I467062

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I467062 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098143733 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.： *C25D3/38 (2006.01)* *C25D7/12 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/19 歐洲專利局 08172330.6

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：羅吉 可那利亞 ROEGER, CORNELIA (DE)；瑞索 羅曼 班尼狄克 RAETHER, ROMAN BENEDIKT (DE)；依柏特 蘇菲亞 EBERT, SOPHIA (DE)；伊尼特 夏落特 EMNET, CHARLOTTE (DE)；賀格 亞力山佐 HAAG, ALEXANDRA (DE)；梅爾 迪爾特 MAYER, DIETER (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4110176 US 5393463

US 6425996B1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

包含整平劑之金屬電鍍用組合物

COMPOSITION FOR METAL ELECTROPLATING COMPRISING LEVELING AGENT

(57)摘要

本發明係關於一種包括金屬離子源及至少一整平劑之組合物，其可藉由使至少一種通式 $N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式 $R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)而獲得，其中

- R^1 基各獨立選自具有 2 至 6 個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及

- R^2 基各選自氫及具有 1 至 30 個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基，或可藉由該聚烷醇胺(II)之烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物。

A composition comprising a source of metal ions and at least one leveling agent obtainable by condensing at least one trialkanolamine of the general formula $N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia) and/or at least one dialkanolamine of the general formula $R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib) to give a polyalkanolamine(II), wherein

- the R^1 radicals are each independently selected from a divalent, linear or branched aliphatic hydrocarbon radical having from 2 to 6 carbon atoms, and

- the R^2 radicals are each selected from hydrogen and linear or branched aliphatic, cycloaliphatic and aromatic hydrocarbon radicals having from 1 to 30 carbon atoms, or derivatives obtainable by alkoxylation, substitution or alkoxylation and substitution of said polyalkanolamine(II).

(無元件符號說明)

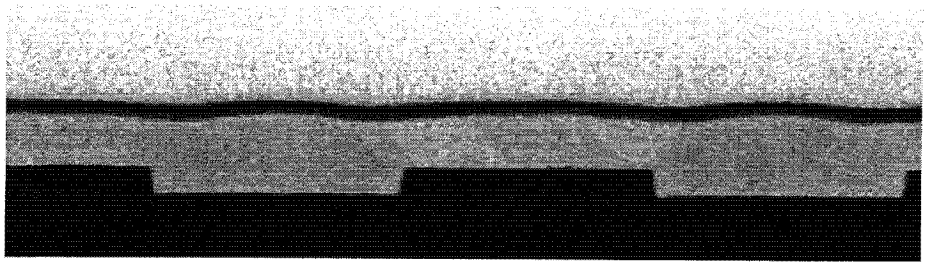

圖 4a

六、發明說明：

【先前技術】

藉由銅電鍍充填如通道與溝道之小型構造(feature)係半導體製程之一必要部份。如眾所周知，以添加劑形式存於電鍍浴中之有機物質對於在基材表面上獲得均一金屬沉積及在銅線內避免諸如空隙及接縫之缺陷至關重要。

一類添加劑係所謂之整平劑。整平劑係用於在經充填之構造上提供一實質上平坦的表面。在文獻中，已描述各種不同整平化合物。在多數情況下，整平化合物為含N且視需要經取代及/或經四級化(quaternized)之聚合物，諸如聚伸乙亞胺、聚甘氨酸、聚(烯丙基胺)、聚苯胺(經磺化)、聚脲、聚丙烯醯胺、聚(三聚氰胺-共-甲醛)(US 2004/0187731)、胺類與表氯醇之反應產物(US 6 610 192)、胺、表氯醇、及聚環氧烷之反應產物(EP 1 371 757 A1)、胺與聚環氧化物之反應產物(EP 1 619 274 A2)、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑(US 2003/0168343 A1)、及聚乙烯基吡咯酮(US 6 024 857)。

然而，無任何引述之文獻揭示聚烷醇胺類、經烷氧基化之聚烷醇胺類、經官能化之聚烷醇胺類、或經官能化烷氧基化之聚烷醇胺類於銅電鍍浴中作為添加劑之用途。

如US 2 407 895、EP 0 441 198或US 5 393 463中所述，聚烷醇胺類可由烷醇胺類在酸性或鹼性觸媒或金屬鹽之存在下縮合而合成。烷醇胺類與其他含羥基分子如季戊四醇、山梨醇、乙二醇、甘油之共縮合已描述於EP 0 057

398中。聚二烷醇胺類之官能化，亦即氮原子之四級化作用，係描述於EP-A-0057398及EP-A-0160872中。

仍待於本發明之優先權日期下公開之歐洲專利申請案第07120393.9號揭示經烷氧基化之聚烷醇胺類。其等藉由二階段製程製得，其中在第一階段，使胺醇類縮合以得到聚烷醇胺，且在第二階段中視需要使所得聚烷醇胺烷氧基化。經官能化烷氧基化之聚烷醇胺類亦揭示於相同申請案中。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種銅電鍍添加劑，其具有良好整平性質，特定言之係一種可提供實質上平坦銅層及奈米及微米級之充填構造而無實質上由金屬電鍍浴，較佳銅電鍍浴形成之缺陷，例如(但不限於)空隙。

已發現聚烷醇胺類、經烷氧基化之聚烷醇胺類、經官能化之烷醇胺類、及經官能化烷氧基化之聚烷醇胺類可於銅電鍍浴中用作整平添加劑。

因此，本發明提供一種包括金屬離子源及至少一種可藉由以下方式製得的添加劑之組合物：

令至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)，

其中

- R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及

- R^2基各獨立選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基，

或由該聚烷醇胺(II)之烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物。

已發現根據本發明之組合物用於電鍍之用途可提供具有降低之過度電鍍，尤其較低之積丘的沉積金屬層，尤其銅層。藉由本發明所提供之金屬層實質上係平坦，甚至在展現不同孔徑尺寸(範圍：≤130 nm至2μm)之寬廣範圍的口孔之基板上。此外已發現本發明提供實質上不在構造中形成增加之缺陷(如空隙)之金屬層。

此整平效果之進一步顯著優點係在後-沉積操作中需要去除更少之材料。例如，化學機械磨光(CMP)用於顯示在底層之構造。本發明更多水準沉積相應於須經沉積之金屬量之減少，因此導致隨後藉由CMP之更少的去除。殘餘金屬量會減少，更顯著係CMP操作所需時間會減少。材料去除操作亦不十分嚴格，結合較低之持續時間，相應於減少材料去除操作以給予缺陷之趨勢。

較佳金屬離子包括銅離子。

較佳添加劑係藉由利用環氧C_2-至C_{12}-烷、氧化苯乙烯、縮水甘油或縮水甘油基醚將所得醇胺的聚烷醇胺(II)烷氧基化而獲得之經烷氧基化的聚烷醇胺。尤佳自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或其組合選擇環氧烷類。

較佳地，烷氧基化程度為0.1至200，特定言之為0.5至20。

R^2基各獨立選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基。

本發明之仍另一實施例係一種用於在一基板上沉積一金屬層之方法，其藉由令如上所述之電鍍液與該基板接觸，然後將一電流供應至該基板上以在該基板上沉積一金屬層。該方法尤其用於沉積金屬，尤其在包括微米或亞微米尺寸構造之基板上之銅層。微米或亞微米尺寸構造較佳具有10至1000 nm之尺寸及/或4或以上之縱橫比。

