

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ХИМИКО- МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В.Е. Гайшун¹, Я.А. Косенок¹, О.И. Тюленкова¹,
В.В. Туров², В.М. Гунько²

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины
ул. Советская 104, 246019, г. Гомель, Беларусь

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164

В статье описывается методика приготовления полирующих суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного кремнезема, приводятся их основные технологические характеристики, а также даются рекомендации по их использованию в химико-механической полировке полупроводниковых пластин монокристаллического кремния.

Введение

В течение последних 10 лет происходит постоянный рост рынка высокотехнологичных компонентов для химико-механического полирования (ХМП). За этот период рынок полупроводниковой техники пережил и бурный рост, который происходил с начала 1999 года по первую половину 2001 года, и тяжелый кризис (с конца 2001 по текущее время). И только в области ХМП наблюдается стабильный рост, как минимум 30 % в год. С такими темпами роста ХМП входит в тройку самых быстрорастущих областей микроэлектроники, наряду с технологиями применения плазмы и лазеров при производстве интегральных схем (ИС).

Необходимость применения ХМП связана прежде всего с увеличением числа слоев металлизации при производстве современных микросхем. В настоящий момент в массовом коммерческом производстве используется семи – восьмислойная металлизация, что приводит естественным образом к использованию ХМП для получения плоской, гладкой и бездефектной поверхности каждого слоя металла или диэлектрика.

Высокие темпы роста объема рынка оборудования и расходных материалов для ХМП связан, прежде всего, с его использованием не только при производстве процессоров, но и для производства микросхем памяти, поскольку ХМП способствует увеличению плотности элементов на подложке, что, в свою очередь, ведет к удешевлению производства микросхем памяти.

Все это привело к тому, что крупнейшие производители микросхем (INTEL, IBM, MOTOROLA, SIMENS) начали активно внедрять ХМП в свое производство. Инженеры этих фирм утверждают, что только с применением ХМП можно получить гигабитные микросхемы памяти.

В настоящее время при производстве микросхем с топологическими нормами меньше 150 нм, в 85 % производственных процессов используется ХМП на тех или иных стадиях создания ИС [1].

Рост рынка оборудования и сопутствующих материалов для ХМП, а также его применение во всех процессах с топологическими нормами 90 нм и менее, позволяют

сделать вывод, что ХМП уже в настоящее время является одной из новейших технологий, которые получают всеобщее распространение на различных этапах полупроводникового производства, и ее последующее распространение в производстве различных ИС является лишь вопросом времени.

Краткий обзор

Разработкой и производством полирующих суспензий для ХМП изделий оптики и электроники занимаются ведущие зарубежные фирмы, например, NALCO Chemical Co. (США), WACKER HDK (Германия), RODEL Inc. (США), FUJIMI Inc. (Япония) и др. Применение готовых суспензий упрощает процесс приготовления рабочей суспензии, но в то же самое время существующие суспензии обладают рядом недостатков: во-первых, имеют низкое значение рН, что приводит к увеличению времени предварительной полировки; во-вторых, их использование требует дорогостоящих импортных полировальныхников и повышенного расхода рабочей суспензии (до 200 – 300 мл/мин), что ведет к существенному удорожанию процесса полировки; в-третьих, для их стабилизации используются ионы щелочных металлов (до 0,5 %), которые являются загрязняющим фактором при последующем использовании полупроводниковых пластин в микроэлектронных устройствах; в-четвертых, все суспензии производят в дальнем зарубежье, поэтому на их цену существенное влияние оказывают накладные расходы, связанные с их транспортировкой [2 – 4].

В работе [5] проводилось тестирование трех суспензий с различными окислителями: иодат калия с абразивными частицами корунда (Al_2O_3), нитрат железа также с абразивными частицами корунда, перекись водорода с аморфными частицами SiO_2 . Для каждой суспензии выбирался свой полировальныйник. Показано, что оптимальной является суспензия на основе аморфного кремнезема и перекиси водорода [2].

