

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-151628

(P2015-151628A)

(43) 公開日 平成27年8月24日(2015.8.24)

(51) Int.Cl.
C23C 18/44 (2006.01)F1
C23C 18/44テーマコード(参考)
4K022

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-23742(P2015-23742)
 (22) 出願日 平成27年2月10日(2015.2.10)
 (31) 優先権主張番号 14/182,987
 (32) 優先日 平成26年2月18日(2014.2.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 592010081
 ラム リサーチ コーポレーション
 LAM RESEARCH CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
 38, フレモント, クッシング パークウ
 ェイ 4650
 (74) 代理人 110000028
 特許業務法人明成国際特許事務所
 (72) 発明者 ユージニジュス・ノークス
 リトアニア国 ヴィルニウス, エルティ
 ー10221, ジルゴ, 1-29
 (72) 発明者 アルドナ・ジャグミニエーヌ
 リトアニア国 ヴィルニウス, エルティ
 ー05243, ビストリシオス, 9-1
 最終頁に続く

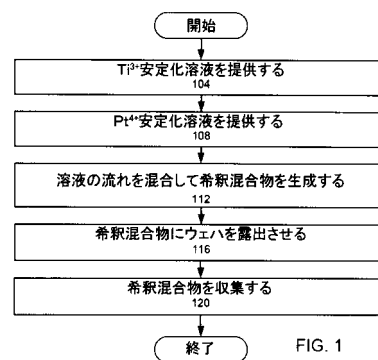
(54) 【発明の名称】 連続白金層の無電解堆積

(57) 【要約】

【課題】白金含有層の無電解めっきを提供するための方法が提供される。

【解決手段】 Ti^{3+} 安定化溶液が提供される。 Pt^{4+} 安定化溶液が提供される。 Ti^{3+} 安定化溶液からの流れは、 Pt^{4+} 安定化溶液および水からの流れと混合されて、 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物を提供する。 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物に基板が露出される。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金を無電解堆積するための溶液であって、
Ti³⁺イオンと、
白金イオンと、
NH₄⁺イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、
を含む溶液。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の溶液であって、
6 以上 10 以下の pH を有する、溶液。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の溶液であって、さらに
Cl⁻イオンを含む、溶液。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の溶液であって、
Ti³⁺イオンの濃度が 25 ~ 75 mM である、溶液。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の溶液であって、
前記白金イオンが Pt⁴⁺イオンである、溶液。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の溶液であって、
Ti³⁺イオン : Pt⁴⁺イオンの比が、100 : 1 ~ 2 : 1 の間である、溶液。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の溶液であって、
ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、溶液。

【請求項 8】

白金含有層の無電解めっきを提供するための方法であって、
Ti³⁺安定化溶液を提供するステップと、
Pt⁴⁺安定化溶液を提供するステップと、
前記 Ti³⁺安定化溶液からの流れを、前記 Pt⁴⁺安定化溶液および水からの流れと混合
して、Ti³⁺安定化溶液と Pt⁴⁺安定化溶液との希釈混合物を提供するステップと、
前記 Ti³⁺安定化溶液と前記 Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に基板を露出させる
ステップと
を含む方法。

30

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、
前記 Ti³⁺安定化溶液と前記 Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に前記ウェハを露出
させるステップが、
10 以上 40 以下の溶液温度を提供するステップと、
6 以上 10 以下の pH を提供するステップと
を含む、方法。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、
前記 Ti³⁺安定化溶液と前記 Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に前記ウェハを露出
させるステップが、25 ~ 75 mM の間の濃度で Ti³⁺を提供する、方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、さらに、
前記希釈混合物を堆積するステップを含む、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、

50

前記白金含有層が、99.9%の純白金である、方法。

【請求項13】

請求項10に記載の方法であって、さらに、
前記希釈混合物を再活性化するステップを含む、方法。

【請求項14】

請求項10に記載の方法であって、
前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、 $TiCl_3$ と HCl の溶液を含む、方法。

【請求項15】

請求項14に記載の方法であって、
前記 Pt^{4+} 安定化溶液が、 H_2PtCl_6 、水酸化アンモニウム、およびグルコン酸三ナトリウムまたはグルコン酸の溶液を含む、方法。 10

【請求項16】

請求項15に記載の方法であって、
前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、さらに NH_4OH を含む、方法。