如遍及本技術說明書所用，「構造」(feature)係指在一基板上之幾何形狀，諸如(但不限於)溝道及通道。「口孔」係指凹陷構造，諸如通道及溝道。如遍及本技術說明書所用，術語「電鍍」係指金屬電鍍，除非文中另有指明。「沉積」與「電鍍」在整份本技術說明書中可交換使用。術語「烷基」包含直鏈、分支鏈及環狀烷基。「加速劑」係指增加電鍍浴之電鍍速度之有機添加劑。術語「加速劑」及「加速試劑」在整份本技術說明書中可交換使用。在文獻中，有時加速劑組份亦稱為「增亮劑」或「增亮試劑」。「抑制劑」係指減少電鍍浴之電鍍速度之有機化合物。術語「抑制劑」及「抑制試劑」在整份本技術說明書中可交換使用。「整平劑」係指可提供實質上平坦金屬層之有機化合物。術語「整平劑」、「整平試劑」及「整平添加劑」在整份本技術說明書中可交換使用。

本發明提供一種電鍍之金屬層，尤其為一種電鍍之銅層，或以含有奈米及/或微米級構造的基板，其中該金屬

層具有較低之過度電鍍且所有構造實質上無增加之空隙，較佳實質上無空隙。「過度電鍍」係指密集構造區域相對無構造區域或至少含有相對少構造的區域之較厚金屬沉積。「密集構造區域」意指相較於含有其間具有相對較大距離的口孔之對照區域下，相鄰構造之間展現較小距離之一區域。較小距離意指距離小於2微米，且較佳小於1微米，甚佳係小於500 nm。密集構造區域相較於在無構造或含有相對少構造之區域的電鍍厚度差異稱為「階段高度」或「積丘」。

適宜基板為任何用於製造電子器件(諸如積體電路)者。該等基板一般含有具有多種尺寸之大量構造，尤其是口孔。尤其適宜基板為該等具有奈米及微米級之口孔者。

本發明係藉由組合一或多種可提供實質上平坦銅層及可利用金屬電鍍浴(較佳銅電鍍浴)充填奈米及微米級構造，而實質上不形成缺陷(諸如但不限於空隙)的整平劑而達成。適宜的整平劑為聚烷醇胺、經烷氧基化之聚烷醇胺、經官能化之聚烷醇胺、或經官能化烷氧基化之聚烷醇胺。

聚烷醇胺類可藉由使至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)而獲得(階段A)，

其中

- R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈及分支鏈脂肪族烴基，及
- R^2基各選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂

肪族、環脂族及芳香族烴基。

烷醇胺可以原樣使用或可視需要經烷氧基化、經官能化或經烷氧基化及官能化，以得到經烷氧基化之聚烷醇胺類(III)、經官能化之聚烷醇胺類(IV)或經官能化烷氧基化之聚烷醇胺類(V)。

經烷氧基化之聚烷醇胺類(III)可藉由以環氧C_2-至C_{12}-烷、氧化苯乙烯、縮水甘油、或縮水甘油基醚將聚烷醇胺(II)烷氧基化而獲得，其限制條件為平均烷氧基化程度為0.1至200/OH基及-若存在-二級胺基(階段B)。

經官能化之聚烷醇胺類(IV)可藉由利用適宜的可與羥基及/或胺基反應之官能化試劑使聚烷醇胺(II)官能化而獲得(階段C)。

經官能化烷氧基化之聚烷醇胺類(V)可藉由利用適宜的可與羥基及/或胺基反應之官能化試劑使經烷氧基化之聚烷醇胺(III)官能化而獲得(階段D)。

用於階段(A)中之三烷醇胺類(Ia)及/或二烷醇胺類(Ib)具有通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)及$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)。

在每一種情況下之R^1基獨立為具有2至6個碳原子，較佳2或3個碳原子之二價直鏈或分支鏈脂肪族烴基。該等基團之實例包括乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基(=1-甲基丙烷-1,3-二基)、丁烷-1,2-二基、丁烷-2,3-二基、2-甲基丁烷-1,3-二基、3-甲基丁烷-1,3-二基(=1,1-二甲基丙烷-1,3-二基)、戊烷-1,4-二

基、戊烷-1,5-二基、戊烷-2,5-二基、2-甲基戊烷-2,5-二基(=1,1-二甲基丁烷-1,3-二基)及己烷-1,6-二基。該等基團較佳為乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基或丙烷-1,2-二基。

R^2基為氫及/或具有1至30個碳原子，較佳1至20個碳原子及更佳1至10個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及/或芳香族烴基。芳香族基當然亦可具有脂肪族取代物。R^2較佳為氫或具有1至4個碳原子之脂肪族烴基。

較佳三烷醇胺類(Ia)之實例包括三乙醇胺、三異丙醇胺及三丁-2-醇胺，尤佳為三乙醇胺。

較佳二烷醇胺類(Ib)之實例包括二乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N,N-雙(2-羥基丙基)-N-甲基胺、N,N-雙(2-羥基丁基)-N-甲基胺、N-異丙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-第二-丁基二乙醇胺、N-環己基二乙醇胺、N-苯甲基二乙醇胺、N-4-甲苯基二乙醇胺或N,N-雙(2-羥基乙基)苯胺。尤佳為二乙醇胺。

除三烷醇胺類(Ia)及/或二烷醇胺類(Ib)以外，視情況可將具有兩個羥基及/或胺基之其他組份(Ic)用於縮聚中。

在一較佳實施例中，組份(Ic)為通式$R^3(OH)_n$之多元醇，其中n係自2至6之自然數，而R^3係具有2至10個碳原子之n-價直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族或芳香族烴基。

該等多元醇之實例包括脂肪族多元醇，諸如乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、三(羥基甲基)乙烷、三(羥基甲基)丙烷、山梨醇、新戊醇或季戊四醇，環脂族多元醇，諸如1,4-二羥基環己烷或芳基脂肪族多元醇，諸如1,4-雙(羥基

甲基)苯。

在一進一步較佳實施例中，組份(Ic)為通式$R^4(NHR^5)_m$之多胺類，其中m係自2至4之自然數，R^4係具有自2至10個碳原子之m-價直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族或芳香族烴基，而R^5基各獨立為H、如R^2所定義之烴基，其中兩個R^5基一起亦可為伸烷基，較佳為具有2至6個碳原子之直鏈1,ω-伸烷基。R^5較佳為H或甲基。

該等多胺類之實例包括伸乙基二胺、N,N'-二甲基伸乙基-二胺、N,N'-二乙基伸乙基二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,6-二胺基己烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷或哌嗪。

若存在，則具有至少兩個羥基及/或胺基之該等組份(Ic)較佳以用於縮合之所有組份-亦即(Ia)及/或(Ib)、(Ic)及若需要則使用之(Id)--之總量計，以不超過50重量%之量使用。

除組份(Ia)及/或(Ib)及若需要則使用之(Ic)以外，視需要亦可使用非(Ia)、(Ib)或(Ic)之其他組份(Id)進行縮合。其等原則上可為具有可與三烷醇胺類(Ia)及/或二烷醇胺類(Ib)進行縮合反應之官能基的單-或多官能化合物。術語「縮合」於此處以習知方式應理解為兩個來自一共價鍵之官能基反應消去小分子，尤其水。化合物(Id)之實例包括可與三烷醇胺類(Ia)及/或二烷醇胺類(Ib)形成酯鍵之羧酸、尤其二羧酸。該等其他組份可用於微調根據本發明所使用的經烷氧基化之聚烷醇胺類之性質。但該等其他化合

