

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25D 3/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610141622.1

[43] 公开日 2007 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1940146A

[22] 申请日 2006.9.28

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

[21] 申请号 200610141622.1

代理人 沙永生

[30] 优先权

[32] 2005.9.30 [33] US [31] 60/722,747

[71] 申请人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 D·王 R·D·米克拉

G·G·巴克利

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

匀平剂化合物

[57] 摘要

提供了用于金属镀浴的均化剂。包含这些均化剂的镀浴提供了具有相当平坦表面的金属沉积。可通过选择这些均化剂以选择性地在金属沉积中结合所需含量的杂质。

1. 一种包含金属离子源、电解质和聚合物均化剂的组合物，所述聚合物均化剂包含作为聚合单元的烯键式不饱和含碳杂环单体。
2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述金属是铜。
3. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述聚合物均化剂还包含作为聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体。
4. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述均化剂还包含作为聚合单元的交联剂。
5. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述烯键式不饱和含氮杂环单体是芳香性的。
6. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述均化剂包含以下聚合的单元：1-70重量%的烯键式不饱和交联剂，5-80重量%的烯键式不饱和含氮杂环单体以及5-80重量%的(甲基)丙烯酸酯单体。
7. 如权利要求1所述的组合物，所述组合物还包含一种均化剂，该均化剂不是交联的聚合物。
8. 在基材上沉积金属的方法，该方法包括以下步骤：使所述基材与如权利要求1所述的组合物相接触；施加一段时间的电流密度，在基材上沉积金属层。
9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述基材是电子器件。
10. 包含铜离子源、电解质和均化剂的组合物，该均化剂能够在基材上小于130纳米的孔隙中提供第一铜沉积，在基材上大于130纳米的孔隙中提供第二铜沉积，所述第一铜沉积的杂质总含量小于20ppm，所述第二铜沉积的杂质总含量大于50ppm。
11. 在基材上沉积铜的方法，该方法包括以下步骤：使具有小于130纳米的孔隙和大于130纳米的孔隙的基材与包含铜离子源、电解质和均化剂的镀浴接触；使用直流电对基材施加电势，沉积具有所需厚度的铜层，在所述小于130纳米的孔隙中沉积的铜的杂质总含量小于20ppm，大于130纳米的孔隙内沉积的铜的杂质总含量大于50ppm。

匀平剂化合物

技术领域

本发明一般涉及电解金属镀敷组合物领域。具体来说，本发明涉及铜电镀组合物领域。

背景技术

人们出于各种目的，将金属层镀敷在各种基材上。铜被用来制造许多种电子器件。使用铜之类的金属电镀制品的方法通常包括在镀敷液中的两个电极之间通以电流，所述电极的其中之一是待镀敷的制品(通常是阴极)。通常的酸性铜电镀液包含溶解的铜(经常是硫酸铜)，硫酸之类的酸性电解质(其含量足以使镀浴具有导电性)，以及用来提高铜沉积的性质的一种或多种添加剂。这些添加剂包括增亮剂、匀平剂 (leveler)、表面活性剂和抑制剂。

镀敷具有不规则形状的基材可能会造成特殊的困难。在电镀过程中，沿不规则表面通常会存在电压降变化，这会造成金属沉积不均匀。当电压降变化相对严重的时候，即具有严重的表面不规则性的时候，镀敷不规则性被加剧。结果，在这些表面不规则的地方观察到较厚的金属沉积(称为超镀)。在电子器件之类的镀敷制品的制造中，制得厚度相当均匀的金属层通常是很具有挑战性的步骤。均化剂 (leveling agent) 经常被用于金属镀浴(特别是铜镀浴)中，从而在基材表面上提供相当均匀、或平坦的金属层。

随着电子器件尺寸的缩小，铜之类的电解沉积的金属层的纯度变得非常重要。狭窄互连线中的高含量的杂质会增大金属的电阻，还会由于提前出现的电子迁移故障而缩短器件的使用寿命。因此，工业中的趋势是使得金属镀浴(特别是铜镀浴)能够在狭窄的互连线中提供更纯的铜沉积，以减小沉积的电阻和促使其具有更长的电子迁移寿命。

在铜沉积中以双重镶嵌(dual damascene)结构产生了应力引发的空洞，其中空洞形成于与宽金属线路相连的通孔之下。这些空洞会使器件产生故障。在一种理论中，这种空洞的形成是由于在对铜进行不适当的退火的时候，铜沉积中

产生的空隙造成的。无论这些空洞是如何出现的，在宽金属线路中使用较高纯度的铜都会加剧这种空洞的形成。在工业中，需要不会形成应力引发的空洞的铜沉积。

EP 1069211A2揭示了包含均化剂的铜电镀浴。揭示了许多种均化剂，包括聚丙烯酰胺。该专利申请未解决应力引发的空洞的问题。

已经惊讶地发现，在金属层的电镀过程中，杂质会选择性地结合在铜金属线路之类的金属沉积当中。特别是在宽金属线路中，这种杂质的选择性结合会减少位于与该金属线路相连的通孔下面的应力引发空洞的形成。

发明内容

在一个实施方式中，本发明提供了包含金属离子源、电解质和聚合物均化剂的组合物，所述均化剂包含作为聚合单元的烯键式不饱和含氮杂环单体。该组合物可任选地包含一种或多种的以下各物质：促进剂、抑制剂、卤离子源和晶粒细化剂。本发明还提供了某些聚合物均化剂，其包含以下聚合单元：1-70重量%的烯键式不饱和交联剂，5-80重量%的烯键式不饱和含氮杂环单体，以及5-80重量%的(甲基)丙烯酸酯单体。其他聚合物均化剂包含以下聚合单元：5-90重量%的烯键式不饱和含氮杂环单体，以及10-95重量%的(甲基)丙烯酸酯单体。

在另一实施方式中，本发明提供在基材上沉积金属层的方法，该方法包括以下步骤：使基材与上述组合物接触；在一段时间内施加电流密度，在基材上沉积金属层。所述一段时间足以沉积具有所需厚度的金属层。

