

(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2012-144797

(P2012-144797A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.

C25D 17/10 (2006.01)

F1

C25D 17/10 101B

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-5772 (P2011-5772)
 (22) 出願日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100139240
 弁理士 影山 秀一
 (74) 代理人 100076679
 弁理士 富田 和夫
 (74) 代理人 100119921
 弁理士 三宅 正之
 (72) 発明者 中矢 清隆
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
 テリアル株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気銅めっき用含リン銅アノードおよびそれを用いた電解銅めっき方法

(57) 【要約】

【課題】半導体ウエハ等への精緻な銅配線を形成する場合にも、アノードスライムの発生を抑制するとともに、半導体ウエハ等の被めっき材表面における汚染、突起等のめっき欠陥の発生防止を図ることができる電気銅めっき用の含リン銅アノードを提供する。

【解決手段】Zrの含有量が5～10wtppm、リンの含有量が100～800wtppm、残部が銅および不可避不純物であることを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノードにより、前記の課題を解決する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Zrの含有量が5～10wtppm、リンの含有量が100～800wtppm、残部が銅および不可避不純物であることを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノード。

【請求項 2】

請求項 1 に記載された電気銅めっき用含リン銅アノードを用いた電解銅めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気めっきの際に、めっき浴中のアノード側で発生するスライム等のパーティクルの発生を抑える電気めっき用含リン銅アノードに関し、さらに詳しくは、微細な銅配線を電気めっきにより形成するための電気めっき用含リン銅アノードおよびそれを用いた電解銅めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、電気銅めっきのアノード電極として電気銅や無酸素銅を用いた電気銅めっきが行われているが、多量のアノードスライムが発生しやすく、また、これを原因として被処理材にめっき欠陥が発生しやすいという問題点があった。

【0003】

そして、これを解決するために、含リン銅をアノード電極として用いた電気銅めっきが行われるようになってきている。

【0004】

含リン銅アノードを用いた電気銅めっきによれば、電解時にアノード表面に亜酸化銅や銅粉等を主成分とするブラックフィルムが形成されるため、アノードスライムの発生は低減され、その結果として、めっき欠陥の発生も減少するようになってきた。しかしながら、ブラックフィルムが厚く成長するとアノード表面から脱落し、めっき液中に流出するとカソード表面に付着し突起などのめっき欠陥発生の原因となる。ブラックフィルムが厚く成長し脱落するのは、一価銅の不均化反応により金属銅や亜酸化銅が生成するためである。

【0005】

そこで、最近では、アノードに含有される酸素含有量を規定するとともに、アノード電極の結晶粒度を規定した純銅アノードを用いた電気銅めっき（例えば、特許文献 1 参照）、あるいは、アノードに含有されるリン含有量を規定するとともに、アノード電極の結晶粒径を規定した含リン銅アノードを用いた電気銅めっき（例えば、特許文献 2，3 参照）が開発され、アノードスライムの発生低減およびめっき欠陥の発生防止が図られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 4011336 号明細書

【特許文献 2】特許第 4034095 号明細書

【特許文献 3】特許第 4076751 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、従来の含リン銅アノードを用いた電気銅めっきにおいては、電解の進行とともに、含リン銅アノード表面に、銅粉、亜酸化銅、リン化銅、塩化銅等を主成分とするブラックフィルムが形成されるが、電解がさらに進行しブラックフィルムが厚く成長すると、これが含リン銅アノード表面から脱落しアノードスライム発生の原因となったり、あるいは、めっき浴中に拡散することにより被めっき材表面（カソード表面）に付着し、半導体ウエハ等の被めっき材表面の汚染、突起等のめっき欠陥発生の原因となったりしていた

10

20

30

40

50

。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、電気銅めっきにより、例えば、半導体ウエハ等への精緻な銅配線を形成する場合にも、アノードスライムの発生を抑制するとともに、半導体ウエハ等の被めっき材表面における汚染、突起等のめっき欠陥の発生防止を図ることができる電気銅めっき用の含リン銅アノードを提供することを一つの目的とする。

