



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115058199 A

(43) 申请公布日 2022.09.16

(21) 申请号 202210989564.7

(22) 申请日 2022.08.18

(71) 申请人 广东粤港澳大湾区黄埔材料研究院
地址 510530 广东省广州市黄埔区连云路
388号

(72) 发明人 王杰 黄晓伟 袁黎光 钱金龙
杨小牛

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245
专利代理师 宫爱鹏

(51) Int. Cl.
C09G 1/02 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)

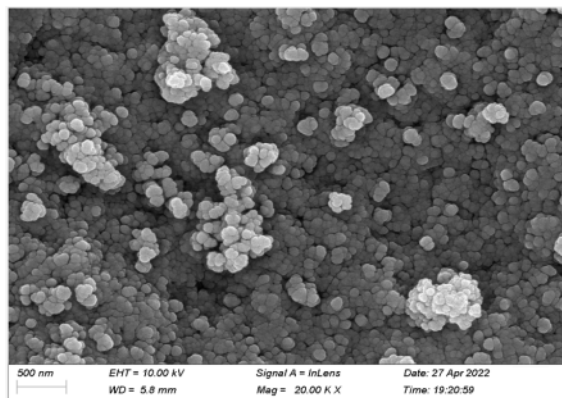
权利要求书2页 说明书8页 附图9页

(54) 发明名称

一种高分散类球纳米氧化铈抛光液及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高分散类球纳米氧化铈抛光液及其应用,抛光液包括类球纳米氧化铈粉体;所述类球纳米氧化铈粉体的制备方法,包括如下步骤:(1)将四价铈盐与聚乙烯吡咯烷酮溶液混合配成铈盐溶液,并添加沉淀剂和氧化剂,于70-90℃高速剪切,直至生成沉淀,制得前驱体浆液;(2)将前驱体浆液洗涤至中性,然后进行喷雾干燥,得到氧化铈前驱体,向其中添加助熔盐,并细化物料,再次进行喷雾干燥;(3)将得到的物料进行煅烧,得到纳米氧化铈粉体。所得产品粒径可控,形貌均一,粒度分布范围窄,拥有极高的分散性,不会划伤抛光件的表面,更容易获得低粗糙度的表面。



1. 一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,包括类球纳米氧化铈粉体;所述类球纳米氧化铈粉体的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将四价铈盐与聚乙烯吡咯烷酮溶液混合配成铈盐溶液,并添加沉淀剂和具有漂白性的氧化剂,于70-90℃高速剪切,直至生成沉淀,制得前驱体浆液;

(2) 将前驱体浆液洗涤至中性,然后进行喷雾干燥,得到氧化铈前驱体,在氧化铈前驱体中添加助熔盐,并细化物料,再次进行喷雾干燥;

(3) 将步骤(2)得到的物料进行煅烧,得到纳米氧化铈粉体。

2. 根据权利要求1所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,所述助熔盐为氯化铵、氯化钠、氯化钾、氟化钠、碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾、氟化钾、硅酸钠、硅酸钾、硫酸钠、硫酸钾、氯化钙中的至少一种;

所述四价铈盐为碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、硝酸盐和硫酸盐中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求2所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,所述沉淀剂为氢氧化钾、碳酸氢铵、碳酸氢钾、氨水、乙二胺和己二胺中的至少一种;

所述聚乙烯吡咯烷酮为:PVPK15、PVPK30、PVPK60、PVPK90中的一种或两种以上;

所述四价铈盐为硝酸铈iv、硝酸铈铵、硫酸铈铵和硫酸铈iv中的一种或两种以上;

所述氧化剂为次氯酸、次氯酸钾、次氯酸钠、次氯酸钙、过硫酸钾中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,步骤(1)所述铈盐溶液的浓度为0.5~5mol/L;铈盐与沉淀剂、氧化剂的摩尔比为(0.5~5):(0.5~1.5):(0.01~0.05);所述助熔盐与四价铈盐的摩尔比为0.01~20:1。

5. 根据权利要求4所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,步骤(2)喷雾干燥的温度为230±50℃;步骤(3)所述煅烧温度为600~850℃;所述煅烧的过程为:从室温~400℃,升温速率为0.1℃~50℃/min;从400~850℃,升温速率为0.1℃~50℃/min;焙烧20~200min。

6. 根据权利要求1所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,类球纳米氧化铈粉体粒度分布中D50粒径为0.08~0.15um,D90粒径为0.15~0.25um,PDI≤0.1。

7. 根据权利要求1~6任意一项所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,步骤(3)以重量百分比计,包括如下组分:

纳米类球形氧化铈粉体0.01%-10%;分散剂0.01%-2%;润湿剂0.1%-20%;络合剂0.01%-2%;酸性pH调节剂0.1%-2%;余量为水。

8. 根据权利要求7所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,步骤(3)以重量百分比计,所述纳米类球形氧化铈磨料为0.2%-6%;分散剂0.1%-1%;润湿剂0.2%-10%;络合剂0.2%-1%;酸性pH调节剂0.2%-1%;余量为水;所述抛光液的pH为3.5~5.5。

9. 根据权利要求7所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,其特征在於,步骤(3)所述分散剂为:聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙烯酸及其盐类、烷基酚聚氧乙烯醚其中一种或多种;

所述酸性pH调节剂为酒石酸、草酸、乙酸、甘氨酸、柠檬酸、丁二酸、水杨酸、油酸、醋酸和抗坏血酸其中一种或多种,所述抛光液的pH值控制在4.0-5.0;

所述络合剂为羟基亚乙基二膦酸及其盐类、乙二胺四乙酸及其盐类、乙二酸、焦磷酸钾、硫代硫酸钾中的一种或多种;

所述润湿剂为乙醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇、二甲基亚砷、吐温-80、二甘醇中的至少一种。

10. 权利要求1~9任意一项所述的一种高分散类球纳米氧化铈抛光液在含硅固体抛光中应用。

一种高分散类球纳米氧化铈抛光液及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体的超精密加工技术领域,具体涉及一种高分散类球纳米氧化铈抛光液及其应用。

背景技术

[0002] 随着集成电路技术的快速发展,半导体硅片的尺寸在不断地扩大,目前最大的硅片直径已经增加到300mm,处于其边缘范围内的芯片总数占有很大比例,因此硅片边缘的加工质量将直接影响整个硅片上的芯片总量及成品率,这使得对硅片衬底边缘的要求越来越高。化学机械抛光(CMP)是目前最为普遍的半导体材料表面平整技术,它是将机械摩擦和化学腐蚀相结合的工艺,兼具了二者的优点,可以获得比较完美的晶片表面。

[0003] 目前,主流的大尺寸硅片抛光方法依然采用粗抛、中抛、精抛三步。其中,粗抛过程中要求在保证硅片表面质量的同时,尽可能提高抛光液的去除效率。

[0004] 而氧化铈作为磨料应用于半导体用化学机械抛光浆液已有大量报道。中国专利CN112908834A公布了一种不同粒径的纳米氧化铈应用于硅晶圆衬底快速绿色环保双面抛光,但其仅能通过控制浆料固含量来减少粗颗粒的分布,且使用固含量高,不能保证去除效率和表面质量。W02007046420A1公布了一种氧化铈浆料、氧化铈抛光液以及使用其抛光衬底的方法,其提供了通过使氧化铈粒子的分散性达到最大状态而减小粗大粒子的含有比率,从而实现减少抛光损伤以及使抛光高速化的氧化铈浆料、氧化铈抛光液以及使用其抛光衬底的方法。上述两种方法通过提高分散性减少粗大粒子的含有比率,并不能从根本上去除大颗粒,使用过程中仍存在划伤的问题。

[0005] 因此,通过合成粒径大小可控、形貌均一且分散性优异的一类球纳米氧化铈粉末,将其制成抛光液,从而提高抛光效果成为了研究的重点。

发明内容

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种高分散类球纳米氧化铈抛光液,先制备粒径可控,形貌均一,拥有极高的分散性的类球纳米氧化铈,再以该氧化铈为磨料的CMP抛光液,提高了抛光液的稳定性,在含硅固体的抛光中,能获得高精度的表面面型效果。

