



(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 I870818 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：112112867

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl. : C25D3/12 (2006.01)

C25D5/02 (2006.01)

C25D7/12 (2006.01)

H01L21/288 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/20 歐洲專利局

17202568.6

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：安傑哈德特 納迪尼 ENGELHARDT, NADINE (DE)；邁爾 迪耶特 MAYER,

DIETER (DE)；亞諾 馬可 ARNOLD, MARCO (DE)；福路格 亞歷山大

FLUEGEL, ALEXANDER (DE)；艾姆尼 夏洛特 EMNET, CHARLOTTE (DE)；

漢恩德森 盧卡斯 班傑明 HENDERSON, LUCAS BENJAMIN (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200707640A

TW 201716634A

US 3814674A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

用於電鍍鈷之包含調平劑之組成物

(57)摘要

本發明係關於一種鈷電沉積組成物，其包含鈷離子及特定調平劑，調平劑包含 X^1 -CO-O- R^{11} 、 X^1 -SO₂-O- R^{11} 、 X^1 -PO(OR¹¹)₂、 X^1 -SO-O- R^{11} 官能基，其中

X^1 為選自以下之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 可雜有 O 原子之 C₁ 至 C₁₂ 烷二基、(iv) 芳烷基-X¹¹-X¹²-、(v) 烷芳基-X¹²-X¹¹-及 (vi) -(O-C₂H₃R¹²)_mO-，

R^{11} 選自 H 及 C₁ 至 C₄ 烷基，

R^{12} 選自 H 及 C₁ 至 C₄ 烷基，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價 C₁ 至 C₁₅ 烷二基。

A cobalt electrodeposition composition comprising cobalt ions, and particular leveling agents comprising X^1 -CO-O- R^{11} , X^1 -SO₂-O- R^{11} , X^1 -PO(OR¹¹)₂, X^1 -SO-O- R^{11} functional groups, wherein X^1 is a divalent group selected from (i) a chemical bond (ii) aryl, (iii) C₁ to C₁₂ alkandiy, which may be interrupted by O atoms, (iv) an arylalkyl group -X¹¹-X¹²-, (v) an alkylaryl group -X¹²-X¹¹-, and (vi) -(O-C₂H₃R¹²)_mO-,

R^{11} is selected from H and C₁ to C₄ alkyl.

R^{12} is selected from H and C₁ to C₄ alkyl,

I870818

TW I870818 B

X¹² is a divalent aryl group,

X¹¹ is a divalent C₁ to C₁₅ alkandiyl group.



I870818

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於電鍍鈷之包含調平劑之組成物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR COBALT ELECTROPLATING
COMPRISING LEVELING AGENT

【中文】

本發明係關於一種鈷電沉積組成物，其包含鈷離子及特定調平劑，調平劑包含 X^1 -CO-O- R^{11} 、 X^1 -SO₂-O- R^{11} 、 X^1 -PO(OR¹¹)₂、 X^1 -SO-O- R^{11} 官能基，其中

X^1 為選自以下之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 可雜有O原子之C₁至C₁₂烷二基、(iv) 芳烷基-X¹¹-X¹²-、(v) 烷芳基-X¹²-X¹¹-及(vi) -(O-C₂H₃R¹²)_mO-，

R^{11} 選自H及C₁至C₄烷基，

R^{12} 選自H及C₁至C₄烷基，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價C₁至C₁₅烷二基。

【英文】

A cobalt electrodeposition composition comprising cobalt ions, and particular leveling agents comprising X^1 -CO-O- R^{11} , X^1 -SO₂-O- R^{11} , X^1 -PO(OR¹¹)₂, X^1 -SO-O- R^{11} functional groups, wherein

X^1 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) an arylalkyl group -X¹¹-X¹²-, (v) an alkylaryl group -X¹²-X¹¹-, and (vi) -(O-C₂H₃R¹²)_mO-,

R^{11} is selected from H and C₁ to C₄ alkyl.

R^{12} is selected from H and C_1 to C_4 alkyl,

X^{12} is a divalent aryl group,

X^{11} is a divalent C_1 to C_{15} alkandiyl group.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於電鍍鈷之包含調平劑之組成物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR COBALT ELECTROPLATING
COMPRISING LEVELING AGENT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於電鍍鈷之包含鈷離子及調平劑之組成物。

【先前技術】

【0002】 藉由金屬電鍍進行之諸如通孔及溝槽之小型構件之填充為半導體製造過程之必需部分。眾所周知，電鍍浴中作為添加劑之有機物質之存在可對於達成基板表面上之均勻金屬沉積及避免金屬線內之諸如空隙及接縫的缺陷而言為關鍵的。

【0003】 在進一步減小凹入構件如通孔或溝槽之孔徑尺寸之情況下，具有銅之互連件之填充變得尤其具有挑戰性，亦係因為在銅電沉積之前之藉由物理氣相沉積（PVD）進行之銅晶種沉積（copper seed deposition）可能展現不均質性及非一致性且因此進一步減小特別地在孔之頂部處之孔徑尺寸。此外，由鈷取代銅變得愈來愈受關注，此係因為鈷顯示較少向介電質之電遷移。

【0004】 為了電鍍鈷，提議若干種添加劑以確保亞微米尺寸之構件之不含空隙的填充。

【0005】 US 2011/0163449 A1揭示使用包含諸如糖精、香豆素或聚乙二亞胺（PEI）之鈷沉積-抑制添加劑之浴之鈷電沉積方法。

【0006】 US 2009/0188805 A1揭示使用包含選自聚乙二亞胺及2-巰基-5-苯并咪唑磺酸之至少一種加速、抑制或去極化添加劑之浴之鈷電沉積方法。

【0007】 WO2017/004424揭示用於鈷電沉積之包含作為加速劑之SPS及炔屬抑制劑如炔丙醇及烷氧基化炔丙醇之組成物。

【0008】 PCT/EP2017/066896揭示作為抑制劑之炔醇胺及炔胺。

【0009】 EP 1323848 A1揭示含有以下之鎳電鍍溶液：a) 鎳離子及b) 選自胺基聚羧酸、聚羧酸及聚膦酸之至少兩種螯合劑，其中鎳電鍍溶液之pH為4至9，且鎳離子與氯離子之比率($\text{Ni}^{+2}/\text{Cl}^{-1}$)為1或更小。

【0010】 US 2016/273117 A1揭示用於將鈷電鍍成基板上之凹入構件之方法，方法包括：接收電鍍腔室中之基板，基板包括具有鈷晶種層於其上之凹入構件，鈷晶種層之厚度為約50 Å或更小，且凹入構件之寬度在約10 nm與150 nm之間；將基板浸入電解質中，電解質包括硼酸、鹵素離子、鈷離子及用於達成凹入構件中之不含接縫之自下而上填充的有機添加劑；且在提供自下而上填充之條件下將鈷電鍍成構件。

【0011】 現存鈷電沉積浴之不足之處為其密集型構件內之強隆起效應(mounding effect)。

【0012】 仍強烈需求除亞微米尺寸之互連構件之不含空隙之填充以外亦提供經填充構件內的實質上平坦的表面的鈷電鍍浴。

【0013】 因此，本發明之目的為提供具有良好調平特性之鈷電鍍添加劑，詳言之能夠提供實質上平坦之金屬層且用鈷電鍍浴填充奈米級及微米級構件而不實質上形成諸如但不限於空隙之缺陷的調平劑。

【0014】 本發明之另一目的為提供能夠沉積低雜質金屬層之鈷電鍍浴。

【發明內容】

【0015】 在下文所描述之特定乙烯系、聚乙烯系或芳族調平劑之情況下，本發明提供新型類別之高度有效之調平劑，其提供完全填充有鈷之凹入構件上

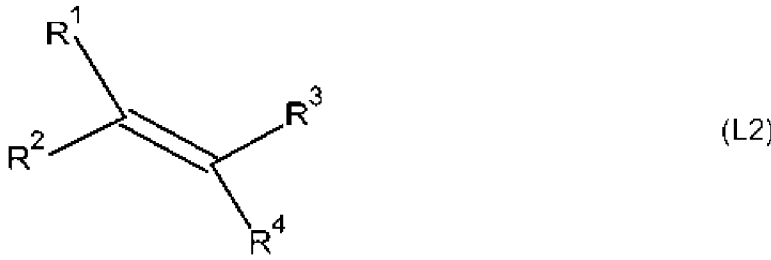
方之減少的隆起，特別地包含奈米尺寸之互連構件之基板上之減少的隆起，特別地若存在具有不同構件密度及寬度之區域則如此。

【0016】 因此，本發明提供包含以下之組成物：

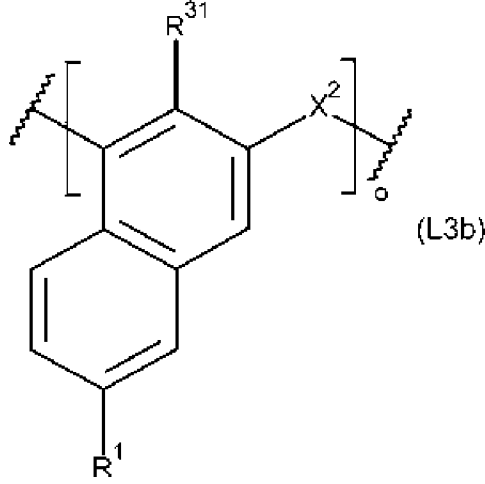
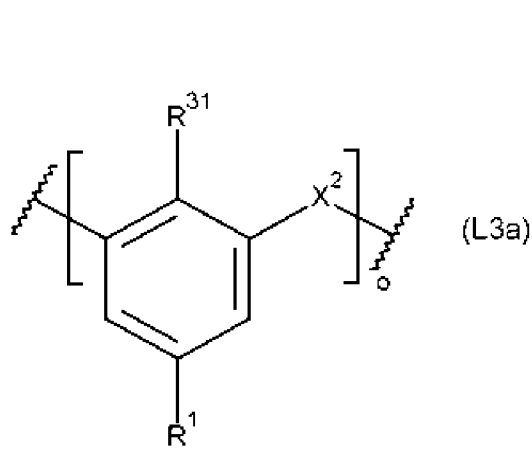
- (a) 金屬離子，基本上由鈷離子組成，及
- (b) 調平劑，包含式L1結構



或具有式L2結構



或包含式L3a或L3b結構



或具有式L4結構



及其鹽，
其中

R^1 選自 $X^1\text{-CO-O-R}^{11}$ 、 $X^1\text{-SO}_2\text{-O-R}^{11}$ 、 $X^1\text{-PO(OR}^{11})_2$ 、 $X^1\text{-SO-O-R}^{11}$ ；

R^2 、 R^3 、 R^4 獨立地選自 R^1 及 (i) H、(ii) 芳基、(iii) C_1 至 C_{10} 烷基、

(iv) 芳烷基、(v) 烷芳基及 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ ，其限制條件為，若 R^2 、 R^3 或 R^4 中之一者選自 R^1 ，則其他基團 R^2 、 R^3 或 R^4 不同於 R^1 ，

$\emptyset$ 為 C_6 至 C_{14} 碳環或 C_3 至 C_{10} 含氮或氧之雜環芳基，其可未經取代或經至多三個 C_1 至 C_{12} 烷基或至多兩個 OH 、 NH_2 或 NO_2 基團取代，

