

平成 27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「半導体製造用 CMP パッドコンディショナーへの
アモルファスクロムめっき皮膜形成技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 28 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 一般財団法人大阪科学技術センター

— 目 次 —

第 1 章 研究開発の概要	1
1.1 研究開発の目的、概要および目標	1
1.1.1 研究開発の目的	1
1.1.2 研究の概要	2
1.1.3 開発目標	2
1.2 研究体制	3
1.2.1 研究組織	3
1.2.2 管理体制	3
1.2.3 再委託先	3
1.2.4 研究開発推進委員会 委員・アドバイザー・オブザーバー	4
1.3 成果概要	5
1.4 当該プロジェクトの連絡窓口	8
第 2 章 本論	9
2.1 アモルファスクロムめっき液の開発	9
2.1.1 めっき液の最適化および皮膜物性の検討	9
2.1.2 アモルファスクロムめっき液の安定性	15
2.2 低環境負荷型量産試作装置の開発	17
2.2.1 量産試作用めっき装置の開発	17
2.2.2 量産試作用治具の開発	18
2.3 めっき処理プロセスの開発	19
2.3.1 CMP パッドコンディショナーへの前処理プロセスの開発	19
2.3.2 めっき品質改善の検討	19
2.4 めっき管理方法および製品評価技術の開発	21
2.4.1 液管理方法および自動補給装置の開発	21
2.4.2 試作した CMP パッドコンディショナーの実装試験による性能評価	22
第 3 章 全体総括	23

第1章 研究開発の概要

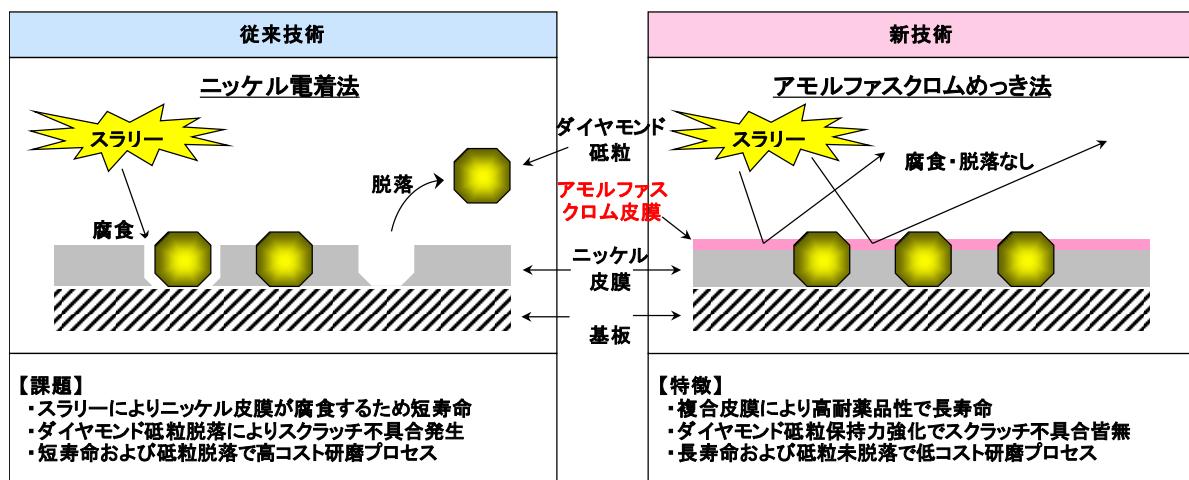
1.1 研究開発の目的、概要および目標

1.1.1 研究開発の目的

半導体製造においては、高機能化、高密度化が求められ、更なる配線の微細化と多層化が求められている。これを実現するには、シリコンウェハーの平坦化が不可欠であり、化学機械研磨工程（Chemical Mechanical Polishing, 以下 CMP プロセスと呼ぶ）が重要となる。また、半導体の高品質、高信頼性を維持しつつ、低コスト化を実現するには、CMP プロセスに使用する部材の高品質化、長寿命化も強く求められている。CMP パッドコンディショナーとは、CMP プロセスで使用される研磨パッドの表面をウェハー処理毎にリフレッシュさせ、常に安定したウェハー研磨特性を得る目的で、研磨パッドをコンディショニングする製品である。CMP パッドコンディショナーでは、ステンレス基板にダイヤモンド砥粒をセットして、ニッケルめっきにより砥粒を固着させる。しかし、CMP 工程では研磨スラリーによるニッケルめっきの腐食が起こり、固着したダイヤモンド砥粒の脱落等が課題となっている。

ダイヤモンド砥粒を固定する方法として、ろう付けタイプやセラミクス接合タイプもある。しかし、これらにより耐薬品性は向上するものの、価格はニッケル電着タイプと比較して、それぞれ 1.5 倍、2 倍と高価となる。また、製造での高温熱履歴（1000°C 以上）で歪みが生じ、平坦研磨精度も低下するといった短所を持つ。そのため、最も安価なニッケル電着タイプが主流となっているが、コンディショナーの交換費用、交換時の生産性の低下、脱落砥粒によるシリコンウェハー製品のスクラッチ痕や腐食したニッケルによる金属汚染等による歩留まり低下が、ウェハーの損失コストを引き上げている。

本開発では、CMP パッドコンディショナーの最表面に耐薬品性、耐摩耗性に優れたアモルファスクロムめっき皮膜を形成させることで、スラリーに対する高い耐腐食性等を付与し、その耐久性・寿命を向上させることにより課題を解決し、CMP プロセスのコスト低減、半導体の高機能化、高密度化に貢献することを目的とする。



1.1.2 研究の概要

半導体等の製造においては、更なる微細配線化と多層化が要求され、シリコンウエハーの化学機械研磨工程（CMP プロセスと呼ぶ）が重要である。本事業では、CMP プロセスに用いる部材の耐薬品性、耐摩耗性を高めるために、アモルファスクロムめっき技術の確立を行い、高性能、低コストの次世代 CMP パッドコンディショナーの製品化を実現しようとする。

具体的には、耐食性・耐摩耗性に優れたアモルファスクロムめっき液の開発、同プロセスを実施する低環境負荷型量産めっき試作装置の開発、CMP パッドコンディショナーへのアモルファスクロムめっき処理プロセスの開発、めっき液の管理方法の確立および製造したコンディショナー評価法の確立と製品性能の実証を行う。

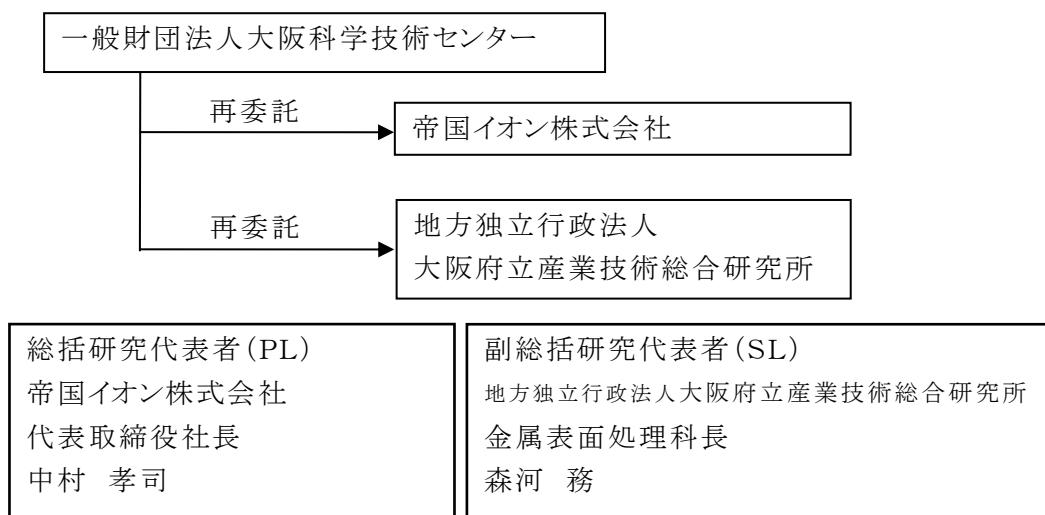
1.1.3 開発目標

開発に当たって、以下の内容を達成目標とした。

- (1) アモルファスクロムめっき浴および処理条件を最適化し、試作品の耐摩耗性（硬さ 1000 HV 以上）、耐薬品性（CMP 用スラリーに浸漬 24 時間経過後にめっき皮膜の溶出が無いこと）を満足する。
- (2) アモルファスクロムめっき浴の連続使用時における安定性を 6 カ月以上とする。
- (3) CMP パッドコンディショナーへのアモルファスクロムめっき処理（生産）能力を 50 枚以上／日とする。
- (4) めっき時に発生するクロムミストを完全回収する局所排気装置の設計・導入を行い、ミスト中の 6 倍クロム濃度を $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 以下とする。排水については、6 倍クロム濃度の自動計測システムを導入し、排水中の 6 倍クロム濃度を $0.5\text{mg}/\text{L}$ 以下とする。また、これらを備えた量産試験用めっき装置を開発する。
- (5) CMP パッドコンディショナー 5 枚以上／バッチのめっき処理が可能な量産用治具を設計、作製する。
- (6) 量産用治具を用いて得られる CMP パッドコンディショナー上のめっき厚さの管理範囲を $3\mu\text{m}\pm1\mu\text{m}$ に収める。
- (7) アモルファスクロムめっき浴成分の各濃度の分析方法を確立する。
- (8) 長時間連續めっき実験により、各めっき液成分の変動を把握すると共に、めっき液への有効成分の補給方法を確立し、量産装置に付随した自動補給システムを構築する。

