



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I487813 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：099125535

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : C25D13/10 (2006.01)

C07C43/196 (2006.01)

C07C43/10 (2006.01)

H01L21/288 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/30 美國

61/229,803

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

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

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200802610A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 43 頁

(54)名稱

包含供無空隙次微米結構特徵填充之抑制劑的金屬電鍍用組合物

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

(57)摘要

本發明係關於一種包含至少一種金屬離子源及至少一種添加劑之組合物，該至少一種添加劑可藉由使

a)藉由縮合作用衍生自至少一種式(I)多元醇之多元醇縮合物化合物

$X(OH)_n$ (I)

與

b)至少一種環氧烷反應，

以形成包含聚氧伸烷基側鏈之多元醇縮合物而獲得，其中 n 係 3 至 6 之整數且 X 係含 2 至 10 個碳原子之 n 價直鏈或分支鏈脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代。

According to the present invention a composition is provided comprising at least one source of metal ions and at least one additive obtainable by reacting

a) a polyhydric alcohol condensate compound derived from at least one polyalcohol of formula (I)

$X(OH)_n$ (I)

by condensation with

b) at least one alkylene oxide

to form a polyhydric alcohol condensate comprising polyoxyalkylene side chains, wherein n is an integer from 3 to 6 and X is an n -valent linear or branched aliphatic or cycloaliphatic radical having from 2 to 10 carbon atoms, which may be substituted or unsubstituted.

(無元件符號說明)

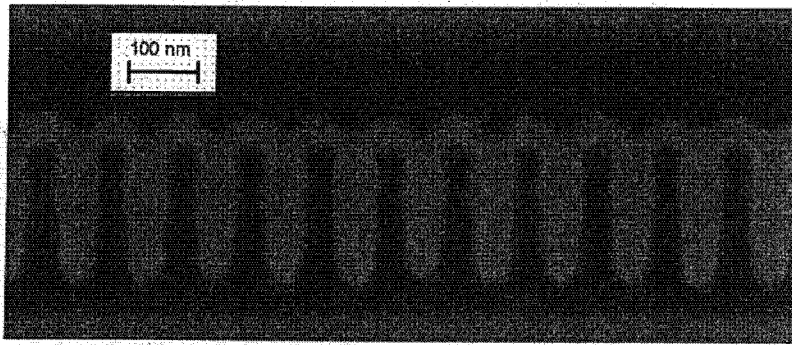


圖4b

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99125535

※ 申請日：99.7.30

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

包含供無空隙次微米結構特徵填充之抑制劑的金屬電鍍用組合物

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

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含至少一種金屬離子源及至少一種
添加劑之組合物，該至少一種添加劑可藉由使

a) 藉由縮合作用衍生自至少一種式(I)多元醇之多元醇縮合
物化合物



與

b) 至少一種環氧烷反應，

以形成包含聚氧伸烷基側鏈之多元醇縮合物而獲得，其中
n係3至6之整數且X係含2至10個碳原子之n價直鏈或分支鏈
脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代。

C>5D13/10 (2006.01)
C07C43/16 (2006.01)
C07C43/10 (2006.01)
H01L21/288 (2006.01)

三、英文發明摘要：

According to the present invention a composition is provided comprising at least one source of metal ions and at least one additive obtainable by reacting

- a) a polyhydric alcohol condensate compound derived from at least one polyalcohol of formula (I)



by condensation

with

- b) at least one alkylene oxide

to form a polyhydric alcohol condensate comprising polyoxyalkylene side chains, wherein n is an integer from 3 to 6 and X is an n-valent linear or branched aliphatic or cycloaliphatic radical having from 2 to 10 carbon atoms, which may be substituted or unsubstituted.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4b)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【先前技術】

藉由銅電鍍法填充小結構特徵(諸如通孔及溝槽)係半導體製造過程中之必需部份。眾所周知，有機物質作為添加劑存在於電鍍浴中對於實現基板表面上之均勻金屬沈積及避免缺陷(諸如銅線內之空隙及縫)係十分重要。

有一類添加劑係所謂的抑制物或抑制劑。抑制物係用於提供實質上自底向上之小結構特徵(如通孔或溝槽)的填充。該等結構特徵越小，則添加劑越需要精細，以避免空隙及縫。在參考文獻中，已闡述各種不同的抑制化合物。最常用的抑制物種類係聚醚化合物類，如聚二醇或聚環氧烷(如環氧乙烷環氧丙烷共聚物)。

該等聚醚化合物係藉由使包含一或多個羥基之醇起始物(如乙二醇或甘油)與聚環氧烷反應而產生。

US 2002/0043468揭示一種包括位於聚合物主鏈之分支鏈中的含氧或氮官能基之抑制劑。一般而言，分支鏈抑制物之分子量係在約10,000或更大的範圍內。

US 2004/0217009 A1揭示一種聚(環氧烷)無規共聚物抑制劑，其可為直鏈或星形。

隨著分別將結構特徵(如通孔或溝槽)之孔徑進一步減少至低於100奈米及甚至低於50奈米之尺寸，用銅填充互連結構變得尤其富有挑戰性，此亦係因為在銅電鍍之前的銅晶種沈積可能顯示不均勻性及非共形性，及因此進一步減小孔徑(尤其係在該等孔的頂部)。在頂部開口具有晶種突

懸物之孔或凸形孔係尤其難以填充，且在該結構特徵之側壁及該孔之開口處要求特別有效的銅生長抑制。

圖3顯示一具有晶種之基板，其展現該晶種對待填充之結構特徵的開口之影響。晶種係由深灰色結構上之淺灰色層顯示。由於伴隨結構特徵尺寸進一步縮小而出現之晶種突懸物問題日益增加，因此如圖3中所示，若抑制物不完全避免側壁銅生長(圖2a至2c中之2")，則在接近開口處的溝槽之上半部份中存在形成夾斷空隙之嚴重風險。如圖所見，該等開口係減小至小於無晶種層情況下之寬度的一半，其分別形成約18奈米至16奈米之有效孔徑。該具有晶種的結構特徵係呈凸形。

【發明內容】

因此，本發明之目標係提供一種具有良好的超填充性質之銅電鍍添加劑，特定言之為可利用金屬電鍍浴(較佳為銅電鍍浴)實現奈米及微米級結構特徵之實質上無空隙及無縫隙的填充之抑制劑。本發明之另一目標係提供一種可實現凸形結構特徵之實質上無空隙及無縫隙的填充之銅電鍍添加劑。

令人驚訝地，目前已發現使用聚氧烷基化多元醇縮合物作為抑制劑可顯示特別佳的超填充性質，尤其在用於填充具有極小孔徑及/或高縱橫比之結構特徵時。本發明提供一種可解決晶種突懸物問題並提供實質上無缺陷的溝槽填充(儘管存在非共形銅晶種)之新穎類型的高效強抑制劑。

【實施方式】

因此，本發明提供一種電鍍金屬用組合物，其包括金屬離子源及至少一種聚氧烷基化多元醇縮合物。

根據本發明，提供一種包括至少一種金屬離子源及至少一種添加劑之組合物，該至少一種添加劑可藉由使

a) 藉由縮合作用衍生自至少一種式(I)多元醇之多元醇縮合物化合物



與

b) 至少一種環氧烷反應，

以形成包含聚氧伸烷基側鏈之多元醇縮合物而獲得，其中 m 係 3 至 6 之整數且 X 係含 2 至 10 個碳原子之 m 價直鏈或分支鏈脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代。

本發明之優點在於聚氧烷基化多元醇縮合物在小結構特徵中之抑制能力，其在完全抑制側壁銅生長的同時，形成特別顯著的自底向上填充之銅生長，二者皆產生平坦的生長正面且因此提供實質上無缺陷的溝槽或通孔填充。本發明之強側壁銅生長抑制可使含有非共形銅晶種之結構特徵經實質上無空隙填充。此外，本發明提供一種在密集結構特徵區域之相鄰結構特徵中大體均勻的自底向上之填充。

根據本發明之添加劑尤其適用於填充小結構特徵，特定言之係彼等具有 30 奈米或更小之孔徑者。

在一較佳組合物中，該多元醇縮合物係多元醇之均縮物或兩種或更多種多元醇之共縮物，該多元醇縮合物包括 2 至 50 個，較佳 2 至 30 個，特別佳 2 至 10 個，及最佳 2 至 5 個多

