



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I489011 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099110627

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C25D3/38 (2006.01)** **C08G65/333 (2006.01)**
C08G73/02 (2006.01) **C25D7/12 (2006.01)**
B81C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/07 歐洲專利局 09005106.1
2009/10/30 美國 61/256,333

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)
德國

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

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200632147A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 41 頁

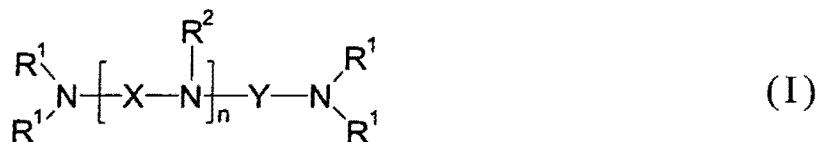
(54)名稱

包含供無空隙次微米結構特徵填充之抑制劑的金屬電鍍用組合物

COMPOSITION FOR METAL PLATING COMPRISING SUPPRESSING AGENT FOR VOID FREE
SUBMICRON FEATURE FILLING

(57)摘要

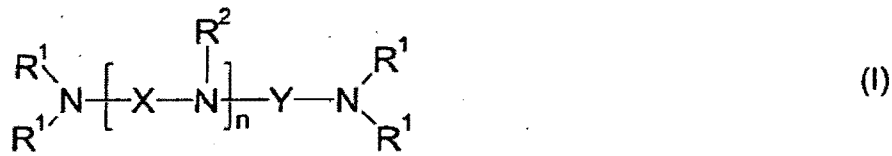
本發明係關於一種用於填充具有 30 奈米或以下孔徑尺寸的次微米尺寸結構特徵之組合物，其包含銅離子源、及至少一選自式 I 化合物之抑制劑



其中

- R^1 基係各獨立選自環氧乙烷與至少另一 C3 至 C4 環氧烷之共聚物，該共聚物為無規共聚物。
- R^2 基係各獨立選自 R^1 或烷基。
- X 與 Y 各自為間隔基團，且 X 就每一重複單元係獨立選自 C1 至 C6 伸烷基及 Z-(O-Z)_m，其中 Z 基各獨立選自 C2 至 C6 伸烷基，
- n 係等於或大於 0 之整數。
- m 係等於或大於 1 之整數。

A composition for filling submicrometer sized features having an aperture size of 30 nanometers or less comprising a source of copper ions, and at least one suppressing agent selected from compounds of formula I



wherein

- the R^1 radicals are each independently selected from a copolymer of ethylene oxide and at least one further C3 to C4 alkylene oxide, said copolymer being a random copolymer.
- the R^2 radicals are each independently selected from R^1 or alkyl.
- X and Y are spacer groups independently, and X for each repeating unit independently, selected from C1 to C6 alkylene and $Z-(O-Z)_m$ wherein the Z radicals are each independently selected from C2 to C6 alkylene,
- n is an integer equal to or greater than 0.
- m is an integer equal to or greater than 1.

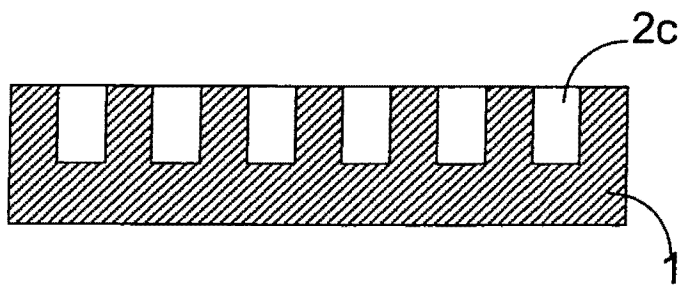
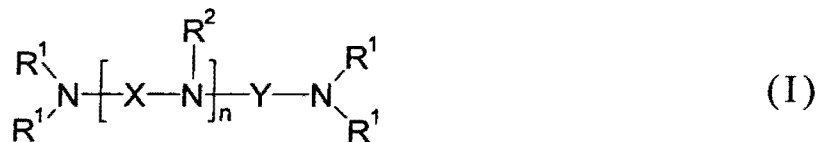


圖 1c

1 . . . 介電基板

2c . . . 溝道



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99110627

(25D) 3/8 (2006.01)

※ 申請日： 99.4.6

※IPC 分類： C86 6/33 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C86 17/2 (2006.01)

包含供無空隙次微米結構特徵填充之抑制劑的金屬電鍍用組合物

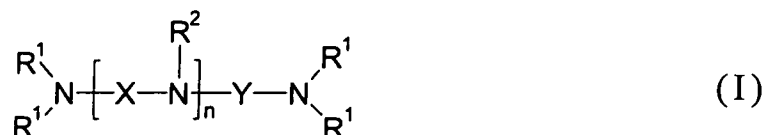
COMPOSITION FOR METAL PLATING COMPRISING
SUPPRESSING AGENT FOR VOID FREE SUBMICRON FEATURE
FILLING

C50 7 (2006.01)

二、中文發明摘要：

B2C 6/0 (2006.01)

本發明係關於一種用於填充具有30奈米或以下孔徑尺寸的次微米尺寸結構特徵之組合物，其包含銅離子源、及至少一選自式I化合物之抑制劑

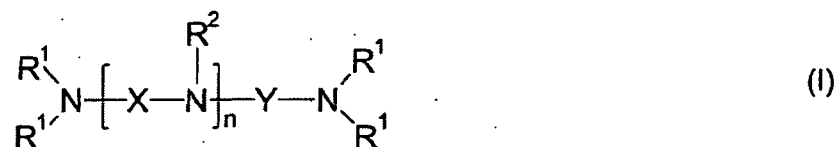


其中

- R¹基係各獨立選自環氧乙烷與至少另一C3至C4環氧烷之共聚物，該共聚物為無規共聚物。
- R²基係各獨立選自R¹或烷基。
- X與Y各自為間隔基團，且X就每一重複單元係獨立選自C1至C6伸烷基及Z-(O-Z)_m，其中Z基各獨立選自C2至C6伸烷基，
- n係等於或大於0之整數。
- m係等於或大於1之整數。

三、英文發明摘要：

A composition for filling submicrometer sized features having an aperture size of 30 nanometers or less comprising a source of copper ions, and at least one suppressing agent selected from compounds of formula I



wherein

- the R¹ radicals are each independently selected from a copolymer of ethylene oxide and at least one further C3 to C4 alkylene oxide, said copolymer being a random copolymer.
- the R² radicals are each independently selected from R¹ or alkyl.
- X and Y are spacer groups independently, and X for each repeating unit independently, selected from C1 to C6 alkylene and Z-(O-Z)_m wherein the Z radicals are each independently selected from C2 to C6 alkylene,
- n is an integer equal to or greater than 0.
- m is an integer equal to or greater than 1.

四、指定代表圖：

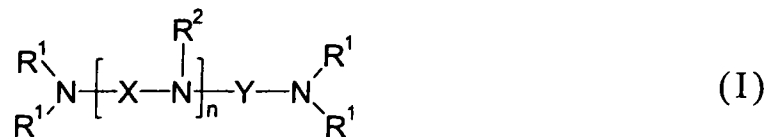
(一)本案指定代表圖為：第 (1c) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 介電基板

2c 溝道

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【先前技術】

藉由銅電鍍填充諸如介層孔及溝道之小型結構特徵(feature)係半導體製造方法之一個必要部份。如眾所周知，以添加劑形式存於電鍍浴中之有機物質對在基板表面上達成均一金屬沈積及避免銅線內諸如空隙及接縫之缺陷極其重要。

其中一類添加劑係所謂之抑制劑或抑制劑。抑制劑係用於提供小型結構特徵諸如介層孔或溝道大體上自底向上之填充。結構特徵越小，用以避免空隙及接縫之添加劑就越複雜。在文獻中，已描述各種不同抑制化合物。最常使用類別之抑制劑係聚醚化合物，如聚乙二醇或聚環氧烷(如環氧乙烷環氧丙烷共聚物)。

US 2005/0072683 A1揭示抑制電沈積之高分子量界面活性劑，如烷基聚環氧乙烷胺，尤其乙二胺環氧乙烷(EO)環氧丙烷(PO)嵌段共聚物與另外聚乙二醇(PEG)抑制劑組合。

WO 2004/016828 A2揭示藉由如三乙醇胺、乙二胺或二伸乙基三胺之胺化合物之聚烷氧基化製備稱為抗霧劑之添加劑。提及經烷氧基化之三乙醇胺化合物為較佳且係用於實例中。

US 2006/0213780 A1揭示具有至少70% PO含量之EO/PO共聚物之基於胺之共聚物。提及該等共聚物具有嵌段、交替或無規結構。較佳胺係乙二胺。

US 6,444,110 B2揭示一種電鍍溶液，除了大量稱為界面活性劑之添加劑以外，該溶液包含含氮添加劑，如經乙氧基化胺、聚環氧烷胺、烷醇胺、如彼等由 BASF 以 TETRONIC[®]商標提供之胺，所有彼等皆為乙二胺之 EO/PO 嵌段共聚物。於實例中，僅使用聚二醇類型抑制劑。

