



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111344438 B

(45) 授权公告日 2025.06.06

(21) 申请号 201880072834.X

(72) 发明人 N·恩格尔哈特 D·迈耶

(22) 申请日 2018.11.19

M·阿诺德 A·弗鲁格尔

(65) 同一申请的已公布的文献号

C·埃姆内特 L·B·亨德森

申请公布号 CN 111344438 A

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(43) 申请公布日 2020.06.26

专利代理人 肖威 刘金辉

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

17202568.6 2017.11.20 EP

C25D 3/16 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C25D 3/18 (2006.01)

2020.05.11

C25D 7/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/081692 2018.11.19

US 2006251800 A1, 2006.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2016273117 A1, 2016.09.22

W02019/097044 EN 2019.05.23

审查员 张芳

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

权利要求书3页 说明书19页

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(54) 发明名称

用于电镀钴的包含流平剂的组合物

(57) 摘要

钴电沉积组合物，其包含钴离子和特定流平剂，所述流平剂包含 $X^1-CO-O-R^{11}$ 、 $X^1-SO_2-O-R^{11}$ 、 $X^1-PO(OR^{11})_2$ 、 $X^1-SO-O-R^{11}$ 官能团，其中 X^1 为选自以下的二价基团：(i) 化学键、(ii) 芳基、(iii) 可间隔有0原子的 C_1-C_{12} 烷二基、(iv) 芳烷基- $X^{11}-X^{12}-$ 、(v) 烷芳基- $X^{12}-X^{11}-$ 和(vi) - $(O-C_2H_3R^{12})_mO-$ ， R^{11} 选自H和 C_1-C_4 烷基， R^{12} 选自H和 C_1-C_4 烷基， X^{12} 为二价芳基， X^{11} 为二价 C_1-C_{15} 烷二基。

1. 一种用于电镀钴的组合物，其包含以下组分：

(a) 金属离子，基本上由钴离子组成，和

(b) 流平剂，包含式L1化合物：

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

及其盐，

其中：

A为选自可任选乙氧基化或聚乙氧基化的乙烯醇和丙烯酰胺的共聚单体，

B选自式L1a：



R^1 选自 $X^1-CO-O-R^{11}$ 、 $X^1-SO_2-O-R^{11}$ 和 $X^1-PO(OR^{11})_2$ ；

R^2 、 R^3 、 R^4 独立地选自 R^1 和(i) H、(ii)芳基、(iii) C_1-C_{10} 烷基、(iv)芳烷基、(v)烷芳基和(vi) $-(0-C_2H_3R^{12})_m-OH$ ，条件是如果 R^2 、 R^3 或 R^4 之一选自 R^1 ，则其他基团 R^2 、 R^3 或 R^4 不同于 R^1 ，

X^1 为选自以下的二价基团：(i)化学键、(ii)芳基、(iii)可间隔有0原子的 C_1-C_{12} 烷二基、(iv)芳烷基- $X^{11}-X^{12}-$ 、(v)烷芳基- $X^{12}-X^{11}-$ 和(vi) $-(0-C_2H_3R^{12})_m-O-$ ，

R^{11} 选自H和 C_1-C_4 烷基，

R^{12} 选自H和 C_1-C_4 烷基，

X^{12} 为二价芳基，

X^{11} 为二价 C_1-C_{15} 烷二基，

n为2-10,000的整数，

m为2-50的整数，且

p为0或1-10,000的整数，

并且其中所述组合物不含任何分散颗粒。

2. 如权利要求1所述的组合物，其中 R^2 、 R^3 和 R^4 选自H、甲基、乙基或丙基。

3. 如权利要求1所述的组合物，其中 R^2 和 R^3 或 R^4 选自H、甲基、乙基或丙基，且其他基团 R^3 或 R^4 选自 R^1 。

4. 如权利要求1所述的组合物，其中 R^3 和 R^4 选自H、甲基、乙基或丙基，且 R^2 选自 R^1 。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物，其中 R^{11} 为H。

6. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物，其中 $n+p$ 为10-5000的整数且 m 为2-30的整数。

7. 如权利要求5所述的组合物，其中 $n+p$ 为10-5000的整数且 m 为2-30的整数。

8. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物，其中流平剂选自聚丙烯酸、聚衣康酸、马来酸丙烯酸共聚物、衣康酸丙烯酸共聚物、聚膦酸和聚磺酸。

9. 如权利要求7所述的组合物，其中流平剂选自聚丙烯酸、聚衣康酸、马来酸丙烯酸共

聚物、衣康酸丙烯酸共聚物、聚膦酸和聚磺酸。

10. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中R¹为磺酸根。

11. 如权利要求5所述的组合物,其中R¹为磺酸根。

12. 如权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中该组合物进一步包含选自羟基炔或氨基炔的抑制剂。

13. 如权利要求11所述的组合物,其中该组合物进一步包含选自羟基炔或氨基炔的抑制剂。

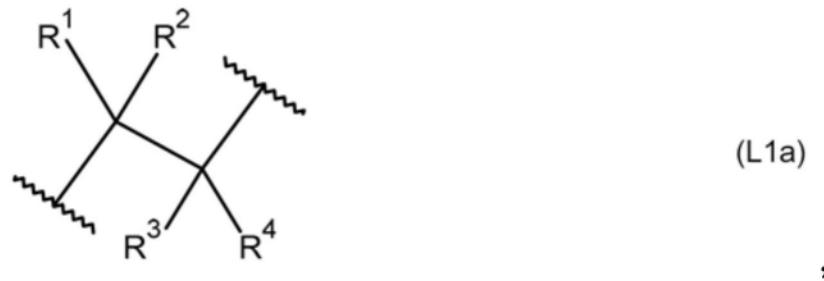
14. 化合物用于在半导体基材上沉积基本上由钴组成的金属的用途,其中所述半导体基材包含孔尺寸低于100nm的凹入构件,所述化合物包含式L1结构要素:

[B]_n[A]_p (L1)

及其盐,

其中:

A为选自可任选乙氧基化或聚乙氧基化的乙烯醇和丙烯酰胺的共聚单体,B选自式L1a:



R¹选自X¹-CO-O-R¹¹、X¹-SO₂-O-R¹¹和X¹-PO(OR¹¹)₂;

R²、R³、R⁴独立地选自R¹和(i)H、(ii)芳基、(iii)C₁-C₁₀烷基、(iv)芳烷基、

(v)烷芳基和(vi)-(0-C₂H₃R¹²)_m-OH,条件是如果R²、R³或R⁴之一选自R¹,则其他基团R²、R³或R⁴不同于R¹,

X¹为选自以下的二价基团:(i)化学键、(ii)芳基、(iii)可间隔有0原子的C₁-C₁₂烷二基、(iv)芳烷基-X¹¹-X¹²-、(v)烷芳基-X¹²-X¹¹-和(vi)-(0-C₂H₃R¹²)_mO-,R¹¹选自H和C₁-C₄烷基,

R¹²选自H和C₁-C₄烷基,

X¹²为二价芳基,

X¹¹为二价C₁-C₁₅烷二基,

n为2-10,000的整数,

m为2-50的整数,且

p为0或1-10,000的整数。

15. 根据权利要求14所述的用途,其中所述半导体基材包含孔尺寸低于50nm的凹入构件。

16. 一种将钴沉积至包含孔尺寸低于100nm的凹入构件的半导体基材上的方法,该方法包括:

(a)使如权利要求1-13中任一项所述的组合物与该半导体基材接触,

(b)施加电位达足以用钴填充凹入构件的时间。

17. 如权利要求16所述的方法,其包括步骤(a1),该步骤(a1)包括在步骤(a)之前将钴晶种沉积至凹入构件的介电表面上。

18. 如权利要求16或17所述的方法,其中凹入构件的孔尺寸为30nm或更低。
19. 如权利要求18所述的方法,其中凹入构件的孔尺寸为15nm或更低。

用于电镀钴的包含流平剂的组合物

[0001] 本发明涉和一种用于电镀钴的包含钴离子和流平剂的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 通过金属电镀进行的小型构件如通孔和沟道的填充是半导体制造工艺的必需部分。众所周知,电镀浴中作为添加剂的有机物质的存在对于在基材表面上获得均匀金属沉积和避免金属线内的缺陷如空隙和接缝而言是关键的。

[0004] 在进一步减小凹入构件如通孔或沟道的孔尺寸的情况下,具有铜的互连件的填充变得尤其具有挑战性,这也是因为在铜电沉积之前的通过物理气相沉积(PVD)进行的铜晶种沉积可能表现出非均匀性和非一致性,因此进一步减小特别地在孔的顶部处的孔尺寸。此外,由于钴显示较少向介电质的电迁移,因此用钴代替铜变得越来越受关注。

[0005] 为了电镀钴,提出了若干种添加剂以确保亚微米尺寸的构件的无空隙填充。

[0006] US2011/0163449A1公开了使用包含钴沉积抑制添加剂如糖精、香豆素或聚乙烯亚胺(PEI)的浴的钴电沉积方法。

[0007] US2009/0188805A1公开了使用包含选自聚乙烯亚胺和2-巯基-5-苯并咪唑磺酸的至少一种加速、抑制或去极化添加剂的浴的钴电沉积方法。

[0008] WO2017/004424公开了用于钴电沉积的包含作为加速剂的SPS和炔属抑制剂如炔丙醇和烷氧基化炔丙醇的组合物。

[0009] PCT/EP2017/066896公开了作为抑制剂的炔醇和炔胺。

[0010] EP1323848A1公开了含有以下的镍电镀溶液:a) 镍离子和b) 选自氨基聚羧酸、聚羧酸和聚膦酸的至少两种螯合剂,其中所述镍电镀溶液的pH为4-9,且镍离子与氯离子的比例(Ni^{+2}/Cl^{-1})为1或更小。

[0011] US2016/273117A1公开了用于将钴电镀到基材上的凹入构件中的方法,所述方法包括:在电镀室中接收基材,所述基材包括其上具有钴晶种层的凹入构件,钴晶种层的厚度为约50Å或更小,且凹入构件的宽度为约10-150nm;将基材浸入电解质中,所述电解质包含硼酸、卤离子、钴离子和用于实现凹入构件中的无接缝的自下而上填充的有机添加剂;且在提供自下而上填充的条件下将钴电镀到构件中。

[0012] 现有钴电沉积浴的缺点是密集型构件上的强隆起效应。

[0013] 仍强烈需要钴电镀浴,其除亚微米尺寸的互连构件的无空隙填充以外,还提供经填充构件的基本上平坦的表面。

[0014] 因此,本发明的目的是提供具有良好流平性质的钴电镀添加剂,特别是能够提供基本上平坦的金属层且用钴电镀浴填充纳米级和微米级构件而不基本上形成诸如但不限于空隙的缺陷的流平剂。

