

文章编号 1004-924X(2009)07-1587-07

利用复合磨粒抛光液的硅片化学机械抛光

许雪峰, 马冰迅, 黄亦申, 彭伟

(浙江工业大学 机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310032)

摘要: 为了提高硅片的抛光速率, 利用复合磨粒抛光液对硅片进行化学机械抛光。分析了 SiO_2 磨粒与聚苯乙烯粒子在溶液中的 ζ 电位及粒子间的相互作用机制, 观察到 SiO_2 磨粒吸附在聚苯乙烯及某种氨基树脂粒子表面的现象。通过向单一磨粒抛光液中加入聚合物粒子的方法获得了复合磨粒抛光液。对硅片传统化学机械抛光与利用复合磨粒抛光液的化学机械抛光进行了抛光性能研究, 提出了利用复合磨粒抛光液的化学机械抛光技术的材料去除机理, 并分析了抛光工艺参数对抛光速率的影响。实验结果显示, 利用单一 SiO_2 磨料抛光液对硅片进行抛光的抛光速率为 180 nm/min; 利用 SiO_2 磨料与聚苯乙烯粒子或某氨基树脂粒子形成的复合磨粒抛光液对硅片进行抛光的抛光速率分别为 273 nm/min 和 324 nm/min。结果表明, 利用复合磨粒抛光液对硅片进行抛光提高了抛光速率, 并可获得 R_a 为 0.2 nm 的光滑表面。

关键词: 化学机械抛光; 硅片; 复合磨粒; 聚合物粒子

中图分类号: TN305.2 **文献标识码:** A

Chemical mechanical polishing for silicon wafer by composite abrasive slurry

XU Xue-feng, MA Bing-xun, HUANG Yi-shen, PENG Wei

(Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In order to increase the polishing rate for a silicon wafer, the composite abrasive slurry was used in Chemical Mechanical Polishing(CMP). Zeta potentials of silica abrasives and polystyrene particles in the slurry were measured at various pH values, and the mechanism of interactions between silica abrasives and polymer particles was analyzed. Small silica abrasives were observed to attach onto the surfaces of the polystyrene particles and some resin particles. Then, the composite abrasive slurry was obtained by adding some polymer particles into single abrasive slurry. In comparison with the polishing performance of traditional CMP and CMP using composite abrasive slurry, the mechanism of material removal of CMP using composite abrasive slurry was proposed, and the influence of craft parameters on the polishing rate was studied through the experiments. Experimental results indicate that the polishing rate is 180 nm/min with single silica abrasive slurry, and 273 nm/min, 324 nm/min with the silica abrasive/polystyrene particle composite slurry and silica abrasive/ resin particle composite slurry respectively. These data show that the removal rate with composite abrasive slurry is improved significantly and the wafer surface roughness R_a is 0.2 nm.

Key words: Chemical Mechanical Polishing(CMP); Si wafer; composite particles; polymer particle

收稿日期:2008-08-05; 修订日期:2008-09-27.

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(No. Y105551; No. Z1080625)

1 引言

化学机械抛光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 是机械研磨和化学腐蚀的组合作, 它借助超微粒子的研磨作用以及抛光浆料的化学腐蚀作用, 在化学成膜和机械去膜的交替过程中去除被抛光介质表面上极薄的一层材料, 实现超精密平坦表面加工。制造大规模集成电路的硅片等晶体要有极高的平面度和超平滑表面, CMP 技术被认为是进行这些表面加工最好也是唯一的全局平面化技术^[1]。CMP 抛光液中的磨粒, 在抛光过程中同时具有对工件表面的机械冲击作用和对化学反应的催化作用^[2], 是影响抛光质量的重要因素。常规的抛光液一般只有一种磨粒, 日本 Toshiba 集团半导体公司以及 JSR 集团精密电子研究实验室的研究人员利用无机磨粒 (Al_2O_3) / 有机粒子 (树脂) 组成的复合磨粒抛光液对铝、铌及低 k 材料进行了 CMP 试验, 即基于软质抛光垫下利用复合磨粒抛光液的化学机械抛光。与单一磨料抛光液相比, 这种方法获得的抛光速率更高, 晶片表面的缺陷更少^[3]。S. Armini 等研究了两种分别通过化学键结合和静电吸引力结合的复合磨粒抛光液, 实验证明通过静电吸引力结合的复合磨粒抛光液去除率高于通过化学键结合的复合磨粒抛光液, 且表面缺陷少^[4-5]。

