综述

大尺寸硅晶圆 CMP 中腐蚀剂作用机制研究进展

李卫国[1,2], 张会强[3], 吴振宇[1], 徐满林[1,2], 刘卫丽[1,3,*], 宋志棠[1,3,*]

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 浙江新创纳电子科技有限公司, 海宁 314406)

摘要: 硅片是现代电子产业的基石。由于对硅片表面平整度的严苛要求, 化学机械抛光(CMP)已成为 300 mm 大尺寸硅片不可替代的全局平坦化技术。腐蚀剂的作用机制直接决定了抛光液的性能优化方向。本文从实验研究与模拟仿真两个维度系统梳理了相关研究脉络。在实验研究方面, 传统无机碱因易引入金属离子污染, 正逐步被具有可控质子化动力学与空间位阻效应的脂肪胺、杂环胺等有机碱所取代; 氧化型腐蚀剂则通过构建氧化–水解动态平衡, 有效提升材料去除率并抑制表面损伤。在模拟仿真方面, 反应力场分子动力学实现了化学键断裂与形成的原子级可视化, 揭示了界面桥键拉伸诱导的原子移除机制; 密度泛函理论(DFT)精准定位了腐蚀剂的亲核活性位点, 为分子设计提供了定量判据; 机器学习则借助数据驱动范式, 实现了抛光液组分的跨尺度协同优化。最后, 本文对绿色环保型腐蚀剂开发、人工智能辅助分子设计以及多场耦合作用机制等未来研究方向进行了展望。

关键词: 腐蚀剂; 硅片; 化学机械抛光; 模拟仿真

中图分类号: TN47　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2601018　　CSTR: 32180.14.jfmd.2601018

Research progress on the mechanism of corrosive agents in the chemical mechanical polishing of large-sized silicon wafers

LI Weiguo[1,2], ZHANG Huiqiang[3], WU Zhenyu[1], XU Manlin[1,2], LIU Weili[1,3,*], SONG Zhitang[1,3,*]

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Zhejiang Xinchuangna Electronic Technology Co., Ltd., Haining 314406, China)

Abstract: Silicon wafers are fundamental to the modern electronics industry. Owing to stringent surface flatness requirements, chemical mechanical polishing (CMP) remains an essential global planarization technique for 300 mm silicon wafers. The mechanism of action of corrosive agents governs the optimization of polishing slurries. This paper comprehensively reviews recent advancements from both experimental and analog simulation perspectives. Experimentally, traditional inorganic alkalis are

收稿日期: 2026−01−23;　　**修订日期:** 2026−03−18

基金项目: 中国科学院先导科技专项(No. XDB0670000)

作者简介: 李卫国(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为硅片化学机械抛光液及其机理(E-mail: lwg@mail.sim.ac.cn)

通信作者: 刘卫丽(1974—), 女, 研究员, 研究方向为纳米材料、化学机械抛光(E-mail: rabbitlwl@mail.sim.ac.cn)

宋志棠(1965—), 男, 研究员, 研究方向为电子信息存储技术与抛光液(E-mail: ztsong@mail.sim.ac.cn)

increasingly being replaced by organic compounds-such as aliphatic and heterocyclic amines-that provide controllable protonation and steric effects, thereby mitigating metal ion contamination. Moreover, oxidizing agents have been demonstrated to enhance material removal rates while minimizing surface damage by establishing a dynamic equilibrium between oxidation and hydrolysis. On the simulation front, reactive force field molecular dynamics enables atomic-level observation of bond breaking and formation, revealing that atom removal is driven by elongation of interfacial bridge bonds. Density functional theory accurately identifies nucleophilic sites on corrosive agents, offering quantitative guidance for molecular design. Furthermore, machine learning techniques enable cross-scale, collaborative optimization of slurry formulations. The paper concludes by outlining future research directions, including environmentally friendly approaches, AI-assisted molecular design, and mechanistic studies involving multiple coupled physical fields.

