

研磨剤の基礎と応用

森永 均（株式会社フジミインコーポレーテッド）

1. はじめに

研磨には、①平坦、②平滑、③無欠陥（傷や凹みのない）、④無汚染な表面を、⑤高効率で（早く安く）実現することが求められる。これらの要件はさまざまな道具を作るうえで基本となるもので、技術は古来、文明発展を支えるべく進化してきた。1940年代後半に半導体トランジスタが発明されてから、その高集積化を支えるべく、研磨の精度は飛躍的に向上した。平坦な定盤上に樹脂製パッドを敷いてその上に薬液と砥粒からなるスラリーを流し、そこにウェーハを載せて上から荷重をかけ、回転運動させることにより研磨する、いわゆる化学機械研磨（CMP:Chemical Mechanical Polishing）技術により、現在ではナノ・原子レベルの平坦・平滑な表面が実現可能となっている。一方、研磨には課題も山積している。先端半導体デバイスではナノレベルの欠陥や汚染が問題となるが、これらには研磨工程に起因するものも少なくない。研磨対象物は結晶、金属、酸化物など比較的加工しやすいものから、炭化物・窒化物などの硬脆材料、さらには無機フィラー含有樹脂のような複合材料など、多種多様な難加工材に及ぶ。自動車や医療、半導体装置用途では三次元表面の精密研磨が求められる。加えて、高効率な研磨による生産性向上は永遠の課題である。課題の解決は装置・研磨剤・周辺プロセスなど研磨プロセス全体で担うが、なかでも化学と機械の両面を対象物に直接作用する、研磨剤の役割は重大である。本稿では CMP を中心に、研磨の機構を紐解きながら、研磨剤の基礎と課題解決の要点を解説する。

2. 化学機械研磨(CMP)に必要な3つの機能

CMP を用いた精密研磨に必要な機能は、

- ・材料除去（機能1）
- ・表面保護（機能2）
- ・汚染制御（機能3）

の3つに大別される（図1）¹⁾。研磨の前工程が切削や研削であれば、表層に無数の傷や加工変質層が存在し、成膜やエッチングであれば、うねりや突起、ピットが存在する。まずはこの表層材料を除去することから精密研磨ははじまる（機能1）。材料の除去には砥粒の機械作用、薬液の化学作用、ならびにこれらの複合作用が用いられる。砥粒は表層を機械的に剥離し、薬液は剥離された表層材料を溶解する。薬液は表層そ

のものの溶解や改質も担うが、過剰な溶解が進むと、腐食によって凹状欠陥が発生するので、機械作用と化学作用のバランスには注意を要し、表面保護の考え方が必要となる（機能2）。研磨には加工面に対して均一な作用が求められるが、コンタミネーション（汚染）の存在により作用は不均一となる。したがって、汚染制御（クリーン化）の考え方が重要となる（機能3）。

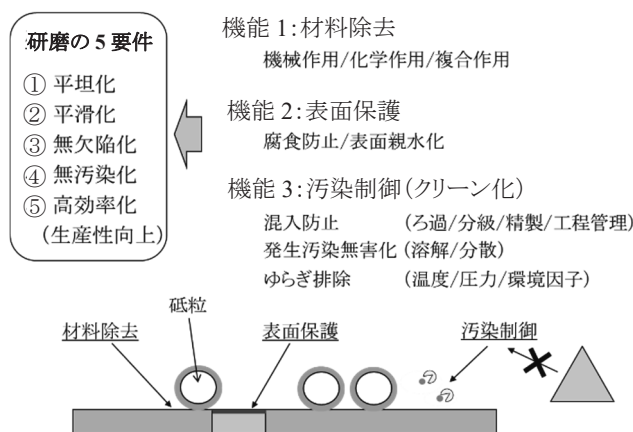


図1 精密研磨に必要な3つの機能

3. 材料除去

3.1 機械作用

研磨における機械作用は砥粒が担う。作用機構は、ラッピングなどの粗研磨では対象物表層の破壊、仕上げ研磨（ポリシング）では表層の摩耗が中心となる。

粗研磨では研削砥石同様に対象部材より硬度の高い砥粒が用いられる。ダイヤモンド、SiC（GC）、溶融アルミナ（酸化アルミニウム、WA）はその代表例として、シリコン基板から金属部品の粗研磨まで広く用いられている。粗研磨ではダメージ（切断後の加工変質層など）や大きな粗さ（切削痕など）の残る表層を数十ミクロン除去することを目的とし、研磨速度を重視するため、仕上げ研磨より粒度の大きな砥粒を用いる。