EP 440 027 A2揭示作為抑制劑之聚環氧烷二胺添加劑。經烷氧基化二胺經鑒證為最佳添加劑。

US 4,347,108 A揭示作為抑制劑之彼等由 BASF 以 TETRONIC[®]商標提供者，所有彼等皆為乙二胺之 EO/PO 嵌段共聚物。

WO 2006/053242 A1揭示基於胺之聚環氧烷抑制劑。胺可係甲胺、乙胺、丙胺、乙二胺、二伸乙基三胺、二胺丙烷、二甘醇二胺或三甘醇二胺。共聚物可具有嵌段、更替或無規結構。描述由 BASF 以 TETRONIC[®]商標提供之化合物為較佳，所有彼等皆為乙二胺之 EO/PO 嵌段共聚物，且具有高達 5500 g/mol 之分子量。EO 與 PO 之嵌段共聚物用於實例中。

US 2005/0045485 A1揭示基於胺之聚環氧烷共聚物，包括二胺、三胺。

US 2006/0213780 A1揭示基於胺之共聚物，例如基於乙二胺或月桂胺之 EO、PO 或 BuO 共聚物。

迄今，雖然有時於先前技術中恰巧提及基於胺之無規 EO/PO 共聚物或其他聚環氧烷共聚物，但其等從未用於先

前技術中。此外，雖然有時恰巧提及，但具有至少3個胺官能基之基於胺之聚環氧烷聚合物從未用於先前技術中。另外，不認為彼等化合物在本申請案之優先權日期下可於市場中市售可購。

隨著諸如介層孔或溝道之結構特徵的孔徑尺寸進一步分別減至低於100奈米且甚至低於50奈米之尺寸，利用銅填充互連就變得尤其具挑戰性，亦由於銅電沈積之前的銅晶種沈積可能展現不均一性及非保形性且因此進一步降低孔徑尺寸，尤其口孔之頂部。尤其具有懸掛於頂部開孔或凸形口孔之晶種的口孔之填充極具挑戰性，且於結構特徵之側壁及口孔之開孔處尤其需要有效地抑制銅生長。

圖3a與3b顯示不同尺寸之種晶基板。藉由暗灰結構上之淺灰層顯示晶種。圖3a顯示展現晶種對欲填充結構特徵開孔之衝擊性之種晶基板。由於隨著進一步縮小結構特徵尺寸而有增加晶種懸掛之問題，如描繪於圖3a中，故若抑制劑無法完全避免側壁銅生長(圖2a至2c中之2'')，則在接近開口處之溝道上半部會有夾斷空隙形成之嚴重風險。如可見，該等開孔在無晶種層下被縮減至少於寬度之一半，分別導致約18奈米至約16奈米之有效孔徑尺寸。種晶結構特徵具有凸形形狀。圖3b顯示具有相較圖3a較寬孔徑之種晶基板。晶種沈積後，圖3b中之溝道具有在開孔處約40奈米及在溝道一半高度處約50奈米之寬度。溝道側壁之晶種在結構特徵之頂部及在結構特徵之中部具有基本上相同厚度。因此種晶結構特徵基本上具有圓柱形狀。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種具有良好超填充性質之銅電鍍添加劑，特定言之藉由金屬電鍍浴(較佳銅電鍍浴)可提供具有30奈米或以下之奈米及微米級孔徑尺寸結構特徵之大體上無空隙及無接縫填充。本發明之另一目的係提供一種可提供具有凸形形狀之結構特徵大體上無空隙及無接縫填充之銅電鍍添加劑。

令人驚訝的是，現已發現基於具有至少三個胺官能基之胺的以胺為主聚環氧烷抑制劑與無規環氧烷共聚物組合使用顯示非凡超填充性質，尤其若用於填充具有極小孔徑尺寸及/或高縱橫比之結構特徵中。本發明提供一種新穎類別之高效、強抑制劑，其處理晶種懸掛問題且提供即使為非保形銅晶種但大體上亦無缺陷之溝道填充。

因此，本發明提供一種包含金屬離子源及至少一抑制劑之組合物，該抑制劑可藉由令包含至少三個活性胺官能基之胺化合物與環氧乙烷與選自C3與C4環氧烷之至少一化合物之混合物反應而獲得。

本發明之優點在於抑制劑係經提供以導致特別聲稱自底向上填充銅生長同時完美抑制側壁銅生長，兩者均導致扁平生長前沿，並如此提供大體上無缺陷溝道或介層孔填充。本發明之強側壁銅生長抑制可使非保形銅種晶結構特徵大體上無空隙填充。此外，本發明提供密集結構特徵區域之相鄰結構特徵中之整體均一地自底向上填充。

此外，根據本發明之抑制劑對具有凸形形狀之結構特徵

提供大體上無空隙及無接縫填充。

根據本發明之抑制劑尤其用於填充小型結構特徵，尤其彼等具有30奈米或以下之孔徑尺寸者。

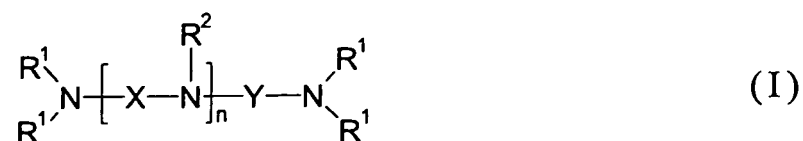
抑制劑可藉由令含有至少三種活性胺官能基之胺化合物與環氧乙烷及選自C3與C4環氧烷之至少一化合物之混合物反應而獲得。以此方式，環氧乙烷與至少一另外C3與C4環氧烷之無規共聚物係以胺化合物之活性胺官能基為開始而生成。下文中，環氧乙烷亦稱為EO。

含有至少三個活性胺官能基之胺化合物亦稱為「胺起始劑」。

根據本發明，活性胺官能基係彼等可藉由與環氧烷反應而引發聚烷氧鏈者，亦即視其於分子中之位置而定之一級胺官能基-NH₂或二級胺官能基-NH-。三級或四級胺或銨基各自可存於胺化合物中，但由於其等不可引發環氧烷鏈，故其等係非活性胺官能基。通常，末端胺官能基係一級胺而非末端胺官能基係二級胺。

較佳地，胺起始劑中存有鍵結於氮之至少五個氫原子。此導致至少五個環氧烷共聚物鏈存於抑制劑中。

較佳地，抑制劑係選自式I化合物



其中

- R¹基係各獨立選自環氧乙烷與至少一另外C3至C4環氧

化物之共聚物，該共聚物為無規共聚物。

- R^2 基係各獨立選自 R^1 或烷基，較佳 C1 至 C6 烷基，最佳甲基或乙基。
- X 與 Y 各自為間隔基團，且 X 就每一重複單元各獨立選自 C1 至 C6 伸烷基及 $Z-(O-Z)_m$ ，其中 Z 基各獨立選自 C2 至 C6 伸烷基，
- n 係等於或大於 0 之整數。
- m 係等於或大於 1 之整數。

較佳間隔基團 X 與 Y 係獨立的，且 X 就每一重複單元各獨立選自 C1 至 C4 伸烷基。最佳 X 與 Y 係獨立的，且 X 就每一重複單元各獨立選自亞甲基 ($-\text{CH}_2-$) 或伸乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-$)。

較佳 Z 係選自 C2 至 C4 伸烷基，最佳伸乙基或伸丙基。

較佳 n 係自 0 至 10，更佳自 1 至 5，最佳自 1 至 3 之整數。較佳 m 係自 1 至 10，更佳自 1 至 5，最佳自 1 至 3 之整數。

於一較佳實施例中，胺化合物係選自甲胺、乙胺、丙胺、異丙胺、正丁胺、第三丁胺、己胺、二甲胺、二乙胺、環戊胺、環己胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、新戊二胺、異佛爾酮二胺、4,9-二氧雜十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧雜十三烷-1,13-二胺、三甘醇二胺、二伸乙基三胺、(3-(2-胺基乙基)胺基丙胺、3,3'-亞胺基二(丙胺)、N,N-雙(3-胺基丙基)甲胺、雙(3-二甲基胺基丙基)胺、三伸乙基四胺及 N,N'-雙(3-胺基丙基)乙二胺或其混合物。尤佳係二伸乙基三胺。

C3至C4環氧烷可係環氧丙烷(PO)、環氧丁烷(BuO)或其任何異構體。

於另一較佳實施例中，C3至C4環氧烷係選自環氧丙烷(PO)。在此情況下，EO/PO共聚物側鏈係以活性胺官能基為起始而生成。

環氧乙烷與另外C3至C4環氧烷之共聚物中之環氧乙烷之含量可通常為約5重量%至約95重量%，較佳約30重量%至約70重量%，尤佳介於約35重量%至約65重量%之間。

抑制劑之分子量 M_w 可係介於約500 g/mol至約30 000 g/mol之間。較佳地，分子量 M_w 應係約6000 g/mol或以上，較佳為約6000 g/mol至約18000 g/mol，更佳約7000 g/mol至約19000 g/mol，且最佳約9000 g/mol至約18000 g/mol。抑制劑中之環氧烷單元之較佳總量係約120至約360，較佳約140至約340，最佳約180至約300。

