研究论文

面向原子级化学机械抛光的氧化铈磨料制备及其性能研究

陈金池，马家辉，杨启号，程　洁*

（中国矿业大学（北京）机械与电气工程学院，北京 100083）

摘要：化学机械抛光是半导体及光学器件制造中的关键工艺，其性能高度依赖磨料的物理化学特性。氧化铈（CeO_2）因其优异的化学活性与适宜的机械强度，成为二氧化硅类材料抛光的主流磨料之一。然而，传统方法制备的CeO_2磨料常存在粒径不均、表面活性低等问题，制约了抛光效果的进一步提升。本文采用熔盐法在不同温度（750 ℃、800 ℃、850 ℃）下制备CeO_2纳米颗粒，系统研究了制备温度对其物相结构、形貌、表面化学态及抛光性能的影响。结果表明，随着温度升高，颗粒尺寸增大，结晶度提高，800 ℃条件下对应的Ce^{3+}含量与氧空位浓度最高，分别为21.13%和13.32%。同时，该条件下制备的CeO_2磨料综合抛光性能最佳，抛光后SiO_2介质表面达到原子级表面粗糙度。本研究为面向原子级晶圆表面加工的高性能CeO_2磨料可控合成提供了工艺指导与理论依据。

关键词：熔盐法；氧化铈；制备温度；抛光性能

中图分类号：TN305; TQ421　　**文献标志码：**A

DOI: 10.3724/jfmd.2602027　　CSTR: 32180.14.jfmd.2602027

Preparation and performance study of cerium oxide abrasives for atomic-level chemical mechanical polishing

CHEN Jinchi, MA Jiahui, YANG Qihao, CHENG Jie*

(School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract: Chemical mechanical polishing is a key process in the manufacturing of semiconductor and optical devices, and its performance is highly dependent on the physicochemical properties of the abrasives. Cerium oxide (CeO_2) owing to its excellent chemical activity and suitable mechanical strength, has become one of the mainstream abrasives for polishing silica-based materials. However, CeO_2 abrasives prepared by traditional methods often suffer from issues such as uneven particle size and low surface activity, limiting further improvement in polishing performance. In this study, CeO_2 nanoparticles were synthesized via the molten salt method at different temperatures (750 ℃, 800 ℃, 850 ℃), and the effects of preparation temperature on their phase structure, morphology, surface chemical state, and

收稿日期：2026−02−03；　**修订日期：**2026−04−03

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 52475235）.

作者简介：陈金池（2001—），男，硕士研究生，研究方向为化学机械抛光技术、磨料制备（E-mail: Chenjc8935@163.com）.

通信作者：程　洁（1990—），女，教授，研究方向为电子制造摩擦学、化学机械抛光技术（E-mail: jiecheng@cumtb.edu.cn）.

polishing performance were systematically investigated. The results show that as the temperature increases, particle size increases and crystallinity improves. Under the 800℃ condition, the Ce^{3+} content and oxygen vacancy concentration were the highest, at 21.13% and 13.32%, respectively. Meanwhile, the CeO_2 abrasives prepared under this condition demonstrated optimal polishing performance, achieving atomic-level surface roughness on a SiO_2 substrate after polishing. This study offers both process guidance and theoretical support for the controlled synthesis of high-performance CeO_2 abrasives aimed at atomic-level wafer surface processing.

Key words: molten salt method; cerium oxide; preparation temperature; polishing performance

0 引言

化学机械抛光(chemical mechanical polishing, CMP)技术是半导体、光学玻璃及集成电路制造中实现表面全局平坦化的关键使能技术[1-3],其核心在于抛光磨料的综合性能[4]。氧化铈(CeO_2)凭借其适中的机械硬度、良好的化学活性及与二氧化硅(SiO_2)材料间独特的"Chemical tooth"效应[5-6],已成为 CMP 领域最具应用前景的磨料之一[7]。然而,传统水热法[8-9]、共沉淀法[10]等合成方法所制备的 CeO_2 磨料常存在粒径分布不均、形貌一致性差、表面活性位点有限等问题,制约了其在高效精密抛光中的应用[11]。

提升 CeO_2 磨料抛光性能的研究主要围绕两个方向展开:一是通过微观结构设计优化其物理机械性能;二是通过调控表面化学状态增强其反应活性[6]。在结构设计方面,利用核壳结构[12-15]、介孔结构[16-18]以降低弹性模量、减少表面划痕。在化学活性调控方面,普遍认为 Ce^{3+}离子和表面氧空位浓度是决定其与 SiO_2 表面化学反应效率的关键因素。为此,La^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}等离子掺杂[19-22]和还原气氛热处理[23]成为提升 Ce^{3+}与氧空位浓度的有效手段。与此同时,熔盐法[24]可通过高温下的离子液体熔盐环境引入或调控晶格缺陷,从而直接影响磨料表面的化学活性,并且反应介质均匀,可实现对产物微观形貌、晶粒尺寸及分布的精确调控。相较于水热法和共沉淀法,该工艺相对简单,避免了二次高温煅烧可能导致的颗粒硬团聚、形貌破坏和表面活性降低等问题。但当前研究对此工艺的研究仍存在不足,特别是针对制备温度这一最基础、最关键的工艺参数如何影响 CeO_2 从晶格结构、颗粒生长到表面化学态的完整演变过程,并最终实现高材料去除率(material removal rate, MRR)与低表面粗糙度的综合性能平衡,尚缺乏深入、系统的研究。

为此,本文采用熔盐法,聚焦制备温度(750 ℃、800 ℃、850 ℃)这一单一变量,系统研究其对 CeO_2 纳米颗粒物相结构、晶格畸变、颗粒形貌及表面化学态的影响规律。同时,通过 CMP 实验综合评价不同温度下制备磨料的材料去除率与表面抛光质量,旨在揭示制备温度、结构特性、抛光性能之间的内在关联,为应用于原子级 CMP 制造的高性能 CeO_2 磨料的可控合成提供明确的理论依据与工艺指导。

