

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年8月25日(25.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/102276 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 3/00 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052749
 - (22) 国際出願日: 2011年2月9日(09.02.2011)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2010-035972 2010年2月22日(22.02.2010) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関口 淳之輔(SEKIGUCHI, Junnosuke) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 村上 昌臣(MURAKAMI, Masaomi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 伊森 徹(IMORI, Toru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).
 - (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2011/102276 A1

(54) Title: AQUEOUS SOLUTION OF HIGH PURITY COPPER SULFONATE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 高純度スルホン酸銅水溶液及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: an aqueous solution of a high purity copper sulfonate; and a method for producing the aqueous solution of a high purity copper sulfonate by a simple procedure. Specifically disclosed is an aqueous solution of a high purity copper sulfonate, which is characterized in that: the copper concentration is not less than 90 g/L, the contents of metal impurities are respectively less than 10 mg/L in terms of metals; the chlorine content is less than 10 mg/L; and the sulfonic acid is represented by the following general formula. R-(SO₃H)_n (In the formula, R represents a lower alkyl group, a lower alkylidene group, a lower alkylene group or a hydroxyalkyl group; and n represents 1 or 2.)

(57) 要約: 本発明は、高純度スルホン酸銅水溶液、及びそれを簡易な方法で作製する方法を提供することを目的とする。本発明のスルホン酸銅水溶液は、銅濃度が90g/L以上で、金属不純物の含有量が金属換算でいずれも10mg/L未満であり、塩素の含有量が10mg/L未満であり、スルホン酸が下記一般式で表されるスルホン酸であることを特徴とするスルホン酸銅水溶液である。R-(SO₃H)_n (式中、Rは低級アルキル基、低級アルキリデン基、低級アルキレン基、又はヒドロキシアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

明 細 書

発明の名称：高純度スルホン酸銅水溶液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は高純度のスルホン酸銅水溶液及びそれを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 電気銅めっき液の銅原料として、一般的には硫酸銅が使用され、硫酸銅及び硫酸をベースとした電気銅めっき液が用いられている。硫酸銅の水への溶解濃度限界は銅濃度換算で約80 g/Lであり、これに硫酸を加えると更に溶解度が減少していく。

また、電気銅めっき液の銅原料として、メタンスルホン酸銅等のアルキルスルホン酸銅も使用されている。メタンスルホン酸銅は銅濃度換算で約120 g/Lまで水への溶解が可能である。従って、電気銅めっき液の銅原料を硫酸銅からメタンスルホン酸銅へ変更することにより、高銅濃度のめっき液の作製が可能となり、高電流密度での高速めっき成膜が可能で、電析量の多い銅めっきを行う際の原料塩として有効である。

[0003] 近年、貫通シリコンビア埋め込みめっき等、半導体用途で、高電流密度でのめっきが可能で、電析量の多い銅めっきを行うことが要求されており、メタンスルホン酸銅の使用が増え始めている。上記半導体用途では、めっき液の高純度化が要求されており、金属不純物を低減する必要がある。

[0004] メタンスルホン酸銅等のアルキルスルホン酸銅の水溶液を作製する方法として、(1)炭酸銅と、メタンスルホン酸(アルキルスルホン酸)とを反応させ、作製する方法(特許文献1参照)、(2)高純度スルホン酸中での金属の電溶(特許文献2参照)が知られているが、これらの方法のうち、上記(1)は炭酸銅を合成する過程で通常は硫酸銅と炭酸塩を使用し、それらの純度が十分でないことにより、得られるメタンスルホン酸銅水溶液の純度が十分でなく、また、これを精製・除去するのは困難であった。例えば炭酸銅

をメタンスルホン酸へ溶解した場合、炭酸銅中にはナトリウムが数百ppm含まれており、得られるメタンスルホン酸銅水溶液にはナトリウムが含有され、これを精製・除去するのは困難であった。

