

计算机硬盘基片 CMP 中表面膜特性的分析研究

雷 红

(上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘要: 目前, 普遍采用化学机械抛光(Chemical-mechanical polishing, CMP)技术对计算机硬盘基片(盘片)表面进行原子级平整。CMP 加工中, 盘片表面膜及其特性对 CMP 过程及 CMP 性能具有关键作用。本文分别采用俄歇能谱(AES)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、纳米硬度计、电化学极化法等分析手段对盘片表面物理、化学及机械特性进行了研究, 发现盘片 CMP 后表面发生了氧化, 氧化膜在盘片的表层, 厚度在纳米量级, 氧化产物为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 氧化膜为较软的、疏松的、粗糙的多孔结构; 氧化膜的存在加快了盘片表面的腐蚀磨损。结合盘片 CMP 试验结果, 推测盘片的 CMP 机理为盘片表面氧化生成机械强度较低的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化膜及随后氧化膜的机械和化学去除, 二者的不断循环实现表面的全局平面化。

关键词: 硬盘基片; 化学机械抛光(CMP); 氧化膜

中图分类号: O614.81⁺3; TG175

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0206-07

Properties of Surface Oxidation Film in CMP of Computer Hard Disk Substrate

LEI Hong

(Research Center of Nano-science and Nano-technology, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: Chemical mechanical polishing (CMP) is widely used to obtain the atom-scale planarization surface in the manufacturing of computer hard disk substrate. During CMP, surface properties of hard disk substrate play a key role to the CMP performances. The physical, chemical and mechanical properties of hard disk substrate surface were investigated by using Auger Electron Spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), nanoindentation, and electrochemical polarization analyses. The results indicate that the oxidation reaction occurs on the surface of hard disk substrate after CMP process. The oxidation film contains $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with a nanometer thickness. And the oxidation film is softer than the substrate with a loose, rough and porous structure. The introduction of oxidation film increases the corrosion wear rate during CMP of hard disk substrate. Combining the surface properties of hard disk substrate with the results of material removal rate and surface roughness after CMP tests, the CMP mechanism of hard disk substrate is proposed as follows: the oxidization of disk substrate surface to form $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oxidation film with low mechanical intensity and the following chemical dissolution and abrasive wear of the oxidation film, the continuous circulation between the formation and removal of the oxidation film on the disk substrate surface to realize the global planarization.

Key words: hard disk substrate; chemical mechanical polishing (CMP); oxidation film

收稿日期: 2008-07-18。收修改稿日期: 2008-10-08。

国家自然科学基金(No.50575131、60773080)、上海市自然科学基金(No.07ZR14039)、上海市教育委员会重点学科建设项目(No.J50102)、上海市教育委员会科研创新项目(No.09ZZ86)资助。

E-mail: hong_lei2005@yahoo.com.cn; Tel: 021-66133800-805

作者: 雷 红, 男, 40 岁, 博士, 研究员; 研究方向: CMP 技术。

0 引言

计算机硬盘驱动器(HDD)技术的快速发展要求硬盘基片(盘片)表面达到原子级平整^[1]。化学机械抛光(Chemical-mechanical polishing, CMP)技术是迄今几乎唯一的全局平面化技术^[2]。一般认为CMP过程是(抛光液对工件)表面的氧化及紧接其后的(磨粒对该氧化膜的)摩擦磨损^[3]。CMP过程涉及摩擦磨损、化学腐蚀、流体力学等诸多过程,机理相当复杂^[4]。硬盘CMP技术水平的进一步提高受着硬盘CMP机理欠缺的局限。

目前,大量的学者基于接触力学、流体力学、化学理论对CMP过程中的磨损机理和材料去除机制进行了探讨,并建立了相关模型^[5-9]。无论从机械角度还是从化学角度研究CMP机理,工件表面特性及其与抛光液间的相互作用都起着关键作用^[10-12]。尤其是,当抛光精度达到原子量级时,抛光机理将发生本质变化,材料的去除和表面平整化的形成都是在工件表面(氧化膜)上原子尺度范围进行的,表面氧化膜的形成与去除直接决定着表面的平整化性能。近年来,关于CMP中纳米颗粒与表面的作用问题引起了人们的重视^[6,13-15]。清华大学雒建斌等^[13]通过研究纳米粒子对硅片和硬盘基片表面的碰撞行为以及基片表面的纳米形变,探索CMP过程中纳米磨粒的运动规律及其与表面质量的关系规律。作者研究了硬盘CMP过程中抛光液参数与抛光性能的关系规律^[16]。但迄今,对硬盘基片CMP过程中工件表面氧化膜的特性仍了解甚少。为此,本文采用SEM、AFM、XPS、AES、纳米硬度计等现代表面分析手段以及电化学极化技术等对计算机硬盘基片表面氧化膜的物理、化学、电化学、机械特性进行了分析研究。

