

文章编号: 1007-2373 (2004) 02-0072-05

表面活性剂在半导体硅材料加工技术中的应用

刘玉岭, 檀柏梅, 赵之雯, 郝子宇

(河北工业大学 信息工程学院, 天津 300130)

摘要: 表面活性剂以其特有的降低表面张力特性、分散悬浮及润湿渗透作用在微电子工业中应用越来越广泛, 尤其是在硅材料的切片、磨片、抛光及清洗工艺中的应用已成为减少损伤、缺陷和污染的必不可少的辅助材料. 本文主要对表面活性剂的作用机理及对硅表面性能的影响进行分析讨论.

关 键 词: 硅片; 表面活性剂; 渗透; 分散; 清洗

中图分类号: TN304 文献标识码: A

0 引言

随着集成电路向高频、超高频、超大规模集成等方面的发展, 对硅片质量精度的要求越来越高. 要达到较高的精度就必须对硅单晶的每一道加工工序严格把关. 切片、磨片、抛光虽属于硅的前道加工工序, 但仍是不可忽略的一个环节, 加工过程中浆料的研制与使用已成为一个亟待解决的问题, 但浆料的研究需涉及到机械、半导体材料、表面物理、表面化学、精细化工等多方面的知识, 从技术上实现新突破有很大难度. 浆料的质量会直接影响硅片表面缺陷, 损伤, 洁净, 应力, 以及对设备的磨损、腐蚀等. 由于应力的存在还会产生位错, 位错的存在又会产生如下危害: 1) 造成金属杂质的沉淀, 而使器件的 $V-I$ 特性变软, 或漏电流增加; 2) 杂质在位错处扩散较快, 而造成 P-N 结不平坦, 出现局部的突起区域, 使器件击穿电压下降; 3) 位错可以起复合中心的作用, 使载流子寿命降低, 因而造成器件的放大系数减小; 4) 位错区域晶格发生畸变, 存在应力场, 因此在器件工艺过程的热应力又会造成位错倍增, 或造成外延生长层的位错倍增^[1].

国际上先进的切片、磨片、抛光浆料中所选用的化学成份虽有很大区别, 但都使用了一定量的表面活性剂, 表面活性剂在不同的工序中所起的作用也不尽一致. 本文对切片、磨片、抛光及清洗工艺中应用的表面活性剂的种类及作用进行讨论分析, 并对其发展趋势进行了展望.

1 表面活性剂的特性

表面活性物质具有吸附、润湿、渗透、分散、增溶等特性, 表面活性剂降低液体表面张力的根本原因是通过吸附作用使水表面形成定向吸附层, 以分子间吸引力较弱的疏水基(碳氢基)代替分子间作用力较强的水分子使空气和水的接触面积减少, 从而使水的表面张力急剧下降^[2]. 表面活性剂的润湿渗透作用的强弱是由亲水基和憎水基种类不同、分子量大小和结构的差异引起的. 通常分为离子型与非离子型, 在微电子行业考虑到金属离子的危害, 多用非离子型表面活性剂. 非离子表面活性剂有如下优点: a) 它在水溶液中以分子状态存在, 稳定性好, 不受强电解质存在的影响, 也不受酸碱的影响; b) 在固体表面难以发生强烈吸附(便于以后清洗); c) 有较好的相容性, 可以和其他类型的表面活性剂很好地混合使用, 且在降低水的表面张力和 CMC^[3](临界胶束浓度)这两个基本性质上非离子表面活性剂优

收稿日期: 2004-04-02

作者简介: 刘玉岭(1942-), 男(汉族), 教授, 博士生导师.

于离子型表面活性剂,因为它的分子不带电,容易靠拢,易形成胶团及致密的表面吸附层.所以,CMC值较小,而降低表面张力较大,即有较高的表面活性;d)随着石油工业的发展,原料成本降低,非离子表面活性剂可得到较广泛的应用.目前常用的非离子表面活性剂种类,从亲水基上看,分为多元醇型和聚醚醇型.多元醇型表面活性剂具有优良的乳化、增溶、润湿、扩散、渗透和抗静电能力.河北工业大学刘玉岭教授发明的FA/O多元胺醇型活性剂(1999年获国家发明奖)具有渗透性好,润湿力强,生物降解性高.

