

# 新型高硬度硅溶胶的制备及其在 化学机械抛光中的应用

孙运乾, 李薇薇, 赵之琳, 钱佳

(河北工业大学 电子信息工程学院, 天津 300401)

**摘 要:** **目的** 制造新型高硬度硅溶胶, 满足硅晶圆化学机械抛光 (CMP) 既要高抛光速率, 又要高抛光质量的要求。**方法** 利用恒液面聚合生长法制备硅溶胶的工艺特点, 通过在合成过程中加入 pH 值稳定剂异丙醇胺, 提升硅溶胶的硬度和稳定性。采用透射扫描电子显微镜、红外光谱等对硅溶胶的成分、形貌等胶体的性质进行表征和分析。**结果** 通过设计对比实验, 发现新型高硬度硅溶胶抛光时的 pH 值稳定性较普通市售硅溶胶有很大提升, 3 组新型高硬度硅溶胶平均抛光速率分别为 1.580、1.544、1.582  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 较普通市售硅溶胶分别提升了 17.41%、17.91%、18.25%。新型高硬度硅溶胶抛光后, 硅晶圆的平均表面粗糙度只有 0.157 nm, 最低达到了 0.132 nm, 而市售普通硅溶胶抛光后的硅晶圆平均表面粗糙度为 0.216 nm。同时, 通过检测抛光前后硅溶胶粒径和形貌的变化, 发现新型高硬度硅溶胶均优于普通市售硅溶胶。**结论** 新型高硬度硅溶胶作为抛光的研磨料在去除速率、表面粗糙度等方面都有一定的优势, 验证了新型高硬度硅溶胶作为抛光研磨料的实用价值。

**关键词:** 化学机械平坦化; 硅溶胶; 活性硅酸; pH 值稳定剂; 去除速率; 表面粗糙度

**中图分类号:** TG175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0383-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.041

## Preparation of New High-hardness Silica Sol and Its Application in Chemical Mechanical Polishing

SUN Yun-qian, LI Wei-wei, ZHAO Zhi-lin, QIAN Jia

(College of Electronic Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to manufacture a new type of high-hardness silica sol to meet the requirements of high polishing rate and high polishing quality for chemical mechanical polishing (CMP) of silicon wafers. Based on the process characteristics of preparing the silica sol by the constant liquid level polymerization growth method, the hardness and stability of the silica sol are improved by adding the pH stabilizer isopropanolamine during the synthesis process. The transmission scanning electron

收稿日期: 2020-11-22; 修订日期: 2021-06-04

Received: 2020-11-22; Revised: 2021-06-04

基金项目: 光电信息控制和安全技术重点实验室基金 (614210701041705)

Fund: Supported by Key Laboratory Fund of Optoelectronic Information Control and Security Technology (614210701041705)

作者简介: 孙运乾 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微电子工艺与材料。

Biography: SUN Yun-qian (1997—), Male, Master degree candidate, Research focus: microelectronics technology and materials.

通讯作者: 李薇薇 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为微电子工艺与材料。

Corresponding author: LI Wei-wei (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: microelectronics technology and materials.

引文格式: 孙运乾, 李薇薇, 赵之琳, 等. 新型高硬度硅溶胶的制备及其在化学机械抛光中的应用[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 383-389.

SUN Yun-qian, LI Wei-wei, ZHAO Zhi-lin, et al. Preparation of new high-hardness silica sol and its application in chemical mechanical polishing [J]. Surface technology, 2021, 50(11): 383-389.

microscope, infrared spectroscopy, etc. are used to characterize and analyze the colloidal properties such as the composition and morphology of silica sol. Through designing comparative experiments, it is found that the pH stability of the new high-hardness silica sol during polishing is greatly improved compared with ordinary commercial silica sol. The average polishing rates of the three groups of new high-hardness silica sol are 1.580, 1.544 and 1.582  $\mu\text{m}/\text{min}$  respectively, which are increased by 17.41%, 17.91% and 18.25% respectively compared with the average polishing rate of ordinary commercially available silica sol. The average surface roughness of the silicon wafer of the new high-hardness silica sol after polishing is only 0.157 nm, and the lowest is 0.132 nm, while the average surface roughness of the silicon wafer of the commercially available ordinary silica sol after polishing is 0.216 nm. Through the detection of the changes in the particle size and morphology of the silica sol before and after polishing, it is found that the new high-hardness silica sol is better than the common commercial silica sol. The new high-hardness silica sol as a polishing abrasive has certain advantages in terms of removal rate and surface roughness and its practical value of the polishing abrasive is verified.

