

MOVEMENT AND COLLISION OF NANOPARTICLES IN THE PROCESS OF CHEMICAL MECHANICAL POLISHING (CMP)

/

MISCAREA ȘI COLOZIUNEA NANOParticulelor ÎN PROCESUL DE LUSTRIRE CHIMICO-MECANICĂ

Prof. Ph.D. Eng. Filip Ilie

P.U. Bucharest / Romania

Tel: 021-4029411; E-mail: filip@meca.omtr.pub.ro

Abstract: Nanoparticles have been widely used in polishing slurry such as chemical mechanical polishing (CMP) process. The movement of nanoparticles in polishing slurry and the interaction between nanoparticles and solid surface are very important to obtain an atomic smooth surface in CMP process.

Nanoparticle's behavior in the slurry with low viscosity has a great effect on the wafer surface in polishing process. Hydrodynamic pressure is periodically generated on the surface of asperity when nanoparticles are passing through the zone. Due to the periodical pressure, fatigue fracture occurs and begins from the top to the bottom of the asperity, then the material on the top is removed. Removal rate is calculated based of energy theory of balance fracture , and result shows a good agreement with experiment data.

In this paper we present both experimental and theoretical studies on the movement of nanoparticles in polishing slurry and collision between nanoparticles, as well as between the nanoparticles and solid surfaces in time of process of CMP by exploring a model of microscopic friction based on the surface topography. Experimental results have proved that the nanoparticle size and slurry properties have great effects on the polishing results.

The effects of the nanoparticle size and the slurry film thickness are, also discussed.

Keywords: mechanical aspects of nanoparticles, CMP, friction - wear, nanoasperity

INTRODUCTION

What will occur when nanoparticles collide on a solid surface? This is an important problem in ultra-smooth surface manufacturing industry. It would also provide precious insights for a general understanding of collision which is critical to control and prevent solid surface damage generated by nanoparticles collision in nano-modification. In recent years, a great deal of the simulations and tests of collision between energetic clusters and surfaces are performed to explore the interactions between energetic clusters and solid surfaces [1-3, 5, 8, 9, 12]. However, researches on nanoparticles collision on solid surface are quite rare.

In order to understand the movement and collision process, an experiment system with a fluorescence microscope and liquid flowing system were carried out, and molecular dynamics simulations of collision between nanoparticle and monocrystalline Si surface were analyzed.

EXPERIMENTAL SET-UP

A schematic diagram of the experimental system is shown in fig. 1. The system consists of an injection pump, a slide with a channel on it, a fluorescence microscope, a CCD camera and an image processing system.

Fluorescent nanoparticles (fig. 2) with a diameter between 50 and 60 nm were studied in aqueous solutions with a mass concentration about 10^{-7} to 10^{-6} . The fluid nanoparticles is driven by injection pump to flow through channel and observed by fluorescence microscope.

Rezumat: Nanoparticulele au fost utilizate pe scară largă în soluția de lustruire (șlefuire), cum ar fi procesul de lustruit chimico-mecanic (CMP). Miscarea nanoparticulelor din soluția de lustruire și interacțiunea dintre nanoparticule și o suprafață solidă sunt foarte importante pentru a obține o suprafață netedă atomică în procesul CMP.

Comportarea nanoparticulelor în suspensie, cu viscozitate scăzută, are efect mare asupra suprafeței suport în procesul de lustruire. Presiune hidrodinamică este periodic generată pe suprafața asperității, atunci când nanoparticulele trec prin zona. Datorită presiunii periodice, apare fractura de oboseală și începe din partea de sus în josul asperității, apoi materialul din partea de sus este eliminat. Rata de eliminare este calculată pe baza teoriei energiei de echilibru a fracturii, iar rezultatul arată o bună concordanță cu datele experimentului.

In această lucrare vom prezenta atât studii experimentale cât și teoretice privind mișcarea nanoparticulelor în soluția de lustruire și coliziunea între nanoparticule, precum și între nanoparticule și suprafețele solide în timpul procesului de CMP, prin explorarea unui model al frecările microscopice bazate pe topografia suprafeței. Rezultatele experimentale au demonstrat că mărimea nanoparticulelor și proprietățile soluției de lustruire au efecte mari asupra rezultatelor de lustruire.