1 实验方法

1.1 样品的制备

CMP试验:工件为95 mm/1.25 mm 镍磷(NiP)敷镀的铝镁合金硬盘基片,用SPEEDFAM-16B-4M抛光机(SPEEDFAM公司生产)进行CMP抛光试验。抛光液由5%纳米SiO₂、3%氧化剂(硝酸铁)、92%去离子水组成,其pH值为3。抛光垫是一种表面多孔的聚氨酯高分子材料(日本Fujibo公司生产)。抛光条件如下:抛光压力为7 000~9 000 N·m⁻²,下盘转速为25~45 r·min⁻¹,抛光时间为8.5 min,抛光液流量

为300 mL·min⁻¹。CMP加工后,清洗、甩干,得到CMP后的硬盘基片表面。

静态浸泡试验:直接将硬盘基片在上述抛光液中室温静态浸泡24 h,取出洗涤、甩干,得到静态氧化处理后的硬盘基片表面。与CMP实验后盘片表面相比,静态浸泡后得到的盘片表面未经过CMP机械磨削,盘片表面氧化膜更为完整,可以用于模拟分析CMP氧化膜特性。

1.2 样品表面的检测

用PHI 680 俄歇纳米探针分析盘片样品表面的元素含量、变化以及深度分布。测试条件为离子束电流1 μA,离子束电压2 kV,电子束电流10 nA,电子束电压10 kV,扫描区域20 μm×20 μm,溅射速率(对SiO₂)为6 nm·min⁻¹。

用KRATOS XSAM 800型电子能谱仪对盘片样品表面进行X射线光电谱(XPS)分析,测定盘片表面元素Ni、O的电子结合能以判断其存在的价态。测试条件:激发源为Mg Kα,1 253.6 eV,12.5 kV×18 mA(X射线功率);真空度优于2×10⁻⁷ Pa;FRR分析器模式:FRR以沾污碳Cl_s=284.6 eV为能量参考。

用UVISEL/460-VIS-AGAS型椭圆偏振光谱仪(JOBIN YVON S.A.,法国)测试盘片表面膜的厚度。测试条件:光子能量:1~4.5 eV(波长为276~1 240 nm);入射角:70°(布拉格角度);椭圆片设置:0°~45°。

用JSM-6700F场发射扫描电镜(日本JEOL公司)及DI D-300原子力显微镜分析盘片样品的表面形貌。SEM测试条件为加速电压10 kV;AFM测试条件:水平分辨力0.1 nm,垂直分辨力1 pm。

用CSM纳米硬度计(CSM Instruments SA)测试盘片样品表面的显微硬度,测试泊松比为0.25。

用Potentiostat/Galvanostat(273A,EGG,USA)分析盘片样品的电化学行为。测试盘片在含不同浓度氧化剂的抛光液中的腐蚀电位、腐蚀电流及极化曲线。盘片用等离子切割为直径1 cm的圆片,制作为工作电极,铂为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电位扫描速度为1 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 盘片表面膜的化学分析

已有的CMP研究发现,Cu CMP、Al CMP、W CMP过程中,在被抛光材料表面出现了氧化膜^[10,17]。为此,我们采用俄歇能谱(AES)首先对盘片

CMP 后样品表面进行了分析。

盘片表面的元素分布以及盘片溅射 1 min 后的元素分布分别如图 1(a)、(b)所示。由图可见抛光后盘片表面元素组成为:O 17.7%、Ni 25.9%、C 34.2%、P 22.2%;溅射 1 min 后,到达盘片基体,其元素组成为 Ni 84.7%、P 15.3%。与基体相比,抛光后盘片表面多了 O、C 元素,表明经 CMP 加工后表面发生了化学变化。元素 C 可能来源于 CMP 过程中抛光垫材料的转移^[18],元素 O 的引入以及表面 Ni 元素含量的下降表明抛光加工中发生了氧化作用^[19]。

