



등록특허 10-2455120



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월14일
(11) 등록번호 10-2455120
(24) 등록일자 2022년10월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/768 (2006.01) *C23C 18/16* (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/76874 (2013.01)
C23C 18/1633 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0022631
- (22) 출원일자 2015년02월13일
심사청구일자 2020년02월12일
- (65) 공개번호 10-2015-0097412
- (43) 공개일자 2015년08월26일
- (30) 우선권주장
14/182,987 2014년02월18일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2000355774 A*
(뒷면에 계속)

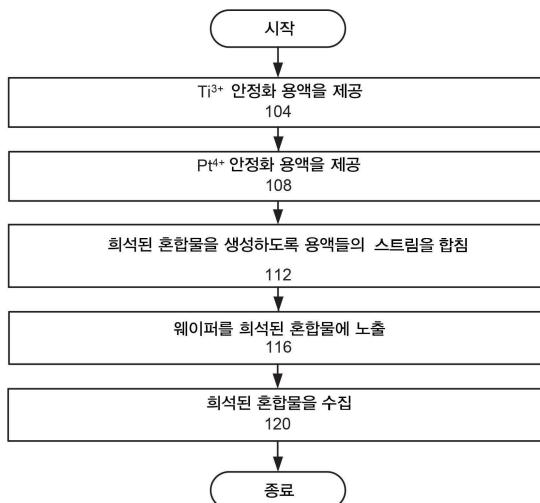
전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 연속적인 백금층의 무전해 디포지션

(57) 요약

백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법이 제공된다. Ti^{3+} 안정화 용액이 제공된다. Pt^{4+} 안정화 용액이 제공된다. Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물을 제공하도록, Ti^{3+} 안정화 용액으로부터의 플로우는 Pt^{4+} 안정화 용액과 물로부터의 플로우와 합쳐진다. 기판은 Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 노출된다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C23C 18/54 (2013.01)

(72) 발명자

지엘리엔네 알비나

리투아니아, 엘티-07142 빌뉴스, 젤보누 52-18

스tan케비키엔네 인나

리투아니아, 엘티-06139 빌뉴스, 메데이노스 13-63

타마사우스카이테-타마시우나이테 로레타

리투아니아, 엘티-09216 빌뉴스, 투스쿠레누 7-32

조이 아니루다

미국, 캘리포니아 94536, 프레몬트, 텁파노가스 서
클 38364

도르디 예즈디

미국, 캘리포니아 94303, 팔로 알토, 월터 헤이스
드라이브 104

(56) 선행기술조사문현

KR1020120086354 A*

JP2000026977 A

JP2000353527 A

JP2013161928 A

KR1020130124317 A

US03698939 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

백금의 무전해 디포지션을 위한 용액으로서,

Ti^{3+} 이온;

Pt^{4+} 이온;

NH_4^+ 이온;

글루콘산염 (gluconate) 이온; 및 선택적으로

시트르산염 (citrate) 이온 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온을 포함하고,

Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율은 100:1 내지 2:1이고,

NH_4^+ 이온 대 Ti^{3+} 이온의 비율은 12:1 내지 3:1이고,

상기 용액은 20 °C의 온도를 갖는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용액은 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 and 10, inclusive) pH를 갖는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

Cl^- 이온을 더 포함하는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 Ti^{3+} 이온의 농도는 25 내지 75 mM인, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 용액에는 붕소 (boron), 인 (phosphorus), 히드라진 (hydrazine) 및 포름알데히드 (formaldehyde) 가 없는 (free), 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 8

백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법으로서,

Ti³⁺-함유 용액을 제공하는 단계;

Pt⁴⁺-함유 용액을 제공하는 단계;

상기 Ti³⁺-함유 용액과 상기 Pt⁴⁺-함유 용액의 희석된 혼합물을 제공하도록, 상기 Ti³⁺-함유 용액으로부터의 플로우 (flow) 를 상기 Pt⁴⁺-함유 용액과 물로부터의 플로우와 합치는 단계; 및