[0015] 本发明的另一目的是提供能够沉积低杂质金属层的钴电镀浴。

[0016] 发明简述

[0017] 在下文所述的特定乙烯系、聚乙烯系或芳族流平剂的情况下,本发明提供了新型类别的高度有效的流平剂,其导致完全填充有钴的凹入构件上的隆起减少,特别是包含纳米尺寸的互连构件的基材上的隆起减少,特别是如果存在具有不同构件密度和宽度的区

域。

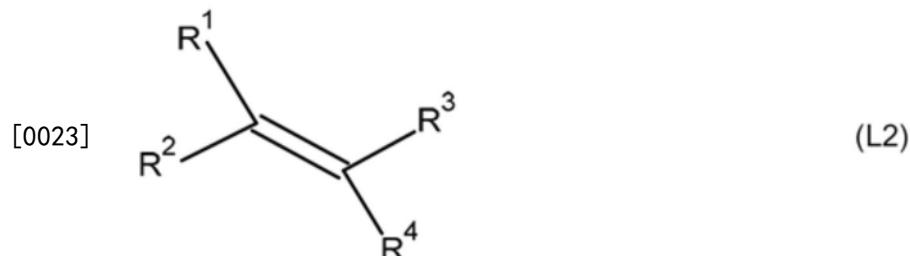
[0018] 因此,本发明提供了一种组合物,其包含以下组分:

[0019] (a) 金属离子,基本上由钴离子组成,和

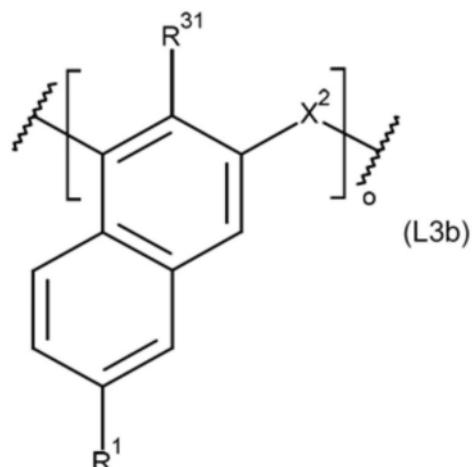
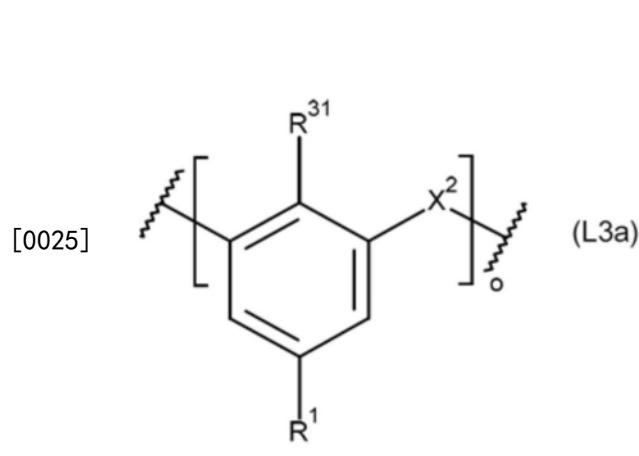
[0020] (b) 流平剂,包含式L1结构:

[0021] $[B]_n [A]_p$ (L1)

[0022] 或具有式L2结构:



[0024] 或包含式L3a或L3b结构:



[0026] 或具有式L4结构:

[0027] $\emptyset-R^1$ (L4)

[0028] 及其盐,

[0029] 其中:

[0030] R^1 选自 $X^1-CO-O-R^{11}$ 、 $X^1-SO_2-O-R^{11}$ 、 $X^1-PO(OR^{11})_2$ 、 $X^1-SO-O-R^{11}$; R^2 、 R^3 、 R^4 独立地选自 R^1 和(i)H、(ii)芳基、(iii) C_1-C_{10} 烷基、(iv)芳烷基、(v)烷芳基和(vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-O-$,条件是如果 R^2 、 R^3 或 R^4 之一选自 R^1 ,则其他基团 R^2 、 R^3 或 R^4 不同于 R^1 ,

[0031] \emptyset 为 C_6-C_{14} 碳环或 C_3-C_{10} 含氮或氧的杂环芳基,其可未被取代或被至多3个 C_1-C_{12} 烷基或至多2个 OH 、 NH_2 或 NO_2 基团取代,

[0032] R^{31} 选自 R^1 、H、 OR^5 和 R^5 ,

[0033] R^{32} 选自(i)H和(ii) C_1-C_6 烷基,

[0034] X^1 为选自以下的二价基团:(i)化学键、(ii)芳基、(iii)可间隔有0原子的 C_1-C_{12} 烷二基、(iv)芳烷基- $X^{11}-X^{12}-$ 、(v)烷芳基- $X^{12}-X^{11}-$ 和(vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-O-$,

[0035] X^2 为(i)化学键或(ii)甲烷二基,

[0036] R^{11} 选自H和 C_1-C_4 烷基,

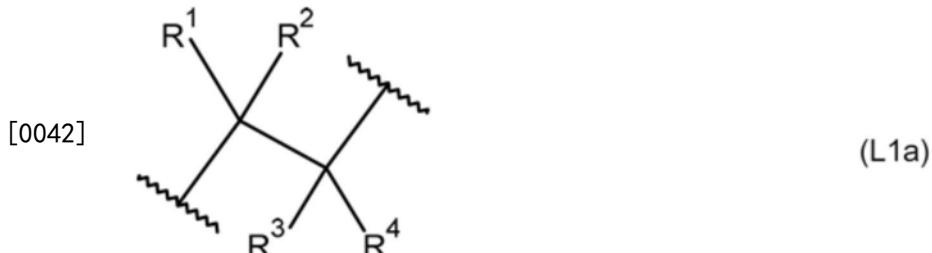
[0037] R^{12} 选自H和 C_1-C_4 烷基,

[0038] X^{12} 为二价芳基,

[0039] X^{11} 为二价 C_1-C_{15} 烷二基,

[0040] A为选自可任选(聚)乙氧基化的乙烯醇和丙烯酰胺的共聚单体,

[0041] B选自式L1a:



[0043] n为2-10,000的整数,

[0044] m为2-50的整数,

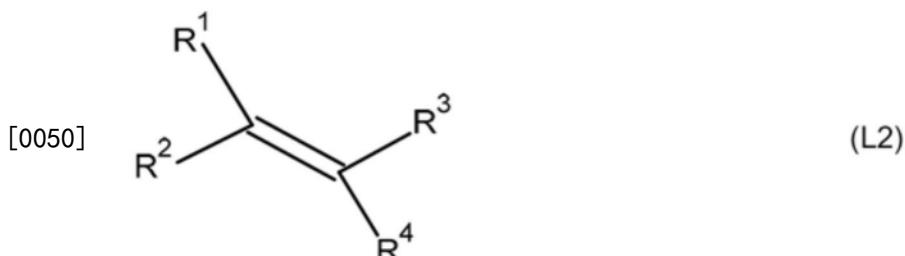
[0045] o为2-1000的整数,且

[0046] p为0或1-10,000的整数,并且其中所述组合物不含任何分散颗粒。

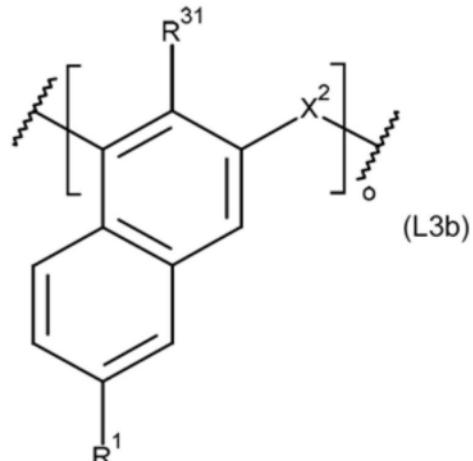
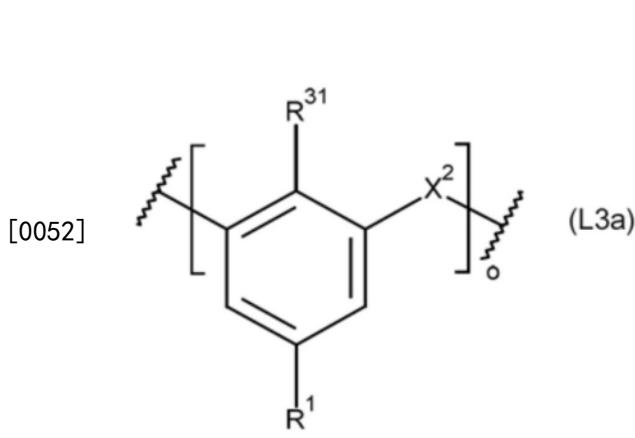
[0047] 在另一实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含以下组分:(a)金属离子,基本上由钴离子组成,和(b)流平剂,包含式L1结构:

[0048] $[B]_n[A]_p$ (L1)

[0049] 或具有式L2结构:



[0051] 或包含式L3a或L3b结构:



[0053] 或具有式L4结构:

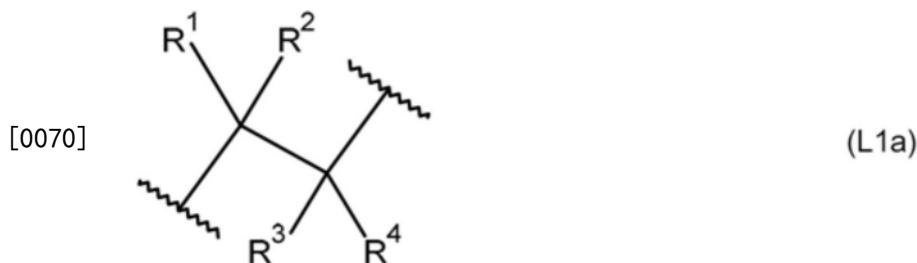
[0054] $\emptyset-R^1$

(L4)

[0055] 及其盐,

[0056] 其中:

- [0057] R^1 选自 $X^1-CO-O-R^{11}$ 、 $X^1-SO_2-O-R^{11}$ 、 $X^1-PO(OR^{11})_2$ 、 $X^1-SO-O-R^{11}$ ； R^2 选自(i)H、(ii)芳基、(iii) C_1-C_{10} 烷基、(iv)芳烷基、(v)烷芳基和(vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$ ，
[0058] R^3 选自 R^1 和 R^2 ；
[0059] R^4 选自 R^2 ，且在 R^3 为 R^2 的情况下， R^4 也可为 R^1 ，
[0060] \textcircled{O} 为 C_6-C_{14} 碳环或 C_3-C_{10} 含氮或氧的杂环芳基，其可未被取代或被至多3个 C_1-C_{12} 烷基或至多2个 OH 、 NH_2 或 NO_2 基团取代，
[0061] R^{31} 选自 R^1 、H、 OR^5 和 R^5 ，
[0062] R^{32} 选自(i)H和(ii) C_1-C_6 烷基，
[0063] X^1 为选自以下的二价基团：(i)化学键、(ii)芳基、(iii)可间隔有0原子的 C_1-C_{12} 烷二基、(iv)芳烷基- $X^{11}-X^{12}-$ 、(v)烷芳基- $X^{12}-X^{11}-$ 和(vi) $-(O-C_2H_3R^{12})_m-O-$ ，
[0064] X^2 为(i)化学键或(ii)甲烷二基，
[0065] R^{11} 选自H和 C_1-C_4 烷基，
[0066] R^{12} 选自H和 C_1-C_4 烷基，
[0067] X^{12} 为二价芳基，
[0068] X^{11} 为二价 C_1-C_{15} 烷二基，
[0069] A为选自可任选(聚)乙氧基化的乙烯醇和丙烯酰胺的共聚单体，B选自式L1a：



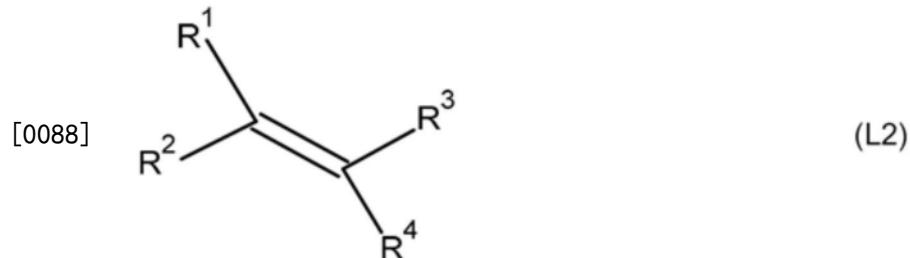
- [0071] n为2-10,000的整数，
[0072] m为2-50的整数，
[0073] o为2-1000的整数，且
[0074] p为0或1-10,000的整数，
[0075] 其中所述组合物不含任何分散颗粒。
[0076] 本发明进一步涉及包含如本文所定义的组合物的金属镀浴用于在基材上沉积钴的用途，其中所述基材包含孔尺寸为100纳米或更小，特别是20nm或更小、15nm或更小或甚至7nm或更小的凹入构件。
[0077] 本发明进一步涉及在包含孔尺寸小于100nm，优选小于50nm的构件的基材上通过以下步骤沉积包含钴的层的方法：
[0078] a)使如本文所定义的组合物与基材接触，和
[0079] b)向基材施加一定电流密度达足以将金属层沉积至基材上的时间。
[0080] 以此方式提供了引起完全填充的凹入构件上的晶片上的较少隆起的添加剂。
[0081] 发明详述
[0082] 本发明的组合物包含钴离子和下文所述的式L1至L4流平剂。
[0083] 本发明的流平剂
[0084] 本文所用的“流平剂”是指除任何额外的功能以外，还能够在基材上提供基本上平

坦的金属层的有机化合物。术语“流平剂”和“流平添加剂”在本说明书通篇中可互换使用。

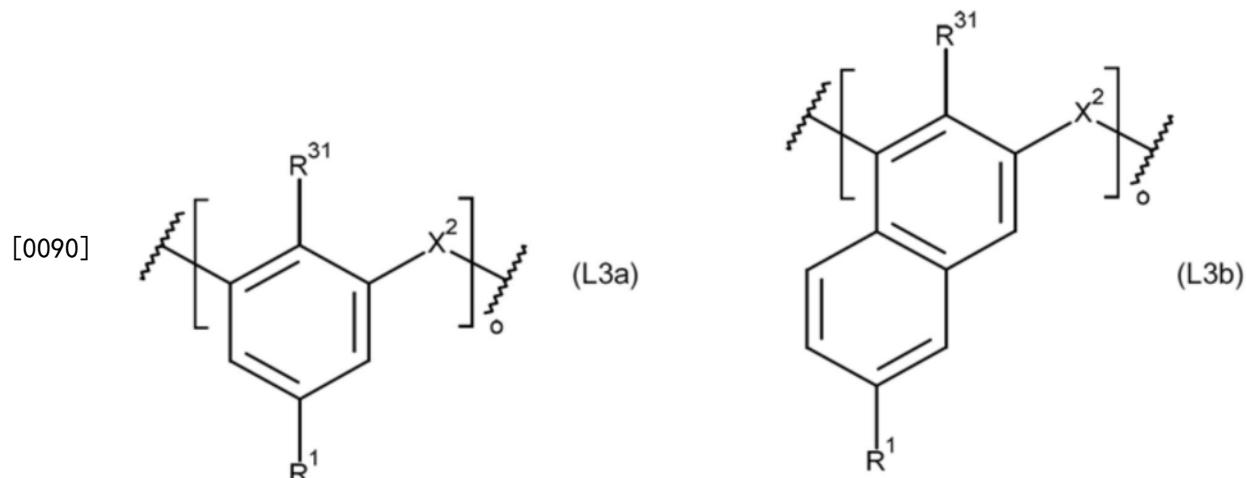
[0085] 在第一实施方案中,用于电镀组合物中的流平剂包含式L1聚合结构:

[0086] $[B]_n[A]_p$ (L1)

[0087] 在第二实施方案中,用于电镀组合物中的流平剂包含式L2单体结构:



[0089] 在第三实施方案中,用于电镀组合物中的流平剂包含式L3a或L3b聚合结构:



[0091] 在第四实施方案中,用于电镀组合物中的流平剂包含式L4单体结构:

[0092] $\emptyset-R^1$ (L4)

[0093] 其中取代基描述如下。

[0094] 本文所用的“芳基”意指 C_6-C_{14} 碳环或 C_3-C_{10} 含氮或氧的杂环芳环体系,其可未被取代或被至多3个 C_1-C_{12} 烷基或至多2个OH、NH₂或NO₂基团取代。

[0095] 在所有实施方案中,式L1至L4中的R¹可选自X¹-CO-O-R¹¹、X¹-SO₂-O-R¹¹、X¹-PO(O¹¹)₂和X¹-SO-OR¹¹。R¹在本文中也称为“官能团”。

[0096] X¹可为化学键,这意指官能团-CO-O-R¹¹、-SO₂-O-R¹¹、-PO(O¹¹)₂和-SO-OR¹¹与式L1中的聚合物主链、式L2中的乙烯基或式L3a、L3b和L4中的芳族体系直接键接。本文所用的“化学键”意指相应的结构部分不存在,但相邻的结构部分桥接以便在这些相邻的结构部分之间形成直接化学键。例如,如果X-Y-Z中的结构部分Y为化学键,则相邻结构部分X和Z一起形成基团X-Z。

[0097] 在替代方案中,X¹为二价芳基。优选的二价芳基为亚苯基、萘、吡啶或咪唑,特别为1,4-亚苯基。

[0098] 在另一替代方案中,X¹为可间隔有0原子的二价C₁-C₁₂烷二基。本文所用的“C_x”意指相应的基团包含数量为x的C原子。例如,术语“C_x-C_y烷二基”和“C_x-C_y烷基”意指具有x至y数量的碳原子的烷(烷二)基且包括直链、支化(若>C₃)和环状烷二基(若>C₄)。

[0099] 在又一替代方案中, X^1 为二价芳烷基- $X^{11}-X^{12}-$, 其中 X^{11} 为分别键接至聚合物主链、乙烯基或芳族体系的 C_1-C_{15} 烷二基, 且 X^{12} 为键接至官能团的二价芳基。优选的芳烷基可为但不限于苄基(邻、间或对形式)和1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶。烷二基部分 X^{11} 优选可为甲烷二基、丙烷二基或丁烷二基。芳基部分 X^{12} 优选可为亚苯基、萘、吡啶或咪唑, 特别为1,4-亚苯基。

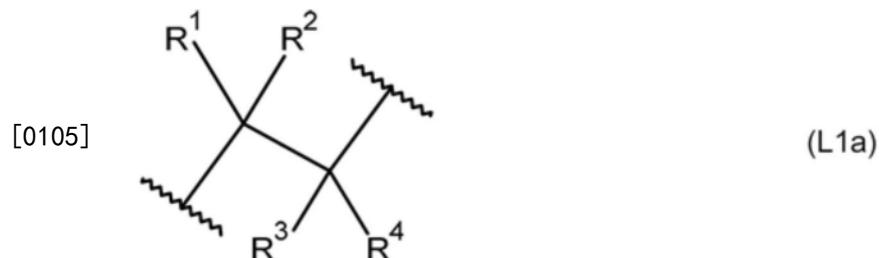
[0100] 在另一替代方案中, X^1 为二价烷芳基- $X^{12}-X^{11}-$, 其中 X^{12} 为分别键接至聚合物主链、乙烯基或芳族体系的二价芳基, 且 X^{11} 为键接至官能团的 C_1-C_{15} 烷二基。优选芳烷基可为但不限于甲苯甲酰基(邻、间或对形式)和1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶。烷二基部分 X^{11} 优选可为甲烷二基、丙烷二基或丁烷二基。烷二基部分 X^{11} 优选可为亚苯基、萘、吡啶或咪唑, 特别地为1,4-亚苯基。

[0101] 在又一替代方案中, X^1 为二价(聚)氧化烯间隔基- $(C_2H_3R^{12}-O)_m-$, 其中 R^{12} 选自H和 C_1-C_4 烷基, 优选为H或甲基, 且 m 为1-10, 优选为1-5的整数。

[0102] X^1 优选选自化学键、 C_1-C_4 烷二基和亚苯基。

[0103] 在优选实施方案中, R^{11} 选自H和 C_1-C_4 烷基, 优选为H或甲基, 最优选为H。

[0104] 在第一实施方案中, 在式L1中, A为衍生自可任选(聚)乙氧基化的乙烯醇或丙烯酰胺的共聚单体单元, 且B为式L1a单体单元



[0106] 一般而言, 在第一和第二实施方案的式L1a和L2中, R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 R^1 和基团 R^R , 其中 R^R 选自:

[0107] (i) H,

[0108] (ii) 芳基, 优选为 C_6-C_{10} 碳环芳基或包含至多2个N原子的 C_3-C_8 杂环芳基, 最优选为苯基或吡啶基,

[0109] (iii) C_1-C_{10} 烷基, 优选为 C_1-C_6 烷基, 更优选为 C_1-C_4 烷基, 最优选为 C_1-C_3 烷基,

[0110] (iv) 芳烷基, 优选为 C_7-C_{15} 碳环芳烷基或包含至多2个N原子的 C_4-C_8 杂环芳烷基, 更优选为 C_4-C_8 芳烷基, 最优选为苄基或1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶,

