

硒化锌晶体精细雾化抛光液及去除机理研究

李庆忠, 施卫彬, 夏明光

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 配制适合硒化锌雾化施液化学机械抛光的最优抛光液。**方法** 选取氧化铝磨粒、pH 调节剂四甲基氢氧化铵、氧化剂过氧化氢、表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮为主要活性成分, 以材料去除速率和表面粗糙度为评价指标, 通过正交试验对硒化锌晶体进行精细雾化抛光, 分析材料去除机理, 并与传统抛光对比。**结果** 氧化铝质量分数为 9%、pH 值为 11、过氧化氢含量为 3.5%、聚乙烯吡咯烷酮含量为 0.75% 时, 材料去除率较高, 为 923.67 nm/min, 同时表面粗糙度较小, 为 2.13 nm。在相同工况条件下, 传统抛光材料的去除率和表面粗糙度分别为 965.53 nm/min 和 2.27 nm。**结论** 抛光液各组分对试验结果影响最大的为氧化铝磨粒, 然后依次为氧化剂、pH 值、表面活性剂。精细雾化抛光效果与传统抛光相近, 但抛光液用量仅为后者的 1/8。**关键词:** 化学机械抛光; 硒化锌; 去除机理; 精细雾化; 正交试验; 抛光液
中图分类号: TQ175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0271-06
DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.039

Zinc Selenide Crystal Polishing Slurry and Removal Mechanism in Fine Atomization CMP

LI Qing-zhong, SHI Wei-bin, XIA Ming-guang

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare optimum slurry for ultrasound fine atomization chemical mechanical polishing (CMP) of zinc selenide. With alumina abrasive, pH value regulator tetramethyl ammonium hydroxide, oxidant hydrogen peroxide and surfactant polyvinylpyrrolidone as main active ingredients, fine atomization CMP of ZnSe was carried out, and removal mechanism was analyzed through orthogonal experiment by taking material removal rate (MRR) and surface roughness (R_a) as assessment indicators. Then the experimental results were compared with those of traditional polishing. Provided that mass fraction of alumina was 9%, pH value was 11, hydrogen peroxide was 3.5% and polyvinylpyrrolidone content was 0.75%, the material removal rate was up to 923.67 nm/min and surface roughness was merely 2.13 nm. Under the same working conditions, the material removal rate and surface roughness of traditional polishing material was 965.53 nm/min and 2.27 nm, respectively. Among all constituents of the polishing slurry, alumina abrasive has the most influence on test results, followed by oxidant, pH value and surfactant. The effect of fine atomization polishing is similar to that of traditional polishing, but the consumed quantity of polishing slurry is only 1/8 of the latter.

KEY WORDS: chemical mechanical polishing; zinc selenide; removal mechanism; fine atomization; orthogonal experiment; polishing slurry

收稿日期: 2017-11-21; 修订日期: 2018-02-11

Received: 2017-11-21; Revised: 2018-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51175228)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51175228)

作者简介: 李庆忠 (1965—), 男, 博士, 教授, 研究方向为摩擦学及表面工程、化学机械抛光。

Biography: LI Qing-zhong (1965—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: tribology and surface engineering, chemical mechanical polishing.

硒化锌 (ZnSe) 是重要的 II-VI 族半导体材料, 具有直接跃迁能带结构, 因为其微观结构均匀, 能提供高红外传输, 并具有较低的吸收和散射损耗, 常用于红外光谱和电光学中, 用于制造窗口材料、聚焦透镜、分束器、棱镜和半透镜^[1-2]。在 10.6 μm 处运行的高功率 CO_2 激光器目前广泛应用于科学技术领域, 硒化锌材料对热冲击具有很高的承受能力, 使它成为高功率 CO_2 激光器系统中的最佳光学材料^[3]。这些应用促进了人们对硒化锌超精密加工的研究兴趣, 对加工质量和效率提出了更高的要求^[4-5]。

