

SPOS 技术在半导体 CMP 制程中的应用

摘要：使用单粒子光学传感技术进行粒径分析，具有高分辨率和精确度的特点，将其与激光衍射等整体检测技术进行比较，应用实例，说明了单粒子光学传感技术对半导体 CMP 制程的必要性。

关键词：单粒子光学传感技术；高分辨率；激光衍射；化学机械研磨；粒径分析

High-Sensitivity Particle Size Analysis of Colloidal Suspensions (CMP Slurries) by SPOS: Where Less Becomes More

Abstract: The technique of single particle optical sensing (SPOS) offers high resolution and sensitivity in particle size analysis compared with ensemble techniques like Laser Diffraction, gives a number of samples, describes the necessity of using SPOS in CMP process.

Keywords: Single Particle Optical Sensing (SPOS); High resolution; Laser Diffraction; CMP; Particle size analysis

胶体混悬液与分散体有着十分广泛应用领域，而决定这些体系质量和稳定性的重要因素就是其内部的粒径分布，因而准确掌握这些体系的粒径分布特征就能确保其在广泛领域的成功应用。相对于一些整体检测技术，如：激光衍射技术与超声衰减技术，单粒子光学传感技术 (Single Particle Optical Sensing, SPOS) 在分辨率与精确度方面取得了重大的突破。因此，对多种混悬液和分散体的质量与稳定性的研究，如：浓缩饮料、传递药物与营养用的水包油乳剂，包衣与粘合用的高分子分散体及半导体 CMP 制程中使用的 slurry 等，SPOS 方法更有价值。

1 粒径分析的重要性

对多数胶体混悬液来说，绝大多数粒子的粒径小于 $1\mu\text{m}$ ，典型的平均粒径范围 (体积/重量分布) 为 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 。然而我们希望得到的是粒径大于 $1\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 这段量极少且易被忽略的粒子的信息，因为这段偏离主体的尾部粒子决定了胶体乳液或分散体的质量和稳定性。SPOS 应用的一个典型例子是半导体制程中的一个工艺过程—化学机械研磨，即称 CMP。

CMP slurry 的主要组成是氧化物，包括二氧化硅、氧化铝或氧化铈，另外还有一些专属性添加剂。当硅片表面经过特定沉积或蚀刻处理后，需用 CMP slurry 研磨或抛光。通过机械研磨或化学蚀刻除去表面被覆的部分氧化物或金属。为获得超大规模集成 (very large scale integrated, VLSI) 电路的高成品率，CMP slurry 在抛光过程中决不能引进刮痕或其它缺陷。因此，在粒径分布图中监测粒子的聚集程度及尾部大粒子的分布信息，对于控制质量至关重要。胶体混悬液或分散体本质上皆是不稳定体系，有许多因素包括：稀释与 pH 突变导致的电荷稳定作用降低；两种组分不适当的混合；泵、滤器及管路给予的剪切力；温度的变化；污染物的引入；贮存期的沉淀等等，皆可加速其粒子聚集。

2 传统的激光衍射的分析方法

早期因为激光衍射仪分析具有动态粒径范围广 ($0.1\sim 1000\mu\text{m}$)、检测时间短及重现性高等特点，所以常用来检测 CMP slurry 的粒径分布特征。激光衍射仪的工作原理是基于不同性质的两个物理量：Fraunhofer 衍射 (Fraunhofer diffraction, FD) 与 Mie 散射 (Mie scattering, MS)。理论上讲，对于特定粒径的粒子，激光衍射会产生一个明暗相间的衍射环。衍射环的位置及相邻光环间的距离与粒子的粒径成反比。但是对于粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的粒子，衍射环就检测不到，此时必须以另一种的方法，即 MS。该方法描述了一个特定粒子由于各点散射光波的相互干涉导致

的大角散射的改变，而这种散射角度的变化不仅取决于粒子粒径与激光波长，还与粒子的吸光性质与折射率有关。

遗憾的是，由于 LD 技术综合了上述两种物理量的性质而限制了仪器的分辨率与灵敏度，也就是说，无论是 FD 产生的衍射环的大小与亮度，还是 MS 带来的大角散射的变化情况，都是同一时间所有粒径的粒子产生的单个衍射和/或散射响应信号的叠加。所以，这些 FD 和 MS 响应信号的组合，必须先经过一些适当的方式合并，然后通过相应的数学运算方法将其转化，目的是得到相对精确且接近真实的粒径分布图。众所周知，任何数学运算其本身都有一定的不足，因而在给出粒径分布图时将会产生无法避免的误差与假象。

