



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0105722  
 (43) 공개일자 2010년09월29일

(51) Int. Cl.

C23C 18/18 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)  
 C01B 33/113 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016235

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월20일  
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087877

(87) 국제공개번호 WO 2009/086230  
 국제공개일자 2009년07월09일

(30) 우선권주장

12/334,460 2008년12월13일 미국(US)  
 61/016,439 2007년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

램 리씨치 코포레이션

미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 쿠싱 파크웨이  
 4650

(72) 벌명자

콜리치 어르투르

미국 94568 캘리포니아주 더블린 둘지 레인 10739

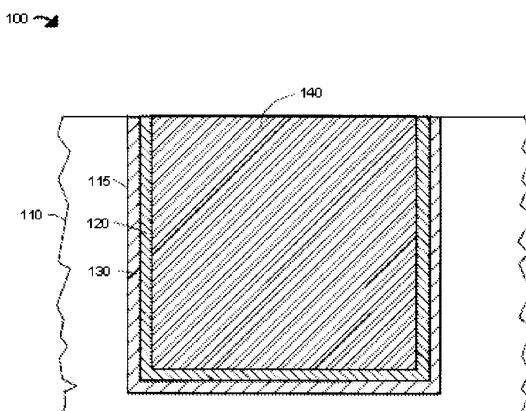
(74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 유전체 층 상을 무전해 도금하기 위한 활성화 용액

**(57) 요 약**

금속의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액이 제공된다. 그 용액은 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기 및 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 결합제를 포함한다. 또한, 전자 디바이스를 제작하는 방법 및 그 방법을 이용하여 제작된 전자 디바이스가 제공된다.

**대 표 도 - 도1**

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액으로서,

소정 양의 수용성 용매;

소정 양의 촉매;

상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖고 상기 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 소정 양의 결합제; 및

소정 양의 물을 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 용매는 디메틸솔록시드, 포름아미드, 아세토니트릴, 알코올 또는 이들의 혼합물인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 촉매의 소스가 팔라듐 화합물, 백금 화합물, 루테늄 화합물, 구리 화합물, 은 화합물, 레늄 화합물 또는 이들의 혼합물인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 결합제는 모노-알콕시 실란 또는 디-알콕시 실란, 및 아민기, 이민기, 카르복실레이트기, 포스페이트기, 포스포네이트기 및 에폭시기로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 요소 (member)를 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산화물은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiOCH}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$ ,  $\text{SiOCHN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$  중 적어도 하나를 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 상기 용액에 약 0.01grams/liter 내지 1grams/liter 의 양의 화합물로서 첨가되며, 상기 수용성 용매의 양은 70 중량% 내지 95 중량%이고, 상기 결합제의 양은 0.5 중량% 내지 10 중량%이며, 상기 물의 양은 1 중량% 내지 20 중량%인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 촉매의 소스는 팔라듐 화합물이고 그 양은 0.01grams/liter 내지 1grams/liter이며, 상기 수용성 용매는 디메틸솔록시드이고 그 양은 70 중량% 내지 95 중량%이며, 상기 결합제는 알콕시알킬아민 실란이고 그 양은 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%이며, 상기 물의 양은 약 1 중량% 내지 약 20 중량%인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 결합제는 일반식  $(R_1-O)_{4-n}MX_n$  을 가지며, 여기서,

M 은 실리콘, 계르마늄 또는 주석이고;

X 는 상기 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이며;

$R_1-O$  는 상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이고, O 는 산소이며;

n 은 1, 2 또는 3 인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

$X_n$  은 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실, 카르복시, 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트 또는 이들의 조합을 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 10

제 8 항에 있어서,

$X_n$  은 술포네이트, 보로네이트, 카르보네이트, 비카르보네이트 또는 이들의 조합을 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 11

제 8 항에 있어서,

$R_1$  은 알킬기인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 12

제 8 항에 있어서,

$(R_1-O)_{4-n}$  은 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 이들의 조합을 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 13

제 8 항에 있어서,

$(R_1-O)_{4-n}$  은 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 이들의 조합을 포함하며, X 는 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실, 카르복시, 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트 또는 이들의 조합을 포함하는, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 14

제 8 항에 있어서,

$R_1$  은 알킬기이고, M 은 실리콘이며, X 는 알킬아민인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 물의 양은 총 용량의 약 10% 미만인, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액.