상기 Ti³⁺-함유 용액과 Pt⁴⁺-함유 용액의 희석된 혼합물에 기판을 노출시키는 단계를 포함하고,

상기 희석된 혼합물은 20 °C의 온도를 가지고,

상기 희석된 혼합물은 NH₄⁺ 이온을 포함하고,

Ti³⁺ 이온 대 Pt⁴⁺ 이온의 비율은 100:1 내지 2:1이고,

NH₄⁺ 이온 대 Ti³⁺ 이온의 비율은 12:1 내지 3:1인, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 Ti³⁺-함유 용액과 상기 Pt⁴⁺-함유 용액의 상기 희석된 혼합물에 웨이퍼를 노출시키는 단계는,

6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 to 10, inclusive) pH를 제공하는 단계를 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 Ti³⁺-함유 용액과 상기 Pt⁴⁺-함유 용액의 상기 희석된 혼합물에 상기 웨이퍼를 노출시키는 단계는 25 내지 75 mM의 농도를 갖는 Ti³⁺를 제공하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 희석된 혼합물을 폐기 (disposing) 하는 단계를 더 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 백금 함유층은 99.9% 순도 백금인, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 희석된 혼합물을 재활성 (reactivating) 하는 단계를 더 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 Ti^{3+} -함유 용액은 $TiCl_3$ 및 HCl 의 용액을 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 Pt^{4+} -함유 용액은 H_2PtCl_6 및 글루콘산삼나트륨 (trisodium gluconate) 또는 글루콘산 (gluconic acid)의 용액을 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 희석된 용액에는 봉소 (boron), 인 (phosphorus), 히드라진 (hydrazine) 및 포름알데히드 (formaldehyde)가 없는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 20

제 8 항에 있어서,

상기 희석된 용액에는 봉소 (boron), 인 (phosphorus), 히드라진 (hydrazine) 및 포름알데히드 (formaldehyde)가 없는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 21

백금의 무전해 디포지션을 위한 용액으로서,

Ti^{3+} 이온;

Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 100:1 내지 2:1인, Pt^{4+} 이온;

NH_4^+ 이온;

글루콘산염 (gluconate) 이온; 및 선택적으로

시트르산염 (citrate) 이온 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온을 포함하고,

NH_4^+ 이온 대 Ti^{3+} 이온의 비율은 12:1 내지 3:1이고,

상기 용액은 20 °C의 온도를 갖는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 용액은 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 and 10, inclusive) pH를 갖는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

Cl^- 이온을 더 포함하는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 Ti^{3+} 이온의 농도는 25 내지 75 mM인, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액.

청구항 25

백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법에 있어서,

Ti^{3+} 이온;

Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 100:1 내지 2:1인, Pt^{4+} 이온;

NH_4^+ 이온;

글루콘산염 (gluconate) 이온; 및 선택적으로

시트르산염 (citrate) 이온 또는 타르타르산염 (tartarate) 을 포함하는 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액을 제공하는 단계; 및

상기 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액에 기판을 노출시키는 단계를 포함하고,

NH_4^+ 이온 대 Ti^{3+} 이온의 비율은 12:1 내지 3:1이고,

상기 용액은 20 °C의 온도를 갖는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 용액을 제공하는 단계는 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 to 10, inclusive) pH의 상기 용액을 제공하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 웨이퍼 상에 반도체 디바이스들을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 반도체 디바이스들을 형성하기 위해 백금 함유층 (platinum containing layer) 들을 디포지션하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스들을 형성함에 있어서, 백금 박층이 디포지션될 수도 있다. 이러한 디포지션은 전기 도금 (electroplating)에 의해 제공될 수도 있다.

발명의 내용

[0003] 전술한 바를 달성하고 본 발명의 목적에 따라서, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법이 제공된다. Ti^{3+} 안정화 용액 (stabilization solution) 이 제공된다. Pt^{4+} 안정화 용액이 제공된다. Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물을 제공하도록, Ti^{3+} 안정화 용액으로부터의 플로우 (flow) 는 Pt^{4+} 안정화 용액과 물로부터의 플로우와 합쳐진다. 기판은 Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 노출된다.