Концентрированная суспензия на основе SiO_2 должна содержать очень маленькие частицы (от 0,001 до 0,03 мкм) в диаметре, что даст им возможность в течение длительного времени находиться во взвешенном состоянии. Частицы диоксида кремния в коллоидном состоянии должны иметь аморфную структуру и обладать отрицательным электрическим зарядом. Вследствие электростатического отталкивания частиц друг от друга устойчивость коллоидного кремнезема увеличивается. К тому же частицы SiO_2 не должны быть пористыми [6].

Таким образом, известные суспензии и порошки для ХМП полупроводниковых пластин и способы их получения либо имеют высокое содержание загрязняющих примесей, либо их использование приводит к увеличению времени полировки и повышенному расходу рабочей суспензии, либо требуют использования дорогих импортных полировальныхников.

Экспериментальная часть

Для приготовления концентрированных полирующих суспензий предлагается использовать порошок диоксида кремния, который получают из $SiCl_4$ путем высокотемпературного гидролиза в водородно-кислородном пламени. Частицы диоксида кремния, синтезированные таким образом, имеют форму, близкую к сферической и их размеры лежат в диапазоне от 0,005 до 0,3 мкм [6].

Нами разработаны новые стабилизированные полирующие суспензии (СПС) на основе пирогенного диоксида кремния различных марок и исследованы их основные характеристики.

Методика приготовления суспензий на основе пирогенного диоксида кремния включает три стадии: смешение исходных компонент, ультразвуковое диспергирование и очистку полученной смеси от технологических примесей и gritта (рис. 1) [7, 8]. Для

стабильности таких систем важно добиться высокой гомогенности, которая достигается интенсивным диспергированием. Диспергирование кремнезема в золь представляет определенные трудности и для достижения приемлемого диспергирования в воде необходимы значительные механические силы. Хорошие результаты получены при перемешивании дисперсий лопастной мешалкой при непрерывном ультразвуковом воздействии. Затем полученная дисперсия подвергалась центробежной сепарации на центрифуге с целью удаления из коллоидной системы более крупных частиц.

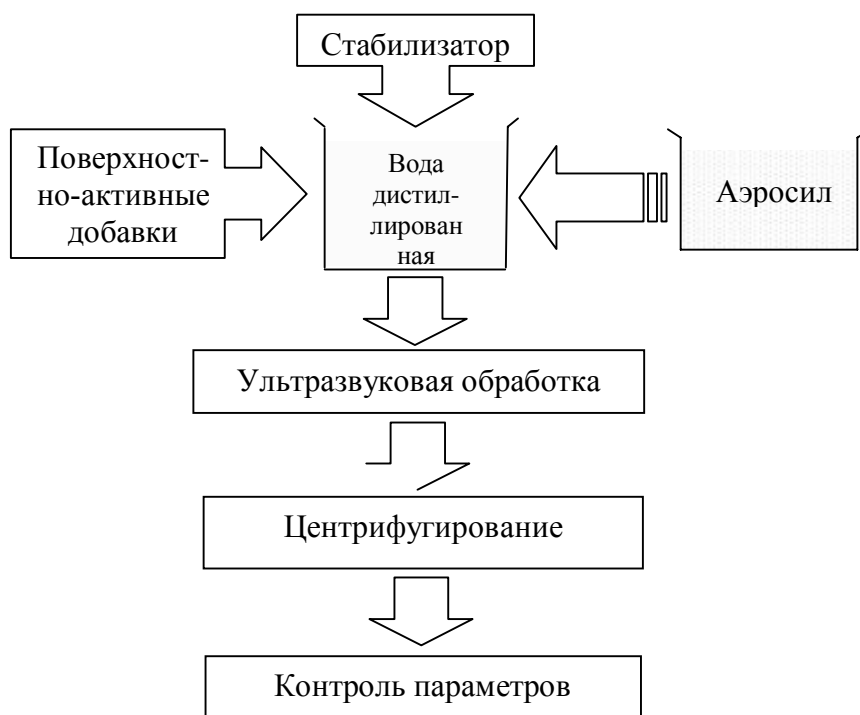


Рис. 1. Общая схема получения полирующих суспензий на основе диоксида кремния.

