

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 1 種以上の銅イオン源、1 種以上の抑制剤、および艶消し外観の銅堆積物を提供するのに十分な量の 1 種以上の促進剤を含む組成物と基体とを接触させ；並びに、

b) 前記基体全体にわたって艶消し C D m a x 以下の電流密度を達成するように前記基体に電流を適用して、前記基体上に艶消し外観の銅を堆積させる；

ことを含む方法。

【請求項 2】

前記促進剤が 3 - メルカプトプロパン - 1 - スルホン酸、エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ビス - (- スルホプロピル) - ジスルフィド、メチル - (- スルホプロピル) - ジスルフィド、N , N - ジメチルジチオカルバミン酸 (3 - スルホプロピル) エステル、(O - エチレンジチオカルボナト) - S - (3 - スルホプロピル) - エステル、3 - [(アミノ - イミノメチル) - チオール] - 1 - プロパンスルホン酸、3 - (2 - ベンジルチアゾリルチオ) - 1 - プロパンスルホン酸、ビス - (スルホプロピル) - ジスルフィドおよびこれらのアルカリ金属塩の 1 種以上から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 1 種以上の促進剤が 1 p p m 以上の濃度である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電流密度が 5 0 A S D 以下である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 1 種以上の銅イオン源が硫酸銅およびアルカンスルホン酸銅から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記抑制剤がポリオキシアルキレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ノニルフェノールポリグリコールエーテル、オクタジオールビス - (ポリアルキレングリコールエーテル)、オクタノールポリアルキレングリコールエーテル、オレイン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸ポリグリコールエステル、およびステアリルアルコールポリグリコールエーテルの 1 種以上から選択される請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低内部応力銅電気めっき方法に関する。より具体的には、本発明は、硫黄含有めっき促進剤化合物を操作電流密度に応じた濃度で含む電気めっき組成物から銅が電気めっきされて低内部応力銅堆積物を提供する、低内部応力銅電気めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気堆積された金属の内部もしくは内在応力は、その電気めっきされた結晶構造における不完全さによって引き起こされる周知の現象である。電気めっき操作の後で、そのような不完全は自己修復することを求め、そしてこれは堆積物上に縮小させる力（引張応力）または拡張させる力（圧縮応力）を誘起する。この応力およびその緩和は問題となる場合がある。例えば、電気めっきが主として基体の一面上である場合には、それは基体の可撓性および応力の大きさに応じて基体のカーリング、弓状変形およびたわみを導く場合がある。応力は基体への堆積物の劣った接着性をもたらす場合があり、結果的に膨れ、剥離またはひび割れを生じさせる。これは特に、比較的滑らかな表面形状を有する半導体ウェハなどの基体を接着させるのが困難な場合についてである。一般には、応力の大きさは堆積物の厚さに比例しており、よってより厚い堆積物が必要とされ、または実際には達成可能な堆積物の厚さを制限する場合がある場合にそれは問題になる場合がある。

【0003】

酸電気めっきプロセスから堆積される銅をはじめとするほとんどの金属は内部応力を示す。商業的な銅酸電気めっきプロセスは、この電気めっきプロセスおよび堆積物特性を都合良く変える様々な有機添加物を利用する。このような電気めっき浴からの堆積物が室温自己アニーリングを受けうることも知られている。この自己アニーリング中の結晶粒 (grain) 構造の変化は同時に堆積物応力の変化をもたらし、多くの場合それを増大させる。内部応力がそれ自体問題であるだけでなく、典型的には、時間の経過と共に堆積物自己アニールのような老化における変化をしがちであり、結果的に予測不能さをもたらす。

【0004】

銅電気めっきにおける内在応力軽減の基本的なメカニズムは十分に理解されていない。堆積物厚さ低減、電流密度、すなわち、めっき速度低下、基体の種類、シード層もしくはアンダーめっき選択、電気めっき浴組成、例えば、アニオンの種類、添加剤、不純物および混入物質のようなパラメータが堆積物応力に影響することが知られている。応力を低減させるこのような実験手段が使用されてきたが、典型的には一貫しておらず、または電気めっきプロセスの効率を悪化させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって、銅堆積物において内部応力を軽減する銅電気めっき方法についての必要性が依然として存在している。

【課題を解決するための手段】

【0006】

方法は、1種以上の銅イオン源、1種以上の抑制剤、および艶消し外観の銅堆積物を提供するに十分な量の1種以上の促進剤を含む組成物と基体とを接触させ；並びに、前記基体全体にわたって艶消し C D m a x 以下の電流密度を達成するように基体に電流を適用して、前記基体上に艶消し外観の銅を堆積させることを含む。