[0111] (v) 烷芳基, 优选为 C_7-C_{15} 碳环烷芳基或包含至多2个N原子的 C_4-C_8 杂环烷芳基, 更优选为 C_4-C_8 烷芳基, 最优选为甲苯基(邻、间或对形式)和1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶, 或

[0112] (vi) (聚)氧化烯取代基- $(O-C_2H_3R^{12})_m-OH$, 其中 m 为1-50, 优选为1-30, 更优选为1或2-20, 最优选为1或2-10的整数, 且 R^{12} 选自H和 C^1-C^4 烷基。

[0113] 由于仅 R^2 、 R^3 和 R^4 之一可包含基团 R^1 , 因此需要若 R^2 、 R^3 和 R^4 之一选自 R^1 , 则其他基团 R^2 、 R^3 和 R^4 不同于 R^1 。

[0114] 在特定实施方案中, 在第一和第二实施方案的式L1a和L2中, R^2 选自:

[0115] (i) H,

[0116] (ii) 芳基, 优选为C₆-C₁₀碳环芳基或包含至多2个N原子的C₃-C₈杂环芳基, 最优选为苯基或吡啶基,

[0117] (iii) C₁-C₁₀烷基, 优选为C₁-C₆烷基, 更优选为C₁-C₄烷基, 最优选为C₁-C₃烷基,

[0118] (iv) 芳烷基, 优选为C₇-C₁₅碳环芳烷基或包含至多2个N原子的C₄-C₈杂环芳烷基, 更优选为C₄-C₈芳烷基, 最优选为苄基或1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶,

[0119] (v) 烷芳基, 优选为C₇-C₁₅碳环烷芳基或包含至多2个N原子的C₄-C₈杂环烷芳基, 更优选为C₄-C₈烷芳基, 最优选为甲苯基(邻、间或对形式)和1-甲基吡啶、2-甲基吡啶或3-甲基吡啶, 或

[0120] (vi) (聚)氧化烯取代基-(0-C₂H₃R¹²)_m-OH, 其中m为1-50, 优选为1-30, 更优选为1或2-20, 最优选为1或2-10的整数, 且R¹²选自H和C¹-C⁴烷基。

[0121] 在特定实施方案中, 在式L1a和L2中, R³选自R¹和R^R。R⁴选自R^R且仅在R³不为R¹的情况下, R⁴也可为R¹。换言之: 式L1a和L2可包含一个或两个官能团R¹。因此, 具有两个官能团的L2流平剂可具有相对于官能团R¹为顺式和反式的构型。

[0122] 在另一特定实施方案中, R²选自R¹且R³和R⁴选自R^R。

[0123] 在优选实施方案中, R²、R³和R⁴选自H、甲基、乙基或丙基, 最优选为H。在另一优选实施方案中, R²和R³或R⁴选自H、甲基、乙基或丙基, 最优选为H, 且其他基团R³或R⁴选自R¹。在另一优选实施方案中, R²选自R¹且R³和R⁴选自H、甲基、乙基或丙基, 最优选为H。

[0124] 在式L1中, n为2-10,000的整数且P可为0或1-10,000的整数。

[0125] 如果p为0, 则式L1流平剂可为均聚物, 例如但不限于聚丙烯酸、聚磺酸、聚膦酸等, 其中R²=R³=R⁴=H; 或聚马来酸, 其中R²=R⁴=H且R³=R¹或R²=R³=H且R⁴=R¹; 或聚衣康酸, 其中R³=R⁴=H且R²=R¹。或者, 式L1流平剂可为共聚物, 例如但不限于聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚(丙烯酸-共-衣康酸)、聚(丙烯酸-共-2-甲基丙烯酸)、聚(磺酸-共-马来酸)、聚(磺酸-共-衣康酸)、聚(膦酸-共-马来酸)、聚(膦酸-共-衣康酸)、聚(膦酸-共-磺酸)等, 以便调节存在于流平剂中的官能团的种类和量。

[0126] 或者, 如果p>0, 则聚合物流平剂可为上述单体与其他单体如乙烯醇及其乙氧基化或聚乙氧基化衍生物或丙烯酰胺的共聚物。在这种情况下, n和p的总和为总聚合度。

[0127] 式L1中的聚合度n+p优选为2-10,000的整数。n+p最优选为10-5000, 最优选20-5000的整数。

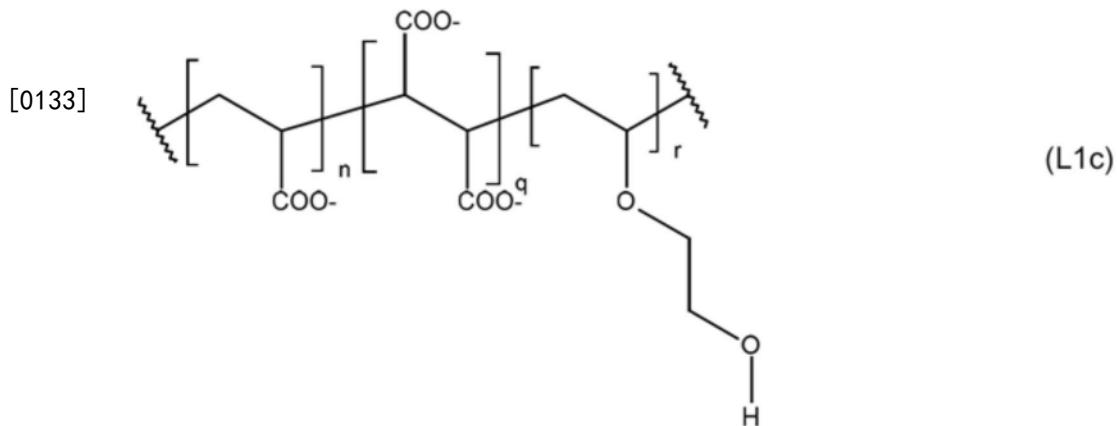
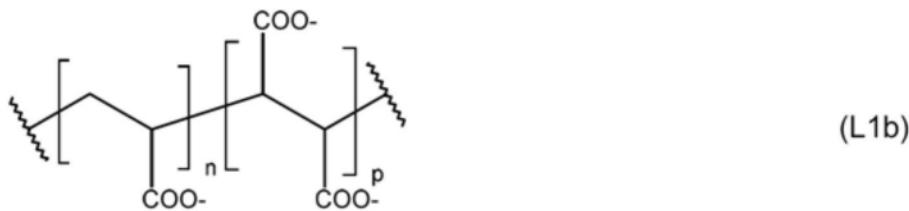
[0128] 如果使用共聚物, 则该共聚物可具有嵌段、无规、交替或梯度结构, 优选为无规结构。本文所用的“无规”意指相应的共聚单体由混合物聚合且因此取决于共聚参数而以统计学方式分布。本文所用的“嵌段”意指相应的共聚单体彼此接续聚合以形成呈任何预定顺序的相应共聚单体的嵌段。

[0129] 式L1聚合物流平剂的分子量M_w可为约500-约500,000g/mol, 优选为约1,000-约350,000g/mol, 最优选为约2000-约300,000g/mol。在一个特定实施方案中, 分子量M_w为约1,500-约10,000g/mol。在另一实施方案中, 分子量M_w为约15,000-约50,000g/mol。在又一实施方案中, 分子量M_w为约100,000-约300,000g/mol。

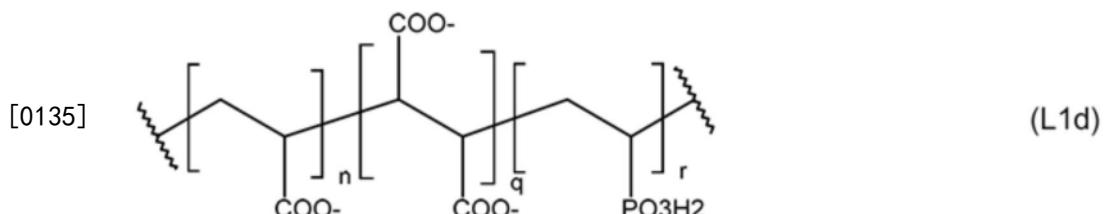
[0130] 如果使用共聚物, 则式L1流平剂中的两种单体B之间或共聚单体A与单体B之比可分为5:95重量%至95:5重量%, 优选为10:90重量%至90:10重量%, 最优选为20:80重量%至80:40重量%。也可使用包含两种单体B和一种共聚单体A的三元共聚物。

[0131] 特别优选的式L1聚合物流平剂为聚丙烯酸、聚衣康酸、马来酸丙烯酸共聚物、衣康酸丙烯酸共聚物、丙烯酸2-甲基丙烯酸共聚物、聚膦酸和聚磺酸。最优选为聚丙烯酸、马来酸丙烯酸共聚物和丙烯酸2-甲基丙烯酸共聚物。在马来酸丙烯酸共聚物或衣康酸丙烯酸共聚物的情况下,特别优选比值p:n为20:80重量%至60:40重量%。在2-甲基丙烯酸丙烯酸共聚物的情况下,特别优选比值p:n为20:80重量%至80:20重量%。

[0132] 特别优选以下式L1b至L1d的特定共聚物流平剂:



[0134] 其是丙烯酸、马来酸和乙氧基化乙烯醇的三元共聚物,其中q和r为整数,总和q+r对应于式1中的p且比值q/r为10:90至90:10,优选为20:80至80:40,最优选为40:60至60:40;和



[0136] 其为丙烯酸、马来酸和乙烯基膦酸的三元共聚物,其中q和r为整数,总和q+r对应于式1中的p且比值q/r为10:90至90:10,优选为20:80至80:40,最优选为40:60至60:40。

[0137] 特别优选的式L2单体流平剂为丙烯酸、乙烯基膦酸和乙烯基磺酸。

[0138] 在包含式L3a或L3b(也一起称为L3)聚合物流平剂的第三实施方案中,R³¹通常可为如上文所定义的R¹、H、OR³²和R³³。R³¹优选为H或OH。这些聚合物可在市场上以萘磺酸缩合产物、Na盐和苯酚磺酸缩合产物、Na盐例如由BASF获得。

