

## 孔氧化硅微球的合成及其在化学机械抛光中的应用

陈爱莲<sup>1</sup>, 秦佳伟<sup>2</sup>, 陈 杨<sup>2</sup>

(1. 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘 要:** 利用阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)胶束与硅源(正硅酸乙酯)的协同组装过程, 通过改进的 Stöber 法制备具有放射状孔道的介孔氧化硅(Mesoporous silica,  $S_m$ )微球。结果表明: 所得  $S_m$  微球粒径在 260~480 nm 范围内, 样品的 BET 比表面积为 1300~1500  $m^2/g$ , 其内部孔道孔径集中在 2~3 nm。利用原子力显微镜比较了  $S_m$  磨料与常规实体氧化硅(Solid silica,  $S_s$ )磨料对热氧化硅片的抛光特征。经  $S_m$  磨料抛光后, 衬底表面粗糙度均方根值(RMS)为 0.240 nm, 表面微观轮廓起伏在  $\pm 0.70$  nm 范围内, 抛光材料去除率(MRR)可达 93 nm/min。与  $S_s$  磨料相比,  $S_m$  磨料有利于降低抛光衬底粗糙度, 提高材料去除率, 并有效避免出现微划痕等表层机械损伤。

**关键词:** 介孔氧化硅; 微球; 磨料; 化学机械抛光

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)09-0000-08

网络出版时间: 网络出版地址:

## Synthesis of Mesoporous Silica Microspheres and Their Application in Chemical Mechanical Polishing

CHEN Ailian<sup>1</sup>, QIN Jiawei<sup>2</sup>, CHEN Yang<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

**Abstract:** The mesoporous silica ( $S_m$ ) microspheres with radial channels were prepared via a developed Stöber method and the self-assembly of anionic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide) micelles with silica precursors (tetraethoxysilane). The results indicate that the particle sizes of the  $S_m$  microspheres range from ca. 260 to 480 nm, and the Brunauer-Emmett-Teller specific surface areas are 1300–1500  $m^2/g$  and the mesochannel sizes are in a range of 2–3 nm. The chemical mechanical polishing characteristics of  $S_m$  and solid silica ( $S_s$ ) particle abrasives for oxidized silicon substrates were investigated by atomic force microscopy. The root-mean-square surface roughness (RMS) of the substrate after polishing with  $S_m$  abrasives is 0.240 nm, and the topographical variation is  $\pm 0.70$  nm and the material removal rate (MRR) is 93 nm/min. Compared to the  $S_s$  particles, the as-synthesized  $S_m$  particles can be used to further decrease the surface roughness, increase the material removal rate and eliminate the surface mechanical damage.

**Keywords:** mesoporous silica, microsphere, abrasive, chemical mechanical polishing

硅基超大集成电路(ULSI)正朝向集成度提高、晶片直径增大、特征尺寸减少, 以及互连线层数增多等方向发展。Intel 公司已将 14 nm 工艺投入量产, 台积电也在 2013 年底测试了 16 nm 工艺; 比利时微电子研究中心(IMEC)则尝试通过纳米线和石墨烯

互连技术实现更细致的微结构, 全力开发 10 nm 及以下制程技术。ULSI 中使用的新材料包括掺杂氧化物、稀有金属、聚合物、High/Low- $k$  材料和 III-V 族半导体材料等, 新结构则有 MEMS、TSV、3D 结构和新型纳米器件等。化学机械抛光(CMP)技术<sup>[1-2]</sup>

收稿日期: 2016-03-22。 修订日期: 2016-04-06。

基金项目: 国家自然科学基金(51205032, 51405038, 51575058)资助。

第一作者: 陈爱莲(1975—), 女, 博士研究生, 讲师。

通信作者: 陈 杨(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2016-03-22. Revised date: 2016-04-06.

First author: CHEN Ailian(1975—), female, Doctorial candidate.

E-mail: cy\_cczu@126.com

Correspondent author: CHEN Yang(1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cy.jp@126.com

作为被广泛使用的超精密平坦化手段正面临全新的机遇与挑战。

CMP 技术的实质是(电)化学腐蚀作用下的机械摩擦磨损过程, 抛光液中磨料颗粒的自身结构特征及其与衬底表面之间的接触状态与环境, 均将对材料去除方式、抛光速率乃至最终表面质量均产生重要影响。具有特殊结构和/或物理化学性质的新型磨料已被成功应用于 CMP 过程。李燕等<sup>[3]</sup>利用以胶体 SiO<sub>2</sub> 为内核, 表面包覆有机物的核壳结构复合磨料提高了 Cu-CMP 质量。Armini 等<sup>[4-5]</sup>利用 PMMA@SiO<sub>2</sub> 和 PMMA@CeO<sub>2</sub> 复合颗粒降低了 SiO<sub>2</sub> 介质层和易损伤材料(Cu)的抛光表面缺陷; Zhang 等<sup>[6]</sup>考察了 PS@SiO<sub>2</sub> 复合磨料的壳层厚度对 Cu-CMP 性能的影响; 文献[7-8]则主要研究了以 CeO<sub>2</sub> 为壳层的复合磨料。最近, Murata 等<sup>[9]</sup>进一步将聚合物/CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合磨料应用于磁场辅助抛光。核壳结构复合磨粒借助其非刚性力学特性以及内核与壳层的协同作用<sup>[10]</sup>, 在降低抛光表面机械损伤方面表现出了积极作用。但该类型复合磨粒的制备过程较为繁琐, 且对包覆均匀性和完整性的工艺要求较高。

