

# 抛光液 pH 值、温度和浓度对蓝宝石 抛光效率的影响

董双阳, 颜志强, 刘祖耀, 冉红锋, 张俭, 屠锡富, 黄勇, 杨春光

(深圳长城开发科技股份有限公司, 广东 深圳 518035)

**摘要:** **目的** 研究抛光液 pH 值、温度和浓度对化学机械抛光蓝宝石去除率的影响, 以提高抛光效率。**方法** 采用 CP4 单面抛光试验机对直径为 50.8 mm C 向蓝宝石晶圆进行化学机械抛光, 通过电子分析天平对蓝宝石抛光过程中的材料去除率进行了分析, 采用原子力显微镜 (AFM) 对蓝宝石晶圆抛光前后的表面形貌和粗糙度 ( $Ra$ ) 进行了评价。**结果** 蓝宝石在化学机械抛光过程中的材料去除率均随抛光液 pH 值和温度的升高呈先增大后减小趋势。当抛光原液与去离子水按 1:1 的体积比混合配制抛光液, KOH 调节 pH 值为 12.2, 水浴加热抛光液 35 °C 时, 蓝宝石抛光材料去除率 (MRR) 达到 1.119  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,  $Ra$  为 0.101 nm。**结论** 随着 pH 的增大, 化学作用逐渐增强, 而机械作用逐渐减弱, 在 pH 为 12.2 的时候能达到平衡点, 此时的 MRR 最佳; 随着温度的升高, 化学作用逐渐增强, 而机械作用保持不变, 抛光液温度为 35~40 °C 时, 化学作用与机械作用达到平衡, MRR 最佳, 当温度高于 40 °C 后, 抛光液浓度明显增大, 而过高的浓度会导致 MRR 的减小。抛光液的相关性能优化后, 化学机械抛光蓝宝石的 MRR 较优化前提高了 71.4%。

**关键词:** 蓝宝石; 抛光液; 材料去除率; 化学机械抛光; pH 值; 温度

**中图分类号:** TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0261-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.042

## Effect of Slurry pH, Temperature and Concentration on Removal Efficiency of Sapphire Material

DONG Shuang-yang, YAN Zhi-qiang, LIU Zu-yao, RAN Hong-feng, ZHANG Jian, TU Xi-fu, HUANG Yong, YANG Chun-guang

(Shenzhen Kaifa Technology Co., Ltd, Shenzhen 518035, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of slurry PH, temperature and concentration on removal rate of sapphire material to improve polishing efficiency. Chemical mechanical polishing (CMP) for C-plane sapphire wafer with diameter of 50.8 mm was performed by using CP-4 single-sided tester. The removal rate of material during sapphire polishing was analyzed by using electronic analytical balance. Surface topography and roughness ( $Ra$ ) were both evaluated with atomic force microscopy (AFM). The effect of different  $\text{SiO}_2$  slurry (different pH, temperature and concentration) on the material removal rate (MRR) was investigated. MRR first increased and then decreased as slurry pH (10.4 to 12.2) and temperature (20 °C to 45 °C) increased. The MRR and  $Ra$  were 1.119  $\mu\text{m}/\text{h}$  and 0.101 nm respectively provided with KOH adjusted pH of 12.2, water-bath heating slurry

收稿日期: 2016-12-20; 修订日期: 2017-01-20

Received: 2016-12-20; Revised: 2017-01-20

作者简介: 董双阳 (1984—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要方向为玻璃和蓝宝石盖板制作工艺研究。

