



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월28일
(11) 등록번호 10-1752018
(24) 등록일자 2017년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/02 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01) H05K 3/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7004870
(22) 출원일자(국제) 2010년07월16일
심사청구일자 2015년07월16일
(85) 번역문제출일자 2012년02월24일
(65) 공개번호 10-2012-0051721
(43) 공개일자 2012년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060276
(87) 국제공개번호 WO 2011/012462
국제공개일자 2011년02월03일
(30) 우선권주장
61/229,803 2009년07월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050133376 A1*
US20060213780 A1
KR1020070061542 A
KR1020080027339 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
뢰거-괴퍼트 코넬리아
독일 68723 슈베칭엔 카스타니엔백 49-51
라에터 로만 베네딕트
독일 67346 슈파이어 칼-슐락-슈트라쎄 27
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

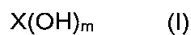
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 무보이드 서브마이크론 피쳐 충전을 위한 억제제를 포함하는 도금용 조성물

(57) 요약

본 발명에 따르면, 1종 이상의 금속 이온원, 및 (a) 촉합에 의해 하기 화학식 (I)의 1종 이상의 다가 알코올로부터 유도된 다가 알코올 촉합물을 (b) 1종 이상의 알킬렌 옥시드와 반응시켜 폴리옥시알킬렌 측쇄를 포함하는 다가 알코올 촉합물을 형성함으로써 얻을 수 있는 1종 이상의 첨가제를 포함하는 조성물이 제공된다:



(상기 식에서, m은 3~6의 정수이고, X는 탄소 원자수 2~10의 m가의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼로서 치환되거나 치환되지 않을 수 있다).

(72) 발명자

하그 알렉산드라

독일 91334 험호펜 베르너-폰-지멘스 슈트라쎄 21

마이어 디터

독일 64297 다름슈타트 처닌슈트라쎄 15 에

엠넛 샤를롯

독일 70597 슈투트가르트 조넨빌 9

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 구리 이온원, 및 1종 이상의 첨가제를 포함하는 조성물로서,

상기 1종 이상의 첨가제는 하기 단계를 포함하는 공정으로부터 수득된 것인 조성물:

(a) 하기 화학식 (I)의 1종 이상의 다가 알코올을 축합하여 다가 알코올 축합물을 수득하는 단계; 및



(상기 식에서, m은 3~6의 정수이고, X는 탄소 원자수 2~10의 m가의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼로서 치환되거나 치환되지 않을 수 있다)

(b) 상기 다가 알코올 축합물을 1종 이상의 알킬렌 옥시드와 반응시켜 폴리옥시알킬렌 축쇄를 포함하는 다가 알코올 축합물을 수득하는 단계.

청구항 2

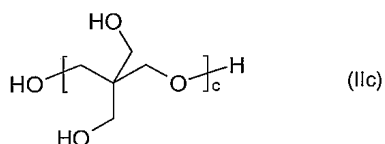
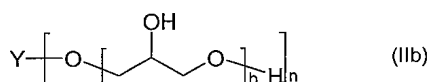
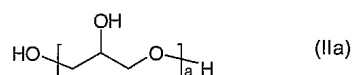
제1항에 있어서, 상기 다가 알코올 축합물이 다가 알코올의 단독축합물 또는 2종 이상의 다가 알코올의 공축합물이고, 상기 다가 알코올 축합물이 2~50개의 다가 알코올 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다가 알코올 축합물이 글리세롤 축합물 및 펜타에리트리톨 축합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다가 알코올 축합물이 하기 화학식의 화합물로부터 선택되는 것인 조성물:



(상기 식에서,

Y는 탄소 원자수 1~10의 n가의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼로서 치환되거나 치환되지 않을 수 있고,

a는 2~50의 정수이며,

b는 각각의 중합체 암(arm) n에 대해 동일하거나 상이할 수 있고 1~30의 정수이며,

c는 2~3의 정수이고,

n은 1~6의 정수이다).

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드 또는 이

들의 혼합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리옥시알킬렌 측쇄가 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 공중합체인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 에틸렌 옥시드와 추가의 C_3-C_4 알킬렌 옥시드의 공중합체 중의 에틸렌 옥시드 함량이 10~50 중량%인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 폴리옥시알킬렌 측쇄가 2종 이상의 알킬렌 옥시드의 랜덤 공중합체인 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가제의 분자량(M_w)이 3,000~10,000 g/mol인 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 촉진제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 레벨링제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 12

간극 크기가 30 nm 이하인 피처를 포함하는 기판 상에 금속을 침적하기 위한, 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 도금욕.

청구항 13

- (a) 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 도금욕을 기판과 접촉시키는 단계, 및
 - (b) 기판 상에 금속층이 침적하기에 충분한 시간 동안 상기 기판에 전류 밀도를 인가하는 단계
- 에 의해 기판 상에 금속층을 침적하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 기판이 서브마이크로미터 크기의 피처를 포함하고, 상기 침적은 마이크로미터 및/또는 서브마이크로미터 크기의 피처를 충전하도록 수행되는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 서브마이크로미터 크기의 피처는 1~30 nm의 간극 크기 및/또는 4 이상의 종횡비를 갖는 것인 방법.

청구항 16

삭제

발명의 설명

배경 기술

[0001]

구리 전기도금에 의한 비아(via) 및 트렌치(trench) 등의 소형 피처의 충전은 반도체 제조 공정의 중요한 부분이다. 전기도금 중 첨가제로서 유기 물질을 포함시키는 것은 기판 표면 위에 균일한 금속 침적물을 형성하고 구리 배선 내에 보이드(void) 및 시임(seam)과 같은 결함을 방지하는 데 있어서 중요할 수 있다는 것은 잘

알려져 있다.

- [0002] 첨가제의 한 부류는 이른바 억제제 또는 억제 물질이다. 억제제는 비아 또는 트렌치와 같은 소형 피처의 실질적인 보텀업 충전(bottom-up filling)을 위해 사용된다. 피처가 작을수록 보이드 및 시임을 방지하기 위해 더 복잡한 첨가제가 있어야 한다. 문헌에는, 다종 다양한 억제 화합물이 개시되어 있다. 가장 널리 사용되는 억제제 부류는 폴리글리콜과 같은 폴리에테르 화합물 또는 에틸렌 옥사이드 프로필렌 옥사이드 공중합체와 같은 폴리알킬렌 옥사이드이다.
- [0003] 이러한 폴리에테르 화합물은 글리콜 또는 글리세롤과 같은 하나 이상의 하이드록실기를 포함하는 알코올 출발 물질을 폴리알킬렌 옥사이드와 반응시킴으로써 제조한다.
- [0004] US 2002/0043468은 중합체 골격의 분지에 위치하는 산소 또는 질소 함유 작용기를 포함하는 억제제를 개시한다. 일반적으로, 분지형 억제제는 약 10,000 이상의 범위의 분자량을 갖는다.
- [0005] US 2004/0217009 A1은 선형 또는 별형일 수 있는 폴리(알킬렌 옥사이드) 랜덤 공중합체 억제제를 개시한다.
- [0006] 비아 또는 트렌치와 같은 피처의 간극 크기를 각각 100 nm 이하, 심지어 50 nm 이하의 치수로 추가로 감소시킬 경우, 구리에 의한 인터커넥트의 충전은 특히 힘든데, 이는 또한 구리 전착 전의 구리 시드 전착이 불균질성 및 비정합성을 나타낼 수 있고, 따라서 특히 간극 위의 간극 크기를 추가로 감소시키기 때문이다. 특히 윗쪽 개구에 시드 오버행(seed overhang)을 갖는 간극 또는 볼록형 간극은 충전하기가 어렵고 피처의 측벽 및 간극 개구에서의 특히 효과적인 구리 성장 억제를 필요로 한다.
- [0007] 도 3은 충전해야 하는 피처의 개구에 대한 시드의 영향을 보여주는 시딩된 기관을 도시한다. 시드는 암회색 구조 상의 연회색 층으로 보여진다. 도 3에 도시된 바와 같이 피처 크기를 추가로 축소시키면 시드 오버행 문제가 증가하기 때문에, 억제제가 측벽 구리 성장(도 2a~2c의 2")을 완전히 방지하지 못할 경우, 개구 가까이의 트렌치의 상반부에서의 펀치-오프 보이드 형성의 심각한 위험이 있다. 관찰되는 바와 같이, 개구는 시드층 없이 폭의 절반 미만으로 감소되어 유효 간극 크기는 각각 약 18 nm에서 16 nm가 된다. 시딩된 피처는 볼록한 형상을 갖는다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 나노미터 및 마이크로미터 스케일의 피처 상에 금속 전기도금용, 바람직하게는 구리 전기도금용을 실질적으로 무보이드 및 무시임으로 충전할 수 있는 우수한 수퍼충전(superfilling) 특성을 갖는 구리 전기도금 첨가제, 특히 억제제를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 놀랍게도, 본 발명자들은, 억제제로서 폴리옥시알킬화 다가 알코올 축합물을 사용하는 것이, 특히 이것이 극히 작은 간극 크기 및/또는 큰 중형비를 갖는 피처를 충전하는 데 사용될 경우, 놀라운 수퍼충전 특성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 본 발명은 시드 오버행 문제를 극복하고 비정합성(non-conformal) 구리 시드에도 불구하고 실질적으로 결함이 없는 트렌치 충전을 제공하는 새로운 부류의 매우 효과적인 강력한 억제제를 제공한다.
- [0010] 따라서, 본 발명은 금속 이온원 및 1종 이상의 폴리옥시알킬화 다가 알코올 축합물을 포함하는 금속 전기도금용 조성물을 제공한다.
- [0011] 본 발명에 따르면, 1종 이상의 금속 이온원, 및
- [0012] (a) 축합에 의해 하기 화학식 (I)의 1종 이상의 다가 알코올로부터 유도된 다가 알코올 축합물을
- [0013] (b) 1종 이상의 알킬렌 옥사이드
- [0014] 와 반응시켜 폴리옥시알킬렌 측쇄를 포함하는 다가 알코올 축합물을 형성함으로써 얻을 수 있는 1종 이상의 첨가제
- [0015] 를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0016]
$$X(OH)_m \quad (I)$$
- [0017] (상기 식에서, m은 3~6의 정수이고, X는 탄소 원자수 2~10의 m가의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼로서 치환되거나 치환되지 않을 수 있다).
- [0018] 본 발명의 이점은, 폴리옥시알킬화 다가 알코올 축합물이 측벽 구리 성장을 완벽하게 억제하면서 매우 뛰어난

