

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子抛光浆料稳定性及其 对蓝宝石抛光性能的影响

张曼<sup>1</sup>, 张启凯<sup>1</sup>, 邹兰梅<sup>1</sup>, 所世兴<sup>2</sup>, 于少明<sup>1</sup>

(1.合肥工业大学 化学与化工学院, 合肥 230009; 2.淄博金纪元有限公司, 山东 淄博 255086)

**摘 要:** **目的** 制备分散稳定性良好的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子抛光浆料, 提高对蓝宝石的化学机械抛光性能。**方法** 将  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分散在硅溶胶、氧化锶溶胶、水等不同分散介质中, 于不同 pH 值、不同硅溶胶浓度及硅溶胶粒径等条件下制备出  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的抛光浆料, 考察抛光浆料的稳定性及抛光浆料对蓝宝石化学机械抛光性能的影响。采用 Zeta 电位仪测量抛光浆料中  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电势, 进而对其分散稳定性进行分析。采用原子力显微镜 (AFM) 和分析天平分别对蓝宝石表面粗糙度 ( $R_a$ ) 和材料去除速率 (MRR) 进行评价。**结果** 分散介质为硅溶胶时, 抛光浆料的稳定性及对蓝宝石的抛光性能较好。当抛光浆料 pH 值为 10 时, 其分散稳定性较好, 且化学腐蚀与机械研磨达到动态平衡, 抛光浆料对蓝宝石的抛光性能较好。随着  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的增大, 浆料的抛光性能呈现先增加后降低的趋势, 当  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 10.0% 时, 抛光浆料对蓝宝石的抛光性能较好。当硅溶胶的质量分数为 0.02% 时, 抛光浆料的分散稳定性及对蓝宝石的抛光性能较好。随着硅溶胶粒径的增加, 抛光浆料的稳定性及对蓝宝石的抛光性能逐渐变差, 所以选择最小粒径 5 nm 的硅溶胶作分散介质。即在 10.0% 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.02% 粒径为 5 nm 的硅溶胶、pH 值为 10 等条件下的抛光浆料稳定性较好, 该浆料对蓝宝石抛光材料去除速率为 15.16 nm/min, 抛光后的表面粗糙度为 0.272 nm, 满足蓝宝石后续外延工艺要求。**结论** 适宜浓度的硅溶胶能明显改善  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抛光浆料的分散稳定性, 分散效果明显优于水或氧化锶溶胶作分散介质, 且对蓝宝石的抛光性能得到显著提高。

**关键词:**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 抛光浆料; 分散稳定性; 化学机械抛光; 蓝宝石

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0331-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.042

## Stability of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Polishing Slurry and Its Effect on Polishing Performance of Sapphire

ZHANG Man<sup>1</sup>, ZHANG Qi-kai<sup>1</sup>, ZOU Lan-mei<sup>1</sup>, SUO Shi-xing<sup>2</sup>, YU Shao-ming<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2.Zibo Jinjiyuan Abrasive Co. Ltd, Zibo 255086, China)

收稿日期: 2019-05-07; 修订日期: 2019-07-09

Received: 2019-05-07; Revised: 2019-07-09

基金项目: 合肥工业大学科研项目 (W2016JSZX0292)

Fund: Supported by the Hefei University of Technology Research Project (W2016JSZX0292)

作者简介: 张曼 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为超精密抛光。

Biography: ZHANG Man (1991—), Female, Master, Research focus: ultra-precision polishing.

通讯作者: 于少明 (1962—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为新型研磨材料的制备及性能。邮箱: shmyu@hfut.edu.cn

Corresponding author: YU Shao-ming (1962—), Male, Master, Professor, Research focus: preparation and properties of new abrasive materials. E-mail: shmyu@hfut.edu.cn

引文格式: 张曼, 张启凯, 邹兰梅, 等.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子抛光浆料稳定性及其对蓝宝石抛光性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 331-338.  
ZHANG Man, ZHANG Qi-kai, ZOU Lan-mei, et al. Dispersion stability of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles polishing slurry and its effect on polishing performance of sapphire[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 331-338.

**ABSTRACT:** The paper aims to prepare  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles polishing slurry of good dispersion stability to improve the chemical and mechanical polishing performance of sapphire. The polishing slurry of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles was prepared by dispersing  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in different dispersion media such as silica sol, cerium oxide sol and water of different pH values, silica sol concentrations and silica sol particle size, to investigate the stability of polishing slurry and the effect of polishing slurry on the chemical and mechanical polishing performance of sapphire. The potential of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  was measured with a Zeta potentiometer to analyze the dispersion stability of slurry. The surface roughness ( $R_a$ ) and material removal rate (MRR) of sapphire were evaluated by atomic force microscopy (AFM) and dynamic balance, respectively. When silica sol was used as the dispersion medium, the stability of the polishing slurry and the polishing performance of sapphire were good. When the pH value of the polishing slurry was 10, it had good dispersion stability, and the chemical corrosion and mechanical grinding reached a dynamic balance. The polishing slurry had good polishing performance for sapphire. As the concentration of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  increased, the polishing performance of the polishing slurry increased first and then decreased. When the mass fraction of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  was 10.0%, the polishing slurry had good polishing performance to sapphire; when the mass fraction of silica sol was 0.02%, the dispersion stability of the polishing slurry and the polishing performance to sapphire were good. As the particle size of the silica sol increased, the stability of the polishing slurry and the polishing performance to sapphire gradually deteriorated, so a silica sol with the minimum particle diameter of 5 nm was selected as a dispersion medium. In other words, the polishing slurry under the conditions of 10.0%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and 0.02 % silica sol with a particle diameter of 5 nm, and a pH value of 10, etc., had good stability. The slurry had a material removal rate of 15.16 nm/min for sapphire polishing and a surface roughness of 0.272 nm, satisfying the requirements on subsequent epitaxial process of sapphire. The silica sol of suitable concentration can significantly improve the dispersion stability of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  polishing slurry. Its dispersion effect is obviously superior to that of water or cerium oxide sol as a dispersion medium. The polishing performance of sapphire is significantly improved.

