



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114914
(43) 공개일자 2015년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/768 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/76873 (2013.01)
H01L 2924/01027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0046792
(22) 출원일자 2015년04월02일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
14/243,793 2014년04월02일 미국(US)

(71) 출원인
램 리써치 코포레이션
미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 쿠싱 파크웨이
4650
(72) 발명자
노르쿠스 유지니저스
리투아니아, 빌뉴스, 엘타-10221, 지르고 1-29
스탄케비시에네 이나
리투아니아, 빌뉴스, 엘타-06139, 메데이노스
13-63
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
오세일

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **착화된 코발트 2가 양이온 금속 이온 환원제를 사용하여 연속 백금 층의 무전해 디포지션**

(57) 요약

백금의 무전해 디포지션 (electroless deposition) 을 위한 용액이 제공된다. 이 용액은 Co^{2+} 이온들; Pt^{4+} 이온들; 및 아민 리간드들을 포함한다. 이 용액은 고온 및 높은 pH를 요구하는 것 없이 백금의 무전해 디포지션을 가능하게 한다. 이 용액은 순수한 백금 층의 디포지션을 가능하게 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2924/01078 (2013.01)

(72) 발명자

자그미니에네 알도나

리투아니아, 빌뉴스, 엘티-05243, 비스트리시오스 9-1

타마사우스카이티-타마시우나이티 로레타

리투아니아, 빌뉴스, 엘티-09216, 투스쿠레누 7-32

조이 아니루다

미국, 캘리포니아 94536, 프레몬트, 팀파노가스 서클 38364

도르디 예즈디

미국, 캘리포니아, 팔로 알토, 월터 헤이 드라이브 104

명세서

청구범위

청구항 1

백금의 무전해 디포지션 (electroless deposition) 을 위한 용액으로서,

Co^{2+} 이온들;

Pt^{4+} 이온들; 및

아민 리간드들을 포함하는, 백금의 무전해 디포지션용 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용액은 6 이상 11 이하의 pH를 가지며,

Co^{2+} 이온 : Pt^{4+} 이온은 100:1 내지 2:1인, 백금의 무전해 디포지션용 용액.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

Cl^- 이온들을 더 포함하는, 백금의 무전해 디포지션용 용액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

Co^{2+} 이온들의 농도는 1 내지 500 mM인, 백금의 무전해 디포지션용 용액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 용액에는 붕소, 인, 하이드라진, 및 포름알데하이드가 없는 (free), 백금의 무전해 디포지션용 용액.

청구항 6

백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법으로서,

Co^{2+} 농축된 저장 용액을 제공하는 단계;

Pt^{4+} 농축된 저장 용액을 제공하는 단계;

Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액을 제공하도록, Co^{2+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우를, Pt^{4+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우 및 물과 혼합하는 (combine) 단계; 및

상기 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액에 기판을 노출시키는 단계를 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액에 기관을 노출시키는 단계는,
 10 °C 이상 40 °C 이하의 용액 온도를 제공하는 단계; 및
 6 이상 11 이하의 pH를 제공하는 단계를 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액에 기관을 노출시키는 단계는 1 내지 500 mM 농도를 갖는 Co^{2+} 를 제공하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 혼합된 전해질 용액을 처리하는 (disposing) 단계를 더 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 백금 함유 층은 99.9% 순수 백금인, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 혼합된 전해질 용액을 재활성화시키는 단계를 더 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

Co^{2+} 농축된 저장 용액은 CoSO_4 의 용액을 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

Pt^{4+} 농축된 저장 용액은 H_2PtCl_6 의 용액 및 아민 리간드들을 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

Co^{2+} 농축된 저장 용액은 아민 리간드들을 더 포함하는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

Pt^{4+} 농축된 저장 용액은 1 년 이상의 저장 수명 (shelf life) 을 갖는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

Co^{2+} 농축된 저장 용액은 1 년 이상의 저장 수명 (shelf life) 을 갖는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 혼합된 전해질 용액에는 붕소, 인, 하이드라진, 및 포름알데하이드가 없는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 18

제 6 항에 있어서,

상기 혼합된 전해질 용액에는 붕소, 인, 하이드라진, 및 포름알데하이드가 없는, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 19