보텡업 충전 구리 성장을 가능하게 하여 평탄한 성장 폰트를 유도하고 이로써 실질적으로 무결함의 트렌치 또는 비아 충전을 가능하게 하는 소형 피처에서의 억제 능력을 갖는다는 것이다. 본 발명의 강력한 측벽 구리 성장 억제는 비정합성 구리 시딩 피처가 실질적으로 보이드 없이 충전될 수 있게 한다. 뿐만 아니라, 본 발명은 조밀한 피처 영역의 인접한 피처에서의 전체적으로 균질한 보텡업 충전을 제공한다.

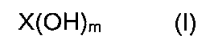
본 발명에 따른 첨가제는 소형 피쳐, 특히 간극 크기가 30 nm 이하인 소형 피쳐를 충전하는 데 특히 유용하다.

바람직한 조성물에서, 다가 알코올 축합물은 다가 알코올의 단독축합물 또는 2종 이상의 다가 알코올의 공축합물이며, 상기 다가 알코올 축합물은 2~50개, 바람직하게는 2~30개, 특히 바람직하게는 2~10개, 가장 바람직하게는 2~5개의 다가 알코올 단위를 포함한다. 특히 바람직한 조성물은 다가 알코올 축합물이 글리세롤 축합물, 펜타에리트리톨 축합물로부터 선택되는 것이다.

본 발명에 따른 첨가제는 다가 알코올 축합물을 알킬렌 옥시드(들)와 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 본원에서 다가 알코올은 다가 알코올 또는 폴리올이라 칭하기도 한다.

다가 알코올 축합물은, 전형적으로 다가 알코올로부터 축합에 의해, 즉, 2개 이상의 단위를 서로 연결하여 에테르 결합을 형성하고 물을 분리함으로써 얻으며, 다가 알코올 축합물이 축합에 의해 얻어지는가에 관계없다.

다가 알코올 축합물의 단량체 단위는 하기 화학식 (I)로 표시되는 다가 알코올이다:



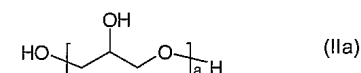
상기 식에서, m 은 3~6의 정수이며, X 는 탄소 원자수 2~10의 m 가의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼이다.

화학식 (I)의 적절한 폴리올은 글리세롤, 트리(하이드록시메틸)에탄, 트리(하이드록시메틸)프로판, 펜타에리트리톨 또는 솔비톨과 같은 지방족 폴리올, 및 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산 등의 지환족 폴리올이다.

다가 알코올 축합물은 단독축합물 또는 공축합물일 수 있다.

바람직한 구체예에서, 다가 알코올 축합물은 글리세롤 단위를 포함한다.

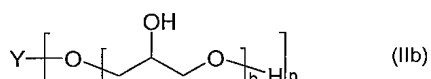
바람직한 다가 알코올 단독축합물은 하기 화학식 (IIa)로 표시되는 글리세롤의 축합물이다.



예를 들어, 글리세롤 축합물(IIa)은 글리세롤 분자를 축합시키고 물을 제거함으로써 합성할 수 있다. 글리세롤의 (중)축합은 축매량의 산 또는 염기 존재 하에 글리세롤을 가열하면서 물을 제거하여 원칙적으로 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 글리세롤의 축합을 위한 적절한 방법은, 예를 들어 US 7,026,363 B2 및 WO 2004/108863 A1에 개시되어 있다.

글리세롤 축합물은 일반적으로 2개~약 50개의 글리세롤 단위($a = 2 \sim 50$)를 포함한다. 2~30개의 글리세롤 단위를 포함하는 글리세롤 축합물이 바람직하다. 2~10개의 글리세롤을 포함하는 글리세롤 축합물이 더 바람직하고, 2~5개의 글리세롤을 포함하는 화합물(IIa)이 가장 바람직하다.

바람직한 다가 알코올 단독축합물은 하기 화학식 (IIb)로 표시되는 글리세롤 축합물이다.



상기 식에서, n은 1~6의 정수이고, Y는 탄소 원자수 1~10의 n개의 선형 또는 분지형의 지방족 또는 지환족 라디칼로서 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. Y는 "출발 물질"이라 칭할 수도 있다.

b는 1~30의 정수이고, 이때 b는 각각의 중합체 암(arm) n에 대해 상이할 수 있다. 바람직하게는 b는 1~15의 정수이다. b가 1~5의 정수인 화합물 (IIb)가 가장 바람직하다.

경우에 따라, 폴리글리세롤 축합물(IIb)은 글리세롤 카보네이트 또는 글리시돌의 중합에 의해 얻을 수도 있다.

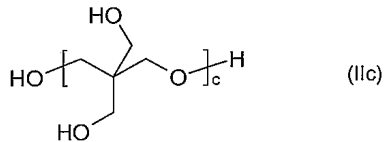
중합 반응을 위한 적절한 출발 물질은 하나의 하이드록실기를 갖는 성분 및/또는 2개의 하이드록실기를 갖는 성분 및/또는 다가 알코올이다. 하나의 하이드록실기를 갖는 적절한 성분은 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄

올, 프로판올 및 지환족 알코올, 예컨대 사이클로헥산올이다. 2개의 하이드록실기를 갖는 적절한 성분은 지방족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 폴리알킬렌 글리콜 등이다.

[0039] 바람직한 구체예에서, Y는 트리(하이드록시메틸)프로판이며, 즉, 글리세롤 축합물(IIb)은 글리세롤 카보네이트와 트리(하이드록시메틸)프로판의 반응 생성물이다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 폴리글리세롤 축합물(IIb)은 글리세롤 카보네이트와 펜타에리트리톨 폴리에틸렌 글리콜 올리고머의 반응 생성물이다.

[0040] 통상적인 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 하이드록시드, 바람직하게는 칼륨 하이드록시드, 또는 알칼리 금속 알콕시드, 예를 들어, 나트륨 메톡시드 또는 칼륨 tert-부틸레이트 존재 하에 글리세롤 카보네이트의 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 이 반응은 원칙적으로 공지된 방법에 의해 100~250℃, 바람직하게는 120~200℃, 더 바람직하게는 140~180℃에서 질소 하에 대기압에서 수행할 수 있다.

[0041] 추가의 바람직한 다가 알코올 단독축합물은 하기 화학식 (IIc)로 표시되는 펜타에리트리톨의 축합물이다.



[0042]

[0043] 바람직한 한 구체예에서, 다가 알코올 축합물(I)은 펜타에리트리톨의 이량체(c = 2) 또는 삼량체(c = 3)이다. 펜타에리트리톨의 이량체 및 삼량체는 상업적으로 입수 가능하다. 펜타에리트리톨 축합물의 적절한 합성 방법은, 예를 들어, US 2,441,555에 개시되어 있다.

[0044] 바람직한 다가 알코올 공축합물은 글리세롤과 2개의 하이드록실기를 갖는 추가의 알코올의 공축합물이다. 2개의 하이드록실기를 갖는 적절한 알코올은 지방족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜 공중합체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜 공중합체 등이다. 이러한 공중합체는 (IIa)의 합성에 적용되는 절차에 따라 합성될 수 있다.

[0045] 글리세롤 함유 다가 알코올 축합물의 다양한 합성 절차에 대한 재검토 문헌은 WO 2007049950 A2에 제시된다.

[0046] 추가의 바람직한 다가 알코올 공축합물은 펜타에리트리톨과 상기에 언급한 2개의 하이드록실기를 갖는 추가의 성분의 축합물이다.

[0047] 전기도금욕에 사용하기 위한 최종 억제제를 얻기 위해서는, 다가 알코올 축합물을 폴리알콕시화해야 한다.

[0048] 폴리알콕시화 다가 알코올 축합물은 다가 알코올 축합물과 알킬렌 옥시드의 반응 생성물이다. 알콕시화 다가 알코올 축합물은 다가 알코올 축합물 내에 존재하는 OH기를 알킬렌 옥시드와 반응시켜 말단 폴리에테르기를 형성함으로써 관찰할 수 있다. 알콕시화 다가 알코올 축합물은 자체가 공지되어 있다. 예를 들어, US 7,026,363 B2에는, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드에 의한 글리세롤 축합물의 알콕시화가 개시되어 있다.