[0139] 在式L3流平剂中,X²为(i)化学键或(ii)甲烷二基。X²优选为甲烷二基。

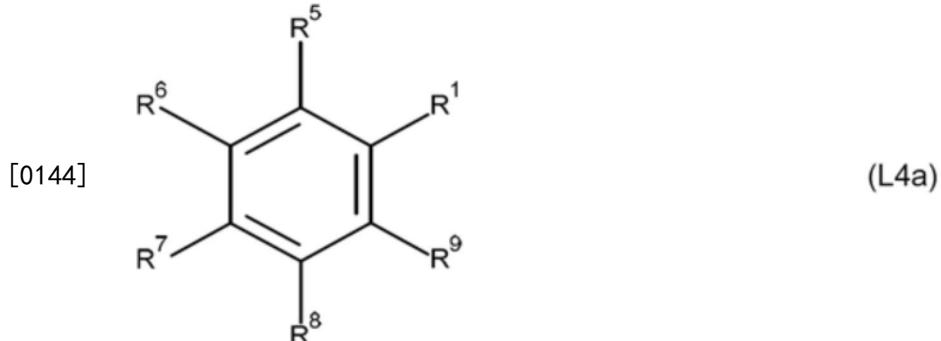
[0140] 式L3流平剂中的聚合度o为2-1000。o优选为5-500,最优选为10-250的整数。

[0141] 聚合物流平剂L3的分子量M_w可为约500-约400,000g/mol,优选为约1,000-约300,000g/mol,最优选为约3000-约250,000g/mol。在一个特定实施方案中,分子量M_w为约1,500-约10,000g/mol。在另一实施方案中,分子量M_w为约15,000-约50,000g/mol。在又一实

施方案中,分子量Mw为约100,000-约300,000g/mol。

[0142] 在第四实施方案中,式L4流平剂,①为C₆-C₁₄碳环或C₃-C₁₀含氮或氧的杂环芳基,其可未被取代或被至多3个C₁-C₁₂烷基或至多2个OH、NH₂或NO₂基团取代。杂环芳基优选为具有至多2个,优选为1个N原子的5元环体系或6元环体系。

[0143] 优选基团①为式L4a基团:



[0145] 其中R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和R⁹独立地选自(i)H和(ii)C₁-C₆烷基。R⁵、R⁶、R⁸和R⁹优选独立地选自H、甲基、乙基或丙基,最优选为H。R⁷优选选自H、甲基、乙基或丙基,最优选选自甲基或乙基。

[0146] 在某些实施方案中,流平剂可以以约1-10,000ppm或约10-1,000ppm或约10-500ppm的浓度存在。在一些情况下,流平剂的浓度可为至少约1ppm或至少约100ppm。在这些或其他情况下,流平剂的浓度可为约500ppm或更小或约1,000ppm或更小。

[0147] 在一个实施方案中,单种流平剂可用于钴电镀浴,即浴基本上不含如下文部分中所描述的任何其他流平剂。在另一实施方案中,以组合形式使用两种或更多种流平剂。

[0148] 其他流平剂

[0149] 镀覆组合物可进一步包含一种或多种其他流平剂。

[0150] 其他流平剂通常含有一个或多个氮、胺、酰亚胺或咪唑,也可含有硫官能团。某些流平剂包括一种或多种五元环和六元环和/或共轭有机化合物衍生物。氨基团可构成环结构的一部分。在含胺流平剂中,胺可为伯、仲或叔烷基胺。此外,胺可为芳基胺或杂环饱和或芳族胺。示例性胺包括但不限于二烷基胺、三烷基胺、芳烷基胺、三唑类、咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、哌啶、吗啉、哌嗪、吡啶、噁唑、苯并噁唑、嘧啶、喹啉和异喹啉。咪唑和吡啶可适用于一些情况。流平剂的其他实例包括杰Janus Green B和普鲁士蓝。流平剂化合物也可含有乙氧化物基团。例如,流平剂可含有类似于聚乙二醇或聚氧化乙烯中所见的主要链的一般主链,其中胺链段功能性地插入链中(例如Janus Green B)。示例性环氧化物包括但不限于表卤代醇如表氯醇和表溴醇,和聚环氧化物化合物。具有经由含醚连接键连接在一起的两个或更多个环氧化物结构部分的聚环氧化物化合物可适用于一些情况。一些流平剂化合物为聚合物,而其他流平剂化合物不是聚合物。示例性聚合物流平剂化合物包括但不限于聚亚乙基亚胺、聚酰胺基胺,和胺与各种氧环氧化物或硫化物的反应产物。非聚合物流平剂的一个实例为6-巯基-己醇。另一示例性流平剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0151] 在与本发明流平剂组合的钴沉积的情形下可特别有用的示例性流平剂包括但不限于:烷基化聚亚烷亚胺、聚乙二醇、有机磺酸酯、4-巯基吡啶、2-巯基噻唑啉、亚乙基硫脲、硫脲、1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉硫酮、萘2-磺酸钠、丙烯酰胺、取代胺、咪唑、三唑、四唑、哌

啶、吗啉、哌嗪、吡啶、噁唑、苯并噁唑、喹啉、异喹啉、香豆素及其衍生物。

[0152] 抑制剂

[0153] 镀覆组合物可进一步包含且优选包含一种或多种抑制剂。特别地,如果待电镀的半导体基材包含孔尺寸低于100nm,特别是低于50nm的凹入构件,甚至更特别地,如果凹入构件的纵横比为4或更大,则通常需要使用抑制剂。

[0154] 本文所用的“抑制剂”是指降低基材至少一部分上的电镀浴的镀覆速率的有机化合物。特别地,抑制剂为抑制任何凹入构件上的基材上的镀覆速率的添加剂。取决于扩散和吸附,抑制剂降低凹入构件的上侧壁处的镀覆速率。术语“抑制剂”和“抑制试剂”在本说明书通篇中可互换使用。

[0155] 本文所用的“构件”是指基材上的空腔,例如但不限于沟道和通孔。“孔”是指凹入构件,例如通孔和沟道。除非上下文另外清楚地指示,否则本文所用的术语“镀覆”是指金属电镀。“沉积”和“镀覆”在本说明书通篇中可互换使用。

[0156] 本发明的“孔尺寸”意指镀覆前,即沉积后的凹入构件的最小直径或自由距离。取决于构件(沟道、通孔等)的几何形状,术语“宽度”、“直径”、“孔”和“开口”在本文中同义地使用。

[0157] 本文所用的“纵横比”意指凹入构件的深度与孔尺寸的比值。

[0158] 在无限制的情况下,典型的抑制剂选自:羧甲基纤维素、壬苯酚聚乙二醇醚、聚乙二醇二甲醚、辛二醇双(聚亚烷二醇醚)、辛醇聚亚烷二醇醚、油酸聚乙二醇酯、聚乙烯丙二醇、聚乙二醇、聚乙烯亚胺、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-巯基-5-苯并咪唑磺酸、2-巯基苯并咪唑(MBI)、苯并三唑及其组合。

[0159] 在一些实施方案中,抑制剂含有一个或多个氮原子,例如氨基或亚胺基。在一些实施方案中,抑制剂为含有由碳脂族间隔基如 CH_2CH_2 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 隔开的氨基的聚合或低聚化合物。在特定实施方案中,抑制剂为聚乙烯亚胺(PEI,也称为聚氮杂丙烷、聚[亚胺基(1,2-乙二基)]或聚(亚胺基亚乙基))。PEI已显示在钴沉积的情形下的极佳的自下而上填充特性,如本文所包括的实验结果所示。

[0160] 特别优选的抑制剂为式S1的那些:



[0162] 以便填充纳米或微米级的孔尺寸,特别是100纳米或更小、20nm或更小、15nm或更小或甚至7nm或更小的孔尺寸。

[0163] 此处, R^1 选自X-Y,其中X为选自直链或支化 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷二基、直链或支化 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ 链烯二基、直链或支化 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ 炔二基和 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}^6\text{-O})_m$ 的二价间隔基。 m 为选自1-30,优选为1-15,甚至更优选为1-10,最优选为1-5的整数。

[0164] 在优选实施方案中,X选自直链或支化 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 烷二基,优选为 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 烷二基。

[0165] 在优选实施方案中,X选自甲烷二基、乙烷-1,1-二基和乙烷-1,2-二基。在第二优选实施方案中,X选自丙烷-1,1-二基、丁烷-1,1-二基、戊烷-1,1-二基和己烷-1,1-二基。在第三优选实施方案中,X选自丙烷-2-2-二基、丁烷-2,2-二基、戊烷-2,2-二基和己烷-2,2-二基。在第四优选实施方案中,X选自丙烷-1-2-二基、丁烷-1,2-二基、戊烷-1,2-二基和己烷-1,2-二基。在第五优选实施方案中,X选自丙烷-1-3-二基、丁烷-1,3-二基、戊烷-1,3-二

基和己烷-1,3-二基。

[0166] Y为单价基团且可选自OR³,其中R³选自(i)H;(ii)C₅-C₂₀芳基,优选为C₅、C₆和C₁₀芳基;(iii)C₁-C₁₀烷基,优选为C₁-C₆烷基,最优选为C₁-C₄烷基;(iv)C₆-C₂₀芳烷基,优选为C₆-C₁₀芳烷基;(v)C₆-C₂₀烷芳基,全部均可被OH、SO₃H、COOH或其组合取代;和(vi)(C₂H₃R⁶-O)_n-H。在优选实施方案中,R³可为C₁-C₆烷基或H。R⁶可选自H和C₁-C₅烷基,优选为H和C₁-C₄烷基,最优选为H、甲基或乙基。

[0167] 在另一优选实施方案中,R³选自H以形成羟基。在另一优选实施方案中,R³选自式(C₂H₃R⁶-O)_n-H的聚氧亚烷基。R⁶选自H和C₁-C₅烷基,优选为H和C₁-C₄烷基,最优选为H、甲基或乙基。一般而言,n可为1-30,优选为1-15,最优选1-10的整数。在特定实施方案中,可使用聚氧亚甲基、聚氧亚丙基或聚氧亚甲基-共-氧亚丙基。在另一优选实施方案中,R³可选自C₁-C₁₀烷基,优选为C₁-C₆烷基,最优选为甲基和乙基。

[0168] 此外,Y可为氨基NR³R⁴,其中R³和R⁴相同或不同且可具有上文针对OR³所述的R³的含义。

[0169] 在优选实施方案中,R³和R⁴选自H以形成NH₂基团。在另一优选实施方案中,R³和R⁴中的至少一个,优选二者选自式(C₂H₃R⁶-O)_n-H的聚氧亚烷基。R⁶选自H和C₁-C₅烷基,优选为H和C₁-C₄烷基,最优选为H、甲基或乙基。在又一优选实施方案中,R³和R⁴中的至少一个,优选二者选自C₁-C₁₀烷基,优选为C₁-C₆烷基,最优选为甲基和乙基。