国内利用复合磨粒抛光液进行抛光的研究除本单位外还未见报道。本文在分析研究抛光液中磨粒、聚合物粒子吸附机理的基础上, 通过实验比较了利用复合磨粒抛光液和单一磨粒抛光液对硅片化学机械抛光的影响, 分析了磨粒和聚合物浓度、转速、压力对利用复合磨粒抛光液抛光的影响。

2 实验部分

2.1 聚合物粒子 ζ 电位及其与 SiO_2 磨粒的吸附性

所用聚合物粒子为聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 粒子, 平均粒径 $2\ \mu\text{m}$, 溶液中 PS 质量分数为 20%。利用 HCl、KOH 调节 PS 溶液的酸碱度分别为 1.5、2.0、3.0 及 10.5, 用 Zetasizer3000HSA 型 Zeta 电位、纳米激光粒度仪测试 PS 粒子溶液

在不同 pH 值下的表面 ζ 电位值, 得到其 ζ 电位变化曲线。

取一定量的 FAO/S8010 型硅片抛光液, 该抛光液由天津晶岭电子材料科技有限公司生产, 溶液 pH 值为 11.0~12.0, 比重 $>1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$, SiO_2 磨粒平均粒径为 30~40 nm, 磨粒质量分数 $>35\%$ 。将抛光液与 PS 粒子溶液混合并用去离子水稀释, 稀释后获得的复合磨粒抛光液 pH 值为 10.5, SiO_2 质量分数为 3%, PS 粒子质量分数为 5%。用 JEM-1230 型透射电子显微镜 (Transmission Electronic Microscopy, TEM) 观察 PS 粒子与 SiO_2 磨粒在溶液中的吸附情况。

取少量杭州精彩化工有限公司生产的球形氨基树脂粒子 (简称 MV 粒子), 其粒径为 3~7 μm , 平均粒径为 5 μm 。由于 MV 粒子的粒径超出所用的 Zeta 电位测试仪的测量范围, 无法测得该粒子在抛光液中的表面电位。将 FAO/S8010 抛光液用去离子水稀释到 SiO_2 质量分数 3%, pH 值 10.5。在抛光液中加入 MV 粒子并机械搅拌, 使其在抛光液中的质量分数为 5%。用 TEM 观察 MV 粒子与 SiO_2 磨粒在溶液中的吸附情况。

2.2 抛光实验

以沈阳科晶设备制造有限公司生产的 UNIPOL-1260 型无级变速调压高精度研磨抛光机为抛光试验平台。

试验用抛光液采用天津晶岭电子材料科技有限公司 FAO/S8010 型硅片抛光液。使用同型号无 SiO_2 磨粒的抛光液用于配制不同 SiO_2 磨粒浓度但化学成分相同的抛光液。聚合物粒子为 PS 粒子或 MV 粒子, 将其与抛光液混合, 用去离子水稀释, 调配成复合磨粒抛光液, 在抛光过程中加以机械搅拌。在利用复合磨粒抛光液抛光的大量工艺实验中, 因为聚合物成本的原因, 采用较为廉价的 MV 粒子进行硅片抛光实验。

依据化学机械抛光的传统工艺, 取硅片抛光基本工艺参数为: 抛光压力 22 kPa, 抛光时间 60 min, 抛光液 pH 值为 10.5, SiO_2 质量分数为 5%, 抛光液流量 35 ml/min, MV 粒子质量分数为 3%。根据平面成形理论, 工件与抛光盘转速相同时, 工件表面的材料去除均匀, 工件面向理想平面收敛^[6]。因此, 取抛光盘与载样盘的转速一致, 均为 50 r/min。在进行工艺参数实验时, 只改变其中某一参数, 其余参数则保持不变。

