

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-503560

(P2021-503560A)

(43) 公表日 令和3年2月12日(2021.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 3/12 (2006.01)	C 2 5 D 3/12	4 K O 2 3
C 2 5 D 7/12 (2006.01)	C 2 5 D 7/12	4 K O 2 4
H O 1 L 21/288 (2006.01)	H O 1 L 21/288	E 4 M 1 O 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2020-545450 (P2020-545450) (86) (22) 出願日 平成30年11月19日 (2018.11.19) (85) 翻訳文提出日 令和2年7月17日 (2020.7.17) (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/081692 (87) 国際公開番号 W02019/097044 (87) 国際公開日 令和1年5月23日 (2019.5.23) (31) 優先権主張番号 17202568.6 (32) 優先日 平成29年11月20日 (2017.11.20) (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 508020155 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ エア BASF SE ドイツ連邦共和国67056ルートヴィヒ スハーフェン、カーラーボッシュシュト ラーセ38番 Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigsha fen, Germany (74) 代理人 100100354 弁理士 江藤 聡明
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レベリング剤を含んだコバルト電気メッキ用組成物

(57) 【要約】

コバルトイオン、及び $X^1 - CO - O - R^{11}$ 、 $X^1 - SO_2 - O - R^{11}$ 、 $X^1 - P(O)(OR^{11})_2$ 、 $X^1 - SO - O - R^{11}$ 官能基を含む特定のレベリング剤を含み、

X^1 が、(i) 化学結合、(ii) アリール、(iii) O原子によって遮断されていても良い $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル、(iv) アリールアルキル基 - $X^{11} - X^{12}$ -、(v) アルキルアリール基 - $X^{12} - X^{11}$ -、及び (vi) - $(O - C_2H_3R^{12})_m O$ - から選ばれる二価の基であり、

R^{11} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

R^{12} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

X^{12} が、二価のアリール基であり、

X^{11} が、二価の $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基である、

コバルト電着組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物であって、

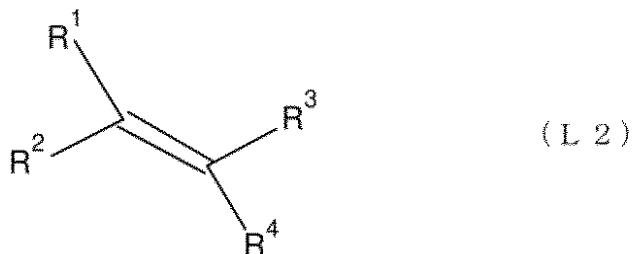
(a) 本質的にコバルトイオンから構成される金属イオン、及び

(b) 式 L 1

$[B]_n [A]_p$ (L 1)

の構造を含むか、又は式 L 2

【化 1】

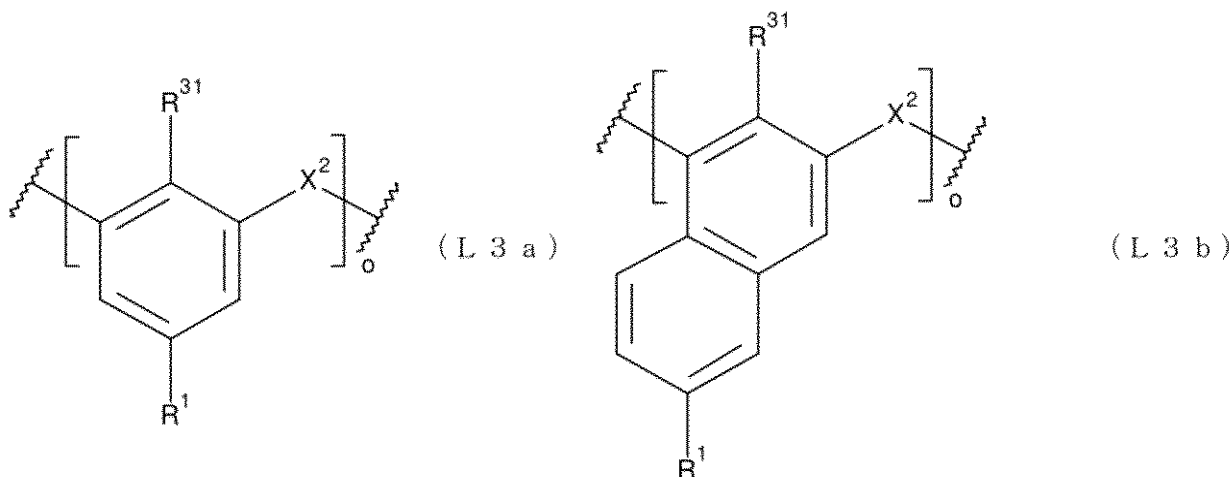


10

の構造を有するか、又は式 L 3 a 又は L 3 b

【化 2】

20



30

の構造を含むか、又は式 L 4



の構造、及びその塩を有するレベリング剤を含み、

R¹ が、X¹ - CO - O - R^{1 1}、X¹ - SO₂ - O - R^{1 1}、X¹ - PO (OR^{1 1})₂、及び X¹ - SO - O - R^{1 1} から選ばれ、

40

R²、R³、R⁴ が、独立して、R¹、及び (i) H、(ii) アリール、(iii) C₁ ~ C₁₀ アルキル、(iv) アリールアルキル、(v) アルキルアリール、及び (vi) - (O - C₂H₃R^{1 2})_m - OH から選ばれ、但し、R²、R³、又は R⁴ の 1 つが、R¹ から選ばれた場合、他の基 R²、R³、又は R⁴ が、R¹ とは異なるという条件であり、

が、C₆ ~ C₁₄ 炭素環式、又は C₃ ~ C₁₀ 窒素又は酸素含有複素環式アリール基であり、これらは未置換であっても良く、又は 3 個以下の C₁ ~ C₁₂ アルキル基、又は 2 個以下の OH、NH₂、又は NO₂ 基で置換されていても良く、

R^{3 1} が、R¹、H、OR^{3 2} 及び R^{3 2} から選ばれ、

R^{3 2} が、(i) H、及び (ii) C₁ ~ C₆ アルキルから選ばれ、

50

X^1 が、(i) 化学結合、(ii) アリール、(iii) O 原子によって遮断されていても良い $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル、(iv) アリールアルキル基 - $X^{11} - X^{12} -$ 、(v) アルキルアリール基 - $X^{12} - X^{11} -$ 、及び (vi) - (O - $C_2H_3R^{12}$)_mO - から選ばれる二価の基であり、

X^2 が、(i) 化学結合、又は (ii) メタンジイルであり、

R^{11} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

R^{12} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

X^{12} が、二価のアリール基であり、

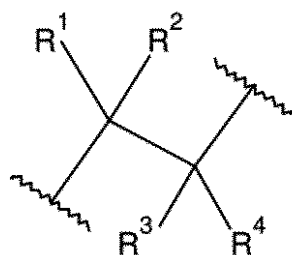
X^{11} が、二価の $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基であり、

A が、任意に、(ポリ)エトキシ化されて良いビニルアルコール、及びアクリルアミドから選ばれるモノマーであり、

B が、式 L 1 a

10

【化 3】



(L 1 a)

20

から選ばれ、ここで

n が、2 ~ 10000 の整数であり、

m が、2 ~ 50 の整数であり、

o が、2 ~ 1000 の整数であり、

p が、0、又は 1 ~ 10000 の整数であり、

本質的に分散された粒子を含まないことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

R^2 、 R^3 、及び R^4 が、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 3】

R^2 及び、 R^3 又は R^4 の一方が、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、及び R^3 又は R^4 の他方の基が、 R^1 から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

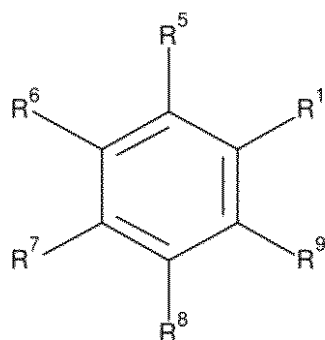
R^3 及び R^4 が、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、及び R^2 が、 R^1 から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

レベラーが、式 L 4 a

40

【化 4】



(L 4 a)

10

の化合物であり、ここで R^5 、 R^6 、 R^7 及び、 R^9 が、独立して、(i) H、及び (ii) $C_1 \sim C_6$ アルキルから選ばれ、好ましくは H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

R^{11} が、Hであることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

$n + p$ が 10 ～ 5000 の整数であり、及び m が 2 ～ 30 の整数であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 8】

レベラーが、ポリアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸アクリル酸コポリマー、イタコン酸アクリル酸コポリマー、ポリホスホン酸、及びポリスルホン酸から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

レベラーが、アクリル酸、イタコン酸、ビニルホスホン酸、及びビニルスルホン酸から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

R^1 がスルホネート基であり、及び R^{31} が OH であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 11】

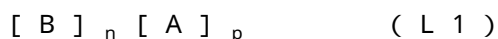
レベラーが、p - トルオールスルホネート、及び p - トルオールスルフォネートから選ばれることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

更に、ヒドロキシアルキン、又はアミノアルキンから選ばれる抑制剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 11 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】

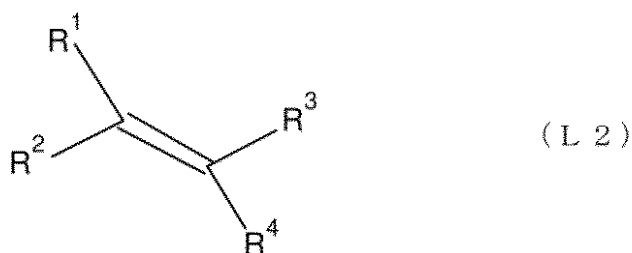
式 L 1



40

の構造的要素を含むか、又は式 L 2

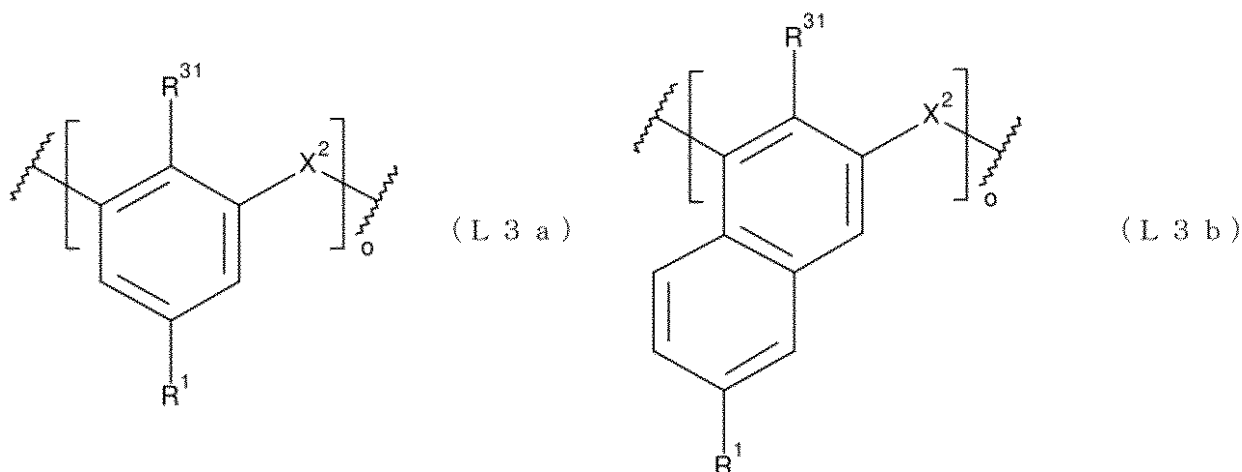
【化 5】



10

の構造を有するか、又は式 L 3 a 又は L 3 b

【化 6】



20

の構造を含むか、又は式 L 4



30

の構造、及びその塩を含む化合物を、アパーチャー寸法が 100 nm 未満、好ましくは 50 nm 未満の凹部フィーチャーを含む半導体基材上に本質的に、コバルトから構成される金属を堆積させるために使用する方法であり、

R¹ が、X¹ - CO - O - R¹¹、X¹ - SO₂ - O - R¹¹、X¹ - PO (OR¹¹)₂、及び X¹ - SO - O - R¹¹ から選ばれ、

R²、R³、R⁴ が、独立して、R¹、及び (i) H、(ii) アリール、(iii) C₁ ~ C₁₀ アルキル、(iv) アリールアルキル、(v) アルキルアリール、及び (vi) - (O - C₂H₃R¹²)_m - OH から選ばれ、但し、R²、R³、又は R⁴ の 1 つが、R¹ から選ばれる場合、他の基 R²、R³、又は R⁴ が、R¹ とは異なるという条件であり、

40

が、C₆ ~ C₁₄ 炭素環式、又は C₃ ~ C₁₀ 窒素又は酸素含有複素環式アリール基であり、これらは未置換であっても良く、又は 3 個以下の C₁ ~ C₁₂ アルキル基、又は 2 個以下の OH、NH₂、又は NO₂ 基で置換されていても良く、

R³¹ が、R¹、H、OR³² 及び R³² から選ばれ、

R³² が、(i) H、及び (ii) C₁ ~ C₆ アルキルから選ばれ、

X¹ が、(i) 化学結合、(ii) アリール、(iii) O 原子によって遮断されていても良い C₁ ~ C₁₂ アルカンジイル、(iv) アリールアルキル基 - X¹¹ - X¹² -、(v) アルキルアリール基 - X¹² - X¹¹ -、及び (vi) - (O - C₂H₃R¹²)_m O - から選ばれる二価の基であり、

X² が、(i) 化学結合、又は (ii) メタンジイルであり、

50

$R^{1\ 1}$ が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

$R^{1\ 2}$ が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

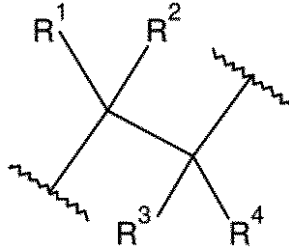
$X^{1\ 2}$ が、二価のアリール基であり、

$X^{1\ 1}$ が、二価の $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基であり、

A が、任意に、(ポリ)エトキシシラ化されて良いビニルアルコール、及びアクリルアミドから選ばれるモノマーであり、

B が、式 L 1 a

【化 7】



(L 1 a)