[0049] 일반적으로, 적절한 알킬렌 옥시드는 C₂-C₁₂-알킬렌 옥시드 또는 스티렌 옥시드일 수 있다. 상응하는 알킬렌 옥시드의 예는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 및 1-부텐 옥시드, 2,3-부텐 옥시드, 2-메틸-1,2-프로펜 옥시드 (이소부텐 옥시드), 1-펜텐 옥시드, 2,3-펜텐 옥시드, 2-메틸-1,2-부텐 옥시드, 3-메틸-1,2-부텐 옥시드, 2,3-헥센 옥시드, 3,4-헥센 옥시드, 2-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 2-에틸-1,2-부텐 옥시드, 3-메틸-1,2-펜텐 옥시드, 데센 옥시드, 4-메틸-1,2-펜텐 옥시드 또는 스티렌 옥시드를 포함한다. 바람직하게는, 에틸렌 옥시드와 알킬렌 옥시드의 공중합체 중의 에틸렌 옥시드의 함량은 10~90 중량%, 더 바람직하게는 10~50 중량%, 가장 바람직하게는 25~40 중량%이다.

[0050] 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 알킬렌 옥시드(들)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 더 바람직하게는, 폴리옥시알킬렌 촉매는 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드 또는 부틸렌 옥시드, 또는 프로필렌 옥시드와 부틸렌 옥시드의 공중합체이다.

[0052] 바람직하게는, 고급 알킬렌 옥시드가 일반적으로 특성의 미조정을 위해 소량으로 사용된다. 일반적으로, 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 양은 사용되는 모든 알킬렌 옥시드의 합을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량%, 가장 바람직하게는 100 중량% 이상이다.

- [0053] 가장 바람직하게는, 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 최종 생성물 중의 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 단위의 바람직한 중량비는 10:90~90:10이고, 더 바람직하게는 10:90~50:50, 25:75~40:60이 가장 바람직하다.
- [0054] 2중 이상의 상이한 알킬렌 옥시드를 사용할 경우, 형성된 폴리옥시알킬렌기는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 구배 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0055] 바람직하게는, 폴리알콕시화 다가 알코올 축합물의 분자량(M_w)은 500~30,000 g/mol이고, 더 바람직하게는 1,000~20,000 g/mol이며, 더 바람직하게는 2,000~15,000 g/mol이고, 더욱 더 바람직하게는 3,000~10,000 g/mol이다. 분자량 4,000~8,000 g/mol이 가장 바람직하다.
- [0056] 평균 알콕시화도는 다가 알코올 축합물당 약 10~약 500, 바람직하게는 약 30~약 400, 더 바람직하게는 약 50~약 300, 가장 바람직하게는 약 60~약 200 알킬렌 옥시드 단위이다.
- [0057] 폴리알킬렌 옥시드 단위의 합성은 당업자에게 공지되어 있다. 종합적인 상세한 설명은, 예를 들어, 문헌 ["Polyoxyalkylenes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release]에 기재되어 있다.
- [0058] 통상적인 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 하이드록시드, 바람직하게는 칼륨 하이드록시드, 또는 알칼리 금속 알콕시드, 예를 들어, 나트륨 메톡시드 또는 칼륨 tert-부틸레이트 존재 하에 알콕시화를 수행하는 것이 바람직하다. 알콕시화는 원칙적으로 공지된 방법에 의해 40~250℃, 바람직하게는 80~200℃, 더 바람직하게는 100~150℃에서 압력 반응기에서 수행할 수 있다. 알킬렌 옥시드의 정확한 계량 첨가를 위해, 알콕시화 전에, 다가 알코올 축합물(II)의 OH기의 수를 측정하는 것을 권장한다. 다가 알코올 축합물(II)의 용점이 반응 온도를 초과할 경우, 다가 알코올 축합물(II)을 알콕시화 반응 전에 비활성 용매에 현탁시킨다. 적절한 용매는 톨루엔, 크실렌 및 N,N-디메틸포름아미드이다.
- [0059] 폴리알콕시화 다가 알코올 축합물은 경우에 따라 추가의 반응 단계에서 작용기화할 수 있다. 추가의 작용기화는 알콕시화 다가 알코올 축합물의 특성을 변경하기 위해 이용될 수 있다. 알콕시화 다가 알코올 축합물의 말단 하이드록실기는, 일반식 $-(\text{알콕시})_s-Z$ (식 중, Z는 임의의 소정의 기이고, s는 1~200임)의 기를 형성하는 작용기화를 위한 적절한 반응제와 반응시킬 수 있다. 작용기화제에 따라, 사슬 말단은 소수화될 수도 있고 더 강하게 친수화될 수도 있다.
- [0060] 말단 하이드록실기는, 예를 들어, 황산 또는 그 유도체로 에스테르화하여, 말단 설페이트기를 갖는 생성물을 형성할 수 있다(황산화). 유사하게, 말단 인산기를 갖는 생성물은 인산, 아인산, 폴리인산, POCl_3 또는 P_4O_{10} 을 사용하여 얻을 수 있다(인산화).
- [0061] 또한, 말단 OH기를 에테르화하여 일반식 $-(\text{알콕시})_s-Z$ (식 중, Z는 알킬, 알케닐, 알키닐, 알카릴 또는 아릴 기이고, 바람직하게는, Z는 메틸, 에틸, 벤질, 아세틸 또는 벤조일임)의 에테르 말단 폴리알콕시기를 형성할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 추가의 구체예는 간극 크기가 30 nm 이하인 피처를 포함하는 기판 상에 금속을 침적하기 위해 상기에 기재된 조성물을 포함하는 도금욕을 사용하는 것이다.
- [0063] 본 발명의 추가의 구체예는
- [0064] a) 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 도금욕을 기판과 접촉시키는 단계, 및
- [0065] (b) 기판 상에 금속층이 침적되기에 충분한 시간 동안 기판에 전류 밀도를 인가하는 단계
- [0066] 에 의해 기판 상에 금속층을 침적하는 방법이다.
- [0067] 바람직하게는, 상기 기판은 서브마이크로미터 크기의 피처를 포함하고, 침적은 서브마이크로미터 크기의 피처를 충전하도록 수행된다. 가장 바람직하게는, 서브마이크로미터 크기의 피처는 1~30 nm의 (유효) 간극 크기 및/또는 4 이상의 종횡비를 갖는다. 더 바람직하게는, 상기 피처는 25 nm 이하, 가장 바람직하게는 20 nm 이하의 간극 크기를 갖는다.
- [0068] 본 발명에 따른 간극 크기는 도금 전, 즉, 구리 시드 침적 전의 피처의 최소 직경 또는 자유 거리를 의미한다. 용어 "간극(aperture)" 및 "개구(opening)"는 본원에서 동의어로 사용된다. 블록형은 도금 전의 피처의 최대 직

경 또는 자유 거리보다 적어도 25%, 바람직하게는 30%, 가장 바람직하게는 50% 더 작은 간극 크기를 갖는 피처이다.

[0069] 본 발명에 따른 도금욕은 4 이상, 특히 6 이상의 고중형비를 갖는 피처에 특히 적합하다.

[0070] 다종 다양한 도금욕을 본 발명에 사용할 수 있다. 전기도금욕은 일반적으로 금속 이온원, 전해질 및 중합체 억제제를 포함한다.

[0071] 금속 이온원은 금속 이온이 충분한 양으로 전기도금욕에 침적될 수 있도록 금속 이온을 방출시킬 수 있는 임의의 화합물일 수 있으며, 즉 전기도금욕 중에서 적어도 부분적으로 가용성이다. 금속 이온원은 도금욕 중에서 가용성인 것이 바람직하다. 적절한 금속 이온원은 금속염이며, 금속 설페이트, 금속 할라이드, 금속 아세테이트, 금속 니트레이트, 금속 플루오로보레이트, 금속 알킬설포네이트, 금속 아릴설포네이트, 금속 설펜메이트, 금속 글루코네이트 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0072] 금속이 구리인 것이 바람직하다. 추가로, 금속 이온원은 구리 설페이트, 구리 클로라이드, 구리 아세테이트, 구리 시트레이트, 구리 니트레이트, 구리 플루오로보레이트, 구리 메탄 설포네이트, 구리 페닐 설포네이트 및 구리 p-톨루엔 설포네이트인 것이 바람직하다. 구리 설페이트 펜타하이드레이트 및 구리 메탄 설포네이트가 특히 바람직하다. 그러한 금속염은 일반적으로 상업적으로 이용 가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0073] 상기 조성물은 금속 전기도금 이외에도 금속 함유 층의 무전해 석출에 사용될 수 있다. 상기 조성물은 특히 Ni, Co, Mo, W 및/또는 Re를 포함하는 장벽층의 석출에 사용될 수 있다. 이 경우, 금속 이온 이외에도, III족 및 V족의 추가 원소, 특히 B 및 P가 무전해 석출용 조성물에 포함되어, 금속과 공석출될 수 있다.

[0074] 금속 이온원은 기판 상에 전기도금을 위한 충분한 금속 이온을 제공하는 임의의 양으로 본 발명에 사용될 수 있다. 적절한 금속 이온원으로는 주석염, 구리염 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 금속이 구리일 경우, 구리염은 일반적으로 도금 용액 1 L당 약 1 g~약 300 g의 양으로 포함된다. 금속염의 혼합물이 본 발명에 따라 전기도금될 수 있음도 이해될 것이다. 따라서, 약 2 중량% 이하의 주석을 함유하는 구리-주석과 같은 합금이 본 발명에 따라 유익하게 도금될 수 있다. 이러한 혼합물 중 각각의 금속염의 양은 도금할 특정 합금에 따라 달라지며 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0075] 일반적으로, 본 발명에 따른 금속 이온원과 1종 이상의 억제제 이외에도, 본 발명의 금속 전기도금 조성물은 바람직하게는 전해질, 즉 산성 또는 알칼리성 전해질, 1종 이상의 금속 이온원, 경우에 따라 할라이드 이온과, 경우에 따라 다른 첨가제, 예컨대 촉진제 및/또는 레벨링제를 포함한다. 이러한 도금욕은 일반적으로 수성이다. 물은 다양한 양으로 포함될 수 있다. 증류수, 탈이온수 또는 수돗물과 같은 임의의 종류의 물이 사용될 수 있다.