[0004] 본 발명의 다른 실시예에서, 백금의 무전해 디포지션 (deposition)을 위한 용액이 제공된다. 본 용액은 Ti^{3+} 이온, Pt^{4+} 이온, NH_4^+ 이온, 시트르산염 (citrate) 및 글루콘산염 (gluconate) 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온을 포함한다. Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율은 100:1 내지 2:1이다.

[0005] 본 발명의 다른 실시예에서, 백금층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법이 제공된다. 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액이 제공된다. 본 용액은 Ti^{3+} 이온, Pt^{4+} 이온, 여기서, Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율은 100:1 내지 2:1이고, NH_4^+ 이온, 시트르산염 (citrate) 및 글루콘산염 (gluconate) 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온을 포함한다. 기판은 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액에 노출된다.

본 발명의 다른 실시예에서, Ti^{3+} 이온; 백금 이온; 및 NH_4^+ 이온; 및 시트르산염 (citrate) 이온, 글루콘산염 (gluconate) 이온, 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온 중 적어도 하나를 포함하는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액이 제공된다. 용액은 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 and 10, inclusive) pH를 갖을 수 있다. 용액은 Cl^- 이온을 더 포함할 수 있다. 용액에서 Ti^{3+} 이온의 농도는 25 내지 75 mM일 수 있다. 용액에서 백금 이온은 Pt^{4+} 이온일 수 있다. 용액에서 Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율은 100:1 내지 2:1일 수 있다. 용액에는 붕소 (boron), 인 (phosphorus), 히드라진 (hydrazine) 및 포름알데히드 (formaldehyde) 가 없을 (free) 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에서, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법으로서, Ti^{3+} 안정화 용액을 제공하는 단계; Pt^{4+} 안정화 용액을 제공하는 단계; Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물을 제공하도록, Ti^{3+} 안정화 용액으로부터의 플로우 (flow) 를 Pt^{4+} 안정화 용액과 물로부터의 플로우와 합치는 단계; 및 Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 기판을 노출시키는 단계를 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법이 제공된다. 방법에서, Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 웨이퍼를 노출시키는 단계는, 10 °C 내지 40 °C의 범위를 포함하는 (between 10 °C to 40 °C, inclusive) 용액 온도를 제공하는 단계; 및 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 to 10, inclusive) pH를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 방법에서, Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 웨이퍼를 노출시키는 단계는 25 내지 75 mM의 농도를 갖는 Ti^{3+} 를 제공할 수 있다. 방법에서, Ti^{3+} 안정화 용액은 $TiCl_3$ 및 HCl 의 용액을 포함할 수 있다. 방법에서, Pt^{4+} 안정화 용액은 H_2PtCl_6 및 암모늄 하이드록시드 (ammonium hydroxide) 및 글루콘산삼나트륨 (trisodium gluconate) 또는 글루콘산 (gluconic acid) 의 용액을 포함할 수 있다. 방법에서, Ti^{3+} 안정화 용액은 NH_4OH 를 더 포함할 수 있다. 방법에서, Pt^{4+} 안정화 용액은 한달을 넘는 시효 기간 (shelf life) 을 갖을 수 있다. 방법에서, Ti^{3+} 안정화 용액은 한달을 넘는 시효 기간을 갖을 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에서, Ti^{3+} 이온; Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 100:1 내지 2:1인, Pt^{4+} 이온; 및 NH_4^+ 이온; 및 시트르산염 (citrate) 이온, 글루콘산염 (gluconate) 이온, 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온 중 적어도 하나를 포함하는, 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액이 제공된다. 용액은 6 내지 10의 범위를 포함하는 (between 6 and 10, inclusive) pH를 갖을 수 있다. 용액은 Cl^- 이온을 더 포함할 수 있다. 용액에서, Ti^{3+} 이온의 농도는 25 내지 75 mM일 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에서, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법에 있어서, Ti^{3+} 이온; Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 100:1 내지 2:1인, Pt^{4+} 이온; 및 NH_4^+ 이온; 및 시트르산염 (citrate) 이온, 글루콘산염 (gluconate) 이온, 또는 타르타르산염 (tartarate) 이온 중 적어도 하나를 포함하는 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액을 제공하는 단계; 및 백금의 무전해 디포지션을 위한 용액에 기판을 노출시키는 단계를 포함하는, 백금 함유층의 무전해 도금을 제공하기 위한 방법이 제공된다. 방법에서, 용액을 제공하는 단계는 6 내지 10의