10

から選ばれ、ここで

n が、2 ~ 1 0 0 0 0 の整数であり、

m が、2 ~ 5 0 の整数であり、

o が、2 ~ 1 0 0 0 の整数であり、

p が、0、又は 1 ~ 1 0 0 0 0 の整数である、方法。

20

【請求項 1 4】

コバルトを、アパーチャー寸法が 1 0 0 n m 未満の凹部フィーチャーを含む半導体基材の上に堆積させる方法であって、

(a) 請求項 1 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載の組成物を半導体基材と接触させる工程、

(b) 凹部フィーチャーをコバルトで満たすのに十分な時間、電位を与える工程、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 5】

工程 (a) の前に、

工程 (a 1) 凹部フィーチャーの誘電体表面上にコバルトシードを堆積させることを含む工程、

30

を含むことを特徴とする請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

凹部フィーチャーが、3 0 n m、好ましくは 1 5 n m 以下のアパーチャー寸法を有することを特徴とする請求項 1 4 又は 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、コバルトイオン及びレベリング剤を含んだコバルト電気メッキ用組成物に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

小さなフィーチャー、例えばビア及びトレンチの電気メッキによる充填は、半導体製造工程における本質的部分である。電気メッキ浴中に添加剤としての有機物質が存在することは、基材表面上に均一な金属堆積を達成し、及び金属ライン内に欠陥、例えばボイド及びシームを回避するのに非常に重要であることが良く知られている。

【0 0 0 3】

ビア又はトレンチのような凹部フィーチャーのアパーチャー寸法を更に減少させることに従い、相互連結部(interconnect)を銅で満たすことは、特に興味有るものになっているが、このことは、銅電着前に行われる、物理的蒸着(PVD)による銅シード堆積が不均

50

等で、及び不適合であり得、及び従ってアパーチャーの頂部でアパーチャー寸法を特に減少させるものであることも理由になっている。更に、銅の替わりにコバルトを使用することは、益々興味深いものになっている。この理由は、コバルトは誘電材料への電子移動（エレクトロマイグレーション）がより少ないからである。

【0004】

コバルトメッキについて、サブミクロンサイズのフィーチャーのボイド無し充填を確実にするために、幾つかの添加剤が提案される。

【0005】

特許文献1（US 2011/0163449 A1）は、コバルト堆積防止添加剤、例えばサッカリン、クマリン、マタハポリエチレンイミン（PEI）を含んだ浴(bath)を使用したコバルト電着法を開示している。

10

【0006】

特許文献2（US 2009/0188805 A1）は、ポリエチレンイミン、及び2-メルカプト-5-ベンズイミダゾールスルホン酸から選ばれる、少なくとも1種の促進、防止、又は脱分極添加剤を含む浴を使用した、コバルト電着法を開示している。

【0007】

特許文献3（WO 2017/004424）は、促進剤としてのSPS、及びアセチレン抑制剤（acetylenic suppressor）、例えばプロパルギルアルコール、及びアルコキシ化プロパルギルアルコールを含むコバルト電着用組成物を開示している。

【0008】

特許文献4（PCT/EP 2017/066896）は、抑制剤として、アルキノール、及びアルキンアミンを開示している。

20

【0009】

特許文献5（EP 1323848 A1）は、a) ニッケルイオン、及びb) アミノポリカルボン酸、ポリカルボン酸、及びポリホスホン酸から選ばれる、少なくとも2種のキレート剤を含むニッケル電気メッキ溶液であって、pHが4～9であり、及びニッケルイオンの塩素イオンに対する割合（ $\text{Ni}^{+2} / \text{Cl}^{-1}$ ）が、1以下であるニッケル電気メッキ溶液を開示している。

【0010】

特許文献6（US 2016/273117 A1）は、基材上の凹部フィーチャーにコバルトを電気メッキする方法であって、基材を電気メッキチャンバー内に受け入れる工程を含み、ここで基材はその上にコバルトシード層を有する凹部フィーチャーを含み、コバルトシードは厚さが約50Å以下であり、及び凹部フィーチャーは幅が約10～150nmの範囲であり、及び更に基材を電解質（電解液）内に浸漬させる工程を含みここで、電解質は、凹部フィーチャー内にシーム無ボトムアップ充填を達成するために、ホウ酸、ハロゲン化物酸、コバルトイオン、及び有機添加剤を含み、及び更に、コバルトを、ボトムアップ充填を得ることができる条件下に、フィーチャー内に電気メッキする工程を含む方法を開示している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0011】

【特許文献1】US 2011/0163449 A1

【特許文献2】US 2009/0188805 A1

【特許文献3】WO 2017/004424

【特許文献4】PCT/EP 2017/066896

【特許文献5】EP 1323848 A1

【特許文献6】US 2016/273117 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

50

存在するコバルト電着浴の不利な点は、ぎっしり詰まったフィーチャーへの、強い盛り効果 (mounding effect) である。

【 0 0 1 3 】

サブミクロンの寸法を有する相互接続したフィーチャーのボイド無充填に加え、充填されたフィーチャー上の、実質的に平面的な表面を与える、コバルト電着浴に強い要求がなお存在する。

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の目的は、良好な平滑化特性を有するコバルト電気メッキ添加剤を提供すること、特に (コバルト電気メッキ浴を使用して) 実質的に平面的な金属層を提供可能であり、及びナノメートル及びマイクロメートルスケールのフィーチャーを満たすことが可能で、欠陥、例えばボイド (これに限定されるものではない) を実質的に形成することのない、平滑剤を提供することにある。更に、本発明の目的は、不純物の少ない金属層を堆積させることが可能なコバルト電気メッキ浴を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

以下に記載した特定のビニル、ポリビニル、又は芳香族レベリング剤 (平滑剤) を使用して、本発明は特に、ナノメートルサイズの相互接続したフィーチャーを含む基材上の、コバルトで完全に満たされた凹部フィーチャーの上のマウンディングを低減させる、効果の高いレベリング剤の新しクラスを提供するものであり、本発明は特に、異なるフィーチャー密度及び幅の領域が存在する場合に適合する。

20

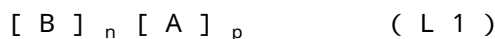
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

従って、本発明は、組成物であって、

(a) 本質的にコバルトイオンから構成される金属イオン、及び

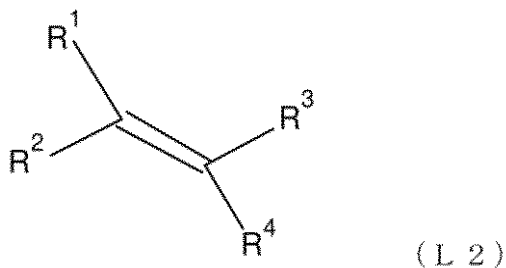
(b) 式 L 1



の構造を含むか、又は式 L 2

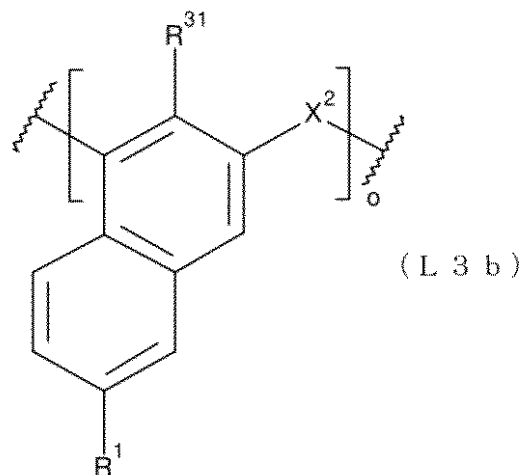
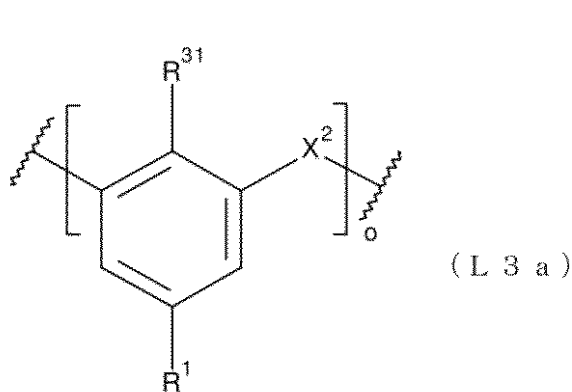
【化 1】

30



の構造を有するか、又は式 L 3 a 又は L 3 b

【化 2】



10

の構造を含むか、又は式 L 4



の構造、及びその塩を有するレベリング剤を含み、

R¹ が、X¹ - CO - O - R¹¹、X¹ - SO₂ - O - R¹¹、X¹ - PO (OR¹¹)₂、及び X¹ - SO - O - R¹¹ から選ばれ、 20

R²、R³、R⁴ が、独立して、R¹、及び (i) H、(i i) アリール、(i i i) C₁ ~ C₁₀ アルキル、(i v) アリールアルキル、(v) アルキルアリール、及び (v i) - (O - C₂ H₃ R¹²)_m - OH から選ばれ、但し、R²、R³、又は R⁴ の 1 つが、R¹ から選ばれた場合、他の基 R²、R³、又は R⁴ が、R¹ とは異なるという条件であり、

が、C₆ ~ C₁₄ 炭素環式、又は C₃ ~ C₁₀ 窒素又は酸素含有複素環式アリール基であり、これらは未置換であっても良く、又は 3 個以下の C₁ ~ C₁₂ アルキル基、又は 2 個以下の OH、NH₂、又は NO₂ 基で置換されていても良く、

R³¹ が、R¹、H、OR⁵ 及び R⁵ から選ばれ、 30

R³² が、(i) H、及び (i i) C₁ ~ C₆ アルキルから選ばれ、

X¹ が、(i) 化学結合、(i i) アリール、(i i i) O 原子によって遮断されていても良い C₁ ~ C₁₂ アルカンジイル、(i v) アリールアルキル基 - X¹¹ - X¹² -、(v) アルキルアリール基 - X¹² - X¹¹ -、及び (v i) - (O - C₂ H₃ R¹²)_m O - から選ばれる二価の基であり、

X² が、(i) 化学結合、又は (i i) メタンジイルであり、

R¹¹ が、H、及び C₁ ~ C₄ アルキルから選ばれ、

R¹² が、H、及び C₁ ~ C₄ アルキルから選ばれ、

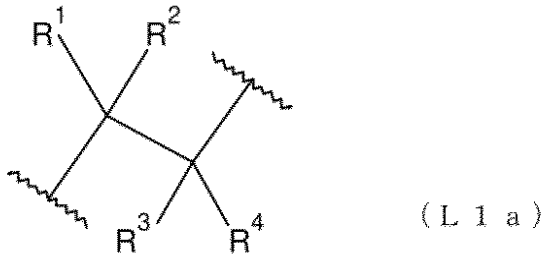
X¹² が、二価のアリール基であり、

X¹¹ が、二価の C₁ ~ C₁₅ アルカンジイル基であり、 40

A が、任意に、(ポリ) エトキシ化されて良いビニルアルコール、及びアクリルアミドから選ばれるモノマーであり、

B が、式 L 1 a

【化 3】



から選られ、ここで

n が、2 ~ 1 0 0 0 0 の整数であり、

m が、2 ~ 5 0 の整数であり、

o が、2 ~ 1 0 0 0 の整数であり、

p が、0、又は 1 ~ 1 0 0 0 0 の整数であり、及び

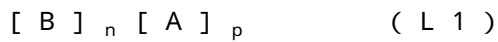
分散された粒子を含まないことを特徴とする組成物、を提供する。

【 0 0 1 7 】

他の実施形態では、本発明は、組成物であって、

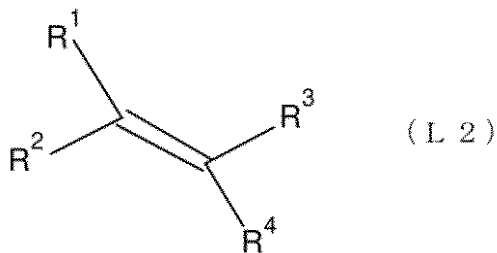
(a) 本質的にコバルトイオンから構成される金属イオン、及び

(b) 式 L 1



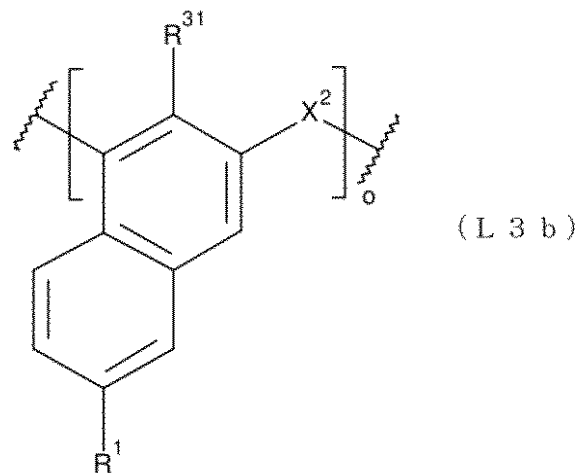
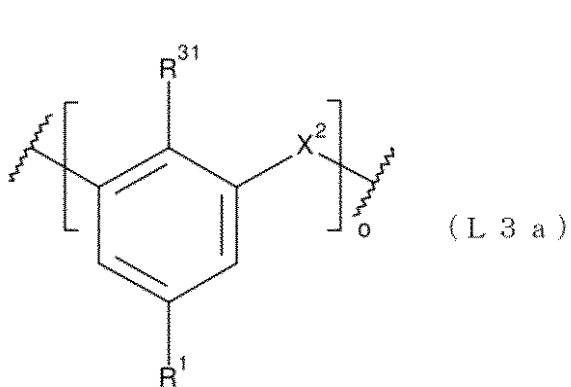
の構造を含むか、又は式 L 2

【化 4】



の構造を有するか、又は式 L 3 a 又は L 3 b

【化 5】



の構造を含むか、又は式 L 4



の構造、及びその塩を有するレベリング剤を含み、

R^1 が、 $X^1 - CO - O - R^{11}$ 、 $X^1 - SO_2 - O - R^{11}$ 、 $X^1 - PO(OR^{11})_2$ 、及び $X^1 - SO - O - R^{11}$ から選ばれ、

R^2 が、(i) H、(ii) アリール、(iii) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、(iv) アリールアルキル、(v) アルキルアリール、及び (vi) $-(O - C_2H_3R^{12})_m - OH$ から選ばれ、

R^3 が、 R^1 及び R^2 から選ばれ、

R^4 、 R^2 から選ばれ、及び R^3 が R^2 である場合、 R^4 は R^1 であっても良く、

が、 $C_6 \sim C_{14}$ 炭素環式、又は $C_3 \sim C_{10}$ 窒素又は酸素含有複素環式アリール基であり、これらは未置換であっても良く、又は3個以下の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、又は2個以下の OH、 NH_2 、又は NO_2 基で置換されていても良く、

