

化学机械抛光工艺参数对氧化锆陶瓷抛光速率的影响

王光灵^{1,2}, 刘卫丽¹, 刘宇翔^{1,2}, 孔慧^{1,2}, 霍军朝¹, 宋志棠¹

(1.中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050;
2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:目的 探究 SiO₂ 磨料固含量、抛光垫和下压力等工艺参数对氧化锆陶瓷化学机械抛光速率的影响和作用机理。方法 采用粒径为 80 nm 的钠型稳定型硅溶胶, 氢氧化钠溶液作为 pH 调节剂, 将硅溶胶 pH 调至为 10。通过 CP-4 抛光设备进行氧化锆陶瓷抛光实验及摩擦系数采集, 采用黏度测试仪测试不同固含量硅溶胶的黏度, 采用扫描电子显微镜分析了 SUBA 系列两种抛光垫的微观结构。结果 硅溶胶固含量为 37% 时, 抛光速率最快, 达到 54.3 nm/min, 此时摩擦系数最小, 为 0.1501。随着固含量的增加, 摩擦系数小幅增加, 并稳定在 0.1540 附近。硅溶胶固含量高于 37% 的抛光机制是流体力学作用的结果, 固含量低于 37% 的抛光机制是流体力学和机械力共同作用的结果。扫描电镜下观察发现, SUBA800 抛光垫的孔隙尺寸比 SUBA600 抛光垫的孔隙尺寸小, 使用前者的抛光速率快于后者, 抛光速率相差 10 nm/min。因为孔隙多改变了硅溶胶和抛光垫的接触机制, 增大了切应力和摩擦系数, 机械作用力加强, 从而加快了抛光速率。摩擦系数与下压力没有关系, 下压力小于 3.5 psi 时, 抛光速率符合 Preston 方程。结论 对氧化锆陶瓷进行化学机械抛光处理, 固含量在 37% 时, 抛光速率最快。SUBA800 抛光垫相比 SUBA600 抛光垫, 更适合氧化锆陶瓷抛光。下压力小于 3.5 psi 时, 抛光速率符合 Preston 方程行为, 且摩擦系数和下压力没有关系。

关键词: 化学机械抛光; 氧化锆陶瓷; SiO₂; 抛光机理; 抛光垫; 固含量

中图分类号: TG356.28 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)09-0266-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.035

Effects of Chemical-mechanical Polishing Parameters on Material Removal Rate of Zirconia Ceramic

WANG Guang-ling^{1,2}, LIU Wei-li¹, LIU Yu-xiang^{1,2}, KONG Hui^{1,2}, HUO Jun-chao¹, SONG Zhi-tang¹

(1.State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Micro-system and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate mechanisms of influence and action of different process parameters including SiO₂

收稿日期: 2018-03-25; 修订日期: 2018-07-04

Received: 2018-03-25; Revised: 2018-07-04

基金项目: 上海市优秀技术带头人项目 (14XD1425300); 上海张江国家自主创新示范区专项发展资金重点项目 (201609-JS-B2074-002, 201609-JS-C1085-015)

Fund: Supported by Science and Technology Council of Shanghai (14XD1425300) and Zhangjiang National Innovation Demonstration Zone Special Development Funds (201609-JS-B2074-002 and 201609-JS-C1085-015)

作者简介: 王光灵 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为抛光液。

Biography: WANG Guang-ling (1992—), Male, Master, Research focus: CMP slurry.

通讯作者: 刘卫丽 (1975—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为纳米电子材料与器件。

Corresponding author: LIU Wei-li (1975—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: nano electronic materials and devices.

