



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I683040 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：107135059

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : C25D17/10 (2006.01)

C25D3/12 (2006.01)

C25D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/28 日本

JP2018-063008

(71)申請人：日商 J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：村田周平 MURATA, SHUHEI (JP)；小井土由將 KOIDO, YOSHIMASA (JP)；淺野
孝幸 ASANO, TAKAYUKI (JP)；神永賢吾 KAMINAGA, KENGO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1297364C

CN 103966627B

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 14 頁

(54)名稱

Co 陽極及使用有 Co 陽極之 Co 電鍍方法

(57)摘要

本發明提供一種新穎的電鍍之陽極，其代替 Cu 陽極且能抑制鍍覆不良。該陽極係利用硝酸濃度 20 質量%之稀硝酸溶解之後，利用液體微粒計數器且根據 JIS B 9925 所測得的、粒徑為 0.5 μm 以上之微粒之數量為 6000 個/g 以下之 Co 陽極。

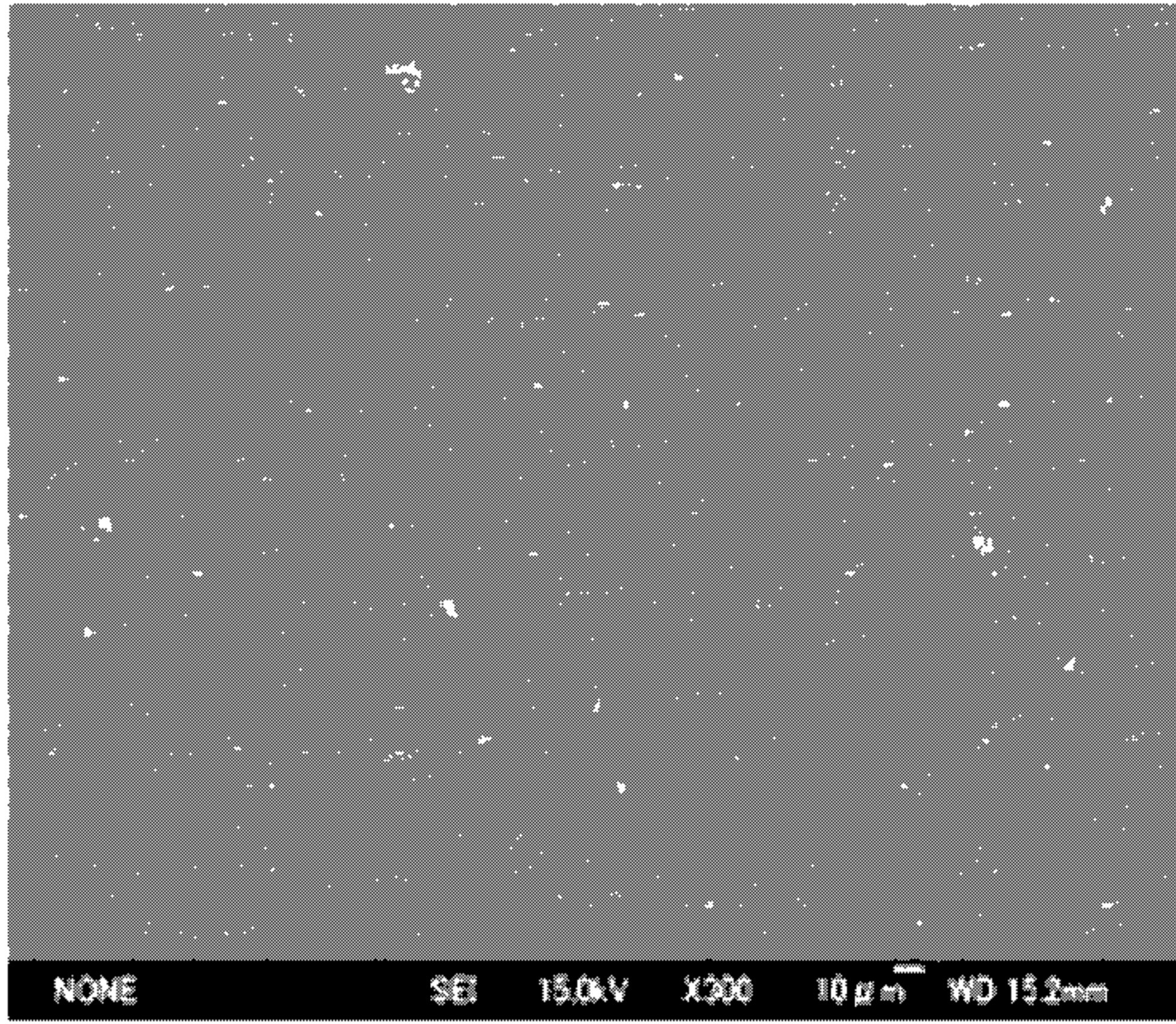
無

指定代表圖：

符號簡單說明：

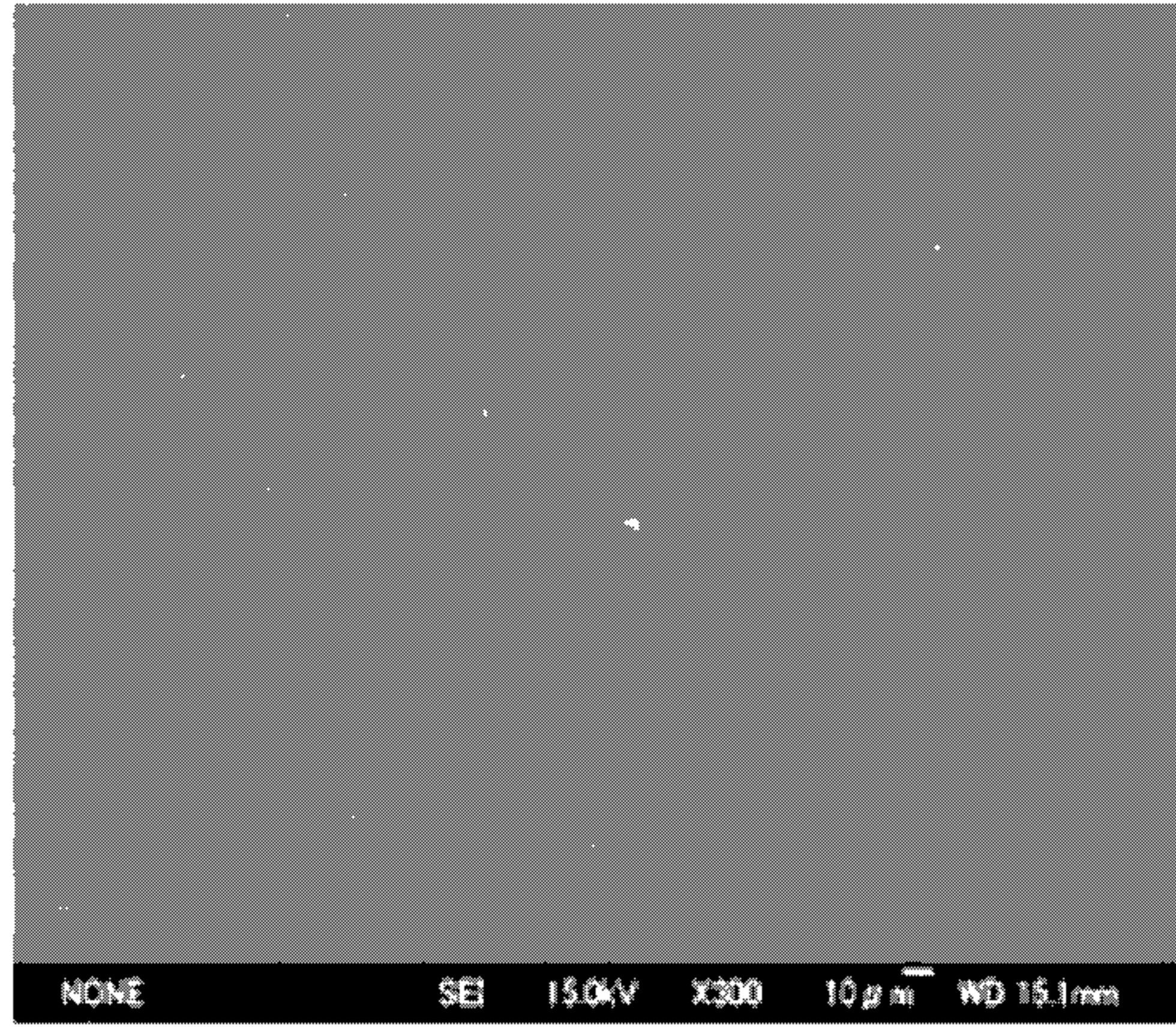
無

(a)



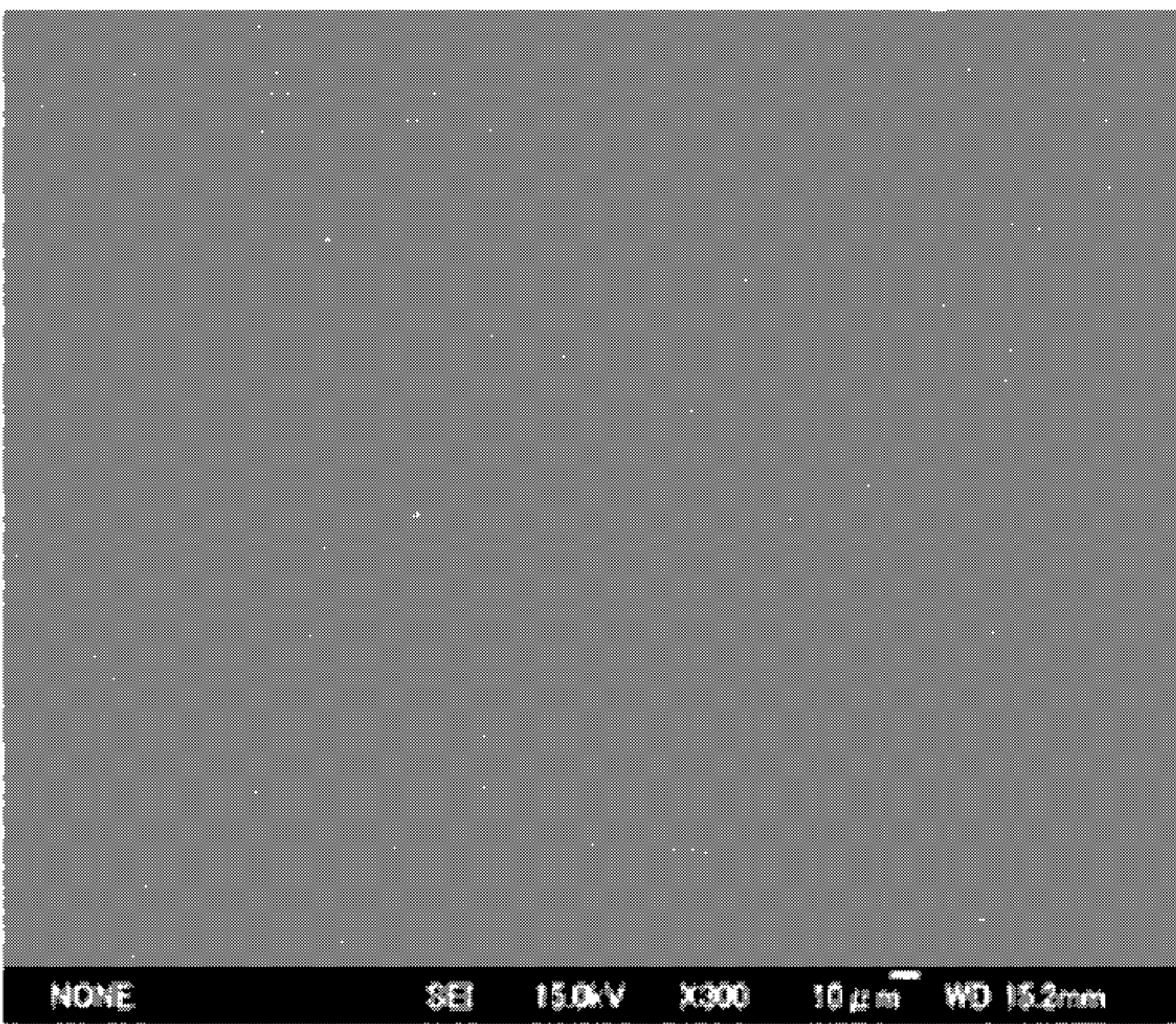
3N

(b)