1 实验内容及方法

1.1 氧化铈磨料的制备

首先,以六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_3•6H_2O$)为铈源,氯化钠(NaCl)和氯化钾(KCl)为混合熔盐。按化学计量比称取 5 mmol 铈源与 NaCl 和 KCl 各 35 mmol,将称量好的原料置于聚四氟乙烯球磨罐中,加入无水乙醇作为分散介质,在行星式球磨机上以 350 rpm 的转速混合 30 min,确保形成均匀浆料。随后,将浆料转移至氧化铝瓷舟中,于 55 ℃ 鼓风干燥箱中干燥 6 h,以彻底去除乙醇。其次,将充分干燥后的氧化铝瓷舟转移至马弗炉中进行热处理,从室温开始以 5 ℃/min 的升温速率升至设定温度(750 ℃、800 ℃、850 ℃),保温 2 h。最后,将冷却后的块体产物取出,加入 60 ℃ 的温热去离子水,并结合超声细胞破碎仪(200 W)进行间断超声辅助洗涤(超声 5 s,间隔 5 s),反复数次以去除杂质盐,直至上清液电导率稳定低于 10 μS/cm。将样品置于 70 ℃ 恒温干燥箱中过夜干燥,研磨后得到纯净的 CeO_2 粉末。

1.2 氧化铈磨料的表征

在氮气氛围下，使用热重-差热综合分析仪（TG/DTA6300）对热处理过程中的质量变化进行分析。通过 X 射线衍射仪（XRD, Bruker D8 Advance）分析样品物相组成。采用扫描电子显微镜（SEM, 日立 SU8600）观察样品的形貌与粒径分布。通过 X 射线光电子能谱仪（XPS, Thermo K-Alpha）分析样品表面化学态，所得数据以 C 1s = 284.80 eV 结合能为能量标准进行荷电校正。

1.3 CMP 实验

通过设计对比 CMP 实验研究制备温度对纳米氧化铈磨料抛光性能的影响。将所制备的磨料分散于去离子水中，配制成质量分数为 0.5% 的抛光液，并将溶液 pH 调节至 6.0，使用细泡破碎仪在 400 W 功率下超声 15 min 使其均匀分散。采用扬华智造（四川）创新科技有限公司的 xCMP-150 型抛光机对 2 英寸 Si 基底上热氧化的 SiO2 介质层进行抛光实验，使用 PUN-50D（Planary-yz）型抛光垫，在 3.0 psi 抛光压力下抛光 3 min，并重复三次平行试验以保证数据可靠性。

将抛光后的 SiO_2 介质层用去离子水超声并反复清洗后干燥。随后使用原子力显微镜（AFM, Bruker Dimension, Germany）在 Tapping 模式下对抛光表面形貌与轮廓进行表征，扫描速度为 1 Hz，扫描范围为 5 μm×5 μm，图像分辨率为 256×256。

采用 NanoScope Analysis 软件对所得数据进行分析处理，获得被抛光工件表面的三维形貌图与截面轮廓曲线。单位时间内的材料去除速率 V_R 可通过下式计算：

$$V_R = \frac{m_0 - m_1}{\rho t S} \times 10^7 \tag{1}$$

式中：V_R 为材料去除速率，单位为 nm/min；m_0 为抛光前的质量，单位为 g；m_1 为抛光后的质量，单位为 g；ρ 为二氧化硅的密度，取 ρ=2.2 g/cm^3；t 为抛光时间，单位为 min；S 为被抛光工件的面积，单位为 cm^2。

2 结果与讨论

2.1 热重量分析

热重分析可用于揭示熔盐法制备 CeO_2 纳米颗粒过程中的质量损失变化，结合差热分析可推断制备过程中发生的物理化学变化[25]。图 1（a）为 $Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$ 作为铈前驱体与 KCl-NaCl 熔融盐混合物的热重曲线。在 100~150 ℃ 的质量损失源于升温初期 $Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$ 中结晶水的蒸发，如式（2）所示。在 240~650 ℃ 出现的质量损失归因于 $Ce(NO_3)_3$ 晶体的热分解，如式（3）所示。该反应分两个阶段进行：第一阶段由于 $Ce(NO_3)_3$ 浓度高，反应速率较快，对应较快的失重速率，同时 CeO_2 晶核在此阶段开始形成，并在整个热处理过程中随着温度的不断升高而逐渐长大成为纳米颗粒；第二阶段由于反应物浓度下降，失重速率减慢。当温度继续升高至 660 ℃ 以上时，质量损失主要源于熔融盐的蒸发与升华，图 1（b）中 KCl-NaCl 熔融盐混合物的热重曲线也验证了该现象。

$$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\Delta} Ce(NO_3)_3 + 6H_2O \tag{2}$$

$$4Ce(NO_3)_3 \xrightarrow{\text{高温}} 4CeO_2 + 12NO_3 + 2O_2 \tag{3}$$

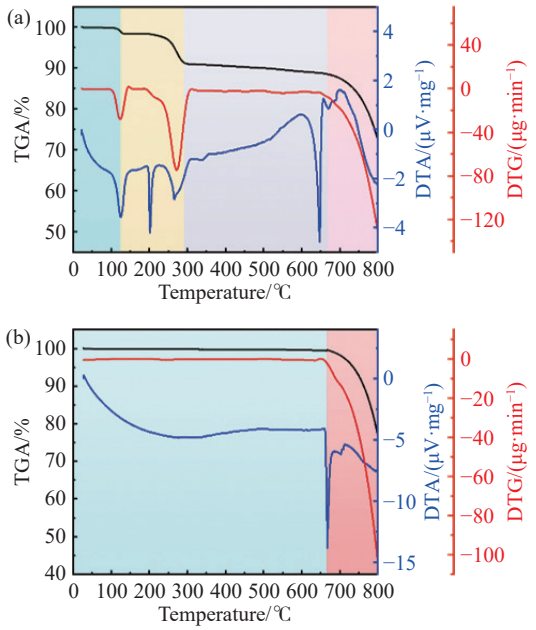


图 1 热重量分析 TG-DTA 曲线。（a）铈源与熔融盐比例为 1∶7∶7；（b）不含铈源且熔融盐比例为 1∶1

Fig. 1 Thermogravimetric analysis TG-DTA curves. (a) Ce source to molten salt ratio of 1∶7∶7; (b) without Ce source and molten salt ratio of 1∶1