对超小微粒的胶体混悬液与分散体，激光衍射仪对粒径分布图中相对较少的尾部大粒子不敏感，而正是这部分粒子对超小微粒的混悬液/分散体至关重要。举例来说，“好”与“坏”的 CMP slurry 间的光散射强度和/或光衍射强度的信号净变化值很小，小到使用现有的数学转换技术都不能提供可靠的结果。不幸的是，这少部分“尾部”大粒子分布才能提供 CMP slurry 是否“安全”的关键性信息。

3 高分辨率和精确度的 SPOS 技术

相对而言，SPOS 技术对粒子的信号响应方式是信号与特定粒子相对应的。信号为每一粒子相应产生的一定强度的脉冲，而不需要进行转化。粒径分布图中的信号直接来自于每次一个粒子的快速检测 ($\leq 10,000/\text{sec}$)。以 SPOS 为基础的 AccuSizer 780 粒径检测系统 (Particle Sizing Systems, Santa Barbara, CA) 对浓缩混悬液进行自动稀释^(专利)，以确保粒径在量程范围内的粒子 ($> 0.5 \mu\text{m}$) 逐个通过光学传感器，因而避免粒子重叠并在粒径分布图中产生假象。AccuSizer 780 中的传感器通过两种不同性质的物理作用^(专利)—光消减 (light extinction, LE) 与光散射 (light scattering, LS) 对通过传感器的粒子进行测定。

光消减技术检测通过流动池的光强变化，拥有检测粒子的粒径范围广且与粒子组份无关等优点。然而，它的灵敏度有限，对于通过横切面为 $400 \times 1000 \mu\text{m}$ 的流动池所能检测到的最小粒子粒径为 $1.3 \mu\text{m}$ 。另一方面，光散射技术具有相对窄的动态粒径范围 (取决于检测器 / 放大器的饱和值)，但能检测到 $0.5 \mu\text{m}$ 粒径的粒子，使用大功率激光光源还能检测到粒径更小的粒子。通过合并光消减和光散射响应信号，传感器可同时拥有这两种方法的优点，因而在不损失单粒子分辨率巨大优势的前提下拥有相对较广的动态粒径范围 (即 $0.5 \sim 400 \mu\text{m}$)。

基于 SPOS 技术获得的粒径分布来自于每一个粒子，因而从根本上杜绝了仪器的不稳定性 and 严重假象的实验结果，而这在使用光衍射型仪器时经常发生。由于对单个粒子进行检测，SPOS 技术对影响 CMP slurry 质量的粒子 (如粒径 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$) 提供了极高的分辨率和灵敏度。当然，SPOS 方法对 CMP slurry 的绝大部分 (体积比 $> 99.9\%$) 粒径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的粒子没有响应。这绝大部分粒子在 CMP 过程中不会对晶片表面造成损害。所以，观察粒径分布图中的很少一部分尾部的大粒子分布，就可获得许多与 CMP slurry “安全性”有关的信息。

4 SPOS 在 CMP 制程中的实例

图 1a 显示的是通过 SPOS 技术检测两份氧化铈 CMP slurry 样品得到的总体粒径分布图，由图可知 slurry1 的分布较好，而 slurry2 在容器底部产生沉淀，可视为其不稳定。很明显，slurry2 在每一个粒径通道比 slurry1 有更多的粒子。这一差异在体积-重量分布图中表现的更明显，如图 1b 所示。对 slurry2 来说，粒径大于 $2\mu\text{m}$ 的粒子占据了尾部(粒径 $>1\mu\text{m}$)固体粒子体积的大部分。此外，使用 SPOS 技术能够计算出任一特定粒径范围内被检测粒子体积的绝对百分比。在 slurry1 中，粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的体积占所有 slurry 中粒子体积总和的 0.25%，而在 slurry2 中，此值上升为 0.68%。这些结果与实验现象一致：slurry2 比 slurry1 有更显著的聚集。虽然对于每一份 slurry 来说，位于粒径分布图尾部的粒子其绝对体积很小，但是它们对 slurry 性能的影响却是巨大的。

