



(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 I673394 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

- (21) 申請案號：106132537 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 22 日
- (51) Int. Cl. : **C25D3/38 (2006.01)** **C25D5/02 (2006.01)**
C25D7/12 (2006.01) **H01L21/445 (2006.01)**
H01L21/768 (2006.01) **H05K3/42 (2006.01)**
- (30) 優先權：2016/09/22 美國 62/398,294
- (71) 申請人：美商麥克達米德恩索龍股份有限公司 (美國) MACDERMID ENTHONE INC. (US)
美國
- (72) 發明人：潘尼卡西歐二世 文森 PANECCASIO, JR., VINCENT (US)；惠登 凱力
WHITTEN, KYLE (US)；賀圖比茲 里查 HURTUBISE, RICHARD (US)；康曼德
約翰 COMMANDER, JOHN (US)；羅亞 艾瑞克 ROUYA, ERIC (US)
- (74) 代理人：王彥評；賴碧宏
- (56) 參考文獻：
TW 201439211A
- 審查人員：潘煒琳
- 申請專利範圍項數：90 項 圖式數：12 共 82 頁

(54) 名稱

在微電子件中的銅的電沉積

(57) 摘要

本發明揭示一種用以在半導體積體電路裝置中超填次微米特徵之電解鍍敷組成物，及使用其之方法。該組成物包含：(a) 將銅電解沉積在基板上及呈電互連特徵的銅離子來源；及(b) 包含至少 3 個胺位置之抑制劑，該多醚包含具有環氧丙烷(PO)重複單元與環氧乙烷(EO)重複單元之嵌段共聚物取代基，其中該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 1,000 至約 20,000 之間。

An electrolytic plating composition for superfilling submicron features in a semiconductor integrated circuit device and a method of using the same. The composition comprises (a) a source of copper ions to electrolytically deposit copper onto the substrate and into the electrical interconnect features, and (b) a suppressor comprising at least three amine sites, said polyether comprising a block copolymer substituent comprising propylene oxide (PO) repeat units and ethylene oxide (EO) repeat units, wherein the number average molecular weight of the suppressor compound is between about 1,000 and about 20,000.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

在微電子件中的銅的電沉積

COPPER ELECTRODEPOSITION IN MICROELECTRONICS

【技術領域】

【0001】本發明主張在2016年9月22日提出的美國臨時專利申請案序號第62/398,294號的權益，其標的全部納入此處作為參考。

【0002】本發明大致關於在微電子件製造領域中用於電解銅金屬化之方法、組成物、及添加劑。

【先前技術】

【0003】電解銅金屬化被用於在微電子件製造領域中的許多應用提供電互連，其包括例如製造半導體積體電路(IC)裝置。半導體IC裝置(如電路速度高及封裝密度高之電腦晶片)的需求必須在超大型積體電路(ULSI)及極大型積體電路(VLSI)結構中將特徵尺寸縮小。裝置尺寸變小及電路密度增加的趨勢必須將互連特徵的尺寸減小。互連特徵為在介電基板中形成，然後以金屬填充而產生導電性互連的特徵，如通孔或溝渠。進一步降低互連尺寸在金屬填充上出現挑戰。

【0004】現已使用銅代替鋁，以形成半導體基板中的連接線及互連。銅的電阻率比鋁小，且電阻相同的銅線之厚度會比對應鋁線薄。

【0005】然而，IC製造方法對於使用銅有所要求。首先，銅有擴散到半導體界面中，因而擾亂其電特徵的趨勢。爲了抑止此情況，在沉積銅層之前對介電體施加屏障層，如氮化鈦、鉭、氮化鉭、或所屬技術領域已知的其他層。確保在IC裝置之間傳送信號所必要的覆蓋厚度，而以節省成本方式將銅沉積在屏障層上通常亦爲必要的。然而，隨著IC架構持續縮小，現已越來越難滿足此要求。

【0006】一種習知的半導體製造方法爲銅鑲嵌系統，其首先將電路架構蝕刻到基板的介電材料。該架構包含上述溝渠與通孔的組合。其次在介電體上覆蓋屏障層，以防止後續施加的銅層擴散到基板界面中；繼而進行銅籽晶層之物理或化學氣相沉積，而提供連續電化學方法的導電性。將銅填充到基板上的通孔及溝渠中可藉鍍敷(如無電極及電解)、濺鍍、電漿氣相沉積法(PVD)、及化學氣相沉積法(CVD)沉積。

【0007】電化學沉積爲一種施加銅之較佳方法，因爲其比其他沉積方法具經濟性，且可被無瑕疵地填充到互連特徵中(經常稱爲「由下向上」生長)。在已沉積銅層之後，藉化學機械拋光法將過量銅從介電體正面移除，而僅在介電體的已蝕刻互連特徵中遺留銅。類似地製造後續層，然後組合成最終的半導體封裝。

【0008】銅鍍敷方法必須符合半導體業界的嚴厲要求。例如銅沉積物必須均勻且可無瑕疵地填充裝置之小互連特徵，如具有100奈米或以下的開口。

【0009】現已發展依賴所謂的「超填」(superfilling)或「由下向上生長」之電解銅系統，將銅沉積在高縱橫比特徵中。超填涉及由下向上的特徵，而在其全部表面上非以相同速率填充特徵，以避免縫隙及夾止而形成孔隙。現已對超填發展包含抑制劑及加速劑作為添加劑之系統。由於由下向上生長的動量，銅沉積物在互連特徵區域上比在無特徵之場域上厚。這些過度生長區域常稱為過鍍(overplating)、堆積、凸緣、或隆起。由於其超填速度較快，特徵越小產生的過鍍隆起越高。過鍍對以後將銅表面平面化的化學及機械拋光法具挑戰性。現可使用各種添加劑減少過度生長，包括調平劑。

【0010】隨著晶片架構越來越小，且銅必須生長通過而填充互連之互連開口為100奈米或以下的級數，現在需要加快由下向上的速度。即銅必須填充「更快」，意即在特徵底部上的生長速率必須實質上大於在其他區域上的生長速率，且甚至大於習知的較大互連超填。

【0011】除了超填及過鍍問題，當電沉積銅以填充互連特徵時可能形成微缺陷。一此種缺陷為在特徵內部形成內部孔隙。當銅被沉積在特徵側壁上及特徵之上方入口時，如果由下向上生長速率不夠快，則側壁及特徵入口上的沉積會夾止因而無法深入特徵，尤其是小(例如<100奈米)及/或具有高縱橫比(深度：寬度)之特徵。較小的特徵尺寸或較大的縱橫比通常需要較快的由下向上速度，以避免夾止。此外，較小的特徵尺寸或較大的縱橫比趨於在通孔/溝渠側壁及底部上有較薄的籽晶覆蓋，在

此亦由於在這些區域的銅生長不足而會製造孔隙。內部孔隙會干擾通過特徵的電連接性。

【0012】微孔隙為另一型由於在鍍敷銅之後發生銅生長或晶粒再結晶不均勻，在電解銅沉積期間或之後會形成的缺陷。

【0013】另外，半導體基板之一些局部區域，如有藉物理氣相沉積法沉積的銅籽晶層之區域，在電解沉積期間可能無法生長銅，而造成凹洞或缺金屬缺陷。這些銅孔隙被視為「毀滅性缺陷」，因為其降低半導體製造方法的產率。多種機構造成這些銅孔隙之形成，包括半導體基板本身。然而，銅電鍍敷化學會影響這些缺陷之發生及數量。

【0014】其他的缺陷包括例如表面突出，其為在局部化高電流密度位置、局部化雜質位置等發生的孤立沉積峰。銅鍍敷化學會影響此突出缺陷之發生。雖然不被視為缺陷，但銅表面粗度亦對半導體晶圓製造為重要的。通常需要光亮的銅表面，因為其可減少在晶圓進入鍍敷液期間形成的旋渦圖案。粗糙的銅沉積使得較難以藉檢視偵測缺陷，因為缺陷會被粗表面地形的峰及谷隱蔽。此外，光滑的銅生長對無瑕疵填充細微互連結構越來越重要，因為粗糙會造成特徵夾止因而無法深入特徵。一般認定對銅鍍敷化學，包括抑制劑、加速劑、及調平劑，對銅沉積的粗糙度有重大的影響。

【0015】用於藉由電沉積銅而超填半導體基板之次微米特徵的優異抑制劑揭述於 Paneccasio 之美國專利第

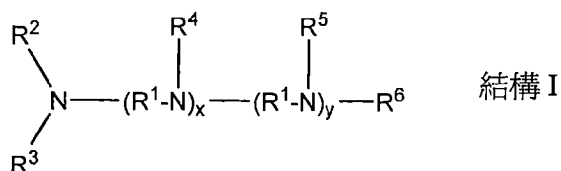
7,303,992號。該抑制劑包含PO：EO比例在約1：9至約9：1之間的環氧丙烷(PO)重複單元與環氧乙烷(EO)重複單元組合，且鍵結含氮物種，其中該抑制劑化合物之分子量在約1,000至約30,000之間。

【0016】BASF之公開申請案US 2012/0018310、US 2012/0024711、及US 2012/0027948號揭露具有至少3個經PO與EO的無規共聚物取代的活性胺位置之胺。

【發明內容】

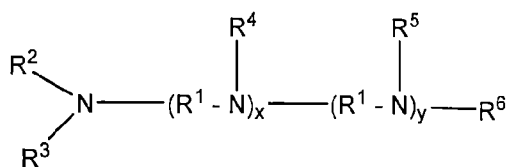
【0017】本發明在此揭露電沉積組成物，其包含足以將銅電解沉積在基板上及呈電互連特徵之量的銅離子來源；及抑制劑，其包含鍵結具有至少3個胺位置的寡聚(伸烷基亞胺)之氮之多醚。該多醚包含具有環氧丙烷(PO)重複單元與環氧乙烷(EO)重複單元之嵌段共聚物取代基，其中調整環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例而平衡PO重複單元的強烈極化效應，及EO重複單元的較高親水性與溶解效應。該抑制劑化合物之數量平均分子量在約6,000至約20,000之間，更常為在6,000至12,000之間，較佳為在約6,500至約10,000之間。然而，對於某些應用，分子量可更低，例如在1,000至3,000，或更特別是在1,500至2,000之範圍，尤其是在環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例相當高之應用中。

【0018】對於各具體實施例，較佳的烷氧化寡聚(伸烷基亞胺)抑制劑對應以下的結構：



【0019】其中 x 為在 0 至 4 之間的整數， y 為在 0 至 4 之間的整數， $x+y$ 為在 2 至 6 之間的整數， R^1 包含伸烷基， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含具有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基。在至少一個多醚取代基中，環氧乙烷 (EO) 重複單元對環氧丙烷 (PO) 重複單元的比例在 2:8 至 7:3 之間，例如在 0.25:1 至 1.4:1 之間，及其餘各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 獨立選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷 (PO) 重複單元、環氧乙烷 (EO) 重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 12,000 之間。較佳為該組成物包含調平劑。

【0020】在該電解沉積組成物之特佳具體實施例中，在以下的抑制劑結構中：



【0021】 $x+y$ 值在 3 至 6 之間 (含)，該嵌段共聚物多醚取代基中環氧丙烷 (PO) 重複單元對環氧乙烷 (EO) 重複單元的比例在 3:7 至 7:3 之間，及數量平均分子量在約 6,000 至約 20,000 之間。

【0022】在進一步較佳具體實施例中， $x+y$ 值在 2 至 6 之間，該電解組成物包含寡聚或聚合二吡啶基調平劑，

PO對EO的比例在2：8至7：3之間，分子量在約6,000至約20,000之間，及該PO/EO共聚物可為嵌段、無規、或其他的重複類型。

【0023】在一替代性較佳具體實施例中，分子量極低，例如在約1,000至約3,000之間，及PO重複單元對EO重複單元的比例高，例如在約1：1至約9：1之間。

【0024】本發明在此亦揭示使用任何以上組成物，將銅電解鍍敷在基板上之方法。更特別揭示將銅沉積物電鍍敷在具有電互連特徵之半導體積體電路裝置基板(包括具有底部、側壁、及上方開口之次微米大小的電互連特徵)上之方法。該方法包含：將該半導體積體電路裝置基板(包括具有底部、側壁、及上方開口之次微米大小的特徵)浸入具有上述組成物之電解鍍敷浴中，其中該次微米大小的特徵包括縱橫比為至少約3：1之高縱橫比特徵；及藉垂直方向生長速率大於水平方向生長速率之快速由下向上沉積，對該電解組成物供應電流，而將銅沉積在該基板上且超填該次微米大小的特徵。

【0025】較佳為該電沉積組成物包含加速劑，亦較佳為包含調平劑。當對該電解組成物供應電流時，藉快速由下向上沉積，其由特徵底部至特徵之上方開口的垂直銅沉積速率比相似方法(各方面相似，除了使用市售抑制劑)之相似垂直銅沉積生長速率快50%，將銅沉積在基板上且超填次微米大小的特徵。

【0026】其他的目的及特徵為部分明顯且部分在以下提出。

【圖式簡單說明】

【0027】第1圖敘述實施例1之各抑制劑在稠密區域中的孔隙數之圖式。

【0028】第2圖敘述實施例1之各抑制劑在ISO區域中的孔隙數之圖式。

【0029】第3圖敘述實施例1之各抑制劑的孔隙數相對稠密與ISO孔隙數總和之圖式。

【0030】第4圖敘述實施例1之各抑制劑在稠密區域中的平均結果。

【0031】第5圖敘述實施例1之各抑制劑在ISO區域中的平均結果。

【0032】第6圖敘述實施例1之各抑制劑在稠密區域之中央相對邊緣中的孔隙普遍性之圖式。

【0033】第7圖敘述實施例1之邊緣與中央孔隙之間的差異。

【0034】第8圖敘述實施例2之各抑制劑在稠密區域中的孔隙數之圖式。

【0035】第9圖敘述實施例2之各抑制劑在ISO區域中的孔隙數之圖式。

【0036】第10圖敘述實施例2之各抑制劑的孔隙數相對稠密與ISO孔隙數總和之圖式。

【0037】第11圖敘述實施例2之各抑制劑在稠密區域之中央相對邊緣中的孔隙普遍性之圖式。

【0038】第12圖敘述實施例1之邊緣與中央孔隙之間的差異。

【實施方式】

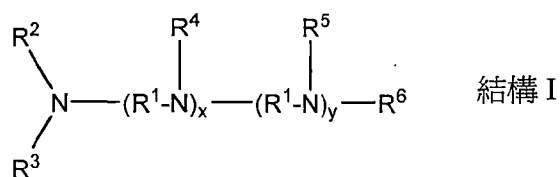
【0039】 本發明大致關於適合用於鍍敷具有挑戰性填充特徵(包括種籽晶不良或實質上未種籽晶之互連特徵、幾何複雜之互連特徵、及直徑大之互連特徵與直徑小之互連特徵(小於5微米或甚至時值上更小,例如小於200奈米、小於100奈米、小於50奈米、小於25奈米、小於20奈米、小於15奈米、或甚至小於10奈米)、及其中銅必須完全填充全部特徵且實質上無缺陷的縱橫比高(至少約3:1)或縱橫比低(小於約3:1)之特徵)特徵之半導體積體電路基板之組成物。該方法可特別用於填充入口尺寸為5至20奈米且縱橫比大於3:1(例如在約4:1至約10:1之間)之特徵,及其中銅必須完全填充全部特徵且實質上無缺陷的縱橫比高(至少約3:1)或縱橫比低(小於約3:1)之特徵。

【0040】 本發明之用於具有挑戰性填充特徵之半導體積體電路基板的銅超填之組成物通常包含抑制劑化合物及銅離子來源。這些組成物亦可視情況但較佳為包含一種或以上的調平劑、一種或以上的加速劑、及/或氯化物。上列添加劑適用於高銅金屬/低酸電解鍍敷浴、低銅金屬/高酸電解鍍敷浴、及中酸/高銅金屬電解鍍敷浴。在此所述的組成物亦可包含所屬技術領域已知的其他添加劑,舉例而非限制,其包括鹵化物、晶粒細化劑、四級胺、及多硫化物化合物。在此所述的包含抑制劑、調平劑、及加速劑之組成物可用以填充直徑小/縱橫比高之特徵。

【0041】用於本發明銅鍍敷組成物之較佳抑制劑包含共價鍵結陽離子性物種之多醚基。該陽離子性多醚抑制劑較佳為包含氮原子。包含氮原子之例示性陽離子性物種包括一級、二級、三級、及四級胺。「陽離子性」表示該多醚抑制劑在溶液中含有或可含有正電荷。一級、二級、及三級胺為弱鹼性，且當被加入包含酸之溶液時被質子化及帶正電。四級胺包含4個氮取代基，且四級化氮無關溶液pH而擁有正電荷。該一級、二級、三級、及四級胺可為經取代或未取代烷基胺、經取代或未取代環烷基胺、經取代或未取代芳香族胺、經取代或未取代雜芳基胺、經取代或未取代烷基醚胺、及經取代或未取代芳香族烷基胺。