[0007] 本发明的技术方案如下:

纳米氧化铈粉末的制备,包括如下步骤:

(1) 将四价铈盐与聚乙烯吡咯烷酮水溶液(浓度为5-30%)混合配成铈盐溶液,并添加沉淀剂和具有漂白性的氧化剂,于70-90℃高速剪切,直至生成沉淀,制得前驱体浆液;

(2) 将前驱体浆液洗涤至中性,然后进行喷雾干燥,得到氧化铈前驱体,在氧化铈前驱体中添加助熔盐,并通过球磨等方式细化物料(使其粒度D50为 $1\mu\text{m}\pm 0.2\mu\text{m}$),再次进行喷雾干燥;

(3) 将步骤(2)得到的物料进行煅烧,得到纳米氧化铈粉体。

[0008] 优选地,所述助熔盐为氯化铵、氯化钠、氯化钾、氟化钠、碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾、

氟化钾、硅酸钠、硅酸钾、硫酸钠、硫酸钾、氯化钙中的至少一种。

[0009] 优选地,所述四价铈盐为碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、硝酸盐或硫酸盐,以及这些盐的混合物。

[0010] 优选地,所述四价铈盐为硝酸铈 iv、硝酸铈铵、硫酸铈铵和硫酸铈 iv 中的一种或两种以上。

[0011] 优选地,所述沉淀剂为氢氧化钾、碳酸氢铵、碳酸氢钾、氨水、乙二胺和己二胺中的至少一种。

[0012] 优选地,所述聚乙烯吡咯烷酮为:PVPK15、PVPK30、PVPK60、PVPK90中的一种或两种以上。

优选地,所述氧化剂为次氯酸、次氯酸钾、次氯酸钠、次氯酸钙、过硫酸钾中的一种或两种以上。

[0013] 优选地,步骤(1)所述铈盐溶液的浓度为0.5~5mol/L;铈盐与沉淀剂、氧化剂的摩尔比为(0.5~5):(0.5~1.5):(0.01~0.05);所述助熔盐与四价铈盐的摩尔比为0.01~20:1。

[0014] 优选地,步骤(3)所述煅烧温度为600~850℃。

[0015] 优选地,所述煅烧的过程为:从室温~400℃,升温速率为0.1℃~50℃/min;从400~850℃,升温速率为0.1℃~50℃/min;焙烧20~200min;冷却即可;步骤(2)喷雾干燥的温度为230±50℃。

[0016] 优选地,类球纳米氧化铈粉体粒度分布中D50粒径为0.08~0.15um,D90粒径为0.15~0.25um,PDI≤0.1。

[0017] 纳米氧化铈抛光液的制备:将所述纳米氧化铈粉末、酸性pH 调节剂、分散剂、润湿剂、络合剂和水混合,高速剪切分散,即可得产品。

[0018] 优选地,以重量百分比计,纳米类球形氧化铈粉体0.01%-10%;分散剂0.01%-2%;润湿剂0.1%-20%;络合剂0.01%-2%;酸性pH调节剂0.1%-2%;余量为水。

[0019] 优选地,以重量百分比计,所述纳米类球形氧化铈磨料为0.2%-6%;分散剂0.1%-1%;润湿剂0.2%-10%;络合剂0.2%-1%;酸性pH调节剂0.2%-1%;余量为水;所述抛光液的pH为3.5~5.5。

[0020] 优选地,所述分散剂为:聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30、PVPK60)、聚乙二醇(PEG4000或者PEG6000)、聚丙烯酸及其盐类、烷基酚聚氧乙烯醚其中一种或多种。

[0021] 优选地,所述酸性pH调节剂为酒石酸、草酸、乙酸、甘氨酸、柠檬酸、丁二酸、水杨酸、油酸、醋酸或抗坏血酸其中一种或多种其中一种或多种,所述抛光液的pH值控制在4.0-5.0。

[0022] 优选地,所述络合剂为羟基亚乙基二膦酸及其盐类、乙二胺四乙酸及其盐类、乙二酸、焦磷酸钾、硫代硫酸钾中的一种或多种。

[0023] 优选地,所述湿润剂为乙醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇、二甲基亚砷、吐温-80、二甘醇中的至少一种。

[0024] 所述的类球纳米氧化铈抛光液在含硅固体抛光中应用。所述含硅固体包括在半导体基底上形成的含硅薄膜、硅片、精密光学玻璃等。

[0025] 现有国内纳米氧化铈抛光液分散性较差,PDI不能达到0.1以下,无法满足高要求的抛光精度和抛光面型。本发明使用带有漂白性的次氯酸类和过硫酸类强氧化剂来控制过

前驱体 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 形貌,通过助熔剂复合前驱体 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 焙烧控制纳米氧化铈粉体粒径,所得产品粒径可控,形貌均一,经过高速剪切和分散配液后,所得氧化铈抛光液分散性好。以该氧化铈为磨料的 CMP抛光液,提高了抛光液的稳定性,实现了抛光液兼具高切削量、高表面质量,可在含硅固体抛光中应用,尤其是在氧化硅膜硅晶圆切片和精密光学玻璃抛光应用中显示出优良的平坦化抛光精度。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

(1) 本发明制备方法简单,合成反应时间且反应容易控制,实现了类球纳米氧化铈的单颗粒一次粒径在15-200nm可控,且球形度高、分布窄。

[0027] (2) 本发明制备纳米氧化铈粉体所得的抛光液,拥有极高的分散性,流动性强,更容易获得低粗糙度的表面。

[0028] (3) 用类球纳米氧化铈分散后制得的抛光液,极易分散,能很好地控制D90大颗粒,保证抛光液的稳定性,从而确保不会划伤抛光件的表面,更容易获得高精度的表面面型效果。

附图说明

[0029] 图1为实施例1所得粉体分散后的激光粒度分析结果;其中曲线对应左侧的累积(%),柱状对应右侧频率(%),下同。

[0030] 图2为实施例1所得粉体的X射线衍射分析结果。

[0031] 图3为实施例1所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0032] 图4为实施例2所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0033] 图5为实施例3所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0034] 图6为实施例4所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0035] 图7为实施例5所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0036] 图8为实施例6所得粉体的电子扫描显微镜分析结果。

[0037] 图9是实施例1的抛光空白晶片的粗糙度测量图。

[0038] 图10为实施例2所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0039] 图11为实施例3所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0040] 图12为实施例4所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0041] 图13为实施例5所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0042] 图14为实施例6所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0043] 图15为对比例1所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0044] 图16为对比例2所得粉体分散后的激光粒度分析结果。

[0045] 图17是本发明粉体制备方法的流程图。

具体实施方式

[0046] 下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述,但本发明的实施方式不限于此,对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

[0047] 实施例1

纳米氧化铈粉末的制备:

(1) 配制原料:以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)溶液为分散剂溶液介质,配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液,浓度为0.5mol/L、pH为12的氢氧化钾沉淀剂溶液,浓度为0.1mol/L的过硫酸钾氧化剂溶液。

[0048] (2) 反应:以铈盐混合溶液1L/min、氢氧化钾溶液1.5L/min、次氯酸钾溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中,加热温度为80℃,在高速剪切(转速3000r/min)作用下生成沉淀,制得前驱体浆液。

[0049] (3) 洗涤和离心:将前驱体浆液洗涤至中性,然后经过高速离心(离心速度12000r/min)分离得到前驱体粘稠液。

[0050] (4) 喷雾干燥:稀释前驱体粘稠液,将其在230℃下喷雾干燥90min,通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0051] (5) 前驱体复合干燥:按氧化铈前驱体质量比的10%添加氯化铵(氯化铵与四价铈盐的摩尔比为2.5:1)混合搅拌,通过砂磨的方式细化物料(粒度D50 1 μ m),再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0052] (6) 焙烧:前驱体在从室温~400℃,时间为20min,升温速率为9℃/min;400~800℃,时间为100min,升温速率为4℃/min;800℃,氧化焙烧时间40min;随炉冷却至室温,即可得到纳米氧化铈粉体。

[0053] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为100nm。

[0054] 纳米氧化铈抛光液的制备:

依次3g聚乙烯吡咯烷酮K30、0.3g 乙二胺四乙酸、5g吐温-80加入到491.7g超纯水中,搅拌温度为30℃,搅拌速度为500r/min,搅拌至均匀溶解,制成预混液;然后取5g甘氨酸和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中,搅拌至均匀溶解;最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入,继续搅拌50min,使其pH值等于4.5,即得纳米氧化铈抛光液。

[0055] 实施例2

纳米氧化铈粉末的制备:

(1) 配制原料:以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)溶液为分散剂溶液介质,配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液,浓度为0.5mol/L、pH为12的氢氧化钾沉淀剂溶液,浓度为0.1mol/L的过硫酸钾氧化剂溶液。

[0056] (2) 反应:以铈盐混合溶液1L/min、氢氧化钾溶液1.5L/min、次氯酸钾溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中,加热温度为80℃,转速为3000r/min,在高速剪切作用下生成沉淀,制得前驱体浆液。

[0057] (3) 洗涤和离心:将前驱体浆液洗涤至中性,然后经过高速离心分离得到前驱体粘稠液。

[0058] (4) 喷雾干燥:稀释前驱体粘稠液,将其在230℃下喷雾干燥,通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0059] (5) 前驱体复合干燥:按氧化铈前驱体质量比的10%添加氯化钠混合搅拌,通过砂磨的方式细化物料,再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0060] (6) 焙烧:前驱体在从室温~400℃,时间为20min,升温速率为9℃/min;400~750℃,时间为100min,升温速率为3.5℃/min;750℃,氧化焙烧时间40min;随炉冷却至室温,即

可得到纳米氧化铈粉体。

[0061] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为30nm。

[0062] 纳米氧化铈抛光液的制备：

依次3g聚乙二醇PEG4000、0.3g 乙二胺四乙酸、5g乙二醇加入到491.7g超纯水中，搅拌温度为30℃，搅拌速度为500r/min，搅拌至均匀溶解，制成预混液；然后取5g酒石酸和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中，搅拌至均匀溶解；最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入，继续搅拌50min，使其pH值等于4.5，即得纳米氧化铈抛光液。

[0063] 实施例3

纳米氧化铈粉末的制备：

(1) 配制原料：以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)溶液为分散剂溶液介质，配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液，浓度为0.5mol/L、pH为12的氢氧化钾沉淀剂溶液，浓度为0.1mol/L的次氯酸钾氧化剂溶液。

[0064] (2) 反应：以铈盐混合溶液1L/min、氢氧化钾溶液1.5L/min、次氯酸钙溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中，加热温度为80℃，转速为3000r/min，在高速剪切作用下生成沉淀，制得前驱体浆液。

[0065] (3) 洗涤和离心：将前驱体浆液洗涤至中性，然后经过高速离心分离得到前驱体粘稠液。

[0066] (4) 喷雾干燥：稀释前驱体粘稠液，将其在230℃下喷雾干燥，通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0067] (5) 前驱体复合干燥：按氧化铈前驱体质量比的10%添加氯化铵混合搅拌，通过砂磨的方式细化物料，再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0068] (6) 焙烧：前驱体在从室温~400℃，时间为20min，升温速率为9℃/min；400~650℃，时间为80min，升温速率为3.125℃/min；650℃，氧化焙烧时间30min；随炉冷却至室温，即可得到纳米氧化铈粉体。

[0069] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为20nm。

[0070] 纳米氧化铈抛光液的制备：

依次3g聚丙烯酸钠、0.3g 羟基亚乙基二膦酸、5g乙二醇加入到491.7g超纯水中，搅拌温度为30℃，搅拌速度为500r/min，搅拌至均匀溶解，制成预混液；然后取5g柠檬酸和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中，搅拌至均匀溶解；最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入，继续搅拌50min，使其pH值等于4.5，即得纳米氧化铈抛光液。

[0071] 实施例4

纳米氧化铈粉末的制备：

(1) 配制原料：以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)溶液为分散剂溶液介质，配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液，浓度为0.5mol/L、pH为8的碳酸氢钾沉淀剂溶液，浓度为0.1mol/L的过硫酸钾氧化剂溶液。

[0072] (2) 反应：以铈盐混合溶液1L/min、碳酸氢钾溶液1.5L/min、次氯酸钠溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中，加热温度为80℃，转速为3000r/

min,在高速剪切作用下生成沉淀,制得前驱体浆液。

[0073] (3) 洗涤和离心:将前驱体浆液洗涤至中性,然后经过高速离心分离得到前驱体粘稠液。

[0074] (4) 喷雾干燥:稀释前驱体粘稠液,将其在230℃下喷雾干燥,通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0075] (5) 前驱体复合干燥:按氧化铈前驱体质量比的10%添加硅酸钠混合搅拌,通过砂磨的方式细化物料,再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0076] (6) 焙烧:前驱体在从室温~400℃,时间为20min,升温速率为9℃/min;400~850℃,时间为40min,升温速率为11.25℃/min;850℃,氧化焙烧时间30min;随炉冷却至室温,即可得到纳米氧化铈粉体。

[0077] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为200nm。

[0078] 纳米氧化铈抛光液的制备:

依次3g聚乙烯吡咯烷酮K30、0.3g 乙二胺四乙酸、5g二甲基亚砷加入到491.7g超纯水中,搅拌温度为30℃,搅拌速度为500r/min,搅拌至均匀溶解,制成预混液;然后取5g柠檬酸和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中,搅拌至均匀溶解;最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入,继续搅拌50min,使其pH值等于4.5,即得纳米氧化铈抛光液。

[0079] 实施例5

纳米氧化铈粉末的制备:

本发明与实施例1的不同之处在于:采用过硫酸钾为氧化剂。

[0080] (1) 配制原料:以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮溶液为分散剂溶液介质,配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液,浓度为0.5mol/L、pH为12的氢氧化钾沉淀剂溶液,浓度为0.1mol/L的过硫酸钾氧化剂溶液。

[0081] (2) 反应:以铈盐混合溶液1L/min、氢氧化钾溶液1.5L/min、过硫酸钾溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中,加热温度为80℃,转速为3000r/min,在高速剪切作用下生成沉淀,制得前驱体浆液。

[0082] (3) 洗涤和离心:将前驱体浆液洗涤至中性,然后经过高速离心分离得到前驱体粘稠液。

[0083] (4) 喷雾干燥:稀释前驱体粘稠液,将其在230℃下喷雾干燥,通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0084] (5) 前驱体复合干燥:按氧化铈前驱体质量比的10%添加氯化铵混合搅拌,通过砂磨的方式细化物料,再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0085] (6) 焙烧:前驱体在从室温~400℃,时间为20min,升温速率为9℃/min;400~800℃,时间为100min,升温速率为4℃/min;800℃,氧化焙烧时间40min;随炉冷却至室温,即可得到纳米氧化铈粉体。

[0086] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为80nm。

[0087] 纳米氧化铈抛光液的制备:

依次3g聚乙烯吡咯烷酮K30、0.3g 乙二胺四乙酸、5g吐温-80加入到491.7g超纯水中,搅拌温度为30℃,搅拌速度为500r/min,搅拌至均匀溶解,制成预混液;然后取5g甘氨酸

和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中,搅拌至均匀溶解;最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入,继续搅拌50min,使其pH值等于4.5,即得纳米氧化铈抛光液。

[0088] 实施例6

纳米氧化铈粉末的制备:

本发明与实施例1的不同之处在于:采用氯化钠为助熔盐。

[0089] (1) 配制原料:以超纯水稀释的10wt%聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)溶液为分散剂溶液介质,配制浓度为2.0mol/L的硝酸铈和浓度为0.36mmol/L的硝酸铈铵混合母铈盐溶液,浓度为0.5mol/L、pH为12的氢氧化钾沉淀剂溶液,浓度为0.1mol/L的过硫酸钾氧化剂溶液。

[0090] (2) 反应:以铈盐混合溶液1L/min、氢氧化钾溶液1.5L/min、次氯酸钾溶液0.2L/min的流量加入到带有聚四氟乙烯内衬的加热搅拌罐中,加热温度为80℃,在高速剪切(转速3000r/min)作用下生成沉淀,制得前驱体浆液。