**KEY WORDS:** CMP; silica sol; active silicic acid; pH stabilizer; removal rate; surface roughness

随着半导体行业的发展,对集成电路的集成度和精度要求不断提升,对衬底材料硅晶圆的表面加工精度要求也越来越高。硅晶圆加工不但要达到高的加工效率,更要达到高的表面质量,因此各种加工工艺,尤其是化学机械平坦化工艺面临着极大的挑战<sup>[1-3]</sup>。

化学机械平坦化工艺是实现表面完美性的重要手段,决定了衬底最终的质量,而在化学机械平坦化工艺中抛光液起重要作用<sup>[4-6]</sup>。抛光液中普遍采用纳米  $\text{SiO}_2$  水溶胶(简称硅溶胶)作为研磨料。张雷等<sup>[7]</sup>通过化学沉淀法对硅溶胶进行了铈锆改性,研究了不同铈锆掺杂量的  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  硅溶胶复合磨料对蓝宝石的抛光效果。王丹、Sideq Salleh 等<sup>[8-9]</sup>研究了球形和非球形硅溶胶的尺寸和形状及其对蓝宝石和铝合金镀镍( $\text{Al-NiP}$ )硬盘基板的抛光效果,发现非球形硅溶胶显示出明显更高的材料去除率。魏震等<sup>[10]</sup>介绍了硅烷偶联剂 KH550 在酸性条件下对硅溶胶进行表面改性的方法以及对硅片上  $\text{SiO}_2$  的抛光效果。Li Xu 等<sup>[11]</sup>介绍了一种基于新型催化剂( $\text{SoFeIII}$ )的胶体  $\text{SiO}_2$  对蓝宝石的化学机械抛光方法。

综上所述,表面改性硅溶胶在化学机械平坦化工艺中得到广泛应用,但利用异丙醇胺溶液作为 pH 稳定剂,配合恒液面聚合生长法工艺优化制备新型高硬度硅溶胶却是首次。硅溶胶制备过程中未经干燥脱水,故硬度适中,用于集成电路硅晶圆的 CMP 工艺时,去除速率偏低,因此为实现高质量、高效率的 CMP 加工,需要提升硅溶胶的硬度及研磨性能<sup>[12]</sup>。本文对恒液面聚合生长法制备硅溶胶的工艺进行了研究,明确制备工艺对胶体性能的影响因素,通过改进工艺,提升硅溶胶的硬度、保形性和耐磨性等。在传统离子交换法制备硅溶胶过程中, pH 值的稳定至关重要,在稳定的 pH 值环境中,胶体粒径的增长比较均匀,生长过程中一致性好,能够提升胶体内部结构的致密性和均一性。本文采用离子交换法制备活性硅酸,在合成硅溶胶的过程中,通过加入异丙醇胺溶液作为 pH 稳定剂配合工艺优化,提高了硅溶胶颗粒

结构的致密性和硬度,用其作为硅衬底晶圆 CMP 中的研磨料,可以提高去除速率和表面质量。本文提出的新型高硬度硅溶胶在 CMP 中提供的机械作用,也就是硅溶胶作为磨料在 CMP 中表现出来的材料去除率、耐磨性、保形性、循环性等综合能力,强于市售普通硅溶胶。

## 1 新型高硬度硅溶胶的制备

### 1.1 主要原料及溶胶制备方法

制备新型高硬度硅溶胶的主要原料包括硅酸钠(工业级)、盐酸(工业级)、氢氧化钠(分析纯)、异丙醇胺(分析纯)。

活性硅酸的制备:用去离子水稀释含 28% 的工业级硅酸钠溶液,稀释后的  $\text{SiO}_2$  质量分数为 10%~15%,过滤,除去杂质。然后将稀释好的硅酸钠水溶液经阳离子交换树脂,除去其中的钠离子和其他阳离子杂质,得到活性硅酸溶液<sup>[13-15]</sup>。

母液的制备:配制粒径为 10~20 nm、 $\text{SiO}_2$  质量分数为 2.48% 的  $\text{SiO}_2$  水溶液。取该水溶液 500 g,加入到三口烧瓶中,向其中加入 10% 的异丙醇胺溶液,将其 pH 值调至 9~10。加热至 98~100  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌 1 h,作为母液备用。

将制得的活性硅酸溶液滴加到母液中,用异丙醇胺溶液调节 pH 值,使体系的 pH 值控制在 9~9.5<sup>[16]</sup>,反应 40 h,得到  $\text{SiO}_2$  质量分数为 40% 的新型高硬度硅溶胶。

### 1.2 粒径表征

在 25 mL 水中滴入几滴新型高硬度硅溶胶,配成水溶液,再将水溶液滴在盖玻片上,使其分散干燥。采用红外光谱和透射扫描电子显微镜分别对其成分、形貌和粒径进行表征,高硬度硅溶胶的红外图谱见图 1。红外谱图显示, 3470.26  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  的反对称伸缩振动、1103.89  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  反对称伸缩振动、

$466.30\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si—O—Si}$  弯曲振动, 未发现烷氧基  $\text{—O—C}_2\text{H}_5$  的任何振动形式<sup>[17]</sup>。因此, 该硅溶胶体现了离子交换法制备硅溶胶的基本特征。

高硬度硅溶胶的 XRD 图谱见图 2。通过谱图发现, 其表面有 O、Si、C、N 元素, 说明表面没有接枝其他物质, 其中 O、Si 的比例超过了 2 : 1, 说明