【0042】用於該新穎電沉積組成物及方法之抑制劑通常包含烷氧化寡聚(伸烷基亞胺)，例如烷氧化二伸乙三胺或烷氧化三伸乙四胺，其中聚(氧伸烷基)多醚基被共價鍵結陽離子性氮，且較佳為將環氧烷以其殘基組成抑制劑之核心胺結構的寡聚(伸烷基亞胺)基材反應而製備。該基材胺較佳為包含至少3個胺官能基，更佳為至少4個胺官能基，及一般為至多7個胺官能基。更特定而言，被烷氧化而形成抑制劑之基材胺可對應以下的結構：

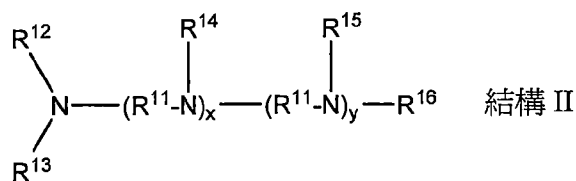
【0043】



【0044】其中 x 為在 0 至 4 之間的整數，y 為在 0 至 4 之間

的整數， $x+y$ 為在2至6之間的整數， R^1 包含伸烷基， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含具有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基。在至少一個多醚取代基中，環氧乙烷(EO)重複單元對環氧丙烷(PO)重複單元的比例在2:8至7:3之間，例如在0.25:1至1.4:1之間，及其餘各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 獨立選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或PO與EO重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約6,000至約12,000之間。

【0045】在一具體實施例中，該抑制劑可對應以下的結構：



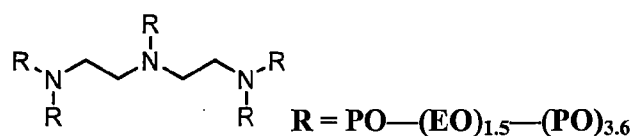
【0046】其中 x 為在0至4之間的整數， y 為在0至4之間的整數，且 $x+y$ 為在2至6之間的整數， R^{11} 為伸烷基，較佳為 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、與 R^{16} 至少之二，更佳為至少之三為氫，及其餘 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、與 R^{16} 獨立為氫、烷基、胺基烷基、或羥基烷基。較佳為該寡聚(伸烷基亞胺)中的各 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、與 R^{16} 為氫。將胺基材以環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)進行烷氧化提供用於在此所述的新穎電沉積方法之抑制劑的多醚取代基。特佳的胺基材包括二伸乙三胺、三伸乙四胺、與四伸乙五胺，即 $x+y$ 具有2、3、或4之值。三伸乙四胺對許多應用為

特佳。

【0047】在由環氧乙烷單體與環氧丙烷單體的共聚合所製造的多醚鏈中，通常較佳為PO對EO的莫耳比例在2：8至7：3之間，更佳為在約0.25：1至約1.4：1之間。相當低的PO/EO比例增加抑制劑的溶解度，提高濁點，及在電沉積方法期間強化銅沉積物的均勻性。尤其是EO單元之存在有助於在晶圓進入鍍敷液期間形成的銅沉積物中，將如旋渦圖案之缺陷形成最小化。相當高的EO含量亦用以將相較於習知烷氧化乙二胺作為核心胺，因使用烷氧化二伸乙三胺或三伸乙四胺而大為增加的極化強度減小。不受特定理論約束，據信由多胺核心結構提供的強化陰極之負極性親和力可使多醚取代基中的相對EO較高，如此亦增加在水性介質中的溶解度。然而，較佳為EO含量不要太高，因為其可能不當地損害因抑制劑使用較多的胺核心結構而提供的所欲極化強度強化。在希望調變抑制劑的極化效應之應用中，較佳的PO/EO比例可為在0.25：1至1.1：1之範圍，例如在1：3至1.0：1之範圍、或在3：7至6：5之範圍。若偏好稍微較強的極化，則合適的PO/EO比例在4：6至6：4、或甚至1.0：1至1.4：1之範圍。

【0048】在大部分具體實施例中，該抑制劑之數量平均分子量較佳為在約6,000至約20,000之間，更佳為在約6,000至約12,000之間，最佳為在約6,500至約10,000之間，尤其是在 $x+y$ 值為2之具體實施例中，即核心胺為二伸乙三胺。然而，在特定較佳具體實施例中，該分子量在

約 1,000 至約 3,000 之間，更佳為約 1,500 至約 2,000 之間，且 PO/EO 比例高，例如在約 1 : 1 至約 9 : 1 之間，更佳為在約 6 : 4 至約 8 : 1 之間，仍更佳為在約 6 : 4 至約 5 : 1 之間。此具體實施例之例示性物種之分子量為約 1,700，及 PO/EO 莫耳比例為約 8 : 2。另一例示性物種對應以下的結構：



(結構 19)

其分子量為約 1,700，及 PO/EO 比例為 3.1 : 1。

【0049】該多醚可包含無規、交錯、或嵌段組態的 EO 重複單元及 PO 重複單元。在無規組態中，EO 重複單元及 PO 重複單元沿多醚鏈無可識別的線性類型。在交錯組態中，EO 重複單元及 PO 重複單元依某種界定類型交錯，如 EO-PO、PO-EO、及其他交錯類型的重複單元。在嵌段組態中，多醚鏈的線性部分包含 EO 重複單元嵌段鍵結 PO 重複單元嵌段。該多醚鏈可包含二嵌段。即該鏈可包含第一 EO 重複單元嵌段鍵結第二 PO 重複單元嵌段。或者該鏈可包含第一 PO 重複單元嵌段鍵結第二 EO 重複單元嵌段。在更複雜的嵌段組態中，多醚鏈可包含三嵌段 (EO 嵌段-PO 嵌段-EO 嵌段、或 PO 嵌段-EO 嵌段-PO 嵌段)、四嵌段、五嵌段、或更高嵌段排列。現已發現，PO 嵌段-EO 嵌段-PO 嵌段三嵌段組態有效減少多醚抑制劑在電解液中起泡。若多醚鏈為嵌段共聚物組態，則重複單元的各嵌

段包含在約1至約30個之間的重複單元，更佳為在約7至約15個之間的重複單元，尤其是在該抑制劑之分子量在6,000至12,000之間的具體實施例中。若抑制劑分子量在12,000至20,000之間的範圍，且PO或EO佔大多數(例如比例為2:8或7:3)，則包含該大多數環氧烷之嵌段的較佳長度可稍微較大，例如15至25個重複單元。在一涉及PO嵌段-EO嵌段-PO嵌段三嵌段組態之較佳具體實施例中，鍵結氮之第一PO嵌段(終端內部嵌段)包含單一PO單元、或至多約7個或至多15個PO重複單元，鍵結該PO嵌段之第二EO嵌段包含在約7至約15個之間的重複單元，及鍵結第二EO嵌段之第三PO嵌段(終端外部)包含在約5至約20個之間的重複單元。若該分子量大於約12,000，則外部PO嵌段及中間EO嵌段可稍微較長，例如各包含15至25個重複單元。

【0050】如上所示，該多醚可包含僅2個嵌段，例如終端內部PO嵌段及終端外部EO嵌段，或者可包含三嵌段或一系列4個或以上的嵌段。為了提高溶解度，提供相當高的濁點，及調變抑制性，抑制劑之多醚取代基可例如包含具有至少5個，更佳為至少10個環氧乙烷(EO)重複單元之終端外部嵌段，其鍵結包含至少5個，更佳為至少10個環氧丙烷(PO)重複單元之相對較多內部嵌段。或者為了將起泡最小化及確保強大的抑制，該多醚可包含具有至少5個，更佳為至少10個環氧丙烷(PO)重複單元之終端外部嵌段，其鍵結包含至少5個，較佳為至少10個環氧乙烷(EO)重複單元之相對較多內部嵌段。

【0051】視情況地，將PO/EO多醚以經取代或未取代烷基、芳基、芳烷基、或雜芳基封端。爲了易於製造及低成本，較佳的封端部分爲甲基。

【0052】該包含共價鍵結氮之多醚基的抑制劑化合物在酸性溶液中包含正電荷，且包含重複單元EO及PO。據信正電荷、EO重複單元、及PO重複單元的個別官能性促進不同的化學及物理性質，其影響因而強化多醚在本發明之銅鍍敷組成物中作爲抑制劑的功能。不受特定理論約束，據信陽離子性物種的正電荷強化抑制劑化合物對沉積在互連特徵中的銅(在電解鍍敷操作期間作爲陰極)之吸引。據信PO重複單元爲本發明之抑制劑中的較具活性重複單元。即PO重複單元具有抑制劑功能且影響銅沉積物的品質。不受特定理論約束，據信相當疏水性之PO重複單元在銅籽晶層及電解沉積銅上形成極化膜。

【0053】銅籽晶層可藉CVD、PVD、或所屬技術領域已知的其他方法，被沉積在互連特徵之屏障層上。銅籽晶層作爲進一步還原在電解鍍敷操作期間超填互連之銅的陰極。銅籽晶層可爲薄(即小於約3奈米，如在1至3奈米之間)。然而，由於PVD方法之不均勻的沉積速率，銅在特徵底部或側壁上的厚度一般遠比在特徵上方及未圖案化區域薄。

【0054】在一些極端環境中，在底部或側壁上的銅覆蓋可薄到籽晶層爲不連續。因此，在某些情況，基板包含其上具有厚度小於約700埃之銅籽晶層的表面部分，及在某些情況，銅籽晶層爲不連續。

【0055】在另一情況，特徵上方的籽晶層覆蓋比其他特徵區域厚，其經常被稱為「籽晶外伸」(seed overhang)。通常籽晶層覆蓋均勻性隨特徵尺寸縮小及縱橫比提高而顯著降低。然而本案發明人已發現，本發明表現良好且優於先行技藝，即使籽晶層薄或外伸。

【0056】具有共價鍵結合氮陽離子性物種之稍微疏水性的PO重複單元之抑制劑化合物可在銅籽晶層上形成抑制膜。在銅籽晶覆蓋薄的情形，此極化有機膜可造成電流較均勻地分布在全部互連特徵上，即通孔或溝渠的底部及側壁。據信電流分布均勻促成由下向上生長相對側壁生長較快，且亦可減少或排除底部或側壁孔隙形成。

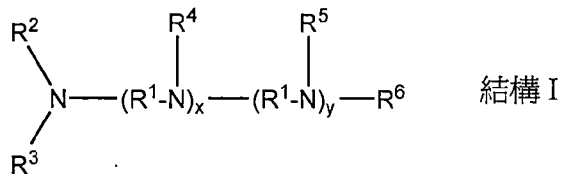
【0057】亦希望在此所述的強大抑制性抑制劑在互連特徵上方之籽晶外伸區域抑制銅生長，減少來自早期夾止的內部孔隙形成。

【0058】本案發明人已發現，包含共價鍵結陽離子性物種的多醚基之本發明抑制劑化合物有效抑制在薄或厚銅籽晶層上的銅沉積，及強化晶核生成密度。相反地，僅包含相當疏水性的PO重複單元之多醚缺乏作為適當抑制劑所需的溶解度，及導致不可接受的高缺陷率。即雖然PO為優異的抑制劑，但僅由PO重複單元組成的聚合物無法充分溶入銅鍍敷液中，而無法以高到足以形成極化膜的濃度被吸附在銅籽晶層上。因而多醚基較佳為包含EO重複單元以強化其親水性，因此及其溶解度。

【0059】在該陽離子性物種包含氮原子之具體實施例中，各氮原子可共價鍵結1、2、或3個PO/EO多醚。較佳

為氮原子共價鍵結 2 個 PO/EO 多醚。在該陽離子性物種為一級、二級、或三級胺之具體實施例中，該氮原子可被烷氧化而將氮原子四級化及使其帶正電荷。較佳為該烷基為具有在 1 至 8 個碳原子之間的短鏈烴基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基等。較佳為烷基為甲基。因而氮原子可形成具有正電荷之四級胺，其中抑制劑包含例如 2 個共價鍵結甲基化烷基胺之 PO/EO 多醚。

【0060】用於該新穎方法之電解沉積組成物所包含的較佳類別之抑制劑對應以下的結構：



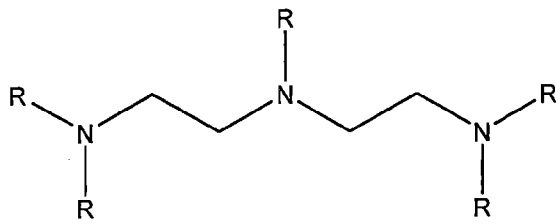
其中 x 為在 0 至 4 之間的整數， y 為在 0 至 4 之間的整數， $x+y$ 為在 0 至 6 之間的整數， R^1 包含伸烷基， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含具有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，及其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組。在至少一個多醚取代基中，較佳為在全部多醚取代基中及在整體分子中，環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例通常在 2:8 至 7:3 之間，更佳為在 4:6 至 6:4 之間。在特定較佳具體實施例中，PO/EO 比例相當低，即在 3:7 至 6:5 之間、或在 0.25:1 至 1.4:1 之間、或在 0.25:1 至 1.1:1 之間。尤其

是在其中結構 I 之 $x+y$ 值為 3 的物種中，PO/EO 比例在 1.1 : 1 至 1.4 : 1 之間可實現最適強化的極化。在上述的特定低分子量具體實施例中，PO/EO 比例較佳為在 1 : 1 至 9 : 1 之間，更佳為在 6 : 4 至 8 : 1 之間，最佳為在 6 : 4 至 5 : 1 之間。一特佳物種之分子量為 1,700，及 PO/EO 比例為大約 8 : 2。另一特佳物種之 x 與 y 均為 0，PO/EO 比例在約 2 : 1 至約 1 : 1.3 之間，及該物種之分子量在約 4,500-6,000 之間。

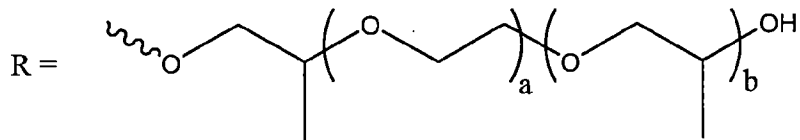
較佳為 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之二包含具有環氧丙烷 (PO) 與環氧乙烷 (EO) 的嵌段共聚物之多醚，更佳為至少之三，且最佳為各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 包含 PO/EO 嵌段共聚物。在各情形，PO/EO 比例較佳為在約 2 : 8 至約 7 : 3 之間，更佳為在約 4 : 6 至約 6 : 4 之間，或任何上述的其他更細微調整比例。

上述抑制劑化合物可以總浴濃度為在約 10 毫克/升至約 1000 毫克/升之間，較佳為在約 50 毫克/升至約 500 毫克/升之間，更佳為在約 75 毫克/升至約 300 毫克/升之間存在。將弱陽離子性多醚抑制劑以這些濃度範圍加入 Cu 鍍敷組成物足以填充積體電路裝置中的複雜特徵，兼具減少早期夾止、形成底部孔隙、或形成側壁孔隙的附加益處。

特佳的抑制劑對應以下的結構：

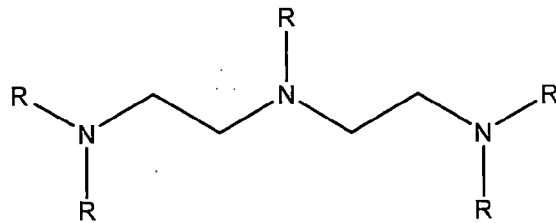


其中

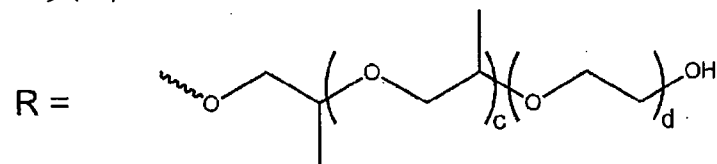


(結構 VII)

【0061】其中 a 之平均值在 10 至 14 之間，b 之平均值在 12 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1 : 1 至 1.3 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間；

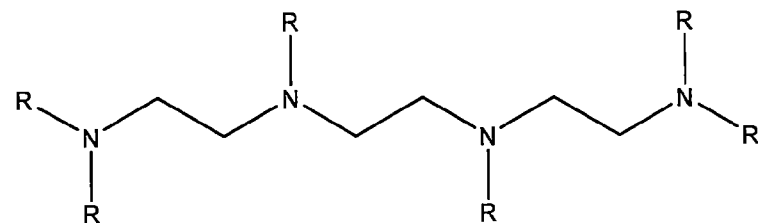


其中



(結構 VIII)

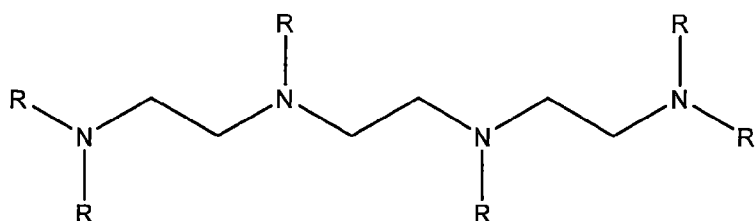
其中 c 之平均值在 12 至 16 之間，d 之平均值在 10 至 14 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1 : 1 至 1.3 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間；