[0170] R³和R⁴也可一起形成可间隔有O或NR⁷的环体系。R⁷可选自R⁶和X—≡—R₃。该环体系可优选包含4或5个碳原子以形成5元碳环体系或6元碳环体系。在该碳环体系中,一个或两个碳原子可被氧原子代替。

[0171] 此外,Y可为带正电的铵基N⁺R³R⁴R⁵。R³、R⁴、R⁵相同或不同且可具有上文针对OR³和NR³R⁴所描述的R³的含义。在优选实施方案中,R³、R⁴和R⁵独立地选自H、甲基或乙基。

[0172] m可为选自1-30,优选为1-15,甚至更优选为1-10,最优选为1-5的整数。

[0173] 在式S1添加剂中,R²可选自如上文所述的R¹或R³。如果R²为R¹,则可选定R¹以形成对称化合物(两个R¹相同)或不对称化合物(两个R¹不同)。

[0174] 在优选实施方案中,R²为H。

[0175] 特别优选的氨基炔为如下那些:

[0176] (a)R¹为X-NR³R⁴且R²为H;

[0177] (b)R¹为X-NR³R⁴,R²为X-NR³R⁴且X选自直链C₁-C₄烷二基和支化C₃-C₆烷二基。

[0178] 特别优选的羟基炔或烷氧基炔为如下那些:

[0179] (a)R¹为X-OR³且R²为H;

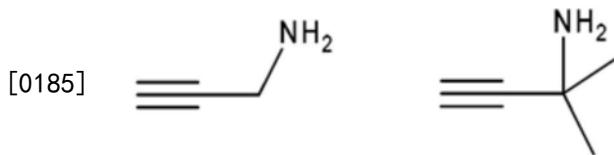
[0180] (b)R¹为X-OR³,R²为X-OR³且X选自直链C₁-C₄烷二基和支化C₃-C₆烷二基。

[0181] 特别优选的包含氨基和羟基的炔为其中R¹为X-OR³,特别为X-OH且R²为X-NR³R⁴且X独立地选自直链C₁-C₄烷二基和支化C₃-C₆烷二基。

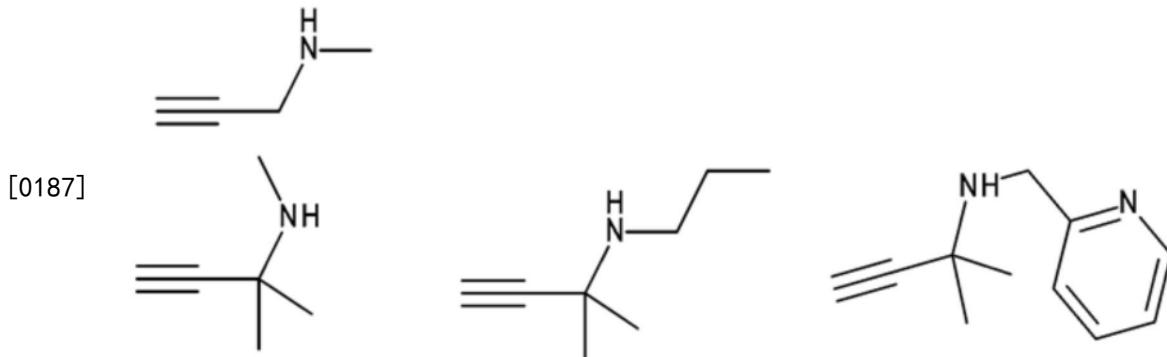
[0182] 添加剂中的氨基可选自伯氨基(R³、R⁴为H)、仲氨基(R³、R⁴为H)和叔氨基(R³、R⁴均不为H)。

[0183] 炔可包含一个或多个末端三键或一个或多个非末端三键(炔官能团)。炔优选包含一个或多个末端三键,特别是1-3个三键,最优选1个末端三键。

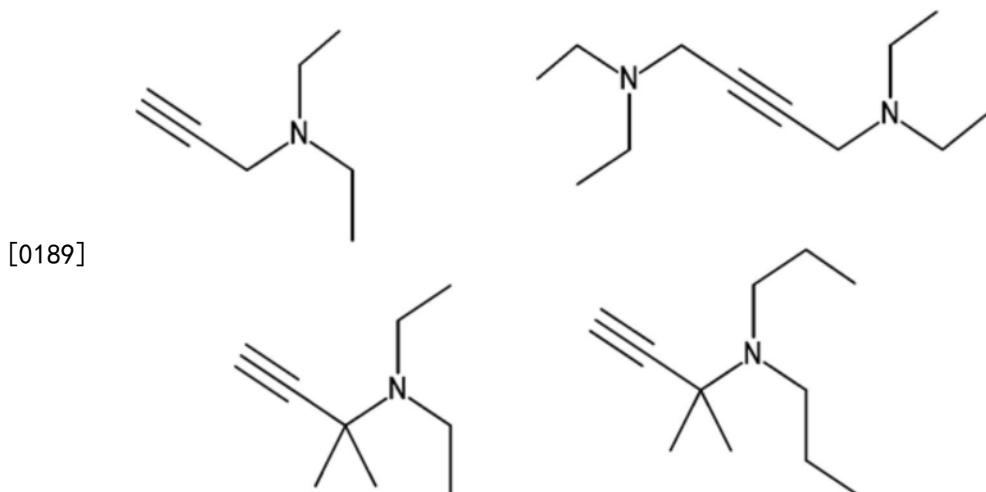
[0184] 特别优选的特定伯氨基炔为:



[0186] 特别优选的特定仲氨基炔为：

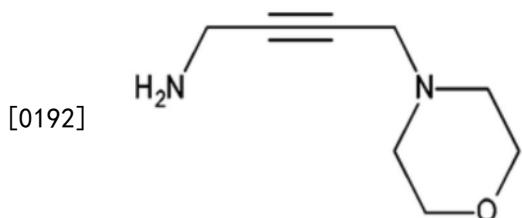


[0188] 特别优选的特定叔氨基炔为：



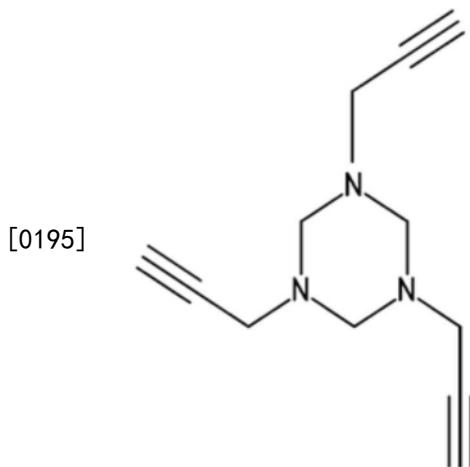
[0190] 其他优选添加剂为其中剩余R³和R⁴可一起形成任选间隔有0或NR³的环体系的那些。剩余R³和R⁴优选一起形成其中一个或两个，优选一个碳原子可由O或NR⁷交换的C₅或C₆二价基团，其中R⁷选自氢、甲基或乙基。

[0191] 该化合物的实例为：



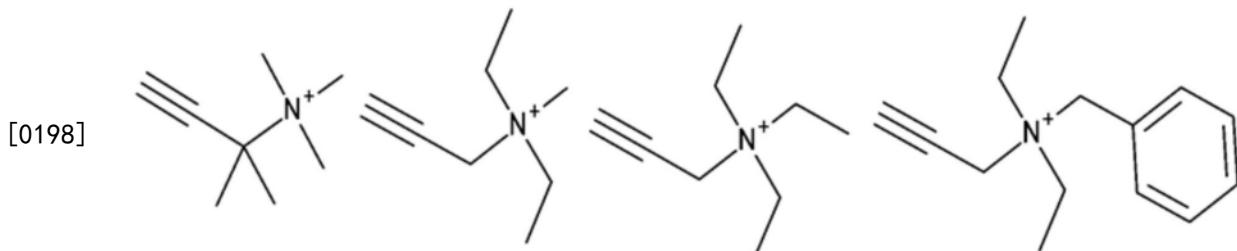
[0193] 第一种可通过炔丙胺与甲醛和吗啉的反应接收，第二种和第三种分别通过炔丙醇与甲醛和哌啶或吗啉的反应接收。