元醇單元。特別佳的組合物係彼等其中該多元醇縮合物係選自甘油縮合物及季戊四醇縮合物者。

本發明添加劑可藉由使多元醇縮合物與環氧烷反應而獲得。多元醇在文中亦稱為多元醇或多羥基化合物。

多元醇縮合物形式上係藉由縮合作用(即將至少兩個單元鍵聯在一起以形成醚鍵並脫去水)衍生自多元醇，而不論該多元醇縮合物是否真正係藉由縮合作用獲得。

多元醇縮合物之單體單元係藉由式(I)表示之多元醇：



其中m係3至6之整數及X係含2至10個碳原子之m-直鏈或分支鏈脂族或環脂族基。

適宜的式(I)多元醇係脂族多元醇，諸如甘油、三(羥甲基)乙烷、三(羥甲基)丙烷、季戊四醇或山梨糖醇；及環脂族多元醇，諸如1,3,5-三羥基環己烷及類似物。

該多元醇縮合物可為均縮物或共縮物。

在一較佳實施例中，該多元醇縮合物包括甘油單元。

較佳的多元醇均縮物係如式(IIa)所示之甘油縮合物：



舉例而言，甘油縮合物(IIa)可藉由使甘油分子縮合並移除水而合成。可藉由熟悉此項技術者原則上已知的方法，在於催化量的酸或鹼的存在下加熱甘油並移除水的同時實施甘油之(聚)縮合。使甘油縮合之適宜方法係經(例如)US

7,026,363 B2及 WO 2004/108863 A1揭示。

甘油縮合物一般包括2至約50個甘油單元(a=2至50)。以包括2至30個甘油單元之甘油縮合物較佳。以包括2至10個甘油單元之甘油縮合物更佳且以包括2至5個甘油單元之化合物(IIa)最佳。

較佳的多元醇均縮物係由式(IIb)表示之甘油縮合物：



其中n係1至6之整數且Y係含1至10個碳原子之n價直鏈或分支鏈脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代。Y亦可稱為「起始基」。

b係1至30之整數，其中b對於各聚合物臂n而言可不相同。b較佳係1至15之整數。以其中b係1至5之整數之化合物(IIb)最佳。

聚甘油縮合物(IIb)亦可視需要藉由碳酸甘油酯或縮水甘油之聚合作用獲得。

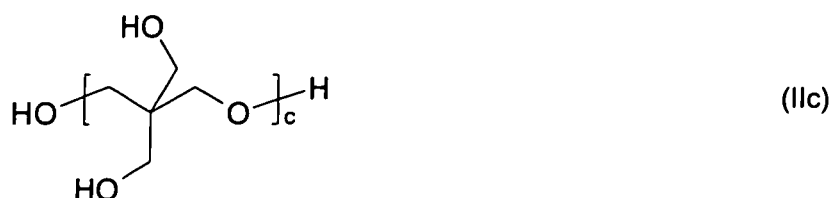
用於聚合反應之適宜起始物係具有一個羥基之組分及/或具有兩個羥基之組分及/或多元醇。具有一個羥基之適宜組分係脂族醇(諸如甲醇、乙醇、丙醇)，及環脂族醇(諸如環己醇)。具有兩個羥基之適宜組分係脂族二醇，諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、聚烷二醇及類似物。

在一較佳實施例中，Y係三(羥甲基)丙烷，即：甘油縮

合物(IIb)係碳酸甘油酯與三(羥甲基)丙烷之反應產物。在另一較佳實施例中，聚甘油縮合物(IIb)係碳酸甘油酯與季戊四醇聚乙二醇寡聚物之反應產物。

以在習知鹼性觸媒(例如鹼金屬氫氧化物，較佳為氫氧化鉀；或鹼金屬烷醇鹽，例如甲醇鈉或第三丁醇鉀)的存在下進行碳酸甘油酯之聚合作用較佳。該反應可以原則上已知之方法，在大氣壓下，於氮氣中，在100至250°C下，較佳120至200°C下及更佳140至180°C下進行。

另一較佳的多元醇均縮物係如式(IIc)所示之季戊四醇之縮合物：



在一較佳實施例中，多元醇縮合物(I)係季戊四醇之二聚物($c=2$)或三聚物($c=3$)。可購得季戊四醇之二聚物及三聚物。用於合成季戊四醇縮合物之適宜方法係揭示於(例如)US 2,441,555中。

較佳的多元醇共縮物係甘油與具有兩個羥基之其他醇之共縮物。具有兩個羥基之適宜的醇係脂族二醇(諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇)、聚烷二醇(諸如聚乙二醇及聚丙二醇)、聚烷二醇共聚物(聚乙二醇及聚丙二醇共聚物)及類似物。該等共聚物可根據合成(IIa)所使用之步驟而合成。

關於包含甘油之多元醇縮合物之各種合成步驟的文獻綜述係闡述於WO 2007049950 A2中。

其他較佳的多元醇共縮物係季戊四醇與上述具有兩個羥基的其他組分之縮合物。

為獲得待用於電鍍浴中之最終抑制劑，該等多元醇縮合物需經聚烷氧基化。

聚烷氧基化多元醇縮合物係多元醇縮合物與環氧烷之反應產物。烷氧基化多元醇縮合物可藉由使存在於多元醇縮合物中之OH基與環氧烷反應，以形成末端聚醚基團而獲得。烷氧基化多元醇縮合物本身係已知。舉例而言，US 7,026,363 B2中已闡述甘油縮合物藉由環氧乙烷或環氧丙烷所進行之烷氧化作用。

一般而言，適宜的環氧烷可為C2-至C12-環氧烷或氧化苯乙烯。相應的環氧烷之實例包括環氧乙烷及環氧丙烷及1-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、2-甲基-1,2-環氧丙烷(異環氧丁烷)、1-環氧戊烷、2,3-環氧戊烷、2-甲基-1,2-環氧丁烷、3-甲基-1,2-環氧丁烷、2,3-環氧己烷、3,4-環氧己烷、2-甲基-1,2-環氧戊烷、2-乙基-1,2-環氧丁烷、3-甲基-1,2-環氧戊烷、環氧癸烷、4-甲基-1,2-環氧戊烷或氧化苯乙烯。環氧乙烷與環氧烷之共聚物中的環氧乙烷之含量較佳為10至90重量%，更佳為10至50重量%，且最佳為25至40重量%。

以使用選自環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷或其組合物之環氧烷較佳。

聚氧伸烷基側鏈更佳為環氧乙烷與環氧丙烷或環氧丁烷或者環氧丙烷與環氧丁烷之共聚物。

較佳地，高碳數環氧烷一般係以至多少量使用，以用於性質之細微調節。一般而言，環氧乙烷及/或環氧丙烷及/或環氧丁烷之用量係占所使用之所有環氧烷之總量的至少80重量%，較佳至少90重量%，最佳100重量%。

環氧烷最佳係選自環氧乙烷及環氧丙烷或其混合物。氧伸乙基與氧伸丙基單元在最終產物中之較佳重量比係10:90至90:10，更佳係10:90至50:50，最佳係25:75至40:60。

當使用兩種或更多種不同的環氧烷時，所形成的聚氧伸烷基可為無規共聚物、交替共聚物、梯度共聚物或嵌段共聚物。以無規共聚物較佳。

聚烷氧基化多元醇縮合物之分子量 M_w 較佳係500至30000 g/mol，更佳係1000至20000 g/mol，更佳係2000至15000 g/mol且甚至更佳係3000至10000 g/mol。以4000至8000 g/mol之分子量最佳。

烷氧基化之平均程度係每分子多元醇縮合物含約10至約500個，較佳約30至約400個，更佳約50至約300個，最佳約60至約200個環氧烷單元。

聚環氧烷單元之合成法係熟悉此項技術者已知。廣泛的細節係闡述於(例如)Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版，Electronic Release之「Polyoxyalkylenes」中。

以在習知鹼性觸媒(例如鹼金屬氫氧化物，較佳為氫氧化鉀；或鹼金屬烷醇鹽，例如甲醇鈉或第三丁醇鉀)的存在下進行烷氧基化作用較佳。該烷氧基化作用可以原則上已知的方法，在壓力反應器中，於40至250°C，較佳80至200°C及更佳100至150°C下進行。為準確計量添加環氧烷，建議在進行烷氧基化之前，測定多元醇縮合物(II)之OH基數。當多元醇縮合物(II)之熔點超過反應溫度時，則在烷氧基化反應之前，將多元醇縮合物(II)懸浮於惰性溶劑中。適宜的溶劑為甲苯、二甲苯及N,N-二甲基甲醯胺。

該等聚烷氧基化多元醇縮合物可視需要在另一反應步驟中經官能化。額外的官能化作用可用於改變烷氧基化多元醇縮合物的性質。該等烷氧基化多元醇縮合物之末端羥基可與適宜的官能化試劑反應，其形成通式 $-(\text{烷氧基})_s-Z$ 之基團，其中Z係任何所需基團及s係1至200。根據該官能化劑，鏈末端可經疏水化或更強的親水化。