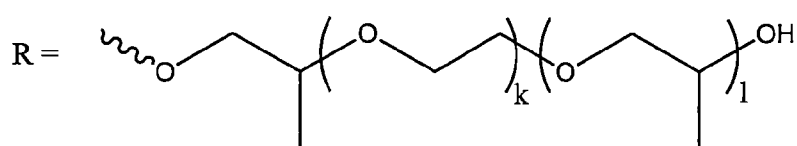
其中

: 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間。

【0062】亦已使用對應以下結構之抑制劑提供相當無孔隙沉積物：

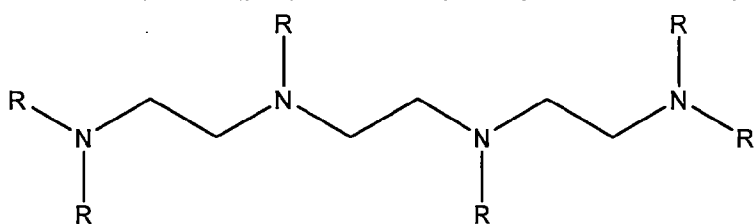


其中

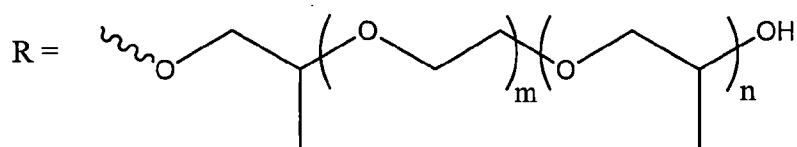


(結構 XII)

其中 k 之平均值在 15 至 20 之間， n 之平均值在 3 至 7 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.25 : 1 至 0.4 : 1 之間，及分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



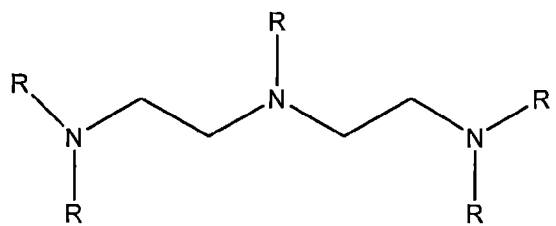
其中



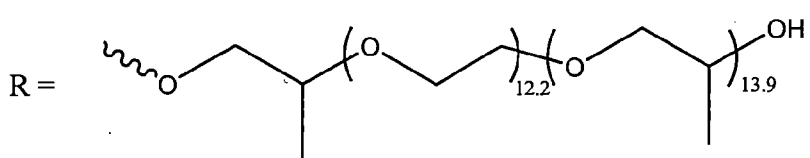
(結構 XIII)

其中 m 之平均值在 10 至 24 之間， n 之平均值在 8 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.8 : 1 至 1.0 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間。

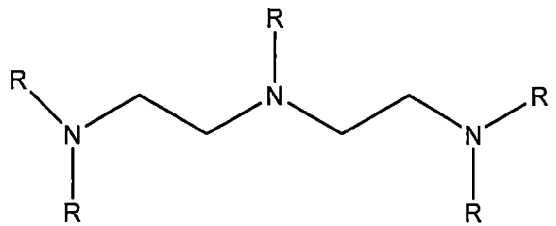
【0063】在結構 VII 至 XIII 之抑制劑中，特佳的抑制劑分別對應結構 11 至 17：



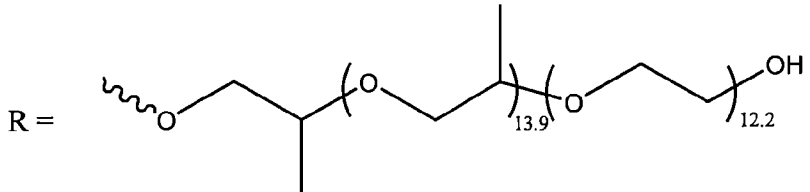
其中



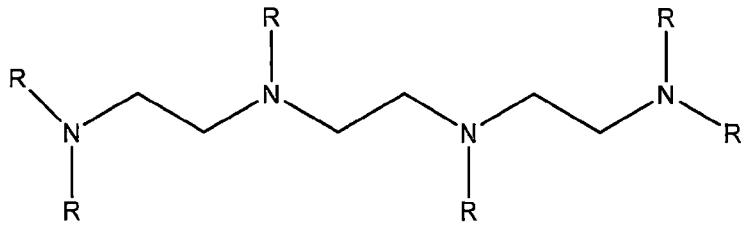
(結構 11) ;



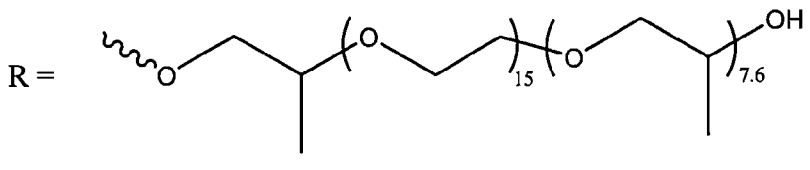
其中



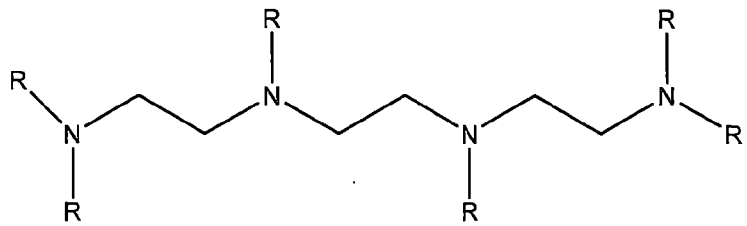
(結構 12) ;



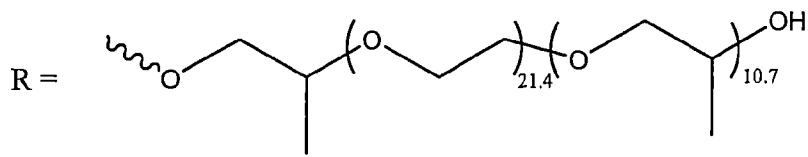
其中



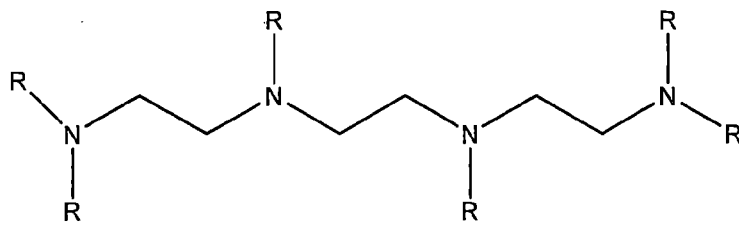
(結構 13) ;



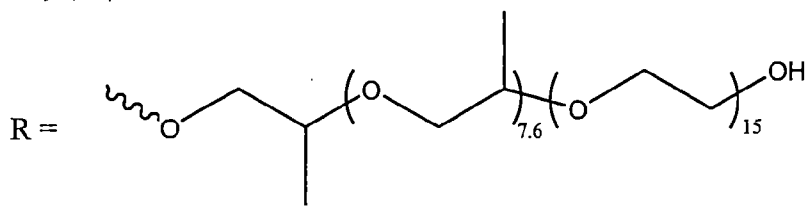
其中



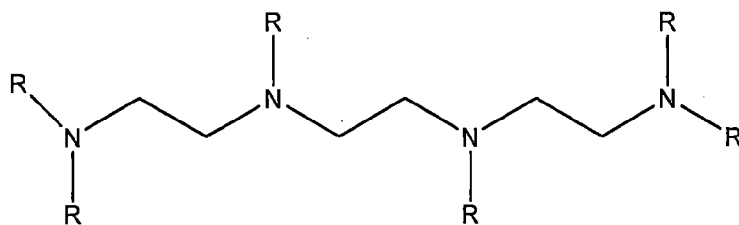
(結構 14) ;



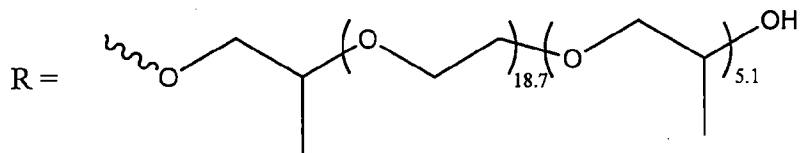
其中



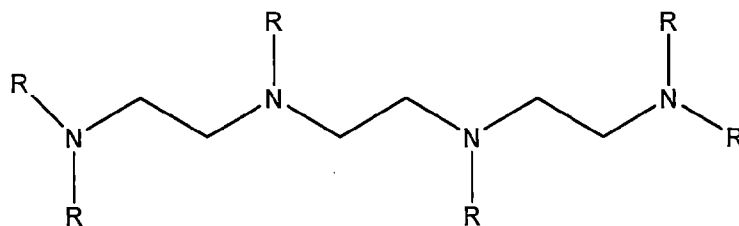
(結構 15) ;



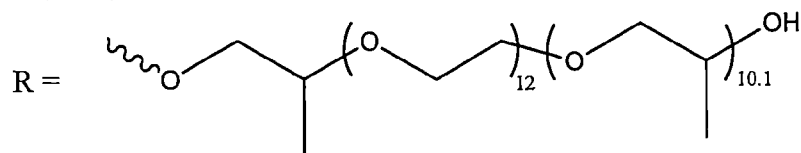
其中



(結構 16) ; 及



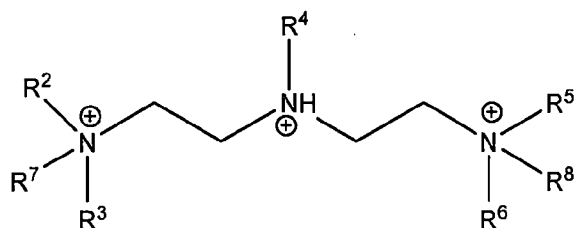
其中



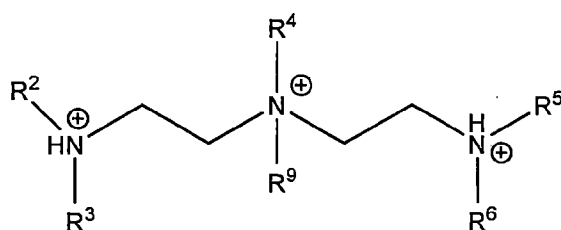
(結構 17)。

【0064】如上所示，視情況將抑制劑之烷氧化胺基四級化。爲了製備四級化胺具體實施例，首先將胺位置烷

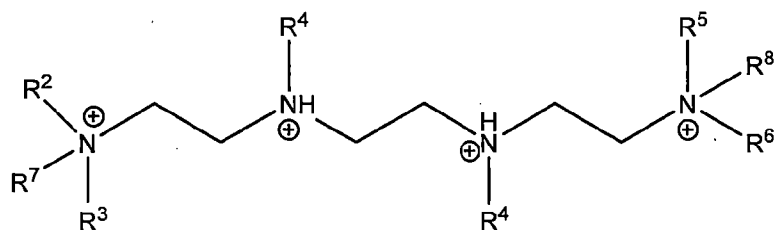
氧化而提供具有上述 PO/EO 關係及類型之多醚取代基，然後將烷氧化胺以四級化試劑反應，如脂肪族或芳香族鹵化物或硫酸基，而將一個或以上的胺位置四級化。通常僅分開短伸烷基（例如其中 R^1 為伸乙基或伸丙基）之胺位置在反應中不會兩者都被四級化。因此，例如若 $x+y=3$ 或 $x+y=4$ ，則四級化抑制劑一般可對應以下的結構：



結構 III

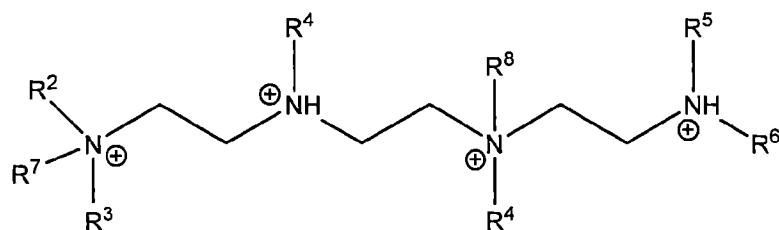


結構 IV



結構 V

及



結構 VI

其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含具有環氧

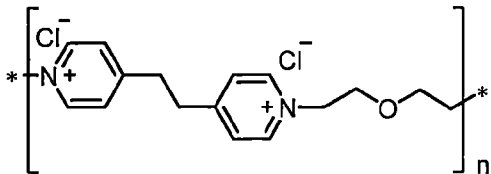
丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在0.25：1至1.4：1之間，其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或PO與EO重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，各 R^7 與 R^8 選自由烷基、芳基、芳烷基、烯基、與質子所組成的群組， R^7 與 R^8 至少之一不為質子， R^9 選自由烷基、芳基、芳烷基、與烯基所組成的群組，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約6,000至約12,000之間。

【0065】現已發現，含烷氧化寡聚(伸烷基亞胺)抑制劑之電解鍍敷浴結合在此所述的加速劑可由下向上超填入口尺寸小於500奈米、或小於200奈米、小於100奈米、小於50奈米之通孔及溝渠。現已發現，使用包含結構II的抑制劑之新穎鍍敷組成物有效超填入口尺寸小於25奈米、或小於20奈米、或小於15奈米、或甚至小於10奈米之特徵。

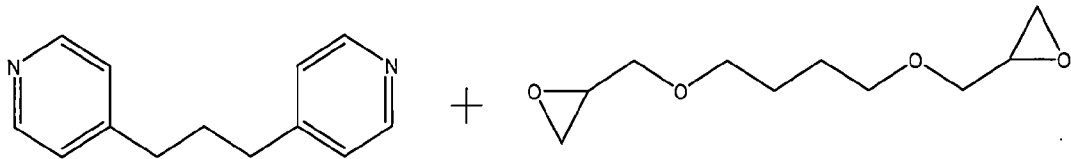
【0066】在此所述的組成物亦視情況但較佳為包括調平劑，其可強化調平效果且實質上不干擾將銅超填至高縱橫比特徵中。合適的調平劑之實例可在例如Paneccasio等人之美國專利公開第2005/0045488號中發現，其標的全部納入此處作為參考。現已發現，此型調平劑實質上不干擾超填，故可結合加速劑及抑制劑添加劑調配銅浴，其在垂直方向之生長速率實質上大於水平方向之生長速率，甚至更多地大於在習知超填較大互連。調平劑係

以例如在約 0.01 毫克/升至約 25 毫克/升之間，更佳為在約 0.1 毫克/升至約 15 毫克/升之間，更佳為在約 1.0 毫克/升至約 6.0 毫克/升之間的濃度併入。

【0067】特佳調平劑包含二吡啶基聚合物。在各具體實施例中，該調平劑對應以下的結構：



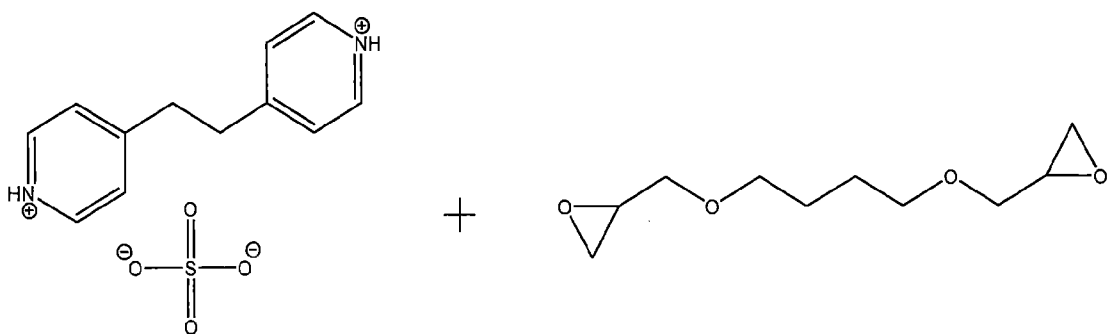
其中 n 值在 3 至 15 之間，較佳為在 5 至 10 之間，例如 9-10(調平劑 I)或 7-8(調平劑 II)。在其他具體實施例中，該調平劑包含二吡啶基化合物與二環氧丙基醚的反應產物，例如以下的反應產物：



(調平劑 III)

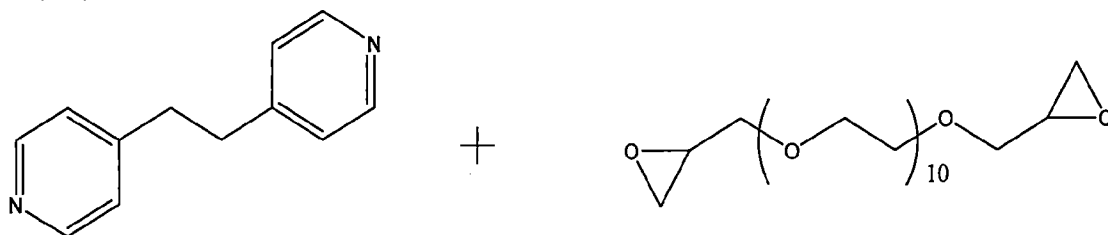
其例如在 90°C 水性介質中經過 3 小時的反應時間而製備。

【0068】在進一步及替代性具體實施例中，該調平劑包含以下的反應產物：



(調平劑 IV)