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为不同温度（750 ℃、800 ℃、850 ℃）条件下制备的 CeO_2 样品的 XRD 图谱。各温度下样品的主要衍射峰位于 28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、69.4°、

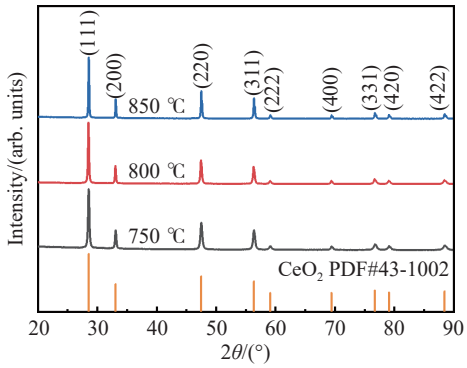


图 2　3 种不同温度(750 ℃、800 ℃、850 ℃)条件下制备的纳米 CeO_2 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of nano CeO_2 particles prepared at three different temperatures (750 ℃, 800 ℃, 850 ℃)

76.1°、79.1°和 88.4°, 分别对应 CeO_2 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)、(420) 和 (422) 晶面, 证实通过熔盐法成功制备了立方萤石结构的 CeO_2[26]。随着焙烧温度升高, 衍射峰的半峰宽逐渐变窄, 表明 $2CeO_2$ 晶体的结晶度随温度升高而提高。

此外, 采用 GSAS 程序对上述 3 种不同温度下制备样品的 XRD 图谱进行了 Rietveld 精修, 精修过程中采用面心立方(FCC)结构的 CeO_2 相, 空间群为 Fm-3m。精修图谱及对应的品质因子如图 3 所示。表 1 列出了精修所得的晶胞参数与晶胞体积拟合值。结果表明, 晶胞参数和晶胞体积随温度升高呈现先略微增大后略微减小的非单调变化趋势, 其中晶胞参数在 800 ℃ 时达到最大值。该现象主要源于氧空位浓度与 Ce^{3+}含量的变化: CeO_2 中氧空位的形成促使部分 Ce^{4+}还原为离子半径更大的 Ce^{3+}, 导致晶格膨胀; 在 800 ℃ 条件下, 氧空位与 Ce^{3+}浓度可能达到最高, 因而晶胞参数最大。当制备温度进一步升高至 850 ℃ 时, 更高的温度促进了晶体结构的完善, 缺陷浓度相对降低, 致使晶胞参数有所减小[24]。

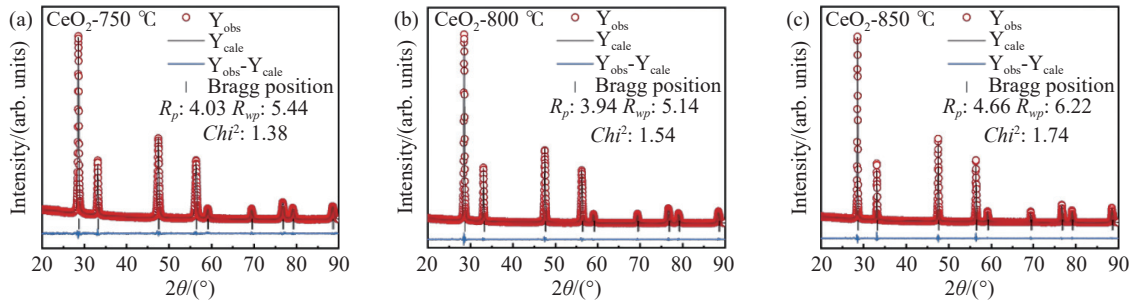


图 3　3 种不同温度条件下制备的纳米 CeO_2 的 Rietveld 精修图谱。(a)750 ℃; (b)800 ℃; (c)850 ℃

Fig. 3 Rietveld refinement patterns of nano CeO_2 particles prepared at three different temperatures. (a) 750 ℃; (b) 800 ℃; (c) 850 ℃

表 1　3 种不同温度(750 ℃、800 ℃、850 ℃)条件下制备的纳米 CeO_2 晶格参数和晶胞体积的 Rietveld 精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of lattice parameters and unit cell volume of nano CeO_2 prepared under three different temperature conditions (750 ℃, 800 ℃, 850 ℃)

温度/℃	晶胞参数/Å	晶胞体积/Å^3
750	5.413 41(7)	158.640(6)
800	5.413 59(3)	158.656(2)
850	5.413 54(1)	158.625(1)

2.3　样品的形貌及粒径分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察了不同温度下制备的纳米 CeO_2 颗粒的形貌, 并对其粒径分布进行了统计, 结果如图 4 所示。形貌图像显示, 颗粒尺寸分布均匀, 边界清晰, 无明显团聚现象。粒径分布直方图呈典型正态分布, 在 750 ℃、800 ℃ 和 850 ℃ 下制备的 CeO_2 纳米颗粒平均粒径分别为 76.86 nm、98.43 nm 和 131.49 nm。粒径随温度升高而增大的现象可归因于以下两方面: 在反应动力学方面, 随着制备温度升高, 熔融盐黏度降低、流动性增强, 有利于反应物传输与离子迁移; 同时, 依据阿伦尼乌斯公式, 温度升高显著加快离子扩散速率, 且呈指数增长[27], 进一步促进离子迁移, 加速颗粒生长, 形成更大尺寸的颗粒[28]。在反应热力学方面, 根据奥斯特瓦尔德熟化理论, 体系倾向于降低总界面能[29]; 高温提供了充足的热激活能, 促使物质从高表面能的小颗粒向低表面能的大颗粒迁移。在此反应体系中, 该过程表现为小尺寸 CeO_2 颗粒在高温下逐渐溶解, 经由熔融盐介质扩