### 청구항 16

전자 디바이스를 제작하는 방법으로서,

산화물 표면을 제공하는 단계;

상기 산화물 표면을 금속의 무전해 증착을 위해 상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액에 노출시키는 단계; 및

상기 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계를 포함하며,

상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은,

소정 양의 수용성 용매;

소정 양의 촉매;

상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖고 상기 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 소정 양의 결합제; 및

소정 양의 물을 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 수용성 용매는 디메틸솔록시드, 포름아미드, 아세토니트릴, 알코올 또는 이들의 혼합물인, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 결합제는 모노-알콕시 실란 또는 디-알콕시 실란, 및 아민기, 이민기, 카르복실레이트기, 포스페이트기, 포스포네이트기 및 에폭시기로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나를 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 결합제는 일반식  $(R_1-O)_{4-n}MX_n$  을 가지며, 여기서,

M 은 실리콘, 계르마늄 또는 주석이고;

X 는 상기 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이며;

$R_1-O$  는 상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이고, O 는 산소이며;

n 은 1, 2 또는 3 인, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

$R_1$  은 알킬기이고, M 은 실리콘이며, X 는 알킬아민인, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계는 금속, 금속 합금 또는 금속 복합물을 형성하기 위하여 상기 활성화된 산화물 표면을 무전해 도금조 내에 배치하는 단계를 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 22

제 16 항에 있어서,

상기 금속 층을 무전해 증착하는 단계 이전에 상기 활성화된 산화물 표면을 환원제를 포함하는 용액으로 린싱하는 단계를 더 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 23

제 16 항에 있어서,

상기 금속 층을 무전해 증착하는 단계 이전에 상기 활성화된 산화물 표면을 약 10°C 내지 약 95°C 의 온도에서 최대 약 60 초 동안 환원 용액으로 린싱하는 단계를 더 포함하며, 상기 환원 용액은 소정 양의 환원제를 포함하고, 소정 양의 pH 조절자 (adjustor), 소정 양의 착화제, 소정 양의 계면 활성제 또는 이들의 조합을 더 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 24

제 16 항에 있어서,

상기 산화물 표면은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiOCH}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$ ,  $\text{SiOCHN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 산화물 표면은 약 10°C 내지 약 95°C 의 온도에서 약 30 초 내지 약 600 초 동안 상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액 중에 침지되는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 25

제 16 항에 있어서,

상기 산화물 표면은 약 10°C 내지 약 95°C 의 온도에서 약 30 초 내지 약 600 초 동안 상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액 중에 침지되는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 26

제 16 항에 있어서,

상기 산화물 표면은 약 50°C 내지 약 70°C 의 온도에서 약 60 초 내지 약 180 초 동안 상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액 중에 침지되는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 27

제 16 항에 있어서,

상기 금속 층을 무전해 증착하는 단계 이전에 상기 활성화된 산화물 표면을 환원제를 포함하는 용액으로 린싱하는 단계를 더 포함하며, 상기 환원제는 보레인, 보로하이드라이드, 하이드라진, 하이포포스파이트, 알데히드, 아스코르베이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

### 청구항 28

산화물 표면을 갖는 유전체 산화물,

무전해 증착을 위한 촉매,

상기 유전체 산화물의 표면과 화학 결합되고 상기 촉매와 화학 결합되는 바인더, 및

상기 촉매 상에 무전해 증착되는 금속 층을 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 바인더는 일반식  $(\text{R}_1-\text{O})_{4-n}\text{MX}_n$  을 갖는 결합제와 상기 촉매의 반응 및 상기 산화물 표면의 반응으로부터의 화학 반응 생성물을 포함하며, 여기서,

$\text{M}$  은 실리콘, 계르마늄 또는 주석이고;

$\text{X}$  는 상기 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이며;

$R_1-O$  는 상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이고,  $O$  는 산소이며;

$n$  은 1, 2 또는 3 인, 전자 디바이스.

### 청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 산화물은  $SiO_2$ ,  $SiOC$ ,  $SiOCH$ ,  $SiON$ ,  $SiOCN$ ,  $SiOCHN$ ,  $Ta_2O_5$  및  $TiO_2$  중 적어도 하나를 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 31

제 29 항에 있어서,

상기 촉매는 팔라듐, 백금, 루테늄, 구리, 은, 레늄 또는 이들의 혼합물인, 전자 디바이스.