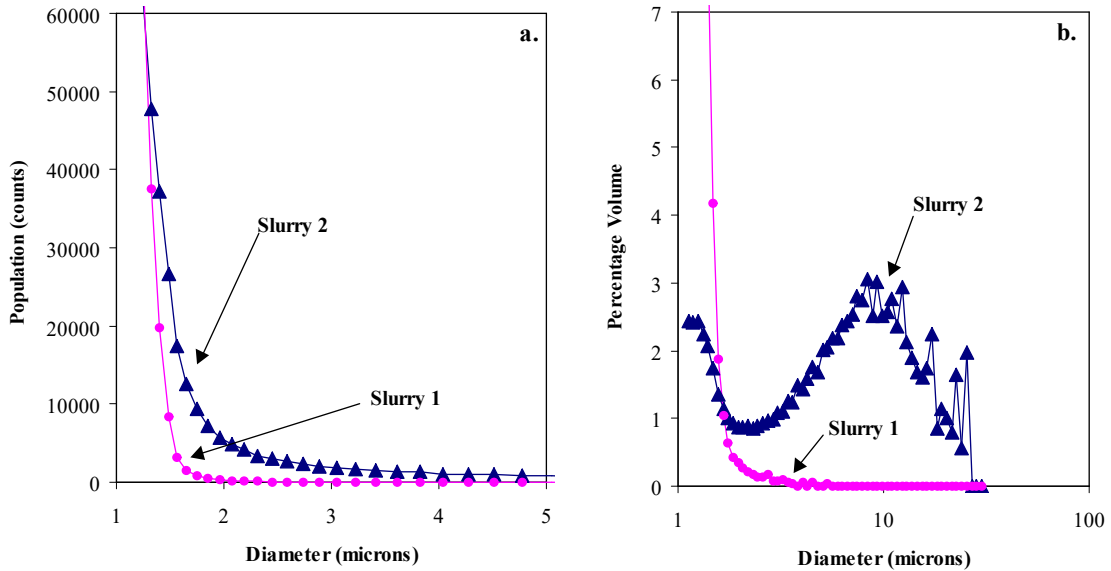


Figure 1: a. Population Distributions of Cerium Oxide Slurry 1 (circles) and Slurry 2 (triangles);
b. Volume-Weighted PSDs for Slurry 1 and Slurry 2.

图 2a,b 显示的是通过激光衍射对两份相同氧化铈样品进行检测所得到的粒径分布图（体积-重量分布）。图 2a 假设折射率 $n = 1.65 + 0.01i$ ，图 2b 把吸收系数提高 10 倍，即假设折射率 $n = 1.65 + 0.1i$ ，两者检测的其他原始数据相同。从中可以得出一些结论：如预期的那样，slurry1 的粒径分布图非常好，具有一个以 $0.3\mu\text{m}$ 为中心、相对狭窄、接近对称分布的峰。然而，虚数折射率的改变引起平均粒径漂移 10%。

比较而言，slurry2 的粒径分布图是宽得多的双峰分布。在这个例子中，假设吸收系数的改变导致粒径分布峰型发生显著改变。然而，真正的问题在于实验得出的结论：粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的体积占总粒子体积的大部分 ($>70\%$)。这与前面讨论的 SPOS 法所得到的结果 (粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子体积占有所有粒子的不到 1%) 相矛盾，而 SPOS 检测结果又经过重量分析法验证是准确的，因而说明图 2 中的 slurry2 的分布是极不准确的。同时，图 2b 也给出了 slurry1 经 20s 超声后由激光衍射法检测所得到的粒径分布图。超声后主峰集中在 $0.3\mu\text{m}$ ，这同 slurry1 相一致，然而还出现了一个以 $35\mu\text{m}$ 为中心占总粒子体积 50% 的次级峰，这个结果显然又是错误的。由 SPOS 得到的粒径分布图表明，超声有助于减少尾部大粒子的总数，而不是象激光衍射法测定结果显示的制造出大粒子。这些结果都证明了使用激光衍射法预测 slurry 质量存在着潜