[0005] また、上記(2)の場合、アノードから溶解した銅がカソード上に電析しないよう陰イオン交換膜を使用してアノード室とカソード室を仕切る必要がある。陰イオン交換膜には対イオンとして一般的に塩素イオンが付いている。金属自体は高純度であるので、金属不純物は避けられても、陰イオン交換膜を使用するため塩素イオンの汚染を避けることは困難であった。塩素イオンは電気銅めっき液の添加剤として使用されており、通常電気銅めっき液中数十mg/Lの濃度で管理されるので、めっき液として用いる原液に10mg/L以上の濃度で含まれていると、めっき液として調整する際にその濃度管理が難しくなる。

[0006] また、アルキルスルホン酸銅水溶液のpHは、めっき液として使用した場合の被めっき基板への影響を考慮すると高めの方が好ましく、できればpH2以上が好ましい。上記(2)の方法でアルキルスルホン酸銅水溶液を作製すると、通常はpHが2未満と低くなる。pHはpH調整剤を用いることによりpH2以上とすることもできるが、その場合、pH調整剤により、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン等が液中に含有され、それらのめっき液中への不純物としての混入が避けられず、好ましくない。アルキルスルホン酸濃度を所望の銅濃度に合わせてちょうど反応するように抑えることによりpHを高めにすることもできるが、この場合電溶時の液中電解質濃度が最終的に極端に低くなり、液抵抗が上がって高電圧となり、陰イオン交換膜の耐久性が持たなくなってしまうという問題があった。また、本発明者らが検討したところ、上記(2)の方法で得られるアルキルスルホン酸銅水溶液の純度が十分でない上、初期コストが大きいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-115925号公報

特許文献2：特表2006-529005号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、高純度のスルホン酸銅水溶液、及びそれを簡易な方法で作製する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、簡単な方法で高純度のスルホン酸銅水溶液を得ることについて鋭意検討を行った結果、金属銅をスルホン酸溶液中で酸化溶解させることにより高純度のスルホン酸銅水溶液を得ることができることを見出し、本発明に至った。

[0010] 即ち、本発明は以下の通りである。

(1) スルホン酸銅水溶液であって、銅濃度が90 g/L以上で、金属不純物の含有量が金属換算でいずれも10 mg/L未満であり、塩素の含有量が10 mg/L未満であり、スルホン酸が下記一般式で表されるスルホン酸であることを特徴とするスルホン酸銅水溶液。



(式中、Rは低級アルキル基、低級アルキリデン基、低級アルキレン基、又はヒドロキシアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

(2) 前記金属不純物の金属が、鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、ナトリウム、カリウム、ヒ素、アンチモン、カドミウム、金、インジウム、マンガン、タリウム、スズ、及びチタンであることを特徴とする前記(1)記載のスルホン酸銅水溶液。

(3) 前記鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、カドミウム、金、マンガン、スズ、及びチタンの含有量がいずれも1 mg/L未満であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載のスルホン酸銅水溶液。

(4) pHが2以上であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか

に記載のスルホン酸銅水溶液。

(5) 金属銅をスルホン酸溶液中で酸化・溶解させることにより作製したことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のスルホン酸銅水溶液。

(6) 金属銅をスルホン酸溶液中で酸化・溶解させることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のスルホン酸銅水溶液の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明のスルホン酸銅水溶液は、銅濃度が高く、金属不純物の含有量が金属換算でいずれも10mg/L未満、塩素濃度が10mg/L未満であり、不純物が少ない。従って本発明のスルホン酸銅水溶液は、貫通シリコンビア埋め込みめっき等、半導体用途で、高電流密度でのめっきが可能で、電析量の多い銅めっきを行う際の電気銅めっき液に有効に用いることができる。

また本発明のスルホン酸銅水溶液は、pHを2以上と高くすることができるので、銅めっき液とした場合もpH2以上の高純度のめっき液とすることができ、銅シード層溶解等の被めっき基板への影響を緩和することができ、高純度のめっき膜が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] スルホン酸銅水溶液を作製するには、金属銅、酸化銅、水酸化銅、又は炭酸銅をスルホン酸溶液に溶解させればよいが、銅濃度が90g/L以上の高純度品を作製する場合は金属銅を使用し、高純度のスルホン酸溶液に酸化溶解させることが好ましい。金属銅が電解析出により作製されるため不純物が少ないのに比べ、酸化銅等のその他のものは金属銅又は銅塩から何らかの反応を経て作製されるため、一般的に金属不純物含有量が多く、銅原料として好ましくない。

