

pH 值和表面活性剂对硅溶胶 CMP 抛光液的影响

张琳琪, 夏琳, 彭进, 邹文俊

(河南工业大学 材料学院, 郑州 450001)

摘要: 目的 研究 pH 值以及表面活性剂种类对 CMP 抛光液稳定性及抛光性能的影响。方法 向硅溶胶中加入酸性或碱性 pH 值调节剂, 配制不同 pH 值的 CMP 抛光液; 通过添加不同类型的表面活性剂, 研究表面活性剂对抛光液的稳定机理。结果 硅溶胶 CMP 抛光液 pH 值为 9.5 时, 加入非离子表面活性剂, 抛光 90 min 后, 铝合金表面粗糙度降低了 55.4%, 光亮度增加了 131%, 抛光质量较好。结论 弱碱环境下, 抛光液的稳定性和抛光性能优良, 非离子表面活性剂有利于 CMP 抛光液的稳定性。

关键词: 硅溶胶; CMP 抛光液; pH 值; 表面活性剂

中图分类号: TG175

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0024-03

Effects of pH Value and Surfactant on Silicon Sol CMP Slurry

ZHANG Lin-qi, XIA Lin, PENG Jin, ZOU Wen-jun

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: **Objective** On the basis of preparing silicon sol polishing liquid for CMP process, the effects of pH value and surfactants on the reliability and properties of CMP slurry were studied. **Methods** Different pH values of CMP polishing liquid were configured through adding acidic or alkaline pH adjusting agent into the polishing liquid. The stabilizing mechanism of surfactants on the polishing solution was studied. **Results** When the pH of CMP solution was 9.5, and Non-ionic surfactant was added, after 90 min, the surface roughness of polished aluminum alloy was decreased by 55.4%, and the brightness was increased by 131%. The polishing quality of aluminum alloy surface was good. **Conclusion** Research showed the excellent stability and polishing performance of the polishing solution in weakly alkaline condition. Non-ionic surfactants were beneficial to the stability of CMP polishing liquid.

KEY WORDS: silica sol; CMP slurry; pH value; surfactant

铝在室温下电阻率低, 熔点小, 对二氧化硅或硅的附着性好, 很容易沉积和刻蚀, 并且与 P 型硅或 N 型硅都能融合成为极好的欧姆接触。硅工艺中, 精度在 0.25 μm 技术节点以上时, 在互连材料中占主导地

位的仍然是铝、铝合金和含铝的多层结构^[1]。当加工工件精度在 0.35 μm 以下时, 对铝或铝合金表面的处理目前主要采用超精密化学机械抛光技术 (CMP)。

目前国际上一般采用粒径达到纳米级的 Al_2O_3

收稿日期: 2014-02-21; 修订日期: 2014-04-17

Received: 2014-02-21; Revised: 2014-04-17

基金项目: 国家自然科学基金 (11076010A06)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation (11076010A06)

作者简介: 张琳琪 (1972—), 女, 河南新乡人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为有机磨具及热固性树脂改性。

Biography: ZHANG Lin-qi (1972—), Female, from Xinxiang, Henan, Mater, Associate professor, Research focus: resin bonded abrasives and thermosetting resin.

和硅溶胶对铝或铝合金进行化学机械抛光。纳米 Al_2O_3 磨料硬度大,机械作用大,能保证较高的抛光速率,同时又很容易对铝或铝合金表面形成严重划伤;另外, Al_2O_3 黏度大,铝或铝合金抛光后表面不易清洗干净,难以确保平整度。纳米级二氧化硅溶胶硬度适中,抛光过程中不会对铝合金表面形成划伤,黏度小、粘着性弱,清洗过程容易,不会发生过度腐蚀现象,并且能提高铝合金表面的反应速度。因此文中选用纳米级硅溶胶对铝合金进行超精密化学机械抛光。

与无机酸和无机碱相比,有机酸和有机碱相对环保,抛光后清理容易,不会造成离子污染,对抛光设备的腐蚀性低。文中采用有机酸和有机碱作为硅溶胶抛光液的 pH 值调节剂,研究其对铝合金表面抛光质量的影响。

1 实验

1.1 抛光液的配制及铝合金抛光

将硅溶胶、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、钝化剂、缓蚀剂、抑菌剂、氧化剂、有机酸 pH 值调节剂、有机碱 pH 值调节剂等按照一定配比和顺序密封搅拌均匀,分别配制出 pH 值为 7.0,7.5,8.0,8.5,9.5,10.0,10.5,11.0 的抛光液,然后采用改良过的 UNIPOL-300 型精密研磨抛光机对 6063 铝合金进行抛光。

