



등록특허 10-2647950



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월14일
(11) 등록번호 10-2647950
(24) 등록일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/18 (2006.01) *C25D 3/16* (2006.01)
C25D 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/18 (2013.01)
C25D 3/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7016960
(22) 출원일자(국제) 2018년11월19일
 심사청구일자 2021년11월16일
(85) 번역문제출일자 2020년06월12일
(65) 공개번호 10-2020-0089697
(43) 공개일자 2020년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/081692
(87) 국제공개번호 WO 2019/097044
 국제공개일자 2019년05월23일
(30) 우선권주장
 17202568.6 2017년11월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020160112980 A*
KR1020160120350 A*
KR1020140005211 A*
KR1020130049183 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 최종운

(54) 발명의 명칭 레벨링제를 포함하는 코발트 전기도금용 조성물

(57) 요 약

코발트 이온, 및 특허 $X^1-CO-O-R^{11}$, $X^1-SO_2-O-R^{11}$, $X^1-PO(OR^{11})_2$, $X^1-SO-O-R^{11}$ 작용기를 포함하는 특정 레벨링제를 포함하는 코발트 전착 조성물로서, 여기서

X^1 은 (i) 화학 결합, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{12} 알칸디일 (이것은 0 원자가 개재될 수 있음), (iv) 아릴알킬기 $-X^{11}-X^{12}-$, (v) 알킬아릴기 $-X^{12}-X^{11}-$, 및 (vi) $-(0-C_2H_3R^{12})_mO-$ 로부터 선택되는 2가 기이고,

R^{11} 은 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고.

R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

X^{12} 는 2가 아릴 기이고,

X^{11} 은 2가 C_1 내지 C_{15} 알칸디일 기이다.

(52) CPC특허분류

C25D 7/123 (2023.05)

(72) 발명자

아르놀트 마르코

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

플뤼겔 알렉산더

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

엠네트 하틀로테

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

헨더슨 루카스 벤자민

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

명세서

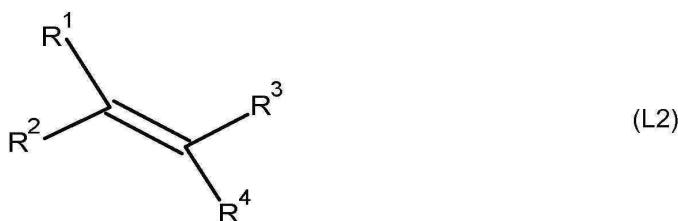
청구범위

청구항 1

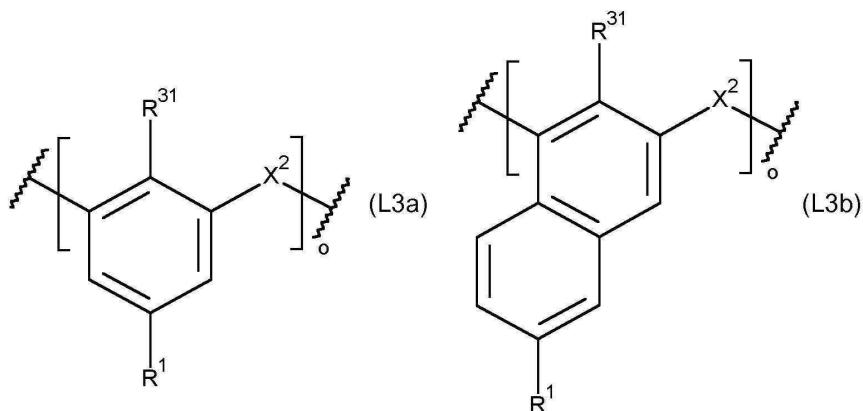
- (a) 코발트 이온으로 본질적으로 이루어진 금속 이온, 및
 - (b) 화학식 L1 의 화합물을 포함하는



또는 화학식 L2 의 화합물인



또는 화학식 L3a 또는 L3b 의 구조를 포함하는



레벨링제

및 이들의 염을 포함하는 조성물로서,

식 중,

R^1 은 $X^1-CO-O-R^{11}$, $X^1-SO_2-O-R^{11}$, $X^1-PO(OR^{11})_2$, 및 $X^1-SO-O-R^{11}$ 로부터 선택되고;

R^2, R^3, R^4 는 R^1 및 (i) H, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, (iv) 아릴알킬, (v) 알킬아릴, 및 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_n-OH$ 로부터 독립적으로 선택되고, 단, R^2, R^3 또는 R^4 중 하나가 R^1 로부터 선택되는 경우, 다른 기 R^2, R^3 또는 R^4 는 R^1 과 상이하고,

R^{31} 은 R^1 , H , OR^{32} 및 R^{32} 로부터 선택되고,

R^{32} 는 (i) H 및 (ii) C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

X^1 은 (i) 화학 결합, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{12} 알칸디일 (이것은 0 원자가 개재될 수 있음), (iv) 아릴알킬 기 $-X^{11}-X^{12}-$ (v) 암킬아릴 기 $-X^{12}-X^{11}-$ 및 (vi) $-(O-C_6H_4R^{12})_nO-$ 로부터 선택되는 2가 기이고

X^2 는 (i) 화학 결합 또는 (ii) 메탄디일이고,

R^{11} 은 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

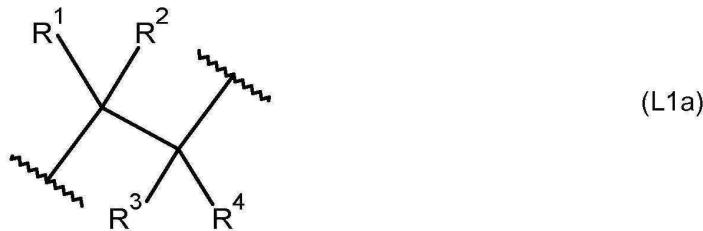
R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

X^{12} 는 2가 아릴 기이고,

X^{11} 은 2가 C_1 내지 C_{15} 알칸디일 기이고,

A 는 비닐 알코올 (이것은 선택적으로 (폴리)에톡실화될 수 있음), 및 아크릴아미드로부터 선택되는 공단량체이고,

B 는 화학식 L1a로부터 선택되고



n 은 2 내지 10,000 의 정수이고,

m 은 2 내지 50 의 정수이고,

o 는 2 내지 1000 의 정수이고,

p 는 0 또는 1 내지 10,000 의 정수이고,

조성물에는 임의의 분산된 입자가 본질적으로 없는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^2 , R^3 및 R^4 가 H, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택되는, 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R^2 및, R^3 또는 R^4 가 H, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택되고, 다른 기 R^3 또는 R^4 가 R^1 로부터 선택되는, 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, R^3 및 R^4 가 H, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택되고, R^2 가 R^1 로부터 선택되는, 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R^{11} 이 H 인, 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, $n+p$ 가 10 내지 5000 의 정수이고, m 이 2 내지 30 의 정수인, 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 레벨러가 폴리아크릴산, 이타콘산, 말레산 아크릴산 공중합체, 이타콘산 아크릴산 공중합체, 폴리포스폰산 및 폴리설폰산으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 레벨러가 아크릴산, 이타콘산, 비닐포스폰산 및 비닐설휠산으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, R^1 이 설포네이트 기이고 R^{31} 이 OH 인, 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 히드록시 알킨 또는 아미노 알킨으로부터 선택된 억제제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

- (a) 코발트 이온;
- (b) 화학식 L1, L3a 또는 L3b 의 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 레벨링제, 및 이들의 염;
- (c) 히드록시 알킨 또는 아미노 알킨으로부터 선택된 억제제; 및
- (d) 봉산 또는 화학식 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_n X^{n-}$ 의 암모늄 화합물 (여기에서, R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 은 H, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알킬로부터 독립적으로 선택되고, X 는 n가 무기 또는 유기 반대 이온이고, n 은 1, 2 또는 3 으로부터 선택된 정수이다.)

로 이루어진, 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

- (a) 코발트 이온;
- (b) 화학식 L1, L3a 또는 L3b 의 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 레벨링제, 및 이들의 염; 및
- (c) 봉산 또는 화학식 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_n X^{n-}$ 의 암모늄 화합물 (여기에서, R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 은 H, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알킬로부터 독립적으로 선택되고, X 는 n가 무기 또는 유기 반대 이온이고, n 은 1, 2 또는 3 으로부터 선택된 정수이다.)

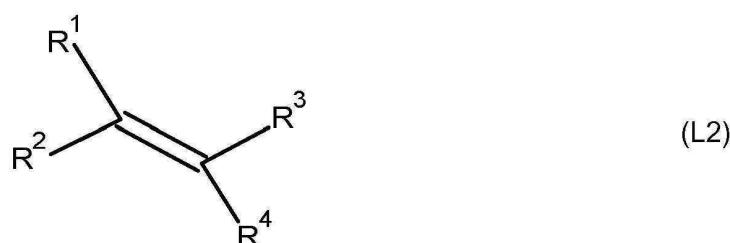
로 이루어진, 조성물.

청구항 13

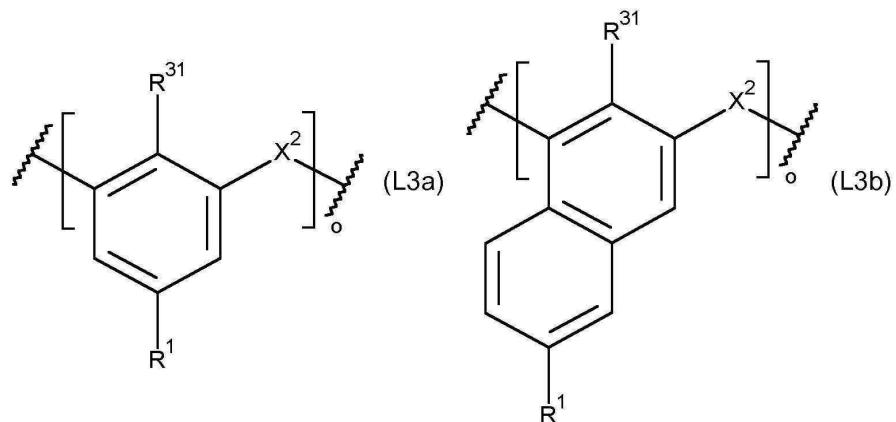
화학식 L1, L2, L3a 또는 L3b 의 구조 요소를 포함하는

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

또는 화학식 L2 의 구조를 갖는



또는 화학식 L3a 또는 L3b의 구조를 포함하는



화합물 및 이들의 염으로서,

화합물 및 이들의 염은 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만의 애피처 크기를 갖는 오목한 피처를 포함하는 반도체 기판 상에 코발트를 침착시키기 위해 사용되며,

식 중,

R^1 은 $X^1-CO-O-R^{11}$, $X^1-SO_2-O-R^{11}$, $X^1-PO(OR^{11})_2$, $X^1-SO-O-R^{11}$ 로부터 선택되고;

R^2 , R^3 , R^4 는 R^1 및 (i) H, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, (iv) 아릴알킬, (v) 알킬아릴, 및 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ 로부터 독립적으로 선택되고, 단, R^2 , R^3 또는 R^4 중 하나가 R^1 로부터 선택되는 경우, 다른 기 R^2 , R^3 또는 R^4 는 R^1 과 상이하고,

R^{31} 은 R^1 , H, OR^{32} 및 R^{32} 로부터 선택되고,

R^{32} 는 (i) H 및 (ii) C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

X^1 은 (i) 화학 결합, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{12} 알칸디일 (이것은 0 원자가 개재될 수 있음), (iv) 아릴알킬 기 $-X^{11}-X^{12}-$, (v) 알킬아릴 기 $-X^{12}-X^{11}-$, 및 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-O-$ 로부터 선택되는 2가 기이고,

X^2 는 (i) 화학 결합 또는 (ii) 메탄디일이고,

R^{11} 은 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

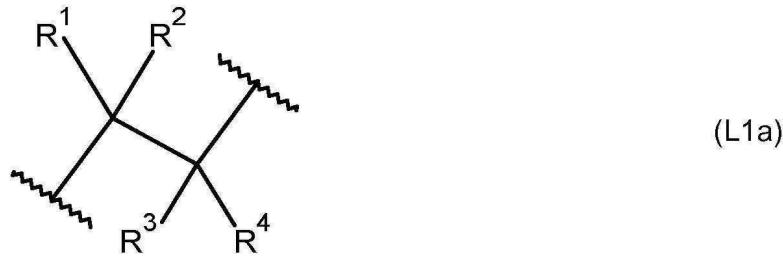
R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

X^{12} 는 2가 아릴 기이고,

X^{11} 은 2가 C_1 내지 C_{15} 알칸디일 기이고,

A는 비닐 알코올 (이것은 선택적으로 (폴리)에톡실화될 수 있음), 및 아크릴아미드로부터 선택되는 공단량체이고,

B 는 화학식 L1a 로부터 선택되고



n 은 2 내지 10,000 의 정수이고,

m 은 2 내지 50 의 정수이고,

o 는 2 내지 1000 의 정수이고,

p 는 0 또는 1 내지 10,000 의 정수인, 화합물 및 이들의 염.

