



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012107130/02, 19.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.07.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
30.07.2009 US 61/229,809

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2013 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 27.01.2015 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 2005133376 A1, 23.06.2005. RU  
2282682 C1, 27.08.2006. SU 291986 A1,  
06.01.1971. SU 1035097 A1, 15.08.1983(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 29.02.2012(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/060375 (19.07.2010)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/012475 (03.02.2011)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

РЕГЕР-ГЕПФЕРТ, Корнелиа (DE),  
РЭТЕР, Роман Бенедикт (DE),  
МАЙЕР, Дитер (DE),  
ХААГ, Александра (DE),  
ЭМНЕТ, Шарлотте (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ  
ПОДАВЛЯЮЩИЙ АГЕНТ, ДЛЯ БЕСПУСТОТНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гальванотехники и может быть использовано при изготовлении полупроводников. Композиция содержит по меньшей мере один источник меди и по меньшей мере одну добавку, получаемую путем реакции многоатомного спирта, содержащего по меньшей мере 5 гидроксильных функциональных групп, с по меньшей мере первым алкиленоксидом и вторым алкиленоксидом из смеси первого алкиленоксида

и второго алкиленоксида. Способ включает контакт композиции для нанесения металлического покрытия с подложкой, создание плотности тока в подложке в течение времени, достаточного для осаждения металлического слоя на подложку. Технический результат: обеспечение заполнения отверстий нанометрового и микрометрового размера без пустот и швов. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 1 табл., 7 ил., 8 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 539 895**<sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.

*C25D* 3/38 (2006.01)

*H01L* 21/288 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012107130/02, 19.07.2010

(24) Effective date for property rights:  
19.07.2010

Priority:

(30) Convention priority:  
30.07.2009 US 61/229,809

(43) Application published: 10.09.2013 Bull. № 25

(45) Date of publication: 27.01.2015 Bull. № 3

(85) Commencement of national phase: 29.02.2012

(86) PCT application:  
EP 2010/060375 (19.07.2010)

(87) PCT publication:  
WO 2011/012475 (03.02.2011)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

**REGER-GEPPFERT, Kornelia (DE),  
REhTER, Roman Benedikt (DE),  
MAJER, Diter (DE),  
KhAAG, Aleksandra (DE),  
EhMNET, Charlotte (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)**

(54) **METAL COATING COMPOSITION CONTAINING SUPPRESSING AGENT FOR VOID-FREE FILLING OF SUBMICRON SURFACE ELEMENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to electroplating and can be used in producing semiconductors. The composition contains at least one copper source and at least one additive, obtained by reacting a polyatomic alcohol containing at least 5 hydroxyl functional groups with at least a first alkylene oxide and a second alkylene oxide from a mixture of a first alkylene oxide and a

second alkylene oxide. The method includes contacting the metal coating composition with a substrate, generating current density in the substrate during a time period sufficient to deposit a metal layer on the substrate.

EFFECT: filling nanometre and micrometre openings without voids and seams.

15 cl, 1 tbl, 7 dwg, 8 ex

Заполнения мелких элементов поверхности, таких как сквозные отверстия и канавки, посредством электролитического осаждения меди является существенной частью процесса изготовления полупроводников. Хорошо известно, что присутствие органических веществ в качестве добавок в электролитической ванне может играть

5 ключевую роль в достижении равномерного осаждения металла на поверхности подложки и в исключении дефектов, таких как пустоты и швы, внутри линий меднения.

Одним классом добавок являются так называемые подавители или подавляющие агенты. Подавители применяются для обеспечения по существу восходящего заполнения мелких элементов поверхности, таких как сквозные отверстия или канавки. Чем меньше

10 элементы поверхности, тем более усовершенствованными должны быть добавки для исключения пустот и швов. Большое разнообразие подавляющих соединений уже было описано в литературе. Наиболее используемым классом подавителей являются простые полиэфирные соединения, такие как полигликоли или полиалкиленоксиды, такие как этиленоксидпропиленоксид сополимеры.

15 Такие простые полиэфиры получают путем реакции спирта, применяемого в качестве исходного вещества, содержащего одну или более гидроксильных групп, как, например гликоль или глицерин, с полиалкиленоксидами.

В US 2002/0043468 раскрываются подавляющие агенты, содержащие функциональные группы, содержащие кислород или азот, локализованные в разветвлениях основной

20 цепи полимера. В общем, разветвленные подавляющие агенты имеют молекулярную массу в интервале около 10000 или более.

В US 2004/0217009 A1 в качестве подавляющих агентов раскрываются случайные полиалкиленоксидные сополимеры, которые могут быть линейными или звездчатыми.

В US 6776893 B1 раскрываются подавляющие агенты, выбранные из блок-

25 сополимеров полиоксиэтилена и полиоксипропилена, полиоксиэтилена или полиоксипропиленовой производной многоатомного спирта и смешанной полиоксиэтиленовой и полиоксипропиленовой производной многоатомного спирта. Примерами многоатомных спиртов являются сорбит, глицерин и маннит, предпочтительно глицерин. Один класс таких подавляющих агентов содержит

30 смешанные алкоксигруппы, как например, блок-сополимеры полиэтиленоксида и полипропиленоксида.

При последующем уменьшении размера отверстия элементов поверхности, таких как сквозные отверстия или канавки, до размеров менее 100 нанометров и даже менее 50 нанометров, соответственно, заполнение межсоединений медью становится особенно

35 затруднительным, а также осаждение затравочного слоя меди, предшествующее электролитическому осаждению меди, может не проявлять однородность и конформность и, таким образом, сильнее уменьшать размеры отверстий, особенно на вершине отверстий. Особенно затруднительными для заполнения являются отверстия с выступающей затравочной частицей у вершины отверстия или отверстия выпуклой

40 формы, и в этом случае требуются особенно эффективное подавление роста меди на боковой стенке элемента поверхности и у входа в отверстие.

На Фиг.3 показана подложка, покрытая затравочным слоем, для которой характерно влияние затравочной частицы на входное отверстие элементов поверхности, которые должны быть заполнены. Затравочный слой показан слоем светло-серого цвета на

45 темно-серых структурах. Так как характерно увеличение выступа затравочной частицы с дальнейшим уменьшением размеров элементов поверхности, как показано на Фиг.3, существует серьезный риск образования закрытых пустот в верхней половине канавки ближе к входному отверстию, если подавитель не полностью исключил рост меди на

боковой стенке (2" на Фиг.2а-2с). Как можно увидеть, входные отверстия уменьшаются до менее чем половины ширины без достижения затравочным слоем эффективных размеров отверстий от около 18 нанометров до 16 нанометров соответственно. Элемент поверхности, покрытый затравочным слоем, имеет выпуклую форму.

5 Поэтому целью настоящего изобретения является обеспечение добавки для электролитического осаждения меди, имеющей хорошие подавляющие свойства, в частности подавляющих агентов, способных обеспечивать заполнение элементов поверхности нанометрового и микрометрового масштаба по существу без пустот и без швов, при применении электролитической ванны для осаждения металла,  
10 предпочтительно электролитической ванны для осаждения меди. Следующей целью настоящего изобретения является обеспечение добавки для электролитического осаждения меди, способной обеспечивать заполнение элементов поверхности выпуклой формы по существу без пустот и без швов.

Неожиданно было обнаружено, что применение полиоксиалкилированного  
15 полиспирта, имеющего структуру случайного сополимера, и конкретных триблок-сополимеров в качестве добавок показывает экстраординарные свойства суперзаполнения, особенно если применяется для заполнения элементов поверхности, имеющих крайне маленькие размеры отверстий и/или высокие коэффициенты пропорциональности. Настоящее изобретение обеспечивает новый класс  
20 высокоэффективных сильных подавляющих агентов, которые способны справляться с образованием выступов из затравочных частиц и обеспечивают заполнение канавок по существу без дефектов, несмотря на неконформный затравочный слой меди.

По этой причине настоящее изобретение обеспечивает композицию, содержащую по меньшей мере один источник металлических ионов и по меньшей мере один  
25 полиоксиалкилированный многоатомный спирт, имеющий по меньшей мере 5 гидроксильных групп. По меньшей мере один подавляющий агент получают путем реакции многоатомного спирта, содержащего по меньшей мере 5 гидроксильных функциональных групп, с по меньшей мере первым алкиленоксидом и вторым алкиленоксидом из смеси первого алкиленоксида и второго алкиленоксида. Таким  
30 образом формируется многоатомный спирт, содержащий случайный сополимер полиоксиалкилена в боковых цепях.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает композицию, содержащую по меньшей мере один источник металлических ионов и по меньшей мере одну добавку, получаемую путем реакции многоатомного спирта, содержащего по меньшей мере 5  
35 гидроксильных функциональных групп, с третьим алкиленоксидом, вторым алкиленоксидом и первым алкиленоксидом в указанной последовательности, причем третий алкиленоксид имеет более длинную алкильную цепь, чем второй алкиленоксид, и второй алкиленоксид имеет более длинную алкильную цепь, чем первый алкиленоксид. Таким образом формируется многоатомный спирт, содержащий (по меньшей мере  
40 частично) триблок-сополимер полиоксиалкилена в боковых цепях.

Преимущество добавок по настоящему изобретению состоит в их подавляющей способности, которая приводит к чрезвычайно резко выраженному росту меди в направлении восходящего заполнения, тогда как рост меди на боковых стенках отлично подавляется, и то и другое приводит к плоскому фронту роста, таким образом,  
45 обеспечивая заполнение канавок и сквозных отверстий по существу без дефектов. Сильное подавление роста меди на боковых стенках в соответствии с настоящим изобретением дает возможность беспустотного заполнения элементов поверхности, покрытых неконформным затравочным медным слоем. Более того, настоящее

изобретение обеспечивает в общем гомогенное восходящее заполнение соседних элементов поверхности областей, плотно заполненных элементами поверхности.

Подавляющие агенты согласно настоящему изобретению особенно подходят для заполнения маленьких элементов поверхности, особенно имеющих размер отверстия

30 нанометров или менее.  
Добавки, в общем, получают путем реакции многоатомного спирта (также обозначаемого как полиспирт), содержащего по меньшей мере 5 гидроксильных групп, с алкиленоксидами либо из смеси, либо в последовательности. Таким образом гидроксильные группы полиспирта этерифицируются с образованием полиоксисалкиленовых боковых цепей.

В предпочтительной композиции подходящие полиспирты отвечают формуле (I)

$$X(OH)_m \quad (I),$$

где

m представляет собой целое число от 5 до 10, предпочтительно от 5 до 6,

X представляет собой m-валентный линейный или разветвленный алифатический или циклоалифатический радикал, имеющий от 5 до 10 атомов углерода, который может быть замещенным или незамещенным.

Предпочтительно полиспиртом является линейный спирт, дающий при окислении моносахарид, представленный формулой (II)

$$HOCH_2-(CHOH)_n-CH_2OH \quad (II),$$

где n представляет собой целое число от 3 до 8.

