



(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 I788498 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107147616

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07C275/04 (2006.01)

C07C275/64 (2006.01)

C07C273/18 (2006.01)

C25D3/38 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/09

歐洲專利局

18150785.6

(71)申請人：德商德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：波頓 歐納斯 BOLTON, ONAS (US)；阿克曼 史蒂芬妮 ACKERMANN,

STEFANIE (DE)；阿豆夫 詹姆士 ADOLF, JAMES (US)；吳雋 WU, JUN (CN)；

霍夫曼 納賈 HOFFMANN, NADJA (DE)；布魯諾 赫卡 BRUNNER, HEIKO (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201126024A

GB 1529046A

US 5380942A

WO 2011/012475A1

審查人員：洪郁馨

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 69 頁

(54)名稱

伸脲基添加劑、其用途及製備方法

(57)摘要

本發明係關於：伸脲基添加劑；用於其製備之方法；該等伸脲基添加劑宜作為金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地銅或銅合金沈積組合物中之添加劑、更佳地作為其中的調平劑及/或抑制劑之用途；包含該等伸脲基添加劑之金屬或金屬合金沈積組合物及此組合物之用途；用於將金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層電解地沈積於基板之至少一個表面及由上文金屬或金屬合金沈積組合物形成之金屬或金屬合金層上之方法。

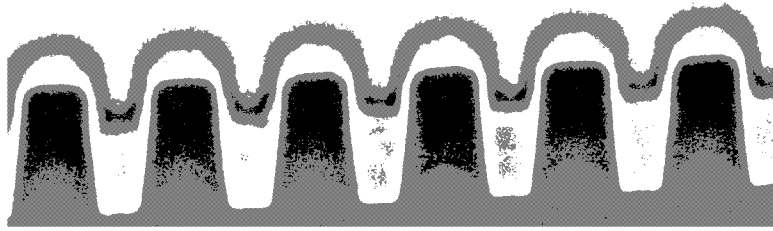
舉例而言，在銅電鍍之情況下，尤其在填充凹部時，該等伸脲基添加劑允許不含空隙之極平坦的銅沈積物。

The present invention relates to ureylene additives, a method for their preparation, a use of said ureylene additives favorably as additive in metal or metal alloy deposition composition, preferably in a copper or copper alloy deposition composition, more preferably as leveler and/or suppressor therein, metal or metal alloy deposition composition comprising said ureylene additive and the use of such composition, a method for electrolytically depositing a metal or metal alloy layer, preferably a copper or copper alloy layer, onto at least one surface of a substrate and metal or metal alloy layers formed from above metal or metal alloy deposition composition.

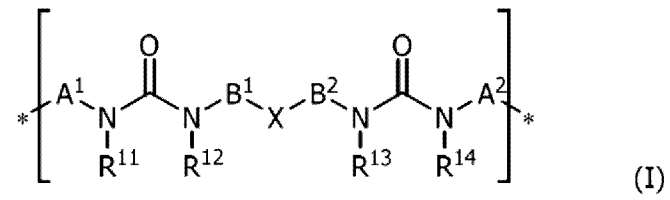
The ureylene additives allow for example in the case of copper plating for very levelled copper deposits without voids, in particular when filling recesses.

指定代表圖：

圖 1A：



特徵化學式：





I788498

【發明摘要】

【中文發明名稱】

伸脲基添加劑、其用途及製備方法

【英文發明名稱】

UREYLENE ADDITIVE, ITS USE AND A PREPARATION

METHOD THEREFOR

【中文】

本發明係關於：伸脲基添加劑；用於其製備之方法；該等伸脲基添加劑宜作為金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地銅或銅合金沈積組合物中之添加劑、更佳地作為其中的調平劑及/或抑制劑之用途；包含該等伸脲基添加劑之金屬或金屬合金沈積組合物及此組合物之用途；用於將金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層電解地沈積於基板之至少一個表面及由上文金屬或金屬合金沈積組合物形成之金屬或金屬合金層上之方法。

舉例而言，在銅電鍍之情況下，尤其在填充凹部時，該等伸脲基添加劑允許不含空隙之極平坦的銅沈積物。

【英文】

The present invention relates to ureylene additives, a method for their preparation, a use of said ureylene additives favorably as additive in metal or metal alloy deposition composition, preferably in a copper or copper alloy deposition composition, more preferably as leveler and/or suppressor therein, metal or metal alloy deposition composition comprising said ureylene additive and the use of such composition, a method for electrolytically depositing a metal or metal alloy layer, preferably a copper or copper alloy layer, onto at least one surface of a substrate and

metal or metal alloy layers formed from above metal or metal alloy deposition composition.

The ureylene additives allow for example in the case of copper plating for very levelled copper deposits without voids, in particular when filling recesses.

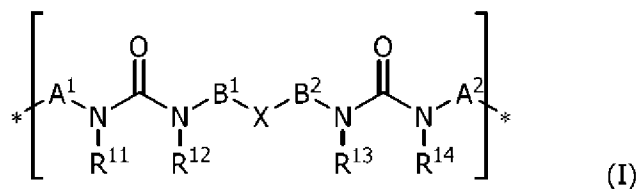
【指定代表圖】

圖 1A

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

伸脲基添加劑、其用途及製備方法

【英文發明名稱】

UREYLENE ADDITIVE, ITS USE AND A PREPARATION

METHOD THEREFOR

【技術領域】

【0001】 本發明係關於：伸脲基添加劑；用於其製備之方法；該等伸脲基添加劑宜作為金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地銅或銅合金沈積組合物中之添加劑、更佳地作為其中之抑制劑及/或調平劑的用途；包含該等伸脲基添加劑的金屬或金屬合金沈積組合物及此組合物之用途；用於將金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層電解地沈積於基板之至少一個表面及由以上金屬或金屬合金沈積組合物形成的金屬或金屬合金層上之方法。

【先前技術】

【0002】 金屬及金屬合金(金屬電鍍)之濕式化學沈積廣泛用於製造裝飾性及功能性塗層的各種行業。大量金屬及金屬合金可由此形成於各種基板上。電子及半導體行業中備受關注的為銅電鍍。銅因其較高導電性及相對較低價格而用於此等行業。銅常常藉由電解銅沈積用於構建導線，此為快速且有成本效益的。

【0003】 用於銅電解沈積之電鍍浴尤其用於製造印刷電路板及IC基板，其中如溝槽、通孔(TH)、盲微穿孔(BMV)及柱狀凸塊之精細結構需要用銅來填充或構建。此銅電解沈積之另一應用為填充諸如矽穿孔(TSV)

之凹陷結構，及在半導體基板中及上雙鑲嵌電鍍或形成重佈層(RDL)及柱狀凸塊。正變得更为苛刻之另一應用為藉由電鍍用銅或銅合金填充玻璃穿孔，亦即玻璃基板中之孔洞及相關凹陷結構。

【0004】 習知地，在此類電鍍浴組合物中使用各種添加劑之組合。舉例而言，電解銅電鍍浴包含眾多個別添加劑，包括調平劑、抑制劑(在此項技術中亦稱作載劑)及加速劑(在此項技術中亦稱作增亮劑)。

【0005】 另外，含有脲基團之聚合物長期用於此技術領域。例示性地，專利申請案EP 1 069 211 A2揭示包含銅離子源、酸、抑制劑、加速劑及調平劑之水性銅電鍍浴，該調平劑可為至少一個末端中含有有機結合的鹵化物原子(例如，共價C-Cl鍵)之聚[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲胺基)丙基]脲(CAS第68555-36-2號)。

【0006】 含有脲基團之聚合物在EP 2 735 627 A1之技術中進一步已知為銅電解沈積之調平劑。此類聚合物可藉由胺基脲衍生物與親核試劑之聚加成來獲得。WO 2011/029781教示用於鋅電解沈積之相同聚合物。

【0007】 US 2009/0205969 A1描述由脲、N,N-二烷基胺基烷基胺及N,N-雙-(胺基烷基)-烷基胺製得之交聯聚合物作為電解鋅沈積之添加劑。

【0008】 類似的基於脲之聚合物亦報導於US 4,157,388中，其中所有脲部分經由含氮烷二基，亦即二級、三級胺及其類似者來橋接。陽離子衍生物及其在電解電鍍浴中之用途揭示於德國專利申請案DE 10 2005 060 030 A1中。此等聚合物中之個別脲部分藉由四級銨衍生物鍵聯。

【0009】 異氰酸酯已長期用於製備化學中，尤其用於其中例如形成聚胺甲酸酯之聚合物化學中。通常地，具有兩個或更多個異氰酸酯部分之

分子用於此等情況。然而，具有兩個或更多個異氰酸酯部分之此類分子缺乏個別異氰酸酯基之足夠選擇性，所有分子對諸如胺之親核試劑具有類似反應性。需要較高區位選擇性之反應由此存在問題。然而，在使用添加劑時，例如在電鍍過程中，需要添加劑在結構上為均一的，此係由於並非全部區位異構體及副產物例如當用於電鍍浴中時可具有相同特性。

【0010】 另外，聚胺甲酸酯已用於電鍍浴中。舉例而言，EP 2 489 762 A2描述待用於鋅電鍍浴之聚胺甲酸酯。

【0011】 然而，當用於酸性銅電鍍浴中時，此類添加劑不適合於滿足製造高級印刷電路板、IC基板及半導體及玻璃基板金屬化中之當前及未來要求。取決於電路佈局，印刷電路板及IC基板中之BMV需要用銅不僅保形地而且完全地填充。BMV填充之典型要求為例如：獲得完全填充之BMV，同時沈積不超過12至18 μm 銅於相鄰平面基板區域上，且同時在所填充的不超過5 μm 之BMV的外表面上產生凹坑。

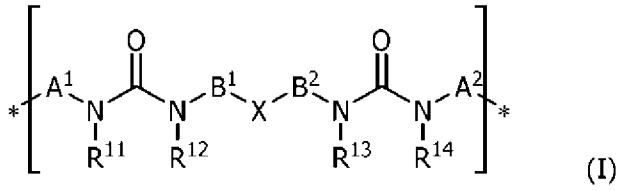
【0012】 在半導電晶圓金屬化中，TSV填充必須致使用銅完全且無空隙填充，同時於相鄰平面區域上產生不超過1/5過度電鍍銅之孔徑。用銅填充玻璃穿孔需要滿足類似要求。

本發明之目標

【0013】 因而，本發明之目標係為了克服先前技術之缺點。因而，本發明之另一目標為提供一種適用於金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地用於銅或銅合金沈積組合物中，例如用作調平劑及/或抑制劑的化合物。本發明之另一目標為提供一種用於製備此類化合物之方法。本發明之又另一目標為提供一種金屬或金屬合金沈積組合物、較佳地銅或銅合金沈積組合物，其理想地能夠填充凹陷結構而無空隙及/或凹坑。

【發明內容】

【0014】 上文所說明之目標藉由包含至少一種由式(I)表示之結構單元的伸脲基添加劑來實現



其中

A¹及A²獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

B¹及B²獨立地為烷二基；

R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；
且

X選自由以下組成之群：

- 由式(II)表示之結構單元

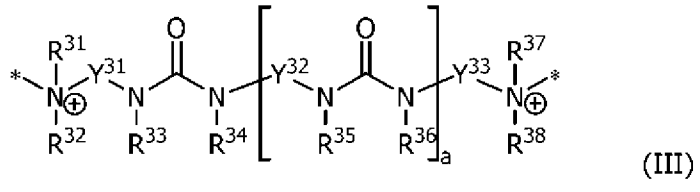


其中

R²¹、R²²、R²³及R²⁴獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；且

Y²¹選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)；

- 由式(III)表示之結構單元



其中

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 及 R^{38} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

R^{33} 、 R^{34} 、各 R^{35} 及各 R^{36} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

Y^{31} 及 Y^{33} 獨立地為烷二基；

各 Y^{32} 獨立地選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)；且

a為選自由以下組成之群的整數：0、1、2及3；

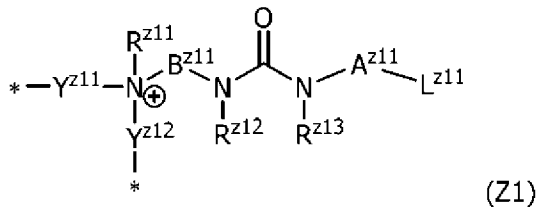
- 由式(IV)表示之結構單元



其中

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

Z由下式(Z1)至(Z3)中之一者表示



其中

Y^{z11} 及 Y^{z12} 獨立地為烷二基；

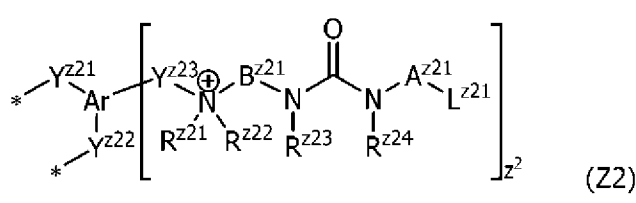
A^{z11} 獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

B^{z11} 獨立地選擇為烷二基；

R^{z11} 選自由以下組成之群：烷基及芳基；

R^{z12} 及 R^{z13} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

L^{z11} 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；



其中

Ar為芳族基；

Y^{z21}、Y^{z22}及各Y^{z23}獨立地為烷二基；

各A^{z21}獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

各B^{z21}獨立地選擇為烷二基；

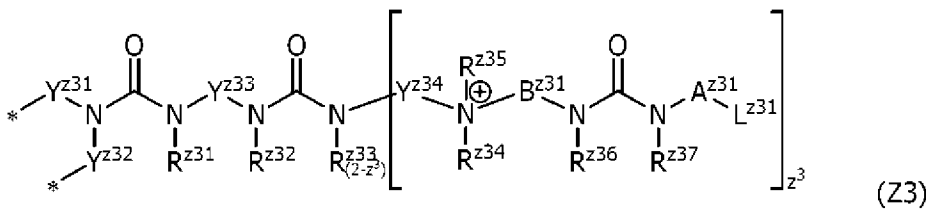
各R^{z21}及各R^{z22}獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

各R^{z23}及各R^{z24}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

各L^{z21}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

z²為選自1及2之整數；

及



其中

Y^{z31}、Y^{z32}、Y^{z33}及各Y^{z34}獨立地為烷二基；

各A^{z31}獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

各B^{z31}獨立地選擇為烷二基；

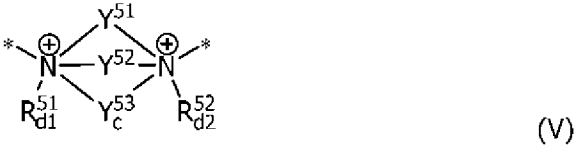
R^{z31}、R^{z32}、R^{z33}、各R^{z36}及各R^{z37}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

各 R^{z34} 及各 R^{z35} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

各 L^{z31} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

z^3 為選自1及2之整數；

- 由式(V)表示之結構單元



其中

各 R^{51} 及各 R^{52} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

Y^{51} 、 Y^{52} 及 Y^{53} 中之各者獨立地為烷二基；

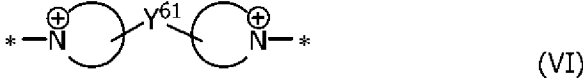
c 選自0及1；

$d1$ 為由數學方程式 $d1=(1-c)$ 表示之整數；

$d2$ 為由數學方程式 $d2=(1-c)$ 表示之整數；及

及

- 由式(VI)表示之結構單元



其中

Y^{61} 選自由以下組成之群：烷二基及烷二基-脲二基(urediyl)-烷二基。

【0015】 上文所描述之目標進一步藉由在金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地在銅或銅合金沈積組合物中、更佳地在電解銅或銅合金沈積組合物中使用根據本發明之伸脲基添加劑，尤其作為其中之調平劑及/或抑制劑來解決。