近年来, Lei 等围绕 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列多孔磨料展开大量工作, 分别以十二烷基硫酸钠和 P123 为表面活性剂, 通过水热法和溶胶-凝胶法合成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup>、铜离子掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[12]</sup>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>等多孔磨粒。与传统实体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨料相比, 多孔磨料能够有效提高对计算机硬盘基片的抛光速率、降低抛光表面粗糙度及机械损伤。从形貌方面分析, 单分散球形磨粒是较为理想的抛光介质<sup>[13]</sup>, 但所合成的多孔磨粒多呈不规则块状, 且样品的尺寸及粒径分布均难以控制。

为进一步研究多孔磨料, 在经典 Stöber 法制备 SiO<sub>2</sub> 微球的基础上, 以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为介孔导向模板, 合成了具有可控粒径, 且具有放射状介孔孔道的氧化硅(Mesoporous silica, S<sub>m</sub>)微球, 利用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射和氮气吸附脱附等手段对样品的结构进行表征。在相同的抛光工艺条件下, 比较了常规实体氧化硅(Solid silica, S<sub>s</sub>)与 S<sub>m</sub> 微球磨料对热氧化硅片的化学机械抛光效果, 从机械磨损和化学腐蚀 2 个方面, 讨论了 S<sub>m</sub> 磨料在 CMP 过程中的作用机理。利用原子力显微镜(AFM)分析抛光前后衬底表面的二维、三维形貌, 并利用 AFM 系统软件对样品进行表面微观轮廓分析。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

参考文献[16]中给出的方法, 以 CTAB 为介孔模板剂, 采用改进的 Stöber 法合成单分散介孔氧化硅微球。制备过程: 向烧杯中依次加入 CTAB(1.6 g)、去离子水(200 g)、无水乙醇(40 g)和氨水(2 g), 在室温下以 150 r/min 的转速搅拌 30 min。随后在持续搅拌(200 r/min)的条件下, 逐滴加入由 60 g 无水乙醇和正硅酸乙酯(TEOS)组成的混合溶液, 在 30 °C 条件下反应 2 h。将所得沉淀物离心分离, 反复洗涤后烘干, 最终将产物置于 550 °C 煅烧 4 h, 去除 CTAB 模板。TEOS 用量分别为 2.0、2.4、3.2 和 4.0 g 制备的样品依次标记为 S1~S4。

### 1.2 样品表征

用 D/max-2500/PC 型 X 射线光谱仪对样品进行物相分析。用 SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜和 JEM2100 型高分辨透射电子显微镜观察样品的形貌。用 ASAP 2010C 型孔径分析仪测定样品的氮气吸附/脱附等温线, 分别用 BET 和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布。

抛光试验在 TegraForce-1/TrgraPol-15 型精密抛光机上完成, 配合 MD-Chem 型多孔聚氨酯抛光垫。抛光衬底为尺寸为 2 cm×2 cm 的热氧化硅片。分别将一定量的 S<sub>m</sub> (样品 S4)和 S<sub>s</sub> 微球(450~500 nm, Stöber 法自制)分散在去离子水中, 用氨水作为 pH 调节剂, 配制固含量为 1%(质量分数)、pH 值为 8 的悬浮液, 抛光试验前进行超声分散处理。抛光工艺参数: 抛光压力为 28 kPa, 抛光头和抛光垫转速分别为 120 和 90 r/min, 抛光液流量和抛光时间分别为 150 mL/min 和 1 min。

用 NanoScope IIIa Multimode 型 AFM 测定抛光前后衬底表面的二维和三维形貌, 在晶片的中部及边缘位置随机下针进行形貌扫描。用 NanoScope Analysis7.2 软件进行数据处理, 以得到样品表面粗糙度的平均值(*Ra*)和均方根值(*RMS*)以及截面轮廓曲线。用 ELLIP-SR-II 型椭圆仪确定抛光前后衬底表面 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度变化, 得到单位时间内的材料去除率(*MRR*, nm/min)。*Ra*、*RMS* 和 *MRR* 数据均为 3 次测量平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为 S<sub>m</sub> 样品的 FESEM 照片。由图 1 可见,

绝大部分合成的  $M\text{SiO}_2$  颗粒呈规则球形, 样品中存在少量近球形颗粒。颗粒之间无明显团聚现象, 表明样品的单分散性良好。随着反应体系中 TEOS 的用量由 2.0 g 依次增加至 2.4、3.2 和 4.0 g,  $S_m$  微球的粒径相应从约 260 nm 增大至 300、380 和 480 nm。

根据介孔氧化硅材料的协同作用机制<sup>[17]</sup>, TEOS 的缩聚与模板自组装过程对最终产物的形貌和孔结构具有较大影响。在碱性相对较强的水解环境中, TEOS 的缩聚和模板自组装速率相对较快, 在合适的搅拌作用下易形成球形和近球形的介孔氧化硅颗粒。

