

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4123330号  
(P4123330)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 5 D 17/10 (2006.01)** C 2 5 D 17/10 I O 1 B  
**C 2 2 C 9/00 (2006.01)** C 2 2 C 9/00

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-69848 (P2001-69848)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成13年3月13日(2001.3.13)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2002-275698 (P2002-275698A)		東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(43) 公開日	平成14年9月25日(2002.9.25)	(74) 代理人	100076679
審査請求日	平成18年3月31日(2006.3.31)		弁理士 富田 和夫
		(74) 代理人	100094824
			弁理士 鴨井 久太郎
		(72) 発明者	矢島 健児
			埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテ
			リアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	柿本 明廣
			東京都千代田区丸の内1-5-1 三菱マ
			テリアル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気メッキ用含燐銅陽極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燐：20～800ppm、酸素：0.1～2ppm未満を含有し、残部が純度：99.999質量%以上の高純度銅からなる組成を有し、かつ再結晶後の平均結晶粒径が10～50μmの範囲内にある組織を有することを特徴とする電気メッキ用含燐銅陽極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、カソードのメッキ面にパーティクルが付着生成することのない電気メッキ用含燐銅陽極、特に半導体装置の銅配線を電気メッキにより形成するための電気メッキ用含燐銅陽極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、銅を電気メッキするための陽極として含燐銅陽極が使われることは知られており、この電気メッキ用含燐銅陽極の一つとして燐：350～700ppm、酸素：2～5ppmを含有し、残部が銅および不可避不純物からなる組成を有する含燐銅陽極が知られている(特開平8-67932号公報参照)。

この従来の電気メッキ用含燐銅陽極は、グラビヤ印刷用ドラムに銅メッキするものであるが、この電気メッキ用含燐銅陽極は、純度：99.99%以上の電気銅を用意し、この電気銅をCO+N<sub>2</sub>雰囲気シャフト炉で溶解し、得られた溶湯を保持炉に注入し、保持炉

においてPを添加した後、ただちに鑄造して所定の大きさの鑄塊を作製し、この鑄塊のトップ引け部分を除去したのち鍛造し、面削したのち所定の寸法に切断することにより製造されている。このようにして製造した電気メッキ用含燐含燐銅陽極の組織は加工組織となっている。

また、半導体デバイスの配線材には長年Al合金が使用されてきた。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、半導体デバイスの小型化、高密度化などの点から、近年、半導体デバイスの配線材には長年使用されてきたAl合金に代えて抵抗率がほぼ40%低い銅配線材への変換が行なわれている。しかし、従来の電気メッキ用含燐銅陽極を使用して銅メッキで半導体デバイスに配線を形成すると、電気メッキ中に含燐銅陽極表面に形成されたブラックフィルムが剥離してメッキ浴中に浮遊し、この一部がカソード側のシリコンウエハー表面に形成された電気メッキによる銅配線となる銅薄膜にパーティクルとして付着し、不良の原因となることが分かってきた。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、かかる観点から、半導体デバイスに銅メッキによる配線を形成しても銅薄膜表面にパーティクルが付着生成することのない電気メッキ用含燐銅陽極を得るべく研究を行った。

その結果、従来の電気メッキ用含燐銅陽極よりも酸素含有量を少なくして酸素含有量を0.1~2ppm未満に低減し、さらに含燐銅陽極の組織を微細な再結晶組織としてその再結晶後の平均結晶粒径を10~50 $\mu$ mの範囲内に揃えた電気メッキ用含燐銅陽極を作製し、この電気メッキ用含燐銅陽極を使用して電気メッキにより銅配線を形成すると、電気メッキ中に含燐銅陽極の表面に形成されたブラックフィルムが剥離することが極めて少なく、この含燐銅陽極を用いて半導体デバイスに電気メッキによる銅配線を形成すると、その表面にパーティクルが付着生成することはほとんどないという知見を得たのである。

#### 【0005】

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

燐：20~800ppm、酸素：0.1~2ppm未満を含有し、残部が純度：99.999質量%以上の高純度銅からなる組成を有し、かつ再結晶後の平均結晶粒径が10~50 $\mu$ mの範囲内にある組織を有する電気メッキ用含燐銅陽極、に特徴を有するものである。

#### 【0006】

この発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる燐の含有量が20ppm未満では電気メッキ中に銅粉末が発生するので好ましくなく、一方、800ppmを越えて含有すると導電率が低くなり、電気エネルギー損失が大きくなるので好ましくない。したがって、この発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる燐の量を20~800ppmに定めた。この発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる燐の一層好ましい範囲は250~550ppmである。