2 表面活性剂在切片工艺中的作用

切片是硅单晶由晶棒变成硅片的一个重要步骤,硅单晶的切片工艺主要有两种:内圆切割和线切割.对于内圆切割,国内大多采用水作为切削冷却液,由于硅的硬度较高,在切割过程中会产生大量的摩擦热,硅片表面会出现毛刺、崩缺、刀痕等不良现象,致使切速无法提高,耗时较长,工序生产效率低下,随着晶体直径的增大,这种限制尤为明显.切片过程中硅片因机械作用造成的刀痕、损伤、破损会导致产生包括机械应力和热应力在内的应力,进而产生滑移位错,当机械应力与热应力在高温处理过程中的作用超过晶体滑移临界应力时会产生硅片的破碎,而且重金属杂质在缺陷中更易扩散,因此必须减少刀痕.线切割工艺中同样存在上述问题,目前大多线切割液为国外进口,多注意了悬浮金刚砂,要求有极好的悬浮性和合适的粘度.切割过程中如何提高化学作用以降低强机械作用造成的损伤及降低应力与减少断线是线切割新技术的研究突破点.

在切片过程中使用切削液最关键的参数为降低摩擦力,降低磨损层,减小应力和微裂,提高效率与刀具寿命,降低修刀率,防止设备生锈,使切片清洁易清洗.本课题组^[5]在仔细研究和分析切片工艺的基础上,研制出FA/O型切削液,具有对金属离子螯合、冷却、化学腐蚀、强渗透、防锈、润滑等作用;在切削液中加入表面活性剂可起到降低切片机械摩擦力、减少磨损、润滑作用^[6],保护了刀具,减少了修刀次数,提高了切片效率、成品率和硅片质量.

2.1 减小摩擦

在刀具与被切入的硅片之间形成润滑膜,将摩擦表面隔开,使硅片表面与刀具间的摩擦转化为具有较低抗剪切强度的润滑膜分子间的内摩擦,从而降低摩擦阻力和能源消耗,减小了损伤、应力与微裂,降低切点温度,使摩擦副运动平稳,提高切削速率,延长刀具寿命.表面活性剂起润滑作用的为憎水基烃链,且在烃链中含有苯环时润滑效果较好,但同时还应考虑到它的其他性能,即是否溶于水,对其他表面活性剂的影响如何,一般润滑剂选择的依据,为了有良好的润滑性选择憎水基烃链中含有苯环较佳、能溶于水,并有较好的渗透性从而使其综合性能提高.

2.2 减少磨损

在硅的切削中,主要是在强机械作用下,由于应力和原子间力而产生磨损,应力产生磨料磨损与扩散磨损,原子间力产生粘结磨损,刀面与硅表面接触时或相对运动时,实际上只在若干个微凸端(解理面)产生接触,这些接触点应力很大,产生塑性变形,接触点由于粘着和焊合而形成结点,剪切发生在强度较低的材料一方,而强度较高材料表面上将粘附较软的材料而产生磨损,则会造成硅表面出现刀痕、微裂、损伤层加大,刀具寿命减少.又由于切割点的温度极高可达数百度,出现温度梯度,产生热应力和机械应力,产生位错和扩散磨损,即金属杂质随应力的加大和温度的升高而逐渐扩散到硅片中去,而表面活性剂在刀具与硅片之间可形成一层润滑膜,使结合点的强度低于摩擦中任一材料的剪切强度,即在二者原来的接触面处剪断,便可降低磨损,又降低温度,同时形成一层润滑膜,使刀具与硅片的接触面积增大,从而降低了各个孤立点的温度与应力,也减少了位错与扩散磨损,同时又增加了刀具的寿命,减少微裂与损伤,降低了修刀率.