【0016】 上文所描述之目標亦藉由包含至少一種類型之可還原金屬

離子，較佳地銅離子，及根據本發明之至少一種伸脲基添加劑的金屬或金屬合金沈積組合物來解決。

【0017】 此外，上文所描述之目標藉由使用根據本發明之沈積組合物以在基板之至少一個表面上形成金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層來解決。

【0018】 另外，上文所描述之目標藉由將金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層(較佳地電解)沈積於基板之至少一個表面上的方法來解決，該方法包含以下方法步驟

(i) 提供具有該至少一個表面之基板；

(ii) 使基板之該至少一個表面與包含至少一種伸脲基添加劑的根據本發明之沈積組合物接觸；

(iii) 視情況，在基板與至少一個陽極之間施加電流；且

由此在基板之該至少一個表面上形成金屬或金屬合金層、較佳地銅或銅合金層。

【0019】 另外，目標藉由包含至少一個由根據本發明之方法形成的金屬或金屬合金層之基板來解決。

【0020】 有利地，伸脲基添加劑允許例如在金屬或金屬合金沈積組合物中(諸如在電解銅電鍍浴中)用作諸如抑制劑及/或調平劑之添加劑時獲得經增加之電鍍速率(參見電鍍實驗5.1與C2)。

【圖式簡單說明】

【0021】 圖1展示發明性電鍍實驗5.1 (圖1A)及使用聚伸乙亞胺作為調平劑之比較電鍍實驗(比較電鍍實驗C2展示於圖1B中)之結果。儘管在一致條件下以其他方式進行，但藉由發明性電鍍實驗來達成之填充與比較

電鍍實驗相比更加完全。由此顯而易見，本發明允許在半導體及電子工業中高度需要之經提高的電鍍速率。

【實施方式】

【0022】 除非另外說明，否則貫穿本說明書之百分比為重量百分比(wt%)。除非另外說明，否則本說明書中所給出之濃度係指全部溶液/組合物之體積或質量。術語「沈積(deposition)」、「沈積(depositing)」及「電鍍(plating)」在本文中可互換地使用。另外，「層」與「沈積物」亦在本說明書中以同義使用。應理解，本說明書中所描述之本發明實施例可經組合，除非此在技術上不可行或專門經排除。術語「沈積組合物」及「電鍍浴」在本發明之上下文中為同義的。術語「取代」及「官能化」在本說明書中及在申請專利範圍中可互換地使用。「電解金屬或金屬合金沈積組合物」在本文中理解為適合用於金屬或金屬合金之電解沈積的組合物。異氰酸酯、單胺、中間產物及多官能起始材料在本文中稱為「反應物」。

【0023】 根據本發明之術語「烷基」包含分支或未分支烷基，該等烷基包含環狀及/或非環狀結構元件，其中烷基之環狀結構元件天然地需要至少三個碳原子。本說明書中及申請專利範圍中之C1-CX-烷基係指具有1至X個碳原子(X為整數)之烷基。C1-C8烷基例如尤其包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、己基、庚基及辛基。經取代烷基理論上可藉由利用官能基置換至少一個氫來獲得。除非另外說明，否則烷基較佳地選自經取代或未經取代之C1-C8-烷基，更佳地選自經取代或未經取代之C1-C4-烷基，此係由於其改良的水溶性。

【0024】 根據本發明之術語「芳基」係指環形芳族氫化碳殘基，例

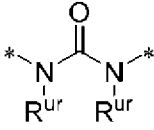
如苯基或萘基，其中個別環碳原子可經N、O及/或S置換，例如苯并噻唑基。此外，芳基視情況藉由在各情況下以官能基置換氫原子而經取代。術語C5-CX-芳基係指在環形芳族基中具有5至X個碳原子之芳基(其中一或多個碳原子視情況經N、O及/或S置換(而不改變5至X之數值)且X為整數)。除非另外說明，否則芳基較佳地選自經取代或未經取代之C5-C10-芳基，更佳地選自經取代或未經取代之C5-C6-芳基，此係由於其經改良的水溶性。天然地，C5-芳基需要用能夠供予電子之諸如氮、硫或氧的雜原子置換至少一個碳原子。

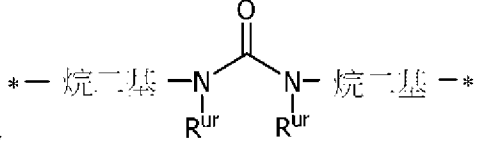
【0025】術語「烷二基」為具有兩個鍵結位點之烷基之對應衍生物。有時，烷二基在此項技術中稱為伸烷基。C1-CX-烷二基在本說明書中(X為整數)及在申請專利範圍中係指具有例如1至12之1至X個碳原子之烷二基。除非本文中另外說明，否則未經取代烷二基因易於合成而較佳。針對烷基所概述之解釋及優選項同樣適用於烷二基。

【0026】在此項技術中，術語「聚(氧烷二基)」通常可與術語「聚醚」、「聚伸烷二醇」及其類似者互換使用。聚(氧烷二基)可例如藉由適合環氧化物之(開環)聚合製備，該等適合環氧化物諸如環氧烷，如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或氧化苯乙烯。寡聚(氧烷二基)為上文經命名之具有衍生自上文環氧化物的例如2至4個之較少重複單元之較短衍生物。聚(氧烷二基)通常具有5個或更多個重複單元。

【0027】烷二基氧烷二基可表示為 $\text{*}-\text{烷二基}-\text{O}-\text{烷二基}-\text{*}$ 。類似地，烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)可以相同方式表示，其中例如描繪於右手側之烷二基分別經寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)置換。

【0028】 烷二基-脲二基-烷二基包含結合於兩個烷二基之間的脲二基。脲二基可描述為二(λ^2 -氮烷基(azanyl))甲酮基團(具有鍵結至各氮原子

之一個 R^{ur})。其視情況表示為  其中各 R^{ur} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；較佳地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；其更佳地為氫。通常，兩個烷二基鍵結至脲二基之兩個不同氮原子。該等

烷二基-脲二基-烷二基可較佳地表示為 。

【0029】 除非另外說明，否則上文所定義之基團經取代或未經取代。作為取代基之官能團較佳地選自由以下組成之群以改良相關化合物在諸如水的極性溶劑中之溶解性：側氧基(=O)、羥基(-OH)、胺基(-NH₂)、羰基(-CHO)及羧基(-CO₂H)，更佳地選自羥基以改良相關化合物在諸如水的極性溶劑中之溶解性且避免在合成期間之任何可能非所需的副反應。在本發明之一個實施例中，除非在下文中另外說明，否則基團較佳地未經取代。側氧基未誤認為通常為醚部分的氧原子之氧基(-O-)。

【0030】 除非在本文中另外說明，否則若多於一個取代基選自特定基團，則彼此獨立地選擇取代基中之各者。除非在本文中另外說明或在下文中所描述的實施例之組合在技術上不可能時，否則在下文中所描述的實施例可在無限制之情況下經組合。另外，可自由組合一個殘基之各種較佳實施例的碳原子之變化數量，該等碳原子例如烷基之碳原子。

【0031】 除非在本文中另外說明，否則針對本發明之一個態樣所描述之較佳實施例在細節上作必要修改後可適用於本發明之所有其他態樣。

【0032】 各種化學式中之鍵結位點以星號突顯。

【0033】 若X為由式(II)表示之結構單元，則各別地，攜有 R^{21} 及 R^{22}

之氮原子鍵結至 B^1 且攜有 R^{23} 及 R^{24} 之氮原子鍵結至 B^2 。

【0034】 若X為由式(III)表示之結構單元，則各別地，攜有 R^{31} 及 R^{32} 之氮原子鍵結至 B^1 ，且攜有 R^{37} 及 R^{38} 之氮原子鍵結至 B^2 。

【0035】 若X為由式(IV)表示之結構單元，則各別地，攜有 R^{41} 及 R^{42} 之氮原子鍵結至 B^1 ，且攜有 R^{43} 及 R^{44} 之氮原子鍵結至 B^2 。

【0036】 若Z由式(Z1)表示，則各別地，攜有 R^{41} 及 R^{42} 之氮原子鍵結至 Y^{z11} ，且攜有 R^{43} 及 R^{44} 之氮原子鍵結至 Y^{z12} 。

【0037】 若Z由式(Z2)表示，則各別地，攜有 R^{41} 及 R^{42} 之氮原子鍵結至 Y^{z21} ，且攜有 R^{43} 及 R^{44} 之氮原子鍵結至 Y^{z22} 。個別基團 Y^{z21} 、 Y^{z22} 及 Y^{z23} 鍵結至Ar基團之環原子。

【0038】 若Z由式(Z3)表示，則各別地，攜有 R^{41} 及 R^{42} 之氮原子鍵結至 Y^{z31} ，且攜有 R^{43} 及 R^{44} 之氮原子鍵結至 Y^{z32} 。

【0039】 在以下及在附屬申請專利範圍中，概述已認為在金屬或金屬合金沈積組合物中、較佳地在銅或銅合金沈積組合物中，尤其在電解銅或銅合金沈積組合物中作為添加劑應用伸脲基添加劑時尤其適用的伸脲基添加劑之其他細節及較佳實施例。

【0040】

式(I)

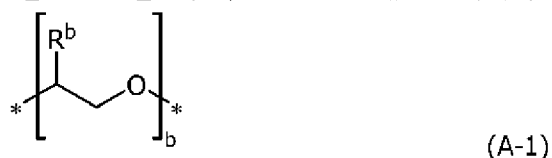
較佳地， B^1 及 B^2 獨立地為C1-C8-烷二基，更佳地為C2-C6-烷二基，甚至更佳地為C2-C4-烷二基，又甚至更佳地， B^1 及 B^2 獨立地選自由以下組成之群：乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基， B^1 及 B^2 最佳地為乙烷-1,2-二基。

【0041】 較佳地， B^1 及 B^2 為未經取代烷二基以避免在合成伸脲基添

加劑期間之副反應。

【0042】 較佳地， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 獨立地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；更佳地， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 為氫。

【0043】 較佳地， A^1 及 A^2 由下式(A-1)獨立地表示



其中各 R^b 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；較佳地選自氫及C1-C4-烷基；更佳地選自氫及甲基； b 為範圍介於3至100、較佳地介於5至75、更佳地介於7至50的整數。

【0044】 若 A^1 及 A^2 由式(A-1)表示，則其較佳地經由該式中攜有 R^b 之碳原子鍵聯至式(I)中之各別氮原子。

【0045】 在本發明之一個實施例中， A^1 及 A^2 獨立地為聚(氧烷二基)。較佳地，該等聚(氧烷二基)為共聚物。較佳地，共聚聚(氧烷二基)之立體異構性為非規、等規或間規的。聚(氧烷二基)可為隨機共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。嵌段共聚物為較佳的。

【0046】

式(II)

較佳地， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 獨立地為C1-C4-烷基；更佳地為C1-C2-烷基；最佳地， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 為甲基。

【0047】 較佳地， Y^{21} 獨立地選自由以下組成之群：C2-C12-烷二基及(C1-C6-烷二基)-氧基-(C1-C6-烷二基)，更佳地選自由以下組成之群：C3-C8-烷二基及(C2-C4-烷二基)-氧基-(C2-C4-烷二基)，甚至更佳地選自由以下組成之群：C3-C6-烷二基及(C2-C3-烷二基)-氧基-(C2-C3-烷二

基)。

【0048】

式(III)

針對 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 所給出之偏好及細節獨立地應用於 R^{33} 、 R^{34} 中之各者、 R^{35} 及 R^{36} 中之各者，且針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出之彼等偏好及細節獨立地應用於 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 及 R^{38} 。

【0049】 較佳地， Y^{31} 及 Y^{33} 獨立地為C1-C8-烷二基，更佳地為C2-C6-烷二基，甚至更佳地為C2-C4-烷二基。

【0050】 較佳地，各 Y^{32} 為C2-C12-烷二基，更佳地為C4-C8-烷二基，甚至更佳地為C5-C7-烷二基。

【0051】 較佳地， a 為1或2， a 更佳地為1。

【0052】

式(IV)

在本發明之一個實施例中， Z 由式(Z1)表示。在本發明之另一實施例中， Z 由式(Z2)表示。在本發明之另一實施例中， Z 由式(Z3)表示。

【0053】 針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出之偏好及細節獨立地應用於 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 。

【0054】 較佳地， L^{z11} 、 L^{z21} 及 L^{z31} 中之各者獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基， L^{z11} 、 L^{z21} 及 L^{z31} 中之各者更佳地獨立地為烷基，甚至更佳地為C1-C4-烷基，又甚至更佳地為C1-C2-烷基，且仍甚至更佳地， L^{z11} 、 L^{z21} 及 L^{z31} 中之各者為甲基。

【0055】

式(Z1)

針對 B^1 及 B^2 所概述之偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 B^{z11} ，且針對 A^1 及 A^2 所描述的彼等偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 A^{z11} 。

【0056】 另外，針對 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於 R^{z12} 及 R^{z13} ，且針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出的彼等偏好及細節在細節上作必要修改後應用於 R^{z11} 。

【0057】 較佳地， Y^{z11} 及 Y^{z12} 獨立地為C1-C6-烷二基，更佳地為C1-C4-烷二基，甚至更佳地為C2-C3-烷二基。

【0058】 L^{z11} 較佳地為烷基，更佳地為C1-C4-烷基，甚至更佳地為C1-C2-烷基，仍甚至更佳地為甲基。

【0059】

式(Z2)

針對 B^1 及 B^2 所概述之偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 B^{z21} ，且針對 A^1 及 A^2 所描述的彼等偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 A^{z21} 。

【0060】 另外，針對 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 所給出之偏好及細節獨立地應用於 R^{z23} 及 R^{z24} 中之各者，且針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出之彼等偏好及細節獨立地應用於 R^{z21} 及 R^{z22} 中之各者。

【0061】 Ar為具有附接於其上之至少 (z^2+2) 個基團的芳族基，且視情況例如經一或多個羥基官能化。

【0062】 Ar較佳地為C5-C6-芳族基，更佳地為苯基(benzene group)，甚至更佳地為經羥基取代之苯基。

【0063】 較佳地， Y^{z21} 、 Y^{z22} 及 Y^{z23} 獨立地為C1-C6-烷二基，較佳

地為C1-C4-烷二基，更佳地為C1-C2-烷二基，甚至更佳地為甲烷-1,1-二基。

【0064】 較佳地， z^2 為1。

【0065】 L^{z21} 較佳地為烷基，更佳地為C1-C4-烷基，甚至更佳地為C1-C2-烷基，仍甚至更佳地為甲基。

【0066】

式(Z3)

