

化学機械研磨(CMP)の原理と進化：半導体・多様な素材への応用

森永 均*

Principles and Evolution of Chemical Mechanical Polishing (CMP)

Hitoshi MORINAGA*

Abstract

This paper elucidates the principles of semiconductor CMP and provides problem-solving approaches based on these principles. It also reviews various applications, including those beyond semiconductors, and discusses emerging technologies. CMP requires three key functions: material removal (Function 1), surface protection (Function 2), and contamination control (Function 3). Material removal involves both mechanical and chemical actions, which can be effectively combined not only in an additive manner but also in a multiplicative manner to achieve synergistic effects. By understanding the underlying science in relation to the material properties and geometries involved, CMP can be applied to alloys, resins, composites, and complex three-dimensional shapes.

Key Words : chemical mechanical polishing, CMP, polishing, semiconductor, contamination control, abrasives

1. はじめに

研磨には、1)平坦、2)平滑、3)無欠陥、4)無汚染な表面を、5)高効率で実現することが求められ¹⁾、その技術は古来、文明発展を支えるべく進化してきた。1947年に半導体トランジスタが発明されると、研磨には格段の精度向上が求められた。その実現のため、1960年代に化学研磨と機械研磨を融合させた、化学機械研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)が生み出され、後にシリコンウエハや半導体デバイスの配線形成工程に活用が広がった^{2~4)}。CMPでは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(研磨剤)を流し、そこにウエ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を推進する。この手法により現在では、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、CMPにはさらなる進化が求められている。半導体高集積化に応じた、さらなる平坦・平

滑性の向上、ナノレベルの欠陥や汚染の低減、多様な素材や三次元形状の高精度研磨、難加工材料の高効率研磨などである。

技術の進化を支えるのは、その根底にあるサイエンスの理解である。本稿では半導体CMPを中心に、CMPのサイエンスを紐解き、それに基づいた課題解決の考え方を解説する。また、CMPの新たな展開として、合金から樹脂、複合材、三次元形状に至る、様々な応用事例と新技術を紹介する。

2. CMPに必要な三つの機能

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)の三つに大別される(図1)^{1,5)}。CMP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CMP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

(株)フジミインコーポレーテッド 研磨ソリューション本部 (〒509-0109 岐阜県各務原市テクノプラザ1-8)
(1-8, Techno Plaza, Kakamigahara-shi, Gifu 509-0109)

* Corresponding author : E-mail: morinagah@fujimiinc.co.jp

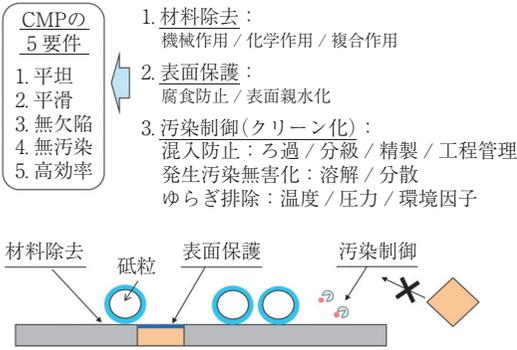


図1 精密研磨に必要な三つの機能
〔出典：文献1, 5)より一部改変〕

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はく離し，薬液ははく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)が存在すれば作用は不均一になる。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)。

2.1 材料除去

2.1.1 機械作用 CMPにおける機械作用は砥粒が担う。作用機構は，粗研磨では対象物表面の破壊，仕上げ研磨では摩耗が中心となる。

粗研磨では切削や研削同様に対象部材より硬度の高い砥粒(アルミナなど)が用いられる。ここではダメージ(加工変質層など)や大きな粗さ(切削・研削痕など)の残る表層を数ミクロン以上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，仕上げ研磨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，表層をはく離する。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。摩擦は表層分子のはく離を進行させるとともに摩擦熱は化学反応の促進にも影響を及

ぼす。図2は様々な粒径・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よ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1個あ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。

