

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588185号
(P4588185)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int. Cl. F I
C 2 5 D 3/38 (2006.01) C 2 5 D 3/38
C 2 5 D 7/12 (2006.01) C 2 5 D 7/12

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-313263 (P2000-313263)	(73) 特許権者	500307340
(22) 出願日	平成12年10月13日(2000.10.13)		アーケマ・インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2001-115294 (P2001-115294A)		アメリカ合衆国19103ペンシルベニア
(43) 公開日	平成13年4月24日(2001.4.24)		州フィラデルフィア、マーケット・ストリ
審査請求日	平成19年9月13日(2007.9.13)		ート2000
(31) 優先権主張番号	60/159381	(74) 代理人	110000523
(32) 優先日	平成11年10月14日(1999.10.14)		アクシス国際特許業務法人
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100067817
(31) 優先権主張番号	60/187108		弁理士 倉内 基弘
(32) 優先日	平成12年3月6日(2000.3.6)	(74) 代理人	100085774
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 風間 弘志
(31) 優先権主張番号	09/667268	(72) 発明者	ニコラス・マイケル・マーティアーク
(32) 優先日	平成12年9月22日(2000.9.22)		アメリカ合衆国ペンシルベニア州ドイルズ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		タウン、ヘッジロウ・レイン307

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカンスルホン酸塩電解質から銅の電気めっき

(57) 【特許請求の範囲】

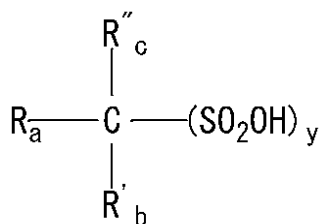
【請求項1】

銅アルカンスルホン酸塩及び遊離のアルカンスルホン酸を含有し、ミクロン又はサブミクロン寸法のトレンチ又はビアの金属化を意図した銅の電気めっき用溶液であって、塩化物イオンを含まない電気めっき用溶液。

【請求項2】

銅塩の陰イオン部分のアルカンスルホン酸及び任意の遊離酸が次式：

【化1】



(ここで、

a + b + c + y は 4 に等しく、

R、R' 及び R'' は同一又は異なり、それぞれ互いに独立して水素、Cl、F、Br、I、CF₃又は(CH₂)_n (nは1～7であり、非置換であるか又は酸素、Cl、F、Br、I、CF₃若しくは-SO₂OHにより置換されている) であることができる)

のアルキルスルホン酸として導入される請求項 1 に記載の溶液。

【請求項 3】

アルカンスルホン酸がアルキルモノスルホン酸又はアルキルポリスルホン酸から誘導される請求項 1 に記載の溶液。

【請求項 4】

アルキルスルホン酸がメタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸であり、アルキルポリスルホン酸がメタンジスルホン酸、モノクロルメタンジスルホン酸、ジクロルメタンジスルホン酸、1, 1 - エタンジスルホン酸、2 - クロル - 1, 1 - エタンジスルホン酸、1, 2 - ジクロル 1, 1 - エタンジスルホン酸、1, 1 - プロパンジスルホン酸、3 - クロル - 1, 1 - プロパンジスルホン酸、1, 1 - エチレンジスルホン酸、1, 3 - プロピレンジスルホン酸、トリフルオルメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオルブタンスルホン酸及びペンタンスルホン酸である請求項 1 に記載の溶液。

【請求項 5】

アルカンスルホン酸がメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸又はトリフルオルメタンスルホン酸である請求項 1 に記載の溶液。

【請求項 6】

酸がアルカンスルホン酸とその他の酸との混合物である請求項 1 に記載の溶液。

【請求項 7】

銅塩が銅アルカンスルホン酸塩とその他の銅塩との混合物として供給される請求項 1 に記載の溶液。

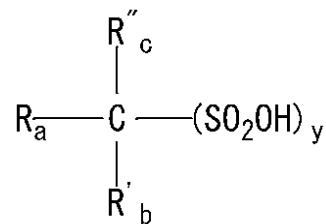
【請求項 8】

銅アルカンスルホン酸塩と遊離のアルカンスルホン酸を含有する電気めっき用溶液であって塩化物イオンを含まないものを使用するミクロン又はサブミクロン寸法のトレンチ又はビアの金属化方法。

【請求項 9】

銅塩の陰イオン部分のアルカンスルホン酸及び任意の遊離酸が次式：

【化 2】



(ここで、

a + b + c + y は 4 に等しく、

R、R' 及び R'' は同一又は異なり、それぞれ互いに独立して水素、Cl、F、Br、I、CF₃又は(CH₂)_n (n は 1 ~ 7 であり、非置換であるか又は酸素、Cl、F、Br、I、CF₃若しくは -SO₂OH により置換されている) であることができる)

のアルキルスルホン酸として導入される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

素地がミクロン又はサブミクロン寸法のトレンチ及びビアを含む薄く金属化された表面を有する半導体装置であり、めっき用溶液が銅を該トレンチ及びビアに有効にめっきする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

直流、パルス電流若しくは周期的逆転電流が使用される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

可溶性アノード又は不溶性又は不活性アノードが使用される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 8 に記載の方法により作られた銅被覆。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本出願は、1999年10月14日付けの米国特許仮出願第60/159,381号及び2000年3月6日付けの米国特許仮出願第60/187,108号の優先権を享受する。