Efectele dimensiunii nanoparticulei și grosimea filmului suspensiei sunt, de asemenea, discutate.

Cuvinte cheie: aspecte mecanice ale nanoparticulelor, CMP, frecare-uzare, nanoasperitate

INTRODUCERE

Ce se va întâmpla atunci când nanoparticulele se ciocnesc pe o suprafață solidă? Aceasta este o problemă importantă în industria prelucrării suprafeței ultra-netede. Aceasta ar oferi, de asemenea, perspective prețioase pentru o înțelegere generală a coliziunii, care este critică pentru a controla și preveni deteriorarea suprafeței solide generată de coliziunea nanoparticulelor prin nano-modificare. În ultimii ani, o mulțime de simulări și teste de coliziune între grupuri energetice și suprafețe sunt performante pentru a explora interacțiunile dintre grupurile energetice și suprafețele solide [1-3, 5, 8, 9, 12]. Cu toate acestea, cercetările privind coliziunea nanoparticulelor pe suprafață solidă sunt destul de rare.

Pentru a înțelege mișcarea și procesul de coliziune, un sistem experimental cu un microscop cu fluorescență și sistem de curgere a lichidului au fost realizate, iar simulări moleculare dinamice ale coliziunii între nanopartice și suprafața monocrystalină de Si, au fost analizate.

INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

O schemă a sistemului experimental este prezentată în fig. 1. Sistemul constă dintr-o pompă de injecție, un glisor cu un canal pe el, un microscop cu fluorescență, o cameră CCD și un sistem de procesare a imaginii.

Nanoparticule fluorescente (fig. 2), cu un diametru cuprins între 50 și 60 nm au fost studiate în soluții apoase, cu o concentrație masică de ~ 10^{-7} la 10^{-6} . Fuidul cu nanoparticule este condus de pompa de injecție să curgă prin canal și observat de microscopul cu fluorescență.

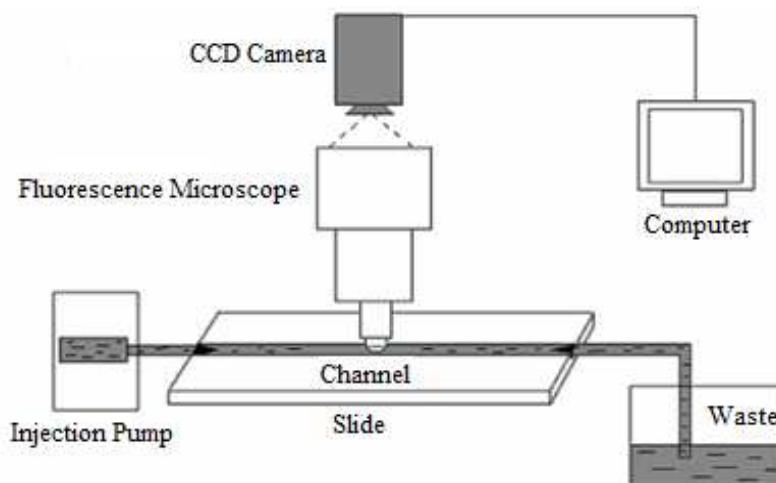


Fig. 1 - Schematic diagram of experimental system /
Diagrama schematică a sistemului experimental

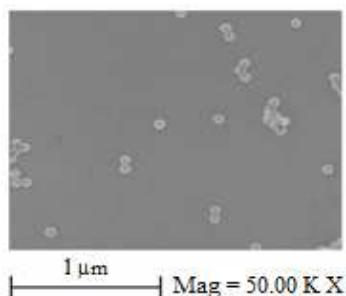


Fig. 2 - SEM image of nanoparticles /
Imaginea SEM a nanoparticulelor

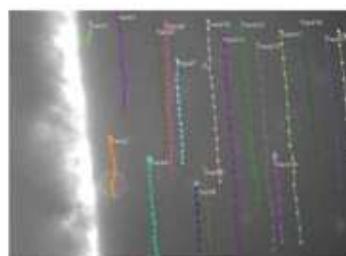


Fig. 3 - Trajectories of particles in a flow /
Traекторile particulelor într-un debit

Trajectories of nanoparticles are recorded with a CCD camera mounted on top the microscope and analyzed by an image processing software (fig. 3).

