

## 明 細 書

発明の名称：

**C o アノード及びC o アノードを用いた電気C o めっき方法**

**技術分野**

[0001] 本発明は、C o アノード及びC o アノードを用いた電気C o めっき方法に関する。

**背景技術**

[0002] 一般に、電気C u めっきは、PWB（プリント配線板）等においてC u 配線形成に使用されているが、最近では半導体のC u 配線形成にも使用されている。C u 配線を形成するための電気C u めっきのアノードとしては純C u アノード又は含リンC u アノードが使用されている。

[0003] 電気C u めっきに使用する純C u アノード又は含リンC u アノードについては、例えば特許文献1に記載されており、純度を所定範囲に制御し、且つ、不純物の含有量を所定値以下に制御することで、当該純C u アノード又は含リンC u アノードを用いて製造した半導体ウェハへのパーティクルの付着を抑制することができると記載されている。

[0004] また、同様に含リンC u アノードを用いて製造した半導体ウェハへのパーティクルの付着を抑制する技術として、特許文献2には半導体ウェハへの電気C u めっきを行うに際し、予め含リンC u アノードの表面に結晶粒径が所定の範囲に制御された微細結晶層を形成する技術が記載されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0005] 特許文献1：特許第5 0 6 6 5 7 7 号公報

特許文献2：特許第4 0 7 6 7 5 1 号公報

**発明の概要**

**発明が解決しようとする課題**

[0006] 近年、半導体デバイスの高性能化、低消費電力化が求められ、配線の微細

化が進むにつれ、配線の信頼性に影響を与えるエレクトロマイグレーション（EM）の劣化対策や信号遅延の原因となる配線抵抗の低抵抗化が課題となっている。特許文献1や特許文献2に記載されている技術は、前述の通り電気CuめっきでCu配線等を形成する際に生じるパーティクルを抑制することで、めっき不良を改善し、微細配線に有用なCu配線等を得ようとするものであるが、このような従来のCuアノードを使用した電気めっきでは、EM耐性や配線抵抗の低抵抗化の点で改善の余地がある。そのため、Cuアノードに代わる新たな電気めっきのアノードであって、さらに従来の課題であるめっき不良を抑制することが可能なアノードの開発が待ち望まれている。

[0007] そこで本発明の実施形態は、Cuアノードに代わる新たな電気めっきのアノードであって、且つ、めっき不良を抑制することが可能なアノード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

[0008] 本発明者らは、このような問題を解決するため種々の検討を行った結果、微細配線形成の技術分野において、狭配線かつ比較的配線距離が短い最先端ローカル配線等においてはCuからCo配線への置き換えが行われようとしていることに着目した。Co配線はCu配線に対してEM耐性が良好で、バリアメタル層が薄くできる分、配線距離が短い場合は配線抵抗もCu配線より低く抑えることができることがわかっている。

[0009] そこで、従来のCuアノードに代えて、Coアノードを作製し、且つ、当該Coアノードにおける所定の粒径以上のパーティクルの数を制御することで、めっき不良を抑制することが可能な電気めっきのアノードが得られることを見出した。

[0010] 上記知見を基礎にして完成した本発明の実施形態は一側面において、硝酸濃度20質量%の希硝酸で溶解した後、液中パーティクルカウンターによってJIS B 9925に基づいて測定した、粒径が0.5 μm以上のパーティクルの数が、6000個/g以下であるCoアノードである。

[0011] また、本発明の実施形態は他の一側面において、本発明の実施形態に係る

C o アノードを用いた電気C o めっき方法である。

### 発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、C u アノードに代わる新たな電気めっきのアノードであって、且つ、めっき不良を抑制することが可能なアノードを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1] (a) 実施例5 (純度：3 N、倍率：3 0 0 倍)、(b) 実施例3 (純度：4 N、倍率：3 0 0 倍)、(c) 実施例1 (純度：5 N、倍率：3 0 0 倍) のS E M像である。

[図2] (a) 実施例5 (純度：3 N、倍率：1 5 0 0 0 倍)、(b) 実施例3 (純度：4 N、倍率：3 0 0 0 0 倍)、(c) 実施例1 (純度：5 N、倍率：1 5 0 0 0 倍) のS E M像である。

[図3(a)] 実施例5 のE D Xスペクトルのグラフである。

[図3(b)] 実施例3 のE D Xスペクトルのグラフである。

[図3(c)] 実施例1 のE D Xスペクトルのグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0014] [C o アノードの構成]