Примерами соответствующих спиртов(II), дающих при окислении моносахарид, являются сорбит, маннит, ксилит, рибит, а также их стереоизомеры и тому подобное. Особенно предпочтительным спиртом (II), дающим при окислении моносахарид, является сорбит.

Особенно предпочтительно полиспиртом является циклический спирт, дающий при окислении моносахарид, представленный формулой (III)

$$(CHOH)_o \quad (III),$$

где o представляет собой целое число от 5 до 10.

Примеры соответствующих спиртов (III), дающих при окислении моносахарид, содержат инозитол (циклогексангексол).

В другой композиции подходящими полиспиртами являются моносахариды и их стереоизомеры. Предпочтительными моносахаридами являются моносахариды альдозы формулы (IV)

$$CHO-(CHOH)_p-CH_2OH \quad (IV),$$

где p представляет собой целое число от 4 до 5.

Примерами соответствующих моносахаридов альдоз (IV) являются аллоза, альтроза, галактоза, глюкоза, гулоза, идоза, манноза, талоза, глюкогептоза, манногептоза и тому подобное. Особенно предпочтительным моносахаридом альдозой (IV) является глюкоза.

Особенно предпочтительными моносахаридами являются моносахариды кетозы (V)

$$CH_2OH(CHOH)_q-CO-(CHOH)_r-CH_2OH \quad (V),$$

где q и r представляют собой целые числа, и q + r равно 3 или 4.

Примерами соответствующих моносахаридов кетоз (V) являются фруктоза, психоза, сорбоза, тагатоза, манногептулоза, седогептулоза, талогептулоза, аллогелтулоза и тому подобное. Особенно предпочтительным моносахаридом кетозой (V) является фруктоза и ее производные.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения подходящие полиспирты

выбираются из дисахаридов. Особенно предпочтительными дисахаридами являются сахароза и мальтоза, и их производные.

Добавки согласно настоящему изобретению, кроме того, также упоминаемые как полиалкоксилированные полиспирты, представляют собой конкретные продукты реакции полиспиртов и алкиленоксидов. Полиалкоксилированные полиспирты могут быть получены путем реакции ОН групп, присутствующих в полиспирте, с алкиленоксидами с образованием терминальных простых полиэфирных групп, содержащих соответствующие оксиалкиленовые единицы. Полиалкоксилированные полиспирты сами по себе известны в данной области техники.

В общем, подходящими алкиленоксидами могут быть  $C_2$ - $C_{12}$ -алкиленоксиды или стиролоксиды, без ограничения. Примеры соответствующих алкиленоксидов содержат этиленоксид и пропиленоксид, 1-бутенноксид, 2,3-бутенноксид, 2-метил-1,2-пропенноксид (изобутенноксид), 1-пентенноксид, 2,3-пентенноксид, 2-метил-1,2-бутенноксид, 3-метил-1,2-бутенноксид, 2,3-гексенноксид, 3,4-гексенноксид, 2-метил-1,2-пентенноксид, 2-этил-1,2-бутенноксид, 3-метил-1,2-пентенноксид, деценноксид, 4-метил-1,2-пентенноксид или стиролоксид.

Предпочтительным является применение алкиленоксида (алкиленоксидов), выбранного (выбранных) из этиленоксида, пропиленоксида и бутиленоксида или их комбинаций. Предпочтительно содержание этиленоксида в сополимере этиленоксида и другого алкиленоксида (алкиленоксидов) составляет от 10 до 90 мас.%, более предпочтительно от 20 до 50 мас.%, наиболее предпочтительно от 25 до 40 мас.%.  
Предпочтительно первым алкиленоксидом является этиленоксид, и второй алкиленоксид выбирается из пропиленоксида и бутиленоксида или их комбинаций. Наиболее предпочтительно вторым алкиленоксидом является пропиленоксид.

Предпочтительно первым алкиленоксидом является этиленоксид, и второй алкиленоксид выбирается из пропиленоксида и бутиленоксида или их комбинаций. Наиболее предпочтительно вторым алкиленоксидом является пропиленоксид. Предпочтительно добавка представляет собой случайный сополимер этиленоксида и пропиленоксида.

Предпочтительно, в общем, применяются высшие алкиленоксиды наиболее часто в небольших количествах в целях тонкого регулирования свойств. В общем, количество этиленоксида и/или, пропиленоксида, и/или бутиленоксида составляет по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, наиболее предпочтительно 100 мас.% от суммы всех применяемых алкиленоксидов.

В случае блок-сополимера третьим алкиленоксидом предпочтительно является бутиленоксид.

Предпочтительно третий алкиленоксид присутствует в количестве от 0.1 мас.% до 10 мас.%, предпочтительно от 0.5 мас.% до 5.0 мас.%.

Более предпочтительно алкиленоксид выбирается из смесей этиленоксида и пропиленоксида. Предпочтительное массовое соотношение оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев в конечном продукте составляет от 10:90 до 90:10, более предпочтительно от 20:80 до 50:50, наиболее предпочтительно от 25:75 до 40:60.

Предпочтительно молекулярная масса  $M_w$  полиалкоксилированных полиспиртов составляет от 500 до 30000 г/моль, более предпочтительно от 1000 до 20000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 15000 г/моль и даже более предпочтительно от 3000 до 10000 г/моль. Наиболее предпочтительной является молекулярная масса от 4000 до 8000 г/моль.

Средняя степень полиоксиалкилирования составляет от около 10 до около 500, предпочтительно от около 30 до около 400, более предпочтительно от около 50 до около 300, наиболее предпочтительно от около 60 до около 200 алкиленоксидных единиц на исходное вещество полиспирт.

Синтез полиоксиалкиленов известен специалистам в данной области техники. Подробное описание приводится, например, в "Polyoxyalkylenes" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Electronic Release.

Предпочтительным является осуществление полиоксиалкилирования в присутствии стандартных основных катализаторов, например гидроксидов щелочных металлов, предпочтительно гидроксида калия, или алкоксидов щелочных металлов, например метоксида натрия или третбутилата калия. Полиалкоксилирование может проводиться в принципе известным способом в реакторе высокого давления при температуре от 40 до 250°C, предпочтительно от 80 до 200°C и наиболее предпочтительно от 100 до 150°C. Когда точка плавления полиспирта превышает температуру реакции, полиспирт суспендируется в инертном растворителе перед реакцией полиалкоксилирования. Подходящими растворителями являются толуол, ксилены, простой полиэфир и N,N-диметилформамид.

Полиалкоксилированные полиспирты могут при необходимости быть функционализированы на следующей стадии реакции. Дополнительная функционализация может служить в целях модификации свойств полиалкоксилированных полиспиртов. Терминальные гидроксильные группы алкоксилированных полиспиртов могут вступать в реакцию с подходящими реагентами для функционализации, в ходе чего образуются группы общей формулы  $-(алкокси)_s-Z$ , где Z представляет собой любую желательную группу и s представляет собой целое число от 1 до 200. В соответствии с функционализирующим агентом конец цепи может быть гидрофобизирован или более сильно гидрофилизирован.

Терминальные гидроксильные группы могут быть этерифицированы с образованием сложных эфиров, например, под действием серной кислоты или ее производных с формированием таким образом продуктов с терминальными сульфатными группами (сульфатация). Аналогично, продукты, имеющие терминальные фосфорные группы, могут быть получены с помощью фосфорной кислоты, фосфористой кислоты, полифосфорной кислоты,  $POCl_3$  или  $P_4O_{10}$  (фосфатация).

Кроме того, терминальные OH группы также могут быть этерифицированы с формированием таким образом полиалкоксигрупп с простым эфиром на конце общей формулы  $-(алкокси)_s-Z$ , где Z представляет собой алкил, алкенил, алкинил, алкарил или арильную группу, и s представляет собой целое число от 1 до 200. Предпочтительно Z представляет собой метил, этил, бензил, ацетил или бензоил.

Следующий вариант выполнения настоящего изобретения состоит в применении электролитической ванны для нанесения металлического покрытия, содержащей композицию, как описано выше, для осаждения металла на подложках, содержащих элементы поверхности, имеющие размер отверстия 30 нанометров или менее.

Следующим объектом настоящего изобретения является способ осаждения металлического слоя на подложку, посредством:

- а) контакта электролитической ванны для нанесения металлического покрытия, содержащей композицию по настоящему изобретению, с подложкой, и
- б) создания плотности тока в подложке в течение периода времени, достаточного для осаждения металлического слоя на подложку.

Предпочтительно подложка содержит элементы поверхности субмикрометрового размера, и осаждение осуществляется с заполнением элементов поверхности субмикрометрового размера. Наиболее предпочтительно элементы поверхности субмикрометрового размера имеют (эффективный) размер отверстия от 1 до 30

нанометров и/или коэффициент пропорциональности 4 или более. Более предпочтительно элементы поверхности имеют размер отверстия 25 нанометров или менее, наиболее предпочтительно 20 нанометров или менее.

Размер отверстия означает согласно настоящему изобретению самый маленький диаметр или зазор элемента поверхности перед электролитическим осаждением покрытия, то есть после осаждения затравочного слоя меди. Термины "отверстие" и "входное отверстие" применяются в настоящем документе как синонимы. Выпуклая форма характерна для элемента поверхности, имеющего размер отверстия, который на по меньшей мере 25%, предпочтительно 30%, более предпочтительно 50% меньше самого большого диаметра или зазора элемента поверхности перед электролитическим осаждением покрытия.

Электролитическая ванна для нанесения покрытия согласно настоящему изобретению, в частности, подходит для элементов поверхности, имеющих высокий коэффициент пропорциональности - 4 или более, в частности 6 или более.

Широкое разнообразие электролитических ванн для нанесения металлического покрытия может применяться согласно настоящему изобретению. Электролитические ванны для нанесения металлического покрытия содержат источник металлических ионов, электролит и полимерный подавляющий агент.

Источником металлических ионов может быть любое соединение, способное к высвобождению ионов металлов, которые должны осаждаться в электролитической ванне в достаточном количестве, то есть соединение, являющееся по меньшей мере частично растворимым в электролитической ванне. Предпочтительно, чтобы источник металлических ионов был растворимым в электролитической ванне. Подходящие источники металлических ионов представляют собой соли металлов и включают, но без ограничения к этому, сульфаты металлов, галогениды металлов, ацетаты металлов, нитраты металлов, фторбораты металлов, алкилсульфонаты металлов, арилсульфонаты металлов, сульфаматы металлов, глюконаты металлов и тому подобное.

Предпочтительно металлом является медь. Кроме того, источником металлических ионов предпочтительно является сульфат меди, хлорид меди, ацетат меди, цитрат меди, нитрат меди, фторборат меди, метансульфонат меди, фенилсульфонат меди и п-толуолсульфонат меди. Пентагидрат сульфата меди и метансульфонат меди являются особенно предпочтительными. Такие соли металлов, в общем, являются коммерчески доступными и могут применяться без последующей очистки.