化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 是结合抛光液化学反应和磨粒机械磨损的混合材料去除工艺^[6-7]。刘立新等^[8]使用两种粒径的二氧化硅抛光液对砷酸锂晶体进行化学机械抛光, 探究抛光工艺过程, 并得到较小的粗糙度和较高的面型精度。麻鹏飞等^[9]采用化学机械抛光技术加工 NiP/Al 硬盘基板材料, 研究抛光液 pH 值、压力、抛光盘转速、时间对材料去除率的影响规律, 并分析了氧化铝抛光液的 CMP 机理。吴传超等^[10]采用化学机械抛光的方法, 研究抛光液磨料浓度、pH 值、压力、转速对硒化锌晶体 CMP 的影响, 得到最佳组合。化学机械抛光凭借全局平坦化能力, 在半导体行业中得到广泛使用, 但是传统的化学机械抛光技术也存在一些问题: (1) 抛光液成本较高, 消耗较大, 而实际加工中的利用率低, 浪费严重; (2) 抛光液需进行回收处理, 未经处理的废液直接排放对环境造成了污染。

针对以上传统 CMP 加工过程中存在的问题, 本文改进施液方式, 提出精细雾化施液抛光的工艺方法^[11]。

由于酸性溶液腐蚀性强, 选择性差, 因此在碱性环境中进行精细雾化抛光^[12-14], 通过正交试验分析抛光液中各组分含量对抛光效果的影响, 研究去除机理, 以获得最优的抛光液配方。

1 实验

1.1 材料

选用 $\phi 20\text{ mm} \times 2.3\text{ mm}$ 的硒化锌晶体作为待抛光材料, 选取 100 nm 氧化铝颗粒作为磨料, 有机碱四甲基氢氧化铵作为 pH 调节剂, 30% 双氧水作为氧化剂, 聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂。先称取一定量的氧化铝母液倒入烧杯中, 加入去离子水稀释并不断搅拌, 然后以一定的顺序加入有机碱、氧化剂和表面活性剂。在相同工艺参数下进行 CMP 实验: 工作压力 48263.299 Pa, 抛光盘转速 70 r/min, 雾化施液 CMP 抛光液流量 12.5 mL/min, 与其对比的传统 CMP 抛光液流量 100 mL/min, 抛光时间 5 min。

1.2 实验方法与表征

使用以 UNIPOL-1502 型抛光机为基础改进后的超声精细雾化 CMP 系统, 其工作原理如图 1 所示^[11-13]。超声波雾化器将研磨液雾化成索太尔直径为 5~15 μm 的均匀微米级液粒, 空压机不断抽出玻璃罩内的空气, 雾液在负压作用下进入工作界面, 并强吸附在抛光垫上。经雾化后的抛光液与硒化锌晶体表面反应, 生成柔软的低剪切强度氧化物, 并通过磨粒的机械磨损作用去除, 不断循环往复, 最终形成超精密表面。

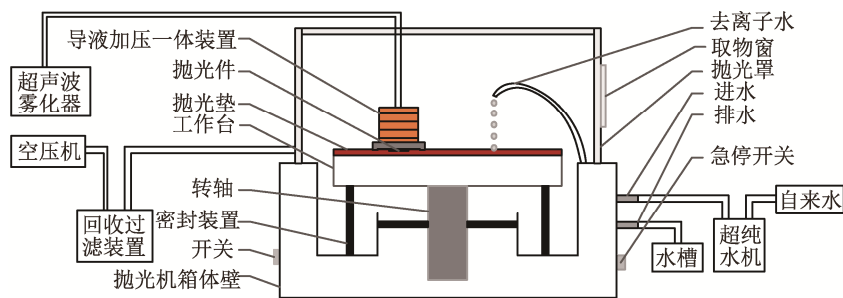


图1 超声精细雾化 CMP 的工作原理

Fig.1 Schematic diagram of ultrasound fine atomization CMP

以材料去除率及表面粗糙度为评价指标, 分析硒化锌精细雾化抛光效果。用精度为 0.01 mg 的 XS205DU 型精密电子天平测量晶体质量变化, 间接计算材料去除率。表面粗糙度用扫描探针显微镜 (CSPM 5000 型) 进行表征, 采用轻敲模式观察晶体表面形貌, 扫描区域为 10 $\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.3 实验设计