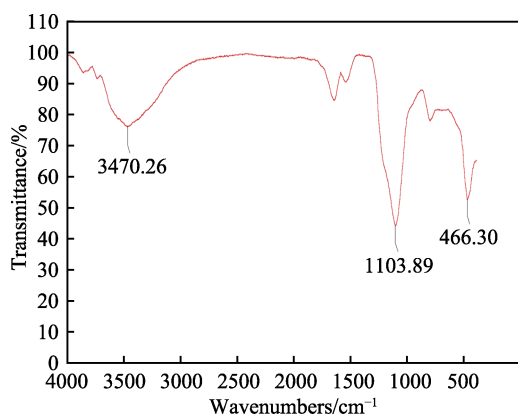


图 1 高硬度硅溶胶红外光图谱  
Fig.1 High hardness silica sol infrared spectrum

胶体中含有 O、C、N 元素<sup>[18]</sup>。

高硬度硅溶胶与市售普通硅溶胶 (NS-10040 型硅溶胶) 的透射电镜照片如图 3 所示。可以看出, 高硬度硅溶胶胶体粒径的均匀性比市售普通硅溶胶好, 且为饱满的球形结构, 边缘光滑, 在 CMP 中能够起到很好的研磨作用, 且保证了 CMP 的均一性。

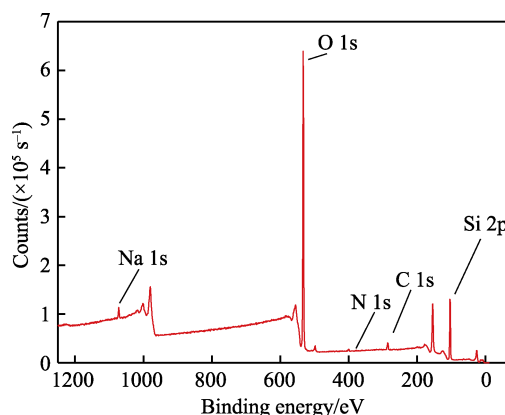


图 2 高硬度硅溶胶的 X 光衍射图谱  
Fig.2 XRD pattern of high hardness silica sol

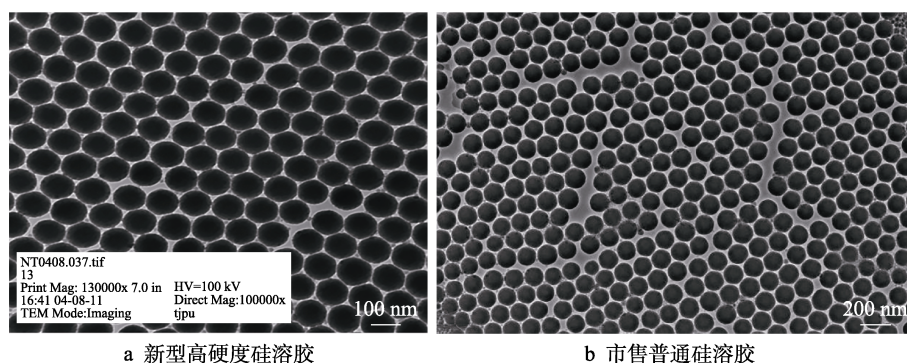


图 3 新型高硬度硅溶胶与市售普通硅溶胶的 TEM 形貌

Fig.3 TEM morphology of (a) new high-hardness silica sol and (b) commercially available ordinary silica sol

## 2 化学抛光实验

### 2.1 仪器和样品

实验采用 Nano Surface NSC-4036 抛光机和 Suba600, No.1 型抛光垫, 对  $7.62\text{ cm}$  硅晶圆进行化学机械抛光, 抛光压力  $P$  为  $0.18\text{ MPa}$ , 转速为  $60\text{ r/min}$ , 抛光时间  $t$  为每组  $15\text{ min}$ 。实验后, 采用 PSS 粒度仪测量硅溶胶颗粒粒径, 用 Micro Nano AFM-III 3000 原子力显微镜测量硅晶圆表面粗糙度, 用测厚仪测量硅晶圆厚度, 用 pH 计测量抛光液抛光时的 pH 变化。抛光液分为新型高硬度硅溶胶配制的抛光液 A 和市售的一种普通硅溶胶 (NS-10040 型硅溶胶) 配制的抛光液 B。

### 2.2 方法

为研究抛光液 A 在硅晶圆化学机械抛光过程中

的性能, 采用对比方法进行化学机械抛光实验验证。首先, 对比 CMP 过程中两种抛光液的 pH 值变化; 其次, 对比两种抛光液的 CMP 去除速率; 最后, 对比两种抛光液 CMP 之后表面粗糙度以及抛光后抛光液中磨粒的粒径变化, 从而分析  $\text{SiO}_2$  水溶液作为磨料的研磨性能。其中, 实验组采用抛光液 A, 对照组采用抛光液 B, 且二者磨料粒径均为  $100\text{ nm}$ 。实验组和对照组的抛光液都按照 1 : 15 的比例用去离子水稀释, 并用质量分数为 10% 的 KOH 溶液作为 pH 值调节剂, 将两组的 pH 值均调整到 10.5。