【0007】

この銅堆積物は比較的大きな結晶粒構造を有する低内部応力のものである。さらに、この内部応力および結晶粒構造は堆積物加齢によって実質的に変化せず、よって堆積物の性能の予測可能性を増大させる。この方法は、基体が弓状変形し、カールし、またはたわみうる懸念なしに、比較的薄い基体上に銅を堆積させるために使用されうる。接着性も改良されて、この堆積物の膨れ、剥離またはひび割れの可能性を低減させる。

この特許出願は、カラーで実行された少なくとも1つの図面を含む。カラーの図面を伴うこの特許のコピーは請求および必要な費用の支払いによって特許庁によって提供されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1a】図1aは、3-メルカプト-1-プロパンスルホナートを使用せずに、従来の銅電気めっき浴を用いて10分間で2アンペアの全電流で電気めっきされて、光沢銅堆積物を形成した、銅電気めっきされた真鍮ハルセルパネルの写真である。

【図1b】図1bは、銅電気めっき浴が3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩を1ppmの濃度で含んでおり、2アンペアの全電流で電気めっきされて、低い電流密度からより高い電流密度に延びる艶消し銅堆積物領域を形成した、銅電気めっきされた真鍮ハルセルパネルの写真である。

【図1c】図1cは、銅電気めっき浴が3-メルカプト-1-プロパンスルホナートを3ppmの濃度で含んでおり、2アンペアで10分間にわたって電気めっきされて、低い電流密度からより高い電流密度に延びる艶消し銅堆積物領域を形成した、艶消し銅電気めっきされた真鍮ハルセルパネルの写真である。

【図1d】図1dは、銅電気めっき浴が3-メルカプト-1-プロパンスルホナートを5ppmの濃度で含んでおり、2アンペアで10分間にわたって電気めっきされて、全電流

10

20

30

40

50

密度範囲にわたって艶消し銅堆積物を形成した、銅電気めっきされた真鍮ハルセルパネルの写真である。

【図 2】図 2 は、電気めっき前の担体上でかつプレートズ (p l a t e r ' s) テープで固定された、および銅で電気めっきした後に担体から取り外された銅箔試験ストリップの写真である。

【図 3 a】図 3 a は、応力誘起たわみを示す銅箔試験ストリップの写真である。

【図 3 b】図 3 b は、1 週間後の応力誘起たわみを示す銅箔試験ストリップの写真である。

【図 4 a】図 4 a ~ b は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴で電気めっきした 2 4 時間後の銅箔試験ストリップの写真である。

10

【図 4 b】図 4 a ~ b は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴で電気めっきした 2 4 時間後の銅箔試験ストリップの写真である。

【図 4 c】図 4 c ~ d は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴で電気めっきした 1 ヶ月後の銅箔試験ストリップの写真である。

【図 4 d】図 4 c ~ d は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴で電気めっきした 1 ヶ月後の銅箔試験ストリップの写真である。

【図 5 a】図 5 a は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴から電気めっきされた艶消し銅堆積物のめっき直後にとった断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 5 b】図 5 b は従来の光沢銅電気めっき浴で電気めっきされた銅堆積物のめっき直後にとった断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

20

【図 6 a】図 6 a は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴から電気めっきされた、電気めっきした 2 ~ 6 時間後の艶消し銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 6 b】図 6 b は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴から電気めっきされた、電気めっきした 2 日後の艶消し銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 6 c】図 6 c は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴から電気めっきされた、電気めっきした 3 1 日後の艶消し銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

30

【図 6 d】図 6 d は 4 p p m の 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナートを含む銅電気めっき浴から電気めっきされた、電気めっきした 4 4 日後の艶消し銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 6 e】図 6 e は、めっきした 2 ~ 6 時間後の、従来の光沢銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 6 f】図 6 f は、2 日後の、従来の光沢銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

【図 6 g】図 6 g は、2 週間後の、従来の光沢銅堆積物の結晶粒構造の断面図の 1 0 , 0 0 0 倍での S E M である。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書全体にわたって、使用される場合には、用語「堆積」、「めっき」および「電気めっき」は交換可能に使用される。用語「組成物」および「浴」は交換可能に使用される。用語「艶消し (m a t t) 」とは、「光沢のない (l u s t e r l e s s) 」または「光沢が不足している (l a c k i n g g l o s s) 」ことを意味する。用語「艶消し最大電流密度」とは、銅がめっきされて低内部応力の艶消し堆積物を提供することができる、銅めっき浴中の硫黄含有めっき促進剤 (a c c e l e r a t o r) 化合物の所定の濃度についての最も高い電流密度を意味する。