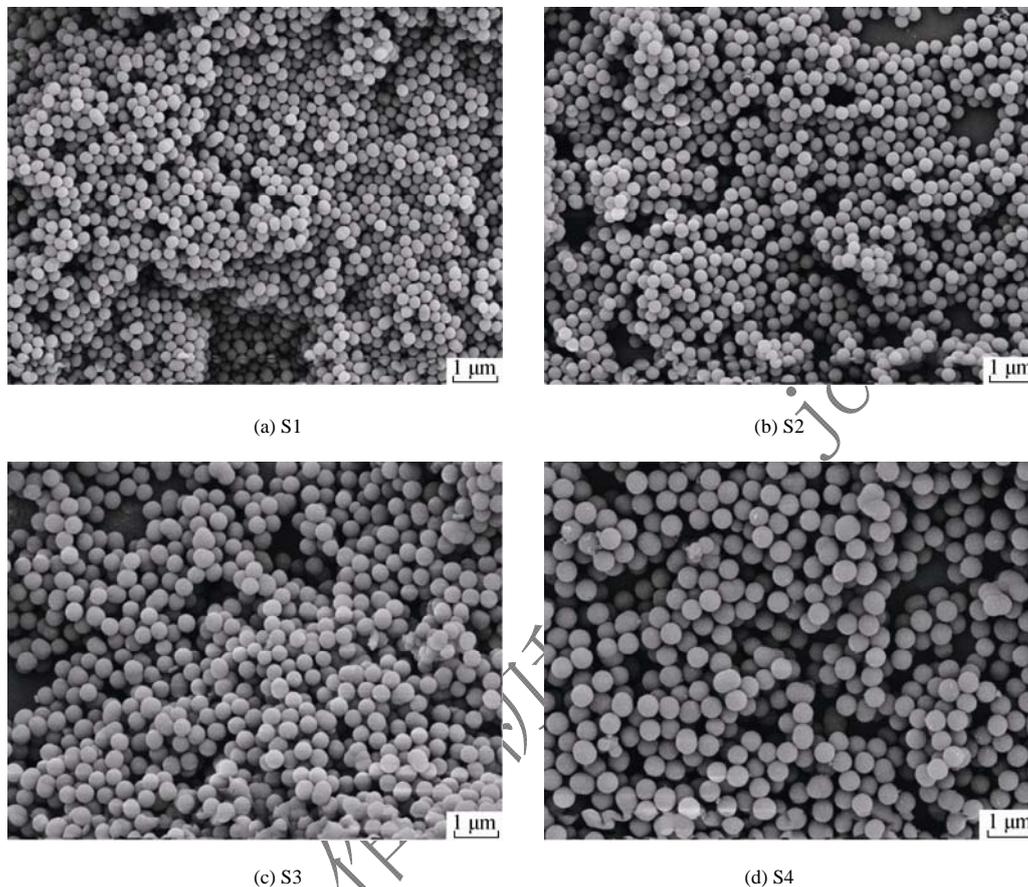


图 1 样品  $S_m$  的 FESEM 照片  
Fig. 1 FESEM images of sample  $S_m$

图 2 为  $S_m$  样品 S4 以及  $S_s$  样品的透射电子显微镜(TEM)照片。与  $S_s$  样品相比, TEM 照片中  $S_m$  样品的衬度相对较低, 明显表现出多孔材料的结构特

征。从  $S_m$  样品 S4 的高倍 TEM 照片中可观察到样品中存在放射状孔道, 利用 TEM 照片标尺, 可估计出孔道尺寸为约 3 nm。

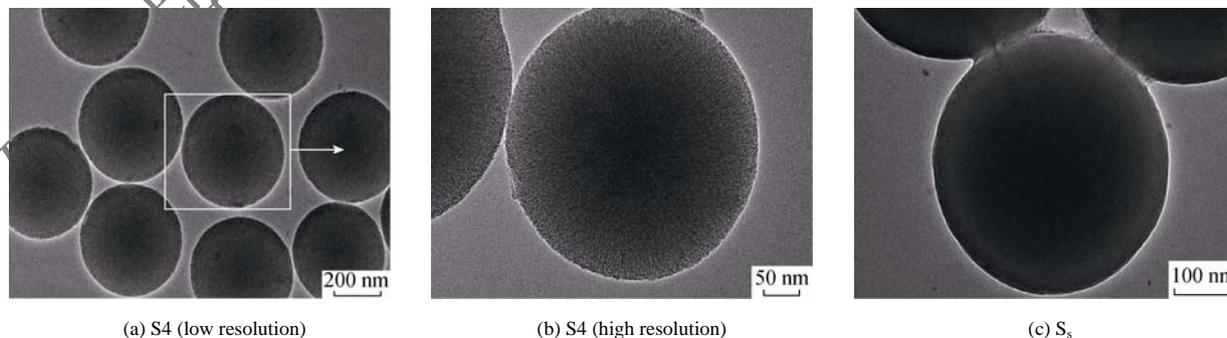


图 2 样品  $S_m$  S4 和  $S_s$  样品的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM images of  $S_m$  (S4) and sample  $S_s$