一方、ポリシングでは表面仕上げを重視するため、破壊より摩耗を作用の中心とする。コロイダルシリカや酸化セリウムは自らより硬度が高い加工対象物であっても、相手を摩耗させ、表層を剥離する。この際の機械作用の推進力は摩擦となる。研磨機より与えられたエネルギーは、研磨砥粒を通して加工対象物に対する摩擦エネルギーに変換される。摩擦は表層

* 株式会社フジミインコーポレーテッド：〒509-01019 岐阜県各務原市テクノプラザ1-8

分子の剥離を進行させると共に摩擦熱は化学反応の促進にも影響を及ぼす。図2はさまざまな粒径・材質・形状の砥粒を用いて研磨した際の、シリコン酸化膜の研磨速度が、研磨時の摩擦エネルギーと良く相関することを示している。摩擦エネルギーの増大には、作用する砥粒個数の増加、砥粒一個当たりの接触面積の増加、転がりにくさの増大が重要である。接触面積や転がりにくさには砥粒の形状(図3)が大きく影響する。球形砥粒に対して異形な砥粒は転がりにくく、摩擦エネルギーを増大させ、研磨速度を向上させる効果がある。

一般に砥粒径が大きいくほど、研磨速度が大きく、研磨後の表面は粗くなると考えがちであるが、実際には砥粒濃度一定か、単位容積当たりの砥粒数が一定かによって結果は異なる(図4)。砥粒径を大きくすれば、砥粒一個当たりの接触面積が増大する。砥粒数一定の場合には粒径が大きいくほど摩擦も増大し、研磨速度は向上する(図4右上)。一方で、砥粒濃度一定の場合には、粒径が大きくなると、単位容積当たりの砥粒数が少なくなるため、その分、作用点の数が減ってしまい、研磨速度の向上に限界が生じる(図4左上)。表面粗さにおいても砥粒濃度一定と砥粒数一定では効果に違いが生じる。砥粒濃度一定の場合には粒径増大によって表面粗さ増大が顕著となるが、砥粒数一定の場合には、粒径を大きくしても表面粗さの増大は比較的小さく、むしろ、容積辺りの砥粒数が少なくなることによる粗さの増大が大きい(図4右下)。表面粗さ低減には、砥粒径以上に砥粒数、すなわち作用点の増大による圧力分散が重要であり、小粒であっても数が少なければ粗さは増大し、大粒であっても数が多ければ粗さは低減できるのである(粒径が揃っている事が前提となる)。

3.2 化学作用

薬液は表層材料の溶解を促進する。シリコンや酸化膜はアルカリに溶解しやすく、金属は酸や酸化剤に溶解しやすい。材料溶解の重要パラメータは、溶液のpH、酸化還元電位(酸化力)、錯化剤の有無であり、中でも基本となるのがpHと酸化還元電位である。pHと酸化還元電位のマトリックスにおいて、平衡状態にあるときの金属の状態を計算した、いわゆるpH-電位図³⁾(考案者にちなんでPourbaix Diagramとも呼ばれる)は腐食や洗浄に広く活用されているが⁴⁾、研磨における化学作用を論じる際にも有効である。

水素より酸化還元電位の高い金属(Cu, Ag, Auなど)の溶解にはそれより電子を引き抜く力の強い、すなわち酸化還元電位の高い酸化剤が必要である。過酸化水素は代表的な酸化剤として銅配線のCMPに広く用いられている。電子を引き抜かれて陽イオンとなった金属イオンは酸性下では安定に溶解しているが、アルカリ性下ではOH⁻と結合し、水酸化物となって析出し、砥粒や研磨面に付着して研磨を阻害する。対策としては酸性とするか、あるいは錯化剤の添加が有効である。

SiCやGaNなど炭化物や窒化物は化学結合エネルギーが極めて高く、硬質でかつ溶解しにくい。このような材質の研磨には強い酸化剤(過マンガン酸など)で表層を比較的硬度の