本发明可以提供相当平坦的金属沉积。本发明还可以在金属沉积内结合入所需含量的杂质。具体来说，本发明可以用来制造集成电路之类的电子器件，更具体来说是用来在集成电路的制造中沉积宽金属线路。

具体实施方式

在说明书中，以下缩写的含义如下： nm = 纳米； g/L = 克/升；重量% = 重量百分数； mA/cm^2 = 毫安/平方厘米； μm = 微米； ppm = 百万分之分数， mL/L = 毫升/升； $^\circ\text{C}$ = 摄氏度； sec. = 秒； msec. = 毫秒； g = 克；DC = 直流电流； \AA = 埃。

在本说明书中，术语“结构”指的是基材上的几何形状。“孔隙(aperture)”指的是凹进的结构，例如通孔和沟槽。在说明书中，术语“镀敷”表示在基材上的

金属沉积。“缺陷”表示金属层的表面缺陷，例如凸起和凹陷，以及空洞之类的金属层内的缺陷。“宽金属线路”表示宽度>1微米的金属线路。除非上下文明确说明其它含义，否则术语“层”和“膜”可互换使用，都表示金属沉积。

术语“烷基”包括直链、支链和环状的烷基。术语“(甲基)丙烯酸类”同时包括丙烯酸类和甲基丙烯酸类，术语“(甲基)丙烯酸酯”同时包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。同样的，术语“(甲基)丙烯酰胺”同时表示丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。在本文中，术语“(甲基)丙烯酸酯单体”包括所有种类的(甲基)丙烯酸类、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体。“聚合物”和“聚合的”表示聚合物和低聚物，其包括均聚物和共聚物。术语“低聚物”和“低聚的”表示二聚体、三聚体、四聚体等。“单体”表示任何能够聚合的烯键式或炔属不饱和化合物。这些单体可包含一个或多个双键或三键。包含两个或多个能够聚合的双键或三键的单体被称为“交联剂”。术语“交联剂(cross-linking agent)”和“交联剂(cross-linker)”可互换使用。

“促进剂”表示能够在电镀过程中加快金属的镀敷速率的有机添加剂。“抑制剂”表示能够抑制金属镀敷速率的有机添加剂。“匀平剂”表示能够提供相当平坦的金属层的有机添加剂。在本说明书中，术语“匀平剂”和“均化剂”可互换使用。术语“卤化物”表示氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。

不定冠词“一个”和“一种”同时包括单数和复数情况。除非另外说明，所有的百分数和比例均以重量为基准计。所有的范围均包括端值，且可以以任意次序组合，除非很明显这些数值范围之和为100%。

可将许多种金属电镀浴用于本发明。金属电镀浴通常包含金属离子源、电解质和聚合物均化剂，该均化剂包含作为聚合单元的烯键式不饱和含氮杂环单体。所述电镀浴还可任选地包含一种或多种促进剂、抑制剂、卤离子源、晶粒细化剂及其混合物。其他添加剂也适用于该电镀浴。

通常金属离子源是任何可溶于电镀浴的金属化合物。合适的金属化合物包括，但不限于无机金属盐和有机金属盐，例如金属硫酸盐、过硫酸铜，金属卤化物、金属氯酸盐、金属高氯酸盐，金属烷基磺酸盐例如金属甲磺酸盐、金属链烷醇磺酸盐、金属芳基磺酸盐、金属氟硼酸盐、金属硝酸盐、金属乙酸盐、金属柠檬酸盐和金属葡萄糖酸盐。示例性的金属包括但不限于：铜、锡、银、金、铋、镍、锌、铱和锑。在一个实施方式中，所述金属离子源是铜离子源。在另一个实施方式中，所述金属离子源是硫酸铜。也可使用包含相同金属或不同金

属的金属化合物混合物。示例性的金属混合物包括但不限于铜-锡，铜-锡-铋，锡-铋，锡-铜-银，锡-银和铜-银。这些金属化合物的混合物提供金属合金沉积。这些金属离子源通常可在市场上购得。

所述金属离子源在电镀浴中的应用量可以在较宽的浓度范围内变化。通常金属离子源的含量足以使镀浴中的金属离子含量为1-100克/升。更优选金属离子源使得镀浴中的金属离子含量为10-80克/升。

所述电解质可以是碱性的或酸性的，通常是酸性的。任何能与所述金属化合物相容的酸均可用于本发明。合适的酸包括，但不限于，硫酸，醋酸，氟硼酸，硝酸、氨基磺酸、磷酸、氢卤酸(例如氢氯酸)、烷基磺酸和芳基磺酸(例如甲磺酸、甲苯磺酸、苯酚磺酸和苯磺酸)以及卤代酸(例如三氟甲磺酸)和卤代乙酸(例如三氟乙酸)。通常所述酸是硫酸、烷基磺酸或芳基磺酸。也可使用酸的混合物。通常，酸的含量足以使电镀浴具有导电性。本发明酸性电解质的pH值小于7，通常小于2。示例性的碱性电镀浴将焦磷酸盐用作电解质，但是也可使用其它的电解质。本领域技术人员能够理解，如果需要，可以使用任何合适的方法调节电解质的pH值。

本发明电镀浴中酸性电解质的总量可为0-200克/升，通常为0-120克/升，但是对于某些用途也可使用更高的酸量，例如高达225克/升，甚至300克/升。本领域技术人员能够理解，通过使用金属硫酸盐、金属烷基磺酸盐或金属芳基磺酸盐作为金属离子源，可以在不需要加入任何酸的情况下获得酸性电解质。

通常金属电镀浴还包含水。水的含量可以在很宽的范围内变化。可使用任何种类的水，例如蒸馏水、去离子水或自来水。

本发明的聚合物均化剂包含作为聚合单元的烯键式不饱和含氮杂环单体。这些均化剂还可以包含作为聚合单元的交联剂。均化剂还可以任选地进一步包含作为聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体。在另一实施方式中，该均化剂包含含硫基团。

