

CMP Slurry 均一性的一体化解决方案

编辑:Jessie Date: 2023.1

摘要：化学机械抛光（CMP）是一种广泛应用于半导体晶圆加工，通过结合化学力和机械力对晶圆表面进行抛光、平坦化。CMP Slurry（抛光液/研磨液）是用于CMP工艺中的重要原料，通常由纳米及亚微米级别原料组成。Slurry中的大颗粒的存在易在CMP工艺中对晶圆表面造成划痕，影响成品良率。因此在生产和使用过程中，都会特别注意对Slurry“大颗粒”的控制，此外，Slurry的稳定性和均一性对CMP工艺有着重要影响。工业中的Slurry 是循环使用的，Slurry中的化合物浓度的高低直接影响化学反应速率，研磨颗粒浓度高低则影响研磨效率及良率，因此，工业中还需对各组分浓度进行监测用于选择添加或稀释对应组分。奥法美嘉提供离线和在线两套方案用于解决CMP Slurry稳定性及均一性问题。离线方案使用HM&M珠磨机（小试和生产型）研磨分散制备Slurry，使用PSS（母公司：Entegris）Nicomp粒度仪系列和AccuSizer计数器系列对Slurry进行粒度检测，使用Lum 系列稳定性分析仪对Slurry进行稳定性分析。在线解决方案中采用Entegris的浓度计和过滤器分别对工业生产中重复使用的Slurry进行浓度监测和除杂（过滤金属杂质及过大研磨颗粒）。采用PSS online 粒度检测设备进行在线粒度监测。

关键词：CMP；Slurry均一性；磨料粒径；Slurry稳定性；大颗粒

一、行业背景

化学机械抛光（Chemical Mechanical Polishing, CMP）技术被誉为是当今时代能实现集成电路（IC）制造中晶圆表面平坦化的重要技术，CMP的效果直接影响

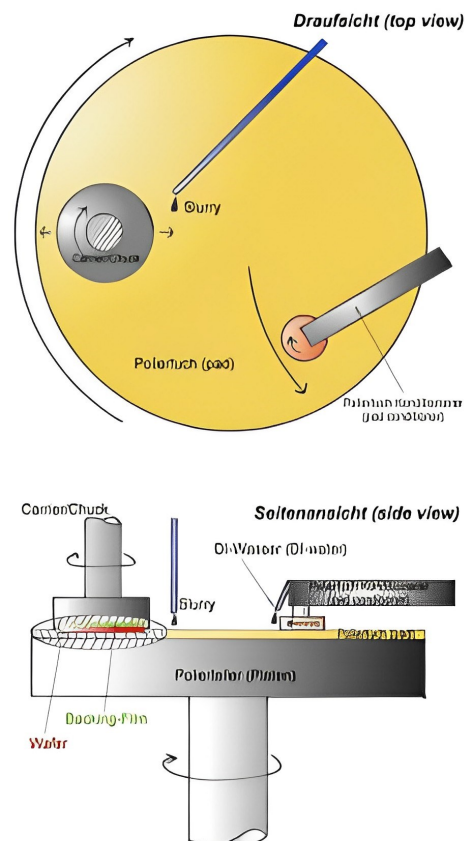


图1 CMP工艺图

到晶圆、芯片最终的质量和良率^[1]。CMP是通过表面化学作用和机械研磨相结合的技术来实现晶圆表面平坦化，其过程如图1所示。CMP过程中将Slurry（抛光液，也称抛光液）滴在晶圆表明，用抛光垫以一定的速度进行抛光，使得晶圆表面平坦化。

Slurry是CMP工艺的关键原料，其性能直接影响抛光后晶圆表面质量。Slurry主要是由磨料(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CeO_2 等)、表面活性剂、稳定剂、氧化剂等组成，其中研磨颗粒起到研磨作用，化学氧化剂提供腐蚀溶解作用。目前全球 CMP 抛光液市场主要被美国和日本厂商垄断，占据全球 CMP 抛光液市场八成市场份额。国内厂商安集微电子占据全球市场的份额3%左右。从国内市场来看，根据QY Research 预测数据^[2]，国内抛光液市场规模到2025年或超10亿美元。届时国内市场占全球市场规模将超过50%，远高于当前约16%的份额。面对如此庞大的市场需求，对于抛光液的制备及性能要求也愈发严苛。除了最基本的质量要求外，如何确保Slurry在全部供应链