abrasive solid content, polishing pad and down pressure on chemico-mechanical polishing (CMP) rate of zirconia ceramic. pH of silica sol was regulated to 10 by using sodium-type steady silica sol with particle size of 80 nm and sodium hydroxide solution (as pH regulator). CP-4 polisher was used to perform zirconia ceramics polishing experiment and collect coefficient of friction, and viscosity tester was used to test viscosity of silica sol of different solid content, and scanning electron microscope (SEM) was used to analyze microstructure of two SUBA series polishing pads. When the solid content of silica sol was 37%, the material removal rate (MRR) was the quickest (54.3 nm/min), and COF was the minimum (0.1501). Continuous increase of solid content was accompanied by slight increase of COF which remained at around 0.1540. The polishing mechanism in which solid content of silica sol was over 37% was the result of hydromechanics, while the polishing mechanism in which solid content of silica sol was below 37% was the result of hydromechanics and mechanics. Compared with microstructure of SUBA600 polishing pad, that of SUBA800 polishing pad exhibited more and smaller pores. The MRR of SUBA800 was 10 nm/min higher than that of SUBA600, since abundant pores have changed the contact mechanism of silica sol and polishing pads, increased shear force and COF, and intensified mechanical effect, which further accelerated polishing rate. The COF had no connection with down pressure. The MRR conformed to Preston equation when the down pressure was lower than 3.5 psi. For the CMP of zirconia ceramics, MRR is the quickest at the solid content of 37%. SUBA800 is more suitable for zirconia ceramics polishing than SUBA600. If the down pressure is below 3.5 psi, the MRR conforms to Preston equation and COF has no connection with down pressure.

KEY WORDS: CMP; zirconia ceramic; SiO₂; polishing mechanism; polishing pad; solid content

二氧化锆 (ZrO₂) 是一种具有良好机械性能且广泛应用的陶瓷材料^[1]。该陶瓷是一种结晶氧化物, 有单斜、四方、立方三种晶型。如果其中添加了其他金属氧化物, 比如 MgO、CaO 和 Y₂O₃ 等, 能获得良好的分子结构稳定性^[2]。1975 年, Garvie 等人^[3]提出了一种理论模型, 能够合理地解释陶瓷的优良机械性能, 因此也被称作“陶瓷钢”。随着第五代移动通信技术 (5G) 时代的到来, 在通讯领域终端, 手机信号传输比之前快很多。传统的手机外壳材料 (塑料或金属) 对信号有一定的阻隔作用, 很难适应新时代的要求。而陶瓷手机外壳能够解决这个问题, 因此在手机行业里具有很大的应用前景。而陶瓷材料在手机外壳等面板方向应用的关键是, 如何解决表面加工速率慢和表面粗糙的问题。

本文调研了相关文献, 发现 Oblak 等人^[4]研究了对 Y-TZP 陶瓷表面的研磨, 但是研磨效率不高。目前, 很少有文章报道利用化学机械抛光技术对陶瓷表面进行处理。化学机械抛光 (CMP) 技术是集成电路工艺中非常关键的一步, 目的是为了获得晶圆表面平坦化^[5]。该技术最初应用在集成电路产业中并取得了优异效果, 随后应用于很多其他方面。比如铜片材料的抛光, 为了获得较高的抛光速率和良好的抛光表面, Z. Li 等人^[6-7]研究了抛光液中的添加剂、磨料粒径、磨料浓度对铜片化学机械抛光的影响。对于玻璃材料, 张泽芳等人^[8]研究了磨料浓度对玻璃化学机械抛光的影响。这些研究对利用 CMP 技术对氧化锆陶瓷进行抛光具有一定的借鉴作用。

CMP 技术涉及的因素有磨料、下压力、抛光垫^[9]、流速等。另外, 摩擦系数 (COF) 在化学机械抛光中

也是一个很重要的参数, 在一定程度上反应了抛光过程中的机械作用。X. Liao 等人^[10]研究了铜片抛光中, 抛光垫表面细微织纹对 COF 的影响。F HUDSONG 等人^[11]研究了温度对摩擦系数的影响。这些研究对于理解工艺参数对陶瓷化学机械抛光的影响有参考意义。本文研究了化学机械抛光的基本工艺参数对氧化锆陶瓷抛光的影响, 并且对其结果进行了解释。本文研究工作对以后氧化锆陶瓷表面抛光和表面处理会有一定的启示作用。

1 实验

1.1 材料制备

15%~45% (质量分数) 的钠型稳定型硅溶胶购于上海新安纳电子科技有限公司。使用的硅溶胶没有添加有机溶剂或表面活性剂, 向硅溶胶中添加的纯水起稀释作用。单晶氧化锆陶瓷衬底购于上海硅酸盐研究所。通过 CP-4 抛光机进行抛光实验, 并使用三种类型的抛光垫: IC1000、SUBA800、SUBA600。摩擦系数、摩擦力和下压力数据从在线采集仪器中采集。