**KEY WORDS:**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; polishing slurry; dispersion stability; chemical mechanical polishing; sapphire

蓝宝石具有高硬度<sup>[1]</sup> (莫氏硬度 9)、优异的耐腐蚀性以及良好的光学和力学性能, 因此广泛应用于固态激光器、精密抗摩擦轴承、红外窗口、半导体芯片基板等高科技领域<sup>[2-3]</sup>。随着光电子技术的飞速发展, 对蓝宝石表面质量的要求明显提高, 降低蓝宝石表面粗糙度变得越来越重要<sup>[4]</sup>。化学机械抛光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 被视为最先进的平面化技术之一, 用于在各种材料上实现原子级超光滑表面的加工<sup>[5]</sup>。采用化学机械抛光对蓝宝石表面的平整加工成为研究热点。

磨料的种类、硬度、粒径大小、分散性等对 CMP 性能起着至关重要的作用<sup>[6]</sup>。目前应用于蓝宝石的抛光磨料有  $\text{SiO}_2$ <sup>[7-10]</sup>、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11-12]</sup>、 $\text{CeO}_2$ <sup>[13]</sup>、 $\text{MgO}$ <sup>[2]</sup> 等, 其中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  由于其高硬度, 在蓝宝石磨料中受到关注。Zhu 等<sup>[10]</sup>研究了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、poly-diamond、mono-diamond 三种氧化铝系磨料对蓝宝石的抛光效果, 结果表明,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨料对蓝宝石的抛光效果最佳。虽然以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作磨料的抛光液的研究已取得很大进步, 但在实际使用中, 由于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散性差, 使得其抛光浆料不稳定, 易产生大颗粒沉淀, 进而导致抛光划痕等问题产生<sup>[14]</sup>。为解决该问题, 雷红等<sup>[15]</sup>使用聚甲基丙烯酸 (PMAA) 对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子表面进行接枝改性, 改性后,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨料的分散稳定性得到了较大的改善, 并且降低了抛光表面的粗糙度。但由于改性后的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面被有机物包覆, 使得其表面硬度降低, 也造成了材料去除速率降低。

综上所述, 提高  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的分散稳定性, 又不降低其表面硬度, 对硬度较大的蓝宝石抛光有利。受到硅溶胶能提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷浆料稳定性的启发<sup>[16]</sup>, 本文将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散在硅溶胶介质中, 探讨不同条件对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  浆料分散稳定性的影响, 分析  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  浆料分散稳定性与其对蓝宝石抛光性能的关系, 同时为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  抛光浆料的工程应用提供合理的参考。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

实验所用材料和仪器有:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (400 nm); 硅溶胶; 硫酸铈, 分析纯; 蓝宝石 (直径 50.8 mm); 精密研磨抛光机 (UNIPOL-802)。

### 1.2 方法

参考文献[17]制取不同粒径的硅溶胶。参考文献[18]中的方法, 做少许修改, 制备氧化铈溶胶, 具体过程如下: 取一定量  $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于水中, 配制成溶液 A; 取 0.01% (溶液 A 中的质量分数) 的 PVA 于 90 °C 水浴中, 搅拌 2 h, 全溶后, 冷却至室温, 边搅拌边滴入溶液 A, 用氨水 (6 mol/L) 调节体系 pH 值至 9~10, 制得 0.02% 的氧化铈溶胶。

将一定量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体投入到  $\text{H}_2\text{O}$ 、氧化铈溶胶、硅溶胶等分散介质中, 用 5% 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值, 搅拌均匀即得抛光浆料。

参考文献[19]并根据实验条件做适当修改, 进行抛光实验, 方案如下: 采用沈阳科晶自动化设备有限公司生产的 UNIPOL-802 型精密研磨抛光机, 抛光工件选用蓝宝石晶片, 抛光压力为 18.6 kPa, 下盘转速为 150 r/min, 抛光浆料流速为 120 mL/min, 抛光时间为 45 min, 选用沈阳科晶自动化设备有限公司生产的黄色聚氨酯抛光垫。

### 1.3 样品检测与表征

采用扫描电镜(SU8020, 日本日立公司)对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  形貌进行观察。采用 X 射线衍射(D/MAX2500V, 日本理学制造公司)对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行物相分析。采用 Zeta 电位仪(Nano-ZS90, 英国马尔文公司)对浆料中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的分散稳定性进行分析。采用精密天平(AUY220, 日本岛津电子公司)称取蓝宝石抛光前后质量差, 对材料去除率进行分析。采用原子力显微

镜(Dimension, 德国布鲁克公司)对蓝宝石表面粗糙度进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硅溶胶、氧化铈溶胶的 XRD 图如图 1 所示。图 1a 样品的特征峰为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰(JCPDS NO.43-1484), 其峰强度高且峰型窄, 表明该  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶度好。图 1b 样品的特征峰为  $\text{SiO}_2$  特征峰(JCPDS NO.45-1374), 说明硅溶胶中的 Si 以  $\text{SiO}_2$  形式存在。图 1c 样品的特征峰为  $\text{CeO}_2$  特征峰(JCPDS NO.21-0136), 强度弱, 且宽化严重, 说明氧化铈溶胶中的 Ce 以  $\text{CeO}_2$  形式存在, 且该  $\text{CeO}_2$  结晶度较差, 呈无定型相态。