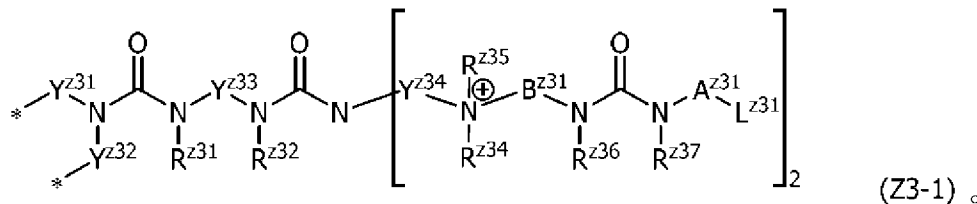
針對 B^1 及 B^2 所概述之偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 B^{z31} ，且針對 A^1 及 A^2 所描述的彼等偏好及細節在細節上作必要修改後獨立地應用於 A^{z31} 。另外，針對 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 所給出之偏好及細節獨立地應用於 R^{z31} 、 R^{z32} 、 R^{z33} 中之各者、 R^{z36} 中之各者及 R^{z37} 中之各者，且針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出的彼等偏好及細節獨立地應用於 R^{z34} 及 R^{z35} 中之各者。

【0067】 較佳地， Y^{z31} 、 Y^{z32} 及各 Y^{z34} 獨立地為C1-C8-烷二基，更佳地為C2-C6-烷二基，甚至更佳地為C3-C4-烷二基。

【0068】 較佳地， Y^{z33} 為C1-C12-烷二基，更佳地為C2-C10-烷二基，甚至更佳地為C4-C8-烷二基，又甚至更佳地為C5-C6-烷二基。

【0069】 L^{z31} 較佳地為烷基，更佳地為C1-C4-烷基，甚至更佳地為C1-C2-烷基，仍甚至更佳地為甲基。

【0070】 在式(Z3)中， R^{z33} 僅在 z^3 為1之情況下存在。較佳地， z^3 為2。在後者情況下，各別部分由式(Z3-1)表示：



【0071】

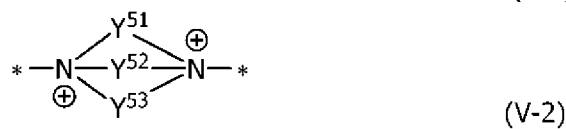
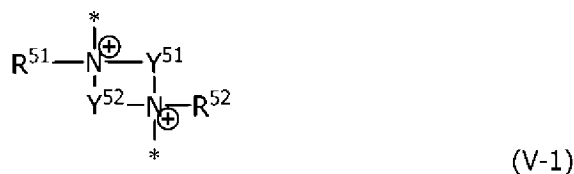
式(V)

針對 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 所給出之偏好及細節獨立地應用於 R^{51} 及 R^{52} 。

【0072】 較佳地，各 Y^{51} 、 Y^{52} 及 Y^{53} 獨立地為C1-C6-烷二基，更佳地為C2-C4-烷二基。

【0073】 較佳地，c為1。

【0074】 在本發明之一個實施例中，由式(V)表示的結構單元由式(V-1)或(V-2)中之一者表示



其中 R^{51} 、 R^{52} 、 Y^{51} 、 Y^{52} 及 Y^{53} 獨立地選自上文所定義之基團。

【0075】 較佳地，由式(V)表示之結構單元由式(V-2)表示。

【0076】

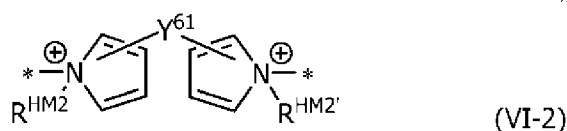
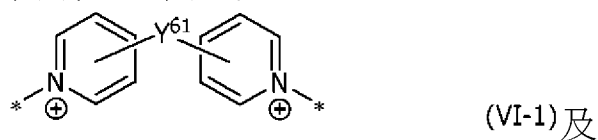
式(VI)

在式(VI)中，各 $\text{N}^{\oplus}$ 獨立地表示諸如吡啶鎗(吡啶之陽離子衍生物)或吡咯鎗(吡咯之陽離子衍生物)的帶電雜環部分。此等帶電雜環部分天然地包括一或多個所描繪之氮原子。式(VI)中所展示之兩個帶電雜環部分經由 Y^{61} 鍵聯。

【0077】 較佳地， Y^{61} 選自由以下組成之群：C1-C6-烷二基及C1-C6-烷二基-脲二基-C1-C6-烷二基，更佳地選自C2-C4-烷二基及C1-C3-烷二基-脲二基-C1-C3-烷二基。

【0078】較佳地，帶電雜環部分(在式(VI)中表示為 $\text{N}^{\oplus}$)獨立地選自由以下組成之群：吡啶鎊及吡咯鎊，更佳地其為吡啶鎊。

【0079】在本發明之一個實施例中，由式(VI)表示之結構單元由式(VI-1)或(VI-2)表示



其中 R^{HM2} 及 $R^{HM2'}$ 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基，較佳地 R^{HM2} 及 $R^{HM2'}$ 獨立地為C1-C4-烷基；更佳地為C1-C2-烷基；最佳地為甲基。

【0080】在本發明之一較佳實施例中，由式(VI)表示之結構單元由式(VI-1)表示。

【0081】在本發明之一個實施例中，X選自由式(II)、(III)、(IV)及(V)表示之結構單元。X較佳係選自由式(II)表示之結構單元及由式(III)表示之結構單元。更佳地，X為由式(III)表示之結構單元。此選擇允許在銅沈積組合物中使用伸脲基添加劑時隨著增加電鍍速率而進一步改良(與其他伸脲基添加劑相比及與此項技術中已知的標準調平劑或抑制劑(諸如聚伸乙亞胺)相比)。

【0082】在本發明之一個實施例中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{z12} 、 R^{z13} 、 R^{z23} 、 R^{z24} 、 R^{z31} 、 R^{z32} 、 R^{z33} 、 R^{z36} 及 R^{z37} 獨立地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；更佳地其為氫。

【0083】在本發明之一個實施例中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{z11} 、 R^{z21} 、 R^{z22} 、 R^{z34}

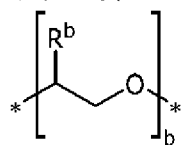
及 R^{z35} 獨立地為C1-C4-烷基；更佳地為C1-C2-烷基；最佳地其為甲基。

【0084】 在本發明之一個實施例中， B^1 、 B^2 、 B^{z11} 、 B^{z21} 及 B^{z31} 出於上文所概述之原因為未經取代烷二基。

【0085】 在本發明之一個實施例中， B^1 、 B^2 、 B^{z11} 、 B^{z21} 及 B^{z31} 獨立地為C1-C8-烷二基，較佳地為C2-C6-烷二基，更佳地為C2-C4-烷二基，其甚至更佳地選自由以下組成之群：乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基，其最佳地為乙烷-1,2-二基。

【0086】 在本發明之一個實施例中， A^1 、 A^2 、 A^{z11} 、 A^{z21} 及 A^{z31} 係選自上文所定義之基團，且針對 A^1 及 A^2 所給出之偏好及細節應用於所有彼等基團。

【0087】 因此，在本發明之一個實施例中， A^1 、 A^2 、 A^{z11} 、 A^{z21} 及 A^{z31} 由下式(A-1)獨立地表示



(A-1)

其中各 R^b 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；較佳地選自氫及C1-C4-烷基；更佳地選自氫及甲基； b 為範圍介於3至100、較佳地5至75、更佳地7至50的整數。

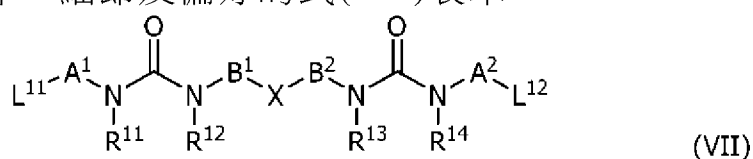
【0088】 在本發明之一較佳實施例中，根據本發明之伸脲基添加劑包含一個(單一)由式(I)表示之結構單元。

【0089】 較佳地，根據本發明之伸脲基添加劑不包含諸如C-Cl或C-Br之任何鹵化物官能團(或有機結合(organobound)鹵化物)。

【0090】 較佳地，根據本發明之伸脲基添加劑包括鍵聯至 A^1 之封端基團 L^{11} 及/或鍵聯至 A^2 之封端基團 L^{12} ，其中封端基團 L^{11} 及/或 L^{12} 獨立地

選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基， L^{11} 及/或 L^{12} 較佳地獨立地為烷基，更佳地為C1-C4-烷基，甚至更佳地為C1-C2-烷基，仍甚至更佳地為甲基。更佳地，伸脲基添加劑包含封端基團 L^{11} 及 L^{12} 兩者。

【0091】 尤其較佳地，根據本發明之伸脲基添加劑包含一個(單一)由式(I)表示之結構單元及鍵聯至 A^1 之封端基團 L^{11} 及鍵聯至 A^2 之封端基團 L^{12} 。此尤其較佳之伸脲基添加劑由具有上文所描述的在細節上作必要修改後應用之條件、細節及偏好的式(VII)表示：



【0092】 由於根據本發明之伸脲基添加劑帶陽離子電荷，所以其需要足夠的陰離子存在作為反電荷。此類陰離子可為氫氧根離子、硫酸根離子、硫酸氫根離子、碳酸根離子、碳酸氫根離子、諸如甲烷磺酸根之烷基磺酸根離子、烷芳基磺酸根離子、諸如甲苯磺酸根的芳基磺酸根離子、烷基羧酸根離子、烷芳基羧酸根離子、芳基羧酸根離子、磷酸根離子、磷酸氫根離子、二氫磷酸根離子、膦酸根離子及諸如氯離子的鹵離子。較佳為鹵離子、硫酸根離子、烷基磺酸根離子及芳基磺酸根離子。

【0093】 在本發明之一個實施例中，充當根據本發明之帶正電伸脲基添加劑之反離子的鹵離子在製備根據本發明之伸脲基添加劑之後經選自上文所描述的彼等陰離子之其他陰離子置換。可例如藉由在適合離子交換樹脂上之離子交換來置換鹵離子。最適合的離子交換樹脂為鹼性離子交換樹脂，諸如Amberlyst® A21。可隨後藉由將含有所需陰離子之無機酸及/或有機酸添加至離子交換樹脂中來置換鹵離子。在使用期間，若根據本發明之伸脲基添加劑不含鹵離子，則可避免鹵離子在沈積組合物中富集，尤

其銅電鍍浴。

【0094】

用於製備伸脲基添加劑之方法

本發明進一步係關於一種用於製備伸脲基添加劑、較佳地根據本發明之伸脲基添加劑的方法。此製備方法包括使至少一種由式(ISO)表示之異氰酸酯



其中

B為烷二基；且

LG為適合於藉由親核取代而置換之脫離基；

與

至少一種包含由式(MA)表示之結構單元的單胺反應



其中

A選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；且

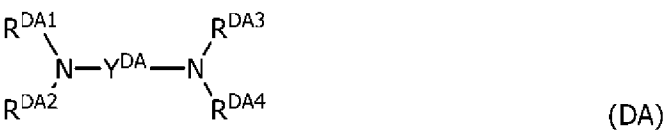
各R^{MA1}及R^{MA2}選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

且由此形成至少一種中間產物；

且該至少一種中間產物與選自由以下組成之群的至少一種多官能起始材料反應：二胺、脲胺(ureaamine)、三胺、芳族胺、二脲寡聚胺(diureaoligoamine)、環狀胺及雜環胺

其中

二胺由式(DA)表示

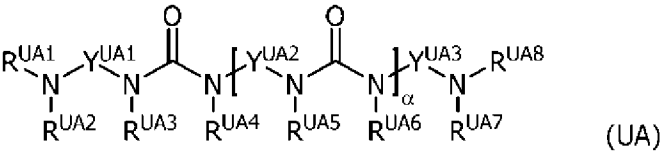


其中

R^{DA1} 、 R^{DA2} 、 R^{DA3} 及 R^{DA4} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；且

Y^{DA} 選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)、烷二基聚(氧烷二基)；

脲胺由式(UA)表示



其中

R^{UA1} 、 R^{UA2} 、 R^{UA7} 及 R^{UA8} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；且

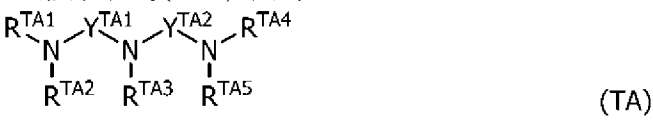
R^{UA3} 、 R^{UA4} 、各 R^{UA5} 及各 R^{UA6} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

Y^{UA1} 及 Y^{UA3} 獨立地為烷二基；

各 Y^{UA2} 獨立地選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)；且

α 為選自由以下組成之群的整數：0、1、2及3；

三胺由式(TA)表示

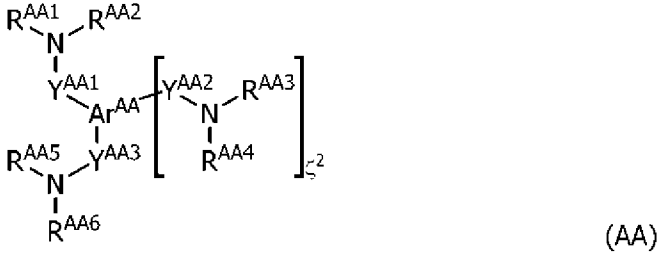


其中

Y^{TA1} 及 Y^{TA2} 獨立地為烷二基；

R^{TA1} 、 R^{TA2} 、 R^{TA3} 、 R^{TA4} 及 R^{TA5} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

芳族胺由式(AA)表示



其中

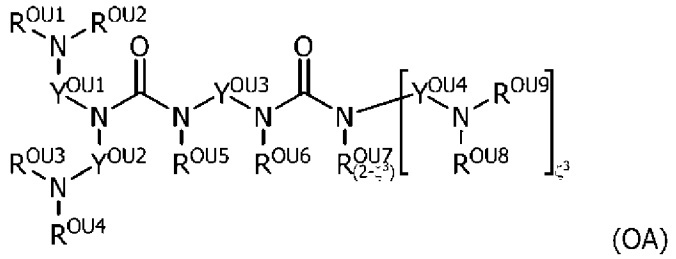
Ar^{AA} 為芳族基；

Y^{AA1} 、各 Y^{AA2} 及 Y^{AA3} 獨立地為烷二基；

R^{AA1} 、 R^{AA2} 、 R^{AA3} 、 R^{AA4} 、 R^{AA5} 及 R^{AA6} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

ζ^2 為選自1及2之整數；

二脲寡聚胺由式(OA)表示



其中

Y^{OU1} 、 Y^{OU2} 、 Y^{OU3} 及各 Y^{OU4} 獨立地為烷二基；

R^{OU5} 、 R^{OU6} 及各 R^{OU7} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

R^{OU1} 、 R^{OU2} 、 R^{OU3} 、 R^{OU4} 、各 R^{OU8} 及各 R^{OU9} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

ζ^3 為選自1及2之整數；且

環狀胺由式(CA)表示



其中

R^{CA1} 及 R^{CA2} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；
 Y^{CA1} 、 Y^{CA2} 及 Y^{CA3} 獨立地選自由以下組成之群：烷二基；
 χ 為選自0及1之整數；且

$\delta 1$ 為由數學方程式 $\delta 1=(1-\chi)$ 表示之整數；
 $\delta 2$ 為由數學方程式 $\delta 2=(1-\chi)$ 表示之整數；

