

面向芯片稀土纳米氧化铈化学机械抛光液的研发

赵朗

中国科学院长春应用化学研究所，稀土资源利用国家重点实验室，中国-白俄罗斯先进材料与制造“一带一路”联合实验室
zhaolang@ciac.ac.cn

Аннотация. Отечественный раствор оксида церия для полировки обладает рядом проблем, таких как неравномерная форма абразивных частиц, серьезная агломерация, загрязнение ионами металлов и плохие характеристики полировки, что не может удовлетворить требования к полировке чипов. Ожидается, что путем разработки новой технологии изготовления полировального порошка и нового типа экологически чистой полировальной жидкости возможно решить вышеуказанные проблемы и обеспечим отечественное производство чипов.

摘要。 国产氧化铈抛光液普遍存在磨粒形貌不均、团聚严重、金属离子污染和抛光性能差等问题，无法达到芯片抛光要求。我们通过开发抛光粉制备新工艺，研发绿色环保新型抛光液，有望克服上述难题为国产芯片制造保驾护航。

背景： 化学机械抛光（Chemical Mechanical Polishing, CMP），顾名思义是利用化学腐蚀和机械磨削的双重耦合作用实现被抛光工作表面原子级材料的去除，从而得到超光滑、超低损伤表面的一项加工技术。广泛应用于微晶玻璃、光学元件、超大规模集成电路等领域。

半导体芯片制造中，若最小特征尺寸小于 0.35 μm 芯片的硅片表面粗糙度达不到要求，将严重影响后期光刻的精度和效率，导致芯片接触不良、漏电等。而 CMP 可以有效解决这些问题，也是目前唯一能兼顾表面全局和局部平坦化的一项商用技术。抛光液作为 CMP 的核心材料，属于易耗品，价值量高，在抛光材料中成本占比高达 49 %。由于抛光液技术壁垒高、国内研发能力不足，目前抛光液市场主要由美日等海外巨头垄断，仅美国卡博特微、日本日立、富士美三家企业占比超过 60 %，严重制约了国产芯片的加工制造，致使国内电子企业深陷“缺芯”危机。“超精密抛光工艺”也因此被列为卡脖子的 35 项技术之一。

抛光液是由磨粒、氧化剂、表面活性剂、pH 调节剂、水等按一定比例配置而成。其中氧化铈磨粒因其独特的‘chemical tooth’抛光机理，有较高抛光速率；但容易发生团聚，且颗粒生长难以控制，对其形貌尺寸的可控合成仍是一大挑战。

目前国内抛光液市场在玻璃抛光等低端领域已经饱和，但是芯片制程中用的抛光液还几乎空白。我们旨在开发氧化铈抛光粉规模化制备新工艺；研制芯片抛光液配方，避免金属离子引入以满足芯片浅沟槽隔离（STI）和层间介质（ILD）的抛光要求；建立纳米氧化铈磨料及其芯片抛光液抛光性能的评价体系。

实验内容:

1. 抛光粉制备: 采用化学沉淀法, 以碳酸铈作为铈源, 氨水和草酸氢铵为沉淀剂, 添加适当助剂对反应进行有目的的诱导, 促进晶态化过程, 利用氟化手段来细化晶粒并且改变晶型减少团聚。得到不同粒径, 形貌可控, 粒度均匀的前驱体; 通过控制煅烧条件, 如图 1 所示, 制备得到不同尺寸、均匀分散 CeO_2 纳米粒子。通过调整沉淀工艺, 选择合适的生产设备, 现已完成氧化铈抛光粉的放大实验, 达到批量生产的目。