R^{31} 選自 R^1 、 H 、 OR^5 及 R^5 ，

R^{32} 選自 (i) H 及 (ii) C_1 至 C_6 烷基，

X^1 為選自以下之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 可雜有 O 原子之 C_1 至 C_{12} 烷二基、(iv) 芳烷基- $X^{11}-X^{12}$ -、(v) 烷芳基- $X^{12}-X^{11}$ -及 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_mO-$ ，

X^2 為 (i) 化學鍵或 (ii) 甲烷二基，

R^{11} 選自 H 及 C_1 至 C_4 烷基，

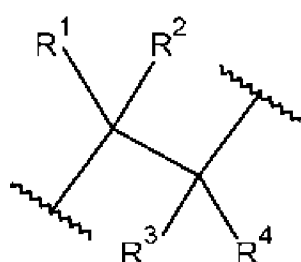
R^{12} 選自 H 及 C_1 至 C_4 烷基，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價 C_1 至 C_{15} 烷二基，

A 為選自可視情況經(聚)乙氧基化之乙烯醇及丙烯醯胺之共聚單體，

B 選自式L1a



(L1a)

n 為2至10,000之整數，

m 為2至50之整數，

o 為2至1000之整數，且

p 為0或1至10,000之整數，

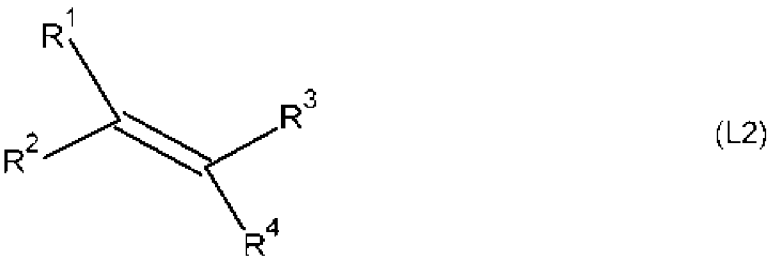
且其中組成物不含任何分散顆粒。

【0017】 在另一具體實例中，本發明提供包含以下之組成物：

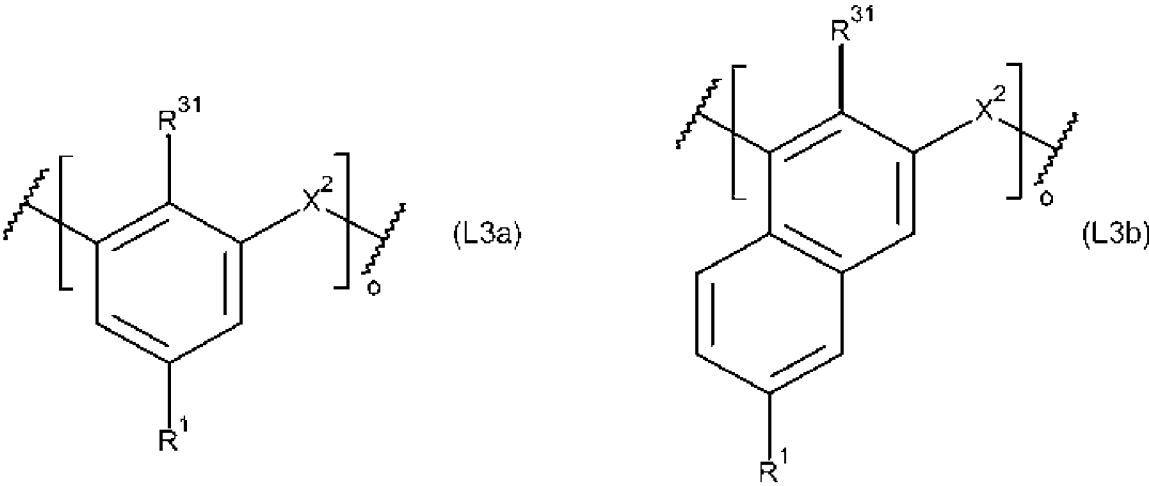
- (a) 金屬離子，基本上由鈷離子組成，及
- (b) 調平劑，包含式L1結構



或具有式L2結構



或包含式L3a或L3b結構



或具有式L4結構



及其鹽，

其中

R¹ 選自X¹-CO-O-R¹¹、X¹-SO₂-O-R¹¹、X¹-PO(OR¹¹)₂、X¹-SO-O-R¹¹；

R² 選自 (i) H、(ii) 芳基、(iii) C₁至C₁₀烷基、(iv) 芳烷基、(v) 烷芳基及 (vi) -(O-C₂H₃R¹²)_m-OH，

R³ 選自R¹及R²；

R^4 選自 R^2 且在 R^3 為 R^2 之情況下 R^4 亦可為 R^1 ，

O 為 C_6 至 C_{14} 碳環或 C_3 至 C_{10} 含氮或氧之雜環芳基，其可未經取代或經至多三個 C_1 至 C_{12} 烷基或至多兩個 OH 、 NH_2 或 NO_2 基團取代，

R^{31} 選自 R^1 、 H 、 OR^5 及 R^5 ，

R^{32} 選自 (i) H 及 (ii) C_1 至 C_6 烷基，

X^1 為選自以下之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 可雜有 O 原子之 C_1 至 C_{12} 烷二基、(iv) 芳烷基- X^{11} - X^{12} -、(v) 烷芳基- X^{12} - X^{11} -及 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_mO-$ ，

X^2 為 (i) 化學鍵或 (ii) 甲烷二基，

R^{11} 選自 H 及 C_1 至 C_4 烷基，

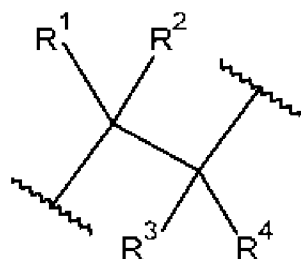
R^{12} 選自 H 及 C_1 至 C_4 烷基，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價 C_1 至 C_{15} 烷二基，

A 為選自可視情況經(聚)乙氧基化之乙烯醇及丙烯醯胺之共聚單體，

B 選自式L1a



(L1a)

n 為2至10,000之整數，

m 為2至50之整數，

o 為2至1000之整數，且

p 為0或1至10,000之整數，

其中組成物不含任何分散顆粒。

【0018】 本發明進一步關於包含如本文所定義之組成物的金屬鍍浴的用
第 6 頁，共 33 頁(發明說明書)

途，金屬鍍浴用於在基板上沉積鈷，基板包含孔徑尺寸為100奈米或更小、詳言之20 nm或更小、15 nm或更小或甚至7 nm或更小之凹入構件。

【0019】 本發明進一步關於用於在包含孔徑尺寸低於100 nm、較佳低於50 nm之構件之基板上藉由以下沉積包含鈷之層的方法：

- a) 使如本文所定義之組成物與基板接觸，及
- b) 向基板施加一定電流密度達足以將金屬層沉積至基板上之時間。

【0020】 以此方式提供引起完全填充之凹入構件上方之晶圓上之較少隆起的添加劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0021】 本發明之組成物包含鈷離子及如下文所描述之式L1至L4調平劑。

本發明之調平劑

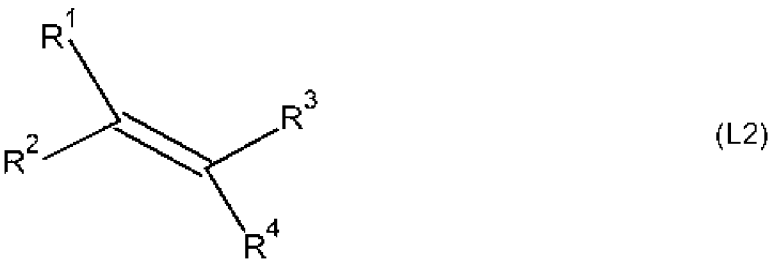
【0022】 如本文所使用之「調平劑 (leveling agent)」係指除任何額外的功能性以外亦能夠提供基板上之實質上平坦之金屬層的有機化合物。術語「調平劑 (leveler/leveling agent)」及「調平添加劑 (leveling additive)」在整個本說明書中可互換使用。

【0023】 在第一具體實例中，待用於電鍍組成物之調平劑包含式L1聚合結構

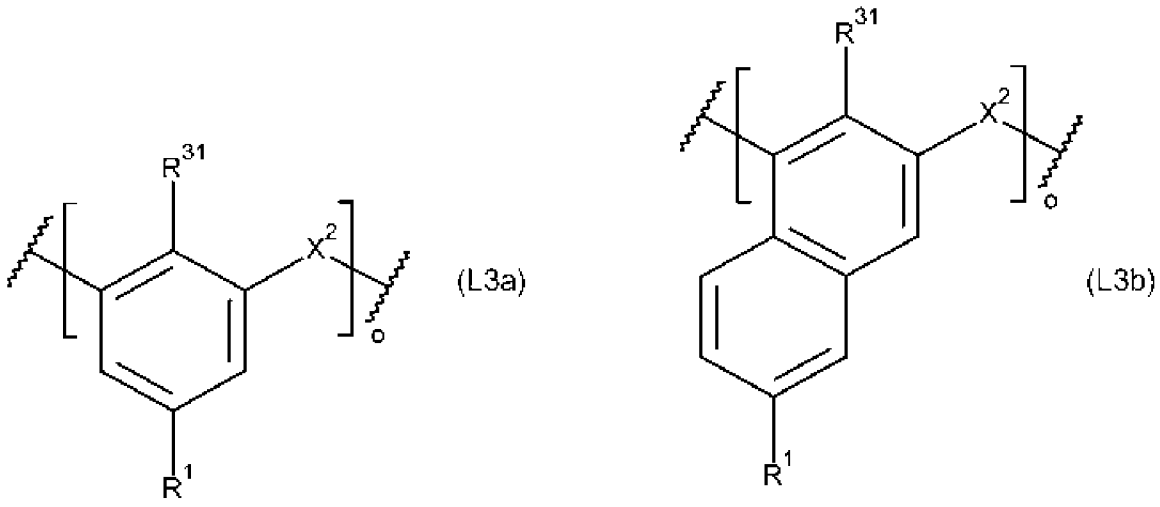


【0024】 在第二具體實例中，待用於電鍍組成物之調平劑包含式L2單體

結構



【0025】 在第三具體實例中，待用於電鍍組成物之調平劑包含式L3a或L3b聚合結構



【0026】 在第四具體實例中，待用於電鍍組成物之調平劑包含式L4單體結構



且取代基描述如下。

【0027】 如本文所使用之「芳基（aryl）」意謂C₆至C₁₄碳環或C₃至C₁₀含氮或氧之雜環芳環系統，其可未經取代或經至多三個C₁至C₁₂烷基或至多兩個OH、NH₂或NO₂基團取代。

【0028】 在所有具體實例中，式L1至L4中之R¹可選自X¹-CO-O-R¹¹、X¹-SO₂-O-R¹¹、X¹-PO(OR¹¹)₂及X¹-SO-OR¹¹。R¹在本文中亦稱為「官能基」。

【0029】 X¹可為化學鍵，這意謂官能基-CO-O-R¹¹、-SO₂-O-R¹¹、-PO(OR¹¹)₂及-SO-OR¹¹與式L1中之聚合物主鏈、式L2中之乙烯基或式L3a、L3b及L4中之芳

族系統直接鍵結。如本文所使用之「化學鍵 (chemical bond)」意謂相應的部分不存在但相鄰部分橋接以便在這些相鄰部分之間形成直接化學鍵。舉例而言，若X-Y-Z中之部分Y為化學鍵，則相鄰部分X及Z一起形成基團X-Z。

