

电势对硅片摩擦电化学材料去除特性的影响

王金虎, 翟文杰

(哈尔滨工业大学 机电工程学院, 150001 哈尔滨)

摘要: 为了提高硅片抛光效率, 改善抛光表面质量, 采用电化学交流阻抗谱法实验研究了极化电势对硅片表面钝化作用的影响规律, 结合摩擦电化学实验探讨了极化电势对硅片表面摩擦系数及材料去除特性的影响. 结果表明, 在碱性 CeO_2 抛光液中, 对硅片施加 1 V 阳极极化电势能够促进其表面形成抑制腐蚀的钝化层, 极化电势过高会破坏表面钝化层, 过低则抑制钝化层形成. 良好的硅片表面钝化层能够有效增大其摩擦系数, 提高摩擦电化学实验过程中的材料去除率.

关键词: 硅片; 极化电势; 钝化; 摩擦电化学; 材料去除

中图分类号: TH177.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2014)07-0020-06

Influence of polarization potential on tribo-electrochemical material removal properties of silicon wafer

WANG Jinhu, ZHAI Wenjie

(School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: To increase polishing efficiency and improve surface quality of silicon, electrochemical measurements were used to study the influence of polarization potential on passivation of silicon wafer, based on which tribo-electrochemical tests were done to investigate the effect of polarization potential on friction and material removal. Results show that the passivation film with better corrosion inhibition effect can be obtained under anode polarization potential of 1 V in alkaline CeO_2 polishing liquid. A higher polarization would destroy the passivation film, while a lower polarization would suppress the formation of it. Moreover, the passivation film on silicon wafer can increase surface friction coefficient as well as material removal rate.

Keywords: silicon wafer; polarization potential; passivation; tribo-electrochemical; material removal

目前, 微电子产品制造领域中, 硅片抛光主要采用化学机械抛光 (CMP) 工艺, 硅片、抛光垫、抛光液是硅片 CMP 工艺中相互作用的 3 个主要因素, 涉及化学、力学、流体、摩擦学等多学科. 随着超大规模集成电路特征尺寸不断减小, 硅片口径越来越大, 硅片表面平整度要求更加严格, 为满足全局平坦化的技术要求, 电化学理论与技术被越来越多的应用于 SiC、硅以及半导体器件中导电互连材料的加工及表面特征检测^[1-3]. 其中, 电化

学机械抛光 (ECMP) 是半导体平坦化技术未来发展趋势之一^[4]. ECMP 以摩擦电化学理论为基础, “主动”利用电化学手段优化平坦化过程的质量和效率, 尤其在多层金属互连结构的层间全局平坦化工艺中, ECMP 被认为最有可能成为 CMP 的替代技术^[5-6]. 目前, 已经有大量工作致力于铜 ECMP 工艺的研究^[7-9], 而硅片 CMP 过程中, 电化学理论及技术主要辅助研究表面腐蚀过程及钝化特征, 通过电化学手段改变硅片表面钝化特征及摩擦学特性, 藉此优化抛光工艺是硅片平坦化的一个新思路.

在非碱性、无氟离子溶液中硅十分稳定, 而碱性溶液中, 一定的阳极电势作用下硅片表面会出现钝化. 此前对硅片阳极电化学行的研究多以得

收稿日期: 2013-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50975058).

作者简介: 王金虎 (1987—), 男, 博士研究生;

翟文杰 (1964—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 王金虎, jhwang86@163.com.

到良好的阳极氧化层为目的,涉及硅片阳极氧化产物的生长动力学过程^[10-11]、氧化层的物理学属性^[12]等,没有考虑氧化层对硅片摩擦学特性及材料去除特性的影响.张乐欣等^[13]采用电化学方法研究了氢氟酸浓度对硅片表面性质的影响,认为氢氟酸浓度通过影响临界电流密度影响电极表面状态,阳极电流密度小于临界值时形成多孔硅,大于临界值时硅片将被抛光.宋晓岚^[14]、杨海平^[15]等采用电极极化理论和交流阻抗法研究了硅片抛光液的 pH 值、磨料含量、氧化剂浓度等对硅片腐蚀特性和成膜行为的影响,但最终只是将电化学作为一种检测手段,并未探讨极化电势对硅片抛光过程中材料去除率及其表面质量的影响.

本文结合线性扫描伏安法及电化学交流阻抗谱法,实验研究了碱性抛光液中极化电势对硅片表面钝化特征的影响规律,对硅片进行摩擦电化学实验,研究了外加电势对硅片表面摩擦系数、材料去除效率及表面质量的影响.

