



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201602409 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：104110609

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl. : C23C18/44 (2006.01)

C23C18/16 (2006.01)

(30)優先權：2014/04/02 美國

14/243,793

(71)申請人：蘭姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：諾卡斯 尤真尼加斯 NORKUS, EUGENIJUS (LT)；史達克維淇妮 伊娜 STANKEVICIENE, INA (LT)；潔格蜜妮內 艾朵娜 JAGMINIENE, ALDONA (LT)；塔瑪邵斯凱特—塔瑪西奈特 洛雷塔 TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, LORETA (LT)；喬伊 阿尼律陀 JOI, ANIRUDDHA (US)；多迪 葉斯帝 DORDI, YEZDI (US)

(74)代理人：許峻榮

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

使用錯合 Co^{2+} 金屬離子還原劑之連續鉑層的無電鍍沉積

ELECTROLESS DEPOSITION OF CONTINUOUS PLATINUM LAYER USING COMPLEXED CO^{2+} METAL ION REDUCING AGENT

(57)摘要

提供一種鉑的無電鍍沉積溶液。該溶液包含 Co^{2+} 離子、 Pt^{4+} 離子、及胺配位基。 Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例係介於 100:1 與 2:1 之間。該溶液允許不需高溫及高 pH 值之鉑的無電鍍沉積。該溶液允許純鉑層的沉積。

A solution for electroless deposition of platinum is provided. The solution comprises Co^{2+} ions, Pt^{4+} ions, and amine ligands. A ratio of Co^{2+} to Pt^{4+} ion is between 100:1 and 2:1. The solution allows for electroless deposition of platinum without requiring high temperatures and high pH. The solution allows for the deposition of a pure platinum layer.

指定代表圖：

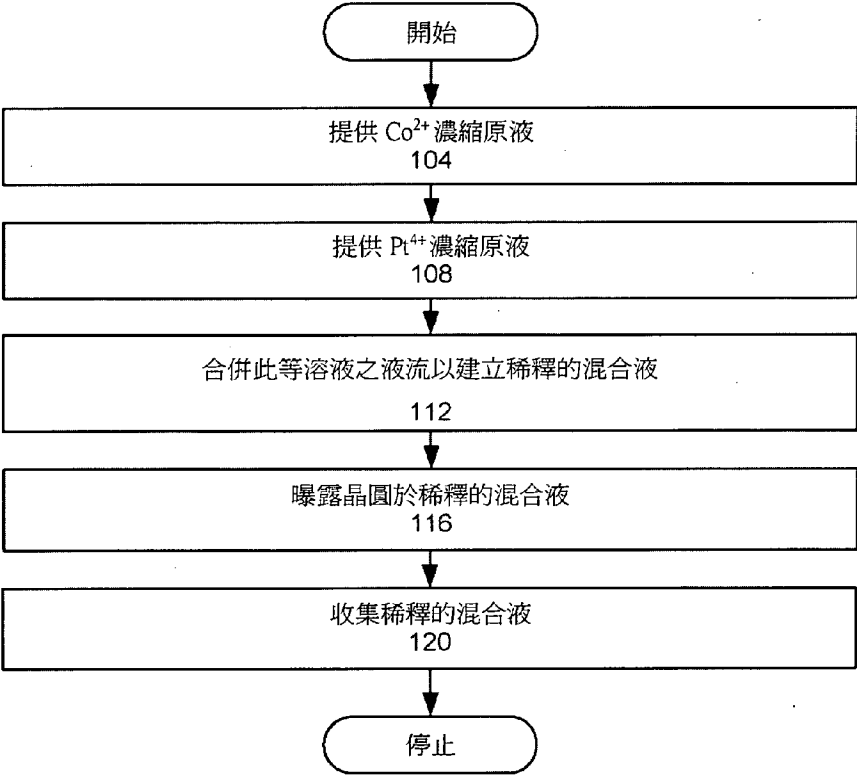


圖 1



申請日: 104.4. /

201602409

【發明摘要】

IPC分類: C23C18/44(2006.01)
C23C18/16(2006.01)【中文發明名稱】使用錯合 Co^{2+} 金屬離子還原劑之連續鉑層的無電鍍沉積

