



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104851837 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201510084904.1

(22)申请日 2015.02.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104851837 A

(43)申请公布日 2015.08.19

(30)优先权数据

14/182,987 2014.02.18 US

(73)专利权人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 尤金厄斯·诺尔库斯

阿尔冬娜·亚格米妮

阿宾娜·齐列内 伊娜·斯坦科维

洛蕾塔·塔玛萨凯特-塔玛修纳特

安鲁达哈·乔伊 耶兹迪·多尔迪

(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 樊英如 李献忠

(51)Int.Cl.

H01L 21/768(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平2009-16389 A, 2009.01.22,

CN 1685081 A, 2005.10.19,

JP 特开平2010-104928 A, 2010.05.13,

KR 10-2011-0110643 A, 2011.10.07,

审查员 张海洋

权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

连续铂层的无电沉积

(57)摘要

本发明涉及连续铂层的无电沉积,具体提供了一种用于提供含铂层的无电镀敷的方法。提供 Ti^{3+} 稳定溶液。提供 Pt^{4+} 稳定溶液。将所述 Ti^{3+} 稳定溶液的流与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的流以及水混合以提供所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的稀释的混合物。将衬底暴露于所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的所述稀释的混合物。

1. 一种用于铂的无电沉积的溶液,其包括:
Ti³⁺离子;
Pt⁴⁺离子;和
NH₄⁺离子以及柠檬酸盐离子或葡糖酸盐离子或酒石酸盐离子。
2. 根据权利要求1所述的溶液,其中所述溶液具有介于6和10之间的pH值,包含端值。
3. 根据权利要求2所述的溶液,其还包括Cl⁻离子。
4. 根据权利要求3所述的溶液,其中,所述Ti³⁺离子的浓度为25mM至75mM。
5. 根据权利要求1所述的溶液,其中Ti³⁺与Pt⁴⁺离子的比例介于100:1至2:1之间。
6. 根据权利要求1所述的溶液,其中所述溶液是没有硼、磷、胂和甲醛的。
7. 一种用于提供含铂层的无电镀敷的方法,所述方法包括:
提供Ti³⁺稳定溶液;
提供Pt⁴⁺稳定溶液;
将所述Ti³⁺稳定溶液的流与所述Pt⁴⁺稳定溶液的流以及水混合以提供所述Ti³⁺稳定溶液与所述Pt⁴⁺稳定溶液的稀释的混合物;以及
将衬底暴露于所述Ti³⁺稳定溶液与所述Pt⁴⁺稳定溶液的所述稀释的混合物。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中将所述衬底暴露于所述Ti³⁺稳定溶液与所述Pt⁴⁺稳定溶液的所述稀释的混合物,包括:
提供介于10℃至40℃之间的溶液温度,包含端值;以及
提供介于6至10之间的pH值,包含端值。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中将所述衬底暴露于所述Ti³⁺稳定溶液与所述Pt⁴⁺稳定溶液的所述稀释的混合物提供浓度介于25mM至75mM之间的Ti³⁺。
10. 根据权利要求9所述的方法,其还包括处置掉所述稀释的混合物。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述含铂层是99.9%的纯度的铂。
12. 根据权利要求9所述的方法,其还包括重新激活所述稀释的混合物。
13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述Ti³⁺稳定溶液包括TiCl₃和HCl的溶液。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述Pt⁴⁺稳定溶液包括H₂PtCl₆和氢氧化铵和葡糖酸三钠或葡糖酸的溶液。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述Ti³⁺稳定溶液进一步包括NH₄OH。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述Pt⁴⁺稳定溶液具有超过一个月的保质期。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述Ti³⁺稳定溶液具有超过一个月的保质期。
18. 根据权利要求15所述的方法,其中所述稀释的混合物是没有硼、磷、胂和甲醛的。
19. 根据权利要求7所述的方法,其中所述稀释的混合物是没有硼、磷、胂和甲醛的。
20. 一种用于铂的无电沉积的溶液,其包括:
Ti³⁺离子;
Pt⁴⁺离子,其中Ti³⁺比Pt⁴⁺离子的比例介于100:1至2:1之间;和
NH₄⁺离子以及柠檬酸盐离子或葡糖酸盐离子或酒石酸盐离子。
21. 根据权利要求20所述的溶液,其中所述溶液具有介于6和10之间的pH值,包含端值。