Помимо электролитического осаждения металла композиция может применяться при осаждении методом химического восстановления слоев, содержащих металл. Композиции могут, в частности, применяться при осаждении барьерных слоев, содержащих Ni, Co, Mo, W и/или Re. В этом случае помимо металлических ионов следующие элементы групп III и V, в частности В и Р, могут присутствовать в композиции для осаждения методом химического восстановления и, таким образом, совместно осаждаться с металлами.

Источник металлических ионов может применяться в настоящем изобретении в любом количестве, которое обеспечивает достаточное количество ионов металлов для электролитического осаждения на подложке. Подходящие металлические источники металлических ионов включают, но без ограничения к этому, соли олова, соли меди и тому подобное. Когда металлом является медь, соль меди, как правило, присутствует в количестве от около 1 до около 300 г/л электролитического раствора. Должно быть оценено по достоинству, что смеси солей металлов могут подвергаться электролитическому осаждению согласно настоящему изобретению. Таким образом,



сплавы, такие как сплавы меди и олова, имеющие до около 2 мас.% олова, могут предпочтительно наноситься в виде покрытия согласно настоящему изобретению. Количество каждой из солей металла в таких смесях зависит от конкретного сплава, который будет наноситься в виде покрытия, и хорошо известны специалистам в данной области техники.

В общем, помимо источника металлических ионов и по меньшей мере одного подавляющего агента согласно настоящему изобретению металлические электролитические композиции по настоящему изобретению предпочтительно включают электролит, то есть кислотный или щелочной электролит, один или более источников металлических ионов, при необходимости галогенидных ионов, и при необходимости другие добавки, такие как ускорители и/или выравнивающие агенты. Такие ванны, как правило, являются водными. Вода может присутствовать в широком интервале количеств. Может применяться любой вид воды, такой как дистиллированная вода, деионизированная вода или водопроводная вода.

Электролитические ванны по настоящему изобретению могут быть получены путем объединения компонентов в любом порядке. Предпочтительно, чтобы сначала в сосуд для ванны добавлялись неорганические компоненты, такие как соли металлов, вода, электролит и при необходимости источник галогенидных ионов, а затем добавлялись органические компоненты, такие как выравнивающие агенты, ускорители, подавляющие агенты, поверхностно-активные вещества и тому подобное.

Как правило, электролитические ванны по настоящему изобретению могут применяться при любой температуре от 10°C до 65°C или выше. Предпочтительно, чтобы температура электролитических ванн составляла от 10 до 35°C и более предпочтительно от 15°C до 30°C.

Подходящие электролиты включают такие как, но без ограничения к этому, серная кислота, уксусная кислота, фторборная кислота, алкилсульфоновые кислоты, такие как метансульфоновая кислота, этансульфоновая кислота, пропансульфоновая кислота и трифторметансульфоновая кислота, арилсульфоновые кислоты, такие как фенилсульфоновая кислота и толуолсульфоновая кислота, сульфаминовая кислота, соляная кислота, фосфорная кислота, тетраалкиламмония гидроксид, предпочтительно тетраметиламмония гидроксид, гидроксид натрия, гидроксид калия и тому подобное. Кислоты, как правило, присутствуют в количестве от около 1 до около 300 г/л, щелочные электролиты, как правило, присутствуют в количестве от около 0.1 до около 20 г/л или до достижения значения pH от 8 до 13 соответственно и более типично до значения pH от 9 до 12.

Такие электролиты могут при необходимости содержать источник галогенидных ионов, таких как хлоридные ионы, как в хлориде меди или соляной кислоте. Согласно настоящему изобретению может применяться широкий интервал концентраций галогенидных ионов, такой как от около 0 до около 500 частей на миллион. Как правило, концентрация галогенидных ионов находится в интервале от около 10 до около 100 частей на миллион от электролитической ванны. Электролитом предпочтительно является серная кислота или метансульфоновая кислота, и предпочтительно смесь серной кислоты или метансульфоновой кислоты и источника хлоридных ионов. Кислоты и источники галогенидных ионов, полезные согласно настоящему изобретению, в общем, коммерчески доступны и могут применяться без дальнейшей очистки.

Предпочтительно композиция, кроме того, содержит по меньшей мере один ускоряющий агент и/или по меньшей мере один выравнивающий агент.

Любые ускорители могут предпочтительно применяться в электролитических ваннах

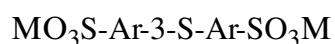
согласно настоящему изобретению. Ускорители, полезные в настоящем изобретении, включают, но без ограничения к этому, соединения, содержащие один или более атомов серы и сульфоновую/фосфоновую кислоты или их соли.

В общем, предпочтительные ускорители имеют общую структуру  $\text{MO}_3\text{X-R}^{21}-(\text{S})_n\text{-R}^{22}$ ,  
 где:

- М представляет собой водород или щелочной металл (предпочтительно Na или K),
- X представляет собой P или S,
- n равно 1-6,

$\text{R}^{21}$  выбирается из C1-C8 алкильной группы или гетероалкильной группы, арильной группы или гетероароматической группы. Гетероалкильные группы имеют один или более гетероатомов (N, S, O) и 1-12 атомов углерода. Карбоциклические арильные группы, как правило, представляют собой арильные группы, такие как фенил, нафтил. Гетероароматические группы также представляют собой подходящие арильные группы и содержат один или более атомов N, O или S и 1-3 отдельных или сопряженных колец,  
 $\text{R}^{22}$  выбирается из H или  $(-\text{S-R}^{21}\text{XO}_3\text{M})$ , причем  $\text{R}^{21}$  является идентичным  $\text{R}^{21}$  или отличным от него.

Более конкретно, полезные ускорители включают ускорители следующих формул:



причем  $\text{R}^{21}$  определен выше, и Ar представляет собой арил.

Особенно предпочтительными ускоряющими агентами являются:

- SPS: бис-(3-сульфопропил)-дисульфид динатриевая соль
- MPS: 3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота, натриевая соль

Другие примеры ускорителей, которые применяются сами по себе или в смеси, включают, но без ограничения к этому: MES (2-меркаптоэтансульфоновая кислота, натриевая соль); DPS (сложный 3-сульфопропиловый эфир N,N-диметилдитиокарбаминовой кислоты, натриевая соль); UPS (3-[(аминоиминометил)-тио]-1-пропилсульфоновая кислота); ZPS (3-(2-бензтиазолилтио)-1-пропансульфоновая кислота, натриевая соль); сложный 3-сульфопропиловый эфир 3-меркапто-пропилсульфоновой кислоты; метил-(ω-сульфопропил)-дисульфид, динатриевая соль; метил-(ω-сульфопропил)-трисульфид, динатриевая соль.

Такие ускорители, как правило, применяются в количестве от около 0.1 частей на миллион до около 3000 частей на миллион от общей массы гальванической ванны. Особенно подходящими количествами ускорителя, полезного согласно настоящему изобретению, являются от 1 до 500 частей на миллион и более предпочтительно от 2 до 100 частей на миллион.

Любой дополнительный подавляющий агент может предпочтительно применяться в настоящем изобретении. Подавители, полезные согласно настоящему изобретению, включают, но без ограничения к этому, полимерные материалы, особенно те, в которых присутствует заместитель в виде гетероатома и особенно предпочтительно заместитель в виде атома кислорода. Предпочтительно подавляющим агентом является полиалкиленоксид. Подходящие подавляющие агенты включают полиэтиленгликолевые сополимеры, особенно полиэтиленгликоль-полипропиленгликолевые сополимеры. Расположение этиленоксида и пропиленоксида в подходящих подавляющих агентах

может быть блочным, чередующимся, градиентным или случайным.

Полиалкиленгликоль может, кроме того, содержать дополнительные алкиленоксидные строительные блоки, такие как бутиленоксид. Предпочтительно средняя молекулярная масса подходящих подавляющих агентов превышает около 2000 г/моль. Исходными молекулами подходящего полиалкиленгликоля могут быть алкильные спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, н-бутанол и тому подобное, арильные спирты, такие как фенолы и бисфенолы, алкарильные спирты, такие как бензиловый спирт, полиольные исходные вещества, такие как гликоль, глицерин, триметилолпропан, пентаэритрит, сорбит, углеводы, такие как сахароза и тому подобное, амины и олигоамины, такие как алкиламины, ариламины, такие как анилин, триэтаноламин, этилендиамин и тому подобное, амиды, лактамы, гетероциклические амины, такие как имидазол и карбоновые кислоты. При необходимости полиалкиленгликолевые подавляющие агенты могут быть функционализированы ионными группами, такими как сульфат, сульфонат, аммоний и тому подобное.

При применении подавляющих агентов они, как правило, присутствуют в количестве в интервале от около 1 до около 10000 частей на миллион от массы ванны и предпочтительно от около 5 до около 10000 частей на миллион.

Выравнивающие агенты могут предпочтительно применяться в ваннах для нанесения электролитических металлических покрытий согласно настоящему изобретению.

Термины "выравнивающий агент" и "выравниватель" применяются в настоящем изобретении в качестве синонимов.

Подходящие выравнивающие агенты включают, но без ограничения к этому, один или более полиэтилениминов и их производные, кватернизированный полиэтиленимин, полиглицин, поли(аллиламин), полианилин, полимочевину, полиакриламид, сополимер меламина и формальдегида продукты реакции аминов с эпихлоргидрином, продукты реакции амина, эпихлоргидрина и полиалкиленоксида, продукты реакции амина с полиэпоксидом, поливинилпиридин, поливинилимидазол, поливинилпирролидон или их сополимеры, нигрозины, пентаметилпарарозанилина гидрогалогенид, гексаметилпарарозанилина гидрогалогенид, триалканоламины и их производные или соединения, содержащие функциональную группу формулы N-R-S, где R представляет собой замещенный алкил, незамещенный алкил, замещенный арил или незамещенный арил. Как правило, алкильные группы представляют собой (C1-C6)алкил и предпочтительно (C1-C4)алкил. В общем, арильные группы включают (C6-C20)арил, предпочтительно (C6-C10)арил. Такие арильные группы могут, кроме того, включать гетероатомы, такие как сера, азот и кислород. Предпочтительно арильные группы представляют собой фенил или нафтил. Соединения, содержащие функциональную группу формулы N-R-S, в общем, известны и, в общем, коммерчески доступны и могут применяться без последующей очистки.

