(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102369315 B
(45)授权公告日 2014.08.13

(21)申请号 201080015460.1
(22)申请日 2010.03.29
(30)优先权数据
09157542.3 2009.04.07 EP
61/256329 2009.10.30 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.09.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2010/054108 2010.03.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/115756 EN 2010.10.14
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 C·勒格尔-格普费特
R·B·雷特尔 C·埃姆内特
A·哈格 D·迈耶
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠
(51)Int.Cl.
C25D 3/38(2006.01)
C23C 18/31(2006.01)
C23C 18/32(2006.01)
H01L 21/288(2006.01)
H05K 3/18(2006.01)
H05K 3/24(2006.01)
C25D 3/58(2006.01)
C25D 7/12(2006.01)
(56)对比文件
US 2006/0213780 A1,2006.09.28,
CN 101099231 A,2008.01.02,
审查员 李凌

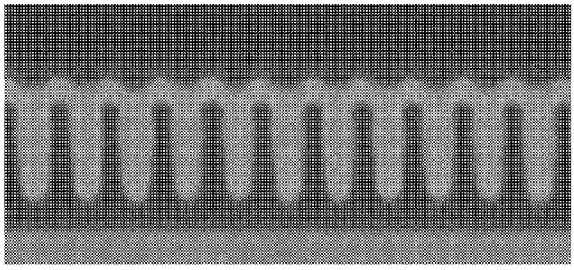
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

包含抑制剂的无空隙亚微米结构填充用金属电镀组合物

(57)摘要

本发明涉及一种包含金属离子源和至少一种抑制剂的组合物,所述抑制剂可通过使a)包含活性氨官能团的胺化合物与b)氧化乙烯与至少一种选自C_3和C_4氧化烯的化合物的混合物反应而获得,所述抑制剂具有6000g/mol或更高的分子量M_w。



CN 102369315 B

1. 一种包含金属离子源和至少一种抑制剂的组合物，所述抑制剂通过使 a) 与 b) 反应而获得：

a) 含有活性氨官能团的胺化合物，

b) 氧化乙烯与至少一种选自 C_3 和 C_4 氧化烯的化合物的混合物，

以形成氧化乙烯与至少一种其他 C_3-C_4 氧化烯的无规共聚物，所述抑制剂具有 6000-20000g/mol 的分子量 M_w，且其中氧化乙烯与其他 C_3-C_4 氧化烯的共聚物中的氧化乙烯含量为 35-70 重量 %。

2. 如权利要求 1 的组合物，其中所述抑制剂的分子量 M_w 为 7000-19000g/mol。

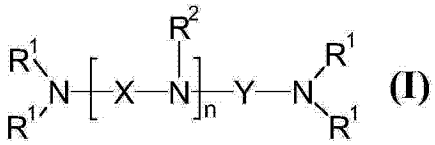
3. 如权利要求 1 的组合物，其中所述抑制剂的分子量 M_w 为 9000-18000g/mol。

4. 如权利要求 1 的组合物，其中所述金属离子包括铜离子。

5. 如权利要求 3 的组合物，其中所述金属离子包括铜离子。

6. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中含有活性氨官能团的胺化合物含有至少 3 个活性氨基。

7. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中所述抑制剂选自式 I 化合物：



(I)

其中

- 基团 R^1 各自独立地选自氧化乙烯与至少一种其他 C_3-C_4 氧化烯的共聚物，所述共聚物为无规共聚物，

- 基团 R^2 各自独立地选自 R^1 或烷基，

-X 和 Y 独立地为间隔基，且对于每一重复单元 X 独立地选自 C_1-C_6 亚烷基和 $Z-(O-Z)_m$，其中基团 Z 各自独立地选自 C_2-C_6 亚烷基，

-n 为等于或大于 0 的整数，

-m 为等于或大于 1 的整数。

8. 如权利要求 7 的组合物，其中基团 R^2 为 C_1 烷基。

9. 如权利要求 7 的组合物，其中 X 和 Y 彼此独立，且对于每一重复单元 X 独立地选自 C_1-C_4 亚烷基。

10. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中所述胺化合物选自乙二胺、二亚乙基三胺、3-(2- 氨基乙基）氨基丙胺、3,3'- 亚氨基二（丙胺）、N,N- 双 (3- 氨基丙基）甲胺、双 (3- 二甲基氨基丙基）胺、三亚乙基四胺和 N,N'- 双 (3- 氨基丙基）乙二胺。

11. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，其中所述 C_3-C_4 氧化烯选自氧化丙烯。

12. 如权利要求 6 的组合物，其中所述 C_3-C_4 氧化烯选自氧化丙烯。

13. 如权利要求 7 的组合物，其中所述 C_3-C_4 氧化烯选自氧化丙烯。

14. 如权利要求 10 的组合物，其中所述 C_3-C_4 氧化烯选自氧化丙烯。

15. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，进一步包含至少一种促进剂。

16. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物，进一步包含至少一种流平剂。

17. 包含如权利要求 1 的组合物的金属电镀浴在将所述金属沉积至包含孔尺寸为 30 纳

米或更小的结构的衬底上的用途。

18. 一种在衬底上沉积金属层的方法，包括：

a) 使包含如权利要求 1-16 中任一项的组合物的金属电镀浴与所述衬底接触，和

b) 对所述衬底施加电流密度达足以在衬底上沉积金属层的时间。

19. 如权利要求 18 的方法，其中所述衬底包含亚微米尺寸结构，并进行沉积以填充所述亚微米尺寸结构。

20. 如权利要求 19 的方法，其中所述亚微米尺寸结构具有 1-30nm 的孔尺寸和 / 或 4 或更高的纵横比。

包含抑制剂的无空隙亚微米结构填充用金属电镀组合物

[0001] 通过铜电镀填充小型结构（feature）如通孔和沟道是半导体制造方法的必要部分。众所周知的是在电镀浴中存在作为添加剂的有机物质对在衬底表面上获得均一金属沉积物以及避免铜线中的缺陷如空隙和接缝可能是重要的。

[0002] 一类添加剂为所谓的抑制试剂或抑制剂。抑制剂用于提供小型结构如通孔或沟道的基本自底而上的填充。结构越小，用于避免空隙和接缝的添加剂就越复杂。在文献中，已描述了多种不同的抑制化合物。最常用的抑制剂种类为聚醚化合物，如聚二醇类或聚氧化烯如氧化乙烯氧化丙烯共聚物。

[0003] US 2005/0072683A1 公开了抑制电沉积的高分子量表面活性剂，如烷基聚氧乙烯胺，尤其是与另一聚乙二醇（PEG）抑制剂组合的乙二胺氧化乙烯（EO）氧化丙烯（PO）嵌段共聚物。

[0004] WO 2004/016828A2 公开了通过胺化合物如三乙醇胺、乙二胺或二亚乙基三胺的聚烷氧基化而制备的被称为抗雾剂的添加剂。其提及优选为烷氧基化的三乙醇胺化合物并将其用于实施例中。

[0005] US 2006/0213780A1 公开了具有至少 70％ PO 含量的 EO/PO 共聚物的胺基共聚物。其提及所述共聚物具有嵌段、交替或无规结构。优选胺为乙二胺。

[0006] US 6,444,110B2 公开了一种电镀溶液，所述溶液除许多种被称为表面活性剂的添加剂之外，还包含含氮添加剂如乙氧基化的胺、聚氧化烯胺、链烷醇胺、酰胺如由 BASF 以 **TETRONIC®** 商标提供的那些，所有这些均为乙二胺的 EO/PO 嵌段共聚物。在其实施例中仅使用了聚二醇类抑制剂。

[0007] EP 440 027 A2 公开了作为抑制剂的聚氧烷基化的二胺添加剂。烷氧基化的二胺被认为是最优选的添加剂。

[0008] US 4,347,108A 公开了作为抑制剂的由 BASF 以 **TETRONIC®** 商标提供的那些，所有这些均为乙二胺的 EO/PO 嵌段共聚物。

[0009] WO 2006/053242A1 公开了胺基聚氧化烯抑制剂。所述胺可为甲胺、乙胺、丙胺、乙二胺、二亚乙基三胺、二氨基丙烷、二甘醇二胺或三甘醇二胺。该共聚物可具有嵌段、交替或无规结构。其描述了优选为由 BASF 以 **TETRONIC®** 商标提供的化合物，所有这些均为乙二胺的 EO/PO 嵌段共聚物且具有至多 5500g/mol 分子量。在其实施例中使用了 EO 与 PO 的嵌段共聚物。