图 1c 为盘片表面元素深度分布,可见,随着溅射时间的延长,元素 Ni 的浓度逐渐变大,1 min 后基本不变;元素 P 含量与溅射时间的关系不大;元

素 O 随溅射时间的延长,浓度快速下降,1 min 后含量接近为 0;元素 C 的变化情况与 O 相似。

以 AES 溅射速率(对 SiO_2)为 $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 估计,盘片 CMP 后表面氧化膜的厚度在纳米级。进一步,用椭圆偏振光谱仪测得盘片 CMP 后表面膜的厚度为 8.94 nm,二者结果相近。

为探讨盘片 CMP 后表面氧化膜的化学成分,对之进行了 XPS 分析,如图 2 所示。可见,Ni 元素的电子能谱峰出现在 852.8、856.5 eV 处,它们分别对应金属 Ni 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$;O 元素的电子能谱峰出现在 531.6 eV,对应 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中的氧。从盘片 CMP 后表面的 AES、XPS 和椭圆偏振光谱仪的分析结果,证实:(1) 抛光过程中发生了氧化反应,主要是 Ni 的

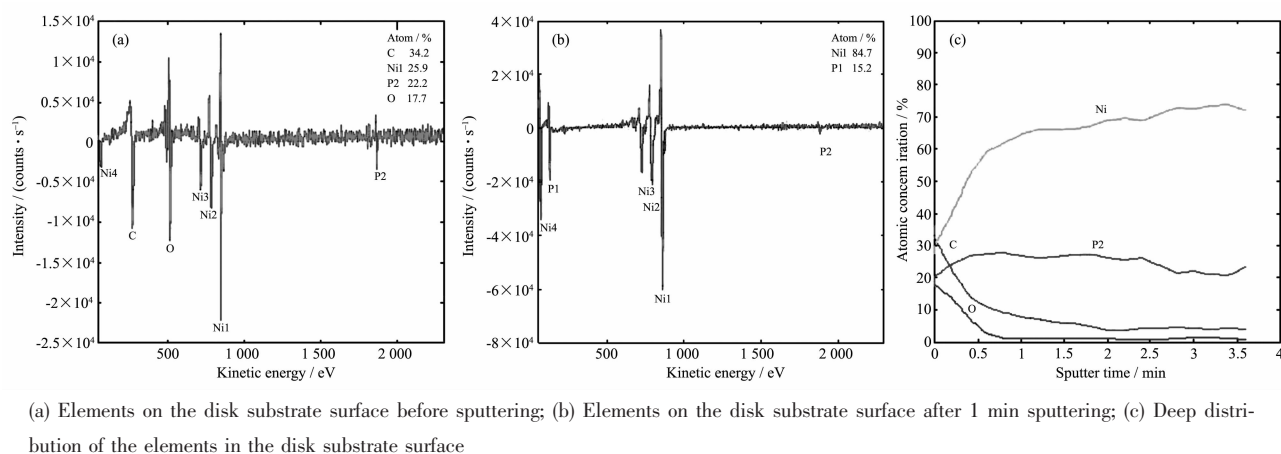


图1 硬盘基片 CMP 后表面的 AES 分析

Fig.1 AES analysis on the polished surface of hard disk substrate

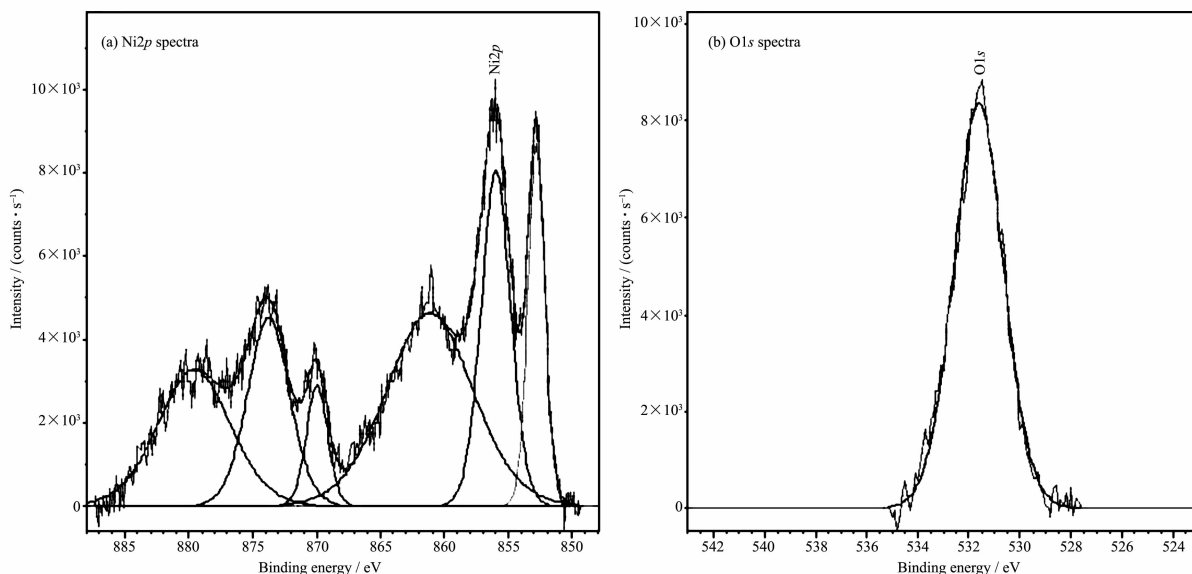


图 2 盘片 CMP 后表面的 XPS 分析

Fig.2 XPS analysis on the polished surface of hard disk substrate

氧化,产物为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (2) 氧化反应主要发生在盘片表面的表层,厚度为 8.9 nm 左右。