可用于本发明的烯键式不饱和含氮杂环单体及其含硫对应物包括但不限于：乙烯基吡啶，例如2-乙烯基吡啶或4-乙烯基吡啶；低级烷基(C₁-C₈)取代的N-乙烯基吡啶，例如2-甲基-5-乙烯基-吡啶，2-乙基-5-乙烯基吡啶，3-甲基-5-乙烯基吡啶，2,3-二甲基-5-乙烯基-吡啶，以及2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶；甲基取代的喹啉和异喹啉；N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基丁内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基咪唑；N-乙烯基咔唑；N-乙烯基-琥珀酰亚胺；(甲基)丙烯腈；邻-，间-，

或对-氨基苯乙烯；马来酰亚胺；N-乙烯基-噁唑烷酮；N,N-二甲基 氨基乙基-乙烯基-醚；2-氰基丙烯酸乙酯；乙烯基乙腈；N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺；N-乙烯基-吡咯烷酮，例如N-乙烯基-硫代-吡咯烷酮，3-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，4-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，5-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，3-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮，3-丁基-1-乙烯基-吡咯烷酮，3,3-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，4,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，5,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，3,3,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮，4-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮，5-甲基-5-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮和3,4,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮；乙烯基吡咯；乙烯基苯胺；和乙烯基哌啶。在一个实施方式中，所述烯键式不饱和含氮杂环单体是芳香性的。

适用于本发明的交联剂包括二-、三-、四-或更多烯键的不饱和单体。可用于本发明的交联剂的例子包括，但不限于：三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙基丙烯基吡啶、二乙基丙烯基萘、二乙基丙烯基二甲苯、二丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二甘醇二乙基丙烯基醚、三乙基丙烯基环己烷、甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙基丙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、1,3-二丙烯酸-2,2-二甲基丙烷酯、二丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸-1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸-1,6-己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇200二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇600二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯、甘油基丙氧基三丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二乙基丙烯基硅烷、三乙基丙烯基硅烷、二甲基二乙基丙烯基硅烷、二乙基丙烯基甲基硅烷、甲基三乙基丙烯基硅烷、二苯基二乙基丙烯基硅烷、二乙基丙烯基苯基硅烷、三乙基丙烯基苯基硅烷、二乙基丙烯基甲基苯基硅烷、四乙基丙烯基硅烷、二甲基乙基二硅氧烷、聚(甲基丙烯基硅氧烷)、聚(乙基丙烯基硅氧烷)、聚(苯基丙烯基硅氧烷)及其混合物。可将烯键式不饱和含氮杂环交联剂用作本发明聚合物均化剂中的烯键式不饱和含氮杂环单体。

本发明的聚合物均化剂可任选地包含其他单体，例如但不限于：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸链烯酯、(甲基)丙

烯酸芳基酯、乙烯基芳族单体、取代的乙烯单体、及其混合物。在一个实施方式中，所述聚合物均化剂包含(甲基)丙烯酸酯单体作为聚合单元。

合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限于(甲基)丙烯酸(C_1-C_{24})烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的例子包括但不限于：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯及其混合物。

可用于本发明的(甲基)丙烯酸酯单体、丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸烷基酯单体可被任选地取代。合适的取代的(甲基)丙烯酸酯单体包括，但不限于：(甲基)丙烯酸羟基(C_2-C_6)烷基酯，例如甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟乙酯和甲基丙烯酸-2-羟丙酯；(甲基)丙烯酸二烷氨基(C_2-C_6)烷基酯，例如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和丙烯酸二甲氨基乙酯；二烷氨基(C_2-C_6)烷基(甲基)丙烯酰胺，例如N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺和N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺；(甲基)丙烯酸(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯；(甲基)丙烯酸(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯；及其混合物。

可用于本发明的乙烯基芳族单体包括，但不限于：苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基二甲苯及其混合物。所述乙烯基芳族单体可以被取代，其中一个或多个氢被一个或多个取代基取代，所述取代基是例如但不限于卤素、硝基、氰基、烷基、烷氧基、羧基和氨基。

其他合适的单体包括环氧烷单体，特别是包含环氧烷的(甲基)丙烯酸酯单体。示例性的环氧烷单体包括但不限于聚(环氧丙烷)单体、聚(环氧乙烷)单体、聚(环氧乙烷/环氧丙烷)单体、聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)4-壬基苯酚醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇/乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯及其混合物。可用于本发明的聚(环氧乙烷/环氧丙烷)单体可以是直链的、嵌段的或接枝的共聚物。这些单体的聚合度通常约为1-50，优选约为2-50。还包含环氧烷单体的本发明的均化剂也可作为抑制剂。

在一个实施方式中，本发明的均化剂可任选包含含硫基团。这些含硫基团可以以烯键式不饱和含硫单体的聚合单元的形式存在，或者作为聚合反应链转

移剂的一部分结合进来。合适的聚合反应链转移剂包括烷基硫醇。

本发明的均化剂可以是共聚物或均聚物，更优选为共聚物。通常聚合物均化剂包含以下聚合单元：1-100重量%、较优选5-90重量%，更优选10-75重量%的含氮杂环单体。所述均化剂通常包含作为聚合单元的0-99重量%的非含氮杂环单体。通常，以聚合单元的形式存在于均化剂中的这些非含氮杂环单体的含量为10-95重量%，更优选25-90重量%。所述聚合物均化剂的分子量通常为1,000-1,000,000，优选为5,000-500,000，更优选10,000-100,000。这些材料的多分散性为1-20，优选1.001-15，更优选1.001-10。

所述聚合物均化剂可通过本领域已知的各种方法制备。例如，这些均化剂可依照例如美国专利第6,903,175号(Gore等)和第5,863,996号(Graham)所述通过溶液聚合制备，或者可依照例如美国专利第6,420,441号(Gallagher等)和第6,787,601号(Lamola等)所述通过乳液聚合制备。