图 3 为样品  $S_m$  的氮气吸附/脱附等温线及相应的孔径分布曲线。样品  $S_m$  的比表面积、孔容及孔分

布等结构参数见表 1。由图 3 可见, 4 个样品的吸脱附等温线均在相对中比压区发生突跃, 属于较为典型的 IV 型等温线<sup>[18]</sup>; 从插图中孔分布曲线可以看出, 样品中存在的孔道尺寸分布较窄, 多集中在 2~3 nm。由表 1 可见, 样品  $S_m$  的孔容在 0.6~0.9  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $S_m$  样品均表现出超过 1 300  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积, 显著高于抛光对比试验用常规  $S_s$  颗粒 (450~500 nm, 11.3  $\text{m}^2/\text{g}$ )。样品的比表面积随着  $S_m$  样品中介孔孔径的减小而增大, 最小孔道尺寸样品  $S_m$  S2(2.43 nm) 对应最高的比表面积(1 456.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 说明样品  $S_m$  的比表面积主要由其介孔孔径以及孔道内表面所决定, 而常规  $S_s$  颗粒的比表面积则主要由其外表面所决定, 导致其比表面积明显受其粒径尺寸影响。

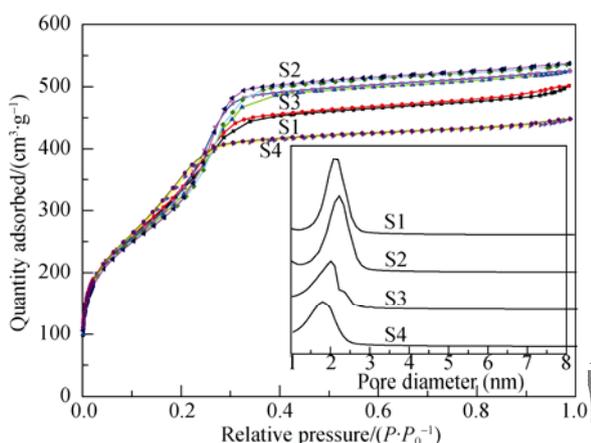


图 3 样品  $S_m$  的氮气吸附/脱附等温线及孔分布曲线  
Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves (inset) of sample  $S_m$

表 1 样品  $S_m$  的结构参数

Table 1 Structural properties of as-synthesized sample  $S_m$

Sample No.	Particle diameter/nm <sup>a</sup>	Pore volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Pore size/nm <sup>c</sup>	Surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) <sup>d</sup>
S1	260	0.789	2.63	1 411.6
S2	300	0.842	2.43	1 456.2
S3	380	0.834	2.44	1 434.3
S4	480	0.696	2.73	1 389.7

a: Determined by FESEM; b: Single-point pore volume determined at relative pressure of  $P/P_0 = 0.99$ ; c: BET method; d: BJH method from desorption branch.

图 4 为样品  $S_m$  的小角和广角 XRD 谱。4 个样品的小角衍射谱中均仅在  $2\theta=2.4^\circ \sim 2.6^\circ$  附近处出现了 1 个较为明显的衍射峰, 表明样品中的放射状介孔结构缺乏长程有序性<sup>[19]</sup>。插入的广角 XRD 谱中只在  $2\theta=23^\circ$  附近出现了 1 个宽化的衍射峰, 说明所得样品  $S_m$  为无定型结构。

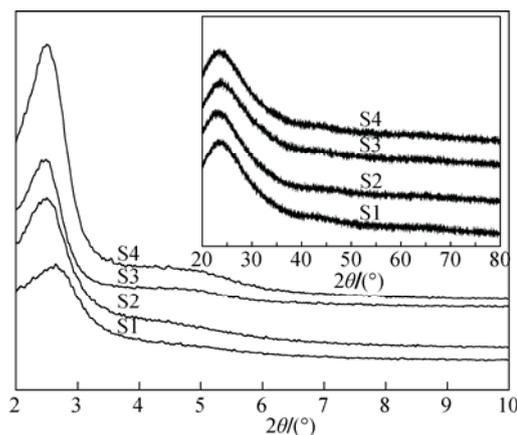


图 4 样品  $S_m$  的 XRD 谱  
Fig. 4 XRD patterns of obtained sample  $S_m$

## 2.2 $S_m$ 微球的抛光特性与机理分析

用 AFM 分析抛光前衬底表面的形貌特征, 结果见图 5。AFM 形貌图中的单位高度设定为 5 nm, 且均选取二维形貌图的一条对角线作为轮廓曲线的测量位置。在 AFM 高度图中, 较亮的区域表示该位置相对较高, 较暗的区域则表示该位置相对较低, 二维形貌图右侧的颜色柱表明色块与位置高度之间的对应关系。由图 5 可知, AFM 高度图的色差越小、颜色越均匀, 则表示被测样品表面越光滑平坦。从 AFM 三维形貌图(图 5a)可以看出, 未抛光衬底表面较为粗糙, 且存在大量微凸峰。此外, 二维形貌图(图 5b)中的色差较为严重, 说明样品表面的平整程度较低。轮廓曲线测定结果(图 5c)显示, 初始衬底表面的微观起伏集中在  $-1.6 \sim +1.7$  nm 范围内。