백금 층의 무전해 도금을 제공하는 방법으로서,

백금의 무전해 디포지션용 용액을 제공하는 단계; 및

기판을 상기 백금의 무전해 디포지션용 용액에 노출시키는 단계를 포함하며,

상기 백금의 무전해 디포지션용 용액은,

Co^{2+} 이온들;

Pt^{4+} 이온들; 및

아민 리간드들을 포함하는, 백금 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 백금의 무전해 디포지션용 용액을 제공하는 단계는 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 그리고 6 이상 11 이하의 pH로 상기 백금의 무전해 디포지션용 용액을 제공하며,

Co^{2+} 이온 : Pt^{4+} 이온은 100:1 내지 2:1인, 백금 층의 무전해 도금을 제공하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 웨이퍼 상에 반도체 디바이스들을 형성하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 반도체 디바이스들을 형성하도록 백금 함유 층들을 디포지션하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스들을 형성할 시에, 백금의 박층들이 디포지션된다. 이러한 디포지션은 무전해 도금에 의해서 제공될 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 목적에 따라서 전술한 바를 달성하기 위해서, 백금 함유 층의 무전해 도금을 제공하는 방법이 제공된다. 안정된 Co^{2+} 농축된 저장 용액이 제공된다. 안정된 Pt^{4+} 농축된 저장 용액이 제공된다. 백금을 무전해 디포지션하기 위한 혼합된 전해질 용액을 제공하도록, Co^{2+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우가 Pt^{4+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우 및 물과 혼합된다. 기판이 이 혼합된 전해질 용액에 노출된다.

[0004] 본 발명의 다른 실시예에서, 백금의 무전해 디포지션 (electroless deposition) 을 위한 용액이 제공된다. 이 용액은 Co^{2+} 이온들; Pt^{4+} 이온들; 및 아민 리간드들을 포함한다.

[0005] 본 발명의 다른 실시예에서, 백금 층의 무전해 도금을 제공하는 방법이 제공된다. 백금의 무전해 디포지션용 용액이 제공된다. 이 용액은 Co^{2+} 이온들; Pt^{4+} 이온들; 및 아민 리간드들을 포함한다. 기판이 이 백금의 무전해 디포지션용 용액에 노출된다.

[0006] 본 발명의 이러한 그리고 다른 특징들이 다음의 도면들과 함께 본 발명의 상세한 설명에서 이하에서 보다 상세하게 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 발명은 유사한 참조 부호들이 유사한 요소들을 지칭하는 첨부 도면들에서 예시적으로 그리고 비한정적으로 예시된다.

도 1은 본 발명의 실시예의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 사용될 수 있는 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 첨부 도면들에서 예시된 바와 같은, 이제 본 발명의 소수의 바람직한 실시예들을 참조하여서 세부적으로 기술될 것이다. 다음의 설명에서, 다수의 특정 세부사항들이 본 발명의 철저한 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 그러나, 본 발명은 이러한 특정 세부 사항 전부 또는 일부 없이도 실시될 수 있음이 본 기술 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 다른 실례들에서, 잘 알려진 프로세스 단계들 및/또는 구조들은 본 발명을 불필요하게 모호하게 하지 않도록 세부적으로 기술되지 않았다.

[0009] 백금의 무전해 디포지션은 환원제들로서 하이드라진 및 다른 수소 함유 화합물들을 사용하여서 달성되었다. 이러한 수소 함유 환원제들과 연관된 환경상의 문제점들 이외에, 이러한 종들의 산화 반응은 디포지션 시에 혼입될 수 있는 N_2 가스의 생성을 수반한다. 이는 디포지션된 막의 순도 및 코팅들의 품질에 영향을 준다. 또한, 하이드라진-백금 전해질은 실제적 애플리케이션을 위해서 상승된 온도 및 높은 pH를 요구한다. 이러한 요건들은 반도체 상호접속부들의 백 엔드 금속화를 위해서는 바람직하지 않는데, 그 이유는 유전체 재료들이 이러한 높은 pH 또는 온도에서는 손상되기 쉽기 때문이다.