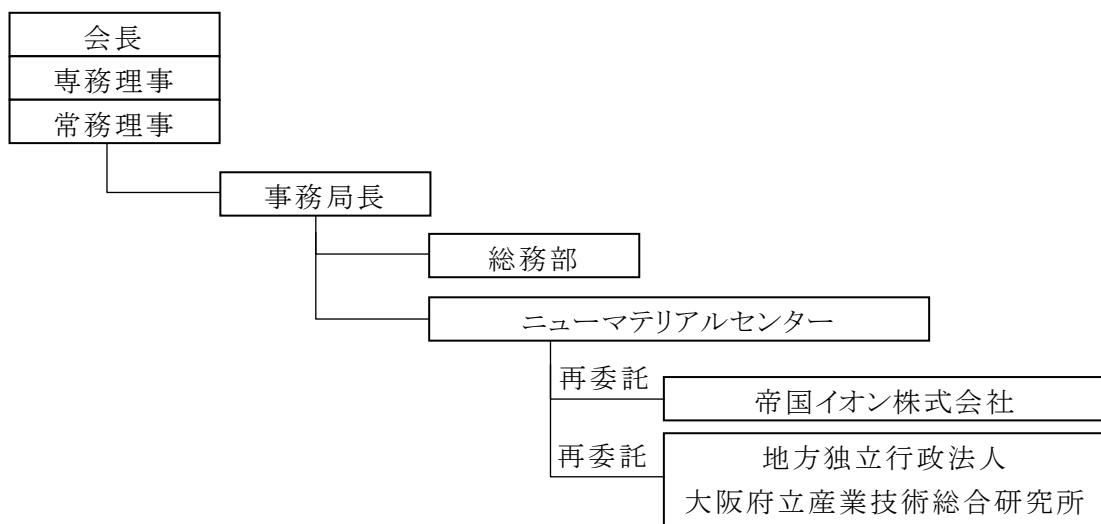
1.2 研究体制

1.2.1 研究組織



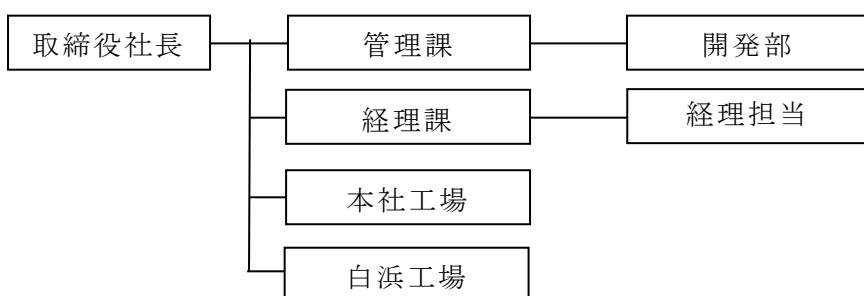
1.2.2 管理体制

[一般財団法人大阪科学技術センター]

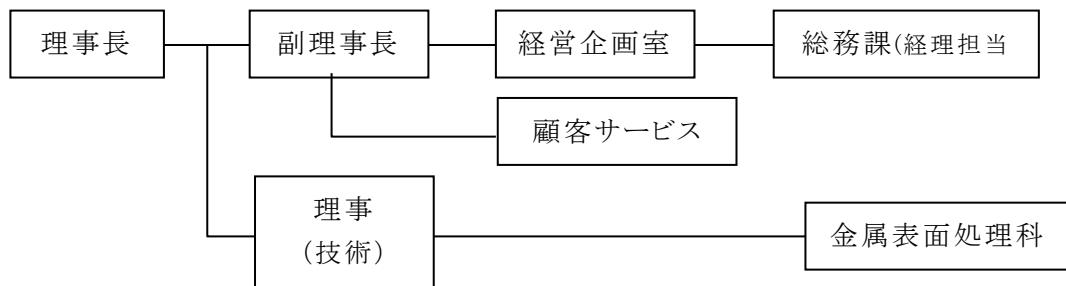


1.2.3 再委託先

帝国イオン株式会社



地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所



1.2.4 研究開発推進委員会 委員・アドバイザー・オブザーバー

	氏名	所属
委員長	中村 孝司	帝国イオン(株)代表取締役社長
副委員長	森河 務	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科科長
委員	川上 佳信	帝国イオン(株)本社工場長
委員	合田 博光	帝国イオン(株)本社硬質部門リーダー
委員	北條 将史	帝国イオン(株)本社研究員
委員	川脇 拓哉	帝国イオン(株)本社研究員
委員	赤木 拓治	帝国イオン(株)白浜工場長
委員	中出 卓男	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科主幹研究員
委員	長瀧 敬行	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科主任研究員
委員	林 彰平	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科研究員
委員	小畠 淳平	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科研究員
委員	岡本 明	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科主任研究員
委員	斎藤 誠	(地独)大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科研究員
アドバイザー	野々下哲也	(株)ナリタケンパニーリミテッド 工業機材事業本部
アドバイザー	清水 章弘	三菱マテリアル(株)加工事業カンパニー超硬製品事業部
アドバイザー	梶原 康一	(株)イオックス研究開発部電子材料グループ
オブザーバー	安原廣太郎	経済産業省近畿経済産業局産業技術課
オブザーバー	阿部 健	経済産業省近畿経済産業局ものづくり産業支援室
事務局	水井 直光	大阪科学技術センターニューマテリアルセンター
事務局	金子 輝雄	大阪科学技術センターニューマテリアルセンター
事務局	井出 正裕	大阪科学技術センターニューマテリアルセンター

1.3 成果概要

1.3.1 アモルファスクロムめっき液の開発

(1) めっき液の最適化および皮膜物性の検討

①めっき液の最適化

アモルファスクロムめっきのめっき外観、被覆力あるいは析出電流効率に及ぼすめっき浴組成およびめっき条件の影響など基本的な因子の影響を把握し、アモルファスクロムめっきの最適析出条件を確立することができた。

②めっきの硬さおよび耐磨耗性

アモルファスクロムめっきの硬さは、めっきしたままで約 1100HV、200°Cで 1300HV、300°Cで 1500HV 以上となり、500°Cで最大 1750HV を示し、高温環境下においても優れた硬さ特性を示すことがわかった。

CMP パッドコンディショナーが実使用環境下で受ける磨耗形態はアブレッシブ磨耗と考えられることから、テーバー磨耗試験機を用いて評価を行った。その結果、アモルファスクロムめっきは、ニッケルめっきあるいは従来の硬質クロムめっきよりも磨耗量は少なく、優れた耐磨耗性を示すことを明らかにした。

③めっきの耐食性

アモルファスクロムめっき皮膜に存在するピンホールについてフェロキシル試験（有孔度試験）により調べた結果、めっき厚さが 0.5μm 以上で有孔度は急激に減少し、1μm 以上ではほとんど認められなかった。この結果から、1μm 以上のアモルファスクロムめっきにはクラックやピンホールがなく、緻密性が高いことが示唆された。

ニッケルめっき上にアモルファスクロムめっきを施すことにより、酸性（研磨）スラリー液中で 24 時間浸漬後においても、腐食によるニッケルおよびクロムの溶出は認められず、優れた耐食性を示し、本開発の有効性を実証できた。

(2) めっき液の連續めっき安定性

開発したアモルファスクロムめっき浴を用いて約 700 時間の連續めっきを行い、めっき液中の有効成分濃度の変動を調べるとともに、各変動成分の補正方法について検討し、浴の安定化技術を確立できた。

また、めっき浴中に特定の成分を添加することにより、めっき液成分を安定化できることを見出した。本成果は、新規性が認められたため、国際特許を出願した。

1.3.2 低環境負荷型量産試作装置の開発

(1) トルネード式スクラバーの性能評価

量産めっきラインに 6 倍クロムミスト除去能力に優れたトルネード方式のスクラバー装置と処理液の還元機構を導入した。本システムでは、前処理ラインおよびアモルファスクロムめっき槽から吸入したミストを水で洗い落とし、6 倍クロムを含む洗浄液を還元槽内で循環還元させる仕組みとなっている。洗浄したクロムミストは外部に

排出しないように、スクラバー装置周辺に 6 倍クロムモニタを設置し、還元液については自動補給装置が組み込まれている。還元槽では、ORP 計等で循環液中の 6 倍クロム濃度をモニタし、適時還元剤を自動添加して 6 倍クロムを還元する。