抑制劑中之環氧烷單元之一般總量可係約110環氧乙烷單元(EO)與10環氧丙烷單元(PO)，約100 EO與20 PO、約90 EO與30 PO、約80 EO與40 PO、約70 EO與50 PO、約60 EO與60 PO、約50 EO與70 PO、約40 EO與80 PO、約30 EO與90 PO、約100 EO與10環氧丁烷(BuO)單元、約90 EO與20 BO、約80 EO與30 BO、約70 EO與40 BO、約60 EO與50 BO或約40 EO與60 BO至約330 EO與30 PO單元、約300 EO與60 PO、約270 EO與90 PO、約240 EO與120 PO、約210 EO與150 PO、約180 EO與180 PO、約150 EO與210 PO、約120 EO與240 PO、約90 EO與270 PO、約300

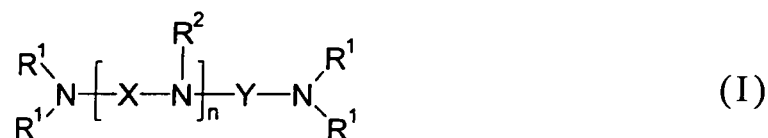
EO與30環氧丁烷(BuO)單元、約270 EO與60 BO、約240 EO與90 BO、約210 EO與120 BO、約180 EO與150 BO、或約120 EO與180 BO。

較佳地，組合物進一步包含至少一加速劑及/或至少一整平劑。

本發明之另一實施例係一種包含如上所述組合物之金屬電鍍浴於將金屬沈積於包含具有30奈米或以下孔徑尺寸結構特徵的基板上之用途。

本發明之另一實施例係一種用於將銅電沈積於包含具有30奈米或以下孔徑尺寸的次微米尺寸結構特徵之基板上之方法，該方法包含：

- a) 使包含銅離子源、一或多種加速劑、及一或多種選自式I化合物之抑制劑的銅電鍍浴與基板接觸



其中

- R¹基係各獨立選自環氧乙烷與至少一另外C3至C4環氧化物之共聚物，該共聚物為無規共聚物。
- R²基係各獨立選自R¹或烷基。
- X與Y各自為間隔基團，且X就每一重複單元各獨立選自C1至C6伸烷基及Z-(O-Z)_m，其中Z基各獨立選自C2至C6伸烷基，
- n係等於或大於0之整數。

- m 係等於或大於1之整數，尤其 $m=1-10$ 。及

b) 將電流密度施加於該基板一段足以利用銅填充次微米尺寸結構特徵之時間。

較佳地，結構特徵之至少部份具有25奈米或以下，最佳20奈米或以下之孔徑尺寸。亦較佳者係結構特徵之至少部份具有4或以上，較佳6或以上，最佳8或以上之縱橫比。

根據本發明之孔徑尺寸意指結構特徵在電鍍前(亦即銅晶種沈積之後)之最小直徑或自由距離。凸形形狀係具有孔徑尺寸較電鍍前之結構特徵最大直徑或自由距離小至少25%，較佳30%，最佳50%之結構特徵。參照圖3a，V1與V4對應於孔徑尺寸，V2與V5對應於種晶結構特徵之最大直徑。

各種金屬電鍍浴可使用於本發明。金屬電鍍浴一般含有金屬離子源、電解質、及聚合抑制劑。

金屬離子源可為電鍍浴中任何能釋放待以充足量沈積的金屬離子之化合物，亦即至少部份溶於電鍍浴中。金屬離子源最好溶於電鍍浴中。適宜金屬離子源係金屬鹽類且包括(但不限於)金屬硫酸鹽、金屬鹵化物、金屬醋酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬氟硼酸鹽、金屬烷基磺酸鹽、金屬芳基磺酸鹽、金屬胺基磺酸鹽、金屬葡萄糖酸鹽及其類似物。金屬最好係銅。金屬離子源亦最好係硫酸銅、氯化銅、醋酸銅、檸檬酸銅、硝酸銅、氟硼酸銅、甲烷磺酸銅、苯磺酸銅及對甲苯磺酸銅。硫酸銅五水合物及甲烷磺酸銅為尤佳。諸等金屬鹽類通常係市售可購且在無進一步純化下可

使用。

除了金屬電鍍以外，組合物可用於含金屬之層的無電沈積。組合物尤其可用於含有Ni、Co、Mo、W及/或Re之障壁層之沈積。在此情況下，除了金屬離子以外，於用於無電沈積之組合物中可存在III族與V族之其他元素，尤其係B與P，且因此與金屬共沈積。

金屬離子源可以為在基板上電鍍提供充足金屬離子之任何量用於本發明中。適宜金屬離子金屬源包括(但不限於)錫鹽、銅鹽及其類似物。當金屬係銅時，銅鹽一般係以約1至約300 g/L電鍍溶液範圍之量存在。應瞭解根據本發明可電鍍金屬鹽混合物。因此，可根據本發明有利地電鍍合金，諸如具有高達約2重量%錫之銅-錫。在該等混合物中之每一種金屬鹽之量係視欲電鍍之特定合金而定且為熟習此項技術者所熟知。

通常而言，除了根據本發明之金屬離子源及至少一種抑制劑以外，本發明金屬電鍍組合物較佳包括電解質(亦即酸性或鹼性電解質)、一或多種金屬離子源、視需要之鹵素離子、及視需要之其他添加劑(如加速劑及/或整平劑)。該等浴一般係水性的。水可以寬廣範圍之量存在。可使用任何類型之水，諸如蒸餾、去離子或自來水。

本發明之電鍍浴可藉由以任何順序組合組份而製備。最好首先將諸如金屬鹽類、水、電解質及視需要之鹵素離子源之無機組份加入浴容器，然後再添加諸如整平劑、加速劑、抑制劑、界面活性劑及其類似物之有機組份。

本發明之電鍍浴一般可於10至65攝氏度或更高之任何溫度下使用。電鍍浴之溫度最好係10至35攝氏度且更佳係15度至30攝氏度。

適宜電解質包括諸如(但不限於)硫酸、醋酸、氟硼酸、烷基磺酸(諸如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸及三氟甲磺酸)、芳基磺酸(諸如苯磺酸與甲苯磺酸)、胺基磺酸、鹽酸、磷酸、氫氧化四烷基銨(較佳氫氧化四甲基銨)、氫氧化鈉、氫氧化鉀及其類似物。酸一般係以約1至約300 g/l範圍之量存在，鹼性電解質一般係以約0.1至約20 g/l之量存在或以分別得到8至13之pH，及更一般得到9至12之pH。

諸等電解質視需要含有鹵素離子源，諸如以氯化銅或鹽酸之形式之氯離子。可用於本發明中之鹵素離子濃度之寬廣範圍諸如為約0至約500 ppm。一般鹵素離子濃度係於基於電鍍浴之約10至約100 ppm範圍內。電解質最好係硫酸或甲磺酸，且較佳係硫酸或甲磺酸與氯離子源之混合物。可用於本發明中之酸及鹵素離子源通常市售可購且可在無進一步純化下使用。

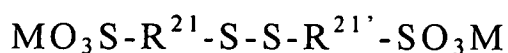
任何加速劑可有利用於根據本發明之電鍍浴中。可用於本發明中之加速劑包括(但不限於)包含一或多個硫原子之化合物及磺酸/膦酸或其等鹽類。

一般較佳加速劑具有通用結構 $\text{MO}_3\text{X-R}^{21}-(\text{S})_n-\text{R}^{22}$ ，其中：

- M係鹼或鹼金屬(較佳Na或K)
- X係P或S

- n係1至6
- R^{21} 係選自C1-C8烷基或雜烷基，芳基或雜芳基。雜烷基具有一或多個雜原子(N、S、O)及1-12個碳。碳環芳基一般係芳基，諸如苯基、萘基。雜芳基亦係適宜芳基且含有一或多個N、O或S原子及1-3分開或稠合環。
- R^{22} 係選自H或 $(-S-R^{21'}XO_3M)$ ，其中 $R^{21'}$ 可與 R^{21} 相同或不同。

更具體言之，可用加速劑包括此等下列式：



其中 R^{21} 係如上所定義且Ar係芳基。

尤佳加速劑係：

- SPS：雙-(3-磺丙基)-二硫化物，二鈉鹽
- MPS：3-巰基-1-丙磺酸，鈉鹽

可單獨或以混合物形式使用的加速劑之其他實例包括(但不限於)：MES(2-巰基乙磺酸，鈉鹽)；DPS(N,N-二甲基二硫代胺基甲酸(3-磺基丙酯)，鈉鹽)；UPS(3-[(胺基-亞胺基甲基)-硫代]-1-丙磺酸)；ZPS(3-(2-苯并噻唑基硫基)-1-丙磺酸，鈉鹽)；3-巰基-丙磺酸-(3-磺丙基)酯；甲基-(ω -磺丙基)-二硫化物，二鈉鹽；甲基-(ω -磺丙基)-三硫化物，二鈉鹽。