R^{31} が、 R^1 、H、 OR^5 及び R^5 から選ばれ、

R^{32} が、(i) H、及び (ii) $C_1 \sim C_6$ アルキルから選ばれ、

X^1 が、(i) 化学結合、(ii) アリール、(iii) O原子によって遮断されていても良い $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル、(iv) アリールアルキル基 - $X^{11} - X^{12} -$ 、(v) アルキルアリール基 - $X^{12} - X^{11} -$ 、及び (vi) $-(O - C_2H_3R^{12})_m O -$ から選ばれる二価の基であり、

X^2 が、(i) 化学結合、又は (ii) メタンジイルであり、

R^{11} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

R^{12} が、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、

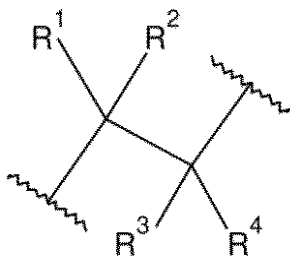
X^{12} が、二価のアリール基であり、

X^{11} が、二価の $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基であり、

A が、任意に、(ポリ)エトキシ化されて良いビニルアルコール、及びアクリルアミドから選ばれるモノマーであり、

B が、式 L 1 a

【化 6】



(L 1 a)

から選ばれ、ここで

n が、2 ~ 10000 の整数であり、

m が、2 ~ 50 の整数であり、

o が、2 ~ 1000 の整数であり、

p が、0、又は 1 ~ 10000 の整数であり、及び

分散された粒子を含まないことを特徴とする組成物、を提供する。

【0018】

本発明は更に、コバルトを、アパーチャー寸法が100ナノメートル以下、特に20nm以下、15nm以下、または7nm以下の凹部フィーチャーを含む基材上に堆積させるために、ここに定義された組成物を含む金属メッキ浴を使用する方法に関する。

【0019】

本発明は更に、

(a) ここに定義された組成物を基材と接触させる工程、

(b) 基材上に金属層を堆積させるのに十分な時間、電流密度を与える工程、
によって、コバルトを含む層を、アパーチャー寸法が100nm未満、好ましくは50nm
未満のフィーチャーを含む基材の上に堆積させる方法に関する。

【0020】

このようにして添加物が与えられ、これにより、完全に満たされた凹部フィーチャー上
で、ウエハー上のマウンディングが少なくなる。

【0021】

発明の詳細な説明

本発明に従う組成物は、コバルトイオン、及び以下に記載する式L1～L4のレベリン
グ剤を含む。

【0022】

本発明に従うレベリング剤

ここで使用される「レベリング剤(leveling agent)」は、何れかの官能性に加え、基材上
に実質的に平面な金属層を与えることができる有機化合物を示している。「レベラー(lev
eler)」、「レベリング剤」及び「レベリング添加剤(leveling additive)」は、本明細書
において相互に交換可能に使用されている。

【0023】

第1の実施形態では、電気メッキ組成物中に使用されるレベリング剤は、式L1のポリ
マー構造を含む。

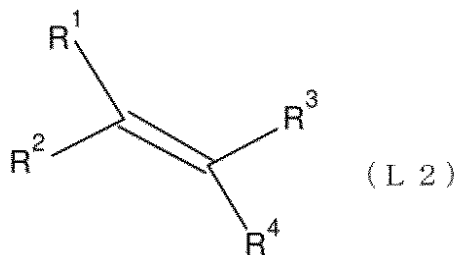
【0024】

$[B]_n[A]_p$ (L1)

【0025】

第2の実施形態では、電気メッキ組成物中に使用されるレベリング剤は、式L2

【化7】



のモノマー構造を有する。

【0026】

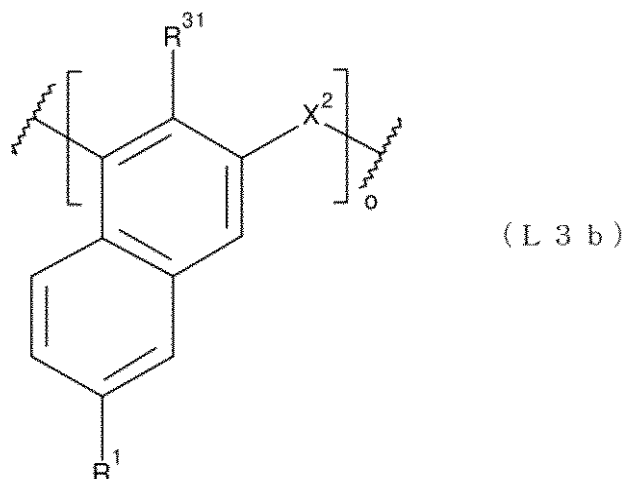
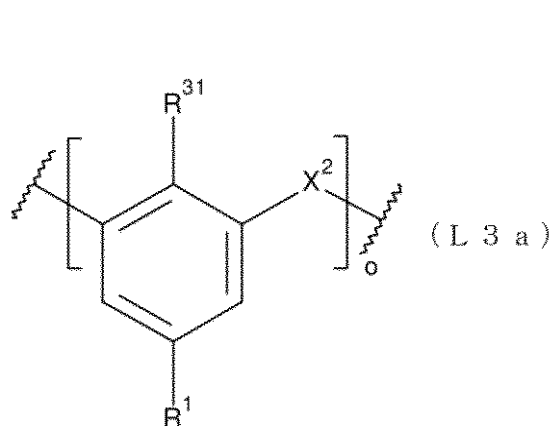
第3の実施形態では、電気メッキ組成物中に使用されるレベリング剤は、式L3a又は
L3b

10

20

30

【化 8】



10

のポリマー構造を含む。

【0027】

第4の実施形態では、電気メッキ組成物中に使用されるレベリング剤は、式L4



20

のモノマー構造を含む。

【0028】

上記式は、以下の記載する置換基を有する。

【0029】

ここで使用される「アリール」は、 $C_6 \sim C_{14}$ 炭素環式、又は $C_3 \sim C_{10}$ 窒素又は酸素含有複素環式芳香族リングシステムを意味し、これらは未置換であっても良く、又は3個以下の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、又は2個以下のOH、 NH_2 、又は NO_2 基で置換されていても良い。

【0030】

全ての実施形態で、式L1～L4中の R^1 が、 $X^1 - CO - O - R^{11}$ 、 $X^1 - SO_2 - O - R^{11}$ 、 $X^1 - PO(OR^{11})_2$ 、及び $X^1 - SO - O - R^{11}$ から選ばれても良い。ここで R^1 は、「官能基」とも称される。

30

【0031】

X^1 は、化学結合であっても良く、このことは、官能基 $-CO - O - R^{11}$ 、 $-SO_2 - O - R^{11}$ 、 $-PO(OR^{11})_2$ 及び $-SO - OR^{11}$ が、式L1中のポリマー主鎖、式L2中のビニル基、又は式L3a、L3b及びL4中の芳香族系に直接結合していることを意味している。ここで使用される「化学結合」は、それぞれの部分が存在せず、隣接する部分が、ブリッジ（橋架け）され、これらの隣接する部分の間で直接的な化学結合を形成することを意味している。例えば、 $X - Y - Z$ 中で、部分Yが化学結合である場合、隣接する部分X及びZと一緒に基 $X - Z$ を形成する。

40

【0032】

この替わりでは、 X^1 は、二価のアリール基である。好ましい二価のアリール基は、フェニレン、ナフタレン、ピリジン、又はイミダゾール、特に1,4-フェニレンである。

【0033】

更なる代替では、 X^1 は、二価の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイル基であり、これはO元素によって遮断されていても良い。ここで使用される「 C_x 」は、それぞれの基がx個のCを含んでいることを意味する。例えば、「 $C_x \sim C_y$ アルカンジイル」及び $C_x \sim C_y$ アルキルという用語は、 $x \sim y$ 個の炭素原子を有し、及び直鎖状、分岐状（ $>C_3$ の場合）であり、及び環式アルカンジイル（ $>C_4$ の場合）を含むアルカンジイル（アルキル）を

50

意味する。

【0034】

更なる代替では、 X^{11} は、二価のアリールアルキル基 - $X^{11} - X^{12}$ - であり、但し X^{11} が、それぞれポリマー主鎖、ビニル基、又は芳香族基に結合した $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基であり、及び X^{12} が、官能基に結合した二価のアリール基である。好ましいアリールアルキル基は、ベンジル（オルト、メタ、又はパラ形式）、及び1、2、又は3 - メチルピリジンであっても良いが、これらに限られるものではない。好ましくは、アルカンジイル部分 X^{11} は、メタンジイル、プロパンジイル、又はブタンジイルである。好ましくは、アリール部分 X^{12} は、フェニレン、ナフタレン、ピリジン又はイミダゾールであっても良く、特に1 - 4 - フェニレンであっても良い。

10

【0035】

他の代替では、 X^1 は、二価のアルキルアリール基 - $X^{12} - X^{11}$ - であり、ここで X^{12} は、それぞれポリマー主鎖、ビニル基、又は芳香族系に結合した二価のアリール基であり、及び X^{11} は、官能基に結合した $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル基である。好ましいアリールアルキル基は、トルイル（オルト、メタ、又はパラ形式）、及び1、2、又は3 - メチルピリジンであっても良いが、これらに限られるものではない。好ましくは、アルカンジイル部分 X^{11} は、メタンジイル、プロパンジイル、又はブタンジイルである。好ましくは、アルカンジイル部分 X^{11} は、フェニレン、ナフタレン、ピリジン、又はイミダゾール、特に1, 4 - フェニレンであっても良い。

20

【0036】

更なる代替では、 X^1 は、二価の（ポリ）アルキレンオキシドスペーサー - $(C_2H_3R^{12} - O)_m$ - であり、ここで R^{12} は、H及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、好ましくはH又はメチルから選ばれ、及びmは、1 ~ 10の整数、好ましくは1 ~ 5の整数である。

【0037】

好ましくは、 X^1 は、化学結合、 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、及びフェニレンから選ばれる。

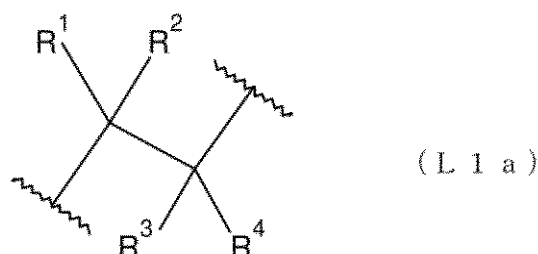
【0038】

好ましい一実施形態では、 R^{11} は、H及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、好ましくはH又はメチルから選ばれ、最も好ましくはHである。

30

【0039】

第1の実施形態で、式L1中、Aが、任意に（ポリ）エトキシ化されて良い、ビニルアルコール、又はアクリルアミドに由来するモノマー単位であり、及びBが、式L1a【化9】



40

のモノマー単位である。

【0040】

通常、第1及び第2実施形態の式L1a及びL2中で、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、独立して、 R^1 、及び基 R^R から選ばれ、ここで R^R は、

(i) H、

(ii) アリール、好ましくは、 $C_6 \sim C_{10}$ 炭素環式アリール、又は2個以下のN原子を含む $C_3 \sim C_8$ 複素環式アリール、最も好ましくはフェニル、又はピリジル、

(iii) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、より好ましくはC

50

$C_1 \sim C_4$ アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、

(i v) アリールアルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ 炭素環式アリールアルキル、又は 2 個以下の N 原子を含む $C_4 \sim C_8$ 複素環式アリールアルキル、より好ましくは $C_4 \sim C_8$ アリールアルキル、最も好ましくはベンジル、又は 1、2、又は 3 - メチルピリジン、

(v) アルキルアリール、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ 炭素環式アルキルアリール、又は 2 個以下の N 原子を含む $C_4 \sim C_8$ 複素環式アルキルアリール、より好ましくは $C_4 \sim C_8$ アルキルアリール、最も好ましくは、トルイル (オルト、メタ、又はパラ形式)、及び 1、2、又は 3 - メチルピリジン、又は、

(v i) (ポリ) アルキレンオキシド置換基 - $(O - C_2 H_3 R^{12})_m - OH$ 、ここで、m は 1 ~ 50 の整数、好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 1 又は 2 ~ 20、最も好ましくは 1 または 2 ~ 10 の整数であり、及び R^{12} は、H 及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから

選ばれる、

【0041】

R^2 、 R^3 、及び R^4 の唯 1 つのものが基 R^1 を含んでも良いので、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の 1 つが R^1 から選ばれた場合、他の基 R^2 、 R^3 、又は R^4 は、 R^1 とは異なっている。

【0042】

特定の実施形態では、第 1 及び第 2 実施形態の式 L 1 a 及び L 2 中、 R^2 は、

(i) H、

(i i) アリール、好ましくは、 $C_6 \sim C_{10}$ 炭素環式アリール、又は 2 個以下の N 原子を含む $C_3 \sim C_8$ 複素環式アリール、最も好ましくはフェニル、又はピリジル、

(i i i) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、

(i v) アリールアルキル、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ 炭素環式アリールアルキル、又は 2 個以下の N 原子を含む $C_4 \sim C_8$ 複素環式アリールアルキル、より好ましくは $C_4 \sim C_8$ アリールアルキル、最も好ましくはベンジル、又は 1、2、又は 3 - メチルピリジン、

(v) アルキルアリール、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ 炭素環式アルキルアリール、又は 2 個以下の N 原子を含む $C_4 \sim C_8$ 複素環式アルキルアリール、より好ましくは $C_4 \sim C_8$ アルキルアリール、最も好ましくは、トルイル (オルト、メタ、又はパラ形式)、及び 1、2、又は 3 - メチルピリジン、又は、

(v i) (ポリ) アルキレンオキシド置換基 - $(O - C_2 H_3 R^{12})_m - OH$ 、ここで、m は 1 ~ 50 の整数、好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 1 又は 2 ~ 20、最も好ましくは 1 または 2 ~ 10 の整数であり、及び R^{12} は、H 及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれる、

から選ばれる。

【0043】

特定の実施形態では、式 L 1 a 及び L 2 中で、 R^3 は、 R^1 及び R^R から選ばれる。 R^4 は、 R^R から選ばれ、及び R^3 が、 R^1 でない場合にのみ、 R^4 は R^1 であっても良い。換言すれば、式 L 1 a 及び L 2 は、1 つ以上の官能基式 R^1 を含んでも良い。結果として、2 つの官能基を有する L 2 のレバラーは、官能基 R^1 に関して、c i s 及び t r a n s 構造を有していても良い。

