

一种使用超声波精细雾化施液的 SiO₂ 抛光液

翟靖, 李庆忠

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 使用硅溶胶、pH 值调节剂、表面活性剂和氧化剂等组分配制抛光液, 通过超声波发生器雾化后, 在负压下导入抛光区域界面进行 CMP 实验, 并在相同的抛光参数下, 与 SSP-L 抛光液常规抛光进行了比较。结果表明: 当磨粒质量分数为 20%、pH 值为 11、表面活性剂和氧化剂的质量分数分别为 0.5% 和 2% 时, 材料去除率 *MRR* 达到 490 nm/min, 表面粗糙度 *Ra* 为 2.72 nm。配制的抛光液的雾化抛光效果和 SSP-L 抛光液常规抛光效果接近, 而雾化抛光液用量接近常规抛光液的 1/10。分析原因是雾化液均匀的化学组分以及在界面化学反应中的高活性、强吸附性, 有利于材料去除和形成超精细的表面。

关键词: 化学机械抛光; 精细雾化; 超声波; 抛光液; 硅片

中图分类号: TN305.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2012) 04-0263-04

SiO₂ Slurry Delivered by Ultrasonic Fine Atomized Form

Zhai Jing, Li Qingzhong

(College of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A kind of slurry which consists of silica sol, pH value regulator, surfactants and antioxidant was made. The slurry was atomized by the ultrasonic generator and imported to the polishing area to do the CMP. The polishing effects compared with the SSP-L slurry in the conventional CMP with the same polishing parameters. The results show that the *MRR* is 490 nm/min and the *Ra* of the silica wafer is 2.72 nm when the components ratio of the self-made slurry as the following: the mass fraction of SiO₂ is 20%, pH is 11, the mass fractions of surfactant and oxidant are 0.5% and 2%, respectively. The polishing effect of the self-made slurry in the atomization CMP closed to that of the SSP-L slurry in the conventional CMP, but the dosage of the atomization CMP was less than one-tenth of the conventional CMP. The reason is that the atomized liquid is helpful to remove the material and form the ultra precision surface, because of the homogeneous chemical composition, the high activity and strong adsorption on the interface of chemistry reaction.

Key words: chemical mechanical polishing (CMP); fine atomized; ultrasonic; slurry; silicon wafer

EEACC: 2550E

0 引言

随着通信网络等快速的发展, 对集成电路 (IC) 的要求越来越高, 使其不断向高速、高集

成、高密度和高性能化的方向发展。芯片制造上, 一方面, 为了降低生产成本, 硅片尺寸不断增大; 另一方面, 为了提高电路的集成度, 刻线宽度不断减小^[1-4]。硅片表面平整化要求愈加严格, 同时, 抛光时的材料去除率、表面粗糙度以及表层/亚表层非损伤等要求也在增加, CMP 是目前公认的全局平坦化实用技术^[5-7], 在特征尺寸小于 22 nm 后, 其工艺方法面临挑战。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51175228); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20080605)

通信作者: 李庆忠, **E-mail:** qingzhongli@163.com

CMP 技术所采用的设备及消耗品包括：CMP 设备、抛光液、抛光垫、后清洗设备、抛光终点检测设备^[8]，其中，抛光液是关键因素之一^[9-10]。自 20 世纪 80 年代，国外就注重 CMP 技术的研究和开发，抛光液的配方一直作为商业机密，对此实行了严密的技术封锁^[11]。因此，开发和研制具有我国知识产权的 CMP 抛光液是目前芯片制造方面亟待解决的问题之一^[12-13]。此外，在传统 CMP 中，作为消耗材料的抛光液占 CMP 制程总费用的 40% 左右^[14]，但其利用率只能达到 20%，所以抛光液的过度使用不但是造成 IC 成本居高不下的主要原因之一，而且会产生大量抛光液废液，对环境造成污染^[15-16]。鉴于以上传统 CMP 中所遇到的问题，对常规 CMP 的施液手段进行改进，提出并进行了超声精细雾化施液 CMP 工艺方法和参数研究，并与常规抛光进行了比较。