범위를 포함하는 (between 6 to 10, inclusive) pH, 및 10 °C 내지 40 °C의 범위를 포함하는 (between 10 °C to 40 °C, inclusive) 온도의 용액을 제공할 수 있다.

- [0006] 본 발명의 이러한 특징들 및 다른 특징들은 본 발명의 상세한 설명에서 그리고 다음의 도면들을 참조하여서 이하에서 보다 상세하게 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0007] 본 발명은 예시적으로 비한정적으로 첨부 도면들에서 예시되며, 첨부 도면들에서 유사한 참조 부호는 유사한 요소들을 나타낸다.

도 1은 본 발명의 일 실시예의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 사용될 수도 있는 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 본 발명이 이제 첨부 도면들에서 예시된 바와 같은 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예들을 참조하여서 상세하게 기술될 것이다. 다음의 설명에서, 다수의 특정 세부사항들이 본 발명의 철저한 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 그러나, 본 발명은 이러한 특정 세부사항 전부 또는 일부 없이도 실시될 수도 있음이 본 기술 분야의 당업자에게 자명하다. 다른 실례에서, 잘 알려진 프로세스 단계들 및/또는 구조물들은 본 발명을 불필요하게 모호하게 하지 않도록 하기 위해서 세부적으로는 기술되지 않았다.

- [0009] 백금의 무전해 디포지션은 환원제들로서 히드라진 (hydrazine) 및 다른 수소 함유 화합물들을 사용하여 달성되어 왔다. 이러한 수소 (hydrogen) 함유 환원제들과 연관된 환경적 관심에 더하여, 이러한 종 (species) 의 산화 반응은 디포짓 (deposit)에서 통합될 수 있는 N₂ 가스의 발생을 수반한다. 이는 코팅의 질뿐만 아니라, 디포지션된 막 (deposited film)의 순도에도 영향을 준다. 추가적으로, 히드라진-백금 전해질 (hydrazine-platinum electrolyte)은 활용을 위해, 상승된 온도 및 높은 pH에서의 동작을 요구한다. 이러한 요구는, 유전체 물질들이 높은 pH 또는 온도에서 손상시키기 쉽기 때문에, 반도체 인터커넥트 (interconnect)들의 백엔드 금속화 (back end metallization)에 바람직하지 않다.

- [0010] 본 발명의 일 실시예는 Pt⁴⁺를 디포지션하기 위해, Ti³⁺를 함유하는 무전해 도금 바스 (bath)를 제공하고, 여기서, Ti³⁺는 훨씬 더 안정한 산화 상태 (oxidation state)인 Ti⁴⁺로 산화되는 동안, Pt⁴⁺는 용액으로부터 환원된다 (reduced). Ti³⁺는 히드라진 및 다른 수소 함유 환원제들에 비해 현저한 이점들을 가지고 있다. 히드라진을 Ti³⁺ 금속 이온 환원제로 대체하는 것은 히드라진에 내재된 유독성 및 휘발성을 제거하고, 도금 바스를 더 환경 친화적으로 만든다. 추가적으로, 기체 증발 (gas evolution, 즉, N₂) 또는 부반응 (side reaction)이 전극에서 관찰되지 않는다. 이는 부드럽고, 연속적이고, 순수한 Pt 막을 발생시킨다. Ti³⁺ 금속 이온 함유 도금 바스는 또한 넓은 온도 및 pH 범위에서 동작될 수 있다. 통상적인 전해질 (conventional electrolyte)들이 패턴 붕괴 (pattern collapse)를 야기하는 높은 pH 및 온도에서 동작하기 때문에, 상온 및 상대적으로 낮은 pH에서 순수한 백금 막을 선택적으로 디포지션하는 능력은 백엔드 인터커넥트 금속화 (back end interconnect metallization)에서의 적용을 특히 매력적 (attractive) 이게 한다.