雜環胺由式(HA)表示



其中

Y^{HA} 選自由以下組成之群：烷二基及烷二基-脲二基-烷二基。

【0095】 在下文中，概述尤其在電解銅或銅合金沈積組合物中使用所得伸脲基添加劑例如作為抑制劑及/或調平劑時認為尤其適用之反應物的較佳實施例。

【0096】

異氰酸酯(ISO)

較佳地，B為C1-C8-烷二基、較佳地C2-C6-烷二基、更佳地C2-C6-烷二基、甚至更佳地C2-C4-烷二基，又甚至更佳地，B選自由以下組成之群：乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基，最佳地，B為乙烷-1,2-二基。

【0097】 LG為適合於藉由親核取代，諸如經胺基，例如經至少一種多官能起始材料中之胺基中的一者置換之脫離基。LG並非異氰酸酯基。LG之典型脫離基較佳地選自由以下組成之群：鹵離子，諸如氯離子、溴

離子、碘離子；烷磺酸酯，諸如甲磺酸酯；芳基磺酸酯，諸如甲苯磺酸酯；LG更佳地選自由以下組成之群：氯離子及溴離子，甚至更佳地為氰離子。LG一旦藉由親核取代而置換，則可形成陰離子作為伸脲基添加劑之反電荷存在的基礎。

【0098】 在本發明之一個實施例中，至少一種異氰酸酯選自由以下組成之群：1-氯-2-異氰酸基乙烷(CAS編號1943-83-5)、1-溴-2-異氰酸基乙烷(CAS編號42865-19-0)、1-氯-3-異氰酸基丙烷(CAS編號13010-19-0)、異氰酸2-氯乙醯酯(CAS編號4461-30-7)、2-異氰酸基乙烷-1-磺酸甲酯及前述之混合物。

【0099】 較佳地，至少一種異氰酸酯選自由以下組成之群：1-氯-2-異氰酸基乙烷(CAS編號1943-83-5)、1-氯-3-異氰酸基丙烷(CAS編號13010-19-0)及前述之混合物。最佳地，至少一種異氰酸酯為1-氯-2-異氰酸基乙烷。偏好係歸因於經提高的產率及經減小之副反應發生率。

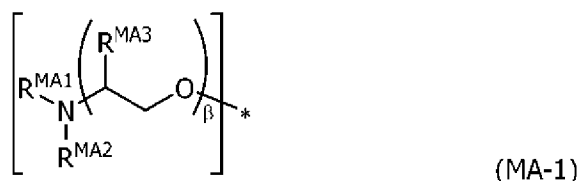
【0100】

單胺(MA)

至少一種單胺較佳地具有單一胺部分，該單一胺部分在用於製備根據本發明之伸脲基添加劑的方法中與至少一種異氰酸酯反應從而形成至少一種中間產物。至少一種中間產物包含由至少一種單胺之胺部分及異氰酸酯之異氰酸酯部分形成之脲部分。

【0101】 在本發明之一個實施例中，A為聚(氧烷二基)。較佳地，形成A之該聚(氧烷二基)為共聚物。其立體異構性較佳地為非規、等規或間規的。聚(氧烷二基)可為隨機共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。嵌段共聚物為較佳的。

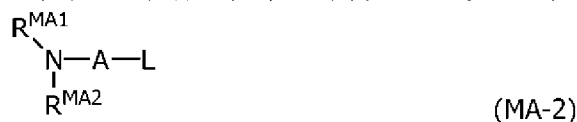
【0102】 因而較佳的係，至少一種單胺包含由式(MA-1)表示之結構單元



其中各 R^{MA3} 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；較佳地選自氫及C1-C4-烷基；更佳地選自氫及甲基；且 β 為範圍介於3至100、較佳地介於5至75、更佳地介於7至50的整數。

【0103】 R^{MA1} 及 R^{MA2} 較佳地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；更佳地，其為氫。尤其較佳的係， R^{MA1} 及 R^{MA2} 中之至少一者為氫以便於形成中間產物。

【0104】 在本發明之一個實施例中，至少一種單胺包含鍵聯至A之封端基團L。由此較佳的係，至少一種單胺由下式(MA-2)表示



其中 R^{MA1} 、 R^{MA2} 及A選自如上文所定義之基團，且L選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基，較佳地烷基、更佳地C1-C4-烷基、甚至更佳地C1-C2-烷基、仍甚至更佳地甲基。L為A之封端基團。

【0105】 在本發明之一較佳實施例中，至少一種單胺由下式(MA-3)表示



其中 R^{MA1} 、 R^{MA2} 、 R^{MA3} 、 β 及L選自上文所定義之基團。

【0106】 在本發明之一個實施例中，至少一種單胺選自由以下組成之群：Surfonamine[®] B-60 ($\text{CH}_3 - [\text{OCH}_2\text{CH}_2]_1 - [\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_9 - \text{NH}_2$)、

Surfonamine[®] B-100 (C₉H₁₉-φ-[OCH₂CH(CH₃)]_{12.5}-OCH₂CH(CH₃)-NH₂) 、 Surfonamine[®] B-200 (CH₃-[OCH₂CH₂]₆-[OCH₂CH(CH₃)]₂₉-NH₂) 、 Surfonamine[®] L-100 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁₉-[OCH₂CH(CH₃)]₃-NH₂) 、 Surfonamine[®] L-200 (CH₃-[OCH₂CH₂]₄₁-[OCH₂CH(CH₃)]₄-NH₂) 、 Surfonamine[®] L-207 (CH₃-[OCH₂CH₂]₃₃-[OCH₂CH(CH₃)]₁₀-NH₂) 、 Surfonamine[®] L-300 (CH₃-[OCH₂CH₂]₅₈-[OCH₂CH(CH₃)]₈-NH₂) 、 Jeffamine[®] M-600 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁-[OCH₂CH(CH₃)]₉-NH₂) 、 Jeffamine[®] M-1000 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁₉-[OCH₂CH(CH₃)]₃-NH₂) 、 Jeffamine[®] M-2005 (CH₃-[OCH₂CH₂]₆-[OCH₂CH(CH₃)]₂₉-NH₂) 及 Jeffamine[®] M-2070 (CH₃-[OCH₂CH₂]₃₁-[OCH₂CH(CH₃)]₁₀-NH₂) 以及前述之混合物。Jeffamines[®]及Surfonamines[®]由Huntsman Corp.製造及發行。

【0107】較佳地，至少一種單胺選自由以下組成之群：

Surfonamine[®] B-60 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁-[OCH₂CH(CH₃)]₉-NH₂) 、
 Surfonamine[®] B-200 (CH₃-[OCH₂CH₂]₆-[OCH₂CH(CH₃)]₂₉-NH₂) 、
 Surfonamine[®] L-100 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁₉-[OCH₂CH(CH₃)]₃-NH₂) 、
 Surfonamine[®] L-200 (CH₃-[OCH₂CH₂]₄₁-[OCH₂CH(CH₃)]₄-NH₂) 、
 Surfonamine[®] L-207 (CH₃-[OCH₂CH₂]₃₃-[OCH₂CH(CH₃)]₁₀-NH₂) 、
 Surfonamine[®] L-300 (CH₃-[OCH₂CH₂]₅₈-[OCH₂CH(CH₃)]₈-NH₂) 、
 Jeffamine[®] M-600 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁-[OCH₂CH(CH₃)]₉-NH₂) 、
 Jeffamine[®] M-1000 (CH₃-[OCH₂CH₂]₁₉-[OCH₂CH(CH₃)]₃-NH₂) 、
 Jeffamine[®] M-2005 (CH₃-[OCH₂CH₂]₆-[OCH₂CH(CH₃)]₂₉-NH₂) 及
 Jeffamine[®] M-2070 (CH₃-[OCH₂CH₂]₃₁-[OCH₂CH(CH₃)]₁₀-NH₂) 以及前

述之混合物。

【0108】

多官能起始材料

二胺(DA)

較佳地， R^{DA1} 、 R^{DA2} 、 R^{DA3} 及 R^{DA4} 獨立地為C1-C4-烷基，更佳地為C1-C2-烷基，最佳地， R^{DA1} 、 R^{DA2} 、 R^{DA3} 及 R^{DA4} 為甲基。

【0109】 較佳地， Y^{DA} 選自由以下組成之群：C2-C12-烷二基及(C1-C6-烷二基)-氧基-(C1-C6-烷二基)，更佳地選自由以下組成之群：C3-C8-烷二基及(C2-C4-烷二基)-氧基-(C2-C4-烷二基)，甚至更佳地選自由以下組成之群：C3-C6-烷二基及(C2-C3-烷二基)-氧基-(C2-C3-烷二基)。

【0110】 在本發明之一個實施例中，至少一種二胺選自由以下組成之群：2,2'-氧基雙(N,N-二甲基乙-1-胺) (CAS編號3033-62-3)、 N^1 -(2-(二甲胺基)乙基)- N^1,N^2,N^2 -三甲基乙烷-1,2-二胺(CAS編號3030-47-5)、1,3-雙(二甲胺基)丙-2-醇(CAS編號5966-51-8)、1,3-二(吡啶-4-基)丙烷(CAS編號17252-51-6)及前述之混合物。

【0111】

脲胺(UA)

脲胺包含可用於與至少一種中間產物之反應的兩個胺部分。

【0112】 較佳地， R^{UA1} 、 R^{UA2} 、 R^{UA7} 及 R^{UA8} 獨立地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；更佳地其為氫。

【0113】 較佳地， R^{UA3} 、 R^{UA4} 、各 R^{UA5} 及各 R^{UA6} 獨立地為C1-C4-烷基，更佳地為C1-C2-烷基，其最佳地為甲基。

【0114】較佳地， Y^{UA1} 及 Y^{UA3} 獨立地為C1-C8-烷二基，更佳地為C2-C6-烷二基，甚至更佳地為C2-C4-烷二基。

【0115】較佳地，各 Y^{UA2} 為C2-C12-烷二基，更佳地為C4-C8-烷二基，甚至更佳地為C5-C7-烷二基。

【0116】較佳地， α 為0、1或2； α 更佳地為0或1；甚至更佳地為0。

【0117】在本發明之一個實施例中，至少一種脲胺為1,3-雙(3-(二甲胺基)丙基)脲(CAS編號52338-87-1)。

【0118】適合脲胺可例示性地藉由使二異氰酸酯與具有適合胺基部分的化合物反應來製備。

【0119】

三胺(TA)

三胺包含可用於與至少一種中間產物之反應的三個胺部分。

【0120】較佳地， Y^{TA1} 及 Y^{TA2} 獨立地為C1-C6-烷二基，更佳地為C1-C4-烷二基，甚至更佳地為C2-C3-烷二基。

【0121】較佳地， R^{TA1} 、 R^{TA2} 、 R^{TA3} 、 R^{TA4} 及 R^{TA5} 獨立地選自由以下組成之群：C1-C4-烷基；更佳地C1-C2-烷基；其最佳地為甲基。

【0122】在本發明之一個實施例中，至少一種三胺為中心氮原子上具有烷基取代基之二(烷二基)三胺(亦即式(TA)中攜有 R^{TA3} 之氮原子))，諸如 N^1 -(2-胺基乙基)- N^1 -甲基乙烷-1,2-二胺或 N^1 -(2-胺丙基)- N^1 -甲基丙烷-1,3-二胺。

【0123】

芳族胺(AA)

芳族胺包含可用於與至少一種中間產物之反應的兩個或更多個胺部

分。

【0124】 Ar^{AA} 為具有附接於其上之至少(ζ^2+2)個基團的芳族基且視情況例如經一或多個羥基官能化。

【0125】 較佳地， Ar^{AA} 為C5-C6-芳族基，更佳地為苯基，甚至更佳地為經羥基取代之苯基。

【0126】 較佳地， $\text{Y}^{\text{AA}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{AA}2}$ 及 $\text{Y}^{\text{AA}3}$ 獨立地為C1-C6-烷二基，較佳地為C1-C4-烷二基，更佳地為C1-C2-烷二基，甚至更佳地為甲烷-1,1-二基。

【0127】 較佳地， ζ^2 為1。

【0128】 在本發明之一個實施例中，至少一種芳族胺為2,4,6-參((二甲胺基)甲基)酚(CAS編號90-72-2)。

【0129】

二脲寡聚胺(OA)

二脲寡聚胺包含可用於與至少一種中間產物之反應的三個或更多個胺部分。

【0130】 較佳地， $\text{Y}^{\text{OU}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{OU}2}$ 及各 $\text{Y}^{\text{OU}4}$ 獨立地為C1-C8-烷二基，更佳地為C2-C6-烷二基，甚至更佳地為C3-C4-烷二基。

【0131】 較佳地， $\text{Y}^{\text{OU}3}$ 為C1-C12-烷二基，更佳地為C2-C10-烷二基，甚至更佳地為C4-C8-烷二基，又甚至更佳地為C5-C6-烷二基。

【0132】 較佳地， $\text{R}^{\text{OU}5}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}6}$ 及各 $\text{R}^{\text{OU}7}$ 獨立地選自由以下組成之群：氫及C1-C4-烷基；其更佳地為氫。

【0133】 較佳地， $\text{R}^{\text{OU}1}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}2}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}3}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}4}$ 、各 $\text{R}^{\text{OU}8}$ 及各 $\text{R}^{\text{OU}9}$ 獨立地選自由以下組成之群：C1-C4-烷基；更佳地C1-C2-烷基；其最佳地為

甲基。

【0134】 較佳地， ζ^3 為2。

【0135】 在本發明之一個實施例中，至少一種二脲寡聚胺為1-(2-氯乙基)-3-(1-((1-(2-甲氧基乙氧基)丙-2-基)氧基)丙-2-基)脲。

【0136】

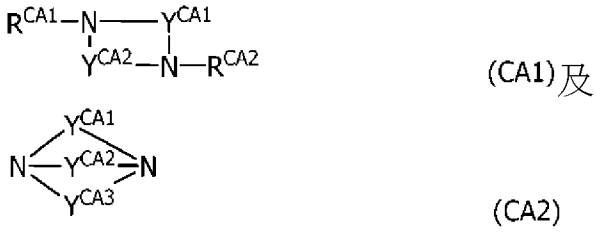
環狀胺(CA)

較佳地， R^{CA1} 及 R^{CA2} 獨立地為C1-C4-烷基，更佳地為C1-C2-烷基， R^{CA1} 及 R^{CA2} 最佳地為甲基。

【0137】 較佳地， Y^{CA1} 、 Y^{CA2} 及 Y^{CA3} 獨立地為C1-C6-烷二基，更佳地為C2-C4-烷二基。

【0138】 較佳地， χ 為1 (且 $\delta 1$ 及 $\delta 2$ 中之各者由此為0)。

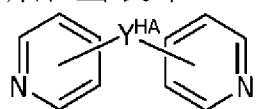
【0139】 在本發明之一個實施例中，環狀胺由式(CA1)及/或(CA2)中之一者表示



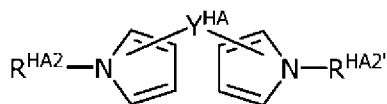
【0142】較佳地，不帶電雜環部分獨立地選自由以下組成之群：吡啶及吡咯，更佳地其為吡啶。