1 实验

1.1 实验材料及制备

使用 20 mm × 20 mm 的单晶硅片为抛光材料，抛光液由磨粒（粒径约 20 nm 的 SiO₂ 溶胶和粒径约 15 nm 的白炭黑）、pH 值调节剂（不含金属离子的有机碱）、表面活性剂（非离子型的烷基酚聚氧乙烯醚）和氧化剂（质量分数为 30% 的过氧化氢）等组分配制而成，即向白炭黑中加入去离子水，搅拌均匀后，以一定次序加入有机碱、表面活性剂、硅溶胶和氧化剂，得到分散性和稳定性较好的抛光液，静置 48 h 后不会出现分层或沉淀现象。使用 UNIPOL-1502 型抛光实验机和聚氨酯抛光垫，抛光压力 5.5×10^4 Pa，抛光盘转速 55 r/min 和抛光时间 5 min，超声精细雾化 CMP 的抛光雾流速不超过 10 mL/min，与其作对比的传统 CMP 的抛光液流速为 100 mL/min。

1.2 实验方法

超声精细雾化 CMP 的工作原理见图 1，抛光液经由超声波雾化器被雾化成索太尔直径为 5 ~ 15 μm 的均匀微米级液粒，在负压作用下进入抛光界面。抛光时，要保证工作台周围处于负压状态并且防止抛光雾液的扩散和吸附，故需要对抛光机和

抛光界面进行密封。如图 1 所示，在箱体内壁与转轴之间和抛光盘与箱体内壁的上端之间进行密封，并在工作台周围安装有机玻璃罩。在此密封装置中，部分空气由出气孔抽离，致使密封罩内气压低于外部大气压，使得抛光雾液从喷嘴处快速进入此密封罩，并强吸附在抛光垫上。在抛光界面，抛光雾液中的化学物质与硅片发生化学反应，并通过抛光雾液中磨粒的机械磨削作用将反应物去除，即在化学反应和机械磨削的交替作用下，形成超光滑精密表面。

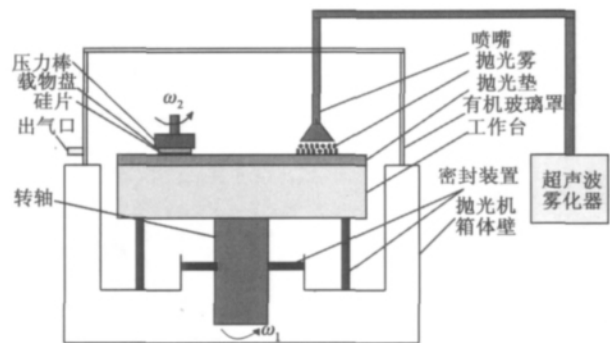


图 1 超声精细雾化 CMP 的工作原理示意图

Fig. 1 Principle diagram of the ultrasound fine atomization CMP

从 4 种有机碱中选择合适的有机碱作为 pH 值调节剂，通过雾化抛光的正交实验，选出一组性能较好的抛光液。以 SiO₂ 磨粒、有机碱、表面活性剂、氧化剂作为研究因素，进行 4 因素 3 个水平实验（表 1），同时选用市购的 SSP-L 的悬浮抛光液，在同等的实验条件下对硅片进行常规抛光，通过材料去除率、表面粗糙度和抛光液使用量等指标进行两种抛光液的对比。表中： w_1 为 SiO₂ 的质量分数； w_2 为表面活性剂的质量分数； w_3 为氧化剂的质量分数。

表 1 雾化抛光液各组分含量参数分配

Tab. 1 Allocation of experimental parameters for the composition content of the slurry

水平	因素			
	$w_1 / \%$	有机碱 pH 值	$w_2 / \%$	$w_3 / \%$
	A	B	C	D
1	14	10.0	0.5	1
2	20	10.5	1.0	2
3	26	11.0	1.5	3

实验前后, 分别用精密电子天平 (XS205DU 型梅特勒-托利多) 对硅片进行称重, 重复 5 次, 用于计算材料的去除率 (MRR); 使用扫描探针显微镜 (CSPM5000) 观察硅片的微观表面形貌, 并检测其表面粗糙度, 分别以图像和数字形式显示。材料去除率的计算公式如下

$$MRR = \frac{(M_0 - M_1) \times 10^7}{\rho \times S_1 \times t} \quad (1)$$

式中: MRR 为材料去除率 (单位: nm/min); M_0 和 M_1 分别为抛光前、后硅片的质量 (单位: g); ρ 为硅片的密度 (单位: g/cm³); S_1 为硅片表面的面积 (单位: cm²); t 为抛光时间 (单位: min)。