【請求項17】

請求項16に記載の方法であって、
前記 Pt^{4+} 安定化溶液が、1ヶ月を超える寿命を有する、方法。

【請求項18】

請求項17に記載の方法であって、
前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、1ヶ月を超える寿命を有する、方法。 20

【請求項19】

請求項16に記載の方法であって、
前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、方法。

【請求項20】

請求項8に記載の方法であって、
前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、方法。

【請求項21】

白金を無電解堆積するための溶液であって、 30
 Ti^{3+} イオンと、
 Pt^{4+} イオンと、
 NH_4^+ イオンと、クエン酸、グルコン酸または酒石酸のイオンと、
を含み、 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が100：1～2：1の間である、溶液。

【請求項22】

請求項21に記載の溶液であって、
6以上10以下のpHを有する、溶液。

【請求項23】

請求項22に記載の溶液であって、さらに、
 Cl^- イオンを含む、溶液。 40

【請求項24】

請求項23に記載の溶液であって、
 Ti^{3+} イオンの濃度が25～75mMである、溶液。

【請求項25】

白金層の無電解めっきを提供するための方法であって、
白金を無電解堆積するための溶液を提供するステップと、
前記溶液に基板を露出させて、白金の無電解堆積を行うステップと、を含み、
前記溶液が、
 Ti^{3+} イオンと、
 Pt^{4+} イオンと、 50

NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、を含み、

Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が100：1～2：1の間である、方法。

【請求項26】

請求項25に記載の方法であって、

前記溶液を提供する前記ステップが、6以上10以下のpHで、かつ10 以上40以下の温度で前記溶液を提供する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、半導体ウェハ上に半導体デバイスを形成する方法に関する。より詳細には、本発明は、半導体デバイスを形成するために白金含有層を堆積することに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスを形成する際、この白金層が堆積されることがある。そのような堆積は、電気めっきによって提供されることがある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

20

以上のことを実現するために、本発明の趣旨によれば、白金含有層の無電解めっきを提供するための方法が提供される。 Ti^{3+} 安定化溶液が提供される。 Pt^{4+} 安定化溶液が提供される。 Ti^{3+} 安定化溶液からの流れは、 Pt^{4+} 安定化溶液および水からの流れと混合されて、 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物を提供する。 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物に基板が露出される。

【0004】

本発明の別の態様では、白金の無電解堆積のための溶液が提供される。この溶液は、 Ti^{3+} イオンと、 Pt^{4+} イオンと、 NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、を含む。 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比は、100：1～2：1の間である。

【0005】

30

本発明の別の態様では、白金層の無電解めっきを提供するための方法が提供される。白金の無電解堆積のための溶液が提供される。この溶液は、 Ti^{3+} イオンと、 Pt^{4+} イオンと、 NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、を含み、 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が100：1～2：1の間である。白金の無電解堆積を行うために、この溶液に基板が露出される。

【0006】

本発明のこれらおよび他の特徴は、本発明の詳細な説明で、以下の図面に関連付けて、以下により詳細に説明する。

【0007】

40

本発明は、限定はせずに例として添付図面の各図に示されており、図面中、同様の参照番号は、同様の要素を表す。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施形態の流れ図である。

【0009】

【図2】本発明の一実施形態で 사용할ことができるシステムの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

次に、本発明を、添付図面に示されるそのいくつかの好ましい実施形態を参照して詳細に説明する。以下の説明では、本発明を完全に理解できるように、いくつかの具体的な詳

50

細を述べる。しかし、これらの具体的な詳細のいくつかまたは全てを伴わずに本発明を実施することもできることを当業者は理解されよう。なお、よく知られているプロセスステップおよび/または構造は、本発明を不要に曖昧にしないように、詳細には述べていない。

【0011】

白金の無電解堆積は、還元剤としてヒドラジンおよび他の水素含有化合物を使用して達成されている。これらの水素含有還元剤に伴う環境の問題に加えて、これらの種の酸化反応は、 N_2 ガスの発生を伴い、この N_2 ガスが堆積物中に取り込まれることがある。これは、堆積される被膜の純度、およびコーティングの品質に影響を及ぼす。さらに、ヒドラジン-白金電解質は、実用上、高温および高いpHでの操作を必要とする。高いpHまたは高温では誘電体材料が壊れやすいので、そのような要件は、半導体相互接続のバックエンドメタライゼーションには望ましくない。