1.2 实验参数

抛光实验各参数如表 1 所示。每做完一组抛光实验, 使用 4 英寸金刚石修复盘对抛光垫、机台等进行 5 min 的清洗修复实验。抛光实验结束后, 对氧化锆陶瓷片进行超声清洗, 然后用氮气吹干表面。本次实验中, 抛光前后质量变化用电子天平进行测量。抛光速率根据公式(1)进行计算。

表 1 氧化锆陶瓷抛光参数
Tab.1 Polishing process parameters of zirconia ceramics

Parameter	Value
Pad rotation speed/(r·min ⁻¹)	100
Wafer rotation speed/(r·min ⁻¹)	0
Down pressure/psi	1~10
Slurry feed rate/(mL·min ⁻¹)	120
Polishing time/min	20

$$MRR = (10^7 \times \Delta m) / (\rho \times 3^2 \times t) \quad (1)$$

式中: Δm 为抛光前后质量的变化; t 为抛光时间; ρ 为氧化锆陶瓷密度, $\rho=6.1 \text{ g/cm}^3$ 。所有数据取 3 次实验的平均值。

2 结果及分析

2.1 SiO₂ 磨料固含量对氧化锆陶瓷抛光速率的影响

图 1 为磨料中氧化硅质量分数对氧化锆陶瓷抛光速率及摩擦系数的影响。其中, 磨料粒径为 80 nm, pH 值为 10, 抛光垫采用 SUBA800, 抛光压力为 2.6 psi, 抛光时间为 20 min。由图 1 可见, 在固含量为 37% 时, 抛光速率出现峰值, 达到 54.3 nm/min。随着固含量的增加, 抛光速率反而减小并趋于 53 nm/min, 此时固含量对抛光速率的影响不明显。摩擦系数随着固含量的增加而逐渐减小, 在抛光速率达到峰值时, 摩擦系数达到最小值 0.1501, 随后摩擦系数随固含量的增加而出现略微的增大, 最终趋于 0.1540 左右。氧化锆陶瓷化学机械抛光过程中固含量对抛光速率的影响, 不同于以往材料的化学机械抛光实验结果。宋晓岚等人^[12]在抛光硅片的研究中发现, 氧化硅固含量低于 20% 时, 抛光速率增加较快; 超过 20% 后, 抛光速率增加缓慢, 趋于不变。闫未霞等人^[13]在研究固含量对蓝宝石材料抛光速率时发现, 固含量低于 20% 时, COF 随固含量的增加而增加; 当固含量继续增加时, COF 反而减小。本文从工艺实际应用角度出发, 固含量较低时抛光速率太慢, 因而不加以研究。

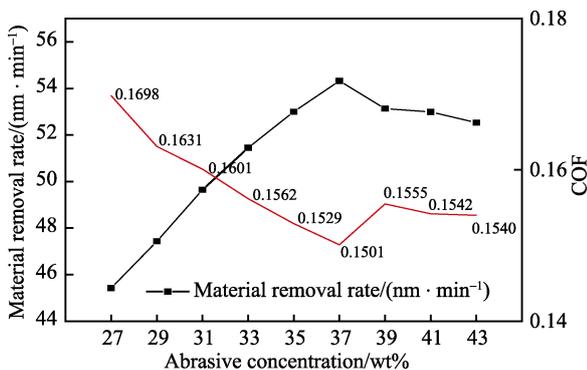


图 1 抛光速率和摩擦系数随磨料固含量不同的变化
Fig.1 Variation of MRR and COF with different solid content

摩擦系数^[14-15]在一定程度上反映了磨料在抛光过程中的机械作用, 公式(2)是摩擦系数的定义:

$$COF = F_{\text{shear}} / F_{\text{normal}} \quad (2)$$

根据公式(2)可知, COF 等于切应力与正应力的比值。实验过程中, 正应力即施加的下压力, 保持不变。因此摩擦系数的变化主要是切应力发生了改变。固含量从 27% 增加到 37% 时, COF 逐渐减小, 说明磨料在抛光过程中的机械作用力减弱。而抛光速率是磨料的化学作用和机械作用共同作用的结果, 因此该区间抛光速率的增加主要以磨料的化学作用为主导作用。对于摩擦系数先减小后增加的现象, 将从流体力学的角度解释。