一般に砥粒径が大きいほど，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，単位容積あたりの砥粒数一定かによって結果は異なる(図4)。砥粒数が一定の時には砥粒径を大きくすれば，砥粒1個あたりの接触面積が増大し，摩擦も増大し，研磨速度は向上する(図4右上)。しかし，砥粒濃度一定の場合には，粒径が大きくなると，単位容積あたりの砥粒数が少なくなるため，その分，作用点の数が減じてしまい，研磨速度の向上に限界が生じる(図4左上)。通常の実験ではこちらの現象を見ていることが多い。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大きな違いが生じる。

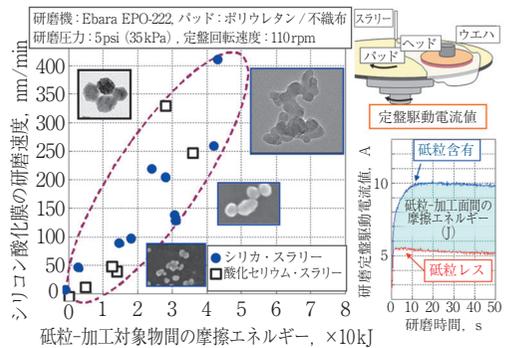


図2 シリコン酸化膜研磨時の砥粒-研磨面間の摩擦エネルギーと研磨速度の関係(摩擦エネルギーは研磨定盤の駆動電流値より測定)¹⁾

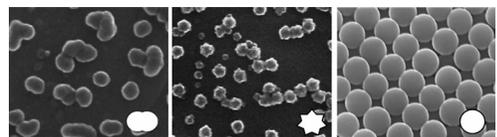
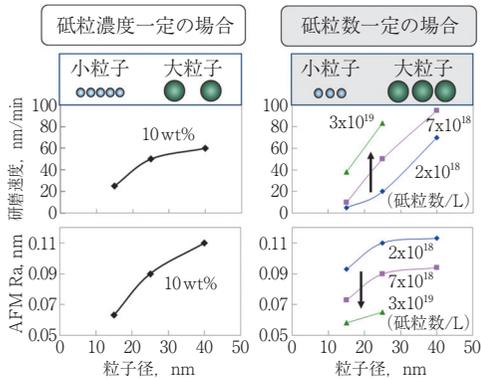


図3 様々な形状のコロイダルシリカ砥粒⁵⁾



研磨面：ガラスハードディスク、パッド：スエード
 スラリー：コロイダルシリカ+KOH(pH10)
 研磨条件：圧力75 g/cm²、回転数40 rpm(9 B)
 表面粗さ(AFM Ra)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
 [出典：文献5)より一部改変]

砥粒濃度一定の場合には粒径が大きいくほど表面粗さは顕著に増大するが、砥粒数一定の場合には、粒径の効果は比較的小さく、むしろ、砥粒数が減少することによる粗さ増大効果が顕著である(図4右下)。表面粗さ低減には、砥粒数、すなわち作用点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れば粗さは増大し、大粒であっても数が多ければ粗さを低減できる(粒径が揃っていることが前提となる)。

2.1.2 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⁶⁾(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⁷⁾、CMP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等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⁻と結合して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低い、酸化物にすることも有効である。

2.1.3 化学作用と機械作用の強みと弱み

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、材料除去のみならず、表層の凹凸を除去することにある。図5では金属(アルミニウム合金)を用いて、薬液のみによる研磨(化学研磨)と、薬液と砥粒を組み合わせたCMPによる、表面粗さ低減効果を周波数ごとに比較している。薬液による溶解は活性な突起部からはじまるので、表面の微小な粗さは化学研磨のみでも低減できる。しかし、化学作用のみでは、波長の大きなうねり成分の除去や平坦性の改善は難しい。うねりの凹部にも薬液が作用して溶解が進むためである。この点、平坦な定盤と砥粒を用いて強制的に凸部から表層を取り去る機械研磨は有利である(ただし、機械作用のみでは砥粒由来の微小な加工痕や加工変質層が残り、さらには表層からはく離物が研磨の正常な進行を阻害する課題がある)。薬液とコロ