【 0 0 0 9 】

また、前記電気銅めっき用の含リン銅アノードを用いることによって、アノードスライムの発生低減を図ると同時に、例えば、半導体ウエハ等の被めっき材表面における汚染、突起等のめっき欠陥の発生防止を図ることができる電気銅めっき方法を提供することを、

10

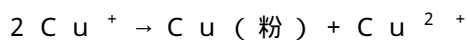
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、電気銅めっき時における、含リン銅アノードの結晶粒界の形態とアノードスライムの発生、めっき欠陥の関連性について鋭意研究を行った結果、以下の知見を得た。

【 0 0 1 1 】

従来の含リン銅アノードを用いた電気銅めっきにおいては、電解の進行とともにブラックフィルムが厚く成長し脱落するのは、一価銅の不均一化反応、例えば、



20

により、金属銅や亜酸化銅が生成するためであるが、電解初期に形成されるブラックフィルムの性状は、後々まで影響を及ぼすことから、電解初期に均一で一価銅イオン (Cu^{+}) の発生の少ないブラックフィルムを形成することが重要であるとの観点から、電解初期に均一で一価銅イオン (Cu^{+}) の発生の少ないブラックフィルムを形成する諸条件について検討したところ、含リン銅アノード中に所定量の Zr を添加することにより S が固定され高融点析出物となる。それにより結晶粒が微細化し均一な溶解が進み、均一にブラックフィルムが形成されることを見出した。また、Zr 添加アノードを溶解すると Zr が液中へ溶解する可能性があるが、電極電位上 Zr が析出することはない。

【 0 0 1 2 】

即ち、本発明者らは、電気銅めっき用の含リン銅アノードにおいて、該含リン銅アノード表面のブラックフィルムの性状には、含リン銅アノードに含まれる微量添加成分の存在が影響しているという仮説に基づき鋭意研究を重ねた結果、5 ~ 10 wt ppm の Zr を添加した場合、結晶粒が微細になり、均一な溶解が進み、均一にブラックフィルムが形成されるということを見出し、特に高電流密度での使用に対応できるという全く新規な知見を見出した。

30

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明者らは、Zr の含有量が 5 ~ 10 wt ppm である電気銅めっき用含リン銅アノードを使用し、例えば、半導体ウエハ等に電解銅めっきした場合には、半導体ウエハ表面に汚染、突起等のめっき欠陥のない精緻な銅配線を形成し得ることを見出したのである。

40

【 0 0 1 4 】

本発明は、前記知見に基づいてなされたものであって、

「(1) Zr の含有量が 5 ~ 10 wt ppm、リンの含有量が 100 ~ 800 wt ppm、残部が銅および不可避不純物であることを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノード。

(2) (1) に記載された電気銅めっき用含リン銅アノードを用いた電解銅めっき方法。」

を特徴とするものである。

【 0 0 1 5 】

つぎに、本発明について詳細に説明する。

50

【0016】

まず、本発明者らは、電気銅めっきにおける含リン銅アノード表面のブラックフィルム脱落までの時間について調査したところ、以下の知見を得た。

(a) Zr が添加されていない場合、結晶粒の粒径は、 $14.5\mu\text{m}$ であり、結晶粒が大きいため、ブラックフィルムは、 974s と短時間で脱落する。

【0017】

また、含リン銅アノードの平均結晶粒径（双晶も結晶粒としてカウントする）の測定は、電界放出型走査電子顕微鏡を用いた EBSD 測定装置（HITACHI 社製 S4300-SE, EDAX/TSI 社製 OIM Data Collection）と、解析ソフト（EDAX/TSI 社製 OIM Data Analysis ver. 5.2）によって得られた結果から結晶粒界を決定し、観察エリア内の結晶粒子数を算出し、エリア面積を結晶粒子数で割って結晶粒子面積を算出し、それを円換算することにより平均結晶粒径（直径）を求めることができる。

(b) 一方、Zr 添加量が $5\sim 10\text{wtppm}$ である場合、結晶粒の粒径は、 $5.6\sim 9.7\mu\text{m}$ であり、結晶粒が (a) の場合に比べて小さいため、ブラックフィルムは、脱落までの時間が $1411\sim 1460\text{s}$ と長時間である。