其中該反應在水性介質中於 160°C 之溫度在 9.3 巴壓力下以 2 分鐘的停留時間通過流動反應器而進行。所屬技術領域者應了解，硫酸鹽為例證性，及可將二環氧丙基醚以任何相容陰離子的二吡啶基鹽反應，例如氯化物或溴化物，而產生二吡啶基聚合物調平劑。依照又另一替代方案，該調平劑可包含二吡啶基化合物、與聚環氧烷或寡聚環氧烷之二環氧丙基醚的反應產物，例如：

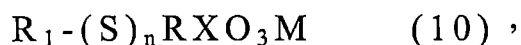


(調平劑 V)

其可藉由例如在乙二醇介質中於 160°C 之溫度在 9.3 巴壓力下通過流動反應器的反應製備。

【0069】關於加速劑，該加速劑可為如 Too 等人之美國專利第 6,776,893 號所揭述的浴溶性有機二價硫化合物，其標的全部納入此處作為參考。

【0070】在一較佳具體實施例中，該加速劑對應式 (10)：



其中

M 為氫、滿足價數所需的鹼金屬或銨；

X 為 S 或 P；

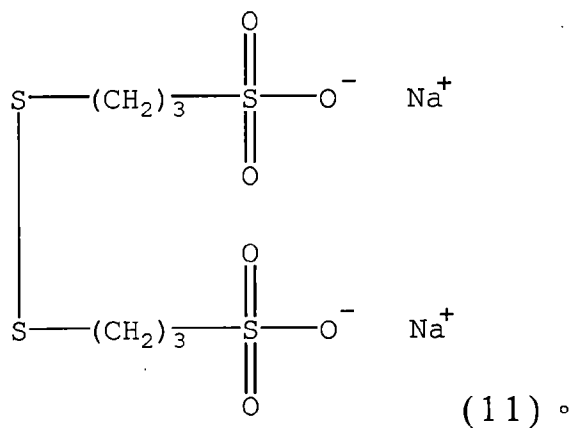
R 為 1 至 8 個碳原子之伸烷基或環狀伸烷基、6 至 12 個碳原子之芳香族烴或脂肪族芳香族烴；

n 為 1 至 6；及

R_1 為 MO_3XR ，其中 M、X、與 R 其中如以上所定義。

【0071】若調平劑為二吡啶基聚合物，則該多醚取代基可具有嵌段以外的 PO/EO 順序，例如無規，但是嵌段共聚物組態仍較佳。

【0072】在另一較佳具體實施例中，該加速劑為以下式 (11) 之 3,3'-二硫雙(1-丙磺酸)二鈉鹽：



【0073】該加速劑一般以在約 0.5 至約 1000 毫克/升之間，更常為在約 2 至約 100 毫克/升之間的濃度併入，如在約 50 至 90 毫克/升之間。

【0074】本案發明人已發現，在此所述且含有所述抑制劑的電解組成物可使用較大的加速劑濃度，及在許多應用中，其必須結合濃度比習知方法高的加速劑使用。如此可提高超填速率，如以下實施例 7 所揭述。

【0075】視情況地，額外的調平劑化合物可被併入浴中，其包括例如氯化苄基與羥基乙基聚乙亞胺的反應產物，如 Commander 等人之美國專利公開第 2003/0168343 號所揭示，其標的全部納入此處作為參考。

【0076】在此揭述的加速劑、抑制劑、及調平劑組成物可以各種組合及各種濃度使用，而得到所欲的低缺陷結果，其包括普遍性非常少到無孔隙。因此，希望加速劑、抑制劑、與調平劑在浴中的組合產生實質上無孔隙的沉積物，其表示該沉積物含有每5平方微米少於75個孔隙，更佳為每平方微米少於50個孔隙，且甚至更佳為每平方微米少於10個孔隙。

【0077】其可將加速劑、抑制劑、及調平劑的濃度及型式最適化而產生所欲結果。例如使用含有75至225毫克/升之任何上述抑制劑、0.1至50毫克/升之二吡啶基調平劑、與2-100毫克/升之SPS加速劑的鍍敷浴，得到良好的結果。使用含有75至225毫克/升之上述且數量平均分子量在約1,000至約20,000之間的抑制劑、0.1至25公厘/克、1.0至75毫克/升之二吡啶基調平劑、與50-100毫克/升之包含有機二價硫化合物之加速劑的鍍敷浴，亦得到良好的結果。

【0078】銅電解鍍敷浴之成分可依欲鍍敷之基板、及欲沉積的銅沉積物之型式而廣泛地改變。在此所述的電解浴包括酸浴及鹼浴。各種銅電解鍍敷浴揭述於標題為Modern Electroplating之書，由F. A. Lowenheim編著，John Reily & Sons, Inc.，第183-203頁(1974)。例示性銅電解鍍敷浴包括氟硼酸銅、焦磷酸銅、氰化銅、磷酸銅，及其他的銅金屬錯合物，如甲磺酸。最典型的銅電解鍍敷浴包含硫酸銅於酸溶液中。

【0079】銅與酸的濃度可廣泛地改變，例如約2至約70

克/升之銅及約2至約225克/升之酸。關於此點，結構I之抑制劑適合用於所有的酸/銅濃度範圍，如高酸/低銅系統、低酸/高銅系統、及中酸/高銅系統。

【0080】在高酸/低銅系統中，銅離子濃度可為4克/升之級數至30克/升之級數；及酸濃度可為大於約100克/升至約225克/升之量的硫酸。在一種高酸/低銅系統中，銅離子濃度為約17克/升，及 H_2SO_4 濃度為約180克/升。

【0081】在低酸/高銅系統中，銅離子濃度可為大於約30克/升之級數、大於約40克/升之級數、及甚至至多約60克/升之級數的銅(應注意，50克/升之相當於200克/升之 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硫酸銅五水合物)。這些系統中的酸濃度小於約50克/升、小於約40克/升，且可甚至小於約30克/升之 H_2SO_4 ，到約2克/升。在一例示性低酸/高銅系統中，銅離子濃度為約40克/升，及 H_2SO_4 濃度為約10克/升。

【0082】在中酸/高銅系統中，銅離子濃度可為30克/升之級數至60克/升之級數，及酸濃度可為大於約50克/升至約100克/升之量的硫酸。在一種中酸/高銅系統中，銅離子濃度為約50克/升，及 H_2SO_4 濃度為約80克/升。

【0083】氯離子亦可以至多200毫克/升，較佳為至多100毫克/升，更佳為約10至90毫克/升之程度用於該浴。將氯離子以這些濃度範圍加入則強化其他浴添加劑(包括加速劑、抑制劑、及調平劑)的功能。一種較佳的低銅/低酸電沉積浴含有約5克/升之銅離子、約10克/升之硫酸、及約50 ppm之氯離子。

【0084】一般可將許多種添加劑用於浴中，以對銅鍍

敷金屬提供所欲的表面拋光。通常使用超過一種添加劑，且各添加劑產生一種所欲功能。通常使用至少兩種添加劑以引發由下向上填充互連特徵，及改良金屬鍍敷物理(如亮度)、結構、及電子性質(如導電度及可靠度)。特定添加劑(通常為有機添加劑)用於晶粒細化、枝狀生長抑制、及覆蓋力與電鍍能力的改良。各種用於電解鍍敷之添加劑在許多上列參考資料中討論，包括 *Modern Electroplating*。特別希望的添加劑系統使用芳香族或脂肪族四級胺、多硫化合物、與多醚的混合物。其他添加劑包括如硒、碲、與硫化合物的成分。

【0085】用於鍍敷半導體基板之鍍敷設備在所屬技術領域為已知的，如 Haydu 等人之美國專利第 6,024,856 號所揭述，其標的全部納入此處作為參考。鍍敷設備一般包含容納銅電解液且由合適的材料(如塑膠、或其他對電解鍍敷液為惰性之材料)製成的電解鍍敷槽。該槽可為圓柱形，尤其是用於晶圓鍍敷。陰極被水平被置於槽之上部，及陰極可為任何型式之基板，如具有開口(如溝渠與通孔)之矽晶圓。晶圓基板一般首先以屏障層(其可為氮化鈦、鉍、氮化鉍、或鈦)塗覆以抑制銅擴散，然後為最初導電層，一般為銅之籽晶層、或用以引發銅超填之其他金屬基板。銅籽晶層可藉例如化學氣相沉積法(CVD)、物理氣相沉積法(PVD)等施加。陽極亦可為圓形(即用於晶圓鍍敷)，且在槽之下部水平配置，而在陽極與陰極之間形成空間。在一具體實施例中，該陽極為包括例如銅金屬之可溶性陽極。

【0086】在此所述包含浴添加劑之電解組成物亦可結合薄膜技術使用。因此在一較佳具體實施例中，爲了將有機浴添加劑對陽極表面的氧化最小化，該陽極可藉薄膜與有機浴添加劑隔離。

【0087】陰極基板及陽極可分別藉電線而與整流器(電源)電連接。用於直流或脈衝電流的陰極基板帶有淨負電荷，故溶液中的銅離子在陰極基板還原，而在陰極表面上形成鍍敷銅金屬。在陽極發生氧化反應。陰極及陽極可在槽中水平或垂直配置。

【0088】電流係由負端電連接次微米特徵中的最初導電層(一般爲銅籽晶層)之電源供應。電源之正端電連接接觸該電解液之陽極。

【0089】在本發明之電解電鍍系統操作期間，當將整流器通電時，銅金屬被鍍敷在陰極基板的表面上。其可使用脈衝電流、直流電流、週期反向電流、或其他合適的電流組態。電解液的溫度可使用加熱器/冷卻器維持，其將電解液從保留槽移除，並流動通過加熱器/冷卻器，然後再循環到保留槽。

【0090】在薄銅籽晶覆蓋的情形，較少的電流被輸送到互連特徵之下部，其可能導致底部或側壁孔隙形成，及由下向上生長速率緩慢。對於具有籽晶外伸之特徵，電解銅生長可能在之由下向上生長可到達表面之前即在特徵上方早期夾止。習知抑制劑無法將足夠的電流分布到互連特徵底部，以促進由下向上超填快到足以防止互連特徵因銅電解沉積而夾止，其導致內部孔隙形成，尤

其是對於以薄銅籽晶層種籽晶的特徵。習知抑制劑亦不具有足以在籽晶外伸區域上抑制銅生長以防止早期夾止的抑制性。

【0091】不受特定理論約束，據信本發明之抑制劑化合物的功能為抑制內部孔隙形成，及藉由在銅籽晶層上形成極化膜，而將由下向上超填沉積速率提高到超過不包含本發明抑制劑化合物的典型電解鍍敷液之速率的2倍。在此所述的抑制劑化合物的抑制性亦比大部分習知抑制劑強大(更極化)，其可使電流更均勻分布在沉積在互連特徵底部或側壁上的銅籽晶層上，而導致減少或排除底部或側壁孔隙形成。均勻的電流分布強化特徵底部之銅生長(相對在其他區域的沉積)達到由下向上超填發生快速到特徵側面及頂部沉積不造成沉積物夾止及形成內部孔隙的程度。本發明之抑制劑化合物有效地使在外伸銅籽晶層上由下向上超填快速。例如現已發現，該抑制劑化合物在厚度在約1埃至約100埃之間的互連特徵的底部及側壁上，有效超填以薄銅籽晶層種籽晶的互連特徵。

【0092】以在此所述方式將本發明之抑制劑化合物加入電解銅鍍敷液的一個優點為，相較於由不含這些化合物之浴形成的沉積物，內部孔隙發生減少。銅沉積在特徵側壁及特徵上方入口上形成內部孔隙，其造成夾止，因而無法深入特徵。尤其是在小(例如小於約100奈米)及/或縱橫比(深度：寬度)高(例如大於約4：1)之特徵觀察到此缺陷。殘留在特徵中的孔隙會干擾銅互連的導電性

。在此所述的抑制劑化合物顯然因上述的快速超填機構及強大抑制性而減少內部孔隙發生。

【0093】視情況地，本發明之鍍敷系統可如 Haydu 等人之美國專利第 6,024,856 號所揭述，其標的全部納入此處作為參考，其藉由當符合預定的操作參數(條件)時，從系統移除一部分電解液而受到控制。然後同時或在移除實質上等量的電解液之後，將新電解液加入系統。新電解液較佳為含有維持電解鍍敷浴及系統所需的全部材料之單一液體。該添加/移除系統維持鍍敷效果強化的穩態固定鍍敷系統，如鍍敷性質固定。鍍敷浴以該系統及方法達到浴成分實質上為穩態值的穩態。

【0094】電解條件，包括例如電流集中度、施加電壓、電流密度、及電解液溫度，本質上與習知的電解銅鍍敷方法相同。例如浴溫可維持在大約室溫，如約 20-27°C，但是可為至多約 40°C 或以上的高溫。電流密度一般為至多約 100 毫安/平方公分，一般為約 2 毫安/平方公分至約 60 毫安/平方公分。較佳為使用約 1:1 的陽極對陰極比例，但是其亦可從約 1:4 廣泛地改變成 4:1。該方法亦利用在電解鍍敷槽中混合，其可由攪動，或較佳為由再生電解液循環流動通過槽而提供。流動通過電解鍍敷槽提供電解液在槽中為小於 1 分鐘，更常為小於約 30 秒，例如 10-20 秒的典型停留時間。

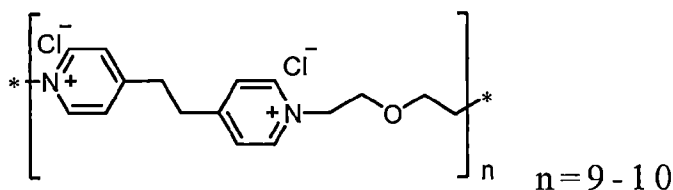
【0095】在填充入口尺寸小於 50 奈米之特徵的一特佳電沉積時程中，將電流密度維持在至少 3.5 毫安/平方公分，更佳為至少 5 毫安/平方公分。電流可在電沉積循環期

間上升。例如電沉積可以至少5毫安/平方公分之電流密度歷時3至8秒而引發，繼而在至少7毫安/平方公分維持10至30秒的第二段時間，然後在至少15毫安/平方公分維持至少50秒的時間。在一替代方案中，將電流密度維持在3至10毫安/平方公分歷時第一段時間，及8至20毫安/平方公分歷時第二段時間，此時電沉積結束。

【0096】以下實施例進一步描述本發明之實務。

[實施例]

【0097】製備包含硫酸銅(5克/升之 Cu^{++} 離子)、硫酸(10克/升)、及氯離子(50毫克/升)之電沉積組成溶液。將對應以下結構之二吡啶基聚合物調平劑：

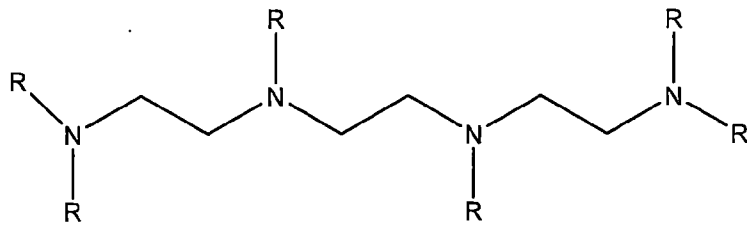


調平劑 I

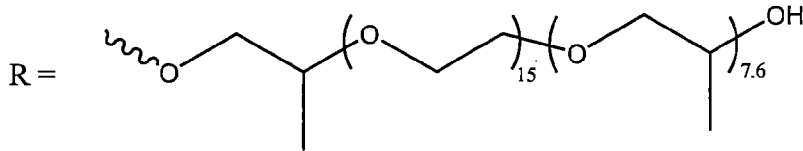
以 1.4 毫克/升的濃度加入該組成溶液。

【0098】添加濃度為61毫克/升或82毫克/升之SPS加速劑，及濃度為100毫克/升或200毫克/升之4種個別抑制劑之一，而由包含該二吡啶基聚合物調平劑之組成溶液製備一系列的實驗電沉積浴。

【0099】抑制劑13之數量平均分子量為7,100，且包含在各胺位置經PO:EO莫耳比例為0.57之環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)重複單元的嵌段共聚物取代之三伸乙四胺：

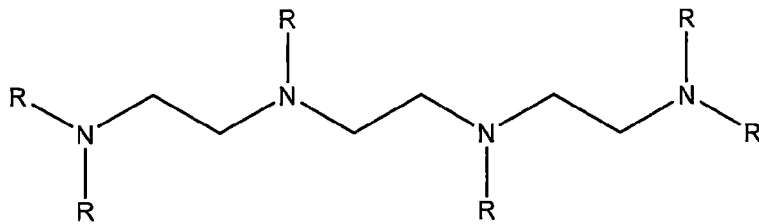


其中

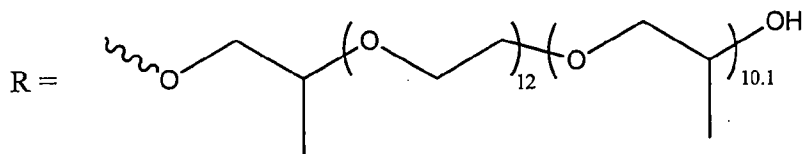


(結構 13)。

【0100】抑制劑 17 之分子量亦為 7,100，且包含在各胺位置經 PO：EO 莫耳比例為 0.93 之環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)的嵌段共聚物取代之三伸乙四胺：