【0143】較佳地， Y^{HA} 選自由以下組成之群：C1-C6-烷二基及C1-C6-烷二基-脲二基-C1-C6-烷二基，更佳地C2-C4-烷二基及C1-C3-烷二基-脲二基-C1-C3-烷二基。

【0144】在本發明之一個實施例中，雜環胺如式(HA-1)及/或(HA-2)中所給出表示



(HA-1)及/或



(HA-2)

其中 R^{HA2} 及 $R^{HA2'}$ 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基，其較佳地獨立地為C1-C4-烷基；更佳地為C1-C2-烷基；最佳地為甲基。

【0145】在本發明之一較佳實施例中，彼等雜環胺由式(HA-1)表示。

【0146】在本發明之一個實施例中，至少一種雜環胺為1,3-雙(吡啶-4-基甲基)脲(CAS編號84824-90-8)。

【0147】較佳地，至少一種多官能起始材料為二胺或脲胺。更佳地，至少一種多官能起始材料為脲胺。此選擇允許在銅沉積組合物中使用伸脲基添加劑時隨著增加電鍍速率而進一步改良(與其他化合物，諸如此項技術中已知之習知調平劑或抑制劑，諸如聚伸乙亞胺相比)。

【0148】有可能在兩個單獨反應步驟中或以一鍋反應(one-pot-reaction)形式進行製備伸脲基添加劑的方法。在兩個後續反應步驟中較佳的允許甚至更高的選擇性來進行反應，亦即至少一種異氰酸酯與至少一種

單胺形成至少一種中間產物之反應(在下文中稱為「反應步驟I」)，及其後，該至少一種中間產物與至少一種多官能起始材料之反應(在下文中「反應步驟II」)。

【0149】 在反應步驟I中至少一種異氰酸酯比至少一種單胺之化學計量比率較佳地介於0.8至1.25之範圍內，更佳地介於0.9至1.1的範圍內，且甚至更佳地介於0.95至1.05之範圍內。最佳地，兩種反應物以(實質上)等莫耳量使用。

【0150】 至少一種多官能起始材料具有可適用於與至少一種中間產物之反應的兩個或更多個位點，該至少一種中間產物由至少一種異氰酸酯(在下文中「反應性位點」)及至少一種單胺之反應形成中間產物。因此，在反應步驟II中至少一種中間產物比至少一種多官能起始材料之化學計量比率取決於此類反應性位點之數量。較佳地，至少一種中間產物比各反應性位點之化學計量比率介於0.8至1.25之範圍內，更佳地介於0.9至1.1的範圍內，且甚至更佳地介於0.95至1.05之範圍內。最佳地，至少一種中間產物在伸脲基添加劑之製備中相對於多官能起始材料之反應性位點以(實質上)等莫耳量使用。

【0151】 反應步驟I中之溫度較佳地介於0℃至45℃之範圍內，較佳地介於5℃至40℃之範圍內，且更佳地介於10℃至30℃之範圍內。反應步驟II中之溫度較佳地介於50℃至100℃之範圍內，較佳地介於60℃至95℃之範圍內，且更佳地介於70℃至90℃之範圍內。可尤其取決於溶劑、反應物等應用以上建議以外的溫度。

【0152】 反應步驟可實施任何時間長度，較佳地足以允許反應物完全轉化的一段時間。反應物之轉化可藉由此項技術中已知之標準分析手

段，諸如層析法(薄層層析法、氣相層析法及其類似者)來監測。對於此之必需時間尤其取決於反應混合物的溫度。

【0153】 在反應步驟I中，典型反應時間介於5分鐘直至反應完成(反應物中之一者或所有者完全轉化)為止之範圍內，較佳地介於15分鐘至48小時的範圍內，且更佳地介於30分鐘至24小時之範圍內。在反應步驟II中，典型反應時間介於1小時直至反應完成為止之範圍內，較佳地介於2至240小時之範圍內，且更佳地介於6至24小時的範圍內。有用的反應時間尤其取決於所使用之反應條件及所採用之反應物。

【0154】 較佳的在至少一種溶劑中進行反應。有用的溶劑不引起(溶劑與例如反應物中之任一者的)任何副反應且允許反應物及反應產物之均質溶液。在本發明之上下文中，較佳的溶劑為非質子的。

【0155】 較佳地，待用於反應步驟I中之至少一種溶劑選自由以下組成之群：非質子、非極性溶劑。在本文中，非極性溶劑之特徵在於偶極矩為1.60德拜或更低。更佳地，待用於反應步驟I中之至少一種溶劑選自由以下組成之群：氯仿、二氯甲烷、1,4-二噁烷、甲苯、苯及(液體)烷烴(諸如環己烷、己烷、戊烷)及前述之混合物，該至少一種溶劑甚至更佳地選自由以下組成之群：氯仿、二氯甲烷及前述之混合物，此係由於其對於反應物及反應產物之優良溶解性特性及使其易於移除的其低沸點。

【0156】 較佳地，待用於反應步驟II中之至少一種溶劑選自由以下組成之群：非質子、極性溶劑。極性溶劑之特徵在於偶極矩為1.61德拜或更高。更佳地，待用於反應步驟II中之至少一種溶劑選自由以下組成之群：四氫呋喃、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲醯胺、乙腈、二甲亞砜、硝基甲烷、碳酸仲丙酯及前述之混合物；其甚至更佳地選自由以下組成之群：

乙酸乙酯、丙酮、乙腈及前述之混合物，此係由於其對於反應物及反應產物之優良溶解性特性及使其易於移除的其低沸點。

【0157】 反應步驟I及反應步驟II中之溶劑之量可極大地變化，且一般允許所有反應物及所形成的產物溶解之量為足夠的。過高的量必須在反應之後經移除且由此避免過高的量。有可能在反應步驟I及/或反應步驟II之後例如藉由蒸餾所使用的至少一種溶劑。

【0158】 用於製備根據本發明之伸脲基添加劑的方法宜為極具選擇性的，且少至無副反應發生。此尤其產生極佳的產率。因此，不需要繁瑣的純化步驟。然而，視需要，有可能將此純化步驟包括於用於製備根據本發明之伸脲基添加劑的方法中。此類純化步驟在此項技術中通常為已知的。非限制性地，該等純化步驟包括層析法、蒸餾、萃取、浮選或前述中之任一者的組合。待使用之純化方法取決於存在於反應混合物中之各別化合物的物理特性，且必須針對各個別情況加以選擇。

【0159】 有利地，反應步驟I中不需要催化劑。反應混合物中之催化劑通常在技術應用中難以移除且由此大部分保留於反應混合物中。由於該等催化劑通常為金屬化合物，其例如在此類所得產物用於沈積組合物中時可具有不利影響。由於所有反應物之所有原子包括於最終伸脲基添加劑中，用於製備根據本發明之伸脲基添加劑的方法進一步有利地具有極高原子效率且由此為生態的。

【0160】 在製備伸脲基添加劑之方法為一鍋反應的情況下，溶劑較佳地係選自待用於反應步驟II中之溶劑之相同群(包括各別較佳選擇)。較佳地，一鍋反應包括待用於第一時間段之第一溫度及用於第二時間段之第二溫度。第一溫度及第一時間段與針對反應步驟I所描述相同，且第二溫

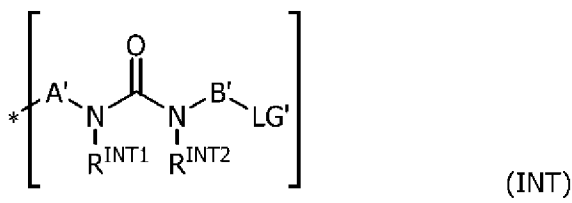
度及第二時間段與針對反應步驟II所描述相同。

【0161】

中間產物(INT)

本發明進一步係關於一種適用於與多官能起始材料反應以形成根據本發明之伸脲基添加劑的中間產物。

【0162】 中間產物較佳地包含由式(INT)表示之結構單元



其中

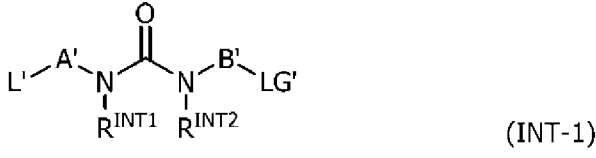
B'為烷二基；

LG'為適合於藉由親核取代置換之脫離基；

R^{INT1}及R^{INT2}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

A'選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)。

【0163】 更佳地，中間產物由式(INT-1)表示



其中、B'、LG'、R^{INT1}、R^{INT2}及A'係選自上文所定義之基團(如在式(INT))中所給出，且L'選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基。

【0164】 針對B所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於B'。針對A所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於A'。針對LG所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於LG'。針對R^{MA1}所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於R^{INT1}。針對R^{MA2}所給出之偏好及細節在細節上作必要修改後應用於R^{INT2}。針對L所給出之偏好及細節

在細節上作必要修改後應用於L'。

【0165】 本發明進一步係關於至少一種中間產物與至少一種多官能起始材料發生反應以形成根據本發明之伸脲基添加劑。

【0166】

金屬或金屬合金沈積組合物

本發明進一步係關於至少一種伸脲基添加劑在金屬或金屬合金沈積組合物中之用途。本發明亦係關於一種包含至少一種類型之可還原金屬離子(待沈積)，較佳地銅離子，及根據本發明之至少一種伸脲基添加劑的金屬或金屬合金沈積組合物。

【0167】 根據本發明之金屬或金屬合金沈積組合物，較佳地銅或銅合金沈積組合物可用於在基板之至少一個表面上形成金屬或金屬合金層，較佳地銅或銅合金層。

【0168】 可還原金屬離子在本發明之上下文中理解為可經沈積以形成金屬層或金屬合金層(在給定條件下)之彼等金屬離子。在本發明之上下文中，可還原金屬離子較佳地選自由以下組成之群：金離子、錫離子、銀離子、鋅離子、鎳離子、鈷離子、鈮離子及銅離子。適合的該等離子源為該等金屬之水溶性鹽及/或水溶性錯合物。不可還原金屬離子尤其包括在通常應用之條件下無法還原的鹼性及鹼土金屬離子。

【0169】 若僅一種類型之可還原金屬離子存在於根據本發明之沈積組合物中，則在使用電鍍浴時僅此金屬將沈積。若兩種或更多種類型之可還原金屬離子存在於其中，則將沈積出合金。在本發明之裝置內亦有可能在使用將形成具有一或多個類型之可還原金屬離子的諸如次磷酸鹽或胺基硼烷之磷基或硼基共沈積物之特定還原劑時沈積合金。根據本發明之沈積

組合物適合於沈積可用於電子及半導體行業之金屬或金屬合金。

【0170】 可能的係，兩種或更多種伸脲基添加劑用作沈積組合物中之混合物。

【0171】 根據本發明之沈積組合物為水溶液。術語「水溶液」意謂主要液體介質(其為溶液中之溶劑)為水。可添加其他可與水混溶之液體，例如醇及其他極性有機液體。針對其生態溫和特徵，較佳地僅使用水(亦即，按組合物中之所有溶劑計多於99 wt%，更佳地按所有溶劑計多於99.9 wt%)。

【0172】 諸如pH調節劑(酸、鹼、緩衝液)、錯合劑(亦稱為螯合劑)、穩定劑、還原劑、濕潤劑及其類似者之其他組分可添加至沈積組合物中。此等組分及其適合濃度為此項技術中已知的。

【0173】 可藉由將所有組分溶解於水性液體介質，較佳地水中來製備根據本發明之沈積組合物。

【0174】

銅電鍍浴

在本發明之一較佳實施例中，至少一種類型之可還原金屬離子為銅離子。此沈積組合物將在本文中稱為「銅電鍍浴」。該銅電鍍浴尤其適合於電鍍銅；其由此較佳地為電解銅電鍍浴。通常地，發明性銅電鍍浴適合於填充凹陷結構、雙鑲嵌應用及其類似者。

【0175】 更佳地，發明性銅電鍍浴離子中之99 wt%或更多、甚至更佳地99.9 wt%或更多之所有可還原金屬離子為銅離子。甚至更佳地，發明性銅電鍍浴不含除銅離子外之其他可還原金屬離子(不考慮痕量之通常存在於技術原材料中之雜質及通常所採用之氧化還原對，諸如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ，亦

即相對於銅離子小於0.1 wt.-%之此類其他可還原金屬離子)。尤其，銅電鍍浴不含(有意添加之)鋅離子。與純銅沈積物相比，鋅與銅之共同沈積顯著地減少所形成沈積物之電導率，使得鋅與銅之此類共同沈積物較不適合用於電子工業。另外，出於針對鋅離子所概述之相同原因，銅電鍍浴較佳地不含錫離子。

【0176】 根據本發明之伸脲基添加劑充當發明性銅電鍍浴中之調平劑及/或抑制劑。調平功能及術語「調平劑」意謂以下含義：使用根據本發明之銅電鍍浴及根據本發明之方法，有可能以極均一方式將銅沈積於待填充之結構(諸如凹部及凹處)中。特定言之，有可能完全地填充凹部及凹處，相比於凹處/凹部中之沈積減少銅在表面上之沈積，且避免任何空隙或凹坑或至少使空隙或凹坑最小化。此保證形成幾乎不呈現變形之充分光滑的平坦銅表面。抑制功能及術語「抑制劑」意謂可獲得更光滑、更均質、具有較少空隙之銅表面。

【0177】 根據本發明之至少一種伸脲基添加劑在發明性銅電鍍浴中之濃度較佳地介於1至1000 mg/L的範圍內，更佳地介於5至500 mg/L之範圍內，且甚至更佳地介於50至300 mg/L之範圍內。若使用多於一種伸脲基添加劑，則所使用的所有伸脲基添加劑之總體濃度較佳地處於上文所定義之範圍內。

【0178】 銅離子藉由使用至少一種水溶性銅鹽或銅錯合物包括於溶液中。此類水溶性銅鹽及銅錯合物較佳地選自由以下組成之群：硫酸銅、諸如甲烷磺酸銅之烷基磺酸銅、諸如對甲苯磺酸銅及苯基磺酸銅的芳基磺酸銅、諸如氯化銅之鹵化銅、乙酸銅、檸檬酸銅、氟硼酸銅、氧化銅、碳酸銅及前述之混合物。更佳地，硫酸銅、烷基磺酸銅或前述之混合物用作

銅離子源。銅電鍍浴中之銅離子濃度較佳地介於1 g/L至70 g/L的範圍內。

【0179】 銅電鍍浴進一步含有較佳選自由以下組成之群的至少一種酸：硫酸、氟硼酸、磷酸及甲烷磺酸及前述之混合物。該酸較佳地以1 g/L至400 g/L、更佳地5 g/L至250 g/L之濃度包含於銅電鍍浴中。