(c) さらに、Zr 添加量が 12wtppm である場合、結晶粒の粒径は、 $13.2\mu\text{m}$ であり、かえって結晶粒は大きくなり、ブラックフィルムは 1151s と比較的短時間で脱落する。

(d) したがって、Zr 添加量は、 $5\sim 10\text{wtppm}$ と定めた。

(e) また、電気めっき用含リン銅アノードに含まれるリンの含有量は、質量%で、 $100\sim 800\text{ppm}$ のリンを含有していることが望ましく、リン含有量がこの範囲から外れると安定したブラックフィルムが形成されずアノードスライムが発生する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の電気銅めっき用含リン銅アノードおよびそれを用いた電気銅めっき方法によれば、例えば、電気銅めっきにより、半導体ウエハ等への精緻な銅配線を形成する場合にも、アノードスライムの発生を抑制するとともに、半導体ウエハ等の被めっき材表面におけるスライムに起因する汚染、突起等のめっき欠陥の発生防止を図ることができる

【発明を実施するための形態】

【0019】

つぎに、本発明について、実施例により具体的に説明する。

【実施例】

【0020】

初めに、本発明の電気めっき用含リン銅アノードの製造方法について説明する。まず、純度 99.99% 以上の電気銅を、例えば、高純度 Ar ガスなどの高純度不活性ガス雰囲気、CO ガスを $2\sim 3\%$ 含む窒素ガスなどの還元ガス雰囲気、または真空雰囲気で、温度： $1150\sim 1300$ で溶解して、酸素含有量 10wtppm 以下、好ましくは、酸素含有量 5wtppm 以下、さらに好ましくは酸素含有量 2wtppm 以下に調整するとともに、リン含有量が $100\sim 800\text{wtppm}$ 、Zr 含有量が $5\sim 10\text{wtppm}$ となるようにリン、Zr を添加した溶湯を作製し、この溶湯を、凝固させることにより、Cu 純度 99.99% 以上、リン含有量： $100\sim 800\text{wtppm}$ 、Zr 含有量： $5\sim 10\text{wtppm}$ 、酸素含有量： 10wtppm 以下の含リン銅鑄塊を製造する。

【0021】

本発明では、例えば、一方向凝固により銅鑄塊を作製するが、これは、一方向凝固させることによりガス成分はインゴットの最上面に放出されていき、仮にトラップされたガスが存在していても表面研削などにより簡単に除去することができ、また通常の鑄造により得られたインゴットよりも引け巣やボイドの発生が少なく、歩留まりが向上するからである。

【0022】

なお、銅鑄塊の製法は一方向凝固に限定されず、例えば半連続鑄造、連続鑄造などによっても、引け巣やボイドや割れといった鑄造欠陥が無く、酸素を10wtppm未満に抑えリン成分のバラツキを抑えた含リン銅鑄塊を得ることができる。

【0023】

こうして得られたアノードを本発明アノード1～6とした。

【0024】

また、比較のために、Zrを含有しないもの、および、Zr含有量が3wtppm、12wtppmのものも作成した。これらを比較例アノード1～5とした。

【0025】

つぎに、前記のように作成した電気めっき用含リン銅アノードの性能評価をつぎの方法により行った。

【0026】

すなわち、めっき浴組成を

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 75 g/L

H_2SO_4 : 180 g/L

Cl^- : 50 wtppm

PEG (ポリエチレングリコール、分子量6000) : 400 wtppm

SPS (sodium bis-3-sulfopropyl disulfide)

: 1 wtppm

に調整し、電流密度を5 A/dm² (通常電流密度は、2～3 A/dm²) として、ブラックフィルム脱落までの時間と各アノードの結晶粒の粒径を計測した。

【0027】

その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

試料	Zr添加量 wtppm	P添加量 wtppm	結晶粒径 μm	ブラックフィルム脱落までの時間(s)
比較例アノード1	0	500	14.5	974
比較例アノード2	3	500	15.3	970
比較例アノード3	5	0	14.7	548
比較例アノード4	10	900	12.5	956
本発明アノード1	5	500	9.7	1423
本発明アノード2	6	300	8.5	1411
本発明アノード3	6	500	8.7	1455
本発明アノード4	6	800	8.3	1460
本発明アノード5	8	500	5.6	1432
本発明アノード6	10	500	6.7	1444
比較例アノード5	12	500	13.2	1151