## 3 结果和分析

### 3.1 pH 值稳定性

抛光液 pH 值变化是硅溶胶中的氢氧根在 CMP 过程中不断消耗造成的。硅溶胶表面有很多羟基, 改

变胶体的双电层结构, pH 值下降, 体系中的胶体变得不稳定<sup>[19]</sup>。为了保证实验获得的数据具有统计性, 采用 60 片研磨之后符合研磨标准的硅晶圆, 将其分为 10 组, 每组 6 片, 分别采用抛光液 A 和抛光液 B 进行抛光。每种抛光液连续使用 5 次, 每组实验抛光 6 片硅晶圆, 抛光时间为 15 min, 抛光液循环使用。每次抛光之后, 实时记录抛光液的 pH 值数据。CMP 实验中, 抛光液 pH 平均值随抛光次数的变化如图 4 所示。

从图 4 可知, 用抛光液 A 抛光后, pH 值由 10.5 减小到 9.64, 而用抛光液 B 抛光后, pH 值由 10.5 减小到 9.33, 说明新工艺制备的高硬度硅溶胶抛光液 pH 值

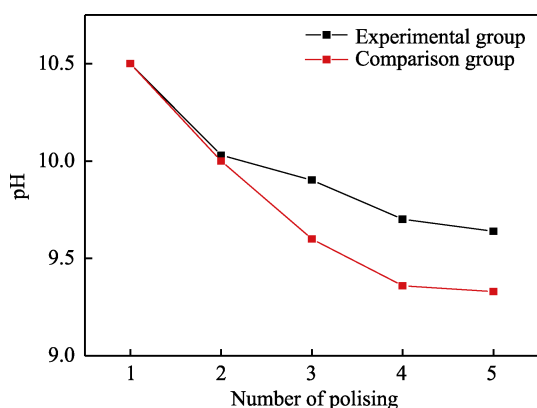


图 4 pH 值随抛光次数的变化

Fig.4 Broken line diagram of pH value changing with the number of polishing

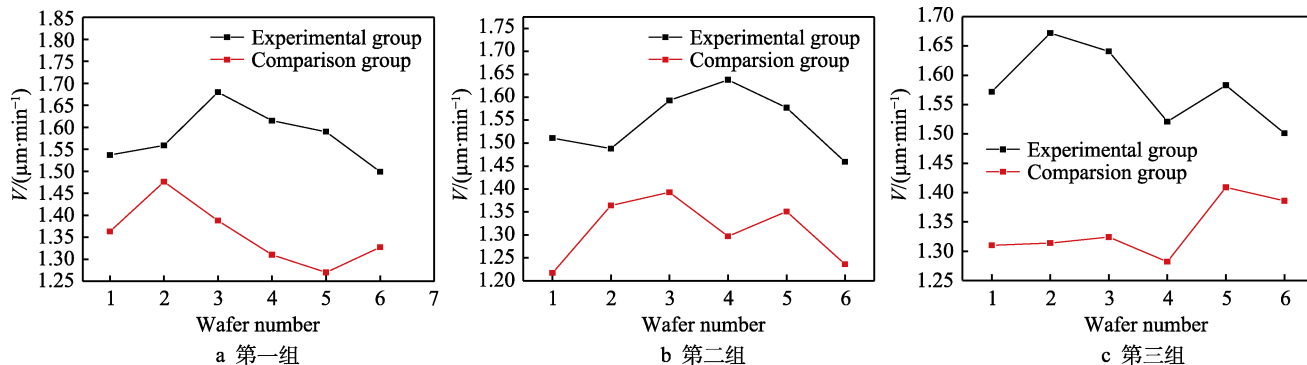


图 5 抛光速率实验结果

Fig.5 Polishing rate experiment line charts: a) first group; b) second group; c) third group

实验发现, 实验组的平均抛光速率为 1.580、1.544、1.582  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 对照组的平均抛光速率为 1.346、1.310、1.334  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。相对于对照组, 实验组的 CMP 去除速率分别提升了 17.41%、17.91%、18.25%, 表明在相同工艺的情况下, 相比抛光液 B, 抛光液 A 具有更高的去除速率。主要原因是在抛光过程中, 实验组中抛光液的  $\text{OH}^-$  是根据化学反应的消耗情况, 动态补充, 缓慢释放, 维持抛光液体系的 pH 环境, 因此作用的持久性和稳定性更好。同时实验组 CMP 去除速率比对照组高, 说明抛光液 A 中硅溶胶结构的致