청구항 14

100 nm 미만의 애피처 크기를 갖는 오목한 피처를 포함하는 반도체 기판 상에 코발트를 침착시키기 위한 방법으로서,

(a) 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 반도체 기판과 접촉시키는 단계,

(b) 코발트로 오목한 피처를 충전하기에 충분한 시간 동안 전위를 인가하는 단계

를 포함하는, 반도체 기판 상에 코발트를 침착시키기 위한 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 단계 (a) 전에 오목한 피처의 유전체 표면 상에 코발트 시드를 침착시키는 단계를 포함하는 단계 (a1) 을 포함하는, 반도체 기판 상에 코발트를 침착시키기 위한 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 오목한 피처가 30 nm 이하, 또는 15 nm 이하의 애피처 크기를 갖는, 반도체 기판 상에 코발트를 침착시키기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코발트 이온 및 레벨링제를 포함하는 코발트 전기도금용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 전기도금에 의한 비아 및 트렌치와 같은 작은 피처 (feature) 의 충전은 반도체 제조 공정의 필수 부분이다. 전기도금 배쓰 내 첨가제로서 유기 물질의 존재가 기판 표면 상에 균일한 금속 침착을 달성하고 금속선 내의 보이드 (void) 및 심 (seam) 과 같은 결함을 방지하는데 있어서 결정적일 수 있다는 것이 잘 알려져 있다.

[0003] 비아 또는 트렌치와 같은 오목한 피처의 애피처 크기를 추가로 감소시키면, 구리로 인터커넥트를 충전하는 것이 특히 어려워지고, 또한 구리 전착 전에 물리적 증착 (PVD) 에 의한 구리 시드 침착은 비균질성 및 부적합성을 나타낼 수 있으므로 특히 애피처 (aperture) 의 상부에서 애피처 크기를 추가로 감소시킨다. 또한, 코발트가 유전체 내로의 적은 전자이동을 보이기 때문에 코발트로 구리를 대체하는 것이 점점 더 흥미로워진다.

[0004] 코발트 전기도금을 위해, 서브마이크로미터 크기의 피처의 보이드-프리 (void-free) 충전을 보장하기 위해 몇 가지 첨가제가 제안되었다.

[0005] US 2011/0163449 A1 은 코발트 침착-저해 첨가제, 예컨대 사카린, 쿠마린 또는 폴리에틸렌이민 (PEI) 을 포함하

는 배쓰를 사용하는 코발트 전착 방법을 개시한다.

[0006] US 2009/0188805 A1 은 폴리에틸렌이민 및 2-메르캅토-5-벤ز이미다졸설폰산으로부터 선택된 적어도 하나의 가속, 저해 또는 탈분극 첨가제를 포함하는 배쓰를 사용하는 코발트 전착 방법을 개시한다.

[0007] WO2017/004424 는 가속화제로서 SPS, 및 프로파르길 알코올 및 알콕시화 프로파르길 알코올 등의 아세틸렌계 서프레서 (suppressor) 를 포함하는 코발트 전착용 조성물을 개시한다.

[0008] PCT/EP2017/066896 은 억제제로서 알키놀 및 알킨 아민을 개시한다.

[0009] EP 1323848 A1 은 a) 니켈 이온, 및 b) 아미노 폴리카르복실산, 폴리카르복실산 및 폴리포스폰산으로부터 선택된 적어도 2 종의 퀼레이트제를 함유하며, 여기서 니켈 전기도금 용액은 pH 가 4 내지 9 이고, 클로라이드 이온에 대한 니켈 이온의 비율 ($\text{Ni}^{+2} / \text{Cl}^{-1}$) 은 1 이하인, 니켈 전기도금 용액을 개시한다.

[0010] US 2016/273117 A1 은 코발트를 기판 상의 오목한 피처 내에 전기도금하는 방법을 개시하고, 상기 방법은: 전기도금 챔버에 기판을 수용하는 단계 (기판은 그 위에 코발트 시드 층을 갖는 오목한 피처를 포함함, 코발트 시드 층은 약 50A 이하의 두께를 가짐, 및 오목한 피처는 약 10 내지 150nm 의 폭을 가짐), 기판을 전해질에 침지시키는 단계 (전해질은 붕산, 할라이드 이온, 코발트 이온 및 오목한 피처에 심-프리 (seam-free) 상향식 충전을 달성하기 위한 유기 첨가제를 포함함), 및 상향식 충전을 제공하는 조건 하에서 피처 내로 코발트를 전기도금하는 단계를 포함한다.

[0011] 기존 코발트 전착 배쓰의 단점은 조밀한 피처에 대한 이것의 강한 마운딩 효과이다.

[0012] 서브마이크로미터 크기의 인터커넥트 피처의 보이드-프리 충전 외에, 충전된 피처 위에 실질적으로 평면인 표면을 제공하는 코발트 전기도금 배쓰에 대한 강력한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 레벨링 특성을 갖는 코발트 전기도금 첨가제, 특히 실질적으로 평면인 금속 층을 제공하고 코발트 전기도금 배쓰로 결합, 예컨대 제한 없이 보이드를 실질적으로 형성하지 않으면서 나노미터 및 마이크로미터 스케일 상에서 피처를 충전할 수 있는 레벨링제를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 추가의 목적은 저 불순물 금속 층을 침착할 수 있는 코발트 전기도금 배쓰를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 발명의 요약

[0016] 이하에 기술된 특정 비닐계, 폴리비닐계 또는 방향족 레벨링제를 사용하면, 특히 나노미터 크기의 인터커넥트 피처를 포함하는 기판 상에, 특히 상이한 피처 밀도 및 폭의 영역이 존재한다면, 코발트로 완전히 충전된 오목한 피처 위에 감소된 마운딩을 제공하는 새로운 종류의 매우 효과적인 레벨링제를 제공한다.

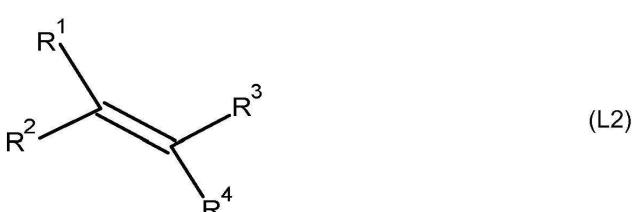
[0017] 따라서, 본 발명은 하기:

[0018] (a) 코발트 이온으로 본질적으로 이루어진 금속 이온, 및

[0019] (b) 화학식 L1 의 구조를 포함하는

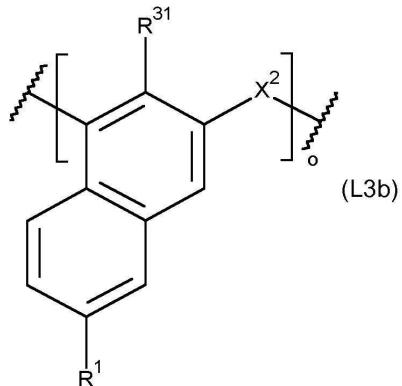
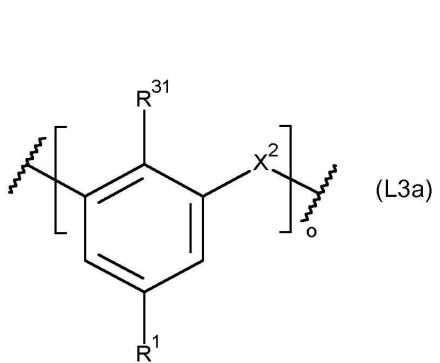
[0020] $[\text{B}]_n[\text{A}]_p$ (L1)

[0021] 또는 화학식 L2 의 구조를 갖는



[0022]

[0023] 또는 화학식 L3a 또는 L3b 의 구조를 포함하는



[0024]

[0025]

또는 화학식 L4 의 구조를 갖는



[0026]

레벨링제

[0028]

식 중

R

[0031] R^2 , R^3 , R^4 는 R^1 를 (i) H, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{10} 알코올, (iv) 옥- \bar{e}

$-\left(0-\text{C}_2\text{H}_5\text{R}^{12}\right)_m-\text{OH}$ 로부터 독립적으로 선택되고, 단, R^2 , R^3 또는 R^4 중 하나가 R^1 로부터 선택되는 경우, 다른 R^2 , R^3 또는 R^4 는 R^1 과 상이하고,

[0032] \emptyset 는 C_6 내지 C_{14} 카르보시클릭 또는 C_3 내지 C_{10} 질소 또는 산소 함유 헤테로시클릭 아릴 기이고, 이것은 비자 환되거나 3 개 이하의 C_1 내지 C_{12} 알킬 기 또는 2 개 이하의 OH , NH_2 또는 NO_2 기로 치환될 수 있고,

[0033] R^{31} 은 R^1 , H , OR^5 및 R^5 로부터 선택되고,

[0034] R^{32} 는 (i) H 및 (ii) C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

[0035] X^1 은 (i) 화학 결합, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{12} 알칸디일 (이것은 0 원자가 개재될 수 있음), (iv) 아릴알킬 기 $-X^{11}-X^{12}-$, (v) 알킬아릴 기 $-X^{12}-X^{11}-$, 및 (vi) $-(0-C_2H_5R^{12})_m0-$ 로부터 선택되는 2가 기이고,

[0036] X^2 는 (i) 화학 결합 또는 (ii) 메탄디일이고,

[0037] R^{11} 은 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

[0038] R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

[0039] X^{12} 는 2가 아릴 기이고,

[0040] X^{11} 은 2가 C_1 내지 C_{15} 알칸디일 기이고,

[0041] A 는 베닐 알코올 (이것은 선택적으로 (폴리)에톡실화될 수 있음), 및 아크릴아미드로부터 선택되는 공단량체이

고,

[0042] B 는 화학식 L1a 로부터 선택되고



[0043]

[0044] n 은 2 내지 10,000 의 정수이고,

[0045] m 은 2 내지 50 의 정수이고,

[0046] o 는 2 내지 1000 의 정수이고,

[0047] p 는 0 또는 1 내지 10,000 의 정수이고,

[0048] 조성물에는 임의의 분산된 입자가 없는 조성물을 제공한다.

[0049] 또다른 구현예에서, 본 발명은 하기:

[0050] (a) 코발트 이온으로 본질적으로 이루어진 금속 이온, 및

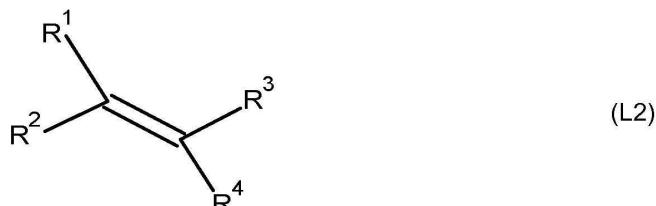
[0051] (b) 화학식 L1 의 구조를 포함하는

[0052]



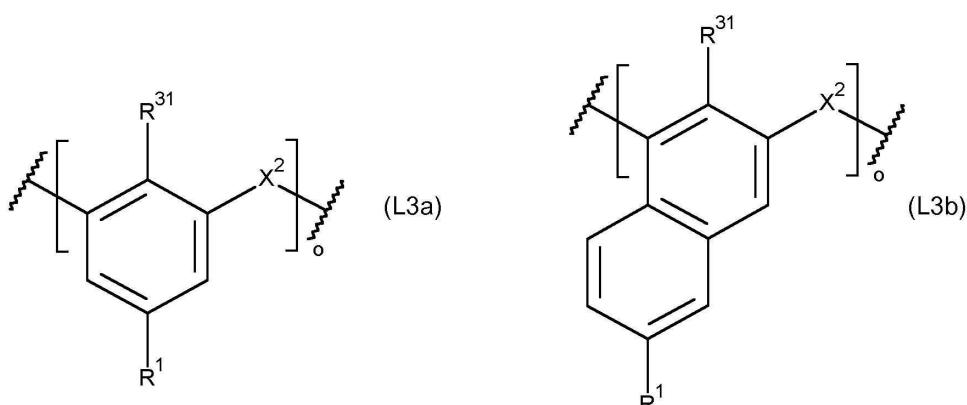
[0053]

또는 화학식 L2 의 구조를 갖는



[0054]

[0055] 또는 화학식 L3a 또는 L3b 의 구조를 포함하는



[0056]

[0057] 또는 화학식 L4 의 구조를 갖는



[0058]