4N

(c)



5N

圖1



I683040

【發明摘要】

【中文發明名稱】 Co陽極及使用有Co陽極之Co電鍍方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種新穎的電鍍之陽極，其代替Cu陽極且能抑制鍍覆不良。該陽極係利用硝酸濃度20質量%之稀硝酸溶解之後，利用液體微粒計數器且根據JIS B 9925所測得的、粒徑為0.5 μm以上之微粒之數量為6000個/g以下之Co陽極。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 Co陽極及使用有Co陽極之Co電鍍方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種Co陽極及使用有Co陽極之Co電鍍方法。

【先前技術】

【0002】 一般而言，Cu電鍍係用於PWB(印刷配線板)等之Cu配線形成，但最近，亦用於半導體之Cu配線形成。作為用於形成Cu配線之Cu電鍍之陽極，可使用純Cu陽極或含磷Cu陽極。

【0003】 關於Cu電鍍使用之純Cu陽極或含磷Cu陽極，例如記載於專利文獻1中，記載有：藉由將純度控制於規定範圍、且將雜質之含量控制於規定值以下，能抑制微粒附著於使用該純Cu陽極或含磷Cu陽極所製造之半導體晶圓。

【0004】 而且，作為抑制微粒附著於同樣使用含磷Cu陽極所製造之半導體晶圓的技術，專利文獻2中記載有如下技術：當對半導體晶圓進行Cu電鍍時，預先於含磷Cu陽極之表面形成晶粒徑被控制於規定範圍內之微細結晶層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]專利第5066577號公報

[專利文獻2]專利第4076751號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 近年來，逐步要求半導體設備之高性能化、低耗電化，且隨著配線之微細化之進步，影響配線之可靠性之電遷移(EM)之劣化對策或導致信號延遲原因之配線電阻之低電阻化成為課題。專利文獻1或專利文獻2中記載之技術如上所述為可藉由抑制利用Cu電鍍形成Cu配線等時產生之微粒而改善鍍覆不良，以獲得有利於微細配線之Cu配線等之技術，但以往此種使用Cu陽極之電鍍中，於EM耐性或配線電阻之低電阻化方面尚有改善餘地。因此，期待開發出代替Cu陽極、且進而能抑制以往之課題即鍍覆不良的新穎的電鍍之陽極。

【0007】 因此，本發明之實施形態以提供一種代替Cu陽極且能抑制鍍覆不良的新穎的電鍍之陽極為課題。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明者等人為了解決上述問題進行了多種研究之結果可知，於形成微細配線之技術領域中，著眼窄配線且配線距離相對較短之最前端局部配線等中自Cu更換為Co配線。得知Co配線相對於Cu配線而言EM耐性良好，且當配線距離依阻障金屬層減薄量而變短時，亦能抑制配線電阻低於Cu配線。

【0009】 因此發現，藉由代替先前之Cu陽極而製作Co陽極、且控制該Co陽極中之規定之粒徑以上的微粒之數量，可獲得能抑制鍍覆不良之電鍍之陽極。

【0010】 基於上述見解完成之本發明之實施形態之一態樣係一種Co陽極，其利用硝酸濃度20質量%之稀硝酸進行溶解後，利用液體微粒計數器基於JIS B 9925所測得的、粒徑為0.5 μm以上之微粒之數量為6000個/g以下。

【0011】 又，本發明之實施形態之另一態樣係一種使用本發明之實施形態之Co陽極的Co電鍍方法。

[發明之效果]

【0012】 根據本發明之實施形態，可提供一種代替Cu陽極且能抑制鍍覆

不良的新穎的電鍍之陽極。

【圖式簡單說明】

【0013】 圖1(a)係實施例5(純度：3N；倍率：300倍)之SEM像、(b)係實施例3(純度：4N；倍率：300倍)之SEM像，(c)係實施例1(純度：5N；倍率：300倍)之SEM像。

圖2(a)係實施例5(純度：3N；倍率：15000倍)之SEM像，(b)係實施例3(純度：4N；倍率：30000倍)之SEM像，(c)係實施例1(純度：5N；倍率：15000倍)之SEM像。

圖3(a)係實施例5之EDX光譜圖，(b)係實施例3之EDX光譜圖，(c)係實施例1之EDX光譜圖。

【實施方式】

【0014】 [Co陽極之構成]

作為本發明之實施形態之Co陽極，其於利用硝酸濃度20質量%之稀硝酸溶解之後，利用液體微粒計數器且根據JIS B 9925所測得的、粒徑為0.5 μm 以上之微粒之數量為6000個/g以下。Co陽極相對於Cu陽極而言EM耐性良好，且當配線距離依阻障金屬層減薄量而變短時，配線電阻亦能抑制為低於Cu配線。又，因粒徑為0.5 μm 以上之微粒之數量控制為6000個/g以下，故而，當使用Co陽極進行電鍍時，能抑制鍍覆之異常析出之發生，結果能良好地抑制鍍覆不良。

【0015】 微粒係Co陽極之組織中存在之固體形態之夾雜物，係指於後述之液體微粒計數器之實施過程中不會溶解於稀硝酸之物質。作為Co陽極之雜質，亦包含可溶解於稀硝酸之物質(例如，離子化傾向強之金屬)。然而，此類物質即便以粗大組織之形態存在於Co陽極中，於電鍍過程亦會被離子化，故而，

會以離子等級之非常微細之形態被攝入鍍覆膜。另一方面，不會溶解於稀硝酸之夾雜物(微粒)電化學上穩定，故而，維持接近於存在於Co陽極中時之形態而被攝入鍍覆膜中。故而，即便為純度相同的Co陽極，雜質中微粒所占之比例較大之一方中被攝入鍍覆膜之雜質的尺寸會變大，而變得容易發生鍍覆不良。本發明中著眼於此方面，提供一種Co陽極，其控制了不溶解於稀硝酸之作為固體形態之夾雜物的微粒之規定粒徑以上者之數量。