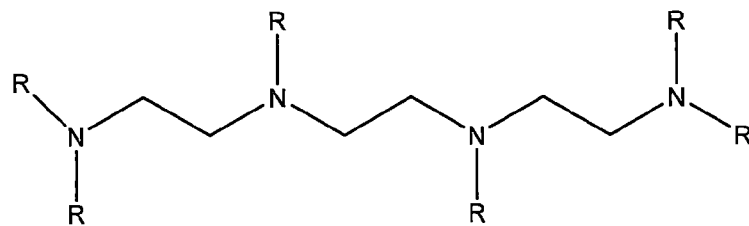


其中

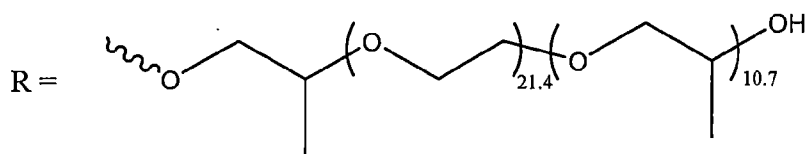


(結構 17)。

【0101】抑制劑 14 之數量平均分子量為 9,970，且包含在各胺位置經 PO：EO 莫耳比例為 0.57 之環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)的嵌段共聚物取代之三伸乙四胺：

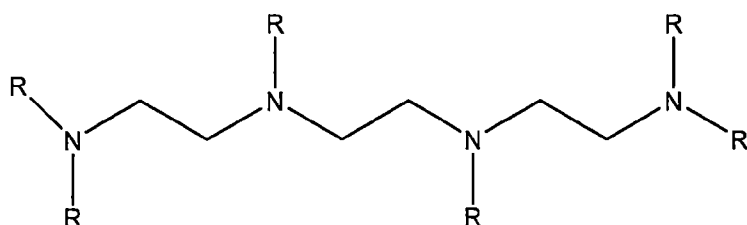


其中

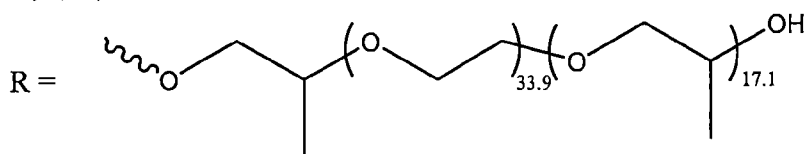


(結構 14)。

【0102】抑制劑 18 之數量平均分子量為 14,944，且包含在各胺位置經 PO : EO 莫耳比例為 0.51 : 1 之環氧丙烷 (PO) 與環氧乙烷 (EO) 的嵌段共聚物取代之三伸乙四胺：

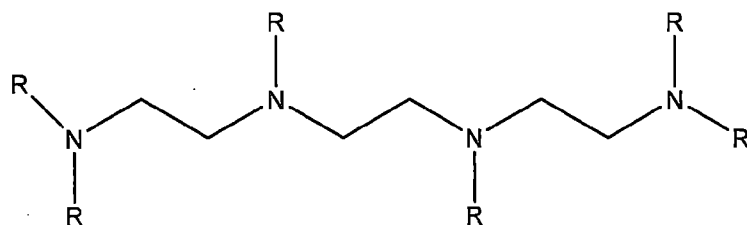


其中

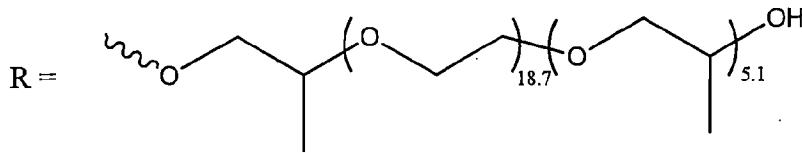


(結構 18)。

【0103】抑制劑 16 之數量平均分子量為 7,100，且包含在各胺位置經 PO : EO 莫耳比例為 0.32 之環氧丙烷 (PO) 與環氧乙烷 (EO) 的嵌段共聚物取代之三伸乙四胺：



其中



(結構 16)。

【0104】使用這些鍍敷液進行 25 回個別的電沉積，其中超填市售晶圓中的次微米孔洞。各晶圓包含孤立通孔鏈區域、及較稠密通孔鏈區域，且該孔洞的入口尺寸為 8 至 14 奈米，及縱橫比為 10:1 至 15:1。其中 10 回以高最初電流密度進行(2.8 毫安/平方公分歷時 4.5 秒，繼而為 10 毫安/平方公分歷時 22 秒，及 20 毫安/平方公分歷時 78 秒)，而其餘 15 回以低最初電流密度進行(1.6 毫安/平方公分歷時 6 秒，繼而為 10 毫安/平方公分歷時 20 秒，及 20 毫安/平方公分歷時 78 秒)。

【0105】觀察中央孔隙、側壁孔隙、及失去的金屬在各回形成的沉積物中的普遍性。孔隙普遍性係由上視檢查晶圓之孤立通孔鏈區域 (ISO) 與較稠密通孔鏈區域而測定。電沉積浴的組成物、電流密度、及孔隙觀察敘述於表 1。稠密區域的孔隙數在第 1 圖中以圖形描述，ISO 區域的孔隙數在第 2 圖中以圖形描述，及稠密與 ISO 孔隙數總和在第 3 圖中描述。

表 1

回數	ECD 條件				電流密度	Dense 上視孔隙				ISO 上視孔隙				Dense+ISO
	SPS 加速劑*	抑制劑*	調平劑 II*			CR	SW	MM	全部 Dense	CR	SW	MM	全部 ISO	
1	61 毫克/升	13(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	17	3	0	20	30	8	0	38	58
2	61 毫克/升	13(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	29	3	0	32	20	7	0	27	59
3	82 毫克/升	13(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	58	21	0	79	15	4	0	19	98
4	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	20	5	0	25	20	17	0	37	62
5	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	75	60	0	135	24	13	0	37	172
6	61 毫克/升	16(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	8	5	0	13	3	11	0	14	27
7	61 毫克/升	16(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	36	19	0	55	25	11	0	36	91
8	82 毫克/升	16(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	29	19	0	48	11	12	0	23	71
9	82 毫克/升	16(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	4	1	0	5	3	5	0	8	13
10	82 毫克/升	16(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	17	14	0	31	15	15	0	30	61
11	61 毫克/升	17(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	8	6	0	14	10	18	0	28	42
12	61 毫克/升	17(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	41	29	1	71	9	17	0	26	97
13	82 毫克/升	17(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	42	32	0	74	1	6	0	7	81
14	82 毫克/升	17(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	8	5	0	13	11	8	0	19	32
15	82 毫克/升	17(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	38	22	0	60	14	17	0	31	91
16	61 毫克/升	14(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	2	1	0	3	0	1	0	1	4
17	61 毫克/升	14(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	67	59	1	127	7	11	0	18	145
18	82 毫克/升	14(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	61	37	1	99	5	4	0	9	108
19	82 毫克/升	14(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	7	1	0	8	5	2	0	7	15
20	82 毫克/升	14(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	70	40	7	117	1	2	0	3	120
21	61 毫克/升	18(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	20	21	0	41	7	12	0	19	60
22	61 毫克/升	18(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	40	18	0	58	23	12	0	35	93
23	82 毫克/升	18(100 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	66	31	0	97	15	10	0	25	122
24	82 毫克/升	18(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		高	15	10	0	25	32	20	0	52	77
25	82 毫克/升	18(200 毫克/升)	1.4 毫克/升		低	110	89	1	200	18	8	0	26	226

ISO = 孤立通孔鏈區域
 Dense = 較稠密通孔鏈區域
 CR = 中央孔隙
 SW = 側壁孔隙
 MM = 失去的金屬

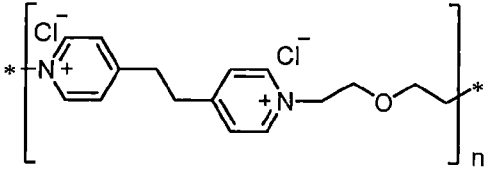
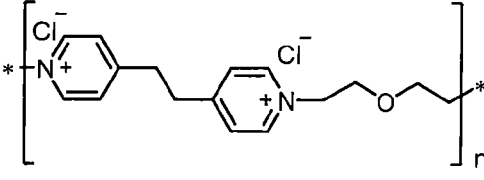
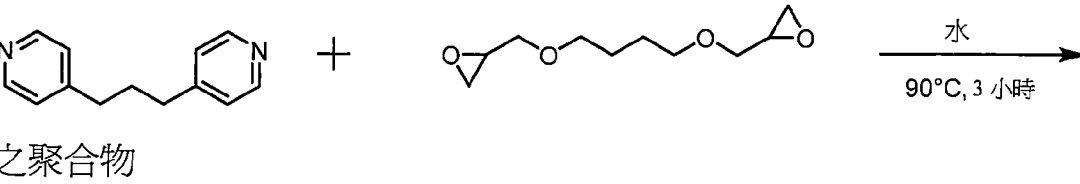
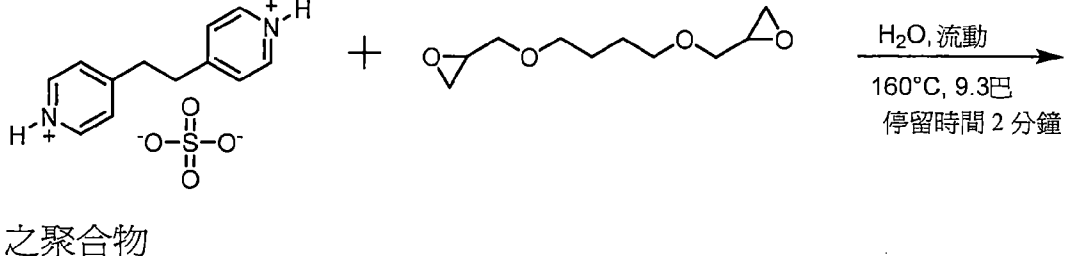
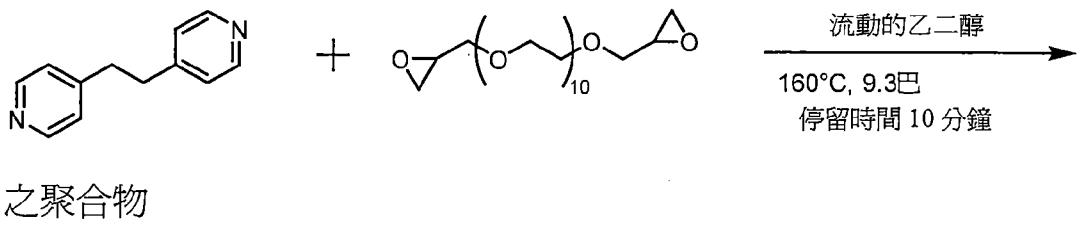
【0106】第 4 及 5 圖分別敘述此實施例之所有回數在所指出的組成物與條件組合之稠密及 ISO 區域的平均結果。

【0107】第 6 圖以圖形描述對於此實施例之回數，在稠密區域中央相對邊緣的孔隙普遍性，及第 7 圖描述邊緣與中央孔隙之間的差異。

【0108】表 1 所報告及第 1 至 7 圖，尤其是第 4 及 5 圖所描述的資料，反映在 1.4 毫克/升的固定調平劑濃度下，抑制劑選擇、抑制劑濃度、與加速劑濃度的組合效果。

[實施例 2]

【0109】添加濃度為 200 毫克/升之抑制劑 13，濃度為 82 毫克/升之 SPS 加速劑，及不同比例的 5 種個別調平劑之一，而由實施例 1 所揭述的組成溶液製備一系列的電沉積浴。調平劑結構，及合成調平劑 III、IV、與 V 的條件敘述於下：

調平劑 I	 $n = 9-10$
調平劑 II	 $n = 7-8$
調平劑 III	 之聚合物
調平劑 IV	 之聚合物
調平劑 V	 之聚合物

【0110】超填市售矽晶圓中的次微米孔洞而進行 11 回個別的電沉積，各晶圓包含孤立通孔鏈區域 (ISO)、及較稠密通孔鏈區域。該孔洞的入口尺寸為 8 至 14 奈米，及縱橫比為 10 : 1 至 15 : 1。

【0111】觀察中央孔隙、側壁孔隙、及失去的金屬在由各加速劑濃度、抑制劑濃度、調平劑選擇、與調平劑濃度的組合所形成的銅沉積物中的普遍性。孔隙普遍性

再度由上視檢查晶圓之孤立通孔鏈區域 (ISO) 與較稠密通孔鏈區域而測定。電沉積浴的組成物、電流密度、及孔隙觀察敘述於表 2。稠密區域的孔隙數在第 8 圖中以圖形描述，ISO 區域的孔隙數在第 9 圖中以圖形描述，及稠密與 ISO 孔隙數總和在第 10 圖中描述。

表 2

回數	ECD 條件			Dense 上視孔隙				ISO 上視孔隙				Dense+ISO	
	SPS*加速劑	抑制劑*	調平劑*	CR	SW	MM	全部 Dense	CR	SW	MM	全部 ISO	Dense+ISO	Dense+ISO
1	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	II(2.1 毫克/升)	19	14	0	33	5	10	0	15	48	
2	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	II(1.4 毫克/升)	21	18	1	40	6	8	0	14	54	
3	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	III(2.8 毫克/升)	37	7	0	44	15	5	0	20	64	
4	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	III(4.2 毫克/升)	64	29	0	93	67	51	0	118	211	
5	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	III(8.4 毫克/升)	101	14	0	115	95	30	0	125	240	
6	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	V(19.6 毫克/升)	164	58	3	225	147	18	0	165	390	
7	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	V(25.2 毫克/升)	354	42	0	396	294	12	0	306	702	
8	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	V(30.8 毫克/升)	109	15	0	124	227	6	0	233	357	
9	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	IV(2.8 毫克/升)	20	5	0	25	10	4	0	14	39	
10	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	IV(4.2 毫克/升)	18	5	0	23	51	23	0	74	97	
11	82 毫克/升	13(200 毫克/升)	IV(8.4 毫克/升)	73	15	0	88	73	7	0	80	168	

ISO = 孤立通孔鏈區域
 Dense = 較稠密的通孔鏈區域
 CR = 中央孔隙
 SW = 側壁孔隙
 MM = 失去的金屬

【0112】第 11 圖以圖形描述對於此實施例之回數，在稠密區域中央相對邊緣的孔隙普遍性，及第 12 圖描述邊緣與中央孔隙之間的差異。

【0113】在介紹本發明之元素或其較佳具體實施例時，冠詞「一(“a”、“an”)、該(“the”、“said”)」意圖表示有一個或以上的該元素。例如以上說明及以下申請專利範圍指稱「一個」互連表示有一個或以上的此種互連。術語「包含」、「包括」、及「具有」意圖為包含性，且表示可有所列元素以外的額外元素。

【0114】在此使用的術語「約」指可測量值，如參數、量、時間等，且表示包括特別引用值之 $\pm 15\%$ 或以下的變動，較佳為 $\pm 10\%$ 或以下的變動，更佳為 $\pm 5\%$ 或以下的變動，甚至更佳為 $\pm 1\%$ 或以下的變動，且仍更佳為 $\pm 0.1\%$ 或以下的變動，只要此變動適合實行在此所述的本發明。此外亦應了解，修飾字「約」所指之值本身在此特定地揭示。

【0115】在此使用的術語「恰在」，包括「恰在之前」或「恰在之後」，表示在 1 日內，更佳為在數小時內，更佳為在 1 小時內，且仍更佳為在數分鐘內的時間。

【0116】以上可進行各種變化而不背離本發明之範圍，以上說明所含有及附圖所示的全部事項均意圖解讀成例證性且無限制意義。本發明之範圍係由所附申請專利範圍界定，及可修改以上的具體實施例而不背離本發明之範圍。

【符號說明】

無。

I673394

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

在微電子件中的銅的電沉積

COPPER ELECTRODEPOSITION IN MICROELECTRONICS

【中文】

本發明揭示一種用以在半導體積體電路裝置中超填次微米特徵之電解鍍敷組成物，及使用其之方法。該組成物包含：(a)將銅電解沉積在基板上及呈電互連特徵的銅離子來源；及(b)包含至少3個胺位置之抑制劑，該多醚包含具有環氧丙烷(PO)重複單元與環氧乙烷(EO)重複單元之嵌段共聚物取代基，其中該抑制劑化合物之數量平均分子量在約1,000至約20,000之間。

【英文】

An electrolytic plating composition for superfilling submicron features in a semiconductor integrated circuit device and a method of using the same. The composition comprises (a) a source of copper ions to electrolytically deposit copper onto the substrate and into the electrical interconnect features, and (b) a suppressor comprising at least three amine sites, said polyether comprising a block copolymer substituent comprising propylene oxide (PO) repeat units and ethylene oxide (EO) repeat units, wherein the number average molecular weight of the suppressor compound is between about 1,000 and about 20,000.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

