

包覆结构 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合磨料的合成及其应用

陈 杨^{1,2}, 隆仁伟¹, 陈志刚¹

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 常州 213164;
2. 常州市高分子新材料重点实验室, 常州 213164)

摘要: 以正硅酸乙酯水解所得的 SiO_2 微球为内核, 采用均匀沉淀法制备具有草莓状包覆结构的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体。利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪(XPS)、动态光散射仪和 Zeta 电位测定仪等手段, 对所制备样品的物相结构、组成、形貌和粒径大小进行表征。将所制备的包覆结构 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体用于硅晶片热氧化层的化学机械抛光, 用原子力显微镜(AFM)观察抛光表面的微观形貌, 测量表面粗糙度, 并测量材料去除率。结果表明: 所制备的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒呈规则球形, 平均粒径为 150~200 nm, CeO_2 纳米颗粒在 SiO_2 内核表面包覆均匀。 CeO_2 颗粒的包覆显著地改变复合颗粒表面的电动力学行为, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒的等电点为 6.2, 且明显地偏向纯 CeO_2 ; CeO_2 外壳与 SiO_2 内核之间形成 Si—O—Ce 键, 两者产生化学键结合; 抛光后的硅热氧化层表面在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内粗糙度为 0.281 nm, 材料去除率达到 454.6 nm/min。

关键词: $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合磨料; 包覆; 化学机械抛光

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Synthesis and application of CeO_2 -coated SiO_2 composite abrasives

CHEN Yang^{1,2}, LONG Ren-wei¹, CHEN Zhi-gang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China;
2. Key Laboratory of Polymer Materials, Changzhou 213164, China)

Abstract: The SiO_2 nanoparticles prepared by the hydrolyzing tetraethylorthosilicate were directly coated with CeO_2 by chemical precipitation technique. The as-prepared samples were analyzed with X-ray diffractometry(XRD), transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer, dynamic light scatter and Zeta potential analyzer. The thermal oxide film covered silicon wafer was polished by CeO_2 -coated SiO_2 composite abrasives, and the polishing behavior of the novel composite abrasives was characterized by atomic force microscope (AFM). The results indicate that the monodisperse, spherical CeO_2 -coated SiO_2 particles have a particle size of 150–200 nm and are uniformly coated by the CeO_2 nanoparticles. The isoelectric point of CeO_2 -coated SiO_2 nanoparticles is about 6.2, which displays a significant shift toward pure CeO_2 . The shell CeO_2 is chemically bounded with SiO_2 core, and the Si—O—Ce bond forms between them. The surface roughness within $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ area of thermal oxide film polished by CeO_2 -coated SiO_2 composite abrasives is 0.281 nm, and the material removal rate reaches 454.6 nm/min.

Key words: CeO_2 -coated SiO_2 composite abrasives; coating; chemical mechanical polishing

超大规模集成电路(ULSI)正朝集成度提高、特征尺寸减少、互连线层数增多等方向发展, 对化学机械

抛光(Chemical mechanical polishing, CMP)技术的依赖也越来越大。 CeO_2 磨料由于具有很高的化学活性,

基金项目: 江苏省工业支撑计划资助项目(BE2008037); 常州市工业科技攻关资助项目(CE2007068, CE2008083)

收稿日期: 2009-03-23; 修订日期: 2009-05-25

通信作者: 陈志刚, 教授; 电话: 0519-86330002; E-mail: cy.jpu@126.com

在 ULSI 制程中被广泛应用于二氧化硅介质层的化学机械抛光^[1-2], 并且在精密光学系统制造^[3]中也有着广泛的使用, 表现出优秀的抛光能力。

近年来, 复合磨料的开发逐渐成为 CMP 领域中的一个研究热点。通过对纳米粒子的结构、形貌以及物理和/或化学性质进行微观设计, 希望能够进一步提高抛光表面质量、降低抛光表面缺陷。这项技术最典型的应用是 WANG 等^[4]采用火焰燃烧法制备 TiO₂掺杂球形 CeO₂ 粉体, 并成功应用于硅晶片的化学机械抛光, 使得抛光速率提高 50%, 表面缺陷降低 80%。