[0013] 例えば炭酸銅、水酸化銅をスルホン酸溶液に溶解させた場合は、金属不純物として、ナトリウムが多く含有されやすい。また、酸化銅をスルホン酸溶液に溶解させた場合は、銅濃度を90g/L以上まで高くすることができず、さらに一部金属銅の溶解残が発生する。これは亜酸化銅と酸化銅が混ざっ

ている影響で、一部で不均化反応が起こってしまうことが原因と考えられる。

また、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等の銅塩についても、硫酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン等の陰イオンが溶解時大量に液中に残り、さらにこれらの陰イオンの影響で液中銅濃度も90 g/L以上に高くすることができず、やはり好ましくない。

金属銅をスルホン酸溶液に酸化溶解させることにより銅濃度を90 g/L以上とすることができる。銅濃度は、スルホン酸溶液に対する飽和濃度まで高くすることができる。

尚、前記銅濃度は常温での濃度を示す。

[0014] 本発明において、スルホン酸溶液のスルホン酸としては、下記一般式で表されるものであり、ハロゲンを含有しない。



(式中、Rは低級アルキル基、低級アルキリデン基、低級アルキレン基、又はヒドロキシアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

前記低級アルキル基、低級アルキリデン基、低級アルキレン基、ヒドロキシアルキル基としては、炭素数1~5のものが好ましく、Rが低級アルキル基であるスルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸が挙げられる。またRが低級アルキリデン基であるスルホン酸としては、メタンジスルホン酸、1, 1-エタンジスルホン酸、1, 1-プロパンジスルホン酸が挙げられ、Rが低級アルキレン基であるスルホン酸としては、1, 2-エチレンジスルホン酸、1, 3-プロピレンジスルホン酸などが挙げられる。また、Rがヒドロキシアルキル基であるスルホン酸としては、ヒドロキシメタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、4-ヒドロキシ-2-ブタンスルホン酸、4-ヒドロキシ-1-ブタンスルホン酸などが挙げられる。上記スルホン酸としてはRが低級アルキル基であるスルホン酸が好ましく、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸がより

好ましく、メタンスルホン酸が特に好ましい。

[0015] 銅を溶解させるスルホン酸溶液は、高純度であることが好ましく、不純物となる金属成分及び塩素濃度がいずれも 10 mg/L 未満であることが好ましい。

また、スルホン酸溶液は、上記スルホン酸の水溶液であり、スルホン酸溶液におけるスルホン酸濃度は $150\sim 360\text{ g/L}$ が好ましい。

[0016] 金属銅を上記スルホン酸溶液に溶解させるには、一旦銅を酸化させる必要があり、本発明のスルホン酸銅水溶液は、金属銅をスルホン酸溶液中で酸化・溶解させることにより作製することができる。金属銅を酸化させる方法として、加熱した上記スルホン酸水溶液中に空気または酸素ガスを適量吹き込むことで溶存酸素濃度を上げる、過酸化水素水等の酸化剤を加えるなどが挙げられる。

金属銅は表面積が大きいほど酸化・溶解しやすいので、銅粉・銅線等を原料として使用するのが好ましい。

例えば銅粉、銅線等をスルホン酸水溶液に投入し、 60°C 以上 100°C 未満、好ましくは 80°C 以上 90°C 以下に加熱し、空気又は酸素ガスを液量 1 L に対して $0.01\sim 5\text{ L/min}$ の流速で吹き込みながら酸化・溶解させることで本発明のスルホン酸銅水溶液を得ることができる。また、銅粉、銅線等をスルホン酸水溶液に投入し、 60°C 以上 100°C 未満、好ましくは 80°C 以上 90°C 以下に加熱し、過酸化水素水等の酸化剤を徐々に添加して酸化・溶解させて本発明のスルホン酸銅水溶液を得ることができる。