1 实 验

1.1 实验系统

电化学实验系统如图 1 所示,采用上海辰华仪器公司的 CHI604D 电化学分析测量仪,参比电极为雷磁系列 232(01)型甘汞电极,铂片作为辅助电极.静态电化学实验中的工作电极硅片如图 2(a)所示.硅片贴在铜基体上,周围涂覆导电银漆,从铜基体连接引线并将电极包覆在 PTFE 套中.该电极表面积约 1 cm²,经 3 500#水磨砂纸打磨,用 1 μm 金刚石抛光液抛光,实验前在质量分数为 40%的 HF 溶液中浸泡 1 min 去除表面氧化层,清洗后使用.摩擦电化学实验采用工作电极硅片如图 2(b)所示.硅片粘贴在铜片上,四周涂覆导电银漆,使硅片与铜基体电导通,从铜片引线.实验前硅片分别经 1 500#、3 500#水磨砂纸打磨平滑,用亚胺胶带密封,留 25 mm×6 mm 有效工作面.

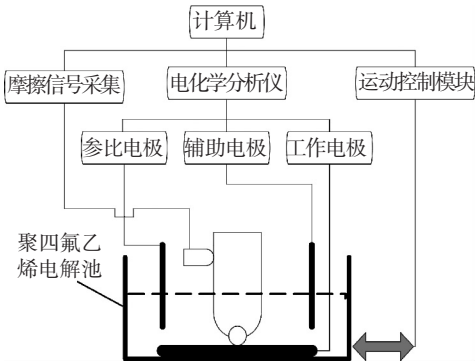
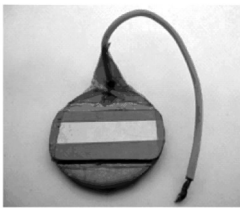


图 1 电化学实验系统



(a) 用于静态电化学实验



(b) 用于摩擦电化学实验

图 2 工作电极

实验前用去离子水配制质量分数为 1%的 CeO₂ 悬浮液,加入适量乳化剂和活性剂,通过超声波分散得到具有良好分散性和悬浮稳定性的抛光浆料,氧化剂选用 H₂O₂(质量分数 30%,分析纯),用 KOH 调节抛光浆料 pH 值.实验前采用 Tafel 极化曲线法以及交流阻抗谱法研究硅片在不同 pH 值、不同氧化剂浓度抛光液中的腐蚀钝化特征,选择最有利于硅片表面钝化层形成的 pH 值及氧化剂浓度^[15-16].最终实验确定抛光液 pH 值为 10,氧化剂质量分数为 1%.

1.2 硅片的电化学静态腐蚀实验

在优选 pH 值以及氧化剂浓度的抛光浆料中,研究极化电势对硅片腐蚀钝化特性的影响规律.首先通过线性扫描伏安法实验得到硅片的阳极极化曲线,实验选择极化电势线性扫描速率为 5 mV/s.参考硅片阳极极化曲线选择若干电势进行交流阻抗谱实验,并根据实验结果建立等效电路,采用 ZsimpWin300 软件拟合阻抗谱 Nyquist 图,得到各个电路元件参数值.交流阻抗谱实验前,硅片试件在选定的极化电势下腐蚀 10 min 以形成相对稳定的表面钝化层,实验所选频率范围为 0.05~1.00×10⁵ Hz,振幅为 5 mV.

1.3 摩擦电化学实验

在不同极化条件下选择硅片与 Si₃N₄ 陶瓷球配副进行摩擦电化学实验,实验压力为 1 N,往复运动速度为 0.08 m/s,频率为 0.5 Hz,运动时间为 5 min.通过摩擦学信号采集系统检测硅片在不同极化钝化条件下与 Si₃N₄ 陶瓷球之间的摩擦系数变化,材料去除量通过 Sartorius CP225D 型精密电子天平测量实验前后试件的重量差获得,该天平量程为 0~220 g,分辨率为 10⁻⁵ g.采用 Taylor Hobson 的 PGI 1240 轮廓仪检测摩擦沟槽的轮廓以及沟槽内部沿刻划方向的表面粗糙度.通过对比不同极化电势下 Si₃N₄ 陶瓷球在硅片表面摩擦沟槽的深度及表面质量,研究极化电势对材料去除特性的影响.