**Biography:** DONG Shuang-yang(1984—), Male, Master, Senior Engineer, Research focus: glass and sapphire cover-plate.

通讯作者: 冉红锋 (1970—), 男, 硕士, 工程师, 主要方向为玻璃和蓝宝石盖板制作工艺研究。

**Corresponding author:** RAN Hong-feng(1970—), Male, Master, Engineer, Research focus: glass and sapphire cover-plate.

temperature of 35 °C and volume ratio of original slurry: DI water of 1:1. Chemical effect is enhanced and mechanical effect is weakened as pH increases. Equilibrium point and optimal MRR are available when the pH value is 12.2; chemical effect is enhanced and mechanical effect remains unchanged as the temperature increases. The two effects achieve a balance and optimal MRR is available at the slurry temperature of 35 ~ 40 °C. Concentration of the slurry increases significantly if the temperature exceeds 40 °C. Too high concentration may lead to decrease of MRR; MRR of the sapphire subject to chemico-mechanical polishing increased by 71.4% after relevant properties of the slurry have been optimized.

**KEY WORDS:** sapphire; slurry; material removal rate; chemical mechanical polishing; pH; temperature

目前,市场上主流的智能手机玻璃盖板不耐磨,为解决这一问题,已出现少量厂家采用蓝宝石来取代普通玻璃作为盖板,主要是因为蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )晶体莫氏硬度达9级(仅次于金刚石的10级),远高于普通玻璃的莫氏硬度(7级)。同时,蓝宝石还具备作为盖板的其他特性,包括熔点高(2045 °C),化学性质非常稳定,透光性、热传导性好,绝缘性优良和抗腐蚀性好等<sup>[1,2]</sup>,这些杰出的性能使其在摄像头防护、指纹识别等多方面已广泛应用。

然而,蓝宝石视窗片的发展一直受到限制<sup>[3,4]</sup>。主要是因为为了去除粗抛(钻石液机械抛光)过程造成的损伤层,最后的精抛需要去除一定厚度的材料,但是,蓝宝石高硬度、高稳定性导致其材料去除率低、加工困难、加工成本高。目前,行业几乎都采用化学机械抛光的方法进行蓝宝石精抛,主要是因为相比于其他抛光技术,其可以在较低成本下获得较低的表面粗糙度和较高的材料去除速率<sup>[5]</sup>。如何提高化学机械抛光过程中,蓝宝石的材料去除率(MRR)就成了所有厂商需要攻克的难点。本文主要是通过提升抛光过程中的化学作用来提升蓝宝石材料去除率,主要研究了抛光液的pH、温度和浓度对MRR的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验设备与试剂

实验选用的抛光原液是上海胶束化工有限公司的纳米二氧化硅抛光液(5010(E),  $\text{SiO}_2$  质量分数为35%,磨粒粒径70~110 nm)。抛光设备为美国CETR公司的CP4,抛光垫为日本Fujibo的无纺布抛光垫(suba 800),抛光样品为粗抛后的直径50.8 mm C向蓝宝石晶元(重庆四联光电),厚度约为0.57 mm。将抛光原液按一定体积比与去离子水混合至均匀,然后用50%(质量分数)的KOH(分析纯,天津百世化工)溶液调节抛光液pH值。抛光过程中,利用恒温水浴锅(DK-98-II,天津泰斯特)对抛光液加热。

### 1.2 化学机械抛光试验

CP4 试验参数:压力 0.225 MPa, 抛光垫(pad)

转速 75 r/min, 样品(wafer)转速 41 r/min, 抛光液流量 78 mL/min, 抛光时间 2 h。采用梅特勒-托利多电子天平(AL204)测量样品的质量,AFM(VEECO DI3100)测量样品表面形貌和粗糙度。通过精抛去除蓝宝石的质量计算材料去除率,具体公式如式(1)所示:

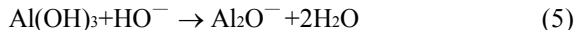
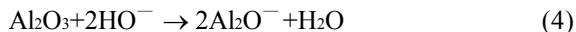
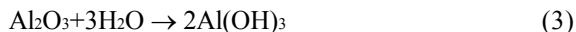
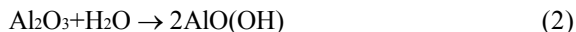
$$\text{MRR} = \frac{\Delta m}{\rho S t} \quad (1)$$

