



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월22일  
(11) 등록번호 10-1738708  
(24) 등록일자 2017년05월16일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C25D 3/38 (2006.01) C25D 3/02 (2006.01)<br/>H01L 21/288 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7001758</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년07월19일<br/>심사청구일자 2015년07월17일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년01월20일</p> <p>(65) 공개번호 10-2012-0049237</p> <p>(43) 공개일자 2012년05월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060375</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/012475<br/>국제공개일자 2011년02월03일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/229,809 2009년07월30일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>US20060098065 A1<br/>US20060213780 A1<br/>WO2002103751 A2</p> | <p>(73) 특허권자<br/>바스프 에스이<br/>독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:<br/>67056)</p> <p>(72) 발명자<br/>뢰거-괴페르트 코르넬리아<br/>독일 68723 슈베친겐 카스타니엔버그 49-51<br/>레테르 로만 베네딕트<br/>독일 67346 슈파이어 카를-샬크-스트라쎄 27<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김태홍, 김진희</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 서브미크론 특징부의 무공극 충전을 위한 억제제를 포함하는 금속 도금용 조성물

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 금속 이온 공급원과 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 상기 첨가제는, 5개 이상의 히드록실 작용기를 포함하는 다가 알콜을, 적어도 제1 알킬렌 산화물 및 제2 알킬렌 산화물의 혼합물과 반응시키거나 제3 알킬렌 산화물, 제2 알킬렌 산화물 및 제1 알킬렌 산화물과 상기 순서대로 반응시켜 얻을 수 있고, 상기 제3 알킬렌 산화물은 상기 제2 알킬렌 산화물보다 긴 알킬 사슬을 가지고 상기 제2 알킬렌 산화물은 상기 제1 알킬렌 산화물 보다 긴 알킬 사슬을 가진다.

(72) 발명자

**마이어 디터**

독일 64297 다름슈타트 제르닌스트라쎄 15 이

**하크 알렉산드라**

독일 91334 험호펜 베르너-폰-시멘스 스트라쎄 21

**엠네트 샤를로테**

독일 70597 슈투트가르트 소넨불 9

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

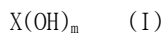
하나 이상의 구리 공급원 및 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물로서, 첨가제는

- a) 5개 이상의 히드록실 작용기를 포함하는 다가 알콜(polyhydric alcohol)을
- b) 제1 알킬렌 산화물과 제2 알킬렌 산화물의 혼합물로부터의 적어도 제1 알킬렌 산화물 및 제2 알킬렌 산화물과

반응시켜 산화에틸렌과 추가의 C3 내지 C4 알킬렌 산화물의 랜덤 공중합체를 형성함으로써 얻을 수 있는 것인 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 다가 알콜은 화학식 (I)의 화합물로부터 선택되는 것인 조성물:



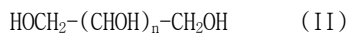
상기 식에서

m은 5 내지 10의 정수이고,

X는 치환되거나 비치환될 수 있는 5 내지 10개의 탄소 원자를 가진 m-가(valent)의 직쇄형 또는 분지쇄형 지방족 또는 지환족 라디칼이다.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 다가 알콜은 화학식 (II) 또는 (III)으로 표시된 직쇄형 또는 환형 단당류 알콜인 조성물:



상기 식에서

n은 3 내지 8의 정수이고,

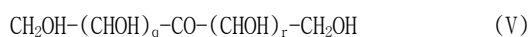
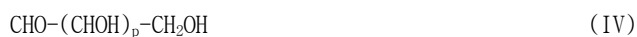
o는 5 내지 10의 정수이다.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 단당류 알콜은 솔비톨, 만니톨, 자일리톨, 리비톨, 이노시톨 및 이들의 유도체로부터 선택되는 것인 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 다가 알콜은 화학식 (IV) 또는 (V)의 단당류 또는 이의 유도체인 조성물:



상기 식에서

p는 4 내지 5의 정수이고,

q, r은 정수이며 q + r은 3 또는 4이다.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 당당류는 알도스류인 알로스, 알트로스, 갈락토스, 글루코스, 굴로스, 이도스, 만노스, 탈로스, 글루코헵토스, 만노헵토스; 케토스류인 프룩토스, 프시코스, 소르보스, 타가토스, 만노헵툴로스, 세도헵툴로스, 탈로헵툴로스, 알로헵툴로스; 및 이들의 유도체로부터 선택되는 것인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 제1 알킬렌 산화물은 산화에틸렌이고 제2 알킬렌 산화물은 산화프로필렌인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 첨가제에서 제1 알킬렌 산화물 단위의 함량은 20 내지 50 중량%인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 첨가제의 분자량  $M_w$ 은 3000 - 10000 g/mol인 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 촉진제(accelerating agent)를 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 하나 이상의 평활제(leveling agent)를 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 12

30 나노미터 이하의 개구 크기를 가진 특징부(feature)를 포함하는 기재상에 금속을 침착시키기 위한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금욕(plating bath).

#### 청구항 13

- 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금욕을 기재와 접촉시키는 단계; 및
  - 기재상에 금속층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 기재에 전류 밀도를 인가하는 단계
- 에 의해, 기재상에 금속층을 침착시키는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 기재는 서브마이크로미터 크기의 특징부를 포함하고 침착은 마이크로미터 또는 서브마이크로미터 크기의 특징부를 충전하기 위해 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 서브마이크로미터 크기의 특징부는 1 내지 30 nm의 개구 크기 및/또는 4 이상의 중횡비를 가지는 것인 방법.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

## 청구항 20

삭제

### 발명의 설명

#### 배경 기술

- [0001] 구리 전기도금에 의한 작은 특징부, 예를 들어 비아(vias) 및 트렌치(trenches)의 충전은 반도체 제조공정의 필수적인 부분이다. 전기도금욕에 첨가제와 같은 유기 물질의 존재는, 기재 표면에 균일한 금속 침착을 달성하고 구리 선들내에 공극(voids) 및 틈(seams)과 같은 결함이 없도록 함에 있어 중요할 수 있다는 것은 익히 알려져 있다.
- [0002] 첨가제의 일 부류로는 소위 억제제(suppressors 또는 suppressing agents)가 있다. 억제제는 비아 또는 트렌치와 같은 작은 특징부에 대해 실질적으로 바텀-업(bottom-up) 충전을 제공하기 위해 사용된다. 특징부의 크기가 작을수록 공극과 틈이 없도록 좀더 정교한 첨가제가 사용되어야 한다. 문헌에는, 많은 다양한 억제 화합물에 관해 개시되어 있다. 일반적으로 사용되는 부류의 억제제는 폴리글리콜과 같은 폴리에테르 화합물 또는 산화제 산화프로필렌 공중합체와 같은 폴리알킬렌 산화물이다.
- [0003] 이러한 폴리에테르 화합물은, 글리콜 또는 글리세롤과 같은 하나 이상의 히드록실기를 포함하는 알콜 개시제를 폴리알킬렌 산화물과 반응시켜 제조된다.
- [0004] 미국 특허 공개 제2002/0043468호는 중합체 골격의 분지쇄에 위치한 산소 또는 질소 함유 작용기를 포함하는 억제제에 관해 개시하고 있다. 일반적으로, 분지쇄형 억제제는 약 10,000 이상의 분자량을 가진다.
- [0005] 미국 특허 공개 제2004/0217009 A1호는 직쇄형 또는 스타형(star-shaped)일 수 있는 폴리(알킬렌 산화물) 랜덤 공중합체 억제제에 관해 개시하고 있다.
- [0006] 미국 특허 제6776893 B1호는 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 블록 공중합체, 다가 알콜의 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 유도체 및 다가 알콜의 혼합된 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 유도체로부터 선택된 억제제에 관해 개시하고 있다. 다가 알콜의 예로는 솔비톨, 글리세롤 및 만니톨, 바람직하게는 글리세롤이 있다. 이러한 억제제의 일 부류는 폴리에틸렌 산화물과 폴리프로필렌 산화물의 블록 공중합체와 같은 혼합된 알콕시기를 함유한다.
- [0007] 비아 또는 트렌치와 같은 특징부의 개구 크기를 100 나노미터 이하, 더욱이 50 나노미터 이하의 치수로 추가로 감소시키면, 구리를 이용한 연결부(interconnects)의 충전은 특히 도전과제로 남게되는데, 그 이유는 구리 전착(copper electrodeposition) 이전에 구리 시드 침착이 비균일(inhomogeneity)해지고 부적합(non-conformality)해져서 특히 개구부의 상측에서의 개구 크기를 더욱 감소시킨다. 특히 상측 개구부 또는 볼록형 개구부에서 시드 돌출이 있는 개구부는 충전이 어렵고 특징부의 측면과 개구부의 개구에서 특별히 효과적인 구리 성장 억제를 필요로 한다.
- [0008] 도 3은 충전될 특징부의 개구에 대한 시드의 영향력을 나타내는 시딩된 기질을 보여준다. 시드는 진회색 구조상에 밝은 회색층으로 도시되어 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 특징부의 크기가 더욱 줄어들수록 시드 돌출이 증가하는 문제가 있기 때문에, 억제제가 측면 구리 성장(도 2a 내지 2c에서 2")을 완벽하게 제어하지 못하면 개구에 가까운 트렌치의 상측 절반 영역에서 핀치오프(pinch-off) 공극이 형성되는 심각한 위험이 있다. 보는 바와 같이, 시드층없이 폭의 절반 미만으로 개구를 감소시키면 유효 개구 크기가 약 18 나노미터에서 16 나노미터로 감소한다. 시딩된 특징부는 볼록한 형상을 가진다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 일 목적은 우수한 초충전(superfilling) 특성을 가진 구리 전기도금 첨가제, 특히, 금속 전기도금욕, 바람직하게는 구리 전기도금욕에서 나노미터 및 마이크로미터 크기의 특징부를 실질적으로 공극과 틈이 없이 충전할 수 있도록 하는 억제제를 제공하는 데 있다. 본 발명의 추가적인 일 목적은 볼록한 형상을 가진 특징부에 대해 실질적으로 공극과 틈이 없이 충전할 수 있도록 하는 구리 전기도금 첨가제를 제공하는 데 있다.