Key words: corrosive agent; silicon wafer; chemical mechanical polishing; analog simulation

0 引言

随着集成电路制造技术的持续进步，电子元器件尺寸不断缩小，对硅片表面原子级平坦度提出了前所未有的要求，图 1 体现了硅晶圆在现代电子行业的应用[1-2]。相较于传统的抛光手段，CMP 工艺是目前唯一能够实现 300 mm 硅片全局平坦化的技术[3-4]。

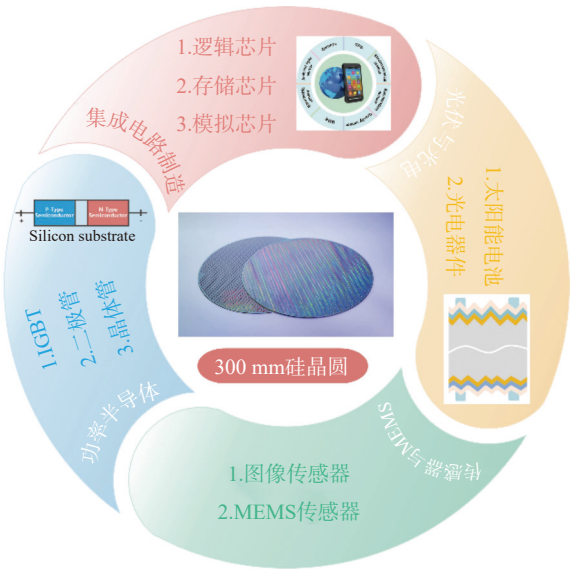

图 1 硅晶圆在现代电子行业的应用[1-2]

Fig. 1 The application of silicon wafers in the modern electronics industry[1-2]

CMP 工艺的卓越性在于化学腐蚀与机械研磨的协同效应。对于单晶硅而言，CMP 工艺不仅要求实现高去除速率（material removal rate, MRR），还需保证表面缺陷少、亚纳米级粗糙度和优良的化学洁净性[5-10]。抛光液是决定 CMP 工艺化学机械动态协同的关键，其组分设计的优劣直接决定了表面成膜与磨除之间的动态平衡。在抛光液的组分中，腐蚀剂的作用尤为核心，主要分为碱类腐蚀剂与氧化型腐蚀剂。腐蚀剂的选择及其添加比例对硅片表面的动态相互作用模式、影响机理及优化研究[11-14]，一直是硅片抛光领域的核心课题。

腐蚀剂通过氧化或络合作用与硅表面原子反应，实现高效原子级移除，进而调控钝化膜的组成、致密性与动态平衡，改变表层力学特性，最终实现对表面缺陷、粗糙度及洁净度等关键质量指标的定向调控[11, 15-19]。腐蚀剂体系的优化已从早期单一组分浓度的经验性调控，发展为基于反应机理的多组分协同设计，通过复合其他添加剂，实现 pH 缓冲、氧化还原电位匹配等多重功能的精准耦合，为表面质量的定向调控提供了更大的灵活性与可控性。河北工业大学团队系统考察了不同碱性腐蚀剂对硅片抛光的作用机制，其研究脉络清晰呈现了从早期聚焦无机碱腐蚀行为调控，逐步引入有机胺类腐蚀剂以抑制表面微缺陷的深化过程，再到通过模拟计算角度探讨反应机制，实现了实验层面的性能突破[12, 20]。近年来，随着分子动力学（molecular dynamics, MD）等模拟方法与原位表征技术的融合应用，清华大学等研究团队深入揭示了 H_2O_2 等腐蚀剂在硅片微观表面的原子尺度动态作用机制[21-22]。腐蚀剂的选择正逐步从传统实验试错模式迈向理论计算驱动的新范式，推动腐蚀剂设计向精准预测与理性优化加速演进。