10

【0012】

本発明の一実施形態は、 Pt^{4+} を堆積するための Ti^{3+} を含む無電解めっき浴を提供し、ここで、 Pt^{4+} は、溶液から還元され、 Ti^{3+} は、酸化されて、より安定なより高い酸化状態 Ti^{4+} になる。 Ti^{3+} は、ヒドラジンおよび他の水素含有還元剤に勝る大きな利益を有する。ヒドラジンの代わりに Ti^{3+} 金属イオン還元剤を使用することは、ヒドラジンに固有の毒性および揮発性をなくし、めっき浴をより環境に優しいものにする。さらに、電極でガス発生（すなわち N_2 ）または副反応が観察されない。このため、滑らかであり、連続的であり、純粋なPt被膜が生じる。また、 Ti^{3+} 金属イオン含有めっき浴は、広い温度範囲およびpH範囲にわたって動作させることができる。従来の電解質は高いpHおよび高温で動作し、これがパターン倒壊を引き起こすので、室温で比較的低いpHで純白金被膜を選択的に堆積することができる、バックエンド相互接続メタライゼーションでのその適用を特に魅力的なものにする。

20

【0013】

本発明の一実施形態で使用される Ti^{3+} 金属イオン還元剤含有浴は、室温未満で低いpHで動作可能である。これは、ヒドラジンおよび他の還元剤含有電解質を用いた場合には可能でない。広い操作窓が、この浴を、パターン倒壊を防止するのに低いpHおよび低温が望まれる相互接続メタライゼーションにおける銅キャップ層としての適用について、魅力的なものにする。

30

【0014】

プラズマエッチングを使用してメモリ用のPt電極を作製するのは難しい。本発明の一実施形態は、半導体製造において、プラズマエッチングを使用することなくPt電極の選択的なパターン形成を可能にする。 Ti^{3+} 金属イオン還元剤電解質のほぼ室温での動作により、めっき中の高温の維持に関わるコストおよび複雑さも減少させることができる。

【0015】

図1は、本発明の一実施形態の高レベル流れ図である。この実施形態では、 Ti^{3+} 安定化溶液が提供される（ステップ104）。 Pt^{4+} 安定化溶液が提供される（ステップ108）。 Ti^{3+} 安定化溶液からの流れは、 Pt^{4+} 安定化溶液および水からの流れと混合されて、 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物を提供する（ステップ112）。 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物にウェハが露出される（ステップ116）。希釈混合物は収集されて、後で使用するために再活性化されることがあり、または廃棄されることもある（ステップ120）。

40

【0016】

一例では、 Ti^{3+} 安定化溶液は、 Ti^{3+} 安定化溶液源内に提供される（ステップ104）。 Pt^{4+} 安定化溶液は、 Pt^{4+} 安定化溶液源内に提供される（ステップ108）。図2は、本発明の一実施形態で使用するシステム200の概略図である。システムは、 Ti^{3+} 安定化溶液を含む Ti^{3+} 安定化溶液源208と、 Pt^{4+} 安定化溶液を含む Pt^{4+} 安定化溶液源212と、脱イオン水（DI）を含むDI源216とを備える。 Ti^{3+} 安定化溶液源208からの流れ220が、 Pt^{4+} 安定化溶液源212からの流れ224お

50

よびD I水源216からの流れ228と混合されて、 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物232を提供する(ステップ112)。 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物232にウェハ236が露出される(ステップ116)。希釈混合物232が収集される(ステップ120)。廃棄システム240を使用して、希釈混合物232を廃棄することができる。代替実施形態は、希釈混合物232の収集を行い、希釈混合物232は再活性化される。

【0017】

この例では、 Ti^{3+} 安定化溶液は、希塩酸中の $TiCl_3$ 溶液を含み、クエン酸またはクエン酸三ナトリウムを含んでいても、含んでいなくてもよい。 Pt^{4+} 安定化溶液は、 H_2PtCl_6 と、グルコン酸三ナトリウムまたはグルコン酸と、水酸化アンモニウムを含む。

10

【0018】

一実施形態では、 Ti^{3+} 安定化溶液の流れ220は、 Pt^{4+} 安定化溶液からの流れ224およびD I水の流れ228と混合されて、0.05Mの $TiCl_3$ と、0.32Mの NH_4OH と、0.002Mの H_2PtCl_6 と、0.15Mのクエン酸三ナトリウムと、0.025Mのグルコン酸三ナトリウムとの希釈混合物を生成する。希釈混合物は、pH9~10であり、約20℃の温度である。