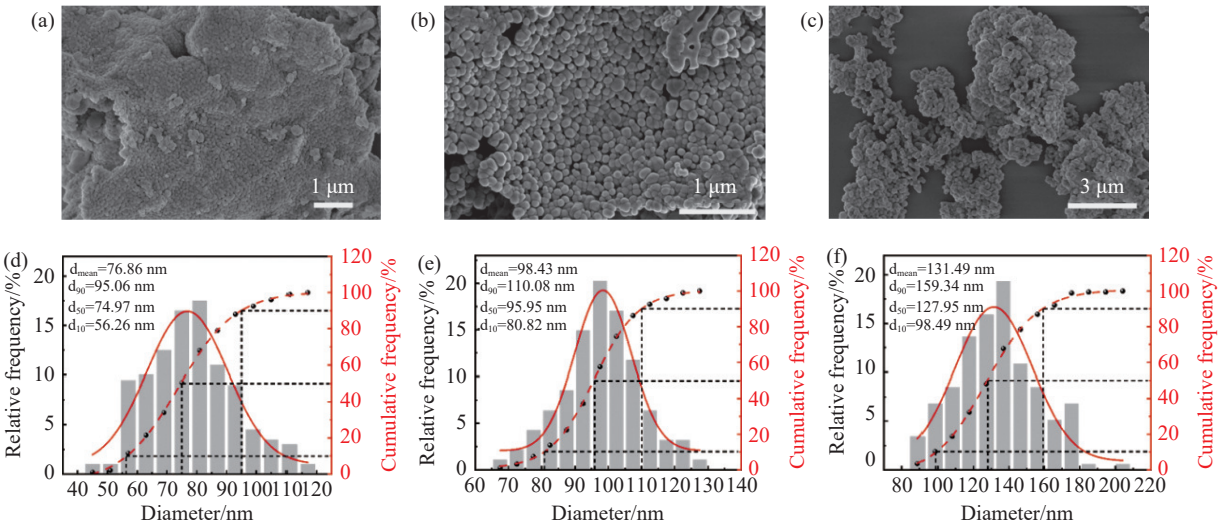


图 4　3 种不同温度条件下制备的纳米 CeO_2 颗粒的 SEM 图像及其粒径的尺寸分布。(a)、(d)750 ℃；(b)、(e)800 ℃；(c)、(f)850 ℃

Fig. 4 SEM images of nano CeO_2 particles prepared under three different temperature conditions and the size distribution of their particle diameters. (a), (d) 750 ℃; (b), (e) 800 ℃; (c), (f) 850 ℃

散并沉积于较大颗粒表面[30]。换言之，高温增强了晶界迁移与颗粒融合的驱动力，使颗粒间更易发生烧结或团聚；而小尺寸纳米颗粒因表面能较高，倾向于通过聚集以降低体系总能量。

2.4　表面化学态分析

XPS 是表征材料表面元素化学价态的常用方法。采用 XPS 对 750 ℃、800 ℃ 和 850 ℃ 制备的样品进行元素化学态分析。图 5(a)所示为对应样品的 XPS 全谱图，3 种样品中均检测到 Ce 和 O 元素的特征峰。

通过峰拟合对 Ce 3d 和 O 1s 的高分辨 XPS 精细谱进行分析。Ce 4f 轨道能级的电子状态波动会引起由两对电子自旋轨道态 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 组成的 Ce 3d 轨道芯能级光电子发射，这两个自旋轨道态通常分别标记为 u 和 v。其中，v_0、v'、u 和 u'可细致表征 Ce^{3+}的 4 个特征峰，而 v、v''、v'''、u_0、u''和 u'''则对应 Ce^{4+}的 6 个特征峰。采用 Avantage 软件进行非线性峰拟合，峰形选用 Gaussian-Lorentzian 混合函数，如图 5(c)~(e)所示，3 种样品中均可以识别出 Ce^{3+}和 Ce^{4+}的特征峰，表明+3 和+4 价态的 Ce 离子共存于样品中[22, 24]。图 5(f)~(h)为采用 3 个峰拟合的 O 1s 的 XPS 高分辨精细谱，其中 O1 代表 CeO_2 中与 Ce 结合的晶格氧的峰，O2 代表表面氧空位处吸附氧物种的峰，O3 代表表面吸附氧物种的峰。

通过拟合峰面积比可对价态进行半定量分析。根据式(4)和式(5)分别计算所得 Ce^{3+}与氧空位(V_O)的含量如图 5(b)所示。如表 2 所示，750 ℃、800 ℃ 和 850 ℃ 制备的 CeO_2 样品中，Ce^{3+}含量分别为 18.97%、21.13% 和 19.72%，其中 800 ℃ 样品的 Ce^{3+}含量高于已有文献报道值；相应氧空位 O 含量分别为 12.03%、13.32% 和 12.33%。上述结果表明，制备温度可有效调控 CeO_2 纳米颗粒中 Ce^{3+}与氧空位的浓度。这是由于为维持电中性，Ce^{3+}的形成通常伴随氧空位的产生，且二者主要富集于表面及晶界区域。氧空位的形成属吸热过程，升温有利于其生成，故 800 ℃ 样品的 Ce^{3+}含量较 750 ℃ 样品有所增加；然而，当制备温度由 800 ℃ 升至 850 ℃ 时，颗粒尺寸由 98.43 nm 迅速增大至 131.49 nm。颗粒体积的增长速率远高于表面积，导致单位质量 CeO_2 的比表面积显著降低，可用于形成 Ce^{3+}及表面氧空位的活性位点总数减少；同时，高温下晶格内部缺陷的迁移与复合速率显著加快，体相缺陷浓度下降，缺陷被高温退火效应所消除，从而导致整体 Ce^{3+}与氧空位含量降低[31-32]。

$$C(Ce^{3+}) = \frac{S_{v_0} + S_{u_0} + S_{v'} + S_{u'}}{S_{\text{total}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$C(V_O) = \frac{S_{O2}}{S'_{\text{total}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中，$C(Ce^{3+})$ 为 Ce^{3+}含量；Sv_0、Su_0、S'_v、S'_u 分别为