受抛光机载样盘尺寸影响,单晶硅片被切割成 $33\text{ mm} \times 33\text{ mm}$ 见方,并用石蜡粘贴在载样盘上。加工前后硅片厚度用测量精度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的高度测量仪测量,得出抛光去除率。用 Zygo 公司的 NewView 6000 型白光干涉式表面轮廓仪测得硅片表面粗糙度和表面的微观形貌。

3 结果与讨论

图 1 所示为 SiO_2 磨粒在不同 pH 值溶液中的表面 ζ 电位^[7] 以及 PS 粒子在不同 pH 值溶液中的测得的表面 ζ 电位。 SiO_2 磨粒在 $\text{pH} < 2$ 的情况下 ζ 电位为正,且电位绝对值较小;当 $\text{pH} > 2$ 时 ζ 电位为负,pH 值越大所带的负电荷也越大,即电位绝对值越大。当 $\text{pH} = 2$ 时, SiO_2 磨粒颗粒表面不带电,因此 SiO_2 磨粒的零电位点(Iso-electric Point, IEP)在 pH 等于 2 附近。 SiO_2 磨粒在溶液中的分散性研究表明^[8], SiO_2 磨粒在酸性条件下呈现部分团聚现象,在 $\text{pH} = 2$ 的零电位点附近颗粒最大,呈凝聚状,而在碱性条件下颗粒基本呈单分散状态。同样由图 1 可知,PS 粒子的零电位点在 2.5 左右,当 $\text{pH} > 2.5$ 时粒子表面带正电位, $\text{pH} = 10.5$ 时粒子表面 ζ 电位值为 $+22.7\text{ mV}$ 。

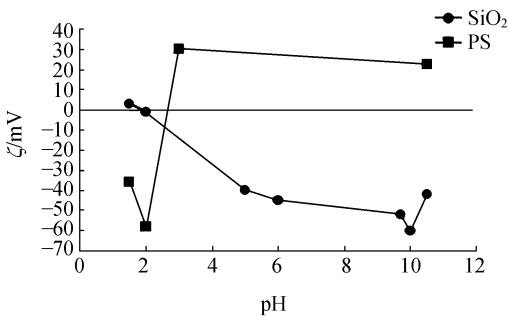


图 1 不同 pH 值下的 SiO_2 磨粒和 PS 微球的 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potential measurements of silica and PS particles

用透射电子显微镜(TEM)观察到 PS 粒子与 SiO_2 磨粒在调配好的抛光液中的相互吸附,如图 2 所示。由于 SiO_2 磨粒在 $\text{pH} = 10.5$ 溶液中表面电位值为 -50 mV 左右,在该 pH 值下与 PS 粒子所带表面电位为 $+22.7\text{ mV}$,两者的极性不同。

在溶液中这两种粒子通过静电力吸附在一起,大量的 SiO_2 磨粒附着在 PS 粒子周围。

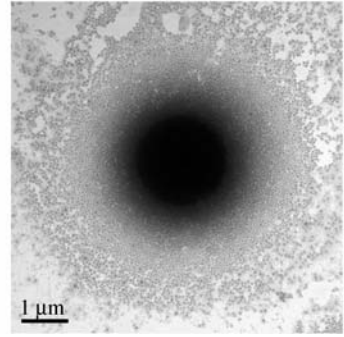


图 2 PS 粒子与 SiO_2 磨粒在 pH 为 10.5 抛光液中的显微电镜照片

Fig. 2 TEM image of PS and silica abrasives at pH = 10.5

图 3 是用 TEM 观察到的 MV 粒子与 SiO_2 磨粒在调配好的抛光液中的相互吸附情况。由于 MV 粒子在溶液中悬浮性不好,观察到的大粒径的 MV 粒子大多团聚在一起,所以本文观察了粒径较小的 MV 粒子和 SiO_2 磨粒的吸附情况。由图 3 可以观察到大量的 SiO_2 磨粒附着在 MV 粒子表面上,推断出两者在所配的抛光溶液中具有不同的 ζ 电位,并在静电力的作用下相互吸引。