物(Id)之量以(Ia)、(Ib)、(Ic)及(Id)之量計，通常應不超過5重量%。該量較佳少於1重量%，更佳少於0.5重量%，及最佳為無其他組份(Id)用於縮合。

組份(Ia)及/或(Ib)及視情況選用之(Ic)或(Id)之縮聚可藉由熟習此項技術者原則上所習知之方法所執行，同時加熱該等組份，消去水。適宜方法例如揭示於EP 441 198 A2中。應瞭解在每一種情況下亦可使用不同組份(Ia)、(Ib)、(Ic)或(Id)之混合物。

縮合一般係在120至280攝氏度之溫度下進行，較佳為150至260攝氏度及最佳為180至240攝氏度。形成之水較佳被蒸餾取出。反應時間一般為1至16個小時，較佳為2至8個小時。縮合度可經由反應溫度及時間以簡單方法控制。

縮聚較佳係在酸、較佳亞磷酸(H_3PO_3)及/或次磷酸(H_3PO_2)之存在下進行。較佳量以待縮合之組份計為0.05重量%至2重量%，較佳為0.1重量%至1重量%。除酸以外，亦可使用額外之觸媒，如揭示於US 4,505,839中，例如鹵化鋅或硫化鋁，若適宜則為在與乙酸之混合物中。

所得聚烷醇胺類(II)之黏度一般在1000至50000 mPa.s，較佳2000至20000 mPa.s及更佳3000至13000 mPa.s之間(各在20攝氏度下於未稀釋產物上測定)。

所得聚烷醇胺類(II)之平均分子質量(M_n)(數量平均)一般為250至50000 g/莫耳，較佳500至40000 g/莫耳，更佳1000至20000 g/莫耳及最佳1000至7500 g/莫耳之間。

所得聚烷醇胺類(II)之平均分子質量(M_w)(重量平均)一般

為250至50000 g/莫耳，較佳500至30000 g/莫耳，及最佳1000至20000 g/莫耳，2000至10000 g/莫耳之間。

所得聚烷醇胺(II)較佳具有1至10之間，及特定言之1至5之間之聚合度分佈性(M_w/M_n)。

聚烷醇胺(II)在第二階段(B)視需要被烷氧基化。在此步驟，OH基及存在的任何二級胺基與環氧烷反應形成端基聚醚基。

可使用環氧C_2-至C_{12}-烷、氧化苯乙烯、縮水甘油、或縮水甘油基醚類，諸如縮水甘油基第三-丁基醚。相應環氧烷類之實例包括環氧乙烷及環氧丙烷亦及環氧1-丁烷、環氧2,3-丁烷、環氧2-甲基-1,2-丙烷(環氧異丁烷)、環氧1-戊烷、環氧2,3-戊烷、環氧2-甲基-1,2-丁烷、環氧3-甲基-1,2-丁烷、環氧2,3-己烷、環氧3,4-己烷、環氧2-甲基-1,2-戊烷、環氧2-乙基-1,2-丁烷、環氧3-甲基-1,2-戊烷、環氧癸烷、環氧4-甲基-1,2-戊烷或氧化苯乙烯。

較佳使用環氧乙烷及/或環氧丙烷及/或環氧丁烷。通常最多以少量使用較高碳數之環氧烷以微調性質。通常而言，環氧乙烷及/或環氧丙烷及/或環氧丁烷之量以所用之所有環氧烷之總量計至少為80重量%，較佳95重量%及最佳95重量%。

環氧化之平均度為約0.1至約200，較佳為約0.1至約100，更佳為約0.1至約50，最佳為約0.5至約20且在烷氧基化作用之起始材料中，亦即聚烷醇胺(II)中，例如1至10個伸烷基單元/OH基及若存在則/二級胺基。

當使用兩或更多個不同環氧烷時，所形成之聚環氧烷基可為無規共聚物、梯度共聚物或嵌段共聚物。

環氧烷單元之合成為熟習此項技術者所習知。詳盡細節例如指定於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第六版，Electronic Release中之「聚環氧烷類」裡。

較佳在習知鹼性觸媒之存在下進行烷氧基化作用，例如鹼金屬氫氧化物，較佳氫氧化鉀，或鹼金屬醇鹽類，例如甲醇鈉或第三丁酸鉀。此外，亦可使用雙金屬氰化物觸媒(DMC觸媒)。適宜DMC觸媒例如揭示於DE 102 43 361 A1中，尤其為段落[0029]至[0041]及此文引述之文獻。烷氧基化可以原則上習知之方法在一壓力反應器，於40至250攝氏度，較佳80至200攝氏度及更佳100至150攝氏度下進行。為準確計量加入環氧烷類，在烷氧基化之前可測定聚烷醇胺(II)之OH基數及若適宜(二級)胺基數。

聚烷醇胺類(II)可視需要在一進一步反應階段(C)進行官能化。額外的官能化可用於修飾聚烷醇胺類(II)之性質。為此，存於聚烷醇胺類(II)中之羥基及/或胺基藉由適宜可與羥基及/或胺基反應之試劑而予以轉化。此形成經官能化之聚烷醇胺類(IV)。例如存於聚烷醇胺(II)中之四級胺基可藉由適宜烷基化試劑質子化或四級化。適宜烷基化試劑之實例為含有活性鹵原子之有機化合物，諸如芳烷基鹵化物類，烷基、烯基及炔基鹵化物類，及其類似物。此外，亦可使用諸如烷基硫化物類、烷基磺內酯類、環氧化物

類、及其類似物之化合物。相應烷基化試劑之實例包括苄基氯、丙磺、硫酸二甲酯、氯化(3-氯-2-羥基丙基)三甲基銨，或其類似物。較佳使用硫酸二甲酯及/或苄基氯。尤其硫酸二甲酯。

聚烷醇胺之端基羥基可與適宜用於官能化之試劑反應，其形成通式-(烷氧基)$_n$-X之基團，其中X為任何所期望基團。官能化作用之類型視所期望最終用途而定。根據官能化試劑，鏈末端可為疏水性或更強親水性。

可使端基羥基酯化，例如使用硫酸或其衍生物，以致得到具有端基硫酸酯基(硫酸酯化)之產物。類似地，具有端基磷基之產物可藉由磷酸、亞磷酸、聚磷酸、$POCl_3$或P_4O_{10}(磷酸酯化)而獲得。此外，亦可使端基OH基醚化，以致得到具有通式-(烷氧基)$_n$-O-R^6之端基醚之聚烷氧基，其中R^6為烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基。

經烷氧基化之聚烷醇胺類(III)可視需要在一進一步反應階段(D)官能化。額外的官能化可用於修飾經烷氧基化之聚烷醇胺類(III)之性質。為此，存於經烷氧基化之聚烷醇胺類(III)中之羥基及/或胺基可藉由適宜能與羥基及/或胺基反應之試劑而予以轉化。此形成經官能化之烷氧基化聚烷醇胺類(V)。

