

УДК 546.28

ВОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ПЛАСТИН МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Я.А. Косенок¹, В.Е. Гайшун¹, О.И. Тюленкова¹, В.Г. Денисман²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²Филиал «Камертон» ОАО «Интеграл», Пинск, Беларусь

AQUEOUS COMPOSITIONS BASED ON NANOSIZED SILICA PARTICLES FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING OF SILICON WAFERS

Ya.A. Kosenok¹, V.E. Gaishun¹, O.I. Tyulenkova¹, V.G. Denisman²

¹F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

²«Kamerton» subsidiary of JSC «INTEGRAL», Pinsk, Belarus

Описывается методика приготовления суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния. Исследуется процесс и приводятся результаты химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния, проведенные в производственных условиях. Даются рекомендации по использованию полирующих композиций в процессе химико-механической полировки. При использовании полирующих суспензий СПС-81М и СПС-55М в процессе ХМП пластин монокристаллического кремния достигается высокое структурное совершенство и атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра.

Ключевые слова: химико-механическое полирование, пирогенный диоксид кремния, наноразмерные частицы, поверхность, шероховатость.

The method of preparation of suspensions based on nano-sized particles of fumed silica is described. The process and results of chemical-mechanical polishing of silicon wafers carried out in industrial environments are investigated. Recommendations on the use of polishing compositions in the chemical-mechanical polishing are making. When using the polishing suspensions SPS-81M and SPS-55M in the process of single-crystal silicon wafer CMP, high structural perfection and atomic smoothness of the surface roughness are achieved at the level of tenths of a nanometer.

Keywords: chemical-mechanical polishing, fumed silica, nanosized particles, surface, roughness.

Введение

При обработке полупроводниковых подложек для микроэлектроники особое внимание уделяется микрорельефу (шероховатости) поверхности. Основными требованиями, обеспечивающими пригодность подложки для выращивания эпитаксиальных полупроводниковых плёнок, являются высокое структурное совершенство и атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра. В настоящее время постоянно происходит поиск новых методов обработки и материалов для их осуществления [1]. Одно из решений этой задачи состоит в разработке новых полирующих суспензий на основе высокодисперсных кремнезёмов (аэросилов), синтезированных путем высокотемпературного гидролиза тетраоксида кремния в пламени водородно-кислородной горелки и относящихся к наноматериалам вследствие нанометровых размеров первичных частиц ($d = 5\text{--}50$ нм). Жидкофазные суспензии на их основе применяются в различных отраслях науки и техники: при производстве высокотемпературной износостойкой керамики, полимеров, кварцевого стекла коллоидным золь-гель методом, для полировки полупроводниковых и других материалов. Тем не менее, физико-химические процессы,

протекающие в суспензиях на основе наноразмерных частиц SiO_2 , а также их физико-химические, реологические, структурные и полирующие свойства, изучены недостаточно.

Эффективность химико-механической полировки (ХМП) пластин монокристаллического кремния заключается в получении зеркальной, гладкой, ровной поверхности с нанометровой (субнанометровой) шероховатостью при достаточно высокой скорости съёма материала. Концентрированная суспензия на основе SiO_2 должна содержать частицы минимальных размеров для обеспечения однородности геометрических и структурных свойств полируемых поверхностей. Также суспензии должны быть однородными по фазовому и элементному составу, высокостабильными, простыми в приготовлении и использовании, дешевыми и экологически безопасными [2].

В настоящее время за рубежом ряд компаний (Degussa и Wacker (Германия), Nalco (США) и др.) производят различные марки концентрированных дисперсий на основе SiO_2 [3]–[5]. Применение готовых суспензий упрощает процесс приготовления полирующих композиций, но в то же время эти суспензии имеют низкое значение pH, что приводит к увеличению времени предварительной полировки и их использование

требует дорогостоящих импортных полировальников и повышенного расхода суспензии (до 200–300 мл/мин), что ведет к существенному удорожанию процесса полировки. В странах СНГ концентрированные суспензии, содержащие наноразмерные частицы диоксида кремния, не производятся в промышленных объемах.