1.2 检测方法

采用 722N 型可见光分光光度计定时测定抛光液的透光率,分析抛光液的稳定性;用 TR200 型粗糙度仪检测铝合金表面粗糙度;用 JFL-B60 通用型光泽度仪检测铝合金表面光泽度。

2 结果与讨论

2.1 抛光液的稳定性

抛光液的稳定性是 CMP 抛光工艺的前提,抛光液的分散程度直接影响到其对铝合金的抛光性能。如果溶液中的 SiO_2 粒子在体系中稳定存在,那么随着时间的延长,溶液的透光性几乎没有变化;如果抛光液稳定性较差, SiO_2 粒子慢慢从体系中分离出来,溶液的透光率就会变小。因此,采用抛光液透光率来表征其稳定性。

2.1.1 pH 值对抛光液稳定性的影响

硅胶团聚会直接导致凝胶,抛光液 pH 值是影响硅溶胶团聚的最主要因素^[7-8]。不同 pH 值的抛光液随着时间的变化,其透光率的变化如图 1 所示。其中 pH 为 7.0~8.5 的由酸性 pH 值调节剂调节,pH 为 9.5~11.0 的由碱性 pH 值调节剂调节。

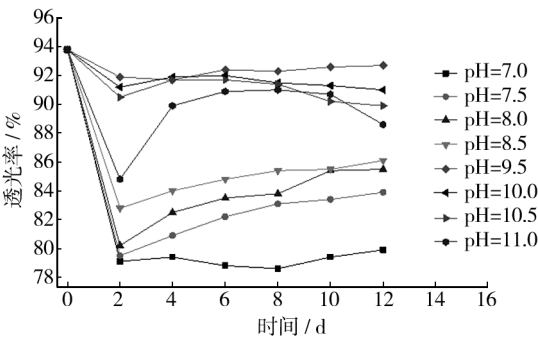


图 1 pH 值对抛光液透光率的影响
Fig. 1 Effect of pH on the stability of CMP Slurry

从图 1 可以看出,抛光液 pH 值在 9.5~10.0 之间时,稳定性较好。这是因为抛光液的 pH 值越小,硅溶胶粒子表面 Zeta 电位的绝对值就越小,颗粒布朗运动时越容易团聚,使抛光液稳定性越差,当 pH=7.0 时,抛光液直接凝胶。抛光液 pH 值在 9.5~10.0 之间时,硅溶胶粒子之间的静电斥力能够抵消布朗运动时产生的吸引力,使硅溶胶颗粒之间比较独立,因此硅溶胶抛光液的稳定性较好。当抛光液的 pH 值较大时,溶液中的胺根离子浓度就较大,双电层厚度被压缩得较严重,Zeta 电位的绝对值有所降低,硅溶胶离子的静电斥力较小,使得抛光液稳定性降低。

2.1.2 表面活性剂对抛光液稳定性的影响

表面活性剂在 CMP 抛光液中的作用有:1)改变磨料表面性质,使抛光液具有良好的分散性,避免磨料团聚;2)使抛光后在抛光工件上形成的膜处于物理状态,容易抛光后清洗。笔者选用非离子型表面活性、阳离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂进行实验,分析表面活性剂种类对化学机械抛光液稳定性的影响。

图 2 只给出了非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂对抛光液稳定性的影响,使用阳离子表面活性剂配制抛光液时,抛光液中硅溶胶发生了团聚。阴离子表面活性剂在溶液中电离出阴离子,与硅溶胶表面的负电荷相排斥,这种阴离子包围在硅溶胶周围,导致每个硅溶胶颗粒相互排斥,没有发生团聚。非离子表面活性剂在水中不电离,以分子形式存在,并且由于它的亲水性,在硅溶胶周围形成了较厚的水