Полученные продукты представляют собой суспензии молочного цвета и имеют характеристики, представленные в табл. 2.

Испытания на полирующую способность осуществляли на полуавтомате Ю1МЗ.105.004. Полировке подвергались пластины монокристаллического кремния марок КДБ 12 и КЭФ 4,5. Расход суспензии составил 100 – 150 капель/мин.

Результаты и их обсуждение

Уникальность ХМП заключается в том, что это единственный процесс, способный обеспечить не только локальную, но и глобальную планарность. К тому же скорость съема может достигать высоких значений. В ходе ХМП поверхность подвергается механическому воздействию в присутствии химически активного компонента (рис. 2). Частицы удаляют продукты химических реакций с микровыступов на обрабатываемой поверхности, что ускоряет их стравливание. Давление полировального диска воздействует в первую очередь на микровыступы, что также ускоряет травление в этих точках. Этому способствует и подача к микровыступам свежих порций травителя, происходящая благодаря взаимному движению пластин и полировального круга.

Таблица 2. Основные характеристики полирующих суспензий на основе пирогенного диоксида кремния для ХМП изделий оптики и электроники

| Примеси, масс. % | Тип суспензии | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|
| | СПС № 50 | СПС № 55 | СПС № 8 | СПС № 81 | СПС № 54 |
| Железо | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00002 | 0,0003 |
| Натрий | 0,4 | 0,4 | 0,0005 | 0,00005 | 0,0004 |
| Калий | 0,00005 | 0,00005 | 0,0004 | 0,00004 | 0,00004 |
| Стабилизирующее основание | NaOH, KOH | | Этилендиамин | | - |
| Плотность, г/см ³ | 1,20 – 1,25 | 1,130 – 1,134 | 1,075 – 1,08 | 1,10 – 1,12 | 1,10 – 1,12 |
| pH при 20 °С | 10,9 – 11,0 | 9,5 – 10,9 | 11,8 – 12,0 | 12,5 – 12,8 | 5,5 – 7,0 |
| Размер частиц SiO ₂ , нм | 50 – 100 | 50 – 100 | 10 – 40 | 50 – 100 | 50 – 100 |
| Содержание SiO ₂ , масс. % | 30,0 | 20,0 | 12,5 | 20,0 | 16,0 |
| Внешний вид суспензии | Жидкость молочного цвета | | | | |
| Вязкость, МПа·с | | 1,8 | 1,25 | 1,7 | 1,7 |
| Срок годности | не менее 6 месяцев | | | | |

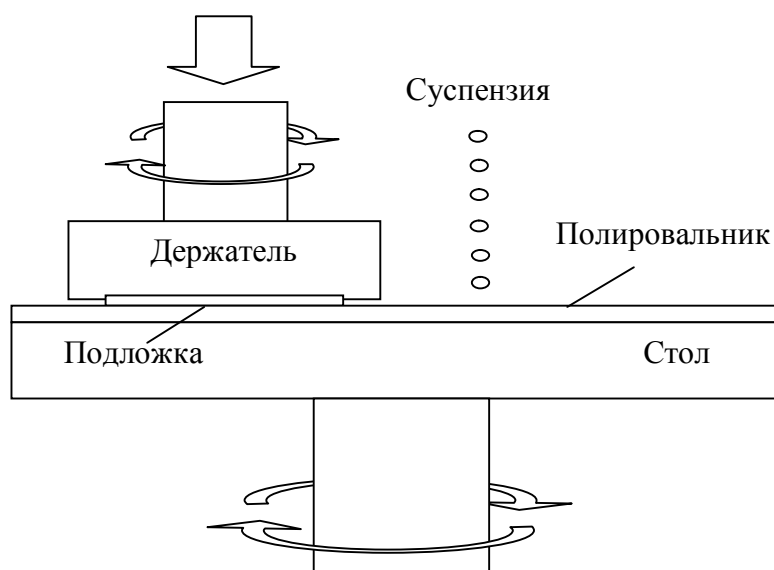


Рис. 2. Изображение процесса ХМП.

В табл. 3 даются рекомендации по использованию разработанных полирующих суспензий и их основные технологические характеристики.