2 结果与讨论

由 4 种有机碱配制的抛光液经雾化抛光后得到的材料去除率见表 2。与其他三组抛光液相比, 含有三乙胺的抛光液的材料去除率表现优异。实验后, 用扫描探针显微镜对硅片表面进行检测, 试件的表面粗糙度由抛光前的 5.44 nm 降至 3.17 nm。因此选择三乙胺作为抛光液的 pH 值调节剂。

表 2 不同有机碱的材料去除率
Tab. 2 MRR of different organic amines

参数	乙醇胺	乙二胺	二乙醇胺	三乙胺
M_0/g	62.406 43	62.409 10	62.406 42	62.406 44
M_1/g	62.405 85	62.408 23	62.405 76	62.404 22
$MRR/(nm \cdot min^{-1})$	124	187	142	476

以材料去除率和表面粗糙度为指标, 对抛光液组分含量进行组分优化, 实验结果如表 3 所列。第 6 组实验得到的材料去除率最高; 从极差 R_j 可以看出, 4 种因素对材料去除率的影响由大到小的顺序为 pH 值调节剂、氧化剂、SiO₂、表面活性剂。实验所得到的最优抛光液的配制方案为 A2B3C1D2, 即按照磨粒质量分数为 20%、pH 值为 11、表面活性剂和氧化剂的质量分数分别为 0.5% 和 2% 的比例配制而成的抛光液, 使用后得到的最大材料去除率为 490 nm/min。图 2 为第 6 组实验抛光后的硅片表面形貌。粗糙度参数值由抛光前的 5.44 nm 降至 2.72 nm, 表面质量有所提高。

表 3 抛光液的组成含量及材料去除率

Tab. 3 Composition content and MRR of the slurry

水平	因素				$MRR/(nm \cdot min^{-1})$
	$w_1/\%$	有机碱 pH 值	$w_2/\%$	$w_3/\%$	
	A	B	C	D	
1	14	10	0.5	1	331
2	14	10.5	1	2	437
3	14	11	1.5	3	458
4	20	10	1	3	333
5	20	10.5	1.5	1	423
6	20	11	0.5	2	490
7	26	10	1.5	2	382
8	26	10.5	0.5	3	452
9	26	11	1	1	455
R_j	21	119	16	33	

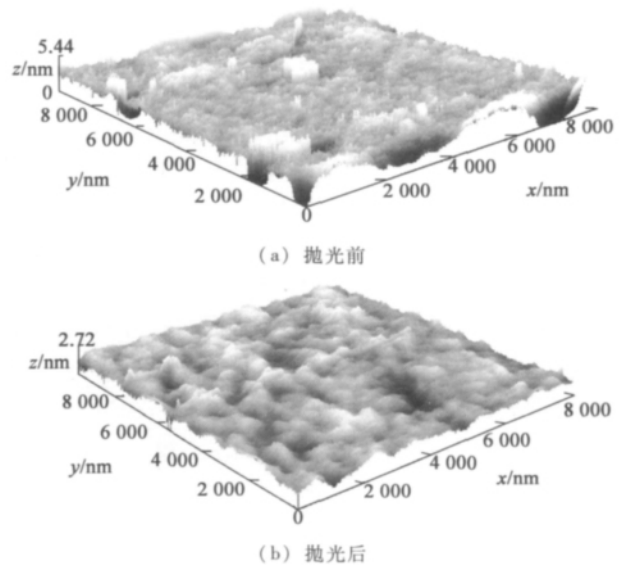


图 2 自制抛光液超声精细雾化 CMP 前后硅片的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of the silica wafer before and after the ultrasound fine atomization CMP with the self-made slurry

对自制抛光液和商品抛光液的抛光效果进行对比, 抛光前后的物理参数如表 4 所列, 硅片经 SSP-L 抛光液常规抛光后的表面形貌如图 3 所示。从表 4 中可知, 自制抛光液的 MRR (490 nm/min) 略低于 SSP-L 抛光液的 MRR (569 nm/min), 表面粗糙度 (2.72 nm) 高于经 SSP-L 抛光液抛光后的硅片表面粗糙度 (1.32 nm), 表明其抛光效果略差于 SSP-L 抛光液的常规抛光效果。但自制抛光液的用量不到 10 mL/min, 不足于 SSP-L 抛光液用量

(100 mL/min) 的 1/10。用微量的自制抛光液就可以达到略差于 SSP-L 抛光液在常规 CMP 的抛光效果, 说明该自制抛光液是适合超声精细雾化 CMP 的, 可以达到在获得较好抛光效果的基础上节省大量抛光液的目的。