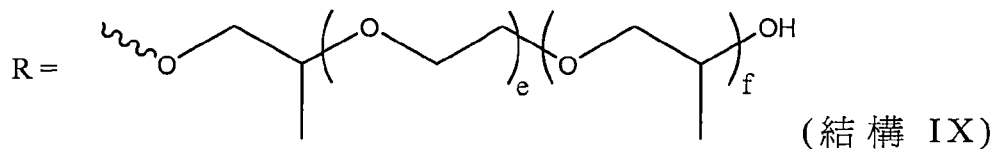
【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

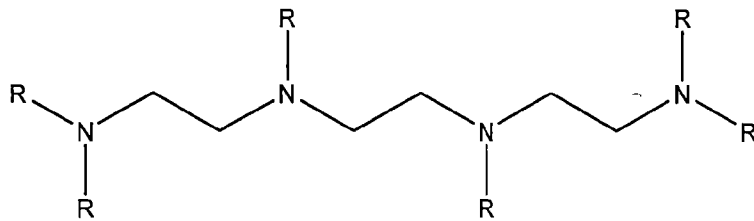
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

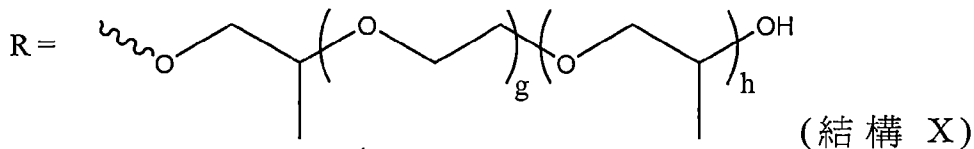
2019年1月17日修正頁



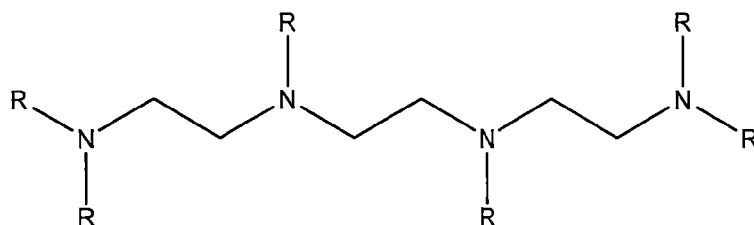
其中 e 之平均值在 14 至 16 之間， f 之平均值在 6 至 9 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1 至 0.7 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間；



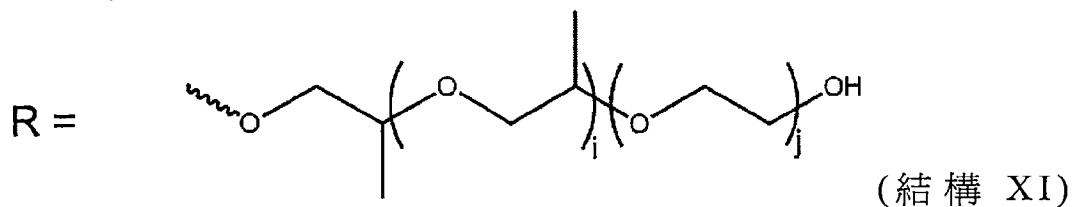
其中



其中 g 之平均值在 18 至 24 之間， h 之平均值在 9 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.4 : 1 至 0.7 : 1 之間，及分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



其中



其中 i 之平均值在 6 至 9 之間， j 之平均值在 14 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1 至 0.7

2019年1月17日修正本

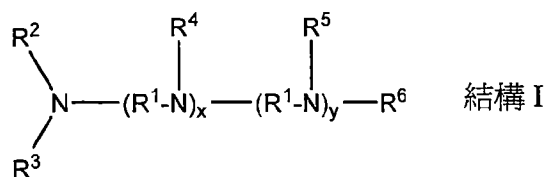
申請專利範圍

1. 一種將銅沉積物電鍍敷在具有電互連特徵之半導體積體電路裝置基板上之方法，其中該特徵包括具有底部、側壁、及上方開口之次微米大小的特徵，該方法包含：

將該半導體積體電路裝置基板浸入電解鍍敷組成物中，該半導體積體電路裝置基板包括具有底部、側壁、及上方開口之次微米大小的特徵，其中該次微米大小的特徵包括其尺寸使得縱橫比為至少約 3:1 之高縱橫比之特徵，該電解鍍敷組成物包含足以將銅電解沉積在基板上並呈電互連特徵之量的銅離子來源，及抑制劑，其中該抑制劑包含鍵結至包含至少 3 個胺位置的寡聚(伸烷基亞胺)或四級化寡聚(伸烷基亞胺)之氮之多醚，該多醚包含嵌段共聚物取代基，該嵌段共聚物取代基包含環氧丙烷(PO)重複單元與環氧乙烷(EO)重複單元，其中該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 1,000 至約 20,000 之間；及

藉由垂直方向生長速率大於水平方向生長速率之快速由下向上沉積，對該電解組成物供應電流，而將銅沉積在該基板上且超填該次微米大小的特徵。

2. 如請求項 1 之方法，其中該烷氧化寡聚(伸烷基亞胺)對應以下的結構：



2019年1月17日修正本

其中 x 為在 0 至 4 之間的整數， y 為在 0 至 4 之間的整數， $x+y$ 為在 2 至 6 之間的整數， R^1 包含伸烷基， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含多醚取代基，該多醚取代基包含環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物，其中其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及多醚取代基所組成的群組，其中該多醚取代基包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合。

3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該多醚中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25 : 1 至 1.4 : 1 之間，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 12,000 之間。
4. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該多醚中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2 : 8 至 7 : 3 之間，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 20,000 之間。
5. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該多醚中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 1 : 1 至 9 : 1 之間，及該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 1,000 至約 3,000 之間。
6. 如請求項 1 之方法，其中該寡聚(伸烷基亞胺)或四級化寡聚(伸烷基亞胺)包含至少 4 個胺位置。
7. 如請求項 3 之方法，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之二包含各包含環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚

2019年1月17日修正本

- 物之多醚取代基，及該抑制劑分子中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25 : 1 至 1.4 : 1 之間。
- 8.如請求項 2 之方法，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 包含其包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基。
 - 9.如請求項 3 之方法，其中各多醚取代基中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷重複單元的比例在 0.25 : 1 至 1.4 : 1 之間。
 - 10.如請求項 1 之方法，其中該抑制劑在該電解鍍敷組成物中的濃度在 50 至 200 毫克/升之間。
 - 11.如請求項 1 之方法，其中該電解鍍敷組成物進一步包含加速劑。
 - 12.如請求項 1 或 2 之方法，其中 $x+y$ 為 2，且至少一種多醚取代基中的 PO/EO 比例在 1.0 : 1 至 1.4 : 1 之間。
 - 13.如請求項 1 或 2 之方法，其中 $x+y$ 為 3，且各多醚取代基中的 PO/EO 重複單元比例在 0.25 : 1 至 1.1 : 1 之間。
 - 14.如請求項 3 之方法，其中該抑制劑之數量平均分子量在 6,500 至 10,000 之間。
 - 15.如請求項 3 之方法，其中 x 與 y 均為 0，各多醚取代基中的 PO/EO 重複單元比例在約 2 : 1 至約 1 : 1.3 之間，及該抑制劑之數量平均分子量在約 4,500 至 6,000 之間。
 - 16.如請求項 1 或 2 之方法，其中各多醚取代基包含直接

2019年1月17日修正本

鍵結氮之終端內部聚環氧丙烷嵌段或環氧丙烷單元。

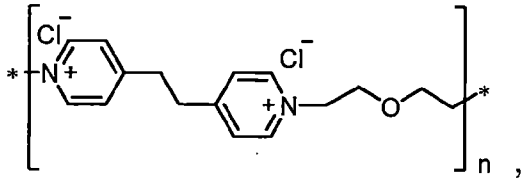
- 17.如請求項 1 之方法，其中該抑制劑之各該多醚取代基包含終端外部嵌段，其中該終端外部嵌段包含至少 5 個，較佳為至少 10 個環氧乙烷(EO)重複單元，且鍵結包含至少 5 個環氧丙烷(PO)重複單元之相對較多的內部嵌段。
- 18.如請求項 1 之方法，其中該抑制劑之各該多醚取代基包含終端外部嵌段，其中該終端外部嵌段包含至少 5 個環氧丙烷(PO)重複單元，且鍵結包含至少 10 個環氧乙烷(EO)重複單元之相對較多的內部嵌段。
- 19.如請求項 1 之方法，其中各多醚取代基包含三嵌段 PO-EO-PO 共聚物。
- 20.如請求項 1 之方法，其中 $x+y=2$ 、 $x+y=3$ 、或 $x+y=4$ 。
- 21.如請求項 2 之方法，其中 R^1 含有在 2 至 6 個之間的碳原子。
- 22.如請求項 1 之方法，其中該半導體積體電路裝置基板包含次微米大小的電互連特徵，該電互連特徵包括入口尺寸為小於 500 奈米、或小於 200 奈米、或小於 100 奈米、或小於 50 奈米、或小於 25 奈米、或小於 20 奈米、或小於 15 奈米、或小於 10 奈米、或在 5 至 20 奈米之間的特徵。
- 23.如請求項 1 之方法，其中電流係由電源供應，該電源的負端電連接該特徵中的最初導電層 (seminal conductive layer)，該電源的正端電連接接觸該電解液之陽極，其中該最初導電層包含在該特徵之底部及側

2019年1月17日修正本

壁上的銅籽晶層。

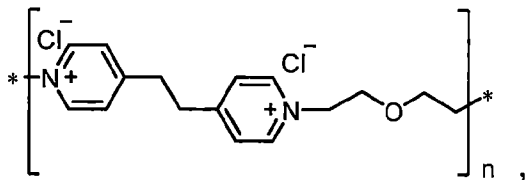
24.如請求項 1 之方法，其中該電解鍍敷組成物進一步包含調平劑。

25.如請求項 24 之方法，其中該調平劑包含：



其中 n 在 5 至 15 之間。

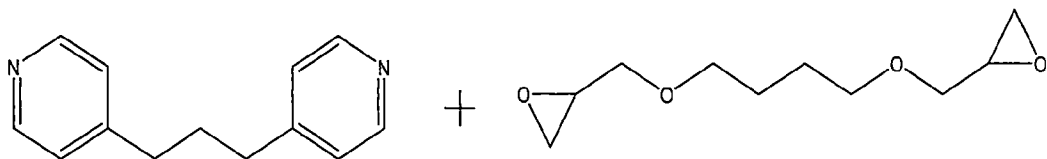
26.如請求項 25 之方法，其中該調平劑包含：



其中 n 為 7 或 8 或 9 或 10。

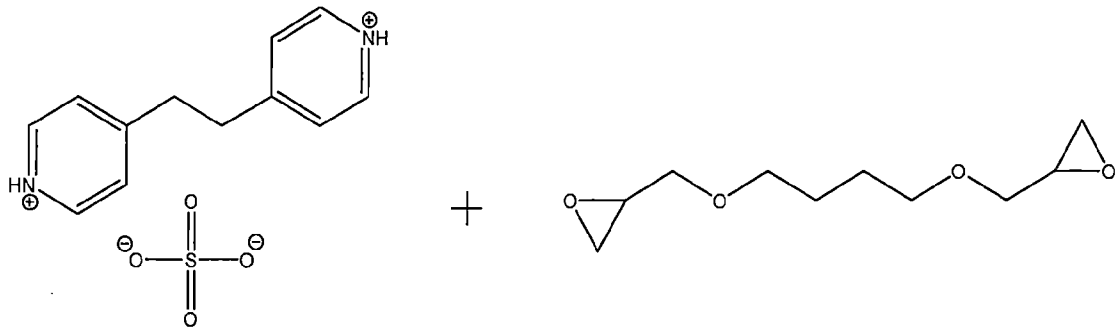
27.如請求項 24 之方法，其中該調平劑為二吡啶基化合物、與聚環氧烷或寡聚環氧烷之二環氧丙基醚的反應產物。

28.如請求項 27 之方法，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：



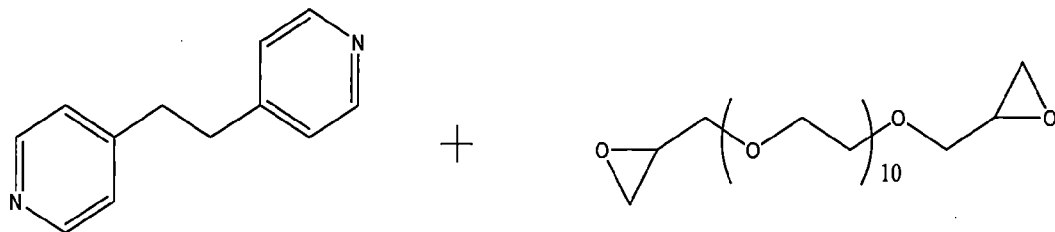
29.如請求項 27 之方法，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：

2019年1月17日修正本



或 1,4-丁二醇之二環氧丙基醚、與 1,2-二(4-吡啶基)乙烷及相容陰離子之另一鹽的反應產物。

30.如請求項 27 之方法，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：

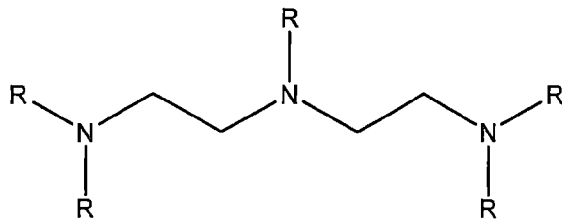


31.如請求項 1 之方法，其中該特徵的入口尺寸小於 50 奈米，且填充該特徵期間的電流密度為至少 3.5 毫安/平方公分或至少 5 毫安/平方公分。

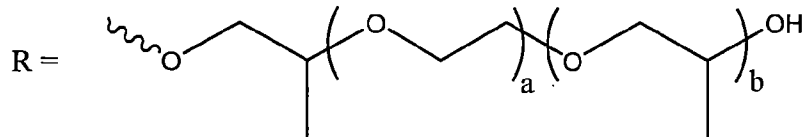
32.如請求項 31 之方法，其中將電流密度 (a) 在至少 5 毫安/平方公分維持 3 至 8 秒的第一段時間，繼而在至少 7 毫安/平方公分維持 10 至 30 秒的第二段時間，然後在至少 15 毫安/平方公分維持又至少 50 秒的時間；或 (b) 在第一段時間維持在 3~10 毫安/平方公分，並在電流密度為 8 至 20 毫安/平方公分的第二段時間內結束。

33.如請求項 1 之方法，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：

2019年1月17日修正本

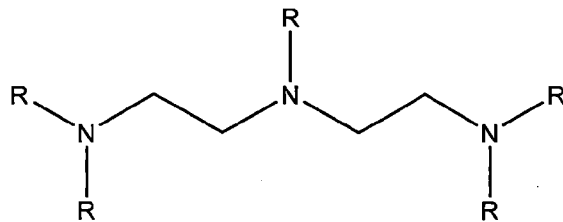


其中

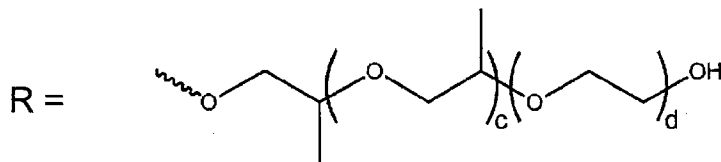


(結構 VII)

其中 a 之平均值在 10 至 14 之間，b 之平均值在 12 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1:1 至 1.3:1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；

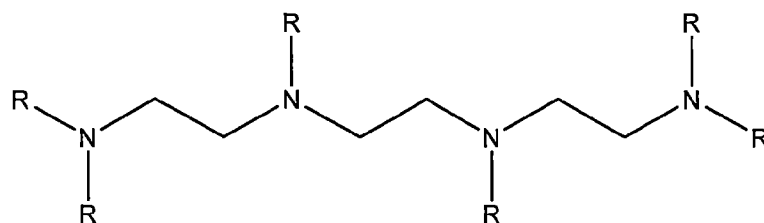


其中



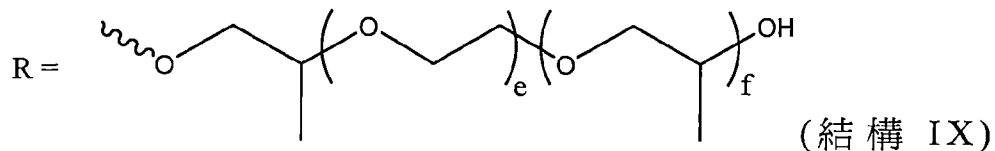
(結構 VIII)

其中 c 之平均值在 12 至 16 之間，d 之平均值在 10 至 14 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1:1 至 1.3:1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；