### 청구항 32

제 29 항에 있어서,

상기 금속 층은 구리, 코발트, 니켈, 텅스텐, 포스포러스 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 33

제 29 항에 있어서,

상기 바인더는  $O_{4-n}MX_n$  을 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 34

제 29 항에 있어서,

상기 바인더는  $O_{4-n}MX_n$  을 포함하고,  $X$  는 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실, 카르복시, 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트 또는 이들의 조합을 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 35

제 29 항에 있어서,

$R_1$  은 알킬기인, 전자 디바이스.

### 청구항 36

제 29 항에 있어서,

상기 바인더는 폴리머 네트워크를 포함하는, 전자 디바이스.

### 청구항 37

전자 디바이스를 제작하는 방법으로서,

산화물 표면을 제공하는 단계;

상기 산화물 표면을 금속의 무전해 증착을 위해 상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액에 노출시키는 단계; 및

상기 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계를 포함하며,

상기 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 상기 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖고 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 소정 양의 결합제를 포함하는, 전자 디바이스의 제작 방법.

## 명세서

### 기술분야

#### [0001] 상호 참조

본 출원은 Artur KOLICS 에 의해 2007년 12월 21일자로 출원된 발명의 명칭이 "ACTIVATION SOLUTION FOR ELECTROLESS PLATING ON DIELECTRIC LAYERS" 인 미국 특허출원번호 제61/016,439호 (Docket No. XCR-010) 의 우선권을 주장한다. 2007년 12월 21일자로 출원된 미국 특허출원번호 제61/016,439호는 본원에 참조에 의해 완전히 포함된다.

[0003] 본 발명은 집적 회로와 같은 전자 디바이스의 제작에 관한 것으로, 더 상세하게는 본 발명은 전자 디바이스의 무전해 도금을 위해 유전체 산화물 표면의 활성화를 위한 방법 및 용액에 관한 것이다.

### 배경기술

[0004] 무전해 증착은 전자 디바이스의 제작에 빈번히 이용되는 프로세스이다. 이 프로세스는 유전체 기판 상에의 금속 층의 증착을 요구하는 애플리케이션의 경우 특히 중요하다. 무전해 증착 프로세스는 소정의 촉매 표면 상에서 용이하게 진행될 수 있다. 보통, 촉매 표면은 금속 또는 금속 활성화된 유전체이다. 무전해 증착을 위한 유전체 표면 상에서 촉매 활동을 야기하기 위해 다수의 프로세스가 전개되었다. 여러 면에서, 공지된 프로세스는 충분한 결과를 제공한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 그러나, 그 공지된 프로세스 중 일부는 복잡할 수도 있고 제조 공정에 알맞지 않을 수도 있다. 다른 문제는 일부 공지된 프로세스가 느리고 실질적인 제조 공정의 경우 너무 느릴 수도 있는 프로세스 시간을 갖는다는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 전자 디바이스에 관한 것으로, 더 상세하게는 금속의 무전해 증착을 요구하는 전자 디바이스의 금속화 (metallization)에 관한 것이다. 본 발명은 전자 디바이스를 제작 (이를 테면, 집적 회로를 이용하는 반도체 디바이스를 제작) 하는데 이용된 용액 및 제작 방법에 있어서 하나 이상의 예기치 않은 개선을 제공한다. 본 발명의 하나 이상의 실시형태는 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 프로세싱 시간에 있어서 큰 감소 (major reduction)를 야기한다는 것을 알아냈다. 이런 프로세싱 시간의 개선은 무전해 증착된 금속의 기판에의 접착과 같은 충분한 특성들을 유지하면서 달성될 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 양태는 금속 층의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 이 용액은 소정 양의 결합제 (binding agent)를 포함한다. 결합제는 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 가지며, 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는다.

[0008] 본 발명의 다른 양태는 전자 디바이스를 제작하는 방법이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 이 방법은 산화물 표면을 제공하는 단계, 그 산화물 표면을 금속의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액에 노출시키는 단계, 및 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계를 포함한다. 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 소정 양의 결합제를 포함한다. 결합제는 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 가지며, 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는다.