【0044】

他の特定の実施形態では、 R^2 は、 R^1 及び R^3 から選ばれ、及び R^4 は R^R から選ばれる。

【0045】

好ましい実施形態では、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、最も好ましくは H から選ばれる。他の好ましい実施形態では、 R^2 、及び R^3 と R^4 の何れかは、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、最も好ましくは H から選ばれ、及び他の基 R^3 又は R^4 は、 R^1 から選ばれる。他の好ましい実施形態では

、 R^2 は、 R^1 から選ばれ、及び R^3 及び R^4 は、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、最も好ましくは H から選ばれる。

【0046】

式 L 1 中で、 n は、2 ~ 10000 の整数であり、及び p は、0 であっても良く、又は 1 ~ 10000 の整数であっても良い。

【0047】

p が 0 である場合、式 L 1 のレベラーは、ホモポリマーであっても良く、該ホモポリマーは例えば（しかしながら、これらに限定されるものではない）、ポリアクリル酸、ポリスルホン酸、ポリホスホン酸等（ここで $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ）であり、又はポリマレイン酸（ここで $R^2 = R^4 = H$ 、及び $R^3 = R^1$ 、又は $R^2 = R^3 = H$ 、及び $R^4 = R^1$ ）、又はポリイタコン酸（ここで $R^3 = R^4 = H$ 、及び $R^2 = R^1$ ）である。この替わりに、式 L 1 のレベラーは、コポリマーであっても良く、該コポリマーは例えば（しかしながら、これらに限定されるものではない）、レベラー中に存在する官能基の種類と量を調整するために、ポリ（アクリル酸 - コ - マレイン酸）、ポリ（アクリル酸 - コ - イタコン酸）、ポリ（アクリル酸 - コ - 2 - メチルアクリル酸）、ポリ（スルホン酸 - コ - マレイン酸）、ポリ（スルホン酸 - コ - イタコン酸）、ポリ（ホスホン酸 - コ - マレイン酸）、ポリ（ホスホン酸 - コ - イタコン酸）、ポリ（ホスホン酸 - コ - スルホン酸）等である。

10

【0048】

この替わりに、 $p > 0$ の場合、ポリマーレベラーは、上述したモノマーと更なるモノマーのコポリマーであっても良く、該更なるモノマーは例えば、ビニルアルコール、及びそのエトキシ化、又はポリエトキシ化誘導体、又はアクリルアミドである。この場合、 n 及び p の合計は、重合の全度合いである。

20

【0049】

式 L 1 中、重合の度合い $n + p$ は、好ましくは、2 ~ 10000 の範囲の整数である。最も好ましくは、 $n + p$ は、10 ~ 5000 の範囲の整数、最も好ましくは 20 ~ 500 の範囲の整数である。

【0050】

コポリマーが使用される場合、このようなコポリマーは、ブロック、ランダム、交互、又は勾配構造を有していても良く、好ましくはランダム構造を有する。ここで使用される「ランダム」は、それぞれのモノマーが、混合物から重合され、及び従って、その重合パラメーターに依存して統計上の態様で配置されることを意味する。ここで使用される「ブロック」は、それぞれのモノマーが、重合後に、それぞれのモノマーのブロックを予め設定された順序で形成するように重合されることを意味する。

30

【0051】

式 L 1 のポリマーレベラーの分子量 M_w は、約 500 ~ 約 500000 g/mol であっても良く、好ましくは約 1000 ~ 約 350000 g/mol であっても良く、最も好ましくは約 2000 ~ 約 300000 g/mol であっても良い。特定の実施形態では、分子量 M_w は、約 15000 ~ 約 100000 g/mol である。他の実施形態では、分子量 M_w は、約 15000 ~ 約 50000 g/mol である。更に他の実施形態では、分子量 M_w は、約 100000 ~ 約 300000 g/mol である。

40

【0052】

コポリマーが使用される場合、式 L 1 のレベラー中の 2 つのモノマー B、又はモノマー A 及びモノマー B の間の割合は、5 : 95 ~ 95 : 5 質量%であっても良く、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10 質量%、最も好ましくは、20 : 80 ~ 80 : 40 質量%であっても良い。2 つのモノマー B 及びモノマー A を含むターポリマーが使用されても良い。

【0053】

特に好ましい式 L 1 のポリマーレベラーは、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、マレイン酸アクリル酸コポリマー、イタコン酸アクリル酸コポリマー、アクリル酸 2 - メチルアクリル酸コポリマー、ポリホスホン酸、及びポリスルホン酸である。最も好ましくは、ポ

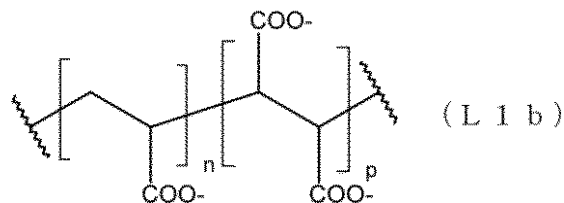
50

リアクリル酸、マレイン酸アクリル酸コポリマー、及びアクリル酸 2 - メチルアクリル酸コポリマーである。マレイン酸アクリル酸コポリマー、又はイタコン酸アクリル酸コポリマーの場合、 $p : n$ の割合は、20 : 80 質量% ~ 60 : 40 質量%の範囲が特に好ましい。2 - メチルアクリル酸アクリル酸コポリマーの場合、 $p : n$ の割合は、20 : 80 質量% ~ 80 : 20 質量%の範囲が特に好ましい。

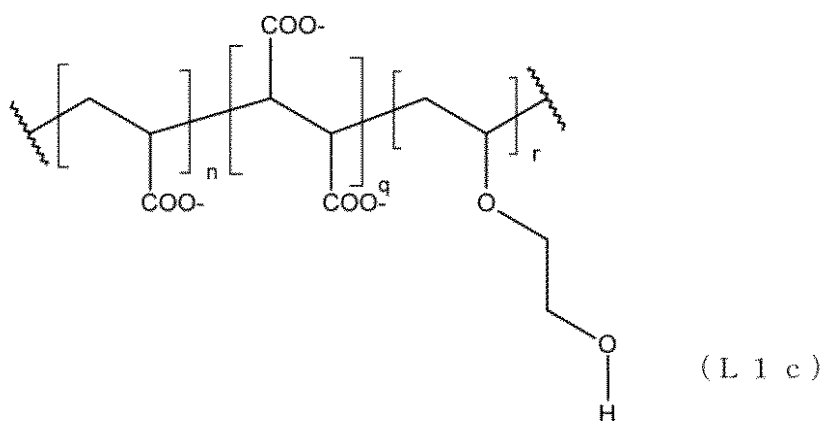
【0054】

以下の式 L 1 b ~ L 1 d の特定のコポリマーレベラーが特に好ましい：

【化 1 0】



10



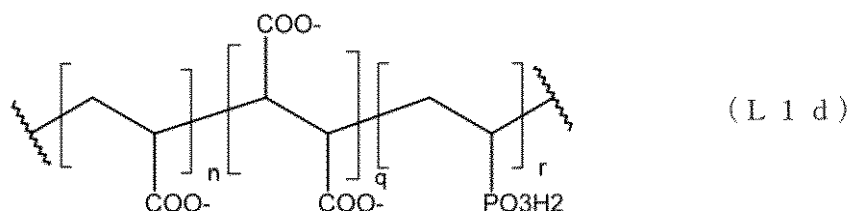
20

【0055】

これらは、アクリル酸、マレイン酸、及びエトキシ化ビニルアルコールのターポリマーであり、ここで、 q 及び r は、整数であり、合計である $q + r$ は、式 1 中の p に対応し、及び q / r の割合は、10 : 90 ~ 90 : 10 であり、好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 40、最も好ましくは 40 : 60 ~ 60 : 40 の範囲であり、及び

30

【化 1 1】



40

これは、アクリル酸、マレイン酸、及びビニルホスホン酸のターポリマーであり、ここで、 q 及び r は、整数であり、合計である $q + r$ は、式 1 中の p に対応し、及び q / r の割合は、10 : 90 ~ 90 : 10 であり、好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 40、最も好ましくは 40 : 60 ~ 60 : 40 の範囲である。

【0056】

式 L 2 の特に好ましいモノマーレベラーは、アクリル酸、ビニルホスホン酸、及びビニルスルホン酸である。

【0057】

式 L 3 a 又は L 3 b (一緒にして L 3 と称する) のポリマーレベリング剤を含む第 3 の実施形態では、 R^{31} は通常、 R^1 、 H 、 OR^{32} 及び上記に定義した R^{32} であって良

50

い。好ましくは、 R^{31} は H 又は OH である。このようなポリマーは、ナフタレンスルホン酸縮合生成物、Na 塩及びフェノールスルホン酸縮合生成物、Na 塩として、例えば BASF から市販されている。

【0058】

式 L3 のレベラー中、 X^2 は、(i) 化学結合、又は (ii) メタンジイルである。好ましくは、 X^2 は、メタンジイルである。

【0059】

式 L3 のレベラー中、重合の度合い α は、2 ~ 1000 である。好ましくは、 α は、5 ~ 500 の整数であり、最も好ましくは 10 ~ 250 の整数である。

【0060】

ポリマーレベラー L3 の分子量 M_w は、約 500 ~ 約 400000 g/mol であっても良く、好ましくは約 1000 ~ 約 300000 g/mol、最も好ましくは約 3000 ~ 約 250000 g/mol であっても良い。特定の一実施形態では、分子量 M_w は、約 1500 ~ 約 10000 g/mol である。他の実施形態では、分子量 M_w は、約 1500 ~ 約 50000 g/mol である。更に他の実施形態では、分子量 M_w は、約 10000 ~ 約 300000 g/mol である。

10

【0061】

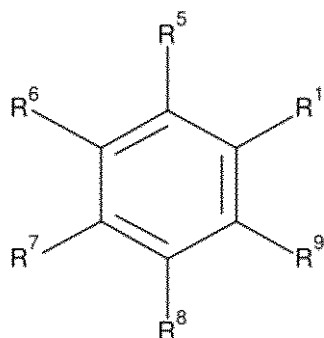
第4の実施形態では、式 L4 のレベラーで、 R^1 が、 $C_6 \sim C_{14}$ 炭素環式、又は $C_3 \sim C_{10}$ 窒素又は酸素含有複素環式アリール基であり、これらは未置換であっても良く、又は3個以下の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、又は2個以下の OH、 NH_2 、又は NO_2 基で置換されていても良い。好ましくは、複素環式アリール基は、2個以下、好ましくは1個以下の N 原子を有する5又は6員の環システムである。

20

【0062】

好ましい基は、式 L4a

【化12】



(L4a)

30

のもので、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が、独立して、(i) H、及び (ii) $C_1 \sim C_6$ アルキルから選ばれる。好ましくは、 R^5 、 R^6 、 R^8 、及び R^9 が、独立して、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、最も好ましくは H から選ばれる。好ましくは、 R^7 が、H、メチル、エチル、又はプロピルから選ばれ、最も好ましくはメチル又はエチルから選ばれる。

40

【0063】

所定の実施形態では、レベラーは、約 1 ~ 10000 ppm の範囲、又は約 10 ~ 1000 ppm の範囲、又は約 10 ~ 500 ppm の範囲の濃度で存在しても良い。幾つかの場合では、レベラーの濃度は、少なくとも約 1 ppm、又は少なくとも約 100 ppm であっても良い。これらの場合、又は他の場合、レベラーの濃度は、約 500 ppm 以下であっても良く、又は約 1000 ppm 以下であっても良い。

【0064】

一実施形態では、単一のレベリング剤が、コバルト電気メッキ浴中に使用されても良く、すなわち、この浴は本質的に、以下のセクションに記載する更なるレベリング剤を含まない。他の実施形態では、2種以上のレベリング剤が組合されて使用されても良い。

50

【0065】

他のレベリング剤

メッキ組成物は更に、1種以上の追加的なレベリング剤を含んでも良い。

【0066】

他のレベラーは、しばしば、窒素、アミン、イミド、又はイミダゾールを1つ以上含み、及び硫黄官能基を含んでも良い。所定のレベラーは、1つ以上の5又は6員環、及び/又は共役有機化合物誘導体を含む。窒素基が環構造の一部を形成しても良い。アミン含有レベラー中、アミンは1級、2級、又は3級アルキルアミンであっても良い。更に、アミンは、アリールアミン又は複素環式飽和、又は芳香族アミンであっても良い。アミンの例は(これらに限られるものではない)、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アリールアルキルアミン、トリアゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ピリミジン、キノリン(quonoline)、及びイソキノリンを含む。ある場合では、イミダゾール及びピリジンが有用であっても良い。レベラーの他の例は、Janus Green B及びPrussian Blueを含む。レベラー化合物は、エトキシド基を含んでも良い。例えば、レベラーは、ポリエチレングリコール、又はポリエチレンオキシドに見出されるものに類似した一般的骨格を、鎖に官能的に挿入されたアミンの部分と一緒に含んでも良い(例、Janus Green B)。エポキシドの例は(これらに限られるものではない)、エピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリン、及びエピブロモヒドリン、及びポリエポキシド化合物を含む。エーテル含有リンケージ(結合)によって一緒に結合している、2個以上のエポキシド部分を有するポリエポキシド化合物が、ある場合に有用であっても良い。あるレベラー化合物は、ポリマー性であり、この一方で他のものはポリマー性でない。ポリマー性レベラー化合物の例(これらに限られるものではない)は、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミンを含み、及びアミンと種々の酸素エポキシド、又は硫化物との反応生成物を含む。非ポリマー性レベラーの一例は、6-メルカプト-ヘキサノールである。他のレベラーの例は、ポリビニルピロリドン(PVP)である。

【0067】

本発明に従うレベラーとの組合せで、コバルト堆積で特に有用であって良いレベラーの例(これらに限られるものではない)は、アルキル化ポリアルキレンイミン; ポリエチレングリコール; 有機スルホネート; 4-メルカプトピリジン; 2-メルカプトチアゾリン; エチレンチオウレア; チオウレア; 1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジンチオン; ナトリウムナフタレン2-スルホネート; アクリルアミド; 置換アミン; イミダゾール; トリアゾール; テトラゾール; ピペリジン; モルホリン; ピペラジン; ピリジン; オキサゾール; ベンゾオキサゾール; キノリン; イソキノリン; クマリン及びこれらの誘導体を含む。