本発明は、アルカンスルホン酸をベースとした水性電解質処方物に関する。これらの電解質処方物は、特に電子装置への銅の電着を意図するものである。

【0002】

【従来の技術】

電解銅めっきは、外部電流を使用して金属又は非金属素地に銅の層を付着させる方法である。商業的な銅めっき用溶液は、硫酸銅、ピロリン酸銅、フルオロ硼酸銅及びシアン化銅を含有する。硫酸銅溶液及びフルオロ硼酸銅溶液は典型的には、中乃至高電流密度で使用されるが、ピロリン酸銅溶液及びシアン化銅溶液は低乃至中電流密度で銅を付着させるのに使用される。シアン化銅及び（又は）フルオロ硼酸の取り扱いと関連する健康への関心のために並びにシアン化物、フルオロ硼酸塩及びピロリン酸塩をベースとしたシステムによる水処理への関心のために、最も広く使用されている商業的な銅めっき用電解質は、硫酸銅及び硫酸をベースとする。

【0003】

硫酸銅をベースとしためっき用溶液は、印刷回路板、自動車用部品及び家庭用取付け具のような種々の素地に銅被覆を付着させるのに使用される。典型的な溶液中の銅イオン濃度は、約10g/L～約75g/Lの間である。硫酸の濃度は、約10g/L～約300g/Lの範囲であろう。電子部品のめっきを意図した銅溶液は、通常、低い銅金属濃度及び高い遊離酸濃度を使用する。

【0004】

アルカンスルホン酸を電気めっきに使用することが既に記載された。W.A.プロエルは、米国特許第2,525,942号において、多くのタイプの電気めっきにアルカンスルホン酸電解質を使用することを請求している。大部分について、プロエルの処方物は、混合アルカンスルホン酸を使用した。米国特許第2,525,942号において、プロエルは、鉛、ニッケル、カドミウム、銀及び亜鉛のための具体的なクレームを作った。別の米国特許第2,525,943号において、プロエルは、具体的に、銅電気めっきにアルカンスルホン酸をベースとした電解質を使用することをクレームするが、やはり混合アルカンスルホン酸が使用されるだけで、めっき用処方物の正確な組成は開示されていなかった。別の刊行物（W.A.プロエル；C.L.ファウスト；B.アグラス；E.L.コム；The Monthly Review of the American Electroplaters Society 1947；34；541-9）において、プロエルは、混合アルカンスルホン酸をベースとした電解質から銅めっきするための好ましい処方物を記載している。W.ダーム及びC.ワンダーリッチは、ドイツ特許第4,334,148号において、添加剤として有機硫黄化合物を配合したMSAをベースとした銅めっき用の系を記載した。中国の刊行物（チャイ・ジキン；Diandu Yu Huanbao 1995；15（2）；20-2）において、著者は、MSAをベースとした酸性銅めっき用処方物を使用する利益のいくつかを示した。ジキンにより記載された最大の利益は、実際のめっき工程の前の優れた表面浄化及びエッチングであった。米国特許第5,051,154号（R.F.ベルナード；G.フィッシャー；W.ゾンネンベルグ；E.J.サーウォンカ；S.フィッシャー）には、銅めっき用の表面活性添加剤が記載されているが、可能な電解質のメンバーの一つとしてのMSAについては少ししか述べられていない。P.C.アンドリカコス；I.C.チャン；D.ハリクリア及びJ.ホーカンスは、米国特許第5,385,661号において、ポテンシャル下での電着により少量の錫及び鉛を含有する銅合金の電着を可能にさせる方法を検討している。この米国特許は、MSAが、主としてMSA/OMs⁻の弱い錯化性のために、このタイプの方法の適切な機能を

10

20

30

40

50

促進させるのに例外なく十分に適していることを記載している。この主題についての報告 (J . E l e c t r o c h e m . S o c . ; 1 9 9 5 ; 1 4 2 (7) ; 2 2 4 4 - 2 2 4 9) も刊行された。

【 0 0 0 5 】

シリコンウエハー上のトランジスターの密度の増大は、微細なライン構造のめっきのための新しい金属化技術の開発を要求してきた。最近までは、アルミニウムが金属相互接合材として使用されたが、集積回路技術における最近の発展は銅が電子部品における相互接合材のための好ましい金属であることを示した。電気めっき用溶液から電着された銅は、最近の相互接合材産業のニーズを満たすのに最も経済的な方法であることが示された。

【 0 0 0 6 】

半導体装置の加工処理においては、いくつかの金属化工程が要求される。このタイプの金属化は、従来は、蒸着技術により達成された。最近になって、半導体部品を金属化できる電気めっき技術が開発された。銅の電着の前に、触媒として作用する銅の種層がシリコンウエハー上に付着される。この銅の種層は、約 1 0 0 ~ 5 0 0 n m の厚みである。半導体表面が多数のサブミクロン寸法の相互接合用トレンチによりエッチングされ、次いで銅が種層上に電気めっきされてこれらのトレンチが底部から上方に満たされる。最適化された硫酸銅をベースとしためっき用溶液に使用される高い遊離酸レベル (約 1 5 0 ~ 2 0 0 g / L) のために、銅の種層はしばしば浸蝕され、その大部分は銅の電気めっきを開始する前に溶解し得る。