諸等加速劑一般係以基於電鍍浴之總重量之約0.1 ppm

至約3000 ppm之量使用。可用於本發明中之加速劑之尤其適宜量係1至500 ppm，且更特定言之2至100 pm。

任何額外抑制劑可有利用於本發明中。可用於本發明中之抑制劑包括(但不限於)聚合物物質，尤其彼等具有雜原子取代及更特定言之氧取代者。抑制劑最好係聚環氧烷。適宜抑制劑包括聚乙二醇共聚物，尤其聚乙二醇聚丙二醇共聚物。適宜抑制劑之環氧乙烷及環氧丙烷之排佈可為嵌段、交替、梯度或無規。聚伸烷二醇可包含其他環氧烷堆建嵌段物，諸如環氧丁烷。較佳地，適宜抑制劑之平均分子量超過約2000 g/mol。適宜聚伸烷二醇之起始分子可係烷醇類，諸如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及其類似物；芳醇類，諸如苯酚及雙酚；烷芳醇類，諸如苯甲醇；多元醇引發劑類，諸如二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇；醣類，諸如蔗糖，及其類似物；胺類及寡胺類，諸如烷基胺類、芳基胺類(諸如苯胺、三乙醇胺、乙二胺及其類似物)；鹽胺類；內鹽胺類；雜環胺類(諸如咪唑)及羧酸。聚伸烷二醇抑制劑視需要可藉由諸如硫酸鹽、磺酸鹽之離子基、銨及其類似物而加以官能化。

使用抑制劑時，其等一般係以基於浴之約1至約10,000 ppm，較佳約5至約10,000 ppm之範圍之量存在。

整平劑可有利用於根據本發明之金屬電鍍浴中。用於本文中之術語「整平劑」及「整平試劑」係同義。

適宜整平劑包括(但不限於)一或多種聚伸乙基亞胺及其衍生物，經第四胺化之聚伸乙基亞胺；聚乙二醇；聚(烯

丙基胺)；聚苯胺；聚脲；聚丙烯醯胺；聚(三聚氰胺-共-甲醛)；胺與表氯醇之反應產物；胺、表氯醇、及聚環氧烷之反應產物；胺與聚環氧烷之反應產物；聚乙烷基吡啶、聚乙烷基咪唑、聚乙烷基吡咯啉酮、或其共聚物；苯胺黑；五甲基對薔薇苯胺氫鹵化物；六甲基對薔薇苯胺氫鹵化物；三烷醇胺類及其等衍生物或含有式N-R-S官能基之化合物，其中R係經取代之烷基、未經取代之烷基、經取代之芳基或未經取代之芳基。烷基一般係(C1-C6)烷基且較佳(C1-C4)烷基。通常而言，芳基包括(C6-C20)芳基，較佳(C6-C10)芳基。諸等芳基可另外包括雜原子，諸如硫、氮及氧。芳基最好係苯基或萘基。含有式N-R-S官能基之化合物通常係已知，且通常市售可購且可在無進一步純化下使用。

於諸等含有N-R-S官能基之化合物中，硫(「S」)及/或氮(「N」)可藉由單或雙鍵附著於諸等化合物。當硫藉由單鍵附著於諸等化合物時，硫可具有另一取代基，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C6-C20)芳基、(C1-C12)烷硫基、(C2-C12)烯硫基、(C6-C20)芳硫基及其類似物。同樣地，氮可具有一或多個取代基，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C7-C10)芳基及其類似物。N-R-S官能基可係非環狀或環狀。含有環狀N-R-S官能基之化合物包括彼等在環系統內具有氮或硫者或既具有氮又具有硫者。

就「經取代之烷基」而言，其意指烷基上之一或多個氮

被另一取代基替換，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵素、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷硫基、硫基、硝基、及其類似物。就「經取代之芳基」而言，其意指芳基環上之一或多個氫被一或多個取代基取代，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵素、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷基、(C2-C6)烯基、(C1-C6)烷硫基、硫基、硝基、及其類似物。「芳基」包括碳環及雜環芳香族系統，諸如(但不限於)苯基、萘基及其類似物。

聚烷醇胺、經烷氧基化之聚烷醇胺、經官能化之聚烷醇胺、及經官能化之烷氧基化聚烷醇胺係銅電鍍浴中之尤佳整平劑。諸等聚烷醇胺係描述於歐洲專利申請案第08172330.6號中，該案係以引用之方式併入。

聚烷醇胺可藉由縮合至少一種通式 $N(R^{11}-OH)_3$ (Ia)之三烷醇胺及/或至少一種通式 $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$ (Ib)之二烷醇胺，得到聚烷醇胺(II)(階段A)，

其中

- R^{11} 基各獨立選自具有2至6個碳原子之二價、直鏈及分支鏈脂族烴基，及
- R^{12} 基各獨立選自氫及具有1至30個碳原子之脂族、環脂族及芳香族烴基，所有基團係直鏈或分支鏈。

烷醇胺可照原樣使用或可經視需要之烷氧基化、官能化或烷氧基化及官能化，得到經烷氧基化之聚烷醇胺(III)，經官能化之聚烷醇胺(IV)或經官能化之烷氧基化聚烷醇胺(V)。

經烷氧基化聚烷醇胺(III)可藉由利用C₂-至C₁₂-環氧烷、苯乙烯氧化物、縮水甘油、或縮水甘油醚使聚烷醇胺(II)烷氧基化獲得，其條件為烷氧基化之平均度係0.1至200/OH基及若存在之第二胺基(階段B)。

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

經官能化之烷氧基化聚烷醇胺(V)可藉由利用可與羥基及/或胺基反應之適宜官能化試劑使經烷氧基化之聚烷醇胺(III)官能化而獲得(階段D)。

用於階段(A)中之三烷醇胺(Ia)及/或二烷醇胺(Ib)具有通式N(R¹¹-OH)₃ (Ia)及R¹²-N(R¹¹-OH)₂ (Ib)。

R¹¹基在每一情況下獨立為具有2至6個碳原子，較佳2或3個碳原子之二價直鏈或分支鏈脂族烴基。諸等基團之實例包含乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基(=1-甲基丙烷-1,3-二基)、丁烷-1,2-二基、丁烷-2,3-二基、2-甲基丁烷-1,3-二基、3-甲基丁烷-1,3-二基(=1,1-二甲基丙烷-1,3-二基)、戊烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-2,5-二基、2-甲基戊烷-2,5-二基(=1,1-二甲基丁烷-1,3-二基)及己烷-1,6-二基。基團較佳係乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基或丙烷-1,2-二基。

R¹²基係氫及/或具有1至30個碳原子，較佳1至20個碳原子且更佳1至10個碳原子之直鏈或分支鏈脂族、環脂族及/

或芳香族基。芳香族基當然亦可具有脂族取代基。 R^{12} 較佳係氫或具有1至4個碳原子之脂族烴基。

較佳三烷醇胺(Ia)之實例包含三乙醇胺、三異丙醇胺及三丁醇-2-胺，尤佳為三乙醇胺。

較佳二烷醇胺(Ib)之實例包含二乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N,N-雙(2-羥基丙基)-N-甲胺、N,N-雙(2-羥基丁基)-N-甲胺、N-異丙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-第二丁基二乙醇胺、N-環己基二乙醇胺、N-苄基二乙醇胺、N-4-甲苄基二乙醇胺或N,N-雙(2-羥基乙基)苯胺。尤佳為二乙醇胺。

除了三烷醇胺(Ia)及/或二烷醇胺(Ib)以外，視需要可使用用於縮聚之具有兩個羥基及/或胺基之另外組份(Ic)。

組份(Ia)及/或(Ib)及視需要之(Ic)之縮聚可藉由原則上為熟習此項技術者所已知之方法而進行，同時加熱諸等組份，消除水。適宜方法(例如)揭示於EP 441 198 A2中。應瞭解在每一情況下，亦可使用不同組份(Ia)、(Ib)或(Ic)之混合物。

縮合一般係在120至280攝氏度，較佳150至260攝氏度且更佳180至240攝氏度之溫度下進行。較佳蒸餾出所形成之水。反應時間一般係1至16 h，較佳2至8 h。縮合度可經由反應溫度及時間以簡單方式而加以控制。

縮聚較佳係在酸，較佳亞磷酸(H_3PO_3)及/或次磷酸(H_3PO_2)之存在下進行。較佳量係基於欲縮合組份之0.05至2重量%，較佳0.1至1重量%。除了酸以外，亦可使用額外

觸媒，例如鹵化鋅或硫酸鋁，若適宜可以與醋酸之混合物之形式，如(例如)US 4,505,839所揭示。

所得聚烷醇胺(II)之黏度一般係在1000至50 000 mPa.s，較佳2000至20 000 mPa.s且更佳3000至13000 mPa.s之範圍內(每一次在20攝氏度下於未經稀釋產物上測量)。

所得聚烷醇胺(II)之平均莫耳質量 M_n (數量平均)一般係在250至50 000 g/莫耳，較佳500至40 000 g/莫耳，更佳1000至20 000 g/莫耳且最佳1000至7500 g/莫耳之範圍內。