RESULTS

Using this system (see fig. 1), movement of the nanoparticles, collision between two particles, collision between particles and solid surface, and the distribution of nanoparticles can be observed, recorded and analyzed.

Fig. 4 shows the velocity of nanoparticles in flows with different liquid flux. Under all tested conditions, the velocity distribution of nanoparticles is symmetrical, and the non-slip condition is satisfied.

Traectoriile nanoparticulelor sunt înregistrate cu o cameră CCD montată în partea de sus a microscopului și analizate de un software de procesare a imaginii (fig. 3).

REZULTATE

Folosind acest sistem (vezi fig. 1), mișcarea nanoparticulelor, coliziunea dintre două particule, coliziunea dintre particule și suprafața solidă, și distribuția nanoparticulelor pot fi observate, înregistrate și analizate.

Fig. 4 arată viteza nanoparticulelor în curgere cu flux de lichid diferit. În conformitate cu toate condițiile testate, viteza de distribuție a nanoparticulelor este simetrică, iar starea fară-alunecare este îndeplinită.

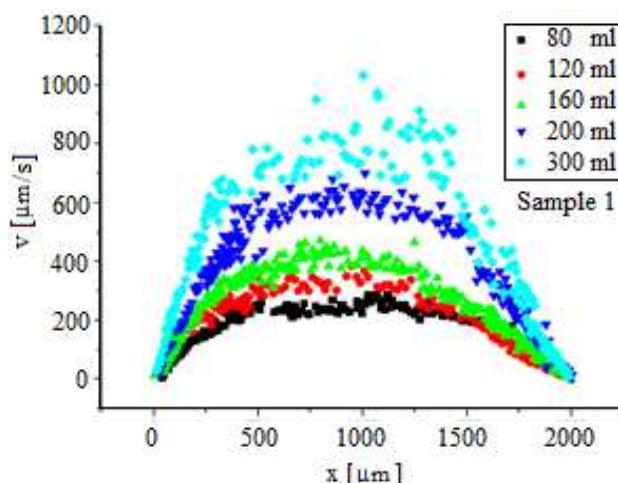


Fig. 4 - Distribution velocity of nanoparticles in the conditions of flows with different liquid flux.
The numbers listed on the top right corner of the graph represent the liquid flux /
Viteza de distribuție a nanoparticulelor în condițiile curgerii cu flux de lichid diferit
Numerele listate pe colțul din dreapta sus al graficului reprezintă fluxul de lichid

The thickness of the boundary layer is about 100 μm .

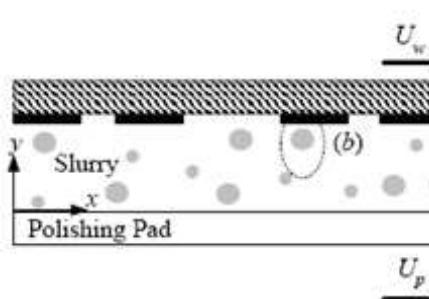
Polishing slurry contains nanoabrasive particles and chemical reagents. Some experiment results have proved that the particles size and slurry properties take great effects on the polishing results [1, 6, 10].

In many researches, abrasive nanoparticles [4, 10] and hydrodynamic pressure [8] are considered to cause the polishing effect; little work appears to have been done on the hydrodynamic pressure caused by nanoparticles near the wafer surface. This pressure is calculated in this paper and the effects of nanoparticles behavior and non-Newtonian properties of the slurry are analyzed.

MODELS AND METHODS

- All particles are considered to be spherical with an average diameter of D [10].

The wafer surface is a kind of Reynolds surface. The scheme of polishing process is shown in fig. 5 (a). The geometric model of SiO_2 nanoparticle and the wafer asperity is shown in fig. 5 (b). Parameter x_0 in fig. 5 (b) represents the particle's relative positions to asperity peak on direction x at different moment. The dashed line represents the original position of the nanoparticle while the continuous line represents the current position of the nanoparticle.



(a): Polishing slurry with nano particles

Grosimea stratului limită este de aproximativ 100 μm .

