科学通报 2016 年 第 61 卷 第 36 期: 3930 ~ 3939
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

单晶碳化硅和蓝宝石基片化学机械抛光的表面反应层形成机制的研究进展

甘阳[①*], 张飞虎[②*]

① 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001;
② 哈尔滨工业大学机电学院航空宇航制造工程系, 哈尔滨 150001
* 联系人, E-mail: ygan@hit.edu.cn; zhangfh@hit.edu.cn

2016-03-10 收稿, 2016-04-14 修回, 2016-04-14 接受, 2016-07-22 网络版发表
国家重点基础研究发展计划(2011CB013200)和国家自然科学基金重点项目(51535003)资助

摘要 碳化硅和蓝宝石单晶是重要的空间光学材料, 也是高亮度发光二极管用的主要衬底材料, 实现它们的高质量化学机械抛光(CMP)加工, 需要深入理解高化学稳定性衬底材料的超光滑加工过程的材料去除机制, 其中一个具有挑战性的问题是力学-化学耦合作用下表面反应层的形成机制. 本文评述了反应层形成机理的研究进展和存在的若干问题, 包括表面反应层形成的热力学机理和动力学行为、CMP加工模型晶片体系的建立、表面反应层的结构和组成表征、研究结果可比性等, 并提出了若干后续研究的突破点, 如设计和建立表面结构可控的CMP加工模型晶片体系, 并确定表面层形成的化学反应速率来解耦合化学反应过程和扩散过程. 本文特别强调了多学科交叉研究方法的重要性, 建议密切结合材料的表面结构及缺陷的控制和表征、表界面结构和组成分析、化学反应机理研究以及表面和胶体化学的表界面作用力测量研究.

关键词 碳化硅, 蓝宝石, 化学机械抛光, 表面反应层, 表面表征

碳化硅(SiC)单晶和蓝宝石(Sapphire, 单晶 α-Al_2O_3)是制作高亮度发光二极管(LED)发光芯片的主流量产衬底材料. 作为典型的高化学稳定性的硬脆材料, 实现其高质量超光滑化学机械抛光(chemical mechanical polishing, CMP)加工, 需要深入理解力学-化学耦合作用下CMP加工过程的材料去除机制, 其中调控表面反应层是获得高质量衬底的关键和难点之一. 本文无意对蓝宝石和SiC的CMP加工的各方面进行系统综述, 而是重点评述表面反应层形成机理的主要研究进展和存在的主要问题, 并展望后续研究的若干突破点, 特别强调应采取多学科交叉的研究方法来突破目前的困境.

1 高亮度LED用衬底和CMP加工介绍

1.1 高亮度LED用蓝宝石和SiC衬底

传统LED仅简单地用作指示灯和通讯光源, 20世纪70年代以来, 高亮度蓝光LED和新荧光粉体系等领域的突破性进展, 使得LED迅速扩展至高亮度照明和先进显示技术领域[1]. 在各国政府淘汰传统高耗能灯具的大力倡导下, 以2005年初通过的京都议定书以及更严格的国际环保标准为契机, LED正逐步取代白炽灯等成为新一代主流照明技术. 此外, 用于固化和杀菌消毒等领域的紫外和深紫外LED的研发进程也呈加速趋势.

高亮度LED发光芯片的制造涉及大尺寸单晶生

引用格式: 甘阳, 张飞虎. 单晶碳化硅和蓝宝石基片化学机械抛光的表面反应层形成机制的研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3930–3939
Gan Y, Zhang F H. Review on formation mechanism of chemical reaction layer during chemical mechanical polishing of monocrystalline SiC and sapphire substrates (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3930–3939, doi: 10.1360/N972015-01415

© 2016《中国科学》杂志社

长及衬底加工、图形化衬底、高纯金属化合物、新型高效荧光粉、封装材料、低成本散热材料等关键材料和工艺. 目前主要衬底材料为蓝宝石、SiC和硅(Si). 其中, 蓝宝石化学稳定性高、耐高温、透明且与外延层光学匹配性良好, 量产衬底基板的价格低, 蓝宝石衬底在中低功率LED市场占据绝对优势. SiC衬底导热系数高, 与外延层的晶格失配小, 是美国Cree(科锐)公司等的主推衬底材料, 但其价格较高. 对于另一种常用的LED衬底材料——单晶Si, 由于其加工工艺已较成熟, 本文将不进行讨论.

1.2 蓝宝石和SiC基片CMP加工面临的挑战

在LED发光芯片制造工艺中, 衬底材料的生长、晶片加工和处理技术以及发光外延层(III-V族AlN-GaN-InN等宽带隙半导体材料)的生长和调控技术, 两者间存在密切联系. 芯片的品质取决于GaN等外延薄膜的生长质量(缺陷密度和粗糙度), 而获得高质量外延层对晶片的加工质量要求非常严格: 除了平整度等全局尺寸要求, 行业标准一般要求表面粗糙度低于0.3 nm, 同时满足表面划痕等缺陷和表面颗粒数要求. 晶片加工过程包括套料、切片、倒边、粗研磨、精研磨、化学机械抛光(CMP)、清洗等[2], 其中CMP加工是消除晶片亚表面损伤层和获得超光滑表面的最后一道加工工序(工作原理如图1(a)所示). 理想的晶片表面应在微观甚至原子级别结构完整、平坦, 表面暴露出低能或低指数晶面, 无亚表面损伤层和污染物, 表面反应层结构和组成应可控而且能较容易除去.

然而, 由于蓝宝石和SiC硬度高(莫氏硬度分别为9和9.5)、化学稳定性好, 其CMP加工难度很大. 早期研究者基于磨料比待加工材料硬度高(“硬磨硬”)才能抛光的思想, 一般采用金刚石磨粒抛光. 但是, 金刚石硬度高, 磨料外形不规则, 加工后晶片的亚表面损伤严重, 很难达到亚纳米表面粗糙度, 而且抛光损伤随后必需依赖高温退火修复, 导致加工成本增高, 还可能使表面粗糙度度变差. 如对蓝宝石衬底, 目前普遍采用的基于胶体SiO_2, CeO_2等软磨料的CMP加工思想, 始自Gutsche等人[3,4]的1977年专利和1978年论文的报道, 自此研究者才逐渐接受了CMP加工的“软磨硬”方法. 相比硬度较低、化学稳定性差的单晶Si等材料, 蓝宝石和SiC的CMP加工的挑战, 在于既要保证加工质量又要尽可能地提高抛光速率以降低成本.