該等末端羥基可經(例如)硫酸或其衍生物酯化，以形成具有末端硫酸酯基之產物(硫酸酯化)。類似地，可利用磷酸、亞磷酸、聚磷酸、 POCl_3 或 P_4O_{10} 獲得具有末端磷基之產物(磷酸酯化)。

此外，末端OH基亦可經醚化，以形成通式 $-(\text{烷氧基})_s-Z$ 之經醚封端之聚烷氧基，其中Z係烷基、烯基、炔基、烷芳基或芳基。較佳地，Z係甲基、乙基、苄基、乙醯基或苯甲醯基。

本發明之另一實施例係一種包括上述組合物的金屬電鍍

浴用於在包含30奈米或更小孔徑之結構特徵的基板上沈積金屬之用途。

本發明之另一實施例係一種在基板上沈積金屬層之方法，其係藉由：

- a) 使包括本發明組合物的金屬電鍍浴與該基板接觸，及
- b) 將電流密度施加至該基板上達足以將金屬層沈積至該基板上之時間。

較佳地，該基板包括次微米尺寸結構特徵，且進行沈積以填充該等次微米尺寸結構特徵。該等次微米尺寸結構特徵最佳具有1至30奈米的(有效)孔徑及/或4或更高的縱橫比。該等結構特徵更佳具有25奈米或更小，最佳20奈米或更小的孔徑。

根據本發明之孔徑意指結構特徵在電鍍之前(即在銅晶種沈積之後)之最小直徑或間隙。文中所用術語「孔」及「開口」係同義。凸形係指孔徑比電鍍之前的結構特徵之最大直徑或間隙小至少25%，較佳30%，最佳50%之結構特徵。

根據本發明之電鍍浴尤其適用於具有4或更高，特定言之6或更高的高縱橫比之結構特徵。

本發明可使用各種金屬電鍍浴。金屬電鍍浴通常包含金屬離子源、電解質及聚合物抑制劑。

該金屬離子源可係任何能夠在電鍍浴中釋放充足量(即可至少部份溶於該電鍍浴中)之待沈積的金屬離子之化合物。該金屬離子源較佳係可溶於該電鍍浴中。適宜的金屬

離子源為金屬鹽且包括(但不限於)金屬硫酸鹽、金屬鹵化物、金屬醋酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬氟硼酸鹽、金屬烷基磺酸鹽、金屬芳基磺酸鹽、金屬胺基磺酸鹽、金屬葡萄糖酸鹽及類似物。

該金屬較佳為銅。該金屬離子源進一步較佳為硫酸銅、氯化銅、醋酸銅、檸檬酸銅、硝酸銅、氟硼酸銅、甲磺酸銅、苯磺酸銅及對甲苯磺酸銅。以五水合硫酸銅及甲磺酸銅特別佳。該等金屬鹽一般可購得且可不需要進一步純化而使用。

除金屬電鍍以外，該等組合物亦可用於含金屬層之無電鍍沈積。該等組合物尤其可用於沈積包含Ni、Co、Mo、W及/或Re之阻礙層。在此情況下，除金屬離子以外，第III及V族之其他元素(特定言之為B及P)可存在於無電鍍沈積用組合物中並由此與金屬共沈積。

該金屬離子源可依提供用於電鍍至基板上之充足金屬離子之任何含量用於本發明中。適宜的金屬離子源包括(但不限於)錫鹽、銅鹽及類似物。當該金屬為銅時，銅鹽一般係以約1至約300 g/L電鍍溶液之含量存在。應瞭解金屬鹽之混合物可根據本發明來電鍍。因此，合金(諸如含最多約2重量%錫之銅-錫)可根據本發明有利地電鍍。該等混合物中各金屬鹽之含量係取決於待電鍍之特定合金且係熟悉此項技術者所熟知。

一般而言，除根據本發明之金屬離子源及至少一種抑制劑以外，本發明金屬電鍍組合物較佳包括電解質(即酸性

或鹼性電解質)、一或多種金屬離子源、視需要選用之鹵離子及視需要選用之其他添加劑(如促進劑及/或勻染劑)。該等浴通常為水性。水可以寬廣範圍之含量存在。可使用任何類型的水，諸如蒸餾水、去離子水或自來水。

本發明電鍍浴可藉由以任何順序組合該等組分而製備。較佳為首先將無機組分(諸如金屬鹽、水、電解質及視需要選用之鹵離子源)添加至浴容器中，然後添加有機組分，諸如均染劑、促進劑、抑制劑、界面活性劑及類似物。

通常，本發明電鍍浴可在10至65°C或更高之任何溫度下使用。電鍍浴之溫度較佳為10至35°C，且更佳為15°C至30°C。

適宜的電解質包括諸如(但不限於)硫酸、醋酸、氟硼酸、烷基磺酸(諸如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸及三氟甲磺酸)、芳基磺酸(諸如苯磺酸及甲苯磺酸)、胺基磺酸、鹽酸、磷酸、氫氧化四烷基銨(較佳為氫氧化四甲基銨)、氫氧化鈉、氫氧化鉀及類似物。酸通常係以約1至約300 g/l範圍內之含量存在，鹼性電解質通常係分別以約0.1至約20 g/l或產生8至13之pH，且更通常產生9至12之pH之含量存在。

該等電解質可視需要包含鹵離子源，諸如氯化銅或鹽酸中之氯離子。本發明可使用寬廣範圍的鹵離子濃度，諸如約0至約500 ppm。通常，鹵離子濃度基於電鍍浴計係在約10至約100 ppm的範圍內。該電解質較佳為硫酸或甲磺

酸，且較佳為硫酸或甲磺酸與鹵離子源之混合物。適用於本發明之酸及鹵離子源一般可購得且可不需要進一步純化而使用。

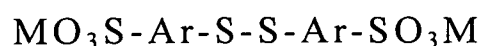
該組合物較佳進一步包括至少一種促進劑及/或至少一種均染劑。

任何促進劑(通常亦稱為加速劑)可有利地用於本發明電鍍浴中。適用於本發明之促進劑包括(但不限於)含一或多個硫原子之化合物及磺酸/膦酸或其鹽。

通常較佳的促進劑具有通式結構 $\text{MO}_3\text{X}-\text{R}^{21}-(\text{S})_p-\text{R}^{22}$ ，其中：

- M係氫或鹼金屬(較佳為Na或K)
- X係P或S
- $p=1$ 至6
- R^{21} 係選自C1-C8烷基或雜烷基、芳基或雜芳族基。
雜烷基具有一或多個雜原子(N、S、O)及1至12個碳原子。碳環芳基係典型的芳基，諸如苯基、萘基。
雜芳族基亦為適宜的芳基且包含一或多個N、O或S原子及1至3個分開的環或稠合環。
- R^{22} 係選自H或 $(-\text{S}-\text{R}^{21'}-\text{XO}_3\text{M})$ ，其 $\text{R}^{21'}$ 與 R^{21} 係相同或不同。

更特定言之，適用的促進劑包括彼等下式者：



其中 R^{21} 及 $R^{21'}$ 係如上所定義且 Ar 係芳基。

特別佳的促進劑為：

- SPS：雙-(3-磺基丙基)-二硫醚二鈉鹽
- MPS：3-巰基-1-丙磺酸，鈉鹽。

單獨使用或以混合物使用之促進劑之其他實例包括(但不限於)：MES(2-巰基乙磺酸，鈉鹽)；DPS(N,N-二甲基二硫代胺基甲酸(3-磺基丙基酯)，鈉鹽)；UPS(3-[(胺基-亞胺基甲基)-硫基]-1-丙磺酸)；ZPS(3-(2-苯并噻唑基硫基)-1-丙磺酸，鈉鹽)；3-巰基-丙磺酸-(3-磺基丙基)酯；甲基-(ω -磺基丙基)-二硫醚，二鈉鹽；甲基-(ω -磺基丙基)-三硫醚，二鈉鹽。

該等促進劑通常係以基於電鍍浴之總重量計為約 0.1 ppm 至約 3000 ppm 之含量使用。尤其適用於本發明之促進劑含量係 1 至 500 ppm，且更特定言之係 2 至 100 ppm。

任何其他抑制劑皆可有利地用於本發明中。可用於本發明中之抑制劑包括(但不限於)聚合物材料，特定言之為彼等經雜原子取代者，且更特定言之為彼等經氧取代者。適宜的抑制劑包括聚乙二醇共聚物，特定言之為聚乙二醇聚丙二醇共聚物。適宜的抑制劑之環氧乙烷與環氧丙烷之排列方式係嵌段、交替、梯度或無規。聚烷二醇可包括其他環氧烷構築嵌段，諸如環氧丁烷。較佳地，適宜的抑制劑之平均分子量係超過約 2000 g/mol。適宜的聚烷二醇之起始分子可為烷醇(諸如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及類似物)、芳醇(諸如苯酚及雙酚)、芳烷醇(諸如苄醇)、多元醇