LEE 等^[5]和 SONG 等^[6]分别以氨水和氢氧化钠为沉淀剂, 制备了粒径在 300 nm 左右的包覆型 CeO₂/SiO₂ 复合粉体。肖保其等^[7]则以尿素为沉淀剂制备了亚微米级的 CeO₂/SiO₂ 复合磨料, 用于数字光盘玻璃基片的抛光。LEI 等^[8]还通过表面改性的方法, 在 Al₂O₃ 磨料表面接枝聚丙烯酰胺以降低其硬度, 使得玻璃基片抛光表面质量得到改善。ARMINI 等^[9-12]制备了以聚甲基丙烯酸酯为核, 表面包覆 SiO₂ 或 CeO₂ 颗粒的有机/无机复合磨料, 应用于 SiO₂ 介质层和铜的化学机械抛光。此外, CECIL 等^[13]也制备了一种以纳米 CeO₂ 颗粒为核, 表面包覆聚 N-异丙基丙烯酰胺的无机/有机复合磨料。

本文作者以单分散球形 SiO₂ 微球为内核、HMT 为沉淀剂, 采用液相沉淀法制备了具有不同包覆量的包覆型 CeO₂/SiO₂ 纳米复合磨料, 通过 TEM、XRD、XPS 和 DLS 等手段对其进行表征, 并将所制备的复合磨料配制成抛光浆料, 考察其对 SiO₂ 介质层的化学机械抛光性能, 用 AFM 观察抛光表面形貌、测量表面粗糙度, 并测量材料去除速率。

1 实验

1.1 SiO₂ 内核的制备

首先量取氨水 40.8 g 置于烧杯中, 加入去离子水 23.4 mL, 再加入适量的无水乙醇稀释至 500 mL, 搅拌均匀后置于 25 ℃恒温水浴中保温, 得到反应液 A。再称取正硅酸乙酯(TEOS)41.7 mL, 同样用足量的无水乙醇稀释至 500 mL, 得到反应液 B。在电磁搅拌的条件下缓慢地将反应液 B 滴加到反应液 A 中, 滴加完毕后继续搅拌 8 h, 陈化 16 h 后将沉淀物离心分离、洗涤(去离子水洗 2 遍, 无水乙醇洗 1 遍), 再置于 70 ℃的鼓风干燥箱中烘干, 将沉淀物用玛瑙研钵研磨后经 500 ℃煅烧 1 h, 即可得到单分散球形纳米 SiO₂ 粉体。

1.2 CeO₂/SiO₂ 复合粉体的制备

称取按上述工艺所制备的 SiO₂ 粉体 1 g, 分散到 50 mL 去离子水中, 并通过超声及机械搅拌强化分散, 再加入摩尔比为 1:5 的六水硝酸亚铈和六亚甲基四胺。将配制的反应溶液在电磁搅拌的条件下, 于 75 ℃下反应 2 h, 将沉淀物离心分离、洗涤(去离子水洗 2 遍、无水乙醇洗 1 遍), 再置于 70 ℃鼓风干燥箱中烘干、研磨, 再经 500 ℃煅烧 2 h, 即可得到淡黄色的 CeO₂/SiO₂ 复合粉体。在本实验中, 通过控制六水硝酸亚铈的加入量, 从而制备不同 CeO₂ 包覆量(20%、40%、60%、80%、100% 和 150%)的复合粉体, 其中 CeO₂ 颗粒的包覆量用 $[m(\text{CeO}_2)/m(\text{SiO}_2)] \times 100\%$ 表示。

1.3 样品的表征

利用 Rigaku X-III 射线衍射仪分析样品的物相结构, 扫描角度范围为 10°~80°; 用荷兰 Philips 公司 Tecnai-12 型透射电镜观察样品的形貌和粒径; 用美国 Thermo ESCALAB 250 型光电子能谱仪分析样品表面的化学组成及结合能; 用英国 Malvern 公司 Nano ZS 型纳米激光粒度分布及 Zeta 电位仪测量样品的粒度分布和等电点。