（包括运输及储藏）过程中的稳定性、均一性等，一直是Slurry过去和现在面临的挑战。

在CMP工艺中，对于Slurry而言，影响其抛光效率的因素有：Slurry的化学成分、浓度；磨粒的种类、大小、形状和浓度；Slurry的黏度、pH值、流速、流动途径等。Slurry的磨料粒子通常为纳米及亚微米级别，粒径越小，表面积越大，表面能越大（或表面张力越大），越易团聚，而团聚而成的大颗粒会在晶圆表面产生划痕缺陷，直接影响产品良率。抛光液平均粒径越小，则对稳定性的控制挑战越大。因此，在对CMP Slurry的表征中，平均粒径（研磨主体粒径，评估用于粗抛还是精抛）、尾端大颗粒浓度（尾端大颗粒的存在易引起划伤，降低良率，用于预估良率）、Zeta电位（侧面评估稳定性、用于滤芯膜材选择（物理截留、吸附截留））及快速稳定性分析（用于快速筛选Slurry配方）具有非常重要的地位。

二、应用场景

在制备及使用Slurry过程中，如下几点需注意和监控：



图2 CMP Slurry制备及应用关键点

CMP Slurry生产和使用时需要考虑的因素如下：

1. 磨料的粒径

磨料的粒径大小、硬度、粒径分布均匀性等因素对抛光研磨去除率起着重要作用。在对抛光液的磨料粒径进行考察时，主要评估其平均粒径大小，大颗粒。小颗粒浓度等指标。平均粒径的大小决定了整体抛光液的水

平，用于确认是用于“粗抛”或“精抛”工序。在一定范围内，同类抛光液，在质量浓度相同的情况下，磨料的粒径越大，机械去除性能越好，但是由于磨料粒径的增加则同样质量下磨料颗粒的数量降低，抛光研磨效果只在一定范围内随粒径增加呈增长趋势^[3]。一般而言，抛光液平均粒径大，则用于“粗抛”工序，平均粒径小，则用于“精抛”工序。

此外，更需要注意的是，抛光液中“大颗粒”的浓度，当抛光液磨料中“大颗粒”浓度较高时，这些过大的颗粒易在CMP过程对晶圆表面造成划痕，从而降低良率。而当抛光液中过小的颗粒浓度过高时，这部分颗粒的存在虽不会造成晶圆表面划痕，但过小的颗粒研磨效率较低，且易于残留在晶圆表面，影响晶圆表面洁净度。因此，在生产Slurry的过程中也应优化工艺，避免过大、过小颗粒的存在。另外，磨料粒径越小对slurry的稳定性挑战越大，其主要原因在于，粒径越小，表面能越大，越容易不稳定。故此，也进一步对slurry的制备和存储运输提出了更高要求。

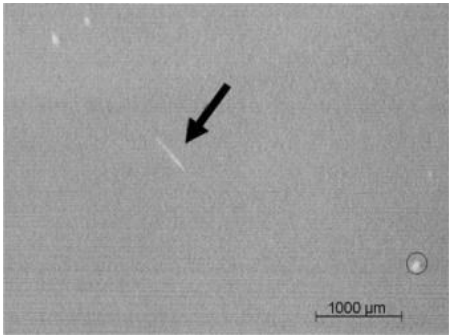


图3 晶圆表面划痕图片及污染颗粒

奥法美嘉平台提供CMP slurry整套粒度表征解决方案。Nicom系列粒度仪用于平均粒径的测试，AccuSizer系列颗粒计数器采用单颗粒传感（SPOS）技术及自动稀释技术对尾端颗粒进行一颗颗计数，最低下线从150nm开始颗粒计数。此外，提供Online系列设备，在线实时监测粒径分布及颗粒浓度，为Slurry的制备及实际使用保驾护航。