【0068】

抑制剤

メッキ剤は更に、1種以上の抑制剤を含んでも良く、及び好ましくは含む。特に、電気メッキされる半導体基材が、100nm未満、特に50nm未満である凹部フィーチャーを含む場合、更に特に凹部フィーチャーのアスペクト比が4以上の場合、抑制剤の使用が通常では必要とされる。

【0069】

ここで使用される「抑制剤」は、電気メッキ浴の、基材の少なくとも一部上へのメッキ速度を低減させる有機化合物を表す。特に、抑制剤は、基材上における凹部フィーチャー上へのメッキ速度を抑制する添加剤である。拡散と吸着に依存して、抑制剤は、凹部フィーチャーの上側側壁におけるメッキ速度を低減する。「抑制剤(suppressor)」及び「サブレッシング剤(suppressing agent)」は、本明細書において、相互に交換可能に使用されている。

【0070】

ここで使用される「フィーチャー」は、基材上のキャビティー（空洞）、例えば（これらに限定されるものではない）、トレンチ及びビアを表す。「アパーチャー」は、凹部フィーチャー、例えばビア及びトレンチを表す。ここで使用される用語「メッキ(plating)」は、他のものであるという明確な記載がなければ、金属電気メッキを表す。ここで、本明細書では、「堆積」及び「メッキ」は、相互に交換可能に使用されている。

【0071】

本発明に従う「アパーチャー寸法」は、メッキ前の、すなわち、シード堆積後の凹部フィーチャーの最小径又は自由距離(free distance)を意味する。「幅」、「直径」、「アパーチャー」及び「開口部(opening)」という用語は類似して、ここでは、フィーチャー（トレンチ、ビア等）の幾何学に依存する。

10

【0072】

ここで使用される「アスペクト比」は、凹部フィーチャーの深さのアパーチャー寸法に対する割合を意味する。

【0073】

限定されることなく、典型的な抑制剤は、カルボメチルセルロース、ノニルフェノールポリグリコールエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、オクタンジオールビス（ポリアルキレングリコールエーテル）、オクタノールポリアルキレングリコールエーテル、オレイン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸ポリグリコールエステル、ステアリルアルコールポリグリコールエーテル、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマー、ブチルアルコール-エチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマー、2-メルカプト-5-ベンズイミダゾールスルホン酸、2-メルカプトベンズイミダゾール(MBI)、ベンゾトリアゾール、及びこれらの組み合わせから成る群から選ばれる。

20

【0074】

幾つかの実施形態では、抑制剤は、例えばアミン基、又はイミン基のように、1つ以上の窒素原子を含む。幾つかの実施形態では、抑制剤は、炭素脂肪族スペーサー、例えば CH_2CH_2 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ によって分離されたアミン基を含むポリマー性、又はオリゴマー性化合物である。特定の実施形態では、抑制剤は、ポリエチレンイミン(PEI、ポリアジリジン、ポリ[イミノ(1,2-エタンジイル)]、又はポリ(イミノエチレン)としても公知)である。本明細書の実施例の結果に示したように、PEIはコバルト堆積において、非常に良好なボトムアップ充填特性を示している。

30

【0075】

ナノメートル又はマイクロメートルスケールのアパーチャー寸法、特に100ナノメートル以下のアパーチャー寸法、又は20nm以下、15nm以下、又は7nm以下のアパーチャー寸法を充填するために特に好ましい抑制剤は、式S1のものである。

【0076】

【化13】

40



【0077】

ここで、 R^1 はX-Yから選ばれ、ここでXは、直鎖状、又は分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルカンジイル、直鎖状、又は分岐状の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケンジイル、直鎖状、又は分岐状の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキンジイル、及び $(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}^6-\text{O})_m$ から選ばれる二価のスペーサー基である。mは、1~30、好ましくは1から15、更に好ましくは1~10、最も好ましくは1~5から選ばれる整数である。

【0078】

好ましい実施形態では、Xは、直鎖状、又は分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルカンジイル、好ま

50

しくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイルから選ばれる。

【0079】

好ましい実施形態では、Xは、メタンジイル、エタン - 1, 1 - ジイル、及びエタン - 1, 2 - ジイルから選ばれる。第2の好ましい実施形態では、Xは、プロパン - 1, 1 - ジイル、ブタン - 1, 1 - ジイル、ペンタン - 1, 1 - ジイル、及びヘキサン - 1, 1 - ジイルから選ばれる。第3の好ましい実施形態では、Xは、プロパン - 2, 2 - ジイル、ブタン - 2, 2 - ジイル、ペンタン - 2, 2 - ジイル、及びヘキサン - 2, 2 - ジイルから選ばれる。第4の好ましい実施形態では、Xは、プロパン - 1 - 2 - ジイル、ブタン - 1, 2 - ジイル、ペンタン - 1, 2 - ジイル、及びヘキサン - 1, 2 - ジイルから選ばれる。第5の好ましい実施形態では、Xは、プロパン - 1 - 3 - ジイル、ブタン - 1, 3 - ジイル、ペンタン - 1, 3 - ジイル、及びヘキサン - 1, 3 - ジイルから選ばれる。

10

【0080】

Yは、単価の基であり、及びOR³から選ばれても良く、ここでR³は、(i) H、(ii) $C_5 \sim C_{20}$ アリール、好ましくは C_5 、 C_6 、及び C_{10} アリール、(iii) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、(iv) $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリールアルキル(v) $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール(これらの全ては、OH、SO₃H、COOH、又はこれらの組合せで置換されていても良い)、及び(vi) $(C_2H_3R^6O)_n - H$ から選ばれても良い。好ましい実施形態では、R³は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はHであっても良い。R⁶は、H及び $C_1 \sim C_5$ アルキルから選ばれても良く、好ましくは、H及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれても良く、最も好ましくは、H、メチル、又はエチルから選ばれる。

20

【0081】

他の好ましい実施形態では、R³は、ヒドロキシ基を形成するHから選ばれる。他の好ましい実施形態では、R³は、式 $(C_2H_3R^6 - O)_n - H$ のポリオキシアルキレン基から選ばれる。R⁶は、H、及び $C_1 \sim C_5$ アルキルから選ばれ、好ましくは、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、最も好ましくはH、メチル、又はエチルから選ばれる。通常、nは、1 ~ 30の整数であっても良く、好ましくは1 ~ 15、最も好ましくは1 ~ 10の整数であっても良い。特定の実施形態では、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、又はポリオキシメチレン - コ - オキシプロピレンが使用されて良い。他の好ましい実施形態では、R³は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、最も好ましくはメチル及びエチルから選ばれて良い。

30

【0082】

更に、Yはアミン基NR³R⁴であっても良く、ここでR³及びR⁴は、同一であっても良く、異なっても良く、及び上記のOR³について記載したR³の意味を有していても良い。

【0083】

好ましい実施形態では、R³及びR⁴は、NH₂基を形成するHから選ばれる。他の好ましい実施形態では、R³及びR⁴の少なくとも1つ、好ましくは両方は、式 $(C_2H_3R^6 - O)_n - H$ のポリオキシアルキレン基から選ばれる。R⁶は、H、及び $C_1 \sim C_5$ アルキルから選ばれ、好ましくは、H、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、最も好ましくは、H、メチル、又はエチルから選ばれる。

40

【0084】

更なる他の好ましい実施形態では、R³及びR⁴の少なくとも1つ、好ましくは両方は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選ばれ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルから選ばれ、最も好ましくはメチル及びエチルから選ばれる。R³及びR⁴は一緒に、環系を形成しても良く、該環系は、O又はNR⁷によって遮断されていても良い。R⁷は、R⁶及び

【化 1 4】



から選ばれても良い。このような環系は、好ましくは、5又は6員の炭素環系を形成するために4又は5個の炭素原子を含んでも良い。このような炭素環系では、1個又は2個の炭素原子が、酸素原子によって置換されていても良い。

【0085】

更に、Yは正に荷電したアンモニウム基 $N^+ R^3 R^4 R^5$ であっても良い。 $R^3 R^4 R^5$ は、同一、又は異なっていて良く、及び上記に OR^3 及び $NR^3 R^4$ について記載した R^3 の意味を有していても良い。好ましい実施形態では、 $R^3 R^4$ 及び R^5 は、独立して、H、メチル、又はエチルから選ばれる。

10

【0086】

mは、1～30から選択される整数であっても良く、好ましくは1～15、更に好ましくは1～10、最も好ましくは1～5から選択される整数であっても良い。

【0087】

式S1の添加剤で、 R^2 は、上記の R^1 又は R^3 から選ばれても良い。 R^2 が R^1 である場合、 R^1 は、対称化合物（両方の R^1 が同一である）又は非対称の化合物（2個の R^1 が異なる）を形成するように選択されても良い。

20

【0088】

好ましい実施形態では、 R^2 はHである。

【0089】

特に好ましいアミノアルキンは、以下のものである。

(a) R^1 が $X - NR^3 R^4$ であり、及び R^2 がHである；

(b) R^1 が $X - NR^3 R^4$ であり、及び R^2 が $X - NR^3 R^4$ であり、ここでXが、直鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル及び、及び分岐状 $C_3 \sim C_6$ アルカンジイルから選ばれる。

【0090】

特に好ましいヒドロキシアルキン、又はアルコキシアルキンは、以下のものである。

30

(a) R^1 が $X - OR^3$ であり、及び R^2 がHである；

(b) R^1 が $X - OR^3$ であり、及び R^2 が $X - OR^3$ であり、ここでXが、直鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル及び、及び分岐状 $C_3 \sim C_6$ アルカンジイルから選ばれる。

【0091】

アミノ及びヒドロキシ基を含む特に好ましいアルキンは、 R^1 が $X - OR^3$ 、特に R^1 が $X - OH$ であり、及び R^2 が $X - NR^3 R^4$ であるもので、ここでXが、独立して、直鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル及び、及び分岐状 $C_3 \sim C_6$ アルカンジイルから選ばれる。

【0092】

添加剤中のアミン基は、1級（ R^3 、 R^4 がHである）、2級（ R^3 又は R^4 がHである）、及び3級アミン基（ R^3 及び R^4 の両方がHでない）から選ばれても良い。

40

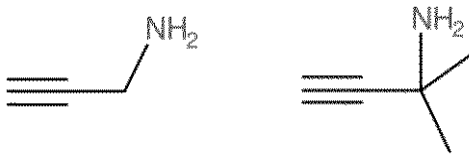
【0093】

アルキンは、1つ以上の末端三重結合、又は1つ以上の非末端三重結合（アルキン官能性）を含んでいても良い。好ましくは、アルキンは、1つ以上の末端三重結合を有し、特に1～3個の三重結合、最も好ましくは、1つの末端三重結合を含む。

【0094】

特に好ましい特定の1級アミノアルキンは、

【化 1 5】



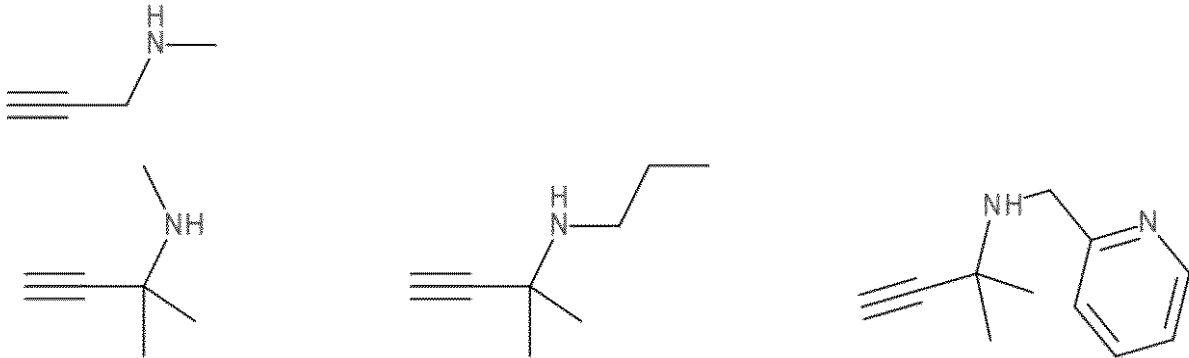
である。

【0 0 9 5】

特に好ましい特定の 2 級アミノアルキンは、

10

【化 1 6】



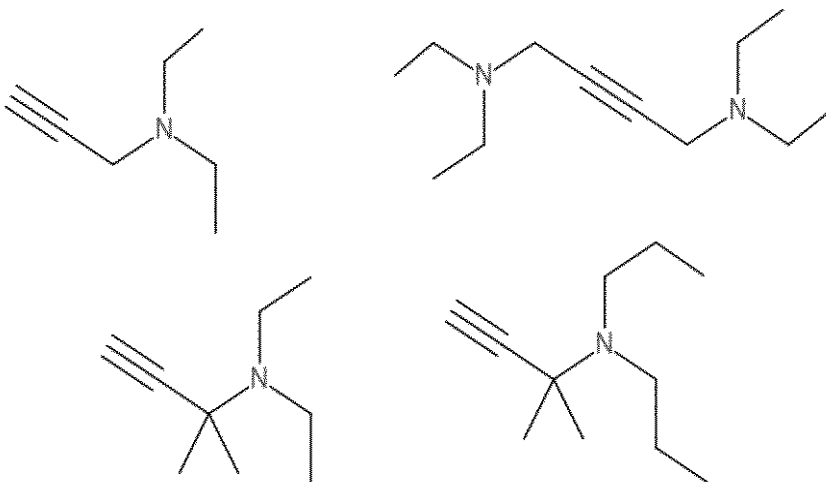
20

である。

【0 0 9 6】

特に好ましい特定の 3 級アミノアルキンは、

【化 1 7】



30

である。

40

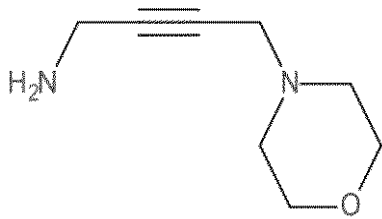
【0 0 9 7】

他の好ましい添加剤は、残りの R^3 及び R^4 が一緒に環系を形成するものであり、この環系は、任意に O 又は NR^3 で遮断されている。好ましくは、残りの R^3 及び R^4 が一緒に、 C_5 又は C_6 の二価の基を形成し、この二価の基では、1 個又は 2 個、好ましくは 1 個の炭素原子が、O 又は NR^7 で交換されていても良く、 R^7 は、水素、メチル、又はエチルから選ばれる。