Так, на стадии полировки пластин монокристаллического кремния на филиале «Камертон» ОАО «Интеграл» (г. Пинск) используется суспензия фирмы Nalko (США). При этом существуют проблемы, связанные с возникновением нарушенного слоя после финишной полировки этими суспензиями. Таким образом, исследования по разработке и внедрению высокоэффективных полирующих композиций являются актуальными для нашей республики и других стран СНГ.

1 Экспериментальная часть

Нами разработаны высококонцентрированные суспензии на основе наноразмерных частиц диоксида кремния, которые могут использоваться в качестве полирующих композиций на I и II стадиях химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния.

Форма и размер частиц в полирующих суспензиях существенно влияют на скорость съема и шероховатость полируемой поверхности. В качестве полирующих частиц был выбран пирогенный кремнезём (аэросил) ОХ-50 (Degussa AG, Германия) с минимальной удельной поверхностью ($S_{\text{БЭТ}} \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$) и слабой агрегированностью первичных частиц. Индивидуальные частицы аэросила ОХ-50 оказываются настолько слабо связанными между собой, что их можно диспергировать до агрегатов коллоидных размеров (рисунок 1.1).

Методика приготовления водных полирующих композиций включает три стадии: смешение исходных компонент, ультразвуковое диспергирование и очистку полученной смеси от технологических примесей путём центрифугирования (рисунок 1.2). Для повышения концентрации суспензий, что экономически целесообразно, в состав добавляют различные поверхностно-активные вещества (этиленгликоль, глицерин и др.) [6]. Благодаря этому увеличивается также

смачиваемость поверхности пластин при полировке и возрастает скорость съема. В качестве стабилизаторов использовались этилендиамин, для суспензий применяемых на I стадии полировки, и гидроксид натрия, для суспензий применяемых на II стадии полировки.

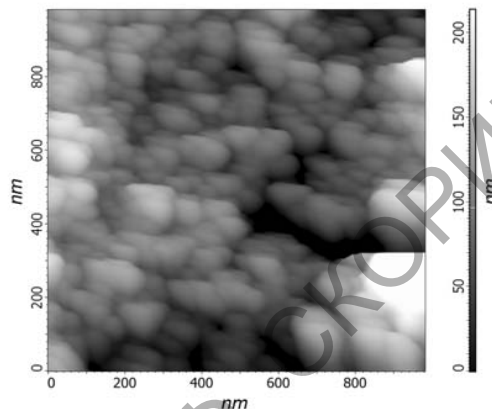


Рисунок 1.1 – АСМ изображение сухого остатка водной суспензии аэросила ОХ-50

Контроль параметров включает измерения плотности, pH и вязкости суспензий. Полирующие композиции представляют собой суспензии молочного цвета и имеют характеристики, представленные в таблице 1.1.

Испытания полирующих композиций осуществляли в производственных условиях филиала «Камертон» ОАО «Интеграл» на станках Ю1М3.105.016 типа «Ладья». Опробование проводилось на пластинах 100 КЭФ 0,5(111) СП10. Для корректировки pH суспензии добавляли этилендиамин в разбавленную суспензию. В качестве полировальников использовали политан на I стадии полировки и сегаль – на II стадии. После прохождения партий пластин по всему маршруту обработки проводилось сравнение геометрических параметров и параметров внешнего вида пластин. Контроль качества поверхности пластин проводился с помощью микроскопа. Исследования топографии поверхности пластин монокристаллического кремния проводились на высокоразрешающем атомно-силовом микроскопе SOLVER P 47-PRO (фирмы «NT – MDT», Россия).