起始物(諸如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇)、碳水化合物(諸如蔗糖及類似物)、胺及寡胺(諸如烷基胺、芳基胺(諸如苯胺)、三乙醇胺、乙二胺及類似物)、醯胺、內醯胺、雜環胺(諸如咪唑)及羧酸。聚烷二醇抑制劑可視需要經離子基官能化，諸如硫酸根、磺酸根、銨離子及類似物。

當使用抑制劑時，其通常係以基於電鍍浴的重量計為約1至約10,000 ppm，且較佳約5至約10,000 ppm之含量存在。

均染劑可有利地用於本發明之金屬電鍍浴中。文中所用術語「均染劑」及「勻染劑」係同義。

適宜的均染劑包括(但不限於)：一或多種聚乙烯亞胺及其衍生物、四級銨化聚乙烯亞胺、聚甘胺酸、聚(烯丙胺)、聚苯胺、聚脲、聚丙烯醯胺、聚(三聚氰胺-共-甲醛)；胺與表氯醇之反應產物；胺、表氯醇與聚環氧烷之反應產物；胺與聚環氧化物之反應產物；聚乙烯吡啶、聚乙烯咪唑、聚乙烯吡咯啶酮、或其共聚物；苯胺黑、五甲基-對薔薇苯胺氫鹵化物、六甲基-對薔薇苯胺氫鹵化物、三烷醇胺及其衍生物或包含式N-R-S官能基之化合物，其中R係經取代之烷基、未經取代之烷基、經取代之芳基或未經取代之芳基。通常，該等烷基係(C1-C6)烷基且較佳為(C1-C4)烷基。一般而言，該等芳基包括(C6-C20)芳基，較佳為(C6-C10)芳基。該等芳基可進一步包括雜原子，諸如硫、氮及氧。芳基較佳為苯基或萘基。含式N-R-S官能

基之化合物一般係已知，一般可購得且可不需要進一步純化而使用。

在該等含N-R-S官能基之化合物中，硫(「S」)及/或氮(「N」)可以單鍵或雙鍵附接至該等化合物上。當硫係以單鍵附接至該等化合物上時，該硫將具有另一取代基，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C6-C20)芳基、(C1-C12)烷硫基、(C2-C12)烯硫基、(C6-C20)芳硫基及類似物。同樣地，氮可具有一或多個取代基，諸如(但不限於)氫、(C1-C12)烷基、(C2-C12)烯基、(C7-C10)芳基、及類似物。該N-R-S官能基可為非環狀或環狀。包含環狀N-R-S官能基之化合物包括彼等在環系統中含有氮或硫或氮與硫二者之化合物。

「經取代之烷基」意指烷基上的一或多個氫原子係經另一取代基置換，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵基、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷硫基、硫醇、硝基、及類似物。

「經取代之芳基」意指芳環上的一或多個氫原子係經一或多個取代基置換，諸如(但不限於)氰基、羥基、鹵基、(C1-C6)烷氧基、(C1-C6)烷基、(C2-C6)烯基、(C1-C6)烷硫基、硫醇、硝基、及類似物。「芳基」包括碳環及雜環芳族系統，諸如(但不限於)苯基、萘基及類似物。

聚烷醇胺、烷氧基化聚烷醇胺、官能化聚烷醇胺、及官能化烷氧基化聚烷醇胺在銅電鍍浴中係特別佳的均染劑。該等聚烷醇胺係闡述於歐洲專利申請案第08172330.6號中，該案係以引用的方式併入本文中。

聚烷醇胺可藉由縮合至少一種通式 $N(R^{11}-OH)_3$ 三烷醇胺 (XIa) 及 / 或至少一種通式 $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$ 二烷醇胺 (XIb)，以形成聚烷醇胺 (XII) 而獲得 (步驟 A)，其中 R^{11} 基團各獨立地選自含 2 至 6 個碳原子之二價、直鏈或分支鏈脂族烴基，且 R^{12} 基團各獨立地選自氫及含 1 至 30 個碳原子之脂族、環脂族及芳族烴基，其皆可係直鏈或分支鏈。

烷醇胺本身可使用或可視需要經烷氧基化、官能化或烷氧基化及官能化，以獲得烷氧基化聚烷醇胺 (XIII)、官能化聚烷醇胺 (XIV) 或官能化烷氧基化聚烷醇胺 (XV)。

烷氧基化聚烷醇胺 (XIII) 可藉由利用 C_2 -至 C_{12} -環氧烷、氧化苯乙烯、縮水甘油或縮水甘油基醚使聚烷醇胺 (XII) 烷氧基化而獲得，但限制條件為烷氧基化之平均程度每個 OH 基及二級胺基 (若存在) 為 0.1 至 200 (步驟 B)。

官能化聚烷醇胺 (XIV) 可藉由利用適宜的官能化試劑 (其可與烴基及 / 或胺基反應) 使聚烷醇胺 (XII) 官能化而獲得 (步驟 C)。

官能化烷氧基化聚烷醇胺 (XV) 可藉由利用適宜的官能化試劑 (其可與烴基及 / 或胺基反應) 使烷氧基化聚烷醇胺 (XIII) 官能化而獲得 (步驟 D)。

用於步驟 (A) 中之三烷醇胺 (XIa) 及 / 或二烷醇胺 (XIb) 具有通式 $N(R^{11}-OH)_3$ (XIa) 及 $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$ (XIb)。

R^{11} 基團在各處係獨立地為含 2 至 6 個碳原子，較佳 2 或 3 個碳原子之二價直鏈或分支鏈脂族烴基。該等基團之實例包括乙-1,2-二基、丙-1,3-二基、丙-1,2-二基、2-甲基丙-

1,2-二基、2,2-二甲基丙-1,3-二基、丁-1,4-二基、丁-1,3-二基(=1-甲基丙-1,3-二基)、丁-1,2-二基、丁-2,3-二基、2-甲基丁-1,3-二基、3-甲基丁-1,3-二基(=1,1-二甲基丙-1,3-二基)、戊-1,4-二基、戊-1,5-二基、戊-2,5-二基、2-甲基戊-2,5-二基(=1,1-二甲基丁-1,3-二基)及己-1,6-二基。該等基團較佳為乙-1,2-二基、丙-1,3-二基或丙-1,2-二基。

R^{12} 基團係氫及/或含1至30個碳原子，較佳1至20個碳原子及更佳1至10個碳原子之直鏈或分支鏈脂族、環脂族及/或芳族烴基。芳族基當然亦可具有脂族取代基。 R^{12} 較佳為氫或含1至4個碳原子之脂族烴基。

較佳的三烷醇胺(XIa)之實例包括三乙醇胺、三異丙醇胺及三丁-2-醇胺，以三乙醇胺特別佳。

較佳的二烷醇胺(XIb)之實例包括二乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N,N-雙(2-羥丙基)-N-甲胺、N,N-雙(2-羥丁基)-N-甲胺、N-異丙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-第二丁基二乙醇胺、N-環己基二乙醇胺、N-苄基二乙醇胺、N-4-甲基苄基二乙醇胺或N,N-雙(2-羥乙基)苯胺。以二乙醇胺特別佳。

除三烷醇胺(XIa)及/或二烷醇胺(XIb)以外，可視需要使用具有兩個羥基及/或胺基之其他組分(XIc)，以用於縮聚。

組分(XIa)及/或(XIb)與視需要選用的(XIc)之縮聚反應可根據熟悉此項技術者原則上已知之方法，在加熱該等組分並移除水的同時進行。適宜的方法係經(例如)EP 441 198

A2揭示。應瞭解在各種情況下亦可使用不同組分(XIa)、(XIb)或(XIc)之混合物。

該縮合作用通常係在120至280°C，較佳150至260°C及更佳180至240°C的溫度下進行。所形成的水較佳係經蒸餾移除。反應時間通常係1至16小時，較佳為2至8小時。縮合度可以簡單的方式通過反應溫度及時間來控制。

該縮聚作用較佳係在酸(較佳為亞磷酸(H_3PO_3)及/或次亞磷酸(H_3PO_2))的存在下進行。其較佳用量係占待縮合組分之0.05至2重量%，較佳係0.1至1重量%。除酸以外，亦可使用其他觸媒，例如鹵化鋅或硫酸鋁，若適宜可使用與醋酸之混合物，如(例如)US 4,505,839中所揭示。

所得之聚烷醇胺(XII)之黏度通常係在1000至50000 mPa.s，較佳2000至20000 mPa.s且更佳3000至13000 mPa.s之範圍內(各係在未稀釋產物上於20°C下測得)。

所得之聚烷醇胺(XII)之平均莫耳質量 M_n (數量平均)通常係在250至50000 g/莫耳，較佳500至40000 g/莫耳，更佳1000至20000 g/莫耳及且最佳1000至7500 g/莫耳的範圍內。