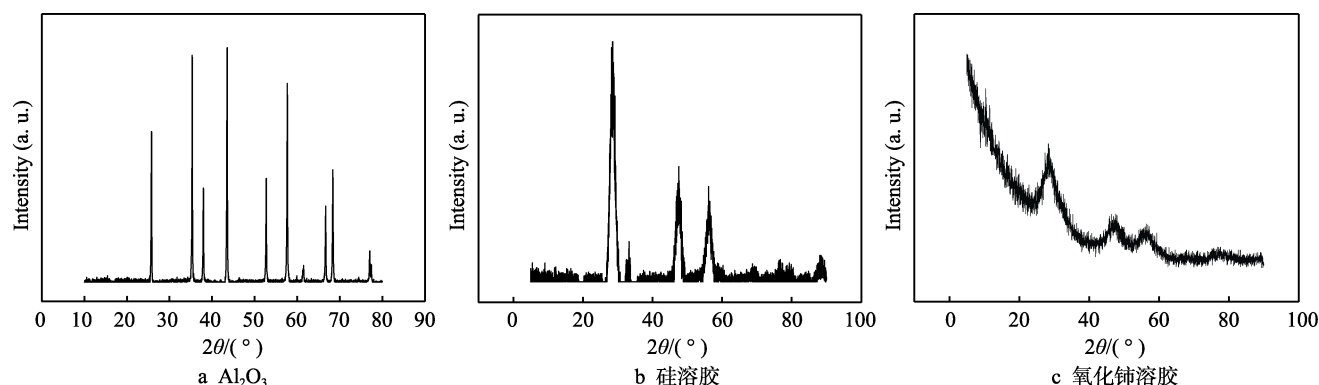


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硅溶胶和氧化铈溶胶的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), silica sol (b) and cerium oxide sol (c)

### 2.2 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面形貌

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 形貌如图 2 所示。由图 2 可知,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  形貌不规则, 粒径约 400 nm, 分散性差, 且有团聚现象。

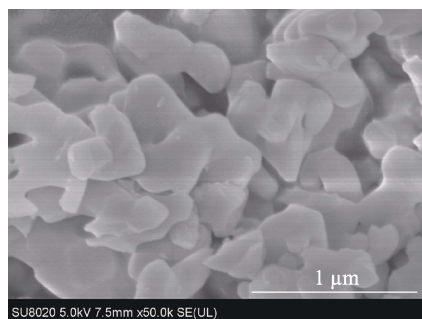


图 2  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.3 不同分散介质对浆料稳定性及蓝宝石化学机械抛光的影响

不同分散介质的抛光浆料在 12 h 后沉降情况如

图 3 所示。由图 3 可知, 分别以水、硅溶胶、氧化铈溶胶为分散介质的抛光浆料在 12 h 后, 沉降程度明显不同。以水为分散介质时, 沉降严重, 浆料稳定性差。以氧化铈溶胶为分散介质时, 沉降程度次之。以硅溶胶作分散介质时, 沉降程度最弱, 即以硅溶胶为分散介质时, 浆料分散效果最好。

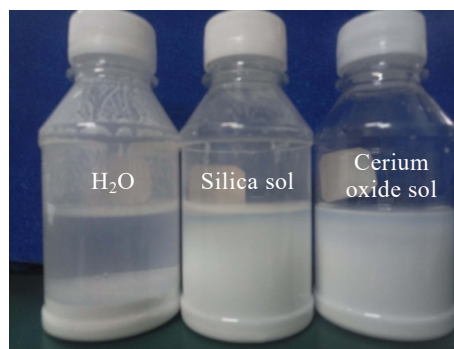


图 3 不同分散介质的抛光浆料在 12 h 后沉降情况

Fig.3 Sedimentation of polishing slurry of different dispersion media after 12 h

Zeta 电位与分散介质的关系如图 4 所示。Zeta 电位绝对值越小,表示体系稳定性越差,反之则体系越稳定<sup>[20]</sup>。当分散介质为  $\text{H}_2\text{O}$  时,Zeta 电位较低,体系稳定性较差, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  团聚严重。分散介质为硅溶胶时,Zeta 电位最大,体系稳定性较好。当分散介质为氧化铈溶胶时,Zeta 电位介于前二者之间,分散稳定性也介于二者之间。Zeta 电位反映的浆料稳定性趋势与沉降趋势基本一致。