所得聚烷醇胺(II)之平均莫耳質量 M_w (重量平均)一般係在250至50 000 g/莫耳，較佳500至30 000 g/莫耳，更佳1000至20 000 g/莫耳之範圍內。

所得聚烷醇胺(II)較佳具有在1至10範圍內，且特定言之在1至5範圍內之聚合度分佈性(M_w/M_n)。

聚烷醇胺(II)可視需要在第二階段(B)中加以烷氧基化。在此階段，存在之OH基與任何第二胺基與環氧烷反應，得到末端聚醚基。

聚烷醇胺(II)可視需要在另外反應階段(C)中加以官能化。額外官能化可用於改質聚烷醇胺(II)之性質。為此，存於聚烷醇胺(II)中之羥基及/或胺基係藉由能與羥基及/或胺基反應之適宜試劑而被轉化。此得到經官能化之聚烷醇胺(IV)。

經烷氧基化之聚烷醇胺(III)可視情況在另外反應階段(D)中加以官能化。額外官能化可用以改質經烷氧基化之聚烷醇胺(III)之性質。為此，存於經烷氧基化之聚烷醇胺

(III)中之羥基及/或胺基係藉由能與羥基及/或胺基反應之適宜試劑而加以官能化。此得到經官能化之烷氧基化聚烷醇胺(V)。

通常而言，電鍍浴中之整平劑之總量係基於電鍍浴總重量之0.5 ppm至10000 ppm。根據本發明之整平劑一般係以基於電鍍浴之總重量之約0.1 ppm至約1000 ppm且更一般為1至100 ppm之量使用，雖然可使用更多或更少量。

根據本發明之電鍍浴可包括一或多種視需要之添加劑。諸等視需要之添加劑包括(但不限於)加速劑、抑制劑、界面活性劑及其類似物。諸等抑制劑及加速劑通常於技術中係已知的。熟習此項技術者應清楚使用何種抑制劑及/或加速劑及以何量。

一般可將大量添加劑用於浴中以提供用於Cu電鍍金屬之所期望之表面修飾。通常使用多於一種添加劑，其中每一種添加劑形成所期望功能。有利地，電鍍浴可含有一或多種加速劑、抑制劑、整平劑、鹵素離子源、晶粒細化劑及其混合物。最佳地，電鍍浴含有除根據本發明之抑制劑以外之加速劑及整平劑兩者。其他添加劑亦可適宜用於本發明之電鍍浴中。

本發明可用於在各種基板，尤其彼等具有次微米及各種尺寸結構特徵者上沈積金屬層，尤其銅層。例如本發明尤其適用於在積體電鍍基板(諸如具有小徑介層孔、溝道或其他孔之半導體裝置)上沈積銅。於一實施例中，半導體裝置係根據本發明而電鍍。諸等半導體裝置包括(但不限

於)用於製造積體電路之晶圓。

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

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

藉由電沈積利用銅填充基板1之溝道2c時之一關鍵態樣係為獲得無缺陷，尤其無空隙及接縫之銅層。此可藉由在溝道底部引發銅生長，使銅生長高達溝道嘴部同時抑制溝道側壁處之銅生長來實現。描繪於圖2a中之此溝道填充方式(所謂之超填充或自底向上填充)係藉由將某些添加劑加入電鍍浴而設法達成：加速劑與抑制劑。此係介於必須經仔細調節以獲得無任何缺陷溝道填充的此等兩種添加劑之間之敏感相互作用。

圖2a所示之自底向上填充可藉由較佳積聚及吸附於溝道底銅上之加速劑並由此加快銅生長2'''，及藉由吸附於溝道側壁上之抑制劑抑制銅生長2''來達成。於圖2a至2c所描繪，依據抑制劑之化學結構且因此依據其之抑制能力，溝道填充可繼續進行得到可變成形銅生長前沿2''''。具有完全側壁覆蓋度及完全側壁生長抑制2''之完美作用抑制劑係示於圖2a中。在此情況下，生長前沿2''''與僅自底向上生長之銅2'''成平面。較不有效抑制劑導致描繪於圖2b中之銅

生長前沿 2'''。微小側壁銅生長 2'' 與主要自底向上銅生長 2''' 得到大體上 U 形生長前沿 2'''。如描繪於圖 2c 中，由於顯著的側壁銅生長 2''，故弱抑制劑得到 V 形生長前沿 2'''。當填充溝道時，V 形銅生長前沿 2''' 暗示形成空隙之嚴重風險。藉由種有銅完美保形溝道，如示於圖 2b 中之 U 形銅生長前沿 2''' 可提供令人滿意之溝道填充。但由於存在逐漸增長之晶種懸掛問題及/或具有進一步縮小結構特徵尺寸之凸形結構特徵，如於圖 3a 中所描繪，故若抑制劑並未完全避免側壁銅生長 2''，則於接近開孔的溝道之上半部份存在嚴重的夾斷空隙形成風險。本發明提供一種新穎類別處理晶種懸掛問題之高度有效、強抑制劑且即使為非保形銅晶種，亦提供無缺陷溝道填充。

本發明之優點在於抑制劑係經提供以導致特別聲稱自底向上填充銅生長同時完美抑制側壁銅生長，兩者均導致扁平生長前沿並如此提供大體上無缺陷溝道或介層孔填充。本發明之強側壁銅生長抑制可使種有非保形銅結構特徵及/或凸形結構特徵大體上無空隙填充。此外，本發明提供密集結構特徵區域之相鄰結構特徵中之整體均一地自底向上填充。

典型地，藉由使基板與本發明之電鍍浴接觸而電鍍基板。該基板一般用作陰極。電鍍浴含有一陽極，其可溶或不可溶。視需要，陰極與陽極可藉由薄膜分離。一般將電勢施加於陰極。施加充足電流密度並進行一段足以在該基板上沈積一具有期望厚度之金屬層（諸如一銅層）之時

間。適宜電流密度包括(但不限於)1至250 mA/cm²之間。典型地，當在製造積體電路中用於沈積銅時，電流密度為1至60 mA/cm²。具體電流密度視待電鍍之基板、選擇之整平試劑及其類似物而定。諸電流密度選擇在熟習此項技術者之能力以內。所施加之電流可為直流電流(DC)、脈衝電流(PC)、脈衝反向電流(PRC)或其他適宜電流。

通常而言，當本發明係用於在諸如於一積體電路之晶圓製造中使用之基板上沈積金屬時，在使用期間攪拌電鍍浴。任何適宜攪拌方法皆可使用於本發明且該等方法於此項技術中已知。適宜攪拌方法包括(但不限於)惰性氣體或空氣通氣攪動、工件攪拌、碰撞等。諸等方法為熟習此項技術者所習知。當本發明係用於電鍍一積體電路基板，諸如一晶圓時，該晶圓可在諸如1至150 RPM下旋轉，並使電鍍液與該旋轉晶圓接觸，諸如藉由泵送或噴灑。在另一選擇中，該晶圓不需要旋轉，其中電鍍浴之流動可足以提供所期望之金屬沈積。

根據本發明使金屬(尤其銅)在大體上不於金屬沈積中形成空隙下沈積於口孔中。就術語「大體上不形成空隙」而言，其意指電鍍口孔之95%無空隙。最好電鍍口孔之98%無空隙，最佳所有電鍍口孔無空隙。

雖然本發明之方法已參照半導體製造大體上予以描述，但應瞭解本發明可適用於期望大體上無空隙之金屬填充小型結構特徵的任何電解方法。該等方法包括印刷線路板製造。例如，本發明電鍍浴可用於在印刷線路板上電鍍介層

孔、焊墊或跡線，亦及用於在晶圓上之凸塊電鍍。其他適宜方法包括封裝及互連製造。因此，適宜基板包括引線框、互連、印刷線路板、及其類似物。

用於電鍍半導體基板之電鍍設備係眾所周知。電鍍設備包括一容納Cu電解質之電鍍槽且其係由諸如塑膠或其他對電解電鍍溶液為惰性之適宜材料製成。該槽可為圓筒，尤其係對於晶圓電鍍。陰極係水平置於槽之上部及其可為任何類型基板，諸如具有諸如溝道及介層孔之開孔的矽晶圓。該晶圓基板一般係經Cu或其他金屬之晶種層或含金屬層塗覆，以在其上引發電鍍。Cu晶種層可藉由化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)或類似方法施用。用於晶圓電鍍之一陽極亦較佳為圓形，且係水平置於槽之下方部分而在陽極與陰極之間形成一空間。該陽極一般為可溶陽極。

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

陰極基板與陽極係藉由線路電連接，且分別連接於一整流器(電源供應器)。用於直流或脈衝電流之該陰極基板具有一淨負電荷，以致在溶液中之Cu離子在陰極表面上還原，而於陰極表面上形成電鍍Cu金屬。陽極處發生氧化反應。陰極與陽極可水平或垂直置於槽內。

根據本發明使金屬(尤其銅)在大體上不於金屬沈積物中

形成空隙下沈積於口孔中。就術語「在大體上不形成空隙」而言，其意指電鍍之口孔之95%無空隙。電鍍口孔最好無空隙。

雖然本發明之方法已參照半導體製造大體上予以描述，但應瞭解本發明可用於任何電解方法中，其中期望具有高反射率之大體上無空隙銅沈積。因此，適宜基板包含引線框、互連、印刷線路板、及其類似物。