精细雾化抛光受很多因素及其交互作用的影响,

用全面实验法安排实验, 对各因素进行全面考察, 可以从中找到最佳的分析条件, 但需要耗费大量的时间和成本。正交试验设计具有优良的均衡分散性和整齐可比性, 试验点具有强烈的代表性, 能以较少的试验次数, 分析出各因素的主次顺序以及对试验指标的影响规律, 筛选出较满意的试验结果。在经过前期预实验的基础上, 以上述 4 种抛光液活性成分作为研究因素, 不考虑因素之间的交互效应, 各因素范围内选取四个水平, 选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表安排试验, 第 5 列没有

放因素,那么它在安排试验条件上不起作用,可去掉,因此其因素水平表见表 1。

2 结果及分析

2.1 试验结果

按照正交试验表对硒化锌晶体进行精细雾化抛光实验,结果如表 2 所示。

表 1 试验因素水平
Tab.1 Orthogonal experiment factor and level

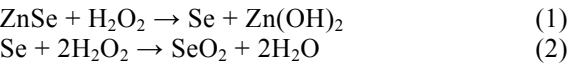
水平	氧化铝(A)/wt%	pH 值(B)	氧化剂(C)/wt%	表面活性剂(D)/wt%
1	3	9	2.5	0.5
2	6	10	3	0.75
3	9	11	3.5	1
4	12	12	4	1.25

表 2 正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experiment

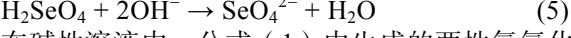
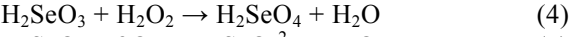
试验号	氧化铝(A)/wt%	pH 值(B)	氧化剂(C)/wt%	表面活性剂(D)/wt%	MRR/(nm·min ⁻¹)	Ra/nm		
1	3	9	2.5	0.5	552.89	3.18		
2	3	10	3	0.75	619.03	2.96		
3	3	11	3.5	1	648.04	2.86		
4	3	12	4	1.25	641.99	2.82		
5	6	9	3	1	776.23	2.69		
6	6	10	2.5	1.25	735.65	2.57		
7	6	11	4	0.5	810.98	2.32		
8	6	12	3.5	0.75	805.41	2.43		
9	9	9	3.5	1.25	866.79	2.25		
10	9	10	4	1	851.08	2.18		
11	9	11	2.5	0.75	818.72	2.42		
12	9	12	3	0.5	835.33	2.33		
13	12	9	4	0.75	1008.36	3.45		
14	12	10	3.5	0.5	1019.74	3.56		
15	12	11	3	1.25	986.98	3.51		
16	12	12	2.5	1	960.85	3.64		
MRR/(nm·min ⁻¹)					Ra/nm			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K ₁	615.49	801.07	767.03	804.74	2.96	2.89	2.95	2.85
K ₂	782.07	806.38	804.39	812.88	2.50	2.82	2.87	2.82
K ₃	842.98	816.18	835.00	809.05	2.30	2.78	2.78	2.84
K ₄	993.98	810.90	828.10	807.85	3.54	2.81	2.69	2.79
R	378.50	15.11	67.97	8.15	1.25	0.12	0.26	0.06

2.2 硒化锌晶体精细雾化抛光机理分析

CMP 过程中,材料去除是化学和机械力之间相互作用的结果。晶体材料和抛光液发生连续化学反应,在工件表面生成一层氧化薄膜,容易通过磨料的滑动或滚动被机械磨损去除^[15]。过量的化学腐蚀、氧化或水化会恶化晶体材料的表面粗糙度,施加在磨料上的强大机械力会在晶片表面留下划痕,因此控制化学反应和机械磨损之间的平衡是获得最佳 CMP 结果的先决条件^[16]。借鉴研究人员对半导体材料 CMP 机理分析的经验,通过对采用碱性抛光液进行实验分析,得出精细雾化抛光过程中,硒化锌晶体首先在抛光液的作用下被氧化,形成表面氧化膜,反应如下:



由以上化学反应式可知,硒化锌晶体表面在过氧化氢的作用下生成 Se 和 SeO₂,氧化膜由单质硒和二氧化硒的混合物组成。随后抛光液中的磨粒将晶体表面局部凸起的氧化膜磨损去除,同时氧化硒溶于水形成弱电离的亚硒酸,在氧化剂的作用下进一步反应生成硒酸,与碱性溶液中的氢氧根离子中和,如公式(3) — (5) 所示。