溶液聚合的均化剂在非水性溶剂中制备。适用于这些聚合反应的溶剂是本领域技术人员已知的。这些溶剂的例子包括，但不限于：烃类，例如链烷烃、氟化烃和芳烃；醚；酮；酯；醇及其混合物。特别合适的溶剂包括十二烷、菜、二甲苯、二苯醚、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、己内酯、2-庚酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、丙二醇单甲醚、癸醇和叔丁醇。

所述溶液聚合的均化剂可通过如下方法制备：首先将溶剂根料(heel)或溶剂与一部分单体混合物的混合物加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器内。所述单体混合物通常由单体(包含任选的交联剂)、引发剂和链转移剂适当地组成。在搅拌和氮气保护的条件下，将溶剂或溶剂/单体混合物根料加热至55-125°C。当根料物料达到足以引发聚合反应的温度之后，在15分钟至4小时内将单体混合物或余下的单体混合物加入反应容器内，加入的同时将反应保持在所需的反应温度。单体混合物加完之后，向反应中加入溶于溶剂中的另外一系列等分的引发剂。通常将引发剂加入反应中，然后在下一次加入引发剂之前先保持一段时间，使反应进行。通常分三次加入引发剂。当最后一次加入引发剂后，将批料保持30分钟至4小时，使所有的引发剂分解，并使反应进行完全。另一种方法是首先将溶剂和一部分单体混合物全都加入反应容器内。

可用于本发明的乳液聚合物可通过以下方法制备：首先将水和一部分单体乳液加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中。通常，所述单体乳液由单体、表面活性剂、引发剂和链转移剂合适地组成。在搅拌和氮气保护的

条件下，将单体乳液初始物料加热至55-125°C。当晶种物料达到足以引发聚合反应的温度之后，在15分钟至4小时内将单体乳液或余下的单体乳液加入反应容器内，在加入的同时将反应保持在所需的反应温度。单体乳液加完之后，将溶于水中的一系列另外的等分的引发剂加入该反应中。通常将引发剂加入反应中，并在下一次加入引发剂之前保持一段时间，使反应进行。通常分三次加入引发剂。最后一次加入引发剂之后，将批料保持30分钟至4小时，使所有的引发剂完全分解，使反应完全进行。

或者乳液聚合反应可以通过分批法进行。在这样的分批法中，乳液聚合物通过以下方法制备：在搅拌和氮气保护的条件下，适当地将水、单体、表面活性剂、引发剂和链转移剂加入反应容器。将单体乳液加热至55-120°C进行聚合反应。在此温度保持30分钟至4小时之后，将一系列另外的等分的引发剂加入反应容器中。通常是将引发剂加入反应容器内，然后在下一次加入引发剂之前，使其保持一段时间，使反应进行。通常分三次加入引发剂。最后一次加入引发剂之后，将批料保持30分钟至4小时，以完全分解所有的引发剂并使反应进行完全。

所述均化剂可使用阴离子聚合反应或自由基聚合反应制备。在一个实施方式中，所述聚合反应是自由基聚合反应。可用于自由基聚合反应的引发剂包括但不限于：过氧化酯，例如过辛酸叔丁酯；过氧化二烷基和氢过氧化烷基，例如过氧化苯甲酰基、过新戊酸叔戊酯和氢过氧化枯烯；过硫酸盐；偶氮引发剂，例如偶氮异丁腈和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)和氧化还原引发剂。当使用这些自由基引发剂时，部分的引发剂结合在聚合物中作为端基。以单体总重量为基准计，自由基引发剂的用量通常为0.05-10重量%。应理解为可使用一种以上的聚合反应引发剂。

可将链转移剂任选地用于聚合反应中，以制备本发明的均化剂。合适的链转移剂包括，但不限于：烷基硫醇(例如十二烷硫醇)和含有活性氢的芳烃，例如甲苯。这些任选的链转移剂通常加入单体物料中。

当使用交联剂制备聚合物均化剂时，聚合反应(溶液聚合反应或乳液聚合反应)完成时，反应混合物包含大量交联的聚合物颗粒。这些颗粒可用于溶液中，或者以任何合适的方法分离。这些聚合物颗粒的平均粒度通常为0.5-1000纳米。在一个实施方式中，所述均化剂是交联的聚合物。

本发明的金属电镀浴中聚合物均化剂的用量将取决于所选的具体均化剂、

电镀浴中的金属离子浓度、所用的特定电解质、电解质的浓度和所用的电流密度。以镀浴的总重量为基准计，通常电镀浴中的均化剂总量为0.5-10,000ppm，但是该用量也可更多或更少。通常均化剂的总量为1-5000ppm，更优选5-1000ppm。

可以将许多种促进剂用于本发明的金属电镀浴中。这些促进剂可以单独使用或者以两种或更多种的混合物的形式使用。在一个实施方式中，当电镀浴是铜电镀浴时，促进剂是含二硫化物的促进剂。通常，含二硫化物的促进剂的分子量等于或小于5000，更优选等于或小于1000。优选的含二硫化物的促进剂还包含磺酸基，特别是包含化学式R'-S-S-R-SO₃X所示基团的化合物，式中R是任选取代的烷基、任选取代的杂烷基、任选取代的芳基或任选取代的杂脂环基；X是氢或抗衡离子，例如钠或钾；R'是氢或有机残基，例如化学式-R-SO₃X的基团，或更大化合物的取代基。烷基通常包含1-16个碳原子，更优选1-12个碳原子。杂烷基的链中包含一个或多个杂原子(N, O或S)，通常包含1-16个碳原子，更优选包含1-12个碳原子。碳环芳基包括但不限于苯基和萘基。杂芳基也是合适的芳基，通常包含1-3个选自N, O和S的一种或多种原子以及1-3个独立或稠合的环，包括例如香豆素基、喹啉基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、oxidizolyl、三唑、咪唑基、吲哚基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。杂脂环族基通常包含1-3个选自N, O和S的一种或多种原子，以及1-3个单独或稠合的环，包括例如四氢呋喃基、噻吩基、四氢吡喃基、哌啶基、吗啉基和吡咯烷基。取代的烷基、杂烷基、芳基或杂脂环基的取代基包括例如C₁₋₈烷氧基；C₁₋₈烷基；卤素；氰基；和硝基。