其中,  $\Delta m$  为蓝宝石精抛前后质量变化值(单位g),  $\rho$  为蓝宝石材料密度(3.98 g/cm<sup>3</sup>),  $S$  为蓝宝石晶元的圆面积(19.98 cm<sup>2</sup>, 晶元被切去一角,便于定位),  $t$  为抛光时间(单位h)。

## 2 结果及分析

### 2.1 抛光液 pH 对 MRR 的影响

蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单晶)是一种典型的两性氧化物,和酸碱都可发生化学反应。化学机械抛光蓝宝石通常采用碱性抛光液,根据以往的研究<sup>[6-8]</sup>,蓝宝石在碱性抛光液中会发生水解反应及与碱的混合反应,具体见化学式(2)~(5)。



从上述化学反应机理来看,碱性环境能促使蓝宝石表面发生反应,生成成分是水铝石( $\text{AlO}(\text{OH})$ )的软化层,其莫氏硬度小于6.5,低于莫氏硬度分别为9和7的蓝宝石和抛光液二氧化硅磨粒,这层化学产物更容易被机械力去除<sup>[9]</sup>。以往的研究表明,抛光液的pH值对提升抛光过程中的软化层的生成速率有重要影响,所以研究了不同抛光液pH值对MRR的影响。试验参数:温度20 °C,  $V_{\text{slurry}}:V_{\text{DI}}=1:1$ , 时间2 h, pH值10.4、11.3、12.2、13.1、14。

图1为抛光液pH对MRR和摩擦系数(COF)的影响图。从图中可知,随着pH的升高,MRR并不是持续增大的,而是先增大后减少,峰值出现在pH为12.2的时候,这个结论与以往的研究基本一

致<sup>[10,11]</sup>。pH 越大, 化学作用越剧烈, 软化层生成速率越快, 而 MRR 并不是随着化学作用的增大而持续增加, 原因有两个: 一是蓝宝石在强碱性溶液中的化学反应更加剧烈<sup>[12]</sup>, 而化学作用持续增强将导致单位时间内生成的化学产物量大于机械作用的磨削量, 同时, 蓝宝石表面剩余的化学产物对化学作用的继续有阻碍作用, 因此在机械作用一定程度的情况下, 单位时间的蓝宝石去除量应该达到一个稳定值; 二是随 pH 值升高 (抛光液中 KOH 浓度增大), COF 逐渐减小, 抛光过程中的机械作用也就逐渐减小。

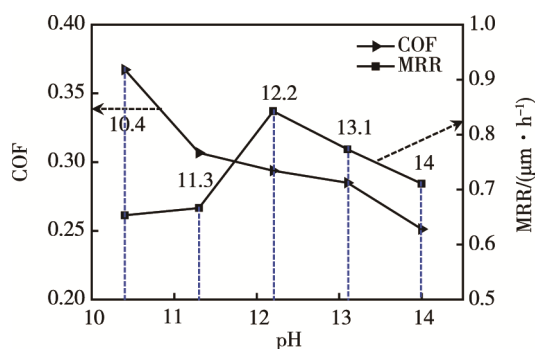


图 1 抛光液不同的 pH 对 COF 和 MRR 的影响  
Fig.1 Effect of different slurry pH on COF and MRR

## 2.2 抛光液温度和浓度对 MRR 的影响

温度是化学反应的驱动力, 加热抛光液能够提升抛光过程中蓝宝石与抛光液之间的化学反应速率, 从而加快蓝宝石表面化学产物的生成, 提升材料的去除效率。因此, 在得到最佳 pH 值后, 为进一步提高 MRR, 研究了不同抛光液温度下 MRR 的变化规律。试验参数: pH 值 12.2,  $V_{\text{slurry}}:V_{\text{DI}}=1:1$ , 时间 2 h, 温度 20 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C。