[0010] 본 발명의 실시예는 Pt를 디포지션하기 위한 Co^{2+} 를 함유하는 무전해 도금 욕을 제공하며, 여기서 Co^{2+} 가 Co^{3+} 의 보다 안정된 산화 상태로 산화되는 동안에 Pt^{4+} 가 용액으로부터 환원되어서 백금 금속 층을 형성한다. Co^{2+} 는 하이드라진 및 다른 수소 함유 환원제들에 비해서 큰 이점들을 갖는다. 하이드라진을 Co^{2+} 금속 이온 환원제로 대체하는 것은 하이드라진에서 고유한 독성 및 휘발성을 제거하며, 도금 욕이 보다 환경 친화적이 되게 한다. 또한, 가스 발생 (즉, N_2) 또는 부반응이 전극이 관찰되지 않는다. 이는 평탄하고 연속적인 순수한 Pt 막을 낳는다. Co^{2+} 금속 이온 함유 도금 욕은 또한 넓은 온도 및 pH 범위에 걸쳐서 작용될 수 있다. 순수한 백금 막을 상온 및 상대적으로 낮은 pH에서 선택적으로 디포지션할 수 있는 능력은 그의 애플리케이션이 백 엔드 상호접속부 금속화 시에 특히 유용하게 하는데, 그 이유는 통상적인 전해질들은 높은 pH 및 온도에서 작용하고 이는 패턴 붕괴를 초래하기 때문이다.

[0011] 본 발명의 실시예에서 사용되는 Co^{2+} 금속 이온 환원제 함유 욕은 상온보다 낮은 온도에서 그리고 낮은 pH에서 작용가능하다. 이는 하이드라진 및 다른 환원제 함유 전해질에서는 가능하지 않다. 이러한 확장된 작용 창은 이러한 욕이, 낮은 pH 및 저온에 대해서 증립적인 것이 패턴 붕괴를 방지하기 위해서 요구되는 상호접속부 금속화 시에서의 구리 캡핑 층으로서의 애플리케이션을 위해서 유용하게 한다.

[0012] 플라즈마 에칭을 사용하는 메모리 애플리케이션들을 위한 Pt 전극들의 형성은 어렵다. 본 발명의 실시예는 플라즈마 에칭 없이 반도체 제조 시에 Pt 전극들의 선택적인 패터닝을 가능하게 한다. 도금 동안 고온을 유지하는 것과 관련된 비용 및 복잡도가 또한 Co^{2+} 금속 이온 환원제 전해질의 거의 상온 작용으로 인해서 감소될 수 있다.