化膜,空间电位稳定作用相对明显,所以用非离子表面活性剂配制的抛光液稳定性较好。

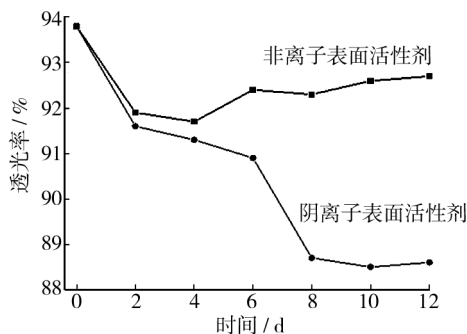


图2 不同表面活性剂对稳定性的影响

Fig.2 Effect of different surfactants on the stability

2.2 pH 值对铝合金表面抛光质量的影响

抛光液的 pH 值决定了抛光加工的环境,较大程度上影响被加工工件表面薄膜的形成、表面物质的溶解和抛光液的性质。分析抛光 90 min 时抛光液 pH 值对铝合金表面抛光质量的影响,如图 3 和图 4 所示。

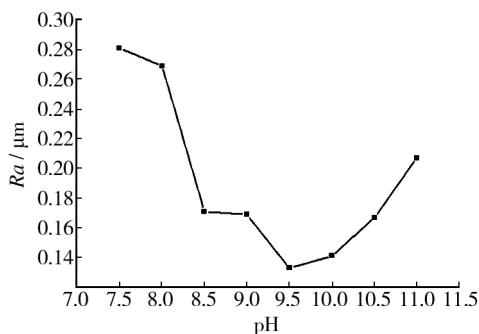


图3 pH 值对表面粗糙度的影响

Fig.3 Effects of pH on the surface roughness

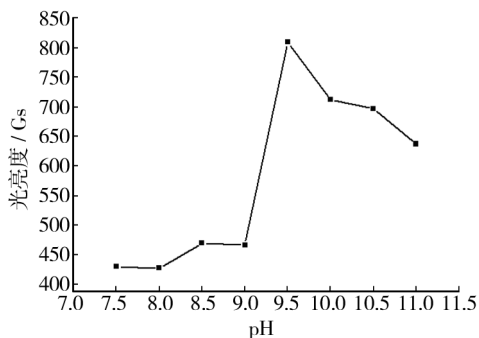


图4 pH 值对光亮度的影响

Fig.4 Effects of pH on the surface brightness

由图 3 和图 4 可以看出,在 CMP 过程中,随着 pH 值的增加,粗糙度先下降后上升。这是因为抛光液

pH 值较小时,CMP 过程中化学作用可以忽视,机械作用为主,并且光亮剂含量较低,所以此时铝合金表面粗糙度下降较小,光泽度增加较慢。pH=9.5 时,抛光液属于中强碱,在抛光过程中,抛光液中的化学作用和机械作用的协同效果较好,抛光 90 min 时,粗糙度降低了 56.4%,光泽度增加了 131%,所以抛光效果较好。pH 为 10.0,10.5,11.0 时,抛光液碱性较大,在铝合金表面形成腐蚀物较快且腐蚀物较大,机械作用来不及去除,铝合金表面光泽度下降较慢,抛光时化学作用和机械作用严重失衡,所以抛光效果不好。另外,碱性过强,铝合金表面被氧化,表面从疏水性变为亲水性,使去除速率出现显著下降,抛光效果也下降。

3 结论

1) 硅溶胶抛光液 pH 值在 9.5~10.0 之间时,稳定性较好。

2) 抛光液中加入阳离子表面活性剂,发生硅溶胶团聚现象;加入非离子表面活性剂时的稳定性比加入阴离子表面活性剂时好。

3) CMP 抛光液 pH 值为 9.5 抛光 90 min 时,铝合金表面粗糙度降低了 55.4%,光泽度增加了 131%,抛光效果较好。

参考文献

- [1] DIMITRAKOPOULOS C D, MASCARO D J. Organic Thin Film Transistors: A Review of Recent Advances[J]. IBM Journal of Research and Development, 2001, 45(1): 11—27.
- [2] 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.
- SONG Xiao-lan, LIU Hong-yan, YANG Hai-pin, et al. Chemical Mechanical Polishing Removal Rate and Mechanism of Semiconductor Silicon with Nano-SiO₂ Slurries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(8): 1187—1194.
- [3] HORN M. Antireflection Layer and Planarization for Microlithography[J]. Solid State Technology, 1991, 34(11): 57—62.
- [4] 李旭东, 朱武峰, 穆志韬, 等. LD2 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 8—12.
- LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao, et al. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 8—12.