[0059] 레벨링제

[0060] 및 이들의 염을 포함하는 조성물로서,

[0061] 식 중,

[0062] R^1 은 $X^1-CO-O-R^{11}$, $X^1-SO_2-O-R^{11}$, $X^1-PO(OR^{11})_2$, $X^1-SO-O-R^{11}$ 로부터 선택되고;

[0063] R^2 는 (i) H, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, (iv) 아릴알킬, (v) 알킬아릴, 및 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ 로부터 선택되고,

[0064] R^3 은 R^1 및 R^2 로부터 선택되고;

[0065] R^4 는 R^2 로부터 선택되고, R^3 이 R^2 인 경우, R^4 는 또한 R^1 일 수 있고,

[0066] \emptyset 는 C_6 내지 C_{14} 카르보시클릭 또는 C_3 내지 C_{10} 질소 또는 산소 함유 헤테로시클릭 아릴 기이고, 이것은 비치환되거나 3 개 이하의 C_1 내지 C_{12} 알킬 기 또는 2 개 이하의 OH, NH₂ 또는 NO₂ 기로 치환될 수 있고,

[0067] R^{31} 은 R^1 , H, OR⁵ 및 R^5 로부터 선택되고,

[0068] R^{32} 는 (i) H 및 (ii) C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

[0069] X^1 은 (i) 화학 결합, (ii) 아릴, (iii) C_1 내지 C_{12} 알칸디일 (이것은 0 원자가 개재될 수 있음), (iv) 아릴알킬 기 $-X^{11}-X^{12}-$, (v) 알킬아릴 기 $-X^{12}-X^{11}-$, 및 (vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-O-$ 로부터 선택되는 2가 기이고,

[0070] X^2 는 (i) 화학 결합 또는 (ii) 메탄디일이고,

[0071] R^{11} 은 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

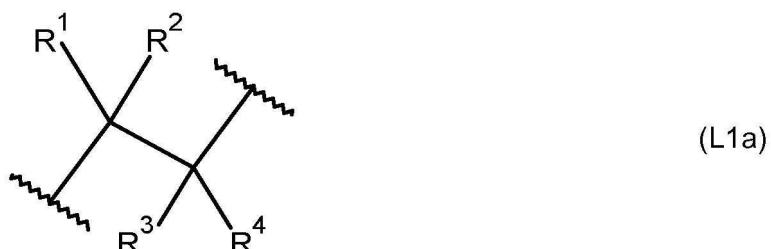
[0072] R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고,

[0073] X^{12} 는 2가 아릴 기이고,

[0074] X^{11} 은 2가 C_1 내지 C_{15} 알칸디일 기이고,

[0075] A 는 비닐 알코올 (이것은 선택적으로 (폴리)에톡실화될 수 있음), 및 아크릴아미드로부터 선택되는 공단량체이고,

[0076] B 는 화학식 L1a로부터 선택되고



[0077] .

[0078] n 은 2 내지 10,000 의 정수이고,

[0079] m 은 2 내지 50 의 정수이고,

[0080] o 는 2 내지 1000 의 정수이고,

[0081] p 는 0 또는 1 내지 10,000 의 정수이고,

[0082] 조성물에는 임의의 분산된 입자가 없는 조성물을 제공한다.

[0083] 본 발명은 또한 100 나노미터 이하, 특히 20 nm 이하, 15 nm 이하, 또는 심지어 7 nm 이하의 애피처 크기를 갖는 오목한 피처를 포함하는 기판 상에 코발트를 침착시키기 위한 본원에 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 금속 도금 배쓰의 용도에 관한 것이다.

[0084] 본 발명은 또한,

[0085] a) 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 기판과 접촉시키는 단계; 및

[0086] b) 금속 층을 기판 상에 침착시키기에 충분한 시간 동안 기판에 전류 밀도를 인가하는 단계

[0087] 예 의해, 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만의 애피처 크기를 갖는 피처를 포함하는 기판 상에 코발트를 포함하는 층을 침착시키기 위한 방법에 관한 것이다.

[0088] 이러한 방식으로, 완전히 충전된 오목한 피처 위의 웨이퍼 상에 적은 마운딩을 산출하는 첨가제가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0089] 본 발명의 상세한 설명

[0090] 본 발명에 따른 조성물은 코발트 이온, 및 하기 기술된 바와 같은 화학식 L1 내지 L4 의 레벨링제를 포함한다.

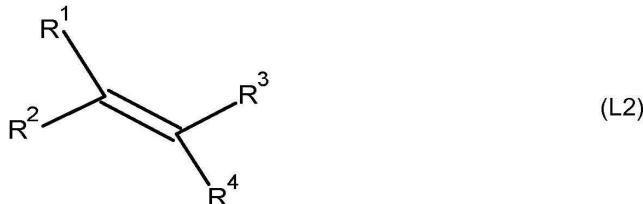
[0091] 본 발명에 따른 레벨링제

[0092] 본원에 사용된 바와 같이, "레벨링제" 는 임의의 추가 작용성 외에, 기판 상에 실질적으로 평면인 금속 층을 제공할 수 있는 유기 화합물을 지칭한다. "레벨러", "레벨링제" 및 "레벨링 첨가제" 라는 용어는 본 명세서 전체에서 상호교환적으로 사용된다.

[0093] 제 1 구현예에서, 전기도금 조성물에 사용되는 레벨링제는 화학식 L1 의 중합체성 구조를 포함한다:

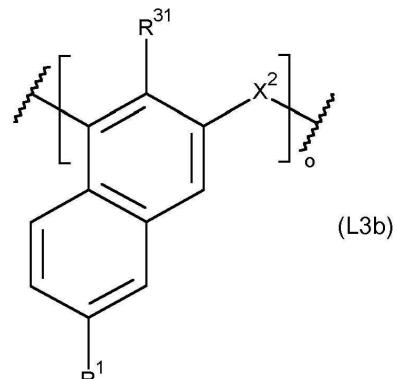
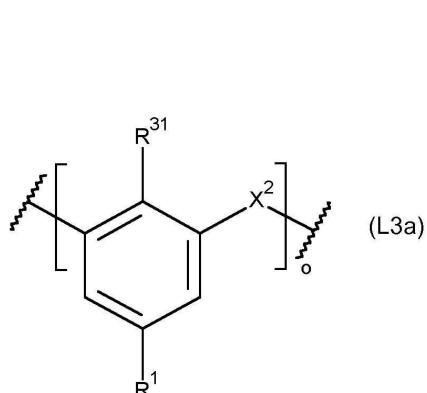


[0095] 제 2 구현예에서, 전기도금 조성물에 사용되는 레벨링제는 화학식 L2 의 단량체성 구조를 포함한다:



[0096]

[0097] 제 3 구현예에서, 전기도금 조성물에 사용되는 레벨링제는 화학식 L3a 또는 L3b 의 중합체성 구조를 포함한다:



[0098]

[0099] 제 4 구현예에서, 전기도금 조성물에 사용되는 레벨링제는 화학식 L4 의 단량체성 구조를 포함한다:



[0100] (치환기는 하기에 설명됨).

[0102] 본원에 사용된 바와 같이, "아릴"은 C₆ 내지 C₁₄ 카르보시클릭 또는 C₃ 내지 C₁₀ 질소 또는 산소 함유 헤테로시클릭 방향족 고리 시스템을 의미하고, 이것은 비치환되거나 3 개 이하의 C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기 또는 2 개 이하의 OH, NH₂ 또는 NO₂ 기로 치환될 수 있다.

[0103] 모든 구현예에서, 화학식 L1 내지 L4 의 R¹ 은 X¹-CO-O-R¹¹, X¹-SO₂-O-R¹¹, X¹-PO(OR¹¹)₂, 및 X¹-SO-OR¹¹로부터 선택된다. R¹ 은 또한 본원에서 "작용기"로도 지칭된다.

[0104] X¹ 은 화학 결합일 수 있으며, 이것은 작용기 -CO-O-R¹¹, -SO₂-O-R¹¹, -PO(OR¹¹)₂ 및 -SO-OR¹¹ 이 화학식 L1 내의 중합체 백본, 화학식 L2 내의 비닐 기 또는 화학식 L3a, L3b, 및 L4 내의 방향족 시스템에 직접 결합된다는 것을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, "화학 결합"은 각각의 모이어티가 존재하지 않지만 인접 모이어티가 이들 인접 모이어티 사이에 직접 화학 결합이 형성되도록 브릿지연결 (bridged) 된다는 것을 의미한다. 예를 들어, X-Y-Z에서 모이어티 Y 가 화학 결합인 경우, 인접 모이어티 X 및 Z 는 함께 기 X-Z 를 형성한다.

[0105] 대안에서, X¹ 은 2가 아릴 기이다. 바람직한 2가 아릴 기는 페닐렌, 나프탈렌, 피리딘 또는 이미다졸, 특히 1,4-페닐렌이다.

[0106] 추가 대안에서, X¹ 은 2가 C₁ 내지 C₁₂ 알칸디일 기이고, 이것은 0 원자에 의해 개재될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "C_x" 는 각각의 기가 x 개의 C 원자를 포함함을 의미한다. 예를 들어, 용어 "C_x 내지 C_y 알칸디일" 및 C_x 내지 C_y 알킬은 x 내지 y 개의 탄소 원자를 갖는 알크(안디)일을 의미하고, 선형, 분지형 (> C₃ 의 경우) 및 시클릭 알칸디일 (> C₄ 의 경우) 을 포함한다.

[0107] 또 다른 대안에서, X¹ 은 2가 아릴알킬 기 -X¹¹-X¹²- 이고, 식 중 X¹¹ 은 중합체 백본, 비닐 기 또는 방향족 시스템 각각에 결합된 C₁ 내지 C₁₅ 알칸디일 기이고, X¹² 는 작용기에 결합된 2가 아릴 기이다. 바람직한 아릴알킬 기는 벤질 (오르토, 메타 또는 파라 형태) 및 1, 2 또는 3-메틸피리딘일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는 알칸디일 부분 X¹¹ 은 메탄디일, 프로판디일 또는 부탄디일일 수 있다. 바람직하게는 아릴 부분 X¹² 는 페닐렌, 나프탈렌, 피리딘 또는 이미다졸, 특히 1,4-페닐렌일 수 있다.

[0108] 또 다른 대안에서, X¹ 은 2가 알킬아릴 기 -X¹²-X¹¹- 이고, 식 중 X¹² 는 중합체 백본, 비닐 기 또는 방향족 시스템 각각에 결합된 2가 아릴 기이고, X¹¹ 은 작용기에 결합된 C₁ 내지 C₁₅ 알칸디일 기이다. 바람직한 아릴알킬 기는 톨루일 (오르토, 메타 또는 파라 형태) 및 1, 2 또는 3-메틸피리딘일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는 알칸디일 부분 X¹¹ 은 메탄디일, 프로판디일 또는 부탄디일일 수 있다. 바람직하게는 알칸디일 부분 X¹¹ 는 페닐렌, 나프탈렌, 피리딘 또는 이미다졸, 특히 1,4-페닐렌일 수 있다.

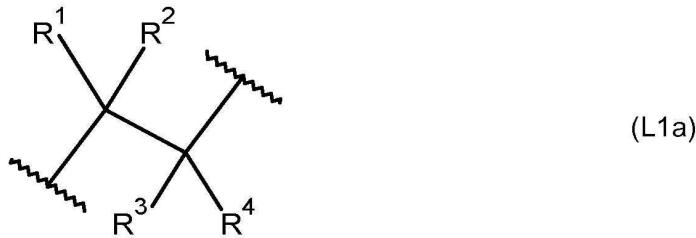
[0109] 또 다른 대안에서, X¹ 은 2가 (폴리)알킬렌 옥시드 스페이서 -(C₂H₃R¹²-O)_m- 이고, 식 중 R¹² 는 H 및 C₁ 내지 C₄ 알킬, 바람직하게는 H 또는 메틸로부터 선택되고, m 은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5 의 정수이다.

[0110] 바람직하게는, X¹ 은 화학 결합, C₁ 내지 C₄ 알칸디일, 및 페닐렌으로부터 선택된다.

[0111] 바람직한 구현예에서, R¹¹ 은 H 및 C₁ 내지 C₄ 알킬, 바람직하게는 H 또는 메틸, 가장 바람직하게는 H로부터 선택된다.