1.4 抛光试验

称取一定量的 CeO₂/SiO₂ 复合磨料配制成质量分数为 1% 的抛光浆料, 用氨水将浆料的 pH 值调至 10, 在室温下使用丹麦 Struers 公司 TegraForce-1/TrgraPol-15 型精密抛光机对 SiO₂ 介质层(在硅衬底上用热氧化法生长, 厚度约 1 μm)进行抛光实验。其抛光工艺参数为: 抛光压力 0.025 MPa, 抛光时间 1 min, 浆料流量 200 mL/min, 上盘和下盘转速分别为 90 r/min 和 60 r/min, 抛光垫材料为羊毛机织物(MP-Mol, 丹麦 Struers 公司)。

用原子力显微镜(Nanoscope IIIa, Multimode SPM, 美国 DI 公司, 纵向分辨率为 0.1 nm, 横向分辨率为 0.01 nm)观察抛光后晶片的表面微观形貌, 测量抛光表面粗糙度; 并用瑞士 METTLER TOLEDO XS105 型分析天平(精度为 0.01 mg)称量抛光前后质量差, 并换算成厚度差, 得到相应的材料去除率。

2 结果与分析

2.1 样品的 XRD 表征

所制备的 SiO₂、不同包覆量的 CeO₂/SiO₂ 复合粉

体以及纯 CeO₂ 的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 在制备的复合粉体中出现明显的立方相 CeO₂ 的特征衍射峰(JCPDS34-0394), 说明样品中存在 CeO₂。同时随着复合粉体中 CeO₂ 包覆量的增多, 样品的 XRD 谱中 SiO₂ 的衍射峰越来越不明显, 而 CeO₂ 的衍射峰却越来越强, 特别是当包覆量超过 60% 时, 几乎已经看不到 SiO₂ 的衍射峰, 由此可以推断 SiO₂ 内核表面几乎已经完全被 CeO₂ 包覆。

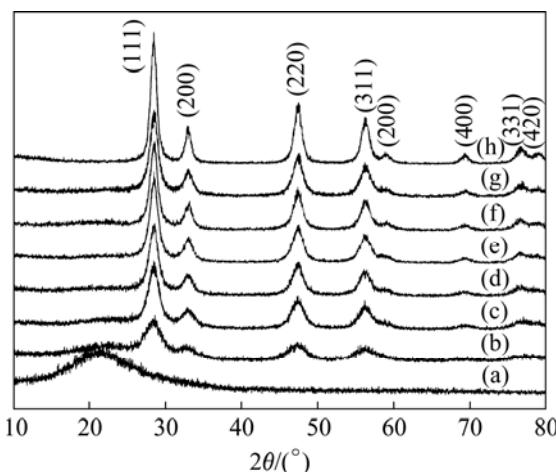


图 1 不同 CeO₂ 包覆量样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples with different coating amounts: (a) Pure SiO₂; (b) 20%; (c) 40%; (d) 60%; (e) 80%; (f) 100%; (g) 150%; (h) Pure CeO₂

2.2 样品的 TEM 观察

所制备 SiO₂ 粉体的 TEM 像和粒度分布如图 2 所示。从样品的 TEM 像可以看出, 所制备的 SiO₂ 颗粒呈球形, 粒径在 150~180 nm 左右, 分散性良好。而且从粒度分布曲线也可以看出, 样品的粒度分布很窄, 通过纳米激光粒度仪所测定的平均粒径为 166.5 nm, 与 TEM 像所观察到的颗粒大小基本一致。

所制备不同包覆量的 CeO₂/SiO₂ 复合粉体的 TEM 像如图 3 所示。由图 3 可以看出, 所制备的 CeO₂/SiO₂ 复合粉体呈球形, 其粒径在 150~200 nm 左右, 并具有草莓状的包覆结构, 包覆在 SiO₂ 表面上的 CeO₂ 颗粒的粒径在 5~10 nm 左右。当包覆量为 20% 和 40% 时, 样品中的 CeO₂ 纳米颗粒没有完全覆盖 SiO₂ 内核表面, 而且 CeO₂ 颗粒的包覆也不均匀。随着包覆量的增加, SiO₂ 内核表面上的 CeO₂ 颗粒逐渐增多; 当包覆量达到 60%、80% 和 100% 时, CeO₂ 颗粒能够将 SiO₂ 内核较为完整地包裹起来。其中包覆量为 80% 的样品经纳米激光粒度仪测定, 其平均粒径为 178.6 nm, 与 TEM 像所直接观察的结果也基本一致。但当包覆量达到