- [0013] 도 1은 본 발명의 실시예의 하이레벨 흐름도이다. 이 실시예에서, Co^{2+} 농축된 저장 용액이 제공된다 (단계 104). Pt^{4+} 농축된 저장 용액이 제공된다 (단계 108). Co^{2+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우가 Pt^{4+} 농축된 저장 용액으로부터의 플로우 및 물과 혼합되어서 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액을 제공한다 (단계 112). 웨이퍼가 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액에 노출된다 (단계 116). 혼합된 전해질 용액이 수거되고 후속 사용을 위해서 재활성화되거나 처리될 수 있다 (단계 120).
- [0014] 일 실시예에서, Co^{2+} 농축된 저장 용액이 Co^{2+} 농축된 저장 용액 소스 내에서 제공된다 (단계 104). Pt^{4+} 농축된 저장 용액이 Pt^{4+} 농축된 저장 용액 소스 내에서 제공된다 (단계 108). 도 2는 본 발명의 실시예에서 사용될 수 있는 시스템 (200)의 개략도이다. 이 시스템은 Co^{2+} 농축된 저장 용액을 함유하는 Co^{2+} 농축된 저장 용액 소스 (208) 및 Pt^{4+} 농축된 저장 용액을 함유하는 Pt^{4+} 농축된 저장 용액 소스 212, 및 탈이온수 (DI)를 함유하는 DI 수 소스 (216)를 포함한다. Co^{2+} 농축된 저장 용액 소스 (208)로부터의 플로우 220가 Pt^{4+} 농축된 저장 용액 소스 (212)로부터의 플로우 (224) 및 DI 수 소스 (216)로부터의 플로우 (228)와 혼합되어서 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액 (232)을 제공한다 (단계 112). 웨이퍼 (236)는 Co^{2+} 농축된 저장 용액과 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 혼합된 전해질 용액 (232)에 노출된다 (단계 116). 혼합된 전해질 용액 (232)이 수거된다 (단계 120). 처리 시스템 (240)이 사용되어서 혼합된 전해질 용액 (232)을 처리할 수 있다. 다른 실시예가 재활성화될 수 있는 수거된 혼합된 전해질 용액 (232)을 제공할 수 있다.
- [0015] 본 실시예에서, Co^{2+} 농축된 저장 용액은 CoSO_4 함유 용액을 포함한다. Pt^{4+} 농축된 저장 용액은 H_2PtCl_6 및 암모늄 하이드록사이드 (ammonium hydroxide)를 포함한다.
- [0016] 일 실시예에서, Co^{2+} 농축된 저장 용액의 플로우 (220)가 Pt^{4+} 농축된 저장 용액의 플로우 (224) 및 DI 수의 플로우 (228)와 혼합되어서, 0.6 M HCl, 0.6 M NH_4OH , 0.004 M H_2PtCl_6 , 0.2 M CoCl_2 , 및 0.12 M 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine)의 혼합된 전해질 용액을 형성한다. 이 혼합된 전해질 용액은 7 내지 7.4의 pH 및 약 20°C의 온도를 갖는다.
- [0017] Co^{2+} 농축된 저장 용액은 열화 없이 수 년의 저장 수명을 갖는 안정된 Co^{2+} 용액을 제공한다. 고 농도는 Co^{2+} 농축된 저장 용액이 보다 작은 체적으로 저장될 수 있게 한다. 또한, Pt^{4+} 농축된 저장 용액은 열화 없이 수 년의 저장 수명을 갖는 안정된 Pt^{4+} 용액을 제공한다. 고 농도는 Pt^{4+} 농축된 저장 용액이 보다 작은 체적으로 저장될 수 있게 한다. 웨이퍼를 이 혼합된 전해질 용액에 노출시키기 바로 이전에 이 용액들은 혼합되고 희석되는데, 그 이유는 이 혼합된 전해질 용액은 농축된 저장 용액들과 같이 긴 저장 수명을 가지지 않기 때문이다.
- [0018] 이 혼합된 전해질 용액은 임의의 활성화 없이 Cu 기판들 상에 디포지션할 수 있다. 유리 및 1 내지 2 nm Ru와 같은 비 도전성 또는 약한 도전성의 기판들 상에서의 디포지션은 적합한 활성화 프로토콜들을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 이 실시예는 1 nm 내지 30 nm의 두께를 갖는 백금 함유 층을 제공한다. 바람직하게는, 백금 함유 층은 순수한 백금이다. 백금 함유 층은 상대적으로 얇기 때문에, 희석 욕이면 충분하다. 일 실시예에서, 웨이퍼는 혼합된 전해질 용액의 연속 플로우에 노출된다. 다른 실시예에서, 웨이퍼는 일정 기간 동안 혼합된 전해질 용액의 정지 상태 욕 내에 배치된다. 일 실시예에서, 백금 및 티타늄의 농도가 혼합된 전해질 용액에서 매우 낮기 때문에, 혼합된 전해질 용액은 웨이퍼에 노출된 후에 처리되는데 (disposed) (단계 120), 그 이유는 저 농도는 오직 소량의 백금 및 티타늄만이 버려짐을 의미하기 때문이다. 다른 실시예에서, 혼합된 전해질 용액은 웨이퍼에 노출된 후에 재활용된다. 이러한 재활용은 희석 혼합물의 재활성화를 통해서 달성될 수 있다.
- [0020] 다른 실시예에서, 혼합된 전해질 용액은 0.002 M H_2PtCl_6 , 0.04 M CoSO_4 , 및 0.13 M 에틸렌디아민을 포함한다. pH는 약 10에서 유지된다. 온도는 약 20°C에서 유지된다.
- [0021] 대체적으로 도금을 위해서 사용되는 혼합된 전해질 용액은 100:1 내지 2:1의 $\text{Co}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$ 이온 비의 Co^{2+} 및