【0180】 銅電鍍浴較佳地具有 ≤ 3 、更佳地 ≤ 2 、甚至更佳地 ≤ 1.5 、又甚至更佳地 ≤ 1.0 之pH值。

【0181】 銅電鍍浴視情況含有此項技術中已知之至少一種加速劑。該加速劑較佳選自由以下組成之群：有機硫醇化合物、硫化物化合物、二硫化物化合物及聚硫化物化合物。更佳的加速劑選自由以下組成之群：3-(苯并噻唑基-2-硫基)-丙基磺酸、3-巯基丙烷-1-磺酸、伸乙二硫二丙基磺酸(ethylenedithiodipropylsulfonic-acid)、雙-(對磺基苯基)-二硫化物、雙-(ω -磺基丁基)-二硫化物、雙-(ω -磺基羥基丙基)-二硫化物、雙-(ω -磺丙基)-二硫化物、雙-(ω -磺丙基)-硫化物、甲基-(ω -磺丙基)-二硫化物、甲基-(ω -磺丙基)-三硫化物、O-乙基-二硫碳酸-S-(ω -磺丙基)-酯、硫基乙酸、硫代磷酸-O-乙基-雙-(ω -磺丙基)-酯、3-N,N-二甲基胺基二硫代胺甲醯基-1-丙磺酸、3,3'-硫基雙(1-丙磺酸)、硫代磷酸-參-(ω -磺丙基)-酯及其對應鹽。至少一種視情況選用之加速劑(或若使用多於一種加速劑，則所有)在銅電鍍浴中之濃度較佳地介於0.01 mg/L至100 mg/L之範圍內，更佳地介於0.05 mg/L至50 mg/L的範圍內。

【0182】 銅電鍍浴視情況含有此項技術中已知之至少一種其他抑制劑。較佳地，至少一種其他抑制劑選自由以下組成之群：聚乙烯醇、羧甲基纖維素、聚乙二醇、聚丙二醇、硬脂酸聚二醇酯、烷氧基化萘酚、油酸

聚二醇酯、硬脂醯基醇聚二醇醚、壬基酚聚二醇醚、辛醇聚伸烷二醇醚、辛二醇-雙-(聚伸烷二醇醚)、聚(乙二醇-隨機-丙二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)及聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)。更佳地，視情況選用之抑制劑選自由以下組成之群：聚乙二醇、聚丙二醇、聚(乙二醇-隨機-丙二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)及聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)。至少一種視情況選用之抑制劑(或若使用多於一種抑制劑，則所有)在銅電鍍浴中之濃度較佳地介於0.005 g/L至20 g/L的範圍內，更佳地介於0.01 g/L至5 g/L之範圍內。

【0183】 視情況，水性銅電鍍浴含有至少一種較佳選自由以下組成之群的其他調平劑：含氮有機化合物(諸如聚乙二亞胺、烷氧基化聚乙二亞胺、烷氧基化內醯胺及其聚合物)、二伸乙基三胺及六亞甲基四胺、含聚伸乙亞胺肽、含聚伸乙亞胺胺基酸、含聚乙醇醇肽、含聚乙醇胺基酸、含聚烷二醇肽、含聚烷二醇胺基酸、含胺基伸烷基吡咯及含胺基伸烷基吡啶、有機染料(諸如Janus Green B、Bismarck Brown Y及Acid Violet 7)、含硫胺基酸(諸如半胱胺酸、啡·離子鹽及其衍生物)。適合脲基聚合物已揭示於EP 2735627 A1中，該等含聚烷二醇之胺基酸及肽公開於EP 2113587 B9中，且EP 2537962 A1教示適合的含胺基伸烷基之吡咯及吡啶。較佳的其他調平劑選自含氮有機吡啶化合物。該視情況選用之調平劑較佳地以0.1 mg/L至100 mg/L之量包含於銅電鍍浴中。

【0184】 銅電鍍浴視情況進一步含有至少一種呈20 mg/L至200 mg/L、更佳呈30 mg/L至60 mg/L之量的鹵離子源，較佳地氯離子。適合鹵離子源例如為氫氯酸或諸如氯化鈉之鹼性鹵化物。亦可能的係至少一種

伸脲基添加劑包含可單獨或與一或多種以上源組合使用之鹵離子。

【0185】 視情況，銅電鍍浴含有至少一種濕潤劑。此等濕潤劑在此項技術中亦稱為表面活性劑。至少一種濕潤劑可選自非離子、陽離子、陰離子及/或兩性表面活性劑之群，且以0.01至5 wt%之濃度使用。

【0186】 在本發明之一個實施例中，諸如 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 離子之氧化還原對包含於銅電鍍浴中。在反向脈衝電鍍與惰性陽極組合用於銅沈積之情況下，此氧化還原對尤其適用。將氧化還原對與反向脈衝電鍍及惰性陽極組合使用之銅電鍍之適合製程例如揭示於US 5,976,341及US 6,099,711中。銅電鍍浴尤其適用於銅之電解沈積。

【0187】 在本發明之一個實施例中，使用低濃度銅電鍍浴。該低濃度銅電鍍浴包含呈1至10 g/L、較佳地2至8 g/L之濃度的銅離子及呈2至15 g/L、較佳地5至10 g/L之濃度的酸。此增大該浴液之過電勢，使沈積更易於控制，由此允許凹陷結構之更可再產填充。

【0188】 在本發明之另一實施例中，使用高濃度銅電鍍浴。該高濃度銅電鍍浴包含呈10至70 g/L、較佳地20至50 g/L之濃度的銅離子及呈10至400 g/L、較佳地50至200 g/L之濃度的酸。此增大浴液之導電性，使得銅沈積更快。

【0189】 本發明人發現，伸脲基添加劑對電鍍速率具有特定正效應，從而與諸如聚伸乙亞胺之其他常用調平劑相比允許更快之銅沈積。

【0190】

根據本發明之方法

步驟較佳地按給定次序實施但不必立即實施。步驟(ii)及視情況選用之步驟(iii)可同時、相繼地實施，或實施步驟(ii)之後在繼續步驟(ii)的同

時實施視情況選用之步驟(iii)。較佳的係，根據本發明之方法包含視情況選用之步驟(iii)，由此使金屬沈積物為電解金屬沈積物。方法視情況包含此項技術中已知之命名步驟(諸如清洗、乾燥或預處理步驟)之間的其他步驟。

【0191】 任何基板可用於根據本發明之方法中。典型基板為導電及半導體基板。導電基板為金屬基板，亦包括金屬晶種層(例如鈀沈積於諸如塑膠之典型不導電基板上以使該不導電基板接受金屬電鍍)；半導體基板為例示性矽及玻璃基板。基板具有適合於用發明性電鍍浴處理之至少一個表面。基板全部用上文所列之材料製得或其僅包含由上文所列之材料製成的一或多個表面。在本發明之含義中，亦有可能同時或相繼地處理超過一個表面。

【0192】 較佳地，基板選自由以下組成之群：印刷電路板、IC基板、電路載體、互連裝置、半導體晶圓及玻璃基板。更佳的為前面所提及群組中之基板，該等基板具有諸如溝槽、盲微穿孔、矽穿孔及玻璃穿孔之一或多個凹陷結構。金屬或金屬合金，較佳地銅或銅合金隨後沈積至凹陷結構中。

【0193】 根據本發明之沈積組合物自10至100℃操作足以沈積所需沈積厚度之任何時間。適合溫度及持續時間可由熟習此項技術者藉由常規實驗測定。

【0194】 電鍍浴可用於習知豎直或水平電鍍設備。可替代地，可使用噴鍍設備。基板或表面之至少一部分可藉助於噴塗、擦拭、浸漬、浸沒或藉由其他適合之手段與發明性電鍍浴接觸。由此，金屬或金屬合金沈積物，較佳地銅或銅合金沈積物形成於基板之表面之至少一部分上。

【0195】 在電鍍製程(亦即金屬或金屬合金之沈積)期間，攪動沈積組合物或基板為較佳的。攪動可例如藉由以下來實現：藉由沈積組合物之機械移動，如振盪、旋轉、攪拌；藉由基板在沈積組合物中之機械移動，諸如其旋轉，或藉由連續地泵抽液體，或藉由超音波處理、高溫或氣體饋入(諸如用空氣或諸如氫或氮之惰性氣體吹掃沈積組合物)。

【0196】 視情況，至少一個基板經受一或多個預處理步驟。預處理步驟為此項技術中已知的且可由熟悉此項技術者依據待處理之基板、待沈積之金屬等加以選擇。預處理步驟可為例如清潔步驟、(微)蝕刻步驟及活化步驟。清潔步驟通常使用包含一或多種表面活性劑之水溶液且用於移除例如來自基板之至少一個表面的對金屬電鍍沈積有害之污染物。(微)蝕刻步驟通常採用酸性溶液，該酸性溶液視情況包含諸如過氧化氫之一或多種氧化劑，以增加基板之至少一個表面的表面區域。活化步驟通常需要在至少一個基板之至少一個表面上沈積金屬催化劑，最常為鈀，以使得該至少一個表面更易於接受金屬沈積。有時，活化步驟之前為浸漬前步驟或之後為浸漬後步驟，兩者皆為此項技術中已知的步驟。

【0197】 若視情況選用之步驟(iii)包括於根據本發明之方法中，則發明性沈積組合物可用於DC電鍍及(反向)脈衝電鍍。在自根據本發明之沈積組合物沈積金屬或金屬合金時，可利用惰性及可溶性陽極兩者。

【0198】 較佳的銅電鍍浴在根據本發明之方法中較佳地在15℃至50℃範圍內之溫度下、更佳地在20℃至40℃範圍內之溫度下藉由將電流施加至基板及至少一個陽極來操作。較佳地，施加在0.05 A/dm²至12 A/dm²、更佳在0.1 A/dm²至7 A/dm²範圍內之陰極電流密度。

【0199】 在本發明之一個實施例中，若低濃度銅電鍍浴用於根據本

發明之方法，則尤其適合的為如下：第一低電流密度(例如 0.5 mA/cm^2 至 5 mA/cm^2 ，亦即 0.05 A/dm^2 至 0.5 A/dm^2)例如用以填充凹陷結構，之後為一或多個高電流密度步驟，其中該等步驟中之各者具有高於適用於覆蓋層級的第一低電流密度步驟之電流密度的電流密度(亦參見揭示於US 2014/209476 A1，尤其第69-74段及其圖7中之方法)。例如一或多個高電流密度步驟中之電流密度較佳地介於 10 mA/cm^2 至 20 mA/cm^2 或 10 mA/cm^2 至 30 mA/cm^2 (1 A/dm^2 至 2 A/dm^2 或 1 A/dm^2 至 3 A/dm^2)範圍內。視情況，電流密度步驟之前為熱進入步驟，該熱進入步驟在極短時間段內採用高電流密度，例如0.05秒至1秒內 15 mA/cm^2 至 20 mA/cm^2 。

【0200】 本發明之優勢為：根據本發明之銅電鍍浴允許均勻填充凹陷結構，且沈積物不含空隙及凹坑。在本發明之上下文中，均一填充應理解為：可在一個步驟中填充具有不同縱橫比之不同凹陷結構(諸如通常具有 < 1 之縱橫比的溝槽及通常具有 > 1 之縱橫比的穿孔)，從而在此等具有不同縱橫比之不同凹陷結構中產生類似層分佈。

【0201】 本發明之另一優點為：銅電鍍浴允許獲得最佳隆起結果。隆起意謂可獲得既不展示任何凹坑又不展示任何覆蓋層之平面銅沈積物。

【0202】 較佳地，在根據本發明之銅電鍍浴的情況下，沈積純銅(不考慮通常存在於技術原材料中之任何痕量雜質)。純銅歸因於其較高導電性而尤其適用於半導體工業。在本發明之上下文中，純銅應理解為形成按沈積物之全部金屬含量計95 wt%之最小銅含量，較佳地98 wt%，更佳地99.0 wt%，最佳地99.90 wt%。在一更佳實施例中，所形成之沈積物由至少95 wt%銅、較佳地至少99 wt%銅、更佳地至少99.9 wt%銅組成。

【0203】 現將參考以下非限制性實例說明本發明。

【0204】**實例**

除非下文另外說明，否則如在本說明書之申請日期可獲得的技術資料表中所描述使用市售產品。Atomplate[®]加速劑及Atomplate[®]調平劑為可自Atotech Deutschland GmbH獲得之產品。除非下文另外說明，否則如在本說明書之申請日期可獲得的技術資料表中所描述使用市售產品。

【0205】 在25°C下在光譜偏移4300 Hz、掃描寬度9542 Hz之情況下在400 MHz下記錄¹H-NMR光譜(由Bruker Corp.提供之NMR分光鏡)。除非另外說明，否則所使用之溶劑為d⁶-DMSO。

【0206】 伸脲基添加劑之重量平均分子量M_w藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用以下GPC設備及條件來測定：SECurity GPC System PSS，泵：Agilent 1260，管柱：PL Aquagel OH 30+40，40°C，溶離劑A：60體積% 0.3 mol/L含甲酸之水 + 40體積%甲醇，流速：1 mL/min，偵測器RI 40°C，時間：30分鐘，噴射體積：50微升，校準：PVP =聚-(2乙炔吡啶)，校準：(800-256000) PPS標準物，資料系統：WIN GPC V8.0。

【0207】 FEI Helios Nanolab 450S用作聚焦離子束-掃描電子顯微術(FIB-SEM)。聚焦離子束研磨用於產生高品質橫截面，且高解析度掃描電子顯微術用於成像(反向散射，例如50,000之放大率)。使用此方法獲得沈積厚度。另外地或可替代地，來自Olympus之雷射掃描共焦顯微鏡(Olympus Lext OLS4100)用於量測經電鍍樣品的覆蓋層一致性。

【0208】 可替代地，沈積厚度在各基板之10個位置處量測，且用於藉由XRF使用XRF儀器Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH，Germany)來測定層厚度。藉由假定沈積物之層狀結構，可自此類XRF資

料計算層厚度。

【0209】 針對用於電鍍實驗之基板，使用以下晶圓(由SUNY Polytechnic Institute提供)：

-基板1：TEOS回填Empire II M1晶圓：3 nm PVD TaN/2 nm CVD Co/20 nm PVD Cu。深度：150 nm；間距：84 nm (PVD =物理氣相沈積)

-基板2：Empire II M2晶圓：3 nm PVD TaN/3 nm PVD Ta/15 nm PVD Cu。深度：200 nm；間距：84 nm

-基板3：Empire M1晶圓：3 nm PVD TaN/3 nm PVD Ta/30 nm PVD Cu合金。深度：200 nm；間距：200 nm。

【0210】

製備中間產物I

將56.9 g Surfonamine B-60溶解於100 mL氯仿中同時以300 rpm (回合/分鐘)攪拌。此溶液冷卻至20℃且保持在給定溫度下同時添加8.08 mL 1-氯-2-異氰酸基乙烷於50 mL氯仿中。在20℃下攪拌反應混合物20小時。溶劑隨後經減壓移除直至達至重量恆定為止。獲得呈金橙色油狀之中間產物I (66.8 g，定量產率)。

【0211】 ^1H NMR (500 MHz, 氯仿-d) δ 5.87 - 4.57 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.45 (dd, $J = 89.8, 19.7$ Hz, 39H), 3.33 (s, 3H), 3.30 (s, 1H), 1.12 (s, 33H)。

【0212】

製備中間產物II

將18.95 g Surfonamine L-207溶解於60 mL氯仿中同時以300 rpm攪拌。此溶液冷卻至20℃且保持在給定溫度下同時添加0.81 mL 1-氯-2-異

氰酸基乙烷。在20℃下攪拌反應混合物20小時。溶劑隨後經後繼之減壓移除直至達至重量恆定為止。獲得呈透明且無色黏稠油狀之中間產物II (20.09 g，定量產率)。