【0030】 在一替代方案中， X^1 為二價芳基。較佳二價芳基為伸苯基、萘、吡啶或咪唑，特別地為1,4-伸苯基。

【0031】 在另一替代方案中， X^1 為可雜有O原子之二價 C_1 至 C_{12} 烷二基。如本文所使用之「 C_x 」意謂相應的基團包含x數量之C原子。舉例而言，術語「 C_x 至 C_y 烷二基 (C_x to C_y alkanediyl)」及 C_x 至 C_y 烷基意謂具有x至y數量之碳原子之烷(烴二)基且包括直鏈、分支鏈 (若 $>C_3$) 及環狀烷二基 (若 $>C_4$)。

【0032】 在又一替代方案中， X^1 為二價芳烷基- X^{11} - X^{12} ，其中 X^{11} 為分別鍵結至聚合物主鏈、乙烯基或芳族系統之 C_1 至 C_{15} 烷二基，且 X^{12} 為鍵結至官能基之二價芳基。較佳芳烷基可為但不限於苄基 (鄰、間或對形式) 及1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶。烷二基部分 X^{11} 較佳可為甲烷二基、丙烷二基或丁烷二基。芳基部分 X^{12} 較佳可為伸苯基、萘、吡啶或咪唑，特別地為1,4-伸苯基。

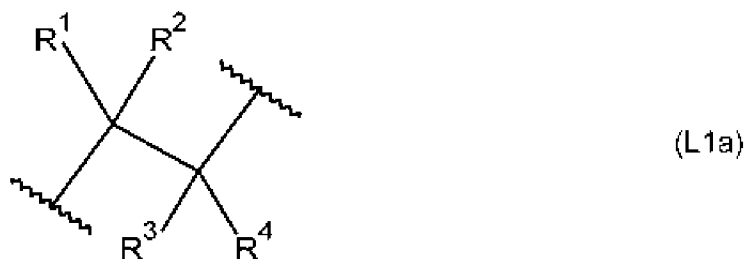
【0033】 在另一替代方案中， X^1 為二價烷芳基- X^{12} - X^{11} ，其中 X^{12} 為分別鍵結至聚合物主鏈、乙烯基或芳族系統之二價芳基，且 X^{11} 為鍵結至官能基之 C_1 至 C_{15} 烷二基。較佳芳烷基可為但不限於甲苯甲醯基 (鄰、間或對形式) 及1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶。烷二基部分 X^{11} 較佳可為甲烷二基、丙烷二基或丁烷二基。烷二基部分 X^{11} 較佳可為伸苯基、萘、吡啶或咪唑，特別地為1,4-伸苯基。

【0034】 在又一替代方案中， X^1 為二價(聚)環氧烷間隔基- $(C_2H_3R^{12}-O)_m$ ，其中 R^{12} 選自H及 C_1 至 C_4 烷基，較佳為H或甲基，且m為1至10、較佳為1至5之整數。

【0035】 X^1 較佳選自化學鍵、 C_1 至 C_4 烷二基及伸苯基。

【0036】 在一較佳具體實例中， R^1 選自H及 C_1 至 C_4 烷基，較佳為H或甲基，最佳為H。

【0037】 在第一具體實例中，在式L1中，A為衍生自可視情況經(聚)乙氧基化之乙烯醇或丙烯醯胺之共聚單體單元，且B為式L1a單體單元



【0038】 一般而言，在第一及第二具體實例之式L1a及L2中， R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自 R^1 及基團 R^R ，且 R^R 選自

(i) H，

(ii) 芳基，較佳為 C_6 至 C_{10} 碳環芳基或包含至多兩個N原子之 C_3 至 C_8 雜環芳基，最佳為苯基或吡啶基，

(iii) C_1 至 C_{10} 烷基，較佳為 C_1 至 C_6 烷基，更佳為 C_1 至 C_4 烷基，最佳為 C_1 至 C_3 烷基，

(iv) 芳烷基，較佳為 C_7 至 C_{15} 碳環芳烷基或包含至多兩個N原子之 C_4 至 C_8 雜環芳烷基，更佳為 C_4 至 C_8 芳烷基，最佳為苄基或1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶，

(v) 烷芳基，較佳為 C_7 至 C_{15} 碳環烷芳基或包含至多兩個N原子之 C_4 至 C_8 雜環烷芳基，更佳為 C_4 至 C_8 烷芳基，最佳為甲苯甲醯基（鄰、間或對形式）及1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶，或

(vi) (聚)環氧烷取代基 $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ ，且m為1至50、較佳為1至30、更佳為1或2至20、最佳為1或2至10之整數，且 R^{12} 選自H及 C^1 至 C^4 烷基。

【0039】 因為僅 R^2 、 R^3 及 R^4 中之一者可包含基團 R^1 ，所以需要若 R^2 、 R^3 及 R^4 中之一者選自 R^1 ，則其他基團 R^2 、 R^3 及 R^4 不同於 R^1 。

【0040】 在一特定具體實例中，在第一及第二具體實例之式L1a及L2中， R^2 選自

(i) H，

(ii) 芳基，較佳為 C_6 至 C_{10} 碳環芳基或包含至多兩個N原子之 C_3 至 C_8 雜環芳基，最佳為苯基或吡啶基，

(iii) C_1 至 C_{10} 烷基，較佳為 C_1 至 C_6 烷基，更佳為 C_1 至 C_4 烷基，最佳為 C_1 至 C_3 烷基，

(iv) 芳烷基，較佳為 C_7 至 C_{15} 碳環芳烷基或包含至多兩個N原子之 C_4 至 C_8 雜環芳烷基，更佳為 C_4 至 C_8 芳烷基，最佳為苄基或1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶，

(v) 烷芳基，較佳為 C_7 至 C_{15} 碳環烷芳基或包含至多兩個N原子之 C_4 至 C_8 雜環烷芳基，更佳為 C_4 至 C_8 烷芳基，最佳為甲苯甲醯基（鄰、間或對形式）及1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶，或

(vi) (聚)環氧烷取代基 $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ ，且 m 為1至50、較佳為1至30、更佳為1或2至20、最佳為1或2至10之整數，且 R^{12} 選自H及 C^1 至 C^4 烷基。

【0041】 在一特定具體實例中，在式L1a及L2中， R^3 選自 R^1 及 R^R 。 R^4 選自 R^R 且僅在 R^3 不為 R^1 之情況下， R^4 亦可為 R^1 。換言之：式L1a及L2可包含一或兩個官能基 R^1 。因此，具有兩個官能基之L2調平劑可具有相對於官能基 R^1 而言之順式及反式組態。

【0042】 在另一特定具體實例中， R^2 選自 R^1 且 R^3 及 R^4 選自 R^R 。

【0043】 在一較佳具體實例中， R^2 、 R^3 及 R^4 選自H、甲基、乙基或丙基，最佳為H。在另一較佳具體實例中， R^2 及 R^3 或 R^4 選自H、甲基、乙基或丙基，最佳為H，且其他基團 R^3 或 R^4 選自 R^1 。在另一較佳具體實例中， R^2 選自 R^1 且 R^3 及 R^4 選自H、甲基、乙基或丙基，最佳為H。

【0044】 在式L1中， n 為2至10,000之整數且 P 可為0或1至10,000之整數。

【0045】 若 p 為0，則式L1調平劑可為均聚物，諸如但不限於聚丙烯酸、聚磺酸、聚膦酸及其類似者，其中 $R^2=R^3=R^4=H$ ；或聚順丁烯二酸，其中 $R^2=R^4=H$ 且 $R^3=R^1$ 或 $R^2=R^3=H$ 且 $R^4=R^1$ ；或聚伊康酸，其中 $R^3=R^4=H$ 且 $R^2=R^1$ 。可替代地，式L1調平劑可為諸如但不限於聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)、聚(丙烯酸-共-伊康酸)、聚(丙烯酸-共-2-甲基丙烯酸)、聚(磺酸-共-順丁烯二酸)、聚(磺酸-共-伊康酸)、聚(膦酸-共-順丁烯二酸)、聚(膦酸-共-伊康酸)、聚(膦酸-共-磺酸)及其類似者之共聚物以便調諧存在於調平劑中之官能基之種類及量。

【0046】 可替代地，若 $p>0$ ，則聚合物調平劑可為上述單體與另外之單體如乙烯醇及其乙氧基化或聚乙氧基化衍生物或丙烯醯胺之共聚物。在此情況下， n 及 p 之總和為總聚合度。

【0047】 式L1中之聚合度 $n+p$ 較佳為2至10,000之整數。 $n+p$ 最佳為10至5000、最佳為20至5000之整數。

【0048】 若使用共聚物，則這些共聚物可具有嵌段、無規、交替或梯度結構、較佳為無規結構。如本文所使用之「無規(random)」意謂相應的共聚單體由混合物聚合且因此視其共聚參數而定以統計學方式佈置。如本文所使用之「嵌段(block)」意謂相應的共聚單體彼此接續聚合以形成呈任何預定順序之相應的共聚單體的嵌段。

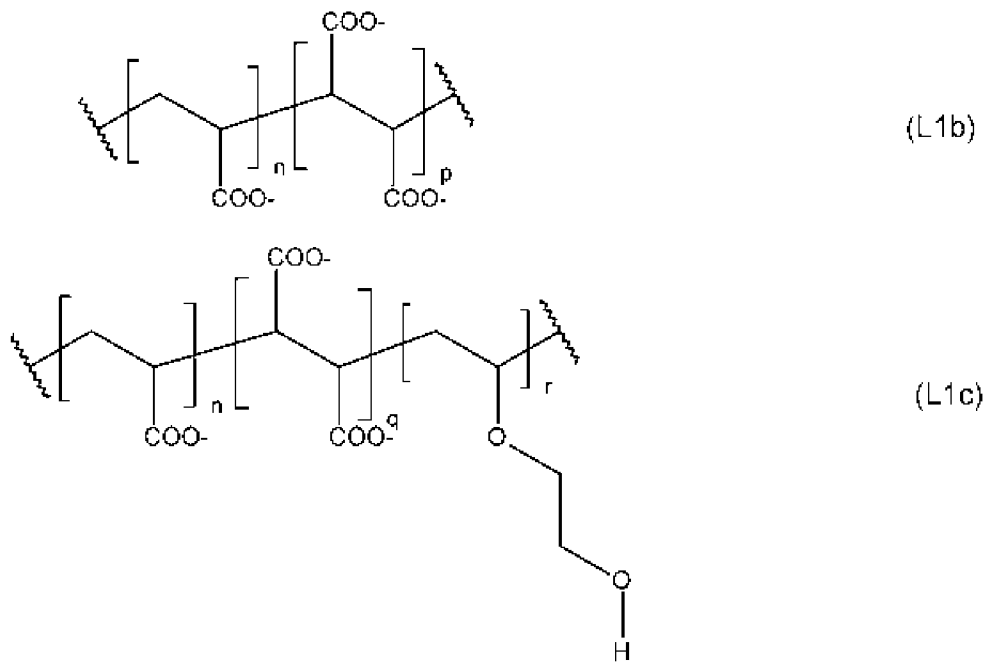
【0049】 式L1聚合物調平劑之分子量 M_w 可為約500 g/mol至約500,000 g/mol、較佳為約1,000 g/mol至約350,000 g/mol、最佳為約2000 g/mol至約300,000 g/mol。在一個特定具體實例中，分子量 M_w 為約1,500 g/mol至約10,000 g/mol。在另一具體實例中，分子量 M_w 為約15,000 g/mol至約50,000 g/mol。在又一具體實例中，分子量 M_w 為約100,000 g/mol至約300,000 g/mol。

