

半导体硅材料研磨液研究进展

杨杰¹, 曾旭¹, 李树岗², 贺岩峰¹

(1. 长春工业大学, 吉林 长春 130012; 2. 上海新阳半导体材料有限公司, 上海 201616)

[摘要]随着IC制造技术的飞速发展,为了增加IC芯片产量和降低单元制造成本,硅片逐渐趋于大直径化,然而为了满足IC封装的要求,芯片的厚度却在不断的减小。因此,对硅片加工的表面质量提出了更高的要求。文章详细说明了硅片研磨机理及工艺条件;重点阐述了在半导体硅片的研磨过程中研磨液的组成及各组分的作用;并介绍了国内外研磨液的发展现状,指出了其优缺点;最后强调了研磨液开发的重要性。

[关键词]研磨液; 研磨; 硅片; 悬浮

[中图分类号]JTQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2009)08-0087-03

Research Progress on the Lapping Slurry of Semiconductor Si-materials

Yang Jie¹, Zeng Xu¹, Li Shugang², He Yanfeng¹

(1. Changchun University of Technology, Changchun 130012; 2. Shanghai Sinyang Semiconductor Materials Co., Ltd., Shanghai 201616, China)

Abstract: With the rapid development of IC manufacturing technology, in order to increase the yields of chips and reduce unit manufacturing cost, the diameter of wafer trends to be larger, but in order to meet the requirements of IC package, the thickness of chip is constantly decreasing. Thus, the higher requirement of silicon surface quality has been put forward. In the paper, the detailed description of mechanism and process conditions were given; the composition of lapping slurry and the role of the various components were focused on; and the development of lapping slurry was reviewed at home and abroad, and the advantages and disadvantages were pointed out; Finally the importance of the development of slurry was emphasized.

Keywords: lapping slurry; lapping; silicon wafer; suspension

目前集成电路(IC)技术已经得到了迅速发展,并且成为世界上最高新和最庞大的产业之一^[1]。IC的特征尺寸也正向着更小的尺寸挺进,预计在2010年达到0.05 μm。目前全球90%以上的IC都要采用硅片作为衬底材料^[2],因此以硅片作为IC技术衬底材料的精密加工与成型成为制约IC技术前进的关键因素。

在硅片加工成型过程中研磨是一道重要的工艺。这是由于切片之后的硅片没有合乎半导体制程所要求的曲度、平坦度、平行度,又因为硅片抛光过程中表面磨除量仅约5 μm,所以无法大幅度改善硅片的曲度与平行度。这使得研磨成为硅片抛光制程之前,有效地改善硅片表面质量的前提和基础^[3]。而作为硅片研磨工艺所需要的研磨液,是影响研磨后硅片质量的首要因素^[4],故文章就以研磨液为论述对象,探讨研磨液的研究现状,并对研磨液的未来发展进行了展望。

1 硅片的研磨加工

硅片研磨是磨料对工件表面的切削、活性物质的化学作用及工件表面挤压变形等综合作用的结果。某一作用的主次程度取决于加工性质及加工过程的进展阶段。研磨的实质是用游离的磨粒通过研具对工件表面进行包括物理和化学综合作用的微量切削,其速度很低,压力很小,经过研磨的工件获得0.001 mm以内的尺寸误差,表面的粗糙度可以达到0.1 μm,甚至更小,表面几何形状精度和一些位置精度也可进一步提高。

晶片研磨过程的控制,是以研磨盘转速与所施加的荷重为主。首先研磨压力须由小慢慢增加,以使研磨浆料能够均匀散布,及去除晶片上的高出点(高出点为研磨过程中最初应力集中之处,在高荷重时容易破裂,稳定态的研磨压力一般在100 g/cm²左右,而研磨时间约为10~15 min,在研磨结束前亦须慢慢将研磨压力降低。研磨中的磨料的作用是滚轧作用及微切削作用。如图1所示,磨粒作用在凹凸和微裂纹的表面上,随着研磨加工的进行,一部分磨粒由于研