表 4 在不同抛光液中抛光后材料特征因素对比
Tab. 4 Contrast of materials' features factors after polishing with different slurries

抛光类型	抛光液	MRR/(nm·min ⁻¹)	抛光前 Ra/nm	抛光后 Ra/nm
精细雾化 CMP	自制抛光液	490	5.44	2.72
常规 CMP	SSP-L 抛光液	569	5.44	1.32

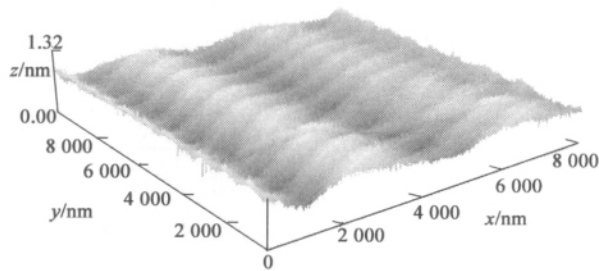


图 3 SSP-L 抛光液抛光后硅片的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of the silica wafer after the traditional CMP with the SSP-L slurry

在精细雾化 CMP 实验中, 特种抛光液通过超声波雾化器中雾化片的高频谐振, 其液态水分子结构被打散, 少量抛光液形成大量雾液, 在负压的作用下被快速导入到抛光垫上, 充分接触硅片表面。与常规抛光液相比, 此抛光雾液的比表面积更大、化学组分分散更均匀、界面吸附性和化学活性更强, 通过雾液中化学成分的强化学腐蚀和聚合作用, 在硅片表面快速聚合形成高分子聚合物; 同时, 由于抛光雾液比常规抛光液更能均匀分散并吸附在抛光垫上, 增加了参与抛光的有效磨粒数, 提高了聚合物被剥离速率, 通过化学与机械磨削的结合作用, 提高了整个抛光速率。本实验采用小粒径磨粒 (20 nm) 磨削, 不会对硅片形成深层损伤, 维持了较好的表面形貌。

3 结论

抛光液 4 个因素 pH 值调节剂、氧化剂、SiO₂ 和表面活性剂对材料去除率的影响依次减弱; 以磨粒质量分数为 20%、pH 值为 11、表面活性剂和氧化剂质量分数分别为 0.5% 和 2% 比例配制而成的

抛光液, 可得到较高的材料去除率 490 nm/min; 自制抛光液在超声精细雾化 CMP 的抛光效果差于商品抛光液 (SSP-L 的悬浮抛光液) 在常规 CMP 的抛光效果, 但超声精细雾化 CMP 中的抛光液用量却不到传统 CMP 的 1/10, 因此, 微量的抛光液能够得到较高的材料去除率和较好的表面形貌。

参考文献:

- [1] 苏建修, 康仁科, 郭东明. 超大规模集成电路制造中硅片化学机械抛光技术分析 [J]. 半导体技术, 2003, 28 (10): 27-32.
- [2] 梁蒲, 檀柏梅, 刘玉玲, 等. 抛光液各组分在 SiO₂ 介质 CMP 中的作用机理分析 [J]. 半导体技术, 2010, 35 (3): 252-255.
- [3] BUKKAPATNAM S, RAO P, KOMANDURI R. Experimental dynamics characterization and monitoring of MRR in oxide chemical mechanical planarization (CMP) process [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2008, 48 (12/13): 1375-1386.
- [4] FU W E, CHEN C C, LIN Y D, et al. Passivation layer effect on surface integrity induced by Cu-CMP [J]. Thin Solid Films, 2011, 519 (15): 4874-4879.
- [5] 宋晓岚, 刘宏燕, 杨海平, 等. 纳米 SiO₂ 浆料中半导体硅片的化学机械抛光速率及抛光机理 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (8): 1187-1194.
- [6] HORN M. Antireflection layers and planarization for microlithography [J]. Solid State Technology, 1991, 34 (11): 57-62.
- [7] PARK S W, KIM C B, KIM S Y, et al. Design of experimental optimization for ULSI CMP process applications [J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66 (1/2/3/4): 488-495.
- [8] KALYAN S G, BRIJ M M. Particle technology in chemical mechanical planarization [J]. KONA, 2007, 25: 88-95.
- [9] QI Z Q, LEE W M. XPS study of CMP mechanisms of NiP coating for hard disk drive substrates [J]. Tribology International, 2010, 43 (4): 810-814.
- [10] ZHANG Z F, LEI H. Preparation of α-alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate [J]. Microelectronic Engineering, 2008, 85 (4): 714-720.
- [11] 陆中, 陈杨. 化学机械抛光浆料研究进展 [J]. 半导体技术, 2009, 34 (12): 1157-1161.