[0010] 놀랍게도, 첨가제로서 랜덤 공중합체 구조 및 특히 트리블록 공중합체를 가진 폴리옥시알킬화된 폴리알콜의 사용이, 특히 매우 작은 개구 크기 및/또는 높은 종횡비를 가진 특징부에서의 충전에 사용하면 우수한 초충전 특성을 나타내는 것을 발견하였다. 본 발명은 시드 돌출 문제를 해결하고 부적합(non-conformal) 구리 시드임에도 불구하고 실질적으로 무결함 트렌치 충전을 제공하는, 매우 효과적인 유력한 새로운 부류의 억제제를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 금속 이온 공급원과 5개 이상의 히드록실기를 가진 하나 이상의 폴리옥시알킬화된 다가 알콜(polyoxyalkylated polyhydric alcohol)을 포함하는 조성물을 제공한다. 하나 이상의 억제제는, 5개 이상의 히드록실 작용기를 포함하는 다가 알콜을 적어도 제1 알킬렌 산화물 및 제2 알킬렌 산화물의 혼합물과 반응시켜 얻을 수 있다. 이러한 방식으로, 다가 알콜은 랜덤 폴리옥시알킬렌 공중합체 측쇄를 포함하도록 형성된다.

[0012] 또한, 본 발명은 하나 이상의 금속 이온 공급원과 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물로서, 상기 첨가제는 5개 이상의 히드록실 작용기를 포함하는 다가 알콜을 제3 알킬렌 산화물, 제2 알킬렌 산화물 및 제1 알킬렌 산화물과 상기 순서대로 반응시켜 얻을 수 있고, 상기 제3 알킬렌 산화물은 상기 제2 알킬렌 산화물보다 긴 알킬 사슬을 가지며 상기 제2 알킬렌 산화물은 상기 제1 알킬렌 산화물보다 긴 알킬 사슬을 가지는 조성물을 제공한다. 이러한 방식으로, 다가 알콜은 (적어도 부분적으로) 트리블록 폴리옥시알킬렌 공중합체 측쇄를 포함하도록 형성된다.

### 발명의 효과

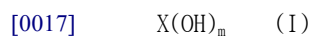
[0013] 본 발명에 따른 첨가제의 이점은, 측벽 구리 성장을 완벽하게 제어하면서 매우 뚜렷한 바텀-업 충전 구리 성장을 가능하게 하는 첨가제의 억제 능력에 있으며, 이에 따라 평탄한 성장 프런트(front)를 제공하고 이에 따라 실질적으로 결함이 없는 트렌치 또는 비아 충전을 제공한다. 본 발명의 강력한 측벽 구리 성장 억제는, 부적합 구리 시딩된 특징부에서 실질적으로 무공극 충전을 가능하게 한다. 또한, 본 발명은 고 밀도 특징부 영역의 이웃한 특징부에서 전체적으로 균일한 바텀-업 충전을 제공한다.

[0014] 본 발명에 따른 첨가제는 작은 특징부, 특히 30 나노미터 이하의 개구 크기를 가진 특징부의 충전에 특히 효과적이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 첨가제는 일반적으로 5개 이상의 히드록실 작용기를 포함하는 다가 알콜(이하, "폴리알콜"이라고도 함)을 알킬렌 산화물들의 혼합물과 반응시키거나 알킬렌 산화물들과 순차적으로 반응시켜 얻을 수 있다. 이러한 방식으로, 폴리알콜의 히드록실기는 에테르화되어 폴리옥시알킬렌 측쇄를 생성한다.

[0016] 바람직한 조성물에서, 적당한 폴리알콜은 화학식 (I)로 표시된다:

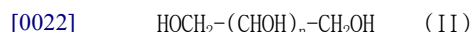


[0018] 상기 식에서

[0019] m은 5 내지 10의 정수, 바람직하게는 5 내지 6의 정수이고,

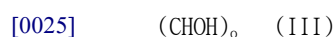
[0020] X는 치환되거나 비치환될 수 있는 5 내지 10개의 탄소 원자를 가진, m-가(valent)의 직쇄형 또는 분지쇄형 지방족 또는 지환족 라디칼이다.

[0021] 상기 폴리알콜은 화학식 (II)로 표시된 직쇄형 단당류 알콜인 것이 바람직하다:



[0023] 상기 식에서, n은 3 내지 8의 정수이다. 해당 단당류 알콜 (II)의 예는 솔비톨, 만니톨, 자일리톨, 리비톨 및 이들의 입체이성체 등을 포함한다. 특히 바람직한 단당류 알콜 (II)은 솔비톨이다.

[0024] 추가로 상기 폴리알콜은 화학식 (III)으로 표시된 환형 단당류 알콜인 것이 바람직하다:



- [0026] 상기 식에서,  $o$  는 5 내지 10의 정수이다. 해당 단당류 알콜 (III)의 예는 이노시톨(사이클로헥산헥산올)을 포함한다.
- [0027] 추가적인 조성물에서, 적당한 폴리알콜은 단당류 및 이의 입체이성체이다. 바람직한 단당류는 화학식 (IV)의 단당류 알도스(aldose)이다:
- [0028]  $\text{CHO}-(\text{CHOH})_p-\text{CH}_2\text{OH}$  (IV)
- [0029] 상기 식에서,  $p$  는 4 내지 5의 정수이다. 해당 단당류 알도스 (IV)의 예로는 알로스(allose), 알트로스(altrose), 갈락토스(galactose), 글루코스(glucose), 굴로스(gulose), 이도스(idose), 만노스(mannose), 탈로스(talose), 글루코헵토스(glucoheptose), 만노헵토스(mannoheptose) 등이 있다. 매우 바람직한 단당류 알도스 (IV)는 글루코스이다.
- [0030] 특히 바람직한 단당류는 단당류 케토스(ketoses) (V)이다:
- [0031]  $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_q-\text{CO}-(\text{CHOH})_r-\text{CH}_2\text{OH}$  (V)
- [0032] 상기 식에서,  $q$  및  $r$  은 정수이고  $q + r$  은 3 또는 4이다. 해당 단당류 케토스 (V)의 예로는 프룩토스(fructose), 프시코스(psicose), 소르보스(sorbose), 타가토스(tagatose), 만노헵툴로스(mannoheptulose), 세도헵툴로스(sedoheptulose), 탈로헵툴로스(taloheptulose), 알로헵툴로스(alloheptulose) 등이 있다. 특히 바람직한 단당류 케토스 (V)는 프룩토스 및 이의 유도체이다.
- [0033] 일 실시양태에서, 적당한 폴리알콜은 이당류(disaccharides)로부터 선택된다. 특히 바람직한 이당류는 수크로스, 말토스 및 이들의 유도체이다.
- [0034] 본 발명에 따른 첨가제는 폴리알콜과 알킬렌 산화물들의 특정 반응 산물로서, 추가로 "폴리알콕실화된 폴리알콜(polyalkoxylated polyalcohols)"로도 불린다. 폴리알콕실화된 폴리알콜은, 말단 폴리에테르기를 포함한 개개 옥시알킬렌 단위를 형성하기 위해 폴리알콜에 존재하는 OH기를 알킬렌 산화물들과 반응시켜 얻을 수 있다. 폴리알콕실화된 폴리알콜은 그 자체로 업계에 알려져 있다.
- [0035] 일반적으로, 적당한 알킬렌 산화물은  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -알킬렌 산화물 또는 스티렌 산화물일 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 해당 알킬렌 산화물의 예는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 1-부텐 산화물, 2,3-부텐 산화물, 2-메틸-1,2-프로펜 산화물 (이소부텐 산화물), 1-펜텐 산화물, 2,3-펜텐 산화물, 2-메틸-1,2-부텐 산화물, 3-메틸-1,2-부텐 산화물, 2,3-헥센 산화물, 3,4-헥센 산화물, 2-메틸-1,2-펜텐 산화물, 2-에틸-1,2-부텐 산화물, 3-메틸-1,2-펜텐 산화물, 데센 산화물, 4-메틸-1,2-펜텐 산화물 또는 스티렌 산화물을 포함한다.
- [0036] 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택된 알킬렌 산화물(들)을 사용하는 바람직하다. 바람직하게는, 산화에틸렌과 다른 알킬렌 산화물(들)의 공중합체에서 산화에틸렌의 함량은 10 내지 90 중량%, 좀더 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 40 중량%이다.
- [0037] 바람직하게는, 제1 알킬렌 산화물은 산화에틸렌이고 제2 알킬렌 산화물은 산화프로필렌, 산화부틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 제2 알킬렌 산화물은 산화프로필렌이다.
- [0038] 바람직하게는, 첨가제는 산화에틸렌과 산화프로필렌의 랜덤 공중합체이다.
- [0039] 바람직하게는, 고급 알킬렌 산화물이 일반적으로 사용되며, 특성의 미세한 조절을 위해 소량으로 사용된다. 일반적으로, 산화에틸렌 및/또는 산화프로필렌 및/또는 산화부틸렌의 양은 사용된 모든 알킬렌 산화물들의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 100 중량%이다.
- [0040] 블록 공중합체의 경우, 제3 알킬렌 산화물은 바람직하게는 산화부틸렌이다.
- [0041] 바람직하게는, 제3 알킬렌 산화물은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 중량%의 양으로 존재한다.
- [0042] 가장 바람직하게는, 알킬렌 산화물은 산화에틸렌과 산화프로필렌의 혼합물로부터 선택된다. 최종 산물에서 옥시에틸렌과 옥시프로필렌 단위의 바람직한 중량비는 10:90 내지 90:10이고, 좀더 바람직하게는 20:80 내지 50:50 이며, 가장 바람직하게는 25:75 내지 40:60 이다.
- [0043] 바람직하게는, 폴리알콕실화된 폴리알콜의 분자량  $M_n$ 은 500 내지 30000 g/mol, 좀더 바람직하게는 1000 내지 20000 g/mol, 더욱 바람직하게는 2000 내지 15000 g/mol, 더욱 바람직하게는 3000 내지 10000 g/mol 이다.

4000 내지 8000 g/mol의 분자량이 가장 바람직하다.