压力的作用嵌入研磨盘表面,用露出的尖端刻划工件表面进行微切削加工。另一部分磨粒则在工件与研磨盘之间发生滚动,产生滚轧效果。

由于硅片的抗拉强度比抗压强度小,故在给磨粒加压时,就在硅片加工表面的拉伸应力最大部位产生呈圆锥状或八字状等形状的微裂纹;当压力解除时,最初产生的裂纹中的残余应变复原,结果又新产生拉伸应力大的部分,如此反复。当纵横交错的裂纹扩展并互相交叉时,受裂纹包围的部分就会产生脆性崩碎形成碎片,即形成磨屑,最后脱离工件,从而达到表面平坦化的目的。在硅片的研磨加工中,研磨液是影响研磨质量的最重要因素。

2 研磨液的组成与作用

研磨液一般的主要成分为:增稠剂、分散剂、pH调节剂、表面活性剂与螯合剂等^[4-6],研磨液与磨料、去离子水混合后就构成了研磨浆料^[3]。一些研究人员可以根据客户所要达到的研磨产品的具体标准,来向其中添加所需的添加剂。下面分别介绍一下研磨液的几个主要成分。

2.1 增稠剂

增稠剂又称胶凝剂,它主要是用来提高研磨液粘度,使磨料保持均匀的稳定的悬浮状态或乳浊状态,或形成胶体。增稠剂种类较多,选择时除要考虑产品的流动性、透明度、稠度、凝胶性、悬浮力与屈服值外,还应注意选用用量少而增稠效果好,与主体成分相容性好而不产生相分离,储存时不引起霉变和析出的水溶性高分子化合物。一般采用的增稠剂为:多糖类高分子化合物(淀粉、黄原胶)^[7]、纤维素高分子化合物(羟甲基纤维素、羟乙基纤维素及其盐类)^[5]、聚丙烯酸乳液类(ASE-60)^[8]等。

2.2 分散剂

分散剂主要采用一种在分子内同时具有亲油性和亲水性两种相反性质的界面活性剂。可均匀分散那些难溶于液体的无机固体颗粒,同时也能防止固体颗粒凝聚沉降,达到

悬浮磨料的效果。分散剂的作用机理: 这些界面活性剂吸附于固体颗粒的表面, 使凝聚的固体颗粒表面易于湿润。高分子型的分散剂, 在固体颗粒的表面形成吸附层, 使固体颗粒表面的电荷增加, 提高形成立体阻碍的颗粒间的反作用力。磨料通常硬度很高, 加入分散剂可使研磨液具有良好的分散性, 使磨料分布均匀, 并且短时间内不会产生沉淀, 在很大程度上提高了研磨速率和研磨质量。如果磨料分散不均匀, 则会使表面平整度(TTV)大大下降且容易产生划伤。在研磨液中一般采用三聚磷酸盐类或聚丙烯酸类分散剂^[9]。

2.3 pH 调节剂

在研磨过程中, 由于磨料的对硅片磨损, 而造成表面产生一片原子损伤层(硅原子间距 0.117 nm, 损伤层为几个微米)。这个损伤层表面存在大量的新断开的化学键, 活性很强^[10]。



研磨液中添加碱性物质, 可以与硅片损伤层表面的硅原子发生反应, 表面生成半程亲水性的硅化合物, 这样在研磨的过程中, 能增加硅片表面的润湿性, 从而减少硅片表面点划伤缺点的增多。磨料与碱也起着强烈的化学吸附作用(磨料与碱发生化学反应), 磨料与硅片之间, 在与碱液反应后, 新生断键相互作用, 如静置时间较长后, 很难将磨料与研磨液从硅片上冲洗下来, 所以研磨液的 pH 不能过高(目前国外的研磨液产品均呈现弱碱性, 如美国 PRP 公司生产的 Aqualap®200, pH 为 8.5~9.5); 研磨工艺完毕后, 应该立即用水冲洗硅片与研磨台面^[3, 11]。