【英文發明名稱】ELECTROLESS DEPOSITION OF CONTINUOUS PLATINUM

LAYER USING COMPLEXED Co^{2+} METAL ION REDUCING AGENT

【中文】提供一種鉑的無電鍍沉積溶液。該溶液包含 Co^{2+} 離子、 Pt^{4+} 離子、及胺配位基。 Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例係介於100:1與2:1之間。該溶液允許不需高溫及高pH值之鉑的無電鍍沉積。該溶液允許純鉑層的沉積。

【英文】A solution for electroless deposition of platinum is provided. The solution comprises Co^{2+} ions, Pt^{4+} ions, and amine ligands. A ratio of Co^{2+} to Pt^{4+} ion is between 100:1 and 2:1. The solution allows for electroless deposition of platinum without requiring high temperatures and high pH. The solution allows for the deposition of a pure platinum layer.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】使用錯合 Co^{2+} 金屬離子還原劑之連續鉑層的無電鍍沉積

【英文發明名稱】ELECTROLESS DEPOSITION OF CONTINUOUS PLATINUM LAYER USING COMPLEXED Co^{2+} METAL ION REDUCING AGENT

【技術領域】

【0001】本發明關於在半導體晶圓上形成半導體元件的方法。更具體而言，本發明關於沉積含鉑層以形成半導體元件的方法。

【先前技術】

【0002】在形成半導體元件的操作中，鉑的薄層可加以沉積。此沉積可藉由無電式電鍍提供。

【發明內容】

【0003】爲了達到上述需求及依照本發明的目的，提供含鉑層無電式電鍍的方法。提供安定的 Co^{2+} 濃縮原液。提供安定的 Pt^{4+} 濃縮原液。來自該 Co^{2+} 濃縮原液的液流係與來自該 Pt^{4+} 濃縮原液的液流及無氧、除氣之DI水合併，以提供用於無電鍍沉積Pt的混合之電解質溶液。基板係曝露於該混合的電解質溶液。

【0004】在本發明的另一種表現形式中，提供鉑的無電鍍沉積溶液。該溶液包含 Co^{2+} 離子、 Pt^{4+} 離子、及胺配位基。

【0005】 在本發明的另一種表現形式中，提供鉑層無電式電鍍的方法。提供鉑的無電鍍沉積溶液。該溶液包含 Co^{2+} 離子、 Pt^{4+} 離子、及胺配位基。基板係曝露於用於鉑的無電鍍沉積的該溶液。

【0006】 本發明的這些及其他特徵將以下列本發明詳細敘述結合下列附圖描述更多細節。

【圖式簡單說明】

【0007】 在隨附圖式的圖中，本發明以示例為目的而不是以限制為目的說明，且其中類似的參考數字係關於相似的元件，且其中：

【0008】 圖1係本發明實施例的流程圖。

【0009】 圖2係可用於本發明一個實施例中的系統示意圖。

【實施方式】

【0010】 本發明現將參照如隨附圖式中所說明的幾個較佳的實施例詳細描述。在以下說明中，為了提供本發明的透徹理解，說明許多具體細節。然而，顯然地，對於精於本項技術之人士而言，本發明可不具有某些或全部這些具體細節而實施。另一方面，為了不要不必要地模糊本發明，未詳細說明眾所周知的製程步驟及/或結構。

【0011】 鉑的無電鍍沉積已使用聯胺及其他含氮化合物作為還原劑達成。除了關於這些含氮還原劑的環境問題外，這些物種的氧化反應包含 N_2 氣體的產生，其可包含在沉積物中。此影響沉積的膜之純度，亦影響塗佈的品質。此外，在實際應用上，聯胺-鉑的電解液需操作在提高的溫度及高pH值中。此需