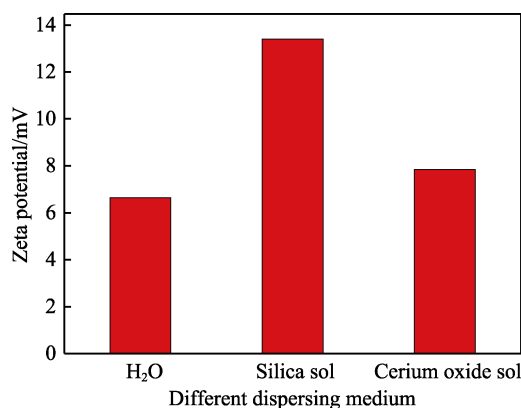


图 4 Zeta 电位与分散介质的关系

Fig.4 Relationship between Zeta potential and different dispersing medium

7.5%的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散于不同介质制成的 pH 值为 10 的抛光浆料,对蓝宝石抛光去除速率及表面粗糙度的影响如图 5 所示。由图 5 可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散在水中时的抛光去除速率最低;分散于 0.02%氧化铈溶胶中时,材料去除率有所提高;分散于 0.02%硅溶胶中时,材料去除率最高。这是因为以水作分散介质时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨料由于静电力等作用,发生团聚、聚沉等现象,使得抛光磨料数量降低,所以材料去除速率较低,且抛光后蓝宝石表面粗糙度大。以氧化铈溶胶作分散介质时,浆料的分散稳定性得以提高,较多的磨料参与到蓝宝石的抛光中,使其材料去除速率增加,表面粗糙度也有改善。当以硅溶胶作分散介质时,由

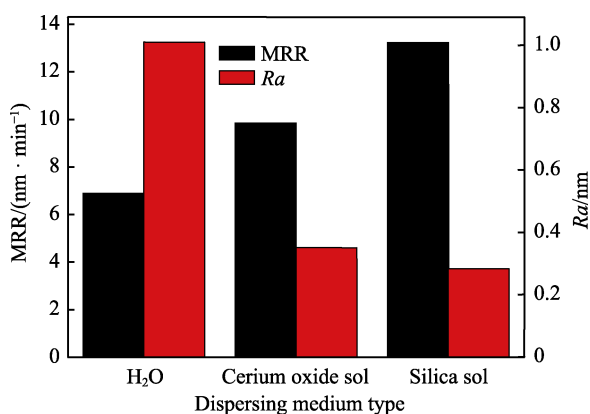


图 5 分散介质种类与蓝宝石晶片材料去除速率 (MRR) 和抛光后表面粗糙度值  $R_a$  的关系

Fig.5 Relationship between dispersing medium type, MRR and  $R_a$  of sapphire wafer after polishing

于硅溶胶对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有稳定作用<sup>[16]</sup>,所以体系稳定性较高,且体系内  $\text{SiO}_2$  研磨成分与蓝宝石发生化学反应,生成硬度较低的  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>[8]</sup>,加速了后续的研磨移除过程,有效地促进了蓝宝石的材料去除速率,并降低了蓝宝石的表面粗糙度。综上所述,选择 0.02%的硅溶胶作分散介质最佳。

## 2.4 pH 值对浆料稳定性及蓝宝石化学机械抛光的影响

不同 pH 值的抛光浆料在 12 h 后的沉降情况如图 6 所示。由图 6 可以看出,当 pH 值小于 10 时,随着 pH 值的增加,抛光浆料的分散稳定性逐渐增强。在 pH 值等于 10 时,分散稳定性最好。继续增加 pH 值,浆料稳定性呈下降趋势。

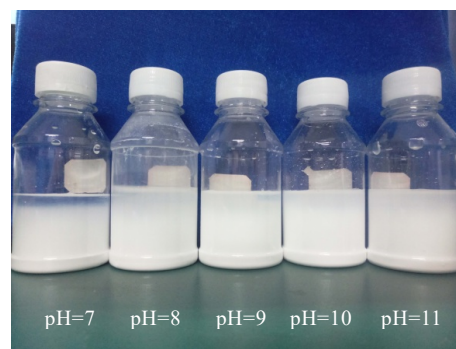


图 6 不同 pH 值的抛光浆料在 12 h 后沉降情况

Fig.6 Sedimentation of polishing slurry of different pH values after 12 h

Zeta 电位与 pH 值的关系如图 7 所示。由图 7 可知,当 pH 值为 7~9 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 Zeta 电位呈现微弱的增加,即浆料的稳定性随 pH 值增加,无明显变化。当 pH 值为 10 时,Zeta 电位绝对值达到最大,此刻  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的稳定性最佳。当 pH 值继续增大,Zeta 电位呈现下降的趋势,即浆料稳定性变差。该趋势同“图 6”现象一致。

7.5%的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分散于硅溶胶中,不同 pH 值的

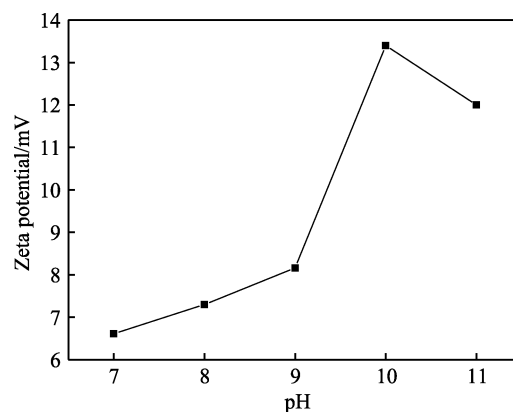


图 7 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig.7 Relationship between Zeta potential and pH values



抛光浆料对蓝宝石抛光去除速率及表面粗糙度的影响如图 8 所示。在 pH 值较低时, 机械摩擦高于化学反应, 导致材料去除速率低, 且表面粗糙度较高。当 pH 值达到 10 时, 体系的稳定性增加, 机械作用同化学反应达到动态平衡, 即碱液在蓝宝石表面反应生成的硬度软的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  及时被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  磨料机械移除, 使得材料去除速率较高, 且抛光后的蓝宝石表面较光滑。当 pH 值为 11 时, 体系的碱性过强, 化学反应较快, 获得了较高的材料去除速率, 但过高的 pH 值加深了蓝宝石的表面腐蚀, 导致其表面粗糙度大, 且抛光浆料过强的碱性对抛光设备腐蚀较大<sup>[20]</sup>, 不宜采用。综上所述, 选用 pH 值为 10 的抛光浆料。