- [0044] 평균적인 폴리옥시알킬화도(average degree of polyoxyalkylation)는, 폴리알콜 개시제 당, 약 10 내지 약 500, 바람직하게는 약 30 내지 약 400, 좀더 바람직하게는 약 50 내지 약 300, 가장 바람직하게는 약 60 내지 약 200 알킬렌 산화물 단위이다.
- [0045] 폴리옥시알킬렌의 합성은 업계의 통상적인 기술을 가진 자에게 알려져 있다. 포괄적인 상세한 설명이, 예를 들어, Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Electronic Release의 Ullmann 백과사전의 "Polyoxyalkylenes"에 기재되어 있다.
- [0046] 통상적인 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕사이드, 예를 들어 나트륨 메톡사이드 또는 칼륨 tert-부틸레이트의 존재하에 폴리옥시알킬화를 수행하는 것이 바람직하다. 폴리알콕실화는 일반적으로 알려진 방식으로, 압력 반응기에서 40 내지 250℃, 바람직하게는 80 내지 200℃, 좀더 바람직하게는 100 내지 150℃의 온도에서 수행될 수 있다. 폴리알콜의 용점이 반응 온도를 초과하면, 폴리알콕실화 반응 이전에 폴리알콜이 비활성 용매에 현탁된다. 적당한 용매는 톨루엔, 크실렌, 폴리에테르 및 N,N-디메틸포름아미드이다.
- [0047] 폴리알콕실화된 폴리알콜은 임의적으로 추가의 반응 단계에서 작용화될 수 있다. 부가적인 작용화는 폴리알콕실화된 폴리알콜의 성질을 개질하는 역할을 할 수 있다. 알콕실화된 폴리알콜의 말단 히드록실기는 작용화를 위해 적절한 시약(reagent)과 반응하여 화학식  $-(알콕시)_s-Z$ 의 기를 형성하며, 여기서 Z는 임의의 바람직한 기이고 s는 1 내지 200의 정수이다. 작용화제에 따르면, 사슬 말단은 소수성화되거나 좀더 강하게 친수성화될 수 있다.
- [0048] 말단 히드록실기는 예를 들어 황산 또는 이의 유도체에 의해 에스테르화되어 말단 술페이트기를 가진 산물을 형성할 수 있다(황산화반응 (sulfatation)). 유사하게는, 말단 인(phosphorus) 기를 가진 산물은 인산, 아인산(phosphorous acid), 폴리인산(polyphosphoric acid),  $POCl_3$  또는  $P_4O_{10}$ 를 이용하여 얻을 수 있다(인산화반응 (phosphatation)).
- [0049] 이외에, 말단 OH기 또한 에테르화되어 화학식  $-(알콕시)_s-Z$ 의 에테르-말단 폴리알콕시기를 형성할 수 있으며, 여기서 Z는 알킬, 알케닐, 알키닐, 알카릴, 또는 아릴 기이고 s는 1 내지 200의 정수이다. 바람직하게는, Z는 메틸, 에틸, 벤질, 아세틸 또는 벤조일이다.
- [0050] 본 발명의 추가적인 일 실시양태는 30 나노미터 이하의 개구 크기를 가진 특징부(features)를 포함하는 기재상에 금속을 침착하기 위한 상술한 조성물을 포함하는 금속 도금욕(plating bath)의 용도이다.
- [0051] 본 발명의 추가적인 일 실시양태는 a) 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금욕을 기재와 접촉시키는 단계; 및 b) 상기 기재상에 금속층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 상기 기재에 전류 밀도를 인가하는 단계에 의해, 기재상에 금속층을 침착하는 방법이다.
- [0052] 바람직하게는, 기재는 서브마이크로미터 크기의 특징부를 포함하고 침착은 상기 서브마이크로미터 크기의 특징부를 충전하기 위해 수행된다. 가장 바람직하게는, 서브마이크로미터-크기의 특징부는 1 내지 30 나노미터의 (유효) 개구 크기 및/또는 4 이상의 중형비를 가진다. 좀더 바람직하게는, 특징부는 25 나노미터 이하, 가장 바람직하게는 20 나노미터 이하의 개구 크기를 가진다.
- [0053] 본 발명에 따른 개구 크기는 도금 이전에, 즉 구리 시드 침착 이후에 특징부의 가장 작은 직경 또는 자유 거리(free distance)를 의미한다. 용어 "aperture" 및 "opening"은 본원에서 동일한 의미(개구(부))로 사용된다. 불룩한 형상은 도금 이전에 특징부의 최대 직경 또는 자유 거리보다 25% 이상 작은, 바람직하게는 30% 작은, 가장 바람직하게는 50% 작은 개구 크기를 가진 특징부이다.
- [0054] 본 발명에 따른 도금욕은 4 이상, 특히 6 이상의 높은 중형비를 가진 특징부에 특히 적합하다.
- [0055] 광범위한 금속 도금욕이 본 발명에서 사용될 수 있다. 금속 전기도금욕은 일반적으로 금속 이온 공급원, 전해질 및 중합체 억제제를 포함한다.
- [0056] 금속 이온 공급원은 전기도금욕에서 침착될 금속 이온을 충분한 양으로 방출할 수 있는 임의의 화합물일 수 있으며, 즉 전기도금욕에서 적어도 부분적으로 가용성이다. 금속 이온 공급원은 도금욕에서 가용성인 것이 바람직하다. 적당한 금속 이온 공급원은 금속염이고 금속 황산염, 금속 할라이드, 금속 아세트산염, 금속 질산염,

금속 붕불화물(fluoroborates), 금속 알킬술포산염(alkylsulfonates), 금속 아릴술포산염(arylsulfonates), 금속 술포산염(sulfamates), 금속 글루코네이트(gluconates) 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 금속은 구리인 것이 바람직하다. 추가적으로, 금속 이온 공급원은 황산구리(copper sulfate), 염화구리(copper chloride), 아세트산구리(copper acetate), 시트르산구리(copper citrate), 질산구리(copper nitrate), 플루오로붕산 구리(copper fluoroborate), 구리 메탄 술포산염(copper methane sulfonate), 구리 페닐 술포산염(copper phenyl sulfonate) 및 구리 p-톨루엔 술포산염(copper p-toluene sulfonate)인 것이 바람직하다. 구리 황산염 펜타수화물(Copper sulfate pentahydrate) 및 구리 메탄 술포산염(copper methane sulfonate)이 특히 바람직하다. 이러한 금속염은 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하며 추가적인 정제없이 사용될 수 있다.

[0057] 금속 전기도금 이외에, 본 발명의 조성물은 금속 함유 층의 무전해 침착(electroless deposition)에 이용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 특히 Ni, Co, Mo, W 및/또는 Re를 포함하는 장벽층(barrier layer)의 침착에 사용될 수 있다. 이 경우, 금속 이온 이외에, 무전해 침착용 조성물에 III족 및 V족 금속, 특히 B 및 P가 추가로 존재할 수 있으며 이에 따라 상기 금속과 공-침착될 수 있다.

[0058] 금속 이온 공급원은 본 발명에서 기재상에 전기도금을 위한 충분한 금속 이온을 제공하는 임의의 양으로 사용될 수 있다. 적당한 금속 이온 공급원은 주석염, 구리염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 금속이 구리이면, 구리염은 일반적으로 도금 용액 1 L 당 약 1 내지 약 300 g의 양으로 존재한다. 금속염의 혼합물이 또한 본 발명에 따라 전기도금될 수 있다. 이에, 합금, 예를 들어 약 2 중량% 이하의 주석을 가진 구리-주석이 본 발명에 따라 유리하게 도금될 수 있다. 이러한 혼합물에서 금속염 각각의 양은 도금될 특정 합금에 따라 달라지며 업계의 통상적인 기술을 가진 자에게 익히 알려져 있다.

[0059] 일반적으로, 본 발명에 따른 금속 이온 공급원과 하나 이상의 억제제 이외에, 금속 전기도금 조성물은 바람직하게는 전해질, 즉 산성 또는 알칼리성 전해질, 하나 이상의 금속 이온 공급원, 임의적으로 할라이드 이온, 및 임의적으로 촉진제 및/또는 평활제와 같은 기타 첨가제를 포함한다. 이러한 도금욕은 일반적으로 수성이다. 물은 광범위한 양으로 존재할 수 있다. 임의 종류의 물, 예를 들어 증류수, 탈이온수 또는 상수돗물이 이용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 전기도금욕은 상기 성분들을 임의의 순서로 배합하여 제조될 수 있다. 금속염, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원과 같은 무기 성분들을 우선적으로 도금욕 용기에 첨가한 다음 평활제, 촉진제, 억제제, 계면활성제 등과 같은 유기 성분들을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0061] 일반적으로, 본 발명의 도금욕은 10 내지 65℃ 이상의 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 도금욕의 온도는 10 내지 35℃, 좀더 바람직하게는 15 내지 30℃인 것이 바람직하다.

[0062] 적당한 전해질은 황산, 아세트산, 붕불산(fluoroboric acid), 알킬술포산(예: 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산 및 트리플루오로메탄 술포산), 아릴술포산(예: 페닐술포산 및 톨루엔술포산), 술포산, 염산, 인산, 테트라알킬암모늄 수산화물, 바람직하게는 테트라메틸암모늄 수산화물, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 산은 일반적으로 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재하고, 알칼리성 전해질은 일반적으로 8 내지 13의 pH, 좀더 일반적으로는 9 내지 12의 pH를 얻기 위해 약 0.1 내지 약 20 g/l의 양으로 존재한다.

[0063] 이러한 전해질은 임의적으로 염화구리 또는 염산에서처럼 클로라이드 이온과 같은 할라이드 이온 공급원을 포함할 수 있다. 광범위한 할라이드 이온 농도, 예를 들어 약 0 내지 약 500 ppm의 할라이드 이온 농도가 본 발명에서 사용될 수 있다. 일반적으로, 할라이드 이온 농도는 도금욕을 기준으로 약 10 내지 약 100 ppm 범위이다. 전해질은 황산 또는 메탄술포산, 바람직하게는 황산 또는 메탄술포산과 클로라이드 이온 공급원의 혼합물인 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 산과 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하고 추가 정제없이 사용될 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 촉진제(accelerating agent) 및/또는 하나 이상의 평활제(leveling agent)를 추가로 포함한다.

