

(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2008-163454

(P2008-163454A)

(43) 公開日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 17/10 (2006.01)	C 2 5 D 17/10 1 O 1 B	4 K O 2 4
C 2 2 C 9/00 (2006.01)	C 2 2 C 9/00	4 M 1 O 4
H O 1 L 21/288 (2006.01)	H O 1 L 21/288 E	
C 2 5 D 7/12 (2006.01)	C 2 5 D 7/12	
C 2 2 F 1/08 (2006.01)	C 2 2 F 1/08 A	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-301562 (P2007-301562)	(71) 出願人	591007860
(22) 出願日	平成19年11月21日 (2007.11.21)		日鉱金属株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-35125 (P2002-35125) の分割	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
原出願日	平成14年2月13日 (2002.2.13)	(72) 発明者	相場 玲宏 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日鉱金属株式会社磯原工場内
		(72) 発明者	岡部 岳夫 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日鉱金属株式会社磯原工場内
		Fターム(参考)	4K024 AA09 BA11 BB11 BC01 CB06 GA02 4M104 BB04 DD52 HH20

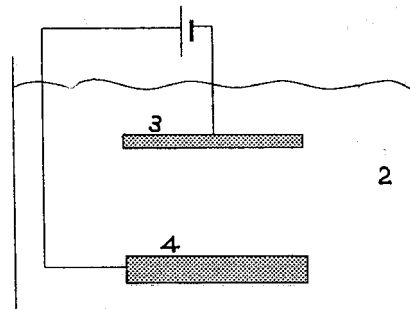
(54) 【発明の名称】 電気銅めっき用含リン銅アノード及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、半導体ウエハへのパーティクルの付着を防止する電気銅めっき用含リン銅アノード、該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法、これらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ及び電気銅めっき用含リン銅アノードの製造方法を提供する。

【解決手段】電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードのマイクロビッカース硬度が40以上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4及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ3。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が 40 以上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及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

【請求項 2】

含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が 70 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

10

【請求項 3】

電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードが未再結晶組織又は一部再結晶組織を有することを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

【請求項 4】

電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードが未再結晶組織又は一部再結晶組織を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

20

【請求項 5】

含リン銅アノードのリン含有率が 0.1 wt ppm 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のそれぞれに記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

【請求項 6】

含リン銅アノードのリン含有率が 1 ~ 1000 wt ppm であることを特徴とする請求項 5 に記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

【請求項 7】

リン及びガス成分を除き純度が 99 ~ 99.999999 wt % であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のそれぞれに記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

30

【請求項 8】

リン及びガス成分を除き純度が 99.9 ~ 99.9999 wt % であることを特徴とする請求項 7 記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電気銅めっきの際に、めっき浴中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を防止する電気銅めっき用含リン銅アノード、該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法、これらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハに関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に、電気銅めっきは、PWB（プリント配線板）等において銅配線形成用として使用されているが、最近では半導体の銅配線形成用として使用されるようになってきた。電

50

電気銅めっきは歴史が長く、多くの技術的蓄積があり今日に至っているが、この電気銅めっきを半導体の銅配線形成用として使用する場合には、PWBでは問題にならなかった新たな不都合が出てきた。

【0003】

通常、電気銅めっきを行う場合、アノードとして含リン銅が使用されている。これは、白金、チタン、酸化イリジウム製等の不溶性アノードを使用した場合、めっき液中の添加剤がアノード酸化の影響を受けて分解し、めっき不良が発生するためであり、また可溶性アノードの電気銅や無酸素銅を使用した場合、溶解時に一価の銅の不均化反応に起因する金属銅や酸化銅からなるスラッジ等のパーティクルが大量に発生し、被めっき物を汚染してしまうためである。

10

これに対して、含リン銅アノードを使用した場合、電解によりアノード表面にリン化銅や塩化銅等からなるブラックフィルムが形成され、一価の銅の不均化反応による金属銅や酸化銅の生成を抑え、パーティクルの発生を抑制することができる。

【0004】

しかし、上記のようにアノードとして含リン銅を使用しても、ブラックフィルムの脱落やブラックフィルムの薄い部分での金属銅や酸化銅の生成があるので、完全にパーティクルの生成を抑えられるわけではない。

このため、通常アノードバッグと呼ばれる濾布でアノードを包み込んで、パーティクルがめっき液に到達するのを防いでいる。

ところが、この方法を、特に半導体ウエハへのめっきに適用した場合、上記のようなPWB等への配線形成では問題にならなかった微細なパーティクルが半導体ウエハに到達し、これが半導体に付着してめっき不良の原因となる問題が発生した。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を防止するための、電気銅めっき用含リン銅アノード、該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法、これらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハを提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、電極の材料を改良し、アノードでのパーティクルの発生を抑えることにより、パーティクル付着の少ない半導体ウエハ等を安定して製造できるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

