

用于 GaN 生长的蓝宝石衬底片 化学机械抛光工艺研究

赵之雯

(福建工程学院, 福建)

【摘要】对蓝宝石衬底片的化学机械抛光进行了研究。系统地分析了蓝宝石抛光工艺过程的性能参数, 通过大量实验总结出了其影响因素并提出了优化方案, 结果表明, 采用粒径为 40nm、低分散度的 SiO_2 溶胶磨料并配合以适当参数进行抛光, 可以获得良好的表面状态和较高的去除速率。能够有效提高蓝宝石表面的性能及加工效率。

【关键词】蓝宝石; 化学机械抛光; 纳米硅溶胶

【中图分类号】TP164.2

【文献标识码】A

【文章编号】1008-1151(2007)10-0112-02

(一) 引言

GaN 在器件上的应用被视为 20 世纪 90 年代半导体最重大的事件, 它使半导体 E 发光二极管与激光器上了一个新台阶。GaN 是直接带隙半导体材料, 室温下近代宽度为 3.39eV, 因此近年来成为国内外半导体材料及光电子器件的研究热点。但由于 GaN 很难制备体材料, 所以必须在其它衬底材料上外延生长薄膜。作为 GaN 的衬底材料有多种, 包括蓝宝石、碳化硅、硅、氧化镁、氧化锌等, 其中蓝宝石以其独特的性能和高的可利用率成为最主要的衬底材料。

蓝宝石单晶 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 具有很好的热特性, 极好的电气特性和介电特性, 并且惰性强, 光透性能好, 有很好的耐磨性, 是一种集优良光学性能、物理性能、机械性能和化学性能于一体的多功能氧化物晶体。因此, 作为重要的技术晶体材料, 它具有广泛的用途, 它不仅是制造氮化镓 GaN 发光二极管 LED 的首选衬底片材料还是性能优越的激光介质材料, 不仅可以用来制作 Y 系、La 系等高温超导薄膜、还可以用来生长新型实用 MgB 高温超导薄膜; 在国防领域, 蓝宝石晶体也是红外军用装置、导弹、潜艇、卫星空间技术、高能探测和高功率强激光的重要窗口材料。

研究表明器件的质量很大程度上依赖于衬底的表面加工。蓝宝石由于硬度高 (莫氏 9.5, 仅次于莫氏 10.0 的金刚石)、脆性大, 对其机械加工十分困难, 尤其对用于 GaN 生长的蓝宝石衬底片精密加工技术更加复杂, 是目前重点研究的难题。因此产业化制备满足各领域需求的高品质蓝宝石晶体元件技术是相当复杂的系统工程, 它涉及晶体结构、超精密加工、物理化学、机械制造等相关交叉学科。

随着光电技术的飞速发展, 光电产品对蓝宝石衬底材料需求量的日益增加, 同时随着 LED 元件的不断拓展, 蓝宝石已经成为最重要的衬底材料之一, 具有极大的国内外市场需求。但是由于蓝宝石元件在航天、军事等方面具有十分重要的用途, 因此蓝宝石晶片加工技术在西方国家都极为保密。目前国内蓝宝石晶片生产产生裂痕和崩边现象的占总数的

5%~8%, 抛光速率也很低, 加工常需数小时, 并且很多加工后的有 20%左右的晶片表面有较深痕迹, 导致返工, 甚至报废, 从而大大提高了其加工成本。为了改善这种状况, 本文针对大尺寸蓝宝石晶片的纳米级化学机械抛光技术进行研究, 以原子力显微镜 AFM 为主要检测工具, 通过分析在蓝宝石晶片化学机械抛光工艺中的抛光液配置及影响因素, 能够稳定的制备无损伤层的超光滑蓝宝石晶片。

(二) 试验

1. 抛光盘

将陶瓷抛光盘置于烘箱加热至一定温度后恒温一段时间后取出, 平放于操作台, 取抛光蜡均匀分区涂抹于抛光盘上 (涂抹抛光蜡的区域最好对称, 以便抛光时蓝宝石晶片受力均匀), 将蓝宝石晶片分别置于抛光蜡上轻揉至晶片与抛光蜡间没有气泡, 然后取一质量均匀的重物置于抛光盘上, 待抛光盘冷却至室温后, 将重物移走, 用棉球沾取溶剂将晶片周围多余的抛光蜡擦除干净。