[0009] 본 발명의 제 3 양태는 전자 디바이스이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 전자 디바이스는 산화물 표면을 갖는 유전체 산화물, 무전해 증착을 위한 촉매, 유전체 산화물 표면과 화학 결합되고 촉매와 화학 결합되는 바인더, 및 촉매에 의해 무전해 증착되는 금속 층을 포함한다.

[0010] 본 발명은 본 발명의 애플리케이션에 있어서 다음의 설명에 기술되거나 도면에 예시된 컴포넌트의 배열에 및 구성의 상세에 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 본 발명은 다른 실시형태가 가능하며 다양한 방식으로 실시되고 수행될 수 있다. 또한, 본원에 이용된 어법 및 용어는 설명을 위한 것이며 제한하는 것으로 간주

되어서는 안된다는 것이 이해될 것이다.

[0011] 이로써, 당업자는 본 개시물이 기반으로 하는 개념이 본 발명의 양태들을 수행하기 위한 다른 구조들, 방법들 및 시스템들의 설계를 위한 토대로서 용이하게 이용될 수도 있다는 것을 알 것이다. 따라서, 특허청구항이 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않는 한은 그 특허청구항은 이러한 등가의 구성들을 포함하는 것으로 간주되어야 한다는 것이 중요하다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시형태의 다이어그램이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 당업자는 도면의 엘리먼트들이 단순함 및 명료함을 위해 예시되며 반드시 일정한 비율로 정해진 축척으로 그려져야 하는 것은 아니라는 것을 안다. 예를 들어, 도면의 엘리먼트의 일부의 치수는 본 발명의 실시형태의 이해의 향상을 돋기 위해 다른 엘리먼트에 비해 과장될 수도 있다.

[0014] 본 발명은 전자 디바이스에 관한 것으로, 더 상세하게는 전자 디바이스의 금속화에 관한 것이다. 본 발명은 전자 디바이스를 제작 (이를 테면 집적 회로를 이용하는 반도체 디바이스를 제작)하는데 있어서의 하나 이상의 문제들을 극복하려고 시도한다.

[0015] 본 발명의 실시형태들 및 그 실시형태들의 동작은 집적 회로를 제작하는데 이용된 실리콘 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼를 프로세싱하는 맥락에서 주로 후술될 것이다. 다음의 설명은 주로 산화물 유전체 구조 상에 또는 내에 형성된 금속 층을 갖는 금속화 층을 이용하는 실리콘 전자 디바이스를 향하여 나아가게 된다. 그러나, 본 발명에 따른 실시형태가 다른 반도체 디바이스, 다양한 금속 층 및 실리콘이 아닌 반도체 웨이퍼에 이용될 수도 있다는 것이 이해될 것이다.

[0016] 본 발명의 일 양태는 금속 층의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액이다. 본 개시물의 경우, 금속 층은 구리와 같은 금속 원소, 코발트 니켈 합금과 같은 금속 합금, 또는 코발트 텉스텐 포스포러스의 복합물과 같은 금속 복합물 (metal composite) 일 수도 있는 도전성 층으로 정의된다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 용액은 소정 양의 결합제를 포함한다. 일반적으로, 결합제는 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖고, 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 용액은 소정 양의 수용성 용매, 소정 양의 촉매, 소정 양의 결합제 및 소정 양의 물을 포함한다.

[0017] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 실리콘 집적 회로 기술과 양립 가능한 산화물 표면을 활성화하기 위해 고안된다. 본 발명의 바람직한 실시형태의 산화물의 예는 실리콘 이산화물 ( $\text{SiO}_2$ ), 탄소 도핑된 실리콘 이산화물 ( $\text{SiOC}$ ), 실리콘 산화물-기반 로우 k 유전체,  $\text{SiOCH}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$  및  $\text{SiOCHN}$ 과 같은 실리콘 산화물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명의 실시형태의 추가 바람직한 산화물은 탄탈 5산화물 (tantalum pentoxide) ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 및 티타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명의 바람직한 실시형태의 경우, 용액은 다마신 또는 듀얼 다마신 금속화 층을 위해 패터닝된 산화물을 활성화하는데 이용된다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 패터닝되지 않은 산화물 및 근본적으로 집적 회로를 제작하는데 통상 이용된 임의의 타입의 유전체 산화물을 상에서 이용하기에 적합하다.