图 2a 为抛光液温度对 MRR 的影响图。从中可以看出, 当抛光液温度在 20~35 °C 时, MRR 随着温度的升高而增大, 表明温度的升高有助于增强蓝宝石与抛光液的化学反应, 能得到更多的反应生成物, 且此时的化学产物生成速率小于机械磨削率。但抛光液温度由 35 °C 增加到 40 °C 时, MRR 基本没变, 继续增加温度, MRR 随温度的升高呈下降趋势。原因是抛光液温度越高, 抛光过程中软化层的生成速率越快, 同 pH 值影响 MRR 第一个原因相同, 温度升高会导致机械作用和化学作用达到平衡。因此, MRR 在 35~40 °C 保持不变。温度增大到 40 °C 后, 可能因其过高而破坏了抛光液纳米二氧化硅颗粒的表面, 纳米颗粒发生团聚, 抛光液性能变差。另外抛光液温度过高时, 作为分散剂的水蒸发加大, 抛光液浓度增加, 不利于抛光的进行。因此继续研究了抛光液不同浓度对 MRR 的影响。试验参数: 温度 20 °C, pH 值 12.2, 时间 2 h,  $V_{\text{slurry}}:V_{\text{DI}}=1:2$ 、1:1、2:1、4:1。

图 2b 为抛光液浓度对 MRR 的影响图。图中显示 MRR 随着抛光液浓度的升高, 先增大后减少,  $V_{\text{slurry}}:V_{\text{DI}}$  最佳值为 1:1。高浓度的抛光液不利于 MRR 提高的原因可能是: 1) 抛光液浓度太高会使抛光液的流动性变差, 不利于抛光液渗透分散到抛光垫中, 其参与化学机械抛光的量减少, 导致 MRR 下降; 2) 根据 Yan 等的研究<sup>[13]</sup>, 磨粒浓度升高, 磨粒会发生团聚, 进而凝结成块, 这样抛光液的作用方式由原来的纯流体力学变成了含部分弹性力学 (固体间的摩擦), 摩擦模式的改变降低了 MRR, 这与过高的抛光液温度对 MRR 产生的影响结论一致。

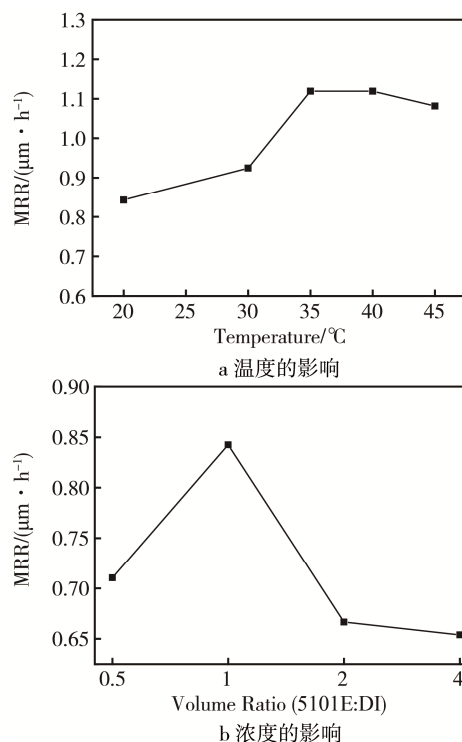


图 2 抛光液温度和浓度对 MRR 的影响  
Fig.2 Effect of different slurry temperature and concentration on MRR