2. 抛光液

(1) 磨料

在抛光液中, 磨料是重要因素之一。它提供了 CMP 的机械作用, 其粒径、浓度以及硬度均是影响抛光效果的重要参数。其中粒径是影响抛光速率的主要因素之一, 一般来说磨料粒径越大, 抛光速率越大, 但粒径过大易凝聚成团, 使晶片表面划痕严重。

磨料粒径分散度的影响一直被研究者所忽略, 而实际上磨料粒径的分散度不仅影响抛光效率, 还影响抛光质量。分散度过大, 虽然平均粒径不大, 但极个别的大颗粒很容易在被抛材料表面产生划痕, 这也是目前 CMP 工艺最为关注的难题, 而采用分散度较小的研磨料时, 可根据需要选择合适粒径大小的研磨料, 避免特别大颗粒引起的划伤。

目前, 在蓝宝石 CMP 中常用的磨料主要包括: 硅溶胶、氧化铈和氧化铝, 其中硅溶胶由于具有粒径可控, 硬度适中, 粘度较小, 粘附性弱, 抛光后易清洗等特点为现在广泛应用,

【收稿日期】2007-08-14

【作者简介】赵之雯 (1981-), 女 (满族), 河北承德人, 福建工程学院助教, 硕士, 从事半导体材料加工工艺教学与研究。

文献指出对于 SiO_2 磨料来说粒径在 80nm 时的去除速率最高；但由于粒径大的磨料分散度较大，所以本试验采用粒径为 40nm 的低分散度二氧化硅溶胶作为磨料，其粒径及分散度见图 1、图 2。



图 1 40nm 二氧化硅溶胶

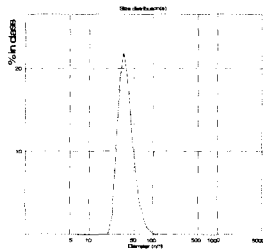


图 2 40nm 二氧化硅溶胶分布图

(2) 介质

在蓝宝石衬底片 CMP 中介质的选择是非常重要的，它是化学作用的基础。蓝宝石的化学性质呈两性，在酸性介质中，反应产物易溶解，氧化剂的氧化力较强，但是过强的氧化性易造成非均匀化腐蚀，影响局部平整度，且一般的抛光设备都是由金属制成，酸性介质会腐蚀设备，产生大量金属离子，对晶片造成污染。碱性介质下氧化剂的氧化能力较弱，但是，由于碱性介质不会腐蚀设备、污染环境，并且在碱性条件下二氧化硅溶胶的稳定性好。因此本研究在抛光液成分设计中采用了碱性介质。

(3) 活性剂

晶片抛光后表面会吸附一层磨料粒子及其它反应产物用以降低表面能量，以便处于稳定状态，这些吸附物极不易清洗干净，从而影响抛光质量，因此也是蓝宝石衬底片 CMP 规模应用的极关键难题。大量研究表明，抛光浆料中表面活性剂有着许多重要的作用。目前国际上通用的是五元环 EDTA 二钠盐螯合剂，但是大量实验表明，这种螯合剂会引入钠离子的二次污染。所以本试验采用不含钠离子且具有十三个以上螯合环的水溶性螯合剂，它对几十种金属离子具有很强的螯合作用且与水互溶，能够有效去除抛光中的金属离子。在适当的配比下能起到最优的抛光效果。

(三) 结果与分析

1. pH 值

大量实验表明，高 pH 值能够有效防止二氧化硅溶胶沉淀，这是由于在强碱性介质中，二氧化硅主要是以原硅酸根离子和偏硅酸根离子的形式存在，且二者皆带有负电荷，故不易发生凝胶。当 pH 介于 9~12 时，既可以防止沉淀产生又可以增强抛光中的化学作用，从而提高抛光速率。

数据表明蓝宝石的抛光速率随抛光液的 pH 值增加而增加，这是由于在 pH 值增加导致化学作用迅速增强，使化学作用与机械作用良好结合，令抛光速率增加；pH 值超过 11.7 的时候，抛光速率反而呈下降的趋势，这是因为据实验证明，二氧化硅溶胶颗粒在过高的碱性环境中，会产生自溶解的现象，进一步的 pH 值上升使二氧化硅溶胶颗粒产生部分自溶解，使抛光液中的有效磨料数减小，系统中的磨削作用减弱，影响了抛光速率，使之下降。