В таких соединениях, содержащих N-R-S функциональную группу, атом серы ("S") и/или атом азота ("N") может быть присоединен к таким соединениям посредством одиночной или двойной связи. Когда сера присоединена к таким соединениям одиночной связью, сера будет иметь другой заместитель, такой как, но без ограничения к этому, водород, (C1-C12)алкил, (C2-C12)алкенил, (C6-C20)арил, (C1-C12)алкилтио, (C2-C12)алкенилтио, (C6-C20)арилтио и тому подобное. Подобным образом азот будет иметь один или более заместителей, таких как, но без ограничения к этому, водород, (C1-C12)алкил, (C2-C12)алкенил, (C7-C10)арил и тому подобное. Функциональная группа N-R-S может быть ациклической или циклической. Соединения, содержащие циклические функциональные группы N-R-S, включают содержащие либо атом азота, либо атом

серы, либо и атом азота и атом серы в кольцевой системе.

Термин "замещенный алкил" означает, что один или более атомов водорода алкильной группы замещены другим заместителем, таким как, но без ограничения к этому, цианогруппа, гидроксигруппа, галоген, (C1-C6)алкокси, (C1-C6)алкилтио, тиол, нитрогруппа и тому подобное. Термин "замещенный арил" означает, что один или более атомов водорода арильного кольца замещены одним или более заместителями, такими как, но без ограничения к этому, цианогруппа, гидроксигруппа, галоген, (C1-C6)алкокси, (C1-C6)алкил, (C2-C6)алкенил, (C1-C6)алкилтио, тиол, нитрогруппа и тому подобное. "Арил" включает карбоциклические и гетероциклические ароматические системы, такие как, но без ограничения к этому, фенил, нафтил и тому подобное.

Полиалканоламины, алкоксилированные полиалканоламины, функционализированные полиалканоламины, и функционализированные алкоксилированные полиалканоламины являются особенно предпочтительными выравнивающими агентами в ваннах для электролитического осаждения меди. Такие полиалканоламины описываются в европейской заявке на патент №08172330.6, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Полиалканоламины могут быть получены путем конденсации по меньшей мере одного триалканоламина общей формулы  $N(R^{11}-OH)_3$  (XIa) и/или по меньшей мере

одного диалканоламина общей формулы  $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$  (XIb) с получением полиалканоламина (XII) (стадия А), где каждый радикал  $R^{11}$  независимо выбирается из двухвалентного, линейного или разветвленного алифатического углеводородного радикала, имеющего от 2 до 6 атомов углерода, и каждый радикал  $R^{12}$  независимо выбирается из водорода и алифатических, циклоалифатических и ароматических углеводородных радикалов, все из которых могут быть линейными или разветвленными, имеющих от 1 до 30 атомов углерода.

Алканоламин может применяться как таковой или при необходимости может быть алкоксилированным, функционализированным с получением алкоксилированных полиалканоламинов (XIII), функционализированных полиалканоламинов (XIV) или функционализированных алкоксилированных полиалканоламинов (XV).

Алкоксилированные полиалканоламины (XIII) могут быть получены путем алкоксилирования полиалканоламина (XII)  $C_2$ - $C_{12}$ -алкиленоксидами, стиролоксидом, глицидным спиртом или простыми глицидиловыми эфирами, при условии что средняя степень алкоксилирования составляет от 0.1 до 200 на ОН группу и, когда присутствует, вторичную аминогруппу (стадия В).

Функционализированные полиалканоламины (XIV) могут быть получены путем функционализации полиалканоламина (XII) подходящими реагентами функционализации, которые способны к реакции с гидроксильными группами и/или аминогруппами (стадия С).

Функционализированные алкоксилированные полиалканоламины (XV) могут быть получены путем функционализации алкоксилированного полиалканоламина (XIII) подходящими реагентами функционализации, которые способны к реакции с гидроксильными группами и/или аминогруппами (стадия D).

Триалканоламины (XIa) и/или диалканоламины (XIb), применяемые на стадии (А), имеют общие формулы  $N(R^{11}-OH)_3$  (XIa) и  $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$  (XIb).

Радикалы  $R^{11}$  в каждом случае независимо представляют собой двухвалентные

линейные или разветвленные алифатические углеводородные радикалы, имеющие от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 3 атомов углерода. Примеры таких радикалов включают этан-1,2-диил, пропан-1,3-диил, пропан-1,2-диил, 2-метилпропан-1,2-диил, 2,2-диметилпропан-1,3-диил, бутан-1,4-диил, бутан-1,3-диил (=1-метилпропан-1,3-диил), бутан-1,2-диил, бутан-2,3-диил, 2-метилбутан-1,3-диил, 3-метилбутан-1,3-диил (=1,1-диметилпропан-1,3-диил), пентан-1,4-диил, пентан-1,5-диил, пентан-2,5-диил, 2-метилпентан-2,5-диил (=1,1-диметилбутан-1,3-диил) и гексан-1,6-диил. Радикалами предпочтительно являются этан-1,2-диил, пропан-1,3-диил или пропан-1,2-диил.

Радикал  $R^{12}$  представляет собой водород и/или линейные или разветвленные алифатические, циклоалифатические и/или ароматические углеводородные радикалы, имеющие от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода и более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода. Ароматические радикалы могут, конечно, также иметь алифатические заместители.  $R^{12}$  предпочтительно представляет собой водород или алифатические углеводородные радикалы, имеющие от 1 до 4 атомов углерода.

Примеры предпочтительных триалканоламинов (XIa) содержат триэтаноламин, триизопропаноламин и трибутан-2-оламин, особенное предпочтение отдается триэтаноламину.

Примеры предпочтительных диалканоламинов (XIb) содержат диэтаноламин, N-метилдиэтаноламин, N,N-бис(2-гидроксипропил)-N-метиламин, N,N-бис(2-гидроксипропил)-N-метиламин, N-изопропилдиэтаноламин, N-н-бутилдиэтаноламин, N-втор-бутилдиэтаноламин, N-циклогексилдиэтанол, N-бензилдиэтаноламин, N-4-толуолдиэтаноламин или N,N-бис(2-гидроксиэтил)анилин. Особое предпочтение отдается диэтаноламину.

В дополнение к триалканоламинам (XIa) и/или диалканоламинам (XIb) при необходимости возможно применение дополнительных компонентов (XIc), имеющих две гидроксильные и/или аминогруппы для поликонденсации.

Поликонденсация компонентов (XIa) и/или (XIb) и при необходимости (XIc) может осуществляться способами, в принципе известными специалистам в данной области техники, при нагревании компонентов с удалением воды. Подходящие способы раскрываются, например, в EP441 198A2. Очевидно, что в каждом случае также возможно использовать смеси различных компонентов (XIa), (XIb) или (XIc).

Конденсация, как правило, осуществляется при температурах от 120 до 280°C, предпочтительно от 150 до 260°C и более предпочтительно от 180 до 240°C.

Образованная вода предпочтительно отгоняется. Время реакции, как правило, составляет от 1 до 16 часов, предпочтительно от 2 до 8 часов. Степень конденсации может контролироваться простым образом посредством температуры и времени реакции.

Поликонденсация предпочтительно осуществляется в присутствии кислоты, предпочтительно фосфорной кислоты ( $H_3PO_3$ ) и/или гипофосфорной кислоты ( $H_3PO_2$ ). Предпочтительные количества составляют от 0.05 до 2 мас.%, предпочтительно от 0.1 до 1 мас.% от компонентов, которые подлежат конденсации. В дополнение к кислоте также возможно применение дополнительных катализаторов, например галогенидов цинка или сульфата алюминия, при необходимости, в смеси с уксусной кислотой, как раскрывается, например, в US 4505839.

Вязкость полученных полиалканоламинов (XII), как правило, находится в интервале от 1000 до 50000 мПа·с, предпочтительно от 2000 до 20000 мПа·с и более

предпочтительно от 3000 до 13000 мПа·с (в каждом случае измерения проводились для неразбавленного продукта при 20°C).

Средняя молярная масса  $M_n$  (среднечисловая) полученных полиалканоламинов (XII), как правило, находится в интервале от 250 до 50000 г/моль, предпочтительно от 500 до 40000 г/моль, более предпочтительно от 1000 до 20000 г/моль и наиболее предпочтительно от 1000 до 7500 г/моль.

Средняя молярная масса  $M_w$  (средневесовая) полученных полиалканоламинов (XII), как правило, находится в интервале от 250 до 50000 г/моль, предпочтительно от 500 до 30000 г/моль, более предпочтительно от 1000 до 20000 г/моль.

Полученный полиалканоламин (XII) предпочтительно имеет полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) в интервале от 1 до 10, и, в частности, в интервале от 1 до 5.

Полиалканоламины (XII) могут при необходимости быть алкоксилированы на второй стадии (B). На этой стадии ОН группы и любые присутствующие вторичные аминогруппы реагируют с алкиленоксидами с формированием терминальных простых полиэфирных групп.

Полиалканоламины (XII) могут при необходимости быть функционализированы на следующей стадии реакции (C). Дополнительная функционализация может способствовать модификации свойств полиалканоламинов (XII). С этой целью гидроксильные группы и/или аминогруппы, присутствующие в полиалканоламинах (XII), превращаются посредством подходящих агентов, которые способны реагировать с гидроксильными группами и/или аминогруппами. Это приводит к формированию функционализированных полиалканоламинов (XIV).

Алкоксилированные полиалканоламины (XIII) могут при необходимости быть функционализированы на следующей стадии реакции (D). Дополнительная функционализация может служить модификации свойств алкоксилированных полиалканоламинов (XIII). С этой целью гидроксильные группы и/или аминогруппы, присутствующие в алкоксилированных полиалканоламинах (XIII), превращаются посредством подходящих агентов, которые способны реагировать с гидроксильными группами и/или аминогруппами. Это приводит к формированию функционализированных алкоксилированных полиалканоламинов (XV).

В общем, общее количество выравнивающих агентов в электролитической ванне составляет от 0.5 частей на миллион до 10000 частей на миллион от общей массы электролитической ванны. Выравнивающие агенты согласно настоящему изобретению, как правило, применяются в общем количестве от около 0.1 частей на миллион до около 1000 частей на миллион от общей массы электролитической ванны и более типично в количестве от 1 до 100 частей на миллион, хотя могут применяться более высокие и более низкие количества.

Электролитические ванны согласно настоящему изобретению могут включать одну или более необязательных добавок. Такие необязательные добавки включают, но без ограничения к этому, ускоряющие агенты, подавляющие агенты, поверхностно-активные вещества и тому подобное. Такие подавляющие агенты и ускоряющие агенты, в общем, известны в данной области техники. Специалисты в данной области техники должны быть осведомлены о том, какие применяются подавляющие агенты и/или ускоряющие агенты, и о количествах, в которых они применяются.