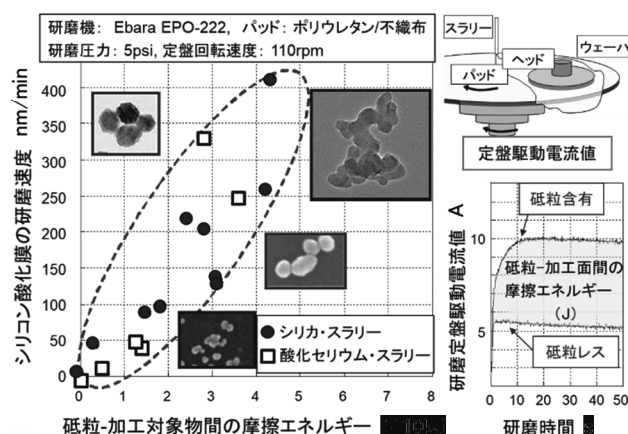


図2 シリコン酸化膜研磨時の砥粒-加工面間の摩擦エネルギーと研磨速度の関係
(摩擦エネルギーは研磨時の研磨定盤の駆動電流値より測定)²⁾

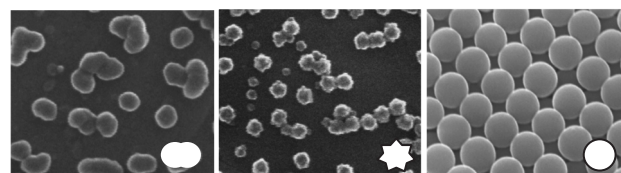
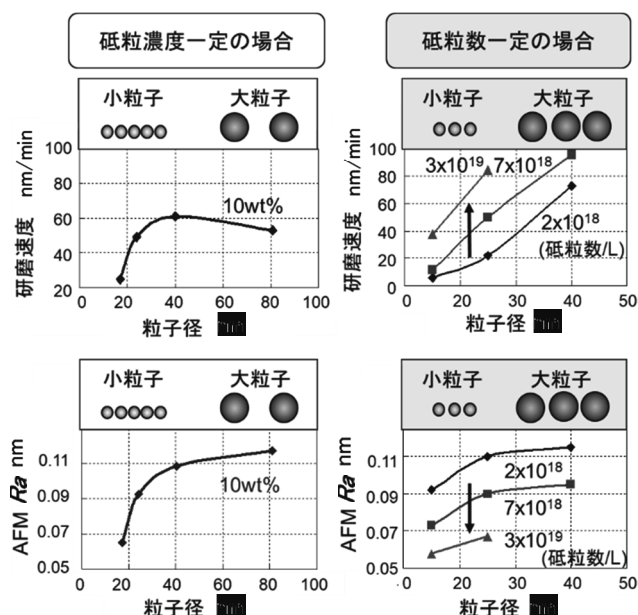


図3 さまざまな形状のコロイダルシリカ砥粒



研磨面: ガラス・ハードディスク
スラリー: コロイダルシリカ+アルカリ(pH10)
パッド: スエード
研磨条件: 圧力 75g/cm²・回転数 40rpm(9B)
AFM 測定範囲: 10 × 10μm

図4 研磨速度と表面粗さに与える砥粒径と砥粒数の効果

低い、酸化物にすることも有効である。

化学的に溶解しやすい金属材料(シリコンやアルミ、銅など)は、砥粒なしでも薬液で容易に溶解し、材料除去が進行する。一方で研磨の目的は、材料除去のみにあらず、表層の凹凸を除去することにある。化学作用が強すぎると凹部の溶解も激しく起こるため、凸部に作用する砥粒の摩擦作用を活かしながら、化学作用を活用することが肝要である。

3.3 複合作用

パッドとスラリーを用いる CMP では、固定砥粒と異なり、すべての砥粒が表面で作用しているわけではない。摩擦作用を最大化するには、表面で作用する砥粒数を増やすことが重要であり、そのためには、化学作用と機械作用の複合作用が有効である。図5では Si_3N_4 膜の研磨速度がpH4で最大化する理由を考察している。化学的に安定なこの膜はこのpH域ではほとんど溶解しない。一方でpH4では液中における砥粒と基板の表面電位(ゼータ電位)が正負の関係となっており、相互に引力が生じ、より多くの砥粒が研磨面に付着することで摩擦が増大する。単に数を増やすだけでなく、「働く砥粒」を増やすためには、相手に向かうように仕向ける Chemistry が有効なのである。