【0050】 若使用共聚物，則式L1調平劑中之兩個單體B之間或共聚單體A

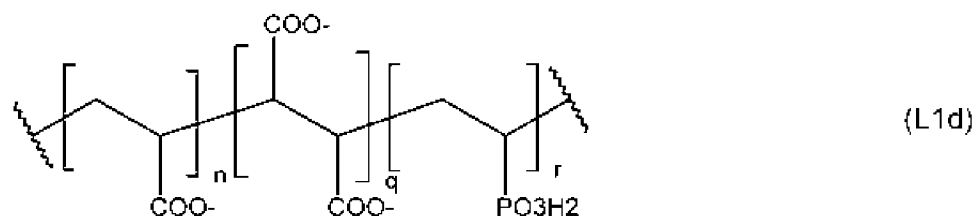
與單體B之比率可為5:95重量%至95:5重量%、較佳為10:90重量%至90:10重量%、最佳為20:80重量%至80:40重量%。亦可使用包含兩個單體B及一個共聚單體A之三元共聚物。

【0051】 尤其較佳之式L1聚合物調平劑為聚丙烯酸、聚伊康酸、順丁烯二酸丙烯酸共聚物、伊康酸丙烯酸共聚物、丙烯酸2-甲基丙烯酸共聚物、聚膦酸及聚磺酸。最佳為聚丙烯酸、順丁烯二酸丙烯酸共聚物及丙烯酸2-甲基丙烯酸共聚物。在順丁烯二酸丙烯酸共聚物或伊康酸丙烯酸共聚物之情況下，20:80重量%至60:40重量%之比率p:n為尤其較佳的。在2-甲基丙烯酸丙烯酸共聚物之情況下，20:80重量%至80:20重量%之比率p:n為尤其較佳的。

【0052】 以下式L1b至L1d特定共聚物調平劑為尤其較佳的：



其丙烯酸、順丁烯二酸及乙氧基化乙烯醇之三元共聚物，其中q及r為整數，總和q+r對應於式1中之p且比率q/r為10:90至90:10、較佳為20:80至80:40、最佳為40:60至60:40；及



其為丙烯酸、順丁烯二酸及乙基膦酸之三元共聚物，其中 q 及 r 為整數，總和 $q+r$ 對應於式1中之 p 且比率 q/r 為10:90至90:10、較佳為20:80至80:40、最佳為40:60至60:40。

【0053】 尤其較佳之式L2單體調平劑為丙烯酸、乙基膦酸及乙基磺酸。

【0054】 在包含式L3a或L3b（共同亦稱為L3）聚合物調平劑之第三具體實例中， R^{31} 可一般為如上文所定義之 R^1 、H、 OR^{32} 及 R^{32} 。 R^{31} 較佳為H或OH。這些聚合物可在市場中以萘磺酸縮合產物、Na鹽及苯酚磺酸縮合產物、Na鹽例如自BASF獲得。

【0055】 在式L3調平劑中， X^2 為（i）化學鍵或（ii）甲烷二基。 X^2 較佳為甲烷二基。

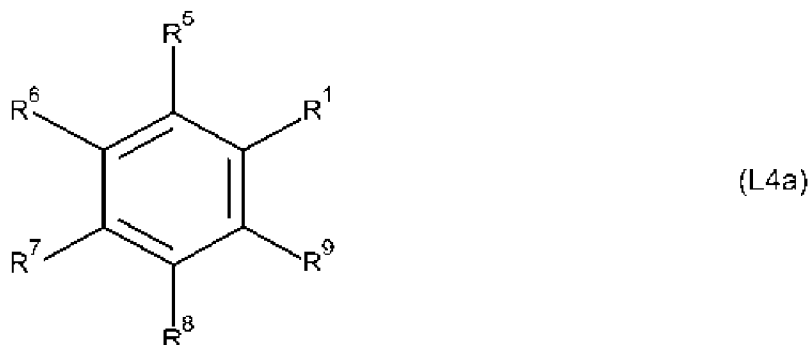
【0056】 式L3調平劑中之聚合度 o 為2至1000。 o 較佳為5至500、最佳為10至250之整數。

【0057】 聚合物調平劑L3之分子量 M_w 可為約500 g/mol至約400,000 g/mol、較佳為約1,000 g/mol至約300,000 g/mol、最佳為約3000 g/mol至約250,000 g/mol。在一個特定具體實例中，分子量 M_w 為約1,500 g/mol至約10,000 g/mol。在另一具體實例中，分子量 M_w 為約15,000 g/mol至約50,000 g/mol。在又一具體實例中，分子量 M_w 為約100,000 g/mol至約300,000 g/mol。

【0058】 在第四具體實例中，式L4調平劑， ϕ 為 C_6 至 C_{14} 碳環或 C_3 至 C_{10} 含氮或氧之雜環芳基，其可未經取代或經至多三個 C_1 至 C_{12} 烷基或至多兩個OH、 NH_2 或 NO_2 基團取代。雜環芳基較佳為具有至多2個、較佳為1個N原子之5員環系

統或6員環系統。

【0059】 較佳基團O為式L4a基團



其中R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及R⁹獨立地選自 (i) H及 (ii) C₁至C₆烷基。R⁵、R⁶、R⁸及R⁹較佳獨立地選自H、甲基、乙基或丙基，最佳為H。R⁷較佳選自H、甲基、乙基或丙基，最佳選自甲基或乙基。

【0060】 在某些具體實例中，調平劑可以在約1ppm至10,000 ppm之間或在約10ppm至1,000 ppm之間或在約10ppm至500 ppm之間之濃度存在。在一些情況下，調平劑之濃度可為至少約1 ppm或至少約100 ppm。在這些或其他情況下，調平劑之濃度可為約500 ppm或更小或約1,000 ppm或更小。

【0061】 在一個具體實例中，單種調平劑可用於鈷電鍍浴，亦即浴基本上不含如下文部分中所描述之任何另一調平劑。在另一具體實例中，調平劑中之兩種或更多種以組合形式使用。

其他調平劑

【0062】 鍍覆組成物可進一步包含一種或多種額外的調平劑。

【0063】 其他調平劑通常含有一種或多種氮、胺、鹽亞胺或咪唑，且亦可含有硫官能基。特定調平劑包括一種或多種五員環及六員環及/或共軛有機化合物衍生物。氨基團可形成環結構之部分。在含胺調平劑中，胺可為一級、二級或三級烷基胺。此外，胺可為芳基胺或雜環飽和或芳族胺。例示性胺包括但不限於二烷基胺、三烷基胺、芳烷基胺、三唑、咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、

苯并三唑、哌啶、嗎啉、哌嗪、吡啶、噁唑、苯并噁唑、嘧啶、喹啉及異喹啉。咪唑及吡啶可適用於一些情況。調平劑之其他實例包括傑納斯綠B（Janus Green B）及普魯士藍（Prussian Blue）。調平劑化合物亦可包括乙氧化物基團。舉例而言，調平劑可包括類似於聚乙二醇或聚氧化乙烯中所見之主鏈的一般主鏈，其中胺片段功能性插入於鏈上（例如傑納斯綠B）。例示性環氧化物包括但不限於諸如表氯醇及表溴醇之表鹵代醇，及聚環氧化物化合物。具有藉由含醚鍵接合在一起之兩種或更多種環氧化物部分之聚環氧化物化合物可適用於一些情況。一些調平劑化合物為聚合物，而其他調平劑化合物不為聚合物。例示性聚合物調平劑化合物包括但不限於聚伸乙亞胺、聚醯胺基胺，及胺與各種氧環氧化物或硫化物之反應產物。非聚合物調平劑之一個實例為6-巰基-己醇。另一例示性調平劑為聚乙烯吡咯啉酮（PVP）。

【0064】 可在與本發明之調平劑組合之鈷沉積之情形下特別有用的例示性調平劑包括但不限於：烷基化聚伸烷亞胺、聚乙二醇、有機磺酸鹽/酯、4-巰基吡啶、2-巰基噁唑啉、乙烯硫脲、硫脲、1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉硫酮、2-磺酸鈉萘、丙烯醯胺、經取代胺、咪唑、三唑、四唑、哌啶、嗎啉、哌嗪、吡啶、噁唑、苯并噁唑、喹啉、異喹啉、香豆素及其衍生物。

抑制劑

【0065】 鍍覆組成物可進一步包含且較佳包含一種或多種抑制劑。特定言之，若待電鍍之半導體基板包含孔徑尺寸低於100 nm、特別地低於50 nm之凹入構件，甚至更特定言之，若凹入構件之縱橫比為4或更大，則通常需要使用抑制劑。

【0066】 如本文所使用之「抑制劑（suppressing agent）」係指降低基板之至少一部分上之電鍍浴之鍍覆速率的有機化合物。詳言之，抑制劑為抑制任何凹入構件上方之基板上之鍍覆速率的添加劑。視擴散及吸附而定，抑制劑降

低凹入構件之上側壁處之鍍覆速率。術語「抑制劑(suppressor/suppressing agent)」在整個本說明書中可互換使用。

【0067】 如本文所使用之「構件(feature)」係指諸如但不限於溝槽及通孔之基板上之空腔。「孔徑(Aperture)」係指諸如通孔及溝槽之凹入構件。除非上下文另外清楚地指示，否則如本文所使用之術語「鍍(plating)」係指金屬電鍍。「沉積(Deposition)」及「鍍覆(plating)」在整個本說明書中可互換使用。

【0068】 本發明之「孔徑尺寸(Aperture size)」意謂鍍覆前亦即晶種沉積後之凹入構件之最小直徑或自由距離。視構件(溝槽、通孔等)之幾何形狀而定，在本文中同義地使用術語「寬度(width)」、「直徑(diameter)」、「孔徑(aperture)」及「開口(opening)」。

【0069】 如本文所使用之「縱橫比(aspect ratio)」意謂凹入構件之深度與孔徑尺寸之比率。

【0070】 在無限制之情況下，典型之抑制劑選自由以下組成之群：羧甲基纖維素、壬基苯酚聚乙二醇醚、聚乙二醇二甲醚、辛二醇雙(聚仲烷二醇醚)、辛醇聚仲烷二醇醚、油酸聚乙二醇酯、聚乙烯丙二醇、聚乙二醇、聚乙二亞胺、聚乙二醇二甲醚、聚氧丙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇、硬脂酸聚乙二醇酯、硬脂醇、聚乙二醇醚、聚氧化乙烯、氧化乙烯-氧化丙烯共聚物、丁醇-氧化乙烯-氧化丙烯共聚物、2-巰基-5-苯并咪唑磺酸、2-巰基苯并咪唑(MBI)、苯并三唑及其組合。

【0071】 在一些具體實例中，抑制劑包括一個或多個氮原子，諸如胺基或亞胺基。在一些具體實例中，抑制劑為含有藉由諸如 CH_2CH_2 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 之碳脂族間隔基分離之胺基的聚合或寡聚化合物。在一特定具體實例中，抑制劑為聚乙二亞胺(PEI，亦稱為聚氮丙啶、聚[亞胺基(1,2-乙二基)]或聚(亞胺基伸乙