2 结果与讨论

2.1 极化电势对硅片腐蚀的影响

硅片在实验电解液中的阳极极化曲线如图 3

所示.硅片在实验条件下表现出了明显的钝化特征,斜率转折点电位约为 0.8 V.钝化的硅片表面存在氧化物的生成和溶解两个基本反应过程,在实验所选的碱性无氟抛光液中,钝化电流主要是硅/氧化物界面上原子的氧化和离子在氧化物膜中的传导,而氧化物的溶解很少.当极化电势大于 0.8 V 时,硅片表面钝化层阻碍电极界面氧化反应的进行和离子的传导,造成极化电势增加极化电流反而减小.

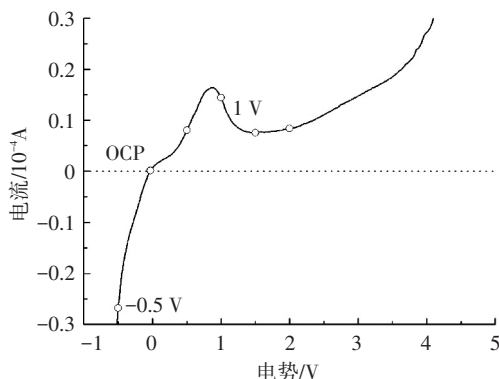


图3 硅片在实验抛光液中的极化曲线

根据硅片的极化曲线,分别选择-0.5 V、开路电势(OCP)、0.5 V、1.0 V、1.5 V及2.0 V总计6个电势进行电化学交流阻抗谱实验,研究不同极化电势下硅片表面的钝化特性,实验结果如图4所示.

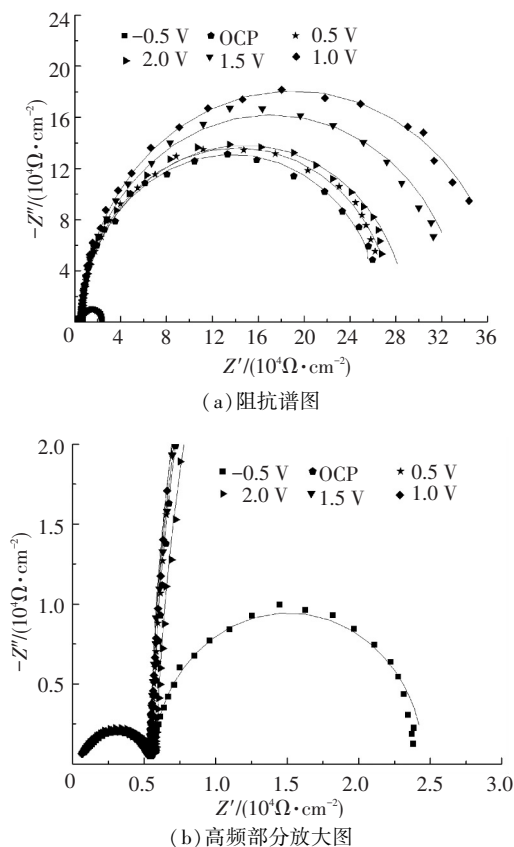


图4 不同极化电势下的交流阻抗谱

在实验的频率范围内,阻抗 Nyquist 图中均表

现出两个时间常数,且无明显扩散控制特征.高频范围(约为 $1 \times 10^5 \sim 50$ Hz)覆盖阻抗谱的小圆弧部分,其容抗弧半径随极化电势变化特征不明显,对应硅片电极表面双电荷层;而在低频范围内(约为 $50 \sim 0.05$ Hz)容抗弧半径随极化电势变化具有明显的规律性,表征了硅片电极表面钝化层的形成和变化.硅片在阳极电势作用下,钝化层对应的容抗弧半径有不同程度增加,1.0 V 时达到最大值,而当极化电势为-0.5 V 时,钝化层容抗弧半径明显小于其他情况.

在由硅/电解液构成的电极界面上,硅片表面钝化后被阳极氧化物覆盖,为半导体-氧化物-电解液结构,结合图4中阻抗谱特征及硅片界面电化学理论,等效电路可以近似为电阻 R 和电容 C 并联的两个部分,其结构如图5所示.图中 R_s 包括抛光液电阻及电极与电源控制单元之间的阻抗, CPE_{sc} 和 R_{sc} 对应电极表面双电荷层,而 CPE_{ox} 和 R_{ox} 对应电极表面钝化层. R_{ox} 为界面极化电阻,表征电化学腐蚀发生的难易程度, CPE_{ox} (Constant Phase Element) 为具有电容特性的常相位元件,表征电极界面电容的非理想特性^[17],其阻抗值如式(1)所示.同理 CPE_{sc} 和 R_{sc} 分别用于表征界面双电层的电容和电阻特性.