[0076] 본 발명의 전기도금욕은 임의의 순서로 성분들을 배합하여 제조할 수 있다. 금속염, 물, 전해질 및 임의적인 할라이드 이온원과 같은 무기 성분을 먼저 도금욕 용기에 첨가한 후, 레벨링제, 촉진제, 억제제, 계면활성제 등의 유기 성분들을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0077] 일반적으로, 본 발명의 도금욕은 10~65℃ 또는 그 이상의 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 도금욕의 온도는 10~35℃인 것이 바람직하고, 15~30℃인 것이 더 바람직하다.

[0078] 적절한 전해질로는 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알킬설포산, 예컨대 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산 및 트리플루오로메탄 설포산, 아릴설포산, 예컨대 페닐 설포산 및 톨루엔설포산, 설펜산, 염산, 인산, 테트라알킬암모늄 하이드록시드, 바람직하게는 테트라메틸암모늄 하이드록시드, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 산은 일반적으로 약 1 g/l~약 300 g/l의 양으로 포함되며, 알칼리성 전해질은 일반적으로 약 0.1 g/l~약 20 g/l의 양으로, 또는 pH가 각각 8~13이 되도록, 더 일반적으로 pH가 9~12가 되도록 하는 양으로 포함된다.

[0079] 이러한 전해질은 경우에 따라 할라이드 이온원을, 예컨대 염화구리 또는 염산으로서 클로라이드 이온을 포함할 수 있다. 약 0 ppm~약 500 ppm과 같은 다양한 할라이드 이온 농도가 본 발명에 사용될 수 있다. 일반적으로, 할라이드 이온 농도는 도금욕을 기준으로 약 10 ppm~약 100 ppm의 범위이다. 전해질은 황산 또는 메탄설포산, 바람직하게는 황산 또는 메탄설포산과 클로라이드 이온원의 혼합물인 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 산 및 할라이드 이온원은 일반적으로 상업적으로 이용 가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0080] 바람직하게는, 상기 조성물은 1종 이상의 촉진제 및/또는 1종 이상의 레벨링제를 추가로 포함한다.

- [0081] 임의의 촉진제(액셀러레이터라고도 함)가 본 발명에 따른 도금욕에 유익하게 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 촉진제로는 하나 이상의 황 원자를 포함하는 화합물 및 설펡산/포스포산 또는 이들의 염을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0082] 일반적으로 바람직한 촉진제는 일반 구조식 $MO_3X-R^{21}-(S)_p-R^{22}$ 를 가지며, 여기서
- [0083] - M은 수소 또는 알칼리 금속(바람직하게는 Na 또는 K)이고,
- [0084] - X는 P 또는 S이며,
- [0085] - p는 1~6이고,
- [0086] - R^{21} 은 C_1-C_8 알킬기 또는 헤테로알킬기, 아릴기 또는 헤테로방향족기로부터 선택된다. 헤테로알킬기는 하나 이상의 이종 원자(N, S, O) 및 1~12개의 탄소를 갖는다. 탄소환 아릴기가 전형적인 아릴기이며, 예컨대 페닐, 나프틸이 있다. 헤테로방향족기가 또한 적절한 아릴기이며, 하나 이상의 N, O 또는 S 원자 및 1~3개의 개별 또는 축합 고리를 포함한다.
- [0087] - R^{22} 는 H 또는 $(-S-R^{21'}XO_3M)$ 으로부터 선택되고, 여기서 $R^{21'}$ 은 R^{21} 과 동일하거나 상이하다.
- [0088] 더 구체적으로, 유용한 촉진제는 하기 식:
- [0089] $MO_3S-R^{21}-SH$,
- [0090] $MO_3S-R^{21}-S-S-R^{21'}-SO_3M$,
- [0091] $MO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3M$
- [0092] (여기서, R^{21} 및 $R^{21'}$ 은 상기에 정의된 것과 같고, Ar은 아릴임)
- [0093] 으로 표시되는 것들을 포함한다.
- [0094] 특히 바람직한 촉진제는
- [0095] - SPS: 비스-(3-설포프로필)-디설파이드 이나트륨염,
- [0096] - MPS: 3-머캅토-1-프로판설포산 나트륨염
- [0097] 이다.
- [0098] 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 촉진제의 다른 예로는 MES(2-머캅토에탄설포산, 나트륨염); DPS(N,N-디메틸디티오카바산(3-설포프로필에스테르), 나트륨염); UPS(3-[(아미노이미노메틸)-티오]-1-프로판설포산); ZPS(3-(2-벤즈티아졸릴티오)-1-프로판설포산, 나트륨염); 3-머캅토-프로판설포산-(3-설포프로필)에스테르; 메틸-(ω -설포프로필)-디설파이드, 이나트륨 염; 메틸-(ω -설포프로필)-트리설파이드, 이나트륨 염을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0099] 이러한 촉진제는 일반적으로 도금욕의 총 중량을 기준으로 약 0.1 ppm~약 3,000 ppm의 양으로 사용된다. 본 발명에 유용한 촉진제의 특히 적절한 양은 1~500 ppm, 더 특히 2~100 ppm이다.
- [0100] 임의의 추가적인 억제제가 본 발명에 유익하게 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 억제제로는 중합체 물질, 특히 이종 원자 치환, 더 특히 산소 치환을 갖는 중합체 물질을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 적절한 억제제는 폴리에틸렌 글리콜 공중합체, 특히 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 공중합체를 포함한다. 적절한 억제제의 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 배열은 블록형, 교호형, 구배형 또는 랜덤형일 수 있다. 폴리아킬렌 글리콜은 부틸렌 옥시드와 같은 추가의 알킬렌 옥시드 빌딩 블록을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 적절한 억제제의 평균 분자량은 약 2,000 g/mol을 초과한다. 적절한 폴리아킬렌 글리콜의 출발 분자는 알킬 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올 등, 아릴 알코올, 예컨대 페놀 및 비스페놀, 알카릴 알코올, 예컨대 벤질 알코올, 폴리올 출발 물질, 예컨대 글리콜, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨, 탄수화물, 예컨대 사카로스 등, 아민 및 올리고아민, 예컨대 알킬 아민, 아릴 아민, 예컨대 아닐린, 트리에탄올아민, 에틸렌 디아민 등, 아마이드, 락탐, 복소환 아민, 예컨대 이미다졸 및 카복실산일 수 있다. 경우에 따라,

폴리알킬렌 글리콜 억제제는 셀페이트, 설포네이트, 암모늄 등과 같은 이온성 기에 의해 작용기화될 수 있다.

[0101] 억제제가 사용될 경우, 이것은 일반적으로 도금욕 중량을 기준으로 약 1 ppm~약 10,000 ppm, 바람직하게는 약 5 ppm~약 10,000 ppm의 양으로 포함된다.

[0102] 레벨링제가 본 발명에 따른 도금욕에 유익하게 사용될 수 있다. 용어 "레벨링제" 및 "레벨러"는 본원에서 동의어로 사용된다.

[0103] 적절한 레벨링제로는 1종 이상의 폴리에틸렌 이민 및 그 유도체, 4차화 폴리에틸렌 이민, 폴리글리신, 폴리(알릴아민), 폴리아닐린, 폴리우레아, 폴리아크릴아미드, 폴리(멜라민-코-포름알데히드), 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물, 아민, 에피클로로히드린 및 폴리알킬렌 옥시드의 반응 생성물, 아민과 폴리에폭시드, 폴리비닐 피리딘, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피롤리돈, 또는 이들의 공중합체의 반응 생성물, 니그로신, 펜타메틸-파라-로스아닐린 하이드로할라이드, 헥사메틸-파라로스아닐린 하이드로할라이드, 트리알칸올아민 및 이들의 유도체, 또는 식 N-R-S(여기서, R은 치환 알킬, 비치환 알킬, 치환 아릴 또는 비치환 아릴임)의 작용기를 포함하는 화합물을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 일반적으로, 알킬기는 (C₁-C₆)알킬이고, 바람직하게는 (C₁-C₄)알킬이다. 일반적으로, 아릴기는 (C₆-C₂₀)아릴이고, 바람직하게는 (C₆-C₁₀)아릴이다. 이러한 아릴기는 황, 질소 및 산소와 같은 이종 원자를 추가로 포함할 수 있다. 아릴기가 페닐 또는 나프틸인 것이 바람직하다. 식 N-R-S의 작용기를 갖는 화합물은 일반적으로 공지되어 있으며, 일반적으로 상업적으로 이용 가능하고, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0104] N-R-S 작용기를 갖는 이러한 화합물에서, 황("S") 및/또는 질소("N")는 단일 또는 이중 결합을 갖는 그러한 화합물에 부착될 수 있다. 황이 단일 결합을 갖는 화합물에 부착될 경우, 황은 또 다른 치환기, 예컨대 수소, (C₁-C₁₂)알킬, (C₂-C₁₂)알케닐, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₁₂)알킬티오, (C₂-C₁₂)알케닐티오, (C₆-C₂₀)아릴티오 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는 치환기를 갖는다. 마찬가지로, 질소는, 예컨대 수소, (C₁-C₁₂)알킬, (C₂-C₁₂)알케닐, (C₇-C₁₀)아릴 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는 하나 이상의 치환기를 갖는다. N-R-S 작용기는 비환형 또는 환형일 수 있다. 환형 N-R-S 작용기를 갖는 화합물은 고리계 내에 질소 또는 황 또는 질소와 황을 둘 다 갖는 것들을 포함한다.