尽管现有研究在腐蚀剂的宏观工艺优化方面已积累丰富数据, 但其在复杂界面下的动态演化机理仍缺乏系统性梳理。基于此, 本文首先综述了碱类与氧化型等不同腐蚀剂在硅片化学机械抛光中的作用机制, 并总结了仿真模拟视角下抛光液中腐蚀剂作用机理的研究进展, 最后对新型绿色环保腐蚀剂的开发、人工智能辅助腐蚀剂的设计以及多场耦合条件下腐蚀剂的作用机制进行前瞻展望, 以期为大硅片化学机械抛光后的表面质量控制提供理论支撑与方法指导。

1 硅片抛光工艺及其作用机理简介

CMP 是实现硅片原子级全局平坦化的唯一核心工艺, 为半导体制造中光刻等后续制程奠定了不可或缺的基础。CMP 工艺通过抛光液中的腐蚀剂在硅片表面发生化学反应生成软质水合层, 再通过磨料颗粒在抛光垫与晶圆的相对运动下将其机械去除, 实现化学腐蚀与机械研磨的协同作用, 在保证材料去除率的同时获得原子级平整、低损伤的表面。CMP 的去除过程可由图 2 进行描述[23]。

在硅片 CMP 工艺中, 抛光液作为化学–机械协同作用的载体, 其配方设计直接决定了材料去除速率、表面完整性及工艺稳定性, 是制约 CMP 技术

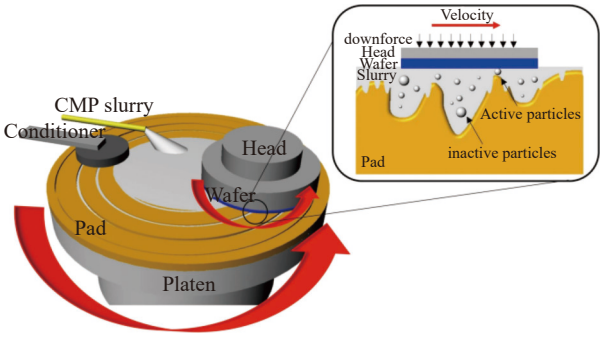

图 2 化学机械抛光示意图[24]

Fig. 2 Schematic diagram of chemical mechanical polishing[24]

自主化的核心环节。硅片抛光液通常由纳米二氧化硅磨料及多功能添加剂组成, 后者包括碱性腐蚀剂、氧化型腐蚀剂、表面活性剂、螯合剂等关键组分, 表 1 对抛光液中添加剂的种类及其作用进行了简述。磨料浓度、粒径分布及 pH 值等关键参数主导了宏观抛光效率与表面质量。然而, 在硅片 CMP 体系中, 磨料的作用并非局限于简单的物理切削, 而是深度参与界面耦合过程, 是构建化学–机械协同去除机制的关键调控单元。磨料的类型、表面电性、硬度及其与腐蚀剂之间的相互作用, 共同影响界面 Si–O–Si 桥键的形成概率与稳定性, 从而决定原子级去除路径及损伤演化行为。

表 1 抛光液中添加剂种类及作用

Table 1 Types and functions of additives in polishing liquids

添加剂种类	添加剂作用	典型种类	核心作用机制与调控机制
磨料	实现材料机械去除	硅溶胶(SiO_2)、CeO_2	磨料进行物理切削作用去除软化反应层
表面活性剂	润滑与缺陷抑制	HEC、聚丙烯酸铵、聚乙醇	在硅片表面形成钝化膜阻碍碱腐蚀
螯合剂	稳定金属离子	EDTA、DPTA、氨基酸	防止金属离子沉积与污染
碱性腐蚀剂	调节pH值以形成腐蚀环境	KOH, NaOH、有机碱	调节OH^-浓度, 激活硅表面水解
氧化型腐蚀剂	促进表面氧化	H_2O_2	生成易去除的氧化硅钝化层

与此同时, 表面活性剂通过在硅表面选择性吸附形成动态钝化层, 调控界面润湿性与摩擦特性; 螯合剂则通过络合溶液中的金属离子, 稳定体系的电化学环境, 间接调控双电层结构及颗粒分散状态。总体而言, 各类添加剂通过多尺度界面吸附、反应动力学调控以及反应产物传输等机制协同作用, 实现对界面化学反应速率、机械去除效率和表面完整性的精细化调控, 进而在材料去除速率与表面质量之间建立动态平衡。