ケイフッ化クロムめっき浴およびアモルファスクロムめっき浴からの 6 倍クロムの排出量を検討した。ケイフッ化浴の連続実験時における 6 倍クロム排出量は、0.077mg/L であったのに対して、アモルファスクロム浴の場合、0.005mg/L であった。両者を比較すると、アモルファスクロムめっき浴のミスト中の 6 倍クロム量がケイフッ化浴のものの約 1/40 であることがわかり、アモルファスクロムめっきではめっき時の環境負荷が著しく小さいことが確認できた。

(2) 量産用治具の開発

CMP パッドコンディショナーの全面に均一なアモルファスクロムめっきを形成するには、形状に応じた治具を作製する必要がある。治具作製にあたり、アモルファスクロムめっき浴について電極配置等の条件の影響および均一化の条件について検討した。最終として 6 枚/バッチの量産用治具を開発した。本治具を用いてめっきを施したことろ、試料全体に均一 ($3\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$) なめっきを施すことができた。

1.3.3 めっき処理プロセスの開発

(1) めっき前処理方法の確立

素材表面に油脂や酸化皮膜が存在すると素材とめっき金属の密着を阻害するため、前処理工程ではこれらを完全に除去する必要がある。本事業でターゲットとしている CMP パッドコンディショナーには、ステンレス素材が露出した部分とニッケルめっきでダイヤモンド砥粒が電着された部分が存在する。両者は異なる材質の表面であるため、アモルファスクロムめっきを密着良く施すには、前処理方法の最適化が極めて重要となる。前処理としてニッケルストライク前の脱脂工程および酸活性工程を最適化することによって、優れた密着性が確保できた。また、確立した前処理方法により CMP パッドコンディショナーへめっきを行い、断面を観察した結果によるとダイヤモンド砥粒界面においてもアモルファスクロムめっきが良好につきまわっており、すき間は認められないことも確認できた。

(2) めっき品質改善の検討

アモルファスクロムめっきは膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上になると、皮膜表面にガス流れの跡が残る、あるいは凹凸が多く無光沢な皮膜になるといった課題がある。これらの課題を解決し、安定した皮膜を得ることを目的として、サーパス電源および超音波振動装置を用いてめっき皮膜の品質安定化について検討した。その結果、通電 ON:OFF 比および時間あるいは超音波振動装置を使用することで、アモルファスクロムめっきの外観を改善することができた。

1.3.4 液管理方法および製品評価技術の開発

(1) 各成分の分析方法の確立

アモルファスクロムめっき液の液管理のため、有効成分の定量分析方法の検討を行った。吸光光度計を用いた 6 倍、3 倍、全クロムの定量方法、全有機炭素分析装置を用いたシュウ酸の定量方法およびキャピラリー電気泳動によるアンモニウムイオン、硫酸イオンの定量方法を確立した。

(2) 連續めっき実験

約 100L にスケールアップした大容量めっき浴で積算電流量 60000Ah(約 700 時間) を目標として連續めっき実験を行った。6 倍クロム濃度、シュウ酸濃度および浴 pH の変動をモニタリングしながら、薬剤添加量を最適化した結果、300 時間以上に渡って浴をほぼ一定濃度、pH に維持することに成功した。また、6 倍クロムおよびシュウ酸以外の成分の変動を確認するため、定期的なハルセル試験を実施した結果、いずれのタイミングにおいてもめっき浴建浴時と同等の外観が得られることを確認した。

(3) 自動補給システムの構築

連續めつき実験の結果を基に pH 自動管理装置とシュウ酸自動補給装置から構成される自動補給システムを開発した。pH 自動管理装置の導入では、めっき槽の隣に小型バッファー槽を設置し、めっき槽から定量ポンプでくみ上げためっき液をバッファー槽内へ通じ、pH 測定とアンモニア水の補給を行う。一方、シュウ酸自動補給装置については、設定した積算電流値になると定量ポンプが稼働し、シュウ酸温水溶液が定量ポンプでくみ上げられてめっき槽に滴下される。自動補給システムを用いて大容量めつき浴による連續めつき実験を行い、本システムの有効性を確認した結果、めっき液の有効成分を管理幅内に制御できることを実証できた。

(4) 試作品の実装試験

量産めつきラインを用いて、アモルファスクロムめっきを施した CMP パッドコンディショナーの試作品を製造し、メーカーによる実装試験を行った。評価項目として、パットカットレート、コンディショナーダイヤ欠けおよびコンディショナーダイヤ脱落、スラリー汚染、ウエハー研磨レートおよびウエハー均一性、ウエハースクラッチおよびウエハーダストおよびウエハー汚染についてメーカーおよび外部分析機関による評価を行った。アモルファスクロムめっきを施した CMP パッドコンディショナー試作品は、従来品と同等以上の優れた性能を発揮することが分かった。特に耐食性については、酸性スラリーを用いた In-situ 法による 50 時間の実装試験においても Ni および Cr 溶出は認められなかった。この結果を Ex-situ に換算すると耐食性能 200 時間以上となり、我々が開発したアモルファスクロムめっき品は、目標時間である 100 時間を大きく上回る性能を実証できた。

1.4 当該プロジェクトの連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号
一般財団法人大阪科学技術センター ニューマテリアルセンター
TEL: 06-6443-5326、FAX: 06-6443-5310
金子輝雄 (t.kaneko@ostec.or.jp)

第2章 本論

2.1 アモルファスクロムめっき液の開発

2.1.1 めっき液の最適化および皮膜物性の検討

本事業で開発するアモルファスクロムめっきを CMP パッドコンディショナーへ適用するための最適な液組成とめっき条件の確立を目的として、めっき液成分、およびめっき条件がめっき外観、被覆力および析出電流効率に及ぼす影響について検討した。

また、CMP パッドコンディショナーの耐久性向上として、高硬度、高耐食性およびクラックフリーであることも求められる。そこで、これらの性能についても検討した。

目標性能としては、耐磨耗性については、テーバー磨耗試験において 3000 回転後における磨耗重量が 25mg 以下であること、耐食性については、研磨スラリー液への浸漬 24 時間後においてもめっき成分の溶出が無いこと、とした。

(1) めっき液の最適化

基本めっき浴組成および条件を表 2.1.1 に示す。めっき浴組成および条件が皮膜外観および被覆力に及ぼす影響をハルセル試験によって評価した。評価は、ハルセル外観およびハルセル試験片上の電流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 相当部のめっき厚さで行った。

① クロム酸濃度の影響

図 2.1.1 にクロム酸濃度がアモルファスクロムめっきの析出に及ぼす影響を示す。検討したクロム酸濃度範囲においては、いずれも光沢外観が得られた。めっきが析出できる最小電流密度（以下、被覆力と呼ぶ）については、クロム酸濃度の増加とともに増加する傾向がみられ、クロム酸濃度 $100\text{g}/\text{L}$ では約 $8\text{A}/\text{dm}^2$ であった。これに対し、クロム酸濃度 $267\text{g}/\text{L}$ では、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 以下であった。

表 2.1.1 基本浴組成およびめっき条件

基本めっき浴組成	
無水クロム酸	$200\text{g}/\text{L}$
シュウ酸二水和物	$640\text{g}/\text{L}$
硫酸アンモニウム	$75\text{g}/\text{L}$
基本めっき条件	
浴温度	60°C
電流密度	$20\text{A}/\text{dm}^2$
pH	2.0

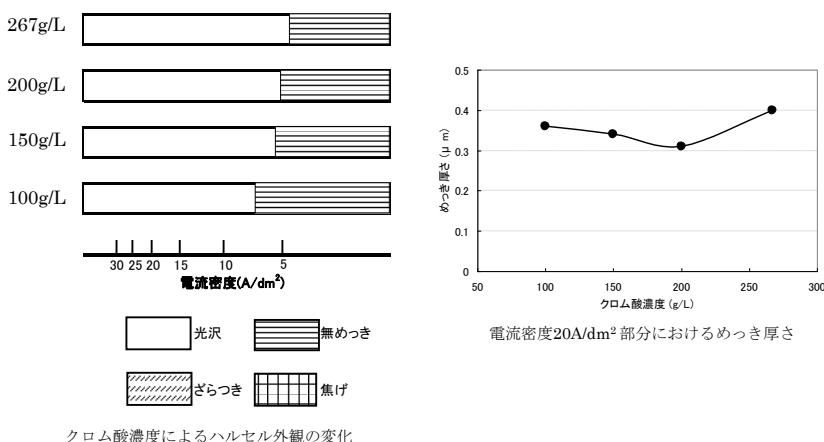


図2.1.1 クロム酸濃度の影響

② シュウ酸濃度の影響

図2.1.2にシュウ酸がアモルファスクロムめっきの析出に及ぼす影響を示す。シュウ酸添加量は、めっき外観に極めて大きな影響を与えることがわかった。シュウ酸添加量200および400g/Lではめっき部の大半がざらつき、600g/Lでは広い電流密度範囲で光沢外観、800g/Lでは焦げが発生し、最も優れた外観が得られるのは約600g/Lであった。また被覆力も600g/Lが最も優れていた。