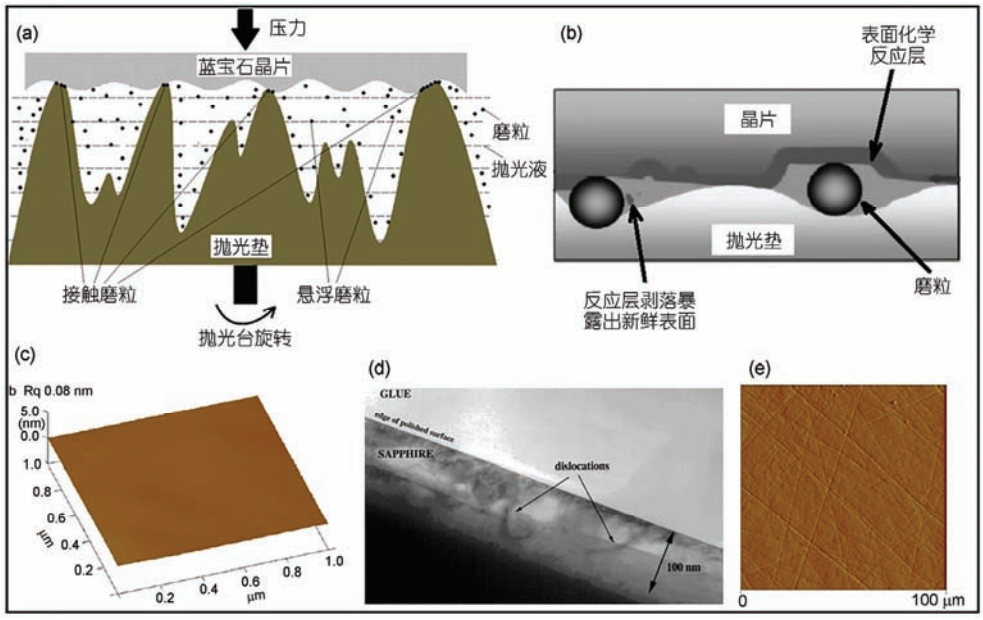


图 1 (网络版彩色)CMP加工的工作原理, 加工表面的形貌及亚表面损伤层. (a) CMP加工示意图[5]; (b) 表面化学反应层的形成和去除示意图[6]; (c) AFM形貌图(扫描范围 1 μm)[5]; (d) 抛光后蓝宝石晶片的截面TEM照片[7]; (e) 表面划痕(AFM扫描范围 100 μm)[8]

Figure 1 (Color online) Schematic of set-up for CMP of wafers and characterization of surface morphology and sub-surface damages after CMP (a) Schematic of set-up for CMP[5]; (b) illustration of formation and removal of surface reaction layer during CMP[6]; (c) AFM image of a polished sapphire substrate (scale bar: 1 μm); (d) TEM image of a polished sapphire substrate[7]; (e) AFM image showing surface scratches[8]

1.3 CMP加工中表面化学反应层的形成和去除过程

表面化学反应层的形成和去除过程在CMP加工中起着非常关键的作用. 以蓝宝石晶片为例, 如图1(b)所示[5~8], 抛光过程中晶片与抛光垫紧密接触, 磨料随抛光液进入晶片和抛光垫之间. 摩擦作用一方面提供了热量来维持并加速化学反应(尤其在表面凸点处), 另一方面给予磨料动能来冲击、剪切并剥离反应层, 剥离的反应层被抛光液带走, 暴露出的新鲜表面又反应生成新的反应层, 如此循环直到晶片表面的凸点消失获得平整化和低粗糙度表面(如图1(c)所示, 通过仔细控制加工条件, AFM表面成像和粗糙度分析表明, 1 μm扫描范围内晶片表面的表面粗糙度可低达0.08 nm). 因此, 控制表面化学反应层的形成和去除过程, 是实现高效(高质量+高去除速率)CMP加工的关键之一.

在实际CMP加工过程中, 待考虑的输入影响因素众多[9], 包括晶片加工前的微观表面形貌和结构状态、表面化学性质[10]、抛光压力和外加超声[5]、转速/抛光液/磨粒/抛光垫/温度等[11], 这些因素都会影响表面化学反应层的结构、性质和动态变化. 如果不优化加工条件, 仅依赖经验Preston方程[12]提高去除速率, 蓝宝石CMP加工后表面划痕和亚表面损伤层仍然存在(如图1(d)和(e)所示), 则在发光层外延生长前需要对晶片进行化学和高温预处理, 如H_2SO_4+H_3PO_4热混合液蚀刻以及1000℃以上控制气氛热处理等[13]. 但是, 蚀刻和热处理均需较长时间, 不但成本增加, 而且很难完全消除某些残留缺陷[14].

虽然研究者已经认识到, 深入理解表面化学反应层的形成和去除过程是实现晶片高效CMP加工的关键, 相关研究也取得了一定进展, 但是目前对化学反应层的形成机理还存在很大争议, 还有很多基本科学问题需要深入研究, 如反应层的形成机理、表面结构可控的模型体系晶片体系的建立以及反应层结构和组成的表征等几个方面, 下面分别加以评述.

2 表面化学反应层的形成机理

2.1 表面反应层形成的热力学和动力学行为

研究者对蓝宝石和SiC的CMP过程中表面反应层形成的热力学行为(稳定的反应层组成)提出了几种不同的解释, 并对影响反应层形成的动力学因素(如反应活化能和速率控制步骤)进行了探讨.