#### 【0007】

この発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる酸素量は少ないほど好ましいが、0.1ppm未満にするにはコストがかかりすぎるので好ましくなく、一方、酸素を2ppm以上含有すると、含燐銅陽極の表面に形成されたブラックフィルムが剥がれやすくなるので好ましくない。したがってこの発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる酸素量を0.1~2ppm未満に定めた。この発明の電気メッキ用含燐銅陽極に含まれる一層好ましい酸素量は0.4~1.2ppmである。

#### 【0008】

電気メッキ用含燐銅陽極における組織および粒度は電気メッキ中に形成されるブラックフィルムの剥離に大きく影響を及ぼし、この発明の電気メッキ用含燐銅陽極における組織は再結晶組織であることが好ましく、その粒径は微細なほど好ましい。しかし、再結晶後の

10

20

30

40

50

平均結晶粒径を10 μm未満にするにはコストがかかりすぎるので好ましくなく、一方、再結晶後の平均結晶粒径が50 μmを超えると含燐銅陽極の表面に形成されるブラックフィルムが剥がれやすくなるので好ましくない。したがって、この発明の含燐銅陽極における再結晶後の平均結晶粒径は10～50 μmに定めた。この発明の含燐銅陽極における再結晶後の平均結晶粒径の一層好ましい範囲は15～35 μmである。

【0009】

この発明の電気メッキ用含燐銅陽極は純度：99.9999%以上の電気銅を用いて作製することが好ましい。純度：99.99%以上の電気銅を用いて作製した電気メッキ用含燐銅陽極と比べて純度：99.9999%以上の電気銅を用いて作製した電気メッキ用含燐銅陽極はブラックフィルムが格段に剥がれ難くなるからである。

10

【0010】

この発明の電気メッキ用含燐銅陽極を製造するには、まず、純度：99.9999%以上の電気銅を用意し、この電気銅をカーボン坩堝に装入し、露点：-10 以下の不活性ガスまたは還元ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯にPを添加した後、1150～1300 で鑄造して所定の大きさの鑄塊を作製し、この鑄塊のトップ引け部分を除去したのち再び加熱し、鍛造したのち圧下率：20～80%の冷間圧延を施し、さらに300～500 の範囲内の温度で20分～4時間加熱して再結晶後の平均結晶粒径を10～50 μmに揃え、その後、面削したのち所定の寸法に切断することにより製造される。

【0011】

【発明の実施の形態】

純度：99.9999%以上の電気銅を用意し、この電気銅をカーボン坩堝に装入し、露点：-10 以下のCO+N<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中に保持された高周波誘導加熱炉で溶解し、得られた溶湯を1250 に保持しながら赤燐顆粒を純銅シートで包んで添加することによりPを添加し、ただちに露点：-10 以下のCO+N<sub>2</sub>混合ガス雰囲気にて鑄造して直径：140 mm、長さ：270 mmの寸法を有する鑄塊を作製し、この鑄塊のトップ引け部を除去して直径：140 mm、長さ：240 mmの寸法を有する鑄塊を作製した。なお、Pを添加するには赤燐顆粒に代えてCu-P合金を使用しても良い。

20

【0012】

この鑄塊を温度：600 に加熱し、たたいて伸ばしたのち伸びた方向から圧縮する鍛造を3回繰り返すことにより直径：150 mm、長さ：210 mmの寸法を有し加工組織を有する鍛造体を作製し、この鍛造体を所定の寸法に切断した後その表面を面削し、さらに圧下率50%の冷間圧延を施した後、300～500 の範囲内の温度で20分～4時間の範囲内の所定時間保持することにより歪取り焼鈍を施して表1に示される平均結晶粒径に再結晶させ、次いで面削した後さらに1000 #まで研磨し、引き続いて脱脂することにより表1に示される成分組成を有する本発明含燐銅陽極1～9および比較含燐銅陽極1～4を作製した。さらにこれら本発明含燐銅陽極1～9および比較含燐銅陽極1～4の平均再結晶粒径を測定し、その結果を表1に示した。

30

【0013】

さらに、比較のために、前記鍛造体に冷間圧延を施すことなく前記鍛造体をそのまま切断し、面削し、さらに1000 #まで研磨し、引き続いて脱脂することによりする表1に示される成分組成および加工組織を有する従来含燐銅陽極を作製した。