1. 電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードのマイクロビッカース硬度が40以上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及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

40

2. 含リン銅アノードのマイクロビッカース硬度が70以上であることを特徴とする上記1記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

3. 電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードが未再結晶組織又は一部再結晶組織を有することを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

4. 電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅を使用し、該含リン銅アノードが未再結晶組織又は一部再結晶組織を有することを特徴とする上記1又は2記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方

50

法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハを提供する。

【 0 0 0 7 】

本発明はまた、

5 . 含リン銅アノードのリン含有率が 0 . 1 w t p p m 以上であることを特徴とする上記 1 ~ 4 のそれぞれに記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

6 . 含リン銅アノードのリン含有率が 1 ~ 1 0 0 0 w t p p m であることを特徴とする上記 5 に記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

7 . リン及びガス成分を除き純度が 9 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 9 w t % であることを特徴とする上記 1 ~ 6 のそれぞれに記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ

8 . リン及びガス成分を除き純度が 9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 w t % であることを特徴とする上記 7 記載の電気銅めっき用含リン銅アノード及び該含リン銅アノードを使用する電気銅めっき方法並びにこれらを用いてめっきされたパーティクル付着の少ない半導体ウエハ、を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等によるパーティクルの発生を抑え、半導体ウエハへのパーティクルの付着を極めて低減でき、さらに、含リン銅アノードの結晶粒径、リン含有率、溶解時の電流密度等を最適化するというという厳密な調整を必要とすることなく達成できるというという優れた効果を有する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

図 1 に、半導体ウエハの電気銅めっき方法に使用する装置の例を示す。この銅めっき装置は硫酸銅めっき液 2 を有するめっき槽 1 を備える。アノードとして含リン銅アノードからなるアノード 4 を使用し、カソードにはめっきを施すための、例えば半導体ウエハとする。

上記のように、電気めっきを行う際、アノードとして含リン銅を使用する場合には、表面にリン化銅及び塩化銅を主成分とするブラックフィルムが形成され、該アノード溶解時の、一価の銅の不均化反応に起因する金属銅や酸化銅等からなるスラッジ等のパーティクルの生成を抑制する機能を持つ。

しかし、ブラックフィルムの生成速度は、アノードの電流密度、結晶粒径、リン含有率等の影響を強く受け、電流密度が高いほど、結晶粒径が小さいほど、またリン含有率が高いほど速くなり、その結果、ブラックフィルムは厚くなる傾向があることがわかった。

逆に、電流密度が低いほど、結晶粒径が大きいほど、リン含有率が低いほど生成速度は遅くなり、その結果、ブラックフィルムは薄くなる。

上記の通り、ブラックフィルムは金属銅や酸化銅等のパーティクル生成を抑制する機能を持つが、ブラックフィルムが厚すぎる場合には、それが剥離脱落して、それ自体がパーティクル発生の原因となるという大きな問題が生ずる。逆に、薄すぎると金属銅や酸化銅等の生成を抑制する効果が低くなるという問題がある。

【 0 0 1 0 】

したがって、アノードからのパーティクルの発生を抑えるためには、電流密度、結晶粒径、リン含有率のそれぞれを最適化し、適度な厚さの安定したブラックフィルムを形成することが極めて重要であることが分かる。

このため、本発明者らは、含リン銅アノードの結晶粒径、含リン銅アノードのリン含有

10

20

30

40

50

率、溶解時の電流密度を、調整する提案をした（特願 2 0 0 1 - 3 2 3 2 6 5）。これによって、所期の目的を達成することができた。

しかし、これらは上記の通り、最適化という条件において達成されるものであるから、それだけ厳密な調整が必要である。このことから、本発明においては、上記の点をさらに改善し、このような厳密な条件を必要とせずに、スラッジ等の発生が著しく減少させるものである。

【 0 0 1 1 】

本発明においては、含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度を、40 以上とするものであり、これによって電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を効果的に防止することができる。

特に、含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度は、70 以上であることが望ましい。この硬度は、含リン銅を溶解・鑄造後、圧延又は鍛造等の加工を行うことによって得ることができる。このようにして得られた含リン銅アノードは、通常未再結晶組織を有する。

前記加工後、歪取り焼鈍を行い、アノード内部の歪を除去することができる。また、加工後に比較的低温で焼鈍を行うこともできる。焼鈍を実施した場合は、一部に再結晶組織を有する場合がある。

このように一部に再結晶組織を有するものであっても、硬度が極端に低下しない限り、パーティクルがわずかに認められる程度で、実質的には問題となるものではない。したがって、本発明は、このような一部再結晶組織を有するアノードを包含する。