更具体来说，可用的包含二硫化物的促进剂包括具有以下化学式的物质：XO₃S-R-S-S-R-SO₃X和XO₃S-Ar-S-S-Ar-SO₃X，式中R是任选取代的烷基，优选为包含1-6个碳原子、更优选1-4个碳原子的烷基；Ar是任选取代的芳基，例如任选取代的苯基或萘基；X是氢或合适的抗衡离子，例如钠或钾。示例性的包含二硫化物的促进剂包括但不限于二硫化双-磺基丙基和二硫化双(磺基丙基钠)。

在另一实施方式中，可使用不含二硫化基的促进剂。这种促进剂包括但不限于含硫促进剂，包含一个或多个硫原子，可以是硫醇(thiol)、硫醇(mercaptan)、硫化物和有机磺酸。在一个实施方式中，这种促进剂化合物的化学式为XO₃S-R-SH，式中R是任选取代的烷基，通常是包含1-6个碳原子、更优选1-4个碳原子的烷基；X是氢或合适的抗衡离子，例如钠或钾。示例性的含硫促进剂包括但不限于N,N-二甲基-二硫代氨基甲酸-(3-磺基丙基)酯；3-巯基-丙磺酸-(3-磺

基丙基)酯；3-巯基-丙磺酸(钠盐)；碳酸-二硫代-o-乙基酯-s-酯和3-巯基-1-丙磺酸(钾盐)；3-(苯并噻唑基-s-硫代)丙磺酸(钠盐)；吡啶丙基磺基甜菜碱；3-巯基丙-1-磺酸-1-钠；美国专利第3,778,357号揭示的硫化磺基烷基化合物；二烷基氨基-s-硫代-甲基-硫代链烷磺酸的过氧化产物；以及上述物质的组合。其他合适的促进剂参见美国专利第3,770,598号；第4,374,709号；第4,376,685号；第4,555,315号；和第4,673,469号。

当使用任选的促进剂时，其用量可根据特定的金属镀浴、所选的特定促进剂和所选的镀敷方法在很宽的范围内变化。这些促进剂的用量的选择是本领域技术人员力所能及的。通常促进剂的用量为0.1-3000ppm。当将包含二硫化物的促进剂用于新制备的铜电镀浴时，该促进剂的量通常为0.1-1000ppm。更佳的是，包含二硫化物的促进剂化合物的用量为0.5-300ppm，较优选为1-100ppm，更优选为2-50ppm。如果使用促进剂的混合物，各促进剂的用量可为所述包含二硫化物的促进剂的用量。

任何抑制剂均可任选地用于该电镀浴。合适的抑制剂包括聚合材料，优选具有杂原子取代，具体来说是氧键合。抑制剂通常是聚醚，例如但不限于化学式R-O-(CXYCX'Y'O)_nH所示的聚醚，式中R是氢、芳基、烷基或包含2-20个碳的链烯基；X，Y，X'和Y'各自独立地为氢、烷基(例如甲基、乙基或丙基)、芳基(例如苯基)和芳烷基(例如苄基)；n是5-100,000的整数。在一个实施方式中，X，Y，X'和Y'中的一个或多个是氢。可使用一种以上的抑制剂。

合适的抑制剂包括但不限于：胺，例如乙氧基化的胺；聚氧化烯胺和链烷醇胺；酰胺；聚乙二醇类湿润剂，例如聚乙二醇、聚亚烷基二醇和聚氧化烯二醇；大分子量聚醚；聚环氧乙烷(例如分子量为1000-100000)；聚氧化烯嵌段共聚物；烷基聚醚磺酸酯；络合抑制剂，例如烷氧基化的二胺；以及用于铜离子或亚铜离子的络合剂，例如柠檬酸、乙底酸、酒石酸、酒石酸钠钾、乙腈、脱甲奎宁和吡啶。

特别有效的抑制剂包括但不限于：环氧乙烷/环氧丙烷(“EO/PO”)嵌段或无规共聚物；包含12摩尔环氧乙烷(“EO”的乙氧基化的聚苯乙烯化的苯酚，包含5摩尔EO的乙氧基化的丁醇，包含16摩尔EO的乙氧基化的丁醇，包含8摩尔EO的乙氧基化的丁醇，包含12摩尔EO的乙氧基化的辛醇，包含13摩尔EO的乙氧基化的β-萘酚、包含10摩尔EO的乙氧基化的双酚A、包含30摩尔EO的乙氧基化的硫酸化的双酚A和包含8摩尔EO的乙氧基化的双酚A。

通常抑制剂可以各种量加入。对这些量的选择是本领域技术人员力所能及的。对于铜镀浴，任意任选的抑制剂的用量通常能够提供足够的铜层的横向生长。本发明金属电镀浴中的抑制剂的含量宜为0.001-10克/升，更优选为0.1-2.0克/升。

可将卤离子任选地加入本发明的金属电镀浴中。当金属镀浴是铜镀浴时，优选包含卤离子。氯离子和溴离子是优选的卤离子，更优选氯离子。也可使用卤离子的混合物。镀浴中的卤离子的浓度(如果使用卤离子的话)可以在很宽的范围内变化，例如0(不使用卤离子)至100ppm，更优选25-75ppm。这些卤化物可以以对应的氢卤酸或任何合适的盐的形式加入。这些卤离子源通常可以在市场上购得，可以不经进一步纯化直接使用。

可通过以任意顺序混合组分来制备本发明的电镀浴。在一个实施方式中，首先将无机组分(例如金属化合物、水、电解质和任选的卤离子源)加入镀浴容器中，然后加入聚合物均化剂和任意其它任选地有机添加剂，例如促进剂和抑制剂。