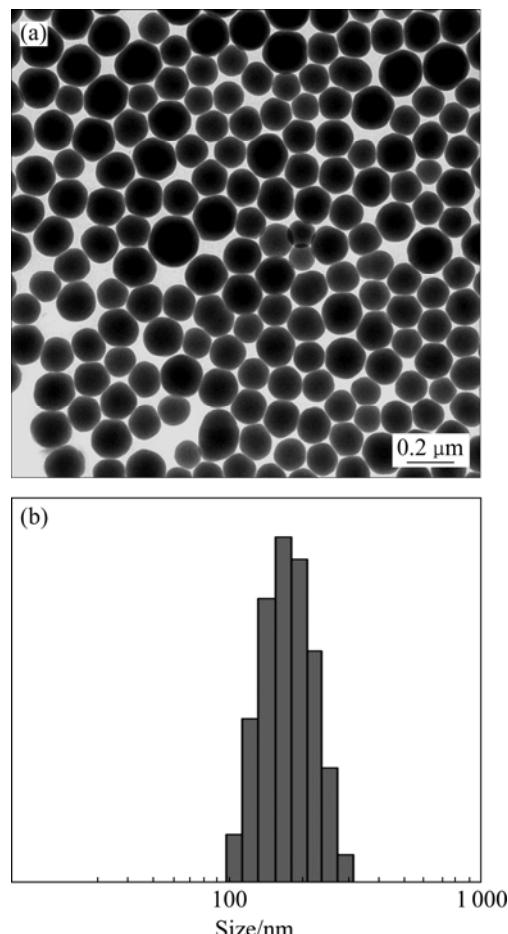


图 2 所制备 SiO₂ 粉体的 TEM 像和粒度分布

Fig.2 TEM image (a) and particle size distribution curve(b) of SiO₂ particles

150% 时, 样品中又会出现包覆不均匀的情况, 而且包覆在 SiO₂ 内核表面上的 CeO₂ 颗粒团聚现象较为明显, 并出现了单独形核的 CeO₂ 颗粒, 这可能是包覆反应中铈离子浓度过高, 导致局部浓度不均匀所造成的。

2.3 样品的 Zeta 电位测定

图 4 所示为纯 SiO₂、CeO₂/SiO₂ 复合粉体(包覆量为 80%)以及纯 CeO₂ 的 Zeta 电位随 pH 的变化曲线。由图 4 可以看出, 纯 SiO₂、CeO₂/SiO₂ 复合粉体以及纯 CeO₂ 的等电点(IEP)分别在 2.4、6.2 和 6.8 附近, 包覆粉体的等电点明显地从纯 SiO₂ 偏向纯 CeO₂。这也表明, 复合粉体的包覆并不是完全致密的, 或者说包覆粉体中的 SiO₂ 内核表面仍然对表面 CeO₂ 颗粒的 Zeta 电位产生影响^[5]。