2. 温度

温度在抛光中起着非常重要的作用，它对 CMP 的影响体

现在抛光的各个环节，其中 CMP 的两个环节：化学反应过程和机械去除过程都受温度的强烈影响，一般来说，温度越高抛光速率越高，表面平整度越好，但化学腐蚀严重，表面完美性差。所以温度必须在合适的范围内，才能满足晶圆片的平整化要求，得到完美的晶圆片表面。

实验表明在 40℃ 左右的时候，抛光速率达到了最大值，之后随着温度继续升高，抛光速率的上升趋于平缓，并且产生抛光液蒸腾现象，这是由于当温度过高的时候，抛光液的蒸腾使部分水分被蒸发出来，从而增大了抛光液的浓度，并使其粘性增加，在抛光垫上的扩展度变小，阻碍了系统内的物质传输，从而阻碍了抛光速率的增加；同时较高的温度使化学反应速率加快，令蓝宝石晶片表面出现雾状腐蚀不均匀等过腐蚀现象，影响晶片的表面完美性。

3. 压力

压力对蓝宝石抛光速率有很大的影响，一般而言压力越大，抛光速率越大。但是实验表明，高压抛光是产生表面缺陷的主要来源。所以并不是一味的追求高压就能得到理想的抛光速率。

实验表明随着压力增加，抛光速率迅速增加，这是因为压力的增加导致抛光布和晶片间摩擦力的增加，在加强了系统的机械作用的同时也使系统的温度升高，增强了系统的化学作用，从而提高了抛光速率。

但当我们对每种压力下的蓝宝石片表面进行观察后发现，当压力在 0.12Mpa 至 0.15Mpa 时，蓝宝石片表面完美性比较好，没有明显缺陷；当压力高于 0.15Mpa 以后，晶片的表面就出现少量的划痕并出现了较多的应力缺陷。

4. 优化试验

经过上述各种因素的总结，进行了优化试验，采用粒径为 40nm，浓度为 50%，pH 值为 11.7 的 SiO_2 溶胶抛光液对 3 片蓝宝石进行抛光，试验结果如下表所示

表 5.23 实验结果（抛光速率）

	抛光前平均厚度 (μm)	抛光后平均厚度 (μm)	厚度差 (μm)	抛光速率 ($\mu\text{m/h}$)
1	479	466.56	12.44	12.44
2	471.56	459.64	11.92	11.92
3	464.64	452.97	11.67	11.67
平均抛光速率			12.1	

如上表所示，经过优化后的平均抛光速率达到 12.1 $\mu\text{m/h}$ ，用原子力显微镜观测到的蓝宝石晶片的表面形貌如图 3：

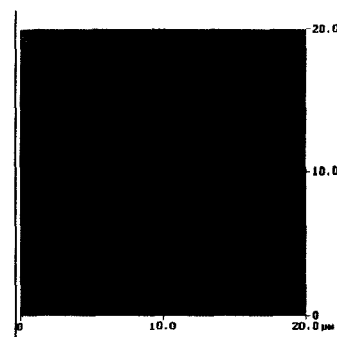


图 3 抛光以后 AFM 图（下转第 125 页）

管 D2 短路(010), 二极管 D3 短路(011), 二极管 D4 短路(100), 二极管 D5 短路(101), 二极管 D6 短路(110)。然后构造样本集。

4. 数据预处理 对样本集中的输入数据进行归一化处理, 将网络的输入数据限制在 0~1 区间内。

5. 小波神经网络结构设计 小波神经网络的输入神经元和输出神经元的数目由问题所决定。由于数据预处理后的样本集维数为 10, 且该电路共有七种状态, 因此本例中输入神经元 10, 输出神经元为 3, 而隐层的神经元数目由设计者来决定。

6. 训练和测试小波神经网络 利用训练样本数据对小波神经网络进行训练, 采用自适应学习速率及附加动量 BP 算法, 动量取 0.95, 学习速率取 0.01, 最大训练次数取 5000 次, 期望误差为 0.01。用 matlab7.0 进行仿真训练, 大约运行 10 秒。训练的误差曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 用自适应学习速率及附加动量法 BP 算法进行训练改进的小波神经网络, 经过 270 次训练, 达到期望误差。为了检验改进的小波神经网络训练的效果, 使用测试样本对训练后的改进的小波神经网络进行测试, 实际诊断结果见表 1。