【0019】

Ti^{3+} 安定化溶液は、劣化せずに数ヶ月の寿命を有する安定な Ti^{3+} 溶液を提供する。高い濃度により、 Ti^{3+} 安定化溶液をより小さい体積で貯蔵することが可能である。さらに、 Pt^{4+} 安定化溶液は、劣化せずに数ヶ月の寿命を有する安定な Pt^{4+} 溶液を提供する。高い濃度により、 Pt^{4+} 安定化溶液をより小さい体積で貯蔵することが可能である。これらの溶液は、希釈混合物にウェハを露出させる直前に混合されて希釈される。なぜなら、希釈混合物は、安定化溶液と同じ寿命を有さないからである。

20

【0020】

本発明のこの実施形態は、1nm~30nmの間の厚さを有する白金含有層を提供する。好ましくは、白金含有層は、純白金である。白金含有層は比較的薄いので、希釈浴で十分である。一実施形態では、ウェハは、希釈混合物の連続的な流れに露出される。別の実施形態では、ウェハは、ある期間にわたって希釈混合物の静止浴内に配置される。白金とチタンの濃度は希釈混合物中で非常に低いので、一実施形態では、ウェハへの露出後に希釈混合物を廃棄することができる(ステップ120)。なぜなら、低い濃度は、少量の白金およびチタンしか廃棄されないことを意味するからである。別の実施形態では、希釈混合物は、ウェハへの露出後に再生利用される。再生利用は、希釈混合物の再活性化によって達成することができる。

30

【0021】

一般に、めっきに使用される溶液混合物は、100:1~2:1の間の Ti^{3+} イオン: Pt^{4+} イオンの比で、 Ti^{3+} イオンと Pt^{4+} イオンを有する。より好ましくは、めっきに使用される溶液混合物は、50:1~4:1の間の Ti^{3+} イオン: Pt^{4+} イオンの比で、 Ti^{3+} イオンと Pt^{4+} イオンを有する。さらに、溶液混合物は、30:1~2:1の間のクエン酸塩: Ti^{3+} の比を有する。より好ましくは、溶液混合物は、15:1~3:1の間のクエン酸塩: Ti^{3+} の比を有する。好ましくは、溶液混合物は、12:1~3:1の間の NH_4^+ : Ti^{3+} の比を有する。さらに、溶液混合物は、クエン酸三ナトリウムまたはクエン酸からのクエン酸塩、またはグルコン酸三ナトリウムまたはグルコン酸からのグルコン酸塩を含む。さらに、 Pt^{4+} イオンは、 H_2PtCl_6 から生じる。 Ti^{3+} イオンは、 $TiCl_3$ から生じる。 NH_4^+ イオンは、 NH_4OH から生じる。理論に束縛されることなく、アンモニア配位子が、より低い温度およびより低いpHの白金堆積を実現する助けとなると考えられる。

40

【0022】

一般に、ウェハまたは他のめっき表面は、10~40℃の間の温度で溶液混合物に露出される。めっき表面は、白金含有層が選択的に堆積される表面である。そのような選択

50

的な堆積では、堆積が望まれない表面を保護するためにマスクが使用されることがある。好ましくは、溶液混合物は、6～10のpHを有する。好ましくは、溶液混合物は、5～300mMの間の濃度を有する Ti^{3+} を提供する。より好ましくは、溶液混合物は、25～75mMの間の濃度を有する Ti^{3+} を提供する。好ましくは、溶液混合物は、25～75mMの間の濃度を有する Ti^{3+} を提供する。最も好ましくは、溶液混合物は、30～60mMの間の濃度を有する Ti^{3+} を提供する。より低い温度およびより低いpHにより、半導体製造プロセスによって提供される層にあまり損傷を及ぼさずに堆積が提供される。さらに、そのようなプロセスは、銅基板を腐食して損傷を及ぼすことがある活性化ステップを必要としない。さらに、そのようなプロセスは、ガス副生成物を生成しない。