2 硅片 CMP 中不同类型腐蚀剂作用机制研究

碱性抛光液中的活性组分与硅片表面发生氧化反应, OH^-对硅原子表现出强化学活性, 导致 Si–Si 键断裂并生成可溶性硅酸盐[25-26]。该过程可由化学反应式 (1) 表示:

$$Si + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2 \quad (1)$$

该过程为后续磨料的机械去除提供了必要条件。本章节将从无机碱性、有机碱性以及氧化型腐蚀剂等类别进行阐述。

2.1 无机碱性腐蚀剂

在光伏行业中，太阳能级硅片及部分低端器件对硅片表面质量要求较低，氢氧化钾(KOH)等无机碱是主流的 pH 调节型腐蚀剂。相较于 NaOH，K^+ 较大的离子半径使其在硅晶格中的扩散速率显著降低[27-28]，从而有效抑制金属离子污染风险；同时，KOH 兼具成本低廉、环境友好等优势，在粗抛工序中应用尤为广泛。其强碱性可高效激活硅表面水合反应，促进材料去除，因而成为该领域的优选方案。

Tian 等[29]研究了 KOH 与 H_2O_2 的复配体系及 KOH 浓度的影响，发现低浓度 KOH 即可显著提高硅片的抛光速率；但当浓度过高时，会出现过度氧化现象，导致表面粗糙度上升。实验表明，0.002% KOH 为最优配方，如图 3(a)、(b)所示。$NH_3{\cdot}H_2O$ 是一种无机弱碱，其化学作用更为温和，常用于硅片精抛环节。董磊[30]指出，$NH_3{\cdot}H_2O$ 腐蚀源于抛光后抛布残留浆料的挥发，进而腐蚀高活性硅表面。$NH_3{\cdot}H_2O$ 对硅片抛光的重要性主要体现在其对硅溶胶稳定性的调控作用。Hwang 等[31]发现，当 $NH_3{\cdot}H_2O$ 体积分数升至 0.5%~0.6% 时，可有效抑制胶体硅颗粒聚集，并促进羟乙基纤维素(HEC)在硅片表面吸附形成钝化层，显著降低精抛后的雾度、粗糙度及残留颗粒数量，从而改善表面质量，如图 3(c)、(d)所示。在特定条件下，$NH_3{\cdot}H_2O$ 会分解产生刺激性氨气；同时，NH_4^+离子具有强水化能力，可在二氧化硅颗粒表面形成致密的水化层，产生空间位阻效应。该水化层紧密吸附于 SiO_2 颗粒表面，当颗粒相互靠近时，界面水化层发生重叠，引发短程排斥作用，从而有效阻止颗粒进一步接近与聚集。此外，水化层的存在限制了界面分子的构象调整与旋转自由度，降低了有效碰撞概率与反应速率，最终显著提升体系的分散稳定性。熊江敏等[32]研究了 $NH_3{\cdot}H_2O$ 对硅溶胶稳定性的影响，发现随