[0105] "치환 알킬"이란 알킬기 상의 수소 중 하나 이상이 시아노, 하이드록실, 할로, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, 티올, 니트로 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다. "치환 아릴"이란 아릴 고리 상의 수소 중 하나 이상이 시아노, 하이드록실, 할로, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬, (C₂-C₆)알케닐, (C₁-C₆)알킬티오, 티올, 니트로 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는 하나 이상의 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다. "아릴"은 페닐, 나프틸 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는 탄소환 및 복소환 방향족계를 포함한다.

[0106] 폴리알칸올아민, 알콕시화 폴리알칸올아민, 작용기화 폴리알칸올아민 및 작용기화 알콕시화 폴리알칸올아민은 구리 전기도금욕에서 특히 바람직한 레벨링제이다. 이러한 폴리알칸올아민은 유럽 특허 출원 제08172330.6호에 기재되어 있으며, 이 특허 문헌은 본원에서 참고로 인용한다.

[0107] 폴리알칸올아민은 일반식 N(R¹¹-OH)₃ (XIa)의 1종 이상의 트리알칸올아민 및/또는 일반식 R¹²-N(R¹¹-OH)₂ (XIb)의 1종 이상의 디알칸올아민을 축합하여 폴리알칸올아민(XII)을 형성함으로써 얻을 수 있으며(단계 A), 여기서, R¹¹ 라디칼은 각각 독립적으로 탄소 원자수 2~6의 2가의 선형 및 분지형의 지방족 탄화수소 라디칼로부터 선택되고, R¹² 라디칼은 각각 수소 및 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 라디칼(이들 모두 탄소 원자수 1~30의 선형 또는 분지형일 수 있음)로부터 독립적으로 선택된다.

[0108] 알칸올아민은 그대로 사용될 수도 있고, 경우에 따라 알콕시화, 작용기화 또는 알콕시화 및 작용기화되어 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII), 작용기화 폴리알칸올아민(XIV) 또는 작용기화 알콕시화 폴리알칸올아민(XV)을 얻을 수 있다.

[0109] 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII)은 폴리알칸올아민(XII)을 C₂-C₁₂-알킬렌 옥시드, 스티렌 옥시드, 글리시돌, 또는 글리시딜 에테르로 알콕시화함으로써 얻을 수 있으며, 단, 평균 알콕시화도는 OH기 및 존재할 경우 2차 아미노기당 0.1~200이다(단계 B).

- [0110] 작용기화 폴리알칸올아민(XIV)은 폴리알칸올아민(XII)을 하이드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적절한 작용기화제로 작용기화함으로써 얻을 수 있다(단계 C).
- [0111] 작용기화 알콕시화 폴리알칸올아민(XV)은 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII)을 하이드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적절한 작용기화제로 작용기화함으로써 얻을 수 있다(단계 D).
- [0112] 단계 (A)에서 사용되는 트리알칸올아민(XIa) 및/또는 디알칸올아민(XIb)은 일반식 $N(R^{11}-OH)_3$ (XIa) 및 $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$ (XIb)를 갖는다.
- [0113] R^{11} 라디칼은 각각의 경우에 독립적으로 탄소 원자수 2~6, 바람직하게는 탄소 원자수 2~3의 2가의 선형 또는 분지형의 지방족 탄화수소 라디칼이다. 이러한 라디칼의 예로는 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 프로판-1,2-디일, 2-메틸프로판-1,2-디일, 2,2-디메틸프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 부탄-1,3-디일(= 1-메틸프로판-1,3-디일), 부탄-1,2-디일, 부탄-2,3-디일, 2-메틸부탄-1,3-디일, 3-메틸부탄-1,3-디일(= 1,1-디메틸프로판-1,3-디일), 펜탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 펜탄-2,5-디일, 2-메틸펜탄-2,5-디일(= 1,1-디메틸부탄-1,3-디일) 및 헥산-1,6-디일을 포함한다. 라디칼은 바람직하게는 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일 또는 프로판-1,2-디일이다.
- [0114] R^{12} 라디칼은 수소 및/또는 탄소 원자수 1~30, 바람직하게는 탄소 원자수 1~20, 더 바람직하게는 탄소 원자수 1~10의 선형 또는 분지형의 지방족, 지환족 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 방향족 라디칼은 물론 지방족 치환기를 가질 수도 있다. R^{12} 는 바람직하게는 수소 또는 탄소 원자수 1~4의 지방족 탄화수소 라디칼이다.
- [0115] 바람직한 트리알칸올아민(XIa)의 예로는 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민 및 트리부탄-2-올아민을 포함하고, 트리에탄올아민이 특히 바람직하다.
- [0116] 바람직한 디알칸올아민(XIb)의 예로는 디에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)-N-메틸아민, N,N-비스(2-하이드록시부틸)-N-메틸아민, N-이소프로필디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-sec-부틸디에탄올아민, N-사이클로헥실디에탄올아민, N-벤질디에탄올아민, N-4-톨릴디에탄올아민 또는 N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린을 포함한다. 디에탄올아민이 특히 바람직하다.
- [0117] 트리알칸올아민(XIa) 및/또는 디알칸올아민(XIb) 이외에도, 경우에 따라 중축합을 위해 2개의 하이드록실기 및/또는 아미노기를 갖는 추가의 성분(XIc)을 사용할 수 있다.
- [0118] 성분 (XIa) 및/또는 (XIb) 및 경우에 따라 성분 (XIc)의 중축합은 물이 제거되도록 성분들을 가열하면서 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 적절한 방법은 예를 들어 EP 441 198 A2에 개시되어 있다. 각각의 경우에 상이한 성분들 (XIa), (XIb) 또는 (XIc)의 혼합물을 사용할 수도 있음이 이해될 것이다.
- [0119] 축합은 일반적으로 120~280℃, 바람직하게는 150~260℃, 더 바람직하게는 180~240℃의 온도에서 수행된다. 형성된 물은 바람직하게는 증류시킨다. 반응 시간은 일반적으로 1~16 h, 바람직하게는 2~8 h이다. 축합도는 반응 온도 및 시간을 통해 간단한 방식으로 제어할 수 있다.
- [0120] 중축합은 바람직하게는 산, 바람직하게는 인산(H_3PO_3) 및/또는 차아인산(H_3PO_2) 존재 하에 수행한다. 바람직한 양은 축합되는 성분들을 기준으로 0.05~2 중량%, 바람직하게는 0.1~1 중량%이다. 산 이외에도, 예를 들어 US 4,505,839에 개시된 바와 같이 추가적인 촉매, 예를 들어 할로젠화아연 또는 황산알루미늄을 경우에 따라 아세트산과의 혼합물로서 사용할 수도 있다.
- [0121] 얻어진 폴리알칸올아민(XII)의 점도는 일반적으로 1,000~50,000 mPa·s, 바람직하게는 2,000~20,000 mPa·s, 더 바람직하게는 3,000~13,000 mPa·s(각각 20℃에서 비회석 생성물에 대해 측정됨)이다.
- [0122] 얻어진 폴리알칸올아민(XII)의 평균 물질량(M_n)(수평균)은 일반적으로 250~50,000 g/mol, 바람직하게는 500~40,000 g/mol, 더 바람직하게는 1,000~20,000 g/mol, 가장 바람직하게는 1,000~7,500 g/mol이다.
- [0123] 얻어진 폴리알칸올아민(XII)의 평균 물질량(M_w)(중량 평균)은 일반적으로 250~50,000 g/mol, 바람직하게는 500~30,000 g/mol, 더 바람직하게는 1,000~20,000 g/mol이다.
- [0124] 얻어진 폴리알칸올아민(XII)은 바람직하게는 다분산도(M_w/M_n)가 1~10, 특히 1~5이다.