Рисунок 1.2 – Схема получения водных полирующих композиций

Таблица 1.1 – Основные характеристики полирующих композиций для ХМП полупроводниковых пластин кремния

Характеристика	Марка суспензии	
	СПС-55М	СПС-81М
Стабилизирующее основание	NaOH	Этилендиамин
Содержание SiO ₂ , масс. %	25,0	23,0
Диаметр частиц SiO ₂ , нм	80–100	60–80
Плотность, г/см ³	1,168–1,172	1,138–1,142
pH при 20 °С	10,4–10,8	12,4–12,8
Вязкость, мПа·с	3,5	3,1
Внешний вид суспензии	Жидкость молочного цвета	
Срок годности	не менее 6 месяцев	

2 Результаты и их обсуждение

Современный процесс изготовления полупроводниковых пластин – это комплекс взаимосвязанных друг с другом операций. Параметры плоскостности закладываются на операциях доводки свободным или связанным абразивом, а окончательное формирование рельефа поверхности пластин происходит на этапе химико-механического полирования. В настоящее время принята определенная последовательность операций при финишной обработке полупроводниковых пластин кремния (рисунок 2.1).

При ХМП с помощью полирующих композиций необходимо учитывать связь коллоидно-химических свойств полировального состава со свойствами обрабатываемой поверхности. Так, входными факторами являются дисперсионная среда, размер и форма частиц твердой фазы, вязкость композиции, а также температура окружающей среды [1]. Основные технологические параметры разработанных полирующих композиций приведены в таблице 2.1.

В основе процесса химико-механической полировки лежат химические реакции между компонентами жидкой среды и полируемым материалом. На начальной стадии происходит растравливание поверхности подложки, по дефектам образуются грубые риски и ямки в зависимости от характера нарушений. Использование в ХМП щелочных сред приводит к образованию на поверхности полупроводников их оксидов, которые хорошо растворимы в щелочах, или рыхлых с низкой прочностью гидроксидов, которые легко удаляются механически.

При создании щелочных сред были использованы щелочи этилендиамин (CH₂)₂(NH₂)₂ (для I стадии полировки) и NaOH (для II стадии полировки). Химическая реакция взаимодействия может быть записана в следующем виде:

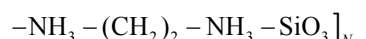
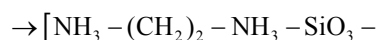
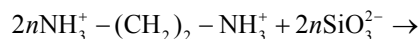
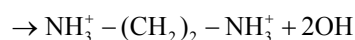
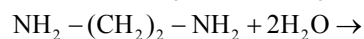
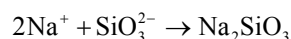
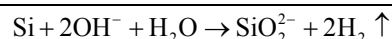


Таблица 2.1 – Основные технологические параметры процесса ХМП пластин монокристаллического кремния полирующими композициями на основе наноразмерных частиц диоксида кремния

Характеристика	Марка суспензии	
	СПС-81М	СПС-55М
Стадия использования	I стадия	II стадия
Рекомендуемое разбавление	1:10	1:10
pH после разбавления	11,2–11,6	10,4–10,6
Плотность после разбавления, г/см ³	1,005	1,01
Давление, кгс/см ²	0,4	1,0
Расход суспензии, мл/мин	50	200
Температура полировки, °С	51–55	48–50
Время обработки, мин	50	8
Величина съёма, мкм	30	1
Рекомендуемый тип полировальника	политан	сегаль

Величина pH в данном случае играет большую роль. При pH < 10 химическая реакция образования щелочных соединений неустойчива и возможен контакт частиц твердой фазы с поверхностью монокристалла. Напротив, высокая концентрация щелочи приводит к постепенному переходу от полирования к химическому травлению поверхности пластин с высокими скоростями. В средах с pH > 13 характерно появление областей локального вытравливания (ямки) (рисунок 2.2). В этих условиях уменьшается влияние твердых частиц SiO₂ на выравнивание рельефа вследствие их растворения в избытке щелочи до образования монокремниевой кислоты.

Длительное или многократное использование одной суспензии также обуславливает переход от полирования к травлению вследствие уменьшения концентрации щелочного компонента при химическом взаимодействии с кремнием. Рекомендуются для I стадии полирования среды с pH=11,0–13,0, а для II стадии – с pH=10,5–11,0.