## 2.3 蓝宝石抛光效果分析

对抛光前后的蓝宝石进行 AFM 测试。图 3a、3c 分别为抛光前后的表面形貌图, 从图中可知, 样品抛光前表面有很多深浅不一的划痕, 抛光后表面明显变得平整, 没有发现抛光前的划痕, 进一步放大抛光面 (图 3d) 可以明显观察到平行台阶。根据以往的研究<sup>[14,15]</sup>, 此为蓝宝石表面原子级台阶状形貌, 能够清晰观测到此类纳米级形貌, 进一步说明了抛光的平面已经非常平整。此外, 对抛光前后样品的  $R_a$  进行了分析。图 3b 为图 3a 中所标直线的粗糙度曲线, 由该图可知, 抛光前样品的粗糙度非常不均匀, 最大值为 11.464 nm。而图 3d 显示抛光后样品的  $R_a$  仅为 0.101 nm, 表面质量比抛光前有了明显提高。

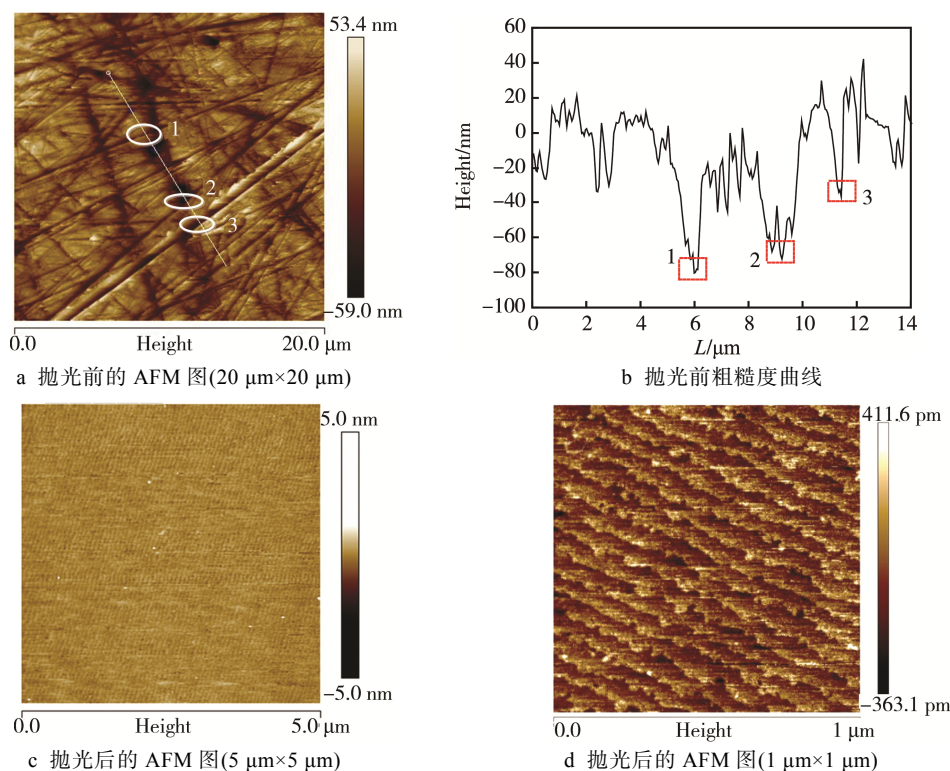


图3 蓝宝石抛光前、后的 AFM 图

Fig.3 AFM scans of sapphire substrate surfaces before (a, b) and after (c, d) polishing

### 3 结论

1) 随着抛光液 pH 的升高, MRR 先增大后减小, 在 pH 为 12.2 的时候达到峰值。

2) 随着抛光液温度的升高, MRR 先增大后持平, 再略微减小, 在温度为 35 °C 和 40 °C 时达到最大值。

3) 抛光液的最佳浓度配比为抛光原液 5101(E) 与去离子水体积比为 1:1。

4) 采用无纺布抛光垫和优化后的二氧化硅抛光液化学机械抛光蓝宝石, 最优实验条件下得到的 MRR 为 1.119 μm/h, Ra 为 0.101 nm, 相比于抛光液性能优化前, MRR 提高了 71.4%。

#### 参考文献:

- [1] SMITH M B, SCHMID K A, SCHMID F, et al. Correlation of Crystallographic Orientation with Processing of Sapphire Optics[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3705: 85—92.
- [2] 王崇鲁. 白宝石单晶[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1983.  
WANG Chong-lu. Sapphire monocrystal[M]. Tianjin: Tianjin Science & Technology Press, 1983.
- [3] ZHU H L, TESSAROTO L A, SABIA R. Chemical Me-

chanical Polishing (CMP) Anisotropy in Sapphire[J]. Applied Surface Science, 2004, 236: 120—130.