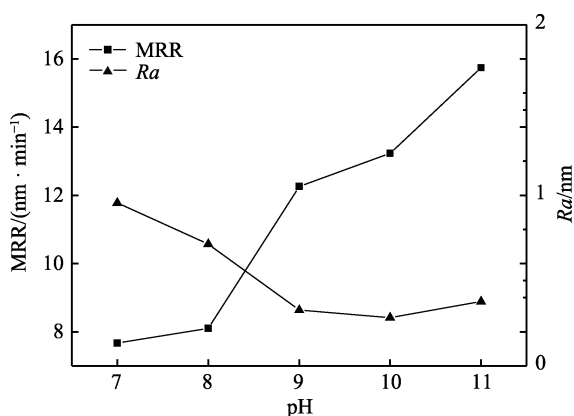


图 8 pH 值与蓝宝石晶片材料去除速率 (MRR) 和抛光后表面粗糙度值  $R_a$  的关系

Fig.8 Relationship between pH values, MRR and  $R_a$  of sapphire wafer after polishing

## 2.5 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数对浆料稳定性及蓝宝石化学机械抛光的影响

不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数的抛光浆料在 12 h 后的沉降情况如图 9 所示。从图 9 中可看出, 抛光浆料的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数  $\leq 10.0\%$  时, 分散层浓度较低。当  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数  $> 12.5\%$  时, 分散层浓度无明显变化。

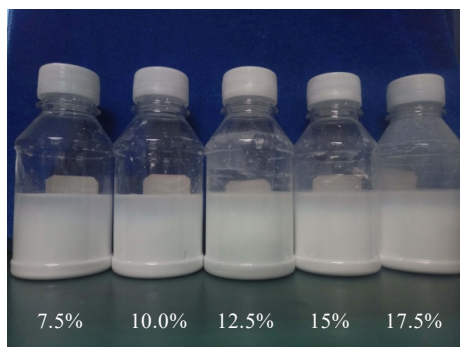


图 9 不同  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数的抛光浆料在 12 h 后的沉降情况

Fig.9 Sedimentation of polishing slurry of different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mass fractions after 12 h

不同浓度的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对蓝宝石化学机械抛光的影响如图 10 所示。由图 10 可知, 质量分数由 7.5% 增至 10.0% 时, 材料去除速率增高。当质量分数为 10.0% 时, 材料去除速率达到峰值, 且表面粗糙度最低。这是因为随着  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度的增加, 参与到抛光中的磨料增多, 机械研磨作用增强, 能及时除去化学反应产生的软化层, 达到化学腐蚀同机械研磨的动态平衡。从 10.0% 增加至 17.5% 时, 材料去除速率却呈现出下降的趋势。可能因为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浓度过大, 粒子间相互碰撞机率增大, 产生团聚现象, 使得抛光液不稳定, 造成蓝宝石的表面粗糙度逐渐增大, 且材料去除率下降的现象。综上所述, 选择  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数 10.0%。

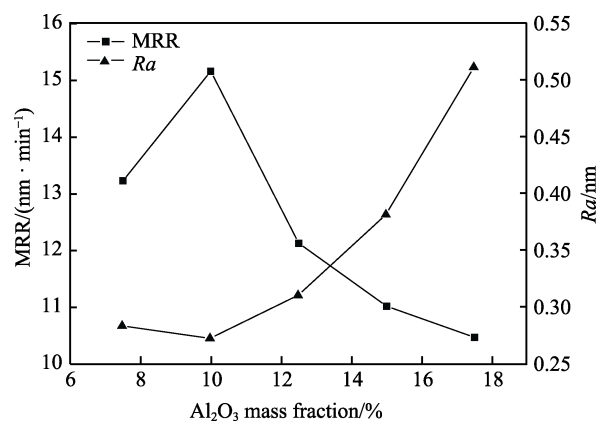


图 10  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数与蓝宝石晶片材料去除速率 (MRR) 和抛光后表面粗糙度值  $R_a$  的关系

Fig.10 Relationship between  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mass fraction, MRR and  $R_a$  of sapphire wafer after polishing

## 2.6 硅溶胶浓度对浆料稳定性及蓝宝石化学机械抛光的影响

不同硅溶胶浓度的抛光浆料在 12 h 后的沉降情况如图 11 所示。由图 11 可以看出, 硅溶胶质量分数为 0.02% 时, 抛光浆料的稳定性最好。在其他浓度时, 抛光浆料的稳定性相对稍差。Zeta 电位与硅溶胶浓度的关系如图 12 所示。由图 12 可知, 在硅溶胶质量分

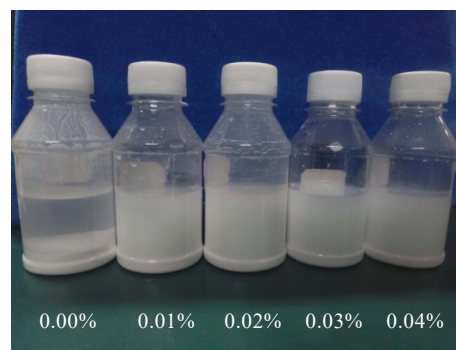


图 11 不同硅溶胶浓度的抛光浆料在 12 h 后沉降情况

Fig.11 Sedimentation of polishing slurry of different silica sol concentrations after 12 h