[0112]

제 1 구현예에서, 화학식 L1에서 A는 비닐 알코올 (이것은 임의로 (폴리)에톡실화됨), 또는 아크릴아미드로부터 유도된 공단량체성 단위이고, B는 화학식 L1a의 단량체성 단위이다:



[0113]

일반적으로, 제 1 및 제 2 구현예의 화학식 L1a 및 L2에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 R^1 및 기 R^R 로부터 선택되고, R^R 은 하기로부터 선택된다:

[0115]

(i) H,

[0116]

(ii) 아릴, 바람직하게는 C_6 내지 C_{10} 카르보시클릭 아릴 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_3 내지 C_8 헤테로시클릭 아릴, 가장 바람직하게는 페닐 또는 피리딜,

[0117]

(iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬, 더욱 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬, 가장 바람직하게는 C_1 내지 C_3 알킬,

[0118]

(iv) 아릴알킬, 바람직하게는 C_7 내지 C_{15} 카르보시클릭 아릴알킬 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_4 내지 C_8 헤테로시클릭 아릴알킬, 더욱 바람직하게는 C_4 내지 C_8 아릴알킬, 가장 바람직하게는 벤질 또는 1, 2, 또는 3-메틸피리딘,

[0119]

(v) 알킬아릴, 바람직하게는 C_7 내지 C_{15} 카르보시클릭 알킬아릴 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_4 내지 C_8 헤테로시클릭 알킬아릴, 더욱 바람직하게는 C_4 내지 C_8 알킬아릴, 가장 바람직하게는 톨루일 (오르토, 메타 또는 파라 형태) 및 1, 2, 또는 3-메틸피리딘, 또는

[0120]

(vi) (폴리)알킬렌 옥시드 치환기 $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$, 식 중, m 은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 30, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 내지 20, 가장 바람직하게는 1 또는 2 내지 10의 정수이고, R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택됨.

[0121]

R^2 , R^3 및 R^4 중 하나만이 기 R^1 을 포함할 수 있으므로, R^2 , R^3 또는 R^4 중 하나가 R^1 로부터 선택되는 경우, 다른 기 R^2 , R^3 또는 R^4 가 R^1 과 상이한 것이 요구된다.

[0122]

특정 구현예에서, 제 1 및 제 2 구현예의 화학식 L1a 및 L2에서, R^2 는 하기로부터 선택된다

[0123]

(i) H,

[0124]

(ii) 아릴, 바람직하게는 C_6 내지 C_{10} 카르보시클릭 아릴 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_3 내지 C_8 헤테로시클릭 아릴, 가장 바람직하게는 페닐 또는 피리딜,

[0125]

(iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬, 더욱 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬, 가장 바람직하게는 C_1 내지 C_3 알킬,

[0126]

(iv) 아릴알킬, 바람직하게는 C_7 내지 C_{15} 카르보시클릭 아릴알킬 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_4 내지 C_8 헤테로시클릭 아릴알킬, 더욱 바람직하게는 C_4 내지 C_8 아릴알킬, 가장 바람직하게는 벤질 또는 1, 2, 또는 3-메틸피리딘,

[0127]

(v) 알킬아릴, 바람직하게는 C_7 내지 C_{15} 카르보시클릭 알킬아릴 또는 2 개 이하의 N 원자를 포함하는 C_4 내지 C_8

헤테로시클릭 알킬아릴, 더욱 바람직하게는 C_4 내지 C_8 알킬아릴, 가장 바람직하게는 툴루일 (오르토, 메타 또는 파라 형태) 및 1, 2, 또는 3-메틸피리딘, 또는

[0128] (vi) (폴리)알킬렌 옥시드 치환기 $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$, 식 중, m 은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 30, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 내지 20, 가장 바람직하게는 1 또는 2 내지 10 의 정수이고, R^{12} 는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택됨.

[0129] 특정 구현예에서, 화학식 L1a 및 L2에서, R^3 은 R^1 및 R^R 로부터 선택된다. R^4 는 R^R 로부터 선택되고, 오직 R^3 이 R^1 이 아닌 경우에만, R^4 는 또한 R^1 일 수 있다. 다시 말해: 화학식 L1a 및 L2는 1 개 또는 2 개의 작용기 R^1 을 포함할 수 있다. 결과적으로, 2 개의 작용기를 갖는 L2의 레벨러는 작용기 R^1 에 대해 시스 및 트랜스 구성을 가질 수 있다.

[0130] 또다른 특정 구현예에서, R^2 는 R^1 로부터 선택되고, R^3 및 R^4 는 R^R 로부터 선택된다.

[0131] 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 H, 메틸, 에틸 또는 프로필, 가장 바람직하게는 H로부터 선택된다. 또다른 바람직한 구현예에서, R^2 및, R^3 또는 R^4 는 H, 메틸, 에틸 또는 프로필, 가장 바람직하게는 H로부터 선택되고, 다른 기 R^3 또는 R^4 는 R^1 로부터 선택된다. 또다른 바람직한 구현예에서, R^2 는 R^1 로부터 선택되고, R^3 및 R^4 는 H, 메틸, 에틸 또는 프로필, 가장 바람직하게는 H로부터 선택된다.

[0132] 화학식 L1에서, n 은 2 내지 10,000 의 정수이고, p 는 0 또는 1 내지 10,000 의 정수일 수 있다.

[0133] p 가 0 인 경우, 화학식 L1의 레벨러는 단독중합체, 예컨대 그러나 제한 없이, 폴리아크릴산, 폴리설폰산, 폴리포스폰산 등 (식 중, $R^2=R^3=R^4=H$ 임), 또는 폴리말레산 (식 중, $R^2=R^4=H$ 및 $R^3=R^1$ 또는 $R^2=R^3=H$ 및 $R^4=R^1$ 임), 또는 폴리이타콘산 (식 중, $R^3=R^4=H$ 및 $R^2=R^1$ 임) 일 수 있다. 대안적으로, 화학식 L1의 레벨러에 존재하는 작용기의 종류 및 양을 조정하기 위해, 공중합체, 예컨대 그러나 제한 없이, 폴리(아크릴산-코-말레산), 폴리(아크릴산-코-이타콘산), 폴리(아크릴산-코-2-메틸아크릴산), 폴리(설폰산-코-말레산), 폴리(설폰산-코-이타콘산), 폴리(포스폰산-코-말레산), 폴리(포스폰산-코-이타콘산), 폴리(포스폰산-코-설폰산) 등일 수 있다.

[0134] 대안적으로, $p>0$ 인 경우, 중합체성 레벨러는 비닐 알코올 및 그의 에톡실화 또는 폴리에톡실화 유도체 또는 아크릴아미드 등의 추가의 단량체와의 상기 언급된 단량체의 공중합체일 수 있다. 이 경우, n 및 p 의 합은 전체 중합도이다.

[0135] 화학식 L1에서 중합도 $n+p$ 는 바람직하게는 2 내지 10,000 의 정수이다. 가장 바람직하게는 $n+p$ 는 10 내지 5000, 가장 바람직하게는 20 내지 5000 의 정수이다.

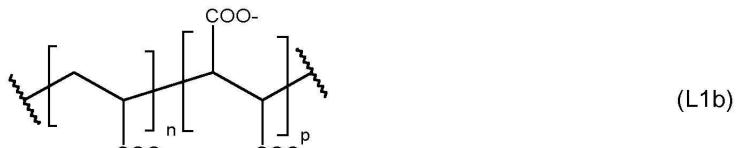
[0136] 공중합체가 사용되는 경우, 이러한 공중합체는 블록, 랜덤, 교번 또는 구배, 바람직하게는 랜덤 구조를 가질 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "랜덤"은 각각의 공단량체가 혼합물로부터 중합되며 따라서 그의 공중합 매개변수에 따라 통계적 방식으로 배열되는 것을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, "블록"은 임의의 사전정의된 순서로 각각의 공단량체의 블록이 형성되도록 각각의 공단량체가 각각의 뒤에서 중합되는 것을 의미한다.

[0137] 화학식 L1의 중합체성 레벨러의 분자량 M_w 는 약 500 내지 약 500000 g/mol, 바람직하게는 약 1000 내지 약 350000 g/mol, 가장 바람직하게는 약 2000 내지 약 300000 g/mol 일 수 있다. 하나의 특정 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 1500 내지 약 10000 g/mol 이다. 또다른 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 15000 내지 약 50000 g/mol 이다. 또다른 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 100000 내지 약 300000 g/mol 이다.

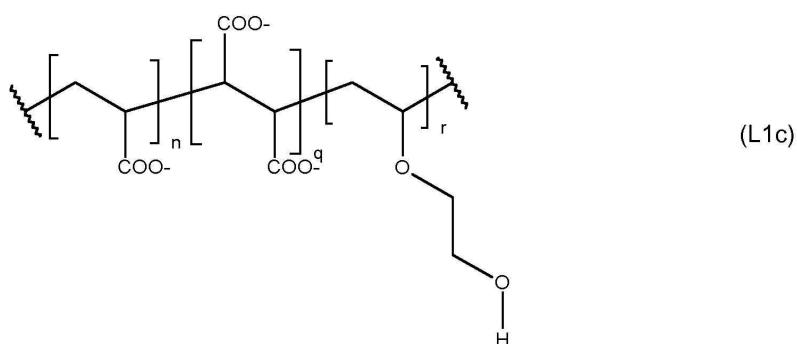
[0138] 공중합체가 사용되는 경우, 화학식 L1의 레벨러에서 2 개의 단량체 B 또는 공단량체 A 와 단량체 B 사이의 비는 5:95 내지 95:5 중량%, 바람직하게는 10:90 내지 90:10 중량%, 가장 바람직하게는 20:80 내지 80:20 중량% 일 수 있다. 또한 2 개의 단량체 B 및 공단량체 A 를 포함하는 삼원공중합체가 사용될 수 있다.

[0139] 화학식 L1 의 특히 바람직한 중합체성 레벨러는 폴리아크릴산, 폴리이타콘산, 말레산 아크릴산 공중합체, 이타콘산 아크릴산 공중합체, 아크릴산 2-메틸아크릴산 공중합체, 폴리포스폰산 및 폴리설�onium산이다. 폴리아크릴산, 말레산 아크릴산 공중합체 및 아크릴산 2-메틸아크릴산 공중합체가 가장 바람직하다. 말레산 아크릴산 공중합체 또는 이타콘산 아크릴산 공중합체의 경우, p:n 의 비가 20:80 내지 60:40 중량% 인 것이 특히 바람직하다. 2-메틸아크릴산 아크릴산 공중합체의 경우, p:n 의 비가 20:80 내지 80:20 중량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0140] 화학식 L1b 내지 L1d 의 하기의 특정 공중합체 레벨러가 특히 바람직하다:

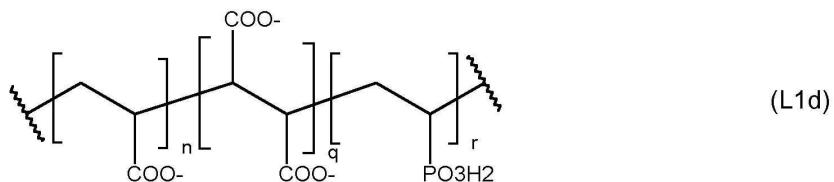


[0141]



[0142]

[0143] (이것은 아크릴산, 말레산 및 에톡실화 비닐 알코올의 삼원공중합체이며, 식 중 q 및 r 은 정수이고, 합계 q+r 은 화학식 1 에서의 p 에 해당하고, q/r 비는 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 가장 바람직하게는 40:60 내지 60:40 임); 및



[0144]

[0145] (이것은 아크릴산, 말레산 및 비닐포스폰산의 삼원공중합체이며, 식 중 q 및 r 은 정수이고, 합계 q+r 은 화학식 1 에서의 p 에 해당하고, q/r 비는 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 가장 바람직하게는 40:60 내지 60:40 임).

[0146]

화학식 L2 의 특히 바람직한 단량체성 레벨러는 아크릴산, 비닐포스폰산 및 비닐설�onium산이다.

[0147] 화학식 L3a 또는 L3b (모두 함께 L3 이라고도 함) 의 중합체성 레벨링제를 포함하는 제 3 구현예에서, R^{31} 은 일 반적으로 상기 정의한 바와 같은 R^1 , H, OR^{32} 및 R^{32} 일 수 있다. 바람직하게는, R^{31} 은 H 또는 OH 이다. 이러한 중합체는 예를 들어 BASF로부터, 나프탈렌 세로란 축합 생성물, Na-염 및 폐놀 세로란 축합 생성물, Na-염으로 시판되고 있다.

[0148] 화학식 L3 의 레벨러에서 X^2 는 (i) 화학 결합 또는 (ii) 메탄디일이다. 바람직하게는 X^2 는 메탄디일이다.