目前对蓝宝石表面反应层的热力学机理讨论, 集中在CMP加工条件下是否生成反应层, 以及Al_2O_3/SiO_2/H_2O(SiO_2作为抛光磨料)或者Al_2O_3/H_2O(Al_2O_3作为抛光磨料)体系的稳定产物分析. Gutsche等人[4]用SEM观察抛光加工后的晶片表面, 发现有直径1 μm的三角形沉淀并可以用脱脂棉球擦除, 而且发现晶片浸泡在含SiO_2的沸腾水溶液中(pH=7~8)发生失重, 证实反应层确实生成. 此外, 他们提出, 抛光温度为80℃时, 由于SiO_2过量, $Al_2Si_2O_7$是Al_2O_3/SiO_2/H_2O体系的最稳定反应产物(反应式: $Al_2O_3+2SiO_2+2H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_7\cdot 2H_2O$). Vovk等人[15]则根据XPS的分析结果, 认为反应层产物是Al_2SiO_5, 加工生成的Al_2SiO_5随后被机械剥离暴露出新鲜基体, 从而使抛光过程持续进行. 他们据此反应式, 解释了溶液酸碱性对Al_2SiO_5形成的影响. 对于不同面向晶片的去除速率差异现象, 他们认为是C(0001), R(10-12), A(11-20)等面的表面活性位点数和化学反应性质不同, 但并没有深入探究. Zhu等人[16]也发现不同面向晶片的抛光速率和表面粗糙度存在差异, 尤其是C面去除速率的pH敏感性非常显著(pH 6时最低)这一有趣的现象, 提出仅在C面上能形成AlO(OH)水化层, 并推测该层厚约1 nm. 最近有关反应层形成对CMP加工的影响规律的实验研究, 也得到了反应层存在的类似结论[17,18].

SiC单晶, 作为一种高硬度、高化学稳定性的人造材料, 即使用含二氧化硅(SiO_2)磨料的强碱性抛光液, CMP去除速率也很低. 研究者开展了氧化性抛光体系(包括溶液以及具有氧化还原能力的磨料)及催化反应体系中的表面反应层研究. 使用含SiO_2磨料的过氧化氢(H_2O_2)碱性溶液进行抛光[19], 发现H_2O_2有助于提升抛光速率; 而H_2O_2浓度过低或过高导致表面凹坑等缺陷的问题, 认为是反应层形成与去除过程难以达到平衡所致. 此外, 对比了氢氧化钾和单乙醇胺(MEA)两种碱性溶液的作用, 发现MEA抛光速率低、抛光质量较差, 认为是MEA阻碍了表面反应层的形成. 研究者还发现, 只有当H_2O_2和磨料联合作用下, 才能生成沿台阶边缘分布的斑点状SiO_2反应产物[20]. 对比了蓝宝石和SiC的CMP行为, 发现SiC表面划痕显著少于蓝宝石, 认为蓝宝石表面生成了硬度低于SiO_2磨料的$Al_2Si_2O_7$反应层(类似Gutsche的观点), 该层较易被去除, 但划痕也较多; 而SiC表

面反应层主要为SiO_2，其硬度与磨料相当，故去除速率低，划痕较难产生[21]. Yagi等人[22]在H_2O_2溶液中使用铁盘进行SiC的CMP加工，获得了原子级光滑的表面形貌，认为铁作为催化剂使H_2O_2分解产生了强氧化性的活性羟基自由基(Fenton反应)，促进了表面氧化生成SiO_2反应层. 这一发现也获得了其他研究者的确认和进一步发展，如使用Fe-N/C催化剂能显著增加抛光速率，也有助于获得原子级光滑的表面形貌[23]；类似，H_2O_2碱性溶液中加入纳米Fe的CMP速率高于纳米Pt颗粒，也被认为Fe作用源自Fenton反应，而Pt仅使H_2O_2分解为水和氧[24]. 二氧化铈(CeO_2)的莫氏硬度为7，与SiO_2相当，但具有独特的变价特性，晶格中的Ce^{4+}/Ce^{3+}变价反应有氧化还原能力. 故采用 CeO_2磨料进行CMP加工，CeO_2有助于SiC表面氧化物的生成，虽然高抛光转速时氧化速率跟不上材料去除速率[25].

探讨影响反应层形成的动力学因素，目的是获得反应活化能和速率控制步骤的重要信息，为理解去除机理和控制去除速率提供理论依据. 抛光去除速率和温度之间一般遵循Arrhenius关系 $V=V_0\exp(-E/RT)$，其中V为去除速率(μm/h)，E为表观活化能(kJ/mol)，T为抛光温度(K)，R为理想气体常数，V_0为指前因子. 一般以ln$V$对1/T作图并对数据进行线性拟合，得到的直线斜率是去除过程的活化能E. 我们以研究较多的蓝宝石为例，汇总了文献中报道的实验结果，并对活化能E的数值进行了计算和对比分析，如图2所示. 目前对SiC的相关研究还很少. 从中可以发现，Gutsche等人[4]得到的温度>70℃时活化能较高为61.4 kJ/mol，这一数值显著高于Niu等人[26]和Vovk等人[15]得到的较低温度的活化能数值(7.2~18.5 kJ/mol). Vovk等人[15]认为，一般抛光化学反应的活化能(40~200 kJ/mol)显著高于扩散过程活化能，故得到的较低活化能(11.1~18.5 kJ/mol，不同的晶面有差异)表明反应物的界面扩散是速率控制步骤. Gutsche等人[4]却持不同的观点，坚持认为蓝宝石的CMP加工完全是化学反应主导的过程，虽然他并没有解释为什么在较高温度下活化能高，也没有对速率控制步骤进行讨论.

因此，相比起步较晚的SiC的CMP加工研究，虽然对蓝宝石CMP加工过程中表面反应层形成的热力学和动力学行为研究较多，但仍然存在较大争议，体现在对表面反应层的稳定产物和反应层形成的动力学因素(如反应活化能和速率控制步骤)均有不同观点，这与研究者选用的实验体系和表征手段间差异较大有直接关系.