2. CMP Slurry的稳定性和均一性

Slurry主要是由磨料颗粒(如SiO₂、Al₂O₃、CeO₂等)、

表面活性剂、稳定剂、氧化剂等组成，在制备过程中期望Slurry具有良好的均一性和稳定性。目前，CMP用Slurry的磨料粒径为纳米级别或亚微米级别。随着芯片制程工艺的不断更新，线宽不断降低，CMP用Slurry的平均粒径也随之降低，而粒径降低，表面能增大，更易团聚形成大颗粒，进而影响抛光效果。由于抛光液的均一性及稳定性程度对抛光效果有很大影响，因而，最终配制成的抛光液须分散均匀，在规定时间内不能产生沉淀、团聚，以及分层等问题^[4]。

常规采用珠磨机（砂磨机）、高压微射流均质机制备Slurry。由于Slurry物料普遍偏硬，如果使用高压微射流均质容易损坏微射流均质腔，因此在使用过程中需经常更换均质腔。此外，当抛光液粒径要求越低时，则均质的压力及均质次数相应增加，但在多次高压均质的情况下，容易均质过度，从而导致“过小”及“过大”颗粒浓度过高，从而影响Slurry稳定性和均一性。而在采用珠磨机（砂磨机）进行研磨分散时，则没有材质硬度的担忧。常规采用氧化锆珠进行研磨分散。根据不同的需求优化珠磨机工艺。在适用性上，珠磨机对材质的硬度要求更广，且可调整的参数更多，适用性更广。

3. 工业生产线中Slurry浓度控制

抛光液既影响CMP化学作用过程，又影响到其机械作用过程。其中的化学成分能够调整 pH值，影响氧化物表面的带电类型和电荷量，决定表面的化学反应过程。抛光液中的磨料颗粒，在压力作用下与被加工表面摩擦，影响着反应产物的去除速率^[5]。

在工业生产线中，Slurry是循环使用的，如果浓度过高或者过低均会影响最后抛光效果。化合物浓度的高低直接影响化学效应，研磨颗粒浓度高低则影响研磨效率及良率。因此，在线的CMP工艺还需对Slurry中的化合物浓度和研磨颗粒浓度进行监控，浓度过低时及时添加对应组分，浓度过高时及时稀释，这对浓度计的检测速度和准确度有一定要求，能够真实且快速地反映当前Slurry各组分的浓度计能有效把控CMP工艺的抛光效果。

4. 过滤器性能评估

Slurry在生产过程和使用过程中用过滤器将尾端大颗粒过滤去除，减少晶圆划伤概率；同时，又尽可能多的保留有效研磨颗粒，保持良好的研磨效率。下图是使用Entegris滤芯后，过滤前后尾端大颗粒数量的变化，可以发现，尾端大粒子数明显减少。

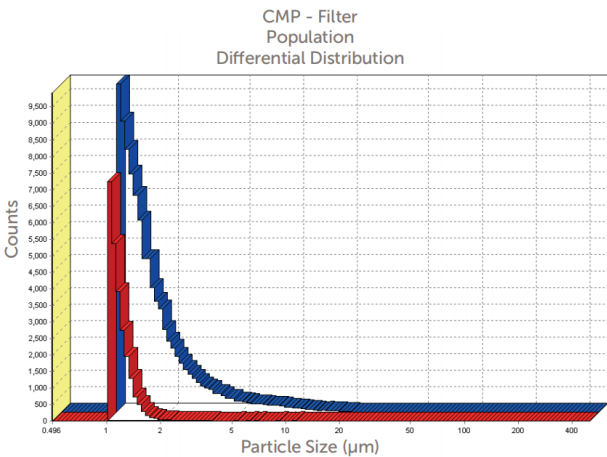


图4 过滤前（蓝色）VS过滤后（红色）

但过滤器在长时间使用后，由于滤芯拦截了较大颗粒，膜孔中颗粒浓度较高，从而过滤效果减少，此外，长时间使用还易在过滤过程中将颗粒携带出来，或者通过挤压将小颗粒聚集成大颗粒，影响抛光效果，通过监控过滤前后的尾端大颗粒浓度，可以评估过滤器性能是否良好，是否需要更换新的过滤器。此外，Slurry通常为酸性或碱性溶液，滤芯要能耐酸碱且具有高通量、高流速等特点。Entegris的LT/LTL系列全氟滤芯采用PTFE膜和PVDF骨架经过特殊结构设计而制成，具有高通量、高流速、长寿命，以及极其优良的化学相容性和抗氧化性能等特点。且部分滤芯无需额外“活化”，大大缩短更换调试时间。