Большое разнообразие добавок может, как правило, применяться в ванне для достижения желательных качеств поверхности для металла с электролитическим покрытием медью. Как правило, применяется более чем одна добавка, причем каждая

добавка формирует желательную функцию. Предпочтительно электролитические ванны могут содержать один или более ускоряющих агентов, выравнивающих агентов, источников галогенидных ионов, добавок, измельчающих зерно, и их смесей. Наиболее предпочтительно электролитическая ванна содержит как ускоряющий агент, так и  
 5 выравнивающий агент в дополнение к подавляющему агенту по настоящему изобретению. Другие добавки могут также применяться подходящим образом в электролитических ваннах по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение подходит для осаждения металлического слоя, в частности слоя меди, на различных подложках, особенно подложках, имеющих субмикронные и  
 10 различные по размеру отверстия. Например, настоящее изобретение особенно подходит для осаждения меди на подложках для интегральных схем, таких как полупроводниковые устройства, со сквозными отверстиями небольшого диаметра, канавками или другими отверстиями. В одном варианте выполнения настоящего изобретения на полупроводниковые устройства наносится слой металла в соответствии с настоящим  
 15 изобретением. Такие полупроводниковые устройства включают, но без ограничения к этому, пластины, применяемые при производстве интегральных схем.

В общем, процесс электролитического осаждения меди на полупроводниковые подложки для интегральных схем описывается со ссылкой на Фиг. 1 и 2, без ограничения настоящего изобретения таким образом.

На Фиг. 1a показана диэлектрическая подложка 1, покрытая затравочным медным слоем 2a. Согласно Фиг. 1b медный слой 2' осаждается на диэлектрическую подложку 1 посредством электролитического осаждения. Канавки 2 с подложки 1 заполняются, и нанесенный поверх слой меди 2b, также упоминаемый как "покрывающий слой",  
 20 образуется на вершине всей структурированной подложки. В ходе процесса, после необязательного отжига, поверхностный слой меди 2b удаляется путем химической механической планаризации (CMP), как показано на Фиг. 1c.

Ключевым моментом при заполнении канавок 2 с подложки 1 медью посредством электролитического осаждения является достижение слоя меди без дефектов, особенно без пустот и швов. Этого можно достичь посредством инициации роста меди на дне  
 30 канавки, причем рост меди происходит по направлению к входному отверстию канавки, при подавлении роста меди на боковых стенках канавки. Такой способ заполнения канавки, так называемое «супер-заполнение» или «восходящее заполнение», как показано на Фиг. 2a, достигается посредством добавления определенных добавок в электролитическую ванну, а именно ускоряющего агента и подавляющего агента.  
 35 Чувствительное взаимодействие между этими двумя добавками должно быть тщательно отрегулировано для достижения заполнения канавок без каких-либо дефектов.

Восходящее заполнение, как показано на Фиг. 2a, может быть достигнуто с помощью ускоряющего агента, предпочтительно накапливающегося и адсорбирующегося на медном дне канавки и, таким образом, повышающего рост меди 2'', и с помощью  
 40 адсорбции подавляющего агента на боковых стенках канавок, подавляющего рост меди 2''. В зависимости от химической структуры подавляющего агента и, таким образом, от его подавляющей способности заполнение канавок может протекать согласно сформированным различным образом фронтам роста меди 2''', как показано на Фиг. 2a-2c. Отлично работающий подавляющий агент с полным охватом боковых стенок и с  
 45 полным подавлением роста на боковых стенках 2'' показан на Фиг. 2a. В этом случае фронт роста 2''' является плоским с исключительно восходящим ростом меди 2''. Менее эффективный подавляющий агент приводит к фронту роста меди 2''', показанному на Фиг. 2b. Слабый рост меди на боковых стенках 2'' с преобладающим восходящим ростом

меди 2" приводит к общему фронту роста U-формы 2"". Слабый подавляющий агент приводит к фронту роста V-формы 2"", обусловленному значительным ростом меди на боковых стенках 2", как показано на Фиг.2с. Фронт роста меди V-формы 2"" вызывает серьезный риск образования пустот при заполнении канавки. При полностью конформном затравочном слое меди на канавке фронт роста меди U-формы 2"", как показано на Фиг.2b, может обеспечивать удовлетворительное заполнение канавки. Но так как присутствует увеличивающийся выступ затравочной частицы и/или элементы поверхности выпуклой формы с сокращающимися размерами элементов поверхности, как показано на Фиг.3, существует серьезный риск образования закрытых пустот в верхней половине канавки, ближе к входному отверстию, если подавляющий агент не полностью предотвращает рост меди на боковой стенке 2". Настоящее изобретение обеспечивает новый класс высокоэффективных сильных подавляющих агентов, которые справляются с увеличением выступа затравочной частицы и обеспечивают заполнение канавок без дефектов, несмотря на неконформный затравочный слой меди.

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что обеспечиваются подавляющие агенты, которые приводят к чрезвычайно резко выраженному росту меди в направлении восходящего заполнения при отличном подавлении роста меди на боковых стенках, и то и другое приводит к плоскому фронту роста, таким образом, обеспечивая заполнение канавок по существу без дефектов. Сильное подавление роста меди на боковых стенках в соответствии с настоящим изобретением дает возможность, по существу, беспустотного заполнения элементов поверхности, покрытых неконформным затравочным медным слоем, или элементов поверхности выпуклой формы. Более того, настоящее изобретение обеспечивает в общем однородное восходящее заполнение соседних элементов поверхности областей, плотно заполненных элементами поверхности.

Добавки по настоящему изобретению могут, кроме того, предпочтительно применяться для электроосаждения меди через силиконовые клапаны (TSV). Такие клапаны, как правило, имеют размеры от нескольких микрометров до 100 микрометров и большие коэффициенты пропорциональности, равные по меньшей мере 4, иногда выше 10. Кроме того, добавки согласно настоящему изобретению предпочтительно применяются в технологиях сборки, как, например, производство медных столбов с высотой и диаметром, как правило, от 50 до 100 микрометров для процесса формирования столбиковых выводов, в технологиях создания печатных плат, как, например, производство межсоединений высокой плотности на печатных платах, применяя технологии металлизации сквозных монтажных микроотверстий печатных плат или металлизации сквозных отверстий, или в других процессах упаковки для электронных схем.

Как правило, нанесение электролитического покрытия на подложки осуществляется посредством контакта подложки с электролитическими ваннами по настоящему изобретению. Подложка, как правило, выступает в качестве катода. Электролитическая ванна содержит анод, который может быть растворимым или нерастворимым. При необходимости катод и анод могут быть отделены мембраной. Потенциал, как правило, прикладывается к катоду. Создается достаточная плотность тока, и нанесение электролитического покрытия осуществляется в течение периода времени, достаточного для осаждения слоя металла, такого как медный слой, имеющего желательную толщину на подложке. Подходящие плотности тока включают, но без ограничения к этому, интервал от 1 до 250 мА/см<sup>2</sup>. Как правило, плотность тока находится в интервале от 1 до 60 мА/см<sup>2</sup> при применении для осаждения меди при производстве интегральных



схем. Конкретная плотность тока зависит от подложки, на которую наносится покрытие, выбранного выравнивающего агента и тому подобного. Выбор плотности тока относится к компетенции специалиста в данной области техники. Применяемым током может быть постоянный ток (DC), импульсный ток (PC), импульсный обратный ток (PRC) или другой подходящий ток.

В общем, когда настоящее изобретение применяется для осаждения металла на подложку, такую как пластина, применяемая при производстве интегральных схем, электролитические ванны перемешиваются в ходе применения. Специалистом в данной области техники может применяться любой подходящий способ перемешивания, и такие способы хорошо известны в данной области техники. Подходящие способы перемешивания включают, но без ограничения к этому, барботирование инертного газа или воздуха, перемешивание обрабатываемого изделия, встречу струи с ванной и тому подобное. Такие способы хорошо известны специалистам в данной области техники. Когда настоящее изобретение применяется для нанесения электролитического слоя на подложку для интегральных схем, такую как пластина, пластина может вращаться при скорости вращения от 1 до 150 оборотов в минуту, и электролитический раствор контактирует с вращающейся пластиной, как, например, посредством нагнетания или распыления. Альтернативно, нет необходимости во вращении пластины, когда поток электролитической ванны является достаточным для обеспечения желательного осаждения металла.

Металл, особенно медь, осаждается в отверстиях в соответствии с настоящим изобретением, по существу, без формирования пустот в осажденном слое металла. Термин "по существу без формирования пустот", означает, что 95% покрытых отверстий не содержат пустот, предпочтительно, чтобы 98% покрытых отверстий не содержали пустот, наиболее предпочтительно, чтобы все покрытые отверстия не содержали пустот.

Несмотря на то что способ по настоящему изобретению был в общем описан со ссылкой на производство полупроводников, очевидно, что настоящее изобретение может быть полезно в любом электролитическом процессе, где желательно заполнение металлом маленьких элементов поверхности, по существу, без пустот. Такие процессы включают производство печатной монтажной платы. Например, электролитические ванны по настоящему изобретению могут быть полезны для покрытия металлом сквозных отверстий, контактных площадок или дорожек на печатных монтажных платах, а также для напыления столбиковых выводов на пластинах. Другие подходящие процессы включают сборку и изготовление межсоединений. Соответственно, подходящие подложки включают рамки с внешними выводами, межсоединения, печатные монтажные платы и тому подобное.

Электролитическое оборудование для электролитического нанесения покрытия на полупроводниковые подложки хорошо известно. Электролитическое оборудование содержит электролитический бак, который содержит медный электролит, и который сделан из подходящего материала, такого как пластик или другой материал, инертный к электролитическому раствору для нанесения покрытия. Бак может быть цилиндрическим, особенно при покрытии пластин. Катод горизонтально расположен в верхней части бака и может представлять собой подложку любого типа, такую как кремниевая пластина, имеющая отверстия, такие как канавки и сквозные отверстия. Подложка в виде пластины, как правило, покрывается затравочным слоем меди или другого металла, или слоем, содержащим металл, для инициации нанесения на ее электролитического покрытия. Затравочный слой меди может наноситься путем химического осаждения из паровой (газовой) фазы (CVD), конденсации из паровой

(газовой) фазы (PVD) или тому подобное. Анод также предпочтительно имеет круглую форму для электролитического осаждения металлического слоя на пластину и горизонтально располагается в нижней части бака, формируя пространство между анодом и катодом. Анодом, как правило, является растворимый анод.

Эти добавки для ванны полезны в комбинации с мембранной технологией, разработанной различными изготовителями инструментов. В этой системе анод может быть отделен от органических добавок для ванны посредством мембраны. Целью разделения анода и органических добавок для ванны является минимизация окисления органических добавок для ванны.

Посредством электропроводки подложка, которая выступает в качестве катода, и анод соответственно электрически соединяются с ректификатором (источником электропитания). Подложка, выступающая в качестве катода, при постоянном или импульсном токе имеет результирующий отрицательный заряд, так что ионы меди в растворе восстанавливаются на подложке, выступающей в качестве катода, формируя металл, покрытый слоем меди, на поверхности катода. Реакция окисления происходит на аноде. Катод и анод могут быть горизонтально или вертикально расположены в баке.