- [0011] 본 발명의 일 실시예에서 사용되는, Ti³⁺ 금속 이온 환원제 함유 바스는 상온 아래로 그리고 낮은 pH로 동작 가능하다. 이는 히드라진 및 다른 환원제 함유 전해질로는 불가능하다. 늘어난 동작 범위 (window of operation)는 패턴 붕괴를 방지하도록 요구되는 낮은 pH 및 낮은 온도를 갖는 인터커넥션 금속화에서 구리 캡핑층으로서 이러한 바스를 적용하기에 매력적이게 한다. 플라즈마 에칭을 사용하는 메모리 구성 (memory application)을 위한 Pt 전극의 형성은 어렵다. 본 발명의 일 실시예는, 플라즈마 에칭의 사용 없는 반도체 제조에서 Pt 전극의 선택적 패터닝을 가능하게 한다. Ti³⁺ 금속 이온 환원제 전해질의 상온 근처의 동작 (near room temperature operation) 때문에, 도금하는 동안 높은 온도의 유지와 연관된 비용 및 복잡성 (complexity) 또한 줄어들 수 있다.

- [0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예의 높은 레벨 (high level) 흐름도이다. 본 실시예에서, Ti³⁺ 안정화 용액이 제공된다 (단계 104). Pt⁴⁺ 안정화 용액이 제공된다 (단계 108). Ti³⁺ 안정화 용액과 Pt⁴⁺ 안정화 용액의 희석된 혼합

물을 제공하도록, Ti^{3+} 안정화 용액으로부터의 플로우는 상기 Pt^{4+} 안정화 용액 및 물로부터의 플로우와 합쳐진다 (단계 112). 웨이퍼는 Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물에 노출된다 (단계 116). 희석된 혼합물은 수집되고 (collected), 후일의 사용을 위해 재활성 (reactivated) 되거나, 폐기될 (disposed) 수도 있다 (단계 120).

[0013] 일 실례에서, Ti^{3+} 안정화 용액은 Ti^{3+} 안정화 용액의 소스 (source)에서 제공된다 (단계 104). Pt^{4+} 안정화 용액은 Pt^{4+} 안정화 용액의 소스에서 제공된다 (단계 108). 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 사용될 수도 있는 시스템 (200)의 개략도이다. 본 시스템은 Ti^{3+} 안정화 용액을 함유하는 Ti^{3+} 안정화 용액 소스 (208), Pt^{4+} 안정화 용액을 함유하는 Pt^{4+} 안정화 용액 소스 (212) 및 탈이온수 (deionized water, DI)를 함유하는 탈이온수 소스 (216)를 포함한다. Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물 (232)을 제공하도록, Ti^{3+} 안정화 용액 소스 (208)로부터의 플로우 (220)는 Pt^{4+} 안정화 용액 소스 (212)로부터의 플로우 (224) 및 탈이온수 소스 (216)로부터의 플로우 (228)와 합쳐진다 (단계 112). 웨이퍼 (326)는 Ti^{3+} 안정화 용액과 Pt^{4+} 안정화 용액의 희석된 혼합물 (232)에 노출된다 (단계 116). 본 희석된 혼합물 (232)은 수집된다 (단계 120). 폐기 시스템 (disposal system, 240)은 희석된 혼합물 (232)을 폐기하는데 사용될 수도 있다. 다른 예는 재활성되는 희석된 혼합물 (232)의 수집 (collection)을 제공한다.