【0213】 ^1H NMR (500 MHz, 氯仿-d) δ 3.86 (s, 1H), 3.79 - 3.34 (m, 119H), 3.33 (s, 3H), 1.11 (s, 22H)。

【0214】

製備中間產物III

將40.0 g Surfonamine L-100溶解於80 mL氯仿中同時以300 rpm攪拌。此溶液冷卻至20℃且保持在給定溫度下同時添加4.2 g 1-氯-2-異氰酸基乙烷。在20℃下攪拌反應混合物20小時。溶劑隨後經減壓移除直至達至重量恆定為止。獲得呈透明且蠟質白色固體狀之中間產物III (44.8 g，定量產率)。

【0215】 ^1H NMR (500 MHz, 氯仿-d) δ 3.77 - 3.53 (m, 97H), 3.53 - 3.36 (m, 11H), 3.34 (s, 3H), 1.16 - 0.96 (m, 9H)。

【0216】

其他中間產物

在針對中間產物I所給出之程序之後，製備其他中間產物。在後續表1中給出所有中間產物之概述。

【0217】

表1：所形成中間產物之實例。

單胺 \ 異氰酸酯	1-氯-2-異氰酸基乙烷	1-溴-2-異氰酸基乙烷	1-氯-3-異氰酸基丙烷
Surfonamine B-60	中間產物I	97% ¹	95%
Surfonamine L-207	中間產物II		
Surfonamine L-100	中間產物III		

¹出人意料地，中間產物在溶液中並非完全穩定，從而導致隨著時間推移物質之適度損失

【0218】

可看到，在使用1-氯-3-異氰酸基丙烷而非1-氯-2-異氰酸基乙烷時產率略微降低。由此，異氰酸酯中之較短烷二基鏈就產率而言似乎較佳。

【0219】

製備多官能起始材料I

將6.82 mL *N*¹,*N*¹-二甲基丙烷-1,3-二胺溶解於40 mL氯仿中且以300 rpm攪拌同時冷卻至20℃。隨後，緩慢添加4.36 mL 1,6-二異氰酸基己烷於40 mL氯仿中之溶液。反應混合物在20℃下攪拌隔夜，從而形成沈澱物。該沈澱物藉由抽濾使用額外氯仿以清洗其來收集。最後，將沈澱物在真空中在20℃下乾燥。獲得呈蓬鬆白色粉劑狀之多官能起始材料I (9.85 g，99%)。

【0220】 ¹H NMR (500 MHz, 氧化氬) δ 3.09 (dt, J = 12.9, 6.8 Hz, 8H), 2.39 - 2.30 (m, 4H), 2.19 (s, 12H), 1.64 (p, J = 6.9 Hz, 4H), 1.51 - 1.41 (m, 4H), 1.31 (s, 4H)。

【0221】

製備伸脲基添加劑I

在添加40 mL乙腈之前向燒瓶中裝入5.0 g 中間產物I及0.226 g 2,2'-氧基雙(*N,N*-二甲基乙-1-胺)。在以300 rpm攪拌下，反應混合物保持在80

℃下五天。溶劑隨後經減壓移除。獲得呈黃色油狀之伸脲基添加劑I (5.42 g, 97%)。

【0222】 ^1H NMR (500 MHz, 氧化氬) δ 3.87 - 3.39 (m, 67H), 3.38 (s, 7H), 3.34 (s, 3H), 3.12 (s, 10H), 2.86 (s, 1H), 2.63 (s, 2H), 1.74 (d, J = 79.3 Hz, 4H), 1.45 (s, 4H), 1.16 (s, 54H)。

【0223】

製備伸脲基添加劑II

在添加40 mL乙腈之前向燒瓶中裝入5.0 g 中間產物II及0.61 g N^1, N^1, N^6, N^6 -四甲基乙烷-1,6-二胺。在以300 rpm攪拌時，反應混合物保持在80℃下隔夜。隨後，溶劑隨後經減壓移除直至達至重量恆定為止。獲得呈黃色油狀之伸脲基添加劑II (5.19 g, 定量產率)。

【0224】 ^1H NMR (500 MHz, 氯仿- d) δ 4.17 (d, J = 20.3 Hz, 4H), 3.97 (d, J = 17.6 Hz, 4H), 3.85 (s, 3H), 3.79 - 3.36 (m, 309H), 3.35 (s, 9H), 2.85 (s, 3H), 1.12 (d, J = 6.3 Hz, 54H)。

【0225】

製備伸脲基添加劑III

在添加40 mL乙腈之前向燒瓶中裝入5.0 g 中間產物I及0.84 g 多官能起始材料I。在以300 rpm攪拌時，反應混合物保持在80℃下隔夜。隨後，溶劑經減壓移除。獲得呈黏稠且黏性橙色油狀之伸脲基添加劑III (6.32 g, 定量產率)。

【0226】 ^1H NMR (500 MHz, 氧化氬) δ 3.84 - 3.31 (m, 68H), 3.30 (s, 8H), 3.27 (s, 2H), 3.13 (s, 3H), 3.04 (s, 10H), 3.00 (s, 4H), 1.89 (s, 4H), 1.39 (s, 4H), 1.23 (s, 4H), 1.07 (s, 54H)。

【0227】

製備伸脲基添加劑IV

在添加40 mL乙腈之前向燒瓶中裝入4.2 g 中間產物III及0.71 g多官能起始材料I。在以300 rpm攪拌時，反應混合物保持在80℃下隔夜。隨後，溶劑隨後經減壓移除。獲得呈淡黃色蠟質固體狀之伸脲基添加劑IV (4.80 g，98%)。

【0228】 ¹H NMR (500 MHz, 氧化氬) δ 3.71 (s, 212H), 3.39 (s, 10H), 3.21 (s, 6H), 3.13 (s, 10H), 3.09 (s, 6H), 2.86 (s, 6H), 1.98 (s, 4H), 1.47 (s, 5H), 1.32 (s, 6H), 1.15 (s, 18H)。

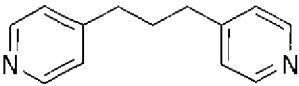
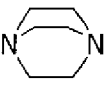
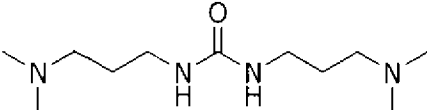
【0229】

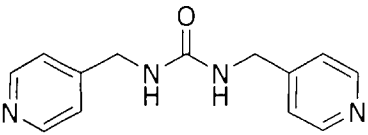
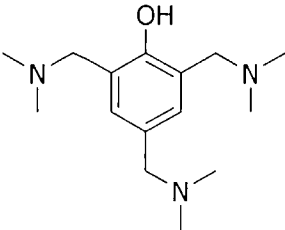
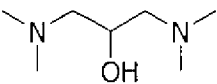
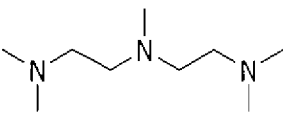
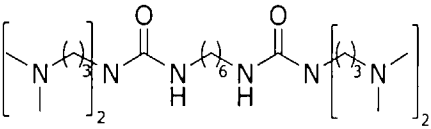
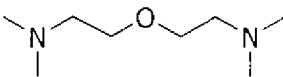
製備其他伸脲基添加劑

在針對伸脲基添加劑I所給出之程序之後，其他伸脲基添加劑由中間產物及多官能起始材料(MSM)製備。在後續表2中給出所有伸脲基添加劑之概述。在個別化學結構之右側的欄中，概述化學結構屬於哪種類型之多官能起始材料(MSM)。

【0230】

表2：伸脲基添加劑之實例。

MSM \ 中間產物		中間產物I	中間產物II	中間產物III
	HA	97%		96%
	CA	100%		93%
	UA	97%		100%

	HA			100%
	AA	100%		
	DA	95%		
	TA	98%		
	OA	95%		
	OA	100%	100%	98%

【0231】 選擇伸脲基添加劑中之一些用於在下文中所描述的電鍍實驗。然而，本發明人認為其他伸脲基添加劑類似地在金屬或金屬合金沈積組合物中進行。

【0232】

電鍍實驗1

以如下文給出之濃度使用各自包含5 g/L Cu²⁺離子(以硫酸銅形式添加)、10 g/L硫酸、50 mg/L氯離子(以氫氯酸形式添加)、Atomplate[®]調平劑、Atomplate[®]加速劑(皆為Atotech Deutschland GmbH的產品)及伸脲基添加劑I的溶液。

【0233】 由大致20 mm × 25 mm的試片組成之基板自由SUNY Polytechnic Institute所提供之300 mm 28 nm節點測試圖案晶圓切割。所有特徵為150-200 nm深。用於此等實驗之特徵具有1:1的線與間隔比且具

有84 nm之間距。阻擋層/襯墊/晶種堆疊對於Empire II M2而言由3 nm PVD TaN/3 nm PVD Ta/15 nm PVD Cu組成，且對於TEOS回填Empire II M1而言由3 nm PVD TaN/2 nm CVD Co/20 nm PVD Cu組成。試片在燒杯規模的試片電鍍設備中電鍍，其中溫度為25℃，且陽極為藉由納菲隔膜與陰極腔室分隔開之可溶性銅。波形由進入步驟接著四個獨特電鍍步驟組成。進入步驟使用受電位控制的熱進入以在90 rpm下匹配額定16 mA/cm²持續0.1秒。第一電鍍步驟為在60 rpm下6.5 mA/cm²持續5.5秒。第二電鍍步驟為在60 rpm下10 mA/cm²持續20秒。第三電鍍步驟為在225 rpm下10 mA/cm²持續4.4秒。第四電鍍步驟為在225 RPM下22 mA/cm²持續46秒。沈積物之最終厚度為大致470 nm。隨後，各基板亦用去離子水沖洗且經氮氣流乾燥，以便獲得經乾燥基板。用FIB-SEM (FEI Helios Nanolab 450S)評估填充效能。進行斜切以檢查電鍍溝槽中之空隙。

【0234】

表3：電鍍結果概述。

電鍍實驗	濃度[mg/L]			填充	空隙
	Atomplate [®] 加速劑	Atomplate [®] 調平劑	伸脲基添加劑I		
1.1	24	3.5	100	完全	無
1.2	48	3.5	100	完全	無
1.3	48	3.5	200	完全	無
1.4	48	3.5	300	完全	無
1.5	72	3.5	300	完全	無

【0235】

電鍍實驗2

在使用伸脲基添加劑II而非伸脲基添加劑I時重複電鍍實驗1。

【0236】

表4：電鍍結果概述。

電鍍實驗	濃度[mg/L]	填充	空隙
------	----------	----	----

	Atomplate [®] 加 速劑	Atomplate [®] 調 平劑	伸脲基添加 劑II		
2.1	24	3.5	100	完全	無
2.2	48	3.5	100	完全	無
2.3	48	3.5	200	完全	無
2.4	48	3.5	300	完全	無
2.5	72	3.5	300	完全	無

【0237】

電鍍實驗3

在使用伸脲基添加劑III而非伸脲基添加劑I時重複電鍍實驗1。

【0238】

表5：電鍍結果概述。

電鍍實驗	濃度[mg/L]			填充	空隙
	Atomplate [®] 加 速劑	Atomplate [®] 調 平劑	伸脲基添加 劑III		
3.1	24	3.5	100	完全	無
3.2	48	3.5	100	完全	無
3.3	48	3.5	200	完全	無
3.4	48	3.5	300	完全	無
3.5	72	3.5	300	完全	無

【0239】

電鍍實驗4

在使用伸脲基添加劑IV而非伸脲基添加劑I時重複電鍍實驗1。

【0240】

表6：電鍍結果概述。

電鍍實驗	濃度[mg/L]			填充	空隙
	Atomplate [®] 加 速劑	Atomplate [®] 調 平劑	伸脲基添加 劑IV		
4.1	24	3.5	100	完全	無
4.2	48	3.5	100	完全	無
4.3	48	3.5	200	完全	無
4.4	48	3.5	300	完全	無
4.5	72	3.5	300	完全	無

【0241】 發明性電鍍實驗1至4中之所有展示凹陷結構經銅之完全填

充，且銅沈積物如電子及半導體行業中所需要不含空隙。

【0242】

比較電鍍實驗C1

重複電鍍實驗1，但伸脲基添加劑I經標準聚伸乙亞胺抑制劑取代。

【0243】 填充不完全，且在填充凹陷結構中發現許多空隙。此銅沈積物不適合用於工業應用。

【0244】

電鍍實驗5：部分填充

以如下文給出之濃度使用各自包含5 g/L Cu²⁺離子(以硫酸銅形式添加)、10 g/L 硫酸、50 mg/L 氯離子(以氫氯酸形式添加)、3.5 mg/L Atomplate[®] 調平劑、48 mg/L Atomplate[®] 加速劑(皆為 Atotech Deutschland GmbH之產品)及各別伸脲基添加劑的溶液。

【0245】 部分填充在由SUNY Polytechnic Institute提供之Empire M1晶圓上進行。用於此等實驗之特徵具有1:1之線與空間比及大致100 nm之開口尺寸及大致200 nm之深度。阻擋層/襯墊/晶種堆疊由3 nm PVD TaN/3 nm PVD Ta/30 nm PVD Cu合金組成。波形由進入步驟接著部分填充電鍍步驟組成。進入步驟使用受電位控制的熱進入以在135 rpm下匹配額定16 mA/cm²持續0.1秒。部分填充電鍍步驟在60 rpm下在6.5 mA/cm²進行4秒。進行橫切以量測溝槽中之填充高度(在表7中給定為標準化填充高度)。

【0246】

表7：部分填充電鍍結果。

電鍍實驗	添加劑	c [mg/L]	標準化填充高度
5.1	伸脲基添加劑I	100	0.63
5.2	伸脲基添加劑I	200	0.44

5.3	伸脲基添加劑II	100	0.56
5.4	伸脲基添加劑II	200	0.43
5.5	伸脲基添加劑IV	100	0.57
5.6	伸脲基添加劑IV	200	0.43

【0247】 所有銅沈積物不含空隙。

【0248】

比較電鍍實驗C2：部分填充

使用100 mg/L聚伸乙亞胺作為標準抑制劑而非電鍍實驗5中之伸脲基添加劑來重複電鍍實驗5。標準化填充高度對於100 ppm而言為0.37且對於200 ppm而言為0.35。

【0249】 使用含有伸脲基添加劑之銅電鍍浴的本發明實例5.1至5.6在其他一致的實驗條件下允許與比較性電鍍實驗C2相比增大標準化填充高度。因此，其增加銅沈積之電鍍速率，此為電子及半導體行業中高度需要的。另外，發明性銅電鍍浴允許銅沈積物不形成空隙。

【0250】 考慮本文中所揭示之本發明之本說明書或實踐，熟習此項技術者將清楚本發明之其他實施例。意欲將本說明書及實例僅視為例示性的，且本發明之真正範疇僅由以下申請專利範圍限定。

【0251】

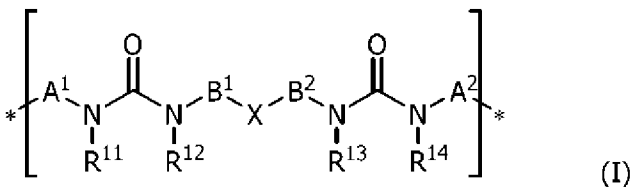
產業可利用性

本發明可較佳地用於電子及半導體行業之製造製程。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種伸脲基添加劑，其包含至少一個由式(I)表示之結構單元