本发明的镀浴可以在10-65°C或更高的任意温度下使用。通常，镀浴的温度为10-45°C，更优选为15-35°C。

通常在使用过程中对本发明的金属电镀浴进行搅拌。任何合适的搅拌方法均可用于本发明，这些方法是本领域众所周知的。合适地搅拌方法包括但不限于，空气喷射、工件搅拌、冲击等。当使用本发明对晶片之类的集成电路基材进行镀敷的时候，晶片可以以例如1-250转/分钟(“RPM”)的转速旋转，通过例如泵抽或喷射的方法使镀液接触旋转的晶片。或者，如果镀浴的流动足以提供所需的金属沉积，则晶片无需旋转。

通过使基材与本发明的金属镀浴接触，并施加一段时间的电流密度，在基材上沉积金属层，从而对基材进行电镀。所述基材通常作为阴极。所述镀浴包括阳极，阳极可以是可溶性或不溶性的。通常对阴极施加电势。施加足够的电流密度，进行一段时间的镀敷，所述时间足以在基材上沉积具有所需厚度的金属层(例如铜层)。对于在电子器件上的镀铜，合适的电流密度包括但不限于1-250毫安/厘米²。当采用本发明在集成电路制造中沉积铜的时候，电流密度通常为1-75毫安/厘米²。其它的电流密度的适用性将取决于待沉积的特定金属和被镀敷的特定基材、所选的交联聚合物均化剂，以及本领域技术人员已知的其他因素。这些电流密度的选择是本领域技术人员力所能及的。

本发明可用来在各种基材上，特别是具有各种尺寸的孔隙的基材上沉积金属层，特别是铜层。因此，本发明提供了一种在基材上沉积铜之类的金属层的方法，该方法包括以下步骤：使待镀铜的基材与铜镀浴接触；然后施加一段时间的电流密度，所述时间足以在基材上沉积铜层，所述铜镀浴包含铜离子源、酸性电解质和聚合物均化剂，所述聚合物均化剂包含作为聚合单元的烯键式不饱和含氮杂环单体。例如，本发明特别适合在半导体器件之类的具有小直径通孔、沟槽或其他孔隙的集成电路基片上沉积铜。在一个实施方式中，根据本发明对半导体器件进行镀敷。所述半导体器件包括，但不限于用来制造集成电路的晶片。

根据本发明将金属(具体来说是铜)沉积在孔隙内，而在金属沉积内基本未形成空洞。术语“基本未形成空洞”表示95%以上的镀敷的孔隙是不含空洞的。

尽管已经结合半导体制造一般性地描述了本发明的方法，但是应当理解，本发明可用于任何需要基本平坦的铜沉积，而且需要基本无空洞的金属填充的结构的任何电解过程。这些过程包括印刷电路板和集成电路的制造。例如，本发明的镀浴可用来在印刷电路板上镀敷通孔、焊盘或轨迹，以及用于晶片上的凸块的镀敷。其它合适的过程包括封装和互连制造，这些过程的合适的基材包括引线框和互连。

本发明的一个优点是减少了超镀，具体来说是凸起。这种超镀减少意味着在随后的化学机械抛光过程中(特别是在半导体制造中)节省了除去铜之类的金属所需的时间和劳动力。本发明的另一个优点在于，可以对单个基材内各种尺寸的孔隙进行填充，同时基本没有受到抑制的局部镀敷现象。因此，本发明特别适合用来充分填充具有各种尺寸(例如0.01微米(或更小)至100微米或更大)孔隙的基材中的孔隙。在使用本发明的镀浴对单个基材进行镀敷的时候，本发明的均化剂能在很大结构尺寸范围内提供平坦的金属沉积，例如0.18微米和2微米的沟槽。例如，根据本发明，形成的沉积可以在0.18微米的致密结构上具有 $\leq 1500\text{\AA}$ 的凸起，在2微米的孔隙上具有 $\leq 2000\text{\AA}$ 的凹陷。

另一个优点在于，相对于常规的均化剂，用原子力显微镜测得，本发明的电镀浴制得的金属沉积的表面糙度更小，反射率更高。例如，用本发明的镀浴沉积的铜层的算术平均糙度(“Ra”) ≤ 7 纳米，优选 <6 纳米。所述铜层的均方根糙度(“Rs”)约等于或小于9纳米。另外，这些铜层还具有很低的Z值，例如 ≤ 150 ，优选 ≤ 125 ，更优选 ≤ 100 。“Z值”是测量的10个最高的点与10个最低的点平均高度

之差，其单位为纳米。Z值越小，铜层的表面约均匀。增大铜镀浴中均化剂的浓度可以增大沉积的铜表面的糙度，即增大Z值。

根据本发明形成了半导体器件、半导体封装和印刷电路板之类的电子器件，这些器件具有基本平坦的铜层和基本不含附加缺陷的填充的结构。“基本平坦的”铜层表示陡度(即极小孔隙密集的区域与基本不含孔隙的区域的高度之差)小于1微米，优选小于0.75微米，较优选小于0.6微米，更优选小于0.1微米。“基本不含附加的缺陷”表示与不含本发明均化剂的参比镀浴相比，本发明的均化剂不会增大填充的孔隙中的缺陷(例如空洞)的数量或尺寸。本发明均化剂的另一个优点在于，可以在具有尺寸不均匀的孔隙的基材上沉积得到基本平坦的金属层，所述孔隙基本不包括附加的空洞。“尺寸不均匀的孔隙”表示在同一基材中的具有各种尺寸的孔隙。