采用同样的手段对静态浸泡试验后的盘片表面进行分析。AES 分析结果表明,浸泡后盘片表面膜的元素主要为:O 32.3%、C 30.1%、P 28.1%、Ni 3.3%,元素成分与盘片 CMP 后元素成分相同;但与盘片 CMP 后元素组成 O 17.7%、Ni 25.9%、C 34.2%、P 22.2%相比,浸泡后表面元素 O 含量明显上升、元素 Ni 含量大大下降,表明浸泡后元素 Ni 大部分被氧化。

静态浸泡后盘片表面氧化膜中元素 Ni 的 XPS 分析表明, $\text{Ni}2p$ 出现在 852.7、856.5 eV,分别与 Ni、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中的 Ni 元素相对应。表明,盘片静态氧化(浸泡)后与盘片 CMP 后得到的表面氧化层成分相同,均为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

静态浸泡后盘片表面元素的 AES 深度分布表明,随着溅射时间的延长,元素 P 基本无变化;元素 C 在溅射的前 1 min 快速下降后基本不变;元素 O 随溅射时间延长逐渐下降,20 min 后波动变小;元素 Ni 随溅射时间延长逐渐上升,20 min 后才接近稳定。与盘片 CMP 后表面元素的深度分布相比,浸泡后盘片表面 P、C 元素的深度分布相似,而元素 O、Ni 在更长的溅射时间才达到盘片基体。表明单纯的化学氧化(静态浸泡)后盘片表面得到了较厚的氧化膜。

通过对比盘片 CMP 后及在抛光液中静态浸泡后表面成分的化学分析,可以发现:(1) CMP 中表面氧化膜主要来自于抛光液对盘片的化学氧化;(2) 抛光液对盘片氧化得到的氧化膜经过 CMP 中机械磨损后厚度大大降低。

2.2 盘片表面氧化膜形貌、硬度分析

CMP 后盘片表面氧化膜厚度只有 9 nm 左右,用纳米硬度计分析难以获得氧化膜硬度的准确信息。由于 CMP 法和静态浸泡法得到的盘片表面膜成分相同,因而我们可以通过对静态浸泡法获得的盘片表面特性的分析,来研究盘片 CMP 过程中盘片表面特性及 CMP 中的化学氧化作用过程。

表 1 为静态浸泡前后盘片表面的硬度测试数据。可见,氧化后盘片在不同的载荷下测得的表面纳米硬度数值均大大小于氧化前的硬度数值。表明,盘片表面氧化层的存在降低了表面硬度,亦即盘片表面在抛光液中得到的氧化层(主要为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$)比基体材料(NiP 镀层)软。