[0017] 本発明のスルホン酸銅水溶液は、金属不純物の濃度が金属換算でいずれも 10 mg/L 以下であり、さらに塩素濃度が 10 mg/L 以下である。

スルホン酸銅水溶液中の金属不純物の濃度が金属換算でいずれも 10 mg/L を超えると、電気銅めっき時に析出した銅膜中に共析し、半導体の配線用途で使用された場合、最終的にデバイス化された際のエラーの原因となる。また、塩素濃度が 10 mg/L を超えると、電気銅めっき時に添加する数十 mg/L の塩素濃度の管理が困難となる。

スルホン酸銅水溶液中の金属不純物の金属としては、鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、ナトリウム、カリウム、ヒ素、アンチモン、カドミウム、金、インジウム、マンガン、タリウム、スズ、及びチタン等が挙げられ、特に、鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、カドミウム、金、マンガン、スズ、及びチタンの含有量がいずれも 1 mg/L 未満であることがより好ましい。

[0018] 金属不純物の金属換算の含有量は、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属については ICP-AES 分析によって測定可能である。また、塩素の含有量は、イオンクロマト分析によって測定可能である。

[0019] また、本発明のスルホン酸銅水溶液は、pH を 2 以上とすることができる。pH を 2 以上とすることで、めっき液調整の際の原液として使用した際、得られるめっき液の pH を 2 以上に高くすることができ、銅シード層溶解等の被めっき基板への影響を緩和することができる。

なお、めっき液調製の際には塩素イオン源として塩酸を添加するが、添加量は極微量であり、めっき液の pH の影響はほとんどない。

本発明のスルホン酸銅水溶液のより好ましい pH の範囲は 2.2 ~ 3.0 であり、該スルホン酸銅水溶液を用いて得られるめっき液の pH も 2.2 ~ 3.0 であることが好ましい。

pH が 3 を超えると、めっき液中の銅イオンが酸化物あるいは水酸化物となって、沈殿が発生する恐れがある。

[0020] 本発明のスルホン酸銅水溶液は金属不純物及び塩素の含有量が少なく高純度であるので、これを用いて作製した電気銅めっき液を用いて電気銅めっきを行うことにより高純度の銅めっき膜が得られる。また、本発明のスルホン酸銅水溶液は pH を 2 以上とすることができるので、これを用いて作製した電気銅めっき液の pH も高くすることができ、被めっき基板への影響を緩和することができる。

銅めっき液としては、銅濃度が50～120 g/Lであり、スルホン酸濃度が150～360 g/Lであることが好ましい。

従って本発明のスルホン酸銅水溶液を用いた電気銅めっき液は、本発明のスルホン酸銅水溶液を適当な濃度（銅濃度が50～120 g/L、スルホン酸濃度が150～360 g/L）に調整し、さらに塩素（塩酸）を30～100 mg/L、その他の微量添加剤（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）を数百 mg/L以下添加することにより作製することができる。

[0021] 電気銅めっきは、室温（20～25℃）でカソード電流密度0.1～2.0 A/dm²の条件で実施可能である。硫酸銅などの他の銅塩を使用した場合と比較して、銅濃度を高くすることができるため、高電流密度でもめっきが可能である。

実施例

[0022] 以下実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例 1

銅粉100 gをメタンスルホン酸300 g入りの水溶液へ投入し、イオン交換水を加えて1 Lとした後、90℃に加熱した状態でガラスボールフィルターとエアープンプを使用して空気を3 L/minの流速で吹き込みながら、メタンスルホン酸銅水溶液を作製した。数十時間後、銅粉は全量溶解し、銅濃度100 g/Lのメタンスルホン酸銅水溶液ができた。得られたメタンスルホン酸銅水溶液のpHは2.6であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属についてはICP-AES分析によって、また、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表1に示すとおり、測定成分全てが定量下限値未満であった。例えば、表1において、「Fe、Ni、Ag、Pb、Mg、Al、Cr、Co、Zn、Cd、Au、Mn、Ti、Sn」の欄の「全成分<1 mg/L」は、Fe、Ni、Ag、Pb、Mg、Al、Cr、Co、Zn、Cd、Au、Mn、Ti、Snの