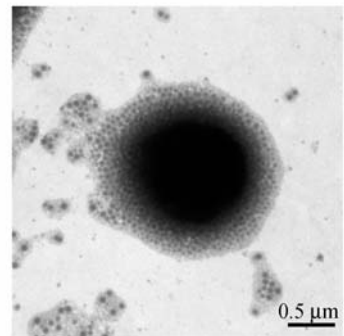


图 3 MV 粒子与 SiO_2 磨粒在 pH 为 10.5 抛光液中的显微电镜照片

Fig. 3 TEM image of MV particle and silica abrasives at pH=10.5

由图 2 和图 3 可以看出,当 PS 粒子或 MV 粒子与 SiO_2 磨粒调配成复合磨粒抛光液后,聚合物粒子周围 SiO_2 磨粒浓度要高于抛光液中 SiO_2 磨粒的平均浓度。

图 4 是利用单一磨粒抛光液与利用复合磨粒抛光液进行硅片抛光实验的结果。由图可知,利

用复合磨粒抛光液的抛光速率比利用单一磨粒抛光液的大,两种抛光所得到的硅片表面粗糙度则基本一致。图 5 是用 NewView6000 型白光干涉式表面轮廓仪测得硅片表面的微观形貌。由图 5 可知,利用单一磨粒抛光液时,硅片的轮廓峰谷(PV)值为 17.92 nm,轮廓算术均方根偏差(RMS)值为 2.08 nm;利用复合磨粒抛光液时,硅片的 PV 值为 15.04 nm,RMS 值为 2.25 nm,两种抛光所得到的硅片表面粗糙度基本一致。

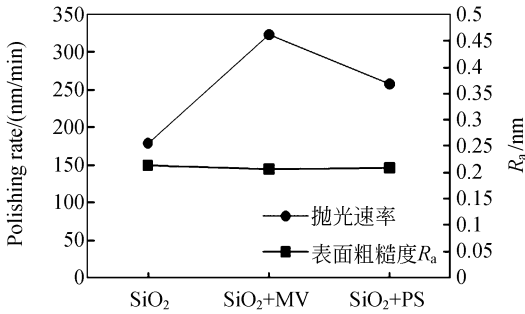
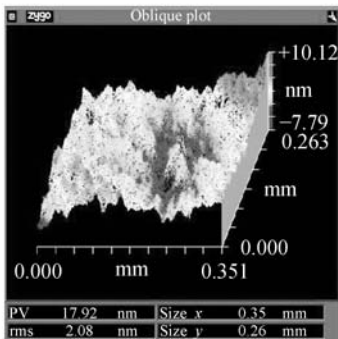
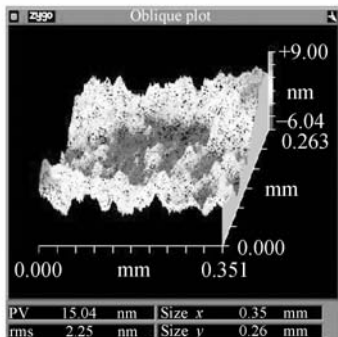


图 4 不同实验条件下的硅片抛光效果的比较

Fig. 4 Polishing effect comparison of different conditions



a) SiO₂

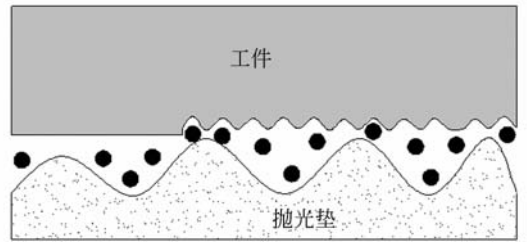


b) SiO₂ + MV

图 5 不同实验条件下硅片的表面形貌

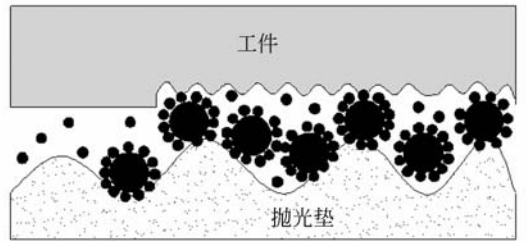
Fig. 5 Topographical features of silicon wafer in different conditions