图 3 分别为静态浸泡前后盘片样品表面的 SEM 形貌。可见,浸泡前表面光滑,浸泡氧化后表面呈蜂窝状,出现了很多空洞。图 4 为样品表面的 AFM 分析,进一步表明,浸泡前盘片表面平整,表面粗糙度(R_a)为 0.205 nm,浸泡氧化后表面变得非常粗糙,氧化后 R_a 为 18.26 nm。可见,氧化腐蚀作用导致盘片表面变得粗糙、多孔和疏松。

表 1 浸泡前后盘片表面的纳米硬度测试结果

Table 1 Nano-indentation results of disk substrate surface before and after immersion test

Load	0.1 mN	0.2 mN	0.4 mN	0.8 mN
HV (Vickers) before oxidization	747.28	759.82	858.95	909.80
HV (Vickers) after oxidization	354.41	373.41	562.94	520.40

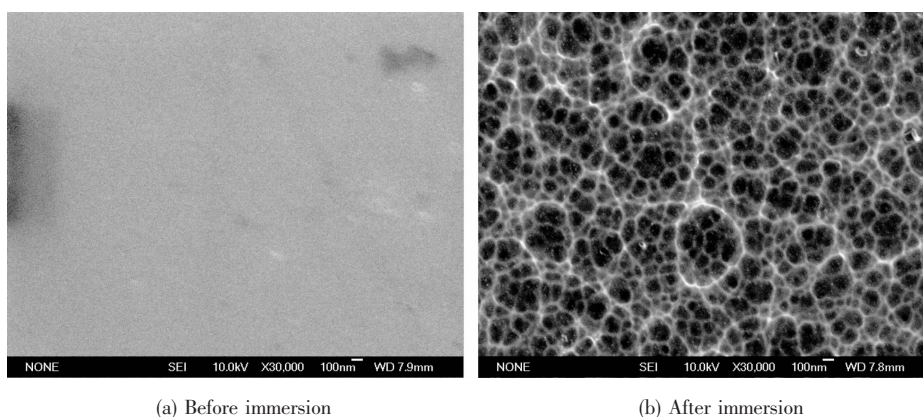


图 3 抛光液中浸泡前后盘片表面的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of disk substrate surface before and after immersion in the slurry

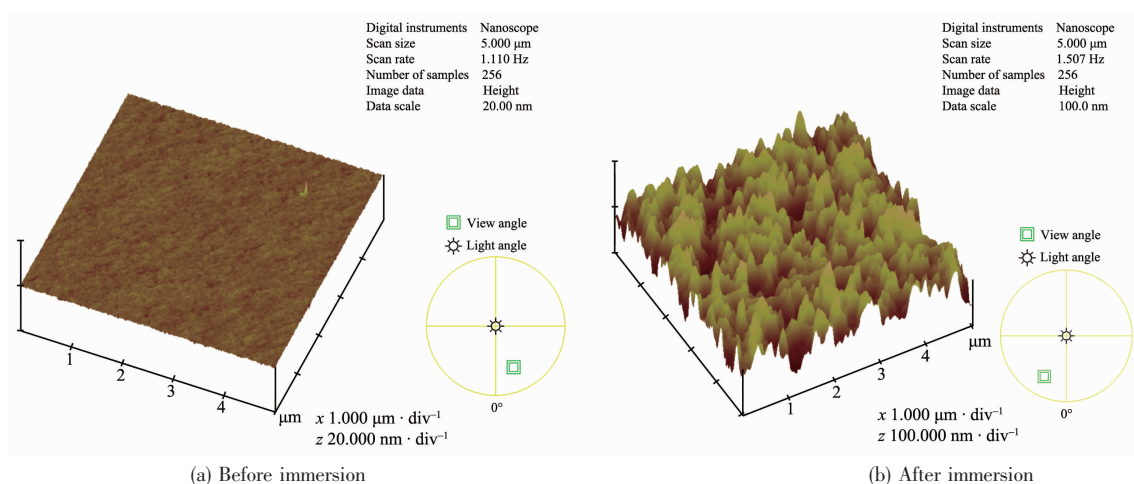


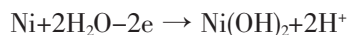
图 4 抛光液中浸泡前后盘片表面的 AFM 形貌

Fig.4 AFM images of disk substrate surface before and after immersion in the slurry