3 表面活性剂在磨片工艺中的作用

切片之后一般有刀痕,硅单晶片由上至下是破碎层、损伤层、畸变层,最后一个是在畸变层下面由应力引起的应力延伸.在表面有损伤的地方,P-N结的二极管噪声将增加,这对于器件来说是极其不利的;并且在应力大的地方会增强P-N结的扩散,形成P-N结低击穿,金属离子比较密集,造成漏电流增加,形成软击穿.为了提高器件或集成电路的性能,必须使磨削液具有在除去破损层的时候能降低损伤层和应力层的能力.

在磨削液中加入表面活性剂,可使其产生良好的渗透作用和分散悬浮作用,渗透到磨料微粒之下,在磨粒的大强度摩擦后轻易去除破损层,又不至于伤害工件表面,提高工作的效率和速率,提高经济效益.减少磨料之间的摩擦,减少不必要的缺陷和破坏,使电子器件精度和优越性大大提高.

当固体颗粒团块受到机械力作用时,会产生微裂缝,但它很容易通过自身分子力的作用而愈合.当分散介质有表面活性剂存在时,表面活性剂分子会进入裂缝中吸附在固体界面上,产生一种“劈楔作用”.微裂缝不但无法愈合,而且越来越深和扩大,最后使它分裂成碎块,使得在相同机理下会提高研磨效率.

由于分散体系具有巨大的表面积,表面能很大,是热力学不稳定体系.表面活性剂吸附在固-液界面上,大大降低了表面自由能,减少了它们相互聚结的趋势.另外,由于表面活性剂吸附,使固体表面吸附层增厚,形成空间位垒,会使其稳定性增加^[7].阻碍颗粒相互靠拢,使新的表面裸露出来与磨料接触,并提高质量传输速率,进一步研磨使研磨效率大大提高.

4 表面活性剂在抛光工艺中的作用

IC特征尺寸的纳米化使得光刻技术增大了难度,为满足光刻技术的进一步应用,硅衬底的高完美性平坦化问题成为新一代IC发展的瓶颈.硅衬底的平坦化经历了单纯的机械抛光、化学抛光以及发展到现在的化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing,简称CMP),是公认的ULSI材料最好的、也是唯一的全局平坦化技术,尤其是硅片直径的不断变大(300 mm即将工业化),对其进行全局平坦化被认为是IC发展的前提.

硅衬底的CMP包括了化学和机械两重作用,是在碱性化学作用下形成硅酸盐颗粒,再在研磨料的摩擦下去除.在CMP过程中,抛光工艺固然重要,但与之相配套的抛光液和抛光布也是影响抛光效果的重要因素.表面活性剂在硅衬底抛光中起着非常重要的作用,它不仅影响着抛光液的分散性、颗粒吸附后清洗难易程度以及金属离子沾污等问题,更重要的是表面活性剂可以提高质量传递速率,以提高硅片平整度;并降低表面张力,降低损伤层厚度,减少损伤雾,还可以优先吸附,形成长期易清洗的物理吸附表面.由于表面张力降低,实现了高温均一化,有效地控制了高温非均化腐蚀(桔子皮现象)效果.

表面活性剂影响吸附的作用机理是:先把它分散于水中,当用到表面能量很高的硅单晶新抛镜面时,使它优先吸附于表面上,因是有大分子,它与表面间的吸附为物理吸附,它既能满足降低新生表面能量的要求,又易于吸附后的清洗.抛光时加入活性剂,由于活性剂的分散性和渗透性,加速了反应剂与反应产物的质量传递^[7].如图1中1、2、3处为损伤峰,它除了有向下去除速率,还有周围去除速率,而图1中4、5、6、7处为凹处,仅有向下去除速率,这样峰处