【0010】

文脈が明らかに他のことを示さない限りは、以下の略語は以下の意味を有する：「艶消

50

し $C D_{max}$ = 艶消し最大電流密度； = 摂氏度； g = グラム； ml = ミリリットル； L = リットル； ppm = 百万分率； ppb = 10億分率； A = アンペア = Amps； DC = 直流； dm = デシメートル； mm = ミリメートル； μm = マイクロメートル； nm = ナノメートル； SEM = 走査型電子顕微鏡法； ASF または asf = アンペア / 平方フィート = $0.108 A / dm^2$ ； ASD = A / dm^2 ； 2.54 cm = 1インチ； psi = ポンド / 平方インチ = 0.06805 気圧； 1 気圧 = 1.01325×10^6 ダイン / 平方センチメートル； FIB = 収束イオンビーム加工 (focused ion beam milling)； 並びに RFID = 電波による個体識別。

【0011】

全てのパーセンテージおよび比率は他に示されない限りは重量基準である。全ての範囲は包括的であり、かつそのような数値範囲が合計で100%になることに制約されることが明らかである場合を除いて任意に組み合わせ可能である。

10

【0012】

銅は、銅堆積物が艶消し外観および低内部応力および銅堆積物老化の際の応力の最小限の変化を有するような濃度で1種以上の促進剤、1種以上の銅イオン源を含む銅組成物から電気めっきされる。低内部応力のつや消し銅堆積物を提供する促進剤の濃度は電流密度に応じて変化する。よって、この濃度は与えられる電流密度に合わせて変えられる。所定の促進剤について、低内部応力の艶消し銅堆積物が堆積されうる最大電流密度が艶消し $C D_{max}$ である。この低内部応力銅堆積物は艶消し外観を有し、堆積される結晶粒サイズは比較的大きく、典型的には2ミクロン以上である。1種以上の促進剤に加えて、銅組成物は1種以上の抑制剤化合物と塩化物イオン源を含む。

20

【0013】

促進剤は、1種以上の抑制剤と組み合わせて、所定のめっき電位でめっき速度の増大を導く化合物である。促進剤は典型的には硫黄含有有機化合物である。艶消し外観でかつ低内部応力の銅堆積物を提供する電流密度かつ濃度で促進剤が使用される限りは、一般的には、使用されうる促進剤の種類は限定されない。促進剤には、これに限定されないが、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸、エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ビス-(-スルホプロピル) -ジスルフィド、メチル-(-スルホプロピル) -ジスルフィド、N, N -ジメチルジチオカルバミン酸(3-スルホプロピル)エステル、(O-エチレンジチオカルボナト) -S-(3-スルホプロピル) -エステル、3-[(アミノ-イミノメチル) -チオール] -1-プロパンスルホン酸、3-(2-ベンジルチアゾリルチオ) -1-プロパンスルホン酸、ビス-(スルホプロピル) -ジスルフィドおよびこれらのアルカリ金属塩が挙げられる。好ましくは、促進剤は、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩から選択される。

30

【0014】

概して、この促進剤は1 ppm以上の量で含まれる。好ましくは、この促進剤は2 ppm以上、より好ましくは3 ppm ~ 500 ppmの量で銅電気めっき浴中に含まれる。しかし、促進剤の量は電流密度によって決定され、かつ記載される範囲から変わりうる。

【0015】

促進剤の濃度を最大電流密度に相関させる方法、または艶消し低内部応力銅堆積物を達成する方法は限定されない。最大促進剤濃度に対して最大電流密度を決定する方法の1つは従来ハルセル(Hull Cell)、ハルセル試験パネル、およびASDもしくはASFの単位で典型的に較正されるハルセルルーラー(ruler)を使用することを伴う。ハルセルは、電気めっき浴の堆積特性を半定量的に決定するために使用される十分に確立された方法である。それは実験室スケールで電気めっき浴の働きをシミュレートし、電流密度範囲および添加物濃度の最適化を可能にする。ハルセルは容積250 ~ 300 mlの溶液を収容する台形容器である。この形状は、アノードからカソード(ハルセルパネル)までがパネルの長さに沿って変わるようなアノードに対する角度で、試験パネルが配置されるのを可能にする。その結果、パネルの長さに沿って異なる電流密度で堆積物がめ