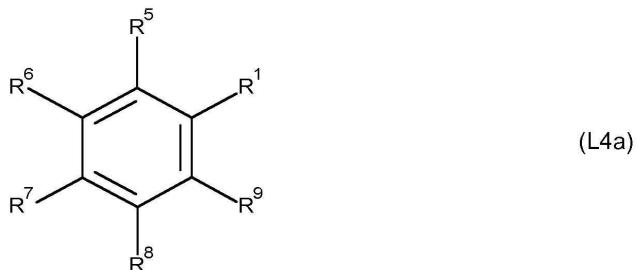
[0149] 화학식 L3 의 레벨러에서 중합도 o 는 2 내지 1000 이다. 바람직하게는 o 는 5 내지 500, 가장 바람직하게는 10 내지 250 의 정수이다.

[0150] 중합체성 레벨러 L3 의 분자량 M_w 는 약 500 내지 약 400000 g/mol, 바람직하게는 약 1000 내지 약 300000

g/mol, 가장 바람직하게는 약 3000 내지 약 250000 g/mol 일 수 있다. 하나의 특정 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 1500 내지 약 10000 g/mol 이다. 또 다른 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 15000 내지 약 50000 g/mol 이다. 또 다른 구현예에서, 분자량 M_w 은 약 100000 내지 약 300000 g/mol 이다.

[0151] 제 4 구현예에서, 화학식 L4 의 레벨러에서 \emptyset 는 C₆ 내지 C₁₄ 카르보시클릭 또는 C₃ 내지 C₁₀ 질소 또는 산소 함유 헤테로시클릭 아릴 기이고, 이것은 비치환되거나 3 개 이하의 C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기 또는 2 개 이하의 OH, NH₂ 또는 NO₂ 기로 치환될 수 있다. 바람직하게는 헤�테로시클릭 아릴 기는 2 개 이하, 바람직하게는 1 개의 N 원자를 갖는 5 원 또는 6 원 고리 시스템이다.

[0152] 바람직한 기 \emptyset 는 화학식 L4a 의 것이다:



[0153]

[0154] (식 중, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, 및 R⁹ 는 (i) H 및 (ii) C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 독립적으로 선택됨). 바람직하게는 R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹ 는 H, 메틸, 에틸 또는 프로필, 가장 바람직하게는 H로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는 R⁷은 H, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터, 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸로부터 선택된다.

[0155] 특정 구현예에서, 레벨러는 약 1 내지 10,000 ppm, 또는 약 10 내지 1,000 ppm, 또는 약 10 내지 500 ppm 의 농도로 존재할 수 있다. 일부 경우에, 레벨러의 농도는 적어도 약 1 ppm, 또는 적어도 약 100 ppm 일 수 있다. 이들 또는 다른 경우에, 레벨러의 농도는 약 500 ppm 이하, 또는 약 1000 ppm 이하일 수 있다.

[0156] 하나의 구현예에서, 단일 레벨링제가 코발트 전기도금 배쓰에서 사용될 수 있으며, 즉, 배쓰에는 하기 섹션에 기재되는 바와 같은 임의의 추가의 레벨링제가 본질적으로 없다. 또 다른 구현예에서, 2 종 이상의 레벨링제가 조합하여 사용된다.

[0157] 다른 레벨링제

[0158] 도금 조성물은 하나 이상의 추가의 레벨링제를 추가로 포함할 수 있다.

[0159] 다른 레벨러는 종종 하나 이상의 질소, 아민, 이미드 또는 이미다졸을 함유하고, 또한 황 작용기를 함유할 수 있다. 특정 레벨러는 하나 이상의 5 및 6 원 고리 및/또는 공액된 유기 화합물 유도체를 포함한다. 질소 기는 고리 구조의 일부를 형성할 수 있다. 아민-함유 레벨러에서, 아민은 1 차, 2 차 또는 3 차 알킬 아민일 수 있다. 또한, 아민은 아릴 아민 또는 헤테로시클릭 포화 또는 방향족 아민일 수 있다. 예시 아민은 제한 없이, 디알킬아민, 트리알킬아민, 아릴알킬아민, 트리아졸, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 피페리딘, 모르폴린, 피페라진, 피리딘, 옥사졸, 벤족사졸, 피리미딘, 퀴놀린 및 이소퀴놀린을 포함한다. 이미다졸 및 피리딘이 일부 경우에 유용할 수 있다. 레벨러의 다른 예로는 앤누스 그린 B (Janus Green B) 및 프러시안 블루 (Prussian Blue) 가 포함된다. 레벨러 화합물은 또한 에톡시드 기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 레벨러는 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 옥시드에서 발견되는 것과 유사한 일반적인 백본을 포함할 수 있으며, 아민의 단편이 사슬 (예를 들어, 앤누스 그린 B) 위에 기능적으로 삽입된다. 예시 에폭시드는 제한 없이, 에피할로히드린, 예컨대 에피클로로히드린 및 에피브로모히드린, 및 폴리에폭시드 화합물을 포함한다. 에테르-함유 연결에 의해 함께 결합된 2 개 이상의 에폭시드 잔기를 갖는 폴리에폭시드 화합물이 일부 경우에 유용할 수 있다. 일부 레벨러 화합물은 중합체성이지만, 다른 것은 아니다. 예시 중합체성 레벨러 화합물은 제한 없이, 폴리에틸렌아민, 폴리아미도아민, 및 아민과 다양한 산소 에폭시드 또는 설피드와의 반응 생성물을 포함한다. 비-중합체성 레벨러의 한 예는 6-메르캅토-헥산올이다. 또 다른 예시 레벨러는 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 이다.

- [0160] 본 발명에 따른 레벨러와 조합하여 코발트 침착과 관련하여 특히 유용할 수 있는 예시 레벨러는 제한 없이, 알킬화된 폴리알킬렌이민; 폴리에틸렌 글리콜; 유기 설포네이트; 4-메르캅토페리딘; 2-메르캅토티아졸린; 에틸렌 티오우레아; 티오우레아; 1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸리딘티온; 나트륨 나프탈렌 2-설포네이트; 아크릴아미드; 치환된 아민; 이미다졸; 트리아졸; 테트라졸; 피페리딘; 모르폴린; 피페라진; 피리딘; 옥사졸; 벤족사졸; 퀴놀린; 이소퀴놀린; 쿠마린 및 이의 유도체를 포함한다.
- [0161] 억제제
- [0162] 도금 조성물은 하나 이상의 억제제를 추가로 포함할 수 있고, 바람직하게는 포함한다. 특히 전기도금될 반도체 기판이 100 nm 미만, 특히 50 nm 미만의 애피처 크기를 갖는 오목한 피처를 포함하는 경우, 심지어 더욱 특히 오목한 피처의 종횡비가 4 이상인 경우, 억제제의 사용이 일반적으로 요구된다.
- [0163] 본원에 사용된 바와 같이, "억제제"는 기판의 적어도 일부에 전기도금 배쓰의 도금 속도를 감소시키는 유기 화합물을 지칭한다. 특히, 서프레서는 임의의 오목한 피처 위에서 기판 상의 도금 속도를 억제하는 첨가제이다. 확산 및 흡착에 따라, 서프레서는 오목한 피처의 상부 측벽에서 도금 속도를 감소시킨다. 용어 "서프레서" 및 "억제제"는 본 명세서 전체에 걸쳐 상호교환 가능하게 사용된다.
- [0164] 본원에 사용된 바와 같이, "피처"는 기판, 예컨대 제한 없이, 트렌치 및 비아 상의 공동을 말한다. "애피처"는 비아 및 트렌치와 같은 오목한 피처를 말한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "도금"은 문맥 상 명백하게 달리 나타내지 않는 한 금속 전기도금을 지칭한다. "침착" 및 "도금"은 본 명세서에서 상호교환 가능하게 사용된다.
- [0165] 본 발명에 따른 "애피처 크기"는 도금 전, 즉 시드 침착 이후의 오목한 피처의 최소 직경 또는 자유 거리를 의미한다. 용어 "폭", "직경", "애피처" 및 "개구부"는 본원에서, 피처 (트렌치, 비아 등)의 기하학적 구조에 따라 동의어로 사용된다.
- [0166] 본원에 사용된 바와 같이, "종횡비"는 오목한 피처의 애피처 크기에 대한 깊이의 비를 의미한다.
- [0167] 제한 없이, 전형적인 억제제는 카르복시메틸셀룰로오스, 노닐페놀폴리글리콜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜디메틸 에테르, 옥탄디올비스(폴리알킬렌 글리콜 에테르), 옥탄올 폴리알킬렌 글리콜 에테르, 올레산 폴리글리콜 에스테르, 폴리에틸렌 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌 글리콜디메틸 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 스테아르산 폴리글리콜 에스테르, 스테아릴 알코올 폴리글리콜 에테르, 폴리에틸렌 옥시드, 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 공중합체, 부틸 알코올-에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 공중합체, 2-메르캅토-5-벤즈이미다졸설폰산, 2-메르캅토벤즈이미다졸 (MBI), 벤조트리아졸, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0168] 일부 구현예에서, 서프레서는 아민 기 또는 이민 기와 같이 하나 이상의 질소 원자를 포함한다. 일부 구현예에서, 서프레서는 CH_2CH_2 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 와 같은 탄소 지방족 스페이서에 의해 분리된 아민 기를 함유하는 중합체성 또는 올리고머성 화합물이다. 특정 구현예에서, 서프레서는 폴리에틸렌이민 (PEI, 폴리아지리딘, 폴리[이미노(1,2-에탄디일)], 또는 폴리(이미노에틸렌)으로도 알려져 있음)이다. PEI는 본원에 포함된 실험 결과에 도시된 바와 같이, 코발트 침착과 관련하여 매우 우수한 상향식 충전 특성을 보여주었다.
- [0169] 나노미터 또는 마이크로미터 스케일을 갖는 애피처 크기, 특히 100 나노미터 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하 또는 심지어 7 nm 이하를 갖는 애피처 크기를 충전하기 위해, 특히 바람직한 억제제는 화학식 S1의 것이다:
- [0170]
$$\text{R}_1 \text{---} \text{R}_2 \quad (\text{S1})$$
- [0171] 식 중, R^1 은 X-Y로부터 선택되고, 여기서 X는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알칸디일, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_{10} 알켄디일, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_{10} 알킨디일, 및 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{F}^6\text{---O})_m$ 으로부터 선택되는 2가 스페이서 기이다. m은 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5로부터 선택되는 정수이다.
- [0172] 바람직한 구현예에서, X는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알칸디일, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알칸디일로부터 선택된다.
- [0173] 바람직한 구현예에서, X는 메탄디일, 에탄-1,1-디일 및 에탄-1,2-디일로부터 선택된다. 제 2의 바람직한

구현예에서, X 는 프로판-1,1-디일, 부탄-1,1-디일, 펜탄-1,1-디일, 및 헥산-1,1-디일로부터 선택된다. 제 3 의 바람직한 구현예에서, X 는 프로판-2-2-디일, 부탄-2-2-디일, 펜탄-2-2-디일, 및 헥산-2-2-디일로부터 선택된다. 제 4 의 바람직한 구현예에서, X 는 프로판-1-2-디일, 부탄-1-2-디일, 펜탄-1-2-디일, 및 헥산-1-2-디일로부터 선택된다. 제 5 의 바람직한 구현예에서, X 는 프로판-1-3-디일, 부탄-1-3-디일, 펜탄-1-3-디일, 및 헥산-1-3-디일로부터 선택된다.

[0174] Y 는 1가 기이고 OR^3 로부터 선택될 수 있다 (식 중, R^3 은 (i) H, (ii) C_5 내지 C_{20} 아릴, 바람직하게는 C_5 , C_6 , 및 C_{10} 아릴, (iii) C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬, 가장 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬, (iv) C_6 내지 C_{20} 아릴알킬, 바람직하게는 C_6 내지 C_{10} 아릴알킬, (v) C_6 내지 C_{20} 알킬아릴 (모두 OH , SO_3H , $COOH$ 또는 이의 조합에 의해 치환될 수 있음), 및 (vi) $(C_2H_3R^6-O)_n-H$ 로부터 선택됨). 바람직한 구현예에서, R^3 은 C_1 내지 C_6 알킬 또는 H 일 수 있다. R^6 은 H 및 C_1 내지 C_5 알킬, 바람직하게는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬, 가장 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸로부터 선택될 수 있다.

[0175] 또 다른 바람직한 구현예에서, R^3 은 히드록시 기를 형성하기 위해 H로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 구현예에서, R^3 은 화학식 $(C_2H_3R^6-O)_n-H$ 의 폴리옥시알킬렌 기로부터 선택된다. R^6 은 H 및 C_1 내지 C_5 알킬, 바람직하게는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬, 가장 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸로부터 선택된다. 일반적으로, n 은 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15, 가장 바람직하게는 1 내지 10의 정수일 수 있다. 특정 구현예에서, 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시메틸렌-코-옥시프로필렌이 사용될 수 있다. 또 다른 바람직한 구현예에서, R^3 은 C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬, 가장 바람직하게는 메틸 및 에틸로부터 선택될 수 있다.