【0 0 9 8】

このような化合物の例は、

【化 1 8】



である。

10

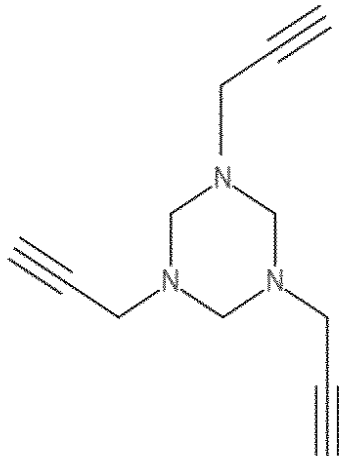
【0099】

最初のもは、プロパルギルアミンとホルムアルデヒド、及びモルホリンの反応によって得られても良く、第2、及び第3のもは、プロパルギルアルコールとホルムアルデヒド、及びピペリジン又はモルホリンの反応によってそれぞれ得られても良い。

【0100】

飽和複素環系を含む、他の好ましい添加剤は、

【化 1 9】



20

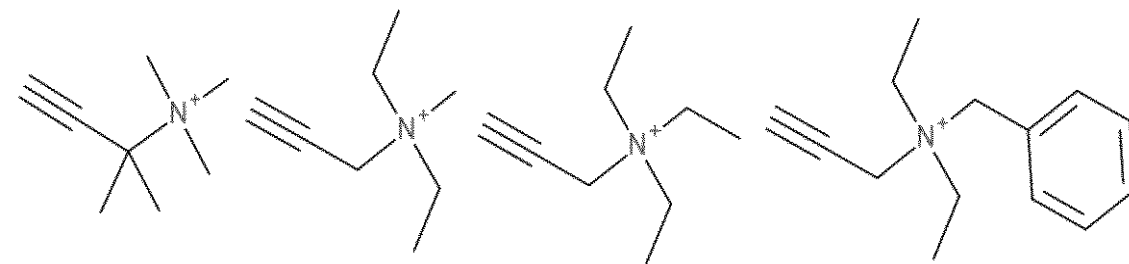
30

である。この場合、 R^3 及び R^4 が一緒に、環系を形成し、該環系は、2つの NR^3 基によって遮断されていて、ここで R^3 は、 $CH_2 - CC - H$ から選ばれる。この添加剤は、3つの末端三重結合を含む。

【0101】

添加剤中のアミノ基は更に、アルキル化剤例えば（これらに限られるものではない）ジアルキルサルフェート、例えば DMS、DES 又は DPS、ベンジルクロリド、又はクロルメチルピリジンとの反応によって四級化されても良い。特に好ましい四級化剤は：

【化 2 0】



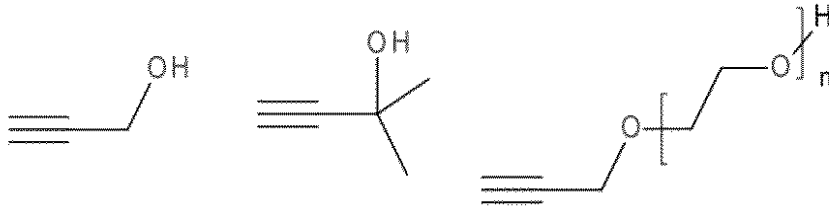
40

である。

【0102】

特に好ましい特定の純粋なヒドロキシアルキンは、

【化 2 1】



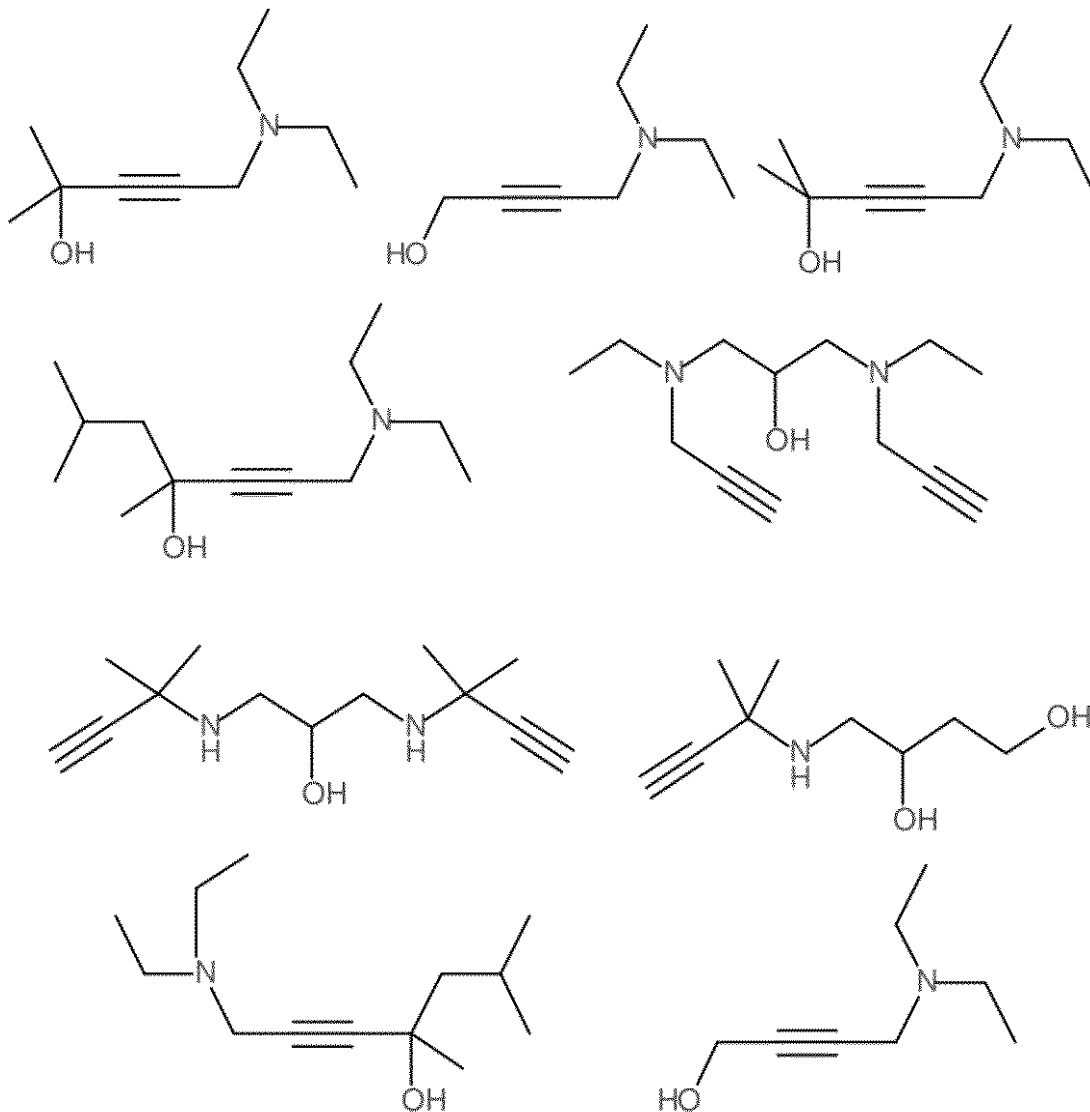
である。

【 0 1 0 3】

10

特に好ましい特定のOH基含有アミノアルキンは、

【化 2 2】



20

30

40

である。

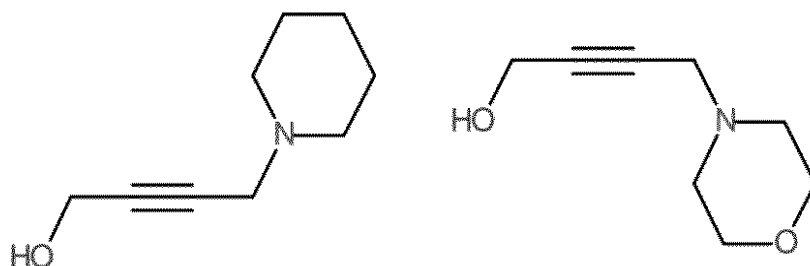
【 0 1 0 4】

この場合でも、残り(rest)の R^3 及び R^4 が一緒に、環系を形成してしても良く、この環系は、任意にO又は NR^3 で遮断されている。この場合、残りの R^3 及び R^4 が一緒に、 C_5 又は C_6 の二価の基を形成し、この二価の基では、1個又は2個、好ましくは1個の炭素原子が、O又は NR^7 によって交換されていても良く、 R^7 は、水素、メチル、又はエチルから選ばれる。

【 0 1 0 5】

50

このような化合物の例は、
【化 2 3】



10

である。

【0106】

これらは、プロパギルアルコールとホルムアルデヒド、及びピペリジン、又はモルホリンとの反応によってそれぞれ得られても良い。

【0107】

アルキル化剤との部分的な反応によって、添加剤の混合物が形成されても良い。一実施形態では、このような混合物は、1モルのジエチルアミノプロピン及び0.5モルのエピクロロヒドリン、1モルのジエチルアミノプロピン及び0.5モルのベンジルクロリド、1モルのジエチルアミノプロピンと、0.9モルのジメチルサルフェート、1モルのジメチルプロピルアミン、及び0.33モルのジメチルサルフェート、又は1モルのジメチルプロピルアミン、及び0.66モルのジメチルサルフェートの反応によって得られても良い。他の実施形態では、このような混合物は、1モルのジメチルプロピルアミン、及び1.5、1.9、又は2.85モルのジメチルサルフェート、1モルのジメチルプロピルアミン、及び0.5モルのエピクロロヒドリン、1モルのジメチルプロピルアミン、及び2.85モルのジエチルサルフェート、又は1モルのジメチルプロピルアミン、及び1.9モルのジブチルサルフェートの反応によって得られても良い。

20

【0108】

更なる実施形態では、抑制剤は、 SO_3H （スルホネート）基、又は COOH （カルボキシ）基によって置換されても良い。特定のスルホン酸化した添加剤は、ブチノキシエタンスルホン酸、プロピノキシエタンスルホン酸、1,4-ジ-（-スルホエトキシ）-2-ブチン、3-（-スルホエトキシ）-プロピンであっても良いが、これらに限られるものではない。

30

【0109】

通常、電気メッキ浴中での抑制剤の合計量は、メッキ浴の合計質量に対して0.5 ppm ~ 10000 ppmの範囲である。抑制剤は、典型的には、メッキ浴の合計質量に対して、約0.1 ppm ~ 約1000 ppmの範囲で使用され、及びより典型的には、1 ~ 100 ppmの範囲で使用されるが、これよりも多い量、又は少ない量で使用されても良い。好ましい濃度範囲は、例えば、約10 ~ 60 ppmの範囲、又は約15 ~ 60 ppmの範囲、又は約30 ~ 60 ppmの範囲である。このことに関し、百万分の部（ppm）は、電解質中の抑制剤分子の質量分率である。幾つかの場合、抑制剤は、少なくとも約10 ppm、又は少なくとも約15 ppm、又は少なくとも約20 ppm、又は少なくとも約30 ppm、又は少なくとも約50 ppmの濃度を有する。これらの場合、又は他の場合では、抑制剤は、約1000 ppm以下、例えば約500 ppm以下、約100 ppm以下、約75 ppm以下、約60 ppm以下、又は約50 ppm以下の濃度を有していても良い。

40

【0110】

他の添加剤

C oメッキ金属の所望の表面仕上げを得るために、広い範囲の種々の更なる添加剤が、典型的には、浴中に使用されても良い。通常、1つ以上の添加剤が、所望の機能を形成す

50

るそれぞれの添加剤と一緒に使用されても良い。有利なことには、電気メッキ浴は、閉じ込められた空気又は水素泡を取り除くために、1つ以上の湿潤剤、又は界面活性剤、例えば Letensol (登録商標)、Plurafac (登録商標)、又は Pluronic (登録商標) (BASF から入手可能) を含んでも良い。加えられる更なる成分は、結晶成長抑制剤 (grain refiner)、ストレス低減剤、レベラー、及びこれらの混合物である。

【0111】

浴は、コバルトイオン用の錯化剤、例えば酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、EDTA、酒石酸ナトリウム、又はエチレンジアミン (これらに限られるものではない) も含んでも良い。

10

【0112】

更なる添加剤は、Journal of The Electrochemical Society, 156 (8) D301-D309 2009 "Superconformal Electrodeposition of Co and Co-Fe Alloys Using 2-Mercapto-5-benzimidazolesulfonic Acid" に開示されており、これによりこの文献は、ここに導入される。

【0113】

更なる実施形態では、濡れ性を改良するために、電気メッキ組成物中に界面活性剤が存在しても良い。湿潤剤は、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤から選ばれても良い。

20

【0114】

好ましい実施形態では、非イオン性界面活性剤が使用される。典型的な非イオン性界面活性剤は、フッ素化界面活性剤、ポリグリコール (polyglycols)、又はポリオキシエチレン、及び / 又はオキシプロピレン含有分子である。

【0115】

電解質

一実施形態では、通常コバルトでボイド無充填を行うために使用される水性メッキ浴は、コバルトイオン源を含んでも良く、これは例えばコバルトサルフェート、コバルトクロリド、又はコバルトスルファメートであるが、これらに限られるものではない。好ましくは、金属イオンは本質的に、コバルトイオンから構成される。ここに記載される「本質的に、コバルトイオンから構成される」は、他の金属イオンの含入量が、1質量%未満、好ましくは0.1質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満であることを意味する。最も好ましくは、電着組成物は、コバルトイオン以外に如何なる金属イオンも有しない。

30

【0116】

電気メッキ溶液中のコバルト濃度は、0.01 ~ 1 モル / l の範囲であっても良い。特定の一例では、イオン濃度は、0.1 ~ 0.6 モル / l の範囲であることが可能である。他の特定の例では、この範囲は、0.3 ~ 0.5 モル / l であることが可能である。更に他の特定の例では、この範囲は、0.03 ~ 0.1 モル / l であることが可能である。

【0117】

好ましい実施形態では、組成物は、クロロイドイオンを本質的に有していない。「クロリドを本質的に有していない」は、クロリド含有量が、1 ppm 未満、特に 0.1 ppm 未満であることを意味する。

40

【0118】

水酸化コバルトの共堆積を回避するために、堆積の間、メッキ浴中の pH は、高い誘導電流効果を有するように調節されても良い。この目的のために、1 ~ 5 の範囲の pH が採用されても良い。特定の例では、2 ~ 4.5 の範囲の pH が採用可能である。他の特定の例では、3 ~ 4 の範囲の pH が採用可能である。好ましくは pH は、5 未満であり、最も好ましくは 4 未満である。