[0091] (3) 洗涤和离心:将前驱体浆液洗涤至中性,然后经过高速离心(离心速度12000r/min)分离得到前驱体粘稠液。

[0092] (4) 喷雾干燥:稀释前驱体粘稠液,将其在230℃下喷雾干燥90min,通过旋风分离得到氧化铈前驱体。

[0093] (5) 前驱体复合干燥:按氧化铈前驱体质量比的10%添加氯化钠混合搅拌,通过砂磨的方式细化物料,再次进行步骤(4)喷雾干燥。

[0094] (6) 焙烧:前驱体在从室温~400℃,时间为20min,升温速率为9℃/min;400~800℃,时间为100min,升温速率为4℃/min;800℃,氧化焙烧时间40min;随炉冷却至室温,即可得到纳米氧化铈粉体。

[0095] 本实施例制得的纳米氧化铈粉体一次粒径平均为60nm。

[0096] 纳米氧化铈抛光液的制备:

依次3g聚乙烯吡咯烷酮K30、0.3g 乙二胺四乙酸、5g吐温-80加入到491.7g超纯水中,搅拌温度为30℃,搅拌速度为500r/min,搅拌至均匀溶解,制成预混液;然后取5g甘氨酸和25g细化好的20wt%纳米氧化铈浆料、加入到490g超纯水中,搅拌至均匀溶解;最后在10000r/min高速搅拌下将预混液缓慢倒入,继续搅拌50min,使其pH值等于4.5,即得纳米氧化铈抛光液。

[0097] 对比例1

与实施例1的不同之处在于:使用浓度为0.1mol/L的浓硝酸作为氧化剂替换带有漂白性的强氧化剂,其他步骤同实施例1。

[0098] 对比例1的前驱体氢氧化亚铈在形成沉淀过程中会发生团聚和成核,这会导致前驱体颗粒大小不一,且球形度不够。而带有漂白性的强氧化剂在一定温度下,可以很好的起到阻聚的作用,同时可以使晶核更加圆润。

[0099] 将配制好的抛光液过滤,后用于氧化硅膜硅晶圆切片抛光。测得硅的去除速率为3524.2A/min,表面粗糙度为0.46nm,硅片表面无残留,无划痕。

[0100] 对比例2

与实施例1的不同之处在于:未使用助熔剂,其他步骤同实施例1。将配制好的抛光液过滤,后用于氧化硅膜硅晶圆切片抛光。测得硅的去除速率为3968.5A/min,表面粗糙度

为1.12nm,硅片表面无残留,无划痕。

[0101] 对比例3

与实施例1的不同之处在于:使用进口氧化铈抛光液:Baikalox CP10S。

[0102] 将配制好的抛光液过滤,后用于氧化硅膜硅晶圆切片抛光。测得硅的去除速率为3866.1A/min,表面粗糙度为0.46nm,硅片表面无残留,无划痕。

[0103] 对比例4

与实施例1的不同之处在于:使用市售纳米氧化铈粉体,所采用纳米氧化铈为宣城晶瑞新材料有限公司VK-CeO₃,配液操作同实施例1。

[0104] 将配制好的抛光液过滤,后用于氧化硅膜硅晶圆切片抛光。测得硅的去除速率为2884.7A/min,表面粗糙度为0.58nm,硅片表面无残留,无划痕。

[0105] 氧化硅膜硅晶圆切片抛光条件相同,抛光参数如下:使用苏州赫瑞特X62 D9B2M-T型抛光机,抛光盘材质为阻尼布,抛光压力为20kg,抛光时间为10min,抛光盘转速为25rpm,中心齿轮转速比为0.32,化学机械抛浆料流速为100mL/min。抛光所用晶圆切片均由上海兹曦电子科技有限公司提供。氧化硅膜厚度由J.A.Woollam公司的光谱椭偏仪-RC2[®]测得,用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得氧化硅薄膜去除速率,抛光时间为1分钟。粒度分布图由马尔文帕纳科(英国)的纳米粒度及Zeta电位分析仪ZetasizerUltra测得。粗糙度测量方法:由美国布鲁克公司的ICON原子力显微镜测得,五点测试,点测试区域面积为0.1um×0.1um。测试结果详见下表1。

[0106] 表1

序号	氧化铈平均一次粒径	去除率 (Å/min)	粗糙度 Ra (nm)	划痕	分散系数 PDI	D90 粒径 (nm)
实施例 1	100nm	5226.4	0.27	无	0.0831	168.35
实施例 2	30nm	4345.1	0.23	无	0.0837	217.59
实施例 3	20nm	4112.4	0.21	无	0.1578	156.19
实施例 4	180nm	5851.2	0.42	无	0.1942	265.33
实施例 5	60nm	4988.6	0.35	无	0.1547	244.73
实施例 6	60nm	4882.4	0.28	无	0.0915	236.31
对比例 1	-	3524.2	0.46	无	0.3499	380.91
对比例 2	-	3968.5	1.12	无	0.4265	1168.52
对比例 3	-	3866.1	0.46	无	0.2216	290.62
对比例 4	-	2884.7	0.58	无	0.2863	396.82