例如，存於經烷氧基化之聚烷醇胺中的四級胺基可藉由適宜烷基化試劑質子化或四級化。適宜烷基化試劑之實例為含有活性鹵原子之有機化合物，諸如芳烷基鹵化物類，烷基、烯基及炔基鹵化物類，及其類似物。此外，亦可使

用諸如烷基硫化物類、烷基磺內酯類、環氧化物類、及其類似物之化合物。相應烷基化試劑之實例包括苄基氯、丙磺內酯、硫酸二甲酯、氯化(3-氯-2-羥基丙基)三甲基銨，或其類似物。較佳使用硫酸二甲酯及/或苄基氯。

經烷氧基化之聚烷醇胺之端基羥基可與適宜用於衍生化之試劑反應，其形成通式-(烷氧基)$_n$-X之基團，其中X為任何所期望之基團。官能化之類型視所期望之最終用途而定。根據官能化試劑，鏈末端可疏水化或更強親水化。

可使端基羥基酯化，例如使用硫酸或其衍生物，以致得到具有端基硫酸酯基之產物。類似地，具有端基磷基之產物可藉由磷酸、亞磷酸、聚磷酸、$POCl_3$或P_4O_{10}而獲得。

此外，亦可使端基OH基醚化，以致得到具有通式-(烷氧基)$_n$-O-R^6之端基醚之聚烷氧基，其中R^6為烷基、烯基、炔基、烷芳基、或芳基。

金屬離子源可為任何能釋放以充足量待沉積於電鍍浴中的金屬離子之化合物，亦即至少部份溶於電鍍浴中。金屬離子源最好溶於電鍍浴中。適宜金屬離子源為金屬鹽類及包括(但不限於)金屬硫酸鹽類、金屬氯化物類、金屬乙酸鹽類、金屬硝酸鹽類、金屬氟硼酸鹽類、金屬烷基磺酸酯類、金屬芳基磺酸酯類、金屬氨基磺酸鹽類、金屬葡萄糖酸鹽類及其類似物。金屬最好為銅。金屬離子源進一步最好為硫酸銅、氯化銅、乙酸銅、檸檬酸銅、硝酸銅、氟硼酸銅、甲基磺酸銅、苯基磺酸銅及對甲苯磺酸銅。硫酸銅五水合物及甲基磺酸銅尤佳。該等金屬鹽類通常係市售品

且可在無進一步純化下使用。

除金屬電鍍以外，組合物可用於無電沉積含金屬層體中。該等組合物可尤其用於沉積含有Ni、Co、Mo、W及/或Re之障壁層中。在此情況下，除金屬離子外，第III族及第V族之其他元素，尤其B及P可存於該組合物中用於無電沉積並因此與金屬共沉積。

可以任何量用於本發明中之金屬離子源提供充足金屬離子以在一基板上電鍍。適宜金屬離子金屬源包括(但不限於)錫鹽類、銅鹽類、及其類似物。當金屬為銅時，銅鹽一般以約1至約300 g/L電鍍溶液之間的量存在。應瞭解金屬鹽類之混合物可根據本發明電鍍。因此，可根據本發明有利地電鍍合金，諸如具有高達約2重量%錫之銅-錫。每一種金屬鹽類在該等混合物中之量視待電鍍之特定合金而定及為熟習此項技術者所習知。

通常而言，除金屬離子源及至少一種整平劑(II)至(V)以外--其另稱為聚烷醇胺類，本發明之金屬電鍍組合物較佳包括電解質，亦即酸性或鹼性電解質，一或多種金屬離子源，及視情況選用之其他如加速劑及/或抑制劑之添加劑。該等浴一般水性。水可以寬廣範圍之量存在。可使用水之任何類型，諸如經蒸餾、去離子或自來水。

本發明之電鍍浴可藉由以任何順序組合組份而製得。最好將無機組份如金屬鹽類、水、電解質及視情況選用之鹵化離子源首先加入浴容器中，然後加入有機組份，如整平劑、加速劑、抑制劑、界面活性劑及其類似物。

本發明之電鍍浴一般用於10至65攝氏度之任何溫度或更高之溫度下。電鍍浴之溫度最好為10至35攝氏度及更佳為15至30攝氏度。

適宜電解質包括諸如(但不限於)硫酸、乙酸、氟硼酸、諸如甲基磺酸、乙基磺酸、丙基磺酸及三氟甲基磺酸之烷基磺酸、諸如苯基磺酸及甲苯磺酸之芳基磺酸、胺基磺酸、氫氯酸、磷酸、氫氧化四烷基銨(較佳氫氧化四甲基銨)、氫氧化鈉、氫氧化鉀及其類似物。酸類一般係以約1至約300 g/L之間之量存在，鹼電解質典型係以約0.1至約20 g/L之量存在或以分別得到8至13之pH，及更典型以得到9至12之pH。

該等電解質可視需要含有鹵化物離子源，諸如當在氯化銅或氫氯酸中之氯化物離子。可用於本發明之鹵化物離子濃度之寬廣範圍為諸如約10至約500 ppm。典型地，鹵化物離子濃度以電鍍浴計為約10至約100 ppm之間。電解質最好為硫酸或甲基磺酸，及較佳為硫酸或甲基磺酸及氯化物離子源之混合物。可用於本發明中之酸類及鹵化物離子源通常可購且可在無進一步純化下使用。

根據本發明之整平劑為能提供實質上平坦銅層且在實質上不形成空隙下充填小型構造任一者，可為聚烷醇胺、經烷氧基化之聚烷醇胺、經官能化之聚烷醇胺、或經官能化烷氧基化之聚烷醇胺。熟習此項技術者應瞭解可使用超過一種整平劑。當使用二或更多種整平劑時，整平劑中至少一者為聚烷醇胺、經烷氧基化之聚烷醇胺、經官能化之聚

烷醇胺、或經官能化烷氧基化之聚烷醇胺。

適宜額外整平劑包括(但不限於)一或多種聚伸乙亞胺及其衍生物、經四級化之聚伸乙亞胺、聚甘胺酸、聚(烷基胺)、聚苯胺、聚脲、聚丙烯醯胺、聚(三聚氰胺-共-甲醛)、胺類與表氯醇之反應產物、胺、表氯醇及聚環氧烷之反應產物、胺與聚環氧烷、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯啶酮、或其共聚物之反應產物、苯胺黑、五甲基對玫瑰苯胺氫鹵化物、六甲基對玫瑰苯胺氫鹵化物、或含有式N-R-S之官能基的化合物，其中R為經取代之烷基、未經取代之烷基、經取代之芳基或未經取代之芳基。典型地，烷基為(C1-C6)烷基及較佳為(C1-C4)烷基。通常而言，芳基包括(C6-C20)芳基，較佳(C6-C10)芳基。該等芳基可進一步包括雜原子，諸如硫、氮及氧。芳基最好為苯基或萘基。含有式N-R-S官能基之化合物通常已知，通常可購及可在無進一步純化下使用。

在該等含N-R-S官能基之化合物中，硫(「S」)及/或氮(「N」)可藉由單鍵或雙鍵附著於該等化合物。當藉由單鍵將硫附著於該等化合物時，硫將具有另一取代基團，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C6-C20)芳基、(C1-C12)烷基硫基、(C2-C12)烯基硫基、(C6-C20)芳基硫基及其類似物。同樣地，氮將具有一或多個取代基團，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C7-C10)芳基及其類似物。該N-R-S官能基可為脂肪族或環族。含環族N-R-S官能基之化合物包括該等在環系