$$Z(CPE_{ox}) = \frac{1}{T_{ox}(j\omega)^n} \quad (1)$$

CPE_{ox} 包含3个参数, T_{ox} 是一个与频率无关的量,代表 CPE_{ox} 的大小, ω 为角频率, n 是一个大小介于0.5和1.0之间的指数,当 $n = 0.5$ 时, CPE_{ox} 代表沃伯格阻抗,当 n 接近为1.0时, CPE_{ox} 特性接近理想电容,表明电极表面光滑均匀,有利于得到较好的平坦化表面质量^[18].

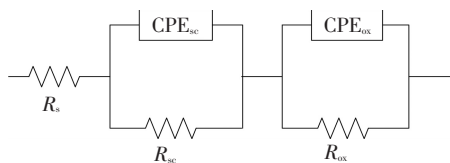


图5 等效电路图

采用图5所示等效电路对交流阻抗谱结果进行拟合,得到各个等效电路元件参数如表1所示.从拟合数据中发现, CPE_{ox} 参数中的 n 值接近或等于1,表明钝化层在实验系统中接近理想电容器.硅片与抛光液接触界面的极化电阻 R_{ox} 在开路电势作用下为 $2.620 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,在极化电势为1.0 V 时达到最大值 $3.694 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而在还原电势-0.5 V 时最小,仅 $1.89 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.极化电势 < 1 V 时, T_{ox} 的变化与 R_{ox} 的变化规律相反,

在 R_{ox} 达到最大值时, T_{ox} 达到最小值, 遵循钝化膜厚度增加界面电容减小的规律, 但极化电势继续增大时, 会使钝化表面出现孔蚀, 导致 R_{ox} 和 T_{ox} 同时下降. 该结果表明, 对浸入抛光液的硅片施加合

理的极化电势, 能够促使其表面形成腐蚀抑制效果更好的钝化层, 极化电势为 1 V 时表面钝化效果最佳, 极化电势过低不利于表面钝化层的形成, 而过高的极化电势会破坏表面钝化层.

表 1 图 4 对应的等效电路拟合参数

极化电势/V	CPE _{sc}		$R_{sc}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE _{ox}		$R_{ox}/(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
	$T_{sc}/(\text{nF} \cdot \text{cm}^{-2})$	n		$T_{ox}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	
-0.5	22.87	0.805 7	5 114	2.533	1.000 0	0.018 9
OPC	20.30	0.847 3	5 149	2.450	1.000 0	0.262 0
0.5	18.99	0.860 9	5 066	2.197	1.000 0	0.272 4
1.0	17.71	0.868 1	5 000	2.098	0.986 8	0.369 4
1.5	18.26	0.863 5	4 908	1.875	0.984 2	0.332 1
2.0	17.39	0.862 1	5 304	1.585	0.987 8	0.281 4

2.2 极化电势对材料去除特性的影响

硅片在过钝化区极化电势下表面钝化层被破坏^[2], 不利于平坦化, 故本文不做研究. 根据交流阻抗谱结果, 相比开路电势 (OCP), 极化电势为 1.0 V 能够更好地促进表面钝化层的形成, 而极化电势为 -0.5 V 时不利于表面钝化层的形成. 为了研究极化电势通过影响表面钝化层对硅片表面摩擦电化学材料去除特性的影响, 选择在极化电势为 -0.5 V、OPC 及 1.0 V 条件下进行摩擦电化学实验, 摩擦系数曲线如图 6 所示. 从图 6 中发现, 在开路电势下测得的摩擦系数平均值为 0.38, 当极化电势为 1.0 V 时, 摩擦系数相对较大, 平均值约 0.43, 而极化电势为 -0.5 V 时摩擦系数最小. 该结果与硅片在不同极化电势下的界面极化电阻值具有相同的规律, 表明硅片表面的钝化层可以增大硅片与 Si₃N₄ 陶瓷球之间的摩擦系数.