抛光后衬底表面的 AFM 形貌图及轮廓曲线如图 6 所示。对比图 5 可知, 经常规  $S_s$  磨料抛光后, 衬底表面三维形貌图(图 6a)中微凸峰的数量明显减少; 二维形貌图(图 6b)中各区域的色差也有一定程度的降低, 表明样品表面更趋于平整, 但仍能观察到较为明显的条状划痕; 衬底表面的微观起伏(图 6c)主要集中在  $-1.0 \sim +1.5$  nm 范围内, 抛光后表面粗糙度  $R_a$  和  $RMS$  值则分别降至 0.381 和 0.481 nm。上述结果表明,  $S_s$  磨料对氧化硅片表现出了一定的平坦化效果, 但衬底的表面质量仍有待进一步提高。

图 6d-f 为经  $S_m$  磨料(样品 S4)抛光后衬底表面 AFM 二维、三维形貌以及微观轮廓曲线。从图 6d-e 可以明显看出, 经  $S_m$  微球抛光后衬底表面更加趋于平整, 且无明显划痕等机械损伤, 衬底表面的粗糙度  $R_a$  和  $RMS$  值进一步分别降至 0.186 和 0.240 nm, 表面轮廓起伏(图 6f)主要集中在  $\pm 0.70$  nm 之间。

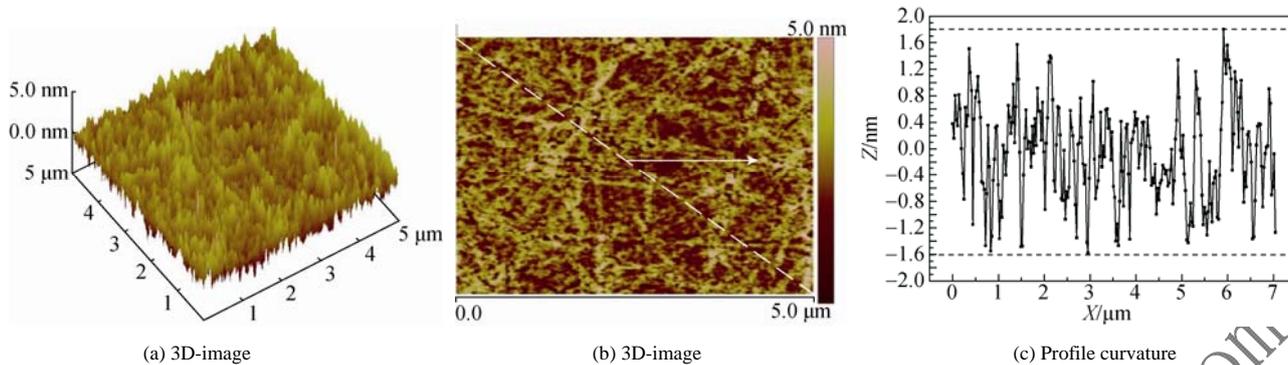


图 5 抛光前衬底表面 AFM 形貌和轮廓曲线  
Fig. 5 AFM images and corresponding line scan profile of substrates before polishing