【0119】

好ましい実施形態では、ホウ酸がコバルト電気メッキ浴中に、補助電解質 (supporting

50

electrolyte)として使用されても良い。ホウ酸は、約5～約50g/lの濃度、例えば約15～約40g/lの濃度で組成物中に導入されても良い。

【0120】

他の好ましい実施形態では、コバルト電着組成物は、アンモニウム化合物を含んでいる。アンモニウム化合物は、電解質内に、非公開欧州特許出願No. 18168249.3に記載されているように、アンモニウムの異なるタイプの状態、例えばアンモニウムサルフェート、アンモニウムクロリド、アンモニウムメタンスルホネートの状態で加えられる。

【0121】

通常、アンモニウム化合物は、式 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_n X^{n-}$ によって記載される。

10

【0122】

ここで、 R^{B1} 、 R^{B2} 、及び R^{B3} は独立して、H、直鎖状、又は分岐状の $C_1 \sim C_6$ アルキルから選ばれる。好ましくは、 R^{B1} 、 R^{B2} 、及び R^{B3} は独立して、H、及び直鎖状、又は分岐状の $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、特にメチル及びエチルから選ばれる。より好ましくは、 R^{B1} 、 R^{B2} 、及び R^{B3} の少なくとも1つは、Hであり、更に好ましくは、 R^{B1} 、 R^{B2} 、及び R^{B3} の少なくとも2つは、Hである。最も好ましくは、 R^{B1} 、 R^{B2} 、及び R^{B3} は、Hである。

【0123】

Xは、n価の無機、又は有機の対イオンである。典型的な無機対イオンは、これらに限られるものではないが、クロリド、サルフェート（水素サルフェートを含む）、ホスフェート（水素及び二水素ホスフェートを含む）及びニトレートである。典型的な有機対イオンは、これらに限られるものではないが、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホネート、好ましくはメタンスルホネート、 $C_1 \sim C_6$ カルボキシレート、好ましくはアセテート、又はクエン酸、ホスホネート、スルファメート等である。無機対イオンが好ましい。クロリドが最も好ましい対イオンXである。この理由は、クロリドをアンモニウムカチオンと一緒に使用することによって、ウエハーにおけるコバルト堆積の不均一性が更に改良されるからである。

20

【0124】

nは、対イオンの価数に依存して、1、2又は3から選択される整数である。例えば、クロリド及び硫酸水素塩のために、nは1であり、サルフェート、又はリン酸水素のために、nは2であり、及びホスフェートのために、nは3である。

30

【0125】

組成物のpHに依存して、アミン化合物は、完全に、又は部分的にプロトン化、又は脱プロトン化されていても良い。

【0126】

好ましくは、コバルト又は電気メッキ組成物は、本質的にホウ酸を有しない。ここに使用される「本質的にホウ酸を有しない」は、ホウ酸の含有量が、0.1g/l未満、好ましくは100質量ppm未満、最も好ましくは、ホウ酸の含有量は、検出限界値未満である。

40

【0127】

電着組成物は、好ましくは、亜鉛イオン、ニッケルイオン、及び鉄イオンを含まない。ニッケル又は鉄イオンの何れかが存在する場合、ニッケルイオンと鉄イオンの両方、及び亜鉛イオン、ニッケルイオン、及び鉄イオンの合計の、コバルトイオンに対するモル割合は、約0.01以下、又は約0.00001と約0.01の範囲である。

【0128】

電着組成物はまた、銅イオンを実質的に有しないことも好ましい。たとえ、ごく微量の銅汚染物を回避することが困難であったとしても、浴中の銅イオン含有量が、20ppb以下であることが特に好ましく、例えば0.1ppb～20ppbの範囲であることが好ましい。

50

【0129】

電着（電気メッキ）組成物は、好ましくは、コバルトイオン（ Co^{2+} ）を金属コバルト（ Co^0 ）に還元するのに有効な還元剤の機能的な濃度を有していない。「機能的な濃度」は、電流の存在無しに、コバルトイオンを還元するのに有効な物質濃度、又は電流によって、又は電解場によってコバルトイオンと反応するように活性化される物質濃度を意味する。

【0130】

電着組成物は、分散した粒子を本質的に有しておらず、好ましくは有していない。「分散した粒子を本質的に有していない」は、溶液中に、分散した、及び従って金属電気メッキ法を否定的に妨げる巨視的な粒子状固体が溶液中に存在しないことを意味する。浴の保管中、又は電気メッキ工程の間に堆積する、又は分散しない如何なる粒子も通常では、金属電気メッキを妨げない。

【0131】

電着組成物は好ましくは、均一な組成物である。ここで使用される「均一」は、組成物が、如何なる粒子も本質的に存在しない、特に如何なる分散した粒子も存在しない液体中の組成物の溶液であることを意味する。

【0132】

工程

コバルトイオン、及び本発明に従う少なくとも1つの添加剤を含む電気メッキ浴が、調製される。シード層を有する誘電性基材が、電解性浴内に配置され、電解性浴が、少なくとも1つの外部表面、及び誘電性基材の場合にはシード層を有する3次元パターンと接触する。対電極が電解性浴内に配置され、及び基材上のシード層と対電極の間で、電解性浴を通して電流が通過する。コバルトの少なくとも一部が3次元パターンの少なくとも一部に堆積し、堆積したコバルトは、実質的にボイドを有しない。

【0133】

本発明は、コバルトを含む層を種々の基材、特にナノメートル及び種々の寸法のアパーチャーを有する基材上に堆積させるのに有用である。例えば、本発明は、小径のビア、トレンチ、又は他のアパーチャーを有する集積回路基板、例えば半導体デバイス上にコバルトを堆積させるのに、特に適切である。一実施形態では、半導体デバイスが、本発明に従ってメッキされる。このような半導体デバイスは、集積回路の製造に使用されるウェハーを含むが、これらに限られない。

【0134】

誘電性表面を含む基材上に堆積させるために、シード層を表面に与える必要が有る。このようなシード層は、コバルト、イリジウム、オスミウム、パラジウム、白金、ロジウム、及びルテニウム、又はこのような金属を含む合金から構成されても良い。コバルトシード上への堆積が好ましい。シード層は、例えばUS 20140183738 Aに詳細に記載されている。

【0135】

シード層は、化学蒸着（CVD）、原子層堆積（ALD）、物理蒸着（PVD）、電気メッキ、無電解メッキ（化学メッキ）、又はコンフォーマル（conformal）な薄いフィルムを堆積させる他の適切な方法によって堆積、又は成長されても良い。一実施形態では、コバルトシード層が堆積されて、高品質のコンフォーマルな層を形成し、これは開口部及び頂部表面内で、暴露した全ての表面を十分に、及び均一に覆う。一実施形態では、高品質のシード層は、コンフォーマルなシード層を均一に、及び一貫して堆積させるために、遅い堆積速度でコバルトシード材料を堆積させることによって、形成されても良い。シード層をコンフォーマルな手法で形成することにより、次に形成される充填材料と、下部の構造との適合性が改良されても良い。特定的には、シード層は、その上への堆積のために、適切な表面エネルギーを与えることによって、堆積構成を補助することが可能である。

【0136】

好ましくは、基材は、サブミクロンメートルサイズのフィーチャーを含み、及びコバル

10

20

30

40

50

ト堆積は、サブミクロンメートルサイズのフィーチャーを満たすように行われる。最も好ましくは、サブミクロンメートルサイズのフィーチャーは、10 nm以下の（有効な）アパーチャーサイズ、及び／又は4以上のアスペクト比を有する。より好ましくは、フィーチャーは、7ナノメートル以下のアパーチャーサイズを有し、最も好ましくは、5ナノメートル以下のアパーチャーサイズを有する。

【0137】

電着電流密度は、ボイドの無い、特にボトムアップ充填挙動を促進するように選ばれるべきである。0.1 ~ 40 mA / cm²の範囲が、この目的のために有用である。特定の例では、電流密度は、1 ~ 10 mA / cm²の範囲であることが可能である。他の特定の例では、電流密度は、5 ~ 15 mA / cm²の範囲であることが可能である。

10

半導体集積回路基材（基盤）上へのコバルト電着の方法に対する通常の必要事項は、US 2011/0163449 A1に記載されている。

【0138】

典型的には、基材を本発明のメッキ浴と接触させることによって、基材が電気メッキされる。基材は典型的には、カソードとして機能する。メッキ浴は、アノードを含み、該アノードは溶解性であっても、不溶性であっても良い。任意に、カソード及びアノードは、薄膜によって分離されていても良い。典型的には、電位がカソードに与えられる。十分な電流密度が与えられ、及び所望の厚さを有する金属層、例えばコバルト層を基材上に堆積させるのに十分な期間、メッキが行われる。適切な電流密度は（これらには限られない）、1 ~ 250 mA / cm²の範囲である。集積回路の製造でコバルトを堆積させるのに使用する場合、典型的には、電流密度は1 ~ 60 mA / cm²の範囲である。特定の電流密度は、メッキされる基材、選択されるレベリング剤等に依存する。このような電流密度の選択は、この技術分野の当業者の技量の範囲である。与えられる電流は、直流（DC）パルス流（PC）、パルス逆流（PRC）、又は他の適切な電流であっても良い。

20

【0139】

通常、本発明が、金属を基材、例えば集積回路の製造に使用されるウエハー上に堆積させるのに使用される場合、メッキ浴は使用の間、攪拌される。適切な如何なる攪拌方法も本発明に使用されて良く、及びこのような方法は、この技術分野では周知である。適切な攪拌方法は、不活性ガス、又は空気攪拌、ワークピース攪拌、衝撃攪拌等を含むが、これらに限られない。このような方法は、この技術分野では公知である。本発明が集積回路基材（基盤）、例えばウエハーをメッキするために使用される場合、ウエハーは、例えば1 ~ 300 RPMで回転されていても良く、及びメッキ溶液が、例えばポンピング又はスプレーがけによって回転するウエハーと接触されても良い。メッキ浴の流れが、所望の金属堆積を提供するために十分である場合には、この替わりに、ウエハーは、回転する必要がない。

30

【0140】

本発明に従いコバルトが、金属堆積物内に実質的にボイドを形成することなくアパーチャー内に堆積される。

【0141】

ここで使用される、「ボイドの無い充填」は、側壁におけるコバルト成長を完全に抑制しつつ、特別的に記載されるボトムアップ充填（底上げ充填）を行うことによって確実になされ、この両方は、平坦な成長正面をもたらし、及び従って、実質的に欠陥の無いトレンチ／ビア充填（所謂、ボトムアップ充填）を提供する。あるいは「ボイドの無い充填」は、所謂V形充填によって確実になされても良い。

40

【0142】

ここで使用される用語「実質的にボイドの無い充填」は、メッキされたアパーチャーの少なくとも95%にボイドが無いことを意味する。好ましくは、メッキされたアパーチャーの少なくとも98%にボイドが無く、最も好ましくは、メッキされたアパーチャーの全てにボイドが無い。ここで使用される「実質的にシームが無い」は、メッキされたアパーチャーの少なくとも95%にシーム（継目）が無いことを意味する。好ましくは、メッキ

50

されたアパーチャーの少なくとも98%にシームが無く、最も好ましくは、メッキされたアパーチャーの全てにシームが無い。

【0143】

半導体基材をメッキするためのメッキ設備は周知である。メッキ設備は、Co電解質を保持し、及び適切な材料、例えばプラスチック、又は電気メッキ溶液に対して不活性の他の材料でできた電気メッキタンクを含む。タンクは、特にウエハーメッキのために、シリンドー状であっても良い。カソードは、タンクの上側に水平に配置され、及びトレンチやビアなどの開口部を有する如何なる基材、例えばシリコンウエハーであっても良い。ウエハー基材は、典型的には、Co又は他の金属、又は金属含有層で被覆され、この上にメッキが開始される。アノードも、好ましくは、ウエハーメッキのために円形状(circular)であり、及びタンクの下部に水平に配置され、アノードとカソードの間でスペースを形成する。アノードは典型的には、溶解性アノードである。

10

【0144】

浴添加剤は、種々の工具製造で発展した薄膜技術と組合せて有用である。この系では、アノードは、薄膜によって、有機浴添加剤から分離(隔離)されていても良い。アノードと有機浴添加剤を分離する目的は、有機浴添加剤の酸化を最小限にすることである。

【0145】

カソード基材、及びアノードは、配線によって、及びそれぞれ整流器(電力供給源)に電氣的に接続される。直流、又はパルス流用のカソードは、網羅された負電荷(net negative charge)を有し、溶液中のCoイオンが、カソード基材において還元され、カソード表面上にメッキされたCo金属を形成する。酸化反応は、アノードで起こる。カソード及びアノードはタンク内で、水平、又は垂直に配置されても良い。

20

【0146】

本願発明は概して、半導体製造に関して記載されているが、本発明は実質的にボイドの無いコバルト堆積が所望される、如何なる電気メッキ方法にも有用であって良いものである。このような方法は、印刷配線盤の製造を含む。例えば、本メッキ浴は、印刷配線盤のビア、パッド、又はトレースのメッキに有用であっても良く、及びウエハーの凹み(bump)のメッキに有用であっても良い。他の適切な方法は、梱包(packaging)及び相互接続の製造である。従って、適切な基材は、リードフレーム、相互接続、印刷配線盤等を含む。

30

【0147】

全てのパーセント、ppm又は比較値は他に記載が無ければ、それぞれの組成物の合計質量に対する質量を表している。全ての引用文献は、これにより、ここに導入される。

【0148】

以下に実施例を使用して、本発明を更に説明するが、実施例は本発明を減縮するものではない。

【実施例】

【0149】

A. 実施例 レベラー

レベラー1: アクリル酸及びマレイン酸のコポリマーであって、(質量平均)分子量 M_w が3000g/molであり、及びMA含有量が50質量%であるコポリマー。

40

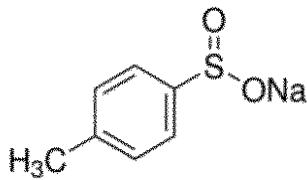
レベラー2: アクリル酸及びメチルアクリル酸のコポリマーであって、分子量 M_w (molecular weight M_w)が20000g/molであり、及びMA含有量が70質量%であるコポリマー。