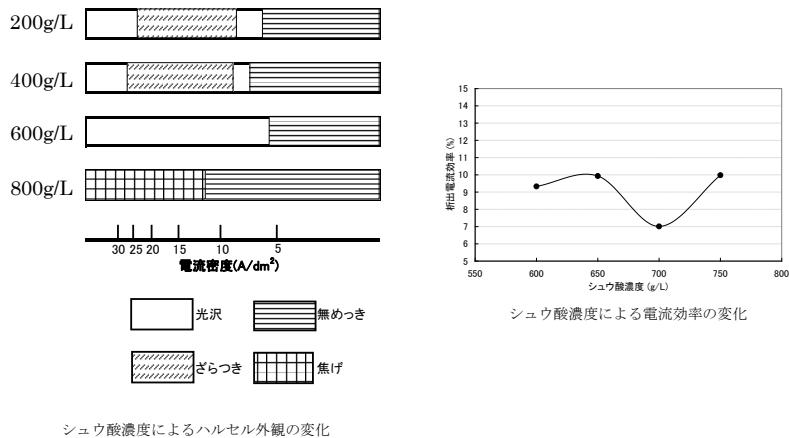


図2.1.2 シュウ酸濃度の影響

③ 硫酸アンモニウム濃度の影響

図2.1.3に硫酸アンモニウム濃度がアモルファスクロムめっきの析出に及ぼす影響を示す。いずれの濃度においても光沢外観があるめっき皮膜が得られることがわかった。被覆力も硫酸アンモニウム濃度による影響はほとんど認められなかった。析出電流効率は、硫酸アンモニウム濃度の増加とともに上昇する傾向が見られたが、その影響は小さかった。

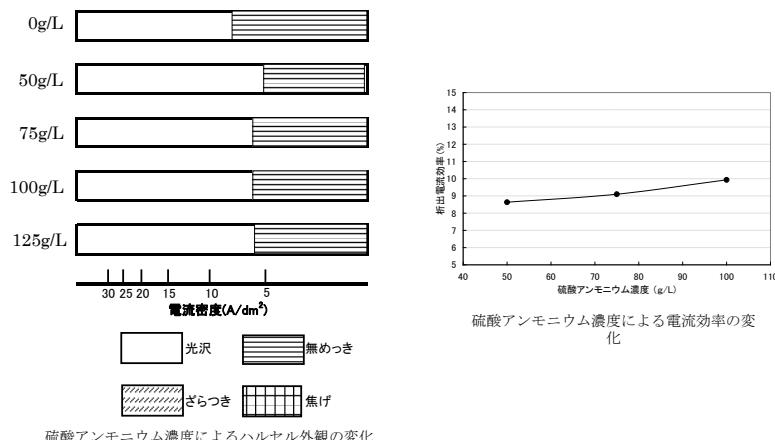


図2.1.3 硫酸アンモニウム濃度の影響

④ めっき浴 pH の影響

図 2.1.4 にめっき浴 pH がアモルファスクロムめっきの析出に及ぼす影響を示す。検討した pH 範囲においては、いずれの浴 pH においても光沢外観のめっき皮膜が得られた。また、被覆力も差は認められなかった。析出電流効率については、浴 pH の影響は、ほとんど見られなかった。

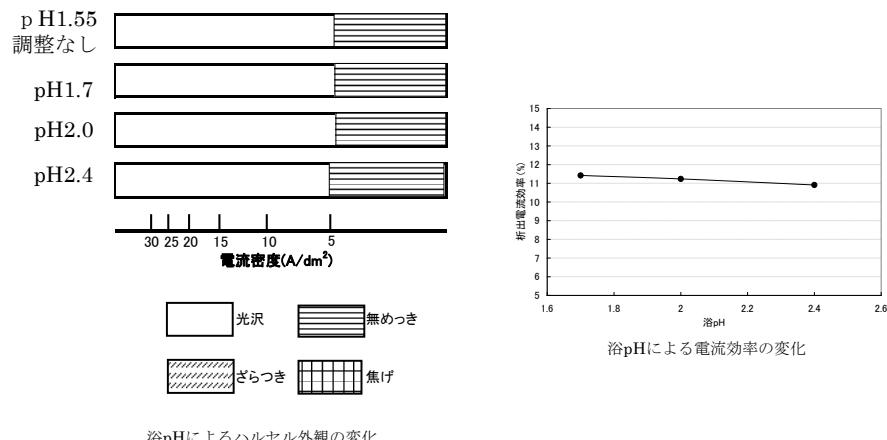


図2.1.4 浴pHの影響

⑤ めっき浴温度の影響

図 2.1.5 にめっき浴温度がアモルファスクロムめっきの析出に及ぼす影響を示す。浴温度 30~70°Cにおいて光沢外観が得られることがわかった。一方、被覆力は、めっき浴温度の上昇とともに減少することがわかった。析出電流効率については、浴温度の影響が大きく、60°Cで極大値を示した。

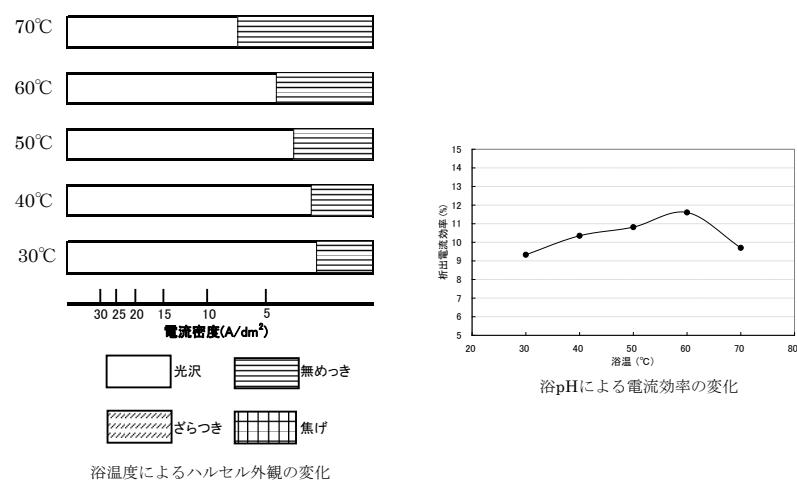


図2.1.5 浴温度の影響

(2) アモルファスクロムめっきの性能評価

①アモルファスクロムめっきの硬さ

アモルファスクロムめっき試料を加熱処理後、めっき断面に対してビッカース硬さを測定した結果を図2.1.6に示す。参考のため、サージェント浴からの工業用6価クロムめっきの硬さの挙動も図中に示した。アモルファスクロムめっきは、めっきしたままで硬さ約1100HVを示し、従来のクロムめっきよりもおよそ200HV硬いことがわかった。加熱による影響としては、従来クロムめっき皮膜が熱処理温度の増加とともに軟化するのに対して、アモルファスクロムめっきは逆に硬化し、200°Cで1300HV、300°Cで1500HV以上となり、500°Cで最大1750HVを示すことを確認した。

②アモルファスクロムめっきの耐磨耗性

CMPパッドコンディショナーが実使用環境下で受ける磨耗形態はアブレッシブ磨耗と考えられることから、テーバー磨耗試験機（図2.1.7）を用いて評価を行った。テーバー磨耗試験は、直径約100mmの円板状試験片を60rpmで回転させ、その上に所定の荷重で同種の2個の磨耗輪（やすり）を押しつけながら回転させることにより磨耗した試験片の重量から耐磨耗性を評価する方法である。

磨耗輪は、いくつかの種類があり、評価対象によって最適なものを選択する必要がある（表2.1.2に磨耗輪の例を示す）。めっき皮膜の場合、CS-10あるいはH-10による評価例があるが、アモルファスクロムめっきのような硬質皮膜の場合H-10が最適と考え、これを選択した。磨耗輪への荷重は、1000g（本装置での最大荷重）とした。

磨耗試験を3000回転連続で行った場合、磨耗輪表面に磨耗粉が目詰まりすることによって、試料に対する攻撃性が低下する可能性があるため、本実験では、500回転での磨耗減量の値を6倍することにより3000回転での磨耗減量とした。磨耗輪は、試料毎に新品のものを用い、試験前に研磨紙でドレッシング（50回転）を行った後試験に供した。テーバー試験用試料として、円板状に加工した冷間圧延鋼板上に、光沢ニッケルめっき（20μm）/アモルファスクロムめっき（3μm）を施したものを作製し、評価した。また、比較のため光沢ニッケルめっき（20μm）のみ、および光沢ニッケルめっき（20μm）