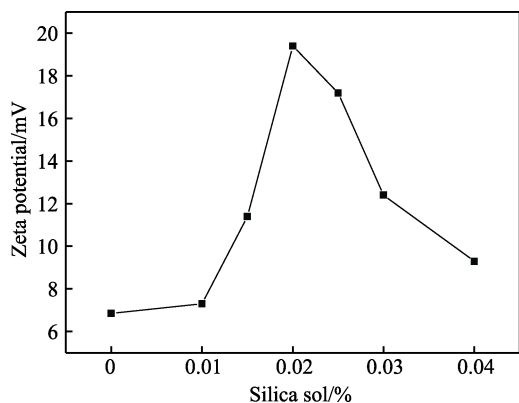


图 12 Zeta 电位与硅溶胶浓度的关系  
Fig.12 Relationship between Zeta potential and silica sol mass fraction

数为 0.01% 时, Zeta 电位绝对值小, 体系稳定性差。当硅溶胶质量分数由 0.01% 增加至 0.02% 时, Zeta 电位的绝对值呈现出明显的升高趋势, 体系的稳定性逐渐增大。当溶胶质量分数大于 0.02% 时, 随着硅溶胶质量分数的增大, Zeta 电位的绝对值降低, 浆料稳定性下降。该趋势和图 11 所示的浆料沉降规律基本一致。

不同硅溶胶浓度对蓝宝石化学机械抛光的影响如图 13 所示。由图 13 可知, 在硅溶胶质量分数 0.01% 时, Zeta 电位绝对值小, 稳定性差, 导致材料去除速率降低, 表面粗糙度大。硅溶胶过少时, 不能有效地分散  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的大颗粒,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  仍存在部分团聚, 所以材料去除速率较低。当硅溶胶质量分数由 0.01% 增加至 0.02% 时, Zeta 电位的绝对值呈现出明显的升高趋势, 蓝宝石的材料去除速率也在 0.02% 达到峰值, 且蓝宝石的表面粗糙度达到最低值。随着硅溶胶质量分数的增大, Zeta 电位的绝对值降低, 浆料黏度也逐渐增加, 使得抛光浆料在抛光过程中流速减慢, 降低了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的机械研磨作用, 所以材料去除速率呈现出下降的趋势, 表面粗糙度亦逐渐变大。综上所述, 选择 0.02% 的硅溶胶作为浆料的分散介质较好。

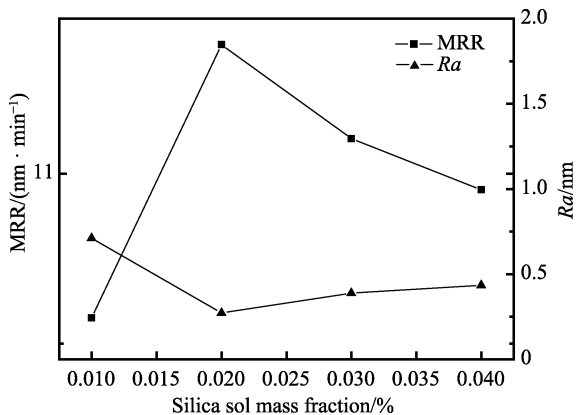


图 13 硅溶胶浓度与蓝宝石晶片材料去除速率 (MRR) 和抛光后表面粗糙度值 Ra 的关系  
Fig.13 Relationship between silica sol mass fraction, MRR and Ra of sapphire wafer after polishing

## 2.7 硅溶胶粒径对浆料稳定性及蓝宝石化学机械抛光的影响

不同硅溶胶粒径的抛光浆料在 12 h 后的沉降情况如图 14 所示。从图 14 中可以看出, 随着硅溶胶粒径增大, 抛光浆料的稳定性逐渐下降。Zeta 电位与硅溶胶浓度的关系如图 15 所示。由图 15 可知, 随着蓝宝石粒径的增加, Zeta 电位的绝对值呈现下降的趋势。同图 14 呈现的趋势一致, 即随着硅溶胶粒径增大, 浆料稳定性变差。

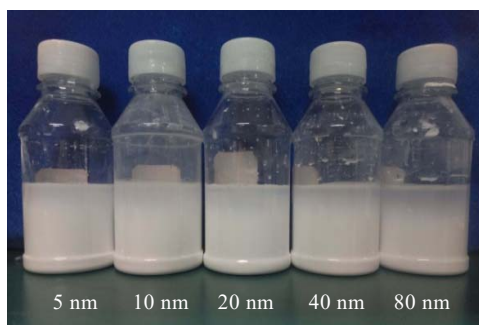


图 14 不同硅溶胶粒径的抛光浆料在 12 h 后沉降情况  
Fig.14 Sedimentation of polishing slurry of different silica sol particle size after 12 h

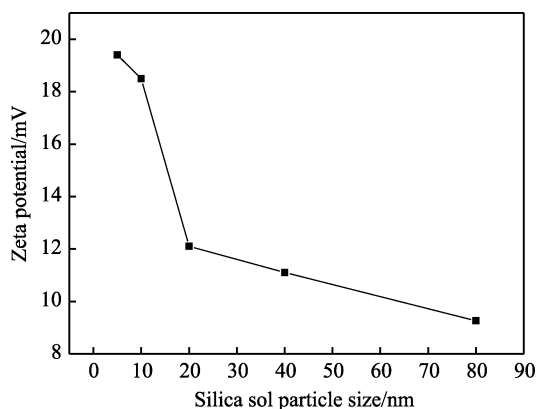


图 15 Zeta 电位与硅溶胶粒径的关系  
Fig.15 Relationship between Zeta potential and silica sol particle size