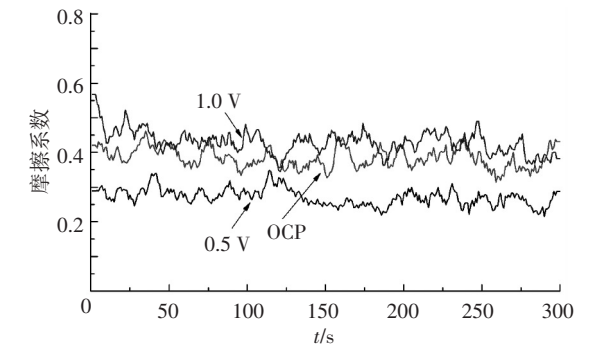


图 6 不同极化条件下的摩擦系数曲线

图 7 所示为摩擦电化学实验前后不同极化电势条件下硅片试件的材料去除量. 在外加 1.0 V 极化电势作用下, 材料去除量最高, 而极化电势为 -0.5 V 时, 比开路电势条件下的材料去除量降低. 图 8 所示为垂直摩擦沟槽的截面轮廓, 从图 8 可知, 极化电势为 1.0 V 时, 沟槽深度最大, 约

3.2 μm ; 极化电势为 -0.5 V 时沟槽深度最小, 约 0.41 μm , 与称重法所得规律一致.

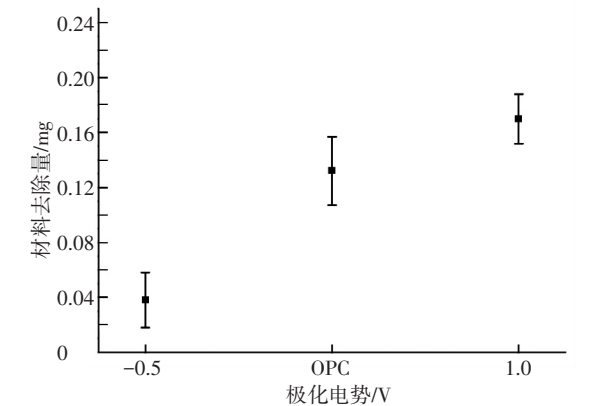


图 7 不同极化条件下的材料去除量

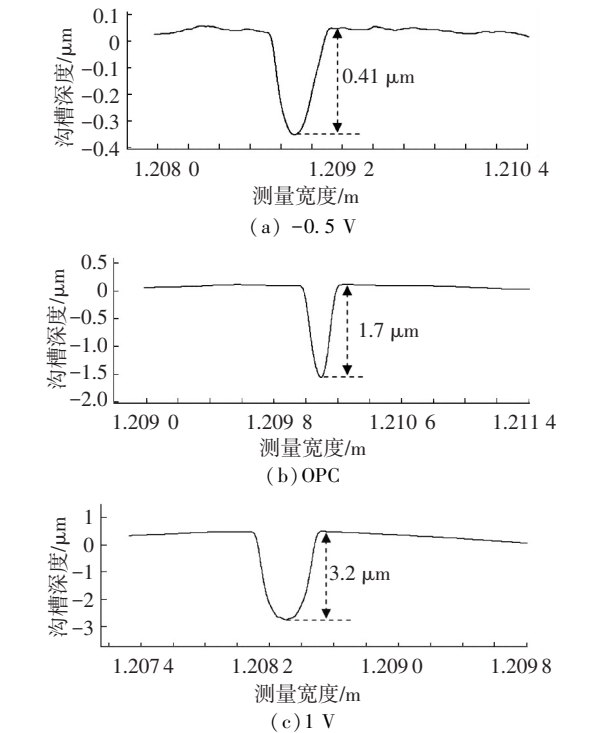
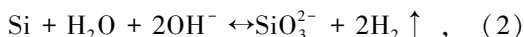


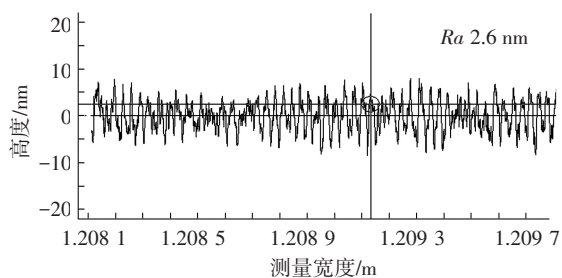
图 8 不同极化条件下磨损沟槽的截面轮廓

导致材料去除量增大的原因有两个方面:其一是机械作用原因.1.0 V 极化电势能够促进硅片表面钝化层形成,加剧硅片与 Si_3N_4 陶瓷球之间的摩擦,进而提高抛光过程中机械作用引起的材料去除量.其二是化学作用原因.首先,硅片在碱性抛光液中发生式(2)所示反应,