[0010] US 2005/0045485A1 公开了胺基聚氧化烯共聚物，包括二胺、三胺。

[0011] US 2006/0213780A1 公开了胺基共聚物，例如基于乙二胺或月桂胺的 EO、PO 或 BuO 共聚物。

[0012] 迄今为止，尽管有时恰巧被现有技术所提及，但胺基无规 EO/PO 共聚物或其他聚氧化烯共聚物从未用于现有技术中。此外，尽管有时恰巧被现有技术所述的宽范围所覆盖，但分子量 M_w 为 6000g/mol 或更高的胺基聚氧化烯聚合物也从未用于现有技术中。此外，据信那些化合物在本申请的优先权日以前不能在市场上商购获得。

[0013] 随着结构如通孔或沟道的孔尺寸分别进一步降低至小于 100 纳米或者甚至小于

50 纳米的尺寸，用铜填充互连结构变得尤其具有挑战性，同时由于铜电沉积之前的铜晶种沉积可能表现出非均一性和非保形性，因此进一步降低了孔尺寸，尤其在孔顶部。尤其是具有悬于开孔或凸形孔顶部的晶种的孔的填充具有挑战性，且在结构的侧壁和孔的开口处需要尤其有效地抑制铜生长。

[0014] 图 3 所示的是种有晶种的衬底，其显示了所述晶种对待填充结构开孔的影响。晶种以位于深灰色结构上的淡灰色层表示。由于存在晶种悬挂随着结构尺寸进一步减小而增多的问题（如图 3 所示），因此如果抑制剂不能完全避免侧壁铜生长（图 2a-2c 中的 2″），则在靠近开口处的沟道上半部分中会存在形成夹断空隙的严重风险。可以看出，在无晶种层的情况下，所述开口缩减至小于一半的宽度，这分别导致约 18 纳米至 16 纳米的有效孔尺寸。种有晶种的结构为凸形。

[0015] 因此，本发明的目的是提供一种具有良好超填充 (superfilling) 性质的铜电镀添加剂，尤其是可使用金属电镀浴（优选铜电镀浴）对纳米级和微米级结构提供基本上无空隙且无接缝的填充的抑制剂。本发明的另一目的是提供一种铜电镀添加剂，其可为凸形结构提供基本上无空隙且无接缝的填充。

[0016] 令人惊讶的是，现已发现使用包含无规氧化烯共聚物且具有 6000g/mol 或更高分子量 M_w 的胺基聚氧化烯抑制剂显示出优异的超填充性质，尤其是用于填充具有极小孔尺寸和 / 或高纵横比的结构中时。本发明提供了一类新的高效强抑制剂，其能解决晶种悬挂问题并且即使是在非保形铜晶种的情况下也能提供基本上无缺陷的沟道填充。

[0017] 因此，本发明提供一种包含金属离子源和至少一种抑制剂的组合物，所述抑制剂可通过使含有活性氨官能团的胺化合物与混合物反应而获得，所述混合物为氧化乙烯与至少一种选自 C_3 和 C_4 氧化烯的混合物。

[0018] 本发明的优点在于提供了导致异常显著的自底而上填充的铜生长同时完美抑制侧壁铜生长的抑制剂，此二者导致平的生长前沿，并因此提供基本上无缺陷的沟道或通孔填充。本发明的强侧壁铜生长抑制作用可使种有非保形铜晶种的结构基本上无空隙地填充。此外，本发明提供在密集结构区域的相邻结构中总体均一地自底而上的填充。

[0019] 本发明的抑制剂尤其可用于填充小型结构，尤其是具有 30 纳米或更小孔尺寸的那些。

[0020] 所述抑制剂可通过使含有活性氨官能团的胺化合物与混合物反应而获得，所述混合物为氧化乙烯与至少一种选自 C_3 和 C_4 氧化烯的化合物的混合物。以此方式，由所述胺化合物的活性氨官能团起始，生成氧化乙烯与至少一种其他 C_3 和 C_4 氧化烯的无规共聚物。在下文中，氧化乙烯也称为 EO。所述胺化合物也称为“胺引发剂”。

[0021] 根据本发明，活性氨官能团为可通过与氧化烯反应而引发聚烷氧基链的那些基团，即取决于其在分子中的位置为伯氨官能团 $-NH_2$ 或仲氨官能团 -NH-。所述胺化合物中可分别存在叔或季氨或铵基，但由于其不能引发氧化烯链，因此其为非活性氨官能团。端氨官能团通常为伯氨官能团，而非端氨官能团为仲氨官能团。

[0022] 优选所述胺引发剂中存在键接至氮上的至少五个氢原子。这使得所述抑制剂中存在至少五个氧化烯共聚物链。

[0023] 所述抑制剂的分子量 M_w 应为约 6000g/mol 或更高。尽管分子量 M_w 不存在具体上限，但分子量通常应不超过 30000。优选分子量应为约 6000- 约 20000g/mol，更优选为约

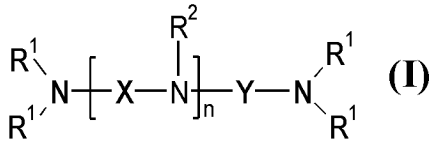
7000- 约 19000g/mol，最优选为约 90000- 约 18000g/mol。与许多现有技术文献中的教导（当接近极小孔尺寸时，分子越小越有利，因为其具有更高的扩散系数）相反，所述抑制剂的较大尺寸具有有利效果。

[0024] 优选地，所述抑制剂中的氧化烯单元总数可为约 120- 约 360，优选为约 140- 约 340，最优选为约 180- 约 300。

[0025] 所述抑制剂中的氧化烯单元总数通常可为约 110 个氧化乙烯单元 (EO) 与 10 个氧化丙烯单元 (PO)，约 100 个 EO 与 20 个 PO、约 90 个 EO 与 30 个 PO、约 80 个 EO 与 40 个 PO、约 70 个 EO 与 50 个 PO、约 60 个 EO 与 60 个 PO、约 50 个 EO 与 70 个 PO、约 40 个 EO 与 80 个 PO、约 30 个 EO 与 90 个 PO、约 100 个 EO 与 10 个氧化丁烯 (BuO) 单元、约 90 个 EO 与 20 个 BO、约 80 个 EO 与 30 个 BO、约 70 个 EO 与 40 个 BO、约 60 个 EO 与 50 个 BO 或约 40 个 EO 与 60 个 BO 至约 330 个 EO 与 30 个 PO 单元、约 300 个 EO 与 60 个 PO、约 270 个 EO 与 90 个 PO、约 240 个 EO 与 120 个 PO、约 210 个 EO 与 150 个 PO、约 180 个 EO 与 180 个 PO、约 150 个 EO 与 210 个 PO、约 120 个 EO 与 240 个 PO、约 90 个 EO 与 270 个 PO、约 300 个 EO 与 30 个氧化丁烯 (BuO) 单元、约 270 个 EO 与 60 个 BO、约 240 个 EO 与 90 个 BO、约 210 个 EO 与 120 个 BO、约 180 个 EO 与 150 个 BO 或约 120 个 EO 与 180 个 BO。

[0026] 优选所述抑制剂选自式 I 化合物：

[0027]



(I)

[0028] 其中

[0029] -基团 R^1 各自独立地选自氧化乙烯与至少一种其他 C_3-C_4 氧化烯的共聚物，所述共聚物为无规共聚物，

[0030] -基团 R^2 各自独立地选自 R^1 或烷基，优选 C_1-C_6 烷基，最优选甲基或乙基，

[0031] -X 和 Y 独立地为间隔基，且对于每一重复单元 X 独立地选自 C_1-C_6 亚烷基和 $Z-(O-Z)_m$，其中基团 Z 各自独立地选自 C_2-C_6 亚烷基，

[0032] -n 为等于或大于 0 的整数，

[0033] -m 为等于或大于 1 的整数。

[0034] 优选间隔基 X 和 Y 彼此独立，且对于每一重复单元 X 独立地选自 C_1-C_4 亚烷基。最优选 X 和 Y 彼此独立，且对于每一重复单元 X 独立地选自亚甲基 ($-CH_2-$) 或亚乙基 ($-C_2H_4-$)。