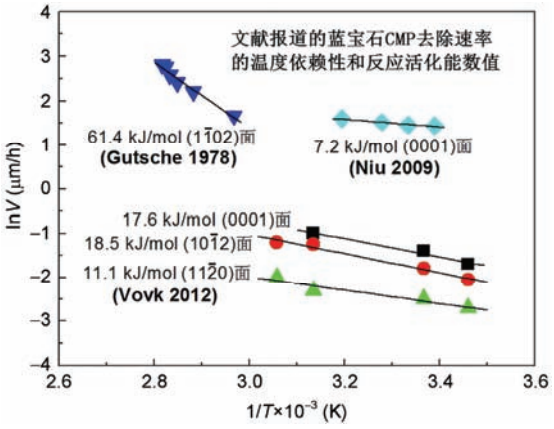


图 2 (网络版彩色)蓝宝石CMP加工去除速率(V)随抛光温度(T)变化的文献结果汇总比较(反应活化能为依据Arrhenius关系进行线性拟合的直线斜率)

Figure 2 (Color online) Plot of CMP removal rate (V) as a function of polishing temperature (T) with data taken from literature. The each activation energy number given is the slope of the linear fitting line for the corresponding data set

2.2 表面结构可控的CMP加工晶片体系的建立

晶片的晶面取向、向错角(晶面法线偏离几何表面法线的角度)以及亚表面损伤层等缺陷都会影响晶片的CMP加工行为. Budnikov等人[27]先用金刚石磨粒，对蓝宝石晶片进行了预研磨加工(损伤层深度1.2~1.5 μm)，随后用胶体SiO_2磨料进行CMP加工，发现C(0001)面晶片去除速率最快，但是表面划痕最多而且向错角(Misorientation angle或Offcut angle)敏感性最显著：向错角4°晶片的去除速率是0.15°晶片的2.5倍，而且4°晶片的表面粗糙度(0.2~0.3 nm)远低于0.15°和1°样品(5~20 nm)，R(10-12)面的去除速率次之，A(11-20)面不但去除速率最低且无向错角敏感性. Zhu等人[16]研究了抛光液组成(水和乙醇)及蓝宝石晶片面向对抛光行为的影响，发现即使不用任何磨料而且以离子水作为抛光液，只有C面观察到了材料去除现象而且去除速率具有pH敏感性(pH 5.5时最低). 若采用含刚玉磨料的pH 10的去离子水抛光液，他们发现了类似Budnikov的抛光速率顺序，C(0.6 μm/h)>>A(0.04 μm/h)>M(0.02 μm/h)，而且只有C(0001)面的去除速率具有显著的pH敏感性(pH 6时最低)，认为只有在C面上能形成AlO(OH)水化层，并推测该层厚

度约1 nm. 另外，发现表面粗糙度的顺序为C(0.3 nm)<<A(2.0 nm)<M(2.3 nm)，但文中并没有给出晶片向错角的数据.

研究者用AFM表征了SiC(0001)面晶片，发现即使同一晶片上的不同区域，虽然都存在特征性的“平台——台阶”形貌，但是CMP加工后平台的宽度和形貌差异很大，认为原因是位错、缺陷或其他可能因素导致不同区域向错角有差异[28]. 作者进而表征了CMP加工后的表面形貌，非常有趣地发现宽平台的台阶边缘十分粗糙，存在无规则凹坑，窄台阶的边缘笔直、光滑. 他们将该现象归因于窄平台的高台阶密度，一方面窄平台的台阶原子与磨料颗粒的碰撞次数多，另一方面台阶边缘起到了平台面“保护伞”的作用，使平台本身免遭磨料颗粒的撞击，结果是磨料很难去除平台上的原子而仅能高频率去除台阶处的原子，从而形成了笔直、光滑的台阶形貌. Zhou等人[20]对比了蓝宝石和SiC的“平台—台阶”形貌的形成过程，发现蓝宝石表面平台宽度比SiC均匀，并归因于样品的来源和前加工工艺；同时，也发现平台越窄的样品，去除速率越快，作者认为是台阶处原子的活性更高所致，这一解释与前述Budnikov等人的类似.

因此，上面研究者获得的最令人感兴趣的结论，是蓝宝石和SiC晶片的CMP加工具有显著的晶面和向错角敏感性，如蓝宝石C面晶片去除速率最快，A面或者M面去除速率很低，他们也尝试从晶体表面结构和向错角影响化学反应的角度对机理进行了讨论. 然而，目前的问题是大部分研究中所用晶片的向错角的准确度和精度均未知，实际亚表面损伤层的深度和严重程度也没有量化，所以只能对不同来源的结果进行定性分析和讨论，而无法构建模型进行定量比较.

2.3 表面反应层的结构和组成表征

为了深入理解化学反应层的生成机理，需要对反应层和亚表面损伤层的结构和组成进行详细的表征. 由于CMP过程中很难进行原位测量，目前进行的表征均是非原位测试. 表面生成的反应层的厚度一般为纳米级，损伤层厚度为纳米到微米级，所以目前采用了常规的表面/近表面/界面结构和组成测试方法. 化学反应层和亚表面损伤层的表征分为有损和无损两类[29]. 有损表征包括TEM[7]、纳米压痕和AFM刮痕法[30,31]、XPS深度剖析[15,23]以及化学蚀刻[8]等，无损表征分析包括AFM，SEM，XPS，X射线摇摆曲线、拉曼、极化和相衬光学显微镜等[7,15,23,32,33].