基板：アルミニウム合金 AL5052 前処理：サンドペーパー加工(#800)
 化学研磨：H₂PO₄(79 wt%) + HNO₃(2.1 wt%)水溶液、20μm 除去
 CMP：コロイダルシリカスラリー + H₂O₂(pH10)、スエードパッド、15μm 除去
 表面粗さ測定：ZYGO NV9000, 100μm x 100μm, X.Y Pitch : 0.1μm

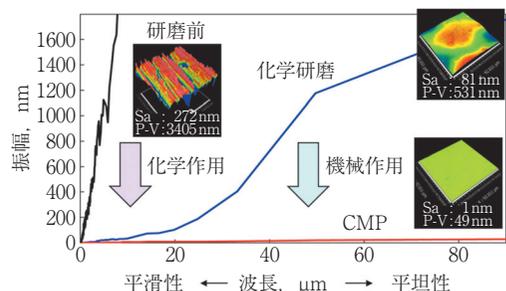


図5 化学研磨とCMPの表面粗さ低減効果の波長依存性比較⁴⁾

イダルシリカを用いた CMP では、図 5 で示されるように、広い波長領域の微小ラフネスから長波長うねりまで除去できる。このように化学作用と機械作用にはお互いに強み弱みがあり、CMP では両者をバランス良く組み合わせることで平滑性と平坦性を両立させている。半導体製造工程において CMP が不可欠なのは、①ナノオーダの超微細回路形成のための高い平滑性と、②露光・多層配線・接合工程を実現するために高い平坦性が要求されるためである。

2.1.4 複合作用 化学作用と機械作用の組合せ(足し算)について前述したが、ここでは、両者の複合作用(かけ算)について述べる。

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を複合させることが有効である。図 6 では Si₃N₄ 膜の研磨速度が pH4 で最大化する理由を考察している⁸⁾。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。「働く砥粒」を増やすためには、単に数を増やすだけでなく、

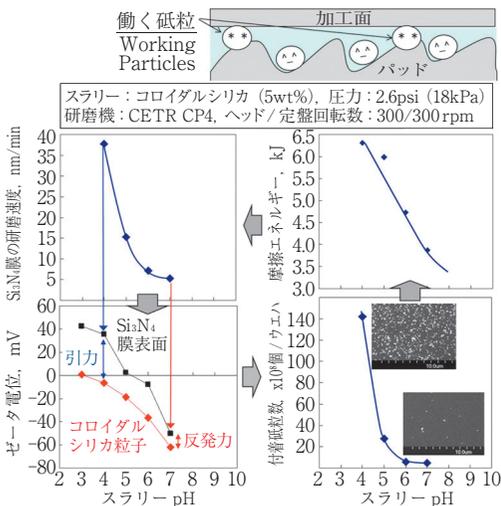


図 6 砥粒-研磨面の表面電位制御による、働く砥粒の増大効果が Si₃N₄ 膜研磨速度に及ぼす影響⁸⁾

相手に向かうように仕向ける Chemistry が有効なのである。

2.2 表面保護

研磨における化学作用は時に凹部の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はく離し、砥粒による機械作用と薬液による化学作用がバランス良く進行する(図 7)。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。

表面保護は、研磨直後から洗浄までの移行時間における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。はっ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⁹⁾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。選定にあ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。

2.3 汚染制御(クリーン化)

材料除去と表面保護の両機能が適切、かつ加工面に均一に作用すれば、局所的な不良や欠陥は発生しないはずである。しかしながら、実際の研磨では様々な要因(汚染)が作用の均一性に影響を及ぼす。これらの汚染は、表面清浄度だけでなく、