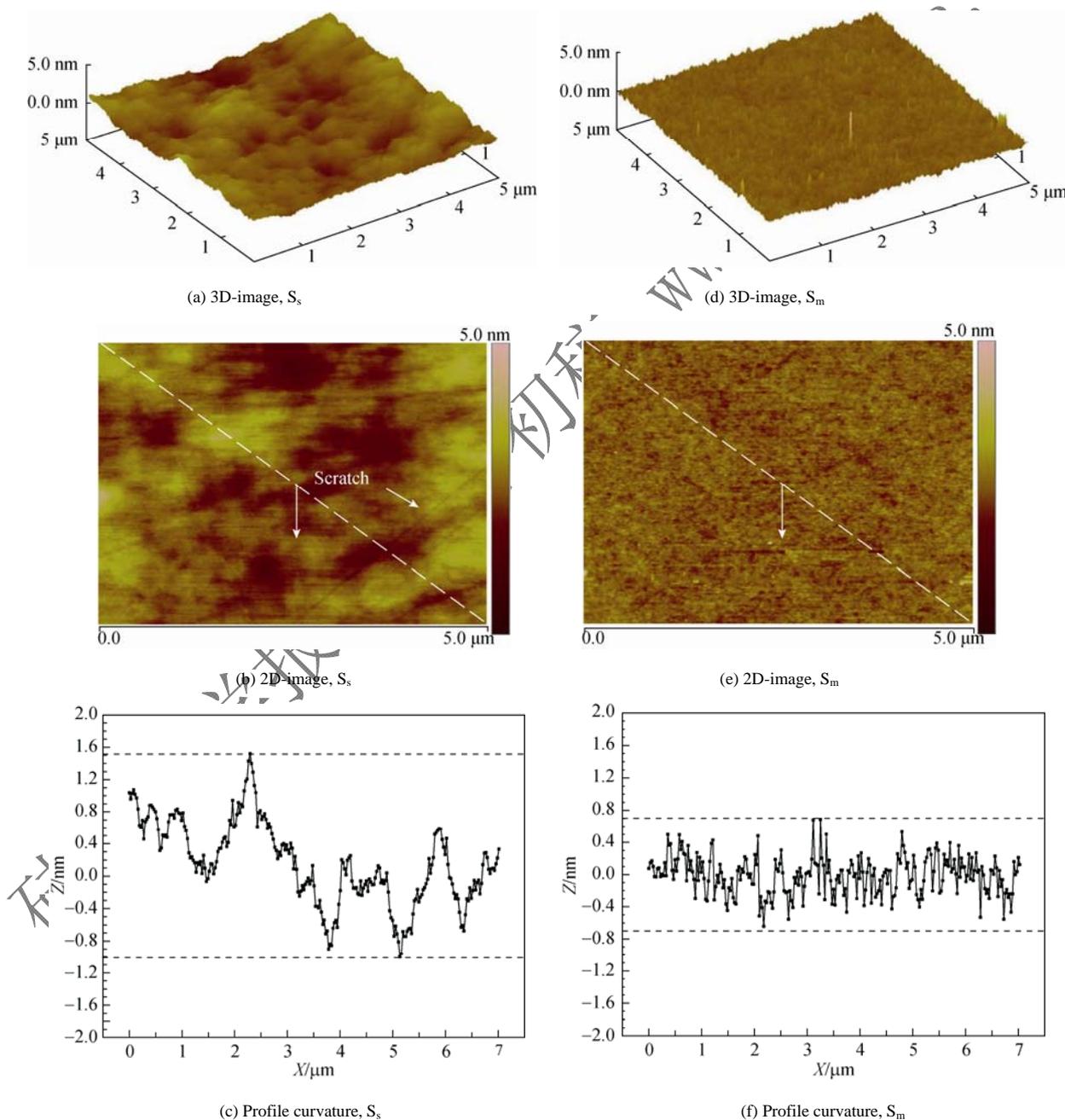


图 6 经  $S_s$  和  $S_m$  磨料抛光后衬底表面 AFM 形貌和轮廓曲线

Fig. 6 AFM images and corresponding line scan profiles of substrates after polishing with  $S_s$  and  $S_m$  particle abrasives

表 2 为抛光前后衬底表面粗糙度及材料去除率。由表 2 可知, 抛光前衬底表面的粗糙度  $Ra$  和  $RMS$  值分别为 0.668 和 0.844 nm,  $S_m$  磨料的抛光速率为 65 nm/min, 而  $S_m$  磨料的抛光速率则可达 93 nm/min, 提高了近 50%。所合成  $S_m$  磨料表现出更佳的平坦化特性, 说明氧化硅磨料的结构对其在抛光过程中的材料去除行为及抛光速率具有较为明显的影响。

表 2 抛光前后衬底表面粗糙度及材料去除率

Table 2 Surface roughness and material removal rate of substrates before and after polishing

Samples	Surface roughness/nm		MRR ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )
	Ra	RMS	
Before CMP	0.668	0.844	
After CMP with $S_s$ particles	0.381	0.481	65
After CMP with $S_m$ particles	0.186	0.240	93

热氧化硅片表层  $\text{SiO}_2$  薄膜的材料去除过程与玻璃抛光基本类似。通常认为, 在使用含碱性组分的水基抛光液进行抛光时, 衬底表层  $\text{SiO}_2$  薄膜首先发生水解, 水分子扩散进入  $\text{SiO}_2$  薄膜后使其表面羟基化, 将  $\text{Si}-\text{O}$  键转化成相对键能较弱的  $\text{Si}-\text{OH}$  键, 在表层形成相对易去除的凝胶软化层( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), 随后借助抛光液中磨料的机械磨损作用将软质层去除。在这种化学腐蚀与机械磨损的循环协同作用下, 最终实现硬脆衬底材料的超光滑表面加工。现有的  $\text{SiO}_2$ -CMP 机理与模型<sup>[20, 21]</sup>表明, 抛光后  $\text{SiO}_2$  薄膜的表面粗糙度主要由单个磨料在衬底表面产生的压痕深度所决定, 抛光速率则主要依赖于腐蚀软质层的形成以及参与磨损过程的有效磨料数量。因此, 深入理解  $\text{SiO}_2$  薄膜的材料去除过程及其影响因素, 就必须同时考虑化学腐蚀与机械磨损两者之间的相互促进与协同作用。

研究表明, 多孔材料的力学性质与常规实体材料相比存在明显差异, 通常表现为硬度( $H$ )和弹性模量( $E$ )的降低。此外, 多孔材料的力学特性还可以通过控制其内部孔道结构、孔径尺寸和孔隙率等进行调控。Swain 等<sup>[22]</sup>采用纳米压痕的方法, 发现多孔羟基磷灰石的  $H$  和  $E$  均随样品孔径尺寸的减小而降低。当孔径为 50 nm、孔隙率为 53.4% 时, 样品的  $H$  和  $E$  分别为  $0.79\pm 0.02$  和  $20.01\pm 0.23$  GPa。Clément 等<sup>[23]</sup>也发现了类似规律, 当硫酸钙薄膜样品的孔隙率为 56 % 时, 薄膜的  $H$  仅为  $38\pm 2$  MPa,  $E$  仅为  $2.2\pm 0.7$  GPa。Jauffrès 等<sup>[24]</sup>研究了氧化硅薄膜的孔结