Lee等人[31]用AFM金刚石针尖刮痕技术，表征了蓝宝石晶片在含SiO_2磨料的碱性抛光液中浸泡前后的表面反应层(见图3(a))，发现浸泡后的刮擦凹槽更深，而且反应层更容易刮除. 他们虽然也浸泡样品进行了XPS分析，并提出表面生成了水化层，但是并没有对CMP加工后的表面反应层进行分析. Vovk等人[15]进行了蓝宝石表面反应层的详细XPS分析，包括表面预处理的影响、不同面向晶片的元素含量变化

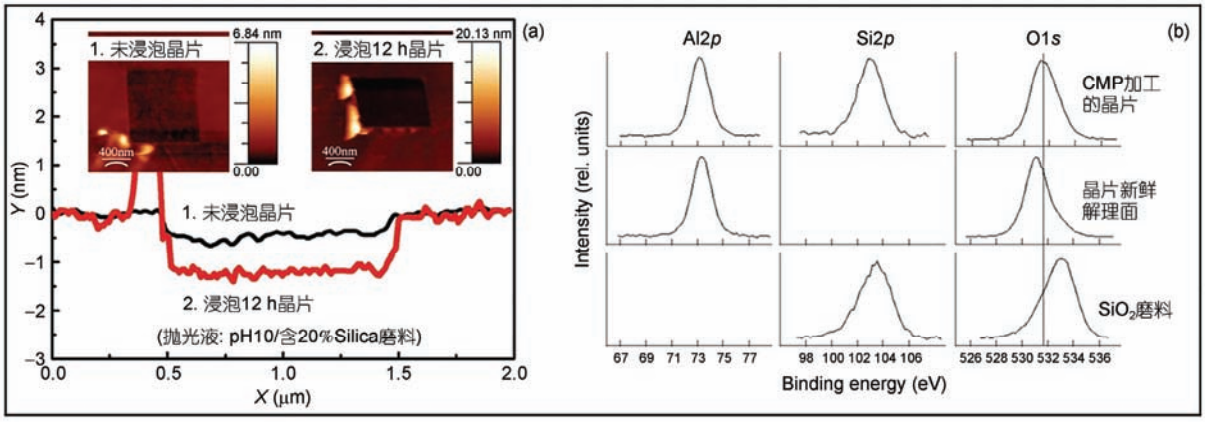


图 3 (网络版彩色)蓝宝石晶片的表面刮痕测试和表面化学分析. (a) 蓝宝石晶片在抛光液中浸泡前后的AFM金刚石针尖刮磨凹槽深度对比[31]; (b) 蓝宝石抛光晶片、新鲜解理面和SiO_2磨料的Al/Si/O元素的XPS表征结果[15]

Figure 3 (Color online) Results of the scratching test and surface analysis of sapphire substrates. (a) AFM images showing the different depth of groove scratched using a diamond probe for samples before and after immersion in the polishing slurry[31]; (b) XPS spectra showing different Al/Si/O ratio for the polished substrate, the freshly cleaved substrate and SiO_2 abrasive particles[15]

的深度剖析对比等. 首先, 结果表明C/R/A面上反应层的元素比例均接近Al∶Si∶O=2∶1∶5. 其次, 通过对抛光晶片表面反应层的Al/Si/O元素的XPS峰位(尤其是O峰位)的仔细分析(图3(b)), 他们认为表面反应层是Al_2SiO_5铝硅酸盐. 再次, 通过对比C/R/A晶片的XPS深度剖析结果和抛光速率, 发现晶片的Si/Al含量比的顺序与Al_2SiO_5反应层的厚度顺序一致, 也与抛光速率顺序一致, 即均为C>R>A. 因此, 他们认为Gutsche等人[4]提出的表面反应层是$Al_2Si_2O_7$的观点不正确. Xu等人[23]的XPS分析结果也基本与Vovk等的一致. 对于SiC体系, Lee等人[34]将SiC单晶在含SiO_2磨料的KOH抛光液(pH 11)中浸泡24 h, 并对处理前后样品进行了表面XPS分析以及AFM刮擦和纳米压痕测试, 发现晶片经浸泡后, 表面出现了明显的硅氧化物XPS峰, 而且表层的纳米压痕硬度下降、AFM刮除量增加, 这些结果都表明生成了硬度较低的硅氧化物反应层.

但是, 由于研究者采用的实验条件不同导致表征结果之间难以比较. 经过仔细分析可以发现, Vovk等人[15]所用抛光液pH为4.5, 而Gutsche等人[4]的抛光液pH为10.5, 但是Vovk等人在讨论Gutsche等人的结果时并没有考虑这一点. Vovk等人[15]还发现, 抛光样品的处理方式竟然显著影响表面层的成分分析结果, 样品用去离子水冲洗后并仔细用棉布擦干, XPS离子减薄至49 nm深均未发现Si的存在, 而样品用去离子水冲洗后在干空气流中干燥, 却发现Si含量自表面的8.9%向体内逐渐减少, 至20.5 nm处为0.5%. 这些分析测试方面的问题也是研究反应层研究的另一障碍.

3 展望和建议

3.1 设计和建立表面结构可控的CMP加工“模型晶片体系”

影响反应层的形成和去除过程的因素众多, 但从材料科学的结构-性质关系的角度分析, 应该抓住体现晶片的表面、近表面结构的如下三个主要特征, 据此我们也提出了建立表面结构可控的CMP加工“模型晶片体系”的概念. (1) 晶片面向. 以蓝宝石为例, 低指数晶面有C(0001)面、R(10-12)面、A(11-20)面、M(10-10)面等. (2) 向错角, 即晶面的晶体学实际法线方向偏离宏观几何轮廓面法线的角度. 工业用厘米级晶片的向错角一般为1°以下, 但是直径越大的晶片, 由于切片、研抛等前序加工的误差, 同一晶片不同位置(如晶片中心和靠近边缘处)的向错角差异也可能会较大. (3) 缺陷, 包括表面台阶、划痕和亚表面损伤层等. 前面曾讨论了蓝宝石和SiC的CMP加工的晶面和向错角敏感性, 研究者也尝试从体相晶体结构和缺陷影响化学反应的角度进行了机理讨论. 但是, 尽管实验用晶片的面向一般均已知, 但向错角的准确度和精度都未知或者误差很大, 导致表面台阶等缺陷的密度难以量化. 另外, 虽然研究者试图用研磨前处理来获得可比较的初始表面和亚表面状态, 也用AFM和XRD等表征了划痕和损伤层厚度, 但难以量化实际亚表面损伤层的深度和严重程度. 而严重损伤层和划痕区域的微观结构可能不同于完整晶体, 导致表面化学性质的局部差异性. 因此, 对损伤层结构未知的晶片, 即使能获得高精度的去除速率和粗糙度数值, 也应很谨慎地直接用完整晶体的结构-性质关系解释实验结果.

