

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **264 718 A1**

4(51) C 25 D 11/34
C 23 F 1' 00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 25 D / 308 148 4	(22)	22.10.87	(44)	08.02.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Köhler, Michael, Dr. rer. nat.; Köhler, Helmut, Prof. Dr., DD

(54) Verfahren zur in- situ- Erzeugung einer sehr dünnen Korrosionsschutzschicht

(55) anodische Oxidation, außenstromlose Oxidation, Kupfer, Elektrochemie, Mikroelektronik, Korrosionsschutzschicht, Passivierungseigenschaften, Elektrolytzusatz, Tricyanmethanid, Kaliumtricyanmethanid
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer sehr dünnen Korrosionsschutzschicht von wenigen Nanometer Schichtdicke auf Kupfer in Lösungen, in denen Kupfer normalerweise korrodiert. Sie findet Anwendung in der Elektrochemie zur Vermeidung der Korrosion von Kupfermaterial und speziell in der Mikroelektronik zur Erzeugung einer Oberflächenschutzschicht auf dünnen Kupferschichten in Mehrschichtsystemen. Aufgabe der Erfindung ist es, mittels anodischer und/oder außenstromloser Oxidation auf Kupfer eine Korrosionsschutzschicht von wenigen Nanometern Schichtdicke herzustellen, die in korrodierenden Elektrolyten Passivierungseigenschaften aufweist. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Elektrolyten ein Tricyanmethanid, vorzugsweise Kaliumtricyanmethanid, zugesetzt wird.

• ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur in situ-Erzeugung einer sehr dünnen Korrosionsschutzschicht auf Kupfer mittels anodischer und/oder außenstromloser Oxidation, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Elektrolytzusatz ein Tricyanmethanid, vorzugsweise Kaliumtricyanmethanid verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration an Kaliumtricyanmethanid in der Elektrolytlösung 0,001 bis 0,5 mol/l, vorzugsweise 0,03 mol/l beträgt.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer sehr dünnen Korrosionsschutzschicht von wenigen Nanometern Schichtdicke auf Kupfer in Lösungen, in denen Kupfer normalerweise korrodiert. Sie findet Anwendung in der Elektrochemie zur Vermeidung der Korrosion von Kupfermaterial und speziell in der Mikroelektronik zur Erzeugung einer Oberflächenschutzschicht auf dünnen Kupferschichten in Mehrschichtsystemen, die in solchen Elektrolyten behandelt werden, in denen Kupfer abgetragen wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntermaßen werden zum Korrosionsschutz auf Metallen hochohmige Passivierungsschichten erzeugt, die insbesondere den anodischen Ladungsdurchtritt hemmen. Eine derartige Korrosionsschutzschicht wird auf Kupfer nach DD-WP 235.395 in ammoniakalischer Thiosulfatlösung erzeugt. Diese Korrosionsschutzschichten sind etwa 20 µm dick und daher z. B. für die Anwendung bei dünnen Kupferschichten (Gesamtschichtdicke etwa 0,1 bis 10 µm) ungeeignet. Dünnere Korrosionsschutzschichten lassen sich bekanntlich durch die anodische Oxidation des Kupfers in alkalischen Lösungen erzielen. In neutralem Milieu wird ein in situ-Korrosionsschutz durch den Zusatz von Triazolen zum Elektrolyten erzielt. Bei Mikroelektronikprozessen wird die Ausbildung sehr dünner Korrosionsschutzschichten z. B. auf Chrom, Nickel oder Aluminium in saurem Milieu ausgenutzt, während sie bei Kupfer unbekannt ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Kupfer in situ mit einer sehr dünnen Korrosionsschutzschicht zu versehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mittels anodischer und/oder außenstromloser Oxidation auf Kupfer eine Korrosionsschutzschicht von wenigen Nanometern Schichtdicke herzustellen, die in korrodierenden Elektrolyten Passivierungseigenschaften aufweist. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Elektrolyten ein Tricyanmethanid zugesetzt wird. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit hat es sich als günstig erwiesen, Kaliumtricyanmethanid als Elektrolytzusatz einzusetzen. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Zusatzes führt zur Ausbildung einer Passivierungsschicht, die einen Abtrag des Materials weitgehend verhindert. Überraschenderweise tritt diese Korrosionsschutzwirkung auch in saurem Milieu und bei Anwesenheit von Chloridionen ein. Die Korrosionsschutzwirkung in Chloridionen enthaltenden Lösungen kann gewährleistet werden, wenn zunehmende Chloridionenkonzentrationen oder zunehmende Temperatur des Elektrolyten durch einen erhöhten Zusatz an Kaliumtricyanmethanid kompensiert werden. Bei einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 mol/l Kaliumtricyanmethanid treten erniedrigte Auflösungsstromdichten bei anodischer Belastung auf. Die Korrosionsschutzwirkung kann insbesondere bei der Anwendung niedriger Tricyanmethanidkonzentrationen noch gesteigert werden, wenn der zu schützende Gegenstand in einer 0,1 bis 0,5 mol/l, vorzugsweise 0,1 mol/l enthaltenden wäßrigen Kaliumtricyanmethanidlösung anodisch vorbehandelt wird. Im außenstromlosen Fall werden die Abtragraten des Kupfers wesentlich reduziert. Beim Einsatz des erfindungsgemäßen Elektrolytzusatzes reduzieren sich die Auflösungsstromdichten an Kupferelektroden im Potentialbereich zwischen 100 und 600 mV — gemessen gegen die gesättigte Silber/Silberchloridelektrode — um mehr als den Faktor 10, in günstigen Fällen etwa um den Faktor 1000, was einer starken Korrosionsschutzwirkung entspricht.