[0035] 优选 Z 选自 C_2-C_4 亚烷基，最优选选自亚乙基或亚丙基。

[0036] 优选 n 为 1-10，更优选为 1-5，最优选为 1-3 的整数。优选 m 为 1-10，更优选为 1-5，最优选为 1-3 的整数。

[0037] 在优选实施方案中，所述胺化合物选自乙二胺、二亚乙基三胺、3-(2- 氨基乙基）氨基丙胺、3,3′ - 亚氨基二（丙胺）、N, N- 双 (3- 氨基丙基）甲胺、双 (3- 二甲基氨基丙基）胺、三亚乙基四胺和 N, N′ - 双 (3- 氨基丙基）乙二胺或其混合物。尤其优选为二亚乙基三胺。

[0038] 所述 C_3-C_4 氧化烯可为氧化丙烯 (PO)、氧化丁烯 (BuO) 或其任何异构体。

[0039] 在另一优选实施方案中，所述 C_3-C_4 氧化烯选自氧化丙烯 (PO)。在这种情况下，EO/

PO 共聚物侧链由活性氨官能团引发而生成。

[0040] 氧化乙烯与其他 C_3-C_4 氧化烯的共聚物中的氧化乙烯含量通常可为约 5- 约 95 重量%，优选约 30- 约 70 重量%，尤其优选约 35- 约 65 重量%。

[0041] 优选所述组合物进一步包含至少一种促进剂和 / 或至少一种流平剂。

[0042] 本发明的另一实施方案为包含上述组合物的金属电镀浴在将金属沉积至包含孔尺寸为 30 纳米或更小的结构的衬底上的用途。

[0043] 本发明的另一实施方案为一种将金属层沉积于衬底上的方法，包括 ：

[0044] a) 使包含本发明组合物的金属电镀浴与衬底接触，和

[0045] b) 对衬底施加电流密度达足以在衬底上沉积金属层的时间。

[0046] 优选所述衬底包含亚微米尺寸的结构并进行沉积以填充所述亚微米尺寸的结构。最优选所述亚微米尺寸的结构具有 1-30 纳米的（有效）孔尺寸和 / 或 4 或更大的纵横比。更优选所述结构具有 25 纳米或更小的孔尺寸，最优选为 20 纳米或更小。

[0047] 本发明的孔尺寸是指电镀之前，即铜晶种沉积之后，结构的最小直径或自由距离。在本发明中，术语“孔”和“开孔”以相同含义使用。凸形是指孔尺寸比电镀前结构的最大直径或自由距离小至少 25%，优选 30%，最优选 50%的结构。

[0048] 本发明电镀浴尤其适用于具有为 4 或更高，尤其是 6 或更高的高纵横比的结构。

[0049] 本发明可使用宽范围的金属电镀浴。金属电镀浴通常含有金属离子源、电解质和聚合物抑制剂。

[0050] 所述金属离子源可为任何能在电镀浴中释放出足够量的待沉积金属离子，即至少部分溶于所述电镀浴中的化合物。优选所述金属离子源可溶于电镀浴中。合适的金属离子源为金属盐且包括但不限于金属硫酸盐、金属卤化物、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属氟硼酸盐、金属烷基磺酸盐、金属芳基磺酸盐、金属氨基磺酸盐、金属葡萄糖酸盐等。优选所述金属为铜。进一步优选所述金属离子源为硫酸铜、氯化铜、乙酸铜、柠檬酸铜、硝酸铜、氟硼酸铜、甲磺酸铜、苯磺酸铜和对甲苯磺酸铜。尤其优选硫酸铜五水合物和甲磺酸铜。这些金属盐通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0051] 除用于金属电镀外，所述组合物也可用于含金属层的无电沉积。所述组合物尤其可用于沉积含有 Ni、Co、Mo、W 和 / 或 Re 的阻挡层。在这种情况下，除金属离子之外，所述无电沉积用组合物中也可存在 III 族和 V 族的其他元素，尤其是 B 和 P，并因此与所述金属共沉积。

[0052] 所述金属离子源可以以为在衬底上电镀提供足够金属离子的任何量用于本发明中。合适的金属离子源包括但不限于锡盐、铜盐等。当所述金属为铜时，铜盐通常以约 1- 约 300g/L 电镀溶液的量存在。应理解的是根据本发明也可电镀金属盐的混合物。因此，根据本发明可有利地电镀合金，如具有至多约 2 重量%锡的铜 - 锡合金。这类混合物中的各金属盐的量取决于待电镀的具体合金且是本领域技术人员所公知的。

[0053] 通常除所述金属离子源和至少一种本发明抑制剂之外，本发明金属电镀组合物优选包含电解质（即酸性或碱性电解质）、一种或多种金属离子源、任选的卤素离子和任选的其他添加剂如促进剂和 / 或流平剂。这类浴通常为水性的。水可以以宽范围的量存在。可使用任何类型的水，如蒸馏水、去离子水或自来水。

[0054] 本发明电镀浴可通过以任何顺序组合各组分而制备。优选首先将无机组分如金属

盐、水、电解质和任选的卤素离子源加入浴容器中，然后添加有机组分如流平剂、促进剂、抑制剂、表面活性剂等。

[0055] 本发明电镀浴通常可在 10-65℃或更高的任何温度下使用。优选电镀浴的温度为 10-35℃，更优选为 15-30℃。

[0056] 合适的电解质包括但不限于如硫酸，乙酸，氟硼酸，烷基磺酸如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸和三氟甲磺酸，芳基磺酸如苯磺酸和甲苯磺酸，氨基磺酸，盐酸，磷酸，氢氧化四烷基铵（优选氢氧化四甲铵），氢氧化钠，氢氧化钾等。酸通常以约 1- 约 300g/l 的量存在，碱性电解质通常以约 0.1- 约 20g/l 的量存在或以分别获得 8-13 的 pH 值，更通常地获得 9-12 的 pH 值的量存在。

[0057] 这些电解质可任选含有卤素离子源，如呈氯化铜或盐酸形式的氯离子。在本发明中可使用宽范围的卤素离子浓度如约 0- 约 500ppm。卤素离子浓度通常基于所述电镀浴为约 10- 约 100ppm。优选电解质为硫酸或甲磺酸，且优选为硫酸或甲磺酸与氯离子源的混合物。可用于本发明中的酸和卤素离子源通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0058] 在本发明电镀浴中可有利地使用任何促进剂。可用于本发明的促进剂包括但不限于包含一个或多个硫原子的化合物及磺酸 / 膦酸或其盐。

[0059] 通常优选的促进剂具有通式结构 $MO_3X-R^{21}-(S)_n-R^{22}$，其中：

[0060] -M 为氢或碱金属（优选 Na 或 K），

[0061] -X 为 P 或 S，

[0062] -n 为 1-6，

[0063] $-R^{21}$ 选自 C_1-C_8 烷基或杂烷基、芳基或杂芳基。杂烷基具有一个或多个杂原子 (N、S、O) 和 1-12 个碳。碳环芳基通常为芳基如苯基、萘基。杂芳基也是合适的芳基且含有一个或多个 N、O 或 S 原子和 1-3 独立或稠合的环。

[0064] $-R^{22}$ 选自 H 或 $(-S-R^{21\prime}\ XO_3M)$，其中 $R^{21\prime}$ 与 R^{21} 相同或不同。

[0065] 更具体地，有用的促进剂包括下式的那些：

[0066] $MO_3S-R^{21}-SH$

[0067] $MO_3S-R^{21}-S-S-R^{21\prime}\ -SO_3M$

[0068] $MO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3M$

[0069] 其中 R^{21} 如上所定义且 Ar 为芳基。

[0070] 尤其优选促进剂为：

[0071] -SPS：双（3- 磺基丙基）二硫化物二钠盐

[0072] -MPS：3- 巯基 -1- 丙磺酸，钠盐

[0073] 可单独或以混合物形式使用的促进剂的其他实例包括但不限于：MES(2- 巯基乙磺酸，钠盐）；DPS(N,N- 二甲基二硫代氨基甲酸 (3- 磺基丙酯），钠盐）；UPS(3-[（氨基 - 亚氨基甲基）硫代]-1- 丙磺酸）；ZPS(3-(2- 苯并噻唑基硫基)-1- 丙磺酸，钠盐）；3- 巯基丙磺酸 -(3- 磺基丙基）酯；甲基 -（ω- 磺基丙基）二硫化物，二钠盐；甲基 -（ω- 磺基丙基）三硫化物，二钠盐。

[0074] 这类促进剂通常以基于所述电镀浴总重量为约 0.1- 约 3000ppm 的量使用。可用于本发明的促进剂的尤其合适的量为 1-500ppm，更特别地为 2-100ppm。