統中具有或者氮或者硫或者氮及硫兩者。

藉由「經取代之烷基」意指在烷基上之一或多個氫被另一取代基所替代，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵基、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷基硫基、硫基、硝基及其類似物。藉由「經取代之芳基」意指在芳環上之一或多個氫被一或多個取代基所替代，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵基、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷基、(C2-C6)烯基、(C1-C6)烷基硫基、硫基、硝基、及其類似物。「芳基」包括碳環及雜環芳香族系統，諸如(但不限於)苯基、萘基及其類似物。

通常而言，在電鍍浴中之整平劑之總量以電鍍浴之總重量計為0.5 ppm至10000 ppm。根據本發明之整平劑一般以電鍍浴之總重量計以約0.1 ppm至約1000 ppm及更典型為1至100 ppm之總量使用，雖然可使用較多或較少量。

根據本發明之電鍍浴可包括一或多種視情況選用之添加劑。該等視情況選用之添加劑包括(但不限於)加速劑、抑制劑、界面活性劑及其類似物。該等抑制劑及加速劑通常係該技術中已知。熟習此項技術者應明白使用哪種抑制劑及/或加速劑及以多少量。

多種添加劑一般可用於浴中以提供Cu電鍍金屬所期望之表面處理。通常可使用多於一種添加劑，每一種添加劑形成所期望之功能。有利地，電鍍浴可含有一或多種加速劑、抑制劑、鹵化物離子源、晶粒細化劑及其混合物。最佳電鍍浴含有除根據本發明之整平劑以外之加速劑及抑制

劑兩者。其他添加劑亦可適宜用於本發明電鍍浴中。

任一加速劑皆可有利地用於本發明中。可用於本發明之加速劑包括(但不限於)包括一或多個硫原子之化合物及磺酸/膦酸或其等鹽類。

通常較佳加速劑具有通常結構MO_3X-R^{11}-$(S)_n$-R^{12}，其中

- M係氫或鹼金屬(較佳Na或K)
- X係P或S
- n=1至6
- R^{11}係選自C1-C8烷基或雜烷基、芳基或雜芳香族基。雜烷基具有一或多個雜原子(N、S、O)及1至12個碳。碳環芳基係一般芳基，諸如苯基、萘基。雜芳香族基亦係適宜芳基並含有一或多個N、O或S原子及1-3分離或稠合環。
- R^{12}係選自H或(-S-$R^{11'}XO_3M$)，其中$R^{11'}$可與R^{11}相同或不同。

更具體言之，可用加速劑包括該等具有以下式者：

XO_3S-R^{11}-SH

XO_3S-R^{11}-S-S-$R^{11'}$-SO_3X

XO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3X

其中R^{11}如上定義及Ar為芳基。

尤佳加速試劑為

- SPS：雙-(3-磺基丙基)-二硫化二鈉鹽
- MPS：3-巰基-1-丙磺酸，鈉鹽

可單獨使用或以混合物形式使用之加速劑的其他實例包

括(但不限於)：MES (2-巯基乙磺酸，鈉鹽)；DPS (N,N-二甲基二硫基胺基甲酸(3-磺基丙基酯)，鈉鹽)；UPS (3-[(胺基-亞胺基甲基)-硫基]-1-丙磺酸)；ZPS (3-(2-苯并噻唑基硫基)-1-丙磺酸，鈉鹽)；3-巯基-丙磺酸-(3-硫基丙基)酯；甲基-(ω-磺基丙基)-二硫化物，二鈉鹽；甲基-(ω-磺基丙基)-三硫化物，二鈉鹽。

該等加速劑一般以電鍍浴之總重量計以約0.1 ppm至約3000 ppm之量使用。用於本發明中之加速劑之尤其適宜量為1至500 ppm，及更佳2至100 ppm。

任何抑制劑皆可有利地用於本發明中。可用於本發明之抑制劑包括(但不限於)聚合物材料，尤其該等具有雜原子取代者，且更佳為氧取代。抑制劑最好為聚環氧烷。適宜抑制劑包括聚乙二醇共聚物，尤其聚乙二醇聚丙二醇共聚物。適宜抑制劑之環氧乙烷及環氧丙烷之排佈可為嵌段、梯度或無規。聚環氧二醇可包括其他環氧烷積聚嵌段，諸如環氧丁烷。較佳地，適宜抑制劑之平均分子量超過約2000 g/mol。適宜聚環氧乙醇之起始分子可為烷基醇類，諸如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及其類似物，芳基醇類，諸如酚類及雙酚類，烷芳基醇類，諸如苄醇，多元醇起始劑，諸如乙二醇、丙三醇、三甲醇丙烷、季戊四醇、山梨醇、醣類，諸如蔗糖及其類似物，胺類及寡胺類，諸如烷基胺類，芳香胺類，諸如苯胺，三乙醇胺，乙二胺，及其類似物，胺類，內醯胺類、雜環胺類，諸如咪唑及羧酸。視需要，聚環氧二醇抑制劑可藉由諸如硫酸鹽、磺酸鹽、

銨及其類似物之離子基官能化。

當使用抑制劑時，其等一般係以浴之總重量計以約1至約10,000 ppm之間之量存在，及較佳約5至約10,000 ppm。

本發明可用於沉積一金屬層，尤其一在多種基板上之銅層，尤其為該等具有多種尺寸口孔者。例如本發明尤其適於在諸如半導體器件之具有小徑通道、溝道或其他口孔之積體電路基板上沉積銅。在一實施例中，半導體器件根據本發明電鍍。該等半導體器件包括(但不限於)用於製造積體電路之晶圓。

於半導體積體電路基板上之銅電沉積之通用方法係就圖1及圖2描述而不限制本發明。

圖1a顯示種有一銅層2a之介電基板1。參照圖1b，一銅層2'藉由電沉積沉積於該介電基板1上。將該基板1之溝道2c充填並在整個結構基板頂部形成過度電鍍銅2b，亦稱為「超載荷」。在處理期間，在視需要淬火後，藉由化學機械磨光(CMP)去除銅2b之超載荷，如於圖1c中所描述。

整平劑之作用通常係就圖2a及2b描述。在無整平劑下，沉積導致高比率a/b>>1，即所謂之積丘。與此相反，本發明之目的將該比率a/b減至儘可能接近1之值。

本發明之特定優點為可減少或實質上消除過度電鍍，尤其積丘。該等減少過度電鍍意指在隨後化學機械磨光(CMP)方法，尤其在半導體製造中花費更少時間及努力以去除金屬，諸如銅。本發明之進一步優點為在單一基板中可充填寬廣範圍之孔徑尺寸，導致形成具有1.5或以下，

較佳1.2或以下，最佳1.1或以下之比a/b的實質上均勻表面。因此本發明尤其適於在具有諸如0.01微米至100微米或甚至更大之多種孔徑尺寸的基板上均勻充填口孔。

此整平效果之進一步顯著優點為在後沉積操作中必需去除之材料較少。例如使用化學機械磨光(CMP)以顯露在底層之構造。本發明更平整的沉積相對減少須經沉積之金屬量，因此導致隨後減少CMP之去除。殘餘金屬量會減少，更顯著係CMP操作所需時間會減少。材料去除操作亦不十分過當，合併較短之持續時間，相應地減少材料去除操作所造成之缺陷。