基))。PEI已顯示在鈷沉積之情形下之極佳的自下而上填充特徵，如本文所包括之實驗性結果中所示。

【0072】 尤其較佳之抑制劑為式S1抑制劑



以填充奈米或微米級之孔徑尺寸，詳言之100奈米或更小、20 nm或更小、15 nm或更小或甚至7 nm或更小之孔徑尺寸。

【0073】 在本文中，R¹選自X-Y，其中X為選自直鏈或分支鏈C₁至C₁₀烷二基、直鏈或分支鏈C₂至C₁₀烯二基、直鏈或分支鏈C₂至C₁₀炔二基及(C₂H₃R⁶-O)_m之二價間隔基。m為選自1至30、較佳為1至15、甚至更佳為1至10、最佳為1至5之整數。

【0074】 在一較佳具體實例中，X選自直鏈或分支鏈C₁至C₆烷二基，較佳為C₁至C₄烷二基。

【0075】 在一較佳具體實例中，X選自甲烷二基、乙烷-1,1-二基及乙烷-1,2-二基。在第二較佳具體實例中，X選自丙-1,1-二基、丁烷-1,1-二基、戊烷-1,1-二基及己烷-1,1-二基。在第三較佳具體實例中，X選自丙烷-2,2-二基、丁烷-2,2-二基、戊烷-2,2-二基及己烷-2,2-二基。在第四較佳具體實例中，X選自丙烷-1,2-二基、丁烷-1,2-二基、戊烷-1,2-二基及己烷-1,2-二基。在第五較佳具體實例中，X選自丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、戊烷-1,3-二基及己烷-1,3-二基。

【0076】 Y為單價基團且可選自OR³，且R³選自 (i) H；(ii) C₅至C₂₀芳基，較佳為C₅、C₆及C₁₀芳基；(iii) C₁至C₁₀烷基，較佳為C₁至C₆烷基，最佳為C₁至C₄烷基；(iv) C₆至C₂₀芳烷基，較佳為C₆至C₁₀芳烷基；(v) C₆至C₂₀烷芳基，其全部均可經OH、SO₃H、COOH或其組合取代；及(vi) (C₂H₃R⁶-O)_n-H。在一較佳具體實例中，R³可為C₁至C₆烷基或H。R⁶可選自H及C₁至C₅烷基，較佳為H及C₁至C₄烷基，最佳為H、甲基或乙基。

【0077】 在另一較佳具體實例中， R^3 選自H以形成羥基。在另一較佳具體實例中， R^3 選自式 $(C_2H_3R^6-O)_n-H$ 聚氧伸烷基。 R^6 選自H及 C_1 至 C_5 烷基，較佳為H及 C_1 至 C_4 烷基，最佳為H、甲基或乙基。一般而言， n 可為1至30、較佳為1至15、最佳1至10之整數。在一特定具體實例中，可使用聚甲醛、聚氧丙烯或聚甲醛-共-氧丙烯。在另一較佳具體實例中， R^3 可選自 C_1 至 C_{10} 烷基，較佳為 C_1 至 C_6 烷基，最佳為甲基及乙基。

【0078】 此外，Y可為胺基 NR^3R^4 ，其中 R^3 及 R^4 為相同或不同的且可具有上文針對 OR^3 所描述之 R^3 之意義。

【0079】 在一較佳具體實例中， R^3 及 R^4 選自H以形成 NH_2 基團。在另一較佳具體實例中， R^3 及 R^4 中之至少一者、較佳二者選自式 $(C_2H_3R^6-O)_n-H$ 聚氧伸烷基。 R^6 選自H及 C_1 至 C_5 烷基，較佳為H及 C_1 至 C_4 烷基，最佳為H、甲基或乙基。在又一較佳具體實例中， R^3 及 R^4 中之至少一者，較佳為二者選自 C_1 至 C_{10} 烷基，較佳為 C_1 至 C_6 烷基，最佳為甲基及乙基。

【0080】 R^3 及 R^4 亦可共同形成可雜有O或 NR^7 之環系統。 R^7 可選自 R^6 且 $X \equiv R_3$ 環系統可較佳包含4或5個碳原子以形成5員碳環系統或6員碳環系統。在這種碳環系統中，碳原子中之一或兩個可經氧原子取代。

【0081】 此外，Y可為帶正電之銨基團 $N^+R^3R^4R^5$ 。 R^3 、 R^4 、 R^5 為相同或不同的且可具有上文針對 OR^3 及 NR^3R^4 所描述之 R^3 之意義。在一較佳具體實例中， R^3 、 R^4 及 R^5 獨立地選自H、甲基或乙基。

【0082】 m 可為選自1至30、較佳為1至15、甚至更佳為1至10、最佳為1至5之整數。

【0083】 在式S1添加劑中， R^2 可選自如上文所描述之 R^1 或 R^3 。若 R^2 為 R^1 ，則可選定 R^1 以形成對稱化合物（兩個 R^1 均為相同的）或不對稱化合物（兩個 R^1 均為不同的）。

【0084】 在一較佳具體實例中， R^2 為H。

【0085】 尤其較佳之胺基炔為其中

(a) R^1 為X-NR³R⁴且 R^2 為H；

(b) R^1 為X-NR³R⁴且 R^2 為X- NR³R⁴且X選自直鏈C₁至C₄烷二基及分支鏈C₃至C₆烷二基的胺基炔。

【0086】 尤其較佳之羥基炔或烷氧基炔為其中

(a) R^1 為X-OR³且 R^2 為H；

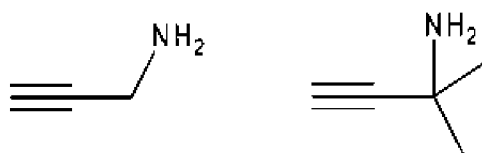
(b) R^1 為X-OR³且 R^2 為X- OR³且X選自直鏈C₁至C₄烷二基及分支鏈C₃至C₆烷二基的羥基炔或烷氧基炔。

【0087】 尤其較佳之包含胺基及羥基之炔烴為其中 R^1 為X-OR³、特別地X-OH且 R^2 為X- NR³R⁴且X獨立地選自直鏈C₁至C₄烷二基及分支鏈C₃至C₆烷二基的炔烴；

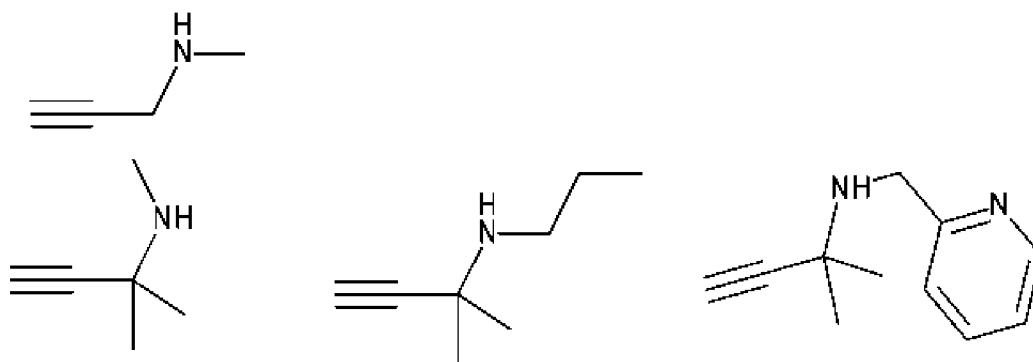
【0088】 添加劑中之胺基可選自一級胺基 (R^3 、 R^4 為H)、二級胺基 (R^3 、 R^4 為H) 及三級胺基 (R^3 、 R^4 均不為H)。

【0089】 炔烴可包含一個或多個末端三鍵或一個或多個非末端三鍵(炔官能基)。炔烴較佳包含一個或多個末端三鍵，特別地包含1個三鍵至3個三鍵，最佳為包含一個末端三鍵。

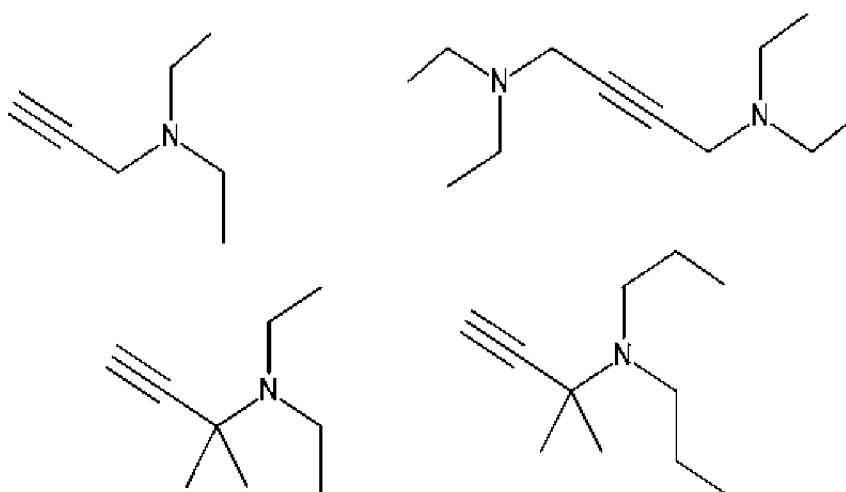
【0090】 尤其較佳之特定一級胺基炔為：



【0091】 尤其較佳之特定二級胺基炔為：

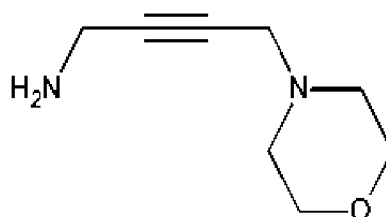


【0092】 尤其較佳之特定三級胺基炔為：



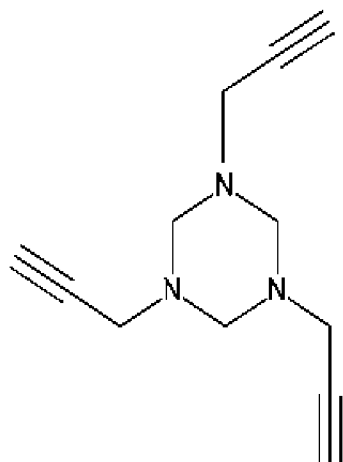
【0093】 其他較佳添加劑為其中剩餘 R^3 及 R^4 可共同形成視情況雜有O或 NR^3 之環系統之添加劑。剩餘 R^3 及 R^4 較佳共同形成其中一或兩個、較佳為一個碳原子可由O或 NR^7 交換之 C_5 或 C_6 二價基團，且 R^7 選自氫、甲基或乙基。

【0094】 這種化合物之實例為：



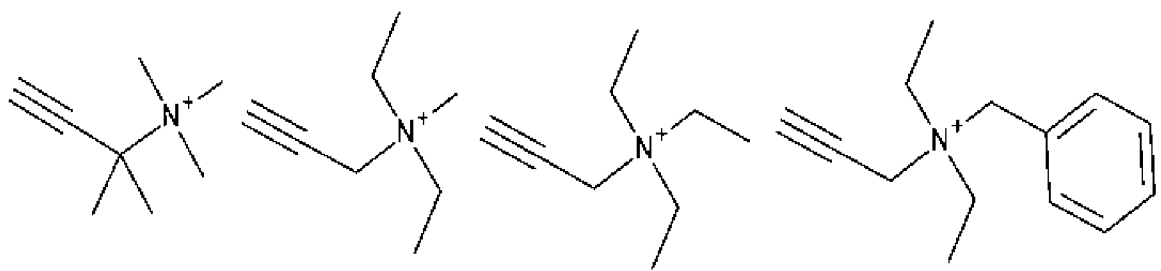
【0095】 第一者可藉由炔丙胺與甲醛及嗎啉之反應接收，且第二者及第三者分別藉由炔丙醇與甲醛及哌啶或嗎啉之反應接收。