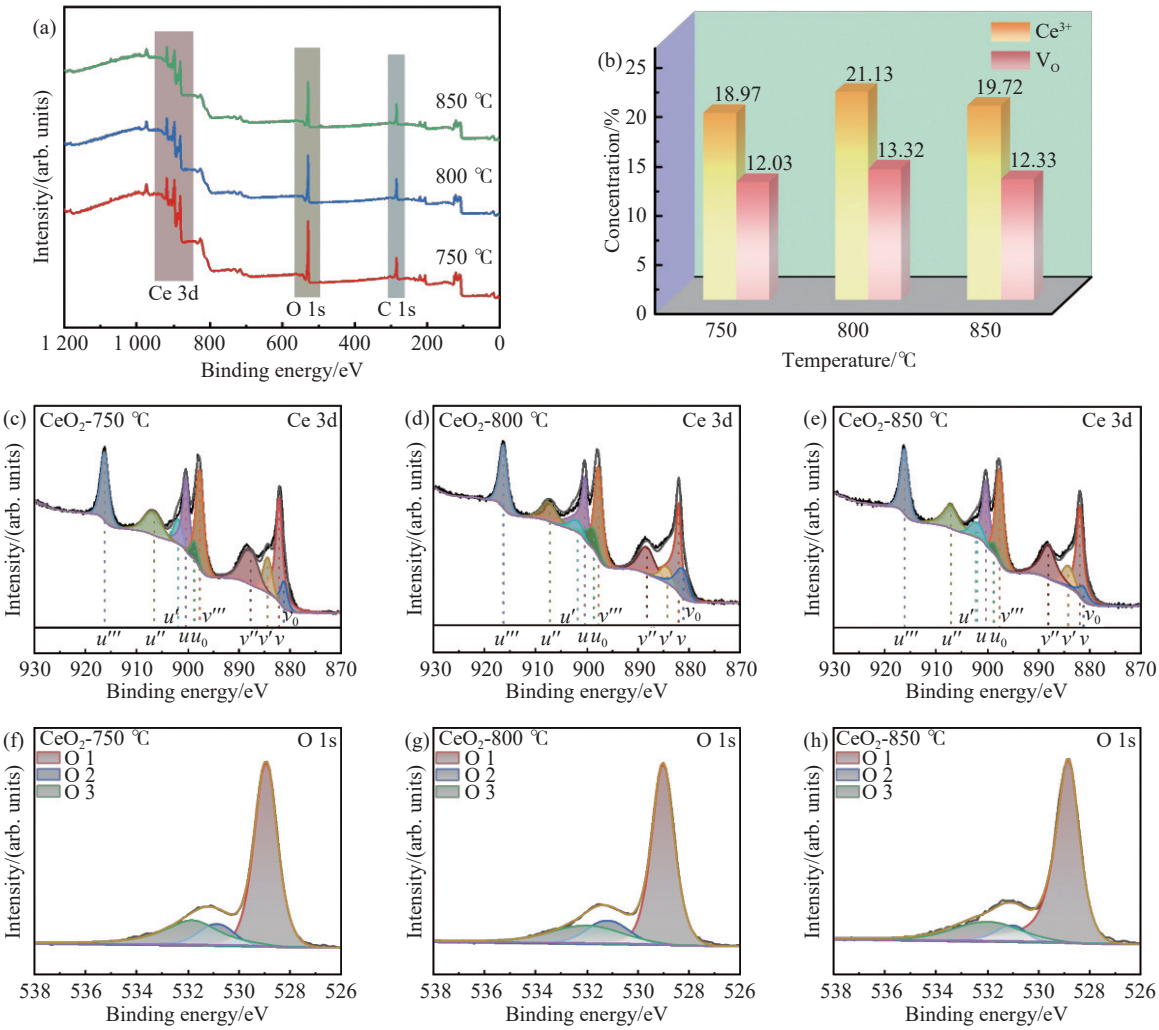


图 5　3 种不同温度条件下制备的纳米 CeO_2 的 XPS 结果。(a)XPS 全谱;(b)Ce^{3+}与 V_O 浓度;(c)~(e)750 ℃、800 ℃、850 ℃ 制备磨料的 Ce 3d 精细谱;(f)~(h)750 ℃、800 ℃、850 ℃ 制备磨料的 O 1s 精细谱

Fig. 5 XPS results of nano-CeO_2 prepared under three different temperatures. (a) XPS survey spectrum; (b) Ce^{3+} and V_O concentrations; (c) - (e) Ce 3d high-resolution spectra of abrasives prepared at 750 ℃, 800 ℃, and 850 ℃; (f) - (h) O 1s high-resolution spectra of abrasives prepared at 750 ℃, 800 ℃, and 850 ℃

表 2　本文结果与文献报道的 CeO_2 样品中 Ce^{3+}含量对比

Table 2 Comparison of Ce^{3+} content in CeO_2 between this study and literature reports

样品类型	Ce^{3+}含量/%	样品类型	Ce^{3+}含量/%
CeO_2-800 ℃	21.13	商用CeO_2	14.6[20]
商用CeO_2	18.06[33]	L-CeO_2	15.6[34]
纯相CeO_2	16.3[35]	紫外照射CeO_2	14.06[36]

Ce 3d 精细谱中 v_0、u_0、v'、u'的峰面积; S_{total} 为 Ce 3d 精细谱中所有特征峰的峰面积; $C(V_O)$ 为氧空位含量; SO2 为 O 1s 精细谱中 O2 的峰面积, S'_{total} 为 O 1s 精细谱中所有特征峰的峰面积。