【0016】 微粒主要係因Co原料中所含之雜質、或製造工程中混入之雜質或生成物而引起。微粒例如為選自由金屬、金屬氧化物、碳、碳化合物、氯化物組成之群組中的一種以上。又，微粒亦可為選自由Fe、Mg、Cr、Ni、Si、Al組成之群組中的一種以上之金屬或其氧化物(亦包括鈷氧化物)。

【0017】 又，本發明者等人尤其發現，因粒徑為0.5 μm 以上之微粒不會溶出於電解液而會被攝入鍍覆膜從而變得容易發生鍍覆之異常析出，故而，著眼於此種粒徑之微粒之個數密度，且藉由將該個數密度控制為6000個/g以下，能極其良好地控制通過電鍍製作之鍍覆膜中之微粒之產生，結果發現，能抑制鍍覆之異常析出之產生。又，對於未檢測出作為微粒之雜質之情況、與檢測出作為微粒之雜質之情況進行比較則發現，檢測出微粒之一方對鍍覆工程造成不良影響、尤其是利用Co陽極形成之Co配線多被用作微細配線，此類不良影響變得顯著，從此種觀點出發，亦控制粒徑為0.5 μm 以上之微粒之數量。本發明之實施形態之Co陽極較佳為粒徑為0.5 μm 以上之微粒的數量為5000個/g以下，更佳為4000個/g以下。

【0018】 微粒之粒徑可藉由「液體用光散射式自動粒子計數器」(九州RION株式會社製造)測得。該測定法係於液中區分各種尺寸之例子並測定其粒子濃度、粒子數，且係基於JIS B 9925者(本發明中，將該測定稱為「液體微粒計數器」)。

以下，具體說明液體微粒計數器之實施順序，即，採樣1 g，以微粒不溶解之方式利用150 ml之稀硝酸(硝酸濃度20質量%水溶液)緩慢溶解，放置24小時後，進一步對其以純水稀釋為500 ml，並取10 ml，利用上述液體微粒計數器進行測定。例如，當微粒之個數為1000個/ml時，10 ml中測定出0.02 g之樣本，故而微粒為500000個/g。

再者，微粒之個數並不限於利用液體微粒計數器進行測定，只要能測得同樣的個數，亦可使用其他手段測定。

【0019】 本發明之實施形態中之Co陽極之純度較佳為3N以上。若Co陽極之純度為3N(純度99.9質量%)以上，則能更良好地抑制藉由使用Co陽極之電鍍而製作之鍍覆膜中的微粒之產生，結果，能更加抑制鍍覆之異常析出之產生。本發明之實施形態之Co陽極之純度更佳為4N(純度99.99質量%)以上，進而更佳為5N(純度99.999質量%)以上。再者，關於本發明中之「純度」，例如純度5N(99.999%)定義為對於溶解後之Co錠利用輝光放電質量分析法(GDMS:Glow Discharge Mass Spectrometry)進行分析，檢測下限以下之元素及Co以外之全部金屬元素、例如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之合計值未達10 ppm。

【0020】 再者，如後述之實施例及比較例所示，只要「高純度」則微粒之數量少之關係未必成立，亦存在與純度低之Co陽極相比，純度高之Co陽極中本發明所示之微粒之數量更多的情況。

【0021】 本發明之實施形態之Co陽極較佳為Fe濃度被控制為10 ppm以下。Fe不易溶解於酸性溶液，故而，若Fe混入Co陽極中則變得容易形成微粒。若於同等程度之純度之Co陽極間進行比較，則與Fe濃度超過10 ppm之Co陽極相比，Fe濃度被控制為10 ppm以下之Co陽極一方之鍍覆膜中產生的微粒之數量變得更少，結果，能更加抑制鍍覆之異常析出之產生。本發明之實施形態之Co陽

極之Fe濃度被控制為更佳為8 ppm以下，進而更佳為5 ppm以下，進而更佳為3 ppm以下，進而更佳為1 ppm以下，進而更佳為0 ppm。

【0022】 [Co陽極之製造方法]

將對本發明之實施形態中之Co陽極之製造方法進行詳細說明。首先，使作為原料之Co於規定容器內熔解。使用之Co原料例如可使用純度3N(純度99.9質量%)以上之Co。

如上文所述，電鍍時成為問題之微粒係Fe、Mg、Cr、Ni、Si、Al等之化合物之粒子，該等粒子是導致鍍覆膜中產生微粒之原因。為了控制該等粒子不會混入Co陽極，亦可控制容器、配管及鑄模中與Co原料接觸之部分之表面粗糙度。又，從該等粒子易浮於熔渣側之見解出發，亦可藉由加長熔液之攪拌時間而使Fe、Mg、Cr、Ni、Si、Al之化合物之粒徑超過0.5 mm的粒子分布到熔渣側。

【0023】 繼而，將已熔解之Co原料供給至鑄模進行鍛造之後，進行軋延、熱處理，進而進行表面切削加工，藉此製作Co陽極。

【0024】 [Co電鍍方法]

藉由使用本發明之實施形態之Co陽極進行Co電鍍，能極其良好地抑制製作出之鍍覆膜中之微粒之產生，結果，能抑制鍍覆之異常析出之產生。

本發明之實施形態中之Co電鍍方法中，並無特別限制，例如作為鍍覆液，可適量地使用硫酸鈷：10~30 g/L(Co)、或氯化鈷5~15 g/L。pH值設為2.5~3.5。

另外，可設為鍍覆浴溫25~60°C、陰極電流密度0.5~10 A/dm²、陽極電流密度0.5~10 A/dm²，但未必需要受限於該等條件。鍍覆浴中亦可包含光澤劑、錯合劑、pH值緩衝劑、界面活性劑等。

[實施例]

【0025】 以下，提供實施例以便更好地理解本發明及其優點，但本發明並不限於該等實施例。

【0026】 [Co陽極之製作]

作為實施例1~5、比較例1，使規定純度之Co原料真空熔解後製成錠並使其熔解。再者，純度為3N之Co原料係使用市售鈷材，純度為4N及5N之Co原料係藉由電解精製而得。