【0096】 另一較佳包含飽和雜環系統之添加劑為：

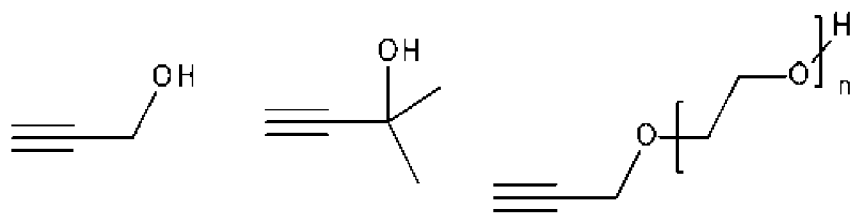


【0097】 在此情況下， R^3 及 R^4 共同形成雜有兩個 NR^3 基團之環系統，其中 R^3 選自 $CH_2-C\equiv C-H$ 。此添加劑包含三個末端三鍵。

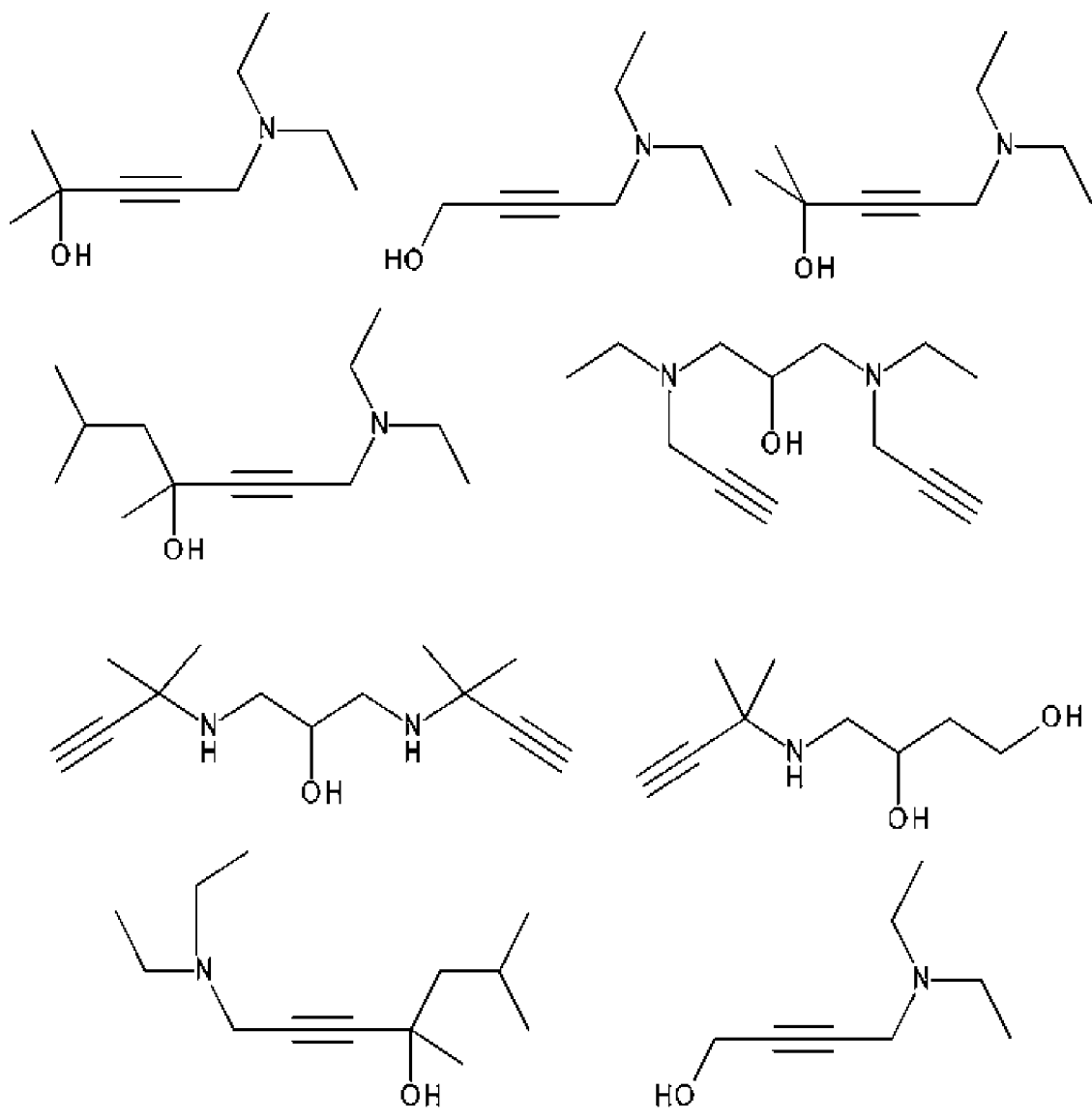
【0098】 添加劑中之胺基可進一步藉由與諸如但不限於二烷基硫酸鹽如DMS、DES或DPS、苺基氯或氯甲基吡啶之烷基化劑之反應四級銨化。尤其較佳之四級銨化添加劑為：



【0099】 尤其較佳之特定純經基炔為：

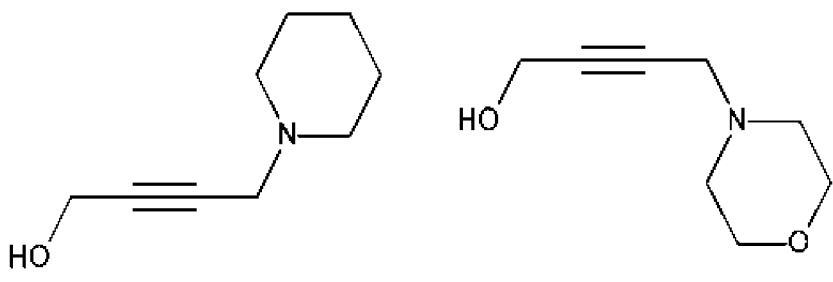


【0100】 尤其較佳之特定包含OH基團之胺基炔為：



【0101】 亦在此情況下，剩餘R³及R⁴可共同形成視情況雜有O或NR³之環系統。剩餘R³及R⁴較佳共同形成其中一或兩個、較佳為一個碳原子可由O或NR⁷交換之C₅或C₆二價基團，且R⁷選自氫、甲基或乙基。

【0102】 這種化合物之實例為：



【0103】 這些化合物可分別藉由炔丙醇與甲醛及哌啶或嗎啉之反應接收。

【0104】 藉由與烷基化劑之部分反應，可形成添加劑之混合物。在一個具體實例中，這些混合物可藉由1莫耳二乙基胺基丙炔與0.5莫耳表氯醇、1莫耳二乙基胺基丙炔與0.5莫耳苄基氯、1莫耳二乙基胺基丙炔與0.9莫耳二甲基硫酸鹽、1莫耳二甲基丙炔胺與0.33莫耳二甲基硫酸鹽或1莫耳二甲基丙炔胺與0.66莫耳二甲基硫酸鹽之反應接收。在另一具體實例中，這些混合物可藉由1莫耳二甲基丙炔胺與1.5、1.9或2.85莫耳二甲基硫酸鹽、1莫耳二甲基丙炔胺與0.5莫耳表氯醇、1莫耳二甲基丙炔胺與2.85二乙基硫酸鹽或1莫耳二甲基丙炔胺與1.9莫耳二丙基硫酸鹽之反應接收。

【0105】 在另一具體實例中，抑制劑可經 SO_3H （磺酸根）基團或 COOH （羧基）基團取代。特定磺化添加劑可為但不限於丁炔氧基乙烷磺酸、丙炔氧基乙烷磺酸、1,4-二-(β -磺乙氧基)-2-丁炔、3-(β -磺乙氧基)-丙炔。

【0106】 一般而言，電鍍浴中之抑制劑之總量以鍍浴之總重量計為0.5 ppm至10,000 ppm。儘管可使用更大或更少量，但抑制劑以鍍浴之總重量計典型地以約0.1 ppm至約1,000 ppm且更典型地1ppm至100 ppm之總量使用。較佳濃度範圍例如在約10ppm至60 ppm之間或在約15 ppm至60 ppm之間或在約30 ppm至60 ppm之間。在此上下文中，百萬分之一（ppm）為電解質中之抑制劑分子之質量分數。在一些情況下，抑制劑之濃度可為至少約10 ppm或至少約15 ppm或至少約20 ppm或至少約30 ppm或至少約50 ppm。在這些或其他情況下，抑制劑之濃度可為約1,000 ppm或更小，例如約500 ppm或更小、約100 ppm或更小、約75 ppm或更小、約60 ppm或更小或約50 ppm或更小。

其他添加劑

【0107】 大量多種另外的添加劑可典型地用於電鍍浴中以為鍍Co金屬提供所需之表面加工。通常使用超過一種添加劑，且各添加劑形成所需功能。有利地，電鍍浴可含有潤濕劑或界面活性劑如Lutensol®、Plurafac®或Pluronic®（可

獲自BASF) 中之一種或多種以去除所捕獲之空氣或氫氣氣泡及其類似者。待添加之另外的組分為晶粒細化劑、減壓劑、調平劑及其混合物。

【0108】 電鍍浴亦可含有用於鈷離子之錯合劑，諸如但不限於乙酸钠、檸檬酸钠、EDTA、酒石酸钠或乙二胺。

【0109】 另外的添加劑揭示於Journal of The Electrochemical Society, 156 (8) D301-D309 2009 「Superconformal Electrodeposition of Co and Co-Fe Alloys Using 2- Mercapto-5-benzimidazolesulfonic Acid」中，其以引用之方式併入本文中。

【0110】 在另一具體實例中，界面活性劑可存在於電鍍組成物中以便改善潤濕。潤濕劑可選自非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及陽離子界面活性劑。

【0111】 在一較佳具體實例中，使用非離子界面活性劑。典型之非離子界面活性劑為氟化界面活性劑、含有聚乙二醇或聚氧乙烯及/或氧丙烯之分子。

電解質

【0112】 在一個具體實例中，通常用於不含空隙之利用鈷之填充之水性鍍浴可含有鈷離子源，諸如但不限於硫酸鈷、氯化鈷或胺基磺酸鈷。金屬離子較佳基本上由鈷離子組成。如本文所使用之「基本上由鈷離子組成 (consisting essentially of cobalt ions)」意謂其他金屬離子之含量小於1重量%、較佳小於0.1重量%、更佳小於0.01重量%。電沉積組成物最佳不含除鈷離子以外之任何金屬離子。

【0113】 電鍍溶液內之鈷離子濃度可在0.01 mol/l至1 mol/l之範圍內。在一個特定實施例中，離子濃度之範圍可為0.1 mol/l至0.6 mol/l。在另一特定實施例中，範圍可為0.3 mol/l至0.5 mol/l。在又一特定實施例中，範圍可為0.03 mol/l至0.1 mol/l。