2.5　化学机械抛光结果

表面质量是评价磨料抛光性能的重要指标之一。利用原子力显微镜对 SiO_2 介质抛光前后的表面微观形貌进行了表征, 如图 6 所示。二维图像(图 6(e)~(h))中的明暗差异反映了表面平整程度: 明暗差异越小, 表面质量越高。分析表明, 经 750 ℃、800 ℃ 和 850 ℃ 制备的 CeO_2 磨料抛光后, 表面粗糙度 Ra 显著降低, 由初始的 0.514 nm 分别降至 0.332 nm、0.284 nm 和 0.375 nm。进一步对所选区域(图 6(e)~(h)虚线框内)的线轮廓粗糙度进行分析, 结果如图 6(i)所示, 其中 X 表示从虚线起点(左上)至终点(右下)的距离。表面粗糙度的改善

可通过线轮廓的平滑度予以验证。与初始表面相比，抛光后基底表面对应的线轮廓在波峰与波谷的分布均匀性方面均有所提升，表明整体表面质量提高；其中，800 ℃ 制备磨料抛光后的线轮廓最为平滑，且峰–峰值最小(1.99 nm)，表面质量最优。图 6(j)为面高度分布直方图，反映表面所有像素点高度的概率分布。可见，抛光前后表面高度分布均呈正态分布，其峰位对应平均平面高度，峰高与峰宽则表征高度值在平均平面附近的集中程度：峰高越高、峰宽越窄，表明高度值越集中，表面绝对粗糙度越小；反之则高度值越分散，表面绝对粗糙度越大。图中显示，抛光后高度分布的峰高较抛光前升高，峰宽明显变窄，表明表面质量显著提升。对比 3 种磨料的抛光效果可知，800 ℃ 制备的 CeO_2 磨料所得表面质量最高，Ra 降至 0.284 nm。鉴于 SiO_2 中 Si—O 键长约为 0.16 nm，该最优 Ra 值低于两个键长，表明表面高度波动已接近原子层尺度，实现了亚纳米级的全局平坦化，达到原子级表面粗糙度[37]。

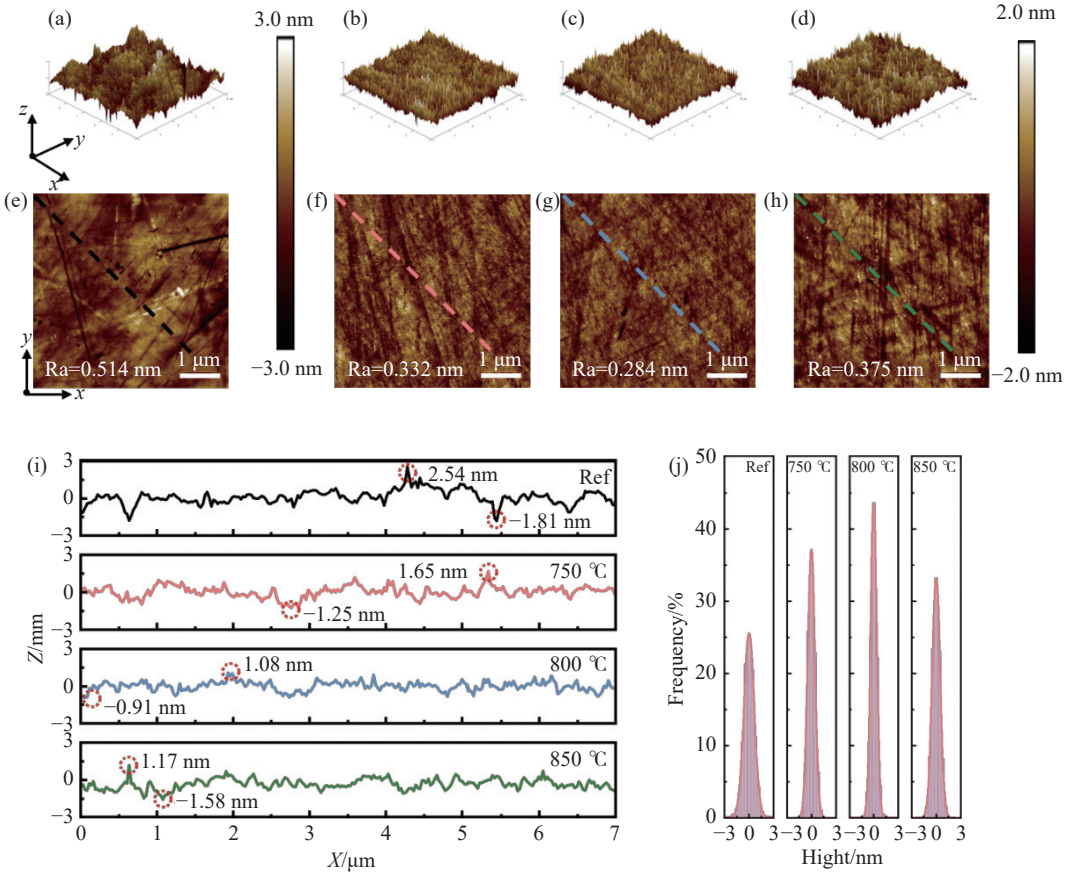


图 6　抛光前后 SiO_2 介质的表面质量。(a)初始表面的 3D 图像；(b)~(d)750 ℃、800 ℃、850 ℃ 磨料抛光后表面的 3D 图像；(e)初始表面的 2D 图像；(f)~(h)750 ℃、800 ℃、850 ℃ 磨料抛光后表面的 2D 图像；(i)抛光前后表面对应截线的线轮廓；(j)抛光前后表面的面高度分布直方图

Fig. 6 Surface quality of SiO_2 dielectric before and after polishing. (a) 3D image of the initial surface; (b) - (d) 3D images of the surfaces after abrasive polishing at 750 ℃, 800 ℃, and 850 ℃; (e) 2D image of the initial surface; (f) - (h) 2D images of the surfaces after abrasive polishing at 750 ℃, 800 ℃, and 850 ℃; (i) line profiles corresponding to cross-sections of the surfaces before and after polishing; (j) histograms of surface height distribution before and after polishing