【 0 0 0 7 】

平滑で微細粒子の銅付着物を付着させる必要があるために、銅めっき用溶液には粒子精製用有機添加剤が常に添加される。例えば、S . マーチンは、米国特許第 5 , 3 2 8 , 5 8 9 号において、銅めっき浴に添加剤としてアルコールアルコキシル化物及び非イオン性界面活性剤を含めて表面活性物質を使用することを記載している。また、S . マーチンは、更に米国特許第 5 , 7 3 0 , 8 5 4 号において、銅めっき浴に添加剤としてアルコキシル化ジメルカプタンを使用することを開示している。これらの添加剤は、高い電流密度で銅の付着を阻害させて連続した平滑な付着物をもたらす。このような添加剤は付着過程の間に消費され、これらの添加剤の一部は銅付着物中に組み入れられるかもしれない。銅付着物中への有機添加剤の共付着は付着物の導電率に影響するかもしれない。銅めっき用溶液中に一定の有機添加剤濃度を確保するには頻繁な分析が必要である。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

セラミックス素地上のトレンチ (t r e n c h) 及びビア (v i a) に銅を付着させる種々の方法との関係では、現在の最適化された硫酸銅をベースとした溶液よりも低い遊離酸濃度で操作できる銅溶液を得ることが有用であろう。このような溶液は銅の触媒種層にとってそれほど腐食性ではなく、従ってそれらは現在の硫酸銅をベースとした溶液よりも少ない量の添加剤を要求しよう。更に、これらの低い遊離アルカンスルホン酸をベースとした溶液は、より平滑な被覆の付着を可能にしよう。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

発明の概要

ここに、電子装置素地上に銅を電着させるための改善された電解質処方物並びにこの処方物を使用する方法が開発された。この処方物は、銅アルカンスルホン酸塩及び遊離のアルカンスルホン酸を含有し且つミクロン又はサブミクロン寸法のトレンチ又はビアの金属化を意図した溶液である。

【 0 0 1 0 】

硫酸の代わりにアルカンスルホン酸を使用すると、(a) 銅の種層に関して腐食性の少ない電解質、(b) より平滑な銅付着物、(c) 高い pH で作用し、それでも商業的に満足できる付着物を生じることができる電解質、(d) 低い遊離酸濃度で作用する電解質、(e) 硫酸銅よりも正の電圧で銅を付着させる電解質並びに (f) 低い表面張力を有する電

10

20

30

40

50

解質がもたらされる。この電解質はアルカンスルホン酸をベースとする。ここに開示する処方物は、現在の電子装置の表面で生じるようなサブミクロン寸法の小さいトレンチ又はビアに銅をめっきするのに特に有用である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、酸性銅めっき用電解質の成分としてアルカンスルホン酸を使用することに関する。めっき用電解質は、新規であるか又は斯界で知られた種々の官能性添加剤の添加により更に変性される。

【0012】

最近、チップを金属化するために電着を使用することが開発され、チップへの銅のめっきが特に重要な用途となってきた。電着によるこのようなチップの金属化は、汎用のめっき用処方物に要求される基準とは異なるある種の性能基準を要求する。チップの金属化のユニークな観点の一つは、付着した金属がチップ表面上の小さいサブミクロン寸法のトレンチ又はビアを均一に充填するという要件である。アルカンスルホン酸をベースとした電解質の使用は、チップの金属化に並びに一般的に酸性の銅の電着に理想的である銅めっき用の系を提供する。

10

【0013】

ここに記載する銅めっき用電解質は、小型電子装置の表面上に典型的に存在するようなサブミクロン寸法のトレンチに銅を付着させるのに使用される銅めっき浴の処方を可能にさせる。このようなトレンチを金属化させる目的で使用される現在の酸性銅めっき用電解質は硫酸をベースとする。ここに開示する電解質はめっきする前の種層の銅の溶解を少なくさせるので、それらはより平滑な銅被覆を生じる。用語“銅めっき”は、銅及び銅合金のめっきを包含する。銅合金には、周期律表の第1B、2B、3B、4B、5B、6B、7B、8B及び3A族の金属が含まれる。また、この用語は、銅複合体、例えば、炭素を含有するものも包含する。

20

【0014】

この分野における従前の研究は、銅付着物の品質並びにめっき浴の性能に対する添加剤の影響に焦点を合わせていた。その代わりとして、この研究は、銅電気めっきのための電解質としての $C_1 \sim C_8$ アルカンスルホン酸及びそれらの誘導体の予期できなかった優秀性に焦点を合わせた。プロエルによる初期の研究は、電気めっき、特に銅の電気めっきへの混合アルカンスルホン酸の使用が可能であることを示した。しかし、プロエルは、微細な寸法の構造に銅を付着させるためのアルカンスルホン酸銅溶液の使用を研究しなかった。本発明においては、スルホン酸の炭素鎖長の増大に関して遊離スルホン酸濃度の調節された減少が商業的に満足できる銅付着物を生じさせることが見出された。エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸をベースとした溶液が1.75M以下の遊離酸という低い遊離酸濃度で最良に作用する。このような低い遊離酸濃度は銅の種層の腐食を最小限にさせる。また、スルホン酸をベースとした溶液は、硫酸をベースとした溶液と比べて平滑な銅被覆を付着させる。比較として、トリフルオルメタンスルホン酸塩(トリフル酸塩)をベースとした溶液は、広い遊離酸濃度範囲にわたって商業的に満足できる被覆を生じる。