- [0125] 폴리알칸올아민(XII)을 경우에 따라 제2 단계(B)에서 알콕시화할 수 있다. 이 단계에서, 존재하는 OH기 및 임의의 2차 아미노기는 알킬렌 옥시드와 반응하여 말단 폴리에테르기를 형성한다.
- [0126] 폴리알칸올아민(XII)을 경우에 따라 추가의 반응 단계(C)에서 작용기화할 수 있다. 추가적인 작용기화는 폴리알칸올아민(XII)의 특성을 변경하는 데 도움이 될 수 있다. 이를 위해, 폴리알칸올아민(XII) 내에 존재하는 하이드록실기 및/또는 아미노기를 하이드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적절한 제제를 사용하여 전환시킨다. 이로써 작용기화 폴리알칸올아민(XIV)이 형성된다.
- [0127] 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII)을 경우에 따라 추가의 반응 단계(D)에서 작용기화할 수 있다. 추가적인 작용기화는 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII)의 특성을 변경하는 데 도움이 될 수 있다. 이를 위해, 알콕시화 폴리알칸올아민(XIII) 내에 존재하는 하이드록실기 및/또는 아미노기를 하이드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적절한 제제를 사용하여 전환시킨다. 이로써 작용기화 알콕시화 폴리알칸올아민(XV)이 형성된다.
- [0128] 일반적으로, 전기도금욕 중 레벨링제의 총량은 도금욕의 총 중량을 기준으로 0.5 ppm~10,000 ppm이다. 본 발명에 따른 레벨링제는 도금욕의 총 중량을 기준으로 일반적으로 약 0.1 ppm~약 1,000 ppm의 양으로, 더 일반적으로 1~100 ppm의 양으로 사용되나, 더 많은 양이나 더 적은 양도 사용될 수 있다.
- [0129] 본 발명에 따른 전기도금욕은 1종 이상의 임의적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 임의적인 첨가제는 촉진제, 억제제, 계면활성제 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 이러한 억제제 및 촉진제는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 어떤 억제제 및/또는 촉진제를 사용할지와 얼마의 양으로 사용할지는 당업자에게 자명하다.
- [0130] 매우 다양한 첨가제가 일반적으로 Cu 도금 금속에 원하는 표면 마감처리를 제공하기 위해 도금욕에 사용될 수 있다. 통상적으로, 1종 이상의 첨가제가 사용되며, 각각의 첨가제는 원하는 기능을 제공한다. 유익하게는, 전기도금욕은 1종 이상의 촉진제, 레벨러, 할라이드 이온원, 그레이너 리파이너 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 전기도금욕이 본 발명에 따른 억제제 이외에도 촉진제 및 레벨러를 둘 다 포함한다. 다른 첨가제도 본 발명의 전기도금욕에 적절하게 사용될 수 있다.
- [0131] 본 발명은 다양한 기관, 특히 서브마이크론 및 다양한 크기의 간극을 갖는 기관 위에 금속층, 특히 구리층을 침적하는 데 유용하다. 예를 들어, 본 발명은 작은 직경의 비아, 트렌치 또는 다른 간극을 갖는 반도체 디바이스 등의 직접 회로 기관 위에 구리를 침적하는 데 특히 적합하다. 한 구체예에서, 반도체 디바이스를 본 발명에 따라 도금한다. 이러한 반도체 디바이스로는 직접 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼를 포함하나 이것에 한정되지 않는다.
- [0132] 반도체 집적 회로 기관 상의 구리 전착의 일반적 공정을 도 1 및 2와 관련하여 설명하나, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0133] 도 1a는 구리층(2a)이 시딩된 유전 기관(1)을 도시한다. 도 1b를 참고하면, 구리층(2')이 전착에 의해 유전 기관(1) 위에 침적된다. 기관(1)의 트렌치(2c)가 충전되고, 오버버든(overburden)이라고도 불리는 구리(2b)의 과도금이 전체 구조화 기관의 상부에 생성된다. 도 1c에 도시된 바와 같이, 임의적인 어닐링 후 공정 중에 구리(2b)의 오버버든을 화학 기계 평탄화(CMP)에 의해 제거한다.
- [0134] 전착에 의해 기관(1)의 트렌치(2c)를 구리로 충전할 때 중요한 점은 결함이 없는, 특히 보이드 및 시임이 없는 구리층을 형성하는 것이다. 이는 트렌치의 바닥에서 구리 성장을 개시하여, 구리가 트렌치의 입구까지 성장하도록 하되 트렌치의 측벽의 구리 성장을 억제함으로써 실현할 수 있다. 또 2a에 도시된, 이른바 수퍼충전 또는 보텀업 충전이라는 이러한 방식의 트렌치 충전은 도금욕에 특정 첨가제, 즉 촉진제와 억제제를 첨가함으로써 달성하고자 시도되고 있다. 이들 2종의 첨가제 간의 민감한 상호작용은 어떠한 결함도 없이 트렌치 충전이 이루어질 수 있도록 조심스럽게 조정되어야 한다.
- [0135] 도 2a에 도시된 바와 같은 보텀업 충전은, 촉진제를 바람직하게는 트렌치의 구리 바닥에 축적시켜 흡착시킴으로써 구리 성장(2'')을 유도하고, 억제제를 트렌치의 측벽에 흡착시켜 구리 성장(2'')을 억제함으로써 수행할 수 있다. 억제제의 화학 구조와 그에 따른 억제 능력에 따라, 트렌치 충전은 도 2a~2c에 도시된 다양한 형상의 구리 성장 폰트(2''')로 진행할 수 있다. 완벽한 측벽 커버 및 완전한 측벽 성장 억제(2'')를 달성한 완벽하게 기능하는 억제제가 도 2a에 도시되어 있다. 이 경우, 성장 폰트(2''')는 평탄하며, 단지 보텀업 구리(2''')만 성장한다. 덜 효과적인 억제제는 도 2b에 도시된 구리 성장 폰트(2''')를 초래한다. 주된 보텀업 구리 성장(2'')과 약간의 측벽 구리 성장(2'')은 전체적인 U자형 성장 폰트(2''')를 형성시킨다. 약한 억제제는 도 2c에 도시된 바와

같이 현저한 측벽 구리 성장(2")으로 인해 V자형 성장 폰트(2'')를 발달시킨다. V자형 구리 성장 폰트(2'')는 트렌치가 충전될 경우 심각한 보이드 형성 위험을 부여한다. 완벽 정합성 구리 시딩 트렌치에 의해, 도 2b에 도시된 바와 같은 U자형 구리 성장 폰트(2'')는 만족스러운 트렌치 충전을 제공할 수 있다. 그러나, 도 3에 도시된 바와 같이, 피처 크기를 추가로 축소시킴에 따라, 시드 오버행 문제 및/또는 볼록형 피처가 증가하기 때문에, 억제제가 측벽 구리 성장(2")을 완전하게 방지하지 못한다면, 개구 가까이 트렌치의 상반부에서의 핀치-오프 보이드 형성의 심각한 위험이 있다. 본 발명은, 비정합성 구리 시드에도 불구하고, 시드 오버행 문제를 극복하고 무결함 트렌치 충전을 제공하는, 새로운 부류의 매우 효과적이고 강력한 억제제를 제공한다.

[0136] 본 발명의 이점은 억제제가 측벽 구리 성장을 완벽하게 억제하면서 매우 현저한 보텀업 충전 구리 성장을 실현시켜서 평탄한 성장 폰트를 형성시킴으로써 무결함 트렌치 충전을 가능하게 하는 억제제를 제공한다는 것이다. 본 발명의 강력한 측벽 구리 성장 억제는 비정합성 구리 시딩 피처 및/또는 볼록형 피처가 실질적으로 보이드 없이 충전될 수 있도록 한다. 게다가, 본 발명은 조밀한 피처 영역의 인접한 피처에서의 전체적으로 균질한 보텀업 충전을 제공한다.

[0137] 본 발명에 따른 억제제는 또한 실리콘 관통 비아(through silicon via: TSV)를 전기도금하는 데 있어서 첨가제로서 유익하게 사용될 수 있다. 이러한 비아는 일반적으로 수십 마이크로미터 내지 수백 마이크로미터의 치수와 4 이상, 종종 10 이상의 큰 종횡비를 갖는다.

[0138] 전형적으로, 기판을 본 발명의 도금욕과 접촉시킴으로써 기판을 전기도금한다. 기판은 일반적으로 캐소드로서 기능한다. 도금욕은 가용성 또는 불용성일 수 있는 애노드를 포함한다. 경우에 따라, 캐소드와 애노드는 막에 의해 분리될 수 있다. 전위는 일반적으로 캐소드에 인가한다. 충분한 전류 밀도를 인가하고, 기판 위에 원하는 두께를 갖는 구리층과 같은 금속층을 침적시키는 데 충분한 시간 동안 도금을 수행한다. 적절한 전류 밀도는 1 ~ 250 mA/cm²의 범위를 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 일반적으로, 집적 회로의 제조에서 구리를 침적시키는 데 사용될 경우, 전류 밀도는 1~60 mA/cm²의 범위이다. 특정 전류 밀도는 도금할 기판, 선택된 레벨링제 등에 따라 달라진다. 이러한 전류 밀도 선택은 당업자의 능력 범위 내이다. 인가된 전류는 직류(DC), 펄스 전류(PC), 역펄스 전류(PRC) 또는 다른 적절한 전류일 수 있다.

[0139] 일반적으로, 본 발명이 직접 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼와 같은 기판 위에 금속을 침적하는 데 사용될 경우, 도금욕을 사용 중에 진탕시킨다. 임의의 적절한 진탕법을 본 발명과 함께 이용할 수 있으며, 이러한 방법들은 당업계에 잘 알려져 있다. 적절한 진탕법으로는 비활성 기체 또는 공기 스프레이, 워크피스 진탕, 충돌 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 이러한 방법들은 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명이 웨이퍼와 같은 집적 회로 기판을 도금하는 데 사용될 경우, 웨이퍼를 1~150 RPM 등의 속도로 회전시킬 수 있고, 도금 용액을 펌핑 또는 분사 등에 의해 회전하는 웨이퍼와 접촉시킨다. 대안적으로, 도금욕 흐름이 원하는 금속 침적을 제공하는 데 충분할 경우 웨이퍼를 회전시킬 필요가 없다.

[0140] 금속, 특히 구리를, 금속 침적물 내에 보이드를 실질적으로 형성하지 않고서 본 발명에 따라 간극 내에 침적시킨다. "보이드를 실질적으로 형성하지 않고서"란 표현은 도금된 간극의 95%가 무보이드라는 것을 의미한다. 도금된 간극의 98%가 무보이드인 것이 바람직하며, 도금된 모든 간극이 무보이드인 것이 가장 바람직하다.