材料去除速率是衡量 CMP 性能的另一关键指标，图 7 所示为 3 种不同温度下制备的 CeO_2 磨料对 SiO_2 介质的材料去除速率。随着制备温度升高，三种磨料的材料去除速率呈递增趋势。750 ℃ 制备的磨料因粒径较小、比表面积大、表面活性位点分散，且 Ce^{3+}含量较低，导致化学反应效率偏低；同时，单颗粒机械作用力较弱，故材料去除速率较低。850 ℃ 制备的磨料因粒径较大，可提供较强的机械作用力，机械去除贡献相对增强，从而实现较高的材料去除速率。然而，过大的磨料颗粒易在 SiO_2

表面产生微观划痕并导致去除不均匀，且大颗粒可能发生团聚，进一步加剧表面不均匀性，致使表面质量下降。

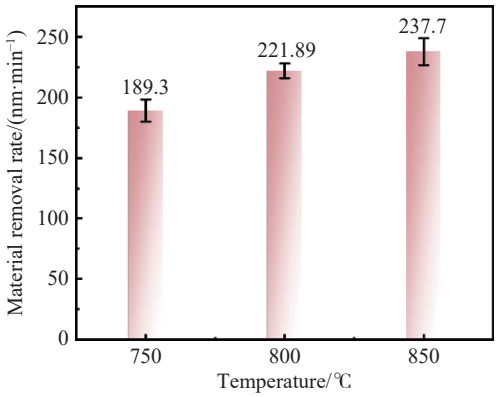


图 7　3 种不同温度(750 ℃、800 ℃、850 ℃)下制备的磨料对 SiO_2 介质的材料去除率

Fig. 7　Material removal rate of SiO_2 dielectric prepared at three different temperatures (750 ℃, 800 ℃, 850℃) on quartz glass substrates

综合材料去除速率与表面质量，在相同工艺参数下，800℃ 制备的 CeO_2 磨料性能最优。其原因在于：在 SiO_2 介质的 CMP 过程中，CeO_2 磨料的作用涉及两个关键机理：一是 Ce^{3+}与氧空位可促进磨料表面与 SiO_2 发生化学反应，形成易于去除的软化层或配合物；二是磨料颗粒通过机械作用去除该软化层，其粒径与硬度直接影响材料去除效率及表面质量。800℃ 制备的磨料具有最高的 Ce^{3+}含量(21.13%)和适中的粒径，既增强了与 SiO_2 介质表面的化学反应活性，形成均匀的软化层，使机械去除过程更顺畅、更均匀，又能提供足够的机械作用力有效去除软化层，同时避免因颗粒过大造成表面严重划伤，从而在实现较高材料去除率的同时获得较低的表面粗糙度。

3　结论

本文通过熔盐法成功制备了 CeO_2 纳米颗粒，结果表明，通过调控制备温度可有效调控其物相结构、微观形貌及表面化学态，进而优化其对 SiO_2 介质的 CMP 性能。随着温度升高，颗粒尺寸显著增大，符合 Ostwald 熟化与扩散控制生长机制；纳米颗粒的结晶度随温度升高而提高，晶胞参数在 800 ℃ 时达到最大值，对应此时最高的 Ce^{3+}含量(21.13%)与氧空位浓度(13.32%)，赋予材料较高的化学活性。结合其适中的机械作用能力，该磨料在 SiO_2 介质 CMP 过程中兼顾高去除率与高表面质量，为面向原子级精度 CMP 的高效、精密 CeO_2 磨料的可控合成提供了明确的工艺指导与理论依据。

参考文献：

[1] Zhong Zhaowei. Recent developments and applications of chemical mechanical polishing[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 109(5-6): 1419-1430.

[2] Han Xinyu, Liu Renhao, Tan Baimei, et al. Research progress on the application of ceria nanoparticles as abrasives in dielectric layer CMP and post cleaning: structure, morphology, doping, and mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 679: 132551.

[3] Zhao Gaoyang, Wei Zhen, Wang Weilei, et al. Review on modeling and application of chemical mechanical polishing[J]. Nanotechnology Reviews, 2020, 9(1): 182-189.

[4] 马家辉, 程洁, 陈金池, 等. 芯片化学机械抛光中磨料技术研究进展 [J]. 中国表面工程, 2025, 38(5): 34-59.
Ma Jiahui, Cheng Jie, Chen Jinchi, et al. Research progress in abrasive technology for the chemical mechanical polishing of chips[J]. China Surface Engineering, 2025, 38(5): 34-59.

[5] Zhang Wei, Zhang Peiwei, Wu Yuan, et al. Preparation of CeO_2 polishing powder and its performance and mechanism for chemical mechanical polishing of optical glass[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(13): 20394-20410.

[6] 许宁, 马家辉, 刘琦. CeO_2 基磨粒在化学机械抛光中的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(2): 181-193.
Xu Ning, Ma Jiahui, Liu Qi. Research progress of CeO_2-based abrasive particles in chemical mechanical polishing[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(2): 181-193.

[7] Ma Jiahui, Xu Ning, Cheng Jie, et al. A review on the development of ceria for chemical mechanical polishing[J]. Powder Technology, 2024, 444: 119989.

[8] Divya T, Anjali C, Sunajadevi K R, et al. Influence of hydrothermal synthesis conditions on lattice defects in cerium oxide[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 300: 122253.

[9] Ni Zifeng, Fan Qiang, Chen Guomei, et al. Influence of cerium oxide abrasive particle morphologies on polishing performance[J]. Crystal Research and Technology, 2024,

59(6): 2300308.

[10] Chen J C, Chen W C, Tien Y C, et al. Effect of calcination temperature on the crystallite growth of cerium oxide nano-powders prepared by the co-precipitation process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1-2): 364-369.

[11] Chen Chuandong, Zhao Siyuan, Li Xiaopei, et al. Preparation of CeO_2 particles via ionothermal synthesis and its application to chemical mechanical polishing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 694: 134194.

[12] Chen Ailian, Long Jielong, Li Zhina, et al. Copper chemical mechanical polishing performances of polystyrene/ceria hybrid abrasives with a core/shell structure[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28(4): 1655-1663.