然而, 建立CMP模型晶片体系具有很大的挑战性, 不论是对蓝宝石还是SiC, 可靠的模型晶片体系要能够体现并有助于量化晶片的表面/近表面结构的主要特征, 应满足如下三个“已知”条件. (1) 晶面确切已知. (2) 晶片向错角已知. 应给出所用晶片的向错角的准确度和精度数值, 具体数值取决于晶片尺寸、晶棒切割和研抛质量, 如控制2英寸晶片的平整度不高于10 μm, 则可以在全晶片范围内(如晶片中心和靠近边缘处)的向错角差异低于0.1°. 如果所用晶片的向错角差异较大, 更应该提供所用晶片的详细表面形貌表征结果[35], 以利于其他研究者追踪和比较. (3) 表面划痕和亚表面损伤层的深度和严重程度已知. 表面划痕和亚表面损伤层的表征方法有湿法蚀刻、AFM、XRD、Raman、TEM以及激光光散射法等, 而要实现晶片表面无划痕、无亚表面损伤层, 需要严格控制晶片的CMP加工工艺条件, 并结合后续的蚀刻或高温退火处理[14,35]. 如果能建立满足上述条件的模型晶片体系, 将有助于深入揭示影响反应层形成和去除行为的材料学因素, 这方面的工作尚处于起步阶段[21].

因此, 我们建议在设计建立蓝宝石和SiC模型晶片体系时, 就应明确晶片的表面晶体结构特征和亚表面损伤层特性. 采用这样的晶片体系, 再结合微区可控磨损技术以及反应层结构和组成的深入系统,

就将为CMP过程中表面化学反应层的形成机理研究提供可靠的数据.

3.2 解耦表面层形成和去除的化学反应过程和传输过程

在蓝宝石和SiC的CMP加工过程中, 晶片表面反应层的生成和去除发生在晶片与抛光垫紧密接触的狭小区域, 为了维持上述过程的持续进行, 抛光液和磨料需及时供给(传输过程), 剥离的反应层需要被抛光液及时带走(传输过程), 暴露出的新鲜表面才能继续反应生成新的反应层(化学反应过程).

前面已经对文献结果进行了讨论(活化能结果的对比见图2), 反应层的化学反应过程和物质传输过程可能具有不同的温度依赖性, 如化学反应遵循Arrhenius关系. 一种极限情形是反应层生成后马上被完全去除, 而且没有传输障碍, 反应层的表观反应速率应该接近加工去除速率, 则温度对加工去除速率的影响也遵循Arrhenius关系. 对于化学反应主导的过程, 活化能表征了反应进行的难易程度, 一般而言, 如果活化能相差很大, 则表明了不同的化学反应机理. 晶片在抛光液中的静态浸泡实验中, 可以通过强烈搅拌来强化扩散, 从而实现表面反应层的化学反应成为速率控制步骤, 但是这与实际CMP加工过程偏离太大. 另一种极限情况是反应层的生成和去除过程完全受反应物(如氧化剂)和产物的扩散控制, 则加工去除速率为扩散控制过程, 活化能表征了扩散过程的难易程度. 对于抛光液中的扩散过程, 温度变化主要影响抛光液的黏度和扩散系数, 扩散系数与温度间也存在Arrhenius关系, 活化能表征分子扩散的难易程度. 但与化学反应过程不同, 对于特定黏度和加工条件的抛光液体系, 扩散控制过程的活化能保持不变, 不依赖于表面层的化学反应机理. 此外, 扩散行为可能与抛光区的流体动力学行为耦合, 比如抛光液的黏度会随剪切速率提高而降低, 呈现剪切变薄行为, 如Crawford等人[36]发现, 含25%纳米SiO_2磨粒去离子水抛光液, 其黏度在高剪切速率时降低多达60%.

但是, 在实际蓝宝石和SiC的CMP加工过程中, 由于影响因素众多, 目前很难做到分离化学反应过程和扩散过程, 这已经严重阻碍了对表面反应层的加工条件敏感性的深入研究. 我们认为, 一个可行的初步方案是通过设计合理的实验体系, 实现在不丧失CMP加工特质的前提下, 即在特定压力和温度下维持液相中磨粒和晶片间的纳米级接触、摩擦和磨损, 有效分离化学反应过程和扩散过程, 优先使化学反应过程成为速率控制步骤. 而基于原子力显微镜(AFM)的可控单磨粒磨损测试技术[12,37,38], 应该作为首选的测试方法. 该方法的关键是建立基于AFM的液相单磨粒磨损试验体系, 能够突出CMP加工的化学反应过程特征, 同时抑制扩散过程使其不成为速率限制步骤. 通过制备黏附有单个SiO_2, Al_2O_3, CeO_2等磨粒的AFM微球探针(胶体探针), 利用AFM控制微球探针与特定晶片区域接触并进行相对摩擦, 可以在不同接触压力、相对运动速度和摩擦时间、抛光液pH和抛光液温度(采用AFM溶液池)条件下, 用AFM力测量技术定量测量微球和表面间的摩擦力、摩擦系数、双电层力、范德华力等. 结合摩擦、磨损区域表面形貌的AFM高分辨观测, 以及XPS等微区化学分析方法, 将有望深入理解化学反应过程主导的表面反应层形成规律.

因此, 深入开展蓝宝石和SiC的CMP加工表面反应层形成机制的研究, 的确需要密切结合晶片的表面结构及缺陷的控制和表征、表界面结构和组成分析、化学反应机理研究以及表面和胶体化学的表界面作用力测量等多方面的研究. 因此, 我们建议采取机械、力学、化学、材料等多学科交叉的研究方法进行深入研究.