4. 表面保護

研磨における化学作用は時に耐薬品性の弱い材質の腐食を促進し、過研磨を引き起こす。CMPでは凹凸を持つシリコンや金属の溶解促進のために薬液を用いるが、それだけでは凸部を研磨している間に凹部も溶解してしまう。対策には防食剤や界面活性剤、水溶性ポリマーなどの表面保護剤の添加が有効である。これらの添加剤は界面に吸着し、凹部への薬液の攻撃を抑制する。凸部においては砥粒やパッドの摩擦作用により表面保護剤が剥離し、砥粒による機械作用と薬液による化学作用がバランスよく進行する(図6)。半導体デバイスにおける銅配線と層間絶縁膜の同時研磨など、耐薬品性の異なる複数の材料を研磨する際に本機能は重要となる。

表面保護剤は、研磨直後から洗浄に至る間のラフネス低減や汚染抑制にも有効である。金属やシリコンは研磨時にベア(自然酸化膜のない)面が露出する。撥水性で活性なベア面ではウォーターマークの発生や汚染吸着、局所酸化によるラフネス増大が極めて起こりやすい。水溶性ポリマーや界面活性剤などの表面保護剤は表面で親水性の保護膜を作り、これらを防ぐ効果がある。選定に当たっては表面への吸着しやすさと洗浄しやすさの両面の考慮が重要となる。

5. 汚染制御(クリーン化)

材料除去と表面保護の両機能が正しく、加工面に均一に作用すれば、局所的な研磨不良や欠陥は発生しないはずである。しかしながら、実際の研磨では作用の均一性に影響を与える、さまざまな要因(汚染)が存在する。これらの汚染は、表面清浄度だけでなく、表面欠陥や粗さ、安定な研磨の進行

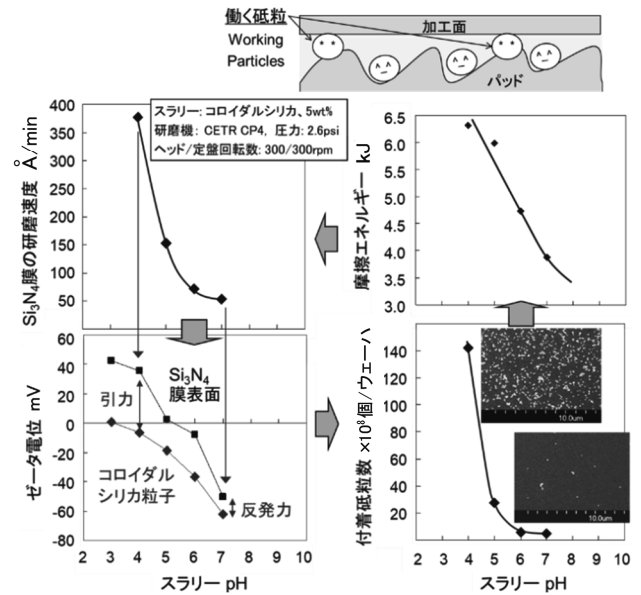


図5 砥粒と加工面のゼータ電位制御による、働く砥粒の増大効果が Si_3N_4 膜の研磨速度に及ぼす影響⁵⁾

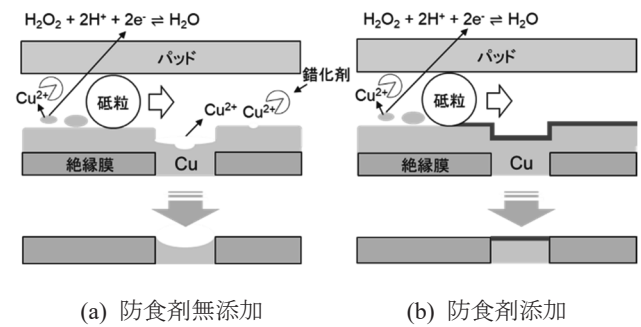


図6 表面保護剤の添加効果(Cu/絶縁膜-CMPの例)

に影響を与える。汚染対策の考え方は混入防止、発生汚染の無害化(可溶化・分散)、ゆらぎの撲滅に大別される。

5.1 混入防止

圧力均一で進行する研磨において、粗大な砥粒・異物の混入は、局所的な圧力集中を引き起こし、スクラッチの原因となる。化学成分においても不要成分の混入は、同様に局所的な反応を引き起こし、欠陥の原因となる。研磨剤の製造工程においては、高精度な過・分級・精製技術による粗大粒子や異物の排除、研磨工程においては、研磨環境のクリーン化が重要となる。盲点になりがちなのが、加工対象物自身が持ち込む汚染である。粗研磨で用いられた一回り大きな砥粒の仕上げ工程への混入や、基板端部の割れかけはスクラッチの原因となる。加工工程毎の装置やエリアの分離、粗研磨後の洗浄、エッジの面取りなどの汚染対策が重要である。