22. 根据权利要求21所述的溶液,其还包括 Cl^- 离子。

23. 根据权利要求22所述的溶液,其中,所述 Ti^{3+} 离子的浓度为25mM至75mM。

24. 一种用于提供铂层的无电镀敷的方法,所述方法包括:

提供铂的无电沉积的溶液,该溶液包括

Ti^{3+} 离子;

Pt^{4+} 离子,其中 Ti^{3+} 比 Pt^{4+} 离子的比例介于100:1至2:1之间;和

NH_4^+ 离子、柠檬酸盐离子和葡糖酸盐离子或酒石酸盐离子;以及

将衬底暴露于用于所述铂的无电沉积的溶液。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述提供所述溶液提供:pH值介于6至10之间的,包含端值的,温度介于10℃至40℃之间的,包含端值的所述溶液。

连续铂层的无电沉积

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体晶片上形成半导体器件的方法。更具体地说,本发明涉及沉积含铂层以形成半导体器件。

背景技术

[0002] 在形成半导体器件的过程中,可沉积薄的铂层。这种沉积可以通过电镀来提供。

发明内容

[0003] 为了实现上面所述并根据本发明的目的,提供了一种用于提供含铂层的无电镀敷(electroless plating)的方法。提供 Ti^{3+} 稳定溶液。提供 Pt^{4+} 稳定溶液。将所述 Ti^{3+} 稳定溶液的流与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的流以及水混合以提供所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的稀释的混合物。将衬底暴露于所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的所述稀释的混合物。

[0004] 在本发明的另一种表现形式中,提供了一种用于铂的无电沉积(electroless deposition)的溶液。该溶液包括 Ti^{3+} 离子、 Pt^{4+} 离子、 NH_4^+ 离子、柠檬酸盐离子、葡糖酸盐离子或酒石酸盐离子。 Ti^{3+} 与 Pt^{4+} 离子的比例介于100:1至2:1之间。

[0005] 在本发明的另一种表现形式中,提供了一种用于提供铂层的无电镀敷的方法。提供铂的无电沉积的溶液,该溶液包括: Ti^{3+} 离子、 Pt^{4+} 离子、 NH_4^+ 离子、柠檬酸盐离子和葡糖酸盐离子或酒石酸盐离子,其中 Ti^{3+} 与 Pt^{4+} 离子的比例介于100:1至2:1之间。将衬底暴露于用于所述铂的无电沉积的溶液。

[0006] 本发明的这些和其它特征将在下文的本发明的具体实施方式中并结合附图进行更详细的描述。

附图说明

[0007] 在附图的图中,本发明通过示例的方式而不是通过限制的方式示出,并且其中相似的附图标记指代类似的元件,其中:

[0008] 图1是本发明的一个实施方式的流程图。

[0009] 图2是可在本发明的一个实施方式中使用的系统的示意图。

具体实施方式

[0010] 现在参照如附图所示的本发明的一些优选实施方式来详细描述本发明。在以下描述中阐述了诸多具体细节以便提供对本发明的透彻理解。然而,本领域技术人员会明白,本发明在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下也可以实施。在其他情况下没有详细描述公知的工艺步骤和/或结构,以免不必要地使本发明难以理解。

[0011] 已使用肼和其它含氢化合物作为还原剂来实现铂的无电沉积。除了与这些含氢还原剂相关联的环境问题外,这些物质的氧化反应还涉及 N_2 气的产生, N_2 气可以包含在沉积物