Металл, в частности медь, осаждается в отверстия в соответствии с настоящим изобретением, по существу, без образования пустот внутри осажденного металла.

Термин "по существу без образования пустот", означает, что 95% отверстий, покрытых слоем металла, не содержат, пустот. Предпочтительно отверстия, покрытые слоем металла, не содержат пустоты.

Несмотря на то что способ по настоящему изобретению был в общем описан в отношении производства полупроводников, очевидно, что настоящее изобретение может быть полезно в любом электролитическом процессе, где желательно осаждение меди, по существу, без образования пустот. Соответственно, подходящие подложки включают рамки с внешними выводами, межсоединения, печатные монтажные платы и тому подобное.

Все проценты, части на миллион или сравнимые значения относятся к массе по отношению к общей массе соответствующей композиции, если иного не указано. Все упоминаемые документы включены в описание настоящего изобретения посредством ссылки.

Приведенные далее примеры служат в целях дополнительной иллюстрации настоящего изобретения, без ограничения объема настоящего изобретения.

Гидроксильное число определяют в соответствии с DIN 53240 путем нагревания образца в пиридине с ангидридом уксусной кислоты с последующим титрованием гидроксидом калия.

Распределение молекулярной массы  $d$  определяли с помощью эксклюзионной хроматографии (GPC), применяя ТГФ в качестве элюента и колонки PSS SDV в качестве твердой фазы.

#### Примеры

Три ЭО-ПО сополимера, содержащих полиспирт в качестве исходного вещества, были синтезированы путем полиалкоксилирования соответствующей исходной молекулы полиспирта. Композиции подавляющих агентов 1-4 приводятся в Таблице 1.

| Таблица 1         |                   |                 |                                                                                      |              |                          |
|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|
| Подавляющий агент | Исходное вещество | $m$ в $X(OH)_m$ | Число EO / число PO на исходное вещество (теоретическая молекулярная масса [г/моль]) | Расположение | Эффективность заполнения |
| 1                 | сорбит-1BuO       | 6               | 44.3/ 78.4 (6500)                                                                    | PO-EO блок   | +                        |

|                          |                     |   |                   |            |   |
|--------------------------|---------------------|---|-------------------|------------|---|
| 2                        | сорбит              | 6 | 44.3/ 78.4 (6500) | случайный  | + |
| 3 (сравнительный пример) | пентаэритрит-3.5 ЕО | 4 | 44.3/ 78.4 (6500) | случайный  |   |
| 4 (сравнительный пример) | сорбит              | 6 | 44.3/ 78.4 (6500) | ЕО-РО блок |   |

### Пример 1

Сорбит (182.2 г), водный раствор гидроксида натрия (концентрация: 50 мас.% NaOH; 1.8 г) и воду (200 мл) поместили в автоклав объемом 2 л и нагревали при температуре 120°C и при постоянном потоке азота (0.5 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub>/ч) в течение 1 часа. Затем воду удаляли при той же температуре в вакууме в течение 2 часов. После нейтрализации азотом добавили бутиленоксид (72.1 г) по частям при 140°C. Для завершения реакции обеспечили возможность пост-реакции смеси в течение всей ночи. Затем добавили пропиленоксид (662.0 г) по частям при 130°C, и снова обеспечили возможность пост-реакции смеси в течение всей ночи. Добавили силикат магния Ambosol (27.6 г, CAS No. 93616-22-9), носитель для фильтрации Hyflow (1.8 г) и воду (20 мл) и летучие соединения удалили на роторном испарителе при 100°C в вакууме. После фильтрации получили весьма вязкое масло желтого цвета (920.7 г) в качестве промежуточного продукта.

Промежуточный продукт (203.3 г) и водный раствор гидроксида цезия (концентрация: 50 мас. % CsOH; 2.2 г) были помещены в автоклав объемом 2 л и воду удаляли при 120°C в вакууме в течение двух часов. После нейтрализации азотом дополнительно добавили пропиленоксид (863.2 г) по частям при 130°C. Для завершения реакции обеспечили возможность пост-реакции смеси в течение выходных дней. Затем добавили водный раствор гидроксида натрия (концентрация: 50 мас.% NaOH; 3.0 г) и воду (10 мл) и воду удаляли при 120°C в вакууме в течение 2 часов. После нейтрализации азотом добавили этиленоксид (433.5 г) по частям при 120°C и обеспечили возможность пост-реакции смеси в течение всей ночи. Добавили Ambosol (44.7 г), Hyflow (3 г) и воду (20 мл) и летучие соединения удаляли на роторном испарителе при 100°C в вакууме. После фильтрации получили жидкость светло-желтого цвета (1491 г). Распределение молекулярной массы d составило 1.04; ОН число составило 49.4 мг/г КОН.

### Пример 2

Смесь сорбита (30 г), воды (30 г) и водного раствора гидроксида цезия (концентрация: 50 мас.% CsOH; 1.1 г) перемешивали всю ночь. Затем эту смесь и дополнительную воду (20 г) поместили в автоклав объемом 2 л и воду удаляли при 100°C в вакууме (<10 мбар) в течение 3 часов. После нейтрализации азотом добавили смесь этиленоксида (321.4 г) и пропиленоксида (750.1 г) по частям при 130°C в течение 3 дней. После перемешивания в течение 1 дня реакционную смесь обработали азотом и летучие соединения удалили в вакууме. Подавляющий агент 2 был получен в виде жидкости светло-желтого цвета (1108 г) с распределением молекулярной массы d=1.08.

### Пример 3

Смесь пентаэритрита-3.5 ЕО (40 г; от Aldrich, CAS: 30599-15-6), воды (10 г) и водного раствора гидроксида цезия (концентрация: 50 мас.% CsOH; 2.0 г) перемешивали всю ночь. Затем эту смесь и дополнительную воду (20 г) поместили в автоклав объемом 2 л и воду удаляли при 100°C в вакууме (<10 мбар) в течение 2 часов. После нейтрализации азотом добавляли смесь этиленоксида (282.9 г) и пропиленоксида (660.4 г) по частям при температуре 130°C в течение 4 часов при перемешивании реакционной смеси в течение еще 10 часов. Затем реакционную смесь обработали азотом и летучие соединения удалили в вакууме. Подавляющий агент 3 был получен в виде жидкости желтого цвета (951 г) с распределением молекулярной массы d=1.12.

На Фиг.3 показаны размеры элементов поверхности подложки в виде пластины,

покрытой затравочном слоем меди, которая применялась для электролитического осаждения металлического покрытия с использованием различных электролитических ванн, описанных далее. После осаждения затравочного слоя меди канавки имели ширину от 15.6 до 17.9 нанометров у входа в канавку, ширину от 34.6 до 36.8 нанометров на

половине высоты канавки и глубину 176.4 нанометров.

#### Пример 4

Электролитическая ванна была получена путем объединения деионизированной воды, 40 г/л меди в виде сульфата меди, 10 г/л серной кислоты, 0.050 г/л хлоридных ионов в виде HCl, 0.028 г/л SPS и 3.00 мл/л 4.5 мас. % раствора подавляющего агента

1, полученного в примере 1, в деионизированной воде.

Слой меди был нанесен путем электролитического осаждения на подложку в виде пластины с размерами элементов поверхности как показано на Фиг.3, на которую нанесен затравочный слой меди, путем контакта подложки в виде пластины с вышеописанной электролитической ванной при 25°C, применяя постоянный ток -5 мА/см<sup>2</sup> в течение 3 или 6 секунд соответственно. Получили поперечное сечение такого полученного электролитическим осаждением медного слоя и исследовали его посредством осмотра на сканирующем электронном микроскопе.

На Фиг.4а и 4b показаны изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. На Фиг.4а показаны частично заполненные канавки через 3 секунды электролитического осаждения без каких-либо пустот или швов, и плоский фронт роста меди может ясно свидетельствовать о восходящем заполнении, как ясно показано на Фиг.2а. Рост меди на боковых стенках канавок был незначительно маленьким, свидетельствуя о сильном подавлении роста меди на боковых стенках канавок. Все входные отверстия элементов поверхности все еще оставались открытыми.

После 3 секунд электролитического осаждения все канавки были полностью заполнены без дефектов с проявлением общего гомогенного фронта роста, как показано на Фиг.4b.

#### Пример 5

Электролитическая ванна была получена путем объединения деионизированной воды, 40 г/л меди в виде сульфата меди, 10 г/л серной кислоты, 0.050 г/л хлоридных ионов в виде HCl, 0.028 г/л SPS и 2.00 мл/л 5.4 мас. % раствора подавляющего агента

2, полученного в примере 2, в деионизированной воде.

Слой меди был нанесен путем электролитического осаждения на подложку в виде пластины с размерами элементов поверхности, как показано на Фиг.3, путем контакта подложки в виде пластины с вышеописанной электролитической ванной при 25°C, применяя постоянный ток -5 мА/см<sup>2</sup> в течение 3 или 6 секунд соответственно. Получили поперечное сечение такого полученного электролитическим осаждением медного слоя и исследовали его посредством осмотра на сканирующем электронном микроскопе.

На Фиг.5а и 5b показаны изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Электролитическое осаждение в течение 3 секунд, как показано на Фиг.5а, приводит к получению частично заполненных канавок, проявляя плоский фронт роста меди с очень маленьким ростом меди на боковых стенках. Подавляющий эффект подавляющего агента, применяемого в этом примере, немного меньше по сравнению с подавляющим агентом, применяемым в примере 4, при обеспечении такой же скорости заполнения. В любом случае осаждение меди на дне канавок превышает осаждение меди на боковых стенках, обеспечивая элементы поверхности, заполненные без дефектов, через 6 секунд электролитического осаждения как показано на Фиг.5b.

#### Пример 6 (сравнительный)

Электролитическая ванна была получена путем объединения деионизированной воды, 40 г/л меди в виде сульфата меди, 10 г/л серной кислоты, 0.050 г/л хлоридных ионов в виде HCl, 0.028 г/л SPS и 3.00 мл/л 4.5 мас. % раствора подавляющего агента 3, полученного в примере 3, в деионизированной воде.

Слой меди был нанесен путем электролитического осаждения на подложку в виде пластины с размерами элементов поверхности как показано на Фиг.3, на которую нанесен затравочный слой меди, путем контакта подложки в виде пластины с вышеописанной электролитической ванной при 25°C, применяя постоянный ток -5 мА/см<sup>2</sup> в течение 3 секунд или 6 секунд соответственно. Получили поперечное сечение такого полученного электролитическим осаждением медного слоя и исследовали его посредством осмотра на сканирующем электронном микроскопе.

На Фиг.6а и 6б показаны изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Результаты электролитического осаждения через 3 секунды, как показано на Фиг.6а, уже ясно показывают что кандидат на применение в качестве подавляющего агента, применяемый в этом примере, не обладает достаточной подавляющей эффективностью для обеспечения восходящего беспустотного заполнения. Напротив, через 3 секунды электролитического осаждения канавки являются частично заполненными, но со значительным осаждением меди близко у входа в канавки, таким образом, приводя к образованию закрытых канавок с большим числом пустот внутри. Результат электролитического осаждения, показанный на Фиг.6б, подтверждает образование дефектов, как показано на Фиг.6а.