30

【0015】

本発明は、酸性銅めっき用電解質の有意な成分として $C_1 \sim C_8$ 、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルカンスルホン酸を使用することを伴う。アルカンスルホン酸は、それらの物性のユニークな釣合によって硫酸から識別される。例えば、アルカンスルホン酸の表面張力低下能力は、鎖長と共に増大する。しかし、また同様に、金属アルカンスルホン酸塩の水溶解度の一般的な定価は鎖長と共に大きくなる。アルカンスルホン酸銅の溶解度と表面張力低下能力との最良の釣合は、 $C_1 \sim C_8$ アルカンスルホン酸について得られる。表面活性はサブミクロン寸法の孔にめっきするために重要であるが、金属塩の溶解度は一般的にめっきのために重要である。

40

【0016】

理論に基づけば、本発明は、 $C_1 \sim C_8$ アルカンスルホン酸誘導体の使用によって修正する

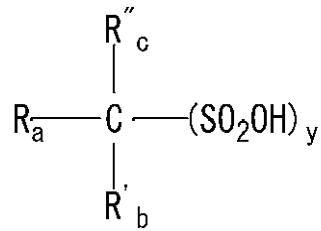
50

ことができる。また、本発明は、錫／銅を含有する多くの銅合金のめっきに対して一般化することができる。

【0017】

本発明の銅イオンは、好ましくは、次式：

【化3】



10

(ここで、

$a + b + c + y$ は4に等しく、

R 、 R' 及び R'' は同一又は異なり、それぞれ互いに独立して水素、 Cl 、 F 、 Br 、 I 、 CF_3 又は低級アルキル基、例えば $(CH_2)_n$ (n は1~7、好ましくは1~3であり、非置換であるか又は酸素、 Cl 、 F 、 Br 、 I 、 CF_3 、 $-SO_2OH$ などにより若しくは以下の検討で列挙する基のいずれかにより置換されている) であることができる) のアルキルスルホン酸の塩として導入される。

【0018】

20

アルカンスルホン酸のアルカンスルホネート部分は、1~8個、好ましくは1~3個の炭素原子の置換又は非置換の線状又は分岐状の鎖からなり、モノスルホネート又はポリスルホネート官能基を持ち、更に1個以上のその他の複素原子含有基による官能基の可能性を有することができる。

【0019】

スルホン酸のアルカン部分上の可能な置換基は、例えば、アルキル、ヒドロキシル、アルコキシ、アシルオキシ、ケト、カルボキシル、アミノ、置換アミノ、ニトロ、スルフェニル、スルフィニル、スルホニル、メルカプト、スルホニルアミド、ジスルホニルイミド、ホスフィニル、ホスホニル、炭素環式及び(又は)複素環式基を包含する。このようなスルホン酸は、好ましくは、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、イセチオン酸(2-ヒドロキシエタンスルホン酸)、メチオン酸(メタンジスルホン酸)、2-アミノエタンスルホン酸、スルホ酢酸、その他のものを包含する。

30

【0020】

代表的なスルホン酸にはアルキルモノスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸が、更にアルキルポリスルホン酸、例えばメタンジスルホン酸、モノクロルメタンジスルホン酸、ジクロルメタンジスルホン酸、1,1-エタンジスルホン酸、2-クロル-1,1-エタンジスルホン酸、1,2-ジクロル-1,1-エタンジスルホン酸、1,1-プロパンジスルホン酸、3-クロル-1,1-プロパンジスルホン酸、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、トリフルオルメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオルブタンスルホン酸及びペンタンスルホン酸が包含される。

40

【0021】

入手性の故に、特に選定されるスルホン酸は、メタンスルホン酸、メタンジスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トリフルオルメタンスルホン酸及びペルフルオルブタンスルホン酸である。銅めっき浴の全体の銅イオン含有量はアルカンスルホン酸塩の形で供給でき、又はアルカンスルホン酸塩といくつかのその他の適当な縁(例えば、硫酸銅)との混合物として供給することもできる。

【0022】

【実施例】

50

本発明を以下の実施例により例示するが、それらは本発明を何ら限定するものではない。

【0023】

例 1

表面角度計を使用して硫酸銅溶液及びアルカンスルホン酸銅溶液の表面張力を測定した。硫酸銅溶液及びスルホン酸銅溶液は次のように調製した。炭酸銅 $CuCO_3 : Cu(OH)_2$ 、57%のCu、を2回蒸留した水に混合した。銅スラリーを適切に混合した後、濃硫酸、70%メタンスルホン酸、70%エタンスルホン酸、80%プロパンスルホン酸又は5%トリフル酸を、炭酸イオンの全てが除去されるまでゆっくりと添加した。最終の遊離酸濃度が1.75Mであるように追加の遊離酸を添加した。所定の容積まで希釈した後、それぞれの溶液をろ過した。

10

新しく調製した銅付着物上のそれぞれの溶液の接触角は次のようであった。

【0024】

【表1】

電 解 質	接 触 角 (度)
硫 酸 銅	33.61
メ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	27.47
エ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	26.31
プ ロ パ ン ス ル ホ ン 酸 銅	14.44
ト リ フ ル 酸 銅	15.8