40

50

つきされる。パネルに沿った電流密度はハルセルルーラーで測定されうる。

【0016】

既知の濃度の1種以上の促進剤を含む銅電気めっき液がハルセル内に入れられる。研磨された真鍮または他の適切な金属の従来のハルセル試験パネルが、整流器の負（カソード）端子に接続され、かつ正端子がアノードに接続され、アノードには、例えば、銅金属または不活性不溶性導電材料が使用されても良い。次いで、整流器によって所定の電流が所定の時間、例えば、5～20分間にわたって適用されて、試験パネル上に銅を電気めっきする。一般的に、整流器から適用される全電流は、試験される電流密度範囲に応じて典型的には、0.5 A m p s ~ 5 A m p s の範囲である。このめっき時間の後に、電気めっきされた試験パネルはハルセルから取り出され、すすがれそして乾燥させられる。このパネル上にハルセルルーラーが重ね合わされ、艶消し堆積物から光沢堆積物への電流密度遷移点が決定的される。この遷移点は艶消し C D m a x、すなわち、所定の濃度で促進剤が低内部応力のつや消し銅堆積物を提供する最大電流密度である。所定の促進剤濃度でのこの艶消し C D m a x 未満の電流密度も低内部応力堆積物を生じさせる。艶消し C D m a x での促進剤の濃度は、その特定の電流密度で艶消し低内部応力銅堆積物を提供する最低濃度である。促進剤濃度を変えてこの方法が繰り返されて、それぞれの促進剤濃度についての艶消し C D m a x を決定することができる。2以上の促進剤の組み合わせの艶消し C D m a x も決定されうる。

10

【0017】

1以上の促進剤の濃度についての艶消し C D m a x が決定されたら、1以上のその促進剤を用いてその濃度で銅電気めっき浴が作られることができ、基体上にその艶消し C D m a x 以下で銅を電気めっきするために使用されることができ、低応力銅堆積物を達成できる。1以上の促進剤の艶消し C D m a x 濃度が促進剤最低濃度なので、その濃度は艶消し C D m a x 濃度より高く上げられることができ、かつ依然として低内部応力銅堆積物を達成することができる。

20

【0018】

電気めっきはDCめっきによって行われる。上述のように、銅電気めっき組成物中の促進剤の濃度は操作電流密度に応じて変化する。一般的には、電流密度は、用途に応じて0.5～50 A S D の範囲である。電気めっきは、15～80、または例えば、室温～60、または例えば、25～40の範囲の温度で行われる。

30

【0019】

銅イオン源には、これに限定されないが、硫酸銅およびアルカンシルホン酸銅の1種以上が挙げられる。典型的には、硫酸銅およびメタンシルホン酸銅が使用される。より典型的には、硫酸銅が銅イオン源として使用される。本発明において有用な銅化合物は概して水溶性であり、かつ市販されているかまたは文献において知られている方法によって製造されうる。銅化合物は20 g / L ~ 300 g / L の量で電気めっき浴中に含まれる。

【0020】

1種以上の銅イオン源および1種以上の促進剤に加えて、銅電気めっき組成物は1種以上の抑制剤も含む。抑制剤には、これに限定されないが、ポリオキシアルキレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ノニルフェノールポリグリコールエーテル、オクタンジオールビス-（ポリアルキレングリコールエーテル）、オクタノールポリアルキレングリコールエーテル、オレイン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸ポリグリコールエステル、およびステアリルアルコールポリグリコールエーテルが挙げられる。この抑制剤は従来の量で含まれる。典型的には、これらは電気めっき浴中に0.1 g / L ~ 10 g / L の量で含まれる。

40

【0021】

1種以上の任意の添加剤が電気めっき組成物中に含まれても良い。この添加剤には、これに限定されないが、平滑化剤、界面活性剤、緩衝剤、pH調節剤、ハロゲン化物イオン

50

源、有機および無機酸、キレート化剤、並びに錯化剤が挙げられる。この添加剤は当該技術分野において周知であり、かつ従来の量で使用されうる。

【0022】

使用されうる平滑化剤には、これに限定されないが、アルキル化ポリアルキレンイミンおよび有機スルホスルホナートが挙げられうる。この化合物の例は、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジンチオン(HIT)、4-メルカプトピリジン、2-メルカプトチアゾリン、エチレンチオウレア、チオウレア、およびアルキル化ポリアルキレンイミンである。この化合物は米国特許第4,376,685号、米国特許第4,555,315号、および米国特許第3,770,598号に開示されている。この平滑化剤は従来の量で含まれうる。典型的には、それらは1ppb~1g/Lの量で含まれる。