(下转第 36 页)

- 2wt% Ti 合金的特征和性能[J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 137—140.
- LIN Wan-ming, LI Yan, HOU Li-feng, et al. Characteristics and Properties of Solid Solution Cu-2wt% Ti Alloy by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 137—140.
- [13] 温爱玲, 陈春焕, 郑德有, 等. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛组织性能的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 16—18.
- WEN Ai-Ling, CHEN Chun-huan, ZHENG De-you, et al. Effects of Surface Nanocrystallization Induced by High Energy Shot Peening on Commercial Pure Titanium[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 16—18.
- [14] 何晓梅, 张聪惠, 杨占林, 等. 退火对表面机械研磨处理纳米化工业纯钛性能的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(4): 69—73.
- HE Xiao-mei, ZHANG Cong-hui, YANG Zhan-lin, et al. Effect of Annealing on Property of CP-Ti Nanocrystallized by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(4): 69—73.
- [15] SUN H Q, SHI Y N, ZHANG M X, et al. Plastic Strain-induced Grain Refinement in the Nanometer Scale in a Mg Alloy[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 975—982.
- [16] 侯利锋, 卫英慧, 刘宝胜, 等. AZ31B 镁合金表面纳米化处理后的显微结构特征[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(S): 214—217.
- HOU Li-feng, WEI Ying-hui, LIU Bao-sheng, et al. Microstructure and Characterization of Surface Nanocrystallization of AZ31B Magnesium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(S): 214—217.
- [17] 高家诚, 王强, 高正源. 机械研磨金属表面纳米化的研究进展[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 741—750.
- GAO Jia-cheng, WANG Qiang, GAO Zheng-yuan. Research Progress in Metallic Surface Nanocrystallization Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4): 741—750.
- ~~~~~
- (上接第 26 页)
- [5] 陈珊, 李国明, 常万顺, 等. AA5083 铝合金电化学性能影响因素研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 22—25.
- CHEN Shan, LI Guo-ming, CHANG Wan-shun, et al. Research of Influential Factors on Electrochemical Behavior of AA5083[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 22—25.
- [6] PARK S W, KIM C B, KIN S Y, et al. Design of Experimental Optimization for ULSI CMP Process Application[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66: 488—495.
- [7] 郭东明, 康仁科, 苏建修, 等. 超大规模集成电路制造中硅片平坦化技术的未来发展[J]. 机械工程学报, 2003, 39(10): 100—105.
- GUO Dong-ming, KANG Ren-ke, SU Jian-xiu, et al. Future Development of VLSI Fabrication Wafer Planarization Technology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(10): 100—105.
- [8] 陆中, 陈扬. 化学机械抛光浆料研究进展[J]. 半导体技术, 2009, 34(12): 1157—1161.
- LU Zhong, CHEN Yang. Research and Development of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(12): 1157—1161.
- [9] ZHANG L C, TANAKAT H. Atomic Scale Deformation in Silicon Monocrystals Induced by Two-body and Three-body Contact Sliding[J]. Tribol Int, 1998, 31(8): 425—433.
- [10] CHEN J M, FANG Y C. Process Characterization and Modeling-hydrodynamic Characteristics of the Thin Fluid Film in Chemical-Mechanical Polishing[J]. IEEE Trans Semiconduct Manuf, 2002, 15(1): 39—44.
- [11] 彭进, 夏琳, 邹文俊. 化学机械抛光液的发展现状与研究方向[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 95—98.
- PENG Jin, XIA Lin, ZOU Wen-jun. Research Status and Prospect of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 95—98.
- [12] 黎德育, 夏国锋, 郑振. 铜在磷酸溶液中的电化学抛光研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 1—4.
- LI De-yu, XIA Guo-feng, ZHENG Zhen. Research on the Copper Electrochemical Polishing in Phosphoric Acid[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 1—4.
- [13] LIU Yu-ling, ZHANG Kai-liang. Investigation on the Final Polishing Slurry and Technique of Silicon Substrate in ULSI[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66(1/4): 438—444.
- [14] ZHAO Xiao-bing, LONG Ren-wei. Characterization of CeO₂-SiO₂ Nanoparticles and Their Oxide CMP Behavior[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(9): 1716—1720.
- [15] LI Jing, LIU Yu-hong. Electrochemical Investigation of Copper Passivation Kinetics and Its Application to Low-pressure CMP Modeling[J]. Applied Surface Science, 2013, 265(15): 764—770.
- [16] NEIL B, JAN B. Effects of CMP Slurry Additives on the Agglomeration of Alumina Nanoparticles 1: General Aggregation Rate Behavior[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 419: 56—60.
- [17] UMA R K L, SHINTARO I. Role of Ionic Strength in Chemical Mechanical Polishing of Silicon Carbide Using Silica Slurries[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 445: 119—127.