[0018] 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 다양한 수용성 용매를 포함할 수도 있다. 특정 실시형태의 경우, 수용성 용매의 타입 및 양은 용액이 수용성 용매에 용해된 성분에 대해 충분한 용해도를 제공할 수 있도록 선택된다. 즉, 본 발명의 실시형태는 유효량 (effective amount)의 수용성 용매를 이용한다. 일 옵션으로서, 단일의 수용성 용매가 이용될 수도 있고 또는 다른 수용성 용매의 혼합물이 이용될 수도 있다. 본 발명의 일부 실시형태에 적합한 수용성 용매의 리스트는 디메틸су포시드, 포름아미드, 아세토니트릴, 알코올, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명의 실시형태에 적합한 다른 수용성 용매는 본 개시물을 고려하여 당업자에게 명백할 것이다.

[0019] 무전해 증착을 수행하는데 적합한 다수의 촉매가 존재한다. 본 발명의 바람직한 실시형태는 무전해 증착에 적합한 것으로 알려진 촉매 및 용액에 용해되는 촉매 소스의 화합물을 이용한다. 금속의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액의 바람직한 실시형태는 팔라듐 화합물, 백금 화합물, 루테늄 화합물, 구리 화합물, 은 화합물, 레늄 화합물 또는 이들의 혼합물과 같은 촉매 소스를 포함한다. 특정 실시형태의

경우, 수용성 용매의 타입 및 양은 용액이 유효량의 촉매를 산화물 표면에 제공하여 무전해 증착을 달성할 수 있도록 선택된다.

[0020] 본 발명의 실시형태의 결합제는 다수의 화학 조성을 가질 수 있다. 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기 및 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기에 대한 많은 선택이 존재한다. 본 발명의 일부 실시형태는 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 2 개 또는 3 개 또는 그 이상의 작용기를 갖는 결합제를 포함할 수도 있다. 유사하게, 본 발명의 일부 실시형태는 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 2 개 또는 3 개 또는 그 이상의 작용기를 갖는 결합제를 포함할 수도 있다. 옵션으로, 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 상이한 타입의 작용기를 포함하는 결합제가 선택될 수도 있다. 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 상이한 타입의 작용기를 포함하는 결합제가 선택될 수도 있다. 본 발명의 실시형태는 또한 상이한 타입의 결합제의 혼합물을 이용할 수도 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 결합제는 산화물 표면과 화학 결합을 형성하기 위해 알콕시실란, 이를테면 모노-알콕시 실란 및 디-알콕시 실란을 포함한다. 결합제는 촉매와 화학 결합을 형성하는 아민기, 이민기, 카르복실레이트기, 포스페이트기, 포스포네이트기, 및 에폭시기 (그러나 이들로 제한되지는 않는다) 와 같은 하나 이상의 극성 원자단기 (polar group) 를 더 포함한다. 일 옵션으로서, 본 발명의 일부 실시형태에 따른 결합제는 다른 극성 원자단기 또는 다른 극성 원자단기의 혼합물을 포함할 수도 있다. 본 발명의 특정 실시형태의 경우, 결합제의 타입 및 양은 용액이 유효량의 촉매를 산화물 표면에 결합하여 무전해 증착을 달성할 수 있도록 선택된다.

[0022] 바람직하게, 용액에 이용된 물은 반도체 디바이스를 제조하는데 통상 이용되는 것과 같은 고순수 탈이온수이다. 용액에의 물의 첨가는 하나 이상의 효과를 제공할 수 있다. 일부 경우에, 물의 존재는 용액에 첨가된 성분들 중 하나 이상을 용해하는데 도움이 될 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 물은 결합제와 산화물 표면을 수반하는 하나 이상의 화학 반응에 관여될 수도 있다. 일반적으로, 용액에 첨가된 물의 양은 용액을 산화물 표면을 활성화하는데 효과적이게 만들도록 선택된다. 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 물의 양은 용액의 총 용량의 20% 미만을 이룬다. 본 발명의 다른 실시형태의 경우, 물의 양은 용액의 총 용량의 10% 미만을 이룬다.