[0176] 또한, Y 는 아민 기 NR^3R^4 일 수 있으며, 식 중, R^3 및 R^4 는 동일 또는 상이하고 상기 OR^3 에 대해 기술된 R^3 의 의미를 가질 수 있다.

[0177] 바람직한 구현예에서, R^3 및 R^4 는 NH_2 기를 형성하기 위해 H로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 구현예에서, R^3 및 R^4 중 적어도 하나, 바람직하게는 둘 다는 화학식 $(C_2H_3R^6-O)_n-H$ 의 폴리옥시알킬렌 기로부터 선택된다. R^6 은 H 및 C_1 내지 C_5 알킬, 바람직하게는 H 및 C_1 내지 C_4 알킬, 가장 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 구현예에서, R^3 및 R^4 중 적어도 하나, 바람직하게는 둘 다는 C_1 내지 C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬, 가장 바람직하게는 메틸 및 에틸로부터 선택된다.

[0178] R^3 및 R^4 는 또한 함께 고리 시스템을 형성할 수 있으며, 이것은 O 또는 NR^7 에 의해 개재될 수 있다. R^7 은 R^6 및 $X \equiv R_3$ 로부터 선택될 수 있다. 이러한 고리 시스템은 바람직하게는 4 또는 5 개의 탄소 원자를 포함하여 5 또는 6 원 카르보시클릭 시스템을 형성할 수 있다. 이러한 카르보시클릭 시스템에서, 탄소 원자 중 1 개 또는 2 개는 산소 원자로 치환될 수 있다.

[0179] 계다가, Y 는 양으로 하전된 암모늄 기 $N^+R^3R^4R^5$ 일 수 있다. R^3 , R^4 , R^5 는 동일 또는 상이하고 상기 OR^3 및 NR^3R^4 에 대해 기술된 R^3 의 의미를 가질 수 있다. 바람직한 구현예에서, R^3 , R^4 및 R^5 는 H, 메틸 또는 에틸로부터 독립적으로 선택된다.

[0180] m 은 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5로부터 선택되는 정수일 수 있다.

[0181] 화학식 S1의 첨가제에서, R^2 는 상기 기술된 바와 같이 R^1 또는 R^3 으로부터 선택될 수 있다. R^2 가 R^1 인 경우, R^1 은 대칭 화합물 (양쪽 R^1 은 동일함) 또는 비대칭 화합물 (2 개의 R^1 은 상이함)을 형성하도록 선택될 수 있다.

[0182] 바람직한 구현예에서 R^2 는 H 이다.

[0183] 특히 바람직한 아미노알킨은 하기와 같은 것들이다

[0184] (a) R^1 은 $X-NR^3R^4$ 이고, R^2 는 H 임;

[0185] (b) R^1 은 $X-NR^3R^4$ 이고, R^2 는 $X-NR^3R^4$ 임 (식 중, X 는 선형 C_1 내지 C_4 알칸디일 및 분지형 C_3 내지 C_6 알칸디일로부터 선택됨);

[0186] 특히 바람직한 히드록시알킨 또는 알콕시알킨은 하기와 같은 것들이다

[0187] (a) R^1 은 $X-OR^3$ 이고, R^2 는 H 임;

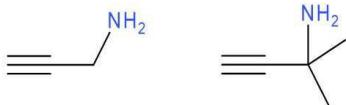
[0188] (b) R^1 은 $X-OR^3$ 이고, R^2 는 $X-OR^3$ 임 (식 중, X 는 선형 C_1 내지 C_4 알칸디일 및 분지형 C_3 내지 C_6 알칸디일로부터 선택됨);

[0189] 아미노 및 히드록시 기를 포함하는 특히 바람직한 알킨은 R^1 이 $X-OR^3$, 특히 $X-OH$ 이고, R^2 가 $X-NR^3R^4$ (식 중, X 는 선형 C_1 내지 C_4 알칸디일 및 분지형 C_3 내지 C_6 알칸디일로부터 독립적으로 선택됨) 인 것들이다.

[0190] 첨가제 중의 아민기는 1 차 (R^3, R^4 는 H 임), 2 차 (R^3 또는 R^4 는 H 임) 및 3 차 아민기 (R^3 및 R^4 는 둘다 H 가 아님)로부터 선택될 수 있다.

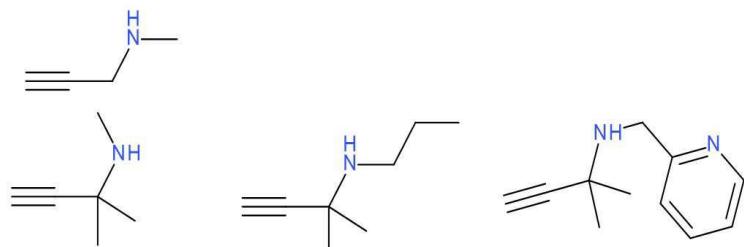
[0191] 알킨은 하나 이상의 말단 삼중 결합 또는 하나 이상의 비-말단 삼중 결합 (알킨 관능성) 을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 알킨은 하나 이상의 말단 삼중 결합, 특히 1 내지 3 개의 삼중 결합, 가장 바람직하게는 1 개의 말단 삼중 결합을 포함한다.

[0192] 특히 바람직한 특정 1 차 아미노알킨은 다음과 같다:



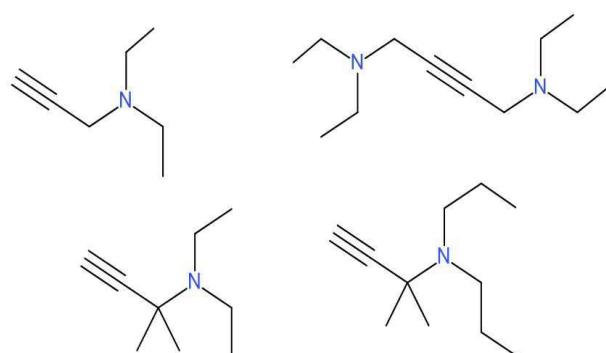
[0193]

[0194] 특히 바람직한 특정 2 차 아미노알킨은 다음과 같다:



[0195]

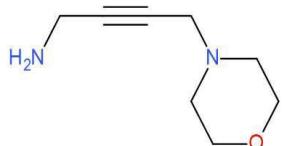
[0196] 특히 바람직한 특정 3 차 아미노알킨은 다음과 같다:



[0197]

[0198] 다른 바람직한 첨가제는 나머지 R^3 및 R^4 가 함께 고리 시스템 (이것은 임의로 O 또는 NR^3 에 의해 개재됨) 을 형성할 수 있는 것들이다. 바람직하게는, 나머지 R^3 및 R^4 는 함께 C_5 또는 C_6 2 가 기를 형성하며, 여기서 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 1 개의 탄소 원자가 O 또는 NR^7 (식 중, R^7 은 수소, 메틸 또는 에틸로부터 선택됨) 로 교환될 수 있다.

[0199] 이러한 화합물의 예는 다음과 같다:

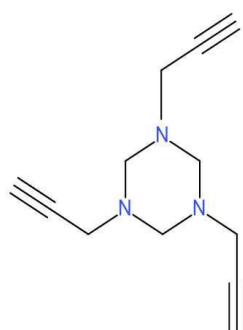


[0200]

[0201] 첫 번째 것은 프로파르길 아민과 포름알데히드 및 모르폴린의 반응에 의해, 두 번째 및 세 번째 것은 각각 프로파르길 알코올과 포름알데히드 및 피페리딘 또는 모르폴린의 반응에 의해 수용될 수 있다.

[0202]

포화 헤테로시클릭 시스템을 포함하는 다른 바람직한 첨가제는 다음과 같다:

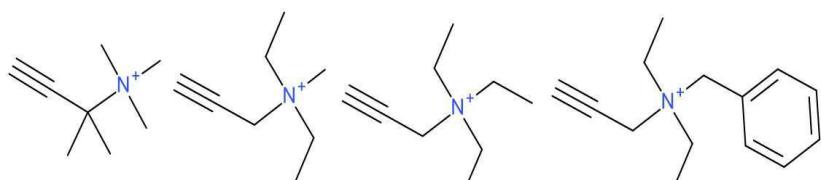


[0203]

[0204] 이 경우, R^3 및 R^4 는 함께 2 개의 NR^3 기에 의해 개재되는 고리 시스템을 형성하며, 여기서 R^3 은 $CH_2-C\equiv C-H$ 로부터 선택된다. 이 첨가제는 3 개의 말단 삼중 결합을 포함한다.

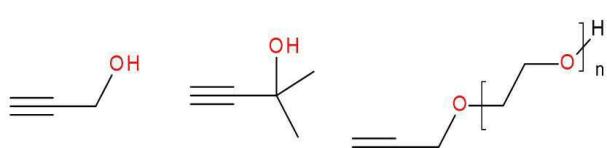
[0205]

첨가제 중의 아미노 기는 알킬화제, 예컨대 그러나 제한 없이 DMS, DES 또는 DPS 와 같은 디알킬 설페이트, 벤질 클로라이드 또는 클로로메틸피리딘과의 반응에 의해 추가로 4 차화될 수 있다. 특히 바람직한 4 차화된 첨가제는 다음과 같다:



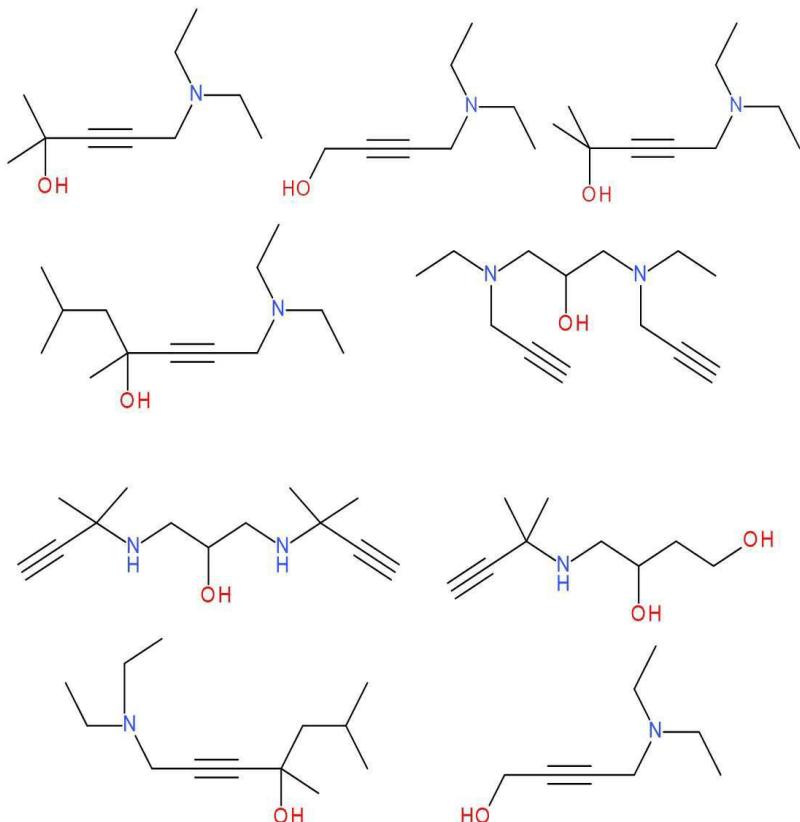
[0206]

[0207] 특히 바람직한 특정 순수 히드록시알킬은 다음과 같다:



[0208]

[0209] OH 기를 포함하는 특히 바람직한 특정 아미노알킬은 다음과 같다:

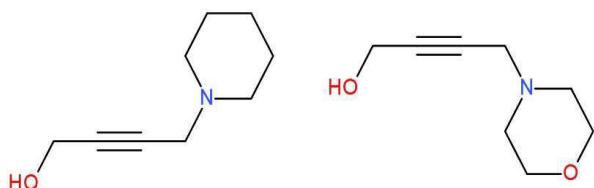


[0210]

[0211] 또한 이 경우, 나머지 R^3 및 R^4 는 함께 고리 시스템 (이것은 임의로 O 또는 NR^3 에 의해 개재됨)을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 나머지 R^3 및 R^4 는 함께 C_5 또는 C_6 2 가 기를 형성하며, 여기서 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 1 개의 탄소 원자가 O 또는 NR^7 (식 중, R^7 은 수소, 메틸 또는 에틸로부터 선택됨)로 교환될 수 있다.

[0212]

이러한 화합물의 예는 다음과 같다:



[0213]

[0214] 이들은 각각, 프로파르길 알코올과 포름알데히드 및 피페리딘 또는 모르폴린의 반응에 의해 수용될 수 있다.