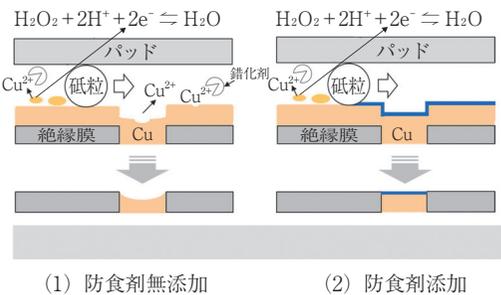


図 7 表面保護剤の添加効果(Cu/絶縁膜-CMP の例)⁵⁾

表面欠陥や粗さ，安定な研磨の進行に影響を与える．汚染対策（クリーン化）の考え方は混入防止，発生汚染の無害化（可溶化・分散），ゆらぎの排除に大別される．

2.3.1 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，スクラッチや凹凸状欠陥の原因となる．異物が可溶性であっても，そこで局所的な反応が起これば，欠陥の原因となりうる．スラリー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．CMP後のウエハ表面のナノ欠陥数はスラリーの徹底的なクリーン化によって減少し続けている（図8）．

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．加工工程ごとの装置・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．

2.3.2 発生汚染の無害化 CMPにおける汚染対策はこれだけでは終わらない．CMPが加工対象物の表層を剥ぎ取りながら進行する“汚染発生型プロセス”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求められる．可溶性副生物の溶解の考え方は2.1.2項で述べた化学作用と同様である．不溶性副生物や砥粒の分散には，これらの表面のゼータ電位制御が有効であり，pHや界面活性剤・分散剤等の添加によって制御できる．

2.3.3 ゆらぎ排除 広義ではプロセス中のゆらぎ（fluctuation）も制御すべき汚染と言える．代表的な変動因子としては，温度，圧力，環境因子が挙げられる．

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51 kJ/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，スラリー流量最適化やパッドへの溝構造形成によるスラリーの排出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やテンプレートが用いられる．

環境からの二酸化炭素の溶解は，アルカリ性スラリーのpH低下やイオン強度増大を引き起こし，砥粒凝集や研磨不良の原因となる．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⁹⁾．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

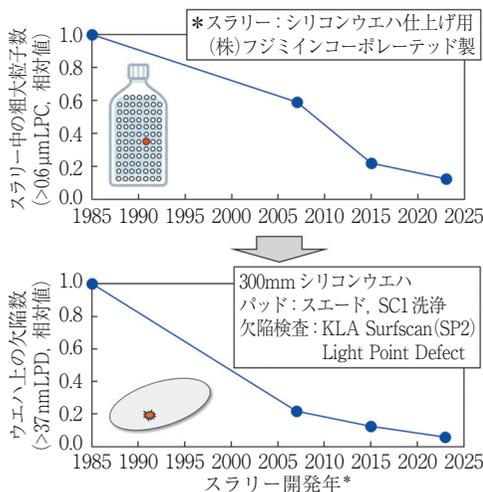


図8 シリコン用CMPスラリー中の粗大粒子数低減の歴史とそのCMP後ウエハ欠陥数低減効果⁴⁾

意しておく和良好的。

3. CMP の応用事例と新展開

ここまで、半導体工程で研磨の対象となる、シリコン、SiO₂、Cu 等の事例を交えながら、CMP のサイエンスと課題解決の考え方を述べてきた。ここからは枠を広げて半導体工程以外、あるいは将来半導体に導入される対象物への CMP 活用事例や新技術を紹介する。