2.4 样品的 XPS 分析

当材料表层原子的原子价态发生变化, 或与电负

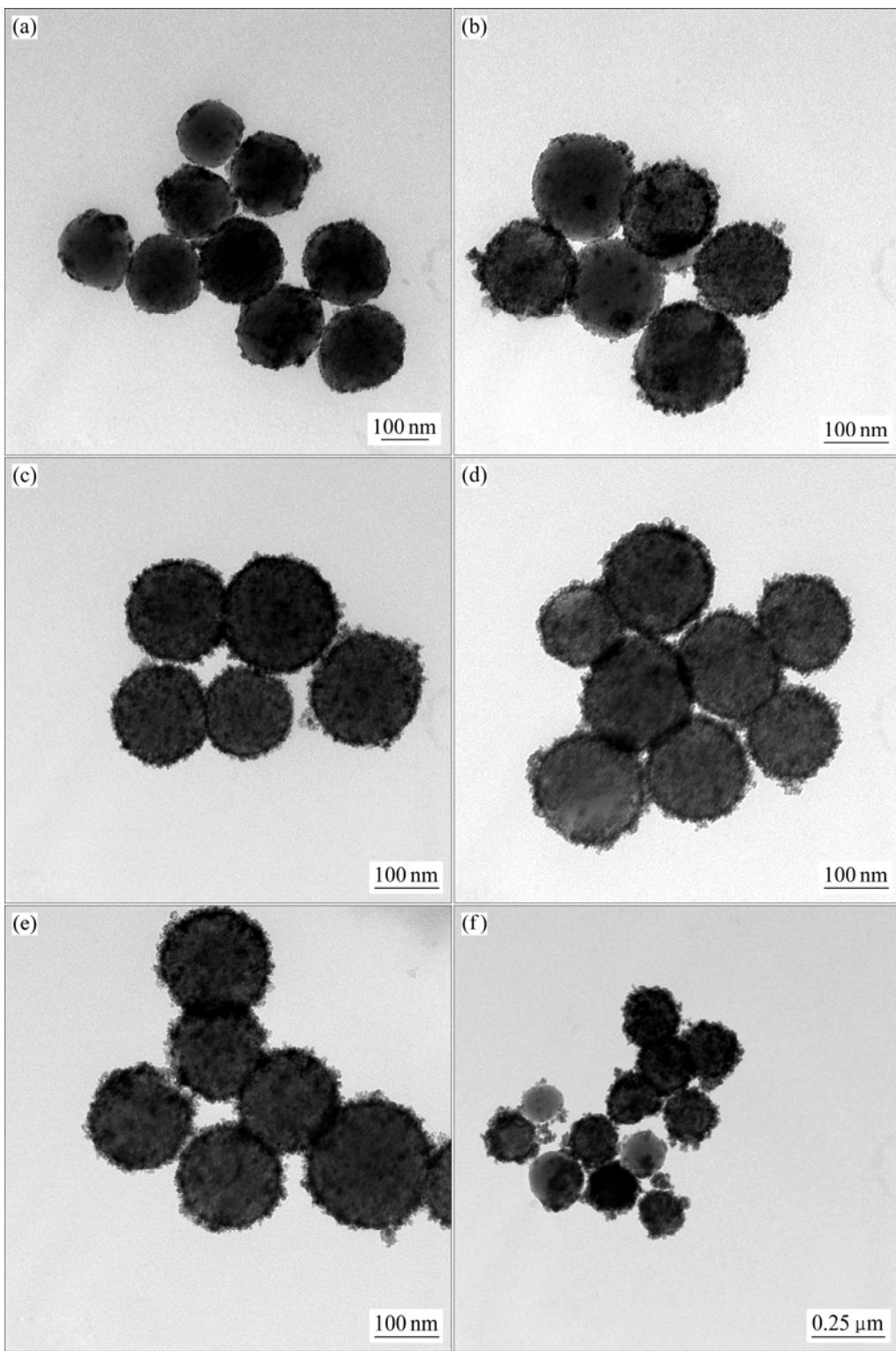


图3 不同包覆量的CeO₂/SiO₂纳米复合粉体的TEM像

Fig.3 TEM images of CeO₂-coated SiO₂ nanoparticles with different coating amounts: (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%; (e) 100%; (f) 150%

