

(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2015-196904

(P2015-196904A)

(43) 公開日 平成27年11月9日(2015.11.9)

(51) Int.Cl.  
C23C 18/44 (2006.01)F I  
C23C 18/44

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2015-74711 (P2015-74711)	(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 エイ 4650
(22) 出願日	平成27年4月1日(2015.4.1)	(74) 代理人	110000028 特許業務法人明成国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	14/243,793	(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 ー10221, ジルゴ, 1-29
(32) 優先日	平成26年4月2日(2014.4.2)	(72) 発明者	アイナ・スタンケビシエヌ リトアニア国 ヴィルニウス, エルティー ー06139, メディノス, 13-63
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錯体C o 2 + 金属イオン還元剤を使用した、連続プラチナ層の無電解堆積

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プラチナの無電解堆積のための溶液を提供する。

【解決手段】 C o 2+濃縮貯蔵液を含有するC o 2+濃縮貯蔵液源208と、P t 4+濃縮貯蔵液を含有するP t 4+濃縮貯蔵液源212と、脱イオン水を含有する脱イオン水源216とを含む。C o 2+濃縮貯蔵液源208からの流れ220が、P t 4+濃縮貯蔵液源212からの流れ224及び脱イオン水源216からの流れ228と合わされ、C o 2+濃縮貯蔵液とP t 4+濃縮貯蔵液との混合電解質溶液232。混合電解質溶液232に、ウエハ236が暴露されるプラチナの無電解めっきを施す方法。

【選択図】 図2

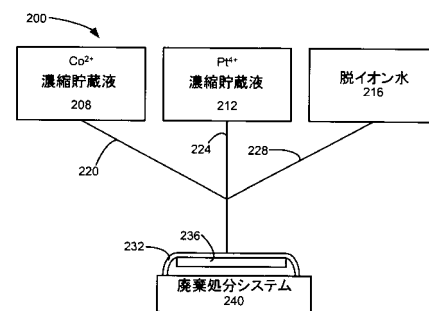


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プラチナの無電解堆積のための溶液であって、  
 $\text{Co}^{2+}$ イオンと、  
 $\text{Pt}^{4+}$ イオンと、  
アミン配位子と、  
を備える溶液。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の溶液であって、  
前記溶液は、pH が 6 から 11 の範囲であり、 $\text{Co}^{2+}$ イオン対  $\text{Pt}^{4+}$ イオン比が 100 : 1 から 2 : 1 の間である、溶液。 10

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の溶液であって、更に、  
 $\text{Cl}^-$ イオンを備える溶液。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の溶液であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ イオンの濃度は、1 ~ 500 mM である、溶液。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、  
前記溶液は、ホウ素フリー、リンフリー、ヒドラジンフリー、及びホルムアルデヒドフリーである、方法。 20

## 【請求項 6】

プラチナ含有層の無電解めっきを提供するための方法であって、  
 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液を提供し、  
 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液を提供し、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液からの流れを前記  $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液からの流れ及び水と合わせ、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と前記  $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との混合電解質溶液を提供し、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と前記  $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との前記混合電解質溶液に基板を暴露する  
方法。 30

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と前記  $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との前記混合電解質溶液に基板を暴露する際、  
溶液温度を 10 から 40 の範囲に調整し、  
pH を 6 から 11 の範囲に調整する  
方法。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と前記  $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との前記混合電解質溶液にウエハを暴露する際、1 ~ 500 mM の濃度で  $\text{Co}^{2+}$ を提供する、方法。 40

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、更に、  
前記混合電解質溶液を廃棄処分することを備える方法。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、  
前記プラチナ含有層は、99.9% 純粋なプラチナである、方法。

## 【請求項 11】

請求項 8 に記載の方法であって、更に、  
前記混合電解質溶液を再活性化することを備える方法。 50

## 【請求項 12】

請求項 8 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$  濃縮貯蔵液は、 $\text{CoSO}_4$  の溶液を含む、方法。

## 【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Pt}^{4+}$  濃縮貯蔵液は、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  及びアミン配位子の溶液を含む、方法。