- [4] 王吉翠, 邓乾发, 周兆忠, 等. 蓝宝石晶片机械化学研磨抛光新方法研究[J]. 表面技术, 2011(5): 101—103.  
WANG Ji-cui, DENG Qian-fa, ZHOU Zhao-zhong, et al. The Study on the Method of Mechanical-chemical Polishing about the Grinding Polishing of Sapphire[J]. Surface Technology, 2011(5): 101—103.
- [5] WANG Y Z, LIU S L, PENG G L, et al. Effects of Surface Treatment on Sapphire Substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 274: 241—245.
- [6] YAN Wei-xia, ZHANG Ze-fang, GUO Xiao-hui, et al. The Effect of pH on Sapphire Chemical Mechanical Polishing[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(3): 108—111.
- [7] ZHOU Yan, PAN Guo-shun, SHI Xiao-lei, et al. AFM and XPS Studies on Material Removal Mechanism of Sapphire Wafer during Chemical Mechanical Polishing (CMP)[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 9921—9928.
- [8] 牛新环, 刘玉岭, 檀柏梅, 等. 蓝宝石衬底化学机械抛光的机理研究[J]. 功能材料, 2007(A10): 4096—4099.  
NIU Xin-huan, LIU Yu-ling, TAN Bai-mei, et al. Study on Chemical Mechanical Polishing Mechanics of Sapphire Substrate[J]. Journal of Functional Materials, 2007(A10): 4096—4099.

- [9] ZHU Hong-lin, NIESZ D E, GREENHUT V A, et al. The Effect of Abrasive Hardness on the Chemical-assisted Polishing of (0001) Plane Sapphire[J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20: 504—520.
- [10] 宗思邈, 刘玉岭, 牛新环, 等. 蓝宝石衬底材料 CMP 去除速率的影响因素[J]. *微纳电子技术*, 2009, 46(1): 50—54.  
ZONG Si-miao, LIU Yu-ling, NIU Xin-huan, et al. Analysis of Influencing Factors of Sapphire Substrate CMP Removal Rate[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2009, 46(1): 50—54.
- [11] 魏恒, 刘玉岭, 陈婷, 等. 蓝宝石衬底表面粗糙度的研究[J]. *半导体技术*, 2009, 34(8): 741—744.  
WEI Heng, LIU Yu-ling, CHEN Ting, et al. Investigation of Surface Roughness for Sapphire Substrate[J]. *Semiconductor Technology*, 2009, 34(8): 741—744.
- [12] ZHU Hong-lin, TESSAROTO L A, SABIA R, et al. Chemical Mechanical Polishing (CMP) Anisotropy in Sapphire[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 236: 120—130.
- [13] YAN Wei-xia, ZHANG Ze-fang, GUO Xiao-hui, et al. Effect of Abrasive Concentration on Chemical Mechanical Polishing of Sapphire[J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, 32(8): 181—184.
- [14] SHI Xiao-lei, PAN Guo-shun, ZHOU Yan, et al. A study of Chemical Products Formed on Sapphire (0001) during Chemical-mechanical Polishing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 270: 206—220.
- [15] ZHOU Yan, PAN Guo-shun, SHI Xiao-lei, et al. XPS, UV-vis Spectroscopy and AFM Studies on Removal Mechanisms of Si-face SiC Wafer Chemical Mechanical Polishing (CMP)[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 643—648.