所得之聚烷醇胺(XII)之平均莫耳質量 M_w (重量平均)通常係在250至50000 g/莫耳，較佳500至30000 g/莫耳，更佳1000至20000 g/莫耳的範圍內。

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

聚烷醇胺(XII)可視需要在另一階段(B)中經烷氧基化。

在此步驟中，所存在的OH基及任何二級胺基與環氧烷反應形成末端聚醚基團。

聚烷醇胺(XII)可視需要在另一反應步驟(C)中經官能化。額外的官能化作用可用於改變聚烷醇胺(XII)的性質。為此，聚烷醇胺(XII)中所存在的羥基及/或胺基係藉由適宜的試劑(其可與羥基及/或胺基反應)而轉化。此形成官能化聚烷醇胺(XIV)。

烷氧基化聚烷醇胺(XIII)可視需要在另一反應步驟(D)中經官能化。額外的官能化作用可用於改變烷氧基化聚烷醇胺(XIII)的性質。為此，烷氧基化聚烷醇胺(XIII)中所存在的羥基及/或胺基係藉由適宜的試劑(其可與羥基及/或胺基反應)而轉化。此形成官能化烷氧基化聚烷醇胺(XV)。

一般而言，電鍍浴中均染劑之總量基於該電鍍浴之總重量計係0.5 ppm至10000 ppm。本發明之均染劑通常係以基於該電鍍浴之總重量計為約0.1 ppm至約1000 ppm，且更通常為1至100 ppm的總量使用，但也可使用更多或更少量。

本發明電鍍浴可包括一或多種視需要選用之添加劑。該等視需要選用之添加劑包括(但不限於)促進劑、抑制劑、界面活性劑及類似物。該等抑制劑及促進劑一般係相關技藝中已知。熟悉此項技術者將瞭解應使用何種抑制劑及/或促進劑及其用量。

該電鍍浴通常可使用各種添加劑，以提供Cu電鍍金屬所需的表面處理。通常多於一種添加劑係與各添加劑一起使

用，以形成所需的功能。有利地，該等電鍍浴可包含一或多種促進劑、均染劑、鹵離子源、晶粒細化劑及其混合物。最佳地，除本發明抑制劑以外，該電鍍浴同時包含促進劑與均染劑。其他添加劑亦可適宜地用於本發明電鍍浴中。

本發明可用於在各種基板(特定言之為彼等具有次微米及各種尺寸的孔之基板)上沈積金屬層，特定言之為銅層。例如，本發明係特別適用於在積體電路基板(諸如具有小直徑通孔、溝槽或其他孔之半導體裝置)上沈積銅。在一實施例中，半導體裝置係根據本發明經電鍍。該等半導體裝置包括(但不限於)用於製造積體電路之晶圓。

在半導體積體電路基板上電鍍銅之一般方法係參照圖1及2來描述，但其不限制本發明。

圖1a顯示以銅層2a為晶種之介電基板1。參照圖1b，銅層2'係藉由電沈積而沈積至介電基板1上。基板1之溝槽2c係經填充，且銅之過電鍍2b(亦稱為「超負載」)係在整個結構化基板之頂部產生。在該製程期間，在視需要進行退火之後，藉由化學機械平面化(CMP)移除超負載的銅2b(如圖1c中所描繪)。

在藉由電沈積利用銅填充基板1之溝槽2c時，關鍵問題係獲得無缺陷，尤其係無空隙及縫隙之銅層。此可藉由在該溝槽之底部開始銅生長(銅生長至該溝槽口)，且同時抑制該溝槽之側壁處之銅生長而實現。此溝槽填充方法(所謂的超填充法或自底向上填充法，如圖2a中所述)係藉由

將某些添加劑(促進劑及抑制劑)添加至該電鍍浴中而實現。必須謹慎調節此兩種添加劑之間的敏感性相互作用，以獲得不含任何缺陷之溝槽填充。

可藉由促進劑較佳在該溝槽之銅底部累積及吸附並由此促進銅生長 $2'''$ ，且抑制劑在該溝槽之側壁上吸附以抑制銅生長 $2''$ 來實現圖2a中所示之自底向上填充。根據抑制劑之化學結構及因此其抑制能力，如圖2a至2c中所示，溝槽填充可伴隨可變形狀的銅生長正面 $2''''$ 而進行。圖2a顯示具有完全側壁覆蓋及完全側壁生長抑制 $2''$ 之完全有效的抑制劑。在此情況下，該生長正面 $2''''$ 係平坦，且僅具有自底向上的銅生長 $2'''$ 。效用欠佳的抑制劑造成圖2b中所示之銅生長正面 $2''''$ 。較少的側壁銅生長 $2''$ 及顯著的自底向上之銅生長 $2'''$ 產生大體呈U形之生長正面 $2''''$ 。如圖2c所示，弱抑制劑形成V形生長正面 $2''''$ ，此係由於顯著的側壁銅生長 $2''$ 。V形銅生長正面 $2''''$ 意味著在填充溝槽時存在形成空隙之嚴重風險。在具有完全共形的銅晶種溝槽時，如圖2b所示之U形銅生長正面 $2''''$ 可提供令人滿意的溝槽填充。但由於存在漸增的晶種突懸物問題及/或結構特徵尺寸進一步縮小之凸形結構特徵，因此如圖3所示，若抑制劑不完全避免側壁銅生長 $2''$ ，則存在於接近開口處的溝槽之上半部份中形成夾斷空隙之嚴重風險。本發明提供一種可解決晶種突懸物問題並提供無缺陷的溝槽填充(儘管存在非共形銅晶種)之新穎類型的高效強抑制劑。

本發明之優點係提供一種抑制劑，其在完全抑制側壁銅

生長的同時，形成特別顯著的自底向上填充之銅生長，二者皆產生平坦的生長正面且因此提供無缺陷的溝槽或通孔填充。本發明之強側壁銅生長抑制可使含有非共形銅晶種之結構特徵及/或凸形結構特徵經實質上無空隙填充。此外，本發明提供一種在密集結構特徵區域之相鄰結構特徵中大體均勻的自底向上之填充。

本發明抑制劑可在電鍍矽導通孔(TSV)中進一步有利地用作添加劑。該等通孔通常具有幾微米至幾百微米之尺寸及至少為4(有時大於10)的高縱橫比。

通常，藉由使基板與本發明之電鍍浴接觸來電鍍該基板。該基板通常係作為陰極。該電鍍浴包含一可溶性或不溶性陽極。陰極與陽極可視需要經薄膜分開。通常施加電位至該陰極。施加充足的電流密度並進行電鍍達足以將具有所需厚度的金屬層(諸如銅層)沈積至該基板上之時間。適宜的電流密度包括(但不限於)1至250 mA/cm²的範圍。通常，當用於在製造積體電路中沈積銅時，電流密度係在1至60 mA/cm²的範圍內。特定的電流密度係取決於待電鍍之基板、所選擇的均染劑及類似物。該電流密度之選擇係在熟悉此項技術者之能力範圍內。所施加的電流可為直流電(DC)、脈衝電流(PC)、脈衝反向電流(PRC)或其他適宜的電流。

一般而言，當本發明係用於在基板(諸如用於製造積體電路之晶圓)上沈積金屬時，電鍍浴在使用期間係經攪動。可根據本發明使用任何適宜的攪動方法且該等方法係

相關技藝中已知。適宜的攪動方法包括(但不限於)惰性氣體或空氣噴射、工件攪動、衝擊及類似方法。該等方法係熟悉此項技術者已知。當本發明係用於電鍍積體電路基板(諸如晶圓)時，可以諸如1至150 RPM旋轉該晶圓且電鍍溶液可藉由(諸如)泵抽吸或噴射與該旋轉晶圓接觸。或者，在電鍍浴之流動足以提供所需的金屬沈積物時，不需要旋轉該晶圓。

金屬(特定言之為銅)係根據本發明沈積至孔中，且在該金屬沈積物內實質上不形成空隙。術語「實質上不形成空隙」意指95%的電鍍孔係無空隙。以98%的電鍍孔係無空隙較佳，以所有電鍍孔皆為無空隙最佳。

雖然本發明製程已參照半導體製造經大體描述時，但應瞭解本發明可用於任何其中需要實質上無空隙之經金屬填充的小結構特徵之電解製程。該等製程包括印刷線路板製造。例如，本發明電鍍浴可用於電鍍印刷線路板上之通孔、墊片或跡線，以及在晶圓上進行凸塊電鍍。其他適宜的製程包括封裝及互連線製造。因此，適宜的基板包括引線框、互連線、印刷線路板及類似物。