【 0 0 1 2 】

含リン銅アノードのリン含有率は、特別な調整する必要はないが、0.1 w t p p m 以上であること、好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 w t p p m であることが望ましい。

また、含リン銅アノードの純度は、主要成分（すなわち C u と P ）及びガス成分を除き純度が 9 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 9 w t % であることが望ましい。好ましくは、主要成分及びガス成分を除き純度を 9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 w t % とする。

上記に説明する本発明の含リン銅アノードを使用して電気銅めっきを行うことにより、スラッジ等の発生が著しく減少させることができ、パーティクルが半導体ウエハに到達して、それが半導体ウエハに付着してめっき不良の原因となるようなことがなくなる。そして、含リン銅アノードの結晶粒径、含リン銅アノードのリン含有率、溶解時の電流密度などを厳密に調整する必要がないという特徴がある。

本発明の含リン銅アノードを使用した電気銅めっきは、特に半導体ウエハへのめっきに有用であるが、細線化が進む他の分野の銅めっきにおいても、パーティクルに起因するめっき不良率を低減させる方法として有効である。

【 0 0 1 3 】

上記の通り、本発明の含リン銅アノードは、金属銅や酸化銅からなるスラッジ等のパーティクルの大量発生を抑制し、被めっき物の汚染を著しく減少させるという効果があるが、従来不溶性アノードを使用することによって発生していた、めっき液中の添加剤の分解及びこれによるめっき不良が発生することもない。

めっき液として、硫酸銅：10 ~ 70 g / L (C u)、硫酸：10 ~ 300 g / L、塩素イオン 20 ~ 100 m g / L、添加剤：（日鉱メタルプレーティング製 C C - 1 2 2 0 : 1 m L / L 等）を適量使用することができる。また、硫酸銅の純度は 9 9 . 9 % 以上とすることが望ましい。

その他、めっき浴温 1 5 ~ 3 5 ° C、陰極電流密度 0 . 5 ~ 5 . 5 A / d m ²、陽極電流密度 0 . 5 ~ 5 . 5 A / d m ²、めっき時間 0 . 5 ~ 1 0 0 h r とするのが望ましい。上記にめっき条件の好適な例を示すが、必ずしも上記の条件に制限される必要はない。

【 実施例 】

【 0 0 1 4 】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この

10

20

30

40

50

例に制限されない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【 0 0 1 5 】

(実施例 1 ~ 4)

表 1 に示すように、アノードとしてリン含有率が 1 0 0 ~ 5 0 0 w t p p m の含リン銅を使用し、陰極に半導体ウエハを使用した。

実施例 1 は、溶解鑄造したリンを 5 0 0 w t p p m 含有する含リン銅インゴットを 8 0 % 圧延したもので、マイクロビッカース硬度 1 1 0 を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

実施例 2 は、溶解鑄造したリンを 1 0 0 w t p p m 含有する含リン銅インゴットを 8 0 % 圧延したもので、マイクロビッカース硬度 1 0 5 を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

実施例 3 は、溶解鑄造したリンを 5 0 0 w t p p m 含有する含リン銅インゴットを 8 0 % 圧延し、さらに 1 5 0 ° C 2 時間歪取り焼鈍したもので、マイクロビッカース硬度 8 0 を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

【 0 0 1 6 】

実施例 4 は、溶解鑄造したリンを 5 0 0 w t p p m 含有する含リン銅インゴットを 8 0 % 圧延し、さらに 3 0 0 ° C 1 時間焼鈍したもので、マイクロビッカース硬度 7 0 を有する一部再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

めっき液として、硫酸銅 : 2 0 g / L (C u)、硫酸 : 2 0 0 g / L、塩素イオン 6 0 m g / L、添加剤 [光沢剤、界面活性剤] (日鉱メタルプレーティング社製 : 商品名 C C - 1 2 2 0) : 1 m L / L を使用した。めっき液中の硫酸銅の純度は 9 9 . 9 9 % であった。

めっき条件は、めっき浴温 3 0 ° C、陰極電流密度 2 . 0 ~ 4 . 0 A / d m ²、陽極電流密度 2 . 0 ~ 4 . 0 A / d m ²、めっき時間 2 4 ~ 4 8 h r である。上記の条件を表 1 に示す。

【 0 0 1 7 】

めっき後、パーティクルの発生量及びめっき外観を観察した。その結果を同様に表 1 に示す。

なお、パーティクルの量は、上記電解後、めっき液を 0 . 2 μ m のフィルターで濾過し、この濾過物の重量を測定した。

また、めっき外観は、上記電解後、被めっき物を交換し、1 m i n のめっきを行い、ヤケ、曇り、フクレ、異常析出、異物付着等の有無を目視観察した。

以上の結果、本実施例 1 ~ 3 ではパーティクルの量が 1 m g 未満であった。硬度がやや低く一部再結晶組織を有する実施例 4 のみが 2 6 m g のパーティクルの量を示したが、特に問題となる量ではなかった。また、めっき外観及び埋め込み性は、いずれも良好であった。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