繼而，將已熔解之Co原料供給至鑄模而進行鍛造之後，以30~50%之軋延率進行軋延，然後以300°C~600°C進行熱處理，進而進行表面切削加工，藉此製作Co陽極。

【0027】 [評價]**(微粒之評價)**

微粒之粒徑及個數係利用「液體用光散射式自動粒子計數器」(九州RION株式會社製造)測定。具體而言，採樣Co陽極1 g，以微粒不溶解之方式利用150 ml之稀硝酸(硝酸濃度20質量%水溶液)緩慢溶解，放置24小時後，進一步對其以純水稀釋為500 ml，並取10 ml，利用上述液體微粒計數器進行測定。將反覆進行上述操作3次後所得之平均值作為微粒之數量。又，微粒之粒徑係利用SEM像進行評價。圖1(a)中表示實施例5(純度：3N；倍率：300倍)之SEM像，(b)中表示實施例3(純度：4N；倍率：300倍)之SEM像，(c)中表示實施例1(純度：5N；倍率：300倍)之SEM像。又，圖2(a)中表示實施例5(純度：3N；倍率：15000倍)之SEM像，(b)中表示實施例3(純度：4N；倍率：30000倍)之SEM像，(c)中表示實施例1(純度：5N；倍率：15000倍)之SEM像。而且，圖1中，粒徑為0.5 μm以上之微粒(夾雜物)係以線框框起來標示。

【0028】 (Fe濃度之評價)

Co陽極中所含之Fe濃度係藉由GDMS進行評價。又，對測定微粒之粒徑及個數時殘留於過濾器上之微粒成分使用能量分散型X射線分析(EDX：Energy Dispersive X-ray Spectrometry)進行評價。圖3(a)中表示實施例5之EDX光譜圖，

(b)中表示實施例3之EDX光譜圖，(c)中表示實施例1之EDX光譜圖。

【0029】 (異常電沈積之個數之評價)

於直徑300 mm之晶圓(Wafer)上，使用實施例1~5及比較例1之Co陽極，分別以相同條件進行Co電鍍，形成厚度為10 nm之Co鍍覆膜，對Co鍍覆膜中產生之缺陷之數量(異常電沈積之個數)進行評價。

將以上之各實施例及比較例之結果示於表1。

【0030】 [表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例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
粒徑為0.5 μm以上之微粒(個/g)	1200	2900	3700	5900	4800	9700
Co鍍覆膜厚10 nm中異常電沈積之個數/Wafer	0	0	0	0	0	1

【0031】 (評價結果)

實施例1~5中，可製作出粒徑為0.5 μm以上之微粒數為6000個/g以下的Co陽極。另一方面，比較例1中，則為粒徑為0.5 μm以上之微粒數超過6000個/g之Co陽極。

又，實施例1與實施例2、實施例3與實施例4、實施例5與比較例1分別使用相同純度之Co陽極，但因Fe濃度不同，故而粒徑為0.5 μm以上之微粒數存在差異。從該結果可知，若純度相同，則Fe濃度小之一方能更加減少粒徑為0.5 μm以上之微粒數。

再者，與純度3N之實施例5相比，純度4N之實施例4之粒徑為0.5 μm以上之微粒數更多。如此，只要「高純度」則微粒之數量少之關係未必成立，亦存在與純度低之Co陽極相比，純度高之Co陽極之一方中本發明所示之微粒之數量更多的情況。

又，使用實施例1~5之Co陽極形成之Co鍍覆膜，其異常電沈積之個數為0，良好地抑制了鍍覆不良。比較例1之使用Co陽極形成之Co鍍覆膜中發現有異常電沈積，產生鍍覆不良。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種電鍍用Co陽極，其於利用硝酸濃度20質量%之稀硝酸溶解之後，利用液體微粒計數器且根據JIS B 9925所測得的粒徑為0.5 μm 以上之微粒之數量為6000個/g以下。

【第2項】如請求項1所述之電鍍用Co陽極，其中，上述粒徑為0.5 μm 以上之微粒的數量為5000個/g以下。

【第3項】如請求項1或2所述之電鍍用Co陽極，其純度為3N以上。

【第4項】如請求項3所述之電鍍用Co陽極，其純度為4N以上。

【第5項】如請求項3所述之電鍍用Co陽極，其中，Fe濃度為10 ppm以下。

【第6項】如請求項5所述之電鍍用Co陽極，其中，Fe濃度為5 ppm以下。

【第7項】一種Co電鍍方法，其使用有請求項1~6中任一項所述之Co陽極。

【第8項】一種電鍍用Co陽極之評價方法，該方法包含如下步驟：

將Co陽極利用硝酸濃度20質量%之稀硝酸溶解之步驟；

利用液體微粒計數器且根據JIS B 9925測定溶解有上述Co陽極之稀硝酸的液體微粒之步驟；

根據上述利用液體微粒計數器測得之結果來判斷上述Co陽極之好壞之步驟。

【第9項】如請求項8所述之電鍍用Co陽極之評價方法，其中，根據上述利用液體微粒計數器測得之結果來判斷上述Co陽極之好壞之步驟中，包含如下步驟：確認0.5 μm 以上之特定粒徑以上之微粒的數量是否為6000個/g以下之特定閾值以下。