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

【實施方式】

以下實例進一步論述本發明而不限制本發明之範圍。
實例

兩種含N EO-PO共聚物已藉由各自含N起始分子之聚烷氧基化而合成。抑制劑1-2之組成係於表1中給出。

表 1

抑制劑	起始劑	EO數/ 起始劑	PO數/ 起始劑	排佈	填充性能
1	二伸乙基三胺	120	120	無規	+
2	二伸乙基三胺	120	120	EO-PO 嵌段	-

(比較實例)

根據DIN 53176藉由利用高氯酸滴定在乙酸中之聚合物溶液來測定胺值。

分子量分佈係使用作為洗脫劑之THF及使用作為固相之PSS SDV管柱之尺寸排除層析法(GPC)來測定。

實例1：抑制劑1之合成

於70°C下，將二伸乙基三胺(389 g)與水(19.5 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，於90°C下，將環氧乙烷(830 g)逐份加入，經時8時30分。為使反應完全，使混合物後反應3小時。然後將溫度減至60°C並整夜攪拌混合物。接著使反應混合物利用氮氣汽提，並於80°C真空下去除揮發性化合物。得到具有9.12 mmol/g之胺值的高度黏稠淡黃色中間產物(1240 g)。

於80°C下，將中間產物(48.5 g)及氫氧化鉀水溶液(濃度：50重量% KOH；1.45 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，在100°C真空(<10 mbar)下，去除溶劑2小時。然後將壓力增至2 bar並於140°C下，將環氧乙烷(330 g)與環氧丙烷(479 g)之混合物逐份加入，經時10時30分。為使反應完全，使該混合物在相同溫度下後反應7小時。然後，使溫度減至60°C並整夜攪拌混合物。隨後，利用氮氣汽提反應混合物並於80°C真空下，去除揮發性化合物。得到具有0.527 mmol/g之胺值呈淡棕色液體形式之中間產物(867 g)。

於80°C下，將中間產物(323 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，在80-120°C下，於真空(<10 mbar)下去除溶劑。然後使壓力升至2 bar並於140°C下，將環氧乙烷(158 g)與環氧丙烷(207 g)之混合物逐份加入，經時7小

時。為使反應完全，使該混合物在相同溫度下後反應7小時。接著使溫度減至60℃並在週末期間攪拌混合物。繼而，利用氮氣汽提反應混合物並於80℃下，在真空下去除揮發性化合物。得到具有0.243 mmol/g之胺值呈淡棕色液體形式之抑制劑1(694 g)。GPC：d=1.20。

實例2：抑制劑2之合成

於70℃下，將二伸乙基三胺(382 g)與水(19.1 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，在90℃下將環氧乙烷(814 g)逐份加入，經時8小時。為使反應完全，使混合物後反應3個小時。然後使溫度減至60℃並整夜攪拌混合物。接著利用氮氣汽提反應混合物並於80℃，真空下去除揮發性化合物。得到高度黏稠淡黃色中間產物(1180 g)。

於80℃下，將中間產物(79.7 g)與氫氧化鉀水溶液(濃度：40重量% KOH；2.99 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，在100℃、真空(<10 mbar)下去除溶劑。然後使壓力升至2 bar並於120℃下，逐份加入環氧乙烷(1266 g)，經時11小時。為使反應完全，使混合物在相同溫度下後反應3小時。接著將溫度減至60℃並整夜攪拌混合物。隨後，利用氮氣汽提反應混合物並於80℃、真空下去除揮發性化合物。得到具有0.584 mmol/g之胺值呈棕色固體形式之第二中間產物(1366 g)。GPC：d=1.47。

於80℃下，將該第二中間產物(311 g)置於2 L高壓滅菌器中。於氮氣中和後，在100℃、真空(<10 mbar)下，去除溶劑1小時。然後將壓力升至2 bar並於140℃下，逐份加入

環氧丙烷(397 g)，經時4時10分。為使反應完全，使混合物在相同溫度下後反應3小時。接著，使溫度減至60°C並整夜攪拌混合物。隨後，利用氮氣汽提反應混合物並於80°C、真空下去除揮發性化合物。得到具有0.258 mmol/g之胺值呈淡棕色液體之抑制劑2(705 g)。GPC：d=1.47。

圖3a與3b顯示用於利用下節中所描述不同電鍍浴的電鍍之銅晶種晶圓基板之結構特徵尺寸。於銅晶種沈積後，圖3a中之溝道具有在溝道開孔處15.6至17.9奈米之寬度，在溝道半高度處34.6至36.8奈米之寬度，且係176.4奈米深。於銅晶種沈積後，圖3b中之溝道具有在溝道開孔處約40奈米之寬度，在溝道半高度處約50奈米之寬度且係約95奈米深。

實例3：

藉由組合DI水、40 g/l以硫酸銅形式之銅、10 g/l硫酸、0.050 g/l以HCl形式之氯離子、0.028 g/l SPS及2.00 ml/l 5.3重量%如實例1中所製備之抑制劑1之DI水溶液製備電鍍浴。

藉由在25攝氏度下，使晶圓基板與以上所描述電鍍浴接觸，施加-5 mA/cm²之直流電流3秒，而將銅層電鍍於配備有銅晶種層之具有圖3a所示結構特徵尺寸之晶圓基板上。藉由SEM檢查研究如此電鍍之銅層。

結果示於圖4中，其提供展現自底向上填充，且於溝道側壁上幾乎無銅沈積之部份填充溝道之SEM影像。相鄰溝道幾乎均等填充，而不展現空隙或接縫。由於填充溝道

時，小型結構特徵開孔仍明顯且並未閉合，故可明顯看出對溝道側壁之強抑制作用。在3秒電鍍期間，接近開孔之溝道側壁處無顯著量經沈積之銅，由此避免形成夾斷空隙。

比較實例 4

藉由組合DI水、40 g/l以硫酸銅形式之銅、10 g/l硫酸、0.050 g/l以HCl形式之氯離子、0.028 g/l SPS、及5.00 ml/l 5.0重量%如於實例2中所製備之抑制劑2之DI水溶液製備電鍍浴。

藉由在25攝氏度下，使晶圓基板與以上所描述電鍍浴接觸，施加 -5 mA/cm^2 之直流電流3秒，而將銅層電鍍於配備有銅晶種層之具有圖3a所示結構特徵尺寸之晶圓基板上。藉由SEM檢查研究如此電鍍之銅層。

所得SEM影像示於圖5中，其展現不均等部份填充有銅之相鄰溝道。諸等溝道不展現平行於溝道底部之扁平及良好界定之生長前沿，但展現分佈於溝道整個表面上標示溝道中之狹縫形狀整體之生長前沿。由於顯著側壁銅生長，若干溝道已於溝道開孔處閉合，導致空隙形成。

實例 5：

藉由組合DI水、40 g/l以硫酸銅形式之銅、10 g/l硫酸、0.050 g/l以HCl形式之氯離子、0.028 g/l SPS及2.00 ml/l 5.3重量%如於實例1中所製備之抑制劑1之DI水溶液製備電鍍浴。

藉由在25攝氏度下，使晶圓基板與以上所描述電鍍浴接

觸，施加 -6.37 mA/cm^2 之直流電流6秒，而將銅層電鍍於配備有銅晶種層之具有圖3b所示結構特徵尺寸之晶圓基板上。藉由SEM檢查研究如此電鍍之銅層。

結果示於圖6中，其提供經完全填充之溝道之SEM影像。相鄰溝道在不展現空隙或接縫下經均等填充。如繪於圖2a中，在溝道上之銅生長前沿係扁平且因此標示自底向上填充及在溝道側壁上之銅生長之強抑制。

比較實例6

藉由組合DI水、40 g/l以硫酸銅形式之銅、10 g/l硫酸、0.050 g/l以HCl形式之氯離子、0.028 g/l SPS及5.00 ml/l 5.0重量%如於實例2中所製備之抑制劑2之DI水溶液製備電鍍浴。

藉由在25攝氏度下，使晶圓基板與以上所描述電鍍浴接觸，施加 -6.37 mA/cm^2 之直流電流6秒，而將銅層電鍍於配備有銅晶種層之具有圖3b所示結構特徵尺寸之晶圓基板上。藉由SEM檢查研究如此電鍍之銅層。