[0065] 임의의 촉진제가 본 발명에 따른 도금욕에 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 촉진제는 하나 이상의 황 원자를 포함하는 화합물 및 황산/인산 또는 이의 염을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0066] 일반적으로 바람직한 촉진제는 화학식  $MO_3X-R^{21}-(S)_u-R^{22}$ 를 가지며, 여기서:

- [0067] - M은 수소 또는 알칼리 금속(바람직하게는 Na 또는 K)이고;
- [0068] - X는 P 또는 S이며;
- [0069] - u는 1 내지 6이며;
- [0070] - R<sup>21</sup>은 C1-C8 알킬기, 헤테로알킬기, 아릴기 및 헤테로방향족기로부터 선택된다. 헤테로알킬기는 하나 이상의 헤테로원자(N, S, O)와 1-12개의 탄소 원자를 가질 것이다. 탄소환(carbocyclic) 아릴기는 일반적인 아릴기, 예를 들면 페닐, 나프틸이다. 헤테로방향족기 또한 적합한 아릴기이며 하나 이상의 N, O 또는 S 원자 및 1-3개의 개별 또는 융합 고리를 포함한다.
- [0071] - R<sup>22</sup>는 H 및 (-S-R<sup>21'</sup>XO<sub>3</sub>M)에서 선택되며, 여기서 R<sup>21'</sup>는 R<sup>21</sup>과 동일하거나 상이하다.
- [0072] 좀더 구체적으로는, 유용한 촉진제는 하기 식의 화합물을 포함한다:
- [0073] MO<sub>3</sub>S-R<sup>21</sup>-SH
- [0074] MO<sub>3</sub>S-R<sup>21</sup>-S-S-R<sup>21'</sup>-SO<sub>3</sub>M
- [0075] MO<sub>3</sub>S-Ar-S-S-Ar-SO<sub>3</sub>M
- [0076] 여기서 R<sup>21</sup> 및 R<sup>21'</sup>는 앞서 정의한 바와 같고 Ar은 아릴이다.
- [0077] 특히 바람직한 촉진제는 하기와 같다:
- [0078] - SPS: 비스-(3-술포프로필)-디설파이드 2나트륨염
- [0079] - MPS: 3-머캅토-1-프로판술포산, 나트륨염
- [0080] 촉진제의 다른 예로는 MES (2-머캅토에탄술포산, 나트륨염); DPS (N,N-디메틸디티오카르바미산 (3-술포프로필에스테르), 나트륨염); UPS (3-[(아미노이미노메틸)-티오]-1-프로필술포산); ZPS (3-(2-벤즈티아졸릴티오)-1-프로판술포산, 나트륨염); 3-머캅토-프로필술포산-(3-술포프로필)에스테르; 메틸-(ω-술포프로필)-디설파이드, 2나트륨염; 메틸-(ω-술포프로필)-트리설파이드, 2나트륨염을 포함하지만 이에 한정되지 않으며, 이들은 단독으로 혹은 혼합되어 사용된다.
- [0081] 이러한 촉진제는 일반적으로 도금욕의 총 중량을 기준으로 약 0.1 ppm 내지 약 3000 ppm의 양으로 사용된다. 본 발명에 유용한 촉진제의 특히 적당한 양은 1 내지 500 ppm, 좀더 특히는 2 내지 100 ppm이다.
- [0082] 임의의 부가적인 억제제가 본 발명에 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 억제제는 중합체 물질, 특히 헤테로원자 치환을 가진 중합체 물질, 좀더 특히는 산소 치환을 가진 중합체 물질을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 적당한 억제제는 폴리에틸렌 글리콜 공중합체, 특히 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 공중합체를 포함한다. 적당한 억제제의 산화에틸렌과 산화프로필렌의 배열은 블록(block), 교호(alternating), 구배(gradient) 또는 랜덤(random)일 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 알킬렌 산화물 빌딩 블록, 예를 들어 산화부틸렌을 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 적당한 억제제의 평균 분자량은 약 2000 g/mol를 초과한다. 적당한 폴리알킬렌 글리콜의 출발 분자는 알킬 알콜(예: 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올 등), 아릴 알콜(예: 페놀 및 비스페놀), 알카릴 알콜(예: 벤질 알콜), 폴리올 개시제(예: 글리콜, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨), 탄수화물(예: 수크로스(saccharose) 등), 아민과 올리고아민(예: 알킬 아민), 아릴 아민(예: 아닐린, 트리에탄올 아민, 에틸렌 디아민 등), 아마이드, 락탐, 복소환 아민(예: 이미다졸) 및 카르복실산일 수 있다. 임의적으로, 폴리알킬렌 글리콜 억제제는 황산염, 술포산염, 암모늄 등과 같은 이온 기에 의해 작용화될 수 있다.
- [0083] 억제제가 사용되면, 일반적으로 도금욕의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10,000 ppm 범위, 바람직하게는 약 5 내지 약 10,000 ppm 범위의 양으로 존재한다.
- [0084] 평활제는 본 발명에 따른 금속 도금욕에서 유리하게 사용될 수 있다. 용어 "leveling agent"와 "leveler"는 본원에서 동일한 의미(평활제)로 사용된다.
- [0085] 적당한 평활제는 폴리에틸렌 이민과 이의 유도체, 4급 폴리에틸렌 이민, 폴리글리신, 폴리(알릴아민), 폴리아닐

린, 폴리우레아, 폴리아크릴아미드, 폴리(멜라민-코-포름알데히드), 아민과 에피클로로히드린의 반응산물, 아민, 에피클로로히드린 및 폴리알킬렌 산화물의 반응산물, 아민과 폴리에폭사이드, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피롤리돈 또는 이의 공중합체의 반응산물, 니그로신(nigrosines), 펜타메틸-파라로스아닐린 하이드로할라이드, 헥사메틸-파라로스아닐린 하이드로할라이드, 트리알칸올아민 및 이들의 유도체 또는 화학식 N-R-S (여기서, R은 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴 또는 비치환된 아릴임)의 작용기를 함유한 화합물 중 하나 이상을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일반적으로, 알킬기는 (C1-C6)알킬이고, 바람직하게는 (C1-C4)알킬이다. 일반적으로, 아릴기는 (C6-C20)아릴, 바람직하게는 (C6-C10)아릴을 포함한다. 이러한 아릴기는 헤테로원자, 예를 들어 황, 질소 및 산소를 추가로 포함할 수 있다. 아릴기는 페닐 또는 나프틸인 것이 바람직하다. 화학식 N-R-S의 작용기를 함유한 화합물이 일반적으로 알려져 있으며, 일반적으로 상업적으로 입수가능하고, 추가 정제없이 사용될 수 있다.

[0086] N-R-S 작용기를 함유한 화합물에서, 황("S") 및/또는 질소("N")가 단일 결합 또는 이중 결합을 가진 이러한 화합물에 부착될 수 있다. 황이 단일 결합을 가진 이러한 화합물에 부착되면, 황은 또 다른 치환기, 예를 들어 수소, (C1-C12)알킬, (C2-C12)알케닐, (C6-C20)아릴, (C1-C12)알킬티오, (C2-C12)알케닐티오, (C6-C20)아릴티오 등(이에 한정되지 않음)을 가질 것이다. 게다가, 질소는 하나 이상의 치환기, 예를 들어 수소, (C1-C12)알킬, (C2-C12)알케닐, (C7-C10)아릴 등(이에 한정되지 않음)을 가질 것이다. N-R-S 작용기는 비환형 또는 환형일 수 있다. 환형 N-R-S 작용기를 함유한 화합물은 고리 시스템내에 질소 또는 황 또는 질소와 황 모두를 가진 화합물을 포함한다.

[0087] "치환된 알킬"은 알킬기상의 하나 이상의 수소가 또 다른 치환기, 예를 들어 시아노, 히드록실, 할로, (C1-C6)알콕시, (C1-C6)알킬티오, 티올, 니트로 등(이에 한정되지 않음)으로 교체된 것을 의미한다. "치환된 아릴"은 아릴 고리상의 하나 이상의 수소가 하나 이상의 치환기, 예를 들어 시아노, 히드록실, 할로, (C1-C6)알콕시, (C1-C6)알킬, (C2-C6)알케닐, (C1-C6)알킬티오, 티올, 니트로 등(이에 한정되지 않음)으로 교체된 것을 의미한다. "아릴"은 탄소환 및 복소환 방향족 시스템, 예를 들어 페닐, 나프틸 등(이에 한정되지 않음)을 포함한다.

[0088] 폴리알칸올아민, 알콕실화된 폴리알칸올아민, 작용화된 폴리알칸올아민, 및 작용화된 알콕실화된 폴리알칸올아민은 구리 전기도금욕에서 특히 바람직한 평활제이다. 이러한 폴리알칸올아민은 유럽 특허 출원 제08172330.6 호에 기재되어 있으며, 이는 본원에서 참고문헌으로 인용된다.

[0089] 폴리알칸올아민은, 화학식  $N(R^{11}-OH)_3$  (XIa)의 하나 이상의 트리알칸올아민 및/또는 화학식  $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$  (XIb)의 하나 이상의 디알칸올아민을 축합하여 폴리알칸올아민 (XII)를 얻는 방식(단계 A)으로 얻을 수 있으며, 여기서  $R^{11}$  라디칼은 각각 독립적으로 2-6개의 탄소 원자를 가진, 2가의, 직쇄형 및 분지쇄형 지방족 탄화수소 라디칼로부터 선택되고,  $R^{12}$  라디칼은 각각 독립적으로 수소, 및 1-30개의 탄소 원자를 가진 직쇄형 또는 분지쇄형일 수 있는 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 라디칼로부터 선택된다.

[0090] 알칸올아민은 그 자체로 사용되거나, 임의적으로 알콕실화, 작용화 또는 알콕실화 및 작용화되어 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII), 작용화된 폴리알칸올아민 (XIV) 또는 작용화된 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XV)을 형성할 수 있다.