用於電鍍半導體基板之電鍍裝置係已知。電鍍裝置包括電鍍槽，其容納Cu電解質且其係由適宜的材料(諸如塑膠或對電解性電鍍溶液呈惰性之其他材料)製成。該槽可為圓柱形，尤其係對於晶圓電鍍而言。陰極係水平地位於槽的上部且可為任何類型的基板(諸如具有開口(諸如溝槽及通孔)之矽晶圓)。該晶圓基板通常係經Cu或其他金屬之晶

種層或含金屬層塗佈，以在其上開始電鍍。可藉由化學氣相沈積法(CVD)、物理氣相沈積法(PVD)或類似方法施加Cu晶種層。對於晶圓電鍍而言，陽極較佳亦為圓形且係水平地位於槽的下部，從而在陽極與陰極之間形成間隔。該陽極通常係可溶性陽極。

此等浴添加劑可用於與各工具製造商所開發之薄膜技術組合。在此系統中，陽極可藉由薄膜與有機浴添加劑分離。分離陽極與有機浴添加劑之目的係使有機浴添加劑之氧化作用降至最低。

該陰極基板與陽極係藉由線路電連接且分別連接至整流器(電源)。針對直流電或脈衝電流之陰極基板具有淨負電荷，以使得溶液中的Cu離子在陰極基板處減少，從而在陰極表面上形成電鍍Cu金屬。在陽極處發生氧化反應。該陰極與陽極可水平或垂直地位於電鍍槽中。

金屬(特定言之為銅)係根據本發明沈積至孔中，且在該金屬沈積物內實質上不形成空隙。術語「實質上不形成空隙」意指95%的電鍍孔係無空隙。電鍍孔較佳為無空隙。

雖然本發明製程已參照半導體製造經大體描述時，但應瞭解本發明可用於任何其中需要實質上無空隙之銅沉積物之電解製程。因此，適宜的基板包括引線框、互連線、印刷線路板及類似物。

除非另外指出，否則所有百分比、ppm或可比值皆係指基於各組合物之總重量計之重量。所有引用的文獻係以引用的方式併入本文中。

以下實例將進一步闡釋本發明，而不限制本發明的範圍。

實例

已藉由各多元醇縮合物之聚烷氧基化合成三種類型EO-PO共聚物。

根據DIN 53240，藉由在吡啶與醋酸酐及醋酸中加熱樣品，然後用氫氧化鉀滴定來測定羥基值。

藉由尺寸排阻層析法(GPC)，利用THF作為洗提液並利用PSS SDV管柱作為固相來測定分子量分佈。

實例1

在160°C下於弱氮氣流中，將季戊四醇乙氧基化物(CAS-Nr.: 30599-15-6，供應商：Aldrich，OH數為14.5 mmol/g，40.0 g)與第三丁醇鉀(0.80 g)之混合物伴隨攪拌加熱。在30分鐘之後，以45分鐘時間滴加碳酸甘油酯(68.5 g)並藉由計泡器檢測CO₂之形成。將該反應另外攪拌4.5小時且隨後冷卻至室溫。獲得具有784.7 mg KOH/g之羥基值之高黏性褐色液體(79.5 g)。L1720之IR光譜在1600-1900 cm⁻¹的範圍內未顯示任何信號，其說明碳酸甘油酯已完全轉化。

將產物(74.0 g)與額外的第三丁醇鉀(0.2 g)置於2 L壓熱器中並在130°C及2 bar氮氣下加熱。1小時之後，在130°C下以4小時10分鐘的時間分批添加環氧乙烷(251.1 g)與環氧丙烷(585.8 g)之混合物。為使反應完全，允許該混合物在7 bar下後反應15小時。將該反應混合物用氮氣汽提並在真空中於80°C下移除揮發性化合物。獲得羥基值為70.0

mg KOH/g之澄清黃色油(896.5 g)。藉由尺寸排阻層析法(SEC)測定分子量分佈。聚合度分佈性： $M_w/M_n=1.39$ 。

實例 2

在160°C下於弱氮氣流中，將三(羥甲基)丙烷(50.0 g)與第三丁醇鉀(2.1 g)之混合物伴隨攪拌加熱。在1小時之後，以45分鐘時間滴加碳酸甘油酯(118 g)並藉由計泡器檢測CO₂之形成。將反應另外攪拌16小時且隨後冷卻至室溫。該產物(182 g)顯示1042 mg KOH/g的羥基值。L1727之IR光譜在1600-1900 cm⁻¹的範圍內未顯示任何信號，其說明碳酸甘油酯已完全轉化。

將產物(70.0 g)與額外的第三丁醇鉀(0.6 g)置於2 L壓熱器中並在130°C及2 bar氮氣下加熱。1小時之後，在130°C下以4小時10分鐘的時間分批添加環氧乙烷(386.7 g)與環氧丙烷(902.4 g)之混合物。為使該反應完全，允許該混合物在7 bar下後反應15小時。將該反應混合物用氮氣汽提並在真空中於80°C下移除揮發性化合物。獲得羥基值為58.3 mg KOH/g之稍混濁黃褐色油(1295 g)。藉由尺寸排阻層析法(SEC)測定分子量分佈。聚合度分佈性： $M_w/M_n=1.32$ 。

實例 3

將季戊四醇三聚物縮合物(CAS：78-24-0，供應商：Aldrich，45 g)、二甲苯(150 ml)及第三丁醇鉀(0.8 g)置於2 L壓熱器中並在130°C及2.5 bar氮氣下加熱。3小時之後，在130°C下以4小時10分鐘的時間分批添加環氧乙烷(235.8 g)與環氧丙烷(550.4 g)之混合物。為使該反應完全，允許該

混合物在 7 bar 下後反應 15 小時。在 100°C 及真空下，於旋轉蒸發器中移除溶劑。觀察到混濁的黃色油，將其過濾以移除少量的固體雜質。留下的澄清黃色油顯示 73.7 mg KOH/g 的羥基值。藉由尺寸排阻層析法 (SEC) 測定分子量分佈。聚合度分佈性： $M_w/M_n=1.18$ 。

圖 3 顯示用於經以下部份中所述之不同電鍍浴電鍍之銅晶種晶圓基板之結構特徵尺寸。在銅晶種沈積之後，該等溝槽在溝槽開口處具有 15.6 至 17.9 奈米的寬度；在溝槽的半高度處具有 34.6 至 36.8 奈米的寬度；且其係 176.4 奈米深。

實例 4

藉由組合以下物質來製備電鍍浴：DI 水、40 g/l 銅 (呈硫酸銅形式)、10 g/l 硫酸、0.050 g/l 氯離子 (呈 HCl 形式)、0.028 g/l 的 SPS 及 3.00 ml/l 的如實例 1 中所製備之抑制劑 1 含於 DI 水中之 4.7 重量 % 溶液。

藉由使晶圓基板與上述電鍍浴在 25°C 下接觸且分別施加 -5 mA/cm^2 的直流電達 3 秒或 6 秒，將銅層電鍍至具有如圖 3 所示的結構特徵尺寸且具有銅晶種層之晶圓基板上。獲取經如此電鍍之銅層的橫截面並藉由掃描電子顯微照片 (SEM) 檢查來進行研究。

圖 4a 及 4b 顯示所得之電鍍銅層之 SEM 影像。圖 4a 顯示電鍍 3 秒之後無任何空隙或縫隙之經部份填充的溝槽，且可在溝槽中清晰地觀察到平坦的銅生長正面，其顯示如圖 2a 所示之理想化的自底向上填充。在溝槽側壁上的銅沈積係

極少，其顯示對溝槽側壁上的銅生長之強抑制。所有結構特徵之開口仍係開放。在電鍍6秒之後，所有的溝槽係經完全及無缺陷填充，其顯示如圖4b所示之大體均勻的生長正面。

實例5

藉由組合以下物質來製備電鍍浴：DI水、40 g/l銅(呈硫酸銅形式)、10 g/l硫酸、0.050 g/l氯離子(呈HCl形式)、0.028 g/l的SPS及3.00 ml/l的如實例2中所製備之抑制劑2含於DI水中之4.6重量%溶液。

藉由使晶圓基板與上述電鍍浴在25°C下接觸且分別施加 -5 mA/cm^2 的直流電達3秒或6秒，將銅層電鍍至具有如圖3所示的結構特徵尺寸且具有銅晶種層之晶圓基板上。獲取經如此電鍍之銅層的橫截面並藉由SEM檢查來進行研究。

結果顯示於圖5a及5b中。如圖5a所示之3秒電鍍提供經部份填充之結構特徵，其類似於圖2b所示之情況：在鄰近底部生長正面的結構特徵側壁上具有極少的銅沈積，從而形成大體呈U形的生長正面。此實例中所用之抑制劑之抑制性大體上比實例4中所施用者更強，因此在3秒之後產生降低的填充速率。然而，在電鍍6秒之後，獲得具有如圖5b所示之大體上均勻的生長正面之經完全及無缺陷填充之溝槽。