С помощью полировальника подают полировальный состав к поверхности обрабатываемого материала, снимают материал и отводят продукты обработки. Из-за малого размера частиц

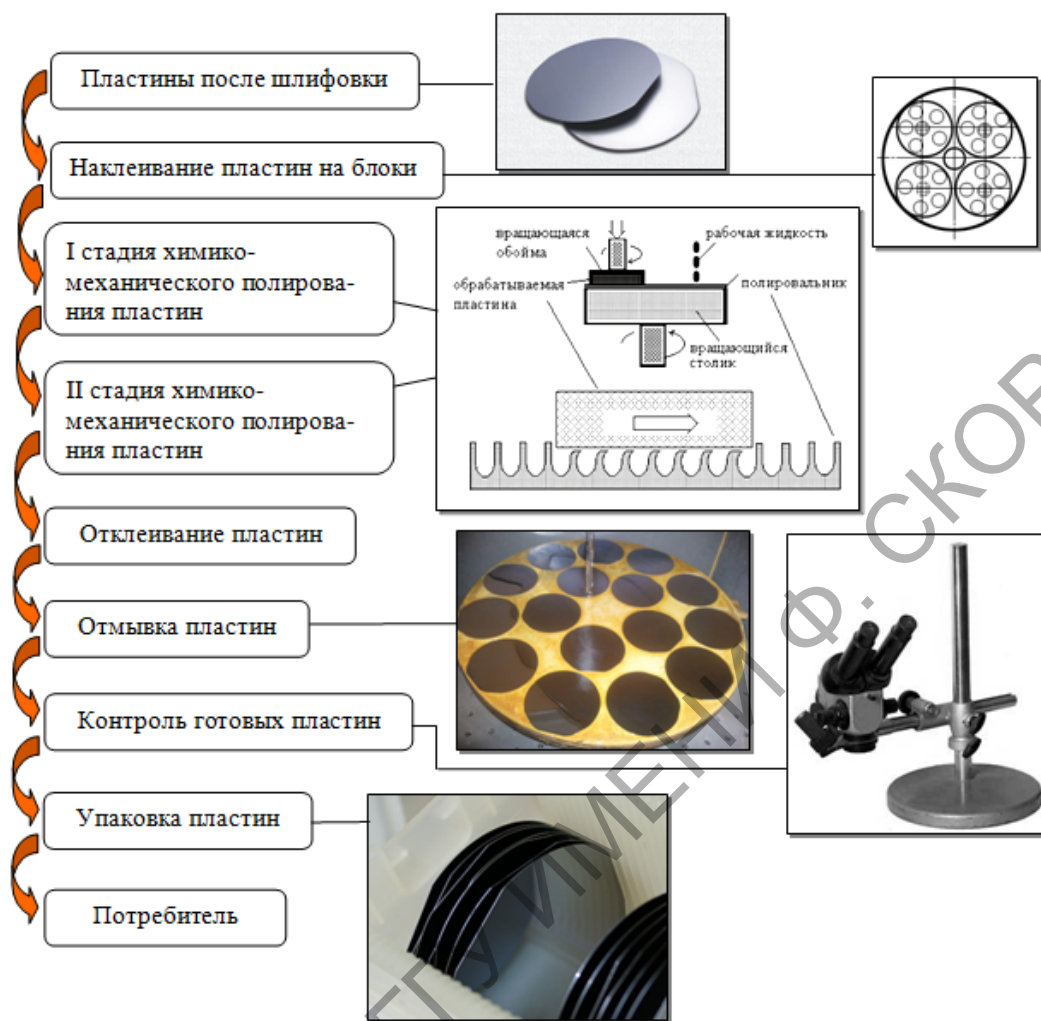


Рисунок 2.1 – Схема финишной обработки полупроводниковых пластин кремния

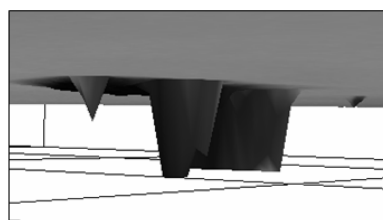
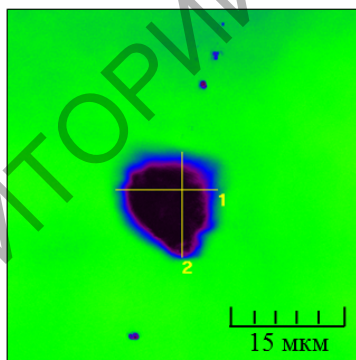