[0141] 본 발명의 방법을 반도체 제조와 관련하여 일반적으로 설명하였지만, 본 발명은 실질적으로 보이드가 없는 금속 충전 소형 피처가 필요할 경우 임의의 전기분해 공정에 유용하게 이용될 수 있다. 그러한 공정은 인쇄 배선판 제조를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 도금욕은 인쇄 배선판 상에서의 비아, 패드 또는 트레이스의 도금뿐만 아니라 웨이퍼 상에서의 범프 도금에 유용하게 이용될 수 있다. 다른 적절한 공정은 패키징 및 인터커넥트 제조를 포함한다. 따라서, 적절한 기판은 리드 프레임, 인터커넥트, 인쇄 배선판 등을 포함한다.

[0142] 반도체 기판 도금용 도금 장치는 잘 알려져 있다. 도금 장치는 Cu 전해질을 수용하고 플라스틱 또는 전해질 도금 용액에 대해 비활성인 다른 재료와 같은 적절한 재료로 제조된 전기도금 탱크를 포함한다. 이 탱크는, 특히 웨이퍼 도금을 위해 원통형일 수 있다. 캐소드는 탱크의 윗부분에 수평으로 배치되고 트렌치 및 비아와 같은 개구가 있는 실리콘 웨이퍼 등의 임의의 유형의 기판일 수 있다. 웨이퍼 기판은 일반적으로 그 위로의 도금을 개시하기 위한 Cu 시드층 또는 다른 금속 또는 금속 함유 층으로 코팅된다. Cu 시드층은 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD) 등에 의해 증착시킬 수 있다. 애노드는 또한 바람직하게는 웨이퍼 도금을 위해 원형이며, 애노드와 캐소드 사이에 공간을 형성하도록 탱크의 아랫 부분에 수평으로 배치된다. 애노드는 일반적으로 가용성 애노드이다.

[0143] 이들 도금욕 첨가제는 다양한 공구 제조업체에 의해 개발된 막 기술과 함께 이용될 수 있다. 이러한

시스템에서, 애노드를 막에 의해 유기 도금욕 첨가제로서 분리시킬 수 있다. 애노드와 유기 도금욕 첨가제를 분리하는 것의 목적은 유기 도금욕 첨가제의 산화를 최소화하는 것이다.

- [0144] 캐소드 기관 및 애노드는 배선에 의해 전기적으로 연결되어 각각 정류기(파워 서플라이)에 연결된다. 직류 또는 펄스 전류를 위한 캐소드 기관은 용액 중의 Cu 이온이 캐소드 기관에서 환원되어 캐소드 기관 위에 도금된 Cu 금속이 형성되도록 순 음전하를 갖는다. 산화 반응은 애노드에서 일어난다. 캐소드 및 애노드는 탱크 내에 수평으로 또는 수직으로 배치될 수 있다.
- [0145] 금속, 특히 구리를 금속 침적물 내에 보이드를 실질적으로 형성하지 않고서 본 발명에 따라 간극 내에 침적시킨다. "보이드를 실질적으로 형성하지 않고서"란 표현은 도금된 간극의 95%가 무보이드라는 것을 의미한다. 도금된 간극이 무보이드인 것이 바람직하다.
- [0146] 본 발명의 방법을 반도체 제조와 관련하여 일반적으로 설명하였지만, 본 발명은 실질적으로 무보이드의 구리 침적물이 필요할 경우 임의의 전기분해 공정에 유용하게 이용될 수 있다. 따라서, 적절한 기관은 리드 프레임, 인터커넥트, 인쇄 배선판 등을 포함한다.
- [0147] 모든 퍼센트, ppm 또는 비교 가능한 값은 달리 나타내지 않는다면 개개의 조성물의 총 중량에 대한 중량을 나타내는 것이다. 인용된 모든 문헌은 본원에서 참고로 포함된다.
- [0148] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 한정하지 않고 본 발명을 추가로 예시한다.
- [0149] [실시예]
- [0150] 개개의 다가 알코올 축합물을 폴리알콕시화하여 3종의 EO-PO 공중합체를 합성하였다.
- [0151] 하이드록실가는 아세트산 무수물과 아세트산을 함유한 피리딘 중에서 샘플을 가열한 후 수산화칼륨으로 적정함으로써 DIN 53240에 따라 측정하였다.
- [0152] 분자량 분포는 용리제로서 THF를 사용하고 고체상으로서 PSS SDV 컬럼을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다.
- [0153] 실시예 1:
- [0154] 펜타에리트리톨 에톡실레이트(CAS 번호: 30599-15-6, 공급업체: Aldrich, OH가 14.5 mmol/g, 40.0 g) 및 칼륨 tert-부틸레이트(0.80 g)의 혼합물을 약한 질소 흐름 하에 교반하면서 160℃에서 가열하였다. 30분 후, 글리세롤 카보네이트(68.5 g)를 45분 동안 적가하였고, CO₂의 형성을 기포 계수기로 검출하였다. 반응물을 4.5시간 동안 더 교반하고, 그 후, 실온으로 냉각시켰다. 하이드록실가가 784.7 mg KOH/g인 갈색의 고점성 액체(79.5 g)를 얻었다. L1720의 IR 스펙트럼은 1,600~1,900 cm⁻¹의 범위에서 어떠한 신호도 나타내지 않았으며, 이는 글리세롤 카보네이트의 완전한 전환을 나타낸다.
- [0155] 생성물(74.0 g) 및 추가적인 칼륨 tert-부틸레이트(0.2 g)를 2 L 오토클레이브에 넣고, 질소 하에 2 bar로 130℃에서 가열하였다. 1시간 후, 에틸렌 옥사이드(251.1 g) 및 프로필렌 옥사이드(585.8 g)의 혼합물을 130℃에서 4시간 10분 동안 일부씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 7 bar로 15시간 동안 후반응시켰다. 이 반응 혼합물을 질소로 스트리핑하고 진공 하에 80℃에서 휘발성 화합물을 제거하였다. 하이드록실가가 70.0 mg KOH/g인 투명한 황색 오일(896.5 g)을 얻었다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 분자량 분포를 측정하였다. 다분산도: $M_w/M_n = 1.39$.
- [0156] 실시예 2:
- [0157] 트리(하이드록시메틸)프로판(50.0 g)과 칼륨 tert-부틸레이트(2.1 g)의 혼합물을 약한 질소 흐름 하에 교반하면서 160℃에서 가열하였다. 1시간 후, 글리세롤 카보네이트(118 g)를 45분 동안 적가하였고, CO₂의 형성을 기포 계수기로 검출하였다. 반응물을 16시간 동안 더 교반하고, 그 후, 실온으로 냉각시켰다. 하이드록실가가 1,042 mg KOH/g인 생성물(182 g)을 얻었다. L1720의 IR 스펙트럼은 1,600~1,900 cm⁻¹의 범위에서 어떠한 신호도 나타내지 않았으며, 이는 글리세롤 카보네이트의 완전한 중합을 나타낸다.
- [0158] 생성물(70.0 g) 및 추가적인 칼륨 tert-부틸레이트(0.6 g)를 2 L 오토클레이브에 넣고, 질소 하에 2 bar로 130℃에서 가열하였다. 1시간 후, 에틸렌 옥사이드(386.7 g) 및 프로필렌 옥사이드(902.4 g)의 혼합물을 130℃에서 4시간 10분 동안 일부씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 7 bar로 15시간 동안 후반응시켰다. 이 반응

혼합물을 질소로 스트리핑하고 진공 하에 80℃에서 휘발성 화합물을 제거하였다. 하이드록실가가 58.3 mg KOH/g 인 약간 혼탁한 황갈색 오일(1,295 g)을 얻었다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 분자량 분포를 측정하였다. 다분산도: $M_w/M_n = 1.32$.

[0159] 실시예 3:

[0160] 펜타에리트리톨 삼량체 축합물(CAS: 78-24-0, 공급업체: Aldrich, 45 g), 크실렌(150 ml) 및 칼륨 tert-부틸레이트(0.8 g)를 2 L 오토클레이브에 넣고, 질소 하에 2.5 bar로 130℃에서 가열하였다. 3시간 후, 에틸렌 옥시드(235.8 g)와 프로필렌 옥시드(550.4 g)의 혼합물을 4시간 10분 동안 130℃에서 일부씩 첨가하였다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 7 bar로 15시간 동안 후반응시켰다. 100℃에서 진공 하에 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 혼탁한 황색 오일이 관찰되었으며, 이것을 여과하여 소량의 고체 불순물을 제거하였다. 남아있는 투명한 황색 오일은 73.7 mg KOH/g의 하이드록실가를 나타내었다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 분자량 분포를 측정하였다. 다분산도: $M_w/M_n = 1.18$.

[0161] 도 3은 하기 섹션에 기재된 상이한 도금욕으로 전기도금하는 데 사용된 구리 시딩된 웨이퍼 기판의 피처 크기를 보여준다. 구리 시드 침적 후, 트렌치는 트렌치 개구에서 15.6~17.9 nm의 폭을, 트렌치의 절반 높이에서 34.6~36.8 nm의 폭을 가졌으며, 깊이는 176.4 nm였다.

[0162] 실시예 4:

[0163] 탈이온수, 구리 설페이트로서의 구리 40 g/l, 황산 10 g/l, HCl로서의 클로라이드 이온 0.050 g/l, SPS 0.028 g/l 및 실시예 1에서 제조된 억제제 1의 탈이온수 중 4.7 중량% 용액 3.00 ml/l를 배합함으로써 도금욕을 제조하였다.

[0164] 25℃에서 웨이퍼 기판을 상기에 기재된 도금욕과 접촉시키고 각각 -5 mA/cm^2 의 직류를 3초 또는 6초 동안 인가함으로써, 구리 시드층이 제공된 도 3에 도시된 피처 크기를 갖는 웨이퍼 기판 상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층을 횡단면으로 잘라 주사 전자 현미경(SEM) 검사로 관찰하였다.