40

なお、本発明含燐銅陽極1～9および比較含燐銅陽極1～4における再結晶後の平均結晶粒径はいずれもJISH0501に基づいて測定した。

【0014】

次に、メッキ浴として、

CuSO <sub>4</sub>	30 g / l ,
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 g / l ,
ビス(3-サルフォプロピル)ジサルファイド	1 mg / l ,
Janus green B	1 mg / l ,
ポリエチレングリコール	300 mg / l ,

50

塩素イオン  $50 \text{ mg/l}$  ,  
を含有する水溶液からなり、浴温度： $25$  に保持されたメッキ浴を用意した。

【0015】

さらに、カソードとして、縦： $150 \text{ mm}$ 、横： $50 \text{ mm}$ 、厚さ： $1 \text{ mm}$ の寸法を有する単結晶Si板の全面に厚さ： $0.1 \mu\text{m}$ のCu薄膜を形成したものを用意した。

【0016】

前記メッキ浴を透明な容器に充填し、アノードとして前記本発明含燐銅陽極1～9、比較含燐銅陽極1～4および従来含燐銅陽極をメッキ浴に浸漬し、さらに前記ソードをアノードから $50 \text{ mm}$ 離して浸漬し、メッキ浴を攪拌しながら電流密度： $1 \text{ A/dm}^2$ の直流電流を9分間通電し、厚さ： $30 \mu\text{m}$ の銅メッキ膜を形成した。

【0017】

かかる条件の電気メッキを行なっている間に、透明な容器の外側からアノードのブラックフィルムの生成状況を目視により観察し、安定的に剥離がないものを、部分的に生成および剥離を繰り返しているものを、時々ブラックフィルムが剥がれるものを、銅粉が発生するものを $\times$ として表1に示し、さらに電気メッキ終了後カソードを純水で洗浄し、光学顕微鏡でカソードの中心部分と端部を $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の視野で $100$ 倍にて観察し、付着している $5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数を観察し、その結果を表1に示した。

【0018】

【表1】

含燐銅陽極	成分組成 (ppm)			含燐銅陽極の平均再結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ブラックフィルムの付着状況	カソードに付着したパーティクルの数 (個)	
	P	O	**Cu				
本発明	1	480	0.4	残部	25	◎	0
	2	150	1.6	残部	40	◎	0
	3	50	0.6	残部	45	◎	0
	4	650	0.5	残部	15	◎	0
	5	180	1.2	残部	10	◎	0
	6	290	0.2	残部	34	◎	0
	7	750	0.8	残部	28	◎	0
	8	350	1.4	残部	21	◎	0
	9	520	1.8	残部	30	◎	0
比較	1	*850	0.4	残部	25	△	8
	2	*15	1.7	残部	25	×	40
	3	400	*5.1	残部	40	×	12
	4	350	1.3	残部	*65	○	15
従来	420	*3.6	残部	加工組織	△	77	

\*印はこの発明の範囲から外れた値を示す。

\*\*Cuは純度：99.9999%以上のCuを示す。

ただし、ブラックフィルムの付着状況の欄に示される記号は、◎：安定的に剥離がないもの、○：部分的に生成および剥離を繰り返しているもの、△：時々ブラックフィルムが剥がれるもの、×：銅粉が発生するものを示す。

#### 【0019】

表1に示される結果から、本発明含燐銅陽極1～9を使用して電気メッキすると、カソードのメッキ層表面に5 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの付着は見られなかったが、従来含燐銅陽極を使用して得られたメッキ層表面には5 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが比較的多く付着していることが分かる。また、この発明の条件から外れた値を示す比較含燐銅陽極1～4は、これらを用いて電気メッキした場合にいずれもメッキ層表面には5 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが比較的多く付着していることが分かる。

#### 【0020】

##### 【発明の効果】

上述のように、この発明の含燐銅陽極を使用して形成したメッキ層には、5 $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが付着することが無いところから、特に半導体デバイスの銅配線を電気メッキにより形成するのに適しており、不良品発生が少なくなって生産性が向上し、産業上優れた効果をもたらすものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 池ノ谷 秀行

福島県いわき市小名浜字吹松 5 - 2 三菱マテリアル株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 6 7 9 3 2 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 1 6 1 9 8 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 3 5 3 5 5 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C25D 13/00 ~ 21/22

C25D 1/00 ~ 3/66

C25D 5/00 ~ 7/12

C22C 9/00

B22D 11/00

H01L 21/288、21/60