求對半導體互連線的後段金屬化製程係不受歡迎，因為介電材料在高pH值或高溫下易損壞。

【0012】本發明的一個實施例提供用於沉積Pt的含 Co^{2+} 無電式電鍍槽液，其中 Pt^{4+} 係從溶液還原以形成鉑金屬層，同時 Co^{2+} 係氧化為較高、較穩定氧化態的 Co^{3+} 。 Co^{2+} 比聯胺及其他含氫還原劑有顯著的益處。將聯胺替換成 Co^{2+} 金屬離子還原劑排除聯胺固有之毒性及揮發性，且使電鍍槽液更環保。此外，在電極沒有觀察到氣體產生（亦即 N_2 ）或副反應。此致使一平滑、連續、純的Pt膜。含 Co^{2+} 金屬離子的電鍍槽液亦可操作於較寬的溫度及pH值範圍。在室溫及相對低的pH值中選擇性地沉積純鉑膜的能力，使其應用於後段互連線金屬化製程時特別具吸引力，因為傳統電解液係操作在會造成圖案崩壞的高pH值及高溫中。

【0013】本發明的一個實施例使用的含 Co^{2+} 金屬離子還原劑的槽液係可操作於低於室溫且使用低pH值。這對聯胺及包含其他還原劑的電解液係不可能的。擴展的操作窗口使這樣的槽液對於互連線金屬化製程中做為銅覆蓋層的應用具有吸引力，在上述製程中為了避免圖案崩壞，中性至低的pH值及低溫係期望的。

【0014】鉑電極的形成對使用電漿蝕刻的記憶體應用係困難的。本發明的一個實施例允許在不使用電漿蝕刻的情況下於半導體製程中之Pt電極的選擇性圖案化。由於 Co^{2+} 金屬離子還原劑電解液的接近室溫操作，於鍍覆期間關於維持高溫的成本及複雜性亦可減低。

【0015】圖1係本發明一個實施例的高階流程圖。在此實施例中，提供 Co^{2+} 濃縮原液（步驟104）。提供 Pt^{4+} 濃縮原液（步驟108）。來自 Co^{2+} 濃縮原液的液流係與來自 Pt^{4+} 濃縮原液的液流及水合併，以提供該 Co^{2+} 濃縮原液及該 Pt^{4+} 濃縮原

液的混合電解質溶液（步驟112）。晶圓係曝露於 Co^{2+} 濃縮原液及 Pt^{4+} 濃縮原液的混合電解質溶液（步驟116）。該混合的電解質溶液係加以收集且可再活化以備未來使用或丟棄（步驟120）。

【0016】 在一個例子中， Co^{2+} 濃縮原液源提供 Co^{2+} 濃縮原液（步驟104）。 Pt^{4+} 濃縮原液源提供 Pt^{4+} 濃縮原液（步驟108）。圖2係本發明一個實施例可使用的系統200示意圖。該系統包含： Co^{2+} 濃縮原液源208，其包含 Co^{2+} 濃縮原液； Pt^{4+} 濃縮原液源212，其包含 Pt^{4+} 濃縮原液；及去離子水（DI, deionized water）源216，其包含去離子水。來自 Co^{2+} 濃縮原液源208的液流220係與來自 Pt^{4+} 濃縮原液源212的液流224及來自DI水源216的水流228合併，以提供 Co^{2+} 濃縮原液及 Pt^{4+} 濃縮原液的混合電解質溶液232（步驟112）。晶圓236係曝露於 Co^{2+} 濃縮原液及 Pt^{4+} 濃縮原液的混合電解質溶液232（步驟116）。收集該混合電解質溶液232（步驟120）。排放系統240可用以丟棄該混合電解質溶液232。一個替代的實施例提供該混合電解質溶液232的收集，其可再活化。