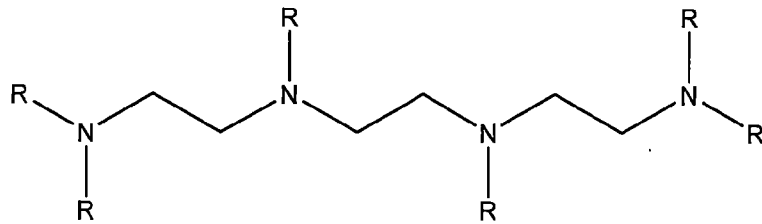


其中

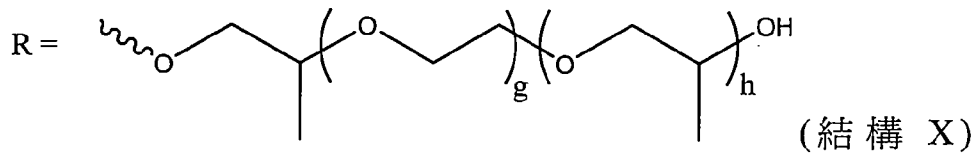
2019年1月17日修正本



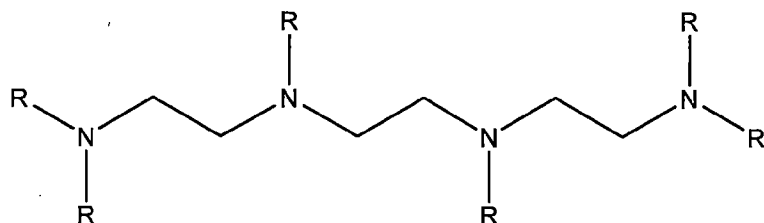
其中 e 之平均值在 14 至 16 之間， f 之平均值在 6 至 9 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1 至 0.7 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；



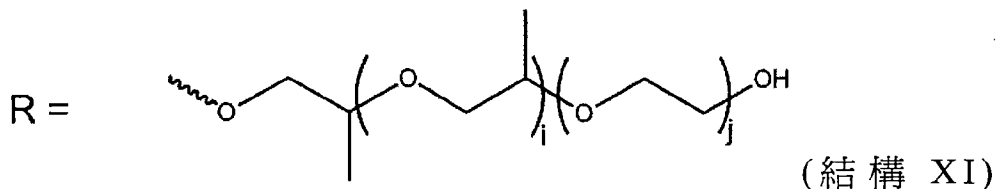
其中



其中 g 之平均值在 18 至 24 之間， h 之平均值在 9 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.4 : 1 至 0.7 : 1 之間，且分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



其中



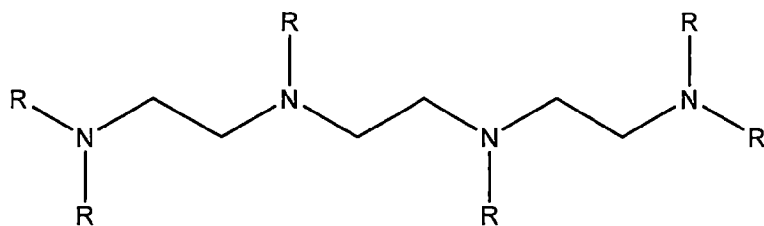
其中 i 之平均值在 6 至 9 之間， j 之平均值在 14 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1

2019年1月17日修正本

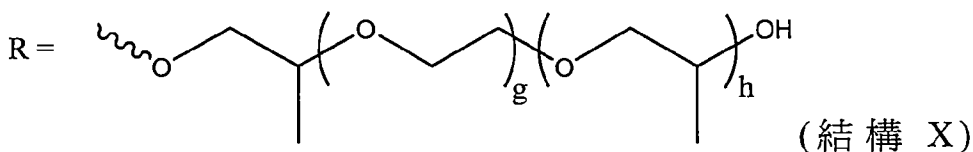
至 0.7 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間。

34.如請求項 1 之方法，其中該組成物包含濃度為在約 35 至約 100 毫克/升之間的 SPS，及濃度為在約 50 至約 250 毫克/升之間的該抑制劑。

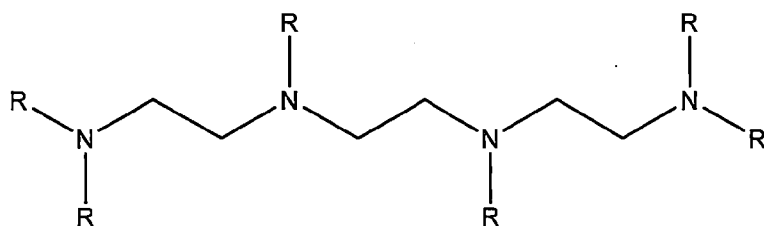
35.如請求項 34 之方法，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：



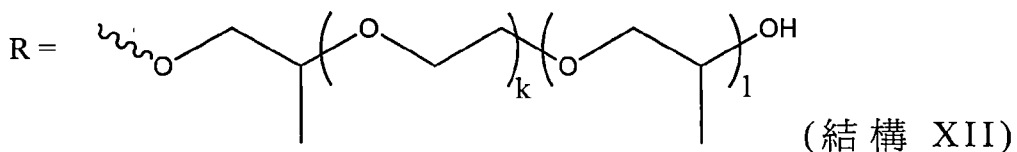
其中



其中 g 之平均值在 18 至 24 之間，h 之平均值在 9 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.4 : 1 至 0.7 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間；



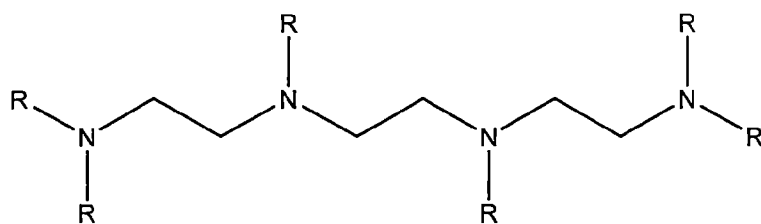
其中



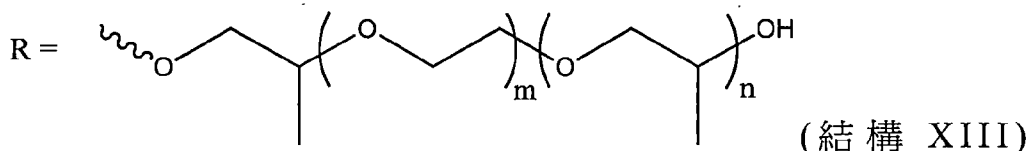
其中 k 之平均值在 15 至 20 之間，1 之平均值在 3 至 7 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.25 : 1

2019 年 1 月 17 日修正本

至 0.4 : 1 之間，及分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



其中



其中 m 之平均值在 10 至 24 之間，n 之平均值在 8 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.8 : 1 至 1.0 : 1 之間，及分子量在 6,500 至 7,500 之間。

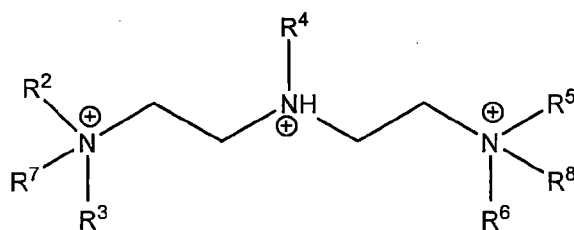
36. 如請求項 34 或 35 之方法，其中該組成物包含在 55 至 70 毫克/升之間的 SPS，及在 50 至 150 毫克/升之間的結構 X 之抑制劑。

37. 如請求項 34 或 35 之方法，其中該組成物包含在 65 至 95 毫克/升之間的 SPS，及在 150 至 300 毫克/升之間的結構 X 之抑制劑。

38. 如請求項 1 之方法，其中該抑制劑包含烷氧化及四級化的寡聚(伸烷基亞胺)。

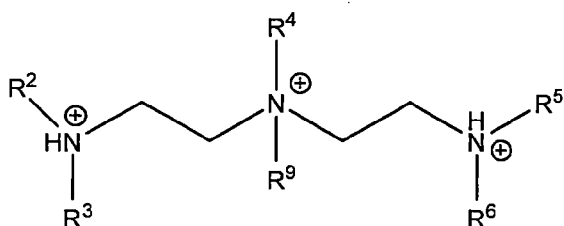
39. 如請求項 1 之方法，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：

結構 III：

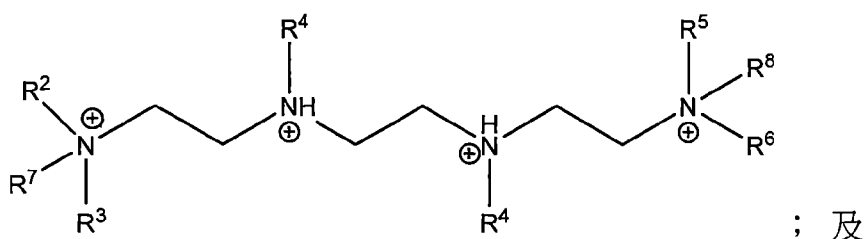


2019年1月17日修正本

結構 IV :

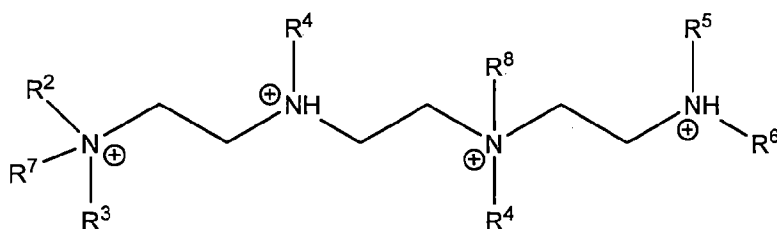


結構 V :



; 及

結構 VI :



其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含多醚取代基，該多醚取代基包含環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25 : 1 至 1.4 : 1 之間，其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，各 R^7 與 R^8 選自由烷基、芳基、芳烷基、烯基、與質子所組成的群組， R^7 與 R^8 至少

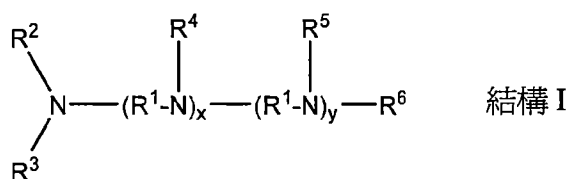
2019年1月17日修正本

之一不為質子， R^9 選自由烷基、芳基、芳烷基、與烯基所組成的群組，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 12,000 之間。

- 40.如請求項 4 之方法，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 3 : 7 至 6 : 5 之間。
- 41.如請求項 40 之方法，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 1 : 3 至 1.0 : 1 之間。
- 42.如請求項 4 之方法，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 4 : 6 至 6 : 4 之間。
- 43.如請求項 4 之方法，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之二包含各具有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，及該抑制劑分子中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2 : 8 至 7 : 3 之間、或在 3 : 7 至 6 : 5 之間、或在 1 : 3 至 1.0 : 1 之間、或在 4 : 6 至 6 : 4 之間。
- 44.如請求項 4 之方法，其中各多醚取代基中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2 : 8 至 7 : 3 之間、或在 3 : 7 至 6 : 5 之間、或在 1 : 3 至 1.0 : 1 之間、或在 4 : 6 至 6 : 4 之間。
- 45.如請求項 4 之方法，其中該多醚包含環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)的嵌段共聚物。
- 46.如請求項 4 之方法，其中該多醚包含環氧丙烷(PO)與環氧乙烷(EO)的無規共聚物。
- 47.如請求項 5 之方法，其中該抑制劑之數量平均分子量在約 1,500 至約 2,000 之間。

2019年1月17日修正本

- 48.如請求項 5 之方法，其中該嵌段共聚物中環氧丙烷 (PO)重複單元對環氧乙烷 (EO)重複單元的比例在 6：4 至 8：1 之間、或在 6：4 至 5：1 之間。
- 49.如請求項 5 之方法，其中各多醚取代基包含直接鍵結氮之終端內部聚環氧丙烷嵌段或環氧丙烷單元。
- 50.一種電解鍍敷組成物，其用以超填在半導體積體電路裝置中的次微米特徵，該組成物包含足以將銅電解沉積在基板上並呈電互連特徵之量的銅離子來源，及抑制劑，其中該抑制劑包含鍵結至具有至少 3 個胺位置的寡聚(伸烷基亞胺)或四級化寡聚(伸烷基亞胺)之氮之多醚，該多醚包含嵌段共聚物取代基，該嵌段共聚物取代基包含環氧丙烷 (PO)重複單元與環氧乙烷 (EO)重複單元，其中該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 20,000 之間。
- 51.如請求項 50 之電解鍍敷組成物，其中該烷氧化寡聚(伸烷基亞胺)對應以下的結構：



其中 x 為在 0 至 4 之間的整數， y 為在 0 至 4 之間的整數， $x+y$ 為在 2 至 6 之間的整數， R^1 包含伸烷基， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含其包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，其中其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷 (PO)重複單元

2019年1月17日修正本

- 、環氧乙烷(EO)重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 12,000 之間。
- 52.如請求項 50 或 51 之組成物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25:1 至 1.4:1 之間，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 12,000 之間。
- 53.如請求項 50 或 51 之組成物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2:8 至 7:3 之間，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 6,000 至約 20,000 之間。
- 54.如請求項 50 或 51 之組成物，其中該多醚中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 1:1 至 9:1 之間，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約 1,000 至約 3,000 之間。
- 55.如請求項 50 之組成物，其中該寡聚(仲烷基亞胺)或四級化寡聚(仲烷基亞胺)包含至少 4 個胺位置。
- 56.如請求項 52 之組成物，其中該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之二包含各包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，且該抑制劑分子中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25:1 至 1.4:1 之間。
- 57.如請求項 52 之組成物，其中 x 與 y 均為 0，各多醚取代基中的 PO/EO 重複單元比例在約 2:1 至約 1:1.3 之間，及該抑制劑之數量平均分子量在約 4,500 至

2019年1月17日修正本

- 6,000 之間。
- 58.如請求項 51 之組成物，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 包含其包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基。
- 59.如請求項 52 之組成物，其中各多醚取代基中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷重複單元的比例在 0.25:1 至 1.4:1 之間。
- 60.如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑在該電解鍍敷組成物中的濃度在 50 至 200 毫克/升之間。
- 61.如請求項 50 之組成物，其中該電解鍍敷組成物進一步包含加速劑。
- 62.如請求項 51 之組成物，其中 $x+y$ 為 2，且至少一種多醚取代基中的 PO/EO 比例在 1.0:1 至 1.4:1 之間。
- 63.如請求項 51 之組成物，其中各多醚取代基中的 PO/EO 重複單元比例在 0.25:1 至 1.1:1 之間。
- 64.如請求項 51 之組成物，其中該抑制劑之數量平均分子量在 6,500 至 10,000 之間。
- 65.如請求項 50 之組成物，其中各多醚取代基包含直接鍵結氮之聚環氧丙烷嵌段或環氧丙烷單元。
- 66.如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑之各該多醚取代基包含終端外部嵌段，其中該終端外部嵌段包含至少 5 個，較佳為至少 10 個環氧乙烷(EO)重複單元，且鍵結至包含至少 5 個環氧丙烷(PO)重複單元之相對較多的內部嵌段。
- 67.如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑之各該多醚取

2019年1月17日修正本

代基包含終端外部嵌段，其中該終端外部嵌段包含至少 5 個環氧丙烷(PO)重複單元，且鍵結至包含至少 10 個環氧乙烷(EO)重複單元之相對較多的內部嵌段。

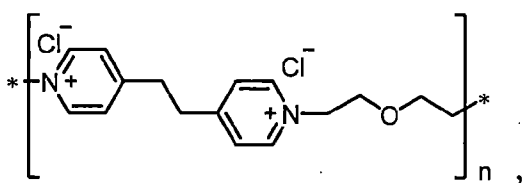
68.如請求項 50 之組成物，其中至少一種多醚取代基包含三嵌段 PO-EO-PO 共聚物。

69.如請求項 51 之組成物，其中 $x+y=2$ 、 $x+y=3$ 、或 $x+y=4$ 。

70.如請求項 51 之組成物，其中 R^1 含有在 2 至 6 個之間的碳原子，且該抑制劑包含烷氧化二伸乙三胺、烷氧化三伸乙四胺、或烷氧化四伸乙五胺。

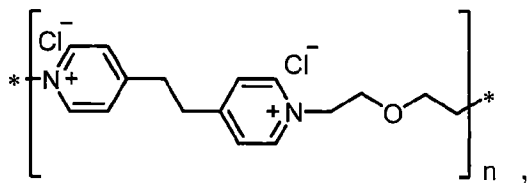
71.如請求項 50 之組成物，其進一步包含調平劑。

72.如請求項 71 之組成物，其中該調平劑包含：



其中 n 在 5 至 15 之間。

73.如請求項 71 之組成物，其中該調平劑包含：

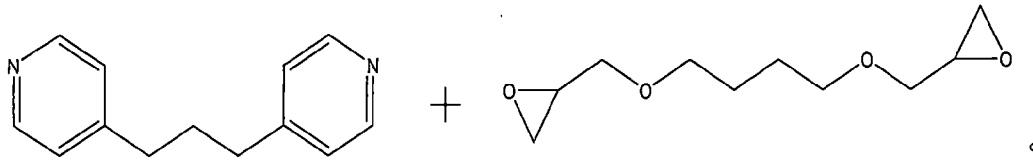


其中 n 為 7 或 8 或 9 或 10。

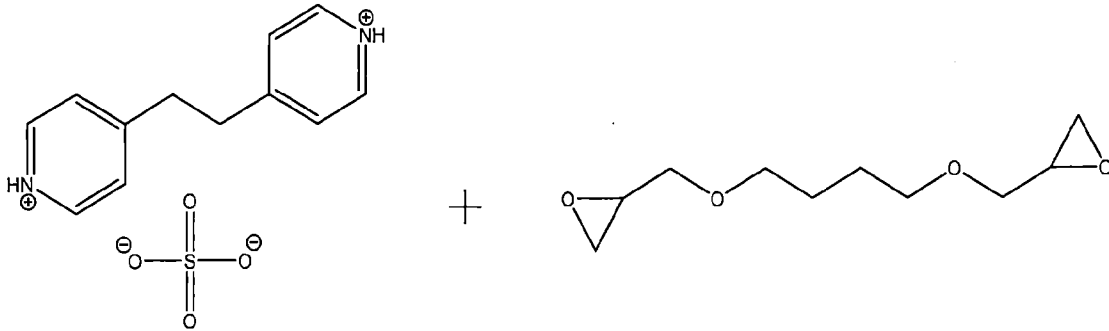
74.如請求項 73 之組成物，其中該調平劑為二吡啶基化合物、與聚環氧烷或寡聚環氧烷之二環氧丙基醚的反應產物。