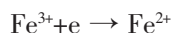
2.3 盘片表面电化学分析

电化学测试是表征表面特性的重要手段^[17]。图 5 为盘片在不含氧化剂及含有 3%氧化剂的抛光液中的极化曲线。可见,没有氧化剂存在时,自然腐蚀电位为 -0.2178 V ;3%氧化剂存在时,自然腐蚀电位提高至 0.4232 V 。同时,对比二者的极化曲线变化,可见,二者的阴极极化曲线相似,但盘片在含氧化剂抛光液中的阳极极化曲线变陡,即阳极斜率变大。氧化剂存在下,腐蚀电位的提高及阳极极化曲线斜率的升高,表明氧化剂为阳极过程抑制型。结合 2.1 中盘片表面的化学分析结果,推断氧化剂与盘片表面元素 Ni 形成了钝化膜(氧化膜),使盘片的阳极过程发生变化。盘片表面的电化学过程可表示为:

阳极过程为元素 Ni 的氧化:



阴极过程为 Fe^{3+} 的还原:



氧化剂用量变化时,盘片表面腐蚀电位、腐蚀电流以及腐蚀速度的变化结果如表 2 所示。可见不含氧化剂时,盘片的腐蚀电位为负值,添加 0.5%的氧化剂,腐蚀电位显著提高到正值,表明氧化剂使盘片表面钝化、热力学腐蚀趋势减弱。随着氧化剂浓度的提高,腐蚀电位逐步上升,暗示氧化剂量增加使钝化膜逐步变厚。

但是,腐蚀电流及腐蚀速度随氧化剂浓度的增加处于逐渐上升趋势,表明氧化剂含量增加加快了盘片表面的腐蚀速度。可见氧化剂对盘片表面耐蚀

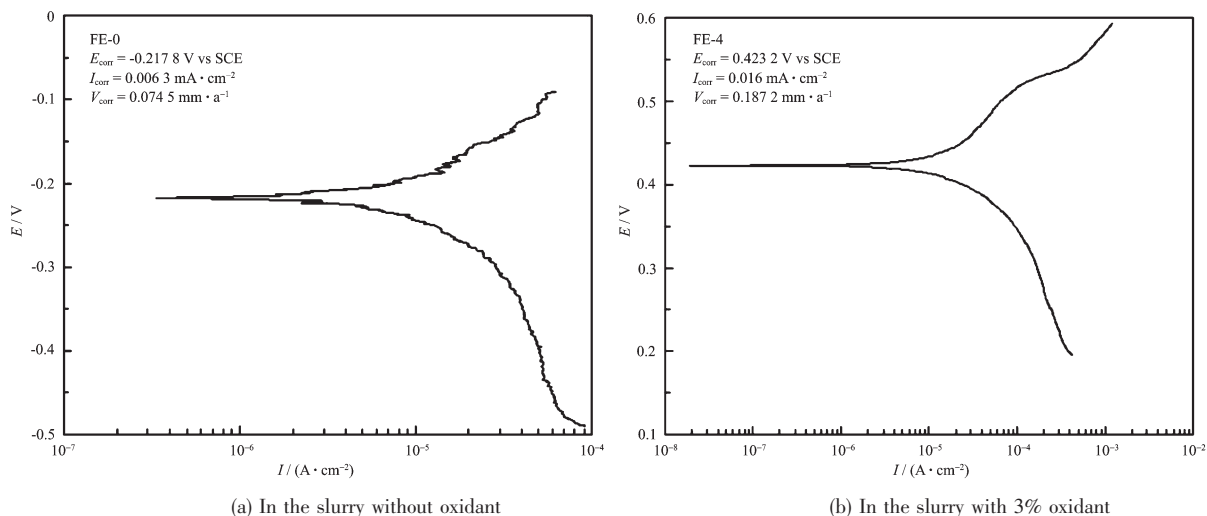


图 5 盘片在不同抛光液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of disk substrate in the different slurries