		実施例			
		1	2	3	4
アノード	組織	未再結晶質	未再結晶質	未再結晶質	一部再結晶質
	マイクロビッカース硬度	110	105	80	70
	リン含有率(ppm)	500	100	500	500
めっき液	金属塩	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)
	酸	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L
	塩素イオン(ppm)	60	60	60	60
電解条件	添加剤	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)
	浴量 (mL)	700	700	700	700
	浴温度 (°C)	30	30	30	30
	陰極	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ
	陰極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4	0.4
	陽極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4	0.4
	陰極電流密度(A/dm ²)	4.0	4.0	2.0	4.0
	陽極電流密度(A/dm ²)	4.0	4.0	2.0	4.0
	時間(h)	24	24	48	24
	パーテイクル量(mg)	<1	<1	<1	26
評価結果	めっき外観	良好	良好	良好	良好
	埋め込み性	良好	良好	良好	良好

パーテイクル量は上記電解条件で電解を行った後、めっき液を0.2μmのフィルターで濾過し、濾過物の重量を測定した。
めっき外観は上記電解条件で電解を行った後、被めっき物を交換し、1minめっきを行いヤケ、曇り、フクレ、異物析出、異物付着等の有無を目視観察した。
埋め込み性はアスペクト比5(ビア径0.2μm)の半導体ウエハのビアの埋め込み性を電子顕微鏡で断面観察した。

(比較例 1 ~ 3)

表 2 に示すように、アノードとしてリン含有率が 100 ~ 500 wt ppm の含リン銅を使用し、陰極に半導体ウエハを使用した。

比較例 1 は、リンを 500 wt ppm 含有する鑄造したままの組織 (再結晶組織) を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 35 を有する。

比較例 2 は、リンを 500 wt ppm 含有する鑄造したままの組織 (再結晶組織) を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 32 を有する。

比較例 3 は、リンを 100 wt ppm 含有する鑄造したままの組織 (再結晶組織) を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 38 を有する。

実施例と同様に、めっき液として硫酸銅 : 20 g / L (Cu)、硫酸 : 200 g / L、塩素イオン 60 mg / L、添加剤 [光沢剤、界面活性剤] (日鉱メタルプレーティング社製 : 商品名 CC - 1220) : 1 mL / L を使用した。めっき液中の硫酸銅の純度は 99.99% であった。

10

めっき条件は、同様にめっき浴温 30 °C、陰極電流密度 2.0 ~ 4.0 A / dm²、陽極電流密度 2.0 ~ 4.0 A / dm²、めっき時間 24 ~ 48 hr とした。上記の条件を表 2 に示す。

【0020】

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
		再結晶組織(鑄造組織)	再結晶組織(鑄造組織)	再結晶組織(鑄造組織)
アノード	組織			
	マイクロビッカース硬度	35	32	38
めっき液	リン含有率(ppm)	500	500	100
	金属塩	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)
	酸	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L
	塩素イオン	60	60	60
	添加剤	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)
	浴量(mL)	700	700	700
電解条件	浴温度(°C)	30	30	30
	陰極	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ
	陰極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4
	陽極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4
	陰極電流密度(A/dm ²)	4.0	2.0	4.0
	陽極電流密度(A/dm ²)	4.0	2.0	4.0
	時間(h)	24	48	24
評価結果	パーテイクル量(mg)	2863	1711	4395
	めっき外観	不良	不良	不良
	埋め込み性	良好	良好	良好

パーテイクル量は上記電解条件で電解を行った後、めっき液を0.2μmのフィルターで濾過し、濾過物の重量を測定した
めっき外観は上記電解条件で電解を行った後、被めっき物を交換し、1minめっきを行いヤケ、曇り、フクレ、異常析出、異物付着等の有無を目視観察した
埋め込み性はアスペクト比5(ピア径0.2μm)の半導体ウエハのピアの埋め込み性を電子顕微鏡で断面観察した

めっき後、パーティクルの発生量及びめっき外観を観察した。その結果を同様に表 2 に示す。

なお、パーティクルの量及びめっき外観は、上記実施例と同様の条件で測定及び観察した。以上の結果、比較例 1 ～ 3 ではパーティクルの量が、実施例に比べ 1 7 1 1 ～ 4 3 9 5 m g と著しく増加し、まためっき外観も不良であった。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等によるパーティクルの発生を抑え、半導体ウエハへのパーティクルの付着を極めて低減でき、さらに、含リン銅アノードの結晶粒径、リン含有率、溶解時の電流密度等を最適化するという厳密な調整を必要とすることなく達成できるという優れた効果を有するので、電気銅めっき用含リン銅アノード等として有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】本発明の半導体ウエハの電気銅めっき方法において使用する装置の概念図である。