[0075] 在本发明中可有利地使用任何其他抑制剂。可用于本发明的抑制剂包括但不限于

聚合物质，尤其是具有杂原子取代，更特别地为氧取代的那些。优选所述抑制剂为聚氧化烯。合适的抑制剂包括聚乙二醇共聚物，尤其是聚乙二醇聚丙二醇共聚物。合适抑制剂的氧化乙烯和氧化丙烯可嵌段、交替、梯度或无规排列。聚亚烷基二醇可包含其他氧化烯结构单元如氧化丁烯。优选合适抑制剂的平均分子量超过约 2000g/mol。合适聚亚烷基二醇的引发分子可为烷基醇如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇等；芳基醇如苯酚和双酚；烷芳基醇如苄醇；多元醇引发剂如乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇；碳水化合物如蔗糖等；胺和低聚胺如烷基胺，芳基胺如苯胺，三乙醇胺、乙二胺等；酰胺；内酰胺；杂环胺类如咪唑及羧酸。聚亚烷基二醇抑制剂可任选用离子基团如硫酸根、磺酸根、铵等官能化。

[0076] 当使用抑制剂时，其通常以基于所述浴总重量为约 1- 约 10,000ppm，优选约 5- 约 10,000ppm 的量存在。

[0077] 在本发明金属电镀浴中可有利地使用流平剂。术语“流平剂”和“流平试剂”在本发明中以相同含义使用。

[0078] 合适的流平剂包括但不限于一种或多种聚乙烯亚胺及其衍生物，季铵化的聚乙烯亚胺；聚甘氨酸；聚（烯丙基胺）；聚苯胺；聚脲；聚丙烯酰胺；聚（三聚氰胺 - 共聚 - 甲醛）；胺与表氯醇的反应产物；胺、表氯醇和聚氧化烯的反应产物；胺与聚环氧化物的反应产物；聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯烷酮或其共聚物；苯胺黑；五甲基对蔷薇苯胺氢卤化物；六甲基对蔷薇苯胺氢卤化物；三链烷醇胺及其衍生物或含有式 N-R-S 官能团的化合物，其中 R 为取代的烷基、未取代的烷基、取代的芳基或未取代的芳基。所述烷基通常为 C_1-C_6 烷基，优选 C_1-C_4 烷基。所述芳基通常包括 C_6-C_{20} 芳基，优选 C_6-C_{10} 芳基。这些芳基可另外包含杂原子如硫、氮和氧。优选所述芳基为苯基或萘基。含有式 N-R-S 官能团的化合物是公知的，通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0079] 在含有 N-R-S 官能团的这类化合物中，硫（“S”）和 / 或氮（“N”）可通过单键或双键连接至所述化合物上。当硫通过单键连接至所述化合物时，硫具有另一取代基，例如但不限于氢、C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_6-C_{20} 芳基、C_1-C_{12} 烷硫基、C_2-C_{12} 链烯硫基、C_6-C_{20} 芳硫基等。同样地，氮具有一个或多个取代基，例如但不限于氢、C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_7-C_{10} 芳基等。N-R-S 官能团可为非环状的或环状的。含有环状 N-R-S 官能团的化合物包括在环体系内具有氮或硫或具有氮和硫二者的那些。

[0080] “取代的烷基”意指烷基上的一个或多个氢被另一取代基代替，所述取代基例如但不限于氰基、羟基、卤素、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷硫基、硫醇基、硝基等。“取代的芳基”意指芳基环上的一个或多个氢被一个或多个取代基代替，所述取代基例如但不限于氰基、羟基、卤素、C_1-C_6 烷氧基、C_1-C_6 烷基、C_2-C_6 链烯基、C_1-C_6 烷硫基、硫醇基、硝基等。“芳基”包括碳环和杂环芳族体系，例如但不限于苯基、萘基等。

[0081] 聚链烷醇胺、烷氧基化的聚链烷醇胺、官能化的聚链烷醇胺和官能化的烷氧基化聚链烷醇胺为铜镀电镀浴中尤其优选的流平剂。这些聚链烷醇胺描述于欧洲专利申请 08172330.6 中，将其以引用方式并入本发明。

[0082] 聚链烷醇胺可通过缩合至少一种通式 $N(R^{11}\text{-}OH)_3$(Ia) 的三链烷醇胺和 / 或至少一种通式 $R^{12}\text{-}N(R^{11}\text{-}OH)_2$(Ib) 的二链烷醇胺从而得到聚链烷醇胺 (II) 而获得（步骤 A），

[0083] 其中

[0084] ●基团 R^{11} 各自独立地选自具有 2-6 个碳原子的二价直链和支化脂族烃基，且

[0085] ●基团 R^{12} 各自独立地选自氢和具有 1-30 个碳原子的脂族、脂环族和芳族烃基，所有基团均可为直链或支化的。

[0086] 所述链烷醇胺可原样使用或可任选烷氧基化、官能化或烷氧基化且官能化以获得烷氧基化的聚链烷醇胺 (III)，官能化的聚链烷醇胺 (IV) 或官能化的烷氧基化聚链烷醇胺 (V)。

[0087] 烷氧基化的聚链烷醇胺 (III) 可通过用 C_2-C_{12} 氧化烯、氧化苯乙烯、缩水甘油或缩水甘油醚使聚链烷醇胺 (II) 烷氧基化而获得，条件是平均烷氧基化度为 0.1-200，基于每 OH 基和若存在的话仲氨基 (步骤 B)。

[0088] 官能化的聚链烷醇胺 (IV) 可通过用能与羟基和 / 或氨基反应的合适官能化试剂使聚链烷醇胺 (II) 官能化而获得 (步骤 C)。

[0089] 官能化的烷氧基化聚链烷醇胺 (V) 可通过用能与羟基和 / 或氨基反应的合适官能化试剂使烷氧基化的聚链烷醇胺 (III) 官能化而获得 (步骤 D)。

[0090] 步骤 (A) 中所用的三链烷醇胺 (Ia) 和 / 或二链烷醇胺 (Ib) 具有通式 $N(R^{11}\text{-}OH)_3$ (Ia) 和 $R^{12}\text{-}N(R^{11}\text{-}OH)_2$ (Ib)。

[0091] 基团 R^{11} 在每种情况下独立地为具有 2-6 个碳原子，优选 2 或 3 个碳原子的二价直链或支化脂族烃基。这类基团的实例包括乙烷 -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) 和己烷 -1,6- 二基。所述基团优选为乙烷 -1,2- 二基、丙烷 -1,3- 二基或丙烷 -1,2- 二基。

[0092] 基团 R^{12} 为氢和 / 或具有 1-30 个碳原子，优选 1-20 个碳原子，更优选 1-10 个碳原子的直链或支化脂族、脂环族和 / 或芳族烃基。芳族基团当然也可具有脂族取代基。R^{12} 优选为氢或具有 1-4 个碳原子的脂族烃基。

[0093] 优选的三链烷醇胺 (Ia) 实例包括三乙醇胺、三异丙醇胺和三丁烷 -2- 醇胺，尤其优选三乙醇胺。

[0094] 优选的二链烷醇胺 (Ib) 实例包括二乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N, N- 双 (2- 羟基丙基)-N- 甲胺、N,N- 双 (2- 羟基丁基)-N- 甲胺、N- 异丙基二乙醇胺、N- 正丁基二乙醇胺、N- 仲丁基二乙醇胺、N- 环己基二乙醇胺、N- 苄基二乙醇胺、N-4- 甲苯基二乙醇胺或 N,N- 双 (2- 羟基乙基) 苯胺。尤其优选为二乙醇胺。

[0095] 除了三链烷醇胺 (Ia) 和 / 或二链烷醇胺 (Ib) 以外，还可任选使用具有两个用于缩聚反应的羟基和 / 或氨基的其他组分 (Ic)。

[0096] 组分 (Ia) 和 / 或 (Ib) 以及任选 (Ic) 的缩聚可通过原则上为本领域技术人员所已知的方法进行，同时加热各组分，且消去水。合适方法例如公开于 EP441198A2 中。应理解的是在每种情况下，也可使用不同组分 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的混合物。

[0097] 缩合通常在 120-280℃，优选 150-260℃，更优选 180-240℃的温度下进行。优选将形成的水蒸出。反应时间通常为 1-16 小时，优选 2-8 小时。缩合度可通过反应温度和时间以简单方式加以控制。

[0098] 缩聚优选在酸，优选亚磷酸 (H_3PO_3) 和 / 或次磷酸 (H_3PO_2) 的存在下进行。优选其量

基于待缩合的各组分为0.05-2重量%，优选0.1-1重量%。除了所述酸之外，也可使用其他催化剂，例如卤化锌或硫酸铝，如果合适的话呈与乙酸的混合物形式，例如如US 4,505,839所述。