构对其断裂特性的影响。在外加载荷作用下, 大孔薄膜和分级多孔薄膜首先会发生微量弹性变形, 随即发生大孔的坍塌; 而介孔薄膜则会发生明显的弹性恢复和弹塑性转变, 并定量测定出介孔氧化硅薄膜(孔径尺寸约 4 nm)的  $H$  和  $E$  分别为 1~2 和  $11.4\pm 0.4$  GPa。最近, Romeis 等<sup>[25]</sup>以扫描电子显微镜为观测平台, 实现了对单个实心氧化硅微球样品的原位单轴压缩试验, 测定出实心氧化硅微球的  $H$  和  $E$  分别为 13 和 76 GPa。

目前, 关于多孔材料力学性质的研究多针对于块体材料和薄膜材料, 微纳尺寸多孔微球材料力学特性的研究却鲜见报道且缺乏直接相关数据。基于上述讨论, 认为仍然有理由推测所制备的  $S_m$  微球将表现出比  $S_s$  微球相对较低的  $H$  和  $E$  值。一方面, 根据基于弹塑性接触力学的化学机械抛光机制, 具有低  $H$  和  $E$  的磨料有利于改善粒子与被加工表面之间的物理接触行为, 减小单个磨料与衬底之间的接触应力及压入深度; 另一方面, 由于多孔材料密度通常较低, 在相同固含量条件下, 抛光液中  $S_m$  磨料的数量将相对较多, 这将增加抛光垫与衬底之间有效磨料的数量。在给定抛光压力的条件下, 使得作用在单个磨料上的载荷以及磨料与衬底之间的接触应力降低。上述 2 个方面均有助于降低抛光后衬底表面粗糙度, 并有效避免出现划痕等表层机械损伤。与常规  $S_s$  磨料相比, 经  $S_m$  磨料抛光后衬底具有较低的表面粗糙度。此外, 具有类似弹簧状结构的  $S_m$  磨料在与衬底接触过程中, 可能会发生一定的弹性变形, 以提供必要的缓冲, 可以更加柔和地将抛光压力作用于工件表面, 这同样有利于降低压痕深度、增大磨粒与晶片之间的真实接触面积<sup>[26]</sup>, 进而减少机械损伤。考虑到抛光垫表面存在凹凸峰,  $S_m$  磨料的弹簧状结构还将有利于调节磨粒与晶片之间的接触状态, 以提高加工平整度。

介孔氧化硅材料通常可凭借其丰富的孔结构, 在液相中表现出极强的吸附特性。从化学腐蚀作用方面分析,  $S_m$  磨料可凭借其高比表面积, 增强对抛光浆料中活性化学组分的吸附能力<sup>[11-12]</sup>, 强化磨料与被抛工件表面局部真实接触区域内的化学反应活性, 有助于氧化硅片表面腐蚀软质层的形成, 从而提高材料去除率。同时, 含  $S_m$  磨料抛光液中有效磨粒数量增多也同样是抛光速率得以提高的原因之一。

在理论研究方面, Chen 等<sup>[27]</sup>曾用分子动力学模

拟的方法,探索了  $S_m$  磨料与氧化硅薄膜衬底之间的接触行为,分析了磨粒的孔径尺寸对压痕深度以及黏附效应的影响。根据模拟结果,Chen 等提出了“接触—压入—黏附”的材料去除机制。然而,一方面,分子动力学模拟会受到软硬件及势函数选取的限制,模拟结果往往与真实情况存在很大差异;另一方面,上述机制尚缺乏充分的直接证据,有待开展具体的实验加以验证。与传统刚性实体氧化硅磨料相比,具有放射状介孔结构的氧化硅磨料在降低抛光表面粗糙度、避免机械损伤以及提高抛光速率等方面具有较为明显的优势。但介孔氧化硅磨料在材料去除过程中的确切作用机制尚不清晰,此类非常规磨料在 CMP 中的材料去除方式和过程有待进一步明确。

### 3 结论

1) 以阳离子表面活性剂 CTAB 胶束为模板,通过改进的 Stöber 法在室温条件下合成了介孔氧化硅微球。样品中存在放射状介孔孔道,粒径范围在 260~480 nm。 $S_m$  微球样品具有高达 1300~1500  $m^2/g$  的比表面积,内部介孔孔道尺寸主要集中在 2~3 nm。

2) 经  $S_m$  磨料抛光后热氧化硅片表面粗糙度 RMS 值为 0.240 nm,表面轮廓起伏集中在  $\pm 0.70$  nm 范围内,抛光速率可达 93 nm/min,明显优于相当粒径的常规实体氧化硅磨料(0.481 nm,  $-1.0 \sim +1.5$  nm 和 65 nm/min),表明氧化硅磨料的结构对其抛光特性具有较为明显的影响,该类型磨料有望在实现硬脆衬底表面的高效无损伤加工领域发挥重要作用。