[0165] 도 4a 및 4b는 얻어진 전기도금 구리층의 SEM 이미지를 도시한다. 도 4a는 3초 도금 후에 보이드 또는 시임 없이 부분적으로 충전된 트렌치를 보여주고, 트렌치 내의 평탄한 구리 성장 폰트를 명백히 관찰할 수 있으며, 이는 보텀업 충전을 나타내며, 이것은 도 2a에 이상적으로 도시되어 있다. 트렌치의 측벽 상의 구리 침적은 무시할 만한 정도로 적었으며, 이는 트렌치의 측벽에서 구리 성장이 크게 억제되었음을 나타낸다. 모든 피처 개구가 여전히 개방되어 있다. 6초 도금 후, 모든 트렌치는 완전하게 무결함으로 충전되었으며, 이는 도 4b에 도시된 바와 같이 전체적으로 균질한 성장 폰트를 나타낸다.

[0166] 실시예 5:

[0167] 탈이온수, 구리 설페이트로서의 구리 40 g/l, 황산 10 g/l, HCl로서의 클로라이드 이온 0.050 g/l, SPS 0.028 g/l 및 실시예 2에서 제조된 억제제 2의 탈이온수 중 4.6 중량% 용액 3.00 ml/l를 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0168] 25℃에서 웨이퍼 기판을 상기에 기재된 도금욕과 접촉시키고 -5 mA/cm^2 의 직류를 각각 3초 또는 6초 동안 인가함으로써, 구리 시드층이 제공된 도 3에 도시된 피처 크기를 갖는 웨이퍼 기판 상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층을 횡단면으로 절단하여 SEM 검사로 관찰하였다.

[0169] 결과는 도 5a 및 5b에 도시되어 있다. 도 5a에 도시된 3초 도금은 보텀 성장 폰트에 접하여 피처 측벽 상에 구리 침적이 거의 없이 U자형의 성장 폰트를 형성하여 도 2b에 도시된 상황과 유사한 부분 충전된 피처를 제공하였다. 이 실시예에서 사용된 억제제는 실시예 4에서 적용된 것보다 전체적으로 억제성이 더 커서, 3초 후에 더 느린 충전 속도가 되었다. 그러나, 6초 도금 후, 도 5b에 도시된 바와 같이 전체적으로 균질한 성장 폰트를 갖는 완전하게 무결함으로 충전된 트렌치가 제공되었다.

[0170] 실시예 6:

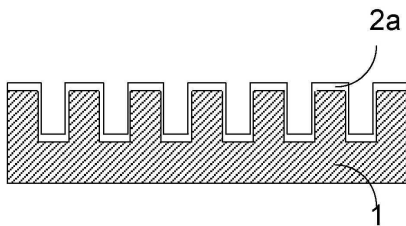
[0171] 탈이온수, 구리 설페이트로서의 구리 40 g/l, 황산 10 g/l, HCl로서의 클로라이드 이온 0.050 g/l, SPS 0.028 g/l 및 실시예 3에서 제조된 억제제 3의 탈이온수 중 4.9 중량% 용액 2.50 ml/l를 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0172] 25℃에서 웨이퍼 기판을 상기에 기재된 도금욕과 접촉시키고 -5 mA/cm^2 의 직류를 각각 3초 또는 6초 동안 인가함으로써, 구리 시드층이 제공된 도 3에 도시된 피처 크기를 갖는 웨이퍼 기판 상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층을 횡단면으로 절단하여 SEM 검사로 관찰하였다.

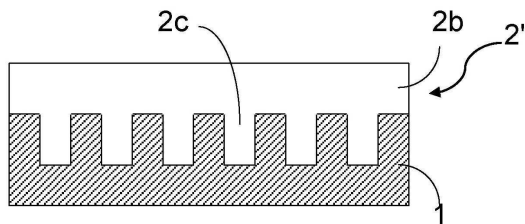
[0173] 도 6a 및 6b는 형성된 전기도금 구리층의 SEM 이미지를 보여준다. 이 실시예에서 사용된 억제제는 이 연구에서 테스트된 모든 억제제 중 가장 빠른 충전 속도를 제공하면서, 도 6a 및 6b에 도시된 바와 같이 무결함의 갭 충전을 제공하도록 충분한 억제 효율을 보였다. 도 6a에 도시된 3초 도금 후 피처는 이미 충전되었다.

도면

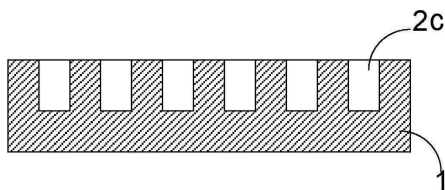
도면1a



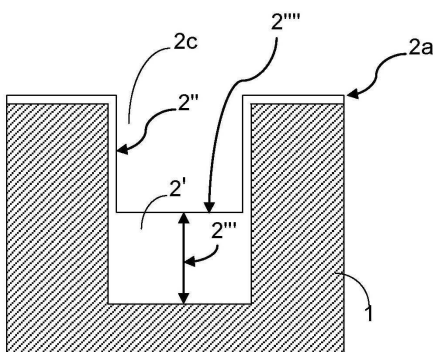
도면1b



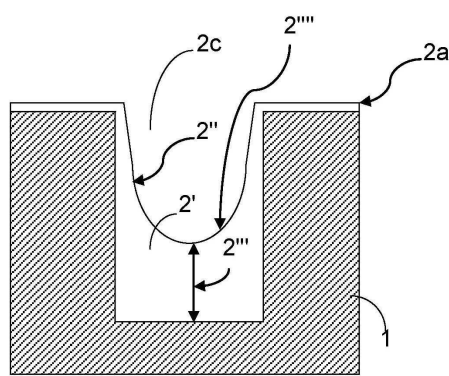
도면1c



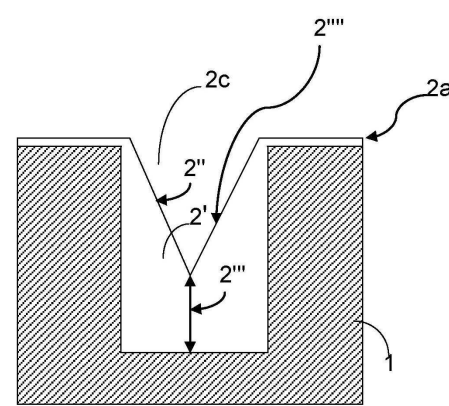
도면2a



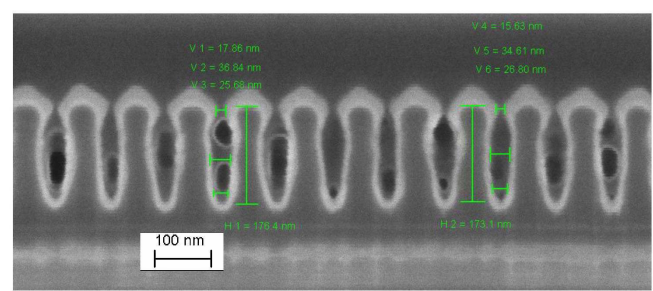
도면2b



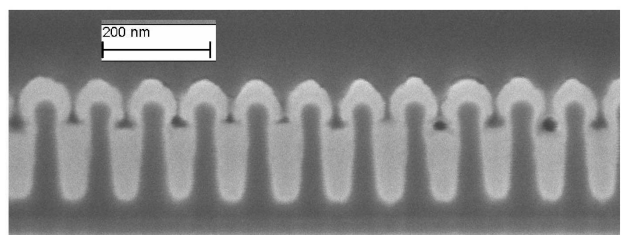
도면2c



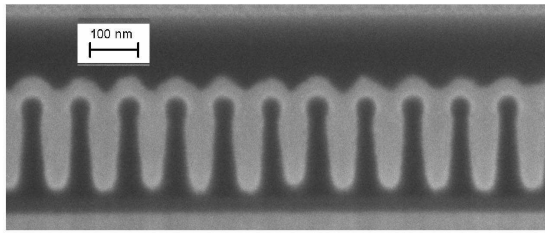
도면3



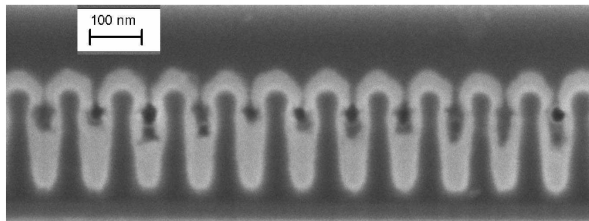
도면4a



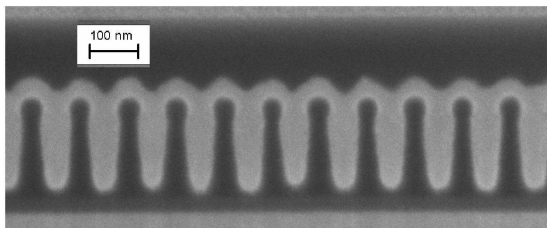
도면4b



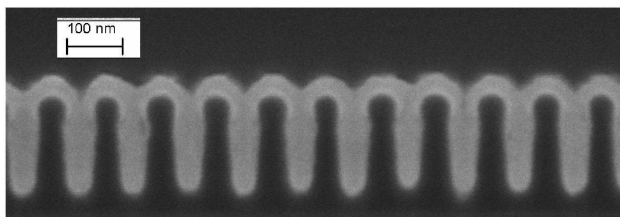
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