#### Пример 7 (сравнительный)

Смесь сорбита (30 г), воды (30 г) и водного раствора гидроксида цезия (концентрация: 50 мас.% CsOH; 1.1 г) и дополнительный воды (20 г) поместили в автоклав объемом 2 л и воду удаляли при 100°C в вакууме (<10 мбар) в течение 3 часов. После нейтрализации азотом добавляли этиленоксид (321.4 г) по частям при 130°C в течение 16 часов до 7 бар. Затем смесь охладил до 80°C и перемешивали всю ночь. Затем добавляли пропиленоксид (750.1 г) по частям при 130°C в течение 27 часов до 7 бар. Еще через 5 часов реакционную смесь охладил до 80°C, реакционную смесь обработали азотом и летучие соединения удалили в вакууме. После фильтрации подавляющий агент 4 был получен в виде жидкости желтого цвета (1102 г) с распределением молекулярной массы  $d=1.03$ .

#### Пример 8 (сравнительный)

Электролитическая ванна была получена путем объединения деионизированной воды, 40 г/л меди в виде сульфата меди, 10 г/л серной кислоты, 0.050 г/л хлоридных ионов в виде HCl, 0.028 г/л SPS и 2.00 мл/л 5.4 мас. % раствора подавляющего агента 4, полученного в примере 7, в деионизированной воде.

Слой меди был нанесен путем электролитического осаждения на подложку в виде пластины с размерами элементов поверхности, как показано на Фиг.3, на которую нанесен затравочный слой меди, путем контакта подложки в виде пластины с вышеописанной электролитической ванной при 25°C, применяя постоянный ток -5 мА/см<sup>2</sup> в течение 3 или 6 секунд соответственно. Получили поперечное сечение такого полученного электролитическим осаждением медного слоя и исследовали его посредством осмотра на сканирующем электронном микроскопе при угле наклона 52°.

На Фиг.7а и 7б показаны изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Электролитическое осаждение в течение 3 секунд, как показано на Фиг.7а, приводит к получению частично заполненных канавок, проявляя нерегулярный и неравномерный фронт роста меди с получением неравномерно

заполненных канавок. Фиг.7b показывает, что через 6 секунд электролитического осаждения некоторые канавки являются закрытыми с образованием пустот из-за недостаточного подавляющего эффекта применяемого подавляющего агента у входа в канавки.

5

### Формула изобретения

1. Композиция для нанесения металлического покрытия, содержащая по меньшей мере один источник меди и по меньшей мере одну добавку, получаемую путем реакции

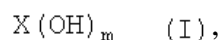
10

а) многоатомного спирта, содержащего по меньшей мере 5 гидроксильных функциональных групп, с

б) по меньшей мере первым алкиленоксидом и вторым алкиленоксидом из смеси первого алкиленоксида и второго алкиленоксида.

2. Композиция по п.1, в которой многоатомный спирт выбирается из соединений формулы I

15



где

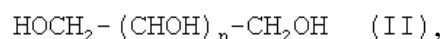
m представляет собой целое число от 5 до 10,

X представляет собой m-валентный линейный или разветвленный алифатический или циклоалифатический радикал, имеющий от 5 до 10 атомов углерода, который может

20

3. Композиция по п.1, в которой многоатомными спиртами являются линейные или циклические спирты, дающие при окислении моносахариды, представленные формулой (II) или (III)

25



где

n представляет собой целое число от 3 до 8, и

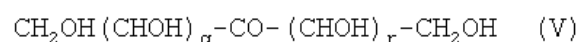
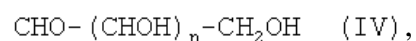
o представляет собой целое число от 5 до 10.

30

4. Композиция по п.3, в которой спирт, дающий при окислении моносахарид, выбирается из сорбита, маннита, ксилита, рибита и инозитола и их производных.

5. Композиция по п.1, в которой многоатомными спиртами являются моносахариды формулы (IV) или (V)

35



и их производные,

где

p представляет собой целое число от 4 до 5, и

q, r представляют собой целые числа, и q+r равно 3 или 4.

40

6. Композиция по п.5, в которой моносахарид выбирается из альдоз: аллозы, альтрозы, галактозы, глюкозы, гулозы, идозы, маннозы, талозы, глюкогоптозы, манногептозы, или кетоз: фруктозы, психозы, сорбозы, тагатозы, манногептулозы, седогептулозы, талогептулозы, аллогептулозы, и их производных.

7. Композиция по п.1, в которой добавкой является случайный сополимер

45

8. Композиция по п.1, в которой содержание единиц первого оксиалкилена в добавке составляет от 20 до 50 мас.%, предпочтительно от 25 до 40 мас.%.  
9. Композиция по п.1, в которой молекулярная масса  $M_w$  добавки составляет от 3000

до 10000 г/моль, предпочтительно от 4000 до 8000 г/моль.

10. Композиция по любому из пп.1-9, которая дополнительно содержит один или более ускоряющих агентов.

5 11. Композиция по любому из пп.1-9, которая дополнительно содержит один или более выравнивающих агентов.

12. Применение электролитической ванны для нанесения металлического покрытия, содержащей композицию по любому из пп.1-11, в качестве электролитической ванны для осаждения металла на подложки, содержащие элементы поверхности, имеющие размер отверстия 30 нанометров или менее.

10 13. Способ нанесения металлического покрытия на подложку, включающий:

а) контакт электролитической ванны для нанесения металлического покрытия, содержащей композицию по любому из пп.1-11, с подложкой, и

б) создание плотности тока в подложке в течение периода времени, достаточного для осаждения металлического покрытия на подложку.

15 14. Способ по п.13, в котором подложка содержит элементы поверхности субмикрометрового размера, а осаждение осуществляют с заполнением элементов поверхности микрометрового или субмикрометрового размера.

20 15. Способ по п.14, в котором элементы поверхности субмикрометрового размера имеют размер отверстия от 1 до 30 нанометров и/или коэффициент пропорциональности 4 или более.