Pt^{4+} 이온들을 갖는다. 보다 바람직하게는, 도금을 위해서 사용되는 혼합된 전해질 용액은 50:1 내지 4:1의 $\text{Co}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$ 이온 비의 Co^{2+} 및 Pt^{4+} 이온들을 갖는다. 바람직하게는, 혼합된 전해질 용액은 12:1 내지 2:1의 아민 리간드: Co^{2+} 비를 갖는다. 또한, Pt^{4+} 이온들은 H_2PtCl_6 로부터 온다. Co^{2+} 이온들은 CoSO_4 로부터 온다. 아민 리간드들은 NH_4OH 또는 에틸렌디아민으로부터 온다. 아민 리간드들이 Co^{2+} 환원제로 하여금 Pt^{4+} 로부터의 백금의 디포지션이 성공적으로 되도록 작용함이 예기치 않게 발견되었다. 이론에 매이지 않고서, 아민 리간드들은 저온 및 낮은 pH 백금 디포지션을 제공하는 것을 돕는 것으로 사료된다.

[0022]

대체적으로, 웨이퍼 또는 다른 도금 표면이 10° 내지 40°C의 온도의 용액 혼합물에 노출된다. 도금 표면인 백금 함유 층이 선택적으로 디포지션되는 표면이다. 이러한 선택적 디포지션은 마스크를 사용하여 디포지션이 목표되지 않은 표면들을 보호할 수 있다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 6 내지 11의 pH를 갖는다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 1 내지 500 mM의 농도를 갖는 Co^{2+} 를 제공한다. 보다 바람직하게는, 용액 혼합물은 25 내지 300 mM의 농도를 갖는 Co^{2+} 를 제공한다. 가장 바람직하게는, 용액 혼합물은 30 내지 250 mM의 농도를 갖는 Co^{2+} 를 제공한다. 저온 및 낮은 pH는 반도체 제조 프로세스에 의해서 제공된 층들에 대하여 손상을 적게 주는 디포지션을 제공한다. 또한, 이러한 프로세스는 구리 기판에 공격을 가하여 손상을 줄 수도 있는 임의의 활성화 단계를 요구하지 않는다. 또한, 이러한 프로세스는 가스 부산물을 생성하지 않는다.

[0023]

바람직하게는, 용액 혼합물에는 붕소가 없다. 바람직하게는, 용액 혼합물에는 인이 없다. 바람직하게는, 용액 혼합물에는 하이드라진이 없다. 바람직하게는, 용액 혼합물에는 포름알데하이드가 없다. 이렇게 붕소, 인, 하이드라진 및 포름알데하이드가 없는 용액 혼합물을 제공하는 것은 붕소-함유 환원제들, 인-함유 환원제들, 하이드라진, 또는 포름알데하이드를 사용하면 제공되는 불순물들을 가지지 않은 보다 순수한 도금을 가능하게 한다는 것이 드러났다. 또한, 하이드라진 사용을 피함으로써 보다 안전하고 보다 환경 친화적인 프로세스가 가능하다.

[0024]

다른 실시예들에서, Co^{2+} 의 소스는 CoCl_2 또는 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 또는 Co^{2+} 의 다른 용해성 염들이다. 일 실시예에서, 디포지션된 백금 함유 층은 적어도 99.9% 순수 백금이다. 보다 바람직하게는, 디포지션된 백금 함유 층은 순수 백금이다.

[0025]

본 발명이 몇 개의 바람직한 실시예들의 차원에서 기술되었지만, 본 발명의 범위 내에 해당하는 변경들, 치환들 및 다양한 대체 균등사항들이 존재한다. 본 발명의 장치 및 방법을 구현하는 수많은 다른 방식들이 존재한다는 것도 주목되어야 한다. 따라서, 다음의 첨부된 청구항들이 본 발명의 범위 및 사상 내에 해당하는 모든 이러한 변경들, 치환들 및 다양한 대체 균등사항들을 포함하는 것으로서 해석될 수 있다.

도면

도면1



도면2