【0023】

10

好ましくは、溶液混合物は、ホウ素を含まない。好ましくは、溶液混合物は、リンを含まない。好ましくは、溶液混合物は、ヒドラジンを含まない。好ましくは、溶液混合物は、ホルムアルデヒドを含まない。ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない溶液混合物を提供することは、ホウ素含有還元剤、リン含有還元剤、ヒドラジン、またはホルムアルデヒドの使用により生じる不純物を含まないより純粋なめっきを実現することが判明している。さらに、ヒドラジンの使用を避けることで、より安全で、より環境に優しいプロセスが提供される。

【0024】

他の実施形態では、 Ti^{3+} の生成源は、 $Ti_2(SO_4)_3$ 、または Ti^{3+} の他の可溶性の塩である。クエン酸三ナトリウムまたはクエン酸の代わりに、酒石酸の異性体の二ナトリウム塩を使用することもできる。グルコン酸三ナトリウムまたはグルコン酸の代わりに、メトキシ酢酸または他のカルボン酸配位子を使用することもできる。

20

【0025】

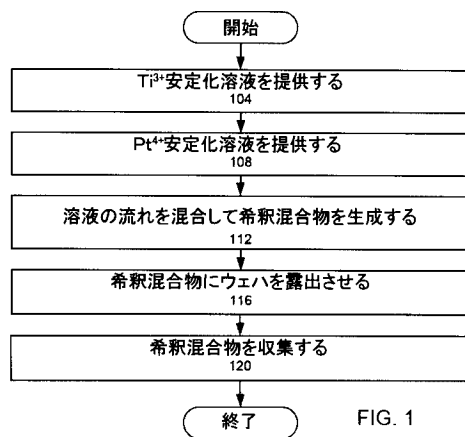
一実施形態では、堆積される白金含有層は、少なくとも99.9%の純白金である。より好ましくは、堆積される白金含有層は、純白金である。

【0026】

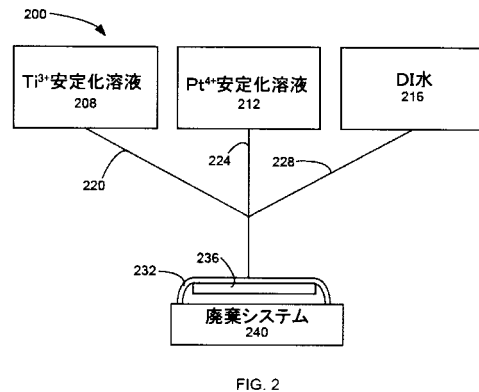
本発明をいくつかの好ましい実施形態に関して述べてきたが、本発明の範囲に包含される代替、並べ替え、および様々な置換均等物が存在する。また、本発明の方法および装置を実施する多くの代替法が存在することに留意すべきである。したがって、以下の添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲に包含される全てのそのような代替、並べ替え、および様々な置換均等物を含むものと解釈されることが意図される。

30

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成27年6月5日(2015.6.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金を無電解堆積するための溶液であって、
 Ti^{3+} イオンと、
 白金イオンと、
 NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、
 を含む溶液。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の溶液であって、
 6 以上 10 以下の pH を有する、溶液。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の溶液であって、さらに
 Cl^- イオンを含む、溶液。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の溶液であって、
 Ti^{3+} イオンの濃度が 25 ~ 75 mM である、溶液。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の溶液であって、

前記白金イオンが Pt^{4+} イオンである、溶液。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の溶液であって、

Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が、100：1～2：1の間である、溶液。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の溶液であって、

ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、溶液。

【請求項 8】

白金含有層の無電解めっきを提供するための方法であって、

Ti^{3+} 安定化溶液を提供するステップと、

Pt^{4+} 安定化溶液を提供するステップと、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液からの流れを、前記 Pt^{4+} 安定化溶液および水からの流れと混合して、 Ti^{3+} 安定化溶液と Pt^{4+} 安定化溶液との希釈混合物を提供するステップと、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液と前記 Pt^{4+} 安定化溶液との前記希釈混合物に基板を露出させるステップとを含む方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液と前記 Pt^{4+} 安定化溶液との前記希釈混合物に前記基板を露出させるステップが、

10 以上 40 以下の溶液温度を提供するステップと、

6 以上 10 以下の pH を提供するステップと

を含む、方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液と前記 Pt^{4+} 安定化溶液との前記希釈混合物に前記基板を露出させるステップが、25～75 mM の間の濃度で Ti^{3+} を提供する、方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、さらに、