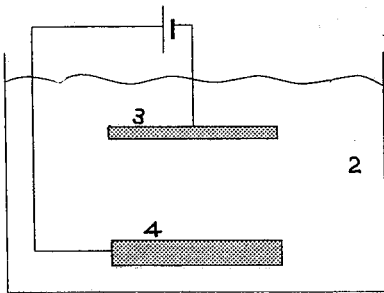
【符号の説明】

【0024】

- 1 めっき槽
- 2 硫酸銅めっき液
- 3 半導体ウエハ
- 4 含リン銅アノード

20

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成19年11月21日(2007.11.21)

【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】

半導体ウエハへの電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅アノードを使用し、該含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が40以上であって、該含リン銅アノードが歪取り焼鈍又は低温焼鈍による一部再結晶組織を有し、該含リン銅アノードのリン含有率が1～1000wtppmであり、リン及びガス成分を除き純度が99.9～99.9999wt%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】

含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が70以上であることを特徴とする請求項1記載の電気銅めっき用含リン銅アノード。

【請求項 3】

半導体ウエハへの電気銅めっきを行うアノードの製造方法であって、リン含有率が1～1000wtppmであり、リン及びガス成分を除き純度が99.9～99.9999wt%である含リン銅をアノードに加工した後、このアノードを歪取り焼鈍又は低温焼鈍して内部歪みを除去し、かつ該含リン銅マイクロピッカース硬度を40以上とすることを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノードの製造方法。

【請求項 4】

含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度を70以上とすることを特徴とする請求項3記載の電気銅めっき用含リン銅アノードの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気銅めっきの際に、めっき浴中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を防止する電気銅めっき用含リン銅アノード及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電気銅めっきは、PWB（プリント配線板）等において銅配線形成用として使用されているが、最近では半導体の銅配線形成用として使用されるようになってきた。電気銅めっきは歴史が長く、多くの技術的蓄積があり今日に至っているが、この電気銅めっきを半導体の銅配線形成用として使用する場合には、PWBでは問題にならなかった新たな不都合が出てきた。

【0003】

通常、電気銅めっきを行う場合、アノードとして含リン銅が使用されている。これは、白金、チタン、酸化イリジウム製の不溶性アノードを使用した場合、めっき液中の添加剤がアノード酸化の影響を受けて分解し、めっき不良が発生するためであり、また可溶性アノードの電気銅や無酸素銅を使用した場合、溶解時に一価の銅の不均化反応に起因する金属銅や酸化銅からなるスラッジ等のパーティクルが大量に発生し、被めっき物を汚染し

てしまうためである。

これに対して、含リン銅アノードを使用した場合、電解によりアノード表面にリン化銅や塩化銅等からなるブラックフィルムが形成され、一価の銅の不均化反応による金属銅や酸化銅の生成を抑え、パーティクルの発生を抑制することができる。

【 0 0 0 4 】

しかし、上記のようにアノードとして含リン銅を使用しても、ブラックフィルムの脱落やブラックフィルムの薄い部分での金属銅や酸化銅の生成があるので、完全にパーティクルの生成が抑えられるわけではない。

このため、通常アノードバッグと呼ばれる濾布でアノードを包み込んで、パーティクルがめっき液に到達するのを防いでいる。

ところが、この方法を、特に半導体ウエハへのめっきに適用した場合、上記のような P W B 等への配線形成では問題にならなかった微細なパーティクルが半導体ウエハに到達し、これが半導体に付着してめっき不良の原因となる問題が発生した。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を防止するための、電気銅めっき用含リン銅アノード及びその製造方法を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、電極の材料を改良し、アノードでのパーティクルの発生を抑えることにより、パーティクル付着の少ない半導体ウエハ等を安定して製造できるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

- 1 . 半導体ウエハへの電気銅めっきを行うアノードであって、アノードとして含リン銅アノードを使用し、該含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が 4 0 以上であって、該含リン銅アノードが歪取り焼鈍又は低温焼鈍による一部再結晶組織を有し、該含リン銅アノードのリン含有率が 1 ~ 1 0 0 0 w t p p m であり、リン及びガス成分を除き純度が 9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 w t % 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 . 含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度が 7 0 以上であることを特徴とする上記 1 記載の電気銅めっき用含リン銅アノード、を提供する。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、