[0023] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 약 0.01gram/liter 내지 약 1gram/liter 의 촉매 화합물, 약 70 중량% 내지 95 중량% 의 수용성 용매, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 의 결합제, 및 약 1 중량% 내지 약 20 중량% 의 물을 포함한다.

[0024] 본 발명의 보다 특정한 실시형태에서, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 약 0.01gram/liter 내지 약 1gram/liter 의 팔라듐 화합물을 포함하는 촉매 화합물, 약 70 중량% 내지 95 중량% 의 디메틸술록시드를 포함하는 수용성 용매, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 의 알콕시알킬아민 실란을 포함하는 결합제, 및 약 1 중량% 내지 약 20 중량% 의 물을 포함한다.

[0025] 본 발명의 다른 실시형태의 경우, 용액은 일반식  $(R_1-O)_{4-n}MX_n$  을 갖는 결합제를 포함하며, 여기서, M 은 실리콘, 계르마늄 또는 주석이고; X 는 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이며; R<sub>1</sub>-O 는 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이고, O 는 산소이며; n 은 1, 2 또는 3 이다. 본 발명의 바람직한 실시형태는 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실 (hydroxyl), 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트, 술포네이트, 보로네이트, 카보네이트, 비카르보네이트 또는 이들의 조합 (그러나 이들로 제한되지는 않는다) 과 같은 하나 이상의 극성 원자단기를 포함하는 X 를 갖는다. 바람직하게, R<sub>1</sub> 은 알킬기와 같은 유기기 (organic group) 이고, R<sub>1</sub>-O 은 메톡시, 에톡시 및 프로포록시와 같은 알콕시기이다. 본 발명의 보다 바람직한 실시형태의 경우,  $(R_1-O)_{4-n}$  은 메톡시, 에톡시, 프로포록시 및 이들의 조합 (그러나 이들로 제한되지는 않는다) 과 같은 하나 이상의 기를 포함하며, X<sub>n</sub> 은 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실, 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트 및 이들의 조합 (그러나 이들로 제한되지는 않는다) 과 같은 하나 이상의 기를 포함한다. 다른 바람직한 실시형태에서, R<sub>1</sub> 은 알킬기이고, M 은 실리콘이며, X 는 알킬아민이다.

[0026] 본 발명의 다른 양태는 전자 디바이스를 제작하는 방법이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 이 방법은 산화물 표면을 제공하는 단계, 산화물 표면을 금속의 무전해 증착을 위해 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액에 노출시키는 단계, 및 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계를 포함한다. 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 본질적으로 동일한 조합이고, 본질적으로 상기 제시된 용액에 대해 설명된 것과

동일한 특성들을 갖는다. 일반적으로, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 실질적으로 상기 제시한 바와 같이 소정 양의 결합제를 포함한다. 결합제는, 실질적으로 상기 제시한 바와 같이, 산화물 표면과 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖고, 실질적으로 상기 제시한 바와 같이, 촉매와 화학 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 바람직한 실시형태에서, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 실질적으로 상기 제시한 바와 같이 소정 양의 수용성 용매, 실질적으로 상기 제시한 바와 같이 소정 양의 촉매, 실질적으로 상기 제시한 바와 같이 소정 양의 결합제, 및 실질적으로 상기 제시한 바와 같이 소정 양의 물을 포함한다.

[0027] 본 발명의 추가적인 실시형태는 전자 디바이스를 제작하는 방법을 포함하며, 여기서, 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액은 본 발명의 상이한 실시형태에서 이용되는 상기 제시된 조합들 각각을 갖는 것과 같이 용액의 다른 조합들을 포함한다. 조합들의 상세한 설명이 상기 제시되어 있기 때문에, 그 조합들의 상세한 설명은 본 발명의 방법 실시형태의 설명을 위해 여기에 반복되지 않을 것이다.