【發明圖式】

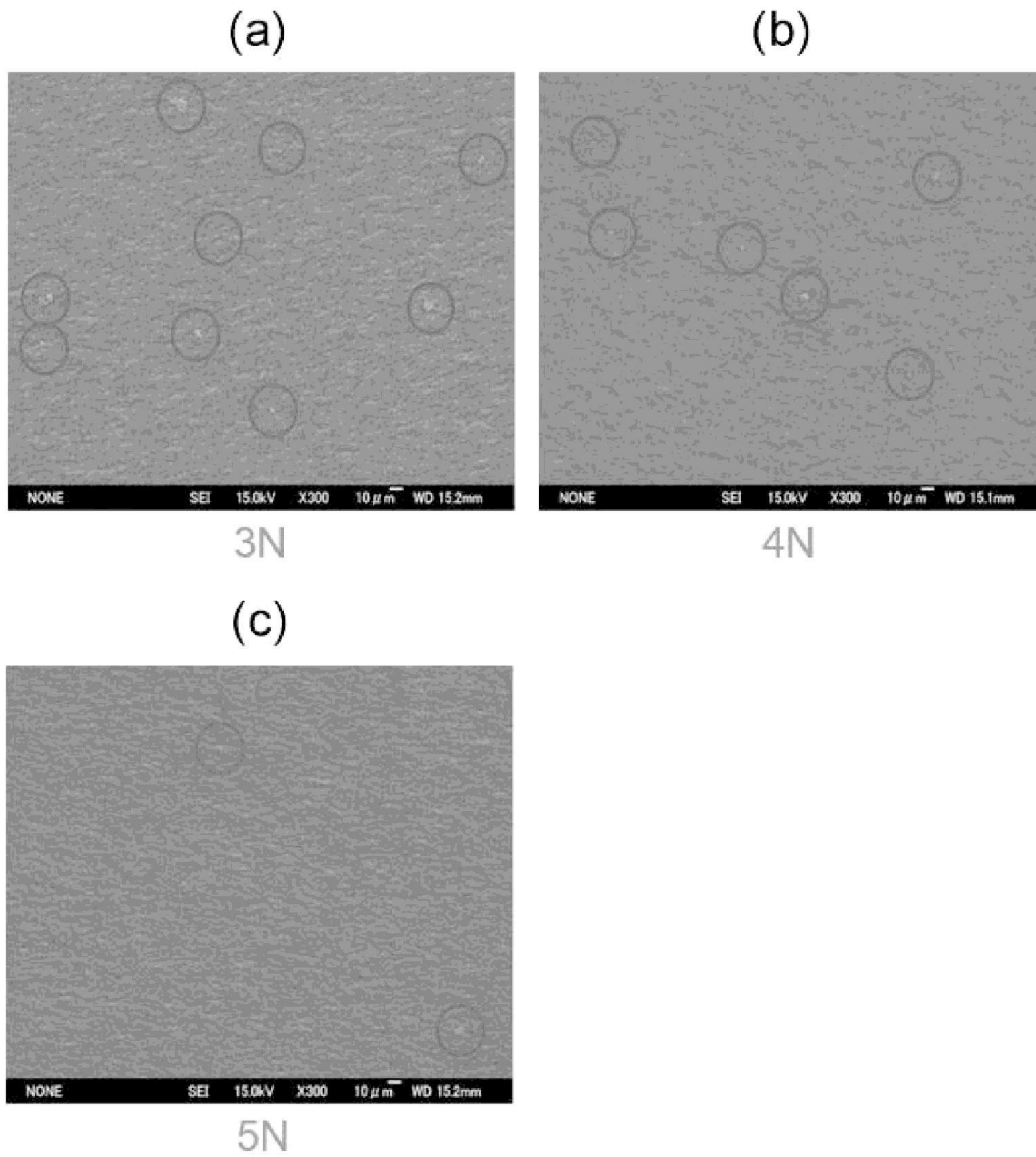


圖1

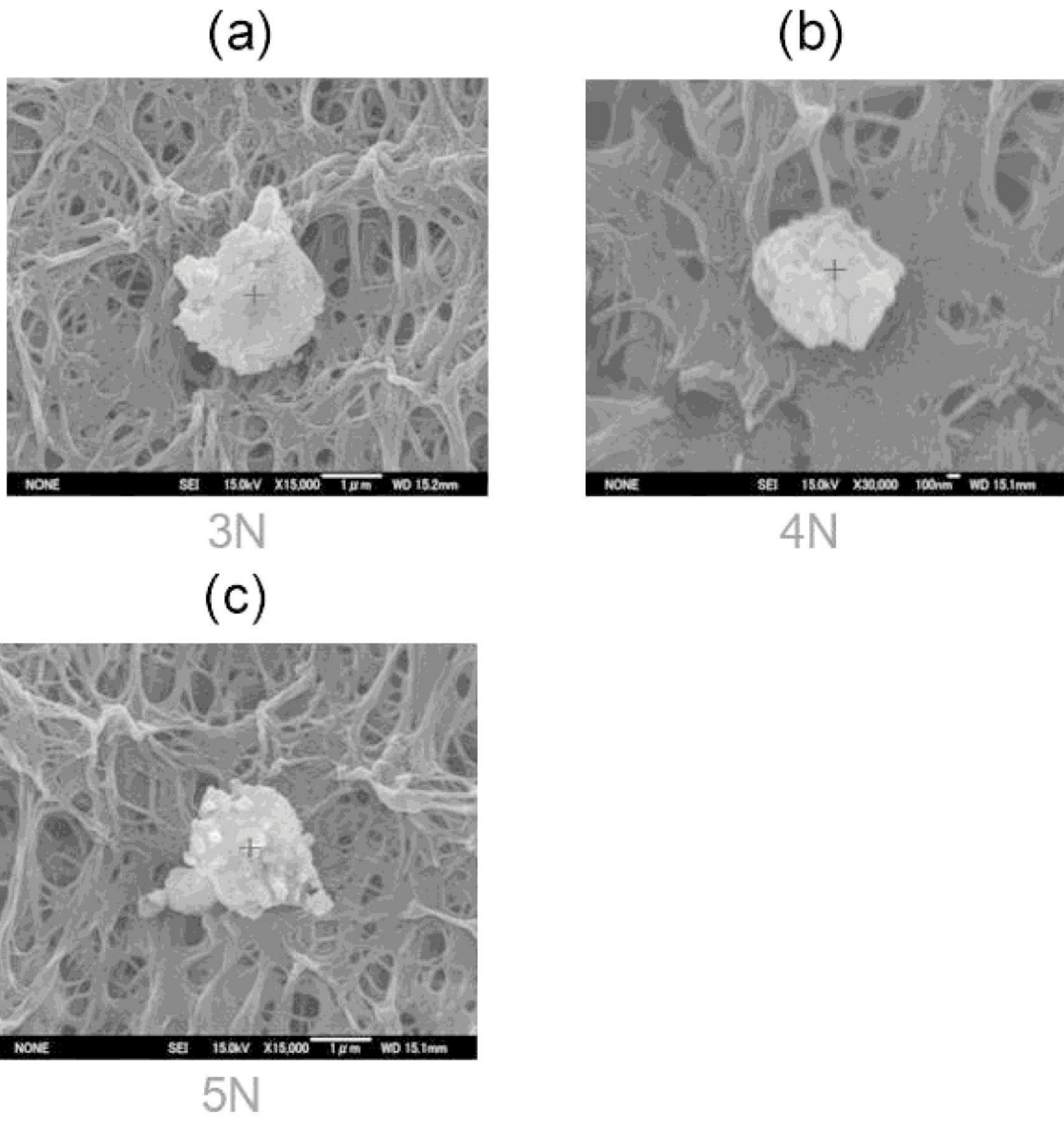