现在通常加入的是有机碱, 如果采用无机碱, 会引入额外的金属离子, 这些金属离子在研磨过程中, 会附着在硅片表面, 导致其清洗困难。有机碱除了有调节 pH 的作用以外, 还对金属离子有螯合作用。研磨液一般用去离子水稀释十几倍后进行使用, 目前所用到的有机碱通常是有机胺类, 它具有一定的缓冲作用, 使溶液的 pH 在一定范围内保持稳定状态^[4-5]。

2.4 螯合剂

据文献报道, 重金属杂质 Fe 会对硅片造成最严重的重金属污染, 当 Fe 浓度达到 $10^{10}/\text{cm}^3$ 以上时, 就会对器件失效造成极为严重的影响。而硅片的研磨工艺是造成器件铁污染的主要原因。由于研磨工艺中使用的研磨机基本上都采用球墨铸铁材质, 在研磨过程中磨料会使铸铁磨盘不断损耗, 大量的铁进入研磨液中, 而硅片表面裸露着的新断的化学键, 活性很强, 极易吸附极性很强的铁离子, 形成准化学键, 吸附在硅片表面, 一般很难清洗下来, 因而造成重金属铁污染^[12]。

在研磨液中, 一般加入乙二胺四乙酸及其钾盐, 它有五个螯合环能和几十种金属离子形成稳定的螯合物^[13-14]。也有采用一些高性能的螯合剂来对研磨工艺中的重金属离子进行螯合, 如河北工业大学刘玉岭教授采用的乙二胺四乙酸四(羟乙基乙二胺)FA/O 螯合剂, 它具有 13 个以上的螯合环, 能对普通的重金属离子产生较强的螯合能力^[15]。

2.5 表面活性剂

加入表面活性剂的目的主要是润湿磨料粒子与硅片表面, 乳化研磨液内部组分, 并在研磨过程中对硅片的研磨起到一定的润滑作用。溶液中加入表面活性剂, 活性剂分子会借助润湿作用迅速在硅片和颗粒的表面铺展开, 形成一层致密的保护层。活性剂分子亲水基会与硅片表面形成多点吸附, 磨料在硅片表面移动时, 渗透压使溶液中自由的活性剂分子及已吸附的活性剂分子的亲水基上未吸附的自由部分, 积极地向硅片与磨料的接触缝隙间伸入, 随时与硅片和磨料上出现的剩余自由键相吸引、结合, 促使硅片与磨料间的作用力减小, 对硅片的研磨起到润滑作用^[16]。在研磨加工时, 表面活性剂能起到一定的清洗作用, 清洗掉研磨过程中产生的磨屑和磨粒粉末, 从而提高磨片表面质量, 提高研磨精度。选择适宜表面活性剂, 可大大提高研磨后的清洗效果, 使研磨产物不易形成难清洗的表面吸附^[17-18]。

在研磨液中一般加入非离子型表面活性剂, 这类表面活性剂润湿性、乳化性比较好。如脂肪醇聚氧乙烯醚(俗称平平加系列), 它具良好湿润性能^[19]; 烷基酚聚氧乙烯醚(俗称 OP 系列), 化学性质稳定, 抗氧化性能强^[13-15]。