4 结论

在蓝宝石和SiC晶片的CMP加工中, 调控表面反应层的形成和去除过程是实现高效率、高质量加工的关键和难点. 针对目前反应层的形成机理研究存在的三个主要问题: 即表面反应层形成的热力学机理和动力学行为争议问题、CMP加工模型晶片体系的建立问题、以及表面反应层的结构和组成表征不系统、结果可比性不强问题, 建议未来研究的突破点在于设计和建立模型晶片体系, 并解耦化学反应过程和扩散过程; 同时, 为了深入揭示力学-化学耦合作用下CMP加工的表面化学反应层的形成机制, 建议采取力学、化学、材料等多学科交叉的研究方法, 即密切结合晶片的表面结构及缺陷的控制和表征、表界面结构和组成分析、化学反应机理研究以及表面和胶体化学的表界面作用力测量研究.

致谢 感谢哈尔滨工业大学化工与化学学院的朱玉蓉和申健在资料搜集和文献整理方面的帮助.

参考文献

1 Nakamura S, Pearton S, Fasol G. The Blue Laser Diode: The Complete Story. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 2000
2 Li Z C, Pei Z J, Funkenbusch P D. Machining processes for sapphire wafers: A literature review. Proc Inst Mech Eng Part B-J Eng Tribol, 2011, 225: 975–989
3 Gutsche H W. Preparation of damage-free surface on alpha-alumina. US Patent, 4011099, 1977-03-08
4 Gutsche H W, Moody J W. Polishing of sapphire with colloidal silica polishing. J Electrochem Soc, 1978, 125: 136–138
5 Xu W H, Lu X C, Pan G S, et al. Effects of the ultrasonic flexural vibration on the interaction between the abrasive particles, pad and sapphire substrate during chemical mechanical polishing (CMP). Appl Surf Sci, 2011, 257: 2905–2911
6 Zantye P B, Kumar A, Sikder A K. Chemical mechanical planarization for microelectronics applications. Mater Sci Eng R-Rep, 2004, 45: 89–220
7 Black D R, Polvani R S, Braun L M, et al. Detection of subsurface damage: Studies in sapphire. SPIE-Int Soc Opt Eng, 1997, 3060: 102–114
8 Kumar P, Lee J, Lee G, et al. Low temperature wet etching to reveal sub-surface damage in sapphire substrates. Appl Surf Sci, 2013, 273: 58–61
9 Wang H B, Yu Q C, Liu W L, et al. Process conditions affected chemical mechanical polishing (CMP) on sapphire (in Chinese). J Funct Mater Devices, 2010, 16: 206–210 [汪海波, 俞沁聪, 刘卫丽, 等. 工艺条件对蓝宝石化学机械抛光的影响. 功能材料与器件学报, 2010, 16: 206–210]
10 Matijević E, Babu S. Colloid aspects of chemical-mechanical planarization. J Colloid Interface Sci, 2008, 320: 219–237
11 Luo J, Dornfeld D A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling. IEEE Trans Semicond Manufact, 2000, 14: 112–133
12 Kasai T, Bhushan B. Physics and tribology of chemical mechanical planarization. J Phys Condens Matter, 2008, 20: 225011
13 Wang X H, Liu X L, Wang D, et al. Chemical polishing of sapphire for growht of GaN (in Chinese). Chin J Semicond, 1997, 18: 867–871 [王晓晖, 刘祥林, 汪度, 等. 用于 GaN 生长的蓝宝石衬底化学抛光研究. 半导体学报, 1997, 18: 867–871]
14 Pinkas M, Lotem H, Golan Y, et al. Thermal healing of the sub-surface damage layer in sapphire. Mater Chem Phys, 2010, 124: 323–329
15 Vovk E A, Budnikov A T, Dobrotvorskaya M V, et al. Mechanism of the interaction between Al_2O_3 and SiO_2 during the chemical-mechanical polishing of sapphire with silicon dioxide. J Surf Invest: X-Ray, 2012, 6: 115–121
16 Zhu H L, Tessaroto L A, Sabia R, et al. Chemical mechanical polishing (CMP) anisotropy in sapphire. Appl Surf Sci, 2004, 236: 120–130
17 Shi X L, Pan G S, Zhou Y, et al. A study of chemical products formed on sapphire (0001) during chemical–mechanical polishing. Surf Coat Technol, 2015, 270: 206–220
18 Yan W X, Zhang Z F, Guo X H, et al. The effect of pH on sapphire chemical mechanical polishing. ECS J Solid State Sci Technol, 2015, 4: 108–111
19 Pan G, Zhou Y, Luo G, et al. Chemical mechanical polishing (CMP) of on-axis Si-face 6H-SiC wafer for obtaining atomically flat defect-free surface. J Mater Sci: Mater Electron, 2013, 24: 5040–5047
20 Zhou Y, Pan G, Shi X, et al. XPS, UV-vis spectroscopy and AFM studies on removal mechanisms of Si-face SiC wafer chemical mechanical polishing (CMP). Appl Surf Sci, 2014, 316: 643–648
21 Zhou Y, Pan G S, Shi X L, et al. Effects of ultra-smooth surface atomic step morphology on chemical mechanical polishing (CMP) performances of sapphire and SiC wafers. Tribol Int, 2015, 87: 145–150
22 Yagi K, Murata J, Kubota A, et al. Catalyst-referred etching of 4H-SiC substrate utilizing hydroxyl radicals generated from hydrogen peroxide molecules. Surf Interface Anal, 2008, 40: 998–1001
23 Xu L, Zou C, Shi X, et al. Fe-Nx/C assisted chemical-mechanical polishing for improving the removal rate of sapphire. Appl Surf Sci, 2015, 343: 115–120
24 Zhou Y, Pan G, Shi X, et al. Chemical mechanical planarization (CMP) of on-axis Si-face SiC wafer using catalyst nanoparticles in slurry. Surf Coatings Technol, 2014, 251: 48–55
25 Deng H, Endo K, Yamamura K. Competition between surface modification and abrasive polishing: A method of controlling the surface atomic structure of 4H-SiC (0001). Sci Rep, 2015, 5: 08947