10

【0023】

従来非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性界面活性剤が電気めっき浴中に含まれうる。典型的には、界面活性剤は非イオン性である。非イオン性界面活性剤の例はアルキルフェノキシポリエトキシエタノール、複数のオキシエチレンを含む非イオン性界面活性剤、例えば、20~150の繰り返し単位を有するポリオキシエチレンポリマーである。この化合物は抑制剤としても機能しうる。さらなる例はポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックコポリマーである。界面活性剤は従来量で含まれる。典型的には、それらは0.05g/l~15g/Lの量で電気めっき浴中に含まれる。

【0024】

典型的には、銅電気めっき組成物中に硫酸が含まれる。それは5g/L~350g/Lのような従来量で含まれる。

20

【0025】

ハロゲンイオンには、塩化物イオン(chloride)、フッ化物イオン(fluoride)および臭化物イオン(bromide)が挙げられる。このようなハロゲン化物イオンが典型的にこの浴に水溶性塩もしくは酸として添加される。塩化物イオンが、典型的に、使用され、塩酸として浴に導入される。ハロゲンは、20ppm~500ppmのような従来量で、浴に導入されうる。

【0026】

電気めっき浴は典型的には酸性である。pH範囲は1未満から7未満まで、または例えば、1未満から5まで、または例えば、1未満から3まででありうる。

30

【0027】

典型的には、本方法は比較的薄い基体上に、または弓状変形、カーリングもしくはたわみが問題となる基体の面上に、または堆積物の膨れ、剥離もしくはひび割れが一般的である接着するのが困難な基体上に、銅をめっきするために使用される。例えば、本方法はプリント回路および配線板、例えば、可撓性回路板、可撓性回路アンテナ、RFIDタグ、電解箔、太陽電池および光起電力素子のための半導体ウェハの製造に使用されうる。一般的には、本方法は銅を、1μm以上、または例えば、1μm~5mm、または例えば、5μm~1mmの範囲の厚さでめっきするために使用される。太陽電池のための接点の形成における主導電体(principle conductor)として銅が使用される場合には、この銅は1μm~60μm、または例えば、5μm~50μmの厚さの範囲までめっきされる。

40

【0028】

本発明を例示するために以下の実施例が提供されるが、以下の実施例は本発明の範囲を限定することを意図していない。

【実施例】

【0029】

実施例1

以下の表に示される成分および量を有する4種類の水性酸銅めっき浴が製造された。

【0030】

【表 1】

成分	量-浴 1	量-浴 2	量-浴 3	量-浴 4
硫酸銅五水和物	100 g/L	100 g/L	100 g/L	100 g/L
硫酸 (濃)	200 g/L	200 g/L	200 g/L	200 g/L
塩化物イオン	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
3-メルカプト-1- プロパンスルホン酸 ナトリウム塩	0	1 ppm	3 ppm	5 ppm
ビス-(ナトリウム スルホプロピル)- ジスルフィド	4 ppm	4 ppm	4 ppm	4 ppm
ポリオキシアルキレン グリコール ¹	0.9 g/L	0.9 g/L	0.9 g/L	0.9 g/L
ポリエチレングリコール ²	1.1 g/L	1.1 g/L	1.1 g/L	1.1 g/L

10

20

¹ ポリマックス (Poly Max (商標)) PA-66/LC (MS、ピカユン (Picayune)、ヘリテージプラスチックインコーポレーテッドから入手可能)

² PEG 12000

【0031】

それぞれの浴は試験パネル(カソード)領域において空気バブリングを備えた従来のハルセル内に入れられた。アノードは銅金属であった。試験クーボンは従来の研磨された真鍮ハルセルパネルであった。各ハルセルパネルはウォーターブレイクフリー表面(water break free surface)まで清浄化され、次いで4種類の銅めっき浴のうちの1種類を入れたハルセルに移された。このパネルおよび銅アノードは、そのパネルと、銅めっき浴と、アノードとが電気回路を形成するように整流器に接続された。2 Ampsの全電流密度が各パネルに適用された。各パネルは30の浴温度で10分間にわたってめっきされた。

30

【0032】

めっき後に、それぞれの銅めっきされたパネルはハルセルから取り出され水で処理され、乾燥させられた。従来のハルセルルーラーが、図1a~dに示されるようにそれぞれの銅めっきされたパネル上に配置された。このハルセルルーラーはASFで校正された。促進剤である3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩を除いていた浴1から銅でめっきされたパネルは、図1aに示されるようにその長さ全体にわたって外観が光沢であった。