本発明の実施形態に係るC o アノードは、硝酸濃度2 0 質量%の希硝酸で溶解した後、液中パーティクルカウンターによってJ I S B 9 9 2 5 に基づいて測定した、粒径が0. 5  $\mu$  m以上のパーティクルの数が、6 0 0 0 個/g 以下である。C o アノードはC u アノードに対してE M耐性が良好で、バリアメタル層が薄くできる分、配線距離が短い場合は配線抵抗もC u 配線より低く抑えることができる。また、粒径が0. 5  $\mu$  m以上のパーティクルの数が6 0 0 0 個/g 以下に制御されているため、C o アノードを用いて電気めっきを行うとき、めっきの異常析出の発生が抑制され、その結果めっき不良を良好に抑制することができる。

[0015] パーティクルは、C o アノードの組織の中に存在する固形の介在物であり、後述する液中パーティクルカウンターの実施において希硝酸に溶解しない

ものを意味する。Ｃｏアノードの不純物としては、希硝酸に溶解する物質（例えば、イオン化傾向が強い金属）も含まれる。ただし、このような物質は、たとえＣｏアノードの中に粗大な組織として存在していても、電気めっきの過程でイオン化されるため、めっき膜にはイオンレベルの非常に微細な形態で取り込まれる。一方、希硝酸に溶解しない介在物（パーティクル）は、電気化学的に安定であるため、Ｃｏアノードの中に存在していたときと近い形態を維持したまま、めっき膜の中に取り込まれる。このため、たとえ同じ純度のＣｏアノードであったとしても、不純物の中でパーティクルが占める割合が大きい方が、めっき膜に取り込まれる不純物の大きさが大きくなり、めっき不良が生じやすくなる。本発明ではこの点に着目し、希硝酸に溶解しない固形の介在物であるパーティクルについて、所定粒径以上のものの数が制御されたＣｏアノードを提供している。

[0016] パーティクルは、主にＣｏ原料に含まれていた不純物や、製造工程で混入した不純物又は生成物に起因する。パーティクルは、例えば、金属、金属酸化物、炭素、炭素化合物、塩素化合物からなる群から選択された１種以上である。また、パーティクルは、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ａｌからなる群から選択された１種以上の金属又はその酸化物（コバルト酸化物も含む）であってもよい。

[0017] また、本発明者らは、特に、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上のパーティクルは電解液に溶け出さず、めっき膜に取り込まれることでめっきの異常析出が発生しやすくなることから、このような粒径のパーティクルの個数密度に着目し、且つ、当該個数密度を $6000\text{個/g}$ 以下に制御することで、電気めっきで作製されるめっき膜中のパーティクルの発生を極めて良好に抑制することができ、その結果めっきの異常析出の発生を抑制することができることを見出した。また、不純物がパーティクルとして検出されない場合と、検出される場合とを比較すると、検出されるパーティクルの方がめっき工程に悪影響を及ぼすこと、特にＣｏアノードを用いて形成されるＣｏ配線は微細配線として利用されることが多くこのような悪影響が顕著となってしまうことを見出し

、そのような観点からも粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数を制御している。本発明の実施形態に係るＣｏアノードは、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数が $5000\text{個/g}$ 以下であるのが好ましく、 $4000\text{個/g}$ 以下であるのがより好ましい。

[0018] パーティクルの粒径は、「液体用光散乱式自動粒子計数器」（九州リオン株式会社製）で測定されて得られる。この測定法は、液中で粒子のサイズを選別し、その粒子濃度や粒子数を測定するもので、JIS B 9925に基づくものである（本発明において、この測定を「液中パーティクルカウンター」と称する）。

液中パーティクルカウンターの実施手順を具体的に説明すると、 $1\text{g}$ をサンプリングし、パーティクルが溶解しないように、ゆっくりと $150\text{ml}$ の希硝酸（硝酸濃度 $20\text{質量}\%$ 水溶液）で溶解し、 $24$ 時間放置後、さらにこれを $500\text{ml}$ になるように、純水で希釈し、この $10\text{ml}$ を取り、前記液中パーティクルカウンターで測定するものである。例えば、パーティクルの個数が $1000\text{個/ml}$ の場合では、 $10\text{ml}$ の中には $0.02\text{g}$ のサンプルが測定されることになるので、パーティクルは $50000\text{個/g}$ となる。