20

【0025】

アルカンスルホン酸銅溶液が最小の湿潤角を有し、しかして最低の表面張力を有することがわかる。

【0026】

例 2

銅の腐食の最小化

硫酸銅溶液及びアルカンスルホン酸銅溶液を例1におけるように調製した。しかし、1.75Mの遊離酸の他に、0.25M及び0.75Mの遊離酸を有する銅電解質も調製した。ホスホライズド銅上での促進電気化学的腐食試験を3極電池を使用して実施した。作用電極は1cm²の面積の燐銅(500ppmの燐)であった。各溶液を開回路電位の-250mVから開回路電位の+1.6Vまでスキャンすることによって腐食性について試験した。腐食電流密度を電気化学的追跡から決定した。腐食電流密度(mA/cm²で表わして)は次の通りであった。

30

【0027】

【表2】

溶 液 / 遊 離 酸	0.25 M	0.75 M	1.75 M
硫 酸 銅	0.205	1.98	6.54
メ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	0.786	0.897	0.92
エ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	0.212	0.506	0.837
プ ロ パ ン ス ル ホ ン 酸 銅	0.112	0.742	1.54
ト リ フ ル オ ル メ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	0.751	2.38	3.89

10

【 0 0 2 8 】

最も腐食性の溶液は硫酸銅電解質であった。電子装置用の現在の銅めっき用溶液に使用される高い遊離酸濃度、1.75 Mでは、アルカンスルホン酸銅は硫酸銅ほどには腐食性ではなかった。低い腐食性は、銅の種層の腐食を最小にするのに重要である。

【 0 0 2 9 】

20

例 3

銅の付着の開始

狭いトレンチへの銅めっきの始動は、銅の種層の腐食を最小にするのに重要である。銅溶液の高い遊離酸濃度は、銅の種層の腐食の傾向を増大させる。また、狭いトレンチの基底、特に底部の縁での電流密度は非常に低い電流密度領域である。銅溶液を例 1 におけるように調製したが、遊離酸濃度を 0.25 M の遊離酸に調節した。付着の開始を決定するために電気化学的研究、サイクリックボルタンメトリー (CV) スキャンを実施した。CV スキャンは +0.3 V から実施し、銅めっきは起らず、カソード方向へのスキャンを銅めっきが開始するまで実施した。結果は次の通りである。

【 0 0 3 0 】

30

【表 3】

	+0.04 V	+0.035 V	+0.030 V	+0.025 V
硫 酸 銅	めっきなし	めっきなし	めっきなし	銅めっきの 始動
メ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	銅めっきの 始動	銅のめっき	銅のめっき	銅のめっき
エ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	めっきなし	銅めっきの 始動	銅のめっき	銅のめっき
プ ロ パ ン ス ル ホ ン 酸 銅	めっきなし	銅めっきの 始動	銅のめっき	銅のめっき
ト リ フ ル 酸 銅	銅めっきの 始動	銅のめっき	銅のめっき	銅のめっき

40

50

【0031】

アルカンスルホン酸塩溶液からの銅めっきは硫酸銅電解質と比べて更に正の電位で始動することがわかる。同様の結果が0.75 M及び1.75 Mの遊離酸の銅溶液について見出された。アルカンスルホン酸銅溶液は、所定の遊離酸濃度で、硫酸銅溶液よりも正の電位で銅を付着させる。

【0032】

例4

低い遊離アルカンスルホン酸の利点

3種のプロパンスルホン酸銅めっき用溶液を以下のように調製した。

1. 高い遊離酸 (1.75 Mの遊離酸)

15.14 gの炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57%の Cu^{+2} 、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに37 mLのプロパンスルホン酸 (93.8% PSA) を使用した。溶液に追加の116 mLの93.8% PSAを添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.26 g/Lの Cu^{+2} 及び214 g/Lの遊離PSAを含有した。

10

2. 中間の遊離酸 (0.75 Mの遊離酸)

15.08 gの炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57%の Cu^{+2} 、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに36.5 mLのプロパンスルホン酸 (93.8% PSA) を使用した。溶液に追加の50 mLの93.8% PSAを添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHCl

20

3. 低い遊離酸 (0.25 Mの遊離酸)

15.16 gの炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57%の Cu^{+2} 、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに37 mLのプロパンスルホン酸 (93.8% PSA) を使用した。溶液に追加の17 mLの93.8% PSAを添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.28 g/Lの Cu^{+2} 及び31.4 g/Lの遊離PSAを含有した。上記の溶液のそれぞれに0.4% v/vのエントン (Entnone) 添加剤 Cu Bath 70:30を添加した。

30

黄銅パネルを50 g/Lの水酸化ナトリウムを含有する溶液中で50 で4.0 Vで陽極洗浄した。次いで、パネルを蒸留水中ですすぎ、5%プロパンスルホン酸水溶液に浸漬することによって活性化した。パネルを上記の溶液中で室温で10分間めっきした。

溶液1からの付着物は、 $25 \text{ A} / \text{ft}^2$ 以上でめっきすると、無光沢で粗い粒子であった。溶液2は1~30 A / ft^2 で商業的に満足できる付着物を生じた。溶液3からの銅は、1~>40 A / ft^2 で商業的に満足できる付着物を生じた。

エタンスルホン酸銅溶液を調製したときにも類似の結果が見出された。

【0033】

例5

遊離硫酸濃度の効果

3種の硫酸銅めっき用溶液を以下のように調製した。

1. 高い遊離酸 (1.75 Mの遊離酸)