所得SEM影像示於圖7中，其展現不均等部份填充有銅之相鄰溝道。在諸等溝道上之生長前沿未與實例5中一樣之完美扁平，但更類似於U或V形，如於圖2b及2c所示。

【圖式簡單說明】

圖1a至1c顯示半導體積體電路基板上之銅電沈積之一般方法。

圖2a至2c顯示可繼續得到可變形狀銅生長前沿之溝道填充。

圖 3a 至 3b 顯示不同尺寸之種晶基板。

圖 4 係在實例 3 之晶圓基板上之電鍍銅層之 SEM 影像，其顯示於溝道側壁上幾乎無銅沈積之自底向上填充。

圖 5 係在比較實例 4 之晶圓基板上之電鍍銅層之 SEM 影像，其顯示不均等部份填充有銅之相鄰溝道。

圖 6 係在實例 5 之晶圓基板上之電鍍銅層之 SEM 影像，其顯示完全填充之溝道。

圖 7 係在比較實例 6 之晶圓基板上之電鍍銅層之 SEM 影像，其顯示不均等填充有銅之相鄰溝道。

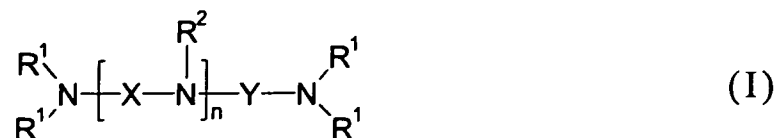
【主要元件符號說明】

1	介電基板
2'	銅層
2''	銅生長
2'''	銅生長
2''''	銅生長前沿
2a	銅層
2b	電鍍銅
2c	溝道

七、申請專利範圍：

104年1月6日修正對線頁(本)

1. 一種用於填充具有 30 奈米或以下孔徑尺寸之次微米尺寸結構特徵的組合物，其包含銅離子源、及至少一種選自式 I 化合物之抑制劑



其中

R^1 基係各獨立選自環氧乙烷與至少另一 C3 至 C4 環氧烷之共聚物，該共聚物為無規共聚物，

R^2 基各獨立選自 R^1 或烷基，

X 與 Y 各自為間隔基團，且 X 對每一重複單元係獨立選自 C1 至 C6 伸烷基及 $\text{Z}-(\text{O}-\text{Z})_m$ ，其中 Z 基各獨立選自 C2 至 C6 伸烷基，

n 係等於或大於 0 之整數，

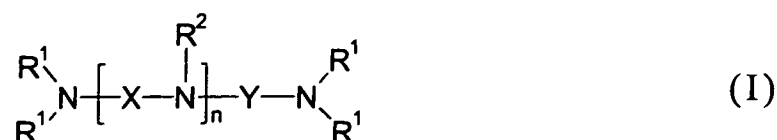
m 係等於或大於 1 之整數，

該環氧乙烷與另外 C3 至 C4 環氧烷之共聚物中之環氧乙烷之含量係 30 至 70 重量%。

2. 如請求項 1 之組合物，其中 X 與 Y 係獨立的，且 X 對每一重複單元係獨立選自 C1 至 C4 伸烷基。
3. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該胺化合物係選自甲胺、乙胺、丙胺、異丙胺、正丁胺、第三丁胺、己胺、二甲胺、二乙胺、環戊胺、環己胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、新戊二胺、異佛爾酮

二胺、4,9-二氧雜十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧雜十三烷-1,13-二胺、三甘醇二胺、二伸乙基三胺、(3-(2-胺基乙基)胺基丙胺、3,3'-亞胺基二(丙胺)、N,N-雙(3-胺基丙基)甲胺、雙(3-二甲基胺基丙基)胺、三伸乙基四胺及N,N'-雙(3-胺基丙基)乙二胺。

4. 如請求項1或2之組合物，其中該C3至C4環氧烷係選自環氧丙烷。
5. 如請求項1或2之組合物，其中該抑制劑之分子量 M_w 係6000 g/mol或以上。
6. 如請求項5之組合物，其中該抑制劑之分子量 M_w 係7000至19000 g/mol。
7. 如請求項5之組合物，其中該抑制劑之分子量 M_w 係9000至18000 g/mol。
8. 如請求項1或2之組合物，其中包含活性胺基官能基之胺化合物包含至少3個活性胺基。
9. 如請求項1或2之組合物，其另外包含一或多種加速劑。
10. 如請求項1或2之組合物，其另外包含一或多種整平劑。
11. 一種包含如請求項1至10中任一項之組合物的銅電鍍浴之用途，其係用於將銅沈積於包含具有30奈米或以下孔徑尺寸的結構特徵之基板上。
12. 一種用於在包含具有30奈米或以下之孔徑尺寸的次微米尺寸結構特徵的基板上電沈積銅之方法，該方法包含：
 - a) 使包含銅離子源、一或多種加速劑、及一或多種選自式I化合物之抑制劑之銅電鍍浴與基板接觸，



其中

R^1 基係各獨立選自環氧乙烷與至少另一 C3 至 C4 環氧烷之共聚物，該共聚物為無規共聚物，

R^2 基係各獨立選自 R^1 或烷基，

X 與 Y 各自為間隔基團，且 X 對每一重複單元係獨立選自 C1 至 C6 伸烷基及 $Z-(O-Z)_m$ ，其中 Z 基各獨立選自 C2 至 C6 伸烷基，