性不同的原子相结合时，原子的化学环境会发生改变，使得原子的外层价电子密度发生变化，内层电子受到原子核强烈的库仑作用，使电子的结合能发生变化。

因此，可以通过XPS来测定元素的结合能位移，从而推测原子可能所处的化学环境^[14]。

SiO₂、CeO₂以及CeO₂/SiO₂复合粉体(包覆量为

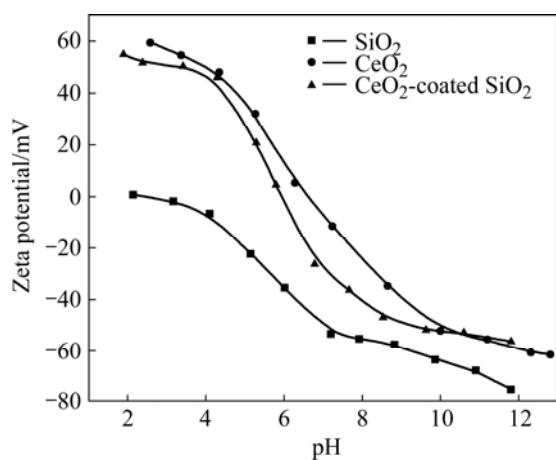


图4 SiO₂、CeO₂和CeO₂/SiO₂复合粉体的Zeta电位与pH的关系

Fig.4 Relationships between Zeta potentials of SiO₂, CeO₂, and CeO₂-coated SiO₂ nanoparticle and pH

80%)样品的O1s、Si2s和Ce3d的XPS谱分别如图5~7所示, 获得样品中Si、Ce和O元素的结合能如表1所列。

从图5~7和表1可以看出, 包覆样品中O1s(O—Ce)的结合能和谱强度几乎没有任何发生变化, 但Si2s及O1s(O—Si)的结合能分别降低了0.75和1 eV, Ce3d的结合能降低了0.3 eV, 发生了明显的化学位移。此外, 包覆样品的O1s(O—Si)、Si2s和Ce3d谱强度明显减弱。这可能是由于化学键的形成而导致Si、Ce和O元素的结合能发生变化。由此可以推断, 包覆样品中SiO₂内核表面的Ce元素以化学键与SiO₂表面结合, 即形成了Si—O—Ce键。由于Si的电负性比Ce大, 因此Si原子周围的电子密度增大, 屏蔽效应增大, 电子结合能减小; 同时, 与Si键合的O原子周围的电子密度也有所提高, 导致其电子结合能减低。

表1 SiO₂、CeO₂和CeO₂/SiO₂复合粉体样品的O1s、Si2s和Ce3d的结合能

Table 1 Binding energies of O1s, Si2s and Ce3d of SiO₂, CeO₂ and CeO₂-coated SiO₂ samples(eV)

Sample	Si2s	Ce3d	O1s	
			O—Si	O—Ce
CeO ₂ -coated SiO ₂	154.10	919.40	532.25	529.70
CeO ₂	—	919.70	—	529.75
SiO ₂	154.85	—	533.25	—