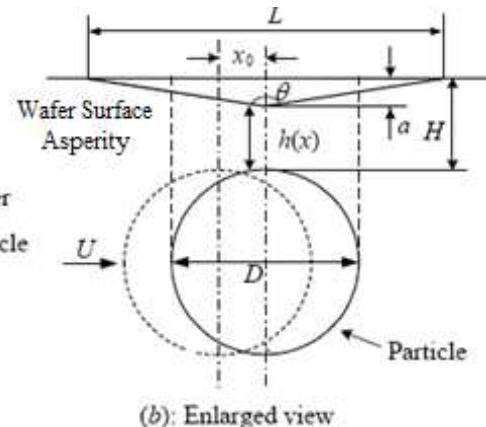
Soluția de lustruire conține particule nanoabrasive și reactivi chimici. Unele rezultate ale experimentului au demonstrat că mărimea particulelor și proprietățile soluției au efecte mari asupra rezultatelor lustruirii [1, 6, 10].

In multe cercetări, nanoparticulele abrazive [4, 10] și presiunea hidrodinamică [8] sunt considerate a fi cauza efectului lustruirii; acest lucru pare să fi fost făcut de presiunea hidrodinamică cauzată de nanoparticulele de lângă suprafața suportului. Această presiune se calculează în această lucrare, precum și efectele comportării nanoparticulelor și proprietățile non-newtoniane ale soluției sunt analizate.

MODELE SI METODE

- Toate particulele sunt considerate a fi sférici, cu un diametru mediu D [10].

Suprafața suportului este un fel de suprafață Reynolds. Schema procesului de lustruire este prezentată în fig. 5 (a). Modelul geometric al nanoparticulelor de SiO_2 și asperitatea suportului sunt prezentate în fig. 5 (b). Parametrul x_0 în fig. 5 (b) reprezintă pozițiile relative pentru vârful asperității pe direcția x , la alt moment. Linia punctată reprezintă poziția inițială a nanoparticulei în timp ce linia continuă reprezintă poziția curentă a nanoparticulei.



(b): Enlarged view

Fig. 5 - Geometric model of nanoparticles and surface asperity / Modelul geometric al nanoparticulelor si suprafata asperitatii

When a nanoparticle is moving towards the asperity, the slurry film (fluid) thickness $h(x)$ decreases gradually and hydrodynamic pressure is developed in the film. There are a lot of nanoparticles in the slurry and they are continuously passing through the asperity during the polishing process, so the hydrodynamic pressure is periodically generated on the asperity surface. One period is defined here as the time that is needed for a nanoparticle's center passing with the whole wave length the respective asperity.

The pressure at different moment in one period can be calculated by solving Reynolds equation (1):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial x} h \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial y} h \right) = \frac{U}{2} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (1)$$

In equation (3), p - is the pressure, h - is the fluid film thickness, x and y - are the directions of the coordinates shown in fig. 4 (a) and η - is the viscosity.

Reynolds equation (1) is numerically solved with finite differential method. Super relaxation iteration is adopted, and the relaxation factor is 1.5. The calculated pressure is dimensionless and its expression is:

Când o nanoparticulă se îndreaptă spre asperitate, grosimea filmului suspensie $h(x)$ scade treptat și presiunea hidrodinamică este dezvoltată în film. Există o mulțime de nanoparticule în suspensie și sunt continuu trecute pe lângă asperitate în timpul procesului de lustruire, astfel încât presiunea hidrodinamică este periodic generată pe suprafața asperității. O perioadă este definită aici ca momentul în care este necesar pentru un centru de nanoparticule să treacă cu întreaga lungime de undă asperității.

Presiunea la alt moment într-o perioadă poate fi calculată prin rezolvarea ecuației Reynolds (1):

În ecuația (3), p - este presiunea, h - este grosimea filmului fluid, x și y - sunt direcțiile axelor de coordonate din fig. 4 (a) și η - este viscozitatea.

Ecuația Reynolds (1) se rezolvă numeric cu metoda diferențelor finite. Se adoptă iterația super-relaxării, iar factorul de relaxare este de 1,5. Presiunea calculată este adimensională și expresia sa este:

$$\bar{p} = pH / 6\eta U \quad (2)$$

- Asperity fatigue

Fig. 5 shows the pressure p on the asperity peak in one period and corresponding surface deformation d .