40

【0033】

これに対して、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含んでいた銅浴を用いてめっきされたパネルは、低い電流密度からより高い電流密度に延びる艶消し銅堆積物領域を有していた。試験浴中の3-メルカプト-1-プロパンスルホナートの濃度に比例して、艶消し領域の広がりが増大したことも認められた。1 ppmの濃度で3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩を有していた銅浴2でめっきされたパネルは、図1bに示されるように、20 ASF(艶消しCD_{max})の電流密度まで艶消し堆積物を有しており、20 ASFより大きくなると銅堆積物は外観が光沢になった。3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩が3 ppmの濃度を有していた浴3においてめっきされたパネルは、図1cに示されるように、60 ASF(艶消しCD_{max})

50

)まで艶消し堆積物を有しており、60ASFより大きくなると銅堆積物は光沢になった。3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩の濃度が5ppmであった浴4を用いてめっきされたパネルは、図1dに示されるように艶消し堆積物を有していた。この濃度での艶消しCD_{max}は80ASFを超えていた。

【0034】

実施例2

2枚の可撓性銅/ベリリウム箔試験ストリップが片面上を誘電体でコーティングされ、コーティングされていない面上に片面めっきするのを可能にした。この試験ストリップは、図2に示されるようにプレーターズ(platers)テープで支持基体にテープ付けされ、実施例1の表における浴1の配合物を有する酸銅めっき浴を収容するハーリングセル内に配置された。この浴は室温であった。アノードとして銅金属ストリップが使用された。試験箱ストリップおよびアノードが整流器に接続された。試験箱ストリップは、50ASFの平均電流密度で、それぞれのストリップのコーティングされていない面上に40~50μmの堆積物厚さまで銅めっきされた。

10

【0035】

めっきが完了した後で、試験ストリップはハーリングセルから取り出され、水ですすがれ、乾燥させられ、そしてプレーターズテープがこの試験ストリップから取り外された。各試験ストリップ上の銅堆積物は光沢であった。銅堆積物における内部応力の構築のせいで、それぞれの試験ストリップは図2に示されるように、弓状変形(bowling)を示した。

20

【0036】

実施例3

誘電体で片面上がコーティングされた2枚の可撓性銅/ベリリウム箔試験ストリップが上記実施例2に記載される浴および方法で銅めっきされた。めっき後、試験ストリップおよび支持基体がハーリングセルから取り出され、水ですすがれ、そして乾燥させられた。この試験ストリップ上の銅堆積物は光沢であった。この試験ストリップは支持基体から取り外され、そして一方の端を堆積物応力分析装置(ペンシルベニア州、ジャコブスのスペシャリティテストングアンドディベロップメントカンパニーから入手可能、www.specialtytest.com)のスクリュークランプに挿入した。この試験ストリップは室温であった。4時間以内に、この試験ストリップは図3aに示されるように弓状変形した。両方のストリップ上の銅堆積物の内部応力は160psiであると決定された。この応力は、式 $S = U / 3 T \times K$ (式中、Sはpsi単位での応力であり、Uは較正されたスケールでのたわみの増分の数であり、Tはインチ単位の堆積物厚さ、およびKは試験ストリップ較正定数である)を用いて決定された。試験ストリップを1週間老化させた後で、試験ストリップのたわみは図3bに示されるように増大した。各ストリップの応力は450psiであると決定された。これは、自己アニーリングのせいで銅堆積物の結晶粒構造の変化を示す。

30

【0037】

実施例4

3ppmの3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含んでいた実施例1の表における浴3から、試験ストリップが銅でめっきされたことを除いて、実施例3における方法が繰り返された。銅めっきはハーリングセルにおいて、室温で、50ASFで行われ、この50ASFは実施例1において決定された60ASFの艶消しCD_{max}未満の電流密度であった。40~50μmの銅堆積物がそれぞれの試験ストリップ上に堆積されるまで、銅めっきが行われた。

40

【0038】

この試験後、ストリップはハーリングセルから取り出され、それらは水ですすがれ、そして乾燥させられた。銅堆積物は艶消しであった。次いで、それぞれの試験ストリップの一方の端が、室温で、堆積物応力分析装置のスクリュークランプに挿入された。24時間以内では、図4a~bに示されるように、この試験ストリップはいかなるたわみも示さな

50

かった。それぞれのストリップについての応力は0 p s iであると決定された。室温で1ヶ月後、図4 c ~ dに示されるように、いずれのストリップにおいても非常にわずかなたわみしか観察されなかった。各ストリップについての応力は30 p s iであると決定された。3 p p mの3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含んでいた浴3は、3 p p mの3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含んでいなかった浴1と比較して、低減された内部応力を示した。