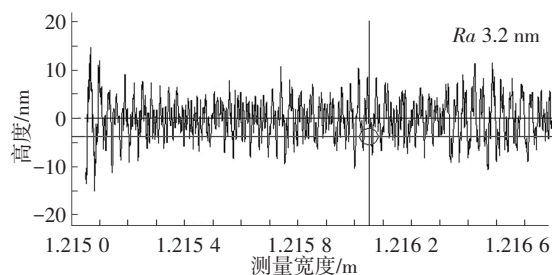


生成的 SiO_3^{2-} 部分发生水解反应,其产物 H_2SiO_3 能聚合成多硅酸,与 SiO_3^{2-} 构成 $[\text{SiO}_2]_m \cdot n\text{SiO}_3^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+ \cdot 2x-2x\text{H}^+$ 软质层覆盖在硅片表面^[19],加速磨料对表层材料的去除.其次,硅片表面受电化学作用形成氧化物层,而 CeO_2 磨料具有了一定络合作用,能够与 H_2SiO_3 、 SiO_2 等硅的氧化物发生络合反应,从而加速材料的去除^[20].

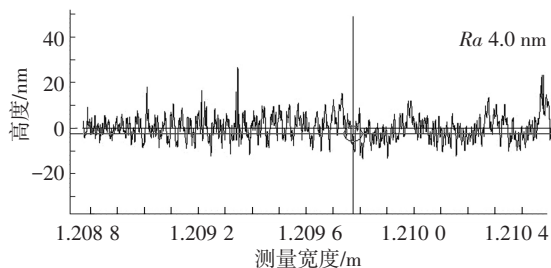
如图9所示,在极化电势-0.5 V、OPC 和 1.0 V 的实验条件下,摩擦沟槽内部沿刻划方向的表面粗糙度 R_a 值分别为 2.6、3.2 和 4.0 nm.



(a) -0.5 V



(b) OPC



(c) 1.0 V

图9 不同极化条件下摩擦沟槽的表面粗糙度

表明在使用碱性 CeO_2 抛光液对硅片进行平坦化的过程中,施加 1.0 V 极化电势能够提高材料去除率,但表面质量略差.这是由于 CeO_2 磨料在带走电解液中的 H_2SiO_3 、 SiO_3^{2-} 成份,提高材料去除速率的同时,又抑制了表面软质层的形成,造成材料去除过程中表面突起部分和凹陷部分的选择比下降^[20].为应用 ECMP 实现硅片高效率、高质量平坦化,还需要进一步考虑载荷、速度、外加电势和电解液成份等因素的综合影响,通过 ECMP 工艺优化,获得硅片表面电化学软质层生成和选择性去除之间的动态平衡.

3 结 论

1) 在 pH 值为 10, H_2O_2 质量分数为 1%, CeO_2 质量分数为 1% 抛光液中,硅片在不同极化电势下的交流阻抗谱具有明显的规律性.当极化电势为 1.0 V 时,界面电荷传递电阻最大,钝化层腐蚀抑制效果最明显,而极化电势过低不利于表面钝化层的形成,过高则会破坏表面钝化层.

2) 相比开路电势,极化电势为 1.0 V 时能够增大硅片表面摩擦系数,提高硅片在 CeO_2 抛光液中的材料去除量,表面粗糙度有所增大.通过对硅片 ECMP 的工艺参数优化,有望同时提高加工效率和表面质量.

参考文献

- [1] LI CANHUA, BHAT I B, WANG Rongjun, et al. Electrochemical mechanical polishing of silicon carbide [J]. J Electronic Materials, 2004, 33(5): 481-486.
- [2] 章小鸽. 硅及其氧化物的电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] WEST A C, DELIGIANNI H, ANDRICACOS P C. Electrochemical planarization of interconnect metallization [J]. IBM J RES & DEV, 2005, 49(1): 37-48.
- [4] 郭东明, 康仁科, 苏建修, 等. 超大规模集成电路制造中硅片平坦化技术的未来发展[J]. 机械工程学报, 2003, 39(10): 100-105.
- [5] 翟文杰. 摩擦电化学与摩擦电化学研磨抛光研究进展[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 92-96.
- [6] 许旺, 张楷亮, 杨保和. 新型铜互连方法——电化学机械抛光技术研究进展[J]. 半导体技术, 2009, 34(6): 521-524.
- [7] SUNI I I, CU B D. Planarization for ULSI processing by electrochemical methods: a review [J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2005, 18(3): 341-349.

(下转第 31 页)