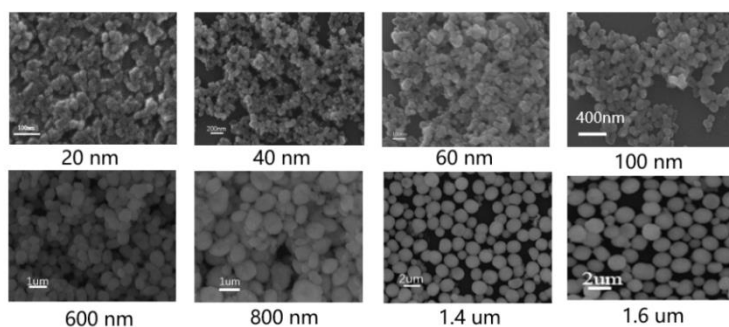


图 1 – 不同粒径氧化铈的 SEM

2. 抛光液配置: 将上述氧化铈磨粒按一定比例分散到去离子水中, 并选择合适的添加剂配置成抛光液。利用马尔文激光粒度分析仪对抛光液的 Zeta 电位和粒径分布作表征; 通过记录磨粒沉降所需时间, 可直观比较不同配方抛光液稳定性。根据结果不断优化配方, 解决氧化铈团聚沉降问题。在组分选择方面, 因无机 pH 调节剂具有强腐蚀性, 对设备和操作者均会造成不可逆的损伤, 同时还可能引入金属离子, 造成污染环境, 而金属离子在抛光过程中会进入衬底或介质层中, 严重降低芯片工作的可靠性。出于多方面考虑我们在配制抛光液时选择了无毒无害的有机酸和有机碱。如图 2 所示, 抛光液在 $\text{pH} = 8-12$, Zeta 电位绝对值超过 30 mV, 表明悬浮体系稳定性好, 颗粒沉降率低。因为 H_2O_2 在碱性条件下具有强氧化性, 且不会涉及金属离子的引入, 反应产物无污染, 易于抛光后清洗, 可作为首选氧化剂。研究表明氧化铈表面带负电荷, 基于电荷同性相斥原理, 如图 3 所示, 添加适当阴离子表面活性剂可以有效改善磨粒的分散性能, 同时借助简单的物理球磨可以解决氧化铈的易团聚沉降问题, 进一步提高抛光液的分散稳定性。

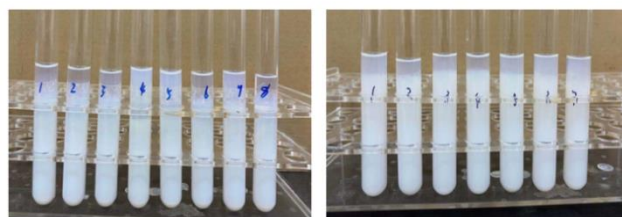
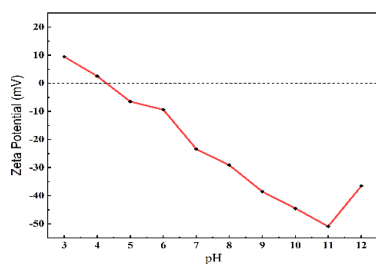


图 2 – 不同 pH 下氧化铈抛光液的 zeta 电位图 图 3. 不同配方抛光液的沉降测试

3. 抛光性能测试：将配置好的抛光液超声分散 30 min，采用布鲁克 UMT 摩擦磨损试验机对热氧化硅片（1.8×1.8 cm 的规则切片）进行抛光测试。根据公式 $MRR = (m_0 - m)/pts$ 计算材料去除速率 MRR（nm/min），用原子力显微镜 AFM 对抛光后的氧化硅片表面随机区域进行形貌分析，扫描范围为 5 μm×5 μm，并计算表面粗糙度 Ra。通过大量抛光实验，不断优化抛光液配方和抛光工艺条件，以达到目前芯片制造加工对半导体硅片表面精度的要求，粗糙度 Ra = 0.223nm，去除速率 MRR = 490nm/min。

结论：通过改进制备工艺得到形貌可控、尺寸均一的球型氧化铈纳米颗粒；利用物理研磨将团聚粒子分散开，选取低毒、无毒、不含金属离子的化学添加剂配置成抛光液，并对 SiO₂、Si₃N₄ 进行大量抛光试验，结果表明该抛光液对 SiO₂ 具有较高选择性，表面粗糙度可达到 0.5 nm 以下。抛光液配方研发过程中，选取的所有添加物均考虑到了金属离子的影响，从材料源头上避免金属离子的引入；同时优化的工艺路线也极大降低制备成本，使其更加适用于芯片抛光用氧化铈抛光液的工业化生产和商业化应用。希望在外部环境倒逼和内部技术提升的共同作用下，早日实现我国半导体产业的独立自主，芯片产业走出“无芯”困境。

白俄罗斯和中国在区域条件下的数字经济与数字技术合作发展

邵瑞雪, Вашко О. А.

白俄罗斯国立经济大学

s1262804527@gmail.com

Аннотация. В последние годы стремительное развитие цифровой экономики стало важным фактором, влияющим на процессы глобализации, а региональная экономическая интеграция является способом сотрудничества стран всего мира. В данной статье излагаются преимущества соразвития цифровой экономики Беларуси и Китая, а также цифровых технологий с разных позиций в условиях региональной экономической интеграции.

摘要。近几年数字经济迅速发展成为影响全球格局的重要因素，区域经济一体化也是世界各国进行合作的一种方式。本文从多种方面来阐述区域经济一体化条件下白俄罗斯和中国合作发展对数字经济和数字技术带来的好处。

近几年，数字经济发展速度之快、辐射范围之广、影响程度之深前所未有。数字经济正在成为影响全球要素资源重组、对全球经济结构进行重新构建、改变全球竞争格局的关键力量。与此同时区域一体化所带来的协同作用和对经济的发展作用也逐渐展现在出来。根据世界经济发展趋势，区域一体化经济的发展是大势所趋。而如今世界正进入数字经济快速发展的时期。因此，在经济一体化机制下进行白俄罗斯和中国的数字经济和信息技术合作充满无限可能，并将给信息技术产业的发展带来新的动力。

一、数字经济与数字技术发展情况