三、CMP Slurry均一性的解决方案

CMP Slurry 离线解决方案



CMP Slurry 在线解决方案

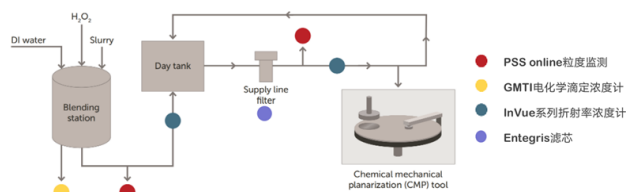


图5 CMP slurry离线及在线解决方案图示

奥法美嘉提供离线和在线两套CMP Slurry均一性与稳定性评估优化解决方案。在离线方案中，我们采用HM&M珠磨机对Slurry抛光液进行研磨分散处理，使用Nicomp 3000 激光粒度仪、AccuSizer A7000计数粒度分析仪、Lum稳定性分析仪对Slurry抛光液处理前后进行粒径分布分析、尾端颗粒计数分析、稳定性分析，以此评估Slurry在研磨分散后是否均一、稳定。在在线方案中，我们采用GMTI的SemiChem APM和InVue CV148浓度计对抛光液中各化学组分浓度进行监控，PSS Online系列在线粒度仪对抛光液平均粒径和尾端大粒子进行监控，使用Entegris 滤芯对抛光液进行过滤，有效除杂及大颗粒，避免出现尾端大颗粒对晶圆造成划痕和损伤。

四、具体案例分析

离线案例分析

我们采用HM&M珠磨机进行研磨分散处理制备CMP用Slurry（此实验中制备氧化硅抛光液），并采用PSS粒度仪及LUM稳定性分析进行珠磨前后粒径分布、颗粒浓度及稳定性分析、对比。

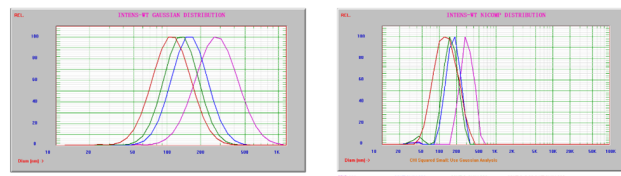
试验方法：采用50 μ m氧化锆珠，分别采用64% 和80%珠子填充率，在22Hz功率下，进行不同时间珠磨，制备得到目标粒径的二批样品。

试验结果：

1. 粒径分布检测：

采用Nicomp 3000激光粒度仪对珠磨不同时间的样品(84%填充率)进行平均粒径检测，检测结果如表1。经过研磨处理后，样品整体平均粒径由原液的305.2nm下降至118.3nm，PI多分散系数由0.191下降到0.158，表明样品经

过研磨后，整体粒径变小，分散更加均一；这与Nicomp多峰分布由原先的双峰，双峰左移，后变成单峰结果一致，进一步佐证样品整体粒径在逐渐变小且体系更为均一。



Gaussian分布对比

Nicomp多峰分布对比

原液（紫色线）Vs珠磨3min（蓝色线）
Vs珠磨6min（绿色线） Vs珠磨8min红色线）

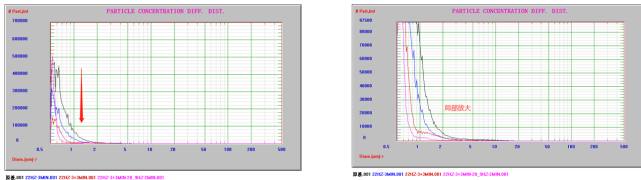
图6 80%填充率下珠磨不同时间样品平均粒径检测结果

上图分别为样品在不同研磨时间下的Gaussian分布及Nicomp多峰分布曲线叠加图，可以看出随着研磨时间的增加，Gaussian曲线渐渐向左偏移，表示样品中颗粒整体大小正在逐渐变小，且研磨3min与原液之间的差别尤为明显。