【0017】 在此例子中， Co^{2+} 濃縮原液包含含有 CoSO_4 的溶液。 Pt^{4+} 濃縮原液包含 H_2PtCl_6 及氫氧化銨。

【0018】 在一個實施例中， Co^{2+} 濃縮原液的液流220係與 Pt^{4+} 濃縮原液的液流224及DI水的水流228合併，以形成0.6 M HCl、0.6 M NH_4OH 、0.004 M H_2PtCl_6 、0.2 M CoCl_2 、及0.12 M二伸乙三胺（Diethylenetriamine）之混合的電解質溶液。該混合的電解質溶液具有在7-7.4之間的pH值及約20°C的溫度。

【0019】 Co^{2+} 濃縮原液提供安定的 Co^{2+} 溶液，其具有數年的貯藏期限而不降解。高濃度允許 Co^{2+} 濃縮原液儲存於較小的容積中。此外， Pt^{4+} 濃縮原液提供安定的 Pt^{4+} 溶液，其具有數年的貯藏期限而不降解。高濃度允許 Pt^{4+} 濃縮原液儲

存於較小的容積中。此等溶液係緊接在曝露晶圓於混合的電解質溶液之前加以合併及稀釋，因為混合的電解質溶液沒有如濃縮原液有那麼長的貯藏期限。

【0020】混合的電解質溶液係可不需任何活化而沉積在Cu基板上。沉積在非導電性或差導電性的基板（諸如玻璃及1-2 nm Ru）可使用適當的活化方案達成。

【0021】本發明的此實施例提供厚度在1 nm與30 nm之間的含鉑層。較佳是，該含鉑層係純鉑。因為含鉑層係相對地薄，所以稀釋的槽液係足夠的。在一個實施例中，晶圓係曝露於混合電解質溶液的連續流。在另一個實施例中，晶圓係放置在混合電解質溶液之靜止的槽液中一段時間。在一個實施例中，由於在混合的電解質溶液中鉑及鈦的濃度係非常低，因此混合的電解質溶液在晶圓曝露後可丟棄（步驟120），因為低濃度表示只有少量的鉑及鈦被丟棄。在另一個實施例中，混合的電解質溶液在晶圓曝露後可回收。該回收可藉由稀釋混合液的再活化達成。

【0022】在另一個實施例中，混合的電解質溶液包含0.002 M H_2PtCl_6 、0.04 M CoSO_4 、及0.13 M 乙二胺（Ethylenediamine）。pH值係維持在10左右。溫度係維持在約20°C。

【0023】通常，用於鍍覆之混合的電解質溶液具有 Co^{2+} 及 Pt^{4+} 離子， Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例介於100：1與2：1之間。更佳是，用於鍍覆之混合的電解質溶液具有 Co^{2+} 及 Pt^{4+} 離子， Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例介於50：1與4：1之間。較佳是，混合的電解質溶液具有胺配位基比 Co^{2+} 的比例在12：1與2：1之間。此外， Pt^{4+} 離子來自 H_2PtCl_6 。 Co^{2+} 離子來自 CoSO_4 。胺配位基來自 NH_4OH 或乙二胺。吾人

不預期地發現胺配位基使 Co^{2+} 還原劑能夠成功地允許來自 Pt^{4+} 的鉑沉積。不受理論限制，吾人相信胺配位基幫助提供較低溫度及較低pH值的鉑沉積。

【0024】一般而言，晶圓或其他鍍覆表面係在溫度介於 10°C 至 40°C 之間曝露於混合溶液。鍍覆表面係含鉑層選擇性地沉積在其上的一表面。此選擇性的沉積可使用遮罩以保護不期望沉積的表面。較佳是，混合溶液具有6至11的pH值。較佳是，混合溶液提供介於1-500 mM之間濃度的 Co^{2+} 。更佳是，混合溶液提供介於25-300 mM之間濃度的 Co^{2+} 。更佳是，溶液混合液提供介於30-250 mM之間濃度的 Co^{2+} 。較低的溫度及較低的pH值提供對由半導體製程提供之層較少破壞的沉積。此外，此製程不需任何可能侵蝕及損壞銅基板的活化步驟。此外，此製程不產生氣體副產物。