16.1 gの炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57%の Cu^{+2} 、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに7.25 mLの濃硫酸を使用した。溶液に追加の47 mLの濃硫酸を添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は18.5 g/Lの Cu^{+2} 及び160 g/Lの遊離硫酸を含有した。

40

2. 中間の遊離酸 (0.75 Mの遊離酸)

15.4 gの炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57%の Cu^{+2} 、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに7.5 mLの濃硫酸を使用した。

50

溶液に追加の21 mLの濃硫酸を添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.56 g/LのCu⁺²及び71.8 g/Lの遊離硫酸を含有した。3. 低い遊離酸(0.25 Mの遊離酸)

15.15 gの炭酸銅CuCO₃:Cu(OH)₂、57%のCu⁺²、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに7.5 mLの濃硫酸を使用した。溶液に追加の7 mLの濃硫酸を添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.28 g/LのCu⁺²及び23 g/Lの遊離硫酸を含有した。

上記の溶液のそれぞれに2 mL/500 mLのエントン添加剤Cu Bath 70:30を添加した。

10

黄銅パネルを50 g/Lの水酸化ナトリウムを含有する溶液中で50 で4.0 Vで陽極洗浄した。次いで、パネルを蒸留水中ですすぎ、5%プロパンスルホン酸水溶液に浸漬することによって活性化した。パネルを上記の溶液中で室温で10分間めっきした。

溶液1からの付着物は、1~40 A/ft²で商業的に満足できる付着物であった。溶液2は1~40 A/ft²で商業的に満足できる付着物を生じた。溶液3は、25 A/ft²以上でめっきすると、無光沢で粗い粒子を生じた。

【0034】

例6

同等の高い遊離酸濃度での硫酸銅溶液とスルホン酸銅溶液との比較

硫酸銅溶液を、半導体用途に使用されるエントン技術データシートCUBATH SCに従って調製した。浴は以下のように調製した。

20

1. 硫酸銅: 高い遊離酸(1.75 Mの遊離酸)

16.1 gの炭酸銅CuCO₃:Cu(OH)₂、57%のCu⁺²、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに7.25 mLの濃硫酸を使用した。溶液に追加の47 mLの濃硫酸を添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は18.5 g/LのCu⁺²及び160 g/Lの遊離硫酸を含有した。この溶液に2 mL/500 mLのエントン添加剤Cu Bath 70:30を添加した。

スルホン酸銅溶液を類似の態様で以下のように調整した。

2. エタンスルホン酸銅: 高い遊離酸(1.75 Mの遊離酸)

30

15.12 gの炭酸銅CuCO₃:Cu(OH)₂、57%のCu⁺²、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに24.6 mLのエタンスルホン酸(70%ESA)を使用した。溶液に追加の75 mLの70%ESAを添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.24 g/LのCu⁺²及び190.8 g/Lの遊離ESAを含有した。この溶液に2 mL/500 mLのエントン添加剤Cu Bath 70:30を添加した。

黄銅パネルを50 g/Lの水酸化ナトリウムを含有する溶液中で50 で4.0 Vで陽極洗浄した。次いで、各パネルを蒸留水中ですすぎ、5%硫酸に浸漬することによって活性化した。各パネルを上記の溶液中で室温で10分間めっきした。

硫酸銅溶液からのパネルは、1~40 A/ft²で光沢があった。エタンスルホン酸銅溶液からのパネルは1~30 A/ft²で光沢があり、30 A/ft²以上で粗かった。

40

【0035】

例7

同等の低い遊離酸濃度での硫酸銅溶液とスルホン酸銅溶液との比較

硫酸銅溶液を、半導体用途に使用されるエントン技術データシートCUBATH SCに従って調製した。浴は以下のように調製した。

15.15 gの炭酸銅CuCO₃:Cu(OH)₂、57%のCu⁺²、を300 mLの水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに7.5 mLの濃硫酸を使用した。溶液に追加の7 mLの濃硫酸を添加し、溶液全体を500 mLまで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に6 mg/LのHClを添加した。溶液は17.28 g/LのCu⁺²及び

50

23 g / L の遊離硫酸を含有した。

プロパンスルホン酸銅溶液を類似の態様で以下のように調整した。

15.16 g の炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57% の Cu^{+2} 、を 300 mL の水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに 37 mL のプロパンスルホン酸 (93.8% PSA) を使用した。溶液に追加の 17 mL の 93.8% PSA を添加し、溶液全体を 500 mL まで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に 6 mg / L の HCl を添加した。溶液は 17.28 g / L の Cu^{+2} 及び 31.4 g / L の遊離 PSA を含有した。黄銅パネルを 50 g / L の水酸化ナトリウムを含有する溶液中で 50 で 4.0 V で陽極洗浄した。次いで、各パネルを蒸留水中ですすぎ、5% 硫酸に浸漬することによって活性化した。各パネルを上記の溶液中で室温で 10 分間めっきした。

10

硫酸銅溶液からのパネルは、1 ~ 25 A / ft^2 で光沢があり、30 A / ft^2 以上で粗かった。プロパンスルホン酸銅溶液からのパネルは 1 ~ 40 A / ft^2 で光沢があった。

【0036】

例 8

弗素化スルホン酸の使用

トリフル酸銅めっき用溶液を以下のように調整した。

1. トリフル酸銅：高い遊離酸 (1.75 M の遊離酸)