【0114】 在一較佳具體實例中，該組成物基本上不含氯離子。基本上不含

氯意謂氯含量低於1 ppm，特別地低於0.1 ppm。

【0115】 在沉積期間，可調節鍍浴之pH以具有高法拉第效率（Faradaic efficiency）同時避免氫氧化鈷之共沉積。出於此目的，可採用1至5之pH範圍。在一特定實施例中，可採用2至4.5之pH範圍。在另一特定實施例中，可使用3至4之pH範圍。pH較佳低於5，最佳低於4。

【0116】 在一較佳具體實例中，硼酸可用於鈷電鍍浴作為支撐電解質。可將硼酸以在約15 g/l與約40 g/l之間，諸如約5 g/l與約50 g/l之間之濃度結合至組成物中。

【0117】 在另一較佳具體實例中，鈷電沉積組成物包含銨化合物。如未公開之歐洲專利申請案第18168249.3號中所描述，將銨化合物以不同類型之銨化合物形式如硫酸銨、氯化銨、甲磺酸銨添加至電解質中。

【0118】 一般而言，銨化合物係藉由式 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_n X^n$ 來描述。

【0119】 在本文中， R^{B1} 、 R^{B2} 及 R^{B3} 獨立地選自H、直鏈或分支鏈 C_1 至 C_6 烷基。 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳獨立地選自H及直鏈或分支鏈 C_1 至 C_4 烷基、特別地為甲基及乙基。 R^{B1} 、 R^{B2} 及 R^{B3} 中之至少一者更佳為H， R^{B1} 、 R^{B2} 及 R^{B3} 中之至少兩者甚至更佳為H。 R^{B1} 、 R^{B2} 及 R^{B3} 最佳為H。

【0120】 X為n價無機或有機相對離子。典型之無機相對離子為但不限於氯、硫酸根（包括硫酸氫根）、磷酸根（磷酸氫根及磷酸二氫根）及硝酸根。典型之有機相對離子為但不限於 C_1 至 C_6 烷基磺酸根、較佳為甲磺酸根、 C_1 至 C_6 羧酸根、較佳為乙酸根或檸檬酸根、磷酸根、胺基磺酸根等。較佳為無機相對離子。氯為最佳相對離子X，此係因為藉由使用與銨陽離子組合之氯，跨越晶圓之鈷沉積物之不均勻性可得到進一步改善。

【0121】 視相對離子之價數而定，n為選自1、2或3之整數。舉例而言，對於氯及硫酸氫根，n應為1；對於硫酸根或磷酸氫根，n應為2；且對於磷酸根，n

應為3。

【0122】 視組成物之pH而定，胺化合物可進行完全或部分之質子化或去質子化。

【0123】 鈷或電鍍組成物較佳基本上不含硼酸。如本文所使用之基本上不含硼酸意謂硼酸含量低於0.1 g/l，較佳低於100質量ppm，硼酸含量最佳低於偵測極限值。

【0124】 電沉積組成物較佳不含鋅離子、鎳離子及鐵離子。若存在鎳離子或鐵離子，則鎳離子及鐵離子與鈷離子之莫耳比以及鋅離子、鎳離子及鐵離子之總和與鈷離子之莫耳比較佳不大於約0.01或在約0.00001與約0.01之間。

【0125】 電沉積組成物亦較佳實質上不含銅離子。儘管可能難以避免極少量之銅污染，但電鍍浴之銅離子含量尤其較佳不超過20 ppb，例如在0.1 ppb至20 ppb之範圍內。

【0126】 電沉積組成物較佳不含可有效地將亞鈷離子 (Co^{2+}) 還原成金屬鈷 (Co^0) 之任何功能性濃度之還原劑。功能性濃度意謂在不存在電解電流之情況下可有效地還原亞鈷離子或藉由電解電流或電解場激活以與亞鈷離子反應之試劑之任何濃度。

【0127】 電沉積組成物基本上不含分散顆粒，較佳不含顆粒。「基本上不含分散顆粒 (Essentially free of dispersed particles)」意謂溶液中不存在分散且因此負面干擾金屬電鍍過程之肉眼可見之微粒固體。在電鍍浴儲存期間或在電鍍過程期間沉積且不散之任何顆粒通常不干擾金屬電鍍。

【0128】 電沉積組成物較佳為均質組成物。如本文所使用之「均質 (homogeneous)」意謂組成物為基本上不含任何顆粒、特別地不含任何分散顆粒之液體中之組分溶液。

過程

【0129】 製備包含鈷離子及本發明之至少一種添加劑之電解浴。將具有晶種層之介電基板置放於電解浴中，其中電解浴接觸至少一個外表面且在介電基板之情況下三維圖案具有晶種層。將相對電極置放於電解浴中且使電流通過基板上之晶種層與相對電極之間之電解浴。將鈷之至少一部分沉積至三維圖案之至少一部分中，其中經沉積鈷為實質上不含空隙的。

【0130】 本發明可用於在各種基板、特別地用於那些具有奈米尺寸及各種尺寸之孔徑的基板上沉積包含鈷之層。舉例而言，本發明特別適合於將銅沉積在具有細徑通孔、溝槽或其他孔徑之積體電路基板諸如半導體裝置上。在一個具體實例中，根據本發明鍍覆半導體裝置。這些半導體裝置包括但不限於用於積體電路製造之晶圓。

【0131】 為允許沉積於包含介電表面之基板上，需要將晶種層施加至表面。這種晶種層可由鈷、銓、鐵、鈮、鉑、銻及鈦或包含這些金屬之合金組成。較佳為鈷晶種上之沉積。晶種層詳細描述於例如US20140183738 A中。

【0132】 晶種層可藉由化學氣相沉積（CVD）、原子層沉積（ALD）、物理氣相沉積（PVD）來沉積或生長。電鍍、無電鍍或沉積保形薄膜之其他合適的方法。在一具體實例中，沉積鈷晶種層以形成充分且均勻地覆蓋開口及頂表面內之所有經曝露表面之高品質保形層。在一個具體實例中，可形成高品質晶種層。藉由以慢沉積速率沉積鈷晶種材料以均勻且不斷地沉積保形晶種層。藉由以保形方式形成晶種層，隨後形成之填充材料與底層結構之相容性可得到改善。特定言之，晶種層可藉由提供適當的表面能量學以用於沉積於其上來輔助沉積過程。

【0133】 基板較佳包含亞微米尺寸之構件且執行鈷沉積以填充亞微米尺寸之構件。亞微米尺寸之構件最佳具有10 nm或更低之（有效）孔徑尺寸且/或具有4或更大之縱橫比。構件更佳具有7奈米或更低、最佳為5奈米或更低之孔徑尺

寸。

【0134】 應選定電沉積電流密度以促進不含空隙、特別地自下而上之填充行為。出於此目的， 0.1 mA/cm^2 至 40 mA/cm^2 之範圍為可用的。在一特定實施例中，電流密度可在 1 mA/cm^2 至 10 mA/cm^2 之範圍內。在另一特定實施例中，電流密度可在 5 mA/cm^2 至 15 mA/cm^2 之範圍內。

【0135】 用於半導體積體電路基板上之鈷電沉積之過程的一般要求描述於US 2011/0163449 A1中。

【0136】 典型地，藉由使基板與本發明之鍍浴接觸來電鍍基板。基板典型地起陰極之作用。鍍浴含有可為可溶或不溶的陽極。視情況，陰極及陽極可藉由膜分離。典型地向陰極施加電位。施加充足之電流密度且執行鍍覆達足以沉積基板上之具有所需厚度之諸如鈷層之金屬層的時間段。合適之電流密度包括但不限於 1 mA/cm^2 至 250 mA/cm^2 之範圍。典型地，當用於在積體電路製造中沉積銅時，電流密度在 1 mA/cm^2 至 60 mA/cm^2 之範圍內。比電流密度視待鍍覆之基板、所選調平劑及其類似者而定。該電流密度選擇在所屬技術領域中具有通常知識者的能力內。所施加之電流可為直流電（DC）、脈衝電流（PC）、脈衝反向電流（PRC）或其他合適之電流。

【0137】 一般而言，當本發明用於將金屬沉積於諸如用於積體電路製造之晶圓之基板上時，在使用期間攪動鍍浴。任何合適之攪動方法可與本發明一起使用且這些方法在所屬技術領域中係眾所周知的。合適之攪動方法包括但不限於惰性氣體或空氣噴射、工件攪動、沖射及其類似者。這些方法為所屬技術領域中具有通常知識者所知。當本發明用於鍍覆諸如晶圓之積體電路基板時，可以諸如1RPM至300 RPM旋轉晶圓且諸如藉由泵送或噴灑使鍍覆溶液接觸旋轉晶圓。在替代方案中，當鍍浴流動足以提供所需金屬沉積時，無需旋轉晶圓。

【0138】 在金屬沉積物內不實質上形成空隙之情況下在本發明之孔徑中

沉積鈷。

【0139】 如本文所使用，不含空隙之填充可藉由非常明顯之自下而上鈷生長同時完美地抑制側壁鈷生長來確保，二者均引起扁平生長正面且因此提供實質上不含缺陷之溝槽/通孔填充（所謂的自下而上填充）；或可藉由所謂的V形填充來確保。

【0140】 如本文所使用之術語「實質上不含空隙（substantially void-free）」意謂經鍍覆孔徑之至少95%為不含空隙的。較佳的是，經鍍覆孔徑之至少98%為不含空隙的，大多較佳的是，所有經鍍覆孔徑為不含空隙的。如本文所使用之術語「實質上不含接縫（substantially seam-free）」意謂經鍍覆孔徑之至少95%為不含空隙的。較佳的是，經鍍覆孔徑之至少98%為不含接縫的，大多較佳的是，所有經鍍覆孔徑為不含接縫的。

【0141】 用於鍍覆半導體基板之鍍覆設備為眾所周知的。鍍覆設備包含容納Cu電解質且由諸如塑膠或對電解鍍覆溶液具有惰性之其他材料之合適材料製成的電鍍槽。電鍍槽可為圓柱形的，尤其對於晶圓鍍覆如此。陰極水平地安置於槽之上部且可為諸如具有諸如溝槽及通孔之開口之矽晶圓的任何類型的基板。使晶圓基板典型地塗佈有Cu或其他金屬之晶種層或含有金屬之層以在其上引發鍍覆。陽極亦較佳對於晶圓鍍覆而言為圓形的，且水平地安置於槽之下部，在陽極與陰極之間形成空間。陽極典型地為可溶性陽極。

【0142】 這些浴添加劑可用於與由各種工具製造商研發之膜技術組合。在此系統中，陽極可藉由膜與有機浴添加劑隔離。陽極與有機浴添加劑之分離之目的為使有機浴添加劑之氧化降至最低。

【0143】 陰極基板及陽極分別藉由配線電連接且連接至整流器（電源）。用於直流電或脈衝電流之陰極基板具有淨負電荷以使得還原陰極基板處之溶液中之Co離子，在陰極表面上形成經鍍覆Co金屬。氧化反應在陽極發生。陰極及

陽極可水平地或垂直地安置於槽中。

【0144】 儘管本發明之方法一般已參考半導體製造來描述，但應瞭解本發明可適用於需要實質上不含空隙之銅沉積物之任何電解過程。這些過程包括印刷配線板製造。舉例而言，本發明之鍍浴可適用於印刷配線板上之通孔、墊或跡線之鍍覆，且可適用於晶圓上之凸出鍍覆。其他合適之過程包括封裝件及互連件製造。因此，合適基板包括引線框架、互連件、印刷配線板及其類似者。