3.1 合金

合金は、純金属に対して機械的強度や耐食性が向上することから、精密加工が必要な、各種金型から半導体製造装置、電子機器、航空宇宙用途に至るまで広く用いられている。一方で、合金の平滑化は、純金属に比べて難しい。合金中の異種金属の影響で研磨速度が局所的に不均一となるためである。図 9 は Al 合金を CMP した際の表面粗さが、合金中の異種金属の影響で増大することを示している。合金の主成分である Al に対して、Fe などの電位の高い（貴な）金属は、電子を引きつける性質を持つ。そこにスラリーが作用すると異種金属間で電流が流れて、電位の低い（卑な）Al が先に溶解する、いわゆる局部電池反応が起こる。これにより、無数の微小ピットが発生し、それがラフネスやヘイズを引き起こすのである（図 10(1)）¹⁰。このような過剰な化学作用に由来する表面荒れには、（機械作用に対する相対的な）化学作用の軽減が有効である。pH 調整による溶解速度の低減、あるいは表面保護剤の添加も効果があるが、研磨プロセス上の改善策としては、研磨時の冷却が有効である。すでに述べたように研磨時の加工物表面は、摩擦により 10℃ 以上加熱していることも少なくない。常温付近で化学作用と機械作用がバランスするように設計されたスラ

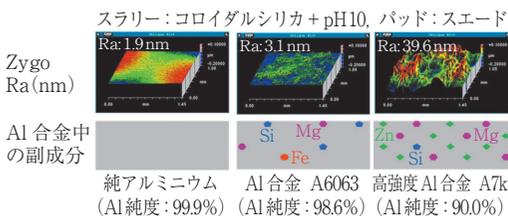
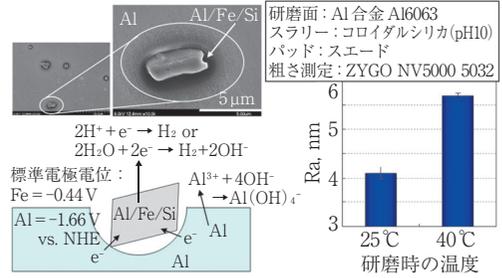


図 9 アルミニウム合金 CMP 後の表面粗さ¹⁰⁾



(1) 微小ピット発生機構 (2) 研磨温度の影響
図 10 アルミニウム合金 CMP 時の微小ピット発生機構¹⁰⁾と表面粗さに与える研磨温度の影響

リーでも、加熱によって化学作用が過剰となれば、表面荒れが増大する（図 10(2)）。チラーによって加工対象物の温度上昇を抑え、常温に保つだけでも表面荒れは大幅に改善する。

3.2 樹脂

CMP は軟らかい素材の加工が苦手である。以下、樹脂の研磨を例に解説する。図 11 では様々な樹脂の研磨速度と樹脂硬度の関係を示している¹¹⁾。アクリルやポリカーボネイトなどの透明樹脂は光学部品、フッ素樹脂などの耐薬品性樹脂は半導体製造装置、エポキシやポリイミドなどの熱硬化性樹脂は電子デバイスに用いられる。前工程（熱加工、切削、成膜）に由来するうねりやきずが要求精度を超える場合、研磨による平坦・平滑化が必要となる。図より研磨速度は樹脂の硬度に強く依存することがわかる。これは、延性で復元力を持つ軟質な樹脂では砥粒の機械作用が働きにくく、硬質な樹脂では脆性破壊や摩耗が起こりやす