上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

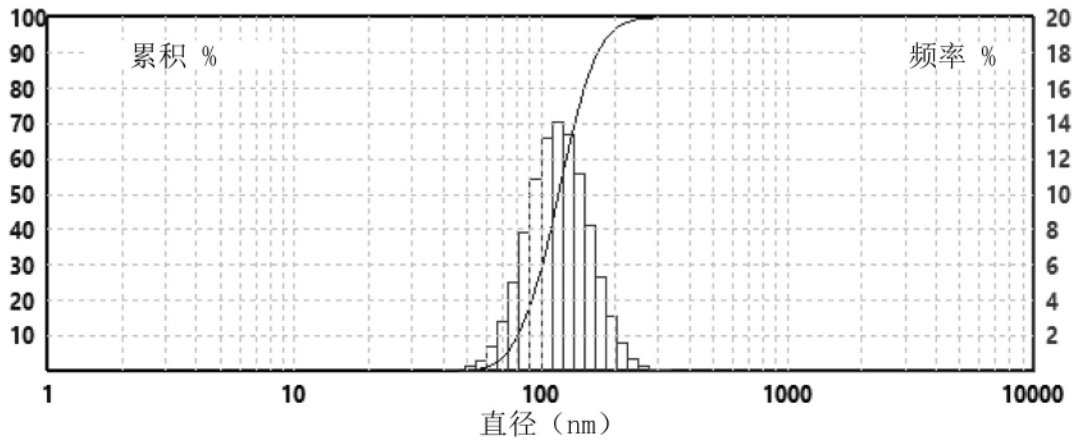


图1

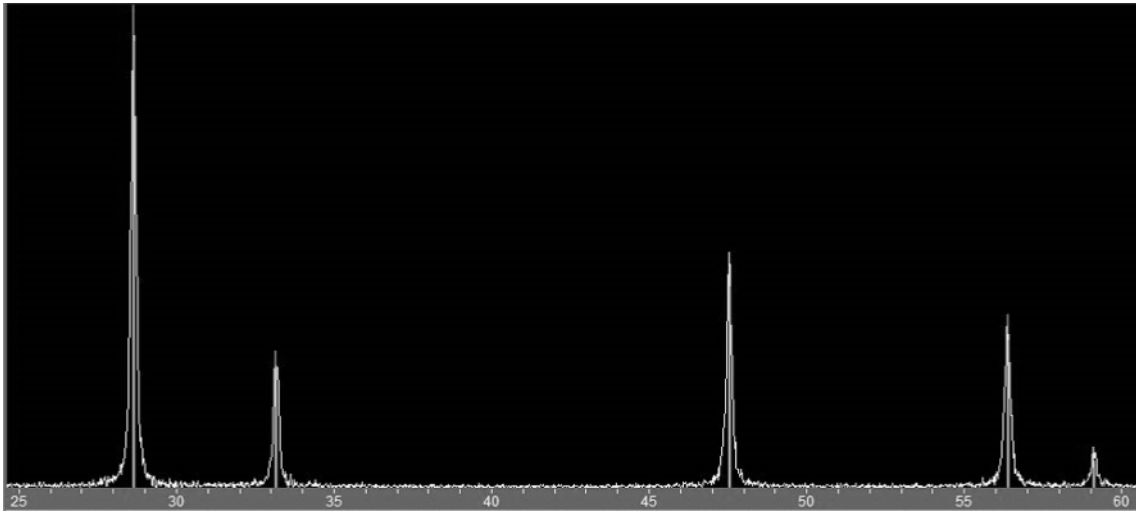


图2

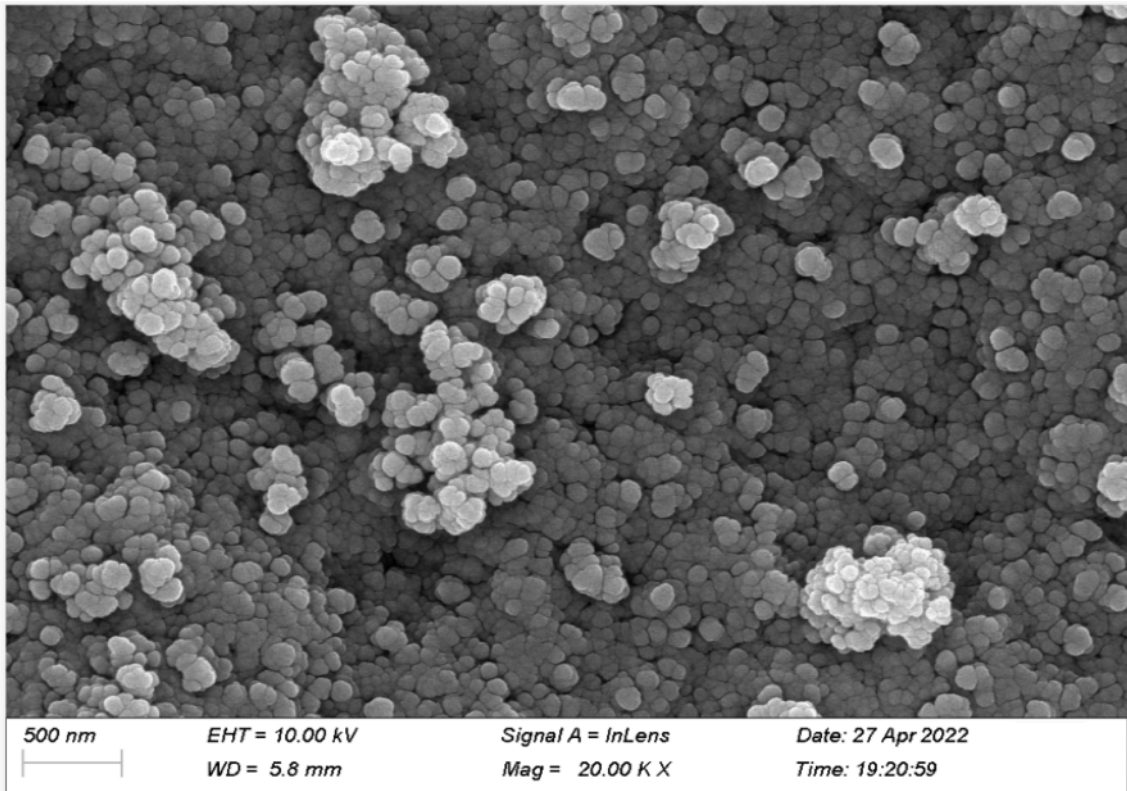


图3