[0194] 另一优选包含饱和杂环体系的添加剂为：

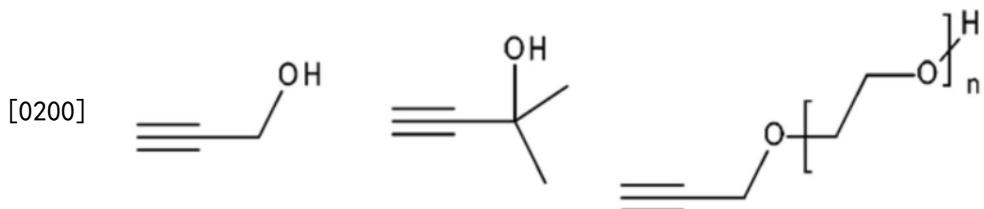


[0196] 在这种情况下, R³和R⁴一起形成间隔有两个NR³基团的环体系, 其中R³选自CH₂-C≡C-H。该添加剂包含三个末端三键。

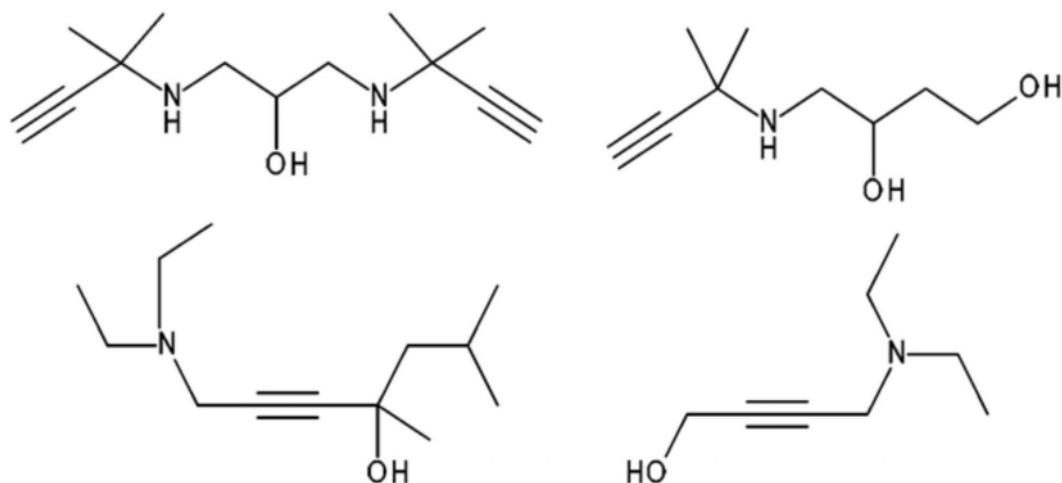
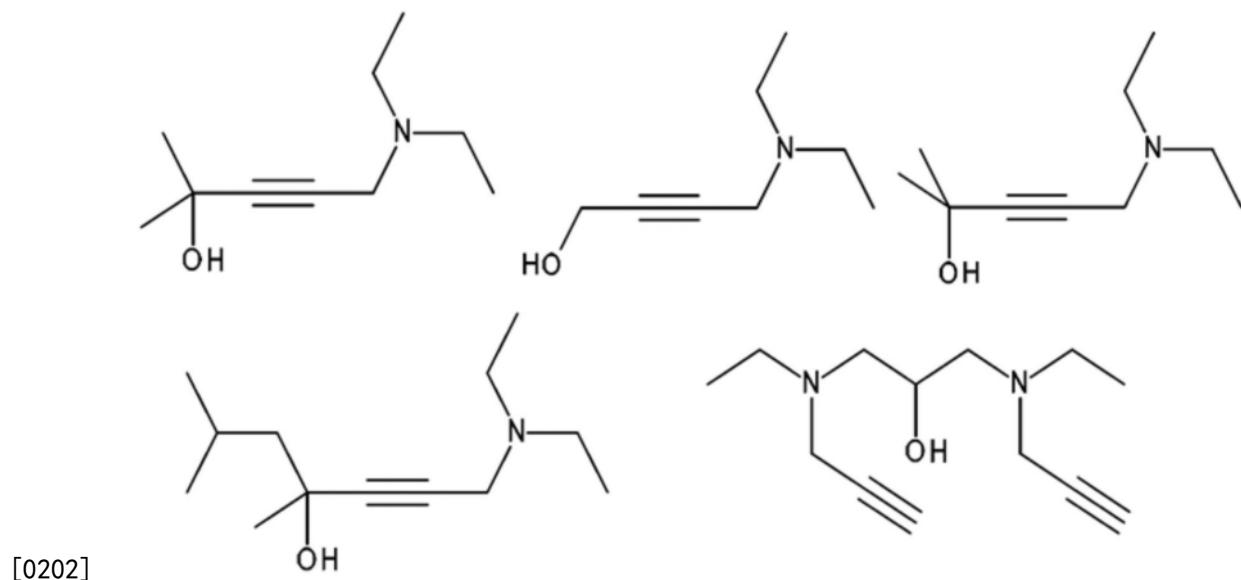
[0197] 添加剂中的氨基可进一步通过与烷基化剂反应二季铵化, 所述烷基化剂例如但不限于二烷基硫酸酯如DMS、DES或DPS、苄基氯或氯甲基吡啶。特别优选的季铵化添加剂为:



[0199] 特别优选的特定纯羟基炔为:

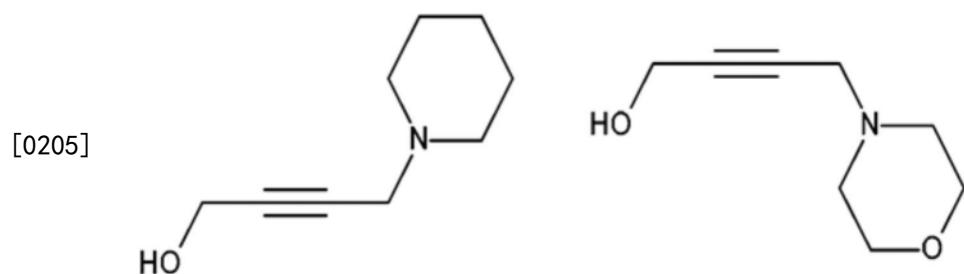


[0201] 特别优选的特定包含OH基团的氨基炔为:



[0203] 也在这种情况下,剩余R³和R⁴可一起形成任选间隔有0或NR³的环体系。剩余R³和R⁴优选一起形成其中一个或两个,优选一个碳原子可由0或NR⁷交换的C₅或C₆二价基团,其中R⁷选自氢、甲基或乙基。

[0204] 该化合物的实例为:



[0206] 这些可分别通过炔丙醇与甲醛和哌啶或吗啉的反应接收。

[0207] 通过与烷基化剂的部分反应,可形成添加剂的混合物。在一个实施方案中,该类混合物可通过1摩尔二乙基氨基丙炔与0.5摩尔表氯醇、1摩尔二乙基氨基丙炔与0.5摩尔苄基氯、1摩尔二乙基氨基丙炔与0.9摩尔二甲基硫酸酯、1摩尔二甲基丙炔胺与0.33摩尔二甲基硫酸酯或1摩尔二甲基丙炔胺与0.66摩尔二甲基硫酸酯的反应接收。在另一实施方案中,该

类混合物可通过1摩尔二甲基丙炔胺与1.5、1.9或2.85摩尔二甲基硫酸酯、1摩尔二甲基丙炔胺与0.5摩尔表氯醇、1摩尔二甲基丙炔胺与2.85二乙基硫酸酯或1摩尔二甲基丙炔胺与1.9摩尔二丙基硫酸酯的反应接收。

[0208] 在另一实施方案中,抑制剂可被SO₃H(磺酸)基团或COOH(羧基)取代。特定磺化添加剂可为但不限于丁炔氧基乙烷磺酸、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。

[0209] 一般而言,电镀浴中的抑制剂的总量基于镀浴的总重量为0.5-10,000ppm。尽管可使用更大或更少量,但抑制剂以基于镀浴的总重量通常为约0.1-约1,000ppm,更通常为1-100ppm的总量使用。优选浓度范围例如为约10-60ppm或约15-60ppm或约30-60ppm。在该上下文中,百万分之一(ppm)是电解质中的抑制剂分子的质量分数。在一些情况下,抑制剂的浓度可为至少约10ppm或至少约15ppm或至少约20ppm或至少约30ppm或至少约50ppm。在这些或其他情况下,抑制剂的浓度可为约1,000ppm或更小,例如约500ppm或更小、约100ppm或更小、约75ppm或更小、约60ppm或更小或约50ppm或更小。

[0210] 其他添加剂

[0211] 大量多种其他添加剂可典型地用于浴中以为镀Co金属提供所需的表面饰面。通常使用超过一种添加剂,其中各添加剂形成所需的功能。有利地,电镀浴可包含一种或多种润湿剂或表面活性剂如**Lutensol®**、**Plurafac®**或**Pluronic®**(获自BASF)以移除所捕获的空气或氢气气泡等。待添加的其他组分为晶粒细化剂、应力降低剂、流平剂及其混合物。

[0212] 所述浴也可包含用于钴离子的络合剂,例如但不限于乙酸钠、柠檬酸钠、EDTA、酒石酸钠或乙二胺。

[0213] 其他添加剂公开于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,其以引用方式并入本文。

[0214] 在另一实施方案中,表面活性剂可存在于电镀组合物中以便改善润湿。润湿剂可选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。

[0215] 在优选实施方案中,使用非离子表面活性剂。典型的非离子表面活性剂为氟化表面活性剂、聚二醇,或含有聚氧乙烯和/或氧丙烯的分子。

[0216] 电解质

[0217] 在一个实施方案中,通常用于无空隙的利用钴的填充的水性镀浴可包含钴离子源,例如但不限于硫酸钴、氯化钴或氨基磺酸钴。金属离子优选基本上由钴离子组成。本文所用的“基本上由钴离子组成”意指其他金属离子的含量小于1重量%,优选小于0.1重量%,更优选小于0.01重量%。最优选地,电沉积组合物不含除钴离子以外的任何金属离子。

[0218] 电镀溶液中的钴离子浓度可为0.01-1mol/l。在一个特定实例中,离子浓度可为0.1-0.6mol/l。在另一特定实例中,该范围可为0.3-0.5mol/l。在又一特定实例中,该范围可为0.03-0.1mol/l。

[0219] 在优选实施方案中,所述组合物基本上不含氯离子。“基本上不含氯离子”意指氯离子含量低于1ppm,特别是低于0.1ppm。

[0220] 在沉积期间,可调节镀浴的pH以具有高法拉第效率,同时避免氢氧化钴的共沉积。

为此,可使用1-5的pH范围。在特定实例中,可使用2-4.5的pH范围。在另一特定实例中,可使用3-4的pH范围。pH优选低于5,最优选低于4。

[0221] 在优选实施方案中,可在钴电镀浴中使用硼酸作为支持电解质。硼酸可以以约15-约40g/l,例如约5-约50g/l的浓度引入组合物中。

[0222] 在另一优选实施方案中,钴电沉积组合物包含铵化合物。如未公开的欧洲专利申请No.18168249.3所述,将铵化合物以不同类型的铵化合物形式如硫酸铵、氯化铵、甲磺酸铵添加至电解质中。

[0223] 一般而言,铵化合物由式 $(NR^{B1}R^{B2}R^{B3}H^+)_nX^{n-}$ 描述。

[0224] 此处, R^{B1} 、 R^{B2} 和 R^{B3} 独立地选自 H、直链或支化 C_1-C_6 烷基。 R^1 、 R^2 和 R^3 优选独立地选自 H 和直链或支化 C_1-C_4 烷基, 特别是甲基和乙基。更优选 R^{B1} 、 R^{B2} 和 R^{B3} 中的至少一个为 H, 甚至更优选 R^{B1} 、 R^{B2} 和 R^{B3} 中的至少两个为 H。最优选 R^{B1} 、 R^{B2} 和 R^{B3} 为 H。

[0225] X 为 n 价无机或有机抗衡离子。典型的无机抗衡离子为但不限于氯离子、硫酸根(包括硫酸氢根)、磷酸根(磷酸氢根和磷酸二氢根)和硝酸根。典型的有机抗衡离子为但不限于 C_1-C_6 烷基磺酸根, 优选为甲烷磺酸根、 C_1-C_6 羧酸根, 优选乙酸根或柠檬酸根、膦酸根、氨基磺酸根等。优选为无机抗衡离子。氯离子是最优选的抗衡离子 X, 这是因为通过使用与铵阳离子组合的氯离子, 跨越晶片的钴沉积物的不均匀性可得到进一步改善。

[0226] 取决于抗衡离子的价态, n 为选自 1、2 或 3 的整数。例如, 对于氯离子和硫酸氢根, n 为 1; 对于硫酸根或磷酸氢根, n 为 2; 对于磷酸根, n 为 3。

[0227] 取决于组合物的 pH, 铵化合物可进行完全或部分质子化或去质子化。

[0228] 优选钴或电镀组合物基本上不含硼酸。本文所用的“基本上不含硼酸”意指硼酸含量低于 0.1g/l, 优选低于 100 质量 ppm, 最优选硼酸含量低于检测限。