在碱性溶液中,公式(1)中生成的两性氢氧化锌与有机基团(甲基)反应转化为可溶络合物^[17],促进氧化反应顺利进行并向右移动,减少金属锌离子对硒化锌晶体表面的污染,实现产物可溶。图 2 是硒化锌精细雾化抛光原理示意图。

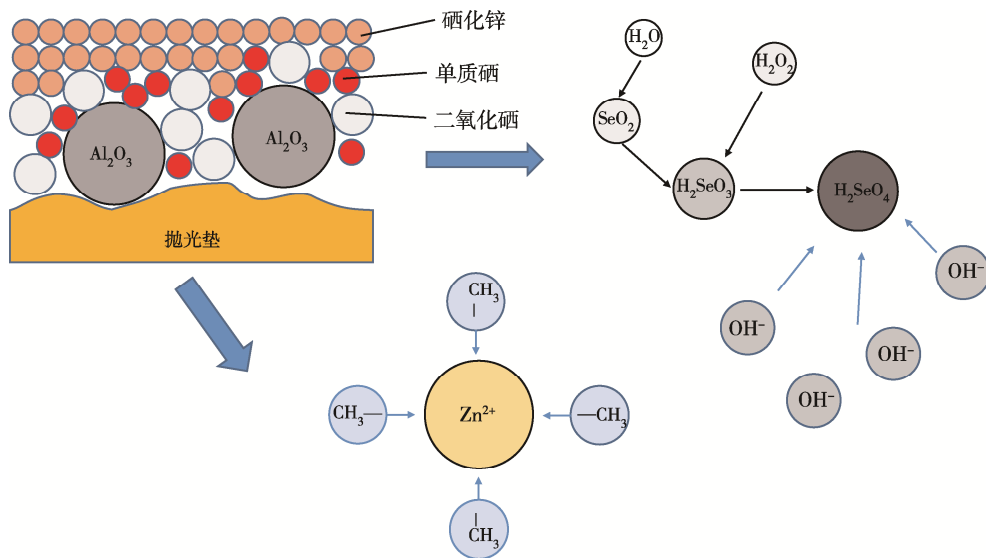


图 2 硒化锌精细雾化抛光去除机理

Fig.2 Removal mechanism of ZnSe in fine atomization polishing

2.3 抛光液各组分对材料去除率的影响

基于表 2 极差分析结果, 绘制抛光液各组分对硒化锌晶体材料去除率的影响规律图, 如图 3 所示。由图 3a 可知, 材料去除率随磨料含量的增加而增大。当质量分数从 3% 增加到 9% 时, 去除速率起初增长较快, 但随着含量的增加, 速率变化程度趋于平缓。这是由于晶片与抛光垫之间界面上铺展的磨料出现饱

和, 化学反应与机械磨损趋于平衡, 形成的氧化膜被及时去除。继续增大磨料含量, 去除速率加速增长, 此时机械作用超过化学反应, 晶体表面还没完全氧化, 原材料以小颗粒的形式被磨损去除, 抛光后的表面出现划痕并造成材料塌边。因此, 磨料浓度不宜过高, 在保证较高去除速率的同时可以获得优质的表面光洁度。