15.16 g の炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57% の Cu^{+2} 、を 300 mL の水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに 48.1 mL のトリフル酸 (50% v / v) を使用した。溶液に追加の 155 mL の 50% v / v トリフル酸を添加し、溶液全体を 500 mL まで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に 6 mg / L の HCl を添加した。溶液は 16.82 g / L の Cu^{+2} 及び 262 g / L の遊離トリフル酸を含有した。

20

2. トリフル酸銅：中間の遊離酸 (0.75 M の遊離酸)

15.20 g の炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57% の Cu^{+2} 、を 300 mL の水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに 48 mL のトリフル酸 (50% v / v) を使用した。溶液に追加の 66 mL の 50% v / v トリフル酸を添加し、溶液全体を 500 mL まで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に 6 mg / L の HCl を添加した。溶液は 17.33 g / L の Cu^{+2} 及び 112.5 g / L の遊離トリフル酸を含有した。

3. トリフル酸銅：低い遊離酸 (0.25 M の遊離酸)

15.0 g の炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57% の Cu^{+2} 、を 300 mL の水に溶解することにより調製した。炭酸銅粉末を溶解するのに 48 mL のトリフル酸 (50% v / v) を使用した。溶液に追加の 22 mL の 50% v / v トリフル酸を添加し、溶液全体を 500 mL まで希釈した。溶液をろ過し、銅電解質に 6 mg / L の HCl を添加した。溶液は 17.10 g / L の Cu^{+2} 及び 37.5 g / L の遊離トリフル酸を含有した。

30

上記の溶液のそれぞれに 0.4% v / v のエントン添加剤 Cu Bath 70 : 30 を添加した。

黄銅パネルを 50 g / L の水酸化ナトリウムを含有する溶液中で 50 で 4.0 V で陽極洗浄した。次いで、各パネルを蒸留水中ですすぎ、5% プロパンスルホン酸水溶液に浸漬することによって活性化した。各パネルを上記の溶液中で室温で 10 分間めっきした。

40

遊離酸の濃度により銅付着物の品質に変化を示した硫酸銅溶液、メタンスルホン酸銅溶液、エタンスルホン酸銅溶液又はプロパンスルホン酸銅溶液のいずれかからめっきされたパネルとは異なって、トリフル酸を使用する溶液 1、2 及び 3 からの付着物は、全て 1 ~ > 40 A / ft^2 で光沢があり、商業的に満足できる付着物を生じた。

【0037】

例 9

高い pH のスルホン酸銅溶液

pH が遊離酸の濃度により変化するようにして、硫酸銅溶液及びスルホン酸銅溶液を調整した。硫酸銅溶液及びスルホン酸銅溶液は、炭酸銅 $\text{CuCO}_3 : \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、57% の Cu^{+2} 、を 2 回蒸留した水に混合することによって調整した。銅のスラリーを適切に混合

50

した後に、濃硫酸、70%メタンスルホン酸、70%エタンスルホン酸、80%プロパンスルホン酸又は50%トリフル酸を炭酸イオンの全てが除去されるまでゆっくりと添加した。最終のpHが下記の表に示すように変化するように追加の遊離酸を添加した。所定の容積まで希釈した後、それぞれの溶液をろ過した。

上記の溶液のそれぞれに0.4%v/vのエントン添加剤Cu Bath 70:30を添加した。

黄銅パネルを50g/Lの水酸化ナトリウムを含有する溶液中で50で4.0Vで陽極洗浄した。次いで、各パネルを蒸留水中ですすぎ、5%プロパンスルホン酸水溶液に浸漬することによって活性化した。各パネルを上記の溶液中で室温で10分間めっきした。

【0038】

【表4】

電 解 質	低い遊離酸	中間の遊離酸	高い遊離酸
硫 酸 銅	pH = 1.19 30 ~ 40 ASFで 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物	pH = 1.05 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル	pH 0.72 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル
メ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	pH 1.40 30 ~ 40 ASFで 粗い付着物 30 ~ 10 ASFで 光沢のある付着物	pH = 1.22 10 ASFまで 光沢のある付着物	pH = 0.96 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル
エ タ ン ス ル ホ ン 酸 銅	pH 2.50 > 40 ASFで 極めて僅かに 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物	pH 1.20 > 40 ASFで 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物	0.66 > 40 ASFで 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物
プ ロ パ ン ス ル ホ ン 酸 銅	pH = 3.40 > 40 ASFで 極めて僅かに 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物	pH = 2.40 > 40 ASFで 僅かに粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物	pH = 0.86 > 40 ASFで 粗い付着物 30 ~ 1 ASFで 光沢のある付着物
トリフルオルメタン ス ル ホ ン 酸 銅	pH 1.67 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル	pH 1.31 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル	pH 1.02 40 ~ 1 ASFで 光沢のあるパネル

【0039】

エタンスルホン酸銅溶液及びプロパンスルホン酸銅溶液の高い操作pHは、低乃至中程度の電流密度で光沢のある付着物を依然として生じさせる。これらの電流密度範囲は、今日の電子装置をめっきするのに使用されている。低い遊離酸及び付随する高いpHは、銅の電着の前に銅の種層の溶解を最小にするように助成するはずである。

【0040】

例 1 0

n - アルカンスルホン酸ナトリウムの 1 モル水溶液の表面張力を鎖長の関数として図 1 にプロットする。表面張力は、ウイルヘルミーバランスを使用して測定した。表面張力は、 C_0 (硫酸) から C_9 (ノナンスルホン酸ナトリウム) に行くに従って減少する。このグラフは、アルカンスルホン酸の優秀な表面張力低下能力を例示する。