通过对比Nicomp多峰分布曲线可知，原液样品Nicomp存在两个多峰，分别在约300nm及20~50nm处。随着研磨、分散处理，主峰（300nm左右的峰）整体左移，且在研磨8min时Nicomp为单峰，说明研磨使得样品粒径逐渐降低，且均一性佳。

2. 大于500nm的尾端颗粒分布及浓度检测：

采用AccuSizer A7000APS对研磨前后样品的大于500nm的尾端大颗粒浓度进行检测，检测结果如表2。颗粒浓度检测结果说明随着研磨的进行，尾端大颗粒浓度降低，而至于从多大尺寸开始定义为“大颗粒”，则主要取决于目标平均粒径，目标粒径越小，则大颗粒的监测起点越低。颗粒浓度谱图与前面粒径分布检测结果互为佐证，Gaussian分布图中峰型延伸至500nm多，故在大颗粒监测时检测到可观数量的0.5~0.6 μ m处颗粒。



原液（黑色线）Vs珠磨3min（蓝色线）Vs珠磨6min（红色线）Vs珠磨8min(紫色线)

图7 80%填充率下珠磨不同时间样品尾端大颗粒检测结果

上图为不同珠磨时间下尾端大颗粒浓度谱图，黑色表示原液，蓝色代表珠磨3min后的结果，红色代表珠磨6min后的结果、紫色代表珠磨8min后的结果。

通过谱图叠加可知，随着珠磨时间的增加，尾端大颗粒浓度整体趋势降低。在珠磨8min的时候，发现0.5~0.6μm处颗粒浓度有所增加，这是由于珠磨8min相较于珠磨6min而言，更多的“尾端大颗粒(>0.6μm)”转移至“小颗粒(0.5~0.6μm)”。

下图为局部放大后谱图，可以看到在>0.6μm的尾端大颗粒随着珠磨时间增加依次降低，且在最开始的珠磨3min和6min下，变化最为显著。

在线有效分析

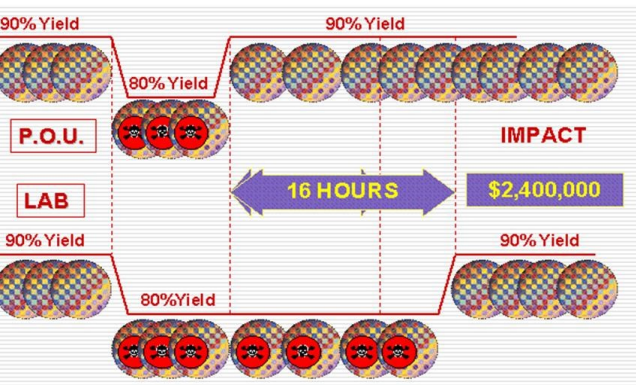


图8 在线监测能降低的损失

在线监测的必要性在于在线监测可以实时、迅速、准确地反映当前生产线上的Slurry的粒径分布、各组分浓度等情况。上图表示如果在实验室检测，相较于在线监测来说结果的反馈会有一个后滞期，假设某个时间点上晶圆出现了划痕那么实验室和在线监测都会检测到Slurry的变

化，但是从实验室抽样到反馈到产品线上，假设实验室检测所耗时2个小时（也就是图中80%Yield的时间），反馈到生产线上走完流程要有18个小时，而如果在线监测系统的话，从发现问题到解决问题只需要2个小时，这样就可以提前16个小时发现问题。而这16个小时可能就会产生2,400,000美元的损失。