中。这影响所沉积的膜的纯度以及涂层的质量。另外,对于实际的应用,要求肼-铂电解液在升高的温度和高PH值下使用。这样的要求对于半导体互连的后端金属化是不合乎需要的,因为电介质材料在高pH值或高温下是容易损坏的。

[0012] 本发明的一个实施方式提供了含有用于沉积 Pt^{4+} 的 Ti^{3+} 的无电镀浴,其中 Pt^{4+} 从溶液中还原,而 Ti^{3+} 氧化为更高的更稳定的氧化态的 Ti^{4+} 。相比于肼和其它含氢还原剂, Ti^{3+} 具有显著的益处。用 Ti^{3+} 金属离子还原剂替代肼就消除了肼固有的毒性和挥发性,使镀浴更环保友好。此外,在电极没有观察到气体(即 N_2)逸出以及副反应。这样导致平滑、连续、纯的Pt膜。含 Ti^{3+} 金属离子镀浴也可在很宽的温度和pH范围内操作。在室温和相对低的pH值下选择性地沉积纯的铂膜的能力使得其在后端互连金属化中的应用特别有吸引力,因为传统的电解液在高pH和高温下操作,从而导致图案塌陷。

[0013] 在本发明的实施方式中使用的含 Ti^{3+} 金属离子还原剂浴能在室温以下和低的pH值下操作。这对于含肼和其它还原剂的电解液是不可能的。扩大的操作窗口使得这种浴对于铜覆盖层在互连金属化中的应用是有吸引力的,其中低的pH值和低的温度对于防止图案塌陷是理想的。

[0014] 使用等离子体蚀刻形成用于存储器应用的铂电极是困难的。本发明的一实施方式使得能够在半导体制造过程中选择性地图案化Pt电极而无需使用等离子体蚀刻。由于 Ti^{3+} 金属离子还原剂电解液在接近室温下操作,因此还能降低与镀敷过程中维持高温有关的成本和复杂性。

[0015] 图1是本发明的实施方式的高级流程图。在本实施方式中,提供 Ti^{3+} 稳定溶液(步骤104)。提供 Pt^{4+} 稳定溶液(步骤108)。将所述 Ti^{3+} 稳定溶液的流与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的流以及水混合以提供所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的稀释的混合物(步骤112)。将晶片暴露于所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的所述稀释的混合物(步骤116)。将所述稀释的混合物收集,并且可以被重新激活以供将来使用或可以被处置掉(步骤120)。

[0016] 在一个示例中,提供在 Ti^{3+} 稳定溶液源中的 Ti^{3+} 稳定溶液(步骤104)。提供在 Pt^{4+} 稳定溶液源中的 Pt^{4+} 稳定溶液(步骤108)。图2是可在本发明的一实施方式中使用的系统200的示意图。该系统包括:含有 Ti^{3+} 稳定溶液的 Ti^{3+} 稳定溶液源208、含有 Pt^{4+} 稳定溶液的 Pt^{4+} 稳定溶液源212、以及含有去离子水(DI)的去离子水源216。来自 Ti^{3+} 稳定溶液源208的流220混合来自 Pt^{4+} 稳定溶液源212的流224以及来自去离子水源216的流228以提供 Ti^{3+} 稳定溶液与 Pt^{4+} 稳定溶液的稀释的混合物232(步骤112)。晶片236暴露于所述 Ti^{3+} 稳定溶液与所述 Pt^{4+} 稳定溶液的所述稀释的混合物232(步骤116)。收集稀释的混合物232(步骤120)。处置系统240可以用于处置稀释的混合物232。另一种实施方案实施了被重新激活的稀释的混合物232的收集。

[0017] 在本实施例中, Ti^{3+} 稳定溶液包括在稀盐酸中的 TiCl_3 溶液,其中具有柠檬酸或柠檬酸三钠或者不具有柠檬酸和柠檬酸三钠。 Pt^{4+} 稳定溶液含有 H_2PtCl_6 、葡糖酸三钠或葡糖酸、以及氢氧化铵。