レベラー3: 分子量 M_w が2500g/molであるポリアクリル酸。

レベラー4: 分子量 M_w が250000g/molであるポリアクリル酸。

レベラー5: ナトリウムp-トルオールスルホネート

【化 2 4】



レベラー 6 : ビニルホスホン酸

レベラー 7 : 分子量 M_w が 2310 g/mol であるポリビニルホスホン酸

レベラー 8 : 分子量 M_w が 250000 g/mol であるポリビニルスルホン酸

これらの化合物は市販されている。

10

【0150】

B . メッキ実験

実施例 1 (比較)

定電位電解装置の構成を使用し、ブランクな Co アノードに向かい合って、ウエハー切り取り試片ピース部分を電解質浴に浸漬させてメッキを行った。電解質は、水性の Co サルフェートベースの溶液で、 3 g/L のコバルト、 33 g/L のホウ酸、及び水から構成されていた。電解質を 1 M の H_2SO_4 を使用して、 2.75 の pH に調節した。 72 ppm の濃度のアルキノールタイプの抑制剤を使用した。電解質を 2.75 の pH で 25 に維持した。パターン化したウエハー切り取り試片 (各ピース部は、それぞれが 40 nm 、 50 nm 、 85 nm 、及び 120 nm (ピッチ : $1 : 1$) の種々の寸法のトレンチフィーチャーを含む) を、 -1 V の低電位エントリーで、 0.5 s 、定電流制御が可能となるまで電解質溶液中に浸漬させた。次に、定電流制御メッキを、2 ステップ工程で進行させた : ステップ 1 では、与えた電流密度が 2 mA/cm^2 で、 200 s であり、ウエハー切り取り試片が、 100 rpm で回転されており、及びステップ 2 では、与えた電流密度が 10 mA/cm^2 で、 110 s であり、ウエハー切り取り試片が、 25 rpm で回転されていた。

20

【0151】

メッキ条件は、抑制剤のみの浴を使用した場合の最適な充填について選択し、及び抑制剤のみ、及び抑制剤とレベラーの組合せを含んだ浴 (複数) を使用してメッキを行った。凹みの高さの測定は、表面形状測定装置により行われ、及び参照点に対しての、無地のウエハー領域を測定した。結果を表 1 に示し、及び図 1 に表した。図 1 は、所望のレベリングに失敗したコバルト堆積を示している。このことは、密なフィーチャー上の 200 nm を超える凹みの形成から、明確に理解できる。

30

【0152】

実施例 2 ~ 9

実施例 1 を繰り返したが、それぞれのレベラーを表 1 に示した濃度でメッキ浴に加えた。

【0153】

結果を表 1 に示した。表 1 は、コバルト堆積が、所望のレベリング挙動を提供することを示している。このことは、それぞれのレベラーを加えた場合に、特に 40 及び 50 nm の密なフィーチャー上の凹みの形成が低減されていることによって、特に理解される。

40

【0154】

【表 1】

表 1

実施例	レベラー	L ドーズ [ppm]	40nm 1:1 ピッチ [nm]	50nm 1:1 ピッチ [nm]	85nm 1:1 ピッチ [nm]	120nm 1:1 ピッチ [nm]
1	無	0	237	231	185	208
2	レベラー 1	0.9	113	123	101	57
3	レベラー 2	9	58	119	117	83
4	レベラー 3	0.9	24	22	39	5
5	レベラー 4	0.9	45	54	38	24
6	レベラー 5	0.09	119	121	150	114
7	レベラー 6	85	102	63	46	129
8	レベラー 7	9	93	104	90	59
9	レベラー 8	450	104	40	44	22

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/081692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D3/16 C25D3/18 C25D7/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016/273117 A1 (DOUBINA NATALIA V [US] ET AL) 22 September 2016 (2016-09-22) cited in the application abstract claims 1, 17, 21 paragraphs [0002], [0003] -----	1-4,6-8, 12-16
X	GB 2 100 752 A (OCCIDENTAL CHEM CO [US]) 6 January 1983 (1983-01-06) abstract example 4 page 1, line 105 - page 2, line 16 -----	1,2,6-8 12
Y		
X	US 2017/154787 A1 (SAKASHITA MASAHIRO [JP] ET AL) 1 June 2017 (2017-06-01) abstract claim 1 paragraphs [0075] - [0079] -----	1-3,6-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2018

Date of mailing of the international search report

11/02/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lange, Ronny

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/081692

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUGAMA T ET AL: "Advanced poly(acrylic)acid-modified zinc phosphate conversion coatings: use of cobalt and nickel cations", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 50, no. 2, 31 December 1992 (1992-12-31), pages 89-95, XP085003312, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/0257-8972(92)90048-F abstract paragraph 2	1,2,6-8
Y	----- GB 1 283 417 A (KEWANEE OIL CO [US]) 26 July 1972 (1972-07-26) claim 1 page 2, lines 60-80	12
A	----- WO 2004/074372 A1 (BASF AG [US]; DIETSCH FRANK [DE]; WITTELER HELMUT [DE]; KLUEGLEIN MAT) 2 September 2004 (2004-09-02) abstract claims 1, 2 pages 11-14	1-3,6-8, 12-16
X	----- DE 10 2005 038608 A1 (BASF AG [DE]) 22 February 2007 (2007-02-22) abstract examples 4, 6 paragraphs [0209], [0235] -----	1-4,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/081692

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4, 6-8, 12-16(all partially)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2018/081692

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-4, 6-8, 12-16(all partially)

Inventive concept I regards a composition comprising(a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and(b) a leveling agent comprising the structure of formulae L1L3a or L3band their salts, wherein R1 is selected from X1 -CO-O-R11 ; R2 ,R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m- OH, with the proviso that if one of R2 , R3 or R4 are selected from R1 , the other groups R2, R3 or R4 are different from R1 ,R31 is selected from R1 , H, OR32 and R32 , R32 is selected from (i) H and (ii) C1-C6 alkyl, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by 0 atoms, (iv) arylalkyl group -X11- X12 , (v) alkylaryl group -X12 -X11 -, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m O-, X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl,R11 is selected from H and C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl,X12 is a divalent aryl group, X11 is a divalent C1 to C15 alkandiyl group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1an is an integer from 2 to 10 000; m is an integer from 2 to 50; o is an integer from 2 to 1000, and p is 0 or an integer from 1 to 10 000 , wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

2. claims: 1-4, 6-8, 10, 12-16(all partially)

Inventive concept II regards a composition comprising(a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and(b) a leveling agent comprising the structure of formulae L1L3a or L3band their salts, wherein R1 is selected from X1 -SO2 -O-R11 and X1 -SO-O-R11 ; R2 ,R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m- OH, with the proviso that if one of R2 , R3 or R4 are selected from R1 , the other groups R2, R3 or R4 are different from R1 ,R31 is selected from R1 , H, OR32 and R32 , R32 is selected from (i) H and (ii) C1-C6 alkyl, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by 0 atoms, (iv) arylalkyl group -X11- X12 , (v) alkylaryl group -X12 -X11 -, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m O-, X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl,R11 is selected from H and C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl,X12 is a divalent aryl group, X11 is a divalent C1 to C15 alkandiyl group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1an is an integer from 2 to 10 000; m is an integer from 2 to 50; o is an

International Application No. PCT/ EP2018/ 081692

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

integer from 2 to 1000, and p is 0 or an integer from 1 to 10 000, wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

3. claims: 1-4, 6-8, 12-16(all partially)

Inventive concept IIII regards a composition comprising(a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and(b) a leveling agent comprising the structure of formulae L1L3a or L3band their salts, wherein R1 is selected from X1- P0(OR11)2 ; R2 ,R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m- OH, with the proviso that if one of R2 , R3 or R4 are selected from R1 , the other groups R2, R3 or R4 are different from R1 ,R31 is selected from R1 , H, OR32 and R32 , R32 is selected from (i) H and (ii) C1-C6 alkyl, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by 0 atoms, (iv) arylalkyl group -X11- X12 , (v) alkylaryl group -X12 -X11 -, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m O-, X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl,R11 is selected from H and C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl,X12 is a divalent aryl group, X11 is a divalent C1 to C15 alkandiyl group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1an is an integer from 2 to 10 000; m is an integer from 2 to 50; o is an integer from 2 to 1000, and p is 0 or an integer from 1 to 10 000, wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

4. claims: 1-6, 9, 12-16(all partially)

Inventive concept IV regards a composition comprising(a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and(b) a leveling agent having the structure of formula L2or the structure of formula L4 and their salts, wherein R1 is selected from X1 -C0-O-R11 ; R2 ,R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m- OH, with the proviso that if one of R2 , R3 or R4 are selected from R1 , the other groups R2, R3 or R4 are different from R1 , Ø is a C6 to C14 carbocyclic or a C3 to C10 nitrogen or oxygen containing heterocyclic aryl group, which may be unsubstituted or substituted by up to three C1 to C12 alkyl groups or up to two OH, NH2 or N02 groups, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by 0 atoms, (iv) arylalkyl group -X11- X12- , (v) alkylaryl group -X12 -X11 -, and (vi) -(O-C2 H3 R12)m O-,X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl,R11 is selected from H and C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl, X12 is a divalent aryl group,X11 is a divalent C1 to C15

International Application No. PCT/ EP2018/ 081692

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

alkandiyl group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1a, wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

5. claims: 11(completely); 1-6, 9, 10, 12-16(partially)

Inventive concept V regards a composition comprising (a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and (b) a leveling agent having the structure of formula L2 or the structure of formula L4 and their salts, wherein R1 is selected from X1-SO₂-O-R11 and X1-SO-O-R11; R2, R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl, (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C₂H₃R12)_m-OH, with the proviso that if one of R2, R3 or R4 are selected from R1, the other groups R2, R3 or R4 are different from R1, Ø is a C6 to C14 carbocyclic or a C3 to C10 nitrogen or oxygen containing heterocyclic aryl group, which may be unsubstituted or substituted by up to three C1 to C12 alkyl groups or up to two OH, NH₂ or NO₂ groups, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond, (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by O atoms, (iv) arylalkyl group -X11-X12-, (v) alkylaryl group -X12-X11-, and (vi) -(O-C₂H₃R12)_mO-, X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl, R11 is selected from H and C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl, X12 is a divalent aryl group, X11 is a divalent C1 to C15 alkandiyl group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1a, wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

6. claims: 1-6, 9, 12-16(all partially)

Inventive concept VI regards a composition comprising (a) metal ions consisting essentially of cobalt ions, and (b) a leveling agent having the structure of formula L2 or the structure of formula L4 and their salts, wherein R1 is selected from X1-P(O(R11))₂; R2, R3 and R4 independently selected from R1 and (i) H, (ii) aryl, (iii) C1 to C10 alkyl, (iv) arylalkyl, (v) alkylaryl, and (vi) -(O-C₂H₃R12)_m-OH, with the proviso that if one of R2, R3 or R4 are selected from R1, the other groups R2, R3 or R4 are different from R1, Ø is a C6 to C14 carbocyclic or a C3 to C10 nitrogen or oxygen containing heterocyclic aryl group, which may be unsubstituted or substituted by up to three C1 to C12 alkyl groups or up to two OH, NH₂ or NO₂ groups, X1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond, (ii) aryl, (iii) C1 to C12 alkandiyl, which may be interrupted by O atoms, (iv) arylalkyl group -X11-X12-, (v) alkylaryl group -X12-X11-, and (vi) -(O-C₂H₃R12)_mO-, X2 is (i) a chemical bond or (ii) methanediyl, R11 is selected from H and

International Application No. PCT/ EP2018/ 081692

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

C1 to C4 alkyl, R12 is selected from H and C1 to C4 alkyl, X12 is a divalent aryl group, X11 is a divalent C1 to C15 alkandiy] group, A is a co-monomer selected from vinyl alcohol, which may optionally be (poly)ethoxylated, and acrylamide, B is selected from formula L1a , wherein the composition is essentially free of any dispersed particles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/081692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016273117 A1	22-09-2016	KR 20160112980 A TW 201704551 A US 2016273117 A1	28-09-2016 01-02-2017 22-09-2016
GB 2100752 A	06-01-1983	AU 530923 B2 BE 893534 A BR 8203501 A CA 1213555 A DE 3221256 A1 ES 8307933 A1 FR 2507632 A1 GB 2100752 A IT 1210689 B JP S581082 A JP S6358230 B2 MX 156928 A NL 8202441 A US 4425198 A ZA 8203778 B	04-08-1983 16-12-1982 07-06-1983 04-11-1986 10-03-1983 01-08-1983 17-12-1982 06-01-1983 20-09-1989 06-01-1983 15-11-1988 17-10-1988 17-01-1983 10-01-1984 25-05-1983
US 2017154787 A1	01-06-2017	JP W02016006631 A1 KR 20170028889 A TW 201631108 A US 2017154787 A1 WO 2016006631 A1	01-06-2017 14-03-2017 01-09-2016 01-06-2017 14-01-2016
GB 1283417 A	26-07-1972	DE 1953707 A1 FR 2021472 A1 GB 1283417 A	12-11-1970 24-07-1970 26-07-1972
WO 2004074372 A1	02-09-2004	AT 338090 T AT 394451 T BR P10407625 A CA 2516954 A1 EP 1517955 A1 EP 1715001 A2 ES 2271848 T3 ES 2303311 T3 JP 4241821 B2 JP 2006520402 A KR 20050114219 A MX PA05008644 A US 2005163933 A1 US 2007176149 A1 US 2010175792 A1 WO 2004074372 A1	15-09-2006 15-05-2008 21-02-2006 02-09-2004 30-03-2005 25-10-2006 16-04-2007 01-08-2008 18-03-2009 07-09-2006 05-12-2005 18-10-2005 28-07-2005 02-08-2007 15-07-2010 02-09-2004
DE 102005038608 A1	22-02-2007	DE 102005038608 A1 EP 1919970 A1 US 2008233390 A1 WO 2007020220 A1	22-02-2007 14-05-2008 25-09-2008 22-02-2007

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72)発明者 エンゲルハルト, ナディン
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8
- (72)発明者 マイアー, ディーター
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8
- (72)発明者 アルノルド, マルコ
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8
- (72)発明者 フリュージェル, アレクサンダー
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8
- (72)発明者 エムネット, シャルロッテ
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8
- (72)発明者 ヘンダーソン, ルーカス ベンジャミン
ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

F ターム(参考) 4K023 AA13 BA06 CB07 CB34 DA06 DA07 DA08
4K024 AA03 BA11 BB12 CA02 CA04 CA06 GA02
4M104 BB04 BB06 BB07 DD33 DD43 DD52 DD53 FF13 HH14