【 0 0 4 1 】

例 1 1

塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸のそれぞれの水溶液についての導電率のコールラウシュプロットを図 2 に示す。 $C_1 \sim C_3$ アルカンスルホン酸の導電率は鎖長と共に減少することに注目されたい。 C_1 、 C_2 及び C_3 アルカンスルホン酸塩の導電率は最適な電気めっきを可能にするのに十分であるが、鎖長と関連する導電率の減少は 3 よりも長いアルカンスルホン酸塩の鎖長について大きなネガチブ因子となる。

10

【 0 0 4 2 】

例 1 2

1、2 及び 3 のアルキル鎖長を持つ多くのアルカンスルホン酸金属の飽和溶解度を図 3 に示す。一般的に、 C_1 、 C_2 及び C_3 アルカンスルホン酸金属の溶解度は鎖長と共に減少することに注目されたい。 C_1 、 C_2 及び C_3 アルカンスルホン酸金属の全ての溶解度は最適な電気めっきを可能にさせるのに十分であるが、鎖長と関連する溶解度の減少は 3 よりも長いアルキル鎖長について大きなネガチブ因子となる。

20

【 0 0 4 3 】

例 1 3

硫酸、塩化物、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸の陰イオンの易動度を以下にリストする。イオンの易動度は CE (毛細管電気泳動) を使用して決定した。 C_1 、 C_2 及び C_3 アルカンスルホン酸の易動度は最適な電気めっきを可能にさせるのに十分であるが、鎖長と関連する易動度の減少は 3 よりも長いアルカンスルホン酸塩の鎖長について大きなネガチブ因子となる。

硫酸	$5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V o l t} - \text{s e c})$
塩化物	$6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V o l t} - \text{s e c})$
メタンスルホン酸	$3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V o l t} - \text{s e c})$
エタンスルホン酸	$3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V o l t} - \text{s e c})$
プロパンスルホン酸	$2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V o l t} - \text{s e c})$

30

【 図面の簡単な説明 】

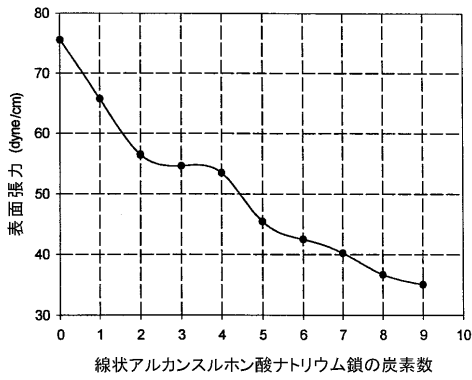
【 図 1 】 n - アルカンスルホン酸ナトリウムの 1 モル水溶液の表面張力を鎖長の関数として示したプロットである。

【 図 2 】 種々の酸の水溶液についての導電率のコールラウシュプロットを示す。

【 図 3 】 種々のアルキル鎖長を持つアルカンスルホン酸塩の飽和溶解度を示す。

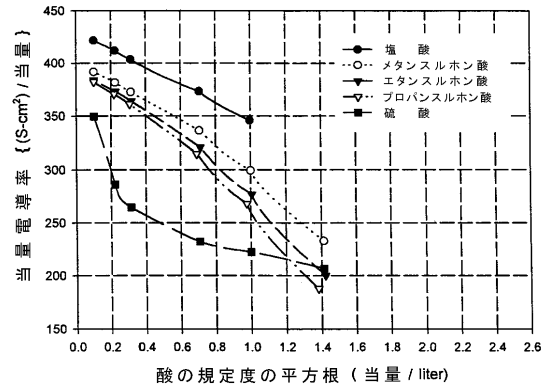
【 図 1 】

アルカンスルホン酸の表面張力
(アルカンスルホン酸ナトリウムの1M溶液)



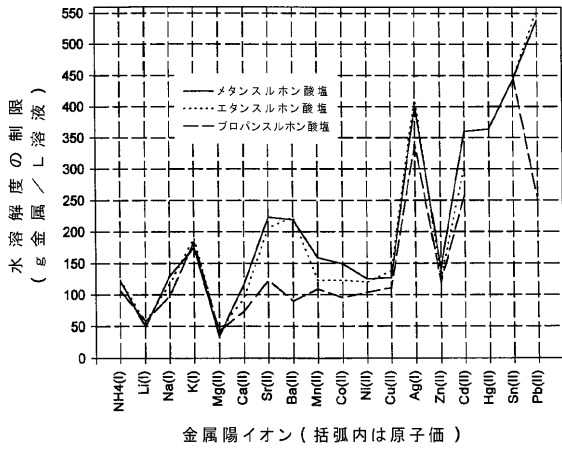
【 図 2 】

アルカンスルホン酸の導電率
コールラウシュプロット



【 図 3 】

水溶解度の制限



フロントページの続き

- (72)発明者 マイケル・デイビッド・ジャーノン
アメリカ合衆国ペンシルベニア州フィーニクスビル、スカーレット・オーク・ドライブ117
- (72)発明者 パトリック・ジャーニー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州リドリー・パーク、ハバーフォード・ロード609

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特表2002-535494(JP,A)
特開平11-310896(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 3/38