- 3 . 半導体ウエハへの電気銅めっきを行うアノードの製造方法であって、リン含有率が 1 ~ 1 0 0 0 w t p p m であり、リン及びガス成分を除き純度が 9 9 . 9 ~ 9 9 . 9 9 9 9 w t % である含リン銅をアノードに加工した後、このアノードを歪取り焼鈍又は低温焼鈍して内部歪みを除去し、かつ該含リン銅マイクロピッカース硬度を 4 0 以上とすることを特徴とする電気銅めっき用含リン銅アノードの製造方法
- 4 . 含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度を 7 0 以上とすることを特徴とする上記 3 記載の電気銅めっき用含リン銅アノードの製造方法、を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等によるパーティクルの発生を抑え、半導体ウエハへのパーティクルの付着を極めて低減でき、さらに、含リン銅アノードの結晶粒径、リン含有率、溶解時の電流密度等を最適化するという厳密な調整を必要とすることなく達成できるという優れた効果を有する。

【 発明の実施の形態 】

【 0 0 0 9 】

図 1 に、半導体ウエハの電気銅めっき方法に使用する装置の例を示す。この銅めっき装置は硫酸銅めっき液 2 を有するめっき槽 1 を備える。アノードとして含リン銅アノードからなるアノード 4 を使用し、カソードにはめっきを施すための、例えば半導体ウエハとする。

上記のように、電気めっきを行う際、アノードとして含リン銅を使用する場合には、表面にリン化銅及び塩化銅を主成分とするブラックフィルムが形成され、該アノード溶解時の、一価の銅の不均化反応に起因する金属銅や酸化銅等からなるスラッジ等のパーティクルの生成を抑制する機能を持つ。

しかし、ブラックフィルムの生成速度は、アノードの電流密度、結晶粒径、リン含有率等の影響を強く受け、電流密度が高いほど、結晶粒径が小さいほど、またリン含有率が高いほど速くなり、その結果、ブラックフィルムは厚くなる傾向があることがわかった。

逆に、電流密度が低いほど、結晶粒径が大きいほど、リン含有率が低いほど生成速度は遅くなり、その結果、ブラックフィルムは薄くなる。

上記の通り、ブラックフィルムは金属銅や酸化銅等のパーティクル生成を抑制する機能を持つが、ブラックフィルムが厚すぎる場合には、それが剥離脱落して、それ自体がパーティクル発生の原因となるという大きな問題が生ずる。逆に、薄すぎると金属銅や酸化銅等の生成を抑制する効果が低くなるという問題がある。

【 0 0 1 0 】

したがって、アノードからのパーティクルの発生を抑えるためには、電流密度、結晶粒径、リン含有率のそれぞれを最適化し、適度な厚さの安定したブラックフィルムを形成することが極めて重要であることが分かる。

このため、本発明者らは、含リン銅アノードの結晶粒径、含リン銅アノードのリン含有率、溶解時の電流密度を、調整する提案をした（特願 2 0 0 1 - 3 2 3 2 6 5）。これによって、所期の目的を達成することができた。

しかし、これらは上記の通り、最適化という条件において達成されるものであるから、それだけ厳密な調整が必要である。このことから、本発明においては、上記の点をさらに改善し、このような厳密な条件を必要とせずに、スラッジ等の発生が著しく減少させるものである。

【 0 0 1 1 】

本発明においては、含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度を、40 以上とするものであり、これによって電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等のパーティクルの発生を抑え、特に半導体ウエハへのパーティクルの付着を効果的に防止することができる。

特に、含リン銅アノードのマイクロピッカース硬度は、70 以上であることが望ましい。この硬度は、含リン銅を溶解・鑄造後、圧延又は鍛造等の加工を行うことによって得ることができる。このようにして得られた含リン銅アノードは、通常未再結晶組織を有するが、本願発明は、さらに前記加工後、歪取り焼鈍を行い、アノード内部の歪を除去する。また、加工後に比較的低温で焼鈍を行う。

焼鈍を実施した場合は、一部に再結晶組織を有する場合がある。このように一部に再結晶組織を有するものであっても、硬度が極端に低下しない限り、パーティクルがわずかに認められる程度で、実質的には問題となるものではない。したがって、本発明は、このような一部再結晶組織を有するアノードを包含する。

【 0 0 1 2 】

含リン銅アノードのリン含有率は、特別な調整する必要はないが、0.1 wt ppm 以上であること、好ましくは 1 ~ 1000 wt ppm であることが望ましい。

また、含リン銅アノードの純度は、主要成分（すなわち Cu と P）及びガス成分を除き純度が 99 ~ 99.999999 wt % であることが望ましい。好ましくは、主要成分及びガス成分を除き純度を 99.9 ~ 99.9999 wt % とする。