前記希釈混合物を堆積するステップを含む、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、

前記白金含有層が、99.9% の純白金である、方法。

【請求項 13】

請求項 10 に記載の方法であって、さらに、

前記希釈混合物を再活性化するステップを含む、方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、 TiCl_3 と HCl の溶液を含む、方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、

前記 Pt^{4+} 安定化溶液が、 H_2PtCl_6 、水酸化アンモニウム、およびグルコン酸三ナトリウムまたはグルコン酸の溶液を含む、方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、さらに NH_4OH を含む、方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法であって、

前記 Pt^{4+} 安定化溶液が、1 ヶ月を超える寿命を有する、方法。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の方法であって、
前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、1 ヶ月を超える寿命を有する、方法。

【請求項 19】

請求項 16 に記載の方法であって、
前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、
方法。

【請求項 20】

請求項 8 に記載の方法であって、
前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、
方法。

【請求項 21】

白金を無電解堆積するための溶液であって、
 Ti^{3+} イオンと、
 Pt^{4+} イオンと、
 NH_4^+ イオンと、クエン酸、グルコン酸または酒石酸のイオンと、
を含み、 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が 100：1～2：1 の間である、溶液。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の溶液であって、
6 以上 10 以下の pH を有する、溶液。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の溶液であって、さらに、
 Cl^- イオンを含む、溶液。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の溶液であって、
 Ti^{3+} イオンの濃度が 25～75 mM である、溶液。

【請求項 25】

白金層の無電解めっきを提供するための方法であって、
白金を無電解堆積するための溶液を提供するステップと、
前記溶液に基板を露出させて、白金の無電解堆積を行うステップと、を含み、
前記溶液が、
 Ti^{3+} イオンと、
 Pt^{4+} イオンと、
 NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、
を含み、
 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が 100：1～2：1 の間である、方法。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の方法であって、
前記溶液を提供する前記ステップが、6 以上 10 以下の pH で、かつ 10℃ 以上 40℃
以下の温度で前記溶液を提供する、方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

本発明の別の態様では、白金の無電解堆積のための溶液が提供される。この溶液は、 Ti^{3+} イオンと、 Pt^{4+} イオンと、 NH_4^+ イオンと、クエン酸またはグルコン酸または酒石酸のイオンと、を含む。 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比は、100：1～2：1 の間である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明の別の態様では、白金層の無電解めっきを提供するための方法が提供される。白金の無電解堆積のための溶液が提供される。この溶液は、 Ti^{3+} イオンと、 Pt^{4+} イオンと、 NH_4^+ イオンと、クエン酸またはグルコン酸または酒石酸のイオンと、を含み、 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が100：1～2：1の間である。白金の無電解堆積を行うために、この溶液に基板が露出される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明をいくつかの好ましい実施形態に関して述べてきたが、本発明の範囲に包含される代替、並べ替え、および様々な置換均等物が存在する。また、本発明の方法および装置を実施する多くの代替法が存在することに留意すべきである。したがって、以下の添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲に包含される全てのそのような代替、並べ替え、および様々な置換均等物を含むものと解釈されることが意図される。

本発明は、たとえば、以下のような態様で実現することもできる。

適用例1：

白金を無電解堆積するための溶液であって、
 Ti^{3+} イオンと、
白金イオンと、
 NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、
を含む溶液。

適用例2：

適用例1に記載の溶液であって、
6以上10以下のpHを有する、溶液。

適用例3：

適用例2に記載の溶液であって、さらに
 Cl^- イオンを含む、溶液。

適用例4：

適用例3に記載の溶液であって、
 Ti^{3+} イオンの濃度が25～75mMである、溶液。

適用例5：

適用例1に記載の溶液であって、
前記白金イオンが Pt^{4+} イオンである、溶液。

適用例6：

適用例5に記載の溶液であって、
 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が、100：1～2：1の間である、溶液。

適用例 7 :

適用例 1 に記載の溶液であって、
ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、溶液。

適用例 8 :

白金含有層の無電解めっきを提供するための方法であって、
Ti³⁺安定化溶液を提供するステップと、
Pt⁴⁺安定化溶液を提供するステップと、
前記Ti³⁺安定化溶液からの流れを、前記Pt⁴⁺安定化溶液および水からの流れと混合
して、Ti³⁺安定化溶液とPt⁴⁺安定化溶液との希釈混合物を提供するステップと、
前記Ti³⁺安定化溶液と前記Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に基板を露出させる
ステップと
を含む方法。