德国学者斯特里贝克研究了黏度、压力、转速以及摩擦系数之间的关系, 提出了一种化学机械抛光运动模型^[16], 该模型如图 2 所示。该模型描述的是摩擦系数随赫西数 (Hersey number) 变化的曲线, 即斯特里贝克曲线 (Stribeck curve)。根据 Ludema 的定义^[17], 该曲线包含三部分: 边界润滑区 (即直接接触类型)、混合润滑区和流体动力润滑区。抛光材料与抛光垫直接接触, 当摩擦力起主要作用而润滑作用可以忽略时, 这种接触类型是直接接触。当抛光液在抛光垫与抛光材料之间形成一定厚度的润滑层时, 抛光材料与抛光垫之间有较少的摩擦, 此时的接触类型为流体滑行接触, 即流体动力润滑区域。这三个区域是根据赫西数的大小来划分的。公式(3)是赫西数的定义:

$$He = \mu U / (P\eta) \quad (3)$$

式中: μ 为硅溶胶黏度; U 为抛光垫和陶瓷衬底的相对转速; P 为下压力; η 为有效流体层的厚度。值得注意的是, η 只与抛光垫表面粗糙度及表面沟槽有关, 故在本实验中, U 与 $P\eta$ 的比值可以看作是一个常量, 因此赫西数只与硅溶胶的黏度有关。

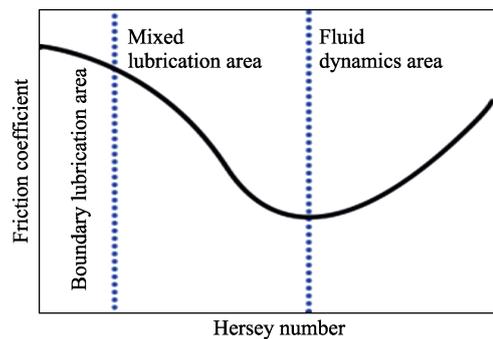


图 2 斯特里贝克曲线
Fig.2 Stribeck curve

图 3 是不同固含量硅溶胶的黏度变化曲线。从图 3 可以看出, 固含量小于 37% 时, 硅溶胶的黏度逐渐增大; 固含量超过 37% 时, 硅溶胶黏度发生突变, 由公式 (3) 可知, 赫西数在此浓度下也会突变。根据斯特里贝克曲线, 硅溶胶固含量小于 37% 时, 赫西数增加, 氧化锆陶瓷抛光过程进入混合润滑区, 此时抛

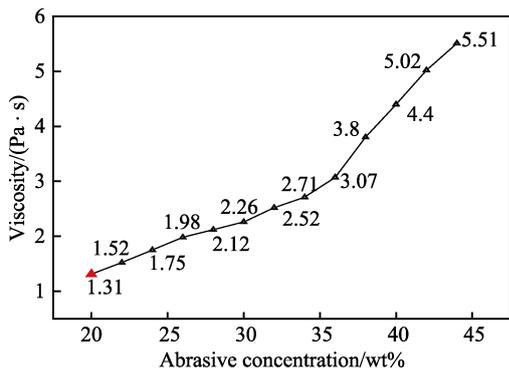


图 3 黏度随不同固含量的变化
Fig.3 Variation of viscosity with different solid content

光速率由磨料的化学作用和机械作用共同决定，且化学作用占主导作用；硅溶胶固含量超过 37% 时，磨料黏度发生突变，赫西数继续增大，此时氧化锆抛光进入液体动力润滑区，此时 COF 有略微上升，最后逐渐趋于某个值。因此固含量对氧化锆陶瓷抛光速率的影响是一个综合过程，由磨料的化学性质和机械作用共同决定。当磨料固含量小于 37% 时，抛光机制是流