表 2 氧化剂用量与盘片在抛光液中的腐蚀电位、腐蚀电流、腐蚀速度的关系

Table 2 Effects of oxidant content on corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (I_{corr}) and corrosion velocity (V_{corr})

Oxidant content	0%	0.50%	1%	2%	3%	4%	6%
$E_{\text{corr}} / \text{V (vs SCE)}$	-0.217 8	0.345 8	0.384 4	0.399 4	0.423 2	0.456 3	0.456 7
$I_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.006 3	0.008 5	0.012 2	0.015 3	0.016 0	0.024 9	0.032 8
$V_{\text{corr}} / (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	0.074 5	0.100 3	0.142 8	0.179 4	0.187 2	0.292 2	0.384 7

性能的影响,热力学与动力学上并不一致。腐蚀电位的升高表明氧化剂从热力学上提高了盘片表面的耐蚀性,而腐蚀电流和腐蚀速度的提高表明氧化剂从动力学上促进了盘片表面的腐蚀,原因可能是尽管氧化剂的存在促进盘片表面氧化,生成钝化膜,热力学上降低了表面的腐蚀倾向,但由于抛光液是酸性体系,盘片表面生成的氧化膜($\text{Ni}(\text{OH})_2$)很容易与抛光介质中的酸发生化学反应而得到溶解,导致表面材料流失反而加快。

2.4 氧化剂用量与盘片 CMP 性能的关系

由于氧化剂对盘片表面膜特性具有重要影响,为研究氧化剂对宏观的 CMP 性能的作用,考察了抛光后表面质量(平均粗糙度 R_a)以及材料去除量与抛光液中氧化剂用量的关系,结果如图 6 所示。可见,不含氧化剂时,材料去除速率很低;随着氧化剂用量的增加,盘片表面材料的去除量逐渐增加,其与电化学测试的结果一致。表明,在机械作用不变的条件下,增加氧化剂的用量提高了化学腐蚀作用,氧化膜变厚,从而更易去除。对比氧化剂存在与否则去除速率的变化,可以推断 CMP 中机械磨损与化学腐蚀间存在相互促进作用,其结果使去除速率大大高于单独的机械磨削作用。

从图 6(b)可见,不含氧化剂时,表面质量最差, R_a 最大。随着抛光液中氧化剂浓度的提高,抛光后盘片的粗糙度 R_a 迅速下降;氧化剂浓度超过 1.0% 后 R_a 略有回升。表明,采用氧化剂可有效提高盘片表面平整性,推断其原因可能是不含氧化剂时单纯的机械作用会造成严重的表面损伤(如划痕等),而采用氧化剂时,硬度较低的氧化膜的存在不仅提高了去除速率,也减轻了磨粒与盘片表面间的过度摩擦磨损,从而赋予盘片好的表面质量。同时也注意到,低氧化剂用量时 R_a 较小,较高的氧化剂用量时 R_a 较大,说明氧化剂浓度较高时,化学腐蚀作用过强,反而引起了抛光后表面的不平坦。适宜的氧化剂用量可提供适宜的氧化膜形成速度与厚度,其与机械磨削速度相匹配,可以得到最佳的表面质量^[20]。

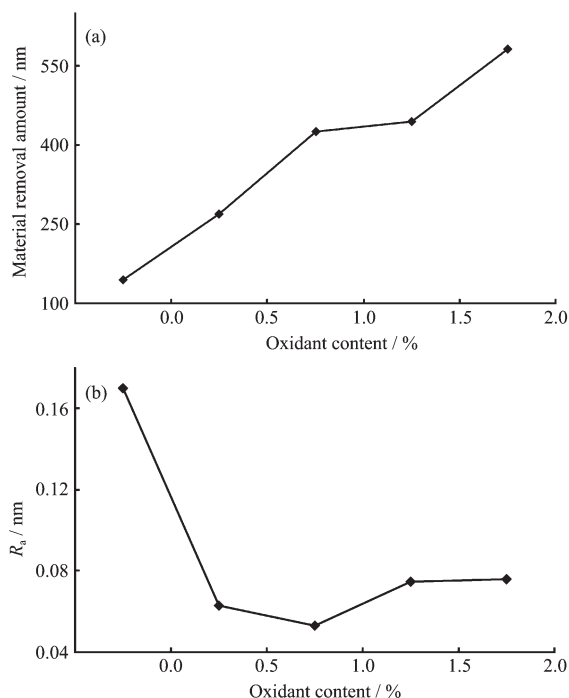


图 6 氧化剂用量对去除量(a)及抛光后表面粗糙度(b)的影响

Fig.6 Effect of oxidant content on material removal amount (a) and average roughness (R_a) of the polished surface (b)