其中

A¹及A²獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

B¹及B²獨立地為C₁-C₈-烷二基；

R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；
且

X選自由以下組成之群：

由式(II)表示之結構單元

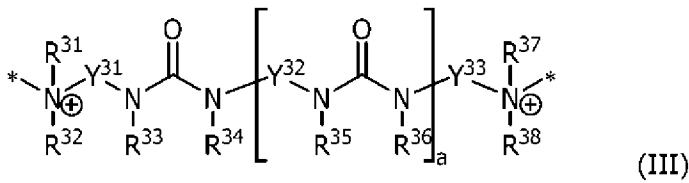


其中

R²¹、R²²、R²³及R²⁴獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；且

Y²¹選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)；

由式(III)表示之結構單元



其中

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 及 R^{38} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

R^{33} 、 R^{34} 、各 R^{35} 及各 R^{36} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

Y^{31} 及 Y^{33} 獨立地為烷二基；

各 Y^{32} 獨立地選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)及烷二基聚(氧烷二基)；且

a 為選自由以下組成之群的整數：0、1、2及3；

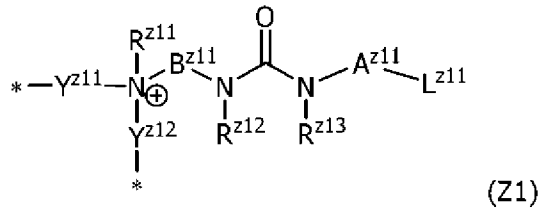
由式(IV)表示之結構單元



其中

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

Z 由下式(Z1)至(Z3)中之一者表示



其中

Y^{z11} 及 Y^{z12} 獨立地為烷二基；

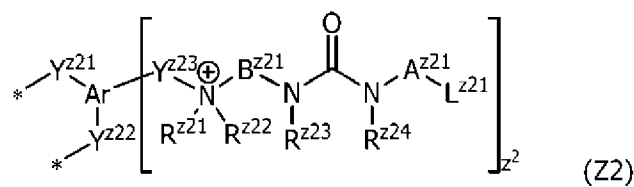
A^{z11} 獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

B^{z11} 獨立地選擇為C₁-C₈-烷二基；

R^{z11} 選自由以下組成之群：烷基及芳基；

R^{z12} 及 R^{z13} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

L^{z11} 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；



其中

Ar為芳族基；

Y^{z21}、Y^{z22}及各Y^{z23}獨立地為烷二基；

各A^{z21}獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

各B^{z21}獨立地選擇為C₁-C₈-烷二基；

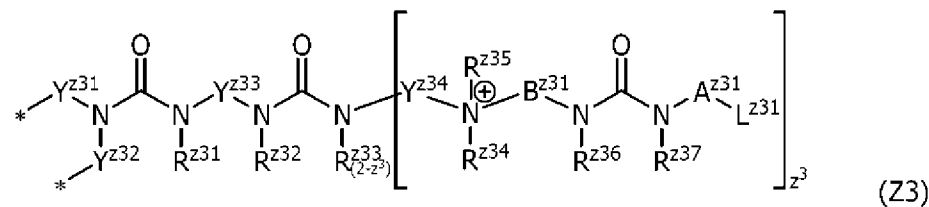
各R^{z21}及各R^{z22}獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

各R^{z23}及各R^{z24}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

各L^{z21}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

z²為選自1及2之整數；

及



其中

Y^{z31}、Y^{z32}、Y^{z33}及各Y^{z34}獨立地為烷二基；

各A^{z31}獨立地選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；

各B^{z31}獨立地選擇為C₁-C₈-烷二基；

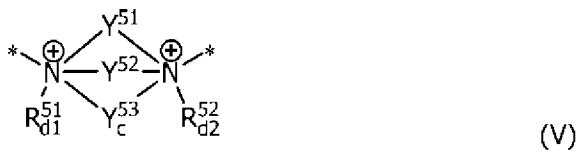
R^{z31}、R^{z32}、R^{z33}、各R^{z36}及各R^{z37}獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

各 R^{z34} 及各 R^{z35} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

各 L^{z31} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

z^3 為選自1及2之整數；

由式(V)表示之結構單元



其中

各 R^{51} 及各 R^{52} 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

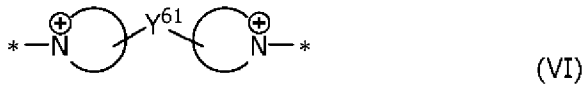
Y^{51} 、 Y^{52} 及 Y^{53} 中之各者獨立地為烷二基；

c 選自0及1；

$d1$ 為由數學方程式 $d1=(1-c)$ 表示之整數；

$d2$ 為由數學方程式 $d2=(1-c)$ 表示之整數；及

由式(VI)表示之結構單元



其中

Y^{61} 選自由以下組成之群：烷二基及烷二基-脲二基(urediyl)-烷二基。

【第2項】

如請求項1之伸脲基添加劑，其中 A^1 、 A^2 、 A^{z11} 、 A^{z21} 及 A^{z31} 獨立地

由下式(A-1)表示



其中各 R^b 選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

b 為範圍介於3至100的整數。

【第3項】

如請求項1或2之伸脲基添加劑，其中 B^1 、 B^2 、 B^{z11} 、 B^{z21} 及 B^{z31} 獨立地為 C_2 - C_6 -烷二基。

【第4項】

如請求項1或2之伸脲基添加劑，其中其包含鍵聯至 A^1 之封端基團 L^{11} 及/或鍵聯至 A^2 之封端基團 L^{12} ，其中該等封端基團 L^{11} 及/或 L^{12} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基。

【第5項】

如請求項1或2之伸脲基添加劑，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{z12} 、 R^{z13} 、 R^{z23} 、 R^{z24} 、 R^{z31} 、 R^{z32} 、 R^{z33} 、 R^{z36} 及 R^{z37} 獨立地選自由以下組成之群：氫及 C_1 - C_4 -烷基。

【第6項】

如請求項1或2之伸脲基添加劑，其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{z11} 、 R^{z21} 、 R^{z22} 、 R^{z34} 及 R^{z35} 獨立地為 C_1 - C_4 -烷基。

【第7項】

如請求項1或2之伸脲基添加劑，其中 X 選自由式(II)表示之結構單元及由式(III)表示之結構單元。

【第8項】

一種用於製備伸脲基添加劑之方法，該方法藉由使至少一種由式(ISO)表示之異氰酸酯



其中

B為C₁-C₈-烷二基；且

LG係選自由以下組成之群：鹵素、烷磺酸酯及芳基磺酸酯；

與

至少一種包含由式(MA)表示之結構單元的單胺反應



其中

A選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)；且

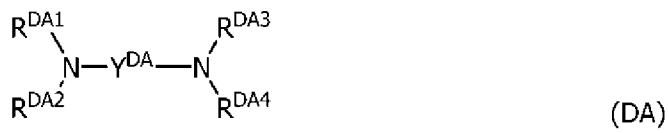
各R^{MA1}及R^{MA2}選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

且由此形成至少一種中間產物；

且該至少一種中間產物與選自由以下組成之群的至少一種多官能起始材料反應：二胺、脲胺(ureaamine)、三胺、芳族胺、二脲寡聚胺(diureaoligoamine)、環狀胺及雜環胺，

其中

該等二胺由式(DA)表示



其中

R^{DA1}、R^{DA2}、R^{DA3}及R^{DA4}獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；且

Y^{DA}選自由以下組成之群：烷二基、烷二基氧烷二基、烷二基寡聚(氧烷二基)、烷二基聚(氧烷二基)；

$$\begin{array}{c} \text{R}^{\text{UA1}} \quad \text{Y}^{\text{UA1}} \quad \text{O} \\ | \quad \quad | \quad // \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \quad | \\ \text{R}^{\text{UA2}} \quad \text{R}^{\text{UA3}} \quad \text{R}^{\text{UA4}} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Y}^{\text{UA2}} \quad \text{O} \\ | \quad // \\ \text{N} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{R}^{\text{UA5}} \quad \text{R}^{\text{UA6}} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Y}^{\text{UA3}} \quad \text{O} \\ | \quad // \\ \text{N} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{R}^{\text{UA7}} \quad \text{R}^{\text{UA8}} \end{array} \quad (\text{UA})$$
$$\begin{array}{c} R^{TA1} \quad Y^{TA1} \quad Y^{TA2} \quad R^{TA4} \\ | \quad \diagdown \quad / \quad | \\ N \quad \quad N \quad \quad N \\ | \quad | \quad | \\ R^{TA2} \quad R^{TA3} \quad R^{TA5} \end{array} \quad (TA)$$
$$\begin{array}{c}
 R^{AA1} \quad R^{AA2} \\
 \diagdown \quad / \\
 N \\
 | \\
 Y^{AA1} \\
 \diagdown \quad / \\
 Ar^{AA} \quad Y^{AA2} - \left[\begin{array}{c} N - R^{AA3} \\ | \\ R^{AA4} \end{array} \right]_s^2 \\
 | \\
 Y^{AA3} \\
 \diagdown \quad / \\
 N \\
 | \\
 R^{AA5} \quad R^{AA6}
 \end{array}
 \quad (AA)$$

1113191203-0

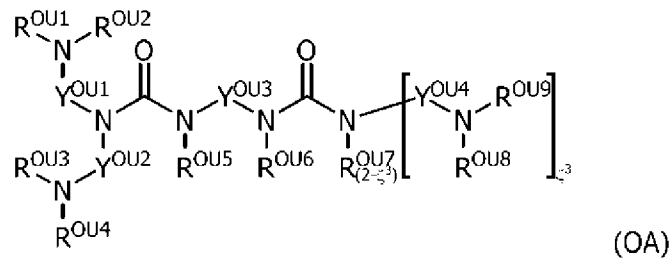
Ar^{AA} 為芳族基；

$\text{Y}^{\text{AA}1}$ 、各 $\text{Y}^{\text{AA}2}$ 及 $\text{Y}^{\text{AA}3}$ 獨立地為烷二基；

$\text{R}^{\text{AA}1}$ 、 $\text{R}^{\text{AA}2}$ 、 $\text{R}^{\text{AA}3}$ 、 $\text{R}^{\text{AA}4}$ 、 $\text{R}^{\text{AA}5}$ 及 $\text{R}^{\text{AA}6}$ 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

ζ^2 為選自1及2之整數；

該等二脲寡聚胺由式(OA)表示



其中

$\text{Y}^{\text{OU}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{OU}2}$ 、 $\text{Y}^{\text{OU}3}$ 及各 $\text{Y}^{\text{OU}4}$ 獨立地為烷二基；

$\text{R}^{\text{OU}5}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}6}$ 及各 $\text{R}^{\text{OU}7}$ 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

$\text{R}^{\text{OU}1}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}2}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}3}$ 、 $\text{R}^{\text{OU}4}$ 、各 $\text{R}^{\text{OU}8}$ 及各 $\text{R}^{\text{OU}9}$ 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

ζ^3 為選自1及2之整數；且

該等環狀胺由式(CA)表示



其中

$\text{R}^{\text{CA}1}$ 及 $\text{R}^{\text{CA}2}$ 獨立地選自由以下組成之群：烷基及芳基；

$\text{Y}^{\text{CA}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{CA}2}$ 及 $\text{Y}^{\text{CA}3}$ 獨立地選自由以下組成之群：烷二基；

χ 為選自0及1之整數；且

$\delta 1$ 為由數學方程式 $\delta 1 = (1 - \chi)$ 表示之整數；

$\delta 2$ 為由數學方程式 $\delta 2 = (1 - \chi)$ 表示之整數；

該等雜環胺由式 (HA) 表示

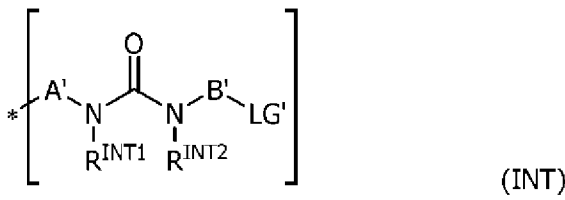


其中

Y^{HA} 選自由以下組成之群：烷二基及烷二基-脲二基-烷二基。

【第9項】

一種包含由式 (INT) 表示之結構單元的中間產物，其適用於與多官能起始材料反應以形成伸脲基添加劑，



其中

B' 為 C_1 - C_8 -烷二基；

LG' 係選自由以下組成之群：鹵素、烷磺酸酯及芳基磺酸酯；

R^{INT1} 及 R^{INT2} 獨立地選自由以下組成之群：氫、烷基及芳基；

A' 選自由以下組成之群：寡聚(氧烷二基)及聚(氧烷二基)，

其中該多官能起始材料具有如請求項8所示之定義。

【第10項】

一種如請求項1至7中任一項之伸脲基添加劑之用途，其用於金屬或金屬合金沈積組合物中。

【第11項】

一種金屬或金屬合金沈積組合物，其包含至少一種類型之可還原金屬離子，及至少一種如請求項1至7中任一項之伸脲基添加劑。

【第12項】

如請求項11之金屬或金屬合金沈積組合物，其中該至少一種類型之可還原金屬離子為銅離子。

【第13項】

一種如請求項11或12中任一項之金屬或金屬合金組合物之用途，其用於在基板之表面上形成金屬或金屬合金層。

【第14項】

一種用於將金屬或金屬合金層沈積於基板之至少一個表面上之方法，該方法包含以下方法步驟：

- (i) 提供具有該至少一個表面之該基板；
- (ii) 使該基板之該至少一個表面與如請求項12或13中任一項之組合物接觸；
- (iii) 視情況，在該基板與至少一個陽極之間施加電流；

且由此在該基板之該至少一個表面上形成該金屬或金屬合金層。

【第15項】

一種基板，其包含至少一個由如請求項14之方法形成的金屬或金屬合金層。

【發明圖式】

圖1A：

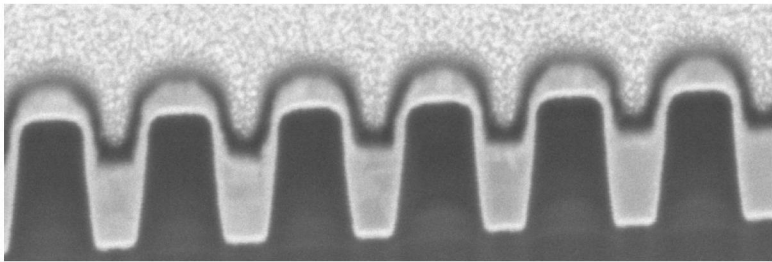
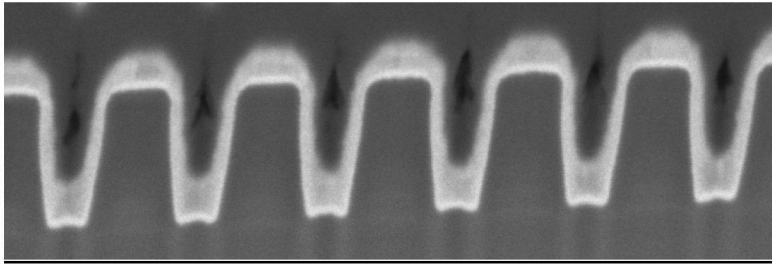


圖1B：



【圖1】