## 【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$  濃縮貯蔵液は、更に、アミン配位子を含む、方法。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Pt}^{4+}$  濃縮貯蔵液は、1 年を超える保存期間を有する、方法。

## 【請求項 16】

請求項 15 に記載の方法であって、  
前記  $\text{Co}^{2+}$  濃縮貯蔵液は、1 年を超える保存期間を有する、方法。

## 【請求項 17】

請求項 14 に記載の方法であって、  
前記混合電解質溶液は、ホウ素フリー、リンフリー、ヒドラジンフリー、及びホルムアルデヒドフリーである、方法。

## 【請求項 18】

請求項 6 に記載の方法であって、  
前記混合電解質溶液は、ホウ素フリー、リンフリー、ヒドラジンフリー、及びホルムアルデヒドフリーである、方法。

## 【請求項 19】

プラチナ層の無電解めっきを提供するための方法であって、  
プラチナの無電解堆積のための溶液であって、

$\text{Co}^{2+}$  イオンと、

$\text{Pt}^{4+}$  イオンと、

アミン配位子と、

を含む溶液を提供し、

前記プラチナの無電解めっきのための溶液に基板を暴露する  
方法。

## 【請求項 20】

請求項 19 に記載の方法であって、

前記溶液を提供する工程では、pH を 6 から 11 の範囲とし、前記溶液の温度を 10 から 40 の範囲とし、 $\text{Co}^{2+}$  イオン対  $\text{Pt}^{4+}$  イオン比を 100 : 10 から 2 : 1 の間とする、方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体ウエハ上に半導体素子を形成する方法に関する。本発明は、特に、半導体素子を形成するためにプラチナ含有層を堆積させることに関する。

## 【0002】

半導体素子の形成では、薄いプラチナ層が堆積されるだろう。このような堆積は、無電解めっきによって提供することができる。

## 【発明の概要】

## 【0003】

上記を実現するために、及び本発明の目的にしたがって、プラチナ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。安定した  $\text{Co}^{2+}$  濃縮貯蔵液が提供される。安定した  $\text{Pt}^{4+}$  濃縮貯蔵液が提供される。 $\text{Co}^{2+}$  濃縮貯蔵液からの流れが、 $\text{Pt}^{4+}$  濃縮貯蔵液が

10

20

30

40

50

らの流れ及び酸素フリーの脱気脱イオン水と合わされ、Ptを無電解堆積させるための混合電解質溶液が提供される。この混合無電解溶液に、基板が暴露される。

【0004】

本発明の別の一態様では、プラチナの無電解堆積のための溶液が提供される。溶液は、 $\text{Co}^{2+}$ イオンと、 $\text{Pt}^{4+}$ イオンと、アミン配位子とを含む。

【0005】

本発明の別の一態様では、プラチナ層の無電解堆積を提供するための方法が提供される。プラチナの無電解堆積のための溶液が提供される。溶液は、 $\text{Co}^{2+}$ イオンと、 $\text{Pt}^{4+}$ イオンと、アミン配位子とを含む。このプラチナの無電解堆積のための溶液に、基板が暴露される。

10

【0006】

本発明のこれらの及びその他の特徴は、下記の図面と併せて以下の発明の詳細な説明のなかで更に詳しく説明される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

本発明は、添付の図面において、限定的なものではなく例示的なものとして示され、図中、類似の参照符号は、同様の要素を指すものとする。

【0008】

【図1】本発明の一実施形態を示した工程図である。

【0009】

20

【図2】本発明の一実施形態に使用可能なシステムを示した概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、次に、添付の図面に示されたその幾つかの好ましい実施形態を参照にして、詳細に説明される。以下の説明では、本発明の完全な理解を与えるために、数々の具体的な詳細が明記されている。しかしながら、当業者になれば、本発明が、これらの詳細の一部又は全部を伴わなくても実施可能であることが明らかである。また、本発明を不必要に不明瞭にしないために、周知のプロセス工程及び/又は構造の詳細な説明は、省略されている。