的变化较小。这是由于抛光液 A 和 B 的起始 pH 值相同, 说明两种抛光液中游离的  $\text{OH}^-$  浓度相同, 而抛光液 A 中异丙醇胺在水中会形成  $\text{CH}_3(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$ , 为弱电解质, 只有一部分会电离出  $\text{OH}^-$ , 化学反应消耗  $\text{OH}^-$  之后, 剩余的  $\text{CH}_3(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$  会继续电离出  $\text{OH}^-$ ; 而抛光液 B 中氢氧化钠为强电解质, 完全电离成  $\text{OH}^-$ , 化学反应消耗  $\text{OH}^-$  之后, 不会有新的  $\text{OH}^-$  生成, 因此  $\text{OH}^-$  的浓度会不断下降, pH 值也低于抛光液 A<sup>[20]</sup>。这也表明异丙醇胺作为 pH 值稳定剂能有效地保持 pH 值趋于稳定, 从而保证抛光液中作为磨料的硅溶胶的整体稳定性。

### 3.2 去除速率的测定

化学机械抛光中材料的去除速率, 是由化学腐蚀作用和机械研磨作用综合决定的。化学作用使衬底表层物质性质发生变化, 易于机械作用去除; 机械作用及时除去衬底表面的反应产物, 促使新鲜材料裸露, 促进质量传递, 保持化学反应与机械去除持续进行<sup>[21]</sup>。

材料的去除速率是化学机械抛光工艺中一个重要指标, 提高去除速率的有效措施就是提升研磨料的硬度和耐磨性。实验采用 36 片研磨后符合研磨标准的硅晶圆, 将其分为 3 组, 每组抛光 12 片。其中, 实验组用抛光液 A 抛光 6 片硅晶圆, 对照组用抛光液 B 抛光 6 片硅晶圆, 实时地将实验组和对照组的抛光速率进行记录, 将最终得到的抛光速率取平均值。重复做 3 组实验, 实验数据如图 5 所示。

密性较好, 因此新型硅溶胶硬度有所提升。新型高硬度硅溶胶不是靠增加损伤层深度来提高抛光速率, 而是靠保形性和耐磨性的提高来提高抛光速率。实验组 CMP 能迅速将反应产物从硅晶圆表面去除, 改进了化学机械抛光的综合性能。

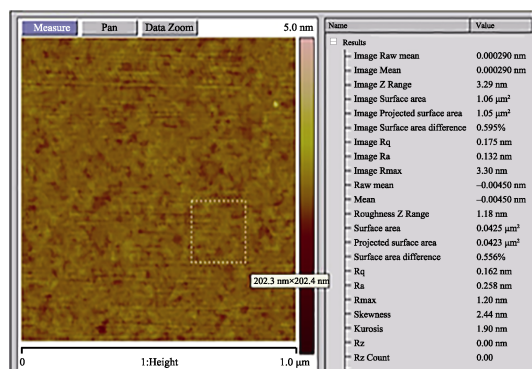
### 3.3 表面粗糙度检测

硅晶圆衬底的表面粗糙度会影响器件或集成电路的性能。表面粗糙度越小, 生长出来的外延层缺陷越少, 质量就越好。同时, 对于光刻和刻蚀工艺就比

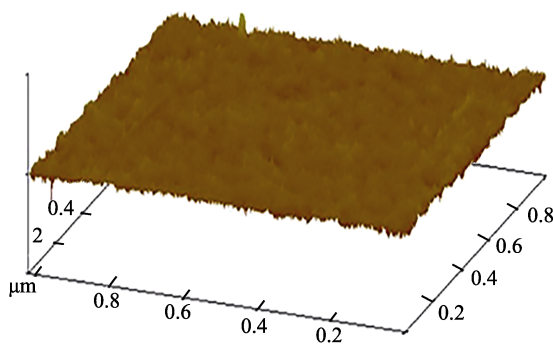


较容易进行,有利于后期的线宽控制。通过原子力显微镜检测实验组 CMP 后的 3 组实验硅晶圆表面粗糙度,发现实验组的硅晶圆表面粗糙度明显低于对照组,表面平整度也更好。实验组中硅晶圆表面粗糙度  $Ra$  平

均值为 0.157 nm,对照组的  $Ra$  平均值为 0.216 nm。实验组中的  $Ra$  最小值为 0.132 nm,并且表面加工的均一性也较好,如图 6 所示。



a 表面粗糙度



b 表面状态

图 6 硅晶圆表面原子力显微镜

Fig.6 Atomic force micrograph of silicon wafer surface: a) surface roughness; b) surface state

图 6 表明,实验组 CMP 后的硅晶圆表面质量较好,粗糙度低。主要原因是实验组硅溶胶具有较好的保形性和耐磨性,缓解了抛光过程中出现的软团聚或者由于硅溶胶崩塌后重新聚集而形成的超大颗粒对硅晶圆造成的损伤,在 CMP 过程中保证了较好的质量传输一致性,实现了化学作用与机械作用的良好配合,因此能达到表面粗糙度低的目的<sup>[22]</sup>。而对照组中的硅溶胶表面没有保护,OH<sup>-</sup>消耗造成双电层发生变化,稳定性下降,发生团聚现象<sup>[23]</sup>,对晶圆造成的划伤,使晶圆的表面粗糙度上升。抛光液循环使用过程中,抛光后的反应产物进入抛光液中,充当电解质的作用,抛光产物与胶体相互干扰,引起稳定性下降,