本发明的另一个优点在于，可以在沉积的金属层(特别是铜层)中选择性地结合各种杂质。本发明的均化剂的一个特别的优点在于，可以观察到，在沉积铜层的最初1000 Å、甚至最初1500Å内几乎没有杂质掺杂。这使得在用于集成电路制造的双重镶嵌法中可以用极纯的铜沉积(平均杂质总含量≤15 ppm)填充通孔(“填隙”)。在最初的大约1000Å以后，通常会增大电流密度，以填充宽金属线路。然后将杂质结合入铜沉积中，使宽金属线路的平均杂质总含量≥50ppm。因此，本发明提供了对窄线路(通孔)的有限的掺杂和对宽线路的控制的掺杂，因此在提供的布线结构中，减小了窄金属线路中的电阻，还减少了窄金属线路下的宽金属线路中的空洞的形成。本发明提供了一种组合物，该组合物包括铜离子源、电解质和均化剂，所述均化剂能够在基材上小于130纳米的孔隙中提供第一铜沉积，在大于130纳米的孔隙中提供第二铜沉积，所述第一铜沉积的杂质总量小于20ppm，第二铜沉积的杂质总量大于50ppm。另外，还提供了一种在基材上沉积铜的方法，该方法包括以下步骤：使包含小于130纳米的孔隙和大于130纳米的孔隙的基材与包含铜离子源、电解质和均化剂的镀浴接触；使用直流电对基材施加电势，沉积具有所需厚度的铜层，其中沉积在小于130纳米的孔隙内的铜中的杂质总量小于20ppm，沉积在大于130纳米的孔隙内的铜中的杂质总量大于50ppm。

退火之前，结合在沉积的铜层中的各种杂质(例如氯化物、硫、碳、氧和氮)的平均含量可为1-500ppm。退火之前杂质的平均总量可高达10,000 ppm，甚至更高。在一个实施方式中，杂质的平均总量为1-5000ppm，更优选为1-1000 ppm。

杂质含量使用二次离子质谱法(“SIMS”)测定，该方法提供相对于注入的离子标准的每单位面积的离子浓度值。通过将各种杂质的各个数据点的SIMS分析所得的ppm值求和，然后除以铜层中所评价深度(纳米)内的数据点的总数，求得平均杂质数值。铜沉积深度内的平均杂质含量远小于单独的数值。例如，对于特定单位面积，SIMS分析可能会测得氯离子杂质含量具有最大值200ppm，而整个铜沉积的平均氯离子杂质含量可能仅为5ppm。

在集成电路制造中，通常对铜层进行退火。在此退火步骤中，通常会引入某些例如硫和氧之类的杂质。根据本发明沉积铜层，退火之后，平均杂质总含量通常为1-1000ppm，较优选1-700ppm，更优选1-500ppm。

金属沉积中的杂质含量与金属镀浴中的均化剂浓度、用来制备所述聚合物均化剂的具体含氮杂环单体、均化剂的分子量以及聚合物均化剂内的含氮杂环单体单元的量有关。增大所述金属镀浴中均化剂的浓度会使得金属沉积中的平均杂质含量增大。类似的，减小该均化剂的浓度会使得金属沉积中的平均杂质含量减小。增大均化剂分子量和聚合物均化剂中的含氮单体的含量中的任一种或两种，会增大结合入金属沉积中的杂质的含量。因此可通过选择所述金属镀浴中本发明聚合物均化剂所需的浓度，或者通过选择包含适量的交联剂或具有合适的分子量的聚合物均化剂，从而达到金属沉淀中所需的平均杂质含量。

或者可以通过使用本发明均化剂与常规均化剂的混合物，在金属沉积中获得所需的杂质平均量。可以与本发明的均化剂混合使用的示例性的均化剂是任何适用于金属镀浴的均化剂。在一个实施方式中，这些常规均化剂是胺或环胺(例如咪唑)与环氧化的反应产物，例如表氯醇或丁二醇二缩水甘油醚。当用于混合物中时，本发明的交联的均化剂和常规的(即未交联的)均化剂可以为任何合适的重量比，例如1:99至99:1。使用这种均化剂混合物的另一优点在于，可以减小沉积的铜表面的糙度，即降低Z值，同时在沉积的膜中结合所需含量的杂质。适合混合使用的另外的均化剂包括美国专利第4,038,161号和第6,610,192号所揭示的均化剂。当使用交联的聚合物均化剂的混合物的时候，它们的重量比可以在很宽的范围内变化，例如1:99至99:1。

以下实施例用来说明本发明的各方面。

实施例

实施例1

通过在冰浴冷却的容器内混合丙烯酸丁酯(“BA”,40重量%)、丙烯酸

(“AA”,10重量%)、乙烯基咪唑(“VI”,40重量%)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(“TMPTA”,10重量%)和过氧化物引发剂(过新戊酸叔戊酯)制备了交联的聚合物均化剂。然后用泵将该混合物抽入包含作为溶剂的异丙醇的加热的反应器中。反应控制在80℃进行约2小时。然后真空蒸发除去异丙醇，用水洗涤产物，制得重均分子量(“M_w”)约为77000、数均分子量(“M_n”)约为1400的交联的共聚物(BA/AA/VI/TMPTA)的大约33%的水溶液，所述重均分子量是使用凝胶渗透色谱法、相对于合适的标样测定的。

实施例2

重复实施例1的步骤，其不同之处在于，使用以下的单体和用量：甲基丙烯酸羟乙酯(“HEMA”，50重量%)，VI(40重量%)和TMPTA(10重量%)。

实施例3-4

重复实施例2的步骤，只是使用以下的单体比例。

实施例	重量% HEMA	重量% VI	重量% TMPTA
3	40	50	10
4	30	60	10

实施例5-17

重复实施例1的步骤，不同之处在于，使用所示比例的单体，预期会制得交联的聚合物均化剂。

实施例	单体 1	单体 2	单体 3	交联剂 (重量%)
	(重量%)	(重量%)	(重量%)	
5	BA (35)	AA (25)	VI (25)	DEGDMA (15)
6	HEMA (30)	MAA (10)	Vpy (30)	DVB (10)
7	HPMA (25)	AA (10)	VP (50)	EGDMA (15)
8	MA (20)	AA (15)	VI (55)	TMPTA (10)
9	EHA (37)	MAA (12)	VPip (50)	TMPTMA (11)
10	EHA (35)	VMor (55)	-	DEGDMA (10)
11	HEA (40)	VI (48)	-	ALMA (12)
12	HEA (40)	AA (25)	MVP (30)	TMPTA (5)
13	HEMA (45)	AA (25)	-	DVP (30)
14	BA (50)	VP (15)	MVP (15)	EGDMA (10)
15	HEMA (65)	-	-	DVP (35)
16	BA (45)	AA (10)	VI (45)	-
17	HEMA (50)	AA (10)	VI (40)	-