【0011】

30

プラチナの無電解堆積は、還元剤としてヒドラジン及びその他の水素含有化合物を使用して実現されてきた。これらの水素含有還元剤に関連する環境面での懸念に加えて、これらの種の酸化反応は、堆積物に組み込まれる恐れがある $\text{N}_2$ ガスの発生を伴う。これは、堆積膜の純度はもちろん、被膜の品質にも影響する。また、ヒドラジン-プラチナ電解質は、実際の適用では、高温度及び高pHにおける動作を必要とする。誘電性材料は、高pH又は高温において損傷を受けやすいので、このような必要条件は、半導体の相互接続のバックエンドメタライゼーションにとって望ましくないものである。

【0012】

本発明の一実施形態は、Ptを堆積させるための、 $\text{Co}^{2+}$ を含有する無電解めっき浴を提供する。ここでは、 $\text{Pt}^{4+}$ が、溶液から還元されて、プラチナ金属層を形成する一方で、 $\text{Co}^{2+}$ は、酸化されて、より安定した高い酸化状態である $\text{Co}^{3+}$ になる。 $\text{Co}^{2+}$ は、ヒドラジン及びその他の水素含有還元剤と比べて大きな利点を有する。 $\text{Co}^{2+}$ 金属イオン還元剤でヒドラジンを置換することによって、ヒドラジンに特有な毒性及び揮発性が排除され、これは、めっき浴をいっそう環境に優しいものにする。また、電極において、ガス発生(すなわち $\text{N}_2$ )も副反応も観測されない。これは、滑らかで、連続的で、且つ純粋なPtの膜をもたらす。 $\text{Co}^{2+}$ 金属イオン含有めっき浴は、広い温度範囲及びpH範囲にわたって動作することもできる。従来の電解質は、パターン倒壊を引き起こす高pH及び高温において動作するので、室温及び比較的低いpHにおいて純粋なプラチナの膜を選択的に堆積可能であることは、バックエンド相互接続メタライゼーションにおけるその適用をとりわけ魅力的なものにする。

40

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明の一実施形態において使用される、 $\text{Co}^{2+}$ 金属イオン還元剤を含有する浴は、室温未満の温度及び低いpHにおいて動作可能である。これは、ヒドラジン及びその他の還元剤を含有する電解質では不可能である。動作窓の拡張は、この浴を、パターン倒壊を防ぐために中性から低pH及び低温が望ましいとさ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とって魅力的なものにする。

## 【 0 0 1 4 】

プラズマエッチングを使用してメモリ用途のためのPt電極を形成することは、困難である。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電極を選択的にパターンニングすることを可能にする。 $\text{Co}^{2+}$ 金属イオン還元剤電解質は、室温に近い温度で動作するので、めっき中に高温を維持することに関連する費用及び複雑性も、抑えられる。

10

## 【 0 0 1 5 】

図1は、本発明の一実施形態を抽象的に示した工程図である。この実施形態では、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液が提供される(工程104)。 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液が提供される(工程108)。 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液からの流れが、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液からの流れ及び水と合わされ、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液Ptとの混合電解質溶液が提供される(工程112)。 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との混合電解質溶液に、ウエハが暴露される(工程116)。混合電解質溶液は、収集され、今後の使用に備えて再活性化する又は廃棄処分することができる(工程120)。

20

## 【 0 0 1 6 】

一例では、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液源の中に $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液が提供される(工程104)。 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液の中に $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液が提供される(工程108)。図2は、本発明の一実施形態において使用可能なシステム200を示した概略図である。システムは、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液を含有する $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液源208と、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液を含有する $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液源212と、脱イオン水を含有する脱イオン水源216とを含む。 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液源208からの流れ220が、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液源212からの流れ224及び脱イオン水源216からの流れ228と合わされ、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との混合電解質溶液232が提供される(工程112)。 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液と $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液との混合電解質溶液232に、ウエハ236が暴露される(工程116)。混合電解質溶液232は、収集される(工程120)。混合電解質溶液232を廃棄処分するために、廃棄処分システム240を使用することができる。代替の一実施形態は、再活性化可能な混合電解質溶液232の収集を提供する。

30

## 【 0 0 1 7 】

この例では、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液は、 $\text{CoSO}_4$ 含有溶液を含む。 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液は、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 及び水酸化アンモニウムを含む。