【0025】較佳是，混合溶液係無硼的。較佳是，混合溶液係無磷的。較佳是，混合溶液係無聯胺的。較佳是，混合溶液係無甲醛的。吾人發現提供不含硼、磷、聯胺、及甲醛的混合溶液允許更純的鍍覆，其沒有由使用含硼還原劑、含磷還原劑、聯胺、或甲醛提供的雜質。此外，避免使用聯胺提供較安全且更環保的製程。

【0026】在其他實施例中， Co^{2+} 的來源係 CoCl_2 或 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或其他可溶解的 Co^{2+} 鹽。在一個實施例中，沉積的含鉑層係至少99.9%的純鉑。更佳是，沉積的含鉑層係純鉑。

【0027】雖然本發明已由幾個較佳的實施例描述，仍存在修改、排列及各種替代等同物，其皆落入隨附申請專利範圍之範疇內。亦應注意有許多替代的方式實施本發明的方法和裝置。因此，下列隨附申請專利範圍要求被解釋為包括落入本發明的真實精神和範圍內的所有這些修改、排列和各種替代等同物。

【符號說明】

【0028】

200	系統
208	Co^{2+} 濃縮原液源
212	Pt^{4+} 濃縮原液源
216	去離子水源
220	液流
224	液流
228	水流
232	混合電解質溶液
236	晶圓
240	排放系統

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鉑的無電鍍沉積溶液，包含：

Co^{2+} 離子；

Pt^{4+} 離子；及

胺配位基。

【第2項】如申請專利範圍第1項之鉑的無電鍍沉積溶液，其中該溶液具有介於6至11之間的pH值（包含6及11），及 Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例係介於100：1與2：1之間。

【第3項】如申請專利範圍第2項之鉑的無電鍍沉積溶液，更包含 Cl^- 離子。

【第4項】如申請專利範圍第3項之鉑的無電鍍沉積溶液，其中 Co^{2+} 離子的濃度係1-500 mM。

【第5項】如申請專利範圍第1項之鉑的無電鍍沉積溶液，其中該溶液係不含硼、磷、聯胺、及甲醛。

【第6項】一種無電式電鍍的方法，提供一含鉑層的無電式電鍍，該方法包含：

提供一 Co^{2+} 濃縮原液；

提供一 Pt^{4+} 濃縮原液；

合併來自該 Co^{2+} 濃縮原液的液流、來自該 Pt^{4+} 濃縮原液的液流及水，以提供該 Co^{2+} 濃縮原液及該 Pt^{4+} 濃縮原液之一混合的電解質溶液；及
曝露一基板於該 Co^{2+} 濃縮原液及該 Pt^{4+} 濃縮原液之該混合的電解質溶液。

【第7項】如申請專利範圍第6項之無電式電鍍的方法，其中曝露該基板於該 Co^{2+} 濃縮原液及該 Pt^{4+} 濃縮原液之該混合的電解質溶液的步驟，包含：

提供介於 10°C 至 40°C 之間（包含 10°C 及 40°C ）的溶液溫度；及
提供介於6至11之間（包含6及11）的pH值。

【第8項】如申請專利範圍第7項之無電式電鍍的方法，其中曝露該該基板於該 Co^{2+} 濃縮原液及該 Pt^{4+} 濃縮原液之該混合的電解質溶液的步驟，提供介於1-500 mM之間濃度的 Co^{2+} 。