[0028] 전자 디바이스를 제작하는 방법의 바람직한 실시형태에서, 활성화된 산화물 표면 위에 금속 층을 무전해 증착하는 단계는 활성화된 산화물 표면을 무전해 도금 용액 내에 배치함으로써 달성된다. 무전해 도금 용액은 금속, 금속 합금 또는 금속 복합물 필름을 형성하기 위해 고안된다. 본 발명의 실시형태에 적합한 금속 필름의 예는 구리, 코발트, 니켈, 코발트 텅스텐, 코발트 텅스텐 포스포러스를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명의 실시형태에 적합한 무전해 증착 프로세스의 설명은 Kolics 등에 의한 미국 특허 제6,794,288호 및 Kolics 등에 의한 미국 특허 제6,911,076호에서 확인될 수 있으며; 이들 모든 특허의 내용은 본원에 참조에 의해 완전히 포함된다. 필요하다면, 본 발명은 또한 활성화된 산화물 표면을 이온 및 치화제와 같은 종(species) 이 실질적으로 없는 액체를 이용하여 린싱하는 단계를 포함할 수도 있다. 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 린스는 고순수 탈이온수 린스를 이용하여 달성될 수도 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 전자 디바이스를 제작하는 방법의 다른 실시형태는 금속 층을 무전해 증착하는 단계 이전에 활성화된 산화물 표면을 환원제를 포함하는 용액으로 린싱하는 단계를 더 포함한다. 바람직하게, 활성화된 산화물 표면을 환원제를 포함하는 용액으로 린싱하는 단계는 약 10°C 내지 약 95°C의 온도에서 최대 약 60초 동안 수행된다. 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 환원제를 포함하는 용액은 또한 소정 양의 pH 조절자(pH adjustor), 소정 양의 치화제, 소정 양의 계면 활성제 또는 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 실시형태에 적합한 환원제의 리스트는 보레인, 보로하이드라이드, 하이드라진, 하이포포스파이트, 알데히드, 아스코르베이트 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0030] 본 발명의 다른 실시형태에서, 산화물 표면을 제공하는 단계는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiOCH}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$ ,  $\text{SiOCHN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$ (그러나 이들로 제한되지는 않는다)와 같은 산화물을 제공하는 단계를 포함하며, 산화물 표면은 약 10°C 내지 약 95°C의 온도에서 약 30초 내지 약 600초의 시간 동안 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액 중에 침지된다. 보다 바람직한 실시형태에 따르면, 산화물 표면은 약 50°C 내지 약 70°C의 온도에서 약 60초 내지 약 180초 동안 산화물 표면을 활성화하기 위한 용액 중에 침지된다.

[0031] 본 발명의 제 3 양태는 전자 디바이스이다. 이제, 본 발명의 일 실시형태에 따른 전자 디바이스(100)의 일부의 단면 측면도의 다이어그램이 도시되어 있는 도 1을 참조하게 된다. 전자 디바이스(100)는 산화물 표면(115)을 갖는 유전체 산화물(110), 무전해 증착을 위한 촉매(120), 산화물 표면(115)과 화학 결합되고 촉매(120)와 화학 결합되는 바인더(130), 및 촉매(120)상에 무전해 증착되는 금속 층(140)을 포함한다.

[0032] 도 1의 다이어그램을 일정한 비율로 정해진 축척으로 그리지 않았다는 것을 알아야 한다. 보다 상세하게는, 촉매(120)의 두께 및 바인더(130)의 두께는 예시를 위해 과장된다. 또한, 도 1의 다이어그램은 갭필 금속(gapfill metal)으로서 금속 층(140)을 갖는 전자 디바이스(100)를 도시한다. 이것은 본 발명의 일부 실시형태에 대한 옵션이라는 것이 이해될 것이며; 다른 실시형태는 넌-필링 층으로서 제공된 금속 층(140)을 갖는 것을 포함할 수도 있고, 추가 프로세싱이 완전한 갭필을 포함한다. 또한, 도 1에 도시된 다이어그램은 다마신 금속화 구조를 형성하도록 평탄화된 표면을 제공한다.

[0033] 바람직하게, 바인더(130)는 결합제와 촉매(120)의 반응 및 산화물 표면(115)의 반응으로부터의 화학 반응 생성물을 포함한다. 결합제는 일반식  $(R_1-O)_{4-n}MX_n$ 을 가지며, 여기서, M은 실리콘, 게르마늄 또는 주석이고; X는 촉매(120)와 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이며;  $R_1-O$ 는 산화물 표면(115)과 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기이고, O는 산소이며; n은 1, 2 또는 3이다. 바람직하게, 유전체 산화물

(110) 은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiOCH}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$ ,  $\text{SiOCHN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$  중 하나 (그러나 이들로 제한되지는 않는다) 와 같은 산화물을 포함한다. 측매 (120)는 팔라듐, 백금, 루테늄, 구리, 은, 레늄 및 이들의 혼합물 (그러나 이들로 제한되지는 않는다)과 같은 하나 이상의 금속을 포함한다.