實例6

藉由組合以下物質來製備電鍍浴：DI水、40 g/l銅(呈硫

酸銅形式)、10 g/l硫酸、0.050 g/l氯離子(呈HCl形式)、0.028 g/l的SPS及2.50 ml/l的如實例3中所製備之抑制劑3含於DI水中之4.9重量%溶液。

藉由使晶圓基板與上述電鍍浴在25℃下接觸且分別施加 -5 mA/cm^2 的直流電達3秒或6秒，將銅層電鍍至具有如圖3所示的結構特徵尺寸且具有銅晶種層之晶圓基板上。獲取經如此電鍍之銅層的橫截面並藉由SEM檢查來進行研究。

圖6a及6b顯示所得之電鍍銅層之SEM影像。用於此實例中之抑制劑此研究中之所有測試抑制劑中提供最快的填充速率，同時顯示充足的抑制效率，以形成如圖6a及6b中所示之無缺陷間隙填充。在圖6a中提供的3秒電鍍之後，結構特徵已經填滿。

【圖式簡單說明】

圖1a至1c顯示在半導體積體電路基板上電鍍銅之一般方法；

圖2a至2c顯示溝槽填充中不同形狀的銅生長；

圖3顯示用於經不同電鍍浴電鍍之銅晶種晶圓基板之結構特徵尺寸；

圖4a及4b顯示實例4中所得之電鍍銅層之SEM影像；

圖5a及5b顯示實例5中所得之電鍍銅層之SEM影像；及

圖6a及6b顯示實例6中所得之電鍍銅層之SEM影像。

【主要元件符號說明】

1 介電基板

2a	銅晶種層
2b	過電鍍之銅
2c	溝槽
2'	銅層
2''	側壁銅生長
2'''	自底向上之銅生長
2''''	銅生長正面

七、申請專利範圍：

103年11月21日修正對線頁(本)

1. 一種包含至少一種金屬離子源及至少一種添加劑之組合物，該至少一種添加劑可藉由使

a) 藉由縮合作用衍生自至少一種式(I)多元醇之多元醇縮合物化合物



與

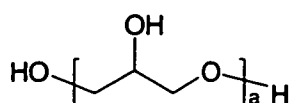
b) 至少一種環氧烷反應，

以形成包含聚氧伸烷基側鏈之多元醇縮合物而獲得，

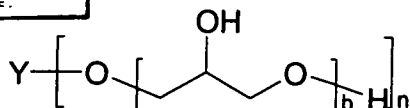
其中

m係3至6之整數且X係含2至10個碳原子之m價直鏈或分支鏈脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代。

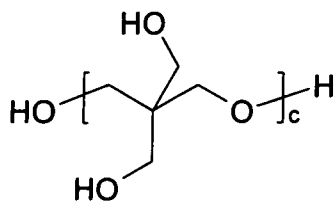
2. 如請求項1之組合物，其中該等金屬離子包括銅離子。
3. 如請求項1或2之組合物，其中該多元醇縮合物係多元醇之均縮物或兩種或更多種多元醇之共縮物，該多元醇縮合物包括2至50個多元醇單元。
4. 如請求項1或2之組合物，其中該多元醇縮合物係選自甘油縮合物及季戊四醇縮合物及其混合物。
5. 如請求項1或2之組合物，其中該多元醇縮合物係選自以下各式化合物：



(IIa)



(IIb)



(IIc)

其中

Y 係含1至10個碳原子之n價直鏈或分支鏈脂族或環脂族基，其可經取代或未經取代，

a 係2至50之整數，

b 對於各聚合物臂n而言可係相同或不同且係1至30之整數，

c 係2至3之整數，

n 係1至6之整數。

6. 如請求項1或2之組合物，其中該環氧烷係選自環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷或其混合物。

7. 如請求項1或2之組合物，其中該聚氧伸烷基側鏈係環氧乙烷與環氧丙烷及/或環氧丁烷之共聚物。

8. 如請求項7之組合物，其中在環氧乙烷與其他C3至C4環氧烷之共聚物中，該環氧乙烷的含量係10至50重量%。

9. 如請求項7之組合物，其中該聚氧伸烷基側鏈係至少兩種環氧烷之無規共聚物。

10. 如請求項1或2之組合物，其中該添加劑之分子量 M_w 係3000至10000 g/mol。

11. 如請求項1或2之組合物，其另外包括一或多種促進劑。

12. 如請求項1或2之組合物，其另外包括一或多種均染劑。
13. 一種包括如請求項1至12中任一項之組合物的金屬電鍍浴之用途，其係用於在包含孔徑為30奈米或更小的結構特徵之基板上沈積該金屬。
14. 一種在基板上沈積金屬層之方法，其係藉由：
 - a) 使包括如請求項1至12中任一項之組合物的金屬電鍍浴與該基板接觸，及
 - b) 將電流密度施加至該基板上達足以將金屬層沈積至該基板上之時間。
15. 如請求項14之方法，其中該基板包括次微米尺寸結構特徵且進行該沈積以填充該微米及/或次微米尺寸結構特徵。
16. 如請求項15之方法，其中該次微米尺寸結構特徵具有1至30 nm的孔徑及/或4或更高的縱橫比。