典型地，藉由使基板與本發明之電鍍浴接觸而電鍍基板。該基板一般用作陰極。電鍍浴含有一陽極，其可溶或不可溶。視需要，陰極與陽極可藉由薄膜分離。一般將電勢施加於陰極。施加充足電流強度並進行一段足以在該基板上沉積具有所期望厚度之金屬層，諸如銅層之時間。適宜電流強度包括(但不限於)1至250 mA/cm^2之間。典型地，當在製造積體電路中用於沉積銅時，電流強度為1至60 mA/cm^2。具體電流強度視待電鍍之基板、選擇之整平劑及其類似物而定。該電流強度選擇在熟習此項技術者之能力以內。所施加之電流可為直流電流(DC)、脈衝電流(PC)、脈衝反向電流(PRC)或其他適宜電流。

通常而言，當本發明用於在諸如於積體電路之晶圓製造中使用之基板上沉積金屬時，在使用期間攪拌電鍍浴。任何適宜攪拌方法皆可使用於本發明且該等方法為此項技術

所已知。適宜攪拌方法包括(但不限於)惰性氣體或空氣通氣攪動、工件攪拌、碰撞等。該等方法為熟習此項技術者所習知。當本發明用於電鍍一積體電路基板，諸如一晶圓時，該晶圓可在諸如1至150 RPM下旋轉並使電鍍液與該旋轉晶圓接觸，諸如藉由泵送或噴灑。在另一選擇中，該晶圓不需要旋轉，其中電鍍浴之流動可足以提供所期望之金屬沉積。

根據本發明使金屬(尤其銅)在實質上不於金屬沉積中形成空隙下沉積於口孔中。術語「在實質上不形成空隙」，其意指電鍍之口孔之95%無空隙。電鍍口孔最好無空隙。

雖然本發明之方法已參照半導體製造大體上予以描述，但應瞭解本發明可用於任何電解方法中，其中期望具有高反射率之實質上水平或平坦銅沉積，且其中期望減少過度電鍍及金屬充填實質上無空隙之小型構造。該等方法包含印刷線路板製造。例如本發明電鍍浴可用於電鍍在印刷線路板上之通道、焊墊或跡線，亦及用於在晶圓上凸塊電鍍。其他適宜方法包含封裝及互連製造。因此，適宜基板包含引線框、互連、印刷線路板、及其類似物。

用於電鍍半導體基板之電鍍設備係眾所周知。電鍍設備包括一容納Cu電解質之電鍍槽且其可由諸如塑膠或其他不與電解電鍍溶液反應之材料製成。該槽可為圓筒，尤其用於晶圓電鍍。陰極水平置於槽之上部及可為任何類型基板，諸如具有諸如溝道及通道之開孔的矽晶圓。該晶圓基板一般係用Cu或其他金屬之晶種層塗覆以在其上引發電

鍍。Cu晶種層可藉由化學氣相沉積(CVD)、物理氣相沉積(PVD)或諸如等等予以施用。用於晶圓電鍍之一陽極亦較佳為環形且水平置於在陽極與陰極之間形成一空隔之槽之下方部分。該陽極一般為可溶陽極。

此等浴添加劑可用於與多種工具製造商開發之薄膜技術組合。在此系統中，陽極可藉由一薄膜自有機浴添加劑分離。使陽極與有機浴添加劑分離之目的係使該等有機浴添加劑之氧化減至最少。

陰極基板與陽極藉由線路電連接，且分別連接於一整流器(電源供應器)。用於直流或脈衝電流之該陰極基板具有淨負電荷，以致在溶液中之Cu離子在陰極表面上還原，形成位於陰極表面上之電鍍Cu金屬。陽極處發生氧化反應。陰極與陽極可水平或垂直置於槽內。

根據本發明使金屬(尤其銅)在實質上不於金屬沉積物中形成空隙下沉積於口孔中。由術語「在實質上不形成空隙」，其意指電鍍之口孔之95%無空隙。電鍍口孔最好無空隙。

雖然本發明之方法已參照半導體製造大體上予以描述，但應瞭解本發明可用於任何電解方法中，其中期望具有高反射率之實質上水平或平坦銅沉積。因此，適宜基板包含引線框、互連、印刷線路板、及其類似物。

所有的百分比、ppm或對照值係指相關於各自組合物之總重量的重量，除非另指明。所有引述之文獻皆以引用之方式併入本文。

【實施方式】

以下實例進一步論述本發明而不限制本發明之範圍。

實例

根據DIN 53176藉由利用高氯酸滴定在乙酸中之聚合物溶液來測定胺值。

根據DIN 53240藉由將在具有乙酸酐及乙酸之嘧啶中之樣品加熱，然後利用氫氧化鉀滴定來測定羥基值。

藉由尺寸排除層析法以六氟異丙醇作為溶離劑來測定分子量(Mn)。

純聚合物之黏度可藉由一旋轉黏度計(Haake)在20攝氏度下測得。

實例1

聚烷醇胺類(II)係以類似於文獻(例如EP 0 441 198、US 5,393,463)所描述之方法藉由以下步驟在次磷酸之存在下縮合而合成。

將1491.9 g三乙醇胺及9.7 g次磷酸(50%強度)水溶液之混合物加熱至227攝氏度並在微弱氮流下攪拌。將所產生之水蒸餾去除。在4.3小時後，將混合物冷卻至室溫。可獲得具有3990 mPas之黏度及611.5 mg(KOH)/g之羥基值的微黃液體。所得聚三乙醇胺顯示Mw=6700 g/mol之重量平均分子量及Mw/Mn=2.0之聚合度分佈性。將反應產物溶於DI水，得到10重量%溶液。

對照實例2(先前技術)

一銅電鍍浴可藉由組合40 g/l以硫酸銅形式的銅，10 g/l

硫酸，0.050 g/l以HCl形式之氯化物離子，0.100 g/l EO/PO共聚物抑制劑，及0.028 g/l SPS及DI水而製得。該EO/PO共聚物抑制劑具有<5000 g/莫耳之分子量及端基羥基。

將一銅層在一晶圓基板上藉由在25攝氏度下，施加直流電流-5 mA/cm^{2}達120 s，然後-10 mA/cm^{2}達60 s使該晶圓基板與上述電鍍浴接觸而電鍍。如此所得之電鍍銅層可藉由SEM檢查而予以研究。

不使用整平劑而用於具有不同孔徑尺寸結構之基板的結果顯示於圖3a、3b及3c中。圖3a顯示一2.0微米寬溝道之掃描電子顯微(SEM)圖。圖3b顯示具有0.250寬溝道之掃描電子顯微(SEM)圖及圖3c顯示配有0.130微米寬溝道的基板之SEM圖。圖3b及3c兩者分別在0.250及0.130微米溝道上展現極強積丘性。

實例3

重複實例2之步驟，除此以外將0.100 ml/l實例1中製備之整平劑加入電鍍浴中。

在如實例2所描述之晶圓基板上電鍍一銅層。如此電鍍之銅層藉由SEM檢查而予以研究。

使用根據本發明具有整平劑之電鍍浴用於不同孔徑尺寸的結果顯示於圖4a、4b及4c中。圖4a顯示2.0微米寬溝道之掃描電子顯微(SEM)圖。圖4b顯示0.250微米寬溝道之SEM圖及圖4c顯示0.130微米寬溝道之SEM圖。圖4a、4b及4c顯示極其均勻表面，其獨立於溝道之尺度，亦即比率a/b極其接近於1，如與圖2b中所述。除減少積丘性以外，2.0微