[0091] 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII)은, 폴리알칸올아민 (XII)을  $C_2-C_{12}$ -알킬렌 산화물, 스티렌 산화물, 글리시돌 또는 글리시딜 에테르를 이용하여 알콕실화함으로써 얻을 수 있으며, 단, 평균 알콕실화도는 OH기 및 (존재한다면) 2차 아민기 당 0.1 내지 200이다 (단계 B).

[0092] 작용화된 폴리알칸올아민 (XIV)은, 폴리알칸올아민 (XII)을 히드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적당한 작용화제로 작용화시켜 얻을 수 있다 (단계 C).

[0093] 작용화된 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XV)은, 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII)을 히드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적당한 작용화제로 작용화시켜 얻을 수 있다 (단계 D).

[0094] 단계 (A)에서 사용된 트리알칸올아민 (XIa) 및/또는 디알칸올아민 (XIb)은 화학식  $N(R^{11}-OH)_3$  (XIa) 및  $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$  (XIb)를 가진다.

- [0095]  $R^{11}$  라디칼은, 각각의 경우에 독립적으로, 2-6개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 또는 3개의 탄소 원자를 가진, 2가의, 직쇄형 또는 분지쇄형 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. 상기 라디칼은 바람직하게는 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일 또는 프로판-1,2-디일이다.
- [0096]  $R^{12}$  라디칼은 수소, 및/또는 1-30개의 탄소 원자, 바람직하게는 1-20개의 탄소 원자, 좀더 바람직하게는 1-10개의 탄소 원자를 가진, 직쇄형 또는 분지쇄형 지방족, 지환족 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 물론 방향족 라디칼은 지방족 치환체를 가질 수 있다.  $R^{12}$  는 바람직하게는 수소, 또는 1-4개의 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소 라디칼이다.
- [0097] 바람직한 트리알칸올아민 (XIa)의 예는 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민 및 트리부탄-2-올아민을 포함하며, 트리에탄올아민이 특히 바람직하다.
- [0098] 바람직한 디알칸올아민 (XIb)의 예는 디에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, N,N-비스(2-히드록시프로필)-N-메틸아민, N,N-비스(2-히드록시부틸)-N-메틸아민, N-이소프로필디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-sec-부틸디에탄올아민, N-사이클로헥실디에탄올아민, N-벤질디에탄올아민, N-4-톨릴디에탄올아민 또는 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린을 포함한다. 디에탄올아민이 특히 바람직하다.
- [0099] 트리알칸올아민 (XIa) 및/또는 디알칸올아민 (XIb) 이외에, 임의적으로, 중축합(polycondensation)을 위한 2개의 히드록실 및/또는 아미노기를 가진 추가 성분 (XIc)을 사용할 수 있다.
- [0100] 성분들 (XIa) 및/또는 (XIb) 및 임의적으로 (XIc)의 중축합은, 물을 제거하기 위해 이들 성분을 가열하면서 업계에 일반적으로 알려진 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 적당한 방법이 예를 들어 EP 441 198 A2에 기재되어 있다. 각각의 경우에 있어, 다양한 성분들 (XIa), (XIb) 또는 (XIc)의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0101] 축합은 일반적으로 120 내지 280℃, 바람직하게는 150 내지 260℃, 좀더 바람직하게는 180 내지 240℃의 온도에서 수행된다. 형성된 물은 바람직하게는 증류하여 제거된다. 반응 시간은 일반적으로 1 내지 16 시간, 바람직하게는 2 내지 8 시간이다. 축합도(degree of condensation)는 반응 온도 및 시간을 통해 단순한 방식으로 제어될 수 있다.
- [0102] 바람직하게는 중축합은 산, 바람직하게는 인산 ( $H_3PO_3$ ) 및/또는 하이포아인산 ( $H_3PO_2$ )의 존재하에 수행된다. 바람직한 양은 축합될 성분들을 기준으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%이다. 산 이외에, 부가적인 촉매, 예를 들어 아연 할라이드 또는 황산알루미늄을 사용할 수 있으며, 미국 특허 제4,505,839호에 기재된 바와 같이, 적절하다면 아세트산과 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0103] 얻어진 폴리알칸올아민 (XII)의 점도는 일반적으로 1000 내지 50 000 mPa.s, 바람직하게는 2000 내지 20 000 mPa.s, 좀더 바람직하게는 3000 내지 13000 mPa.s 범위이다 (각각 20℃에서 희석되지 않은 산물로 측정됨).
- [0104] 얻어진 폴리알칸올아민 (XII)의 평균 몰 질량  $M_n$  (수 평균)은 일반적으로 250 내지 50 000 g/mole, 바람직하게는 500 내지 40 000 g/mole, 좀더 바람직하게는 1000 내지 20 000 g/mole, 가장 바람직하게는 1000 내지 7500 g/mole 범위이다.
- [0105] 얻어진 폴리알칸올아민 (XII)의 평균 몰 질량  $M_w$  (중량 평균)은 일반적으로 250 내지 50 000 g/mole, 바람직하게는 500 내지 30 000 g/mole, 좀더 바람직하게는 1000 내지 20 000 g/mole 범위이다.
- [0106] 얻어진 폴리알칸올아민 (XII)은 바람직하게는 1 내지 10, 특히 바람직하게는 1 내지 5 범위의 다분산도(polydispersity) ( $M_w/M_n$ )를 가진다.
- [0107] 폴리알칸올아민 (XII)은 제2 단계 (B)에서 임의적으로 알콕실화될 수 있다. 이 단계에서, 존재하는 OH기 및 임의의 2차 아미노기는 알킬렌 산화물과 반응하여 말단 폴리에테르기를 형성한다.
- [0108] 폴리알칸올아민 (XII)은 추가적인 반응 단계(C)에서 임의적으로 작용화될 수 있다. 부가적인 작용화는 폴리알칸올아민 (XII)의 성질을 개질하는 역할을 할 수 있다. 결국, 폴리알칸올아민 (XII)에 존재하는 히드록실기 및

/또는 아미노기는 히드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적당한 제제에 의해 전환될 수 있다. 이는 작용화된 폴리알칸올아민 (XIV)을 형성한다.

- [0109] 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII)은 추가적인 반응 단계 (D)에서 임의적으로 작용화될 수 있다. 부가적인 작용화는 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII)의 성질을 개질하는 역할을 할 수 있다. 결국, 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XIII)에 존재하는 히드록실기 및/또는 아미노기는 히드록실기 및/또는 아미노기와 반응할 수 있는 적당한 제제에 의해 전환될 수 있다. 이는 작용화된 알콕실화된 폴리알칸올아민 (XV)을 형성한다.
- [0110] 일반적으로, 전기도금욕에서 평활제의 총량은 도금욕의 총 중량을 기준으로 0.5 ppm 내지 10000 ppm 이다. 본 발명에 따른 평활제는 도금욕의 총 중량을 기준으로 일반적으로는 약 0.1 ppm 내지 약 1000 ppm의 총량으로 사용되고, 좀더 일반적으로는 1 내지 100 ppm의 양으로 사용되며, 이보다 많거나 적은 양이 사용될 수도 있다.
- [0111] 본 발명에 따른 전기도금욕은 하나 이상의 임의의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제는 촉진제, 억제제, 계면활성제 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 억제제 및 촉진제는 일반적으로 업계에 알려져 있다. 업계의 통상적인 기술을 가진 자는 억제제 및/또는 촉진제의 종류 및 사용량에 관해 인지할 수 있다.
- [0112] 구리 도금된 금속을 위한 원하는 표면 마무리를 제공하기 위해, 일반적으로 매우 다양한 첨가제가 도금욕에 사용될 수 있다. 일반적으로 하나 이상의 첨가제가 사용될 수 있으며, 각각의 첨가제는 원하는 작용을 수행한다. 유리하게는, 전기도금욕은 촉진제, 평활제, 할라이드 이온 공급원, 결정성장 억제제(grain refiners) 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 가장 바람직하게는, 전기도금욕은 본 발명에 따른 억제제 이외에 촉진제와 평활제 모두를 포함한다. 기타 첨가제들이 또한 본 발명의 전기도금욕에 적절히 사용될 수 있다.
- [0113] 본 발명은 다양한 기재, 특히 서브미크론 및 다양한 크기의 개구를 가진 기재상에 금속층, 특히 구리층을 침착하는데 유용하다. 예를 들어, 본 발명은 작은 직경의 비아, 트렌치 또는 다른 개구를 가진 집적 회로 기판(예: 반도체 소자)상에 구리를 침착하는 데 특히 적당하다. 일 실시양태에서, 반도체 소자가 본 발명에 따라 도금된다. 이러한 반도체 소자는 집적 회로 제작에 사용되는 웨이퍼를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0114] 반도체 집적 회로 기판상에 구리 전착을 위한 일반적인 공정이 도 1 및 2를 참조하여 기재되고 있으며, 이는 본 발명을 제약하지 않는다.
- [0115] 도 1a는 구리층(2a)으로 시딩된 절연 기판(dielectric substrate)(1)을 보여준다. 도 1b를 참조하면, 구리층(2')은 전착에 의해 절연 기판(1)상에 침착된다. 기판(1)의 트렌치(2c)가 충전되고, 구리의 과도한 도금(2b) ("과도금(overburden)"으로도 언급됨)이 전체 기판구조의 상층에서 이루어진다. 이러한 공정 동안, 임의의 어닐링 후, 구리의 과도금(2b)은 도 1c에 도시된 바와 같이 화학적 기계적 연마 (CMP)에 의해 제거된다.
- [0116] 기판(1)의 트렌치(2c)를 전착에 의해 구리로 충전할 때의 중요한 점은 결함이 없는, 특히 공극과 틈이 없는 구리층을 형성하는 데 있다. 이는 트렌치의 측벽에서 구리 성장을 억제하면서 트렌치의 기저부에서 구리 성장을 개시하여 트렌치의 개구까지 구리 성장을 지속함으로써 실현될 수 있다. 이러한 방식의 트렌치 충전(소위 초충전(super-filling) 또는 바텀-업-충전)은 도 2a에 도시된 바와 같이 도금욕에 특정 첨가제: 촉진제 및 억제제를 첨가함으로써 달성하고자 한다. 이들 두 첨가제 간의 민감한 상호작용은 어떠한 결함도 없는 트렌치 충전을 얻기 위해 주의깊게 조절되어야 한다.
- [0117] 도 2a에 도시된 바와 같은 바텀-업-충전은, 바람직하게는 트렌치의 구리 바닥상에 축적되고 흡착되어 구리 성장(2'')을 촉진하는 촉진제와, 트렌치의 측벽상에 흡착되어 구리 성장(2'')을 억제하는 억제제에 의해 달성될 수 있다. 억제제의 화학 구조 및 이에 따른 억제 능력에 따라, 트렌치 충전은 다양한 형상의 구리 성장 프런트(2''')가 형성될 수 있다 (도 2a 내지 2c 참조). 완벽한 측벽 피복(sidewall coverage)과 충분한 측벽 성장 억제제(2'')를 제공하는 완전한 기능의 억제제에 대해서는 도 2a에 도시되어 있다. 이 경우, 성장 프런트(2''')는 단독으로 성장하는 바텀-업 구리(2'')에 의해 평탄하다. 보다 덜 효과적인 억제제는 도 2b에 도시한 바와 같은 구리 성장 프런트(2''')를 형성한다. 압도적인 바텀-업 구리 성장(2'')과 함께 약한 측벽 구리 성장(2'')은 전체적으로 U-형상의 성장 프런트(2''')를 형성한다. 약한 억제제는, 도 2c에 도시한 바와 같이, 상당한 측벽 구리 성장(2'')으로 인해 V-형상의 성장 프런트(2''')를 야기한다. V-형상의 구리 성장 프런트(2''')는 트렌치가 충전될 때 공극 형성의 심각한 위험과 연관된다. 완벽하게 적합한 구리 시딩된 트렌치의 경우, 도 2b에 도시한 바와 같은 U-형상의 구리 성장 프런트(2''')는 트렌치 충전을 충족할 수 있다. 그러나, 도 3에 도시한 바와 같이, 특징부의 크기가 더욱 줄어들수록 시드 돌출 및/또는 볼록-형상의 특징부에 대한 문제가 더욱 부각됨에 따라, 억제제가 측벽 구리 성장(2'')을 완벽하게 제어하지 못한다면, 개구에 가까운 트렌치의 상부 절반 영역에서 핀치