適用例 9 :

適用例 8 に記載の方法であって、
前記Ti³⁺安定化溶液と前記Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に前記ウェハを露出
させるステップが、
10 以上 40 以下の溶液温度を提供するステップと、
6 以上 10 以下の pH を提供するステップと
を含む、方法。

適用例 10 :

適用例 9 に記載の方法であって、
前記Ti³⁺安定化溶液と前記Pt⁴⁺安定化溶液との前記希釈混合物に前記ウェハを露出
させるステップが、25 ~ 75 mM の間の濃度でTi³⁺を提供する、方法。

適用例 11 :

適用例 10 に記載の方法であって、さらに、
前記希釈混合物を堆積するステップを含む、方法。

適用例 12 :

適用例 11 に記載の方法であって、
前記白金含有層が、99.9% の純白金である、方法。

適用例 13 :

適用例 10 に記載の方法であって、さらに、
前記希釈混合物を再活性化するステップを含む、方法。

適用例 14 :

適用例 10 に記載の方法であって、
前記Ti³⁺安定化溶液が、TiCl₃とHClの溶液を含む、方法。

適用例 15 :

適用例 14 に記載の方法であって、
前記Pt⁴⁺安定化溶液が、H₂PtCl₆、水酸化アンモニウム、およびグルコン酸三ナ
トリウムまたはグルコン酸の溶液を含む、方法。

適用例 16 :

適用例 15 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、さらに NH_4OH を含む、方法。

適用例 17 :

適用例 16 に記載の方法であって、

前記 Pt^{4+} 安定化溶液が、1ヶ月を超える寿命を有する、方法。

適用例 18 :

適用例 17 に記載の方法であって、

前記 Ti^{3+} 安定化溶液が、1ヶ月を超える寿命を有する、方法。

適用例 19 :

適用例 16 に記載の方法であって、

前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、方法。

適用例 20 :

適用例 8 に記載の方法であって、

前記希釈混合物が、ホウ素、リン、ヒドラジン、およびホルムアルデヒドを含まない、方法。

適用例 21 :

白金を無電解堆積するための溶液であって、

Ti^{3+} イオンと、

Pt^{4+} イオンと、

NH_4^+ イオンと、クエン酸、グルコン酸または酒石酸のイオンと、

を含み、 Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が 100：1～2：1の間である、溶液。

適用例 22 :

適用例 21 に記載の溶液であって、

6 以上 10 以下の pH を有する、溶液。

適用例 23 :

適用例 22 に記載の溶液であって、さらに、

Cl^- イオンを含む、溶液。

適用例 24 :

適用例 23 に記載の溶液であって、

Ti^{3+} イオンの濃度が 25～75 mM である、溶液。

適用例 25 :

白金層の無電解めっきを提供するための方法であって、

白金を無電解堆積するための溶液を提供するステップと、

前記溶液に基板を露出させて、白金の無電解堆積を行うステップと、を含み、

前記溶液が、

Ti^{3+} イオンと、

Pt^{4+} イオンと、

NH_4^+ イオンと、クエン酸、およびグルコン酸または酒石酸のイオンと、

を含み、

Ti^{3+} イオン： Pt^{4+} イオンの比が 100：1～2：1の間である、方法。

適用例 2 6 :

適用例 2 5 に記載の方法であって、

前記溶液を提供する前記ステップが、6 以上 1 0 以下の p H で、かつ 1 0 以上 4 0 以下の温度で前記溶液を提供する、方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 アルビナ・ジリーヌ
リトアニア国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 7 1 4 2 , ゲルボヌ , 5 2 - 1 8
- (72)発明者 アイナ・スタンケビシエーヌ
リトアニア国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 6 1 3 9 , メディノス , 1 3 - 6 3
- (72)発明者 ロレッタ・タマサウスカイト - タマシウナITE
リトアニア国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 9 2 1 6 , トゥスクレーヌ , 7 - 3 2
- (72)発明者 アニルツダ・ジョイ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 6 フレモント, ティンパノガス・サークル, 3 8 3
6 4
- (72)発明者 イエッディ・ドルディ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 3 パロ・アルト, ウォルター・ヘイズ・ドライブ,
1 0 4

F ターム(参考) 4K022 AA05 BA18 BA31 DA01 DB01 DB04

【外国語明細書】
2015151628000001.pdf