それぞれの濃度がすべて 1 mg/L 未満であることを示す。

また、作製したメタンサルホン酸銅水溶液に添加剤（塩素（塩酸） 50 mg/L 、二硫化ビス（3-スルホプロピル）ニナトリウム 10 mg/L 、ポリエチレングリコール 200 mg/L 、ヤヌスグリーン 1 mg/L ）を加えて電気銅めっき液を調整し、穴径 $20 \mu\text{m}$ 、深さ $100 \mu\text{m}$ のビアを有するスパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行った。めっき条件は浴温 25°C 、カソード電流密度 5 A/dm^2 、めっき時間 10 min とした。

めっき後めっき膜中の不純物分析（GDMS）、及びビア埋め込み性評価を実施した。めっき膜中の不純物としては、メタンサルホン酸銅水溶液の金属不純物と同様の金属について分析した。

また、ビア埋め込み性は、得られた銅めっき膜の劈開断面SEM観察により、ボイドの有無を判定した。100個のビアの断面を観察し、ビアの側壁部にボイドが全く観察されない場合をボイドなしとし、一部のビア側壁部にボイドの発生が観察された場合をボイド有りとした。

結果を表2に示す。

[0023] 実施例2

銅電線の廃材 100 g をメタンサルホン酸 300 g 入りの水溶液へ投入し、イオン交換水を加えて 1 L とした後、 80°C に加熱した状態でガラスボールフィルターと酸素ガスポンペを使用して酸素を 1 L/min の流速で吹き込みながら、メタンサルホン酸銅水溶液を作製した。数十時間後、銅電線は全量溶解し、銅濃度 100 g/L のメタンサルホン酸銅水溶液ができた。得られたメタンサルホン酸銅水溶液のpHは2.7であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属についてはICP-AES分析によって、また、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表1に示すとおり、測定成分全てが定量下限値未満であった。

また、実施例1と同様に、作製したメタンサルホン酸銅水溶液に添加剤を

加えて電気銅めっき液を調整し、スパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表2に示す。

[0024] 実施例3

銅電線の廃材100gをメタンスルホン酸300g入りの水溶液へ投入し、イオン交換水を加えて約0.7Lとした後、80°Cに加熱した状態で30%過酸化水素水を10mlずつ、反応の様子を見ながら断続的に添加した。ある一定量以上加えると過酸化水素が分解し始めて酸素ガスが発生し、それによって銅が酸化されてメタンスルホン酸に徐々に溶解した。反応が収まった時点で過酸化水素水をさらに添加していき、数時間後、最終的に銅電線は全量溶解し、銅濃度100g/Lのメタンスルホン酸銅水溶液ができた。得られたメタンスルホン酸銅水溶液のpHは2.5であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属についてはICP-AES分析によって、また、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表1に示すとおり、測定成分全てが定量下限値未満であった。

また、実施例1と同様に、作製したメタンスルホン酸銅水溶液に添加剤を加えて電気銅めっき液を調整し、スパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表2に示す。

[0025] 実施例4

銅粉100gを2-ヒドロキシエタンスルホン酸200g入りの水溶液へ投入し、イオン交換水を加えて1Lとした後、90°Cに加熱した状態でガラスボールフィルターとエアープンプを使用して空気を3L/minの流速で吹き込みながら、2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅水溶液を作製した。数十時間後、銅粉は全量溶解し、銅濃度100g/Lの2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅水溶液ができた。得られた2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅水溶液のpHは2.7であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属についてはICP-AES分析によって、ま

た、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表 1 に示すとおり、測定成分全てが定量下限値未満であった。

また、実施例 1 と同様に、作製した 2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅水溶液に添加剤を加えて電気銅めっき液を調整し、スパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0026] 実施例 5

銅粉 100 g をメタンジスルホン酸 300 g 入りの水溶液へ投入し、イオン交換水を加えて 1 L とした後、90°C に加熱した状態でガラスボールフィルターとエアープンプを使用して空気を 3 L/min の流速で吹き込みながら、メタンジスルホン酸銅水溶液を作製した。数十時間後、銅粉は全量溶解し、銅濃度 100 g/L のメタンジスルホン酸銅水溶液ができた。得られたメタンジスルホン酸銅水溶液の pH は 2.6 であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属については ICP-AES 分析によって、また、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表 1 に示すとおり、測定成分全てが定量下限値未満であった。