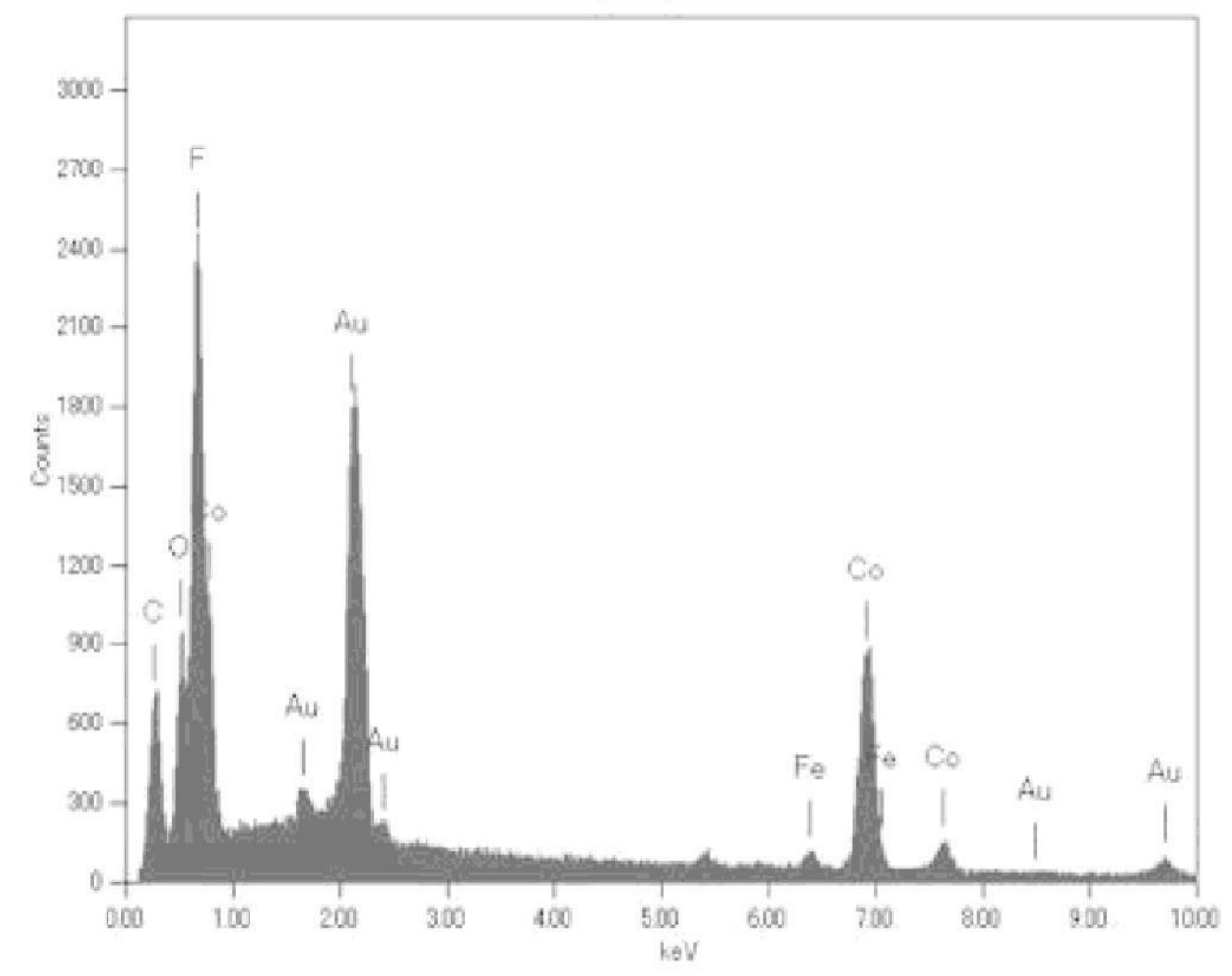
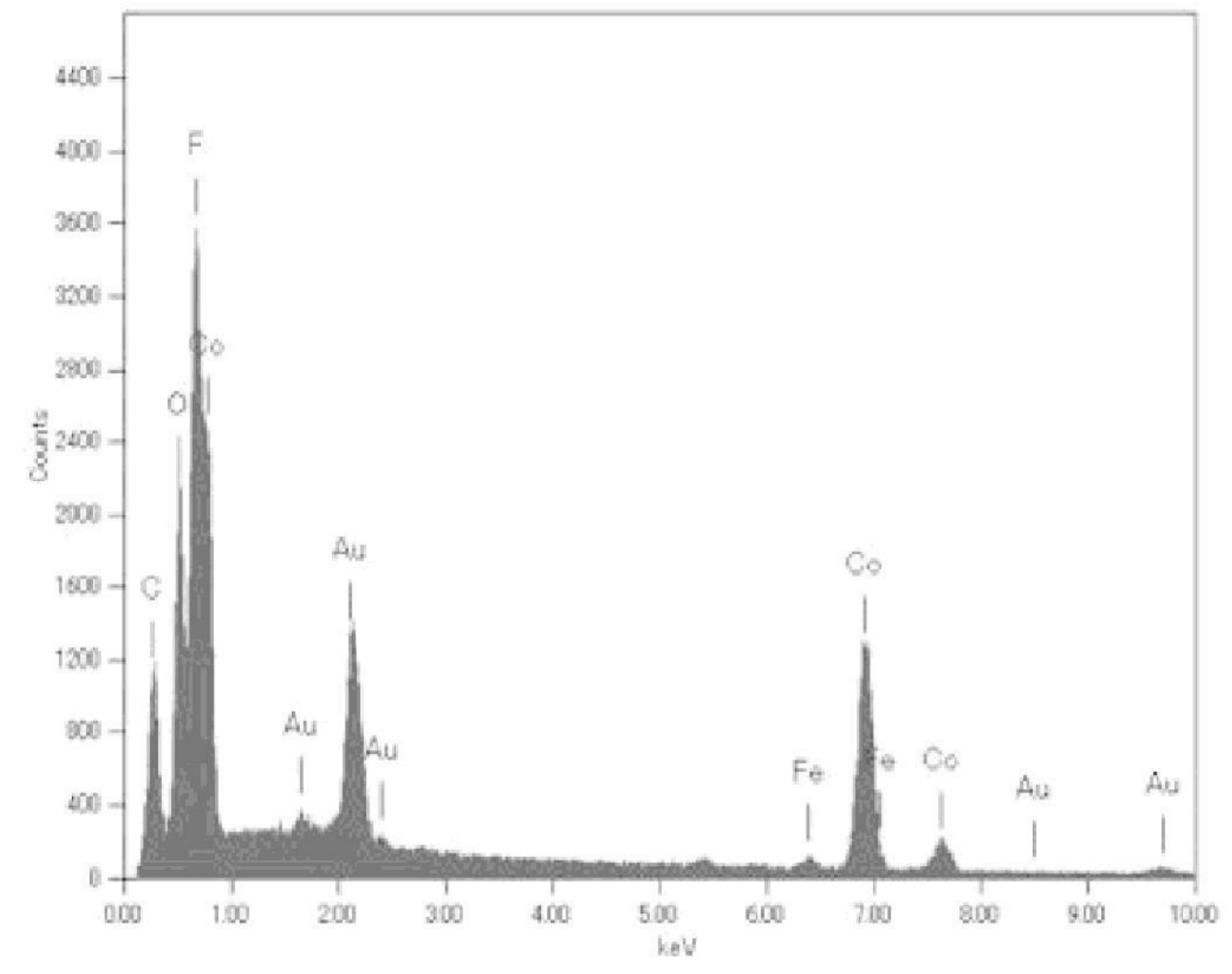