4. 总结

结合粒径表征的分析，HM&M珠磨机设备适合对抛光液进行研磨分散。抛光液能否成功开发，不仅取决于其从实验室规模到工业规模的可转移性，还在于其在存放及终端使用时是否保持良好的品质。HM&M珠磨机搭配PSS粒度仪及LUM稳定性分析仪检测可用于制备Slurry并对Slurry的粒径分布、大颗粒浓度、产品稳定性等进行表征分析，HM&M珠磨机拥有从小试、中试到生产型的全线产品且可根据产量需求进行定制，PSS粒度仪的Nicomp系列和AccuSizer系列不仅具有离线设备用于实验室检测表征，也有在线产品可直接用于产线实时监测，节省时间成本，更高效的实时反馈，提高良率。

五、推荐产品

1.日本HM&M珠磨机

品牌：日本HM&M，奥法美嘉公司代理

原理：珠磨机的研磨作业是通过转子搅拌，物料和研磨珠充分分散；通过研磨珠与物料的高剪切和高碰撞力将物料尺寸粒径磨小并更好的分散。通过不同的研磨珠子粒径、填充率及研磨频率可适用不同配方样品的研磨要求，从而快速达到要求的粒径。

应用：广泛应用于电子、化工、电池、颜料、燃料、制药、食品等行业，有普通分散机型UAM和低损伤分散机型AVD等，在Slurry制备中对初料进行分散，使Slurry中各种组分均匀分布，磨料均匀悬浮在Slurry中。



图9 HM&M APEX
LABO（桌面实验型）



图10 HM&M生产型

2. Nicomp 3000 系列

品牌：PSS，奥法美嘉公司代理

原理：纳米粒度仪采用动态光散射原理(DLS)检测分析样品的粒度分布。基于多普勒电泳光散射原理检测ZETA电位。其主要用于检测纳米级别及亚微米级别的体系，粒径检测范围0.3nm-10 μ m，ZETA电位检测范围为+/-500mV。DLS从传统的光散射理论中分离，关注光强随着时间的波动行为。我们通过光强值的波动得到自相关函数，从而获得衰减时间常量 τ ，根据公式换算获得粒子的扩散系数D，再根据Stocks-Einstein方程计算粒径大小。

应用：用于分析浆料整体粒径分布情况（包括平均粒径、PI值、D90、D10等等），判断配方及工艺制备后粒径大小是否符合要求，Slurry由多种化学组分和磨料组成，整体并不均一，Nicom系列对体系不均一的样品可以提供多峰分布图对样品进行进一步分析。



图11 Nicomp 3000系列
（实验室）



图12 PSS在线纳米粒度仪

3. PSS AccuSizer A7000系列

品牌：PSS（母公司：Entegris），奥法美嘉公司代理

原理：单个粒子通过狭窄的光感区时阻挡了一部分入射光，引起到达检测器的入射光强度瞬间降低，强度信号的衰减幅度理论上与粒子横截面(假设横截面积小于光感区的宽度)，即粒子直径的平方成比例。用标准粒子建立粒径与强度信号大小的校正曲线。仪器测得样品中颗粒通过光感区产生的信号，根据校正曲线计算出颗粒粒径。PSS开创性地通过光散射增加对小粒子的灵敏度，将单颗粒传感器的计数下限拓展至0.5 μ m。A9000系列通过聚集光束的方式，其Fxnano Sensor可将下限拓展至0.15 μ m。

应用：定量分析0.5 μ m（最低下线可拓展至0.15 μ m）以上颗粒浓度，弥补粒度分布仪器针对尾端少量颗粒不敏感性，从而判断珠磨工艺是否有效将尾端大颗粒进行有效控制。针对CMP Slurry在制备过程中，颗粒计数设备的作用有两点：1）优化珠磨工艺，用于确认不同珠磨工艺条件下尾端颗粒的去除情况，及颗粒浓度分布的变化（由大颗粒转变成小颗粒）。2）通过测试过滤前后尾端大颗粒浓度，评估过滤器的性能，优化过滤工艺。同时，易可在制备过程中有效评估滤芯寿命。



图13 AccuSizer A7000系列



图14 PSS 在线颗粒计数器

4. Lum稳定性分析仪

品牌：Lum，奥法美嘉公司代理

原理：使用STEP (Space-Time Extinction Profiles) 技术，将装好样品的样品管置于平行的单色短脉冲光束中，通过CCD检测器实时监测穿过样品后透光率变化。得到不同时间，不同位置下样品透光率谱图，从而分析样品在分