【第9項】如申請專利範圍第8項之無電式電鍍的方法，更包含丟棄該混合的電解質溶液。

【第10項】如申請專利範圍第9項之無電式電鍍的方法，其中該含鉑層係99.9%的純鉑。

【第11項】如申請專利範圍第8項之無電式電鍍的方法，更包含再活化該混合的電解質溶液。

【第12項】 如申請專利範圍第8項之無電式電鍍的方法，其中該 Co^{2+} 濃縮原液包含一 CoSO_4 溶液。

【第13項】 如申請專利範圍第12項之無電式電鍍的方法，其中該 Pt^{4+} 濃縮原液包含一 H_2PtCl_6 溶液及胺配位基。

【第14項】 如申請專利範圍第13項之無電式電鍍的方法，其中該 Co^{2+} 濃縮原液更包含胺配位基。

【第15項】 如申請專利範圍第14項之無電式電鍍的方法，其中該 Pt^{4+} 濃縮原液具有超過一年的貯藏期限。

【第16項】 如申請專利範圍第15項之無電式電鍍的方法，其中該 Co^{2+} 濃縮原液具有超過一年的貯藏期限。

【第17項】 如申請專利範圍第14項之無電式電鍍的方法，其中該混合的電解質溶液係不含硼、磷、聯胺、及甲醛。

【第18項】 如申請專利範圍第6項之無電式電鍍的方法，其中該混合的電解質溶液係不含硼、磷、聯胺、及甲醛。

【第19項】 一種無電式電鍍的方法，提供一鉑層的無電式電鍍，該方法包含：
提供用於鉑的無電鍍沉積的一溶液，該溶液包含：

Co^{2+} 離子；

Pt^{4+} 離子；及

胺配位基；及

曝露一基板於用於鉑的無電鍍沉積的該溶液。

【第20項】 如申請專利範圍第19項之無電式電鍍的方法，其中該提供溶液的步驟，提供pH值介於6至11之間（包含6及11）且溫度介於 10°C 至 40°C （包含 10°C 及 40°C ）的該溶液，且其中 Co^{2+} 比 Pt^{4+} 離子的比例係介於100：1與2：1之間。