[0229] 优选地, 电沉积组合物不含锌离子、镍离子和铁离子。如果存在镍离子或铁离子, 则镍离子和铁离子与钴离子的摩尔比以及锌离子、镍离子和铁离子的总和与钴离子的摩尔比优选不大于约 0.01 或为约 0.00001-约 0.01。

[0230] 电沉积组合物还优选基本上不含铜离子。尽管可能难以避免极少量的铜污染, 然而特别优选电镀浴的铜离子含量不超过 20ppb, 例如 0.1-20ppb。

[0231] 电沉积组合物优选不含可有效地将亚钴离子(Co^{2+})还原成金属钴(Co^0)的任何功能性浓度的还原剂。“功能性浓度”意指在不存在电解电流的情况下可有效地还原亚钴离子或通过电解电流或电解场激活以与亚钴离子反应的试剂的任何浓度。

[0232] 电沉积组合物基本上不含分散颗粒, 优选不含颗粒。“基本上不含分散颗粒”意指溶液中不存在分散且因此负面影响金属电镀工艺的宏观颗粒状固体。在浴储存期间或在电镀工艺期间沉积且不分散的任何颗粒通常不干扰金属电镀。

[0233] 电沉积组合物优选为均匀组合物。本文所用的“均匀”意指组合物为基本上不含任何颗粒, 特别是不含任何分散颗粒的液体中的组分溶液。

[0234] 方法

[0235] 制备包含钴离子和至少一种本发明添加剂的电解浴。将具有晶种层的介电基材置于电解浴中, 其中电解浴接触至少一个外表面和在介电基材的情况下具有晶种层的三维图案。将对电极置于电解浴中且使电流通过基材上的晶种层与对电极之间的电解浴。至少一部分钴的沉积到三维图案的至少一部分中, 其中沉积的钴是基本上无空隙的。

[0236] 本发明可用于在各种基材，特别是具有纳米尺寸和各种尺寸的孔的基材上沉积包含钴的层。例如，本发明特别适于将钴沉积在具有小直径通孔、沟道或其他孔的集成电路基材，例如半导体器件上。在一个实施方案中，根据本发明镀覆半导体器件。该半导体器件包括但不限于用于制造集成电路的晶片。

[0237] 为了允许沉积在包含介电表面的基材上，需要将晶种层施加至表面上。该晶种层可由钴、铱、锇、钯、铂、铑和钌或包含该金属的合金组成。优选为在钴晶种上的沉积。晶种层详细描述于例如US20140183738A中。

[0238] 晶种层可通过化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)、物理气相沉积(PVD)来沉积或生长。电镀、无电镀覆或沉积保形薄膜的其他合适的方法。在一个实施方案中，沉积钴晶种层以形成充分且均匀覆盖开口和上表面内的所有暴露表面的高质量保形层。在一个实施方案中，可形成高质量晶种层。通过以慢沉积速率沉积钴晶种材料来均匀且不断地沉积保形晶种层。通过以保形方式形成晶种层，随后形成的填充材料与底层结构的兼容性可得到改善。特别地，晶种层可通过提供适当的表面能量学以用于沉积于其上来辅助沉积过程。

[0239] 基材优选包含亚微米尺寸的构件且实施钴沉积以填充亚微米尺寸的构件。最优先地，亚微米尺寸的构件具有10nm或更低的(有效)孔尺寸和/或具有4或更大的纵横比。更优先地，构件具有7纳米或更低，最优先选5纳米或更低的孔尺寸。

[0240] 应选择电沉积电流密度以促进无空隙，特别是自下而上的填充行为。为此，可使用0.1-40mA/cm²的范围。在特定实例中，电流密度可为1-10mA/cm²。在另一特定实施例中，电流密度可为5-15mA/cm²。

[0241] 用于半导体集成电路基材上的钴电沉积方法的一般要求描述于US 2011/0163449A1中。

[0242] 通常，通过使基材与本发明的镀浴接触来电镀基材。基材通常起阴极的作用。镀浴含有可为可溶或不溶的阳极。任选地，阴极和阳极可由膜隔开。通常向阴极施加电位。施加足够的电流密度且实施镀覆达足以在基材上沉积具有所需厚度的金属层如钴层的时间。合适的电流密度包括但不限于1-250mA/cm²。通常，当用于在集成电路制造中沉积钴时，电流密度为1-60mA/cm²。比电流密度取决于待镀覆的基材、所选的流平剂等。该电流密度选择处于本领域技术人员的能力范围内。所施加的电流可为直流电(DC)、脉冲电流(PC)、脉冲反向电流(PRC)或其他合适的电流。

[0243] 通常，当本发明用于将金属沉积于例如用于制造集成电路的晶片的基材上时，在使用期间搅动镀浴。任何合适的搅动方法可与本发明一起使用且这些方法是本领域所公知的。合适的搅动方法包括但不限于惰性气体或空气喷射、工件搅动、冲射等。这些方法是本领域技术人员所已知的。当本发明用于镀覆集成电路基材如晶片时，可以例如1-300RPM旋转晶片且例如通过泵送或喷洒使镀覆溶液接触旋转晶片。在替代方案中，当镀浴流动足以提供所需的金属沉积时，无需旋转晶片。

[0244] 在金属沉积物内基本上不形成空隙的情况下，根据本发明在孔中沉积钴。

[0245] 本文所用的“无空隙填充”可通过非常明显的自下而上钴生长同时完美地抑制侧壁钴生长来确保，二者均引起扁平生长前沿且因此提供基本上无缺陷的沟道/通孔填充(所谓的自下而上填充)；或可通过所谓的V形填充来确保。

[0246] 本文所用的术语“基本上无空隙”意指经镀覆孔的至少95%是无空隙的。优先地，

经镀覆孔的至少98%是无空隙的，最优先地，所有经镀覆孔是无空隙的。本文所用的术语“基本上无接缝”意指经镀覆孔的至少95%是无空隙的。优选得，经镀覆孔的至少98%是无接缝的，最优先地，所有经镀覆孔是无接缝的。

[0247] 用于镀覆半导体基材的镀覆设备是众所周知的。镀覆设备包括容纳Cu电解质且由合适材料如塑料或对电解镀覆溶液具有惰性的其他材料制成的电镀槽。电镀槽可为圆柱形的，尤其对于晶片镀覆而言。阴极水平置于槽的上部且可为任何类型的基材，例如具有开口如沟道和通孔的硅晶片。通常用Co或其他金属的晶种层或含有金属的层涂覆晶片基材以在其上引发镀覆。对于晶片镀覆而言，阳极也优选为圆形的，且水平置于槽的下部，从而在阳极与阴极之间形成空间。阳极通常为可溶性阳极。

[0248] 这些浴添加剂可用于与由各种工具制造商研发的膜技术组合。在该系统中，阳极可由膜与有机浴添加剂隔离。将阳极与有机浴添加剂的隔离的目的是使有机浴添加剂的氧化降至最低。

[0249] 阴极基材和阳极分别通过配线与整流器(电源)电连接。用于直流电或脉冲电流的阴极基材具有净负电荷，以还原阴极基材处的溶液中的Co离子，从而在阴极表面上形成经镀覆Co金属。在阳极处发生氧化反应。阴极和阳极可水平地或垂直地置于槽中。

[0250] 尽管已参考半导体制造一般性地描述了本发明的方法，但应了解本发明可适用于需要基本上无空隙的钴沉积的任何电解工艺。该类工艺包括印刷线路板制造。例如，本发明的镀浴可用于镀覆印刷线路板上的通孔、垫或迹线，且可用于晶片上的凸起镀覆。其他合适的工艺包括封装件和互连件制造。因此，合适基材包括引线框架、互连件、印刷线路板等。

[0251] 除非另有说明，否则所有百分比、ppm或可比较值是指相对于相应组合物的总重量而言的重量。所有引用的文献均以引用的方式并入本文。

[0252] 以下实施例将进一步阐述本发明，但不限制本发明的范围。

实施例

[0253] A. 实施例流平剂

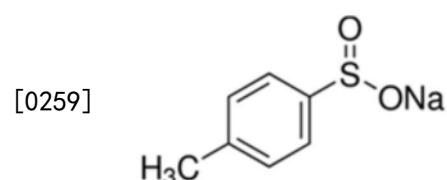
[0254] 流平剂1：(质量平均)分子量 M_w 为3,000g/mol且MA含量为50重量%的丙烯酸与马来酸的共聚物。

[0255] 流平剂2：分子量 M_w 为20,000g/mol且MA含量为70重量%的丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物。

[0256] 流平剂3：分子量 M_w 为2,500g/mol的聚丙烯酸

[0257] 流平剂4：分子量 M_w 为250,000g/mol的聚丙烯酸

[0258] 流平剂5：对甲苯磺酸钠



[0260] 流平剂6：乙烯基膦酸

[0261] 流平剂7：分子量 M_w 为2,310g/mol的聚乙烯基膦酸

[0262] 流平剂8：分子量 M_w 为250,000g/mol的聚乙烯基磺酸，

[0263] 这些化合物可在市场上获得。

[0264] B. 镀覆实验

[0265] 实施例1(比较)

[0266] 使用恒电位装置、将晶片试片浸入与空白Co阳极相对的电解质浴中进行镀覆。电解质为由3g/1钴、33g/1硼酸和水构成的水性硫酸Co基溶液。用1M H₂SO₄将电解质调节至pH 2.75。使用浓度为72ppm的炔醇类抑制剂。将电解质保持在25°C和pH 2.75下。在能够进行恒电流控制之前,将图案化晶片试片浸入在-1V恒电位入口处的电解质溶液中0.5秒,其中各试片包括具有40nm、50nm、85nm和120nm(间距:1:1)的各种尺寸的沟道构件。随后以两步法进行恒电流镀覆:步骤1,施加2mA/cm²的电流密度200秒,其中以100rpm旋转晶片试片阴极;步骤2,施加10mA/cm²的电流密度110秒,其中以25rpm旋转晶片试片。选自镀覆条件,从而用仅含抑制剂的浴进行最佳填充,且用仅掺有抑制剂的浴和掺有组合的抑制剂和流平剂的浴进行镀覆。

[0267] 通过轮廓测量法完成凸起高度的测量,且相对于未图案化晶片区域内的参考点进行测量。结果总结在表1中。在所需流平中失败的钴沉积可从密集型构件的超过200nm的凸起形成中清楚地看出。

[0268] 实施例2-9

[0269] 重复实施例1,但将相应的流平剂以表1所述的浓度添加至镀浴中。

[0270] 结果总结在表1中。表1显示了钴沉积提供了所需的流平行为。当添加相应的流平剂时,这可特别地由特别是在40nm和50nm宽度的密集型构件内的减少的凸起形成看出。

[0271] 表1

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

[0272]