[13] 刘文博, 王辰伟, 罗翀, 等. 低浓度 CeO_2/SiO_2 复合磨料对硅片 CMP 性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2024, 43(10): 1227-1234.
Liu Wenbo, Wang Chenwei, Luo Chong, et al. Influence of low concentration CeO_2/SiO_2 composite abrasive on the CMP performance of silicon wafers[J]. Electronic Components and Materials, 2024, 43(10): 1227-1234.

[14] 王东伟, 王胜利, 杨云点, 等. 制备皱纹状介孔 C-mSiO_2/CeO_2 复合磨料及其 SiO_2CMP 的应用 [J]. 电子元件与材料, 2025, 44(2): 231-236.
Wang Dongwei, Wang Shengli, Yang Yundian, et al. Preparation and application of wrinkled mesoporous C-mSiO_2/CeO_2 composite abrasives for SiO_2 CMP[J]. Electronic Components and Materials, 2025, 44(2): 231-236.

[15] Chen Ailian, Wang Tianyu, Chen Yue, et al. Development of polystyrene/polyaniline/ceria (PS/PANI/CeO_2) multi-component abrasives for photochemical mechanical polishing/planarization applications[J]. Applied Surface Science, 2022, 575: 151784.

[16] Chen Ailian, Duan Yuhan, Mu Zhaoyu, et al. Meso-silica/Erbium-doped ceria binary particles as functionalized abrasives for photochemical mechanical polishing (PCMP)[J]. Applied Surface Science, 2021, 550: 149353.

[17] Chen Chuandong, Cui Yanying, Li Xiaopei, et al. Novel ceria/graphene oxide composite abrasives for chemical mechanical polishing[J]. Ceramics International, 2024, 50(15): 26325-26333.

[18] Chen Y, Wang M, Cai W, et al. Structural regulation and polishing performance of dendritic mesoporous silica (D-mSiO_2) supported with samarium-doped cerium oxide composites[J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(6): 103595.

[19] Ma Jiahui, Xu Ning, Luo Yuxin, et al. Enhancing the polishing efficiency of CeO_2 abrasives on the SiO_2 substrates by improving the Ce^{3+} concentration on their surface[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(1): 526-536.

[20] Cheng Jie, Huang Shuo, Li Yang, et al. RE (La, Nd and Yb) doped CeO_2 abrasive particles for chemical mechanical polishing of dielectric materials: experimental and computational analysis[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144668.

[21] Kou Zihan, Wang Chao, Zhou Wenjin, et al. Trivalent lanthanum and ytterbium doped meso-silica/ceria abrasive systems toward chemical mechanical polishing (CMP) and ultraviolet irradiation-assisted photochemical mechanical polishing (PCMP)[J]. Applied Surface Science, 2024, 657: 159733.

[22] Zhang Zhenyu, Wang Ning, Wang Xxingzi, et al. Enhanced chemical mechanical polishing (CMP) performance of porous self-assembled spherical cerium oxide via RE(La/Pr/Nd) doping[J]. Applied Surface Science, 2025, 679: 161236.

[23] Xu Ning, Ma Jiahui, Liu Qi, et al. Preparation of CeO_2 abrasives by reducing atmosphere-assisted molten salt method for enhancing their chemical mechanical polishing performance on SiO_2 substrates[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(10): 1627-1635.

[24] Ma Jiahui, Xu Ning, Luo Yuxin, et al. Defect generation and morphology transformation mechanism of CeO_2 particles prepared by molten salt method[J]. Ceramics International, 2023, 49(3): 4929-4943.

[25] Xie Jiayue, Feng Kai, Ye Rui, et al. Controlled synthesis and formation mechanism of uniformly sized spherical CeO_2 nanoparticles[J]. Materials, 2026, 19(1): 211.

[26] Xu Ning, Lin Yu, Luo Yuxin, et al. Study on uniform size and spherical CeO_2 abrasives synthesized by two-step method and their chemical mechanical polishing performances[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2025, 185: 108920.

[27] Schwaab M, Pinto J C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: problems involving one kinetic constant[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(10): 2750-2764.

[28] Houghton O S. Kinetic analysis of phase transformations

during continuous heating: crystallization of glass-forming liquids[J]. The Journal of Chemical Physics, 2025, 163(7): 074501.

[29] Park M, Shin S, Kim J Y, et al. Impact of aging temperatures on the Ostwald ripening crystallization and optical properties in $CsPbBr_3$ nanocrystals[J]. ACS Omega, 2026, 11(2): 2703-2712.

[30] Alexandrov D V. Kinetics of particle coarsening with allowance for Ostwald ripening and coagulation[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(3): 035102.

[31] Adachi N, Hisatomi T, Sano M, et al. Reduction of grown-in defects by high temperature annealing[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(1): 350.

[32] Chen Chunyan, Wu Yutong, Jiang Bing, et al. The effect of O_2 high-temperature annealing on the quality of Al_2O_3/Ga_2O_3 interface[J]. Applied Physics Letters, 2025, 127(6): 061602.

[33] Kim E, Lee J, Bae C, et al. Effects of trivalent lanthanide (La and Nd) doped ceria abrasives on chemical mechanical polishing[J]. Powder Technology, 2022, 397: 117025.

[34] Kim K, Yi D K, Paik U. Increase in Ce^{3+}Concentration of ceria nanoparticles for high removal rate of SiO_2 in chemical mechanical planarization[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017, 6(9): P681-P685.

[35] Myong K K, Byun J, Choo M J, et al. Direct and quantitative study of ceria-SiO_2 interaction depending on Ce^{3+} concentration for chemical mechanical planarization (CMP) cleaning[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 122: 105500.

[36] Kim E, Hong J, Hong S, et al. Improvement of oxide removal rate in chemical mechanical polishing by forming oxygen vacancy in ceria abrasives via ultraviolet irradiation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 273: 124967.

[37] Wu Yaowen, Wang Dong, Zhang Zhenyu, et al. A close atomic surface of stainless steel produced by novel green chemical mechanical polishing using silica and lanthana mixed abrasives[J]. Nanoscale, 2025, 17(29): 17097-17109.