[0014] 본 실례에서, Ti^{3+} 안정화 용액은 시트르산 (citric acid) 또는 시트르산삼나트륨 (trisodium citrate)과 함께 또는 없이, 희석된 염산 (hydrochloric acid) 상의 $TiCl_3$ 용액을 포함한다. Pt^{4+} 안정화 용액은 H_2PtCl_6 , 글루콘산삼나트륨 (trisodium gluconate) 또는 글루콘산 (gluconic acid), 및 암모늄 하이드록시드 (ammonium hydroxide)를 포함한다.

[0015] 일 실시예에서, 0.05M $TiCl_3$, 0.32M NH_4OH , 0.002M H_2PtCl_6 , 0.15M $Na_3Citrate$ 및 0.025M $Na_3Gluconate$ 의 희석된 혼합물을 형성하도록, Ti^{3+} 안정화 용액의 플로우 (220)는 Pt^{4+} 안정화 용액의 플로우 (224) 및 탈이온수의 플로우 (228)와 합쳐진다. 희석된 혼합물은 9 내지 10의 pH 및 약 20 °C의 온도를 갖는다.

[0016] Ti^{3+} 안정화 용액은 분해 (degrading) 없이 여러 달의 시효 기간 (shelf life)을 갖는 안정한 Ti^{3+} 용액을 제공한다. 높은 농도는 Ti^{3+} 안정화 용액이 작은 부피로 저장되도록 허용한다. 또한, Pt^{4+} 안정화 용액은 분해 없이 여러 달의 시효 기간을 갖는 안정한 Pt^{4+} 용액을 제공한다. 높은 농도는 Pt^{4+} 안정화 용액이 작은 부피로 저장되도록 허용한다. 희석된 혼합물은 안정화 용액들 만큼의 긴 시효 기간을 갖지 않기 때문에, 본 용액들은 웨이퍼를 희석된 혼합물에 노출하기 직전에, 합쳐지고 희석된다.

[0017] 본 발명의 실시예는 1 nm 내지 30 nm의 두께를 갖는 백금 함유층을 제공한다. 바람직하게, 백금 함유층은 순수한 (pure) 백금이다. 백금 함유층은 상대적으로 얇기 때문에, 희석 바스 (dilute bath)로 충분하다. 일 실시예에서, 웨이퍼는 희석된 혼합물의 연속적인 플로우에 노출된다. 다른 실시예에서, 웨이퍼는 일정 기간 동안 희석된 혼합물의 스틸 바스 (still bath)에 놓여진다. 백금 및 티타늄 (titanium)의 농도가 희석된 혼합물에서 매우 낮기 때문에, 일 실시예에서, 희석된 혼합물은 웨이퍼에 노출되어진 후, 폐기될 수도 있으며 (단계 120), 낮은 농도는 백금과 티타늄의 적은 양만이 벼려지는 것을 의미하다. 다른 실시예에서, 희석된 혼합물은 웨이퍼에 노출되어진 후 재활용된다. 본 재활용은 희석된 혼합물의 재활성을 통해 달성될 수도 있다.

[0018] 대체로, 도금에 사용되는 용액 혼합물은 Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 100:1 내지 2:1인 Ti^{3+} 이온 및 Pt^{4+} 이온을 갖는다. 보다 바람직하게는, 도금에 사용되는 용액 혼합물은 Ti^{3+} 이온 대 Pt^{4+} 이온의 비율이 50:1 내지 4:1인 Ti^{3+} 이온 및 Pt^{4+} 이온을 갖는다. 또한, 용액 혼합물은 시트르산염 대 Ti^{3+} 이온의 비율이 30:1 내지 2:1이다. 보다 바람직하게는, 용액 혼합물은 시트르산염 대 Ti^{3+} 이온의 비율이 15:1 내지 3:1이다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 NH_4^+ 이온 대 Ti^{3+} 이온의 비율이 12:1 내지 3:1이다. 또한, 용액 혼합물은 시트르산삼나트륨 ($Na_3Citrate$) 또는 시트르산 (citric acid)으로부터의 시트르산염 (Citrate) 및 글루콘산삼나트륨

(Na₃Gluconate) 또는 글루콘산 (Gluconic acid) 으로부터의 글루콘산염 (Gluconate) 을 갖는다. 또한, Pt⁴⁺ 이온은 H₂PtCl₆로부터 나온다. Ti³⁺ 이온은 TiCl₃로부터 나온다. NH₄⁺ 이온은 NH₄OH로부터 나온다. 이론에 의해 제한됨 없이, 암모니아 리간드는 더 낮은 온도 및 더 낮은 pH 백금 디포지션을 제공하도록 돋는 것으로 생각된다.