八、圖式：

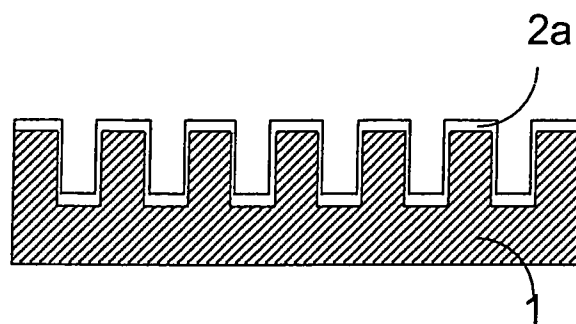


圖 1a

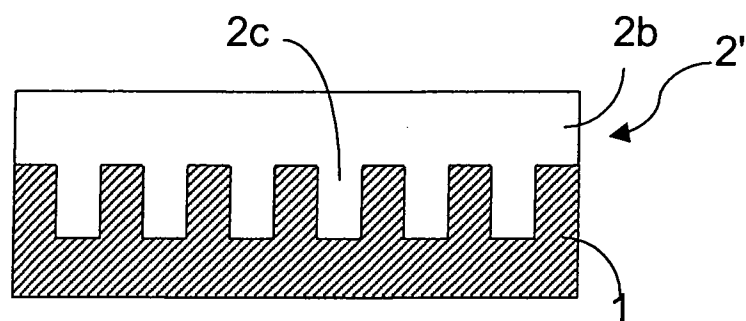


圖 1b

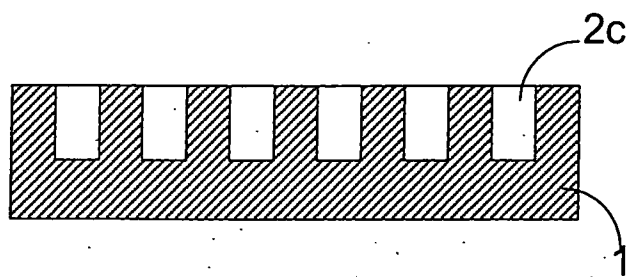


圖 1c

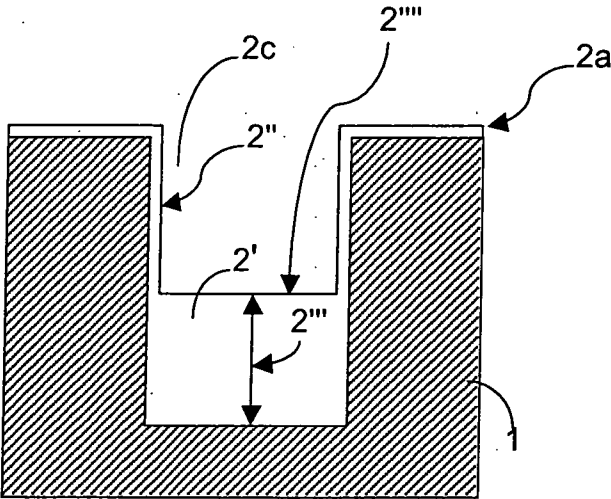


圖 2a

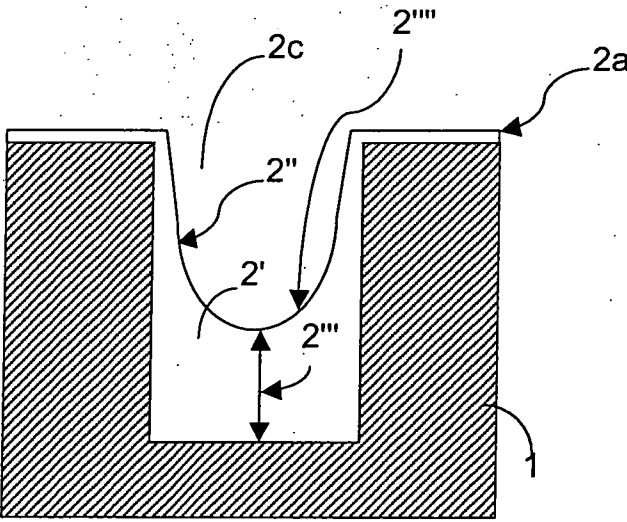


圖 2b

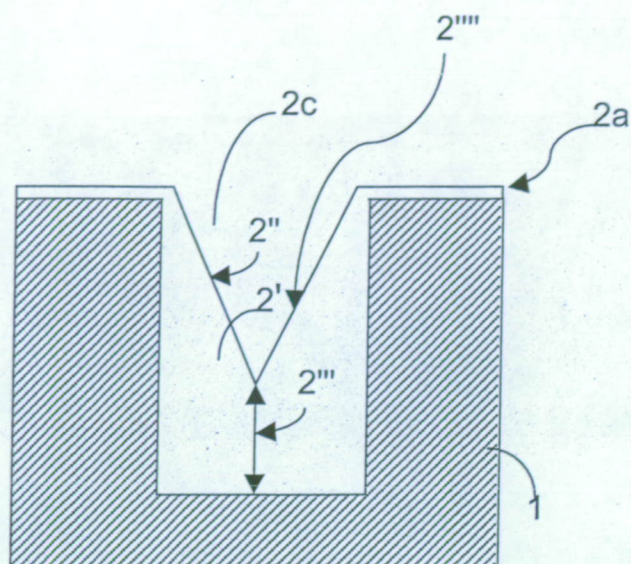


圖 2c

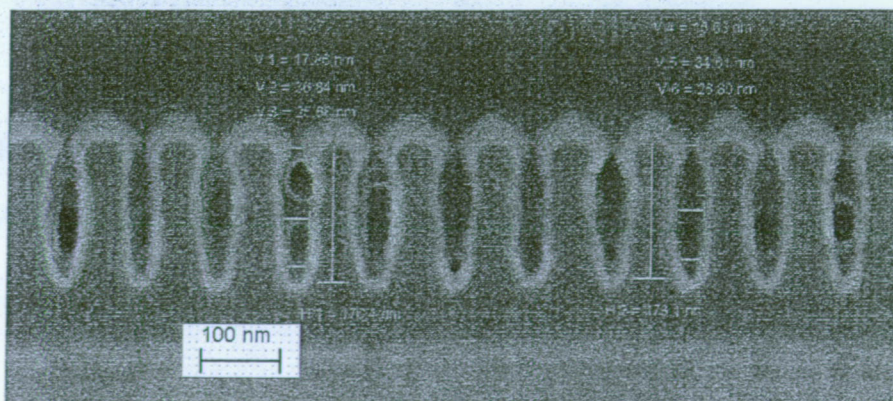


圖 3

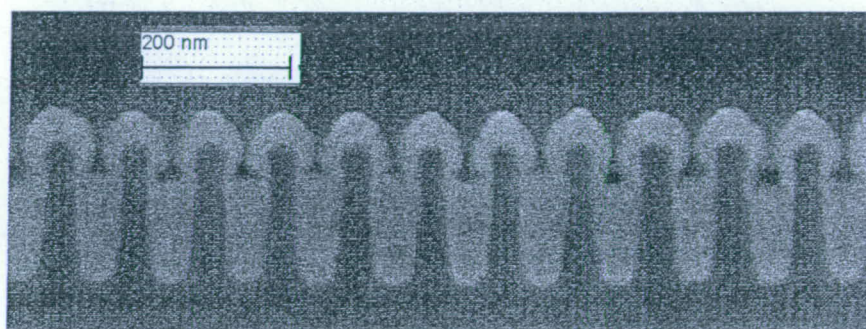


圖 4a

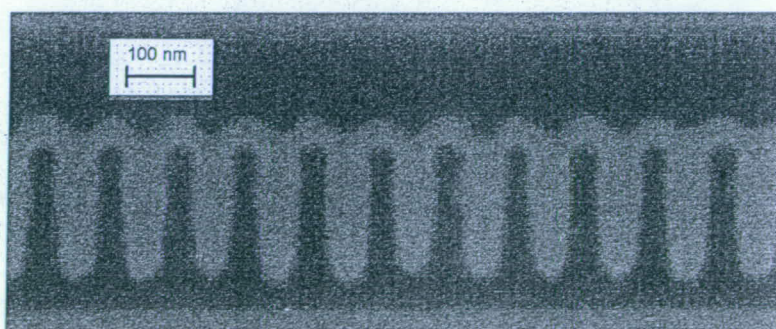


圖 4b

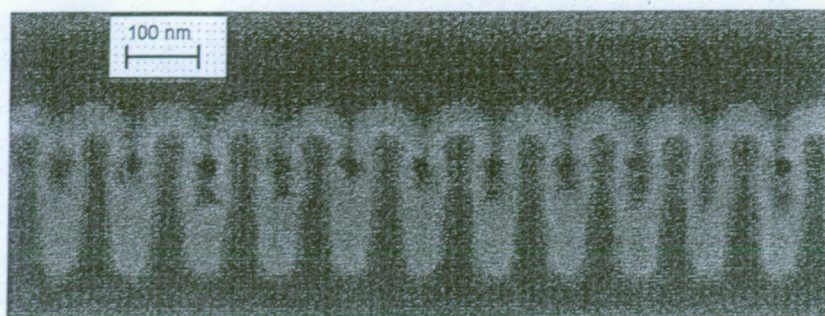


圖 5a

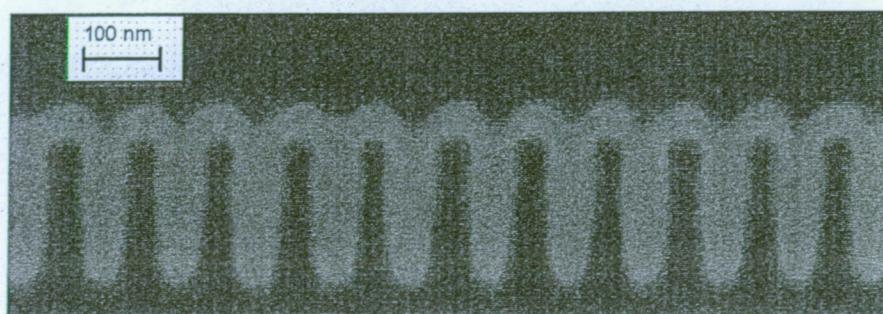


圖 5b

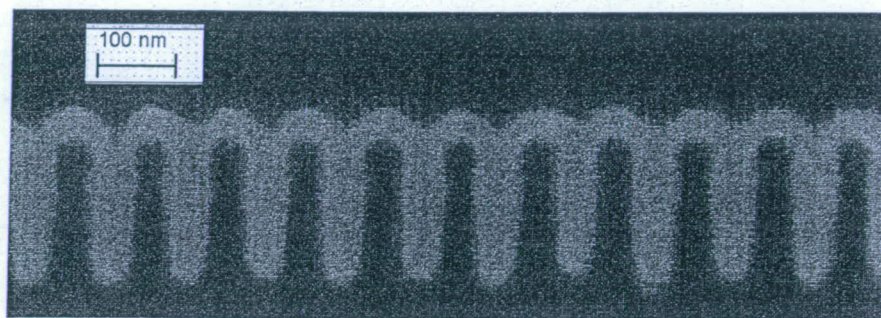


圖 6a

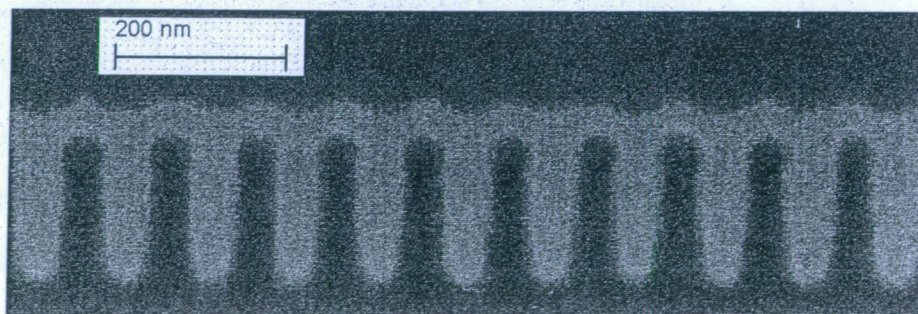


圖 6b