[0034] 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 금속 층 (140)은 구리, 코발트, 니켈, 텉스텐, 포스포러스 및 이들의 혼합물 (그러나 이들로 제한되지는 않는다)과 같은 하나 이상의 원소를 포함한다. 구리 금속화와 같은 애플리케이션의 경우, 금속 층 (140)은 구리이거나 또는 확산 배리어가 필요하게 된다면 구리에 대한 확산 배리어인 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 일부 실시형태의 경우, 바인더 (130)는 일반 화학식  $\text{O}_{4-n}\text{MX}_n$ 를 가지며, 여기서, 0, M, X 및 n은 상기와 같이 정의된다. 바람직한 실시형태에 따르면, 바인더 (130)는  $\text{O}_{4-n}\text{MX}_n$ 을 포함하고, X는 아민, 이민, 에폭시, 하이드록실, 카르복시, 카르복실레이트, 포스페이트, 포스포네이트 또는 이들의 조합을 포함한다. 다른 바람직한 실시형태에서, 바인더 (130)를 획득하는데 이용된 결합체는 알킬기인  $\text{R}_1$ 을 포함한다. 또한 본 발명의 바람직한 실시형태의 경우, M은 실리콘이다.

[0036] 본 발명의 실시형태는 폴리머 네트워크로서 바인더 (130)를 포함할 수도 있다. 폴리머 네트워크는 산화물 표면에 화학적으로 부착된 인접한 결합체와 측면 본드 (lateral bond)를 형성할 수 있는 결합체를 이용함으로써 탈성될 수 있다. 일 가능성으로서, 3 개의 알콕시기를 가진 알콕시-알킬아민 실란과 같은 결합체는 산화물 표면 (115)과 본딩할 수 있고 실리콘 산소 본드의 폴리머 네트워크를 형성할 수 있다.

[0037] 전술의 명세서에서, 본 발명은 특정 실시형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 이하 특허청구항에 기술한 것처럼 본 발명의 범위로부터 벗어남 없이 다양한 변형 및 변경이 행해질 수 있다는 것을 안다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적 의미보다는 예시로서 간주될 것이며, 모든 이러한 변형이 본 발명의 범위 내에 포함되도록 의도된다.

[0038] 이익, 다른 이점 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시형태들과 관련하여 상기 설명되어 있다. 그러나, 이익, 이점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이익, 이점 또는 해결책이 발생하거나 보다 명백해지도록 할 수도 있는 임의의 엘리먼트(들)가 임의의 또는 모든 특허청구항의 종대하고, 필수적이며, 또는 주요한 특징 또는 엘리먼트로서 해석되는 것은 아니다.

[0039] 본원에 이용된 바와 같이, 용어 "포함하다 (comprises)", "포함하는 (comprising)", "포함하다 (includes)", "포함하는 (including)", "갖다 (has)", "갖는 (having)", "~ 중 적어도 하나 (at least one of)", 또는 이들의 임의의 다른 변화가 비-배타적 포함을 커버하도록 의도된다. 예를 들어, 엘리먼트들의 리스트를 포함하는 프로세스, 방법, 아티클 또는 장치는 반드시 그 엘리먼트들에만 제한되는 것이 아니라, 이러한 프로세스, 방법, 아티클 또는 장치에 명확히 리스트되지 않거나 또는 고유하지 않은 다른 엘리먼트를 포함할 수도 있다. 또한, 별도로 명확히 언급하고 있지 않다면, "or"은 배타적 or 이 아닌 포함적 or을 지칭한다. 예를 들어, 조건 A 또는 조건 B는 다음 중 어떤 하나에 의해 충족된다: A는 참 (또는 존재)이고 B는 거짓 (또는 비존재)이다, A는 거짓 (또는 비존재)이고 B는 참 (또는 존재)이다, 및 A와 B 모두 참 (또는 존재)이다.

도면

도면1

100 ↗