【0039】

実施例5

銅シード層でコーティングされた2枚の単結晶シリコンウェハ基体が提供された。それぞれのウェハは、実施例2に記載されるようにめっきセル内で、40 A S Fの平均電流密度で、40ミクロンの厚さまで銅でめっきされたが、ただし、試験基体の一方は、3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩の濃度が4 p p mに上げられたこと以外は実施例1における浴3の成分を有する銅浴からめっきされた。3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を除いた浴中でめっきされたウェハは光沢銅堆積物を有していたが、その一方で、3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を有する浴を用いてめっきされたウェハは艶消し銅堆積物を有していた。

10

【0040】

めっき直後のそれぞれの銅堆積物の結晶粒構造を検査するためにF I BおよびS E Mが使用された。図5 aは4 p p mの3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含む浴から堆積された銅のF I B - S E M像である。この堆積物は艶消し銅堆積物の角のある結晶表面外観でかつ大きな結晶粒サイズの特徴の双方を有していた。これに対して、図5 bは3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩を含んでいなかった浴からの銅堆積物のF I B - S E Mである。この表面は滑らかで、かつ艶消し堆積物のよりも小さくより微細な結晶粒構造であって、かつめっきされた従来の光沢銅堆積物として典型的なものであった。

20

【0041】

他の同様にめっきされ、それが時間をかけて老化させられた基体からの銅の結晶粒構造を検査するためにF I BおよびS E Mが使用された。めっきは、実施例2に記載されるように、40 A S Fの平均電流密度で、40ミクロンの厚さまで行われたが、ただし、試験基体の一方は、3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩の濃度が4 p p mに上げられたこと以外は実施例1における浴3の成分を有する銅浴から銅でめっきされた。図6 a ~ 6 dはめっきされた試験基体の異なる領域から撮られた。図6 aはめっきの数時間後の艶消し堆積物の大きな結晶粒構造を示す。図6 bは2日後の結晶粒構造を示す。図6 cは31日後の結晶粒構造を示し、そして図6 dは44日後の結晶粒構造を示す。艶消し堆積物の結晶粒構造は44日の期間にわたって実質的に変化しなかった。この結晶粒構造の安定性が、特定の濃度および電流密度で3 -メルカプト - 1 -プロパンスルホン酸ナトリウム塩浴添加剤を用いてめっきされた、銅堆積物の長期間にわたる一貫した低い内部応力の原因であった。

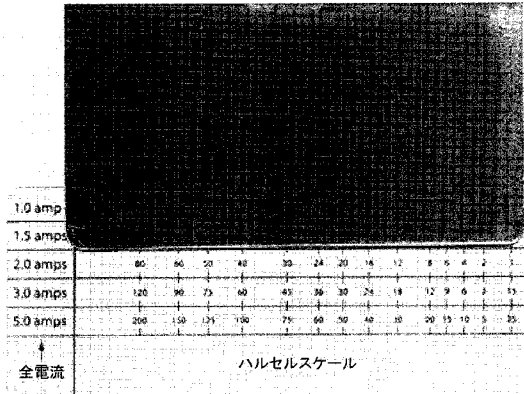
30

【0042】

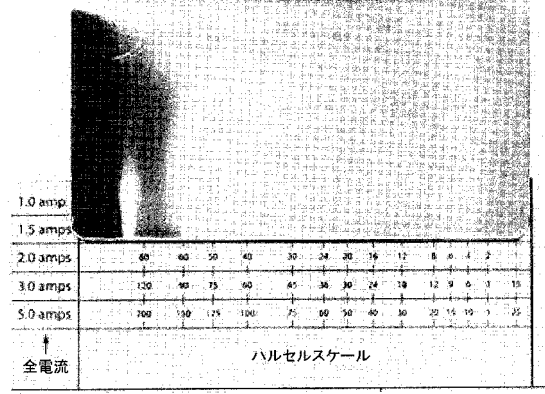
図6 eは室温でめっきした数時間後の光沢銅堆積物の、さらに小さな結晶粒構造を示す。図6 fは室温で2日後のその基体の異なる領域からの同じ堆積物を示す。劇的な構造変化が起っていた。堆積物の結晶粒サイズが大きくなっていた。図6 gは室温で2週間後のその基体の異なる領域からの同じ堆積物を示す。結晶粒サイズは2日後のものと同様である。結晶粒サイズのこの変化は、内部応力の実質的な増大と共に起る、時間の経過によって光沢銅堆積物が自己アニールしたことを示す。