上表中的缩写的含义如下：HPMA =甲基丙烯酸羟丙酯; MA =丙烯酸甲酯; EHA =丙烯酸乙基己酯; HEA =丙烯酸羟乙酯; MAA =甲基丙烯酸; VMor =乙烯基吗啉; VP = 2-乙烯基吡啶; VPy =乙烯基吡咯; VPip =乙烯基哌啶; MVP =甲基乙烯基吡啶; DEGDMA =二甲基丙烯酸二甘醇酯; DVB =二乙烯基苯; EGDMA =二甲基丙烯酸乙二醇酯; TMPTMA =三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯; ALMA =甲基丙烯酸烯丙酯; DVP =二乙烯基吡啶。

实施例18

通过混合以下组分制备了铜镀浴：硫酸铜(40克/升的铜离子), 硫酸(10克/升), 盐酸(50毫克/升的氯离子), 包含二硫化物的磺酸促进剂(10毫升/升), EO/PO共聚物抑制剂(5毫升/升), 得自实施例1的均化剂(3毫升/升)和水。所述促进剂是包含磺酸基的二硫化物, 其分子量小于1000。所述抑制剂是分子量小于5000的EO/PO共聚物。

通过使旋转的晶片(该晶片基材上具有孔隙)(200RPM)在25℃与上述镀浴接触, 在晶片基材上电镀铜层。镀铜使用直流电完成, 使用以下三步波形: 7毫安/厘米², 然后是10毫安/厘米²以填充其结构, 然后是59毫安/厘米²。铜沉积之后, 淋洗晶片并干燥。铜沉积大约1微米厚。然后用二次离子质谱法(“SIMS”)分析铜沉积, 检测杂质总含量, 发现其杂质包括氧、氮、氯、硫和碳。4000 Å深度内的铜沉积中的杂质(C, N, O, S, Cl)均值如下: Cl = 380 ppm; S = 80 ppm; C = 310 ppm; N = 10 ppm; O = 15 ppm。在此深度内的杂质平均总含量为795ppm。最初1000Å之外的铜沉积的杂质平均含量为Cl=1ppm, S =1ppm, C =6ppm, N =5 ppm, 最初1000Å内沉积的杂质平均总含量为13ppm。

实施例19-20

重复实施例18的步骤, 不同之处在于, 增大均化剂的用量。在实施例17中, 使用4毫升/升的均化剂, 在实施例18中, 使用5毫升/升的均化剂。在4000Å内测定杂质的平均含量, 结果列于下表。

实施例	Cl (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	N(ppm)	O (ppm)	总计(ppm)
19	480	95	310	10	15	910
20	600	100	400	10	15	1125

以上数据清楚地表明, 增大铜镀浴中的交联的聚合物均化剂的浓度也可增大铜沉积中的杂质平均总量。

实施例21-26

重复实施例18的步骤，其不同之处在于，改变了得自实施例1的均化剂的用量。在某些实施例中使用均化剂的混合物。根据实施例16的步骤测定1微米的铜沉积中的杂质(Cl, S, C, N和O)的近似平均总量，结果列于下表。“均化剂1”是得自实施例1的均化剂。“均化剂2”是咪唑与丁二醇二缩水甘油醚的1: 1反应产物，其重均分子量约为4000。

实施例	均化剂1 (ppm)	均化剂2 (ppm)	近似的杂质平均总含量 (ppm)
21	10	0	1100
22	8	0	900
23	6	0	800
24	4	5	450
25	2	5	250
26	0	5	<50

以上数据清楚地显示减少铜镀浴中的均化剂含量可以减少铜沉积中的平均杂质总含量。将本发明的均化剂与其它的均化剂混合也可获得所需的杂质含量。

实施例27-28

重复实施例1的步骤，只是使用下表所列的单体和用量。表中还列出了分子量。

实施例	BA(重量%)	VI(重量%)	AA(重量%)	TMPTA		
				(重量%)	Mw	Mn
27	45	45	10	0	680	500
28	20	60	10	10	530	400

实施例29

制备了包含以下组分的铜镀浴：40克/升的铜离子(来自硫酸铜)，10克/升的硫酸，50ppm的氯离子，10毫升/升的包含二硫化物的磷酸促进剂，5毫升/升的EO/PO共聚物抑制剂，水和得自实施例1、27或28的均化剂。通过突跃到电流密度为60毫安/厘米²的直流波形在空白晶片上镀铜。铜沉积之后，对晶片进行淋洗和干燥。铜沉积至大约1微米厚。使用原子力显微镜分析镀敷的铜模，以评价表面糙度。结果列于下表。

样品	均化剂样品	均化剂用量 (ppm)	Ra (纳米)	Rs (纳米)	Z (纳米)
A	1	8	5.3	6.7	77
B	27	6	6.3	8.1	70
C	28	6	6.4	8.1	65

还使用这些铜镀浴在包括密集的0.18微米的孔隙和孤立的2.0微米的线路的晶片上沉积铜。在各个样品中，孔隙和线路被铜填充，观察到基本平坦的铜表面。在密集的孔隙上观察到如下的略微的凸起：样品A: 1300 Å; 样品B: 1080 Å; 样品C: 630 Å。在孤立的宽线路上观察到如下的轻微的凹陷：样品A: 1430 Å; 样品B: 1740 Å; 样品C: 1960 Å。