[0099] 所得聚链烷醇胺(II)的粘度通常为1000-50000mPa·S，优选为2000-20000mPa·S，更优选为3000-13000mPa·S(每次均在20℃下于未经稀释的产物上测量)。

[0100] 所得聚链烷醇胺(II)的平均摩尔质量M_n(数均)通常为250-50000g/mol，优选为500-40000g/mol，更优选为1000-20000g/mol，最优选为1000-7500g/mol。

[0101] 所得聚链烷醇胺(II)的平均摩尔质量M_w(重均)通常为250-50000g/mol，优选为500-30000g/mol，更优选为1000-20000g/mol。

[0102] 所得聚链烷醇胺(II)优选具有1-10，尤其是1-5的多分散性(M_w/M_n)。

[0103] 聚链烷醇胺(II)可任选在第二步骤(B)中烷氧基化。在该步骤中，OH基团和存在的任意仲氨基与氧化烯反应以形成端聚醚基团。

[0104] 聚链烷醇胺(II)可任选在另一反应步骤(C)中官能化。额外的官能化可用于改善聚链烷醇胺(II)的性能。为此，使存在于聚链烷醇胺(II)中的羟基和/或氨基借助能与羟基和/或氨基反应的合适试剂而转化。这形成官能化的聚链烷醇胺(IV)。

[0105] 烷氧基化的聚链烷醇胺(III)可任选在另一反应步骤(D)中官能化。额外的官能化可用于改善烷氧基化的聚链烷醇胺(III)的性能。为此，使存在于烷氧基化的聚链烷醇胺(III)中的羟基和/或氨基借助能与羟基和/或氨基反应的合适试剂而转化。这形成官能化的烷氧基化聚链烷醇胺(V)。

[0106] 电镀浴中的流平剂总量基于所述电镀浴总重量通常为0.5-10000ppm。本发明的流平剂通常以基于所述电镀浴总重量为约0.1-约1000ppm，更通常为1-100ppm的量使用，但是也可使用更多或更少量。

[0107] 本发明电镀浴可包含一种或多种任选的添加剂。这类任选的添加剂包括但不限于促进剂、抑制剂、表面活性剂等。这类抑制剂和促进剂是本领域所公知的。本领域技术人员知晓使用何种抑制剂和/或促进剂及其用量。

[0108] 通常可将许多种添加剂用于浴中以提供Cu电镀的金属所需的表面修饰。通常使用多于一种添加剂，其中每种添加剂发挥所需功能。有利地，所述电镀浴可含有一种或多种促进剂、流平剂、卤素离子源、晶粒细化剂及其混合物。最优选所述电镀浴除本发明的抑制剂之外还含有促进剂和流平剂二者。其他添加剂也可适当地用于本发明电镀浴中。

[0109] 本发明可用于在各种衬底，尤其是具有亚微米及不同尺寸孔的那些衬底上沉积金属层，尤其是铜层。例如本发明尤其适于在具有小直径通孔、沟道或其他孔的集成电路衬底，如半导体器件上沉积铜。在一个实施方案中，半导体器件根据本发明电镀。这类半导体器件包括但不限于用于制造集成电路的晶片。

[0110] 在半导体集成电路衬底上电沉积铜的一般方法参照图1和图2加以描述，但并非将本发明局限于此。

[0111] 图1a显示了种有铜层2a的介电衬底1。参照图1b，将铜层2′通过电沉积沉积至该介电衬底1上。填充衬底1的沟道2c并在整个结构化的衬底顶部上形成过镀铜2b，也称为“覆盖层(overburden)”。在该工艺过程中，在任选退火后，通过化学机械抛光(CMP)除

去铜 2b 覆盖层，如图 1c 所示。

[0112] 通过电沉积用铜填充衬底 1 的沟道 2c 时的关键在于获得无缺陷，尤其是无空隙和接缝的铜层。这可通过在沟道底部引发铜生长，使铜生长至沟道开口部并同时抑制沟道侧壁的铜生长而实现。图 2a 所示的该沟道填充方式，即所谓的超填充或自底而上填充，通过在电镀浴中添加特定添加剂而实现：所述促进剂和抑制剂。必须要小心加以调节的正是这两种添加剂之间敏感的相互作用，以获得无任何缺陷的沟道填充。

[0113] 图 2a 所示的自底而上填充可借助优选聚集并吸附于沟道底部的铜上并由此促进铜生长 2′ ″ 的促进剂，以及借助吸附于沟道侧壁上并抑制铜生长 2″ 的抑制剂而实现。取决于所述抑制剂的化学结构并因此取决于其抑制能力，沟道填充可以以不同形状的铜生长前沿 2″ ″ 进行，如图 2a-2c 所示。具有完全覆盖侧壁且完全抑制侧壁生长 2″ 的完美作用抑制剂如图 2a 所示。在这种情况下，生长前沿 2″ ″ 是平的，仅具有自底而上生长的铜 2′ ″ 。不那么有效的抑制剂导致如图 2b 所示的铜生长前沿 2″ ″ 。少许侧壁铜生长 2″ 与主要的自底而上铜生长 2′ ″ 导致整体呈 U 形的生长前沿 2″ ″ 。弱的抑制剂形成 V 形生长前沿 2″ ″ ，这是由于显著的侧壁铜生长 2″ 所致，如图 2c 所示。当填充沟道时，V 形铜生长前沿 2″ ″ 意味着严重的空隙形成风险。借助种有铜晶种的完美保形沟道，图 2b 中所示的 U 形铜生长前沿 2″ ″ 可提供令人满意的沟道填充。但由于晶种悬挂问题和 / 或凸形结构随着结构尺寸的进一步减小而增多，如图 3 所示，如果抑制剂不能完全避免侧壁铜生长 2″ ，则在靠近开口处的沟道上半部分中存在形成夹断空隙的严重风险。本发明提供了一类新的高效强抑制剂，其能解决晶种悬挂问题并且即使是在非保形铜晶种的情况下也能提供无缺陷的沟道填充。

[0114] 本发明的优点在于提供抑制剂，所述抑制剂导致异常显著的自底而上填充的铜生长同时完美抑制侧壁铜生长，此二者导致平的生长前沿并因此提供无缺陷的沟道填充。本发明的强侧壁铜生长抑制效果可使种有非保形铜晶种的结构和 / 或凸形结构基本上无空隙地填充。此外，本发明提供了在密集结构区域的相邻结构中整体均一的自底而上填充。

[0115] 通常通过使衬底与本发明电镀浴接触而电镀衬底。所述衬底通常用作阴极。所述电镀浴包含阳极，其可为可溶性的或不溶性的。阴极和阳极可任选由膜分隔。通常在阴极施加电势。施加足够的电流密度并电镀达足以在衬底上沉积具有所需厚度的金属层如铜层的时间。合适的电流密度包括但不限于 1-250mA/cm^2。当用于在集成电路制造过程中沉积铜时，电流密度通常为 1-60mA/cm^2。具体的电流密度取决于待电镀的衬底、所选的流平剂等。该电流密度的选择处于本领域技术人员的能力范围之内。所施加的电流可为直流电流 (DC)、脉冲电流 (PC)、脉冲反向电流 (PRC) 或其他合适的电流。

[0116] 当将本发明用于在集成电路制造中所用的衬底如晶片上沉积金属时，在使用过程中通常对电镀浴进行搅拌。本发明可使用任何合适的搅拌方法且这类方法是本领域所公知的。合适的搅拌方法包括但不限于喷射惰性气体或空气、工件搅拌、撞击等。这些方法是本领域技术人员所已知的。当将本发明用于电镀集成电路衬底如晶片时，所述晶片可在如 1-150RPM 下旋转并使镀液与旋转的晶片接触，如通过泵送或喷洒。在替代性的方案中，无需旋转晶片，其中电镀浴的流动就足以提供所需的金属沉积。

[0117] 根据本发明，使金属，尤其是铜，在基本上不在金属沉积物中形成空隙的情况下沉积于孔中。术语“基本上不形成空隙”是指 95％电镀孔是无空隙的。优选 98％电镀孔是无