오픈 공극 형성의 심각한 위험이 존재한다. 본 발명은 부적합 구리 시드가 존재함에도 불구하고 시드 돌출 문제를 해결하고 무결함 트렌치 충전을 제공하는 매우 효과적이면서 강력한 새로운 부류의 억제제를 제공한다.

[0118] 본 발명의 이점은 측벽 구리 성장을 완벽하게 억제하면서 매우 우수한 바텀-업 충전 구리 성장을 가능하게 하는 억제제를 제공함으로써, 평탄한 성장 프런트를 형성하고 이에 따라 무결함 트렌치 충전을 제공하는 데 있다. 본 발명의 강력한 측벽 구리 성장 억제는, 부적합 구리 시딩된 특징부 및/또는 볼록-형상의 특징부에 대해 실질적으로 무공극 충전을 가능하게 해준다. 또한, 본 발명은 고밀도 특징부 영역의 이웃한 특징부에서 전체적으로 균일한 바텀-업 충전을 제공한다.

[0119] 본 발명에 따른 첨가제는 관통 실리콘 비아(TSV)에서 구리 전기도금을 위해 추가로 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 비아는 일반적으로 수 마이크로미터 이상 100 마이크로미터 이하의 직경 및 4 이상, 때때로 10 초과인 높은 종횡비를 가진다. 또한, 본 발명에 따른 첨가제는 범핑 공정을 위해 일반적으로 높이와 직경이 50 내지 100 마이크로미터인 구리 기둥의 제작과 같은 본딩 기술, 마이크로비아 도금 또는 도금된-관통-홀 기술을 이용하여 인쇄 회로 기판상에 고밀도 연결부를 제작하는 것과 같은 회로 기판 기술, 또는 전기 회로용 기타 패키징 공정에 유리하게 사용될 수 있다.

[0120] 일반적으로, 기재는, 기재를 본 발명의 도금욕과 접촉시켜 전기도금된다. 기재는 일반적으로 캐소드(cathode) 역할을 한다. 도금욕은 가용성이거나 불용성일 수 있는 애노드(anode)를 함유한다. 임의적으로, 캐소드와 애노드는 막(membrane)에 의해 분리된다. 전위가 일반적으로 캐소드에 인가된다. 충분한 전류 밀도가 인가되고, 기재상에 원하는 두께를 가진 금속층(예: 구리층)을 침착시키기에 충분한 시간동안 도금이 수행된다. 적당한 전류 밀도는 1 내지  $250 \text{ mA/cm}^2$  범위를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일반적으로, 집적 회로 제작시 구리를 침착하는 데 사용하는 경우, 전류 밀도는 1 내지  $60 \text{ mA/cm}^2$  범위이다. 구체적인 전류 밀도는 도금될 기재, 선정된 평활제 등에 따라 달라진다. 이러한 전류 밀도의 선택은 업계의 통상적인 기술을 가진 자의 능력 범위 내이다. 인가되는 전류는 직류(DC), 펄스 전류(PC), 펄스 역전류(PRC) 또는 기타 적당한 전류일 수 있다.

[0121] 일반적으로, 본 발명이 집적 회로의 제조시에 사용되는 웨이퍼와 같은 기재상에 금속을 침착하기 위해 사용되면, 도금욕은 사용 도중 교반된다. 임의의 적당한 교반법이 본 발명에 사용될 수 있으며 이러한 방법은 업계에 익히 알려져 있다. 적당한 교반법은 비활성 가스 또는 공기 살포(sparging), 가공품 교반(work piece agitation), 충격(impingement) 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 방법은 업계의 통상적인 기술을 가진 자에게 알려져 있다. 본 발명이 집적 회로 기판(예: 웨이퍼)을 도금하기 위해 사용되면, 웨이퍼는 예를 들어 1 내지 150 RPM의 속도로 회전될 수 있고, 도금 용액은 예를 들어 펌핑 또는 분무에 의해 회전하는 웨이퍼와 접촉한다. 대안으로, 웨이퍼는, 도금욕의 흐름이 원하는 금속 침착을 제공하기에 충분한 경우에는 회전될 필요가 없다.

[0122] 금속, 특히 구리는 금속 침착물내에 실질적으로 공극을 형성함이 없이 본 발명에 따라 개구부에 침착된다. 용어 "실질적으로 공극을 형성함이 없이"는 도금된 개구부의 95%가 무공극(void-free)임을 의미한다. 바람직하게는, 도금된 개구부의 98%가 무공극이며, 가장 바람직하게는 도금된 모든 개구부가 무공극이다.

[0123] 본 발명의 공정이 일반적으로 반도체 제조 관점에서 기재되고 있지만, 본 발명은 실질적으로 무공극인 금속 충전된 작은 특징부를 원하는 임의의 전해 공정에 이용될 수 있다. 이러한 공정에는 인쇄 와이어 기판 제작이 포함된다. 예를 들어, 본 발명의 도금욕은 회로 와이어 기판상에 비아, 패드 또는 트레이스(traces)를 도금하는 경우 및 웨이퍼상에 범핑 도금을 하는 경우에 유용할 수 있다. 기타 적당한 공정은 패키징 공정 및 연결부(접속부) 제조공정을 포함한다. 따라서, 적당한 기재는 리드 프레임(lead frames), 연결부(interconnects), 인쇄 와이어 기판(printed wiring boards) 등을 포함한다.

[0124] 반도체 기판을 도금하기 위한 도금 장비는 익히 알려져 있다. 도금 장비는 구리 전해질을 보유하고 적당한 재료, 예를 들어 전해 도금 용액에 비활성인 플라스틱 또는 기타 재료로 만들어진 전기도금 탱크를 포함한다. 탱크는 특히 웨이퍼 도금을 위해 원통형일 수 있다. 캐소드는 탱크의 상부에서 수평으로 배치되고, 임의 형태의 기재, 예를 들어 트렌치 및 비아와 같은 개구를 가진 실리콘 웨이퍼일 수 있다. 웨이퍼 기판은 일반적으로 구리 또는 다른 금속의 시드층 또는 금속 함유층으로 코팅될 수 있으며, 이들 층상에서 도금이 개시된다. 구리 시드층은 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD) 등에 의해 코팅될 수 있다. 애노드 또한 웨이퍼 도금을 위해 바람직하게는 원형이며, 애노드와 캐소드 사이의 공간을 형성하는 탱크의 하부에서 수평으로 배치된다. 애노드는 일반적으로 가용성 애노드이다.

[0125] 이러한 도금욕 첨가제는 다양한 틀 제작자에 의해 개발된 막 기술과 조합되어 사용된다. 이러한 시스템에서,

애노드는 막에 의해 유기 도금욕 첨가제로부터 분리될 수 있다. 애노드와 유기 도금욕 첨가제의 분리 목적은 유기 도금욕 첨가제의 산화를 최소화하기 위함이다.

[0126] 캐소드 기관과 애노드는 와이어에 의해 각각 정류기(전원 공급기)에 전기적으로 연결된다. 직류 또는 펄스 전류를 위한 캐소드 기관은, 용액내 구리 이온이 캐소드 표면에 도금된 구리 금속을 형성하는 캐소드 기관에서 환원되도록 전체적으로 음전하를 가진다. 애노드에서는 산화 반응이 일어난다. 캐소드와 애노드는 탱크에서 수평 또는 수직으로 배치될 수 있다.

[0127] 금속, 특히 구리는 금속 침착물내에 실질적으로 공극을 형성함이 없이 본 발명에 따라 개구부내에 침착된다. 용어 "실질적으로 공극을 형성함이 없이"는 도금된 개구부의 95%가 무공극임을 의미한다. 바람직하게는, 도금된 개구부는 무공극이다.

[0128] 본 발명의 공정이 일반적으로 반도체 제조 관점에서 기재되고 있지만, 본 발명은 실질적으로 무공극 구리 침착을 원하는 임의의 전해 공정에 유용할 수 있다. 따라서, 적당한 기재는 리드 프레임(lead frames), 연결부(interconnects), 인쇄 와이어 기관(printed wiring boards) 등을 포함한다.