米溝道之充填遠優於不使用整平劑之情況。

實例4

將於實例1中製得之整平劑(20.0 g)及水(145.6 g)加入250 ml燒瓶中，然後在室溫下將硫酸二甲酯(16.4 g)逐滴加入溶液中。在室溫下將反應混合物攪拌22小時。所得黃色溶液顯示0 mmol/g之胺值，其顯示存於聚三乙醇胺起始材料中的所有胺原子完全四級化。整平劑之水溶液顯示86.3%含水量。

實例5

將實例1中製得之整平劑(40.0 g)與第三丁酸鉀(2.44 g)置於250 ml燒瓶中，然後在氮氛圍下將其加熱至160攝氏度。30分鐘後，於45分鐘內逐滴加入碳酸甘油酯(51.5 g)。將反應混合物另加熱3小時50分，然後將其冷卻至室溫。獲得具有581.6 mg (KOH)/g之羥基值的黑色黏狀液體。所得聚三乙醇胺烷氧基化整平劑顯示Mw=16600 g/mol之重量平均分子量及Mw/Mn=2.4之聚合度分佈性。

實例6

將實例1中製得之整平劑(202.1 g)與氫氧化鉀水溶液(濃度：50重量%；3.5 g)置於1 l圓底燒瓶內，並於旋轉蒸發器中在100攝氏度及1 mbar下在4小時期間內去除所得之水。然後將混合物置於2 l高壓滅菌器中。在5 bar下使用氮氣淨化反應器三次。然後在2小時期間內於130攝氏度下逐份加入環氧丙烷(128.0 g)。為完全反應，使混合物在相同溫度下後反應整夜。藉由恒定氮氣流去除揮發性有機化合

物並將所得產物冷卻至室溫。獲得具有368.6 mg (KOH)/g之羥基值及4.53 mmol/g之胺值的暗棕色液體(326.1 g)之整平劑L4。

實例7

將實例1中製得之整平劑(233.2 g)與氫氧化鉀水溶液(濃度：50重量%；3.5 g)置於1 l圓底燒瓶中，然後在旋轉蒸發器中在100攝氏度及1 mbar下於4小時期間內去除所得水。然後將混合物置於2 l高壓滅菌器中。在5 bar下使用氮氣淨化反應器三次。然後在3小時期間內於140攝氏度下逐份加入環氧丁烷(183.3 g)。為完全反應，使該混合物在相同溫度下後反應整夜。藉由恒定氮氣流去除揮發性有機化合物，然後將所得產物冷卻至室溫。獲得具有358 mg (KOH)/g之羥基值及4.46 mmol/g之胺值的暗棕色液體(411.4 g)之整平劑L5。L5顯示Mw=9000 g/mol之重量平均分子量及Mw/Mn=1.6之聚合度分佈性。

實例8

將實例7中製得之整平劑(50.0 g)，水(100.0 g)及苄基氯(56.4 g)置於500 ml燒瓶中，並於80攝氏度下加熱6小時。然後使反應混合物冷卻並將其倒入分離漏斗中。分離水相並使用二氯甲烷洗滌三次。於80攝氏度150 mbar下，在旋轉蒸發器下2個小時，去除於水相中殘留量之二氯甲烷。得到透明黃色水溶液(142.3 g)形式之整平劑L6。L6之胺值等於0 mmol/g，其顯示存於多胺起始材料中之所有胺原子完全季胺化。產物顯示53.5%之含水量。

實例9

在微弱氮氣流下，於攪拌下將三乙醇胺(1506 g)及次磷酸(50%強度，9.8 g)之水溶液加熱至227攝氏度。蒸餾去除生成之水。7.5小時後，將混合物冷卻至室溫。於100攝氏度及25-35 mbar下，在旋轉蒸發器下2小時去除水之殘留量。獲得具有11400 mPas之黏度及463.5 mg(KOH)/g之羥基數的棕色油。所得聚三乙醇胺顯示Mw=17700 g/mol之重量平均分子量及Mw/Mn=3.5之聚合度分佈性。將此中間產物(119.0 g)及氫氧化鉀水溶液(濃度：50重量%；1.8 g)置於1 l圓底燒瓶中並於100攝氏度及1 mbar下，在旋轉蒸發器下4小時去除所得水。然後，將該混合物置於2 l高壓滅菌器中。在5 bar下使用氮氣淨化反應器三次。隨後，在15分鐘期間於120攝氏度下逐份加入環氧乙烷(43.3 g)。為完全反應，使混合物在相同溫度下整夜後-反應。藉由固定氮氣流去除揮發性有機化合物並將所得混合物冷卻至室溫。所獲得之整平劑L7以具有358 mg (KOH)/g之羥基值及5.67 mmol/g之胺值的暗棕色液體(149.7 g)之形式。

對照實例10(先前技術)

如對照實例2所述製備銅電鍍浴。

在購自SKW Associate Inc之含有溝道之結構矽晶圓上電鍍一銅層。此等溝道於130 nm至若干微米之間之寬度及約250 nm之深度與130 nm至若干微米之間之間距中變化。在25攝氏度下，將該等晶圓基板與以上所描述之電鍍浴接觸，且施加-5 mA/cm^2直流電流達120 s，接著-10 mA/cm^2

達60 s。

如此電鍍之銅層係利用Dektak 3, Veeco Instruments Inc藉由輪廓儀檢查來研究。在130 nm與250 nm構造尺寸下，掃描嵌套電線之場並測定介於無結構及有結構區域之間的高度差異。

不使用整平劑之結果顯示於圖5a及5b中，且顯示輪廓儀截面掃描具有0.130微米寬度及0.130微米間距之嵌套溝道(圖5a)，各自截面掃描0.250微米構造(圖5b)。圖5a及5b兩者均顯示在有結構區域上之銅沉積率較無結構區域高。此現象稱為積丘且在0.130及0.250微米溝道上極其明顯。針對0.130微米及0.250微米構造所測定之數值描繪於表1中。

實例11

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例1之活性整平劑的儲存溶液加入電鍍浴中。

在如於實例10所描述之晶圓基板上電鍍一銅層。如此電鍍之銅層藉由如實例10所述之輪廓儀來研究。

使用具有根據本發明之整平劑之電鍍浴用於不同溝道尺寸之結果顯示於圖6a及6b中。輪廓儀截面掃面具有0.130微米寬及0.130 μm間距之嵌套溝道(圖6a)，各自截面掃描0.250微米構造(圖6b)，其顯示積丘較先前技術顯著減少。所測定之數值描繪於表1中。

實例12

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例4之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

在如實例10所述之晶圓基板上電鍍一銅層。如此電鍍之銅層藉由如實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀獲得之數值，如描繪於表1中，顯示相較於無整平劑之實例10，積丘顯示減少。

實例13

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例5之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

一銅層在如實例10中所描述之晶圓基板上電鍍。如此電鍍之銅層藉由如於實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀所獲得之數值，如於表1中所示，顯示相較於無整平劑之實例10，積丘係顯著減少。

實例14

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例6之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

一銅層在如實例10中所描述之晶圓基板上電鍍。如此電鍍之銅層藉由如於實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀所獲得之數值，如於表1中所示，顯示相較於無整平劑之實例10，積丘係顯著減少。