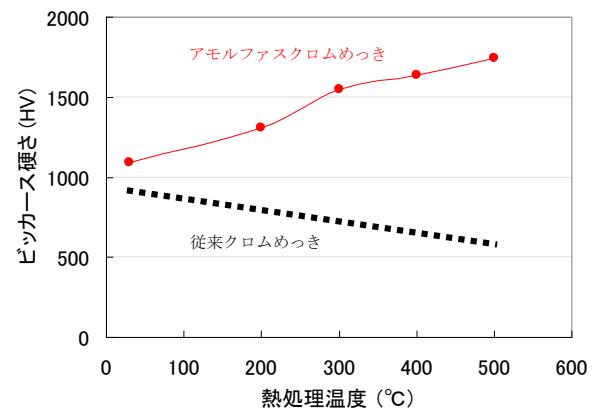


図2.1.6 アモルファスクロムめっきの熱処理温度による硬さ変化

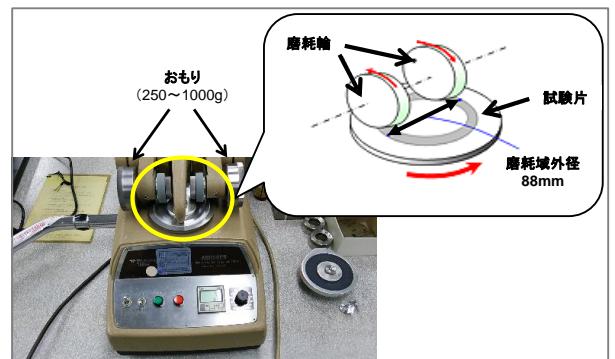


図2.1.7 テーバー磨耗試験機の外観および動作イメージ

/サージェントクロムめっき（ $3\mu\text{m}$ ）試料についても同様に評価した。磨耗試験前後の重量は、電子天秤（最少表示：1mg）を用いて測定した。

図2.1.8にテーバー磨耗試験3000回転後の各試料の磨耗減量を示す。光沢ニッケルめっき試料では、83mgを示し、目標値の3倍以上の磨耗量となった。サージェントクロムめっき試料は、ニッケルめっき試料よりも優れた耐摩耗性を示したが、磨耗減量は目標値よりわずかに上回った。一方、アモルファスクロムめっきは、最も優れた耐摩耗性を示し、目標値をクリアした。

表2.1.2 テーバー磨耗試験用磨耗輪の種類と特徴

摩耗輪	荷重	特徴
CS-10	500g, 1000g	普通に手で触ったり洗濯したり磨いたりするような、多い磨耗性
CS-17	500g, 1000g	道路や靴底のように激しい磨耗にさらされる試料に適
H-10	500g, 1000g	鋼鉄や鉄合金などの焼き入れや温度処理の影響を試るため使用
H-18	250g, 500g, 1000g	非粘着性ゴム、ウール織物、コーティングされた繊維などプラスチック、その他弾力性のある材質に使用

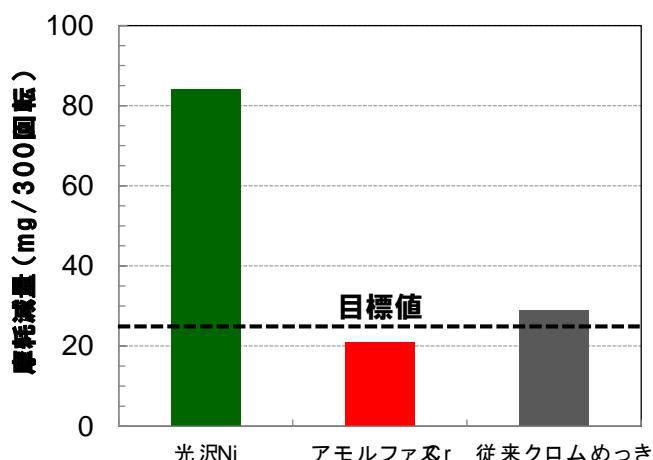


図2.1.8 テーバー磨耗試験による各めっき皮膜の磨耗量

③ アモルファスクロムめっきの耐食性

③-1 フェロキシル試験

アモルファスクロムめっき皮膜の下地保護性を確認するため、鉄素材上に直接めっきを施した試料について、フェロキシル試験による貫通欠陥の検出およびキャス試験による耐食性を評価した。比較試料としては、従来のサージェント浴からのクロムめっきを用いた。フェロキシル試験は、JIS H8617で規定されためっき皮膜の貫通欠陥を調べるための方法である。この方法は、めっき皮膜に腐食液を染みこませた試験紙を触れさせて数分間放置するものである。めっき皮膜に欠陥が存在すると、相当した位置に青色の斑点が現れ、その数、大きさ等からめっき皮膜の有孔度を評価する。

アモルファスクロムめっきおよび従来クロムめっきのフェロキシル試験結果を図

2.1.9 に示す。従来クロムめっきの場合、斑点はほぼ全面に存在し、めっき厚さを 0.15 から 2 μm へ増加しても、斑点発生状況にはほとんど差は認められなかった。これは、従来クロムめっき皮膜はクラックを内在した皮膜であり、めっき厚さが増加してもそれが減少しないことに合致する。一方、アモルファスクロムめっき皮膜では、めっき厚さが 0.5 μm 以上で斑点は急激に減少し、1 μm 以上では斑点が認められなくなった。この結果は、アモルファスクロムめっきにはクラックがなく、緻密性が高く、膜の耐食性も優れていることを示唆する結果である。

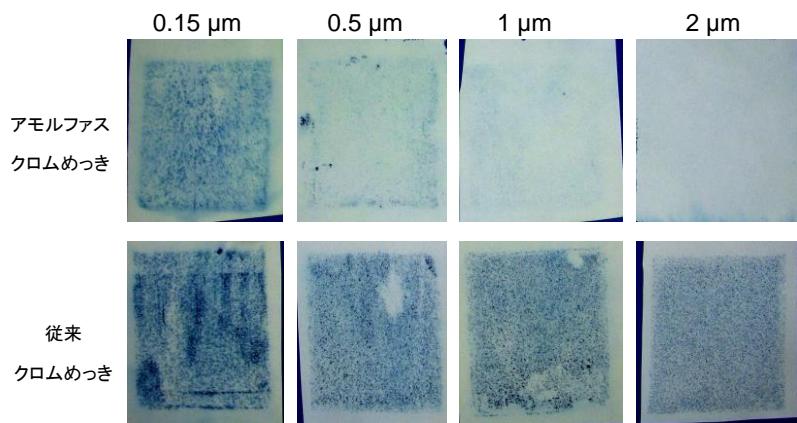


図 2.1.9 アモルファスクロムめっきおよび従来クロムめっき
のフェロキシル試験結果

③-2 研磨スラリーへの浸漬試験

ハルセル鉄板上に光沢ニッケルめっき (20 μm) /アモルファスクロムめっき (3 μm) を施した試料 (有効面積 : 20×30mm) を研磨スラリーに浸漬し、所定の時間経過後のスラリー液について誘導結合プラズマ発光分光分析 (以後 ICP 分析と呼ぶ) を行い、溶出した金属イオンの濃度を調べた。

スラリー液としては、酸性タイプ (C 社製) を用いた。スラリー液の調製は、メーカー推奨条件に従って浸漬試験直前に行った。浸漬試験は、ウォーターバス内に設置したビーカー内で行い、試験中の液温は 50°C 一定とした。比較のため、光沢ニッケルめっき (20 μm) のみ、および光沢ニッケルめっき (20 μm) /サージェントクロムめっき (3 μm) の試料についても同様に浸漬試験を行った。

図 2.1.10 にスラリー浸漬時間によるニッケルイオンの溶出量の変化を示す。光沢ニッケルめっきのみの試料は、浸漬 24 時間においてすでに 80ppm に達し、それ以降の浸漬においても、高い濃度を示した。光沢ニッケル/サージェントクロムめっき試料は、浸漬 24 時間では、5ppm と比較的低い溶出量であったが、48 時間以降急激に増加し、光沢ニッケルめっき試料と同等の値を示した。一方、光沢ニッケル/アモルファスクロムめっき試料では、72 時間後においてもニッケルイオンの溶出量は、検出限界以下であり、優れた耐食性を示した。

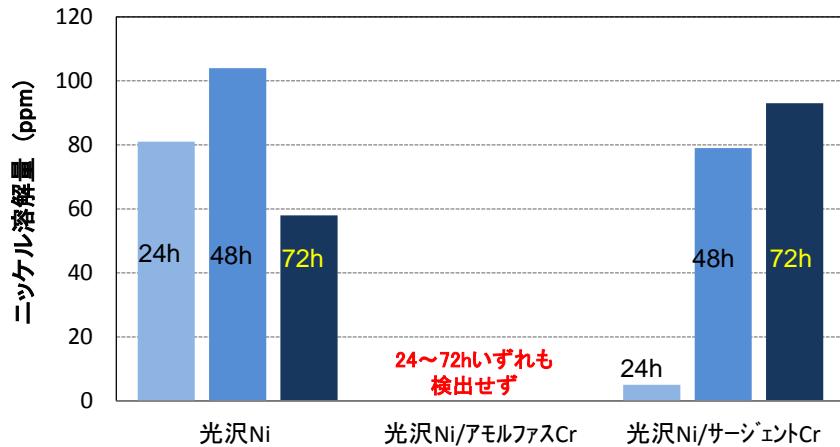


図 2.1.10 浸漬時間によるニッケル溶出量の変化
(浸漬液: 研磨スラリーW2000、50°C)