5.2 発生汚染の無害化

研磨における汚染対策はこれだけでは終わらない。研磨が加工対象物の表層材料を剥ぎ取りながら進行する汚染発生

型のプロセスだからである。剥ぎ取られた研磨副生物は砥粒やパッド、加工面に付着して、正常な研磨の進行を阻害する。研磨副生物や砥粒が凝集あるいは乾燥して、粗大粒化やパッド目詰まりを起こすこともある。したがって、研磨副生物の可溶化や砥粒・不溶性副生物の分散からなる、発生汚染の無害化機能が精密研磨には必要となる。可溶性副生物の溶解の考え方は3.2で述べた化学作用と同様である。砥粒や不溶性副生物の分散には、これらの表面のゼータ電位制御が有効である。ゼータ電位は pH や界面活性剤・分散剤等の添加によって制御できる。精密研磨技術はこの点では洗浄技術にも似ている。

5.3 ゆらぎの排除

汚染制御に対する考え方を述べてきたが、広義ではプロセス中のゆらぎ(fluotation)も制御すべき汚染といえる。代表的な変動因子としては、温度、圧力、環境因子が上げられる。

研磨における摩擦は加工面の摩耗のみならず摩擦熱を引き起こし、加工面は数十度加温されることも珍しくない。一般に化学作用は 10℃程度の加温で 2 倍程度促進される(反応の活性化エネルギーが 51kJ/mol の場合であって、実際には活性化エネルギーによって前後する)。研磨時の加熱により化学作用と機械作用のバランスが崩れ、化学作用のみが過剰になると、表面荒れや局部腐食が起こる。大型基板の研磨では中心部に熱がこもりやすく、中心部の研磨速度が増大し、これが平坦性に悪影響を及ぼす。対策の鍵はプロセス温度の均一化であり、研磨定盤のチラー機能活用、スラリーの大流量化、パッドへの溝構造形成によるスラリーの流動促進などが有効である。

圧力の均一化は平面研磨では平坦な定盤と平滑なパッドによって実現される。パッドは目詰まりや摩耗によって平滑性

が損なわれるために精密研磨ではダイヤモンドドレッサーによる平滑化や定期的なパッド洗浄が必要となる。軟質パッドによる研磨では、パッドの復元力により加工面の端部に圧力が集中しやすい。対策にはリテーナリングが用いられる。

平坦な定盤を用いて研磨する現在の CMP 技術は、平面の研磨に極めて有効であるが、三次元形状表面の研磨では、定圧化が難しく、軟質なバフ研磨を用いた手研磨が用いられてきた。平面研磨に比べて課題は多いが、近年ではロボットによる定圧研磨や加工面と同一形状を用いた研磨が提案されている⁵⁾。温度や圧力の均一化が重要なのは平面も曲面も同じである。

環境中の二酸化炭素の溶解はアルカリ性スラリーの pH 低下やそれによる砥粒凝集、研磨不良を引き起こす。また水中の溶存酸素は研磨直後のシリコンや銅の表面酸化やラフネス増大を引き起こす⁶⁾。超精密研磨や直後の洗浄では空気成分さえ、汚染となり得ることに留意しておくといよい。

6. おわりに

加工はナノからオングストロームの時代に移りつつある。課題は山積しているが、サイエンスの理解、やり抜く力、そして課題に向き合う「働く仲間」を増やすことで未来は拓けると考える。研磨技術のさらなる進化を希求する。

7. 参考文献

- 1) H. Morinaga and K. Tamai: ECS Transactions, 34, 1, (2011) 591.
- 2) K. Tamai, H. Morinaga, T. Doi, and S. Kurokawa: Proceedings of ICPT 2008, Hsinchu (2008) 22.
- 3) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. London: Pergamon Press, 1966.
- 4) 森永 均: ウェット洗浄の物理化学, 応用物理, 69, (2000) 568.
- 5) H. Morinaga: Solving CMP challenges for chemically stable materials and 3D Shapes, CSTIC2020, IEEE Xplore (2020).
- 6) H. Morinaga, K. Shimaoka and T. Ohmi, Solid State Phenomena, 134, (2008) 45.