なお、パーティクルの個数は、液中パーティクルカウンターによる測定に限られず、同様の個数の測定が可能であれば、他の手段を用いて測定しても良い。

[0019] 本発明の実施形態に係るＣｏアノードは、純度が $3\text{N}$ 以上であるのが好ましい。Ｃｏアノードの純度が $3\text{N}$ （純度 $99.9\text{質量}\%$ ）以上であれば、Ｃｏアノードを用いた電気めっきで作製されるめっき膜中のパーティクルの発生をより良好に抑制することができ、その結果めっきの異常析出の発生をより抑制することができる。本発明の実施形態に係るＣｏアノードは、純度が $4\text{N}$ （純度 $99.99\text{質量}\%$ ）以上であるのがより好ましく、 $5\text{N}$ （純度 $99.999\text{質量}\%$ ）以上であるのが更により好ましい。なお、本発明における「純度」について、例えば純度 $5\text{N}$ （ $99.999\%$ ）とは、溶解後のＣ

コインゴットをグロー放電質量分析法（GDMS：Glow Discharge Mass Spectrometry）にて分析し、検出下限以下の元素及びCo以外の全ての金属元素、例えばBe、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Zr、Mo、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb、Bi、Th、Uの合計が、10ppm未満であることを意味する。

[0020] なお、後述の実施例及び比較例で示すように、必ずしも「高純度」であればパーティクルの数が少ないという関係にはならず、純度が高いCoアノードの方が、純度が低いCoアノードより本発明で示すパーティクルの数が多い場合もある。

[0021] 本発明の実施形態に係るCoアノードは、Fe濃度が10ppm以下に制御されているのが好ましい。Feは酸性溶液に溶解し難いため、FeがCoアノード中に混入しているとパーティクルを形成しやすくなる。同程度の純度のCoアノード間で比較すると、Fe濃度が10ppm以下に制御されているCoアノードの方が、Fe濃度が10ppmを超えるCoアノードよりめっき膜中に発生するパーティクルの数が少なくなり、その結果めっきの異常析出の発生をより抑制することができる。本発明の実施形態に係るCoアノードは、Fe濃度が、より好ましくは8ppm以下、更により好ましくは5ppm以下、更により好ましくは3ppm以下、更により好ましくは1ppm以下、更により好ましくは0ppmに制御されている。

[0022] [Coアノードの製造方法]

本発明の実施形態に係るCoアノードの製造方法について詳述する。まず、原料であるCoを所定の容器内で溶解する。使用するCo原料は、例えば、純度3N（純度99.9質量%）以上のCoを使用することができる。

前述のように、電気めっき時に問題となるパーティクルは、Fe、Mg、Cr、Ni、Si、Al等の化合物の粒子であり、これら粒子がめっき膜中に発生するパーティクルの原因となる。これらの粒子がCoアノードに混入しないように制御するためには、容器、配管及び鋳型において、Co原料と

接する部分の表面粗さを制御してもよい。また、これら粒子はスラグ側に浮きやすいという知見から、溶湯の攪拌時間を多くすることで、Fe、Mg、Cr、Ni、Si、Alの化合物の粒径 $0.5\mu\text{m}$ を超える粒子をスラグ側へ分配させてもよい。

[0023] 次に、溶解したCo原料を鋳型に供給して鍛造した後、圧延、熱処理を行い、さらに表面の切削加工を行うことにより、Coアノードを作製する。

[0024] [電気Coめっき方法]

本発明の実施形態に係るCoアノードを用いて電気Coめっきを行うことで、作製されるめっき膜中のパーティクルの発生を極めて良好に抑制することができ、その結果めっきの異常析出の発生を抑制することができる。

本発明の実施形態に係る電気Coめっき方法では、特に限定されないが、例えばめっき液として、硫酸コバルト： $10\sim30\text{g/L}$  (Co)、又は、塩化コバルト $5\sim15\text{g/L}$ を適量使用することができる。pHは $2.5\sim3.5$ とする。

その他、めっき浴温 $25\sim60^{\circ}\text{C}$ 、陰極電流密度 $0.5\sim10\text{A/dm}^2$ 、陽極電流密度 $0.5\sim10\text{A/dm}^2$ とすることができるが、必ずしもこれらの条件に制限される必要はない。めっき浴には、光沢剤・錯化剤・pH緩衝剤、界面活性剤等を含んでもよい。

## 実施例

[0025] 以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

[0026] [Coアノードの作製]

実施例1～5、比較例1として、所定の純度のCo原料を真空溶解してインゴットを作成し溶解させた。なお、純度が3NのCo原料は市販コバルト材を使用し、純度が4N及び5NのCo原料は電解精製により得た。