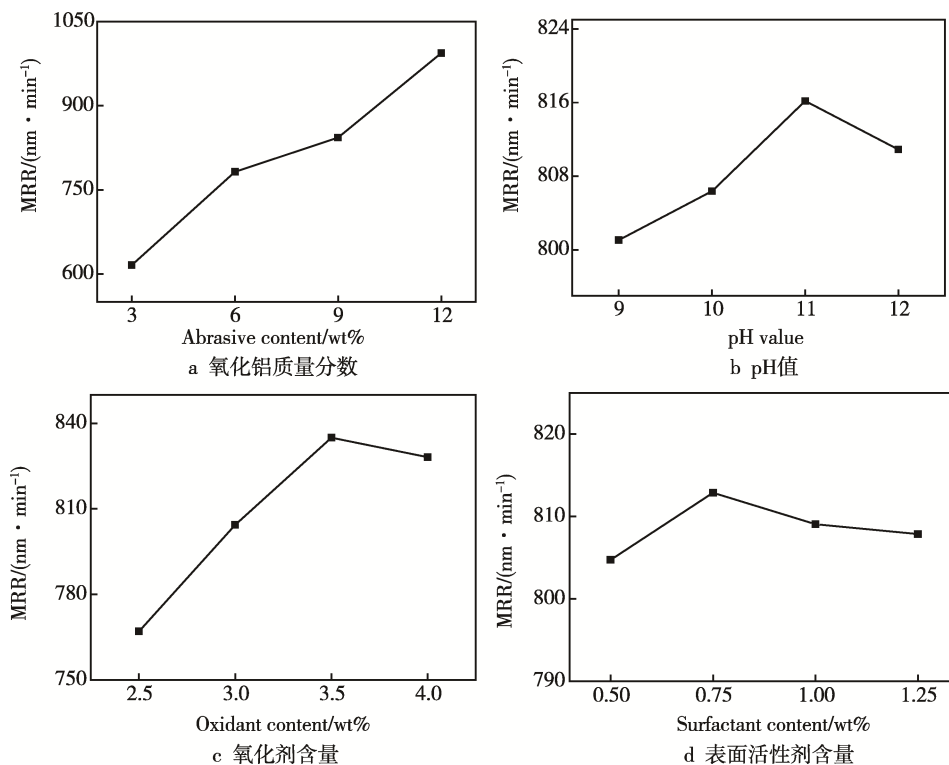


图 3 各因素对材料去除率的影响

Fig.3 Effects of various factors on material removal rate: (a) mass fraction of alumina, (b) pH value, (c) oxidant content, (d) surfactant content

随着抛光液 pH 值增大，一方面促进 H_2SeO_4 与 OH^- 发生中和反应，晶体表面腐蚀速率加快；另一方面，四甲基氢氧化铵中的甲基数量增加，更容易与锌离子络合形成配位化合物，推动反应向右移动。当 pH=11 时，材料去除速率达到最大，但 pH 值超过 11 时，由于 H_2O_2 呈弱酸性，在强碱环境中不稳定，易分解， H_2O_2 含量减少会产生不必要的损耗，材料去除率降低，如图 3b。

由图 3c 可见，随着氧化剂含量的增加，材料去除率增加，表面氧化膜被机械磨损而充分去除。当过氧化氢含量为 3.5% 时，去除速率达到最大，继续增大氧化剂浓度，硒化锌表面生成的膜变厚，氧化铝磨粒无法完全穿透，隔绝了原材料与抛光液的进一步反应，去除速率出现平缓降低。

由图 3d 可见，表面活性剂的含量对材料去除率的影响较小，开始时材料去除率缓慢提高，达到最大值后出现小幅降低，这是由于过多的聚乙烯吡咯烷酮铺展在硒化锌晶体表层，阻隔与氧化剂的化学反应，从而使材料去除率降低。

2.4 最优配方组合的确定

由表 2 中的极差分析可知，对硒化锌晶体精细雾化抛光效率的影响从大到小依次为氧化铝磨粒、氧化剂、pH 值、表面活性剂，仅分析以上各因素对去除速率的影响规律，得到最佳抛光液组合为 A4B3C3D2。但在实验过程中发现，氧化铝达到 12% 时，晶体表面出现严重缺陷，最优配方调整为 A3B3C3D2。对表面粗糙度的影响从大到小依次为氧化铝磨粒、氧化剂、pH 值、表面活性剂，分析以上各因素对表面粗糙度的影响规律，得到最佳抛光液组合为 A3B3C4D4。分别配制以上两种组合抛光液进行雾化抛光试验，结果如表 3 所示，发现两种组合的表面粗糙度相差不大，综合评定时，以获得较高材料去除率为主要目标，同时考虑对表面粗糙度的影响，因此最终选择最优配方组合为 A3B3C3D2，即氧化铝含量为 9%，pH 值为 11，氧化剂含量为 3.5%，表面活性剂含量为 0.75%。