上記に説明する本発明の含リン銅アノードを使用して電気銅めっきを行うことにより、スラッジ等の発生が著しく減少させることができ、パーティクルが半導体ウエハに到達し

て、それが半導体ウエハに付着してめっき不良の原因となるようなことがなくなる。そして、含リン銅アノードの結晶粒径、含リン銅アノードのリン含有率、溶解時の電流密度などを厳密に調整する必要がないという特徴がある。

本発明の含リン銅アノードを使用した電気銅めっきは、特に半導体ウエハへのめっきに有用であるが、細線化が進む他の分野の銅めっきにおいても、パーティクルに起因するめっき不良率を低減させる方法として有効である。

【0013】

上記の通り、本発明の含リン銅アノードは、金属銅や酸化銅からなるスラッジ等のパーティクルの大量発生を抑制し、被めっき物の汚染を著しく減少させるという効果があるが、従来不溶性アノードを使用することによって発生していた、めっき液中の添加剤の分解及びこれによるめっき不良が発生することもない。

めっき液として、硫酸銅：10～70 g/L (Cu)、硫酸：10～300 g/L、塩素イオン20～100 mg/L、添加剤：(日鉱メタルプレーティング製CC-1220：1 mL/L等)を適量使用することができる。また、硫酸銅の純度は99.9%以上とすることが望ましい。

その他、めっき浴温15～35℃、陰極電流密度0.5～5.5 A/dm²、陽極電流密度0.5～5.5 A/dm²、めっき時間0.5～100 hrとするのが望ましい。上記にめっき条件の好適な例を示すが、必ずしも上記の条件に制限される必要はない。

【実施例】

【0014】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0015】

(実施例1～4)

表1に示すように、アノードとしてリン含有率が100～500 wt ppmの含リン銅を使用し、陰極に半導体ウエハを使用した。なお、表1において、実施例1、実施例2はそれぞれ、参考例1、参考例2と読み替えます。

参考例1は、溶解鑄造したリンを500 wt ppm含有する含リン銅インゴットを80%圧延したもので、マイクロビッカース硬度110を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

参考例2は、溶解鑄造したリンを100 wt ppm含有する含リン銅インゴットを80%圧延したもので、マイクロビッカース硬度105を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

実施例3は、溶解鑄造したリンを500 wt ppm含有する含リン銅インゴットを80%圧延し、さらに150℃2時間歪取り焼鈍したもので、マイクロビッカース硬度80を有する未再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

【0016】

実施例4は、溶解鑄造したリンを500 wt ppm含有する含リン銅インゴットを80%圧延し、さらに300℃1時間焼鈍したもので、マイクロビッカース硬度70を有する一部再結晶組織を有する含リン銅アノードである。

めっき液として、硫酸銅：20 g/L (Cu)、硫酸：200 g/L、塩素イオン60 mg/L、添加剤[光沢剤、界面活性剤](日鉱メタルプレーティング社製：商品名CC-1220)：1 mL/Lを使用した。めっき液中の硫酸銅の純度は99.99%であった。

めっき条件は、めっき浴温30℃、陰極電流密度2.0～4.0 A/dm²、陽極電流密度2.0～4.0 A/dm²、めっき時間24～48 hrである。上記の条件を表1に示す。

【0017】

めっき後、パーティクルの発生量及びめっき外観を観察した。その結果を同様に表1に

示す。

なお、パーティクルの量は、上記電解後、めっき液を $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、この濾過物の重量を測定した。

また、めっき外観は、上記電解後、被めっき物を交換し、1 min のめっきを行い、ヤケ、曇り、フクレ、異常析出、異物付着等の有無を目視観察した。

以上の結果、本実施例 1 ~ 3 ではパーティクルの量が 1 mg 未満であった。硬度がやや低く一部再結晶組織を有する実施例 4 のみが 26 mg のパーティクルの量を示したが、特に問題となる量ではなかった。また、めっき外観及び埋め込み性は、いずれも良好であった。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

		実施例			
		1	2	3	4
組織		未再結晶質	未再結晶質	未再結晶質	一部再結晶質
アノード	マイクロビッカース硬度	110	105	80	70
	リン含有率(ppm)	500	100	500	500
めっき液	金属塩	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)
	酸	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L
	塩素イオン(ppm)	60	60	60	60
	添加剤	GC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	GC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	GC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	GC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)
電解条件	浴量 (mL)	700	700	700	700
	浴温度 (°C)	30	30	30	30
	陰極	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ
	陰極面積 (dm ²)	0.4	0.4	0.4	0.4
	陽極面積 (dm ²)	0.4	0.4	0.4	0.4
	陰極電流密度 (A/dm ²)	4.0	4.0	2.0	4.0
	陽極電流密度 (A/dm ²)	4.0	4.0	2.0	4.0
	時間 (h)	24	24	48	24
評価結果	パーテイクル量 (mg)	<1	<1	<1	26
	めっき外観	良好	良好	良好	良好
	埋め込み性	良好	良好	良好	良好