离过程中的变化。采用加速离心的方式能够物理加速样品，直接且有效测试样品稳定性。最快可实现2300倍重力加速度。无需稀释或知道样品成分，只需要放入样品就可观察整个样品的指纹图谱，可分析样品不稳定的原因（如：分层、沉降或絮凝）加以分类和理解，并得知稳定性排序。同一时间可最多测试12个样品，此外，可实现4 - 60°C范围内温控，适用范围广且省时省力。

应用：用于分析整体稳定性（包括不稳定性指数、指纹图谱、迁移速率、界面追踪，预估有效期等等），判断配方及工艺制备后体系稳定性是否符合预期要求。CMP Slurry稳定性在研发及后期生产使用过程中尤为重要。在研发阶段，快速分析不同配方稳定性，可加速筛选及优化配方体系，加快研发进度。而在生产阶段，成品稳定性则与量产直接关联，如稳定性差，对大规模量产而言是非常大的挑战。此外，在成品生产完毕到运至终端使用时，也需保证产品稳定性，确保在终端使用时处于良好状态。LUM稳定性分析仪通过物理加速及温控可有效预估长期稳定性。

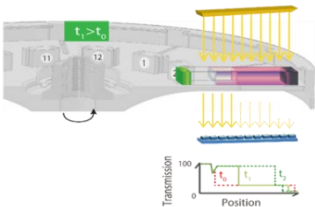


图15 STEP计数原理图



图16 稳定性分析仪仪器

5.Entegris 浓度计和滤芯

品牌：Entegris，奥法美嘉代理

应用：Entegris旗下有两类浓度计用于CMP Slurry应用，一类是基于折射率变化原理的InVue浓度计，可用于实时检测H2O2, Slurries, KOH浓度变化。另一类是基于滴定，氧化还原，离子吸附原理的SemiChem浓度计，可用于H2O2, H2SO4, HF 浓度监测。

过滤是在CMP Slurry制备及使用过程中都非常重要的一道工序，用于除去CMP Slurry中的杂质和尾端大颗粒。在实际应用中，过滤涉及的工况复杂多样，有在Facility阶段高浓度高流速、低浓度高流速的状态，也有在Point of Use阶段的低浓度低流速阶段，Entegris具有多年服务于半导体CMP工艺经验，提供不同状态的过滤方案。



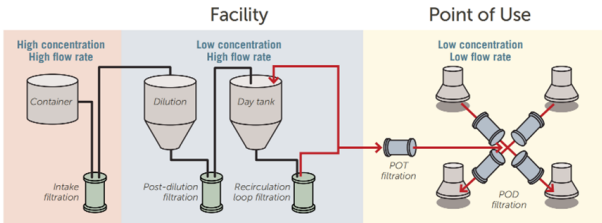
图17 InVue®
GV148 浓度监测
仪



图18 SemiChem
APM在线浓度计



图17 Entegris滤
芯



参考文献:

- [1] 燕禾, 吴春蕾, 唐旭福, 段先健, 王跃林. 化学机械抛光技术研究现状及发展趋势 [J]. 材料研究与应用, 2021, 15 (04): 432-440.
- [2] QY Research 数据
- [3] 张竹青. SiC单晶片固结磨料化学机械抛光液设计 [D]. 河南工业大学, 2014.7-19. DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2022.02.002
- [4] 王方. 蓝宝石化学机械抛光液用硅溶胶制备工艺研究 [D]. 贵州大学, 2016. DOI: 10.27047/d.cnki.ggudu.2016.000030.
- [5] 王方. 蓝宝石化学机械抛光液用硅溶胶制备工艺研究 [D]. 贵州大学, 2016. DOI: 10.27047d.cnki.ggudu.2016.000030.



上海奥法美嘉科技有限公司

上海市 闵行区 浦江镇 浦江高科技园F区
新骏环路 588 号 23 幢 402 室

Customer Service
Tel: 400-829-3090
Email: info@Alpharmaca.com



官方公众号



官方服务号

www.Alpharmaca.com