## 【 0 0 1 8 】

一実施形態では、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液の流れ220は、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液の流れ224及び脱イオン水の流れ228と合わされ、0.6Mの $\text{HCl}$ と、0.6Mの $\text{NH}_4\text{OH}$ と、0.004Mの $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ と、0.2Mの $\text{CoCl}_2$ と、0.12Mのジエチレントリアミンとの混合電解質溶液を形成する。この混合電解質溶液は、7~7.4のpHと、約20の温度とを有する。

40

## 【 0 0 1 9 】

$\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液は、劣化することなく数年に及ぶ保存期間を有する安定した $\text{Co}^{2+}$ 溶液を提供する。この高い濃度は、 $\text{Co}^{2+}$ 濃縮貯蔵液が少量単位で保存されることを可能にする。また、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液も、劣化することなく数年に及ぶ保存期間を有する安定した $\text{Pt}^{4+}$ 溶液を提供する。この高い濃度は、 $\text{Pt}^{4+}$ 濃縮貯蔵液が少量単位で保存されることを可能にする。混合電解質溶液は、濃縮貯蔵液ほど保存期間が長くはないので、これらの溶液は、ウエハが混合電解質溶液に暴露される直前に合わされて希釈される。

## 【 0 0 2 0 】

50

混合電解質溶液は、活性化を経ることなくCu基板上に堆積することが可能である。ガラス及び1～2nmのRuなどの非導電性の又は導電性の低い基板上への堆積は、適切な活性化手順を使用して実現することができる。

#### 【0021】

本発明のこの実施形態は、1nmから30nmの間の厚さのプラチナ含有層を提供する。好ましくは、プラチナ含有層は、純プラチナである。プラチナ含有層は、比較的薄いので、希釈された浴で十分である。一実施形態では、ウエハは、流れ続ける混合電解質溶液に暴露される。別の一実施形態では、ウエハは、静止した混合電解質溶液浴の中に一定の期間にわたって置かれる。混合電解質溶液の中で、プラチナ及びチタンの濃度は非常に低いので、一実施形態では、混合電解質溶液は、ウエハに暴露された後に廃棄処分することができる(工程120)。なぜならば、濃度が低いということは、破棄されるプラチナ及びチタンが少量であることを意味するからである。別の一実施形態では、混合電解質溶液は、ウエハに暴露された後に再利用される。再利用は、希釈混合物の再活性化を通じて実現することができる。

10

#### 【0022】

別の一実施形態では、混合電解質溶液は、0.002Mの $H_2PtCl_6$ と、0.04Mの $CoSO_4$ と、0.13Mのエチレンジアミンとを含む。pHは、約10に維持される。温度は、約20に維持される。

#### 【0023】

総じて、めっきのために使用される混合電解質溶液は、100:1から2:1の間の $Co^{2+}$ イオン対 $Pt^{4+}$ イオン比で $Co^{2+}$ イオン及び $Pt^{4+}$ イオンを有する。より好ましくは、めっきのために使用される混合電解質溶液は、50:1から4:1の間の $Co^{2+}$ イオン対 $Pt^{4+}$ イオン比で $Co^{2+}$ イオン及び $Pt^{4+}$ イオンを有する。好ましくは、混合電解質溶液は、12:1から2:1の間のアミン配位子対 $Co^{2+}$ 比を有する。また、 $Pt^{4+}$ イオンは、 $H_2PtCl_6$ からくる。 $Co^{2+}$ イオンは、 $CoSO_4$ からくる。アミン配位子は、 $NH_4OH$ 又はエチレンジアミンからくる。アミン配位子によって、 $Co^{2+}$ 還元剤は、成功裏に $Pt^{4+}$ からのプラチナの堆積を可能にすることを、予期せず見いだされた。理論に縛られることなく、アミン配位子は、更に低温で且つ更に低pHでのプラチナ堆積を可能にするのに有用であると考えられる。