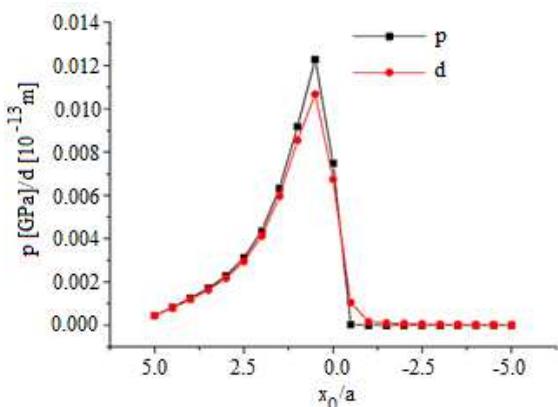


Fig. 6 - Deformation of the asperity peak and pressure on it / Deformarea varfului asperității și presiunea pe ea

It is well known that fatigue fracture will occur at the material surface under cyclic loading condition. Fatigue fracture will happen at the peak firstly and the material of the asperity will be removed from the top to the bottom. It will lead to the asperity height reduction and it is an important material type of removal mechanism.

Energy-balance fracture theory [11] is adopted here to establish a material removal model for the polishing process under ideal conditions. The work done by hydrodynamic pressure is to break down the binding energy of silicon. The input energy E_p produced by hydrodynamic pressure in one period is calculated according to equation (3):

$$E_p = \sum_{i=1}^n p_i \cdot \Delta x \left(\frac{d_i}{d_i} - \frac{d_i}{d_i} \right) \quad (3)$$

In this equation (3), n - is the discrete point in one period and Δx - is the variation distance in the particles moving particles. The input energy at the asperity peak is 1.66×10^{-17} J. The bind energy of silicon is 99.8 eV, which is about 10^{-17} J. The stable structure of silicon will be destroyed periodically by the input energy and the micro crack will appear at the asperity peak. With the periodical input energy, the micro crack grows and the fatigue fracture happens.

- Removal rate

When 1 nm out of height of asperity material is removed, the time requested can be calculated as equation (4):

$$t = E_s \cdot 2S / (f \cdot L_s) \quad (4)$$

where: E_s - is the silicon surface energy, and it is equal to 1400 mJ/m^2 ; S - is the area of new formed surface; f - is the nanoparticles passing frequency; L_s - is the work done by the hydrodynamic pressure in one period; Δh - is the removed height of the asperity (see fig. 7) and:

$$S = \Delta h \cdot \tan(\theta / 2) \quad (5)$$

$$f = U / \xi \quad (6)$$

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^6 \cdot m_{si}}{c \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} \quad (7)$$

$$L_S = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n p_{i,j} \cdot \Delta x \cdot (d_{i,j} - d_{i-1,j}) \quad (8)$$

where: θ – is angle from the top asperity; m_{si} – is mass of silicon; c - is specific heat. The removal rate is shown in fig. 7.

It shows good agreement with the experiment data of 24 nm/min, given by Lei [6], also it is in correlation with the removal rate given by Zhao [11]. However, the removal rates decrease and the removed height increases, because the area of the newly formed surfaces increases, when the height of asperity decreases [4].

CONCLUSIONS

- Movement, collision and friction-wear of nanoparticles CMP process can be modelled analytically, by simulation and experimentation in the understanding and interpretation of these phenomena.
- There are many models for the study of movement, collision and friction-wear of nanoparticles. Model presented helps to clarify the complex processes taking place during CMP due to the interaction of nanoparticles.
- To optimize the CMP process, one needs to obtain information on the interaction between the slurry nanoabrasive particles and the polished surface. However, due to the many parameters that can influence the CMP process, optimization of CMP by experimental means has been difficult.
- Measurements based on friction-wear in CMP can help to identify the interactions between nanoparticles and surface topography as these are exposed and evolve during polishing.
- The causes of polishing effect are considered abrasive nanoparticles and hydrodynamic pressure. However there are few papers appeared where hydrodynamic pressure caused by nanoparticles near the wafer surface has been taken into consideration. An exception is this paper, when this pressure was considered and calculated, respectively are analyzed the effects of nanoparticles behavior and non-Newtonian properties of the slurry.
- Good polishing can be achieved by controlling the synergy between removal rate (mechanical wear) and electrochemical interaction on the surface in during CMP.
- Model of asperities removing by CMP can help rationalize CMP optimization. To increase the effectiveness of modelling, one must know the behavior of wafer surfaces, and their interaction with the abrasive nanoparticles.