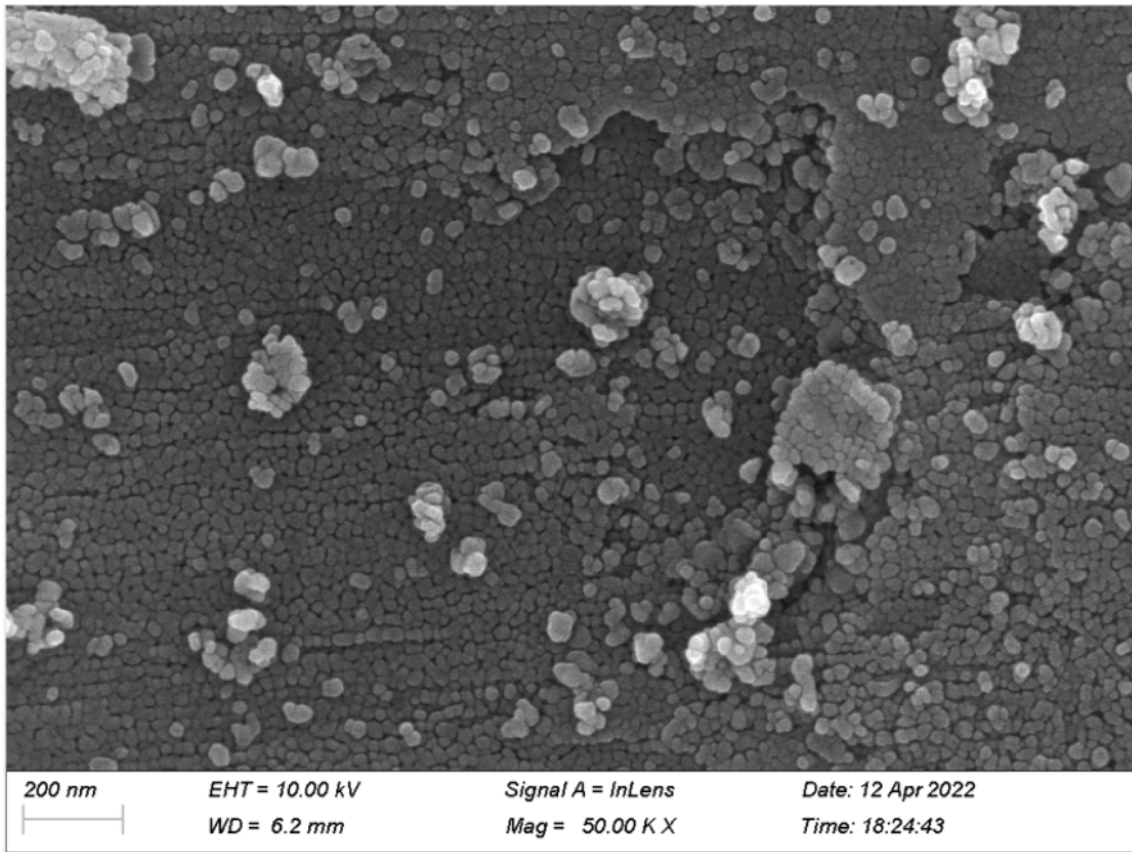


图4

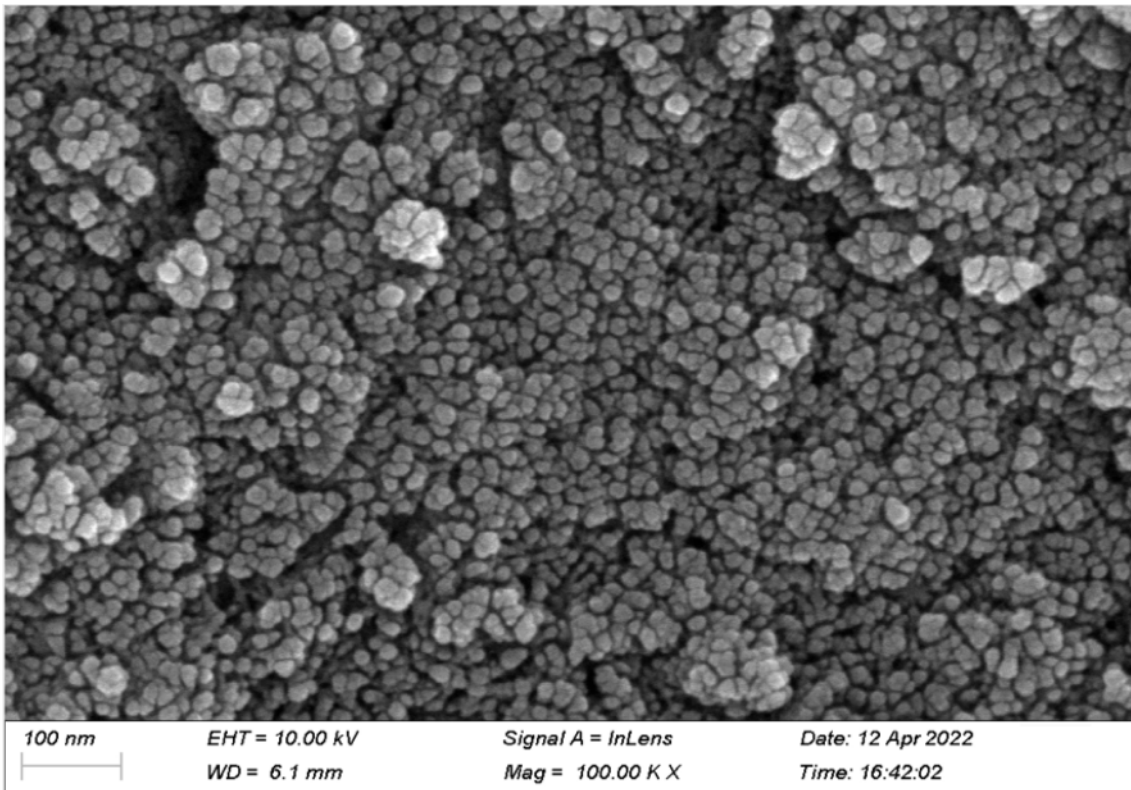


图5

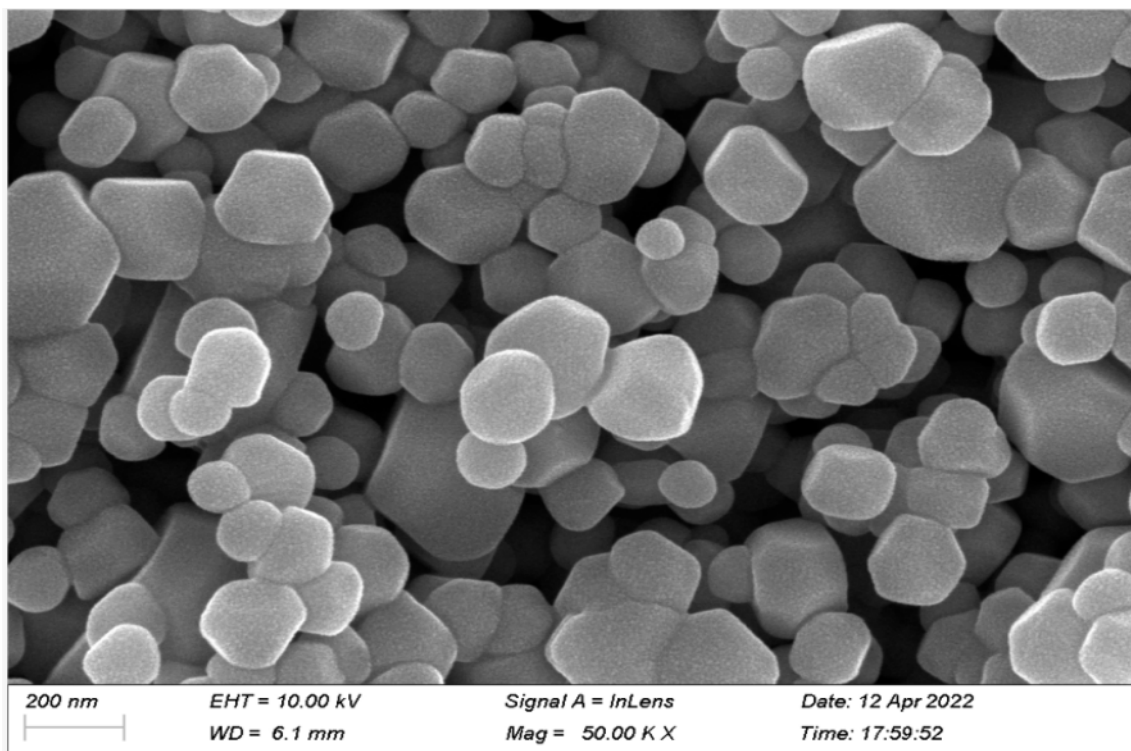


图6

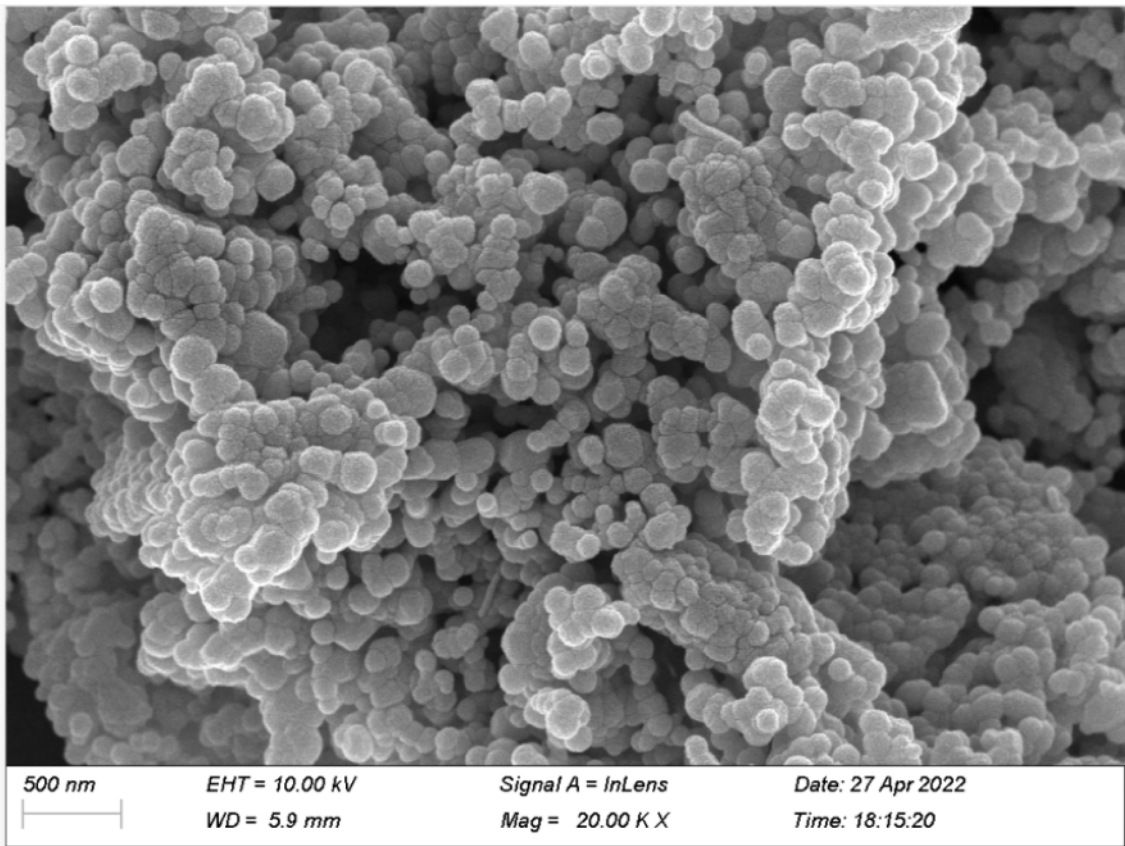


图7

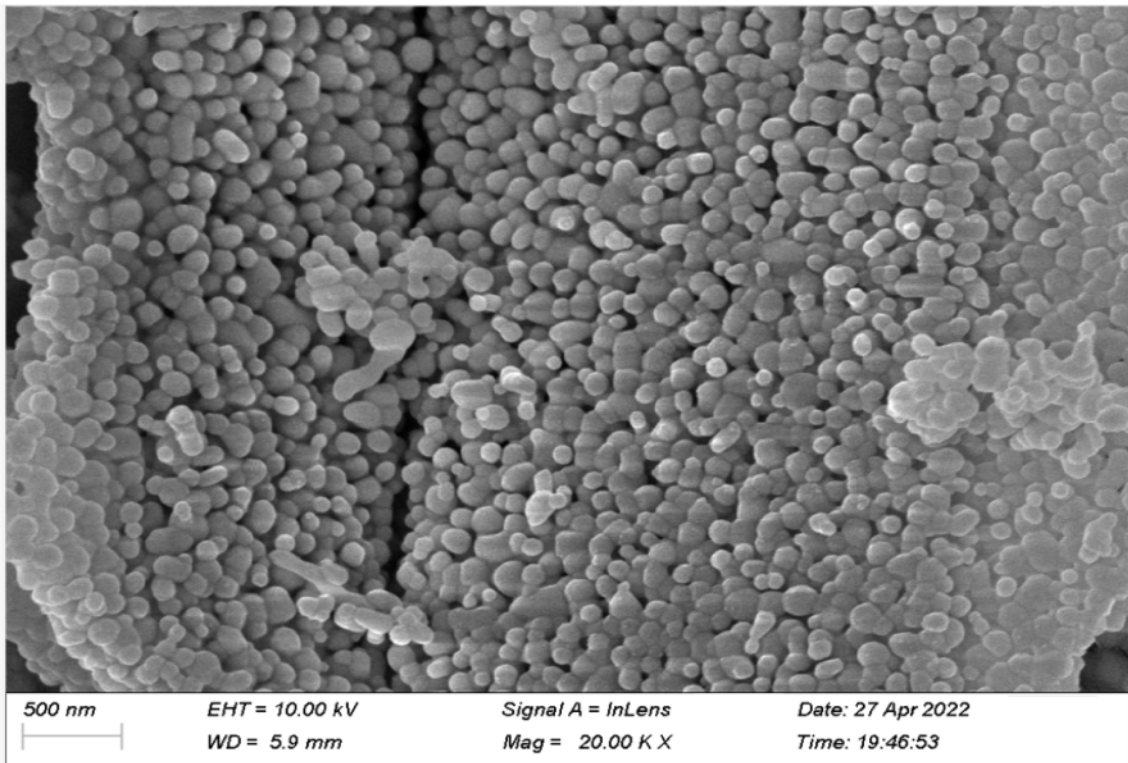


图8