2.1.2 アモルファスクロムめっき液の安定性

CMP パッドコンディショナーを低コストで生産するためにはアモルファスクロムめっき液を安定にめっきできる状態に保つ必要があり、その目標寿命は 6 ヶ月以上としている。アモルファスクロムめっき液の各成分は、めっき反応によるクロム析出消費以外にも種々の副反応が起こり、液組成が変動する。このため、変動しうる成分に対しては定期的な濃度調整などが必要である。めっき液の維持管理を確立するには、まずめっき液の組成変動の傾向を把握することが不可欠である。そこで、長時間めっきを行った際のめっき液中の各成分および pH の経時変化を調べた。また、組成変動および成分の補給等がめっき外観に及ぼす影響をハルセル試験で確認した。

(1) 連續めっき実験

100L 規模のめっき浴で積算電流量 60000Ah となるまで連續めっき実験(約 700 時間)を行った。連續実験中における 6 倍クロム濃度の上昇に対しては、定期的なシュウ酸補給により、浴 pH については、アンモニア水を用いて pH を 2.0 に調整した。6 倍クロム濃度と全クロム濃度には分光光度計を、シュウ酸濃度には TOC 計を用いて定量した。

6 倍クロム濃度が非常に大きくなった場合には、基準クロム濃度への低下に必要なシュウ酸を補給した。シュウ酸の最適な補給条件を決定するため、以下のように段階的に検討を進め、浴の変動を調べた。

期間(a) : 浴成分の変動を確認するために無修正

期間(b) : 期間(a)の結果を基に 25h 毎に見込み量を補給

期間(c) : 積算電流 1000Ah (実測電解時間換算で約 11h) 毎に見込み量を補給

期間(d) : 期間(c)よりもシュウ酸補給量を増加

期間(e) : 積算電流 500Ah (実測電解時間換算で約 5.5h) 毎に見込み量を補給

期間(f) : 期間(e)と同条件で、積算電流値 60000Ah 時点まで実施

① 6価クロム濃度の変動

図 2.1.11 に 6 価クロム濃度の経時変化を示す。浴成分の修正を行わなかった期間(a)では、6 価クロム濃度は約 30g/L まで上昇したが、シュウ酸の見込み補給を行った期間(b)では、6 価クロム濃度の上昇はシュウ酸の添加で抑制できた。積算電流管理で補給間隔を短時間として見込み補給を行った期間(c)では、さらに 6 価クロム濃度の上昇幅を抑制できた。期間(d)では、6 価クロム濃度が低下したが、これはシュウ酸の過剰補給による。期間(a)から期間(d)までの結果を元に、シュウ酸の補給間隔をさらに短くした期間(e)では、6 価クロム濃度の増加を抑制でき概ね一定にすることができた。以上の結果に基づいて決定した補給法を採用した最終期間(f)では、目標積算電流 60000Ah 時まで 6 価クロム濃度をほぼ一定に維持する事が出来た。

② pH の変動

図 2.1.12 に pH の経時変化を示す。浴成分の修正を行わなかった期間(a)において、pH は 1.0 付近まで低下した。期間(b)で pH の調整を行ったところ、pH の低下は約 1.3 までに抑制できた。pH の調整間隔を短くした期間(c)以降は pH の低下は約 1.4 以上に抑制することができた。

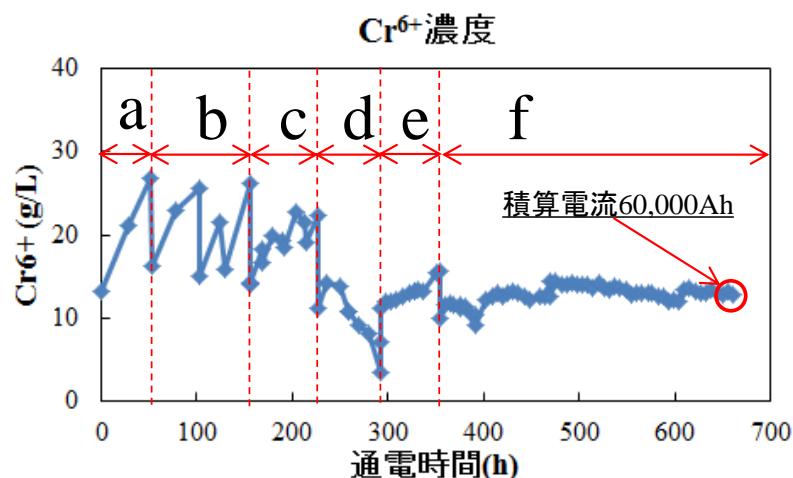


図 2.1.11 6 価クロム濃度の経時変化

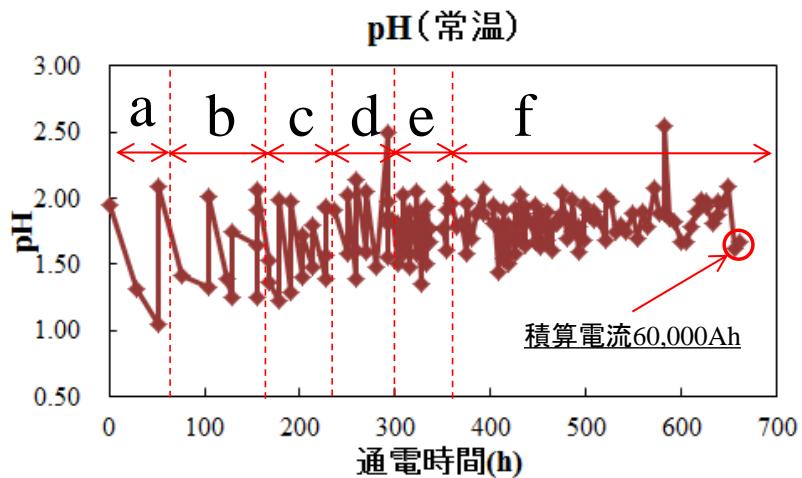


図 2.1.12 浴 pH の経時変化

2.2 低環境負荷型量産試作装置の開発

2.2.1 量産試作用めっき装置の開発

CMP パッドコンディショナーへのアモルファスクロムめっきの工業化に向け、品質および生産性の向上、コスト低減を目的とした量産めっき装置の開発を行うとともに、大気中および排水中の6価クロム濃度の低減を目的とした低環境負荷となる局所排気装置・排水処理装置の開発を行うことを目標としている。

量産試作用としてアモルファスクロムめっきライン装置の設計、配置、トルネード方式スクラバーの導入を実施し、サンプル片でのめっきラインの試運転での各設備の動作確認、更にスクラバー装置の各種動作確認等を実施した。

(1) めっき装置の設計と導入

アモルファスめっき装置の概観図を図 2.2.1 に示す。めっき装置は、前処理ライン、アモルファスクロムめっき槽、めっき時に放出されるミスト処理用のスクラバーから構成される。

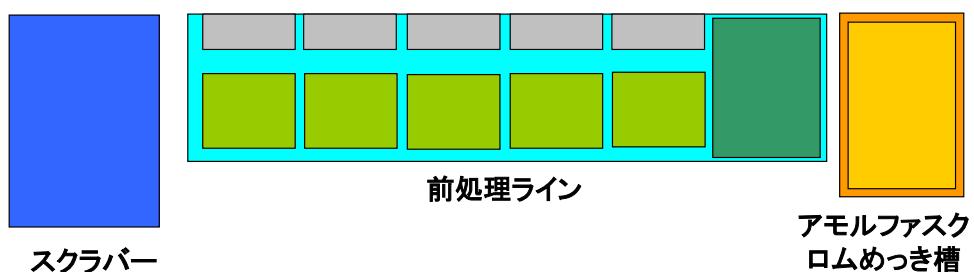


図2.2.1 アモルファスクロムめっき装置の概観図

① 前処理ライン

導入した前処理ラインの外観を図 2.2.2 に示す。本処理装置を用いサンプル片に対する一連のめっき処理作業を行い、要求仕様の性能を発揮ならびにめっきプロセスが可能なことを確認した。

② アモルファスクロムめっき装置

アモルファスクロムめっきは、従来のクロムめっきとは、異なる浴組成、液電導度、浴温であるため、専用のめっき設備が必要である。量産にあたっては、品質を安定化し供給することが不可欠であるため、めっき槽の下部にバッファー槽を設けた。バッファー槽の役割としては、液量を増やすことによる浴組成の安定化、浴温変動の抑制、液循環による槽内濃度の均一化、めっき反応で消耗する薬品補給である。