不同粒径的硅溶胶对蓝宝石抛光性能的影响如图 16 所示。由图 16 可知, 随着粒径的增大, 蓝宝石的材料去除速率逐渐变小, 表面粗糙度逐渐增大。因为硅溶胶和蓝宝石发生固-固化学反应, 生成  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 而粒径小的  $\text{SiO}_2$  与蓝宝石反应所需活化能较低, 所以反应速率高<sup>[8]</sup>。同样质量分数的硅溶胶中, 所含小粒径  $\text{SiO}_2$  个数较多, 即更多的  $\text{SiO}_2$  颗粒参与到化学反应, 所以粒径较小的  $\text{SiO}_2$  在蓝宝石去除速率上体现出优势。粒径较小的硅溶胶的分散稳定性更好, 使得抛光浆料更稳定, 对蓝宝石表面粗糙度较友好。综上所述, 粒径为 5 nm 的硅溶胶对抛光浆料的稳定性及对蓝宝石的抛光性能好。

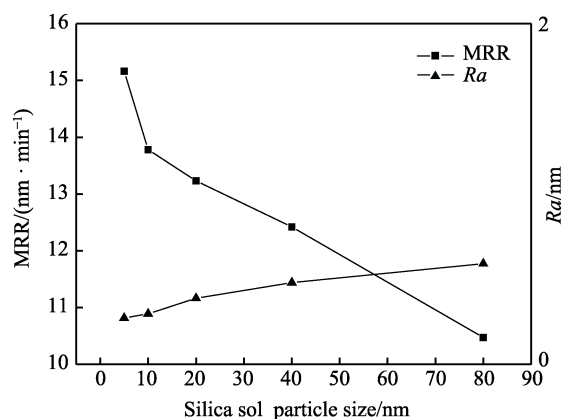


图 16 硅溶胶粒径与蓝宝石晶片材料去除速率 (MRR) 和抛光后表面粗糙度值  $R_a$  的关系

Fig.16 Relationship between silica sol particle size, MRR and  $R_a$  of sapphire wafer after polishing

## 2.8 最佳条件抛光前后蓝宝石表面形貌

在磨料  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 10.0%, 硅溶胶粒径为 5 nm, 质量分数为 0.2%, 体系 pH 值为 10, 搅拌 30 min 的实验条件下, 对蓝宝石进行抛光。蓝宝石抛光前后的表面 AFM 图如图 17 所示。在最佳条件下, 蓝宝石的材料去除速率为 15.16 nm/min, 表面粗糙度由抛光前的 0.992 nm 降低至 0.272 nm。

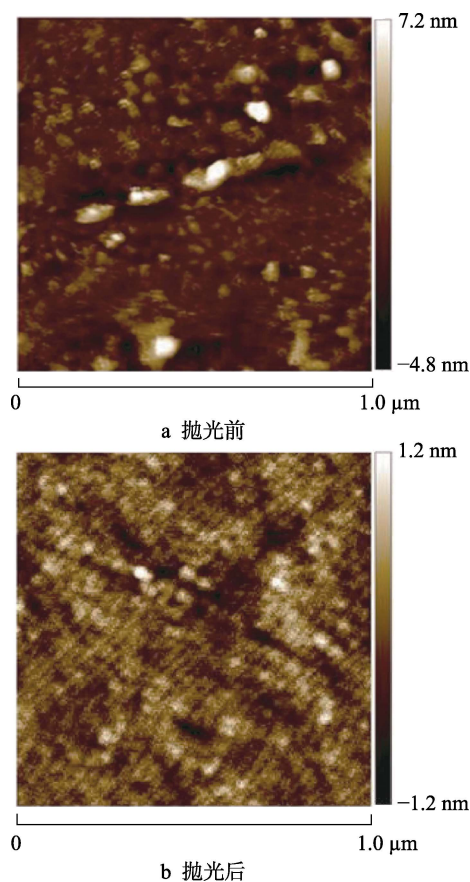


图 17 蓝宝石表面 AFM 图像  
Fig.17 AFM image of sapphire surface:  
a) before polishing; b) after polishing

## 3 结论

1) 硅溶胶作分散介质的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光浆料与氧化铈溶胶或水作分散介质的抛光浆料相比, 其分散稳定性以及对蓝宝石的抛光性能均有较大提升。分散介质硅溶胶粒径越小, 对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光浆料稳定性越好, 且对蓝宝石的抛光效果越好。

2) 实验确定了抛光浆料的最佳配制条件为: 10.0% 的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.02% 粒径为 5 nm 的硅溶胶、pH 值为 10。该条件下的抛光浆料稳定性较好, 且对蓝宝石的抛光性能好。通过不同条件下抛光浆料稳定性及对蓝宝石化学机械抛光影响的考察, 得出抛光浆料稳定性与其对蓝宝石的抛光性能呈正相关的结论。