上述实验结果可用图 6 的抛光模型说明。利用单一磨粒抛光液进行抛光加工时,纳米级的磨粒容易嵌入抛光垫的细小孔中,只有少量的磨粒与工件表面接触并产生材料去除作用,材料去除率低,如图 6(a)所示。如果抛光液中同时具有磨粒和聚合物粒子,并且小粒径的磨粒吸附在大粒径的聚合物粒子表面,如图 6(b)所示,在聚合物粒子表面吸附着大量的 SiO₂ 磨粒,使抛光区域内的有效磨粒数增多,机械去除作用增大。同时,聚合物粒子在抛光垫与工件之间起到无数个微型抛光垫的作用,抛光垫和工件表面之间形成了一定的间隔,使抛光液在加工区域内的流动更为顺畅,抛光液中的各种化学成分与工件表面的反应更加充分,抛光生成物的排出也更方便。



(a) 单一磨粒抛光液 CMP

(a) Single abrasive slurry CMP



(b) 复合磨粒抛光液 CMP

(b) Composite abrasive slurry CMP

图 6 不同磨粒抛光液的 CMP 示意图

Fig. 6 Schematic of CMP

在研究不同 SiO₂ 磨粒浓度对抛光速率影响的实验中,以质量分数为 7% 的 SiO₂ 磨粒抛光液的化学成分为标准,当 SiO₂ 磨粒的质量分数低时,加入同型号不含 SiO₂ 磨粒的抛光液,保证抛光液中其它化学成分的一致性。实验中保持 MV 粒子取 3% 质量分数不变。由图 7 可知,当 SiO₂ 磨粒的质量分数为零时,抛光速率很低,仅为 34 nm/min,是正常抛光速率的 1/10 左右。此时材

料的去除主要由抛光液的化学作用以及抛光垫、MV粒子的摩擦作用造成。为验证聚合物粒子对材料的去除作用,在另一实验中,用无 SiO_2 磨粒且不加入MV粒子的抛光液进行抛光实验,得到的抛光速率为 26 nm/min 。因此,可以推断出MV粒子对材料去除作用较小,基本可以忽略。随着 SiO_2 磨粒质量分数的增加,抛光速率迅速增加,当 SiO_2 磨粒的质量分数为 5% 时,抛光速率为 324 nm/min 。继续增加 SiO_2 磨粒浓度,抛光速率无明显上升。

保持 SiO_2 磨粒质量分数为 5% 不变,利用不同MV粒子质量分数的复合磨粒抛光液对硅片进行抛光,结果如图7所示。抛光液中MV粒子质量分数为零时,即利用单一 SiO_2 磨粒抛光液进行硅片抛光加工,抛光速率较低,约为 180 nm/min 。随着MV粒子的质量分数增加,硅片的抛光速率随之增加,当MV粒子质量分数为 3% 时,抛光速率达到最大,为 324 nm/min 。这是由于复合磨粒抛光液中聚合物粒子周围 SiO_2 磨粒的质量分数高于单一磨粒抛光液中 SiO_2 磨粒的质量分数,抛光时聚合物粒子与工件接触处 SiO_2 磨粒数量多,机械去除作用大,抛光速率高。

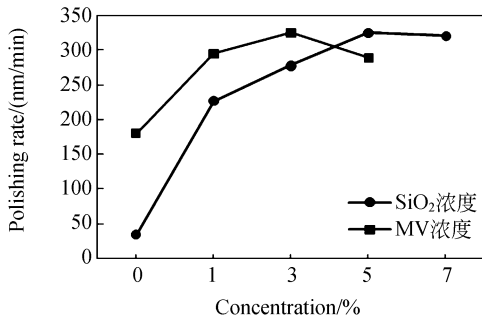


图7 利用不同磨粒和聚合物粒子浓度的复合磨粒抛光液对硅片抛光的抛光速率

Fig. 7 Polishing rates of different concentrations of SiO_2 and MV

当MV粒子质量分数超过 3% 时,抛光速率随着浓度的增加反而略有下降。这是由于MV粒子浓度低时,仅有少量的复合磨粒与硅片接触,去除作用小。随着MV粒子浓度增加,复合磨粒与硅片的接触增多,导致抛光速率增加。但当MV粒子浓度增加到一定值后,溶液中的MV粒子趋向饱和,进一步增加MV粒子,抛光液的流