空隙的，最优选所有电镀孔是无空隙的。

[0118] 尽管已参照半导体的制造对本发明方法进行了一般性的描述，但应当理解的是本发明可用于其中期望基本上无空隙的金属填充小型结构的任何电解方法中。这些方法包括印刷线路板制造。例如，本发明电镀浴可用于电镀印刷线路板上的通孔、焊盘或迹线，以及用于电镀晶片上的凸起。其他合适的方法包括封装和互连结构的制造。因此，合适的衬底包括引线框架 (lead frame)、互连结构、印刷线路板等。

[0119] 用于电镀半导体衬底的电镀设备是公知的。电镀设备包括容纳 Cu 电解质的电镀槽，其由对电解镀液呈惰性的合适材料如塑料或其他材料制成。所述电镀槽可为圆筒状的，尤其是对晶片电镀而言。阴极水平置于槽的上部，且可为任何类型的衬底如具有开孔（如沟道和通孔）的硅晶片。该晶片衬底通常涂覆有 Cu 或其他金属的晶种层或含金属的层以在其上引发电镀。Cu 晶种层可通过化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 等施涂。对于晶片电镀而言，阳极也优选为环形的且水平置于槽的下部，从而在阳极与阴极之间形成一定的空间。阳极通常为可溶性阳极。

[0120] 这些浴添加剂可与不同设备制造商开发的膜技术组合使用。在该系统中，阳极可由膜与有机浴添加剂隔离。使阳极与有机浴添加剂分隔的目的在于使所述有机浴添加剂的氧化降至最低。

[0121] 阴极衬底与阳极通过线路电连接，且分别连接至整流器（电源供应）。用于直流或脉冲电流的阴极衬底具有净负电荷，使得溶液中的 Cu 离子在阴极衬底上还原，从而在阴极表面上形成电镀的 Cu 金属。在阳极处发生氧化反应。阴极与阳极可水平或垂直置于槽内。

[0122] 根据本发明使金属，尤其是铜在基本上不在金属沉积物中形成空隙的情况下沉积于孔中。术语“基本上不形成空隙”是指 95％电镀孔是无空隙的。优选电镀孔无空隙。

[0123] 尽管已参照半导体的制造对本发明方法进行了一般性的描述，但应当理解的是本发明可用于其中期望基本上无空隙的铜沉积物的任何电解方法中。因此，合适的衬底包括引线框架、互连结构、印刷线路板等。

[0124] 所有百分比、ppm 或比较值均是指相对于相应组合物总重量的重量，除非另有说明。所有引用文献均以引用方式并入本发明。

[0125] 以下实施例进一步说明本发明而非限制本发明的范围。

实施例

[0126] 通过相应的含 N 引发分子的聚烷氧基化而合成 4 种含 N EO-PO 共聚物。抑制剂 1-4 的组成在表 1 中给出。

[0127] 表 1

[0128]

抑制剂	EO 数/引发剂	PO 数/引发剂	排列	填充性能
1	120	120	无规	+
2	180	180	无规	+
3	120	120	无规	+
4 (对比实施例)	120	120	EO-PO 嵌段	-

[0129] 胺值根据 DIN 53176 通过用高氯酸滴定聚合物的乙酸溶液而测定。

[0130] 分子量分布 d 通过尺寸排阻色谱法使用 THF 作为洗脱剂且使用 PSSSDV 柱作为固相而测定。

[0131] 实施例 1 :抑制剂 1 的合成

[0132] 在 70℃下,将二亚乙基三胺 (389g) 与水 (19.5g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,于 90℃下经 8 小时 30 分钟分批加入氧化乙烯 (830g)。为使反应完全,使该混合物后反应 3 小时。然后将温度降至 60℃并将该混合物搅拌整夜。然后用氮气汽提所述反应混合物,并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得胺值为 9.12mmol/g 的高度粘稠的淡黄色中间产物 (1240g)。

[0133] 在 80℃下,将该中间产物 (48.5g) 和氢氧化钾水溶液 (浓度 :50 重量 % KOH ; 1.45g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,在 100℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 2 小时。然后将压力升至 2 巴并在 140℃下经 10 小时 30 分钟分批加入氧化乙烯 (330g) 与氧化丙烯 (479g) 的混合物。为使反应完全,使该混合物在相同温度下后反应 7 小时。然后将温度降至 60℃并将混合物搅拌整夜。然后用氮气汽提反应混合物,并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得胺值为 0.527mmol/g 的呈淡棕色液体的第二中间体 (867g)。

[0134] 在 80℃下,将该第二中间体 (323g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,在 80-120℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 20 分钟。然后将压力升至 2 巴,并在 140℃下经 7 小时分批加入氧化乙烯 (158g) 与氧化丙烯 (207g) 的混合物。为使反应完全,使该混合物在相同温度下后反应 7 小时。然后将温度降至 60℃并在周末期间搅拌该混合物。然后用氮气汽提反应混合物并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得胺值为 0.243mmol/g 的呈淡棕色液体的抑制剂 1(694g)。GPC :d = 1.20。

[0135] 实施例 2 :抑制剂 2 的合成

[0136] 将二亚乙基三胺 (203g) 与水 (10.1g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,于 90℃下经 5 小时分批加入氧化乙烯 (830g)。为使反应完全,使该混合物后反应整夜。然后用氮气汽提反应混合物,并在 100℃于真空下去除挥发性化合物。获得 OH 值为 852mg KOH/g 的高度粘稠的淡黄色中间产物 (631g)。

[0137] 将该中间产物 (20.0g) 稀释于水 (30g) 中,并将该溶液与氢氧化钾水溶液 (浓度 :50 重量 % KOH ;0.60g) 置于 2L 高压釜中。在 120℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 2 小时。在氮中和后,将压力升至 2 巴,并于 140℃下分批加入氧化乙烯 (477g) 与氧化丙烯 (647g) 的混合物。使该混合物后反应整夜,随后用氮气汽提反应混合物。然后添加 Ambosol(33.6g) 和 Hyflow(2.2g),并在 100℃下于< 10 毫巴下,在旋转蒸发器中去除残留挥发性组分 2 小时。过滤后,获得呈黄色液体的抑制剂 2(1120g)。GPC :d = 1.08 ;胺值 :

0.16mmol/g。

[0138] 实施例 3 :抑制剂 3 的合成

[0139] 在 80℃下,将三亚乙基四胺 (509g) 与水 (25.5g) 置于 5L 高压釜中。在氮中和后,将压力升至 2 巴,并在 110℃下经 8 小时 10 分钟分批加入氧化乙烯 (721g)。为使反应完全,使该混合物后反应 6 小时。然后在 80℃下搅拌混合物整夜,随后用氮气汽提。在 80℃下于真空下去除挥发性化合物后,获得胺值为 10.1mmol/g 的高度粘稠的黄色中间产物 (1220g)。

[0140] 将该中间产物 (38.8g) 稀释于水 (30g) 中,并将该溶液与氢氧化钾水溶液 (浓度 : 50 重量 % KOH ;0.60g) 置于 2L 高压釜中。在 120℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 3 小时。在氮中和后,将压力升至 2 巴,然后在 140℃下分批加入氧化乙烯 (432g) 与氧化丙烯 (600g) 的混合物。使该混合物后反应整夜,随后用氮气汽提。在旋转蒸发器中去除残留挥发性组分。获得呈黄色液体的抑制剂 3(1070g)。GPC :d = 1.14 ;胺值 :0.37mmol/g。

[0141] 实施例 4 :抑制剂 4 的合成

[0142] 在 70℃下,将二亚乙基三胺 (382g) 与水 (19.1g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,于 90℃下经 8 小时分批加入氧化乙烯 (814g)。为使反应完全,使该混合物后反应 3 小时。然后将温度降至 60℃,并搅拌混合物整夜。然后用氮气汽提反应混合物,并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得高度粘稠的淡黄色中间产物 (1180g)。

[0143] 在 80℃下,将该中间产物 (79.7g) 与氢氧化钾水溶液 (浓度 :40 重量 % KOH ; 2.99g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,在 100℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 2 小时。然后将压力升至 2 巴,并于 120℃下经 11 小时分批加入氧化乙烯 (1266g)。为使反应完全,使该混合物在相同温度下后反应 3 小时。然后将温度降至 60℃并搅拌该混合物整夜。随后用氮气汽提反应混合物,并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得胺值为 0.584mmol/g 的呈棕色固体的第二中间产物 (1366g)。