40

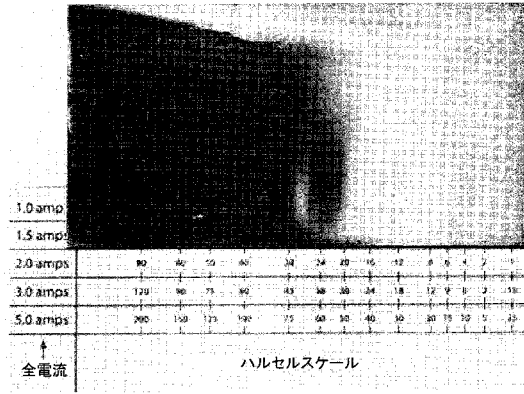
【 図 1 a 】



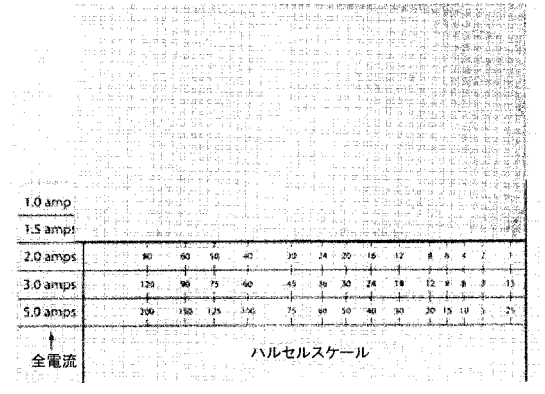
【 図 1 c 】



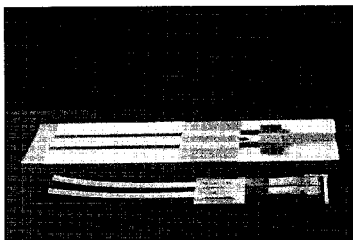
【 図 1 b 】



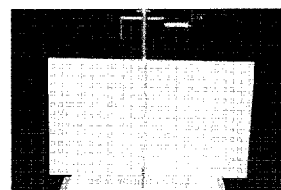
【 図 1 d 】



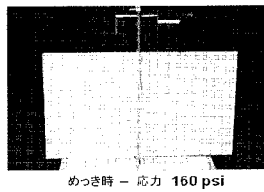
【 図 2 】



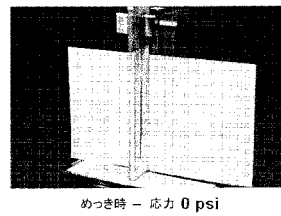
【 図 4 a 】



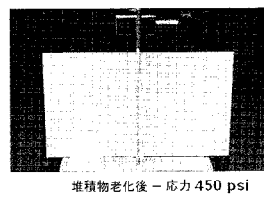
【 図 3 a 】



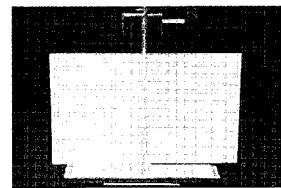
【 図 4 b 】



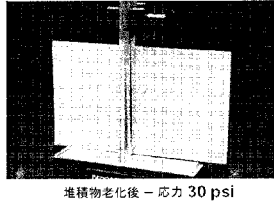
【 図 3 b 】



【 図 4 c 】



【 図 4 d 】



【 図 5 a 】



【 図 5 b 】



【 図 6 a 】



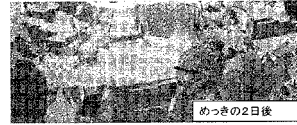
【 図 6 f 】



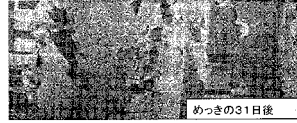
【 図 6 g 】



【 図 6 b 】



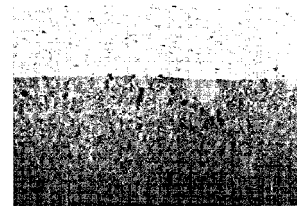
【 図 6 c 】



【 図 6 d 】



【 図 6 e 】



フロントページの続き

(72)発明者 ゲーリー・ハム

アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・01821，ピレリカ，フォックス・ヒル・ロード・4

(72)発明者 ナルスモウル・カラヤ

アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・02124，ドーチェスター，メルシエ・アベニュー・7

Fターム(参考) 4K023 AA19 BA06 BA29 CA01 CA09 CB07 CB08 CB13 CB21 CB28

CB33 DA06 DA07 DA08

【外国語明細書】

2013060660000001.pdf

2013060660000002.pdf

2013060660000003.pdf

2013060660000004.pdf