[0215]

알킬화제와의 부분 반응에 의해 첨가제의 혼합물이 형성될 수 있다. 하나의 구현예에서, 이러한 혼합물은 1 몰 디에틸아미노프로핀과 0.5 몰 에피클로로히드린, 1 몰 디에틸아미노프로핀과 0.5 몰 벤질클로라이드, 1 몰 디에틸아미노프로핀과 0.9 몰 디메틸 셀페이트, 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 0.33 몰 디메틸 셀페이트, 또는 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 0.66 몰 디메틸 셀페이트와의 반응에 의해 수용될 수 있다. 다른 구현예에서, 이러한 혼합물은 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 1.5, 1.9 또는 2.85 몰 디메틸 셀페이트, 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 0.5 몰 에피클로로히드린, 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 2.85 디에틸 셀페이트, 또는 1 몰 디메틸 프로핀 아민과 1.9 몰 디프로필 셀페이트와의 반응에 의해 수용될 수 있다.

[0216]

추가의 구현예에서, 억제제는 SO_3H (설포네이트) 기 또는 $COOH$ (카르복시) 기로 치환될 수 있다. 특정 설포화된 첨가제는 부티녹시 에탄 설폰산, 프로피녹시 에탄 설폰산, 1,4-디-(β -설포에톡시)-2-부틴, 3-(β -설포에

톡시)-프로핀일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0217] 일반적으로, 전기도금 배쓰에서의 억제제의 총량은 도금 배쓰의 총 중량을 기준으로 0.5 ppm 내지 10000 ppm 이다. 억제제는 전형적으로 도금 배쓰의 총 중량을 기준으로, 더 크거나 더 적은 양이 사용될 수 있으나, 약 0.1 ppm 내지 약 1000 ppm, 보다 전형적으로 1 내지 100 ppm의 총량으로 사용된다. 바람직한 농도 범위는 예를 들어 약 10 내지 60 ppm, 또는 약 15 내지 60 ppm, 또는 약 30 내지 60 ppm 이다. 이와 관련하여, 백만 당 부 (parts per million: ppm) 은 전해질 중의 서프레서 분자의 질량 분율이다. 일부 경우에, 서프레서는 적어도 약 10 ppm, 또는 적어도 약 15 ppm, 또는 적어도 약 20 ppm, 또는 적어도 약 30 ppm, 또는 적어도 약 50 ppm의 농도를 가질 수 있다. 이들 또는 다른 경우에, 서프레서는 약 1,000 ppm 이하, 예를 들어 약 500 ppm 이하, 약 100 ppm 이하, 약 75 ppm 이하, 약 60 ppm 이하, 또는 약 50 ppm 이하의 농도를 가질 수 있다.

[0218] 기타 첨가제

[0219] Co 도금 금속에 대해 원하는 표면 마감을 제공하기 위해 다양한 추가 첨가제가 전형적으로 배쓰에서 사용될 수 있다. 일반적으로 하나 초과의 첨가제가 원하는 기능을 형성하는 각 첨가제와 함께 사용된다. 유리하게는, 전기도금 배쓰는 포집된 공기 또는 수소 버블 등을 제거하기 위해 Lutensol®, Plurafac® 또는 Pluronic® (BASF에서 이용가능) 와 같은 하나 이상의 습윤제 또는 계면활성제를 함유할 수 있다. 추가될 추가 성분은 결정성장 억제제, 응력 감소제, 레벨러 및 이들의 혼합물이다.

[0220] 배쓰는 또한 코발트 이온에 대한 촉화제, 예컨대 그러나 제한 없이 나트륨 아세테이트, 나트륨 시트레이트, EDTA, 나트륨 타르트레이트 또는 에틸렌 디아민을 포함할 수 있다.

[0221] 추가의 첨가제는 본원에 참고로 인용된, 문헌 Journal of The Electrochemical Society, 156 (8) D301-D309 2009 "Superconformal Electrodeposition of Co and Co-Fe Alloys Using 2-Mercapto-5-benzimidazolesulfonic Acid"에 기재되어 있다.

[0222] 추가의 구현예에서, 계면활성제는 습윤을 향상시키기 위해 전기도금 조성물에 존재할 수 있다. 습윤제는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다.

[0223] 바람직한 구현예에서, 비-이온성 계면활성제가 사용된다. 전형적인 비-이온성 계면활성제는 플루오르화된 계면활성제, 폴리글리콜 또는 폴리 옥시에틸렌 및/또는 옥시프로필렌 함유 분자이다.

[0224] 전해질

[0225] 하나의 구현예에서, 코발트로의 보이드-프리 충전에 사용되는 일반적인 수성 도금 배쓰는 코발트 이온 공급원, 예컨대 그러나 제한 없이, 코발트 설페이트, 코발트 클로라이드 또는 코발트 설파메이트를 함유할 수 있다. 바람직하게는 금속 이온은 코발트 이온으로 본질적으로 이루어진다. 본원에 사용된 바와 같이, "코발트 이온으로 본질적으로 이루어지는"은 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 다른 금속 이온의 함량을 의미한다. 가장 바람직하게는 전착 조성물에는 코발트 이온을 제외한 임의의 금속 이온이 없다.

[0226] 전기도금 용액 내의 코발트 이온 농도는 0.01 내지 1 mol/1의 범위일 수 있다. 하나의 특정 예에서, 이온 농도는 0.1 내지 0.6 mol/1의 범위를 가질 수 있다. 또다른 특정 예에서, 상기 범위는 0.3 내지 0.5 mol/1 일 수 있다. 또다른 특정 예에서, 상기 범위는 0.03 내지 0.1 mol/1 일 수 있다.

[0227] 바람직한 구현예에서, 조성물에는 클로라이드 이온이 본질적으로 없다. 클로라이드가 본질적으로 없다는 것은 클로라이드 함량이 1 ppm 미만, 특히 0.1 ppm 미만임을 의미한다.

[0228] 증착 동안, 도금 배쓰의 pH는 코발트 힐드록시드의 동시-침착을 피하면서 높은 패러데이 효율을 갖도록 조정될 수 있다. 이를 위해, 1 내지 5의 pH 범위가 사용될 수 있다. 특정 예에서, 2 내지 4.5의 pH 범위가 사용될 수 있다. 또다른 특정 예에서, 3 내지 4의 pH 범위가 사용될 수 있다. 바람직하게는 pH는 5 미만, 가장 바람직하게는 4 미만이다.

[0229] 바람직한 구현예에서, 붕산은 코발트 전기도금 배쓰에서 지지 전해질로서 사용될 수 있다. 붕산은 약 5 내지 약 50 g/1, 예컨대 약 15 내지 약 40 g/1의 농도로 조성물에 혼입될 수 있다.

[0230] 또다른 바람직한 구현예에서 코발트 전착 조성물은 암모늄 화합물을 포함한다. 암모늄 화합물은 미공개 유럽 특허 출원 번호 18168249.3에 기술된 바와 같이, 암모늄 설페이트, 암모늄 클로라이드, 암모늄 메탄 설포네

이트와 같은 상이한 유형의 암모늄 화합물 형태로 전해질에 첨가된다.

[0231] 일반적으로 암모늄 화합물은 화학식 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_n X^{n-}$ 로 기술된다.

[0232] 여기에서, R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 은 H, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₆ 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 H 및 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₄ 알킬, 특히 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.

더욱 바람직하게는 R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 중 적어도 하나는 H이고, 더 더욱 바람직하게는 R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 중 적어도 2개가 H이다. 가장 바람직하게는, R^{B1} , R^{B2} , 및 R^{B3} 은 H이다.

[0233] X는 n가 무기 또는 유기 반대 이온이다. 전형적인 무기 반대-이온은 제한 없이, 클로라이드, 설페이트 (수소 설페이트 포함), 포스페이트 (수소 및 이수소 포스페이트 포함) 및 니트레이트이다. 전형적인 유기 반대-이온은 제한 없이, C₁ 내지 C₆ 알킬 설포네이트, 바람직하게는 메탄 설포네이트, C₁ 내지 C₆ 카르복실레이트, 바람직하게는 아세테이트 또는 시트레이트, 포스포네이트, 설플레이트 등이다. 무기 반대-이온이 바람직하다. 클로라이드는 암모늄 양이온과 조합하여 클로라이드를 사용함으로써 웨이퍼에 걸친 코발트 침착물의 불균일성이 추가로 개선될 수 있기 때문에 가장 바람직한 반대 이온 X이다.

[0234] n은 반대-이온의 원자가에 따라 1, 2 또는 3으로부터 선택된 정수이다. 예를 들어, 클로라이드 및 수소 설페이트의 경우 n은 1일 것이고, 설페이트 또는 수소 포스페이트의 경우 n은 2일 것이고, 포스페이트의 경우 n은 3일 것이다.

[0235] 조성물의 pH에 따라 아민 화합물은 완전히 또는 부분적으로 양성자화되거나 탈양성자화될 수 있다.

[0236] 바람직하게는 코발트 또는 전기도금 조성물에는 봉산이 본질적으로 없다. 본원에 사용된 바와 같이 봉산이 본질적으로 없다는 것은 0.1 g/1 미만, 바람직하게는 100 질량 ppm 미만의 봉산 함량, 가장 바람직하게는 봉산 함량이 검출 한계 미만인 것을 의미한다.

[0237] 전착 조성물에는 바람직하게는 아연 이온, 니켈 이온 및 철 이온이 없다. 니켈 이온 또는 철 이온이 존재하는 경우, 코발트 이온에 대한, 니켈 이온 및 철 이온 모두의 몰비, 및 아연 이온, 니켈 이온 및 철 이온의 합은 바람직하게는 약 0.01 이하, 또는 약 0.00001 내지 약 0.01이다.

[0238] 전착 조성물에는 또한 바람직하게는 구리 이온이 실질적으로 없다. 매우 적은 구리 오염은 피하기 어려울 수 있지만, 배쓰의 구리 이온 함량이 20 ppb 이하, 예를 들어 0.1 ppb 내지 20 ppb 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0239] 전착 조성물에는 바람직하게는 2가코발트 이온 (Co^{2+})을 금속성 코발트 (Co^0)로 환원시키는데 효과적인 환원제의 임의의 기능적 농도가 없다. 기능적 농도는 전해 전류의 부재 하에 2가코발트 이온을 환원시키는데 효과적이거나, 2가코발트 이온과 반응하기 위해 전해 전류 또는 전해 장에 의해 활성화되는 작용제의 임의의 농도를 의미한다.

[0240] 전착 조성물에는 분산된 입자가 본질적으로 없고, 바람직하게는 입자가 없다. "분산된 입자가 본질적으로 없다"는 분산되어 금속 전기도금 공정을 부정적으로 방해하는 거시적인 미립자 고체가 용액 중에 없음을 의미한다. 배쓰의 저장 동안 또는 전기도금 공정 동안 침착되고 분산되지 않은 임의의 입자는 일반적으로 금속 전기도금을 방해하지 않는다.

[0241] 전착 조성물은 바람직하게는 균질한 조성물이다. 본원에 사용된 바와 같이 "균질한"은 조성물에 임의의 입자가 본질적으로 없는, 특히 임의의 분산된 입자가 없는 액체 중의 성분의 용액임을 의미한다.

[0242] 방법

[0243] 코발트 이온 및 본 발명에 따른 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 전해 배쓰가 제조된다. 시드 층을 갖는 유전체 기판은 전해 배쓰 내에 배치되며, 여기서 전해 배쓰는 유전체 기판의 경우에 시드 층을 갖는 적어도 하나의 외부 표면 및 3 차원 패턴과 접촉한다. 반대 전극이 전해 배쓰 내에 배치되고 기판 상의 시드 층과 반대 전극 사이에서 전류가 전해 배쓰를 통과한다. 코발트의 적어도 일부는 3 차원 패턴의 적어도 일부 내로 침착되며, 침착된 코발트는 실질적으로 보이드-프리이다.

[0244] 본 발명은 다양한 기판, 특히 나노미터 및 다양한 크기의 애피처를 갖는 기판 상에 코발트 포함 층을 침착시키

는데 유용하다. 예를 들어, 본 발명은 작은 직경의 비아, 트렌치 또는 다른 애피처를 갖는 반도체 소자와 같은 집적 회로 기판 상에 코발트를 침착시키기에 특히 적합하다. 한 구현예에서, 반도체 소자는 본 발명에 따라 도금된다. 이러한 반도체 소자는 집적 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼를 비제한적으로 포함한다.

[0245] 유전체 표면을 포함하는 기판 상에 침착을 허용하기 위해, 시드 층이 표면에 도포될 필요가 있다. 이러한 시드 층은 코발트, 이리듐, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 로듐 및 루테늄 또는 이러한 금속을 포함하는 합금으로 이루어질 수 있다. 코발트 시드 상의 침착이 바람직하다. 시드 층은 예를 들어 US20140183738 A에 상세히 기술되어 있다.