表1の結果から明らかなように、Zrを5～10wtppm添加することによって、結晶粒が微細になり、均一にブラックフィルムが形成されるため、ブラックフィルム脱落までの時間が長くなることが確認できた。

【0029】

一方、Zrを添加していないもの、もしくは、10wtppmを超えて添加したものは

、結晶粒の微細化が起こらず、ブラックフィルムが早く脱落することがわかる。

【 0 0 3 0 】

表 1 に示した本発明アノード 1 ～ 6 、比較例アノード 1 ～ 5 (いずれも、アノード表面積は 530 cm^2) を用い、半導体ウエハをカソードとして、5 枚の半導体ウエハに対して、以下の条件で電気銅めっきを行った。

めっき液： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 g / L ,

H_2SO_4 50 g / L ,

Cl^- 50 ppm ,

添加剤 ポリエチレングリコール：400 ppm (分子量 6000)

めっき条件：液温 25°C 、

カソード電流密度 5 A / dm^2 、

めっき時間 20 分 / 枚、

前記の本発明アノード 1 ～ 6 、比較例アノード 1 ～ 5 について、電気銅めっき開始から 5 枚目のウエハの電気銅めっき完了 (100 分) 後までに発生したアノードスライム発生量を測定した。

【 0 0 3 1 】

また、めっき後の半導体ウエハ表面を、光学顕微鏡で観察し、ウエハ表面に形成されている高さ $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の突起を欠陥とみなして、突起欠陥数をカウントした。

【 0 0 3 2 】

これらの測定結果を表 2 、表 3 に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

種別		欠陥発生数(個/枚)					アノード スライム 発生量 (mg)
		1枚目	2枚目	3枚目	4枚目	5枚目	
本発明 アノード	1	0	0	0	0	0	<10
	2	0	0	0	0	1	<10
	3	0	0	0	1	0	<10
	4	0	0	0	0	0	<10
	5	0	0	0	0	1	<10
	6	0	0	0	1	0	<10

(注)アノードスライム発生量は、5枚目のウエハめっき完了時の合計量。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

種別		欠陥発生数(個/枚)					アノード スライム 発生量 (mg)
		1枚目	2枚目	3枚目	4枚目	5枚目	
比較例 アノード	1	0	1	2	2	4	75
	2	0	2	1	2	3	76
	3	3	2	5	5	8	152
	4	0	2	1	3	3	82
	5	0	2	1	2	4	63

(注)アノードスライム発生量は、5枚目のウエハメッキ完了時の合計量。

10

表 2、表 3 に示される結果から、本発明の電気銅めっき用含リン銅アノードを用いた電気銅めっき方法によれば、例えば、半導体ウエハ等への精緻な銅配線を形成する場合にも、アノードスライムの発生を抑制するとともに、半導体ウエハ等の被めっき材表面における汚染、突起等のめっき欠陥の発生防止を図ることができる。

20

【 0 0 3 5 】

しかるに、Zr 添加量が 5 ~ 1 0 w t p p m を逸脱する比較例アノードでは、アノードスライム発生量が多いばかりか、スライム起因のめっき欠陥が多発していることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 6 】

以上のとおり、本発明は、電気銅めっきに際して、アノードスライムの発生を抑制でき、被めっき材表面におけるめっき欠陥の発生を防止し得るという優れた効果を有し、特に、半導体ウエハ等への精緻な銅配線形成に適用された場合には、半導体ウエハ上への汚染、突起等の欠陥が発生を防止することができるため、工業的な有用性が極めて高い。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 喜多 晃一
埼玉県北本市下石戸上 1 9 7 5 - 2 三菱マテリアル株式会社中央研究所金属加工プロセス開発センター内
- (72)発明者 熊谷 訓
福島県いわき市小名浜字吹松 1 5 - 2 三菱マテリアル株式会社銅加工事業部技術部小名浜分室内
- (72)発明者 加藤 直樹
茨城県那珂市向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内
- (72)発明者 渡邊 眞美
茨城県那珂市向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内