③ トルネード方式スクラバー

アモルファスクロムめっきのミスト対策としては、6価クロムミスト除去能力に優れるトルネード方式のスクラバーを選定し、6価クロムミストの大気放出量の更なる低減



図 2.2.2 前処理ライン導入状況

を図った。装置には、めっき中の排気時およびスクラバー処理後の排気時における6価クロム量をモニタできる機能も導入した。さらに、スクラバーで除去した6価クロムの還元装置も付加した。導入したスクラバーの外観を図2.2.3に示す。スクラバーで洗い落とした6価クロムは還元槽内で還元され、処理液をスクラバーにて再利用する循環型とした。なお、前処理ライン及びアモルファスクロム槽に吸引部を接続し、全プロセスで発生したミスト分を吸引しスクラバー処理も行い、めっきプロセス全体として低環境負荷を達成できる構造とした。

長時間連続めっき実験時に本装置を作動させ6価クロム濃度低減効果について検証した。その結果、スクラバー排水中の6価クロム濃度は目標数値を下回る約0.3mg/L、またスクラバー装置通過後のミスト中の6価クロム濃度は、検出限界以下の0.007mg/m³未満であり、量産めっきラインに導入したトルネード方式スクラバー装置の6価クロムの処理能力は、CMPパッドコンディショナー50枚/日の生産に十分対応できることを確認した。

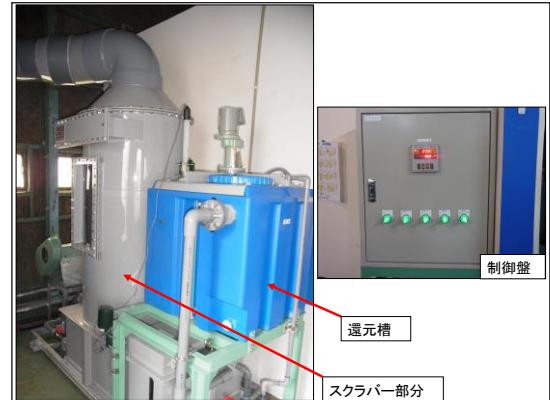


図2.2.3 トルネード方式スクラバー

2.2.2 量産試作用治具の開発

CMPパッドコンディショナーでは研磨精度を低下させないように、表面全体に均一な厚みのめっき皮膜を数μmレベルで形成し、耐食性を発揮させる必要がある。しかし、電気めっきの場合、ワークのエッジ部分には電流が集中しやすいため、その部分のめっき厚さが他の部分に比べて厚くなってしまうといった注意点がある。アモルファスクロムめっきは、比較的高い析出電流密度が必要であるため、溶液の電気伝導性、めっき時の水素ガス発生あるいはめっきのつき回りも踏まえて治具設計しなければならない。

ここでは、コンディショナーの表面に均一な皮膜形成を可能とする治具の設計および開発を行った。量産治具の形状は、3枚並列の箱型で、処理枚数は6枚/バッチとした。開発した治具の外観を、図2.2.4に示す。本治具では、両面電着タイプのCMPパッドコンディショナーに対応できるように、両側に遮蔽板とアノードを配置している。

本治具を用いて確立したアモルファスクロムめっきプロセスにより量産試験を行った。めっき処理品の膜厚測定結果を図2.2.5に示す。全試料の測定箇所で、めっき膜厚を3μm±1μmの範囲に収めることができた。



図2.2.4 開発した量産用治具

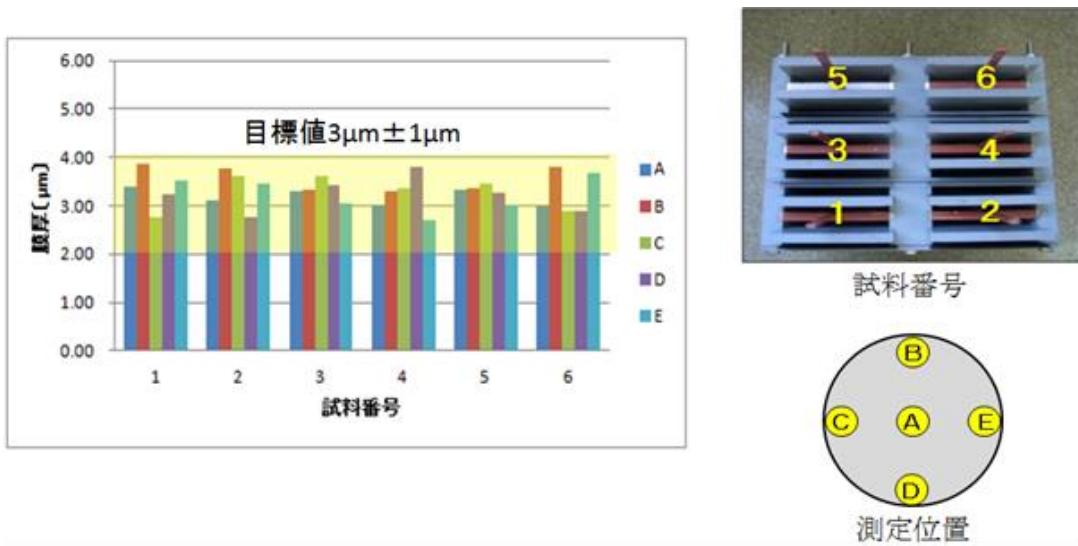


図 2.2.5 新型量産治具によるサンプルの膜厚測定結果

2.3 めっき処理プロセスの開発

2.3.1 CMP パッドコンディショナーへの前処理プロセスの開発

素材表面に油脂や酸化皮膜が存在すると素材とめっき金属の密着を阻害するため、前処理工程ではこれらを完全に除去する必要がある。CMP パッドコンディショナーには、ステンレス素材が露出した部分とニッケルめっきでダイヤモンド砥粒が電着された部分が存在する。両者は異なる材質の表面であるため、アモルファスクロムめっきを密着良く施すには、前処理方法の最適化が極めて重要となる。ここでは密着性を確保するためウッドニッケルストライクめっき浴（以下、ウッド浴とよぶ）を用い、その最適化と密着性の有効性を検討した。ウッド浴は塩化ニッケルと塩酸から構成された浴で、ステンレスや電着ニッケルめっきに存在する表面酸化皮膜を溶解・金属の活性化と同時にニッケルめっきすることで密着性を確保するものである。

ウッド浴によるニッケルストライクめっきにおいて、塩化ニッケル濃度、塩酸濃度、浴温度および析出電流密度を変化させた場合の析出挙動について調べたところ、塩化ニッケル濃度および浴温の影響が大きいことがわかった。これらのデータを基に CMP パッドコンディショナーに対するニッケルストライクめっきの最適条件を検討したところ、図 2.3.1 に示す通り、耐食性試験後においてもめっきはく離等が発生しない良好な密着性を有する前処理条件を確立できた。

2.3.2 めっき品質改善の検討

アモルファスクロムめっきは膜厚が 5μm 以上になると、皮膜表面にガス流れの跡が残る、あるいは凹凸が多く無光沢な皮膜になるといった課題がある。ここでは、これらの課題を解決し、安定した皮膜を得ることを目的として、サーパス電源および超音波振動装置を用いてめっき皮膜の品質安定化について検討した。その結果、通電 ON:OFF 比および時間あるいは超音波振動装置を使用することで、図 2.3.2 に示すようにアモルファスクロムめっき外観を改善することができた。

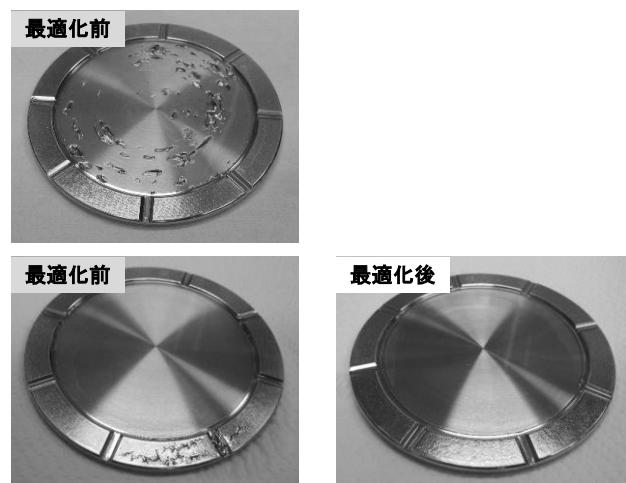


図 2.3.1 前処理の最適化前後における
耐食性試験後の外観

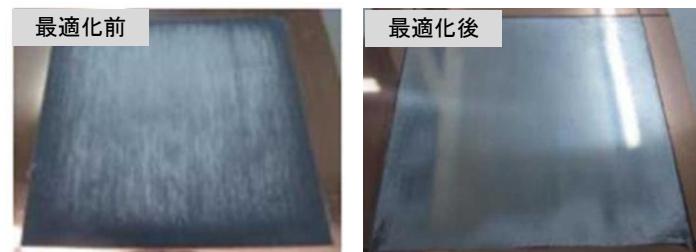


図 2.3.2 めっき条件の最適化前後におけるめっき外観

2.4 めっき管理方法および製品評価技術の開発

2.4.1 液管理方法および自動補給装置の開発

安定しためっき皮膜を形成するためには、適切なめっき液管理が不可欠となる。これを実施するためには、浴中の成分濃度を正確に分析する必要がある。ここでは液管理に必要なめっき液の有効成分であるクロム（全Cr量、6価Cr、3価Cr）、シュウ酸、硫酸イオン、アンモニウムイオンの定量分析について検討した。