REFERENCES

- [1]. Basim G. B., Alder J. J. (2000) - *Effect of Particle Size of CMP Slurries for Enhanced Polishing with Minimal Defect*, Journal of Electrochemical Society, 2000 (147): 3523-3528.
- [2]. Hsieh H., Averback R. S., Sellers H., Flynn C. P. (1992) - *Simulation of Cluster Impacts on Silicon Surface*, Physical Review B, Vol. 45, pg. 4417.
- [3]. Ilie F., Tita C. (2009) - *Interaction between nanoparticles during Chemical Mechanical Polishing (CMP)*, Optics and Advanced Materials, vol. 3, No. 3, March 2009, ISNN 1842-6573, pg. 245-249.
- [4]. Ilie F. (2011) - *Investigation of layers formed by selective transfer CMP mechanisms with Atomic Force Microscope*, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 13, No 10 / 2011, pg.5519-5526, ISSN 1388-0764 (Print), 1572-896X (Online).
- [5]. Kyuno K., Cahill D. G., Averback R. S. (1999) -

unde: θ - este unghiul de la vârful asperității, m_{si} - este masa siliciului; c - este căldura specifică. Rata de eliminare este prezentată în fig. 7.

Aceasta arată o bună corelație cu datele experimentului de 24 nm/min, dată de Lei [6], de asemenea, este în corelație cu rata de îndepărțare dată de Zhao [11]. Cu toate acestea, ratele de eliminare scad și înălțimea îndepărtată crește, deoarece aria suprafetelor nou formate crește, iar înălțimea asperitatii scade [4].

CONCLUZII

- Mișcarea, coliziunea și frecarea-uzrea nanoparticulelor în procesul CMP pot fi modelate analitic, prin simulare și experimentare pentru înțelegerea și interpretarea a acestor fenomene.
- Există mai multe modele pentru studiul mișcării, coliziunii și frecării-uzurii nanoparticulelor. Modelul prezentat ajută la clarificarea proceselor complexe care au loc în timpul CMP datorită interacțiunii nanoparticulelor.
- Pentru a optimiza procesul de CMP, trebuie să obținem informații cu privire la interacțiunea dintre particulele nanoabrazive din suspensie și suprafața lustruită. Cu toate acestea, datorită mai multor parametri care pot influența procesul de CMP, optimizarea CMP prin mijloace experimentale a fost dificil.
- Măsurările bazate pe frecare-uzare în CMP pot ajuta la identificarea interacțiunilor dintre nanoparticule și topografia suprafaței, deoarece acestea sunt expuse și evoluează în timpul lustruirii.
- Cauzele efectului de lustruire sunt considerate nanoparticulele abrazive și presiunea hidrodinamică. Totuși, există puține lucrări apărute, care să fie luat în considerare presiunea hidrodinamică cauzată de nanoparticule în apropiere de suprafața suport. O excepție este această lucrare, când această presiune a fost considerată și calculată, respectiv sunt analizate efectele comportării nanoparticulelor și proprietățile non-newtoniane ale soluției.
- Buna lustruirea poate fi realizată prin controlul sinergiei dintre rata de îndepărțare (uzura mecanică) și interacțiunea electrochimică pe suprafață în timpul CMP.
- Modelul eliminării asperităților prin CMP poate ajuta la rationalizarea optimizării CMP. Pentru a spori eficiența modelării, trebuie să știm comportarea suprafeței suport, și interacțiunea lor cu nanoparticulele abrazive.