## 参考文献:

- [1] XU Y, LU J, XU X, et al. Study on high efficient sapphire wafer processing by coupling SG-machanical polishing ang GLA-CMP[J]. International journal of machine tools and manufacture, 2018, 130: 12-19.
- [2] YIN D, NIU X, ZHANG K, et al. Preparation of MgO doped colloidal  $\text{SiO}_2$  abrasive and their chemical[J]. Ceramics international, 2018, 44: 14631-14637.
- [3] LEI H, TONG K, WANG Z. Preparation of Ce-doped colloidal  $\text{SiO}_2$  composite abrasives and their chemical mechanical polishing behavior on sapphire substrates[J]. Materials chemistry and physics, 2016, 172: 26-31.
- [4] HU X, SONG Z, PAN Z, et al. Planarization machining of sapphire wafers with boron carbide and colloidal silica as abrasives[J]. Applied surface science, 2009, 255: 8230-8234.
- [5] 余青, 刘德福, 陈涛. 单晶蓝宝石衬底晶片的化学机械抛光工艺研究[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 253-261.  
YU Qing, LIU De-fu, CHEN Tao. Chemical mechanical polishing technique of monocrystal sapphire substrate wafer[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 253-261.
- [6] 白亚雯. A 向蓝宝石晶片化学机械抛光液组分优化及其抛光工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.  
BAI Ya-wen. Study on the chemical mechanical polishing liquid and its process of A-plane sapphire wafer[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.
- [7] LIU T, LEI H.  $\text{Nd}^{3+}$ -doped colloidal  $\text{SiO}_2$  composite abrasives: Synthesis and the effects on chemical mechanical polishing (CMP) performances of sapphire wafers[J]. Applied surface science, 2017, 413: 16-26.
- [8] WANG H, ZHANG Z, LU S. Study of several silica properties influence on sapphire CMP[J]. Journal of electrical engineering & technology, 2018, 13(2): 886-891.

- [9] ZHOU Y, PAN G, GONG H, et al. Characterization of sapphire chemical mechanical polishing performances using silica with different sizes and their removal mechanisms[J]. Colloids and surfaces A: Physicochem, 2017, 513: 153-159.
- [10] MA P, LEI H, CHEN R. Preparation of cobalt-doped colloidal silica abrasives and their chemical mechanical polishing performances on sapphire[J]. Micro & nano letters, 2015, 10(11): 657-661.
- [11] ZHU H, NIESZ D, GREEHUT V, et al. The effect of abrasive hardness on the chemical-assisted polishing of (0001) plane sapphire[J]. Journal of materials research, 2005, 20(2): 504-520.
- [12] 史林峰, 韩雪, 郜永娟, 等. 氧化铝空心球对树脂结合剂金刚石磨盘磨削蓝宝石的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2017, 37(3): 15-18.
- SHI Lin-feng, HAN Xue, GAO Yong-juan, et al. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hollow sphere on properties of resin bond diamond disc in sapphire grinding[J]. Diamond & abrasives engineering, 2017, 37(3): 15-18.
- [13] 白林山, 熊伟, 储向峰, 等.  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$  复合磨粒的制备及在蓝宝石晶片抛光中的应用[J]. 光学精密工程, 2014, 22(5): 1289-1295.
- BAI Lin-shan, XIONG Wei, CHU Xiang-feng, et al. Preparation of nano  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$  composite particles and their applications to CMP on sapphire substrate[J]. Optical precision engineering, 2014, 22(5): 1289-1295.
- [14] 雷红, 卢海参, 严琼林, 等. 氧化铝复合磨粒的抛光特性研究[J]. 润滑与密封, 2007(11): 82-85.
- LEI Hong, LU Hai-shen, YAN Qiong-lin, et al. Study on polishing properties of alumina composite abrasive[J]. Lubrication engineering, 2007(11): 82-85.
- [15] 雷红, 张泽芳. 氧化铝/聚甲基丙烯酸复合粒子的抛光性能[J]. 微细加工技术, 2008(1): 45-48.
- LEI Hong, ZHANG Ze-fang. Preparation and characterization of alumina-g-polyacrylamide composite abrasive[J]. Micromachining technology, 2008(1): 45-48.
- [16] 孔德玉. 硅溶胶分散氧化铝浆料的稳定机理及免脱气胶态原位凝固成型制备莫来石陶瓷研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- KONG De-yu. Stabilization mechanism of silica sol dispersed alumina slurry and preparation of mullite ceramics by in-situ solidification without degassing colloidal solidification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [17] 张雷. 改性硅溶胶制备及其对蓝宝石抛光性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- ZHANG Lei. Preparation of modified colloidal  $\text{SiO}_2$  and their chemical mechanical polishing behavior on sapphire[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [18] 赵艳娜, 姬定西, 张云飞. 一种聚氨酯纳米氧化铈水分散液的制备方法: 中国, CN201410717838.2[P]. 2014-11-28.
- ZHAO Yan-na, JI Ding-xi, ZHANG Yun-fei. Preparation method of polyurethane nano-cerium oxide aqueous dispersion: China, CN201410717838.2[P]. 2014-11-28.
- [19] ASHAR K, QASIM M, DAS D. Effect of polishing on chemical mechanical planarization of C-plane (0001) gallium nitride surface using  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abrasives[J]. Journal of solid state and technology, 2014, 3(8): 277-284.
- [20] INNFIELDT R, TALBOT J. The effects of copper CMP slurry chemistry on the colloidal behavior of alumina abrasives[J]. Journal of the electrochemical society, 2006, 153(11): 948-955.
- [21] 汪为磊, 刘卫丽, 白林森, 等. 氧化铝颗粒的表面改性及其在 C 平面(0001)蓝宝石衬底上的化学机械抛光(CMP)性质[J]. 无机材料学报, 2017, 32(10): 1109-1114.
- WANG Wei-lei, LIU Wei-li, BAI Lin-sen, et al. Surface modification of alumina particles and their chemical mechanical polishing (CMP) properties on C-Plane (0001) sapphire substrates[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(10): 1109-1114.