また、実施例 1 と同様に、作製したメタンジスルホン酸銅水溶液に添加剤を加えて電気銅めっき液を調整し、スパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0027] 比較例 1

炭酸銅 190 g をイオン交換水約 0.7 L へ投入し、液を攪拌してスラリー状にしてから少量ずつメタンスルホン酸を加えていくと、炭酸銅が炭酸ガスを発生しながら溶解し、最終的に全量溶解して銅濃度 100 g/L のメタンスルホン酸銅水溶液ができた。得られたメタンスルホン酸銅水溶液の pH は 2.9 であった。

その液中不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属については ICP-AES 分析によって、ま

た、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表 1 に示すとおり、Na が 230 mg/L、Fe と Mg が 3 mg/L 検出された。その他の成分は定量下限値未満であった。

また、実施例 1 と同様に、作製したメタンサルホン酸銅水溶液に添加剤を加えて電気銅めっき液を調整し、スパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0028] 比較例 2

金属銅をアノードとし、不溶性電極のカソードを使用して、電解して銅をメタンサルホン酸溶液中に溶解して銅濃度 100 g/L のメタンサルホン酸銅水溶液とした。電解の際には、アノード室とカソード室とを陰イオン交換膜（セレミオン AMV、旭硝子（株）製）で仕切った。得られたメタンサルホン酸銅水溶液の pH は 1.7 であった。

その液中の不純物濃度について、ナトリウム、カリウムについてはフレイム原子吸光分析、それ以外の金属については ICP-AES 分析によって、また、塩素の含有量を、イオンクロマト分析によって分析した結果、表 1 に示すとおり、塩素が 24 mg/L 検出された。その他の成分は定量下限値未満であった。

また、作製したメタンサルホン酸銅水溶液に添加剤（塩素（塩酸）26 mg/L、二硫化ビス（3-スルホプロピル）二ナトリウム 10 mg/L、ポリエチレングリコール 200 mg/L、ヤヌスグリーン 1 mg/L）を加えて電気銅めっき液を調整し、実施例 1 と同様に穴径 20 μm、深さ 100 μm のビアを有するスパッタ銅シード層つきシリコンウェハのビア埋め込みめっきを行い、評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0029]

[表1]

	Fe, Ni, Ag, Pb, Mg, Al, Cr, Co, Zn, Cd, Au, Mn, Ti, Sn	As, Sb, In, Tl	Na, K, Cl
実施例1	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	全成分 <10mg/L
実施例2	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	全成分 <10mg/L
実施例3	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	全成分 <10mg/L
実施例4	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	全成分 <10mg/L
実施例5	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	全成分 <10mg/L
比較例1	Fe=3mg/L, Mg=3mg/L その他の成分<1mg/L	全成分 <5mg/L	Na=230mg/L その他の成分 <10mg/L
比較例2	全成分 <1mg/L	全成分 <5mg/L	Cl=24mg/L その他の成分 <10mg/L

[0030] [表2]

	めっき膜中金属不純物 (Fe, Ni, Ag, Pb, Mg, Al, Cr, Co, Zn, Cd, Au, Mn, Ti, Sn, As, Sb, In, Tl, Na, K)	ピア 埋め込み性
実施例1	Ag=5ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
実施例2	Ag=2ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
実施例3	Ag=3ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
実施例4	Ag=5ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
実施例5	Ag=5ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
比較例1	Ag=8ppm, Fe=0.08ppm, Mg=0.06ppm, Na=3ppm その他全成分 <0.05ppm	ポイドなし
比較例2	Ag=6ppm, その他全成分 <0.05ppm	ポイドあり

[0031] 実施例1～5、比較例1～2においてはスルホン酸銅水溶液中では銀は定量下限値未満であったが、めっき膜中に金属不純物として銀が検出された。これは、銀は標準電極電位が銅より貴であり、めっき液中に存在すると、めっきの際に銅よりも優先的に析出するため、めっき液中の存在量が微量であってもめっき膜中に不純物として他の金属より多く含まれやすいからである。銀は銅よりも低抵抗であるため、他の金属不純物と異なり抵抗が上がる心配はないが、銀濃度が高くなるとマイグレーションを起こしやすくなる。めっき膜中の濃度が10ppm以下であれば問題ない。