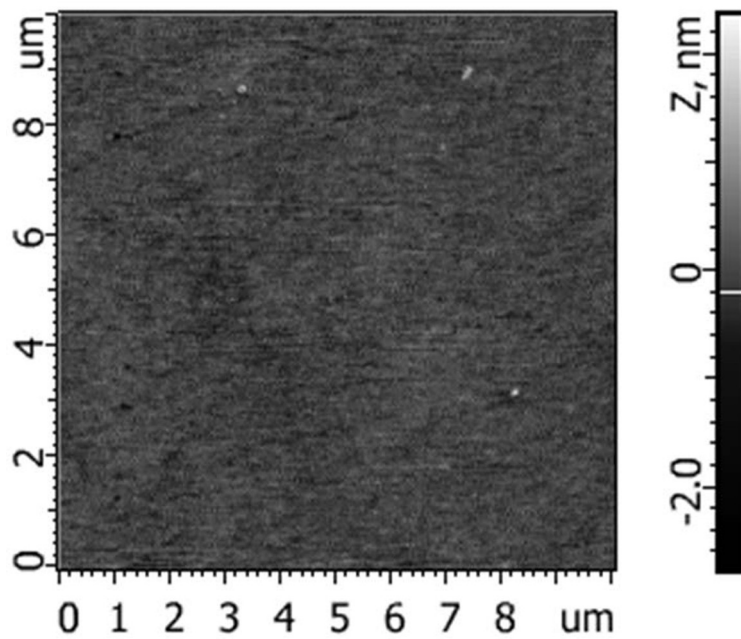


图9

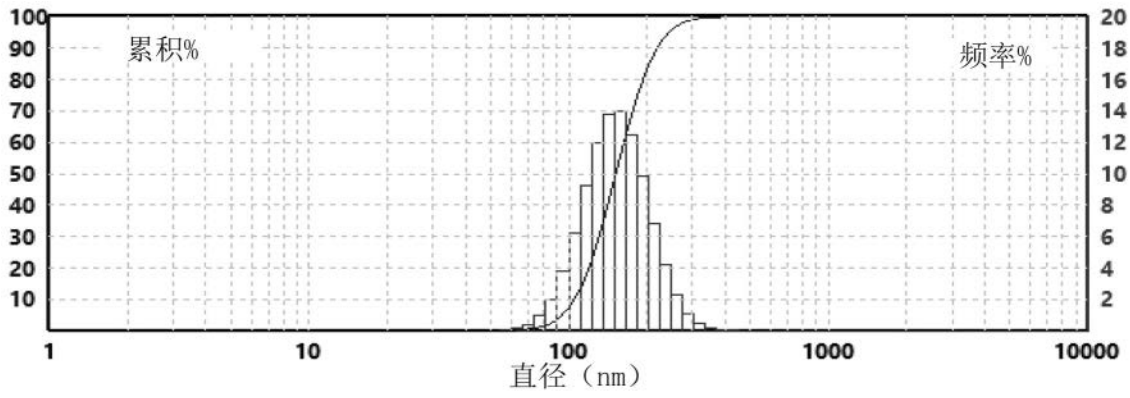


图10

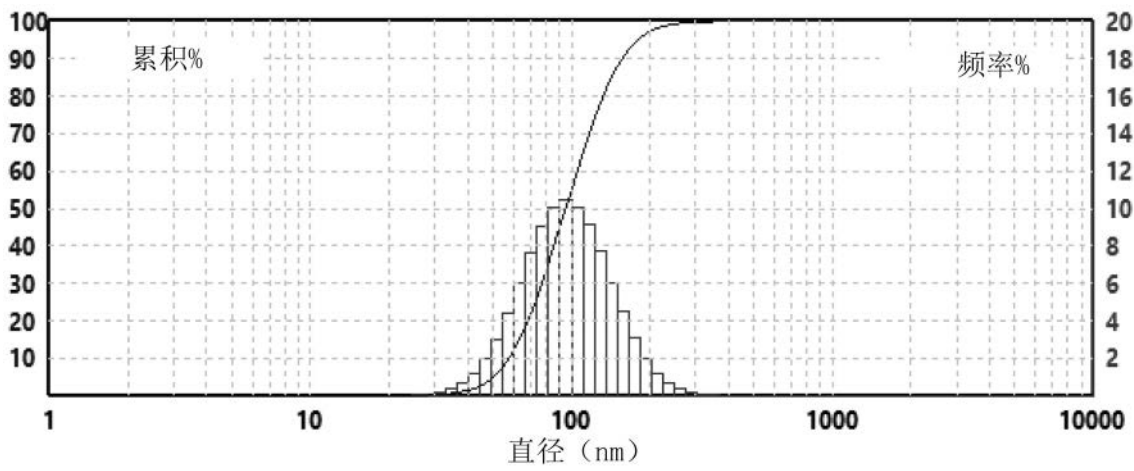


图11

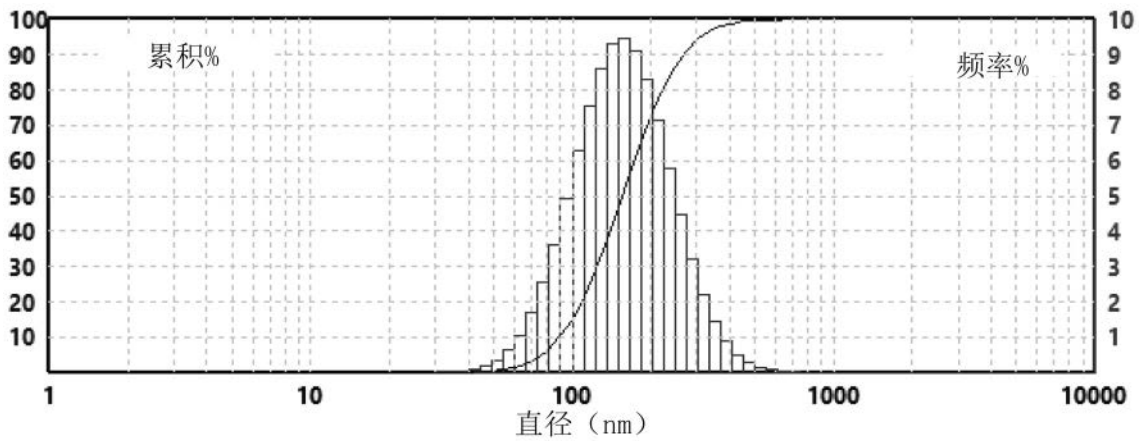


图12

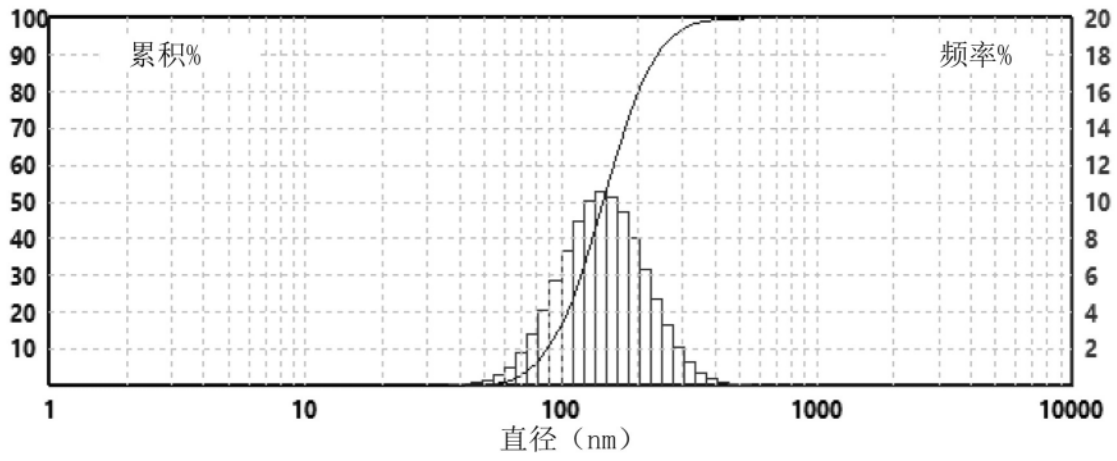