次に、溶解したCo原料を鋳型に供給して鍛造した後、 $30\sim50\%$ の圧下率で圧延を行い、続いて $300^{\circ}\text{C}\sim600^{\circ}\text{C}$ の熱処理を行い、さらに表面の切削加工を行うことにより、Coアノードを作製した。

## [0027] 〔評価〕

## (パーティクルの評価)

パーティクルの粒径及び個数は、「液体用光散乱式自動粒子計数器」（九州リオン株式会社製）で測定した。具体的には、Ｃｏアノード１ｇをサンプリングし、パーティクルが溶解しないように、ゆっくりと１５０ｍｌの希硝酸（硝酸濃度２０質量％水溶液）で溶解し、２４時間放置後、さらにこれを５００ｍｌになるように純水で希釈し、この１０ｍｌを取り、前記液中パーティクルカウンターで測定した。これを３回繰り返した平均値をパーティクルの数とした。また、パーティクルの粒径はＳＥＭ像で評価した。図１（ａ）に実施例５（純度：３Ｎ、倍率：３００倍）、（ｂ）に実施例３（純度：４Ｎ、倍率：３００倍）、（ｃ）に実施例１（純度：５Ｎ、倍率：３００倍）のＳＥＭ像を示す。また、図２（ａ）に実施例５（純度：３Ｎ、倍率：１５０００倍）、（ｂ）に実施例３（純度：４Ｎ、倍率：３００００倍）、（ｃ）に実施例１（純度：５Ｎ、倍率：１５０００倍）のＳＥＭ像を示す。また、図１において、粒径が０．５μｍ以上のパーティクル（介在物）が枠線で囲まれて示されている。

## [0028] (Ｆｅ濃度の評価)

Ｃｏアノードに含まれるＦｅ濃度は、ＧＤＭＳにより評価した。また、パーティクルの粒径及び個数を測定した際にフィルタ上に残存したパーティクル成分については、エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＸ：Energy Dispersive X-ray Spectrometry）を用いて評価した。図３（ａ）に実施例５、（ｂ）に実施例３、（ｃ）に実施例１のＥＤＸスペクトルのグラフをそれぞれ示す。

## [0029] (異常電着の個数の評価)

直径３００ｍｍのウェハ（Wafer）上に、実施例１～５及び比較例１のＣｏアノードを用いて、それぞれ同条件で電気Ｃｏめっきを行い、厚さ１０ｎｍのＣｏめっき膜を形成し、Ｃｏめっき膜中に生じた欠陥の数（異常電着の個数）を評価した。

以上の各実施例及び比較例の結果を表 1 に示す。

[0030] [表1]

|                                         | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 純度                                      | 5N   | 5N   | 4N   | 4N   | 3N   | 3N   |
| Fe濃度(ppm)                               | 0.8  | 7.0  | 1.2  | 6.0  | 4.1  | 12   |
| 粒径が0.5 $\mu$ m<br>以上のパー<br>ティクル(個/g)    | 1200 | 2900 | 3700 | 5900 | 4800 | 9700 |
| C o めっき<br>膜厚10nm中<br>異常電着の<br>個数/Wafer | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 1    |

[0031] (評価結果)

実施例 1 ～ 5 では、粒径が 0. 5  $\mu$ m 以上のパーティクル数が 6 0 0 0 個/g 以下である C o アノードを作製することができた。一方、比較例 1 では粒径が 0. 5  $\mu$ m 以上のパーティクル数が 6 0 0 0 個/g を超えた C o アノードとなった。

また、実施例 1 と実施例 2、実施例 3 と実施例 4、実施例 5 と比較例 1 とは、それぞれ同じ純度の C o アノードを使用しているが、F e 濃度が異なるため、粒径が 0. 5  $\mu$ m 以上のパーティクル数に違いが生じている。この結果から、純度が同じであれば F e 濃度が小さい方が、粒径が 0. 5  $\mu$ m 以上のパーティクル数をより低減できることがわかる。

なお、純度 4 N である実施例 4 は、純度 3 N である実施例 5 に対し、粒径が 0. 5  $\mu$ m 以上のパーティクル数が多かった。このように、必ずしも「高純度」であればパーティクルの数が少ないという関係にはならず、純度が高い C o アノードの方が、純度が低い C o アノードより本発明で示すパーティクルの数が多場合もある。

また、実施例 1 ～ 5 の C o アノードを用いて形成した C o めっき膜は、異常電着の個数が 0 であり、めっき不良が良好に抑制されていた。比較例 1 の C o アノードを用いて形成した C o めっき膜は、異常電着が確認され、めっき不良が生じた。