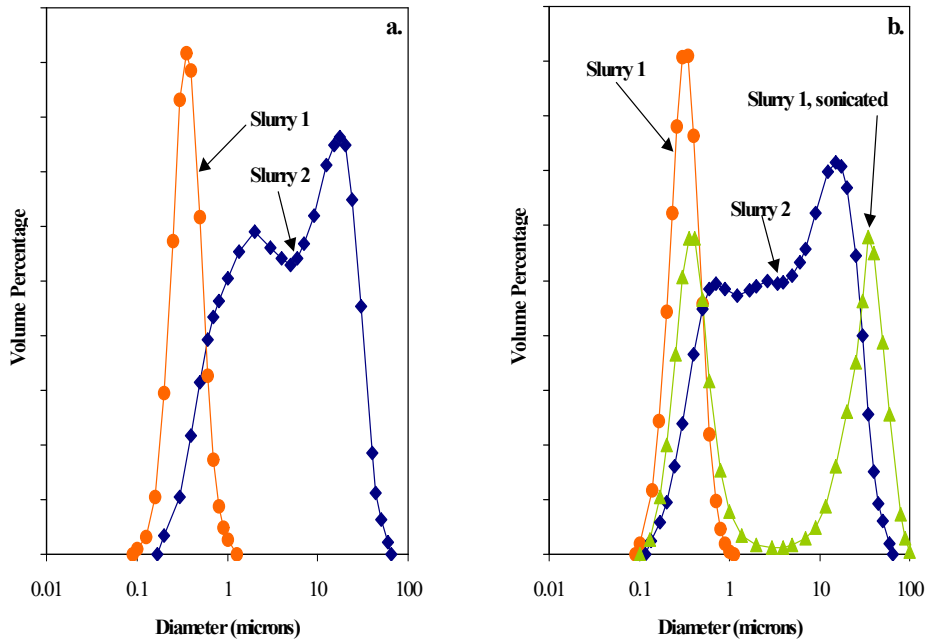


Figure 2: Volume-Weighted PSDs of Slurries 1 (circles-unsounded, triangles-sounded) and 2 (diamonds) obtained by Laser Diffraction. a. index of refraction = $1.65 + 0.01i$ b. index of refraction = $1.65 + 0.10i$.

在的危险。

图 3 显示了两份氧化铝 CMP slurry 经 SPOS 检测所得到的粒径分布图 (以粒子百分数表示)。一份 slurry 用硫酸稀释，另一份用硝酸稀释。每份稀释 slurry 的 pH 值都调到 3，得到一样的酸度。奇怪的是，这两份样品的粒径分布图差异显著。将硫酸稀释的 slurry 与硝酸稀释的 slurry 相比较，在大于 $0.5\mu\text{m}$ 处有较宽的尾部大粒子分布。前者样品中有 $70\mu\text{m}$ 大粒子，而后者则没有粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的粒子。很明显，硫酸的加入引起了氧化铝粒子严重的聚集和絮凝。原因是：粒子间静电斥力有助于胶体混悬液的稳定，离子强度对粒子间静电斥力有“屏蔽作用”；在恒定 pH 值条件下，加入硫酸比加入硝酸使离子强度增加得更多，因而破坏了静电斥力，大大地促进了絮凝。

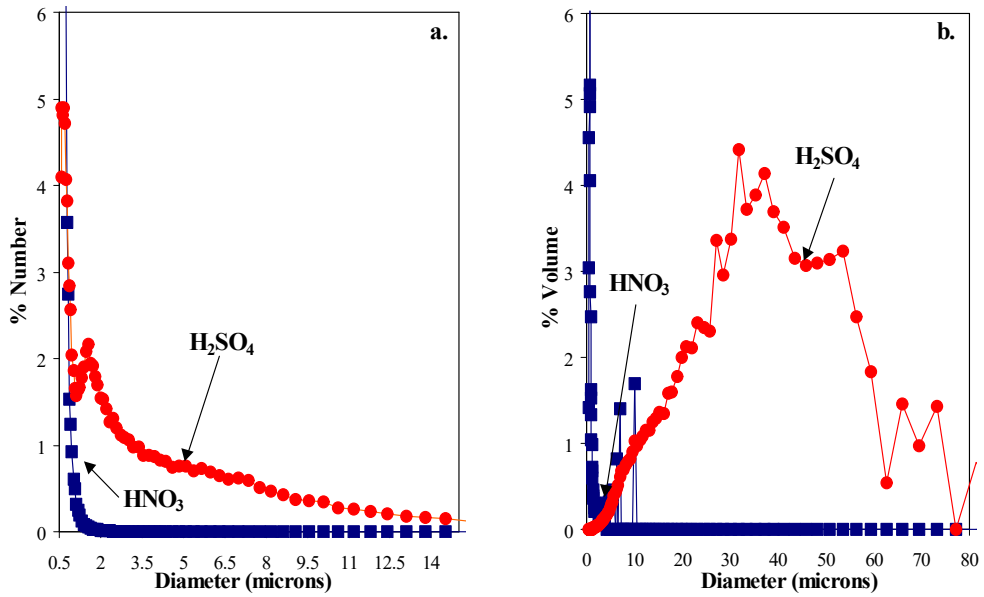


Figure 3: Alumina CMP diluted in Sulfuric Acid (circles) and Nitric Acid (squares); a. Number-Weighted PSDs; b. Volume-Weighted PSDs.