表 3 最优组合抛光液试验结果
Tab.3 Experimental results of optimal combination slurry

组合	MRR/(nm·min ⁻¹)	Ra/nm
A3B3C3D2	923.67	2.13
A3B3C4D4	876.52	2.11

2.5 雾化 CMP 和传统 CMP 对比

按照最优组合 A3B3C3D2 配制抛光液，分别进行精细雾化抛光和传统抛光实验，得到结果如表 4。

两种方法抛光后的形貌都较为平坦，如图 4 所示，精细雾化抛光的材料去除率和表面粗糙度都与传统抛光相近，但流量仅为后者的 1/8，能节约抛光液，提高利用率。

表 4 精细雾化抛光与传统抛光的抛光效果
Tab.4 Polishing effects of fine atomization CMP and traditional CMP

工艺	抛光液流量/(mL·min ⁻¹)	MRR/(nm·min ⁻¹)	Ra/nm
精细雾化抛光	12.5	923.67	2.13
传统抛光	100	965.53	2.27

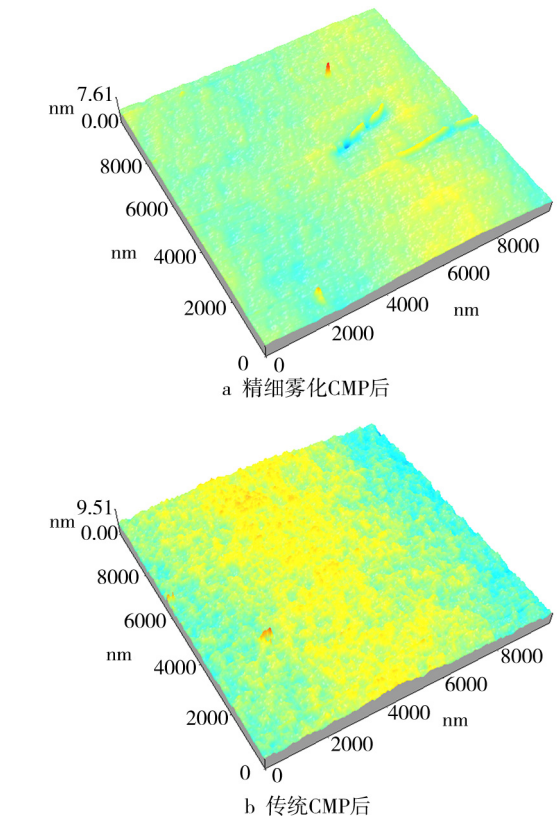


图 4 精细雾化 CMP 和传统 CMP 后形貌比较
Fig.4 Morphology of ZnSe in fine atomization CMP and traditional CMP: (a) after fine atomization CMP, (b) after traditional CMP

3 结论

- 1) 氧化铝磨粒、氧化剂、pH 值、表面活性剂对去除率和粗糙度的影响程度都依次减弱。
- 2) 抛光液的最优配方为：氧化铝质量分数 9%，pH 值 11，氧化剂浓度 3.5%，表面活性剂浓度 0.75%。
- 3) 按最优配方配制抛光液，精细雾化抛光后，材料的去除率为 923.67 nm/min，表面粗糙度为 2.13 nm，与传统抛光效果相近，但抛光液用量仅为后者的 1/8，能节约大量资源，避免造成浪费。

参考文献:

- [1] JUNG J Y, ZHOU K, BANG J H, et al. Improved Photovoltaic Performance of Si Nanowire Solar Cells Integrated with ZnSe Quantum Dots[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 12409-12414.
- [2] 宫华, 刘开平, 汪敏强, 等. ZnSe 半导体发光材料的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2003, 39(3): 15-17.
GONG Hua, LIU Kai-ping, WANG Min-qiang, et al. Research Progress of ZnSe Semiconductor Materials [J]. *China Ceramics*, 2003, 39(3): 15-17.
- [3] TOMASHYK V M, KRAVTSOVA A S, TOMASHYK Z F, et al. Optimization of Conditions for Treatment of ZnSe Crystal Surface by Chemical Etching[J]. *Semiconductor Physics*, 2013, 16(2): 140-145.
- [4] 张玉兰, 卢利平, 臧春和, 等. 硒化锌晶体加工工艺研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(5): 612-615.
ZHANG Yu-lan, LU Li-ping, ZANG Chun-he, et al. Study Processing Technology of ZnSe Crystal[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(5): 612-615.
- [5] VILKOVA E Y, TIMOFEEV O V. Mechanical Polishing of ZnSe Using Rosin-based Resins[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46(3): 312-316.
- [6] HYUNSEOP L, DASOL L, HAEDO J. Mechanical Aspects of the Chemical Mechanical Polishing Process: A Review[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2016, 17(4): 525-536.
- [7] 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.
GUO Dong-ming, KANG Ren-ke, SU Jian-xiu, et al. The Future Development of Silicon Planarization Technology in VLSI Manufacturing[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2003, 39(10): 100-105.
- [8] 刘立新, 张学建, 张莹, 等. 铈酸锂晶体的抛光机理及精密加工工艺[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(11): 1609-1614.
LIU Li-xin, ZHANG Xue-jian, ZHANG Ying, et al. Polishing Mechanism and Precision Machining Technology of Lithium Niobate Crystal[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(11): 1609-1614.
- [9] 马鹏飞, 张萍, 蒋春东, 等. 氧化铝复合磨粒对硬盘 NiP/Al 基板 CMP 的研究[J]. *四川大学学报*, 2013, 50(5): 1070-1075.
MA Peng-fei, ZHANG Ping, JIANG Chun-ping, et al. Research on the CMP of NiP/Al Composite Abrasive [J]. *Journal of Sichuan University*, 2013, 50(5): 1070-1075.
- [10] 吴传超, 安永泉, 王志斌, 等. 硒化锌的化学机械抛光研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(1): 61-65.
WU Chuan-chao, AN Yong-quan, WANG Zhi-bin, et al. Study on the Chemical Mechanical Polishing of ZnSe[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(1): 61-65.
- [11] 王陈, 李庆忠, 朱欠, 等. 雾化施液 CMP 工艺及材料去除机制研究[J]. *润滑与密封*, 2014, 39(2): 56-60.
WANG Chen, LI Qing-zhong, ZHU Bing, et al. Removal Mechanism and Processes in Atomized Slurry Applied CMP[J]. *Lubrication Engineering*, 2014, 39(2): 56-60.
- [12] 壮筱凯, 李庆忠. 雾化施液抛光硅片位错的化学腐蚀形貌分析[J]. *表面技术*, 2015, 44(5): 129-135.
ZHUANG Xiao-kai, LI Qing-zhong. Chemical Corrosion Morphology Analysis of Dislocation of Silicon Wafer Polished by Ultrasonic Atomization CMP[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(5): 129-135.
- [13] 莫益栋, 李庆忠. 精细雾化抛光 TFT-LCD 玻璃基板的抛光液研制[J]. *材料科学与工程学报*, 2015, 33(3): 438-441.
MO Yi-dong, LI Qing-zhong. Performance of TFT-LCD Glass Substrate Polishing Slurry in Ultrasound Fine Atomization CMP[J]. *Journal of Material Science & Engineering*, 2015, 33(3): 438-441.
- [14] 彭进, 夏琳, 邹文俊. 化学机械抛光液的发展现状与研究方向[J]. *表面技术*, 2012, 41(4): 95-98.
PENG Jin, XIA Lin, ZOU Wen-jun. Research Status and Prospect of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(4): 95-98.
- [15] 王陈, 李庆忠, 朱欠, 等. 磨粒粒度对雾化施液 CMP 抛光速率的影响及机理研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(7): 1729-1733.
WANG Chen, LI Qing-zhong, ZHU Bing, et al. Effects of Abrasives Grain on Removal Rate in Atomization CMP[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(7): 1729-1733.
- [16] LEE H S, JEONG H D. Chemical and Mechanical Balance in Polishing of Electronic Materials for Defect-free Surface[J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2009, 58(1): 485-490.
- [17] 刘俊杰, 刘玉岭, 牛新环, 等. 有机胺碱对硅通孔铜膜化学机械抛光的影响[J]. *半导体技术*, 2017, 42(1): 37-42.
LIU Jun-jie, LIU Yu-ling, NIU Xin-huan, et al. Effect of Organic Amine Alkali on Chemical Mechanical Polishing of Through-silicon-via Copper Films[J]. *Semiconductor Technology*, 2017, 42(1): 37-42.