75.如請求項 73 之組成物，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：

2019年1月17日修正本

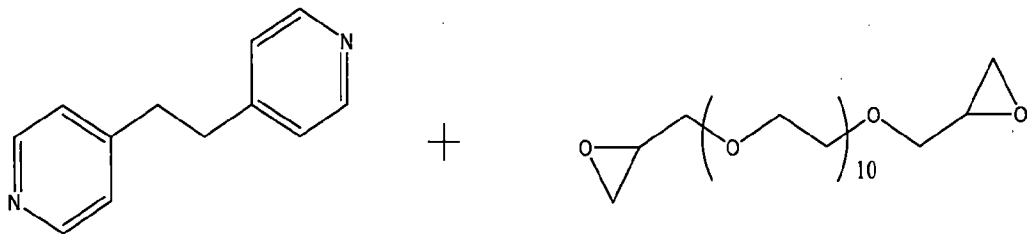


76.如請求項 73 之組成物，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：

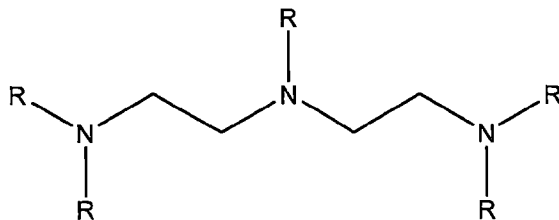


或 1,4-丁二醇之二環氧丙基醚、與 1,2-二(4-吡啶基)乙烷及相容陰離子之另一鹽的反應產物。

77.如請求項 74 之組成物，其中該調平劑包含以下的聚合或寡聚反應產物：

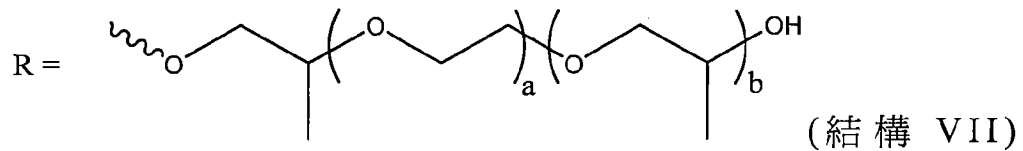


78.如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：

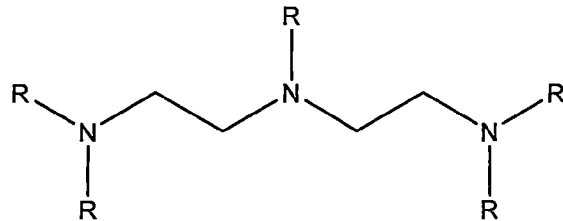


其中

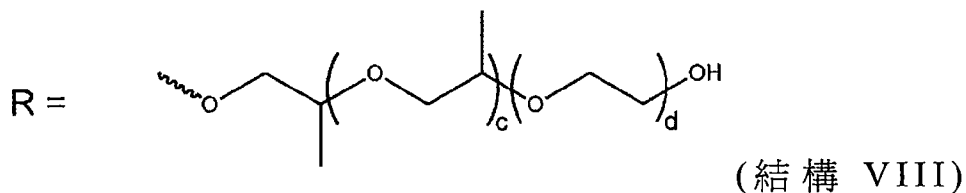
2019年1月17日修正本



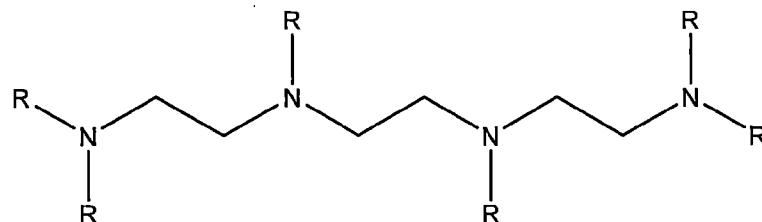
其中 a 之平均值在 10 至 14 之間，b 之平均值在 12 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1 : 1 至 1.3 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；



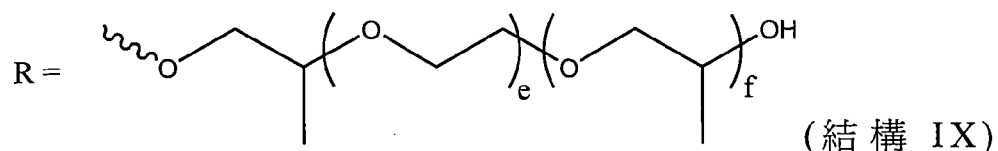
其中



其中 c 之平均值在 12 至 16 之間，d 之平均值在 10 至 14 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 1.1 : 1 至 1.3 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；



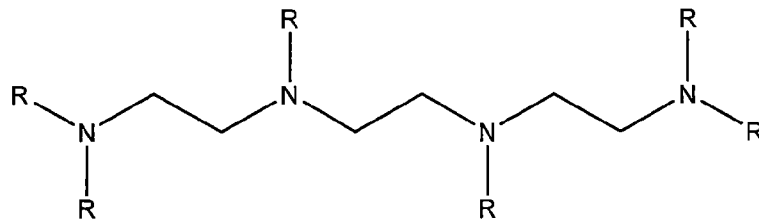
其中



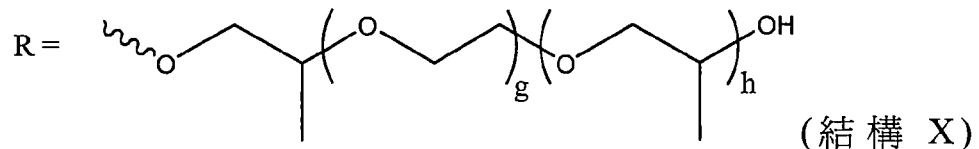
其中 e 之平均值在 10 至 14 之間，f 之平均值在 6 至 9 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1 至

2019年1月17日修正本

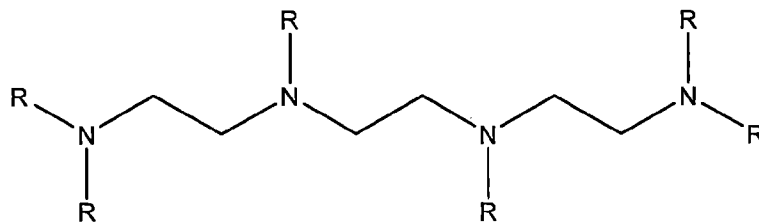
0.7 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；



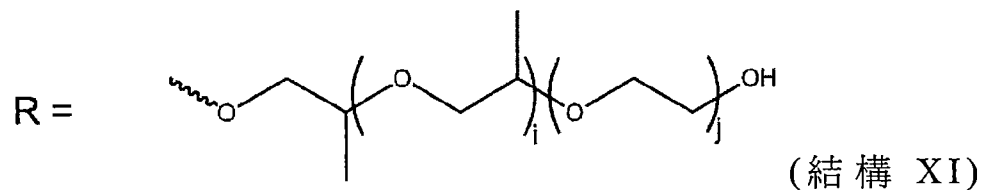
其中



其中 g 之平均值在 18 至 24 之間， h 之平均值在 9 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.4 : 1 至 0.7 : 1 之間，且分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



其中

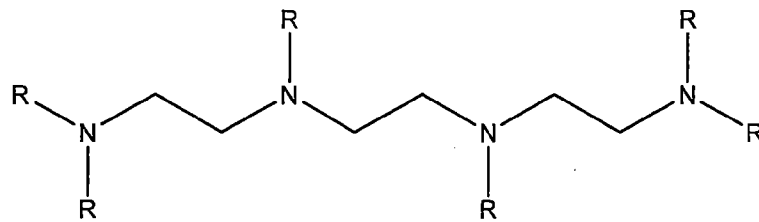


其中 i 之平均值在 6 至 9 之間， j 之平均值在 14 至 16 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.5 : 1 至 0.7 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間。

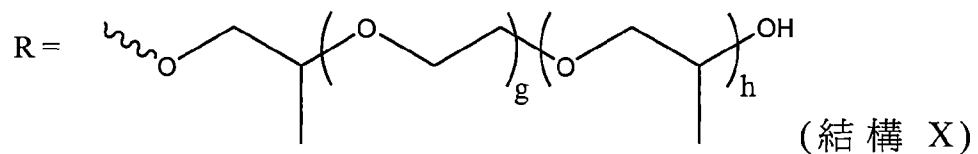
79. 如請求項 50 之組成物，其中該組成物包含濃度為在約 35 至約 100 毫克/升之間的 SPS，及濃度為在約 50 至約 250 毫克/升之間的該抑制劑。

2019年1月17日修正本

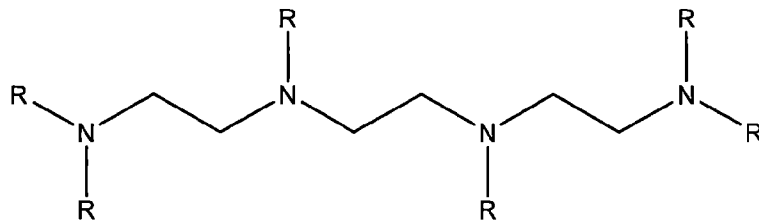
80.如請求項 79 之組成物，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：



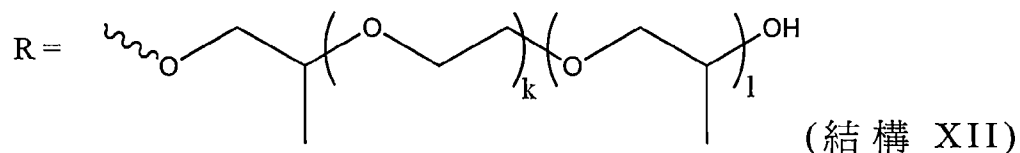
其中



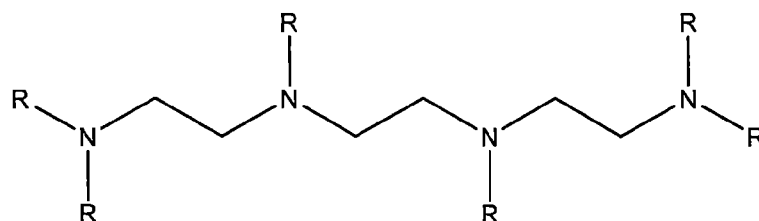
其中 g 之平均值在 18 至 24 之間， h 之平均值在 9 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.4 : 1 至 0.7 : 1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間；



其中

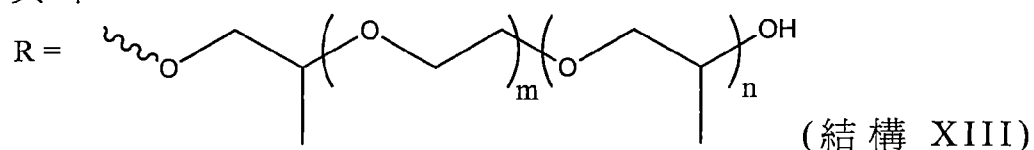


其中 k 之平均值在 15 至 20 之間， 1 之平均值在 3 至 7 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.25 : 1 至 0.4 : 1 之間，且分子量在 9,000 至 11,000 之間；及



2019年1月17日修正本

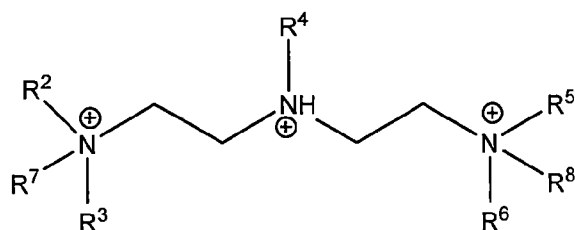
其中



其中 m 之平均值在 10 至 14 之間， n 之平均值在 8 至 12 之間，PO 單元對 EO 單元的莫耳比例在 0.8:1 至 1.0:1 之間，且分子量在 6,500 至 7,500 之間。

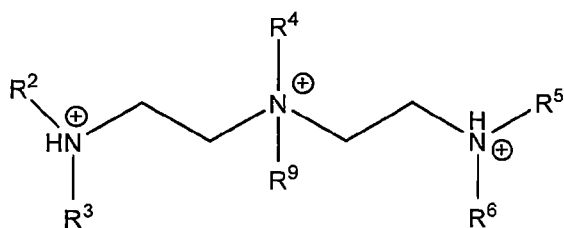
81. 如請求項 80 之組成物，其中該組成物包含在 55 至 70 毫克/升之間的 SPS，及在 5 至 150 毫克/升之間的結構 X 之抑制劑。
82. 如請求項 80 之組成物，其中該組成物包含在 65 至 95 毫克/升之間的 SPS，及在 150 至 300 毫克/升之間的結構 X 之抑制劑。
83. 如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑包含烷氧化及四級化的寡聚(伸烷基亞胺)。
84. 如請求項 50 之組成物，其中該抑制劑選自由以下所組成的群組：

結構 III：

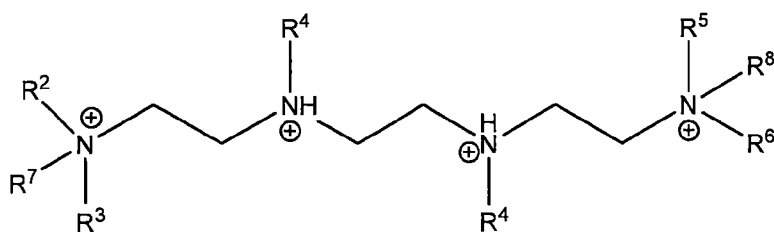


結構 IV：

2019年1月17日修正本

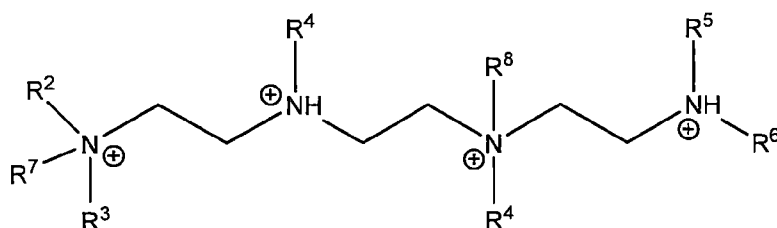


結構 V :



; 及

結構 VI :



其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之一包含其包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 0.25 : 1 至 1.4 : 1 之間，其餘各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 選自由氫，低碳烷基，胺基烷基，羥基烷基，及包含環氧丙烷(PO)重複單元、環氧乙烷(EO)重複單元、或 PO 與 EO 重複單元的組合之多醚取代基所組成的群組，各 R^7 與 R^8 選自由烷基、芳基、芳烷基、烯基、與質子所組成的群組， R^7 與 R^8 至少之一不為質子， R^9 選自由烷基、芳基、芳烷基、與烯基所組成的群組，且該抑制劑化合物之數量平均分子量在約

2019年1月17日修正本

6,000 至約 12,000 之間。

- 85.如請求項 53 之組成物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 3：7 至 6：5 之間。
- 86.如請求項 85 之組成物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 1：3 至 1.0：1 之間。
- 87.如請求項 53 之組成物，其中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 4：6 至 6：4 之間。
- 88.如請求項 53 之組成物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 至少之二包含各包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，且該抑制劑分子中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2：8 至 7：3 之間、或在 3：7 至 6：5 之間、或在 1：3 至 1.0：1 之間、或在 4：6 至 6：4 之間。
- 89.如請求項 53 之組成物，其中各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、與 R^6 包含其包含有環氧丙烷與環氧乙烷的嵌段共聚物之多醚取代基，及該抑制劑分子中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷(EO)重複單元的比例在 2：8 至 7：3 之間、或在 3：7 至 6：5 之間、或在 1：3 至 1.0：1 之間、或在 4：6 至 6：4 之間。
- 90.如請求項 53 之組成物，其中各多醚取代基中環氧丙烷(PO)重複單元對環氧乙烷重複單元的比例在 2：8 至 7：3 之間、或在 3：7 至 6：5 之間、或在 1：3 至 1.0：1 之間、或在 4：6 至 6：4 之間。