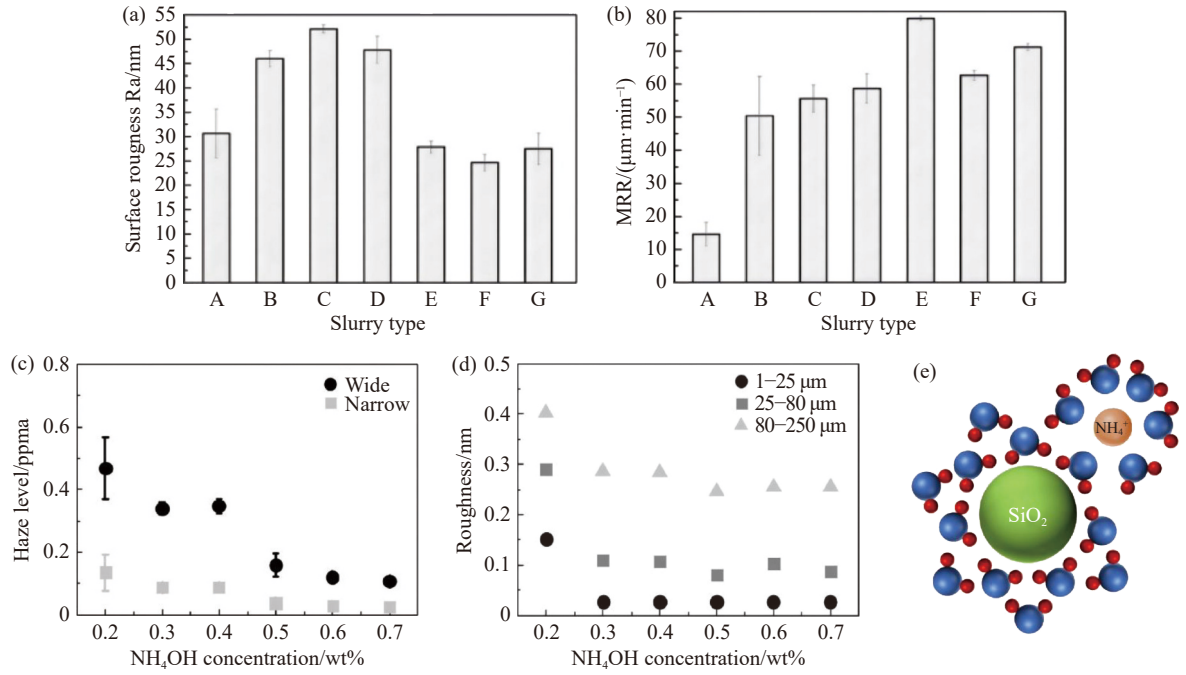

图 3 不同浆料对硅片的(a)平整度以及(b)抛光速率的影响，其中 A~G 分别代表纯水、碱性润滑剂、胶体硅溶胶、高氧化型腐蚀剂+KOH、微量 KOH(最优)、低浓度 KOH 和低氧化+KOH[29]；最终抛光处理后硅片的(c)雾度水平和(d)粗糙度随氨水浓度的变化情况[31]；(e)氨水提高胶体二氧化硅稳定性的示意图[33]

Fig. 3 The effects of different slurries on (a) the flatness and (b) the polishing rate of silicon wafers, where A-G represent pure water, alkaline lubricant, colloidal silica sol, high-oxidation etchant + KOH, trace amounts of KOH (optimal), low-concentration KOH, and low-oxidation + KOH, respectively[29]; changes in the (c) haze level and (d) roughness of silicon wafers after final polishing as a function of ammonia concentration[31]; (e) schematic illustration of how ammonia enhances the stability of colloidal silica[33]

着 $NH_3·H_2O$的加入, 硅溶胶的稳定性先降低后升高, 并提出了 $NH_3·H_2O$ 加入量 x 与硅溶胶粒径 Y 的拟合函数, 如式(2)所示, 其相关系数为 0.96。

$$Y = 2.22x^{1.79} \tag{2}$$

而 Xing 等[33] 进一步阐释了 $NH_3·H_2O$ 稳定性变化的机制: 低浓度 $NH_3·H_2O$ 通过 NH_4^+的水合作用增厚双电层, 增强颗粒间的静电排斥, 从而提升体系稳定性; 高浓度 $NH_3·H_2O$ 则因离子强度过高而压缩双电层, 降低 zeta 电位, 导致稳定性下降。$NH_3·H_2O$ 的作用机制示意图如图 3(e)所示。$NH_3·H_2O$ 对硅溶胶稳定性的增强作用, 可有效保障磨料颗粒在硅片化学机械抛光过程中的持续分散性与抛光效能。