【發明圖式】

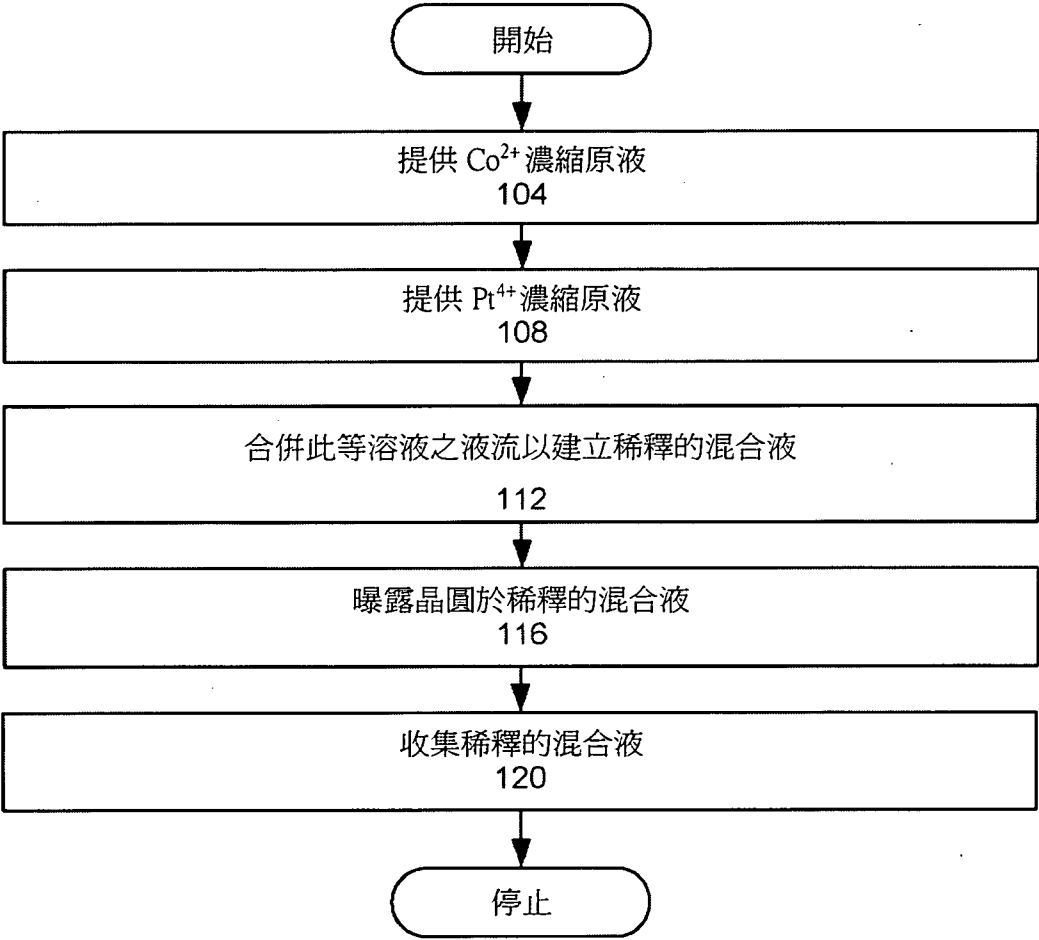


圖 1

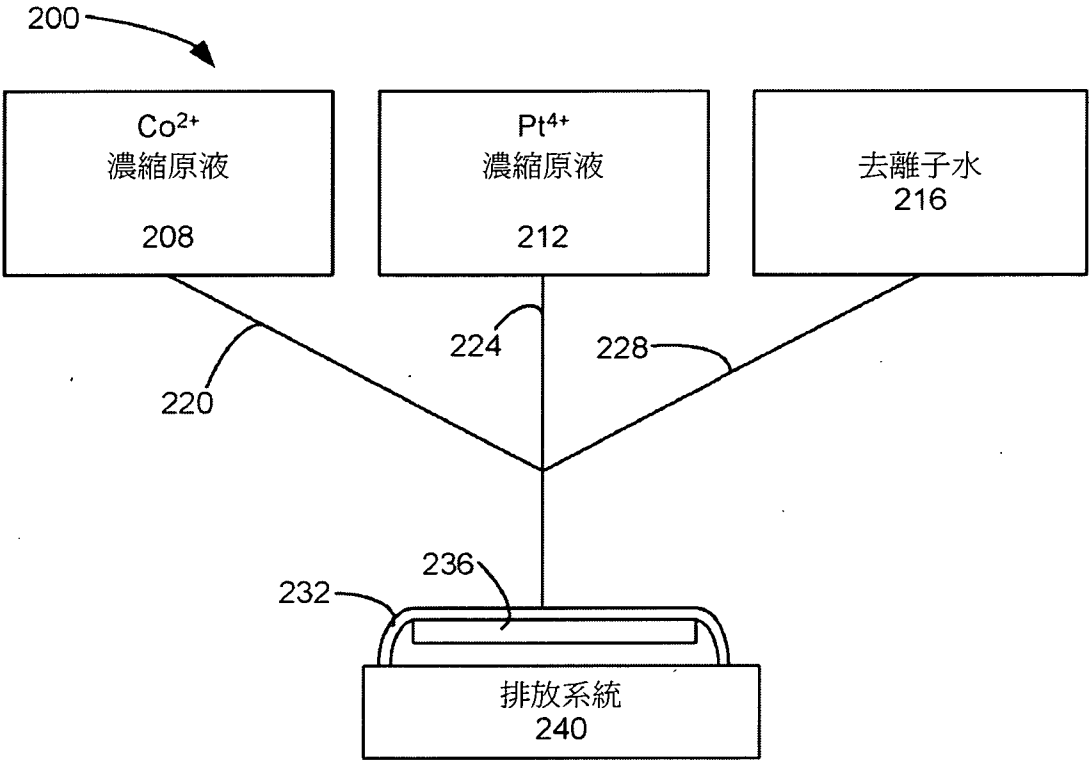


圖 2