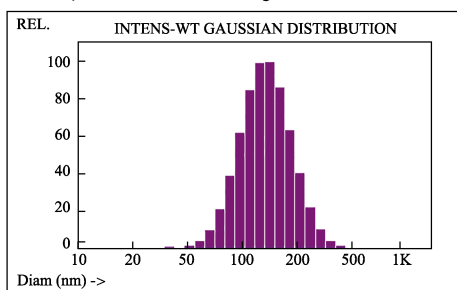
进而使得表面粗糙度升高,抛光液寿命也降低了。

### 3.4 抛光后粒径的测量

胶团由胶核、吸附层、扩散层构成,由于在 CMP 过程中,温度和 pH 值的变化,导致起研磨作用的硅溶胶颗粒发生聚合或形变,从而使抛光后的粒径分布发生变化。抛光后的硅溶胶胶体粒径分布如图 7 所示。

实验组的高硬度硅溶胶粒径分布如图 7a 所示,粒径分布变化小,且较为均匀,说明异丙醇胺作 pH 稳定剂制备的硅溶胶致密度较高,保形性好,且不容易崩塌,寿命长,证明新型硅溶胶硬度比普通市售硅溶

Mean Diameter =155.1 nm Variance(P.I) =0.135  
Std. Deviation =56.9 nm(36.7%) Chi Squared =0.241  
Norm. Std. Dev. =0.367 Baseline A dj. =0.022%  
(Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. =3.00E-08 cm<sup>2</sup>/s



Cumulative Result:

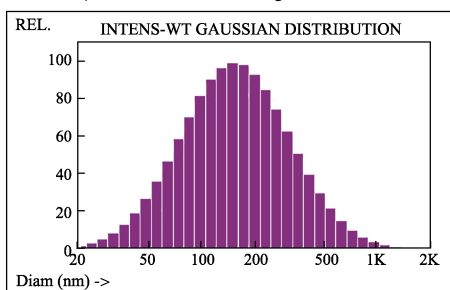
25% of distribution < 113.2 nm  
50% of distribution < 144.9 nm  
75% of distribution < 185.6 nm  
90% of distribution < 232.0 nm  
99% of distribution < 340.4 nm  
10% of distribution < 90.6 nm

Run Time =0 Hr 5 Min 11 Sec  
Count Rate =315 kHz  
Channel #1 =335.3 K  
Channel Width =19.0 uSec

Wavelength =635.0 nm  
Temperature =23 deg C  
Viscosity =0.933 cp  
index of Ref =1.333

a 实验组

Mean Diameter =206.4 nm Variance(P.I) =0.527  
Std. Deviation =149.8 nm(72.6%) Chi Squared =5.135  
Norm. Std. Dev. =0.726 Baseline A dj. =0.000%  
(Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. =2.25E-08 cm<sup>2</sup>/s



Cumulative Result:

25% of distribution < 97.9 nm  
50% of distribution < 159.1 nm  
75% of distribution < 259.2 nm  
90% of distribution < 402.3 nm  
99% of distribution < 854.4 nm  
10% of distribution < 63.5 nm

Run Time =0 Hr 5 Min 11 Sec  
Count Rate =314 kHz  
Channel #1 =445.2 K  
Channel Width =24.0 uSec

Wavelength =635.0 nm  
Temperature =23 deg C  
Viscosity =0.933 cp  
index of Ref =1.333

b 对照组

图 7 硅溶胶粒径分布

Fig.7 Silica sol particle size distribution map: a) experimental group; b) control group

胶高。高硬度硅溶胶扩散层为 $[\text{CH}_3(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ ，其中含有电负性较强的 N、O 离子<sup>[24]</sup>，能够形成分子内和分子间氢键，一层层叠加，形成网状结构包裹胶核，如图 8 所示。这种生长方式使硅溶胶致密性较好，结合紧密，因此其在保形性和耐磨度方面比市售普通硅溶胶优秀。其在抛光过程中不容易碎裂，相对比较稳定，能够持续发挥磨料作用，不会在压力和旋转的作用下影响胶体的形貌，或者由于形变而导致抛光速率下降，因此高硬度胶体可以循环使用，提高了抛光液的寿命。

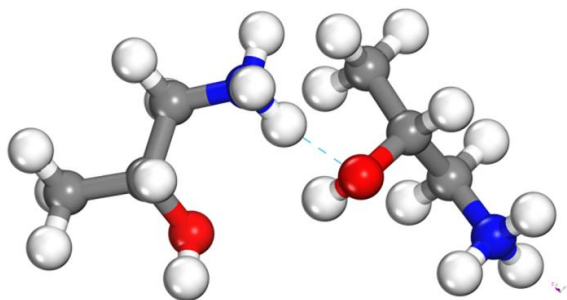


图 8 网状结构包裹胶核形成示意

Fig.8 Schematic diagram of the formation of a net-like structure wrapped rubber core