[0129] 모든 퍼센트, ppm 또는 비교값은 달리 언급이 없는 한 조성물의 총 중량에 대한 중량을 의미한다. 인용된 모든 문헌은 본원에서 참고문헌으로 인용된다.

[0130] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한함이 없이 본 발명을 추가로 설명할 것이다.

[0131] 히드록실가(hydroxyl number)는, DIN 53240에 따라 샘플을 피리딘에서 아세트산 무수물 및 아세트산과 함께 가열한 다음 수산화칼륨으로 적정하여 결정되었다.

[0132] 분자량 분포 d는, 용리액으로서 THF를 사용하고 고체상으로서 PSS SDV 컬럼을 사용하는 크기 배제 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되었다.

[0133] 실시예

[0134] 폴리알콜 개시제를 함유한 세 종류의 EO-PO 공중합체를, 각각의 폴리알콜 출발 분자의 폴리알콜실화에 의해 합성하였다. 억제제 1-4의 조성이 표 1에 나타나 있다.

표 1

[0135]	억제제	개시제	X(OH) <sub>m</sub> 의 m	개시제 당 EO 수/ PO 수 (이론적인 분자량 [g/mol])	배열	충전 품질
	1	솔비톨-1BuO	6	44.3/ 78.4 (6500)	PO-EO 블록	+
	2	솔비톨	6	44.3/ 78.4 (6500)	랜덤	+
	3(비교예)	펜타에리트리톨- 3.5 EO	4	44.3/ 78.4 (6500)	랜덤	-
	4(비교예)	솔비톨	6	44.3/ 78.4 (6500)	EO-PO 블록	-

[0136] 실시예 1

[0137] 솔비톨 (182.2 g), 수산화나트륨 수용액(농도: 50 w% NaOH; 1.8 g) 및 물(200 ml)을 2L 오토클레이브에 넣고 120℃에서 일정한 질소 흐름(0.5 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>/h)하에 1시간 동안 가열하였다. 이후, 동일 온도에서 진공하에 2시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 140℃에서 산화부틸렌(72.1 g)을 부분씩 나누어 첨가하였다. 반응을 종료하기 위해, 혼합물을 밤새 후반응(post-react)시켰다. 순차적으로, 산화프로필렌(662.0 g)을 130℃에서 부분씩 나누어 첨가하고 혼합물을 밤새 후반응시켰다. 마그네슘 실리케이트 Ambosol (27.6 g, CAS No. 93616-22-9), 여과 지지체 Hyflow (1.8 g) 및 물(20 ml)을 첨가하고, 회전 증발기에서 100℃에서 진공하에 휘발성 화합물을 제거하였다. 여과 후, 매우 점성인 황색 오일(920.7 g)을 중간 산물로서 수득하였다.

[0138] 중간 산물(203.3 g) 및 수산화세슘 수용액(농도: 50 w% CsOH; 2.2 g)을 2L 오토클레이브에 넣고 120℃에서 진공하에 2시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 부가적인 산화프로필렌(863.2 g)을 130℃에서 부분씩 나누어

첨가하였다. 반응을 종료하기 위해, 혼합물을 주말 내내 후반응시켰다. 이후, 수산화나트륨 수용액 (농도: 50 w% NaOH; 3.0 g) 및 물(10 ml)을 첨가하고, 120℃에서 진공하에 2시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 120℃에서 산화에틸렌(433.5 g)을 부분씩 나누어 첨가하고, 혼합물을 밤새 후반응시켰다. Ambosol (44.7 g), Hyflow (3 g) 및 물(20 ml)을 첨가하고, 회전 증발기에서 100℃에서 진공하에 휘발성 화합물을 제거하였다. 여과 후, 옅은 황색 액체(1491 g)를 얻었다. 분자량 분포  $d = 1.04$ ; OH 가 49.4 mg/g KOH.

[0139] 실시예 2

[0140] 솔비톨(30 g), 물(30 g) 및 수산화세슘 수용액(농도: 50 w% CsOH; 1.1 g)의 혼합물을 밤새 교반하였다. 이후, 혼합물과 부가적인 물(20 g)을 2L 오토클레이브에 넣고 100℃에서 진공(< 10 mbar)하에 3시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 130℃에서 산화에틸렌(321.4 g)과 산화프로필렌(750.1 g)의 혼합물을 3일 동안 부분씩 첨가하였다. 하루 동안 교반한 후, 반응 혼합물에서 질소를 제거하고 휘발성 화합물을 진공하에 제거하였다. 억제제 2를, 분자량 분포  $d = 1.08$ 을 가진 옅은 황색 액체(1108 g) 형태로 수득하였다.

[0141] 실시예 3

[0142] 펜타에리트리톨-3.5 EO (40 g; Aldrich 사, CAS: 30599-15-6), 물(10 g) 및 수산화세슘 수용액(농도: 50 w% CsOH; 2.0 g)의 혼합물을 밤새 교반하였다. 이후, 상기 혼합물과 부가적인 물(20 g)을 2L 오토클레이브에 넣고, 100℃에서 진공(< 10 mbar)하에 2시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 130℃에서 산화에틸렌(282.9 g)과 산화프로필렌(660.4 g)의 혼합물을 4시간 동안 부분씩 나누어 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 10시간 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물에서 질소를 제거하고 진공하에 휘발성 화합물을 제거하였다. 억제제 3을, 분자량 분포  $d = 1.12$ 를 가진 황색 액체(951 g) 형태로 수득하였다.

[0143] 도 3은 하기 단락에서 기재하고 있는 다양한 도금욕을 이용한 전기도금에 사용되는 구리 시딩된 웨이퍼 기판의 특징부 크기를 보여준다. 구리 시드 침착 후, 트렌치는, 트렌치 개구의 폭이 15.6 내지 17.9 나노미터이고, 트렌치의 절반 높이에서의 폭이 34.6 내지 36.8 나노미터이며, 깊이가 176.4 나노미터였다.

[0144] 실시예 4

[0145] 탈이온수, 황산구리로서 40 g/l의 구리, 10 g/l의 황산, HCl로서 0.050 g/l의 클로라이드 이온, 0.028 g/l의 SPS 및 탈이온수 중 실시예 1에서 제조한 억제제 1(4.5 중량%)의 용액 3.00 ml/l을 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0146] 구리 시드층이 구비된 도 3에 도시된 특징부 크기를 가진 웨이퍼 기판을 상술한 도금욕과 25℃에서 접촉시킨 다음  $-5 \text{ mA/cm}^2$ 의 직류를 3초 또는 6초간 인가하여, 상기 웨이퍼 기판상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층의 단면을 자른 다음 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 관찰하였다.

[0147] 도 4a 및 4b는 얻어진 전기도금된 구리층에 대한 SEM 이미지를 보여준다. 도 4a는 임의의 공극이나 틈이 없는 3초 도금 후의 부분적으로 충전된 트렌치를 보여주며, 트렌치 내의 평탄한 구리 성장 프런트가 분명하게 확인되고 있는데, 이는 도 2a에 도시된 바텀-업 충전이 실현되었음을 보여준다. 트렌치의 측벽에서의 구리 침착은 무시할 정도로 작은 데, 이는 트렌치의 측벽에서 구리 성장이 강력하게 억제되었음을 보여준다. 모든 특징부 개구들은 여전히 개방되어 있다. 6초 도금 후, 모든 트렌치들이 완벽하게 결함없이 충전되었으며, 이는 도 4b에 도시한 바와 같이 전체적으로 균일한 성장 프런트를 나타내고 있다.

[0148] 실시예 5

[0149] 탈이온수, 황산구리로서 40 g/l의 구리, 10 g/l의 황산, HCl로서 0.050 g/l의 클로라이드 이온, 0.028 g/l의 SPS, 및 탈이온수 중 실시예 2에서 제조한 억제제 2(5.4 중량%)의 용액 2.00 ml/l를 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0150] 구리 시드층이 구비된 도 3에 도시한 특징부 크기를 가진 웨이퍼 기판을 상술한 도금욕과 25℃에서 접촉시킨 다

음  $-5 \text{ mA/cm}^2$  의 직류를 3초 또는 6초간 인가하여, 상기 웨이퍼 기판상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층의 단면을 절단한 다음 SEM 이미지를 관찰하였다.

[0151] 도 5a 및 5b는 얻어진 전기도금된 구리층의 SEM 이미지를 보여준다. 도 5a에 도시된 바와 같이 3초 도금 후, 측벽상에 구리 침착이 거의 없는 평탄한 구리 성장 프런트를 보여주는 부분적으로 충전된 트렌치가 얻어졌다. 본 실시예에서 사용된 억제제의 억제 효과는 실시예 4에 적용된 억제제에 비해 약간 낮지만 동일한 충전 속도를 보여준다. 여하튼, 트렌치 바닥에서의 구리 침착은 측벽 구리침착을 능가하여, 도 5b에 도시한 바와 같이 결함이 없이 충전된 특징부를 얻었다.

[0152] 실시예 6 (비교)

[0153] 탈이온수, 황산구리로서 40 g/l의 구리, 10 g/l의 황산, HCl로서 0.050 g/l의 클로라이드 이온, 0.028 g/l의 SPS, 및 탈이온수 중 실시예 3에서 제조한 억제제 3(4.5 중량%)의 용액 3.00 ml/l를 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0154] 구리 시드층이 구비된 도 3에 도시된 특징부 크기를 가진 웨이퍼 기판을 상술한 도금욕과 25℃에서 접촉시킨 다음  $-5 \text{ mA/cm}^2$  의 직류를 3초 또는 6초간 인가하여, 상기 웨이퍼 기판상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층의 단면을 절단한 다음 SEM 이미지를 관찰하였다.

[0155] 도 6a 및 6b는 얻어진 전기도금된 구리층의 SEM 이미지를 보여준다. 도 6a에 도시된 바와 같이, 3초 도금 후, 본 실시예에 사용된 후보 억제제는 무공극 바텀-업 충전을 제공하기에 충분한 억제 효능을 가지지 못하는 것을 분명히 알 수 있다. 대신에, 3초 도금 후, 트렌치는 부분적으로 충전되었지만 트렌치 개구에 가까운 곳에 상당한 구리 침착이 있었으며, 이로 인해 내부에 큰 개구가 존재한 상태로 트렌치가 폐쇄되어 있다. 도 6b에서 제공된 6초 도금 후의 결과는 도 6a에서 보여진 결함을 뒷받침해준다.