[0144] 在 80℃下,将该第二中间产物 (311g) 置于 2L 高压釜中。在氮中和后,在 100℃下于真空 (< 10 毫巴) 下去除溶剂 1 小时。然后将压力升至 2 巴,并于 140℃下经 4 小时 10 分钟分批加入氧化丙烯 (397g)。为使反应完全,使该混合物在相同温度下后反应 3 小时。然后将温度降至 60℃并搅拌该混合物整夜。随后用氮气汽提该反应混合物,并在 80℃下于真空下去除挥发性化合物。获得胺值为 0.258mmol/g 的呈淡棕色液体的抑制剂 4 = PS98(705g)。GPC :d = 1.47。

[0145] 图 3 显示了用于借助下节所述的不同电镀浴电镀的种有铜晶种的晶片衬底的结构尺寸。铜晶种沉积后,沟道开口处的沟道宽度为 15.6-17.9 纳米,沟道半高处的宽度为 34.6-36.8 纳米,且深度为 176.4 纳米。

[0146] 实施例 5 :

[0147] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 2.00ml/l 如实施例 1 所制备的抑制剂 1 的 5.3 重量 % DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0148] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并施加 -5mA/cm^2 的直流电流 3 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。借助 SEM 观察而研究由此电镀的铜层。

[0149] 结果示于图 4 中,其提供了部分填充沟道的 SEM 照片,所述照片显示出自底而上的

填充且沟道侧壁上几乎不存在铜沉积。相邻沟道几乎均等填充且未出现空隙或接缝。由于填充沟道时，小型结构开口仍然明显且并未闭合，因此可清楚看出对沟道侧壁的强抑制效果。在 3 秒电镀期间，靠近开口的沟道侧壁处无显著量的沉积铜，由此避免了形成夹断空隙。

[0150] 实施例 6

[0151] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 7.00ml/l 如实施例 2 所制备的抑制剂 2 的 5.3 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0152] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并施加 -5mA/cm^2 的直流电流 3 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸的晶片衬底上。借助 SEM 观察而研究由此电镀的铜层。

[0153] 图 5 显示了所得电镀铜层的 SEM 照片。沟道部分填充且无空隙或接缝，并且可清楚看到沟道中的平坦铜生长前沿，这表明是自底而上的填充。沟道侧壁上的铜沉积小至可忽略不计，这表明对沟道侧壁处的铜生长具有强抑制效果。所有结构的开口仍然敞开。

[0154] 实施例 7

[0155] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 5.00ml/l 如实施例 3 所制备的抑制剂 3 的 5.0 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0156] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并施加 -5mA/cm^2 的直流电流 3 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。借助 SEM 观察而研究由此电镀的铜层。

[0157] 结果示于图 6a 和 6b 中，其显示了 3 秒后几乎充满的沟道的 SEM 照片（图 6a）以及 6 秒后完全填充的沟道的 SEM 照片（图 6b）。两图均显示相邻沟道几乎均等填充铜且未出现空隙或接缝。将 6 秒电镀结果（图 6b）与 3 秒电镀（图 6a）后的结果加以比较，在相邻沟道之间的电介质上未出现显著的铜沉积，而是在沟道内进行铜生长。

[0158] 对比实施例 8

[0159] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 5.00ml/l 如实施例 4 所制备的抑制剂 4 的 5.0 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0160] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并施加 -5mA/cm^2 的直流电流 3 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。借助 SEM 观察而研究由此电镀的铜层。

[0161] 所得 SEM 照片示于图 7 中，其显示相邻沟道的部分填充的铜并不均等。所述沟道未呈现平行于沟道底部的平且清晰的生长前沿，而是生长前沿分布于整个沟道表面，从而在沟道中整体呈狭缝状。由于显著的侧壁铜生长，若干沟道已于沟道开口处闭合，这导致空隙的形成。与实施例 5-7 相比，在该实施例中铜沉积较慢。