[0018] 在一个实施方式中, Ti^{3+} 稳定溶液的流220混合 Pt^{4+} 稳定溶液212的流224以及去离子水216的流228以提供0.05M的 TiCl_3 、0.32M的 NH_4OH 、0.002M的 H_2PtCl_6 、0.15M的柠檬酸三钠和0.025M的葡糖酸三钠的稀释的混合物232。稀释的混合物有介于9-10之间的pH值和大约20°C的温度。

[0019] 该 Ti^{3+} 稳定溶液提供了具有数个月的不会变质的保质期的稳定的 Ti^{3+} 溶液。高浓度使得 Ti^{3+} 稳定溶液能储存在较小的体积中。此外, Pt^{4+} 稳定溶液提供具有数个月的不会变质的保质期的稳定的 Pt^{4+} 溶液。高浓度使得 Pt^{4+} 稳定溶液能储存在较小的体积中。由于稀释的混合物的保质期没有稳定的溶液的保质期长,因此,只在要将晶片暴露于稀释的混合物之前才将溶液混合并稀释。

[0020] 本发明的这个实施方式提供了厚度在1nm和30nm之间的含铂层。优选地,含铂层是纯的铂。因为含铂层是相对较薄的,所以稀释的浴是足够的。在一个实施方式中,晶片暴露于连续的稀释的混合物流。在另一个实施方式中,晶片放置在稀释混合物中的静止浴中持续一段时间。由于在稀释的混合物中,铂和钛的浓度是非常低的,所以在一个实施方式中,稀释的混合物在暴露于晶片后可被处置掉(步骤120),因为低浓度意味着只有少量的铂和钛被丢弃。在另一个实施方式中,将稀释的混合物在暴露于晶片之后再回收。回收可以通过重新激活稀释的混合物来实现。

[0021] 通常用于镀敷的溶液混合物具有 Ti^{3+} 离子比 Pt^{4+} 离子介于100:1至2:1之间的 Ti^{3+} 离子和 Pt^{4+} 离子。更优选地,用于镀敷的溶液混合物具有 Ti^{3+} 离子比 Pt^{4+} 离子介于50:1至4:1之间的 Ti^{3+} 离子和 Pt^{4+} 离子。此外,该溶液混合物具有介于30:1至2:1之间的柠檬酸盐比 Ti^{3+} 的比例。更优选地,该溶液混合物具有介于15:1至3:1之间的柠檬酸盐比 Ti^{3+} 的比例。优选地,该溶液混合物具介于12:1至3:1之间的有 NH_4^+ 比 Ti^{3+} 的比例。此外,该溶液混合物具有来自柠檬酸三钠或柠檬酸的柠檬酸盐从及来自葡萄糖酸三钠或葡萄糖酸的葡萄糖酸盐。此外, Pt^{4+} 离子来自 H_2PtCl_6 。 Ti^{3+} 离子来自 TiCl_3 。 NH_4^+ 离子来自 NH_4OH 。不受理论的限制,相信,氨配体有助于实现较低温度和较低pH值下的铂沉积。

[0022] 通常,晶片或其它镀敷表面在介于10℃到40℃之间的温度下暴露于该溶液混合物。镀敷表面是上面被选择性地沉积含铂层的表面。这种选择性沉积可使用掩模来保护不希望发生沉积的表面。优选地,该溶液混合物的pH为6至10。优选地,该溶液混合物提供浓度介于5mM至300mM之间的 Ti^{3+} 。更优选地,该溶液混合物提供浓度介于25mM至75mM之间的 Ti^{3+} 。优选地,该溶液混合物提供浓度介于25mM至75mM之间的 Ti^{3+} 。最优选地,该溶液混合物提供浓度介于30mM至60mM之间的 Ti^{3+} 。较低的温度和较低的pH值实现对由半导体制造工艺所提供的层的损伤较小的沉积。此外,这样的方法并不要求可能会侵蚀和破坏铜衬底的任何激活步骤。此外,这种方法不会产生气体副产品。