2.5 抛光表面的AFM观察

经CeO₂/SiO₂纳米复合磨料(包覆量为80%)抛光

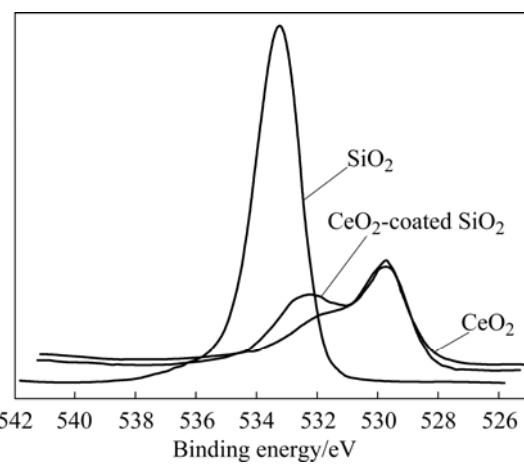


图5 SiO₂、CeO₂和CeO₂/SiO₂复合粉体样品的O1s XPS谱

Fig.5 O1s XPS spectra of SiO₂, CeO₂, and CeO₂-coated SiO₂ samples

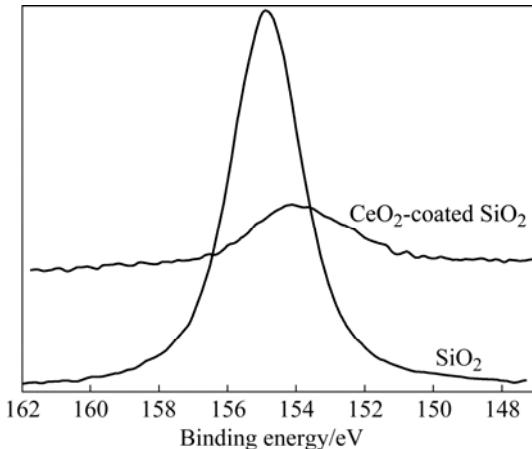


图6 SiO₂和CeO₂/SiO₂复合粉体样品的Si2s XPS谱

Fig.6 Si2s XPS spectra of SiO₂ and CeO₂-coated SiO₂ samples

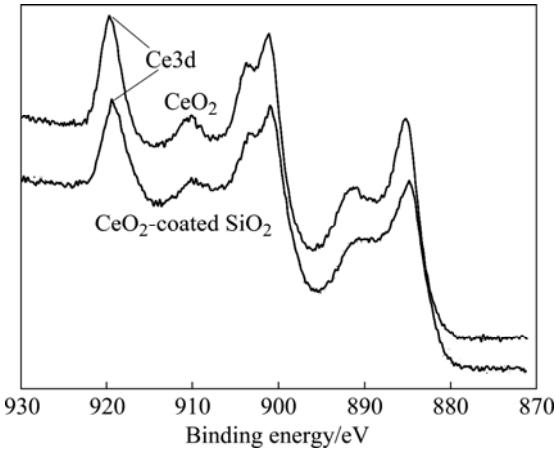


图7 CeO₂和CeO₂/SiO₂复合粉体样品的Ce3d XPS谱

Fig.7 Ce3d XPS spectra of CeO₂ and CeO₂-coated SiO₂ samples

后, 硅晶片热氧化层的 AFM 微观二维形貌和三维形貌如图 8 所示。从图 8 可以看出, 抛光后硅晶片表面没有产生严重的机械划伤和划痕, 平整度较好, 在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内抛光表面粗糙度为 0.281 nm , 粗糙度均方根值为 0.418 nm , 经测定去除率可达到 454.6 nm/min 。对比文献[5]、[15]和[16]可知, 该包覆结构 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合磨料可以在满足抛光表面质量的基础上, 有效地提高材料的去除率。

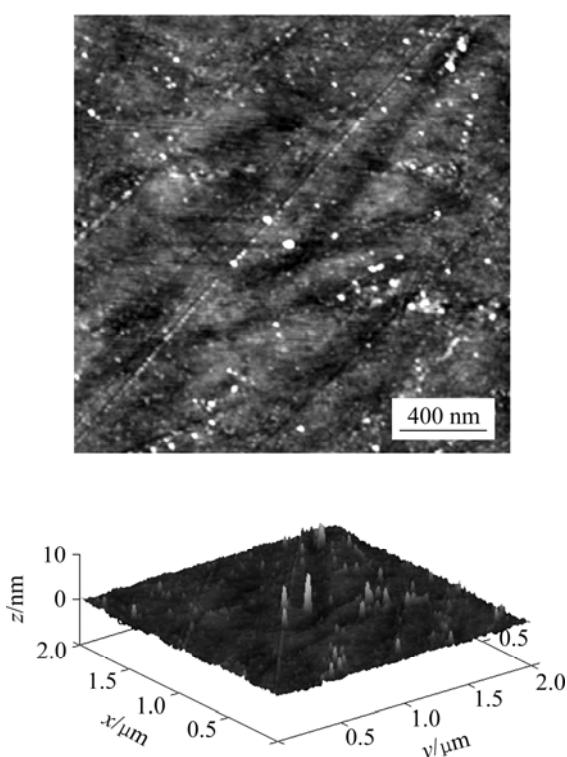


图 8 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合磨料抛光后硅晶片热氧化表面 AFM 观形貌

Fig.8 AFM images of oxide wafer surface after being polished with CeO_2 -coated SiO_2 composite abrasives

3 结论

1) 以自制的纳米 SiO_2 微球为内核, 采用均匀沉淀法成功制备了球形、具有草莓状包覆结构, 粒径在 $150\sim200 \text{ nm}$ 的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体。Zeta 电位分析表明, CeO_2 颗粒的包覆显著地改变了复合颗粒表面的电动力学行为, 使得其等电点明显的偏向纯 CeO_2 。XPS 分析结果显示, 包覆样品中 $\text{O}1s(\text{O}-\text{Si})$ 和 $\text{Si}2s$ 的结合能发生了明显的化学位移, 由此可推断 CeO_2 颗粒与 SiO_2 内核之间形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$ 键, 两者产生化学键结合。