综合以上的盘片表面特性的分析结果,推测盘片的 CMP 机理为:首先, NiP 敷镀的铝合金硬盘基片表面元素 Ni 被氧化剂(Fe^{3+})氧化,在表面上生成一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化膜,这层新生成的氧化膜硬度低、致密度低以及与基体的结合强度可能较低,从而在摩擦条件下易于被磨粒磨去。同时氧化膜也可以与抛光液中酸通过化学反应而溶解去除。氧化膜去除后裸露出来的新鲜表面活性高,很快又被氧化,得到的氧化膜又以同样的方式被去除。由于表面突起的部分承受抛光压力,其去除速率大于表面低洼部分的去除速率,因而随着抛光时间的延长,可以实现表面的全局平面化。

3 结 论

采用表面分析手段证实,硬盘基片 CMP 过程

中盘片表层发生了氧化,主要为元素 Ni 的氧化,产物为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$;氧化反应主要发生在盘片表面的表层,厚度为纳米级;氧化膜为较软的、疏松的、粗糙的、多孔结构;氧化膜的出现加快了盘片表面的腐蚀磨损速度。氧化剂的氧化作用、磨粒的磨损作用的合理匹配对于 CMP 平整能力具有重要影响。

参考文献:

- [1] Lei H, Luo J B, Lu X C. *Chin. J. Mechanical Engineering Society*, **2006**,**19**(4):496~499
- [2] Ali I. *Solid State Technology*, **1994**,**34**:63~70
- [3] Liang H. *Tribology International*, **2005**,**38**:235~242
- [4] XU Jin(徐进), LUO Jian-Bin(雒建斌), LU Xin-Chun(路新春), et al. *Chin. Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2004**,**9**:1700~1705
- [5] Srinivasa M C, Wang D, Beaudoin S P, et al. *Thin Solid Films*, **1997**,**308**~**309**:533~537
- [6] ZHANG Chao-Hui(张朝辉), LUO Jian-Bin(雒建斌), WEN Shi-Zhu(温诗铸). *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2005**,**54**(5):2123~2127
- [7] Tichy J. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(4):1523~1528
- [8] Cho C H, Park S S, Ahn Y. *Thin Solid Films*, **2001**,**389**(1~2):254~260
- [9] Steigerwald M, Murarka S D. *J. Mater. Chem. Phys.*, **1995**,**41**:217~228
- [10] Hernandez J, Wrschka P. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(7):G389
- [11] Wang Y L, Wu J, Liu C W, et al. *Thin Solid Films*, **1998**,**332**:397~403
- [12] Tang G, Liang H, Jahanmir S, et al. *J. Electron. Mater.*, **2004**,**33**(4):334~339
- [13] Xu J, Luo J B, Lu X C, et al. *Nanotechnology*, **2005**,**16**:859~864
- [14] XU Jin(徐进), LUO Jian-Bin(雒建斌). *Chin. J. Mechanical Engineering(Jixie Gongcheng Xuebao)*, **2007**,**43**(6):137~141
- [15] Duan Fang-Li(段芳莉), WANG Jia-Xu(王家序), LUO Jian-Bin(雒建斌), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**,**56**(11):6553~6556
- [16] Lei H, Luo J B. *Wear*, **2004**,**257**:461~470
- [17] Lim G, Lee J H, Kim J, et al. *Wear*, **2004**,**257**:863~868
- [18] Liang H, Martin J M, Mogne T L. *J. Electron. Mater.*, **2002**,**31**:872~878
- [19] LEI Hong(雷红), LUO Jian-Bin(雒建斌), TU Xi-Fu(屠锡富), et al. *Chin. J. Mechanical Engineering(Jixie Gongcheng Xuebao)*, **2005**,**3**:117~122
- [20] Kaufman F B, Thompson D B, Broadie R E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(11):3460~3465