[0023] 优选地,该溶液混合物是无硼的。优选地,该溶液混合物是无磷的。优选地,该溶液混合物是无胂的。优选地,该溶液混合物是无甲醛的。已发现,提供没有硼、磷、胂和甲醛的溶液混合物使得能够进行没有因通过使用含硼还原剂、含磷还原剂、胂、或甲醛而提供的杂质的较纯净的镀敷。此外,避免使用胂使得工艺较安全和较环境友好。

[0024] 在其它实施方式中, Ti^{3+} 的源是 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 Ti^{3+} 的其它可溶性盐。柠檬酸三钠或柠檬酸可以通过酒石酸的异构体的二钠盐取代。葡萄糖酸三钠或葡萄糖酸可以用甲氧基乙酸或其它羧酸配体取代。

[0025] 在一个实施方案中,所沉积含铂层是至少99.9%纯度的铂。更优选地,所沉积的含铂层是纯铂。

[0026] 尽管就几个优选实施方式描述了本发明,但是存在落入本发明的范围内的替代方式、置换和各种替代等同方案。还应当注意,有许多实施本发明的方法和设备的替代方式。

因此其意图是以下所附权利要求书应当被理解成包括落入本发明的真实精神和范围内的所有这些替代方式、置换和各种替代等同方案。

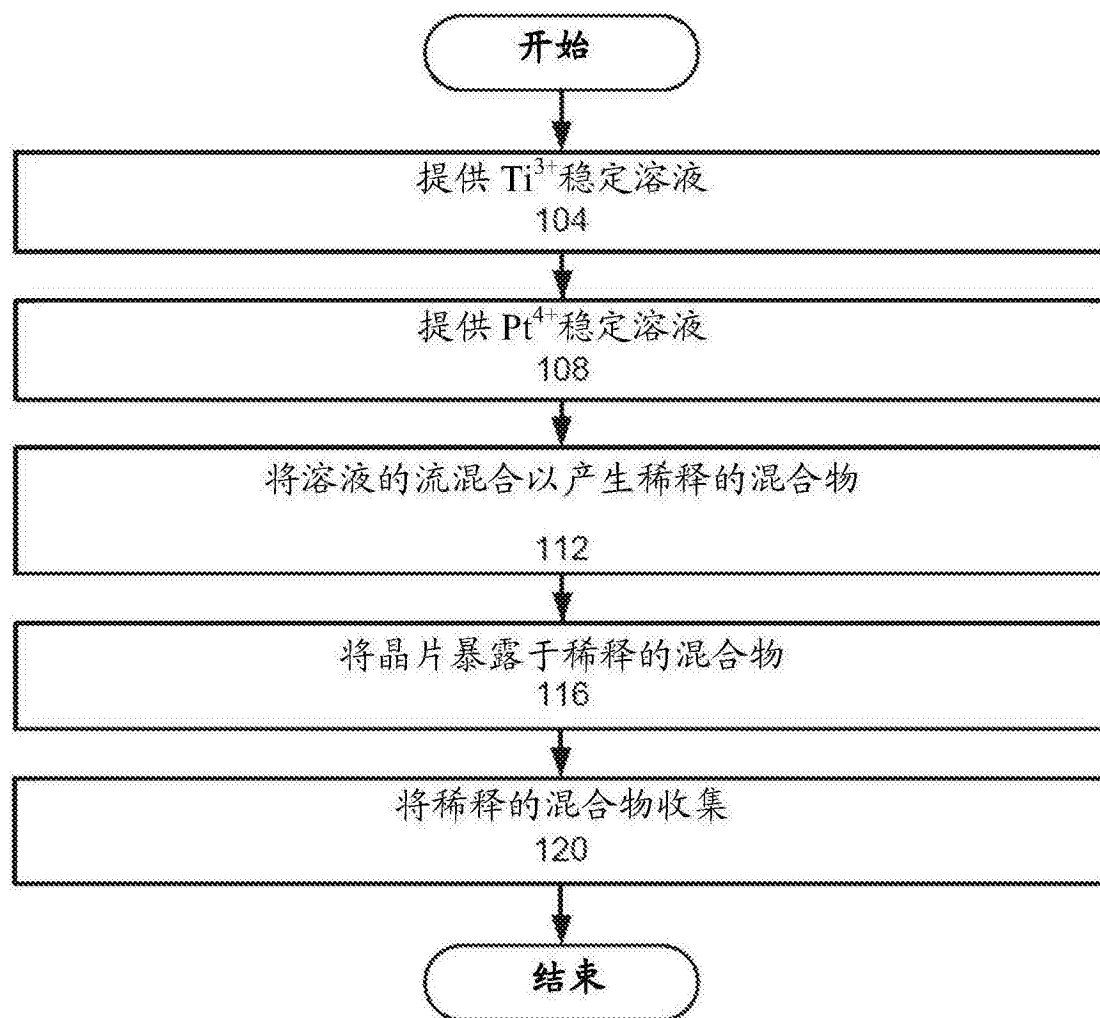


图1

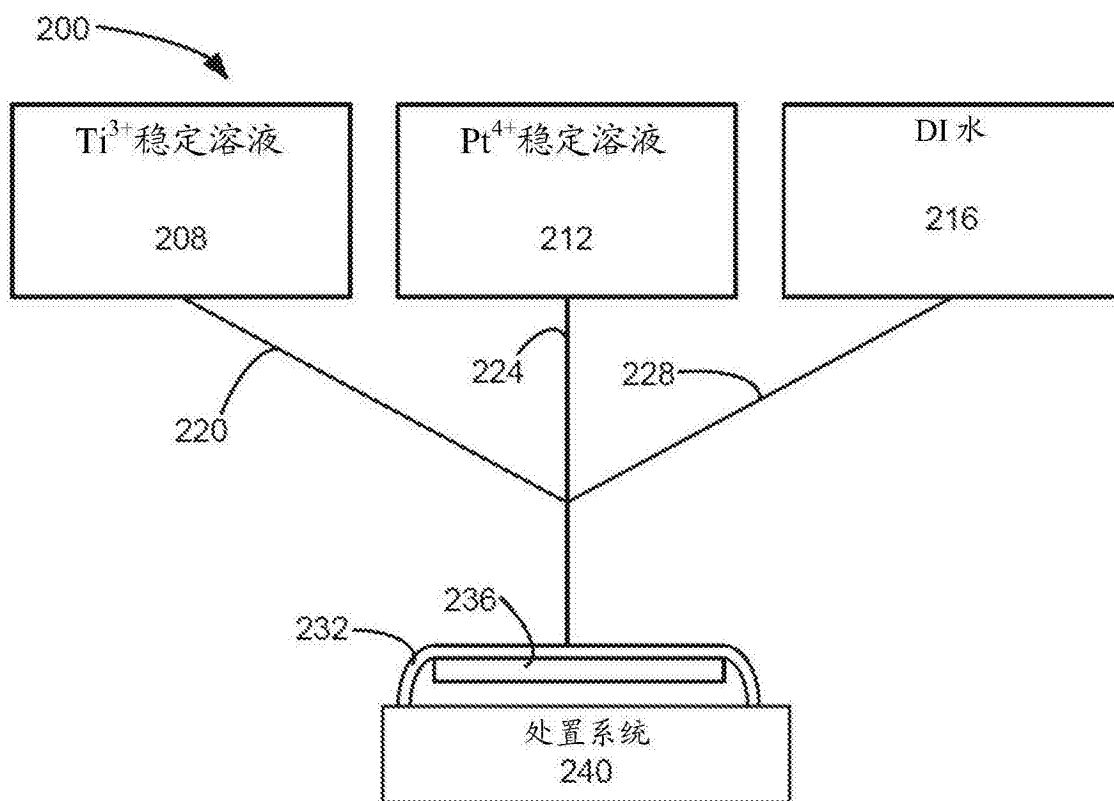


图2