体力学和机械力共同作用的结果；固含量大于 37% 时，抛光机制是流体力学作用的结果。

2.2 抛光垫对氧化锆陶瓷抛光速率的影响

本文研究了 IC1000、SUBA600、SUBA800 等抛光垫对氧化锆陶瓷抛光速率的影响，发现使用 IC1000 抛光垫抛光时，氧化锆陶瓷的抛光速率慢，速率在 15 nm/min 左右，且抛光垫的循环使用寿命短。而 SUBA 系列的抛光垫在抛光速率以及循环使用寿命上表现较好。

图 4 为扫描电镜下 SUBA 系列抛光垫的微观表面。SUBA600 和 SUBA800 的硬度分别是 80 和 83 (Asker C)，压缩率分别是 4.2 和 3.3。从两种抛光垫的微观结构来看，两者都包含很多微观孔隙，但是 SUBA800 抛光垫的孔隙明显比 SUBA600 抛光垫的孔隙更密集，且孔隙尺寸更小。为探究该类型抛光垫对氧化锆陶瓷抛光工艺的影响，设置抛光液磨料 pH 值为 10，固含量为 35%，压力为 2.6 psi，进行氧化锆陶瓷抛光实验。

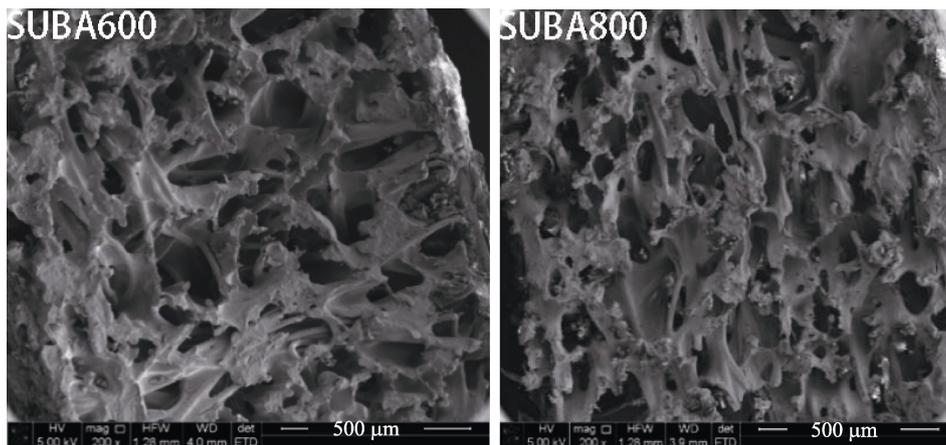


图 4 扫描电镜下 SUBA600 和 SUBA800 抛光垫表面
Fig.4 SEM profiles with SUBA600 and SUBA800

图 5 是分别使用 SUBA600 和 SUBA800 两类抛光垫的抛光速率，结果表明，使用 SUBA800 抛光的效果优于 SUBA600，抛光速率相差 10 nm/min 左右。图 6 是使用 SUBA600 和 SUBA800 两种抛光垫抛光氧化锆陶瓷时的摩擦系数，结果表明，使用 SUBA600 抛光垫的摩擦系数小于使用 SUBA800 抛光垫。抛光速率随抛光垫变化的原因是抛光过程中的机械作用。摩擦系数较小，意味着该抛光过程中的机械作用力较弱。根据扫描电镜下两种抛光垫的微观结构可知，SUBA800 抛光垫相比 SUBA600 抛光垫，其表面更密集且孔隙尺寸较小。这就意味着，当抛光开始时，孔隙尺寸更大的 SUBA600 抛光垫会结合更多的纳米二氧化硅颗粒，更容易在两者之间形成一定的润滑层，增大抛光材料和抛光垫之间的润滑性。因此，两者之间的切应力会相应地降低。根据公式(2)，切应力降低

会减小 COF，因此 SUBA600 抛光垫的摩擦系数更低。换言之，使用 SUBA800 抛光垫，抛光材料与抛光垫之间的机械作用力更强。所以，SUBA800 抛光垫将更适合氧化锆陶瓷的抛光。