对照组的普通硅溶胶粒径分布如图 7b 所示，其胶体扩散层为  $\text{Na}^+$ ，在抛光过程中容易破碎成较小的胶体颗粒，而小颗粒胶体的表面能较高，容易聚合形成较大的颗粒，甚至发生不可逆的局部凝胶<sup>[25]</sup>，因此抛光后的硅溶胶平均粒径分布范围大，循环能力变差。

从图 7 可以看出，实验组与对照组的硅溶胶平均粒径均有所上升，这是抛光产物附着和团聚现象共同作用的结果。若团聚现象是导致硅溶胶粒径增加的主导因素，则团聚后粒径增大程度非常高，硅溶胶平均粒径的增大速度非常快。但实验发现，实验组与对照组的硅溶胶粒径增加得比较慢，因此抛光产物附着在硅溶胶颗粒上是造成粒径增加的重要原因。不同的是，实验组硅溶胶平均粒径从 100 nm 上升到 155.1 nm，而对照组的硅溶胶平均粒径则是从 100 nm 大幅增加到了 206.4 nm。这是因为实验组的抛光液 A 中，硅溶胶表面有网状结构包裹胶核，抛光过程中保形性好，表面悬挂键少，能量增加不明显。因此，附着的抛光产物较少，平均粒径小幅增加， $D_{75}<185.6\text{ nm}$ ， $D_{99}<340.4\text{ nm}$ 。对照组的抛光液 B 中，硅溶胶由于致密性不好，保形性差，抛光过程中硅溶胶表面悬挂键迅速增多，表面能很高，因此附着大量的抛光产物。抛光产物与硅溶胶的悬挂键之间形成键合，同时破碎的胶体之间以及与原胶体磨料发生不同程度的团聚，引起平均粒径大幅增加， $D_{75}<259.2\text{ nm}$ ， $D_{99}<854.4\text{ nm}$ 。粒径的不稳定导致抛光速率下降，表面粗糙度上升。同时，由于这些颗粒吸附于硅晶圆表面还会导致后续

晶圆难清洗，表面清洁度低。

## 4 结论

利用异丙醇胺溶液作为硅溶胶体系的 pH 值调节剂，并采用新工艺制备的新型高硬度硅溶胶。配制成抛光液之后，经化学机械抛光对比实验表明，该新型高硬度硅溶胶作为化学机械抛光磨料，材料去除速率快，抛光液使用寿命长，抛光后的硅晶圆表面质量好，且较为稳定，将其作为抛光液磨料有很大的实用价值。

### 参考文献：

- [1] RASHAD M M, HESSIEN M M, ABDEL-AAL E A, et al. Transformation of silica fume into chemical mechanical polishing (CMP) nano-slurries for advanced semiconductor manufacturing[J]. Powder technology, 2011, 205(1-3): 149-154.
- [2] WANG Xiao-dong, SHEN Zheng-xiang, SANG Tian, et al. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 341(1): 23-29.
- [3] CHEN Ru-ling, LI Shao-xian, WANG Zhe, et al. Mechanical model of single abrasive during chemical mechanical polishing: Molecular dynamics simulation[J]. Tribology international, 2019, 133: 40-46.
- [4] LEE H, LEE D, KIM M, et al. Effect of mixing ratio of non-spherical particles in colloidal silica slurry on oxide CMP[J]. International journal of precision engineering and manufacturing, 2017, 18(10): 1333-1338.
- [5] LEE H, KIM M, JEONG H. Effect of non-spherical colloidal silica particles on removal rate in oxide CMP[J]. International journal of precision engineering and manufacturing, 2015, 16(13): 2611-2616.
- [6] GUO Jian-jun, LIU Xue-hui, CHENG Yu-chuan, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed colloidal silica nanoparticles via hydrolysis of elemental silicon[J]. Journal of colloid and interface science, 2008, 326(1): 138-142.
- [7] 张雷, 王海倩, 所世兴, 等.  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  硅溶胶复合磨料的制备及其对蓝宝石抛光性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(9): 3021-3027.  
ZHANG Lei, WANG Hai-qian, SUO Shi-xing, et al. Preparation of  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  colloidal  $\text{SiO}_2$  composite abrasive and its polishing behavior on sapphire[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(9): 3021-3027.
- [8] 王丹, 汪为磊, 秦飞, 等. 钴掺杂硅溶胶的制备及其在 A 向蓝宝石抛光中的应用[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 259-267.  
WANG Dan, WANG Wei-lei, QIN Fei, et al. Preparation of