2.2 有机碱性腐蚀剂

K^+、Na^+等金属离子易进入硅晶格当中[27], 导致 28 nm 以下先进制程器件失效并降低其可靠性。随着集成电路行业对芯片性能与良率的要求持续提升, 有机碱在先进制程化学机械抛光(CMP)中已成为 pH 调节剂的主流选择。其极低的重金属离子残留特性可充分保障 14 nm 及以下节点器件的电学稳定性; 同时, 有机碱兼具强碱性与优异的缓冲能力, 能有效抑制抛光过程中 pH 值的波动, 且对硅各晶面的吸附能差异较小, 可显著抑制传统 KOH 体系易产生的各向异性腐蚀坑, 最终将表面缺陷密度降低一个数量级。

2.2.1 脂肪胺类腐蚀剂

脂肪胺是有机碱中最常用的一类碱性物质, 其分子结构中含有一个或多个烷基链与氨基(–NH_2)相连。脂肪胺可大致分为醇胺类与多胺类, 在化学机械抛光、工业清洗等领域应用广泛。其碱性强弱取决于烷基链长、支化度以及羟基取代情况, 而有机碱的质子化动力学决定了 OH^-的释放速率与局域浓度。在分子层面, 有机胺通过可逆水解反应建立动态平衡。相较于无机强碱的完全电离, 有机胺的质子化程度受其碱性系数 pK_a 及分子结构调控, 能够在 CMP 过程中随界面 OH^-的消耗而灵敏地发生平衡移动, 实现 OH^-的原位补偿, 从而维持界面化学反应环境的长期稳定[34–35]。有机胺碱在水中的水解反应[20, 36] 为

$$R-(NH_2)_x + xH_2O \rightarrow R-(NH_3^+)_x + xOH^- \tag{3}$$

脂肪胺类碱通过可逆水解平衡调控 OH^-浓度, 有效稳定抛光液的 pH 值。

杨啸等[37]、汪海波等[34] 重点研究了二乙烯三胺(DETA)和乙二胺(EDA)对硅片抛光的影响。Zhang 等[38] 系统研究了不同 pH 条件下三种乙醇胺(MEA、DEA、TEA)对硅去除速率的影响, 揭示了 MEA 浓度与表面质量之间的构效关系, 其反应过程与氢键示意图如图 4(a)、(b)所示。脂肪胺的腐蚀活性受烷基链对氮原子孤对电子云密度的调控: MEA 因烷基侧链较短, 氮原子的亲核攻击能力更强, 其羟基氧与硅表面羟基氢形成的强氢键网络缩短了反应路径, 从而促进化学协同去除。相比之下, TEA 分子中三个乙醇基团形成的对称空间构型产生显著的位阻屏蔽效应, 形成一层动态吸附膜; 该膜不仅掩盖了活性位点, 还增加了 OH^-离子穿透溶剂攻击 Si—Si 键的扩散阻力, 从而在分子尺度上抑制化学蚀刻动力学, 导致其材料去除率显著低于碱性更强的单胺体系。Xing 等[33] 基于非 DLVO 理论中的结构力, 解释了 $NH_3·H_2O$ 在硅溶胶表面形成水化层的现象; 当 NH_4^+离子浓度增加时, 硅溶胶的电双层被压缩, 并对比了 EDA 与 TBAOH 两种有机胺与 $NH_3·H_2O$ 对硅溶胶磨料稳定性的影响, 如图 4(c)、(d)所示。Yang 等[39] 研究表明, 多胺结构相较于单胺体系展现出更强的络合能力与腐蚀调控特性, 其分子结构如图 4(e)所示, 抛光速率可提升数倍; 同时, TEA 通过表面钝化与润滑机制改善表面光洁度。Li 等[14] 进一步证实, 含多胺的浆料抛光速率高于含单胺的浆料, 不同有机碱浆料的抛光速率曲线如图 4(f)所示; 聚羟基非离子界面活性剂不仅能提升浆液体系的稳定性、加快质量传递, 还可与胺类协同优化选择性, 从而提升抛光速率。值得注意的是, Lin 等[40] 研究了 11 种多胺类添加剂对硅片抛光速率的影响, 通过实验与模拟方法, 从原子尺度阐明了多胺基团通过多位点吸附与氢键网络构建在硅表面形成动态钝化层的微观机制, 为高性能抛光浆料的设计提供了理论指导。