20

#### 【0024】

総じて、ウエハ又はその他のめっき表面は、10から40の間の温度で混合溶液に暴露される。めっき表面は、プラチナ含有層を選択的に上に堆積される表面である。このような選択的堆積では、堆積を望まない部分の表面を保護するために、マスクを使用することができる。好ましくは、混合溶液は、6から11のpHを有する。好ましくは、混合溶液は、1～500mMの濃度で $Co^{2+}$ を提供する。より好ましくは、混合溶液は、25～300mMの濃度で $Co^{2+}$ を提供する。最も好ましくは、混合溶液は、30～250mMの濃度で $Co^{2+}$ を提供する。温度及びpHが低ければ、半導体製造プロセスによって層が受ける損傷が少なくすむ。また、このようなプロセスは、銅表面を攻撃及び損傷するかもしれない活性化工程を必要としない。また、このようなプロセスは、ガス副生成物を発生させない。

30

40

#### 【0025】

好ましくは、混合溶液は、ホウ素フリーである。好ましくは、混合溶液は、リンフリーである。好ましくは、混合溶液は、ヒドラジンフリーである。好ましくは、混合溶液は、ホルムアルデヒドフリーである。ホウ素フリー、リンフリー、ヒドラジンフリー、及びホルムアルデヒドフリーの混合溶液の提供は、ホウ素含有還元剤、リン含有還元剤、ヒドラジン、又はホルムアルデヒドを使用することによって提供される不純物を有さない更に純粋なめっきを可能にすることを、見いだされた。また、ヒドラジンの使用を回避することによって、更に安全で且つ更に環境に優しいプロセスが提供される。

#### 【0026】

その他の実施形態では、 $Co^{2+}$ 源は、 $CoCl_2$ 又は $Co(CH_3COO)_2$ 又は $Co^{2+}$

50

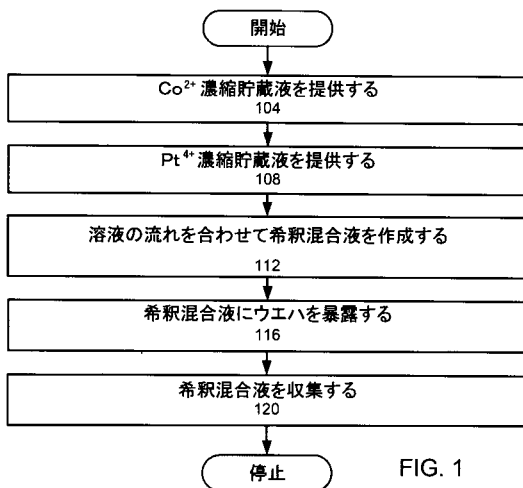
のその他の可溶性塩である。一実施形態では、堆積されるプラチナ含有層は、少なくとも 99.9% 純粋なプラチナである。より好ましくは、堆積されるプラチナ含有層は、純プラチナである。

【0027】

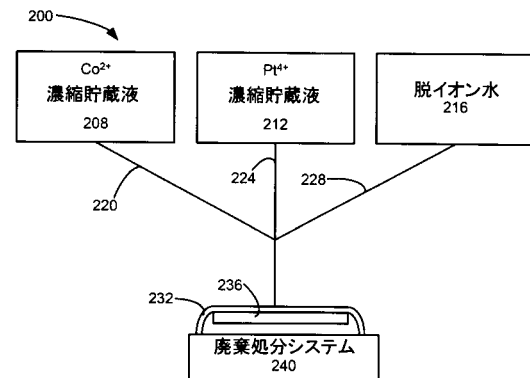
本発明は、幾つかの好ましい実施形態の観点から説明されているが、本発明の範囲に含まれるものとして、代替形態、置換形態、変更形態、及び代わりとなる様々な均等物がある。また、本発明の方法及び装置を実現する多くの代替のやり方があることも、留意されるべきである。したがって、以下の添付の特許請求の範囲は、本発明の真の趣旨及び範囲に含まれるものとして、このようなあらゆる代替形態、置換形態、及び代わりとなる様々な均等物を含むことが意図されている。

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 アルドナ・ジャグミニエーヌ  
リトアニア国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 5 2 4 3 , ビストリシオス, 9 - 1
- (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・ドライブ, 1  
0 4



【外国語明細書】  
2015196904000001.pdf