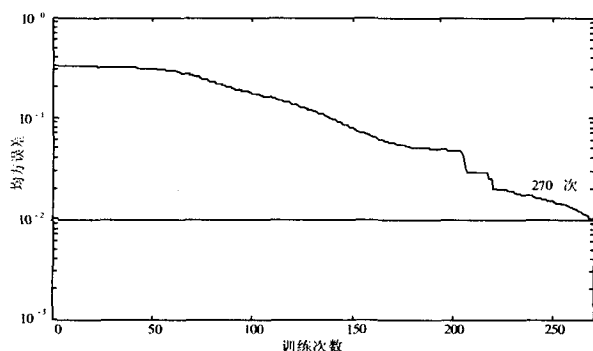


图 2 小波神经网络训练效果

电路状态	测试样本数目	判决值 0.15		判决值 0.3	
		正确诊断数目	正确率	正确诊断数目	正确率
正常	8	8	100%	8	100%
二极管 D1 短路	8	2	25%	4	50%
二极管 D2 短路	8	8	100%	8	100%
二极管 D3 短路	8	7	87.5%	8	100%
二极管 D4 短路	8	8	100%	8	100%
二极管 D5 短路	8	8	100%	8	100%
二极管 D6 短路	8	6	75%	8	100%

表 1 小波神经网络诊断结果

从表 1 中可以看出, 在容差范围内, 若输出判决值为 0.15, 小波神经网络的平均诊断正确率为 84%; 若输出判决值为 0.3, 则小波神经网络的平均诊断正确率可以达到 93%。表明小波神经网络在容差模拟电路的故障诊断中取得了良好的效果, 可以有效的避免震荡效应的出现, 提高收敛速度和避免陷入局部极小值。

(五) 结束语

近年来模拟电路故障诊断的技术不断有突破发展, 推陈出新, 在实际运用中也有很多的成功实例, 但是随着科学技术的迅猛发展, 特别是大规模电路的不断涌现, 模拟电路故障诊断还未完全实现自动化和智能化。模拟电路的研究领域又面临着新的挑战, 开展故障诊断的理论方法研究显得更加重要。

【参考文献】

- [1] 邹锐. 模拟电路故障诊断原理和方法[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1998.
- [2] 孙义闯. 模拟电路故障诊断理论与方法综述[J]. 大连海运学院学报, 2003, 15(4): 68-75.
- [3] Bandler J W, Salama A E. Fault Diagnosis of Analogue Circuits[J]. Proc IEEE 1995; 73(8): 1279-1327.
- [4] 周志华, 曹存根. 神经网络及其应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

【参考文献】

- [1] Keller S, Keller E P, Wu Y F, et al. Influence of Sapphire Nitridation on Properties of Gallium Nitride Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(11): 125.
- [2] 王晓晖, 刘祥林, 汪度, 陆大成. 用于 GaN 生长的蓝宝石衬底化学抛光研究. 半导体学报, 1997(11): 18-11.
- [3] 王银珍, 周圣明, 徐军. 蓝宝石衬底的化学机械抛光技术的研究. 人工晶体学报, 2004(3): 33-44.
- [4] 周海. 蓝宝石衬底片精密加工工艺研究. 实验研究. 现代制造工程, 2001(9): 13.
- [5] 周海. 蓝宝石加工工艺的研究. 机械设计与制造工程, 2000(1): 29-49.

(上接第 113 页)

如图 3, 在 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 的范围内, 晶片表面表面形貌很好, 粗糙度很低, 表面几乎没有划痕, 腐蚀坑等缺陷, 达到了在保证抛光速率的前提下提高表面完美性的目的。

(四) 结论

在大量实验的基础上确定了以 40nm、低分散度的碱性二氧化硅溶胶抛光液, 在 pH 值为 11.7、温度为 40℃、压力为 0.15Mpa 的时候抛光速率达到 $12.1\mu\text{m/h}$, 表面粗糙度很低, 表面状态相当完美。同时, 由于加入了不含钠离子且具有十三个以上螯合环的水溶性螯合剂, 使蓝宝石晶片在抛光后便于清洗, 避免了再次的离子沾污。提高了蓝宝石晶片的抛光速率, 大大降低其成本, 并为下一道工序提供良好开端。