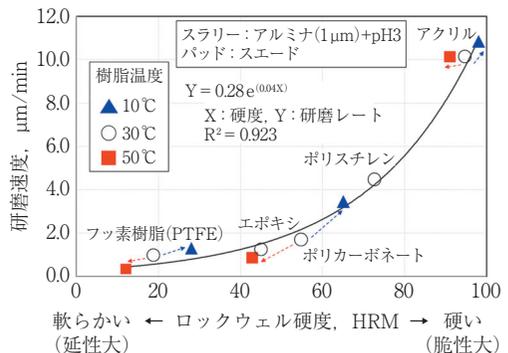


図 11 様々な樹脂の硬度と研磨速度の関係¹¹⁾

いためと解釈できる。樹脂の硬度は温度にも依存する。図より、研磨時の冷却によって樹脂表面の硬度が上がって脆化し、研磨速度を向上できることもわかる。

軟質かつは水性の高いフッ素樹脂は、研磨が難しい難加工材である。このようなフッ素樹脂でも界面活性剤によってスラリーのぬれ性を向上させ、砥粒と研磨条件を最適化することで研磨は可能となる。図 12 ではスカイク加工された PTFE 樹脂に CMP を施すことで、表面粗さと動摩擦係数が一桁低減できることを示している。精密研磨による樹脂界面の摩擦低減効果に関しては、雪面に対する効果が報告され、スノースポーツの分野でも研究されている^{12,13)}。雪面の含水率によって効果は異なるが、ナノレベルの表面粗さの違いが雪面上での動摩擦係数や滑走性能に大きな影響を与える点は興味深い。

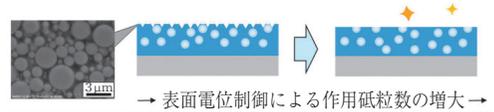
3.3 複合材料

2 種以上の異なる素材を組み合わせ、材料の強度や電気的特性、熱的特性を向上させた、いわゆる複合材料 (composite material) は、電子デバイス用途でも広く用いられている。シリカやアルミナフィラーを含有したエポキシ樹脂フィルムや封止材などである。従来、これらの半導体実装材料には半導体ウエハレベルの平坦・平滑性は求められてこなかったが、AI 半導体用途においてチップ同士の三次元高集積化を進めるために、CMP の適用検討が進みつつある¹⁴⁾。

複合材料を研磨する際の基本的な考え方は、異種材料に対する研磨作用の均一化である。図 13 ではシリカフィラーを含有したエポキシ樹脂フィルム (半導体実装用材料) の研磨において、砥粒

	CMP 前	CMP 後(超平滑面)
外観		
表面粗さ Ra	195nm	14nm
動摩擦係数	0.14	0.03

図 12 CMP によるフッ素樹脂の平滑化効果 (研磨前フッ素樹脂: PTFE, スカイク加工面)



	斥力	引力 (フィラー部のみ)	引力 (全面)
砥粒-基板間の 静電相互作用			
砥粒の 吸着状態 (SEM 像)			
フィラー含有 樹脂の 研磨速度比	1.0	6.3	13.5

図 13 シリカフィラー含有エポキシ樹脂CMPにおける砥粒吸着状態と研磨速度の関係¹⁴⁾

のゼータ電位を正、樹脂とフィラーのゼータ電位をともに負に帯電させることによって、砥粒を樹脂とフィラーの両方に均一に吸着させ、研磨速度を均一かつ向上させている。

異種材料の研磨において、材料間の研磨速度差をなくすべく、作用を均一化させる考え方は、合金でも、複合材でも、半導体の回路パターンでも、基本的には同じである。化学作用に敏感で局部電池ができる合金では化学作用を抑えることで、化学作用に鈍感な樹脂/酸化物からなる複合材では機械作用を均一化することで、また、片方が薬液に弱く、片方が強い、Cu と層間絶縁膜の研磨では、表面保護材を用いてこれを実現している。

3.4 三次元形状の研磨

電子デバイスの研磨では、ほとんどの場合、平面基板がその対象となるが、半導体製造装置や精密部品の金型、光学機器、医療機器、自動車・航空宇宙用途では三次元形状の研磨ニーズがある。平坦な定盤を用いて研磨する CMP 技術は、平面研磨には極めて有効であるが、三次元面の研磨では、定圧化が難しく、量産数や形状に応じて、軟質なバフと砥粒入りメディア (ダイヤモンドペースト、コンパウンド、砥粒含有ワックス等) を用いた手研磨や、大量の砥粒と加工対象物を容器に入れて回転運動させて研磨するバレル研磨・ドラッグファイニッシュなどの機械研磨が行われている。高精度化・自動化の観点で課題は多いが、バフによる手研磨の代替としては、近年、ロボットによる定