26 Niu X H, Wu T, Zhao X H, et al. Study on CMP mechanism and technology of sapphire substrate for photo-conducting device. ECS Trans, 2009, 18: 435–440

27 Budnikov A T, Vovk E A, Krivonogov S I, et al. Anisotropy of sapphire properties associated with chemical mechanical polishing with silica. Funct Mater, 2010, 17: 488–494

28 Shi X, Pan G, Zhou Y, et al. Extended study of the atomic step-terrace structure on hexagonal SiC (0001) by chemical-mechanical planarization. Appl Surf Sci, 2013, 284: 195–206

29 Lucca D A, Brinksmeier E, Goch G. Progress in assessing surface and subsurface integrity. CIRP Ann-Manuf Technol, 1998, 47: 669–693

30 Aida H, Doi T, Takeda H, et al. Ultraprecision CMP for sapphire, GaN, and SiC for advanced optoelectronics materials. Curr Appl Phys, 2012, 12: 41–46

31 Lee H, Lee H, Jeong H, et al. Macroscopic and microscopic investigation on chemical mechanical polishing of sapphire wafer. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12: 1256–1259

32 Wang Y, Liu S, Peng G, et al. Effects of surface treatment on sapphire substrates. J Crystal Growth, 2005, 274: 241–245

33 Hu X K, Song Z, Pan Z, et al. Planarization machining of sapphire wafers with boron carbide and colloidal silica as abrasives. Appl Surf Sci, 2009, 255: 8230–8234

34 Lee H S, Kim D I, An J H, et al. Hybrid polishing mechanism of single crystal SiC using mixed abrasive slurry (MAS). CIRP Annals-Manufact Technol, 2010, 59: 333–336

35 Butashin A V, Vlasov V P, Kanevskii V M, et al. Specific features of the formation of terrace-step nanostructures on the (0001) surface of sapphire crystals. Crystallogr Rep, 2012, 57: 824–830

36 Crawford N C, Williams S K R, Boldridge D, et al. Shear thickening of chemical mechanical polishing slurries under high shear. Rheol Acta, 2012, 51: 637–647

37 Zhang D, Chen X Q, Wang Y, et al. Relationship between asperity-mediated surface forces and topography alteration of silica microspheres sliding on mica, sapphire, and glass substrates under ambient conditions: Atomic force microscopy and theoretical studies. Langmuir, 2014, 30: 3729–3740

38 Miyoshi A, Nakagawa H, Matsukawa K. Simulation on chemical mechanical polishing using atomic force microscope. Microsystem Technol, 2005, 11: 1102–1106

Review on formation mechanism of chemical reaction layer during chemical mechanical polishing of monocrystalline SiC and sapphire substrates

GAN Yang[1] & ZhANG FeiHu[2]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;*
[2] *Manufacturing Engineering for Aviation and Aerospace, School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

Chemical mechanical polishing/planarization (CMP) of wafers is routinely used as the last mechanical process to produce super-smooth or critically planarized surfaces by removing machining-induced surface/subsurface damages and at the same time reduce the surface roughness to the level nanometers or even sub-nanometers without sacrificing the overall flatness. Successful CMP of monocrystalline silicon carbide (SiC) and sapphire substrates—two major substrates besides silicon for fabrication of high-brightness light emission diode (LED) devices, and also two important optical materials for space applications—demands a deeper mechanistic understanding into the CMP material removal process of these two materials. One of crucial challenges is to reveal the mechanism of formation of the chemical reaction layer affected by chemical-mechanical interaction during CMP. This paper critically reviews the current status of relevant progresses, controversies and challenges. First, we reviewed the debate about the thermodynamic behavior of formation of the chemical reaction layer by carefully comparing the original experimental results and arguments by different groups, including numerous studies on the equilibrium of the reactions involved and the stable reaction products. Second, the inconsistencies on the reaction kinetic behavior of formation and removal of the reaction layer, i.e., the temperature dependent materials removal rates in terms of activation energy, were critically compared and re-analyzed by deriving the numerical values of activation energy from the existing literature. Third, the challenge in establishing the model CMP substrate systems was highlightened in order to stress the urgent requirement for a firm foundation without which the results of different labs were difficult to be critically compared. Last, problems of incomplete characterization of the structure and compositions of the reaction layer and substrates as well as the poor cross-lab repeatability of characterization results were discussed with examples. In the perspective part, we propose a few directions for possible breakthroughs in the area of the mechanisms of formation of the chemical reaction layer: (1) establishment of reliable model CMP substrate systems with controlled surface structure by taking into account a few key parameters including surface/subsurface defect density, misorientation angle (off-cut angle) as well as crystallography planes exposed; (2) determination and control of the reaction rate to facilitate decoupling reaction and diffusion processes with the help of the frictional force microscopy technique. A multidisciplinary strategy for addressing the issues discussed above is thus strongly advocated through combining materials/surface science/chemistry related approaches—careful and detailed characterization using a variety of state-of-the-art analytical techniques, precise control of surface structure and defects for developing model CMP substrate systems, in-depth analyses of surface structure and compositions, chemical thermodynamic and kinetic studies on chemical reaction mechanisms, as well as microscopic frictional/wear tests and surface force measurements. This review will also have important implications for CMP processing of many more different types of materials other than sapphire and SiC, including but not limited to other promising LED substrates such as GaN and ZnO, optical materials for laser inertial confinement fusion applications such as hard-brittle fused silica and soft-brittle KDP crystals, as well as conventional and novel ceramics and crystals for strong lasers such as YAG and sesquioxides (Lu_2O_3, Y_2O_3).

sapphire, SiC monocrystalline, chemical mechanical polishing, surface reaction layer, surface characterization

doi: 10.1360/N972015-01415