Выбор суспензии для планаризации основывается не только на перечисленных выше технологических характеристиках, но также на таких свойствах, как простота их приготовления, стабильность и чистота поверхности. При использовании суспензий, разработанных нами, наличия поверхностных дефектов и нарушения поверхностного слоя при ХМП не установлено. Также из преимуществ следует отметить малую величину возникающего статического электричества на полировальнике, высокую производительность, легкость использования, высокую стабильность, минимальное загрязнение ионами металлов.

Таблица 3. Основные технологические параметры полирующих суспензий на основе пирогенного диоксида кремния для ХМП пластин монокристаллического кремния

| Характеристика | Тип суспензии | | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| | СПС № 50 | СПС № 55 | СПС № 8 | СПС № 81 | СПС № 54 |
| Стадия использования | II стадия | II стадия | I стадия | I стадия | по требованиям заказчика |
| Рекомендуемое разбавление | 1:15 | 1:5 | 1:3 | 1:5 | |
| pH после разбавления | 7,5 – 8,0 | 10,5 – 10,6 | 11,8 – 11,9 | 12,2 – 12,3 | |
| Плотность после разбавления, г/см ³ | 1,010 | 1,010 | 1,015 | 1,010 | |
| Время обработки, мин | 15 | | 30 | | |
| Величина съема, мкм | 5÷7 | | 30÷35 | | |
| Рекомендуемый тип полировки | сегаль или поливел | сегаль | политан | политан | сегаль, поливел, политан и др. |

В результате проведенных сравнительных испытаний в производственных условиях установлено, что в сравнении с применяемыми в настоящее время субмикронными порошками (алюмосиликат и "Элплаз-К") при предварительной полировке (I стадия) пластин монокристаллического кремния, использование суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния позволит стабилизировать расход суспензии во время полировки, а, следовательно, и стабилизировать скорость съема на пластинах монокристаллического кремния и снизить величину нарушенного слоя, характеризующего качество шлифуемых или полируемых поверхностей кремниевых пластин.

Разработка технологии получения концентрированных суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния для ХМП позволит отказаться от дорогостоящих материалов для ее приготовления и снизить затраты на производство единицы конечной продукции.

Литература

1. Joseph M.S., Shyam P.M., Ronald J.G. Chemical mechanical planarization of microelectronic materials // Wiley. – 1997. – 324 p.
2. US Patent № 6248144. Process for producing polishing composition. – Tamai, et al. (Fujimi Inc.), 19.06.2001.
3. US Patent № 6656241. Silica-based slurry. – Y.Li et.al. (PPG Industries Ohio, Inc.), 2.12.2003.
4. US Patent № 6533832. Chemical mechanical polishing slurry and method for using same.– J. Scott et.al. (Cabot Microelectronics Corporation), 18.03.2003.
5. Wijekoon K., Lin R. Tungster CMP process development // Solid State Technology. – 1998. – V. 2. – P. 53 – 56.

6. Айлер Р. Химия кремнезема / Под ред. В.П. Прянишникова.– М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 1128 с.
7. Патент РФ на изобретение № 2280056. Состав полирующей суспензии. – В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, И.М. Мельниченко, Я.А. Косенок, 20.07.2006 г.
8. Патент РБ № 8586 на изобретение. Способ получения полирующей суспензии. – В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, И.М. Мельниченко, 30.10.2006г, заяв. ВУ 20010354 опубл. 16.04.2001.

USAGE OF SUSPENSIONS BASED ON FUMED SILICA TO MECHANO-CHEMICAL POLISHING OF SINGLE-CRYSTALLINE SILICON

V.E. Gaishun¹, Y.A. Kosenok¹, O.I. Tyulenкова¹, V.V. Turov², V.M. Gun'ko²

¹*F. Skorina Gomel State University
Sovetskaya Str. 104, 246019 Gomel, Belarus*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

This article describes a preparation technique of polishing suspensions based on pyrogenic silicon dioxide nanoparticles, determines their basic technical characteristics, and also the guidelines on their usage are given in the mechano-chemical polishing process of semiconductor wafers of single-crystalline silicon.