动性变差,抛光产物亦不能及时排出,抛光速率反而降低。

图8是在不同抛光速度、压力下对硅片抛光的实验结果。抛光速率在抛光盘以及载样盘的转速为 30 r/min 时抛光速率最低,转速为 50 r/min 的抛光速率明显提高,而转速为 70 r/min 时的抛光速率没有提高。增加转速主要提高机械去除作用,不能明显加快化学反应。在转速 50 r/min 的情况下,抛光过程中化学反应和机械去除的速度已基本达到平衡。继续增加转速,硅片表面软质膜的生成速率跟不上机械去除作用。因此,单从增加转速提高机械去除作用,不能使抛光速率进一步上升。

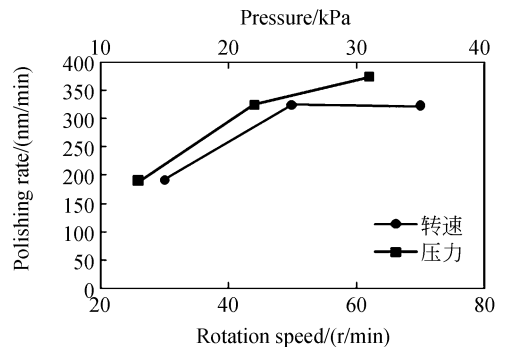


图8 不同转速和抛光压力下的硅片抛光速率

Fig. 8 Polishing rates of different rotation speeds and pressures

由图8可知,抛光压力越大,抛光速率越高。当抛光压力较低时,CMP机械作用较弱,抛光速率较低;随着压力增加,复合磨粒与工件的机械作用加强,能取得较好的抛光速率;当继续增加压力时,抛光垫和抛光片间抛光液明显减少,不能起到很好的润滑、散热作用,导致摩擦力增大,抛光温度上升,抛光液的化学作用增强,抛光速率继续增加,但抛光片表面出现缺陷的可能性增加。

4 结论

本实验将聚合物粒子与 SiO_2 磨粒调配成复合磨粒抛光液用于硅片的化学机械抛光。在 $\text{pH}=10.5$ 的复合磨粒抛光液中, SiO_2 磨粒具有负的 ζ 电位,PS粒子具有正的 ζ 电位。TEM观察到在碱性溶液中大量的 SiO_2 磨粒通过静电力吸附在PS粒子周围。同样,MV粒子亦具有在碱性

溶液中吸附 SiO_2 磨粒的能力。复合磨粒抛光液中大量的 SiO_2 磨粒吸附在聚合物粒子表面, 聚合物粒子周围的 SiO_2 磨粒浓度比单一磨粒抛光液高, 参与机械去除作用的 SiO_2 磨粒数量多, 抛光效率得到提高。聚合物粒子在抛光垫与工件之间还起到无数个微型抛光垫的作用, 它们在抛光垫和工件表面之间形成了一定的间隔, 使抛光液在加工区域内的流动更为顺畅, 抛光生成物的排出也更方便。利用单一 SiO_2 磨料抛光液对硅片进

行抛光的抛光速率为 180 nm/min 。利用 SiO_2 磨料与聚苯乙烯粒子或 MV 粒子形成的复合磨粒抛光液对硅片进行抛光的抛光速率分别为 273 nm/min , 324 nm/min 。研究不同工艺参数对硅片抛光速率影响的实验结果表明, 在 SiO_2 磨粒的质量分数为 5%、MV 粒子质量分数为 3%、转速为 50 r/min 时, 抛光速率最大; 抛光压力为 22 kPa 时, 既有高抛光速率, 也保证了硅片表面质量。

参考文献:

- [1] 吕玉山, 王军, 张辽远, 等. 护环对硅片抛光表面压强分布和轮廓的影响[J]. 光学精密工程, 2008, 16(4): 689-695.
LU Y SH, WANG J, ZHANG L Y, *et al.*. Effect of retaining on pressure distribution and profile of polishing wafer surface [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(4): 689-695. (in Chinese)
- [2] 曹志强, 赵继, 陈德祥, 等. 硅晶片的液流悬浮超光滑加工机理与实验[J]. 光学精密工程, 2007, 15(7): 1084-1089.
CHAO ZH Q, ZHAO J, CHENG D X, *et al.*. Theory and experiment on hydrodynamic suspension ultra-smooth machining for silicon wafers [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(7): 1084-1089. (in Chinese)
- [3] 张厥宗. 硅单晶抛光片的加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
ZHANG J Z. *Machining Technology of Monocrystalline Silicon Wafer* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [4] YANO H, MATSUI Y, MINAMIHABA G, *et al.*. High-performance CMP slurry with inorganic/resin abrasive for Al/low k damascene[J]. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001, 671: M2.4.1-M2.4.6.
- [5] ARMINI S, WHELAN C M, MAEXB K, *et al.*. Composite polymer-core silica-shell abrasive particles during oxide CMP: a defectivity study [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(8): H667-H671.
- [6] 杨志甫, 杨辉, 李成贵, 等. 基于 HHT 的微晶玻璃超光滑表面抛光[J]. 光学精密工程, 2008, 16(1): 35-41.
YANG ZH F, YANG H, LI CH G, *et al.*. Super-smooth polishing of zerodur based on HHT [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(1): 35-41. (in Chinese)
- [7] ARMINI S, WHELAN C M, MOINPOUR M, *et al.*. Composite polymer core-silica shell abrasives effect of polishing time and slurry solid content on oxide CMP [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(9): H243-H247.
- [8] 刑颖. 纳米二氧化硅水悬浮液的稳定性研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(8): 58-60.
XING Y. Study on stability of nano- SiO_2 aqueous suspension [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2006, 36(8): 58-60. (in Chinese)

作者简介:



许雪峰(1964—), 男, 浙江宁波人, 副教授, 硕士生导师, 1987 年于浙江工学院获得学士学位, 1990 年于上海科学技术大学获得硕士学位, 主要从事精密与特种加工方面的研究。E-mail: xuxuefeng@zjut.edu.cn



马冰迅(1985—), 女, 浙江杭州人, 硕士, 2006 年于浙江工业大学获得学士学位, 2009 年于浙江工业大学获得硕士学位, 主要从事精密加工技术的研究。E-mail: xxing@hzcnc.com



黄亦申(1963—),女,浙江杭州人,实验师,1985年毕业于浙江高等机械专科学校,主要从事机械制造方面的研究。
E-mail: hysmay19@yahoo.com.cn

通讯作者:



彭伟(1958—),男,浙江嘉兴人,教授,博士生导师,1982年于浙江工学院获得学士学位,1986年于大连工学院获得硕士学位,1999年于浙江大学获得博士学位,主要从事精密加工和快速成型加工技术等方面的研究。E-mail: pengwei@zjut.edu.cn

●下期预告

空间光学遥感器的多光谱 TDI CCD 信号检测与生成

胡君,王栋

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033)

为了实现采用高性能多光谱 TDI CCD 对空间光学遥感系统的合理设计及应用,提出了对 CCD 控制信号的高速并行实时检测方法和视频图像连续输出的仿真设计方案。利用 CCD 行读出及转移的 $200\ \mu\text{s}$ 周期,对 48 路控制 CCD 驱动信号和 31 路直流偏置信号进行并行实时逻辑分析及检测。同时,把预制的 CCD 模拟图像,从磁盘阵列经 PCI-X 及 LVDS 总线高速传输到由 FPGA、D/A、放大和滤波电路组成的视频图像生成系统,实现可连续、实时输出各种模拟测试图像。实验结果表明,可同时输出 3 路 6 MHz 频率的彩色图像和 8 路 12 MHz 频率的全色图像像素信号波形。像素信号基准电压 8 V; 振荡幅值 0~1.7 V。有效采样时间和信号稳定度均满足成像电路的仿真测试要求。