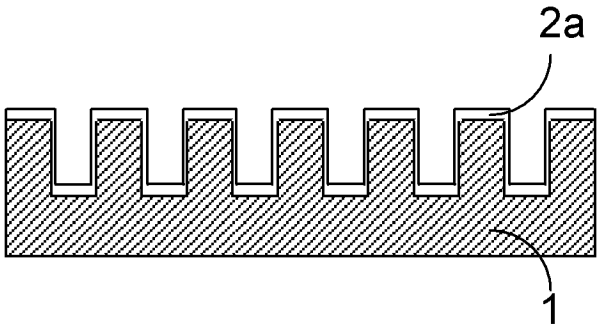


图 1a

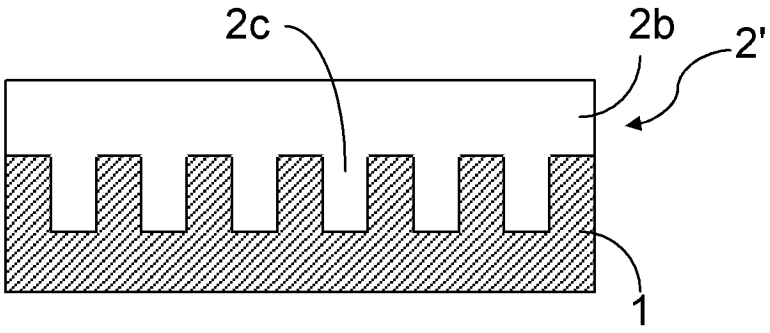


图 1b

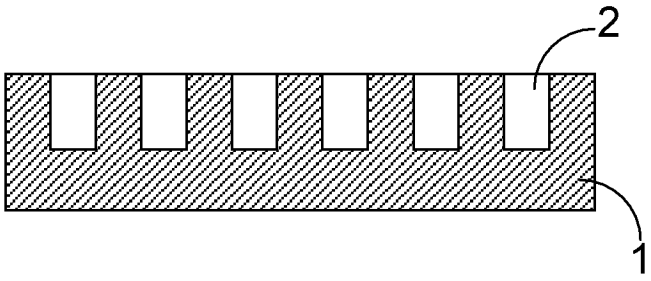


图 1c

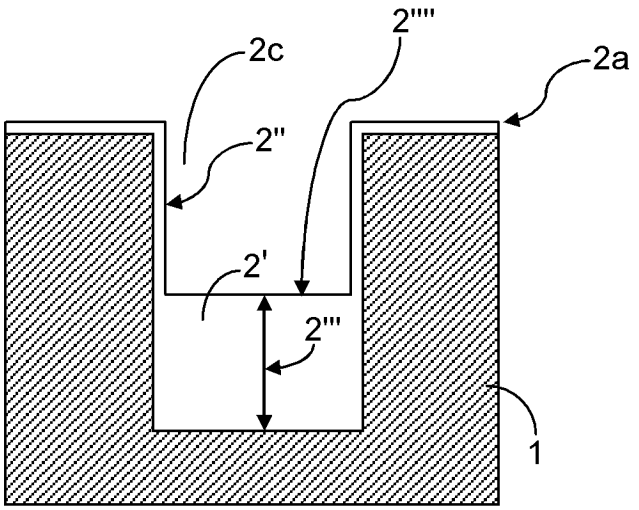


图 2a

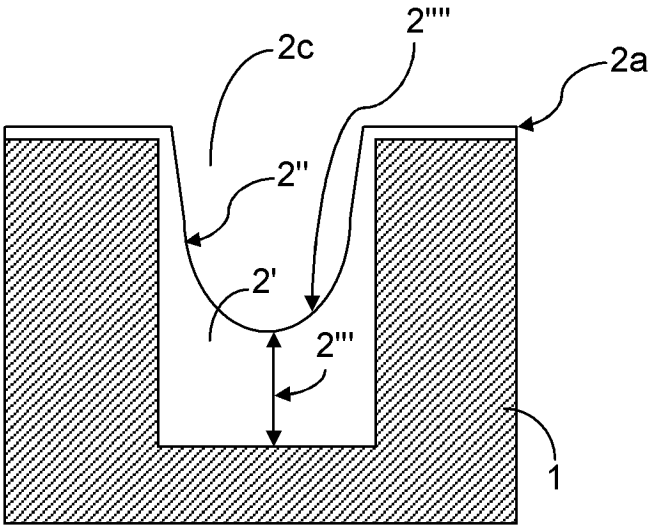


图 2b

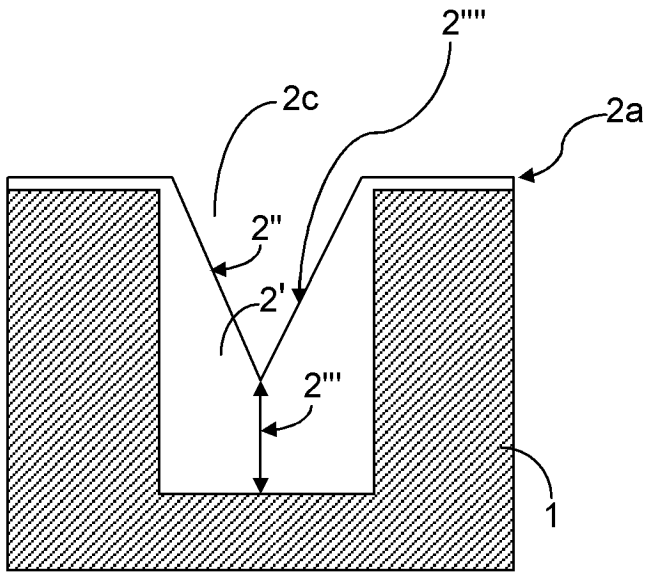


图 2c

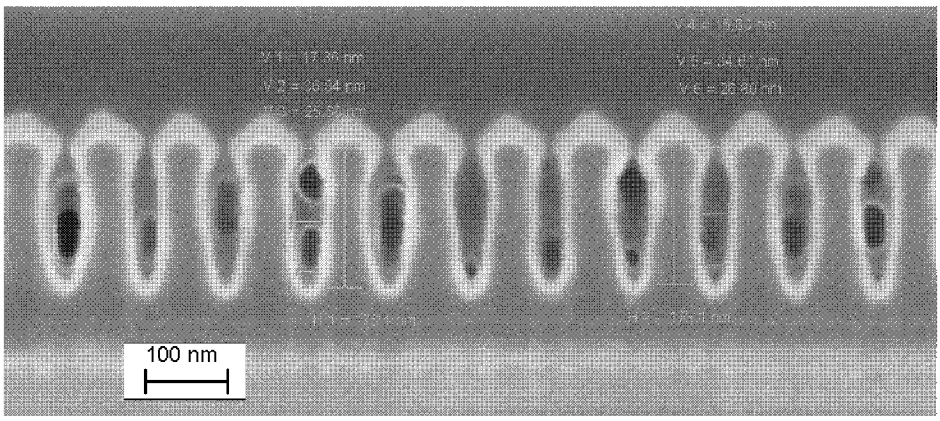


图 3

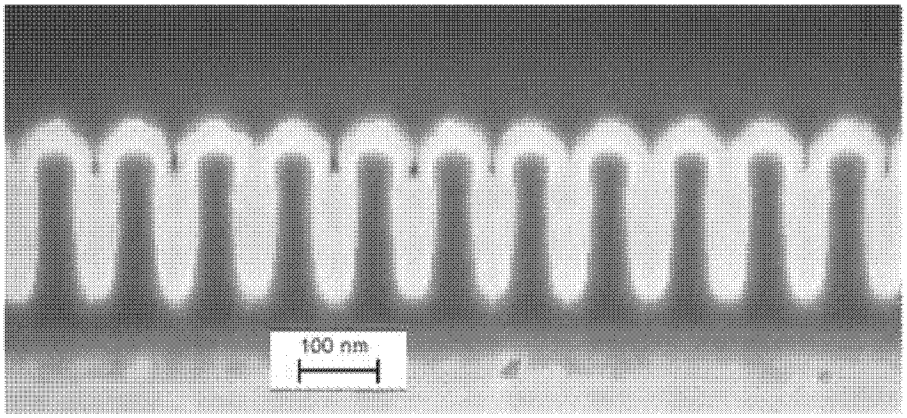


图 4

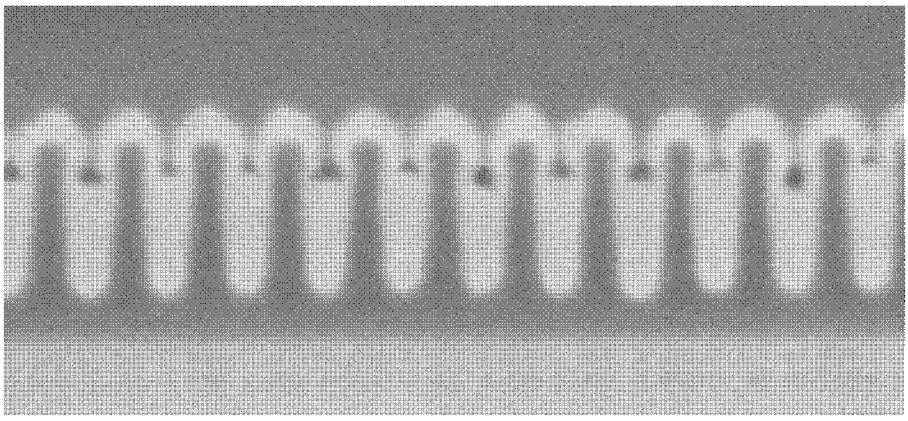


图 5

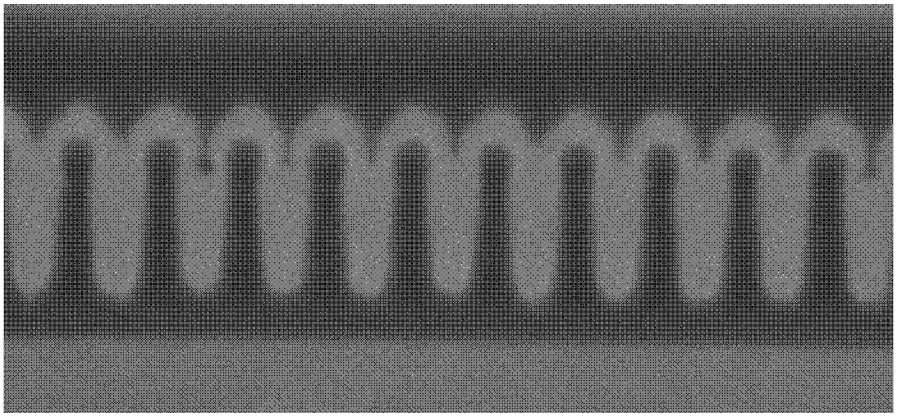


图 6a

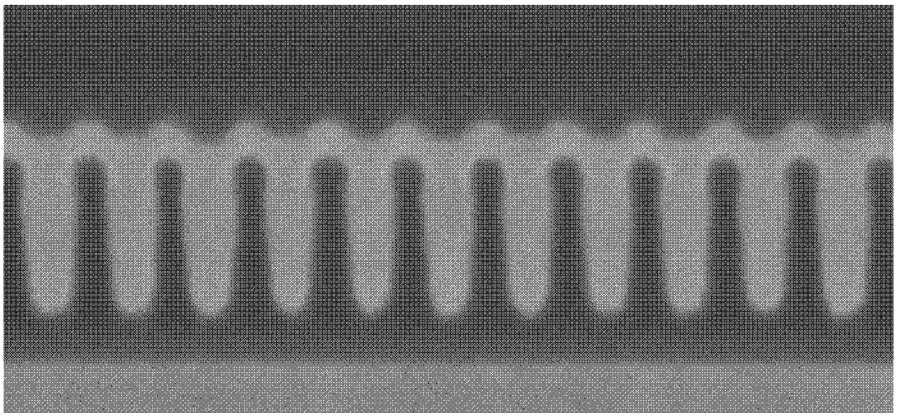


图 6b

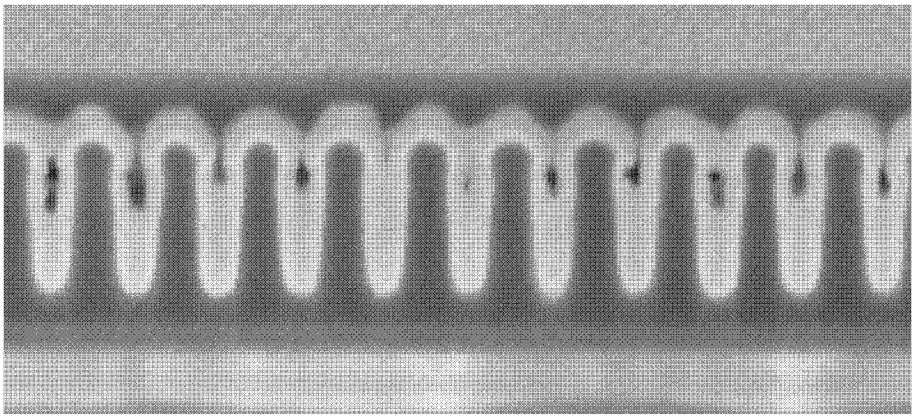


图 7（对比例）