n 係等於或大於 0 之整數，

m 係等於或大於 1 之整數，尤其 $m=1-10$ ；

該環氧乙烷與另外 C3 至 C4 環氧烷之共聚物中之環氧乙烷之含量係 30 至 70 重量%，及

b) 將一電流密度施加於該基板歷時一段足以利用銅填充次微米尺寸結構特徵之時間。

13. 如請求項 12 之方法，其中該等結構特徵具有 4 或以上之縱橫比。

八、圖式：

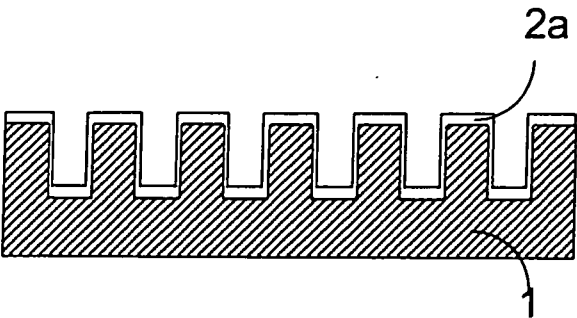


圖 1a

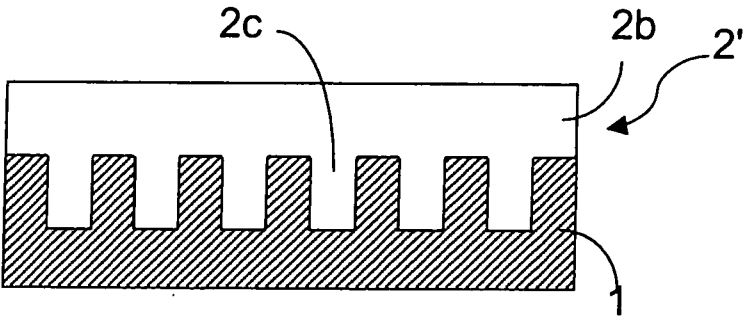


圖 1b

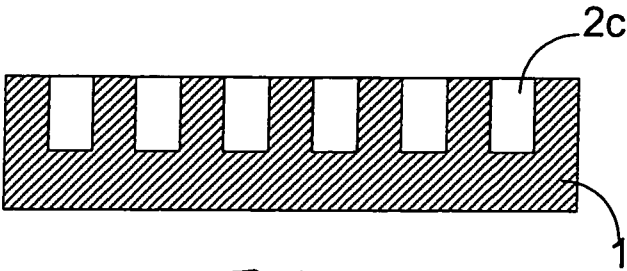


圖 1c

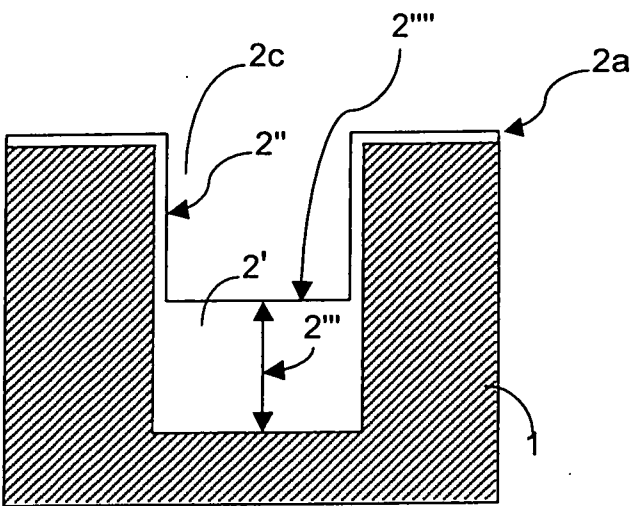


圖 2a

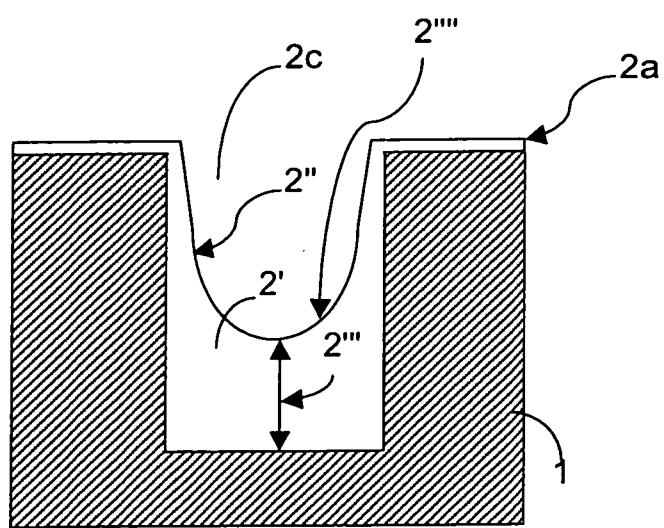


圖 2b

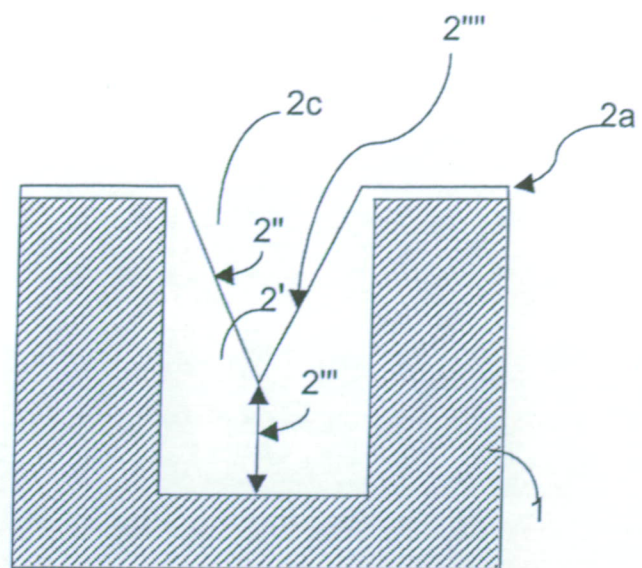


圖 2c

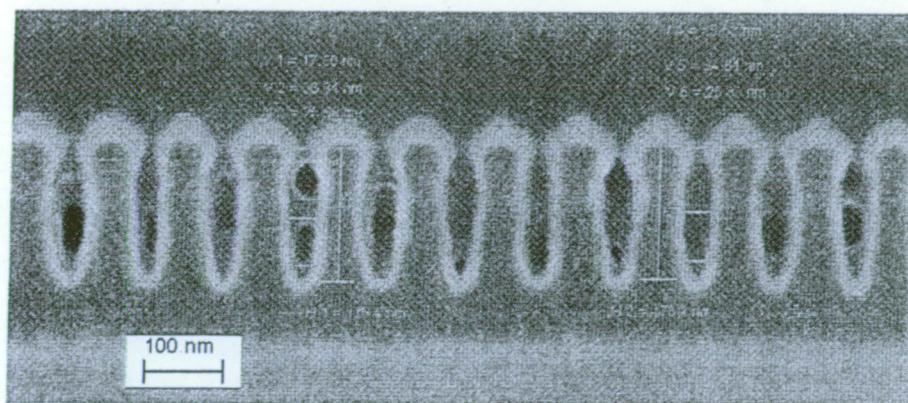


圖 3a

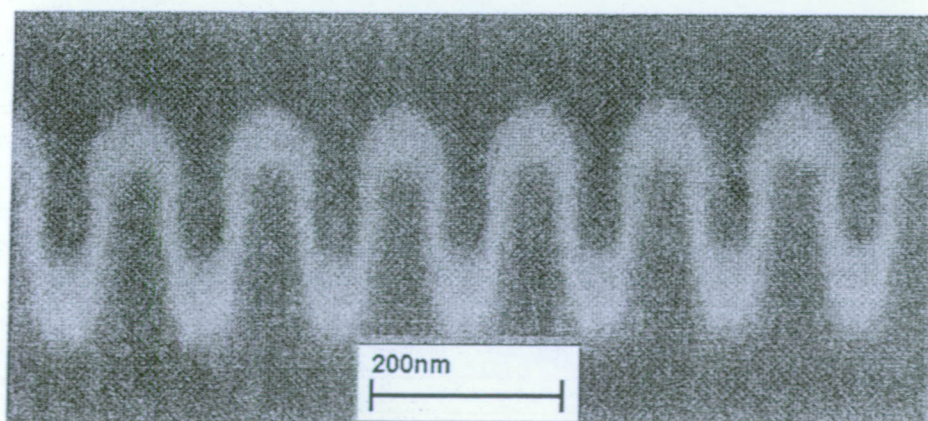


圖 3b

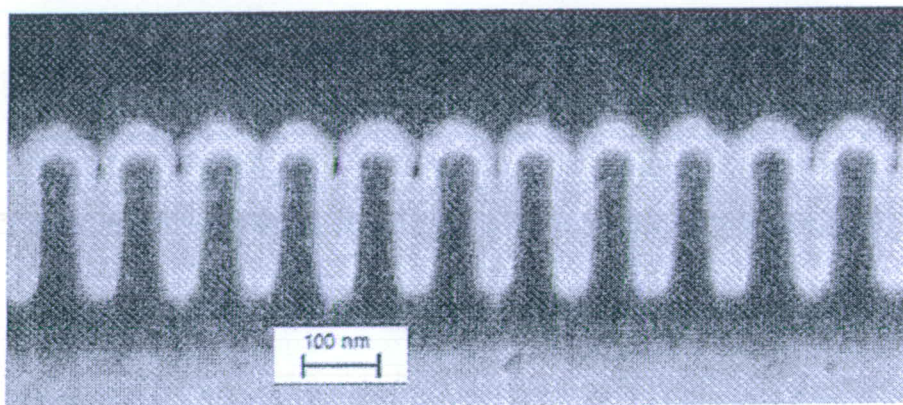


圖 4

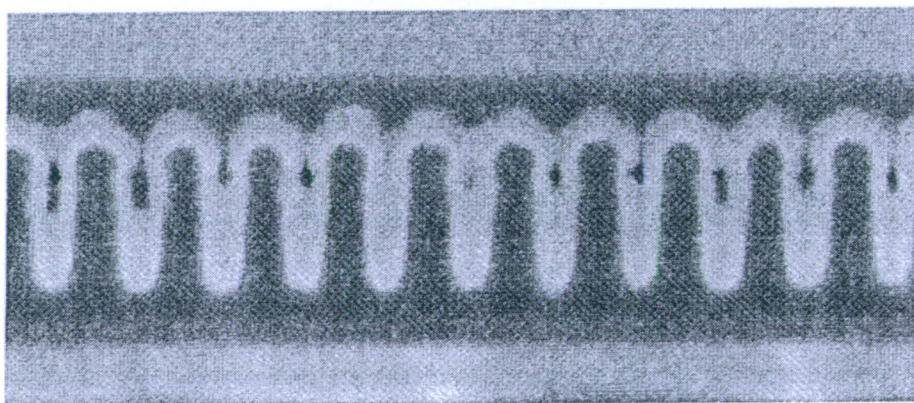


圖 5 (比較)

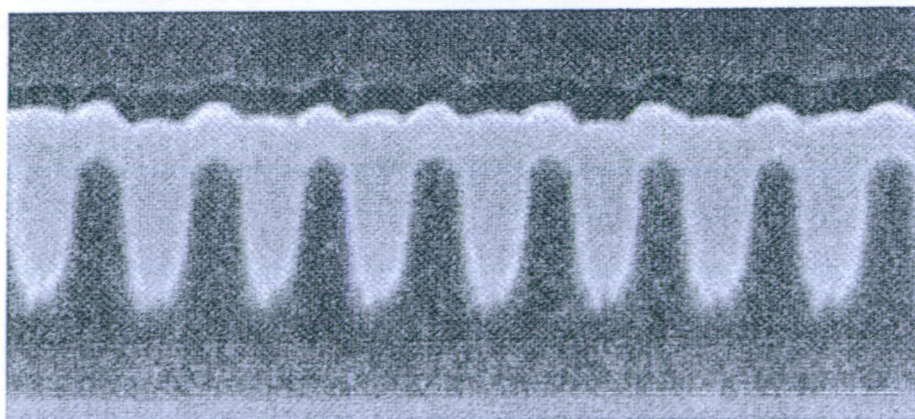


圖 6

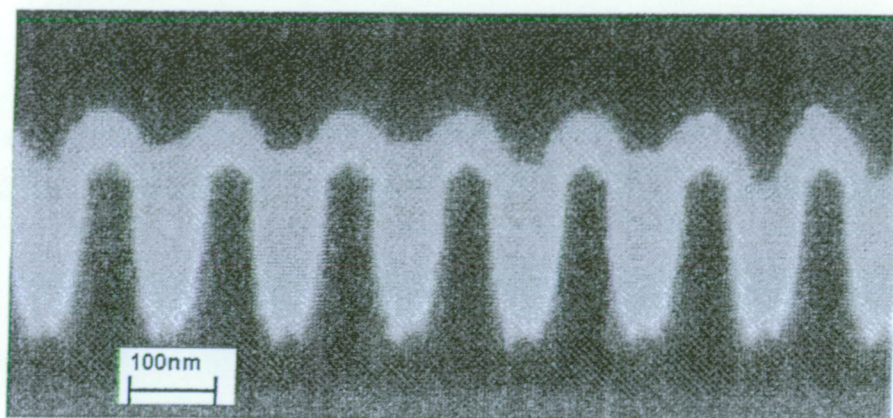


圖 7 (比較)