[0156] 실시예 7 (비교)

[0157] 솔비톨(30 g), 물(30 g) 및 수산화세슘 수용액(농도: 50 w% CsOH; 1.1 g) 및 부가적인 물(20 g)의 혼합물을 2L 오토클레이브에 넣고 100℃에서 진공(< 10 mbar)하에 3시간 동안 물을 제거하였다. 질소 중화 후, 130℃에서 7 bar일 때까지 산화에틸렌(321.4 g)을 부분씩 나누어 16시간 동안 첨가하였다. 이후, 혼합물을 80℃로 냉각하고 밤새 교반하였다. 순차적으로, 130℃에서 7 bar일 때까지 산화프로필렌(750.1g)을 부분씩 나누어 27시간 동안 첨가하였다. 부가적인 5시간 후, 반응 혼합물을 80℃로 냉각하고, 반응 혼합물에서 질소를 제거한 다음, 진공하에 휘발성 화합물을 제거하였다. 여과 후, 억제제 4를, 분자량 분포  $d = 1.03$ 을 가진 옅은 황색 액체(1102 g) 형태로 수득하였다.

[0158] 실시예 8 (비교)

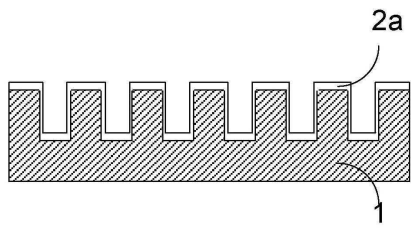
[0159] 탈이온수, 황산구리로서 40 g/l의 구리, 10 g/l의 황산, HCl로서 0.050 g/l의 클로라이드 이온, 0.028 g/l의 SPS, 및 탈이온수 중 실시예 7에서 제조한 억제제 4(5.4 중량%)의 용액 2.00 ml/l를 배합하여 도금욕을 제조하였다.

[0160] 구리 시드층이 구비된 도 3에 도시한 특징부 크기를 가진 웨이퍼 기판을 상술한 도금욕과 25℃에서 접촉시킨 다음  $-5 \text{ mA/cm}^2$  의 직류를 3초 또는 6초간 인가하여, 상기 웨이퍼 기판상에 구리층을 전기도금하였다. 이렇게 전기도금된 구리층의 단면을 절단한 다음 52°의 기울기 각에서 SEM 이미지를 관찰하였다.

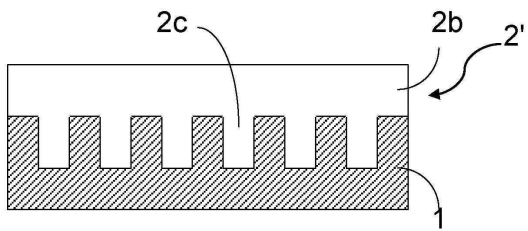
[0161] 도 7a 및 7b는 얻어진 전기도금된 구리층의 SEM 이미지를 보여준다. 도 7a에 도시한 바와 같이 3초 도금 결과, 불균질하게 충전된 트렌치와 함께 고르지 않은 거친 구리 성장 프런트를 나타내는 부분적으로 충전된 트렌치가 얻어졌다. 도 7b에 따르면, 6초 도금 후, 몇몇 트렌치는 트렌치 개구에서 사용된 억제제의 불충분한 억제 효과로 인해 핀치오프 공극을 보이면서 폐쇄된 것으로 나타났다.

도면

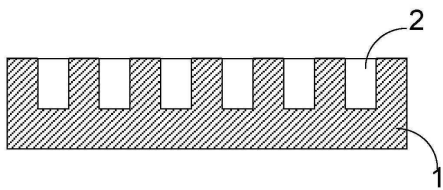
도면1a



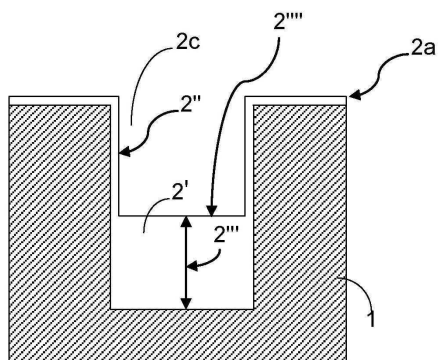
도면1b



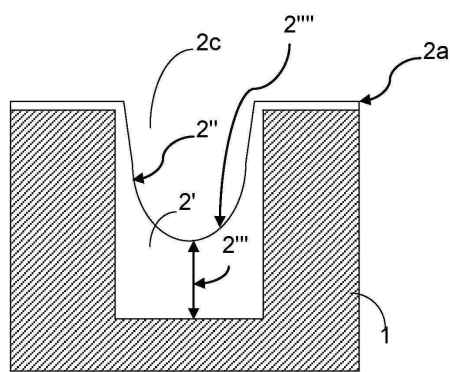
도면1c



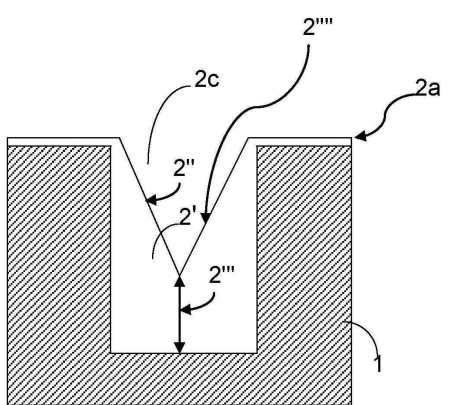
도면2a



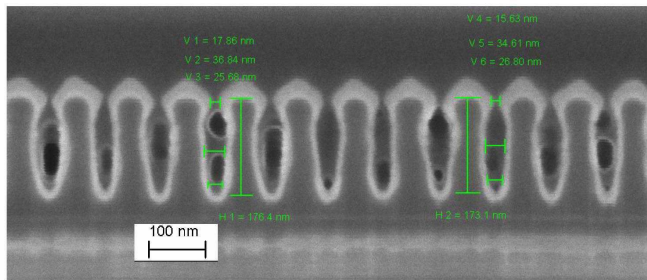
도면2b



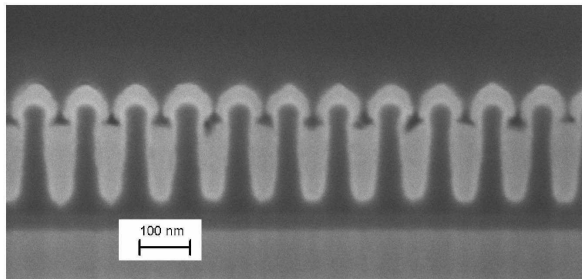
도면2c



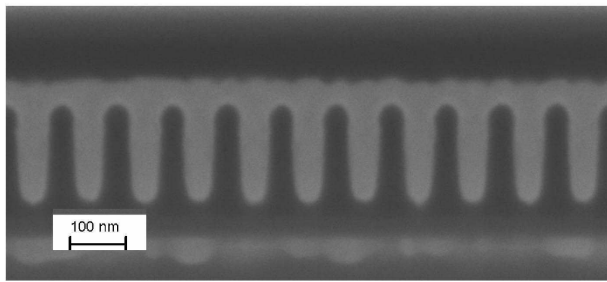
도면3



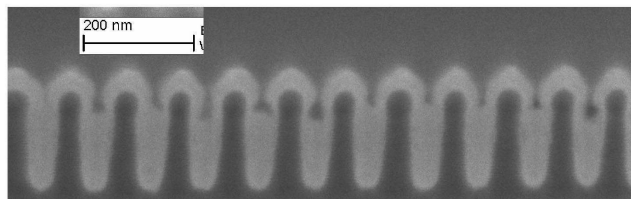
도면4a



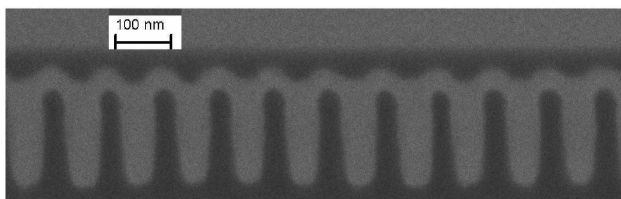
도면4b



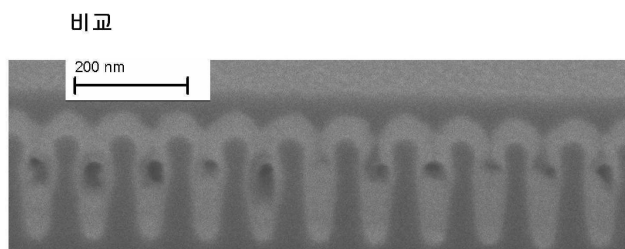
도면5a



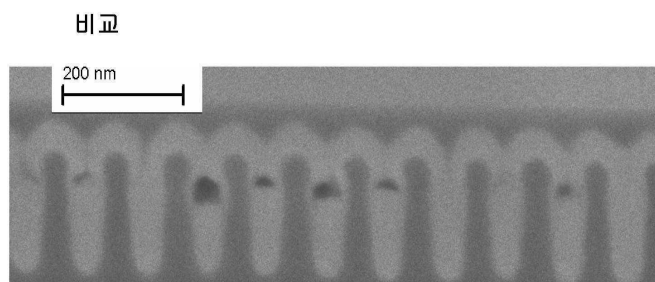
도면5b



도면6a

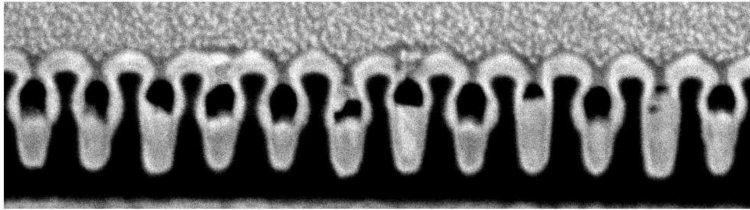


도면6b



도면7a

비교



도면7b

비교