Рисунок 2.2 – Изображение участка пластины, полученное с помощью конфокального микроскопа

между ними и обрабатываемым материалом прямого контакта почти не происходит, благодаря чему поверхность пластин получается без рисок и царапин. В зависимости от состава используемой суспензии, температуры обработки и давления на пластины может преобладать химическая или механическая составляющая процесса полирования.

После прохождения партий пластин по всему маршруту обработки проводилось сравнение геометрических параметров и параметров внешнего вида пластин (таблица 2.2). Приведенные данные показывают, что при использовании суспензий СПС-81М и СПС-55М достигается требуемое качество пластин. Отличие по качеству пластин по сравнению с использованием суспензий

Nalko 2358 Nalko 2360 состоит в отсутствии нарушенного слоя. При исследовании поверхности пластин кремния после I и II стадий химико-механической полировки с использованием АСМ (рисунок 2.3) наличие поверхностных дефектов и нарушение поверхностного слоя не установлено. Шероховатость поверхности оценивается тремя возможными параметрами: R_a , R_z и R_{max} . Параметр R_a характеризуется средним арифметическим отклонением точек измеренного профиля от его средней линии. Параметр R_z показывает высоту неровностей рельефа по десяти точкам. Параметр R_{max} характеризует наибольшую высоту неровностей профиля на балловой длине L [1]. При использовании полирующих суспензий СПС-81М и СПС-55М в процессе ХМП пластин монокристаллического кремния достигается высокое структурное совершенство и атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра.

Таблица 2.2 – Параметры полупроводниковых пластин после финишной обработки суспензиями СПС-81М и СПС-55М

Параметр	Значение
Клин, мкм	6–12
Микроцарапины, %	10
Реставрация, %	10
Шероховатость рабочей поверхности после I стадии ХМП	
R_a , нм	0,55–1,07
R_z , нм	1,21–1,35
R_{max} , нм	3,67
Шероховатость рабочей поверхности после II стадии ХМП	
R_a , нм	0,195–0,202
R_z , нм	0,90
R_{max} , нм	0,54–0,61
Дефектность поверхностного слоя	Полное отсутствие нарушенного слоя