- co-doped silica sol and its application in sapphire (1120) polishing[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 259-267.
- [9] SALLEH S, SUDIN I, AWANG A. Effects of non-spherical colloidal silica slurry on Al-NiP hard disk substrate CMP application[J]. Applied surface science, 2016, 360: 59-68.
- [10] 魏震, 汪为磊, 刘卫丽, 等. 硅溶胶的有机改性及应用[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 536-539.  
WEI Zhen, WANG Wei-lei, LIU Wei-li, et al. Organic modification and application of silica sol[J]. Applied chemical industry, 2020, 49(3): 536-539.
- [11] XU Li, ZHANG Xin, KANG Cheng-xi, et al. Preparation of a novel catalyst (SoFeIII) and its catalytic performance towards the removal rate of sapphire substrate during CMP process[J]. Tribology international, 2018, 120: 99-104.
- [12] RANJAN P, BALASUBRAMANIAM R, JAIN V K. Mechanism of material removal during nanofinishing of aluminium in aqueous KOH: A reactive molecular dynamics simulation study[J]. Computational materials science, 2019, 156: 35-46.
- [13] 周楠, 戴雷, 史述宾, 等. 改性硅溶胶的研究现状及进展[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(11): 54-59.  
ZHOU Nan, DAI Lei, SHI Shu-bin, et al. Research status and progress of modified ludox[J]. China adhesives, 2016, 25(11): 54-59.
- [14] 徐佳伟, 梅光军, 于明明, 等. 酸性硅溶胶的制备及稳定性影响因素研究[J]. 广州化工, 2018, 46(11): 29-32.  
XU Jia-wei, MEI Guang-jun, YU Ming-ming, et al. Study on preparation and stability of acidic silica sol[J]. Guangzhou chemical industry, 2018, 46(11): 29-32.
- [15] 范渊卿, 陈连喜, 白向鸽. 大粒径高浓度硅溶胶的制备及其应用[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 281-285, 288.  
FAN Yuan-qing, CHEN Lian-xi, BAI Xiang-ge. Preparation and application of large particle size high concentration silica sol[J]. Liaoning chemical industry, 2010, 39(3): 281-285, 288.
- [16] 胡鹏, 柴颂刚, 杜翠鸣. 纳米SiO<sub>2</sub>丁酮溶胶的可控制备与表征[J]. 浙江化工, 2017, 48(3): 13-16.  
HU Peng, CHAI Song-gang, DU Cui-ming. Controlled synthesis and characterization of nanosilica MEK sol[J]. Zhejiang chemical industry, 2017, 48(3): 13-16.
- [17] 邓卫星, 马文石, 刘振樊, 等. PDMS乳液/硅溶胶杂化水分散体系及其复合膜的制备与表征[J]. 有机硅材料, 2011, 25(5): 306-310.  
DENG Wei-xing, MA Wen-shi, LIU Zhen-fan, et al. Preparation and characterization of PDMS emulsion/silica gel hybrid water dispersions[J]. Silicone material, 2011, 25(5): 306-310.
- [18] 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 SiO<sub>2</sub> and their chemical mechanical polishing behavior on sapphire [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [19] 吕谦. 由硅酸钠制备大粒径硅溶胶颗粒研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.  
LYU Qian. Preparation of large-sized silica sol particles from sodium silicate[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [20] 李晓媛, 叶敏恒, 刘佳保, 等. 酸碱度对磁流变抛光去除作用的调节机制[J]. 光学精密工程, 2019, 27(12): 2602-2608.  
LI Xiao-yuan, YE Min-heng, LIU Jia-bao, et al. Influence of pH value on removal effect of fused silica during magnetorheological finishing[J]. Optics and precision engineering, 2019, 27(12): 2602-2608.
- [21] LIN Z C, WANG Ren-yuan, MA S H. Theoretical model and experimental analysis of chemical mechanical polishing with the effect of slurry for abrasive removal depth and surface morphology of silicon wafer[J]. Tribology international, 2018, 117: 119-130.
- [22] 王紫光, 高尚, 朱祥龙, 等. 硅片低损伤磨削砂轮及其磨削性能[J]. 光学精密工程, 2017, 25(10): 2689-2696.  
WANG Zi-guang, GAO Shang, ZHU Xiang-long, et al. Grinding wheel for low-damage grinding of silicon wafers and its grinding performance[J]. Optics and precision engineering, 2017, 25(10): 2689-2696.
- [23] 梁振, 李薇薇, 赵之琳. 化学机械抛光过程中抛光液团聚问题的研究[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(3): 150-154.  
LIANG Zhen, LI Wei-wei, ZHAO Zhi-lin. Study on agglomeration of polishing slurry during chemical mechanical polishing[J]. Electroplating & finishing, 2020, 39(3): 150-154.
- [24] 高爱环, 郝向英, 操江飞, 等. 一步溶胶-凝胶法制备乙烯基功能化二氧化硅微球及其表征[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(16): 898-903.  
GAO Ai-huan, HAO Xiang-ying, CAO Jiang-fei, et al. Preparation of vinyl-functionalized silica microspheres by one-step sol-gel method and their characterization[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(16): 898-903.
- [25] 孔慧, 刘卫丽, 宋志棠. 一种非球形纳米二氧化硅颗粒制备新方法[J]. 材料导报, 2018, 32(10): 1683-1687.  
KONG Hui, LIU Wei-li, SONG Zhi-tang. An innovative preparation methodology of non-spherical nanosize silica particle[J]. Materials review, 2018, 32(10): 1683-1687.