(下转第 311 页)

planarization [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2006, 28 (9/10): 899-908.

[13] WANG G J, LIN B S, CHANG K J. In-situ neural network process controller for copper chemical mechanical polishing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2007, 32 (1/2): 42-54.

[14] WANG G J, WANG M T. Grey forecasting run-to-run control system in copper chemical mechanical polishing [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing technology, 2009, 41 (1/2): 48-56.

[15] 戴文战, 娄海川, 杨爱萍. 非线性系统神经网络预测控制研究进展 [J]. 控制理论与应用, 2009, 26 (5): 521-530.

[16] 王旭东, 邵惠鹤. RBF 神经网络在非线性系统建模中的应用 [J]. 控制理论与应用, 1997, 14 (1): 59-66.

[17] 吴雪娇, 孙明轩. 基于时变 RBF 网络的非线性时变系统建模 [J]. 计算机工程, 2010, 36 (23): 162-167.

[18] 丁丽娟. 数值计算方法 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 40-42.

[19] 谢晓锋, 张文俊, 杨之廉. 微粒群算法综述 [J]. 控制与决策, 2003, 18 (2): 129-134.

(收稿日期: 2011-09-13)

作者简介:



王亮 (1971—), 男, 辽宁鞍山人, 博士研究生, 主要研究方向为半导体制造过程控制;

胡静涛 (1963—), 男, 沈阳人, 研究员, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为半导体制造过程控制、远程设备监测与故障诊断等。

(上接第 266 页)

[12] 张楷亮, 宋志棠, 封松林. ULSI 化学机械抛光的研究与展望 [J]. 微电子学, 2005, 35 (3): 227-230.

[13] 陈杨, 陈建清, 陈志刚, 等. 纳米磨料对硅晶片的超精密抛光研究 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24 (4): 332-335.

[14] TESTA F, COETSIERA C, CARRETIERA E, et al. Retreatment of silicon slurry by membrane processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192 (2): 440-450.

[15] WANG Y G, ZHANG L C, BIDDUT A. Chemical effect on the material removal rate in the CMP of silicon wafers [J]. Wear, 2011, 270 (3/4): 312-316.

[16] WANG C T, CHOU W L, CHEN L S, et al. Silica particles settling characteristics and removal performances

of oxide chemical mechanical polishing wastewater treated by electrocoagulation technology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (1): 344-350.

(收稿日期: 2011-10-08)

作者简介:



翟靖 (1986—), 女, 河北衡水人, 研究生, 研究方向为摩擦与表面工程;

李庆忠 (1965—), 男, 长春人, 博士, 教授, 研究方向为机械设计理论与理论、精密及超精密制造。

(上接第 294 页)

[4] KIRSCHNING R, JANSEN H, KOSTER N H L. Measurement and computer-aided modeling of microstrip discontinuities by an improved resonator method [C] // Proceedings of IEEE MTT-S Int Microwave Symposium Digest. Boston, MA, USA, 1983: 495-497.

[5] JAMES D S, DOUVILLE R J P. Compensation of microstrip bends by using square cutouts [J]. Electronic Letters, 1976, 12 (22): 577-579.

[6] HSIEH L H, CHANG K. Compact, low insertion-loss, sharp rejection, and wide-band microstrip bandpass filters [C] // Proceedings of IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. TX, USA, 2003: 1241-1246.

[7] YE C F, LI E P. Distributed capacitance and inductance of

transmission lines by considering the effects from ends and bends [C] // Proceedings of International Symposium Electromagnetic Component. Singapore, 2002: 10-102.

(收稿日期: 2011-09-13)

作者简介:



许悦 (1973—), 女, 河北安国人, 高级工程师, 主要研究方向为各类无源滤波器件及电路, 尤其是小型及微型化产品;

王胜福 (1981—), 男, 河北唐山人, 工程师, 主要从事射频及微波毫米波无源滤波器及相关产品的设计;

鲁国林 (1983—), 男, 昆明人, 工程师, 主要研究方向为微波毫米波无源滤波器及相关产品设计。