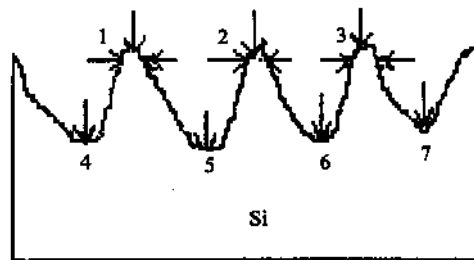


图1 抛光中加入活性剂,凹凸部位出现速率差的示意图

出现加速去除效果, 实现了低损伤, 高平整的表面。

5 表面活性剂在硅片加工工艺中的清洗作用

在硅的切片过程中, 切屑、油污等物易粘附在硅片表面和刀具上, 影响切削效果, 使机床和工件变脏, 切削液中的表面活性剂一方面能吸附各种粒子、油泥, 并在硅表面形成一层吸附膜, 阻止粒子和油污粘附在刀具和硅表面上, 另一方面可渗入到粒子和油污粘附的界面上, 把粒子和油污从界面分离随切削液带走, 而起到清洗作用使硅片表面洁净。大功率整流器件、二极管等均用磨片直接作衬底, 另外高质量磨片是保证高质量抛光的基础。而往往磨片清洗不干净不能进入下道工序, 返修率很高。所以为了生产出光洁度高表面清洁的磨片、抛光片, 影响硅片表面洁净最难去除的是微小颗粒和金属离子, 在磨片、抛光工艺中加入一些非离子表面活性剂可提高表面光洁度。

5.1 颗粒的去除

非离子表面活性剂不受酸、碱和电解质的影响, 并具有较强的渗透力, 活性剂分子可渗入硅片表面与吸附物之间向深处扩展, 如同向界面打入了一个“楔子”^[8] (见图 2), 起着劈开的作用, 将颗粒托起 (见图 3); 活性剂分子取而代之吸附在硅片表面上, 同时颗粒的周围也吸附了一层活性剂分子, 防止颗粒化学吸附在新生表面上。其次, 由于新生的表面能量很高, 会自发吸附周围浆料中的物质, 非离子表面活性剂可优先吸附于一般的带电固体表面上, 使物系的稳定性成倍增加。若选用了聚氧乙烯链结构的活性剂, 它吸附时以非极性碳氢链与固体接触为主, 亲水的聚氧乙烯链则大部分伸向水中, 形成较厚的保护层, 形成粒子相接近的空间障碍, 有利于提高去除颗粒的效果。再有, 非离子表面活性剂的分子较大, 与硅片表面形成易清洗的色散力吸附, 容易去除。溶液中颗粒在表面沉淀的机制可分为两步: 在晶片与它附近的颗粒之间存在引力, 使这些颗粒迅速被吸附^[1]; 这种吸附产生浓度梯度, 引起颗粒向晶片扩散^[2]。硅片表面电势为负值, 理论和实验结果都表明, 硅片在水中仅吸附电势为正的粒子, 而范德华力始终为引力。因此, 只有通过控制颗粒与硅片之间的静电力来阻止沉积。为了抑制颗粒在衬底表面的沉积, 最基本的一点是, 要使衬底表面与颗粒表面必须具有相同的电势, 可以通过加入表面活性剂来实现。经过实验实现了无接触花篮高效率集中清洗。可见, 选择适用的表面活性剂对整个硅加工工艺的工作效率, 经济效益, 成品质量等多方面都有很大的益处。

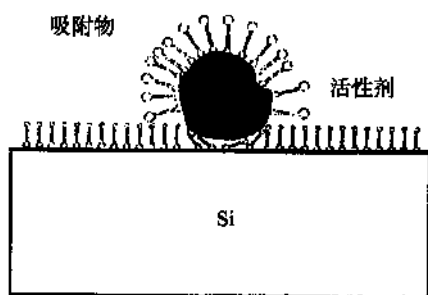


图 2 表面活性剂的强渗透特性示意图

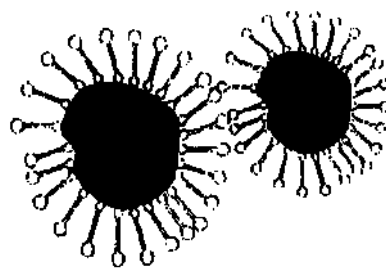


图 3 溶液中的颗粒被表面活性剂包围托起示意图

5.2 金属离子的去除

在硅片加工中不可避免地引入了钠、镁、钙等重金属离子。这些重金属离子会使少子寿命大大下降, 漏电流增加^[9]。这些金属杂质在硅中有很大的扩散系数, 当硅单晶片在高温下反复加工时, 杂质会进入硅片内部, 使器件漏电流增大, P-N 结软击穿, 材料电阻率也会发生变化, 影响器件稳定性和可靠性。尤其对于甚大规模集成电路 ULSI, 金属离子要求 $<10^{-10}$, 所以必须从加工每一道工序严格把关。在磨片、抛光浆料中加入螯合剂可有效去除金属离子, 因为这种表面活性剂有机结构中的主要成分是螯