パーテイクル量は上記電解条件で電解を行った後、めっき液を0.2μmのフィルターで濾過し、濾過物の重量を測定した
めっき外観は上記電解条件で電解を行った後、被めっき物を交換し、1minめっきを行いヤケ、曇り、フクレ、異常析出、異物付着等の有無を目視観察した
埋め込み性はアスペクト比5(ビア径0.2μm)の半導体ウエハのビアの埋め込み性を電子顕微鏡で断面観察した

(比較例 1 ~ 3)

表 2 に示すように、アノードとしてリン含有率が 100 ~ 500 wt ppm の含リン銅を使用し、陰極に半導体ウエハを使用した。

比較例 1 は、リンを 500 wt ppm 含有する鑄造したままの組織(再結晶組織)を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 35 を有する。

比較例 2 は、リンを 500 wt ppm 含有する鑄造したままの組織(再結晶組織)を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 32 を有する。

比較例 3 は、リンを 100 wt ppm 含有する鑄造したままの組織(再結晶組織)を持つ含リン銅アノードであり、マイクロビッカース硬度 38 を有する。

実施例と同様に、めっき液として硫酸銅：20 g/L (Cu)、硫酸：200 g/L、塩素イオン 60 mg/L、添加剤[光沢剤、界面活性剤](日鉱メタルプレーティング社製：商品名 CC-1220)：1 mL/L を使用した。めっき液中の硫酸銅の純度は 99.99% であった。

めっき条件は、同様にめっき浴温 30 °C、陰極電流密度 2.0 ~ 4.0 A/dm²、陽極電流密度 2.0 ~ 4.0 A/dm²、めっき時間 24 ~ 48 hr とした。上記の条件を表 2 に示す。

【0020】

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
	組織	再結晶組織(鑄造組織)	再結晶組織(鑄造組織)	再結晶組織(鑄造組織)
アノード	マイクロビッカース硬度	35	32	38
	リン含有率(ppm)	500	500	100
めっき液	金属塩	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)	硫酸銅:20g/L(Cu)
	酸	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L	硫酸:200g/L
	塩素イオン	60	60	60
	添加剤	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)	CC-1220:1mL/L (日鉱メタルプレーティング)
電解条件	浴量(mL)	700	700	700
	浴温度(°C)	30	30	30
	陰極	半導体ウエハ	半導体ウエハ	半導体ウエハ
	陰極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4
	陽極面積(dm ²)	0.4	0.4	0.4
	陰極電流密度(A/dm ²)	4.0	2.0	4.0
	陽極電流密度(A/dm ²)	4.0	2.0	4.0
	時間(h)	24	48	24
評価結果	パージ量(mg)	2863	1711	4395
	めっき外観	不良	不良	不良
	埋め込み性	良好	良好	良好

パージ量は上記電解条件で電解を行った後、めっき液を0.2μmのフィルターで濾過し、濾過物の重量を測定した。めっき外観は上記電解条件で電解を行った後、被めっき物を交換し、1minめっきを行いヤケ、曇り、フクレ、異常析出、異物付着等の有無を目視観察した。埋め込み性はアスペクト比5(ピア径0.2μm)の半導体ウエハのピアの埋め込み性を電子顕微鏡で断面観察した。

めっき後、パーティクルの発生量及びめっき外観を観察した。その結果を同様に表 2 に示す。

なお、パーティクルの量及びめっき外観は、上記実施例と同様の条件で測定及び観察した。以上の結果、比較例 1 ～ 3 ではパーティクルの量が、実施例に比べ 1 7 1 1 ～ 4 3 9 5 m g と著しく増加し、まためっき外観も不良であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 2 】

本発明は、電気銅めっきを行う際に、めっき液中のアノード側で発生するスラッジ等によるパーティクルの発生を抑え、半導体ウエハへのパーティクルの付着を極めて低減でき、さらに、含リン銅アノードの結晶粒径、リン含有率、溶解時の電流密度等を最適化するというという厳密な調整を必要とすることなく達成できるというという優れた効果を有するので、電気銅めっき用含リン銅アノード等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本発明の半導体ウエハの電気銅めっき方法において使用する装置の概念図である。

【符号の説明】

【 0 0 2 4 】

- 1 めっき槽
- 2 硫酸銅めっき液
- 3 半導体ウエハ
- 4 含リン銅アノード

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 3 0 C			
			C 2 2 F	1/00	6 6 1 Z			
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 B			
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 C			
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 A			