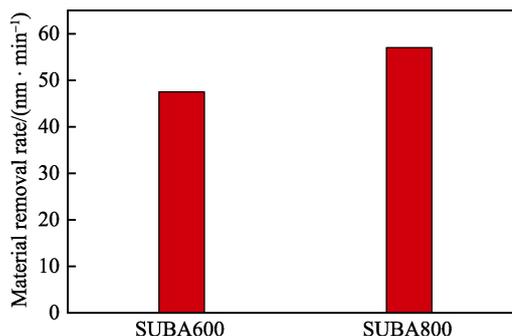


图 5 不同抛光垫下的抛光速率
Fig.5 MRR with different polishingpads

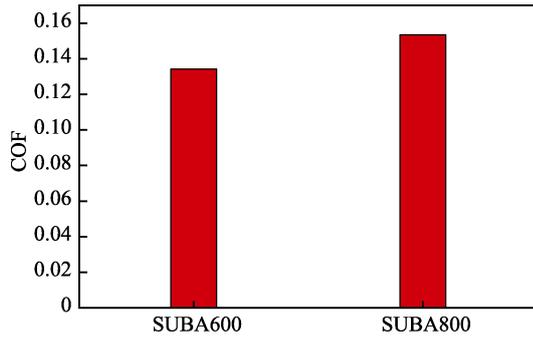


图6 不同抛光垫下的摩擦系数
Fig.6 COF with different polishing pads

2.3 下压力对摩擦力和抛光速率的影响

图7是下压力对摩擦系数和摩擦力的影响,可知随着下压力的增大,摩擦系数在0.3600附近变动,几乎保持不变,而摩擦力随下压力的增大而增大,因此在氧化锆陶瓷化学机械抛光中,下压力对摩擦系数几乎没有影响。这个现象和 Homma 等人^[18-19]的工作很相似。

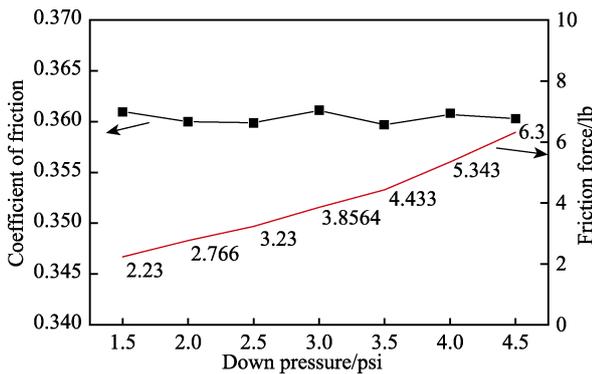


图7 不同下压力下的摩擦系数和摩擦力的变化
Fig.7 Variation of COF and friction force under different down pressure

图8是氧化锆陶瓷抛光速率随PV的变化结果,可知随着下压力的增大,抛光速率逐渐增大。下压力的增大增加了抛光垫和衬底之间的接触面积,两者之间的摩擦力逐渐增大,抛光速率逐渐增大。公式(4)给出了经典的 Preston 公式^[20]。

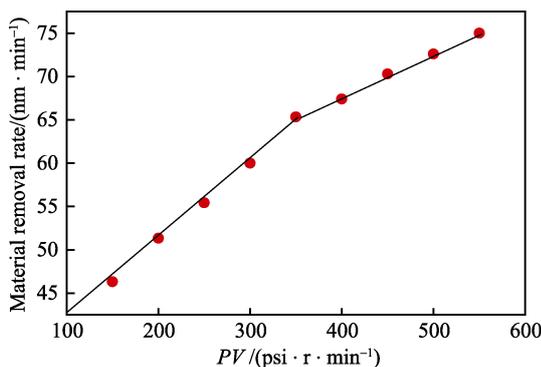


图8 抛光速率随PV的变化
Fig.8 Variation of MRR with PV

$$MRR = KPV \tag{4}$$

式中: K 为 Preston 常量,它只取决于抛光过程中化学和机械方面的作用。根据公式(4)和图7可以得出,当下压力小于 3.5 psi 时,氧化锆陶瓷的化学机械抛光符合 Preston 方程;当下压力逐渐增大超过 3.5 psi 时, MRR 的变化不再适合 Preston 公式。随着下压力进一步增大,抛光速率的增加趋势变得平缓,但也是线性增加。

3 结论

1) 对于氧化锆陶瓷化学机械抛光,磨料固含量为 37% 时,抛光速率最快。固含量小于 37% 的抛光机制是流体力学和机械力共同作用的结果;固含量大于 37% 的抛光机制是流体力学作用的结果。