(1) 6価クロム濃度

6価クロムの定量分析は、分光光度計による吸光度測定により行った。6価クロムは波長250～400nmに強い吸収があり、他の成分との干渉を避けられることが期待できる。酸性では波長340nm、塩基性では370nmのピークを使用すると6価クロムの吸光度は他成分の50倍以上となり、分光干渉は無視できるほど小さいことを確認した。作成した検量線はよい直線性を示し、これを用いた定量分析結果は通常の6価クロムの滴定法による結果とよく一致した。

(2) 3価クロムおよび全クロム濃度

3価クロムの定量分析は、全クロム濃度から6価クロム濃度を差し引く事により行った。全クロム分析は、次の手順により再現性良く定量できることがわかった。まず、めっき液を採取し、NaOHで塩基性にしてH₂O₂を加える。次に、煮沸直前まで加熱し、室温まで冷却、希釀後、波長370nmで吸光度測定を行う。ここで、H₂O₂の添加は3価クロムを6価クロムへ酸化するためである。過剰のH₂O₂が大量に残留していると自発分解して気泡を発生し、気泡が吸光度測定の誤差の原因となつたので、加熱して分解させる必要がある。この測定方法は、信頼性はあるものの、試料の加熱と冷却が必要であるので、測定に1時間程度を要する。

(3) シュウ酸濃度

シュウ酸の定量分析は、本事業で導入した燃焼式全有機炭素分析装置（TOC、図2.4.1）で行った。本装置を用いたシュウ酸の定量は以下の手順で行った。まず、希釀した試料に塩酸を加えてガスバブリングすることで試料中に溶解しているCO₂を揮発除去する。次にマイクロシリンジを用いて試料を燃焼炉へ導入する。燃焼炉では、試料は触媒の共存下でO₂ガスによって酸化され、炭素分は全てCO₂ガスとなる。発生したCO₂ガスを洗净後、非分散型赤外線吸収検出器にて定量する。試料の希釀率、注入量および燃焼温度を最適化した結果、シュウ酸を誤差1%未満の高精度で定量が可能となった。

(4) アンモニウムイオン濃度

アンモニウムイオンの定量分析は、キャピラリー電気泳動を用いて行った。キャピラリー電気泳動では、泳動液を満たした細管の片端へ試料を注入し、両端に電圧を印加して各成分を分離、吸光検出器によって検出する。アンモニウムイオンは利用可能な吸光を持たないため、泳動液にはイミダゾール、クラウンエーテル、乳酸を含む専用の液を用いた。キャピラリーの選択、サンプル注入量、検出波長および検出器時定数について



図2.4.1 全有機炭素分析装置

最適化を行った結果、誤差 5% 以内でアンモニウムイオンの定量分析が可能となった。

(5) 硫酸イオン濃度

硫酸イオンの定量分析は、本事業で導入したサルファメーター（図 2.4.2）を用いて行った。サルファメーターは沈殿の体積を測定できる目盛付き遠心管を使用する遠心分離器である。サルファメーターによる硫酸イオンの測定は以下の手順である。採取しためっき液に塩酸を添加し、続いて塩化バリウムを加える。

この結果、試料中の硫酸イオンは硫酸バリウム (BaSO_4) として沈殿するが、クロム酸およびシュウ酸は強酸性のために沈殿しない。沈殿を含む試料を遠心分離すると硫酸バリウム沈殿が目盛内に凝集される。定量は、その体積を読み取ることで行う。従来のクロムめっき浴の場合、この方法で、硫酸イオンの定量が可能であるが、アモルファスクロムめっき浴の場合、シュウ酸、3 倍クロムおよびアンモニウムイオンが大量に存在しており、そのいずれかが沈殿生成に影響を及ぼし、分析値には最大 50% 前後の定量誤差が見られた。そこで、前処理方法を検討し最適化することにより、高い定量精度で分析できるようになった。



図 2.4.2 サルファメーター

2.4.2 試作した CMP パッドコンディショナーの実装試験による性能評価

実装試験としては、N 社における加速劣化試験と C 社におけるウェハー加工試験の組み合わせとした。それぞれの試験は、In-situ 法で行った。

In-situ 法は、パッドコンディショニングとウェハーポリッシングを同時に使う方法である。In-situ では、2 つの工程を同時に使うため処理時間の短縮化が可能である反面、腐食性の高い酸性スラリーを用いる場合は、コンディショナーが腐食するため適用が困難といった課題がある。一方、Ex-situ 法とは、コンディショナーによるパッドコンディショニングとウェハーポリッシングをそれぞれ交互に行う方法である。この場合、In-situ 法に比べて工程時間は多くかかるが、コンディショナーは、スラリー液との接触はほとんどないため、腐食性の高い酸性スラリーに対しても適用可能である。

評価項目としては、耐食性、加工性能、加工時におけるウェハーへの影響とした。また、耐久性についての目標値は 24 時間以上とした。

実装試験結果から、アモルファスクロムめっきを施した CMP パッドコンディショナー試作品は、従来品と同等以上の優れた性能を発揮することが分かった。特に耐食性については、酸性スラリーを用いた In-situ 法による 50 時間の実装試験においても Ni および Cr 溶出は認められなかった。この結果を Ex-situ に換算すると耐食性能 200 時間以上となり、我々が開発したアモルファスクロムめっき品は、目標時間である 100 時間を大きく上回る性能を有することが実証できた。

第3章 全体総括

「半導体製造用 CMP パッドコンディショナーへのアモルファスクロムめっき皮膜形成技術の開発」を課題として平成 25 年 9 月から 2 年 6 ヶ月間にわたり、一般財団法人大阪科学技術センターを管理事業者として、帝国イオン株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所が研究プロジェクトに取り組んだ結果、以下の目標を達成した。

- 1) アモルファスクロムめっきのめっき外観、被覆力あるいは析出電流効率に及ぼすめっき浴組成およびめっき条件の影響など基本的な因子の影響を把握した。
- 2) アモルファスクロムめっきの硬さおよび優れた耐食性について、重要なコマーシャルデータが採取できた。
- 3) 量産用大型めっき槽を用いて、積算通電量 60000Ah の連続めっき実験を実施した結果、スクラバー排気ミスト中のクロム濃度は 0.007mg/m³ 以下、排水中クロム濃度は 0.5mg/L 以下に低減することができ、当初目標値をクリアードした。
- 4) めっき液への特定の薬品を添加することによる液の安定化効果の検討を進め、国際特許（PCT）を出願した。
- 5) 新型治具を作製し、膜厚範囲 3±1μm、生産能力 6 枚／バッチを達成した。また、めっき工程を最適化し、50 枚／日の生産体制を整えることができた。
- 6) 試作品を酸性スラリー液 24 時間浸漬試験した後、ダイヤモンド砥粒部の断面観察を行ったところ、ダイヤモンドとアモルファスクロムめっきの境界面に隙間はなく、めっきが十分に回り込み、アモルファスクロムめっきの耐食性を発揮できることを確認した。
- 7) 約 700 時間の連続めっき実験を実施し、成分補給における各成分の変動を把握した。これにより、pH 調整およびシュウ酸補給方法を決定し、長時間電解における浴成分濃度および pH の安定化に成功した。
- 8) シュウ酸補給装置および pH 自動調整装置を備えた自動めっき浴管理システムを構築し、量産化に対応できる体制を整えた。
- 9) 製品化の最終ハードルとしてメーカー実装試験を実施した。試作品は酸性スラリー使用下において優れた耐久性を発揮し、200 時間以上に相当する性能を有することを実証した。

本事業では、半導体製造用 CMP パッドコンディショナーへのアモルファスクロムめっきの適用を目指し、めっきプロセスの確立ならびに試作品の性能を検証し、事業計画の全目標を達成できた。アモルファスクロムめっきは、高硬度、耐摩耗性、耐食性などに優れ、浴中の 6 倍クロム濃度も低いため、環境対応型クロムめっきとして注目されている。本プロジェクトの成果を基に、早期商品化を進めるとともに本めっきの応用展開に結びつけたい。

この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成 11 年法律第 42 号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。

平成 27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「半導体製造用 CMP パッドコンデショナーへのアモルファスクロム
めっき皮膜形成技術の開発」に係る委託業務成果報告書

発行 平成 28 年 3 月

発行者 一般財団法人大阪科学技術センター

〒550-0004 大阪市西区靱本町 1 丁目 8 番 4 号

TEL 06-6443-5326

（無断禁転載・複製）