圖2

(a)



(b)



(c)

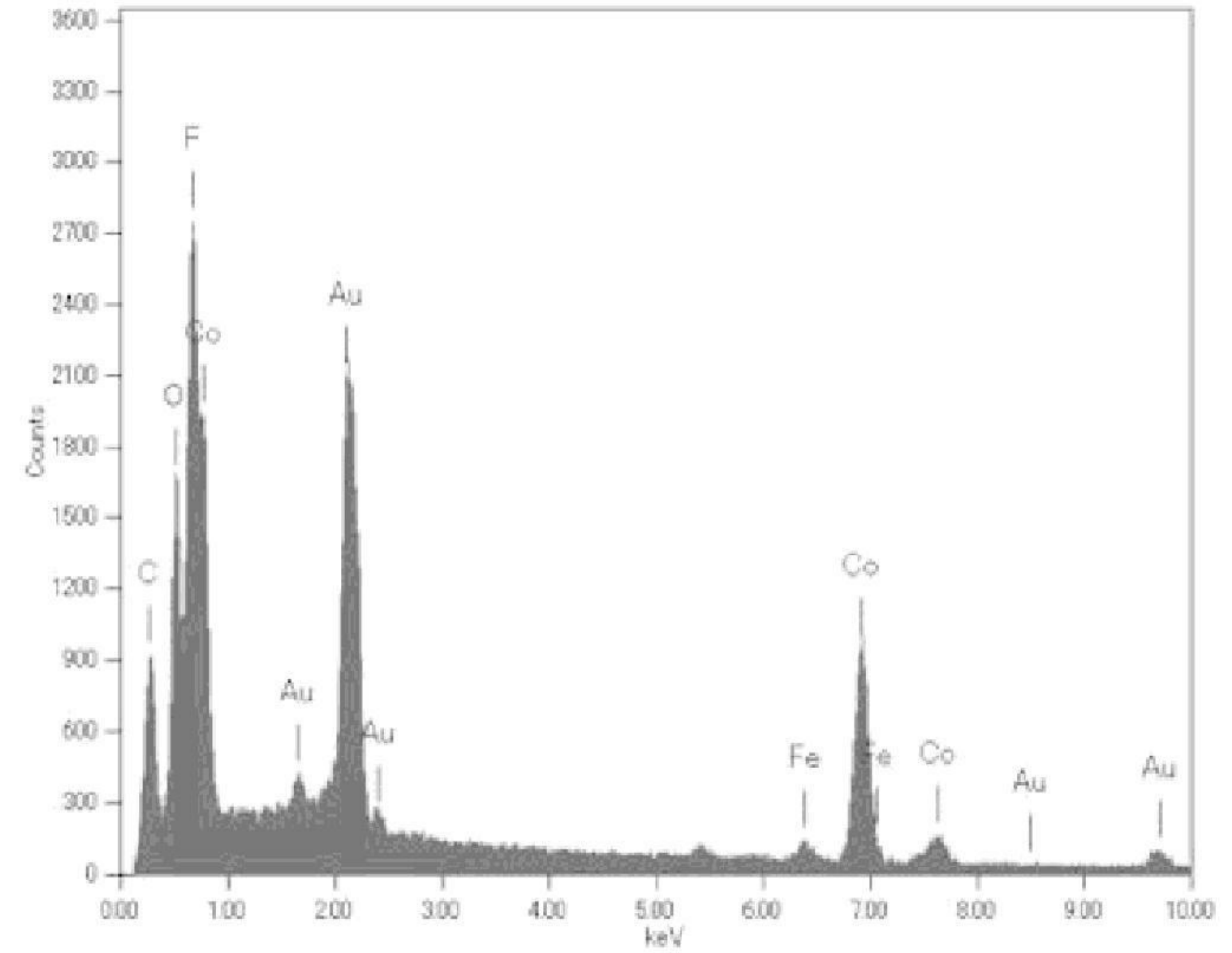


圖3