Ausführungsbeispiel

Zur Erzeugung der Korrosionsschutzschicht wird dem korrodierenden Elektrolyten, einer Lösung von 5% Eisen(III)nitrat und 1% Kaliumchlorid, Kaliumtricyanmethanid in einer Menge von 0,3% zugesetzt. Das kristalline Kaliumtricyanmethanid braucht dabei nicht in Form einer Stammlösung beigemischt zu werden, sondern kann direkt zugegeben und im Elektrolyten aufgelöst werden.

Zur Steigerung der Korrosionsschutzwirkung wird der zu schützende Gegenstand in einer 0,1 molaren Lösung von $\text{KC}(\text{CN})_3$ anodisch vorbehandelt. Dazu wird der Kupfergegenstand so mit einer elektrischen Leitung verbunden, daß alle Teile der Kupferoberfläche in direktem elektrischen Kontakt mit der Anschlußleitung stehen. Der Gegenstand wird in die $\text{KC}(\text{CN})_3$ -Lösung gebracht, so daß die gesamte Kupferoberfläche ständig mit Lösung bedeckt ist. Die Anschlußleitung wird mit dem Arbeitselektrodenanschluß eines Potentiostaten verbunden. Als Gegenelektrode wird ein in die Lösung gebrachtes Platinblech geschaltet und als Bezugslektrode eine Silber-Silberchloridelektrode angeschlossen. Dem Potentiostat wird über einen Variator

eine zyklisch veränderte Dreiecksspannung zwischen 200 und 800 mV vorgegeben. Die Änderungsgeschwindigkeit beträgt dabei 0,1 V/s. Über ein Anzeigeinstrument kann der über das Kupfermaterial während der Behandlung fließende Anodenstrom gemessen werden. Dieser verringert sich mit abnehmendem Potential und von Polarisationszyklus zu Polarisationszyklus. Der Potentiostat wird abgeschaltet, wenn nach etwa 20 Polarisationszyklen die minimalen Stromdichten weniger als 0,003 mA/cm² betragen.

Im Ergebnis des Korrosionsschutzes durch $KC(CN)_3$ werden im Elektrolyten des Ausführungsbeispiels erheblich erniedrigte Auflösungsraten des Kupfers beobachtet. Bei Raumtemperatur wird die Korrosionsgeschwindigkeit auf etwa 1/50 verringert.