[0019]

대체로, 웨이퍼 또는 다른 도금 표면은 10 °C 내지 40 °C의 온도에서 용액 혼합물에 노출된다. 도금 표면은 백금 함유층이 선택적으로 디포지션 되는 표면이다. 이러한 선택적 디포지션은, 디포지션을 원하지 않는 표면들을 보호하도록 마스크를 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 6 내지 10의 pH를 갖는다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 5 내지 300 mM의 농도를 갖는 Ti³⁺ 를 제공한다. 보다 바람직하게는, 용액 혼합물은 25 내지 75 mM의 농도를 갖는 Ti³⁺ 를 제공한다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 25 내지 75 mM의 농도를 갖는 Ti³⁺ 를 제공한다. 가장 바람직하게는, 용액 혼합물은 30 내지 60 mM의 농도를 갖는 Ti³⁺ 를 제공한다. 더 낮은 온도 및 더 낮은 pH는, 반도체 제작 프로세스에 의해 제공되는 층들에 더 적은 손상을 갖는 디포지션을 제공한다. 또한, 이러한 프로세스는 구리 기판을 공격하거나 손상을 줄 수 있는 임의의 활성화 (activation) 단계를 요구하지 않는다. 또한, 이러한 프로세스는 가스 부산물을 생성하지 않는다.

[0020]

바람직하게는, 용액 혼합물에는 붕소 (boron) 가 없다 (free). 바람직하게는, 용액 혼합물에는 인 (phosphorus) 이 없다. 바람직하게는, 용액 혼합물에는 히드라진이 없다. 바람직하게는, 용액 혼합물은 포름알데히드 (formaldehyde) 가 없다. 붕소 (boron), 인 (phosphorus), 히드라진 (hydrazine) 및 포름알데히드 (formaldehyde) 가 없는 용액 혼합물을 제공하는 것은, 붕소-함유 환원제, 인-함유 환원제, 히드라진 또는 포름알데히드를 사용함으로써 제공되는 불순물을 갖지 않는 더 순수한 도금을 허용한다는 점이 발견되었다. 또한, 히드라진 사용을 피하는 것은, 더 안전하고 더 환경 친화적인 프로세스를 제공한다.

[0021]

다른 실시예들에서, Ti³⁺의 소스는 Ti₂(SO₄)₃ 또는 다른 Ti³⁺의 다른 용해 가능한 염 (soluble salts) 이다. 시트르산삼나트륨 (trisodium citrate) 또는 시트르산 (citric acid) 은 타르타르산 이성질체 (isomers of tartaric acid) 의 이나트륨염 (disodium salts) 에 의해 대체될 수 있다. 글루콘산삼나트륨 (trisodium gluconate) 또는 글루콘산 (gluconic acid) 은 메톡시아세트산 (methoxyacetic acid) 또는 다른 카르복시산 (carboxylic acid) 리간드로 대체될 수 있다.

[0022]

일 실시예에서, 디포지션된 백금 함유층은 적어도 99.9% 순도 백금이다. 보다 바람직하게는, 디포지션된 백금 함유층은 순도 백금이다.

[0023]

본 발명이 몇 개의 바람직한 실시예들의 측면에서 기술되었지만, 본 발명의 범위 내에서 변경, 치환 및 다양한 대체 균등사항들이 가능하다. 또한, 본 발명의 방법들 및 장치들을 구현하는 수많은 다른 방식들이 존재한다. 따라서, 다음의 첨부된 청구항들은 본 발명의 진정한 범위 또는 사상 내에 속하는 모든 이러한 변경, 치환 및 다양한 대체 균등사항들을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