實例15

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例7之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

一銅層在如實例10中所描述之晶圓基板上電鍍。如此電鍍之銅層藉由如於實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀所獲得之數值，如於表1中所示，顯示相較於

無整平劑之實例10，積丘係顯著減少。

實例16

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例8之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

一銅層在如實例10中所描述之晶圓基板上電鍍。如此電鍍之銅層藉由如於實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀所獲得之數值，如於表1中所示，顯示相較於無整平劑之實例10，積丘係顯著減少。

實例17

重複實例10之步驟，除此以外將1 ml/l含有1%(重量/重量)實例9之活性整平劑之儲存溶液加入電鍍浴中。

一銅層在如實例10中所描述之晶圓基板上電鍍。如此電鍍之銅層藉由如於實例10所描述之輪廓儀來研究。

由輪廓儀所獲得之數值，如於表1中所示，顯示相較於無整平劑之實例10，積丘係顯著減少。

表1

	積丘	
整平劑	0.130微米	0.250微米
對照實例10	370 nm	123 nm
實例11	8 nm	-8 nm
實例12	106 nm	26 nm
實例13	58 nm	4 nm
實例14	129 nm	41 nm
實例15	102 nm	44 nm
實例16	135 nm	48 nm
實例17	19 nm	-5 nm

【圖式簡單說明】

圖1a至1c及2a至2b顯示銅電沉積於半導體積體電路基板上而不限制本發明之一般方法。

圖3a至3c顯示不使用用於具有不同孔徑尺寸結構之基板的整平劑之結果。

圖4a至4c顯示使用具有根據本發明之整平劑用於不同孔徑尺寸之電鍍浴的結果。

圖5a及5b顯示不使用用於具有不同溝道尺寸之結構之整平劑的結果。

圖6a及6b顯示使用具有根據本發明之整平劑用於不同溝道尺寸之電鍍浴的結果。

【主要元件符號說明】

1	介電基板
2'	銅層
2a	銅層
2b	過度電鍍銅
2c	溝道

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98143733

※申請日：98.12.18　※IPC分類：C25D 3/38 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

包含整平劑之金屬電鍍用組合物

COMPOSITION FOR METAL ELECTROPLATING COMPRISING LEVELING AGENT

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包括金屬離子源及至少一整平劑之組合物，其可藉由使至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)而獲得，其中

- R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及
- R^2基各選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基，

或可藉由該聚烷醇胺(II)之烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物。

三、英文發明摘要：

A composition comprising a source of metal ions and at least one leveling agent obtainable by

condensing at least one trialkanolamine of the general formula $N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia) and/or at least one dialkanolamine of the general formula $R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib) to give a polyalkanolamine(II),

wherein

- the R^1 radicals are each independently selected from a divalent, linear or branched aliphatic hydrocarbon radical having from 2 to 6 carbon atoms, and
- the R^2 radicals are each selected from hydrogen and linear or branched aliphatic, cycloaliphatic and aromatic hydrocarbon radicals having from 1 to 30 carbon atoms,

or derivatives obtainable by alkoxylation, substitution or alkoxylation and substitution of said polyalkanolamine(II).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4a ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

較佳地，取代為四級化、質子化、烷基化、硫酸化、磷酸化或其組合。

較佳添加劑係藉由使選自式(Ia)及(Ib)之N-羥基烷基胺之化合物與包括兩個羥基或兩個胺基或一個羥基及一個胺基之至少一化合物(Ic)共縮合而獲得。尤佳地，該至少一化合物(Ic)係以用於縮合之總組份計以不超過50重量%之量存在。

聚環氧烷鏈可較佳具有嵌段、無規或梯度結構或其組合。「梯度結構」意指在聚烷醇胺之聚烷氧基化作用期間，在至少兩個環氧烷之比例中有梯度，結果在存於聚烷氧烷鏈中之至少兩個烷氧烷之比例中亦有梯度。

在一較佳實施例中，三烷醇胺(Ia)係選自三乙醇胺、三異丙醇胺及三丁醇-2-胺之群之至少一個三烷醇胺。

金屬電鍍組合物亦進一步包括加速試劑。獨立地或另外地其亦包括抑制劑。

本發明之一進一步實施例係使用聚烷醇胺類或由其在一用於金屬電鍍之浴內烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物，其中該聚烷醇胺類係由以下獲得：

令至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R_2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)，

其中

R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及

七、申請專利範圍：

103年6月12日修正替換頁(本)

1. 一種組合物，其包括金屬離子源及至少一種可由以下步驟獲得之整平劑：

使至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)，

其中

R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及

R^2基各選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基，

或可由該聚烷醇胺(II)之烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物。

2. 如請求項1之組合物，其中該金屬離子包括銅離子。

3. 如請求項1之組合物，其中該整平劑係可藉由利用環氧C_2-至C_{12}-烷、氧化苯乙烯、縮水甘油、或縮水甘油基醚類將所得聚烷醇胺(II)烷氧基化而獲得之經烷氧基化之聚烷醇胺。

4. 如請求項3之組合物，其中環氧烷類係選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或其組合。

5. 如請求項3或4之組合物，其中烷氧基化程度係0.1至200，尤其係0.5至20。

6. 如請求項1之組合物，其中該取代為四級化、質子化、烷基化、硫酸化、磷酸化或其組合。

103年6月12日修正替換頁(本)

7. 如請求項1之組合物，其中該添加劑係可藉由選自式(Ia)及(Ib)之N-羥基烷基胺類的化合物與包括兩個羥基或兩個胺基或一個羥基及一個胺基之至少一化合物(Ic)共縮合而獲得。

8. 如請求項7之組合物，其中該至少一化合物(Ic)係以基於用於縮合之所有組份之量計不超過50重量%之量存在。

9. 如請求項3之組合物，其中該聚環氧烷類具有嵌段、無規或梯度結構或其組合。

10. 如請求項1之組合物，其中至少一種三烷醇胺(Ia)係選自三乙醇胺、三異丙醇胺及三丁-2-醇胺之群。

11. 如請求項1之組合物，其進一步包括加速劑。

12. 如請求項1之組合物，其進一步包括抑制劑。

13. 一種聚烷醇胺類或其之可藉由烷氧基化、取代或烷氧基化並取代而獲得之衍生物於用於沉積含金屬層之浴中之用途，其中該聚烷醇胺類可藉由以下步驟獲得：

使至少一種通式$N(R^1\text{-}OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式$R^2\text{-}N(R^1\text{-}OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺縮合以得到聚烷醇胺(II)，

其中

R^1基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂肪族烴基，及

R^2基各選自氫及具有1至30個碳原子之直鏈或分支鏈脂肪族、環脂族及芳香族烴基。

14. 一種用於在基板上沉積金屬層之方法，其係藉由

104年6月12日修正替換頁(本)

a)使包括如請求項1至12中任一項之組合物之金屬電鍍浴與該基板接觸，及

b)對該基板施加電流密度歷時一段足以使金屬層沉積於該基板上之時間。

15. 如請求項14之方法，其中該基板包括微米或亞微米尺寸構造，及執行該沉積以充填微米或亞微米尺寸構造。

16. 如請求項15之方法，其中該微米或亞微米尺寸構造具有1至1000 nm之尺寸及/或4或以上之縱橫比。