#### 参考文献:

- [1] PRAVEEN B V S, CHO B J, PARK J G, et al. Effect of lanthanum doping in ceria abrasives on chemical mechanical polishing selectivity for shallow trench isolation[J]. *Mat Sci Semicon Proc*, 2015, 33: 161–168.
- [2] CHEN A L, CHEN X, WANG Y Y, et al. Silica abrasives containing solid cores and mesoporous shells: Synthesis, characterization and polishing behavior for SiO<sub>2</sub> film [J]. *J Alloy Compd*, 2016, 663: 60–67.
- [3] 李燕. 22 nm 节点技术的铜抛光液中纳米复合物粒子的合成与表征[D]. 广州: 中山大学, 2009.  
LI Yan. Synthesis and characterization of composite nanoparticles in CMP slurry for 22 nm copper technology (in Chinese, dissertation). Guangzhou: Sun Yat-Sen University, 2009.
- [4] ARMINI S, WHELAN C M, MOINPOUR M, et al. Copper CMP with composite polymer core-silica shell abrasives: A defectivity study [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(1): H18–H26.
- [5] ARMINI S, MESSEMAEKER J, WHELAN C M, et al. Composite polymer core-ceria shell abrasive particles during oxide CMP: a defectivity study [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(9): H653–H660.
- [6] ZHANG L, WANG H, ZHANG Z, et al. Preparation of monodisperse polystyrene/silica core-shell nano-composite abrasive with controllable size and its chemical mechanical polishing performance on copper [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258: 1217–1224.
- [7] CHEN Y, LI Z N, MIAO N M. Polymethylmethacrylate (PMMA)/CeO<sub>2</sub> hybrid particles for enhanced chemical mechanical polishing performance [J]. *Tribol Int*, 2015, 82: 211–217.
- [8] CHEN A L, ZHANG Z F, LI X Z, et al. Evaluation of oxide chemical mechanical polishing performance of polystyrene coated ceria hybrid abrasives [J]. *J Mater Sci: Mater Electron* 2016, 27: 2919–2925.
- [9] MURATA J, UENO Y, YODOGAWA K, et al. Polymer/CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multicomponent core-shell particles for high-efficiency magnetic-field-assisted polishing processes [J]. *Int J Mach Tool Manu* 2016, 101: 28–34.
- [10] CHEN Y, LI Z N, MIAO N M. Synergetic effect of organic cores and inorganic shells for core/shell structured composite abrasives for chemical mechanical planarization [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 314: 180–187.
- [11] LEI H, WU X, CHEN R. Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2868–2872.
- [12] LEI H, JIANG L, CHEN R. Preparation of copper-incorporated mesoporous alumina abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate [J]. *Powder Technol*, 2012, 219: 99–104.
- [13] LI H, LEI H, CHEN R. Preparation of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite abrasives and their chemical mechanical polishing behaviors on hard disk substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 6174–6178.
- [14] CHEN S, LEI H, CHEN R. Preparation of porous alumina/ceria composite abrasive and its chemical mechanical polishing behavior [J]. *J Vac Sci Technol B*, 2013, 31: 021804–5.
- [15] FENG X D, SAYLE D C, WANG Z L, et al. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres [J]. *Science*, 2006, 312: 1504–1508.
- [16] YANG J P, SHEN D K, ZHOU Lei, et al. Spatially confined fabrication of core-shell gold nanocages@mesoporous silica for near-infrared controlled photothermal drug release [J]. *Chem Mater*, 2013, 25: 3030–3037.
- [17] NOONEY R I, THIRUNAVUKKARASU D, CHEN Y M, et al. Synthesis of nanoscale mesoporous silica spheres with controlled particle size [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 4721–4728.
- [18] STOECKEL D, WALLACHER D, ZICKLER G A, et al. Elucidating the sorption mechanism of dibromomethane in disordered mesoporous silica adsorbents [J]. *Langmuir*, 2015 31: 6332–6342.
- [19] TAN B, LEHMLER H J, VYAS SM, et al. Controlling nanopore size and shape by fluorosurfactant templating of silica [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 916–925.
- [20] LEE H S, JEONG H D, DORNFELD DA. Semi-empirical material

- 
- removal rate distribution model for SiO<sub>2</sub> chemical mechanical polishing (CMP) processes [J]. *Precis Eng*, 2013, 37: 483–490.
- [21] WANG Y G, CHEN Y, QI F, et al. A material removal model for silicon oxide layers in chemical mechanical planarization considering the promoted chemical reaction by the down pressure [J]. *Tribol Int*, 2016, 93: 11–16.
- [22] HE L, STANDARD O C, HUANG T T Y, et al. Mechanical behavior of porous hydroxyapatite [J]. *Acta Biomater*, 2008, 4: 577–586.
- [23] CLÉMENT P, MEILLE S, CHEVALIER J, et al. Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation [J]. *Acta Mater*, 2013, 61: 6649–6660.
- [24] JAUFFRÈS D, YACOU C, VERDIER M, et al. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and finite element modeling [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2011, 140: 120–129.
- [25] ROMEIS S, PAUL J, HERRE P, et al. Local densification of a single micron sized silica sphere by uniaxial compression [J]. *Scr Mater*, 2015, 108: 84–87.
- [26] CHEN Y, QIAN C, MIAO N M. Atomic force microscopy indentation to determine mechanical property for polystyrene-silica core-shell hybrid particles with controlled shell thickness [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 579: 57–63.
- [27] CHEN R, WU Y, LEI H, et al. Study of material removal processes of the crystal silicon substrate covered by an oxide film under a silica cluster impact: Molecular dynamics simulation [J]. *Appl Sur Sci*, 2014, 305: 609–616.

硅酸盐学报》作者初稿 www.jccsoc.com