2.2.2 杂环胺类腐蚀剂

哌嗪、咪唑、哌啶等属于杂环胺类有机碱, 其共性在于环状骨架中嵌入氮原子。由于氮原子的杂化状态与电子云分布存在差异, 各类杂环胺的碱性显著不同。杂环胺类可在水溶液中发生质子化水解反应[12, 41], 式(4)～(5)分别为哌嗪与咪唑在水

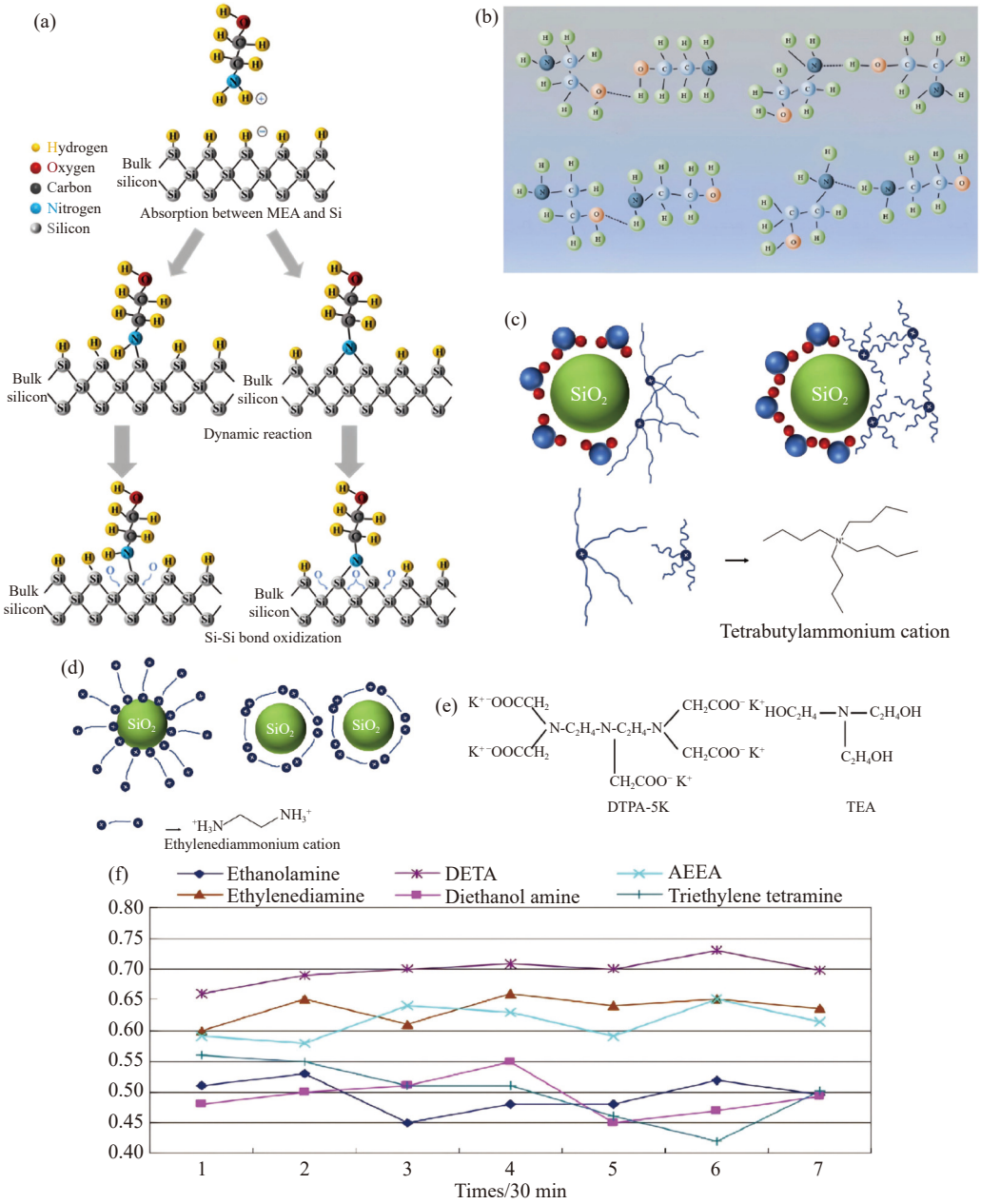

图 4 (a)硅反应过程与 MEA 水体的示意图(MEA 水解产物与硅表面之间的静态电子吸附; MEA 与 Si 表面之间通过两种 N–Si 配位动态反应进行, 一种形成 N–Si 结构, 另一种形成 Si–N–Si 结构; Si–Si 键进一步氧化)[38]; (b)MEA 分子间氢键示意图[38]; (c)EDA 对胶体二氧化硅的“阳离子桥”效应(低浓度与高浓度 EDA)[33]; (d)低浓度与高浓度 TBAOH 在胶体硅上的疏水相互作用与立体相互作用[33]; (e)DTPA-5K 和 TEA 的分子结构[39]; (f)不同有机碱浆料的抛光速率曲线[14]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the silicon reaction process and the MEA aqueous solution (static electron absorption between the MEA hydrolysis products and the silicon surface; dynamic reaction between MEA and the silicon surface occurs through two N-Si coordinations, one being an N-Si structure and the other a Si-N-Si structure; further oxidation of the Si-Si bond)[38]; (b) schematic diagram of hydrogen bonds between MEA molecules[38]; (c) "cationic bridge" effect of EDA on colloidal silica (low concentration and high concentration of