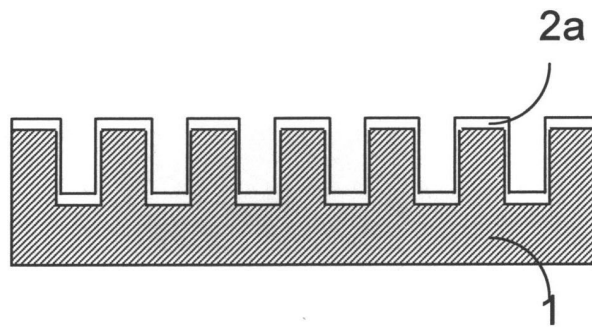
25

30

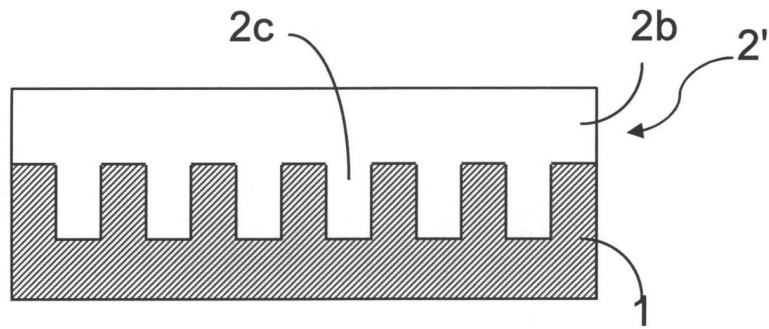
35

40

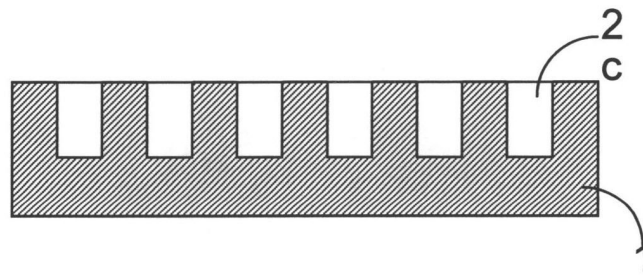
45



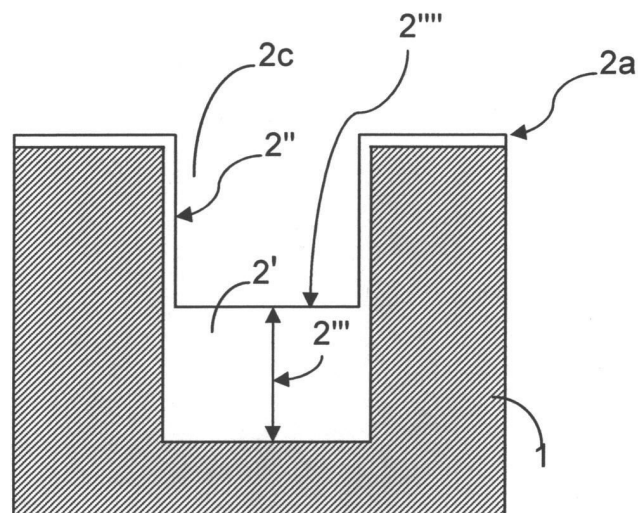
Фиг.1а



Фиг. 1b

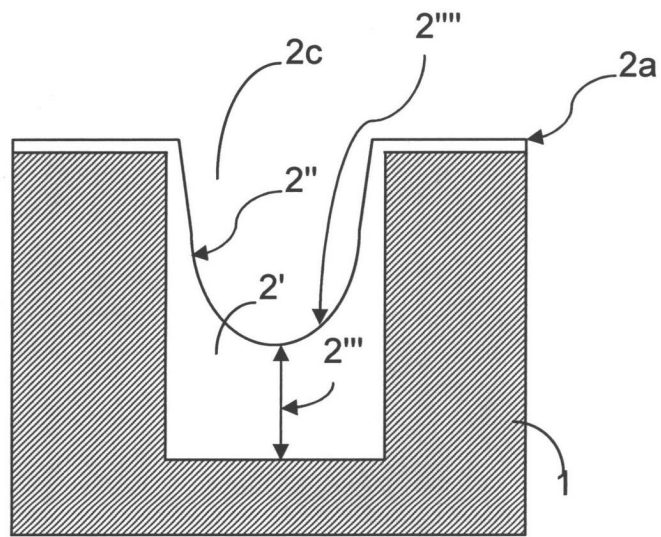


Фиг. 1с

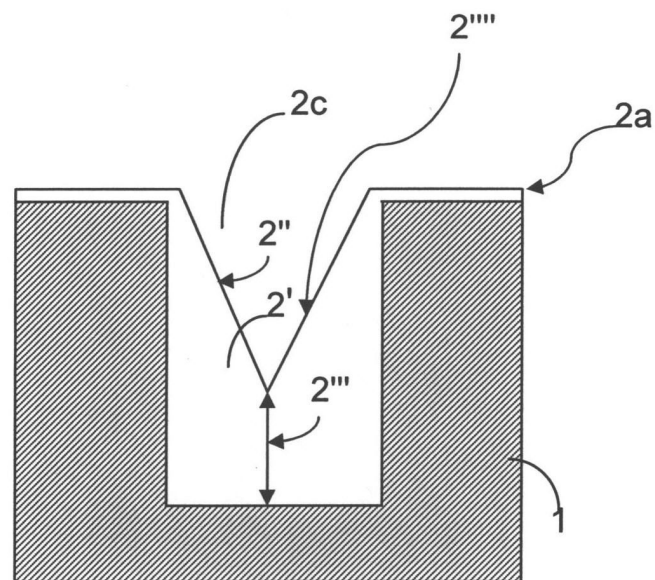


Фиг. 2а

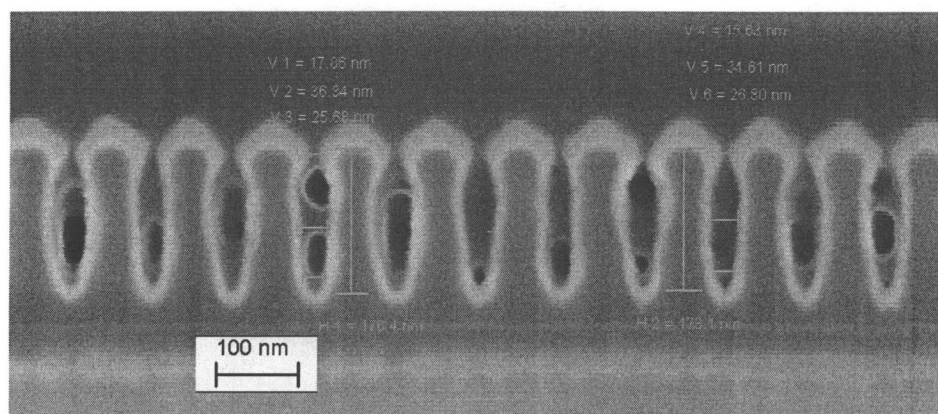




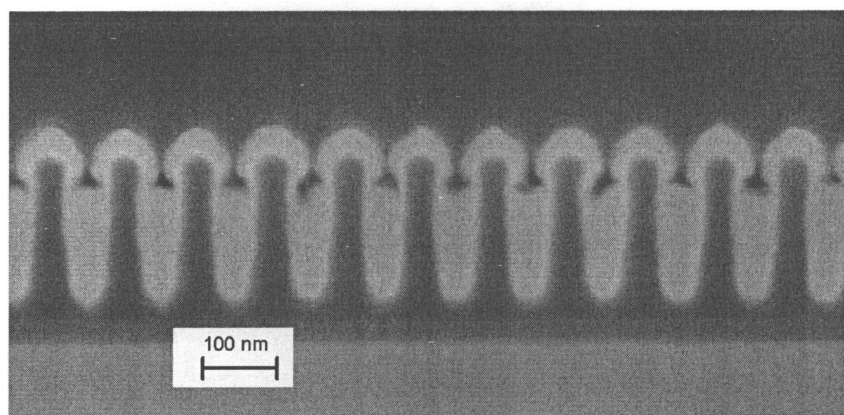
Фиг. 2b



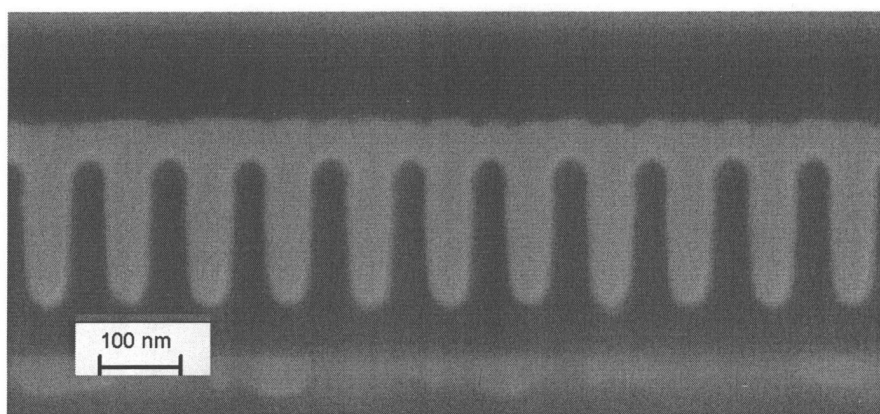
Фиг. 2с



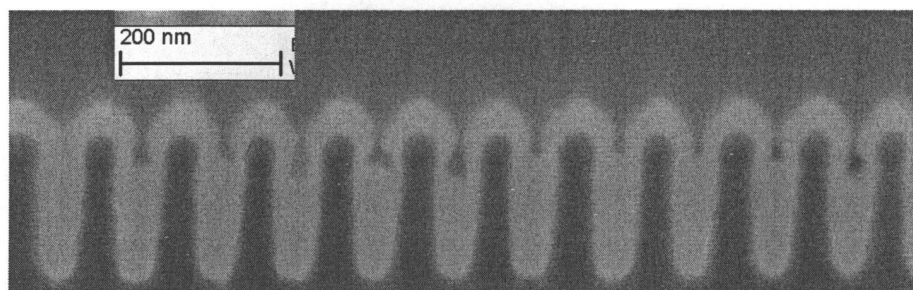
Фиг. 3



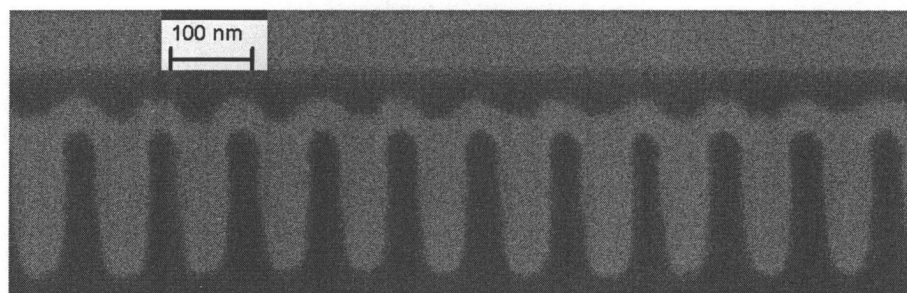
**Фиг. 4a**



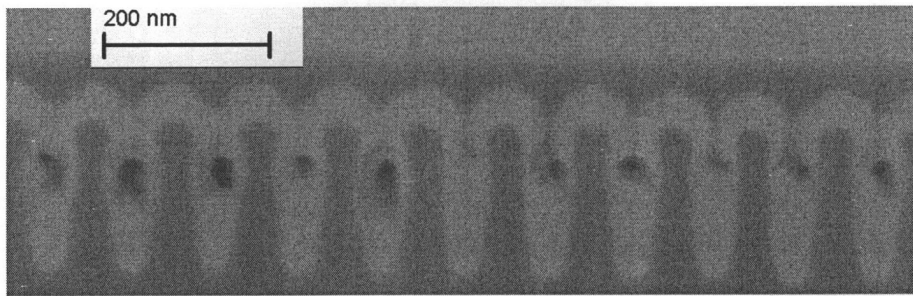
**Фиг. 4b**



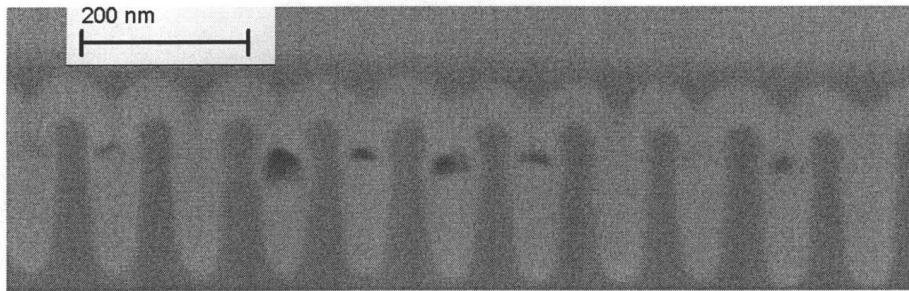
**Фиг. 5a**



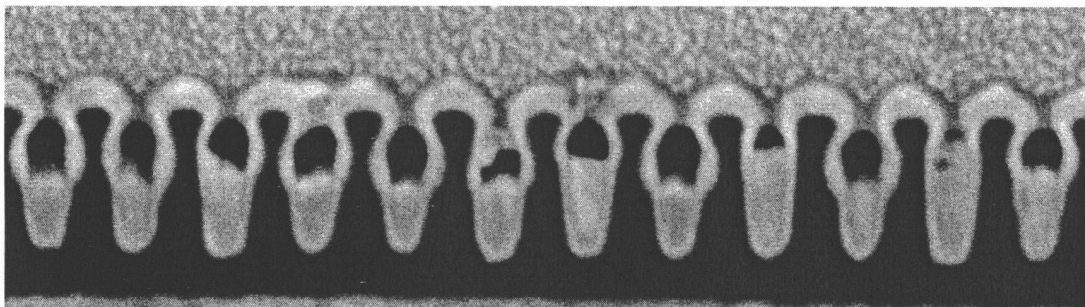
**Фиг. 5b**



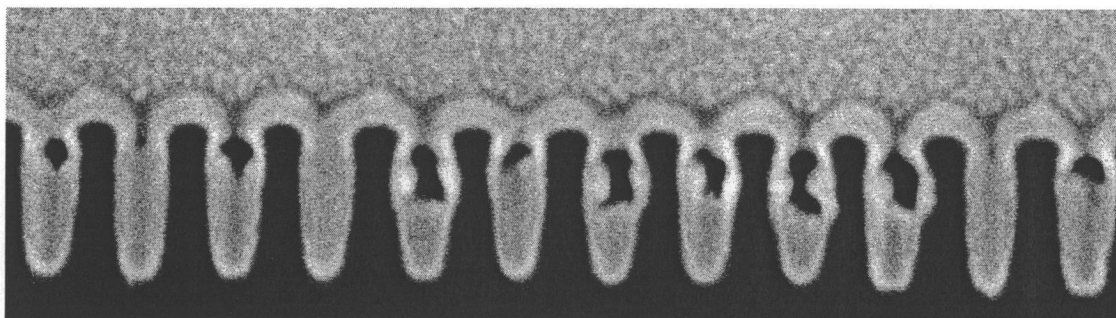
**Фиг. 6a** (сравнительный)



**Фиг. 6b** (сравнительный)



**Фиг. 7a** (сравнительный)



**Фиг. 7b** (сравнительный)