2) 经抛光后的硅晶片热氧化层表面在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内粗糙度为 0.281 nm , 抛光表面平整, 材料去除率达到 454.6 nm/min 。

REFERENCES

- [1] PARK B Y, LEE H S, PARK K H, KIM H J, JEONG H D. Pad roughness variation and its effect on material removal profile in ceria-based CMP slurry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203(1/3): 287–292.
- [2] SONG Xiao-lan, XU Da-yu, ZHANG Xiao-wei, SHI Xun-da, JIANG Nan, QIU Guan-zhuo. Electrochemical behavior and polishing properties of silicon wafer in alkaline slurry with abrasive CeO_2 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(1): 178–182.
- [3] WANG Liang-yong, ZHANG Kai-liang, SONG Zhi-tang, FENG Song-lin. Ceria concentration effect on chemical mechanical polishing of optical glass[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4951–4954.
- [4] FENG Xiang-dong, SAYLE D C, WANG Zhong-lin, PARAS M S, SANTORA B, SUTORIK A C, SAYLE T X T, YANG Yi, DING Yong, WANG Xu-dong, HER Y S. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres[J]. Science, 2006, 312: 1504–1508.
- [5] LEE S H, LU Z Y, BABU S V, MATIJEVIĆ E. Chemical mechanical polishing of thermal oxide films using silica particles coated with ceria[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(10): 2744–2749.
- [6] SONG Xiao-lan, JIANG Nan, LI Yu-kun, XU Da-yu, QIU Guan-zhou. Synthesis of CeO_2 -coated SiO_2 nanoparticle and dispersion stability of its suspension[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(1): 128–135.
- [7] 肖保其, 雷红. 纳米 $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ 复合磨粒的制备及其抛光特性研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(2): 103–107.
XIAO Bao-qi, LEI Hong. Preparation of nano $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ composite particles and their polishing performance[J]. Tribology, 2008, 28(2): 103–107.
- [8] LEI Hong, LU Hai-shen, LUO Jian-bin, LU Xin-chun. Preparation of α -alumina-g-polyacrylamide composite abrasive and chemical mechanical polishing behavior[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3005–3008.
- [9] ARMINI S, WHELAN C M, MOINPOUR M, MAEX K. Composite polymer core-silica shell abrasives: The effect of polishing time and slurry solid content on oxide CMP[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(9): 243–247.
- [10] ARMINI S, WHELAN C M, MOINPOUR M, MAEX K.

- Composite polymer core-silica shell abrasives: The effect of the shape of the silica particles on oxide CMP[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(6): 401–406.
- [11] ARMINI S, de MESSEMAEKER J, WHELAN C M, MOINPOUR M, MAEX K. Composite polymer core-ceria shell abrasive particles during oxide CMP: A defectivity study[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(9): 653–660.
- [12] ARMINI S, WHELAN C M, MAEX K. Engineering polymer core-silica size in composite abrasives for CMP applications[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(10): 280–284.
- [13] CECIL A C, SUBRAHMANYA R M, ASHOK K, VINAY K G. Novel ceria-polymer microcomposites for chemical mechanical polishing[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 3090–3096.
- [14] 王其祥, 潘海斌, 宋宝珍, 李洪钟. XPS研究Fe₂O₃纳米粒子表面覆无机膜[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 782–786.
- WANG Qi-xiang, PAN Hai-bin, SONG Bao-zhen, LI Hong-zhong. Surface properties of inorganic coated Fe₂O₃ nanoparticles characterized by XPS[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(4): 782–786.
- [15] PARK S W, SEO Y J, LEE W S. A study on the chemical mechanical polishing of oxide film using a zirconia (ZrO₂)-mixed abrasive slurry (MAS)[J]. Microelectronic Engineering, 2008, 85: 682–688.
- [16] KIM N H, KO P J, CHOI G W, SEO Y J, LEE W S. Chemical mechanical polishing (CMP) mechanisms of thermal SiO₂ film after high-temperature pad conditioning[J]. Thin Solid Films, 2006, 504: 166–169.

(编辑 李向群)