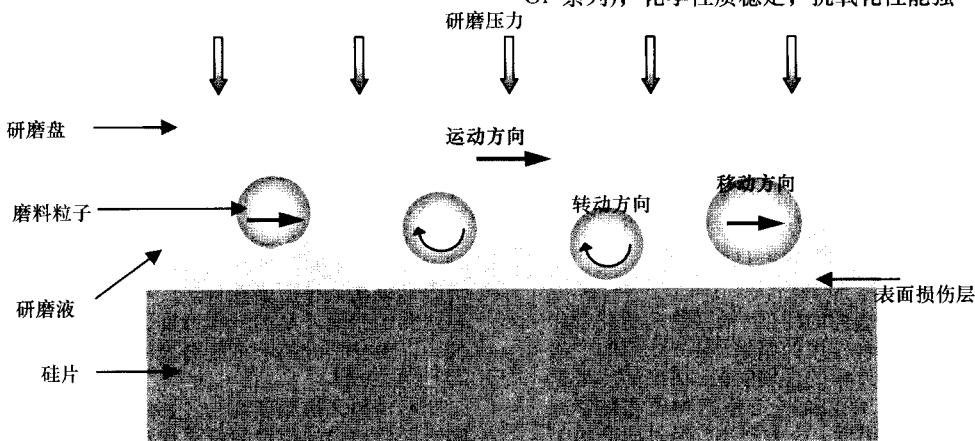


图 1 研磨加工机理

Fig.1 The Motion Mechanism in the Process of Wafer Lapping

3 国内外研磨液的发展现状

为了得到高质量的硅片, 需要对研磨过程中的研磨液有严格的要求。笔者经过长期对研磨液进行科研开发, 得出研磨液应该具有以下特点^[11, 20-23]:

- (1) 良好的悬浮性, 分散性要均匀, 在规定的时间内不能产生沉淀、絮凝、分层等问题;
- (2) 良好的流动性, 粘度低, 易于操作;
- (3) 稀释能力强, 便于降低成本, 提高生产、方便运输;
- (4) 研磨工艺后, 硅片与研磨台面易清洗, 不造成磨盘印;
- (5) 良好的润滑性, 在研磨工艺中降低点划伤与碎片缺

点码。

近些年来由于半导体行业的飞速发展, 国内一些生产厂家及许多高校的科研院所都对研磨液的研究显示出极大的兴趣。但普遍存在技术水平较低, 不能完全达到以上的五个要求, 所以半导体用硅片研磨液并没有实现国内产业化。如河北工业大学刘玉岭教授^[13-15]研制的研磨液, 该产品是由润滑剂、积压剂、非离子表面活性剂、防腐防腐剂、消泡剂等多种添加剂配制而成, 能大幅度提高研磨速率, 具有一定的润滑积压性、冷却、清洗、防锈性。洛阳轴承厂也对研磨液进行了开发研究。湖北省化学研究所^[24]研制了一种高悬浮力的水溶性研磨液, 是由高分子凝胶状悬浮剂、凝聚剂、酰胺

类防锈剂、水溶性润滑剂等组成。总的来说,目前国内开发的研磨液还存在着一些问题,主要有:悬浮能力较差,静置时间较长时,容易出现分水、沉淀现象;稀释能力较低等。

因此,目前国内还主要是依靠进口的研磨液,虽然国外部分产品自身也存在一些缺点,但其性能还是远远好于国产研磨液。如美国 PRP 公司生产的 Aqualap®19-C 研磨液,它具有非常高的稀释能力,大约稀释 12~14 倍水;Aqualap®19-C 在很高的稀释情况下有着超强的悬浮特性且完全水溶,具有生物降解能力,是一种白色、有微刺激性气味的奶状液体,显弱碱性。但其价格昂贵、粘度大,表面吸附比较严重,导致磨片清洗后表面易出花斑;pH 在 8 左右,碱性较弱,渗进性较差,不能很好地消除应力积累。随着器件结深越来越浅,很小的应力造成的缺陷与离子污染也可能造成软击穿。以上因素直接影响磨片的一次成品率且给下道工序带来危害^[10,18-19]。

鉴于 Aqualap®19-C 产品性能上的缺陷,美国 PRP 公司又研制出了 Aqualap®200 研磨液,主要用于硅片研磨,其悬浮性良好,稀释能力接近 20 倍;且研磨后,机台与硅片表面易清洗,可用于直径超过 300 mm 的大硅片的研磨;而且可以减少研磨过程中使用磨料的量,降低成本。克服了磨料不同批次之间的差异,使研磨浆的粘度更加稳定,研磨过程易于控制。所配成的研磨液,悬浮性稳定,长时间使用也不会发生改变。可以与氧化铝、FO 粉、碳化硅等磨料研磨。由于其特性良好,国内有一些生产厂家把它代替原来的 Aqualap®19-C,但是相比之下价格还是昂贵,大大提高了加工成本。目前国外也有对油溶型的研磨液进行研究,这类研磨液的润滑效果良好,经过研磨后硅片表面的平整度较好,但价格相对较高^[25]。