【0145】 除了以其他方式指定之外，所有百分比、ppm或可比較值係指相對於相應組成物之總重量而言之重量。所有引用之文獻均以引用之方式併入本文中。

【0146】 以下實施例將進一步說明本發明，但不限制本發明之範圍。

實施例

A. 例示性調平劑

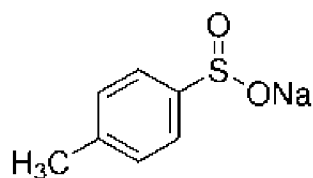
調平劑1：（質量平均）分子量 M_w 為3,000 g/mol且MA含量為50重量%之丙烯酸與順丁烯二酸之共聚物。

調平劑2：分子量 M_w 為20,000 g/mol且MA含量為70重量%之丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物。

調平劑3：分子量 M_w 為2,500 g/mol之聚丙烯酸

調平劑4：分子量 M_w 為250,000 g/mol之聚丙烯酸

調平劑5：對甲苯磺酸鈉



調平劑6：乙烯基膦酸

調平劑7：分子量 M_w 為2,310 g/mol之聚乙烯基膦酸

調平劑8：分子量 M_w 為250,000 g/mol之聚乙烯基磺酸。

【0147】 這些化合物可在市場中獲得。

B.鍍覆實驗

實施例1（比較）

【0148】 使用恆定電位器裝置、將晶圓試片片件浸入與空白Co陽極相對之電解質浴中進行鍍覆。電解質為由3 g/L鈷、33 g/L硼酸及水構成之水性基於硫酸Co之溶液。用1 M H_2SO_4 將電解質調節至2.75 pH。使用濃度為72 ppm之炔醇類型抑制劑。將電解質保持在25°C及2.75 pH。在致能恆定電流控制之前將圖案化晶圓試片浸入在-1V恆定電位入口處之電解質溶液中0.5 s，各片片件包括具有40 nm、50 nm、85 nm及120 nm（間距：1:1）之各種尺寸之溝槽構件。隨後以兩步法進行恆定電流鍍覆：步驟1，伴以達200 s之所施加電流密度2 mA/cm²，其中以100 rpm旋轉晶圓試片陰極；及步驟2，伴以達110 s之所施加電流密度10 mA/cm²，其中以25 rpm旋轉晶圓試片。選定鍍覆條件以用於利用僅抑制劑之浴之理想填充，且用結合僅抑制劑及組合之抑制劑與調平劑之浴進行鍍覆。

【0149】 藉由輪廓量測術完成凸出高度之量測且相對於未圖案化晶圓區域內之參考點進行量測。結果概括於表1中且描繪於圖1中。圖1顯示在所需調平中失敗之鈷沉積。自密集型構件內之超過200 nm之凸塊形成中清楚地可見這種情況。

實施例2至9

【0150】 重複實施例1但將呈表1中指定之濃度之相應調平劑添加至鍍浴中。

【0151】 結果概括於表1中。表1顯示鈷沉積提供所需調平行為。當添加相應調平劑時，可特別地藉由特別地40 nm及50 nm寬度之密集型構件內之減少的凸塊形成見到這種情況。

表1

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

【符號說明】

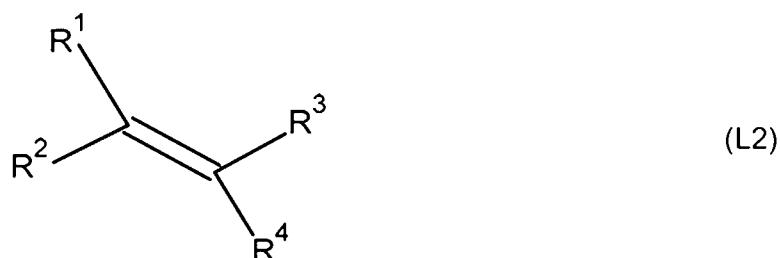
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於鈷電鍍之組成物，其包含：

- (a) 金屬離子，其基本上由鈷離子組成、及
- (b) 調平劑，

其中該調平劑係包含式L2結構之化合物：



或該調平劑係包含具有式L4結構之化合物：



或其鹽，

其中

R^1 選自由 $X^1\text{-CO-O-R}^{11}$ 、 $X^1\text{-PO(OR}^{11})_2$ 及 $X^1\text{-SO-O-R}^{11}$ 組成之群；

R^2 、 R^3 、 R^4 獨立地選自由 R^1 及 (i) H、(ii) 芳基、(iii) C_1 至 C_{10} 烷基、(iv) 芳烷基、(v) 烷芳基及 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m\text{-OH}$ 組成之群，其中若 R^2 、 R^3 或 R^4 中之一者係 R^1 ，則剩下的 R^2 、 R^3 或 R^4 不同於 R^1 ，

Ø 為 C_6 至 C_{14} 碳環或 C_3 至 C_{10} 含氮或氧之雜環芳基，其可未經取代或經至多三個 C_1 至 C_{12} 烷基或至多兩個OH、 NH_2 或 NO_2 基團取代，

X^1 為選自由以下者組成之群之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 視情況雜有O原子之 C_1 至 C_{12} 烷二基、(iv) 芳烷基- $X^{11}\text{-X}^{12}$ -、(v) 烷芳基- $X^{12}\text{-X}^{11}$ -及 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m\text{O-}$ ，

R^{11} 選自由H及 C_1 至 C_4 烷基組成之群，

R^{12} 選自由H及 C_1 至 C_4 烷基組成之群，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價 C_1 至 C_{15} 烷二基，

m 為 2 至 50 之整數，

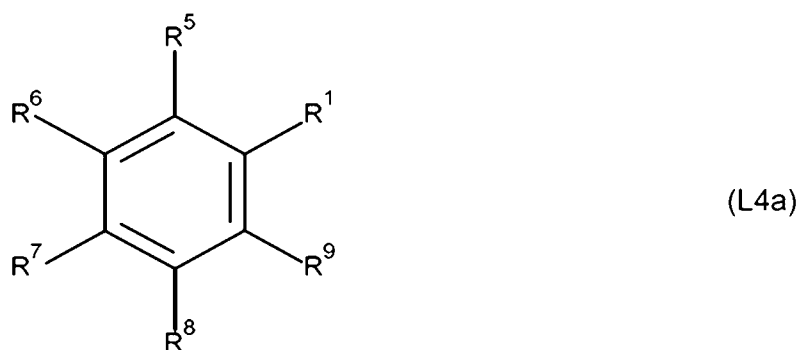
其中該組成物基本上不含任何分散顆粒。

【第2項】如請求項1所述之組成物，其中該調平劑係包含式L2結構之化合物，其中 R^2 、 R^3 及 R^4 選自由 H、甲基、乙基及丙基組成之群。

【第3項】如請求項1所述之組成物，其中該調平劑係包含式L2結構之化合物，其中 R^2 及 R^3 或 R^4 選自由 H、甲基、乙基及丙基組成之群，且剩下的 R^3 或 R^4 為 R^1 。

【第4項】如請求項1所述之組成物，其中該調平劑係包含式L2結構之化合物，其中 R^3 及 R^4 選自由 H、甲基、乙基及丙基組成之群，且 R^2 為 R^1 。

【第5項】如請求項1或2所述之組成物，其中該調平劑為式L4a化合物



其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 獨立地選自由 (i) H 及 (ii) C_1 至 C_6 烷基組成之群。

【第6項】如請求項1或2所述之組成物，其中 R^{11} 為 H。

【第7項】如請求項1或2所述之組成物，其中 m 為 2 至 30 之整數。

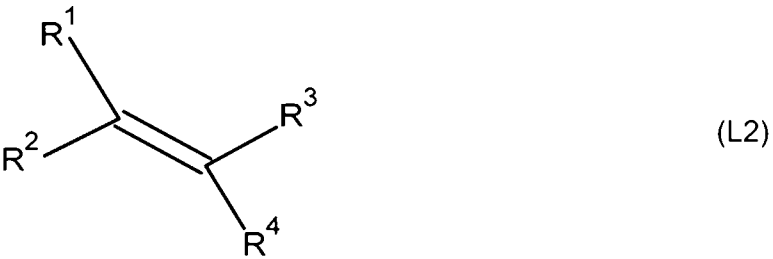
【第8項】如請求項1或2所述之組成物，其中該調平劑選自由丙烯酸及乙烯基膦酸組成之群。

【第9項】如請求項1或2所述之組成物，其中該調平劑選自由對甲苯磺酸鹽 (p-toluol sulphonate) 組成之群。

【第10項】如請求項1或2所述之組成物，其中該組成物進一步包含選自由羟基炔及胺基炔組成之群之抑制劑。

【第11項】一種化合物之用途，

其中該化合物包含式L2結構：



或該化合物包含式L4結構：



或其鹽，

其係用於在半導體基板上沉積基本上由鈷組成之金屬，該半導體基板包含孔徑尺寸低於100 nm之凹入構件，

其中

R^1 選自由 $X^1\text{-CO-O-R}^{11}$ 、 $X^1\text{-SO}_2\text{-O-R}^{11}$ 、 $X^1\text{-PO(OR}^{11})_2$ 及 $X^1\text{-SO-O-R}^{11}$ 組成之群；

R^2 、 R^3 、 R^4 獨立地選自由 R^1 及 (i) H、(ii) 芳基、(iii) C_1 至 C_{10} 烷基、(iv) 芳烷基、(v) 烷芳基及 (vi) $\text{-(O-C}_2\text{H}_3R^{12})_m\text{-OH}$ 組成之群，其中若 R^2 、 R^3 或 R^4 中之一者係 R^1 ，則剩下的 R^2 、 R^3 或 R^4 不同於 R^1

Ø 為 C_6 至 C_{14} 碳環或 C_3 至 C_{10} 含氮或氧之雜環芳基，其可未經取代或經至多三個 C_1 至 C_{12} 烷基或至多兩個OH、 NH_2 或 NO_2 基團取代，

X^1 為選自由以下者組成之群之二價基團：(i) 化學鍵、(ii) 芳基、(iii) 可雜有O原子之 C_1 至 C_{12} 烷二基、(iv) 芳烷基- $X^{11}\text{-X}^{12}\text{-}$ 、(v) 烷芳基- $X^{12}\text{-X}^{11}\text{-}$ 及 (vi) $\text{-(O-C}_2\text{H}_3R^{12})_m\text{O-}$ ，

R^{11} 選自由H及 C_1 至 C_4 烷基組成之群，

R^{12} 選自由H及 C_1 至 C_4 烷基組成之群，

X^{12} 為二價芳基，

X^{11} 為二價 C_1 至 C_{15} 烷二基，

m 為2至50之整數。

【第12項】一種用於將鈷沉積於包含孔徑尺寸低於100 nm之凹入構件之半導體基板上之方法，該方法包含

(a) 使如請求項1至9中任一項所述之組成物與該半導體基板接觸，

(b) 施加電位達足以用鈷填充該凹入構件之時間。

【第13項】如請求項12所述之方法，其包含步驟(a1)，該步驟(a1)包含在步驟(a)之前將鈷晶種沉積於該凹入構件之介電表面上。

【第14項】如請求項12或13所述之方法，其中該等凹入構件之孔徑尺寸為30 nm。