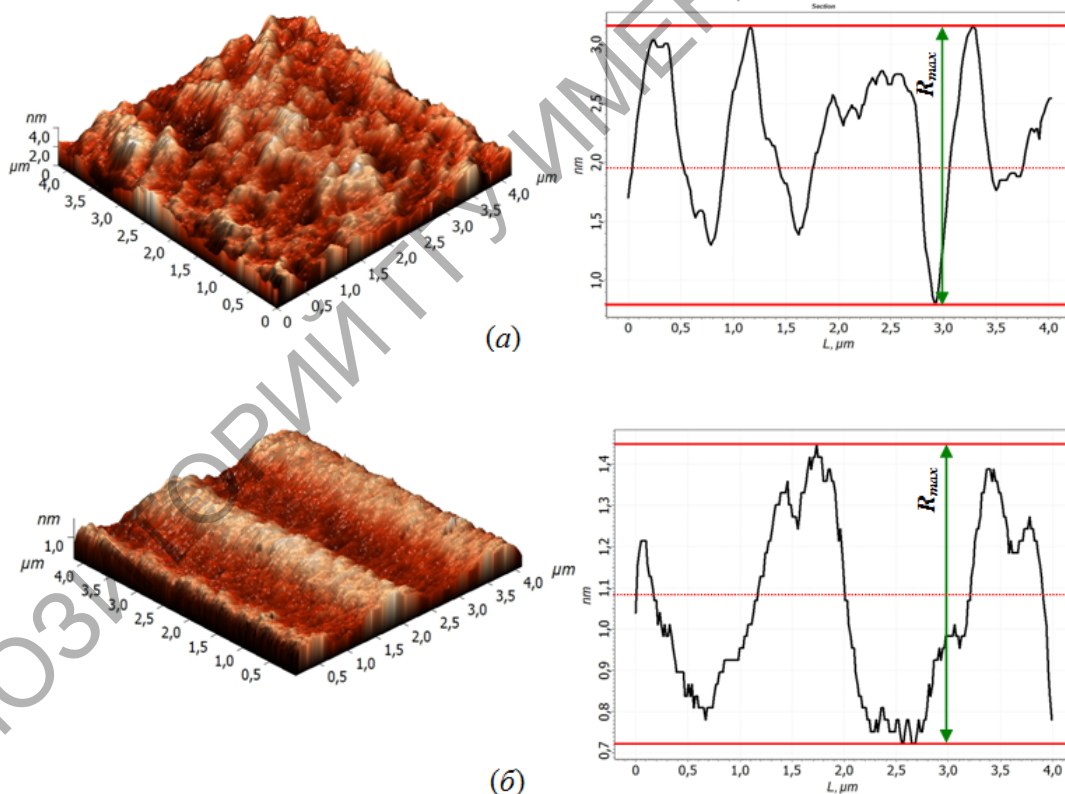


Рисунок 2.3 – АСМ изображения и сечение поверхности кремния после I стадии ХМП (а) и II стадии ХМП (б) суспензией на основе аэросила ОХ-50

Заключение

При оптимальных соотношениях концентрации компонентов в полирующих композициях обеспечивается эффективное ХМП пластин монокристаллического кремния с шероховато-

стью на уровне десятых долей нанометра и полным отсутствием нарушенного слоя. Предварительные испытания показали, что полирующие композиции удовлетворяют основным требованиям для ХМП пластин монокристаллического

кремния трех кристаллографических ориентаций (111), (110), (100) марок КЭС, КЭФ и КДБ с различным удельным сопротивлением. Разработка технологии получения концентрированных суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния, позволит отказаться от дорогостоящих материалов для её приготовления и снизить затраты на производство единицы конечной продукции. В Республике Беларусь в разработке подобных материалов заинтересованы предприятия электронной промышленности, в частности, филиал «Камертон» (г. Пинск, ОАО «Интеграл») и ряд родственных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юзова, В.А. Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники: курс лекций / В.А. Юзова, Г.Н. Шелованова. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 220 с.

2. Артемов, А.С. Инновационные аспекты технологии химико-механического нанополирования (ХМП) материалов полупроводниковой электроники / А.С. Артемов, И.Г. Рузавин, С.Б. Фарафонов // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития

в условиях Волгоградской области. – Волгоград: ВолГУ, 2009. – С. 27–50.

3. *Process for producing polishing composition*: pat. 6248144 US, МПК С 01 В 33/141, С 09 К 3/14 / Kazusei Tamai, Katsuyoshi Ina; заявитель Fujimi Incorporated. – № 09/616974; заявл. 14.07.00; опубл. 19.06.01. – 2001. – 10 с.

4. *Silica-based slurry*: pat. 6656241 US, МПК G 09 G 1/02, G 09 G 1/07 / Stuart D. Hellring, Colin P. McCann, Yuzhuo Li, Jason Keleher; заявитель PPG Industries Ohio, Inc. – № 09/882548; заявл. 14.06.01; опубл. 02.12.03. – 2003. – 20 с.

5. *Chemical mechanical polishing slurry and method for using same*: pat. 6533832 US, МПК С 09 G 1/04 / J. Scott Steckenrider, Brian L. Mueller; заявитель Cabot Microelectronics Corporation. – № 2002/0032987; заявл. 26.06.98; опубл. 21.03.02. – 2003. – 5 с.

6. *Состав полирующей суспензии*: пат. 2280056 Российская Федерация, МПК С 09 G 1/02 / В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, И.М. Мельниченко, Я.А. Косенок; заявитель Гомельский гос. ун-т. – № 2003137240/04; заявл. 23.12.03; опубл. 10.06.05. – 2006. – 6 с.

Поступила в редакцию 25.07.14.