4 结语

在半导体硅片加工工艺中,研磨的作用是不可忽视的。从研磨装置到研磨工艺参数,再到研磨液的配制等,都对硅片表面的质量有很大影响,尤其研磨液更是当中主要考虑的因素。基于目前国产研磨液的现状,今后就更需要科研人员加强对研磨液的改进与开发,从研磨液成分及加工机理,特别是研磨液对磨料的悬浮性与分散性、对金属离子的螯合能力、以及硅片研磨后的清洗等方面着手进行。

因此,必须针对硅片的研磨加工机理和技术发展趋势,开发拥有自主知识产权的硅片研磨液,打破国外的技术垄断,并最终实现我国硅片制造业的跨越式发展。

参考文献

- [1]Chidambarampei Z J, Kassir S. Fine grinding of silicon wafers: a mathematical model for grinding marks[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2003, 43: 1595-1602.
- [2]康仁科,田业冰,郭东明,等.大直径硅片超精密磨削技术的研究与应用现状[J].金刚石与磨料磨具工程,2003,136(4):13-18.
- [3]林明献.硅晶圆半导体材料技术[M].中国台湾:全华科技图书股份有限公司,2001:630-635.
- [4]John L L. Lapping composition and method using same[P]. US20070251154, 2007.
- [5]Deliang D, Jesse L, Irle W. Stable aqueous slurry suspensions[P]. US7381690, 2008.
- [6]Ikeda S, Okuni S, Kato T. Double-sided simultaneous grinding method, double-sided simultaneous grinding machine, double-sided simultaneous lapping method, and double-sided simultaneous lapping machine[P]. US6652358, 2003.
- [7]Mesa R, Woodhall E W. Silica-free surface abrasion compositions and their uses[P]. CN 1926211, 2007.
- [8]Payne C C. Lapping slurry compositions with improved lap rate[P]. US4867757, 1989.
- [9]林涛,黄新辉.分散剂与缩合型增稠剂之间的相容性[J].涂料工业,2004,34:65-85.
- [10]张伟.硅片研磨和研磨液作用的分析[J].微纳电子技术,2007,4:206-210.
- [11]Pei Z J, Graham R F. Grinding of silicon wafers: A review from historical perspectives[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2008, 48: 1297-1307.
- [12]Larios M D, Ravkin M, Hetherington D L, Doyle J J. Post CMP cleaning for oxide and tungsten applications. *Semiconductor International*, 1996, 3:121-123.
- [13]仲路和,刘玉岭.一种用于硅单晶片的研磨液[P].CN101092552, 2006.
- [14]仲路和,刘玉岭.硅片研磨液[P].CN1872930, 2006.
- [15]刘玉岭,周建伟,张伟.半导体硅晶片水基研磨液[P].CN1858087, 2006:3-6.
- [16]肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003,90.
- [17]谭刚,吴嘉丽.硅衬底的化学机械抛光工艺研究[J].仪器仪表学报,2005,26(8):15-19.
- [18]张伟,周建伟,刘玉岭,等.硅片研磨表面状态的改善和研磨液的改进[J].制造技术,2006,31(10):758-761.
- [19]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.
- [20]Heisel U, Avroutine J. Process analysis for the evaluation of the surface formation and removal rate in lapping[J]. Annals of the CIRP, 2001, 50(1): 229-232.
- [21]Marinescu I D, Shoutak A, Spanu C E. Technological assessment of double side lapping of silicon[J]. Abrasives, 2002, (4): 5-9.
- [22]Wei J, Xunlang L. Lapping technique of InP Single Crystal Wafer[J]. Crystal Research and Technology, 1997, 32(2): 243-247.
- [23]Liu W J, Pei Z J, Xin X J. Finite element analysis for grinding and lapping of wire-sawn silicon wafers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129(1): 2-9.
- [24]魏振华,周国英.高悬浮力水溶性防锈研磨液[P].CN1392179, 2003.
- [25]John L L. Non-aqueous lapping composition and method using same[P]. US20060289387, 2006.

(本文文献格式:杨杰,曾旭,李树岗,等.半导体硅材料研磨液研究进展[J].广东化工,2009,36(8):87-89)