

### ■CMP今昔物語 第3話 スラリー ～PolishingとPlanarization

(財)越山科学技術振興財団 理事長  
元フジミインコーポレーテッド会長  
越山 勇

CMP[Chemical Mechanical Polishing]スラリーは拡散型トランジスターが開発されてから、現在のシリコン単結晶デバイス製造に於いて大変重要なスラリーになった。ゲルマニウム単結晶ウエハのポリシングはMechanical Polishingであり、フジミが最初開発に着手したのは1966年、ゲルマニウム単結晶ウエハのポリシングスラリーとして、酸化アルミニウムである。当時米国UCC[ユニオンカーバイド社Linde事業部]にてLinde-0.3A及び最終仕上げとしてLinde-0.05Bが市場を独占していた。フジミではある文献から出発原料をアンモニウム明礬(みょうばん)である事を確認した。この原料を仮焼成することにより容易に0.05 $\mu$ mの $\gamma$ 酸化アルミニウムが得られた。しかし0.3 $\mu$ m以上の粒径は焼成温度を上げると粒子同士が凝集して、スラリーとしては不相当であった。そこで焼成直後の酸化アルミニウムを液体窒素に投入して、凝集粒子のほぐし(解砕)に成功した。但し、0.3 $\mu$ mも0.05 $\mu$ mも単一の粒子では、研磨加工速度は期待した値にならず、又多くのスクラッチが加工表面に形成された。今中冶先生の論文から、0.3 $\mu$ mは加工表面を削る作用、0.05 $\mu$ mはならず作用を参考にして、0.3 $\mu$ mと0.05 $\mu$ mをある割合にて混合すると、研磨加工レートは約2倍となり、スクラッチフリーの加工表面が得られた。最近になり、米国ユニオンカーバイド社Linde事業部はPraxAir社になり、そのカタログを読むとLinde-0.3Aには $\gamma$ 酸化アルミニウムが混合されていると書かれている。何故こう書かれるのか、書く必要があるのか、私には理解できない。ゲルマニウムが金属に近い性格ならシリコンはガラスに近いと思われる。長年シリコンを加工してみると酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化アルミニウム、二酸化チタニウム等を主な砥粒にすると全て鏡面加工が出来る。手じかに得られる砂を細かく粉砕しても充分加工は出来ると考えられる。

シリコン半導体単結晶時代を迎え、CMP加工技術とスラリーの開発競争が始まった。米国Tizon社は酸化ジルコニウム、フジミは二酸化珪素粒子にて世界市場にて互いに意識し、競争したが、酸化ジルコニウムにて加工すると、表面近傍に膨大な欠陥があることが、RCA社の機関誌RCALレビューにて報告され、以後シリコン単結晶ウエハのポリシングスラリーの地位を失った。Tizon社が一番隆盛の時、幸運にも、私は1969年、米国電子技術視察団に加わって、ニューヨークで開催された、IEEEショウを見学し、そのブースに出展しているTizon社からニュージャージー州にある研究室に暖かく招かされた。シリコンは勿論、既にメモリーデスクのスラリーの開発に取り組んでいた。それから数年後、米国モンサント社からコロイダルシリカで加工したウエハ[商品名サントミラー]が売り出された。現在多くの電子デバイス基板(Si、SiC、GaN及び将来のダイヤモンド)の加工に、このコロイダルシリカが重要視され、又多用される事が予測される。イオン交換法コロイダルシリカの不純物レベルは約20万ppb/gmlに対して、有機珪酸からの不純物レベルは僅か60ppb/gmである。この超高純度のコロイダルシリカを開発したのはフジミ研究開発チームである。しかし、どこの世界も同じように裏切り者が現れ、元社員A氏の指導の元、原料メーカーB社、C社等は自社にて、スラリーの商品化を実行するとは、驚きと情けなさである。コロイダルシリカに加工促進剤として、各種アミンが添加されたが、最近の端面ダレに対してはKOHの添加となり、アミン添加に比べ1/6の加工速度になってしまった。ウエハ製造会社はこの生産性の悪化をどのように克服するのか見つけているが、ごく最近の情報ではリテーナリングを用いる事により加工速度と端面ダレの解決に少なからず改善の兆しが現れたと聞く。CMP加工技術は半導体単結晶以外にも合成樹脂或いは一般金属の加工に応用されている。同じ組成のCMPスラリーが合成樹脂ではそのメカニズムは加水分解作用にて加工され、Ni-Pハードデスクでは酸化作用にて加工が行われる事は興味深いことである。

CMP[Chemical Mechanical Planarization]のスラリーは、最初、フュームドシリカであった。このシリカの不純物レベルは1212ppb/gmであり、沈降性二酸化珪素或いはイオン交換法コロイダルシリカに比べ特筆すべき高純度であった。米国Cabot社はプラグに用いられるタングステン、酸化膜、バリアーメタルに多くの商品に自社製造のフュームドシリカを主な砥粒として投入した、Cabot社の総代理店は1970年—1990年初めまで米国Rippe社であり、セミコン・ウエストには毎年熱心にCabot社製品を展示していた。CMPスラリーに於いても、確か1-2年はその地位を保っており、莫大な利益を

もたらしと思われ、セミコン・ジャパンにはRippe社員総勢約10人が米国よりファーストクラスにて来日したとの噂があった。しかし、契約期間を過ぎたのか、或いはCabot社の戦略であるのか、はかない夢は1-2年で終わった。さて、Rippe社が数年に亘り、Cabot社パウダーを取り扱い、CMPスラリーが大きな市場になった直後、Cabot社から追い出された市場の非情さは、同じ米国系企業から、フジミも何度も煮え湯を飲まされた経験がある。もしRippe社が自社のブランドで販売していたらどうだったのか、この答えは私にとっても難しい。OEMはいつも危険を抱えていると認識すべきではないだろうか。

最後に、フジミがこのCMP(誰かPolishing のCMPとPlanarization のCMPとを区別する単語を作ってくれませんか、例えばCMPOとCMPL)で強い土俵は銅スラリーであり、他の用途では遅れを取っている。近い将来プラグ材料に使われているタングステンが銅に代わった時、フジミのポテンシャルは確実に上がると見ている。

@@@



越山勇(こしやま いさむ)氏プロフィール

1964年 フジミインコーポレーテッド入社

その後社長、会長を歴任し2003年退任

1996年 科学技術官賞受賞

1997年 黄綬褒章受章

2006年 工学博士

2007年 米国アリゾナ大学名誉科学博士

2008年 九州大学大学院精密加工研究室特別研究顧問

2009年 現在:越山科学技術振興財団理事長