[0032] また、比較例1では炭酸銅を用いたのでスルホン酸銅水溶液にナトリウムが230mg/L含有され、その結果めっき膜中にナトリウムが3ppm含有されている。めっき膜中にナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が含有されると、デバイス化された際に最もエラーの原因となり易く、例えば、め

つき膜中に数 ppm 含有されると、デバイス化された際にエラーを起こす可能性が非常に高くなる。

比較例 2 においては、得られたメタンスルホン酸銅水溶液の pH が 2 以下であり、そのメタンスルホン酸銅水溶液を用いて調整した電気銅めっき液の pH も 2 以下と低くなる。そのため、電気銅めっき開始時にカバレッジ不足で薄い銅シード層部分が溶解し、その結果ポイドが発生した。

請求の範囲

[請求項1] スルホン酸銅水溶液であって、銅濃度が90 g/L以上で、金属不純物の含有量が金属換算でいずれも10 mg/L未満であり、塩素の含有量が10 mg/L未満であり、スルホン酸が下記一般式で表されるスルホン酸であることを特徴とするスルホン酸銅水溶液。



(式中、Rは低級アルキル基、低級アルキリデン基、低級アルキレン基、又はヒドロキシアルキル基を表し、nは1又は2を表す。)

[請求項2] 前記金属不純物の金属が、鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、ナトリウム、カリウム、ヒ素、アンチモン、カドミウム、金、インジウム、マンガン、タリウム、スズ、及びチタンであることを特徴とする請求項1記載のスルホン酸銅水溶液。

[請求項3] 前記鉄、ニッケル、銀、鉛、マグネシウム、アルミニウム、クロム、コバルト、亜鉛、カドミウム、金、マンガン、スズ、及びチタンの含有量がいずれも1 mg/L未満であることを特徴とする請求項1又は2記載のスルホン酸銅水溶液。

[請求項4] pHが2以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のスルホン酸銅水溶液。

[請求項5] 金属銅をスルホン酸溶液中で酸化・溶解させることにより作製したことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のスルホン酸銅水溶液。

[請求項6] 金属銅をスルホン酸溶液中で酸化・溶解させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のスルホン酸銅水溶液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G3/00(2006.01) i, C25D3/38(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G3/00, C25D3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-533555 A (MacDamid, Inc.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraph [0023] & US 7153408 B1 & EP 2004404 A2 & WO 2007/120365 A2	1-3, 5, 6 4
Y	JP 2001-115294 A (Atofina Chemicals, Inc.), 24 April 2001 (24.04.2001), paragraphs [0037] to [0039] & JP 2005-535787 A & US 6605204 B1 & US 2004/0045832 A1 & EP 1092790 A2 & EP 1529126 A2 & WO 2004/016829 A2	4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2011 (31.03.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/018581 A1 (ENTHONE INC.), 05 February 2009 (05.02.2009), paragraphs [0065] to [0068], [0080] to [0187] & US 2009/0035940 A1 & EP 2183769 A1 & JP 2010-535289 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G3/00(2006.01)i, C25D3/38(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G3/00, C25D3/38		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-533555 A (マクダーミッド インコーポレーテッド) 2009.09.17, [0023] & US 7153408 B1 & EP 2004404 A2 & WO 2007/120365 A2	1-3, 5, 6 4
Y	JP 2001-115294 A (アトフィナ・ケミカルズ・インコーポレイテッ ド) 2001.04.24, [0037]-[0039] & JP 2005-535787 A & US 6605204 B1 & US 2004/0045832 A1 & EP 1092790 A2 & EP 1529126 A2 & WO 2004/016829 A2	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 31.03.2011	国際調査報告の発送日 12.04.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村守 宏文 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9729

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/018581 A1 (ENTHONE INC.) 2009.02.05, [0065]-[0068], [0080]-[0187] & US 2009/0035940 A1 & EP 2183769 A1 & JP 2010-535289 A	1-6