2) 对于同一系列 SUBA800 和 SUBA600 抛光垫, SUBA800 抛光垫更有利于氧化锆陶瓷的化学机械抛光。

3) 下压力不影响氧化锆陶瓷化学机械抛光中的摩擦系数,当下压力小于 3.5 psi 时,抛光速率符合 Preston 方程;当下压力大于 3.5 psi 时,抛光速率不符合 Preston 方程,但仍然呈现线性变化趋势。

参考文献:

- [1] MANICONE P F, IOMMETTI P R, RAFFAELLI L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications[J]. Journal of dentistry, 2007, 35(11): 819-826.
- [2] PICONI C, MACCAURO G. Zirconia as a ceramic bio-material[J]. Biomaterials, 1999, 20(1): 1-25.
- [3] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel[J]. Nature, 1975, 258(5537): 703-704.
- [4] KOSMAC T, OBLAK C, JEVNIKAR P, et al. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic[J]. Dental materials, 1999, 15(6): 426-433.
- [5] ZHAO D, HE Y, WANG T, et al. Wafer bending/orientation characterization and their effects on fluid lubrication during chemical mechanical polishing[J]. Tribology international, 2013, 66: 330-336.
- [6] LEI H, ZHANG P. Preparation of alumina/silica core-shell abrasives and their CMP behavior[J]. Applied surface science, 2007, 253(21): 8754-8761.
- [7] LI Z, INA K, LEFEVRE P, et al. Determining the effects of slurry surfactant, abrasive size, and abrasive content on the tribology and kinetics of copper CMP[J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(4): G299-G304.
- [8] ZHANG Ze-fang, LIU Wei-li, SONG Zhi-tang. Effect of abrasive particle concentration on preliminary chemical mechanical polishing of glass substrate[J]. Microelectronic engineering, 2010, 87(11): 2168-2172.
- [9] LIAO X, ZHUANG Y, BORUCKI L J, et al. Effect of pad

- surface micro-texture on coefficient of friction and removal rate during copper CMP process[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2011, 14(5): 201-204.
- [10] SOROOSHIAN J, HETHERINGTON D, PHILIPPOSIAN A. Effect of process temperature on coefficient of friction during CMP[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2004, 7(10): 222-224.
- [11] HUDSONG F. Method for chemical-mechanical planarization of a substrate on a fixed-abrasive polishing pad: United States, US5972792[P]. 1999-12-28.
- [12] SONG Xiao-lan, LIU Hong-yan, YANG Hai-ping, 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.
- [13] YAN Wei-xia, ZHANG Ze-fang, GUO Xiao-hui, et al. Effect of concentration on chemical mechanical polishing of sapphire[J]. *Chinese physics letters*, 2015, 32(8): 088301.
- [14] ZHANG Ze-fang. Effect of mechanical process parameters on friction behavior and material removal during sapphire chemical mechanical polishing[J]. *Microelectronic engineering*, 2011, 88(9): 3020-3023.
- [15] MALE A T. A Method for the determination of the coefficient of friction of metals under conditions of bulk plastic deformation[J]. *J Inst Metal*, 1964, 93: 38-46.
- [16] PHILIPPOSIAN A R A, SCOTT O. Fundamental tribology and removal rate studies of inter-layer dielectric chemical mechanical planarization[J]. *Japanese journal of applied physics*. 2003, 42(10): 63-71.
- [17] LUDEMA, KENNETH C. Friction, wear, lubrication: A textbook in tribology[M]. New York: CRC Press, 1996.
- [18] HOMMA Y, FUKUSHIMA K, KONDO S, et al. Effects of mechanical parameters on CMP characteristics analyzed by two-dimensional frictional-force measurement[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2003, 150(12): G751-G757.
- [19] LEE H, PARK B, JEONG H. Mechanical effect of process condition and abrasive concentration on material removal rate profile in copper chemical mechanical planarization[J]. *Journal of materials processing technology*, 2009, 209(4): 1729-1735.
- [20] PRESTON F W. Glass Tech[J]. *J Soc*, 1927, 11: 214-247.