REFERENCES

- [1]. Basim G. B., Alder J. J. (2000) – *Efectul marimii particulei ale suspensie CMP pentru consolidarea lustruirea cu minimum de defecte*, Jurnalul Societatii Electrochimice, 2000 (147): 3523-3528.
- [2]. Hsieh H., Averback R S, Sellers H., Flynn C. P. (1992) - *Simularea impactului dispersiei pe suprafața de siliciu, fizica*, Recenzia Fizica B, Vol. 45, pp. 4417.
- [3]. Ilie F., Tita C. (2009) – *Interacțiune dintre nanoparticule în timpul lustruirii chimico-mecanica (CMP)*, Optici si Materiale Avansate, vol. 3, No. 3, Matie 2009, ISNN 1842-6573, pp. 245-249.
- [4]. Ilie F. (2011) – *Investigarea prin mecanismul CMP a straturilor formate prin transfer selectiv cu Microscopul de forte atomice*, Jurnalul Cercetarii Nanoparticulelor, Vol. 13, No 10 / 2011, pp.5519-5526, ISSN 1388-0764 (Print), 1572-896X (Online).
- [5]. Kyuno K., Cahill D. G., Averback R. S. (1999) –

Surface Damaged by Bulk Sand by Migration of Defects Produced by Si(001), Ions Bombardment, Physical Review Letters, Vol. 83, pp. 4788-4791.

[6]. Lei H., Luo J. B. (2004) - *Chemical Mechanical Polishing of Hard Disk Drive Substrates, Wear, 257 (5-6): 461- 470.*

[7]. Luo J. B., Xu F. L., Duan F. L. et. al. (2004) - *Variations of Surface Layer Collided with Nanoparticles, 1st International Conference on Advanced Tribology, 1 – 3 December 2004, Singapore.*

[8]. Sundararajan S., Thakurta D. G. (1999) - *Two-dimensional Wafer-scale CMP Models based on Lubrification Theory and Mass Transport, Journal of Electrochemical Society, 1999, 146(2): 761-766.*

[9]. Yamaguchi Y., Gspann J. (2002) - *Large-scale Molecular Dynamics Simulations of Cluster Impact and Erosion Processes on Diamond Surface, Physical Review B, Vol. 66, pg. 155408.*

[10]. Zhao Y., Chang L. (2002) - *A Micro-contact and Wear Model for CMP of Silicon Wafers, Wear, 2002(252): 220-226.*

[11]. Zhao J. S. (2003) - *Fracture Mechanics and Fracture Physics, Huazhong Keji Press, 2003 (2).*

[12]. Zhang C. H., Luo J. B., Wen S Z (2004) - *Contribution of Porous Pad to Chemical Mechanical Polishing, Progress In Natural Science 14 (4): 369-372.*

Suprafata defectata cu nisip vrac prin migrarea defectelor produse prin bombardarea cu ioni de Si(001), Scrisorile Recenziei Fizice, Vol. 83, pp. 4788-4791.

[6]. Lei H., Luo J. B. (2004) – *Lustruirea chimico-mecanica a substraturilor la Hard Disk Drive, Uzura, 257 (5-6): 461- 470.*

[7]. Luo J. B., Xu F. L., Duan F. L. et. al. (2004) – *Variatiile strutului suprafetei ciocnite cu nanoparticule, Prima Conferinta internationala de Tribologie Avansata, 1 – 3 December 2004, Singapore.*

[8]. Sundararajan S., Thakurta D. G. (1999) – *Modelele CMP cu scara suport duală bazate pe teoria lubrificatiei și transport de masa, Jurnalul Societății Electrochimice, 1999, 146(2): 761-766.*

[9]. Yamaguchi Y., Gspann J. (2002) - *Simulațiile dinamice moleculare la scară mare ale dispersiei de impact și procesele de eroziune de pe suprafața diamantată, Recenzie Fizica B, Vol. 66, pp. 155408.*

[10]. Zhao Y., Chang L. (2002) – *Un micro-contact si model de uzura pentru CMP a suporturilor de siliciu, Uzura, 2002(252): 220-226.*

[11]. Zhao J. S. (2003) – *Fracturi mecanice si fracturi fizice, Huazhong Keji Press, 2003 (2).*

[12]. Zhang C. H., Luo J. B., Wen S Z (2004) – *Contributia tamponului poros pentru lustruirea chimico-mecanica, Progres in Stiinta Naturii 14 (4): 369-372.*