合环, 它的两端有 N-O 共用电子对和金属离子作用, 将其拉向螯合环, 将金属离子包裹进去, 即螯合作用。由于螯合剂易溶于水, 不对硅单晶加工带来其它负面影响, 国际上通用的螯合剂是 EDTA, 但因其本身结构中带有钠离子, 会影响器件性能。

6 结束语

由于表面活性剂特有的优点, 在微电子行业中的应用越来越广泛, 随着微电子的不断发展, 对表面活性剂性能(分散性、悬浮性、及去污能力)的要求也会越来越高, 并且在硅片加工工艺中根据不同需求, 需要几种表面活性剂组合形成复合表面活性剂, 新型表面活性剂的研制将会给微电子发展带来新的发展机遇。

参考文献:

- [1] 万群. ULSI 用硅片的缺陷与表面质量 [J]. 稀有金属, 1997, 22 (3): 172-174.
- [2] 郑忠. 表面活性剂的物理化学原理 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995.
- [3] 曹亚. CMC 型高分子表面活性剂在固/液界面上的吸附 [J]. 物理化学学报, 1999, 15 (10): 952-955.
- [4] 徐燕莉. 表面活性剂的功能 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] 刘玉岭, 檀柏梅, 张楷亮. 超大规模集成电路衬底材料性能及加工测试技术工程 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [6] 刘玉岭, 檀柏梅, 孙光英, 等. 硅单晶片研磨液的研究 [J]. 稀有金属, 2001, 25 (6): 431-433.
- [7] 刘玉岭, 檀柏梅, 郝国强, 等. 硅的切削液的分析研究 [J]. 电子器件, 2001, 24 (2): 113-119.
- [8] Di Weiguo, Liu Yuling, Tan Baimei. The research of silicon wafer's polishing fog [A]. ICSICT [C]. 2001, 294-296.
- [9] 刘玉岭. 硅单晶片镜面吸附物吸附状态的研究 [J]. 稀有金属, 1999, 23 (2): 85-89.
- [10] Diane Hymes, Igor Malik. Brush scrubbing emerges as future Wafer-cleaning technology [J]. Solid State Technology, 1997, 40 (7): 209-214.

Application of Surfactant in Semiconductor Silicon Crystal Processing

LIU Yu-ling, TAN Bai-mei, ZHAO Zhi-wen, HAO Zi-yu

(School of Information Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The application of surfactant in microelectronics, especially in silicon slicing, grinding, polishing and cleaning, is becoming widely, because it can reduce surface tension, dispersing, suspension and osmosis. The surfactant is becoming necessarily assistant material to decrease damage, defect and contamination. This paper analyses effect mechanism and influence on silicon performance of the surfactant.

Key words: silicon wafer; surfactant; osmosis; dispersion; cleaning



作者简介: 刘玉岭, 教授、博士生导师。毕业于南开大学化学系, 多年来从事集成电路、高频器件的基础材料的制备、加工检测及外延材料性能与结构化方面的研究, 并在硅单晶衬底材料抛光与检测, 硅外延材料制备新技术, 硅/硅材料键合新技术, 分立器件与规模集成电路制备技术等多种材料的更新换代、技术创新方面取得多项重大发明成果。先后获国家发明奖共 5 项, 省部级科技成果奖 19 项, 发表论文 100 余篇, 三大索引收录近 20 篇, 出版《压力传感器设计制造与应用》, 《超大规模集成电路衬底材料性能及加工测试技术工程》专著 2 部。

联系电话: 022-26564423; E-mail: liuyl@jingling.com.cn