[0246] 시드 층은 화학적 증착 (CVD), 원자 층 침착 (ALD), 물리적 증착 (PVD)에 의해 침착되거나 성장될 수 있다. 컨포멀 박층 필름을 침착시키는 전기도금, 무전해 도금 또는 기타 적합한 방법. 일 구현예에서, 코발트 시드 층은 개구부 및 상부 표면 내의 모든 노출된 표면을 충분하고 균일하게 피복하는 고품질 컨포멀 층을 형성하도록 침착된다. 고품질 시드 층은 일 구현예에서, 코발트 시드 물질을 느린 침착 속도로 침착하여 컨포멀 시드 층을 균일하고 일관되게 침착시킴으로써 형성될 수 있다. 시드 층을 컨포멀 방식으로 형성함으로써, 후속하여 형성된 충전 재료와 하부 구조와의 상용성이 개선될 수 있다. 구체적으로, 시드 층은 그 위에 침착을 위한 적절한 표면 에너지를 제공함으로써 침착 공정을 보조할 수 있다.

[0247] 바람직하게는 기판은 서브마이크로미터 크기의 피쳐를 포함하고, 코발트 침착은 서브마이크로미터 크기의 피쳐를 충전하기 위해 수행된다. 가장 바람직하게는 서브마이크로미터 크기의 피쳐는 10 nm 이하의 (유효) 애피처 크기 및/또는 4 이상의 종횡비를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 피쳐는 7 나노미터 이하, 가장 바람직하게는 5 나노미터 이하의 애피처 크기를 갖는다.

[0248] 전착 전류 밀도는 보이드-프리, 특히 상향식 충전 거동을 촉진하기 위해 선택되어야 한다. 0.1 내지 40 mA/cm²의 범위가 이 목적에 유용하다. 특정 예에서, 전류 밀도는 1 내지 10 mA/cm²의 범위일 수 있다. 다른 특정 예에서, 전류 밀도는 5 내지 15 mA/cm²의 범위일 수 있다.

[0249] 반도체 집적 회로 기판 상의 코발트 전착 공정에 대한 일반적인 요건은 US 2011/0163449 A1에 기재되어 있다.

[0250] 전형적으로, 기판은 본 발명의 도금 배쓰와 기판을 접촉시킴으로써 전기도금된다. 기판은 전형적으로 캐소드로서 기능한다. 도금 배쓰는 가용성이거나 불용성일 수 있는 애노드를 함유한다. 임의로는, 캐소드 및 애노드는 막에 의해 분리될 수 있다. 전위는 전형적으로 캐소드에 적용된다. 충분한 전류 밀도가 인가되며, 기판 상에 원하는 두께를 갖는 코발트 층과 같은 금속 층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 도금이 수행된다. 적합한 전류 밀도는 1 내지 250 mA/cm²의 범위를 비제한적으로 포함한다. 전형적으로, 집적 회로의 제조에서 코발트를 침착시키는데 사용되는 경우, 전류 밀도는 1 내지 60 mA/cm²의 범위이다. 특히 전류 밀도는 도금될 기판, 선택된 레벨링제 등에 따라 좌우된다. 이러한 전류 밀도 선택은 당업자의 능력 내에 있다. 인가된 전류는 직류 (DC), 펄스 전류 (PC), 펄스 역전류 (PRC) 또는 다른 적합한 전류일 수 있다.

[0251] 일반적으로, 집적 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼와 같은 기판 상에 금속을 침착시키는데 본 발명이 사용되는 경우, 도금 배쓰는 사용하는 동안 교반된다. 임의의 적합한 교반 방법이 본 발명에 사용될 수 있으며, 이러한 방법은 당업계에 널리 공지되어 있다. 적합한 교반 방법은 불활성 가스 또는 공기 살포, 공작물 교반, 충돌 (impingement) 등을 비제한적으로 포함한다. 이러한 방법은 당업자에 공지되어 있다. 본 발명이 웨이퍼와 같은 집적 회로 기판을 도금하는데 사용되는 경우, 웨이퍼는 예컨대 1 내지 300 RPM으로 회전될 수 있으며, 도금 용액은 예컨대 펌핑 또는 분무에 의해 회전 웨이퍼와 접촉한다. 대안에서, 도금 배쓰의 흐름이 원하는 금속 침착물을 제공하기에 충분한 경우 웨이퍼를 회전시킬 필요는 없다.

[0252] 코발트는 금속 침착물 내에 실질적으로 보이드를 형성하지 않고 본 발명에 따른 애피처에 침착된다.

[0253] 본원에 사용된 바와 같이, 보이드-프리 충전은 측벽 코발트 성장을 완벽하게 억제하면서도 월등히 현저한 상향식 코발트 성장에 의해 보장될 수 있어, 둘 다 평탄한 성장 전면을 초래하여 실질적으로 결함이 없는 트렌치/비아 충전 (소위 상향식 충전)을 제공하거나, 소위 V-자형 충전으로 보장될 수 있다.

[0254] 본원에 사용된 바와 같이 용어 "실질적인 보이드-프리"는 도금된 애피처의 적어도 95%가 보이드-프리임을 의미한다. 도금된 애피처의 적어도 98%가 보이드-프리인 것이 바람직하고, 모든 도금된 애피처가 보이드-프리인 것이 가장 바람직하다. 본원에 사용된 바와 같이 용어 "실질적인 심-프리"는 도금된 애피처의 적어도

95% 가 심-프리임을 의미한다. 도금된 애페처의 적어도 98% 가 심-프리인 것이 바람직하고, 모든 도금된 애페처가 심-프리인 것이 가장 바람직하다.

[0255] 반도체 기판을 도금하기 위한 도금 장비는 잘 공지되어 있다. 도금 장비는 Co 전해질을 보유하고 전해 도금 용액에 불활성인 플라스틱 또는 다른 재료와 같은 적합한 재료로 만들어진 전기도금 탱크를 포함한다. 탱크는 특히 웨이퍼 도금을 위해 원통형일 수 있다. 캐소드는 탱크의 상부에 수평으로 배치되며, 트렌치 및 비아와 같은 개구부를 갖는 실리콘 웨이퍼와 같은 임의 유형의 기판일 수 있다. 웨이퍼 기판은 전형적으로 그 위에 도금을 개시하기 위해 Co 또는 다른 금속의 시드 층 또는 금속 함유 층으로 코팅된다. 애노드는 또한 바람직하게는 웨이퍼 도금을 위해 원형이고, 애노드와 캐소드 사이의 공간을 형성하는 탱크의 하부에 수평으로 배치된다. 애노드는 전형적으로 가용성 애노드이다.

[0256] 이러한 배쓰 첨가제는 다양한 도구 제조사에 의해 개발되는 막 기술과 조합으로 유용하다. 이러한 시스템에서, 애노드는 막에 의해 유기 배쓰 첨가제로부터 분리될 수 있다. 애노드 및 유기 배쓰 첨가제의 분리의 목적은 유기 배쓰 첨가제의 산화를 최소화하는 것이다.

[0257] 캐소드 기판 및 애노드는 각각 배선 및 정류기 (전원)에 의해 전기적으로 연결된다. 직접 또는 펠스 전류를 위한 캐소드 기판은 음전하를 가져, 용액 중의 Co 이온이 캐소드 표면 상에서 도금된 Co 금속을 형성하는 캐소드 기판에서 환원된다. 산화 반응은 애노드에서 일어난다. 캐소드 및 애노드는 탱크에서 수평 또는 수직으로 배치될 수 있다.

[0258] 본 발명의 방법이 반도체 제조를 참조하여 일반적으로 설명되었지만, 본 발명은 실질적인 보이드-프리 코발트 침착물이 요구되는 임의의 전해 공정에서 유용할 수 있음을 이해할 것이다. 이러한 방법은 프린트된 배선판 제조를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 도금 배쓰는 웨이퍼 상의 범프 도금 뿐만 아니라 프린트된 배선판 상의 비아, 패드 (pad) 또는 트레이스 (trace)의 도금에 유용할 수 있다. 다른 적합한 방법은 패키징 및 인터커넥트 제조를 포함한다. 따라서, 적합한 기판은 리드 프레임 (lead frame), 인터커넥트, 프린트된 배선판 등을 포함한다.

[0259] 모든 퍼센트, ppm 또는 비교할만한 값은 달리 나타낸 경우를 제외하고는 각 조성물의 총 중량에 대한 중량을 지칭한다. 모든 인용 문헌은 본원에 참조로 포함된다.

[0260] 하기 실시예는 본 발명의 범주를 제한함이 없이 본 발명을 추가로 예시할 것이다.

[0261] 실시예

[0262] A. 예시 레벨러

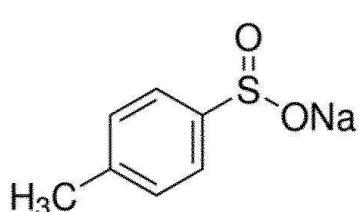
[0263] 레벨러 1: 3,000 g/mol 의 (질량 평균) 분자량 M_w 및 50 중량% 의 MA 함량을 갖는 아크릴산 및 말레산의 공중합체.

[0264] 레벨러 2: 20,000 g/mol 의 분자량 M_w 및 70 중량% 의 MA 함량을 갖는 아크릴산 및 메틸아크릴산의 공중합체.

[0265] 레벨러 3: 2,500 g/mol 의 분자량 M_w 을 갖는 폴리아크릴산

[0266] 레벨러 4: 250,000 g/mol 의 분자량 M_w 을 갖는 폴리아크릴산

[0267] 레벨러 5: 나트륨 p-톨루울 설포네이트



[0268] [0269] 레벨러 6: 비닐포스폰산
[0270] 레벨러 7: 2,310 g/mol 의 분자량 M_w 을 갖는 폴리비닐포스폰산

[0271] 레벨러 8: 250,000 g/mol 의 분자량 M_w 을 갖는 폴리비닐셀론산

[0272] 이들 화합물은 시판된다.

[0273] B. 도금 실험

[0274] 실시예 1 (비교예)

[0275] 포텐시오스타트 (potentiostat) 셋업을 사용하여 도금을 수행하고, 블랭크 Co 애노드 반대편의 전해질 배쓰에 웨이퍼 쿠폰 조각을 침지시켰다. 전해질은 3 g/L 코발트, 33 g/L 봉산 및 물로 구성된 Co 살레이트계 수용액이었다. 전해질을 1 M H_2SO_4 로 2.75 의 pH 로 조정하였다. 72 ppm 농도의 알키놀 유형 서프레서를 사용하였다. 전해질을 pH 2.75 로 25°C 에서 유지시켰다. 패턴화된 웨이퍼 쿠폰 (각 조각은 40 nm, 50 nm, 85 nm, 및 120 nm (피치: 1:1) 의 다양한 치수의 트렌치 피처를 포함함) 을 -1V 전위차 입력에서 정전류식 제어가 가능해지기 전에 0.5 초 동안 전해액에 침지시켰다. 그다음 정전류식 도금을 2-단계 방법으로 진행하였다: 단계 1 - 2 mA/cm² 의 전류 밀도를 200 초 동안 인가, 웨이퍼 쿠폰 캐소드를 100 rpm 으로 회전시킴, 및 단계 2 - 10 mA/cm² 의 전류 밀도를 110 초 동안 인가, 웨이퍼 쿠폰을 25 rpm 으로 회전시킴. 서프레서 만의 배쓰로 최적의 충전을 위해 도금 조건을 선택하고, 서프레서 만, 및 서프레서 및 레벨러를 조합하여 도입한 배쓰로 도금을 수행하였다.

[0276] 범프 높이의 측정은 프로파일 측정법에 의해 완료되었고 패턴화되지 않은 웨이퍼 영역에 대한 기준점에 대해 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약하고 도 1 에 묘사한다. 도 1 은 원하는 레벨링에 실패한 코발트 침착을 보여준다. 이것은 조밀한 피처에 대해 200 nm 초과의 범프 형성으로 명확하게 볼 수 있다.

[0277] 실시예 2 내지 9

[0278] 실시예 1 을 반복하되, 각각의 레벨러를 표 1 에 명시된 농도로 도금 배쓰에 첨가하였다.

[0279] 결과를 표 1 에 요약한다. 표 1 은 코발트 침착이 원하는 레벨링 거동을 제공한다는 것을 보여준다. 이는 특히 각각의 레벨러를 추가할 때 특히 40 및 50 nm 폭의 조밀한 피처에 대해 감소된 범프 형성에 의해 볼 수 있다.

[0280] 표 1

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

[0281]