最后，图 4 显示 SPOS 检测一份二氧化硅 CMP slurry 所得到的粒径分布图，并将粒子数量作为传递系统中循环时间的函数来分析。可以看出，在最初 16 小时循环过程中，粒径分布图中粒径大于 2 μm 的粒子个数没有显著变化，尾部粒子总数大约为 10,000 粒，所占体积为 0.002%。然而，循环 24 小时后，slurry 明显表现出稳定性下降的迹象。尾部粒子总数增加到 100,000 粒，其所占体积也增加到 0.016%。这些结果都是十分重要的，因为它证明了泵带来的压力对二氧化硅 CMP slurry 有去稳定作用。本体之外尾部大粒子/聚集粒子的体积分数总共才变化了 0.014%，这么小的变化，使用任何常用的整体性检测仪是完全检测不出来的。

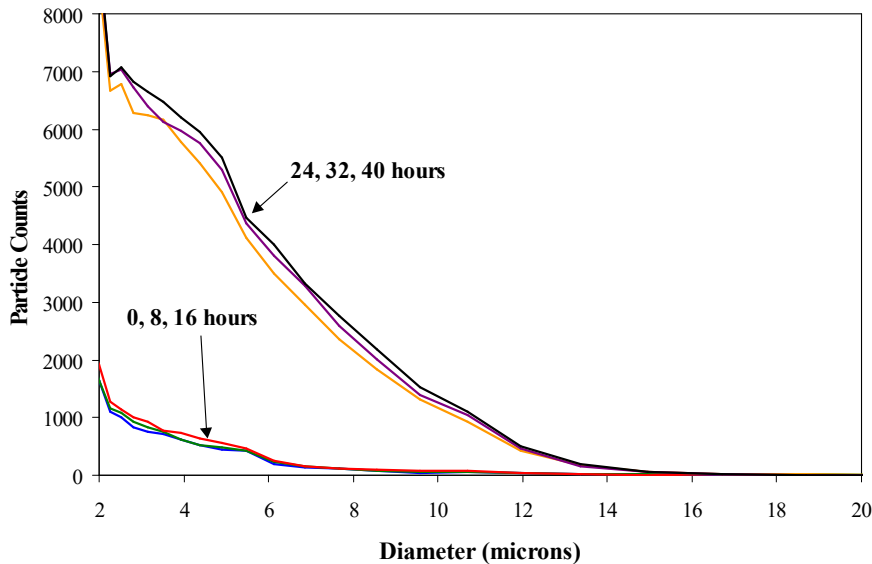


Figure 4: PSDs of a Silica slurry after being pumped through a recirculation system for 40 hours.

5 结论

以上实例及其他许多相关例子皆阐明了 SPOS 技术优异的性能与重要的作用，那就是：只需关注粒径分布中尾部极少数大粒子的分布，即可获得比整体检测技术（如激光衍射法）多得多的有关胶体混悬液（如 CMPslurry）质量和稳定性的重要信息。

参考文献：

- [1] D.F. Nicoli, D.C. McKenzie and J.S. Wu, "Application of dynamic light scattering to particle size analysis of macromolecules", *American Laboratory*, Volume 23, No. 17, pp. 32-40 (Nov. 1991)
- [2] D.F. Nicoli, J.S. Wu, Y.J. Chang, D.C. McKenzie and K. Hasapidis, "Automatic, high-resolution particle size analysis by single-particle optical sensing", *American Laboratory*, Volume 24, No. 11, pp. 39-44 (July 1992)
- [3] D.F. Nicoli, K. Hasapidis and D.C. McKenzie, "High Resolution Particle Size Analysis by a Combination of DLS and SPOS", *Lab Asia*, Volume 3, Issue 5, pp. 38-40 (Oct/Nov 1996)
- [4] D.F. Nicoli, J.S. Wu, Y.J. Chang, V. Ovod and K. Hasapidis, "Zeta Potential Analysis of Colloidal Systems by ELS, with Combined DLS Sizing Capability", *International Labmate*, Volume XXII, Issue I, pp. 20-22 (Feb/Mar 1997)
- [5] D.F. Nicoli, J.S. Wu, Y.J. Chang, V. Ovod and K. Hasapidis, "Zeta potential and particle size analysis of colloids using ELS and DLS", *American Laboratory (News Edition)*, Volume 29, No. 19, p. 12 (Sept. 1997)
- [6] D. Nicoli, K. Hasapidis, P. O'Hagan, G. Pokrajac and B. Schade, "Particle size analysis of colloidal suspensions by SPOS compared to DLS: A sensitive indicator of quality and stability", *American Laboratory*, Volume 33, No. 1, pp. 32-39 (Jan. 2001)

本文由美国 PSS 公司驻中国代表、上海双健现代药物技术公司提供。