图13

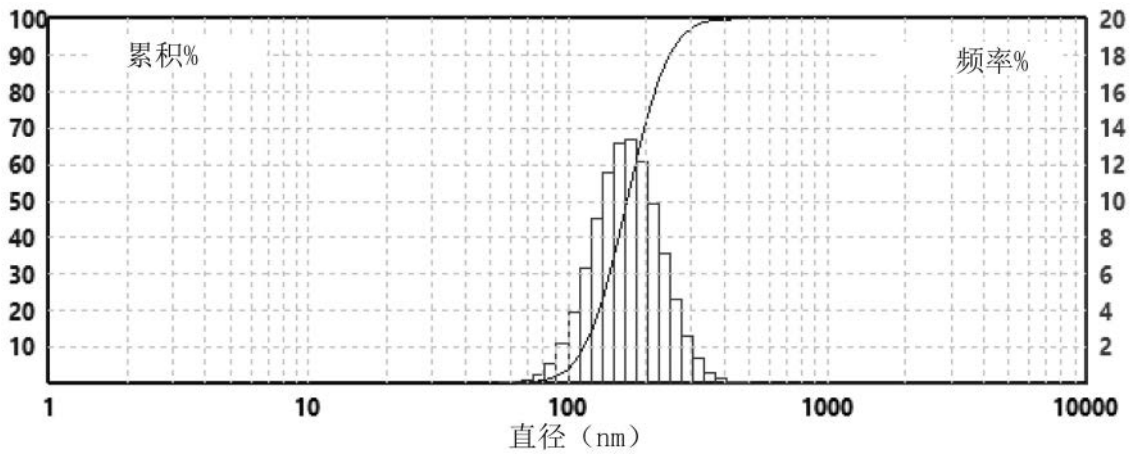


图14

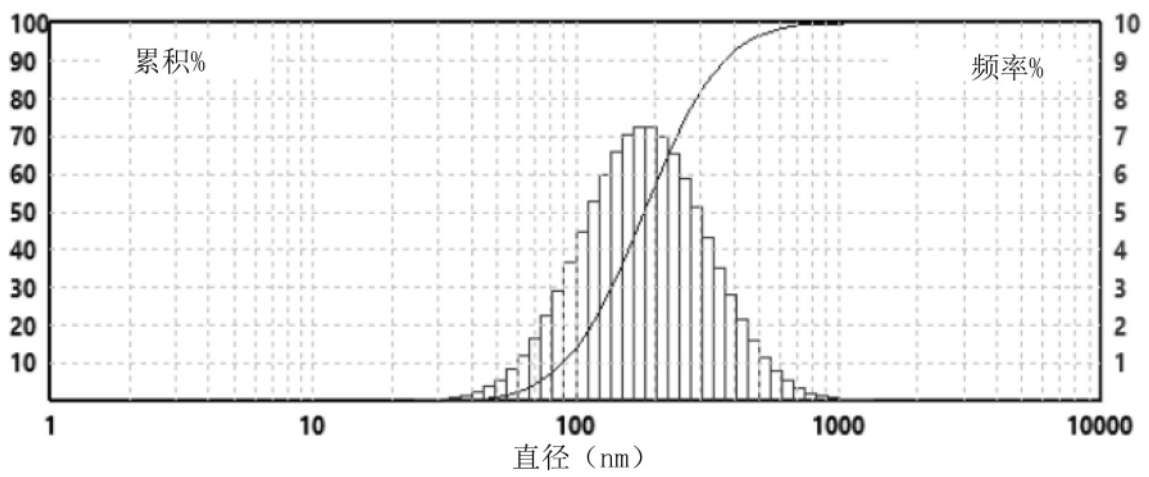


图15

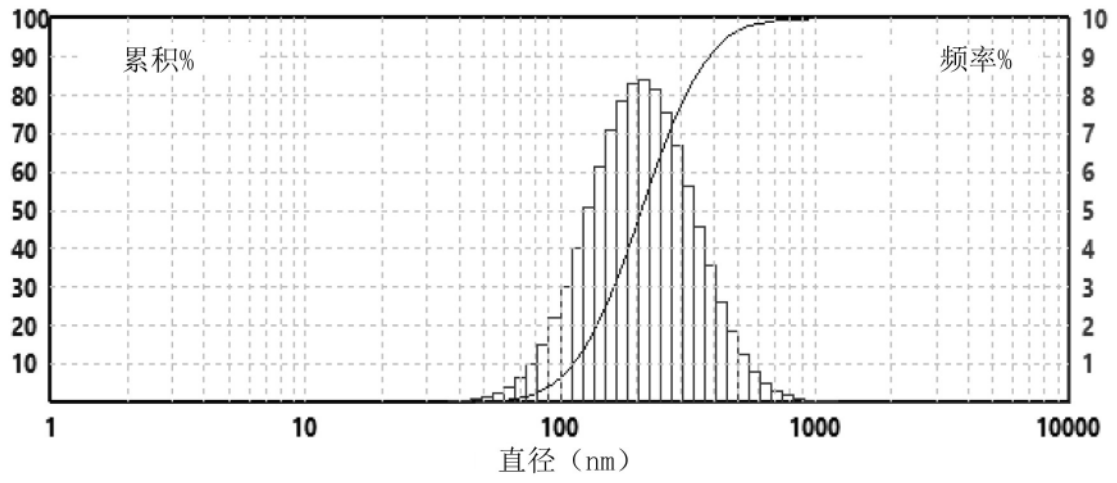


图16

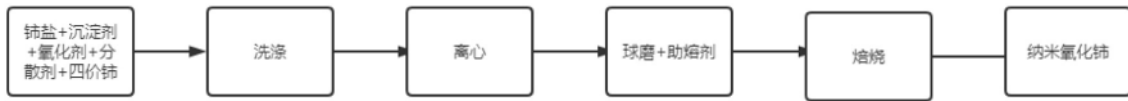


图17