EDA)[33]; (d) hydrophobic and stereoscopic interactions of TBAOH on colloidal silicon (low concentration and high concentration); (e) molecular structures of DTPA-5K and TEA[39]; (f) polishing rate curves of different organic base slurries[14]

中的解离反应方程式:

$$C_4H_6(NH_2)_2+2H_2O \rightarrow C_4H_6\{(NH_3)^+\}_2+2OH^- \quad (4)$$

$$C_3N_2H_4+H_2O \leftrightarrow C_3N_2H_5^+ +OH^- \quad (5)$$

刘德正等[41]通过接触角、XPS 等表征方法分析表明, 咪唑的抛光性能优于传统 KOH 腐蚀剂, 其

作用机理并非依赖强化学腐蚀, 而是通过分子吸附弱化硅表面原子的结合能, 同时降低颗粒与基底间的静电斥力, 从而增强机械研磨作用, 最终显著提升材料去除效率。图 5(a)展示了加入咪唑后硅片表面的反应机理。刘文博等[12] 研究了哌嗪对硅片抛光的作用机制, 发现其通过化学吸附形成 Si–N 键, 弱化 Si–Si 键能并促进水解反应。如图 5(b)所示, 当抛光液中磨料质量分数为 0.5%、哌嗪质量分数为 0.5% 时, 去除速率达到 580 nm/min, 并获得相对较好的表面质量。图 5(c)展示了添加 KOH 与哌嗪后 Zeta 电位的对比: 随着哌嗪质量分数的增加, Zeta 电位的绝对值逐渐减小; 而加入 KOH 后, Zeta 电位绝对值变化不明显。此外, 哌嗪作为一种相对绿色环保的化合物, 更适用于实际生产应用。Wu 等[42] 进一步研究了四种含氮杂环化合物(结构式见图 5(d)), 发现 1,2,4-三唑的效果最为显著, 可将抛光速率提升至 343.347 nm/min, 同时使表面粗糙度降至 0.806 nm。

综合研究表明, 杂环胺类腐蚀剂通过 Si–N 键的构建与界面润湿性的双重调控, 在机械–化学协同作用下实现高效低损伤抛光, 其中三唑类化合物展现出最优的综合性能, 为绿色环保 CMP 工艺的开发提供了新方向。

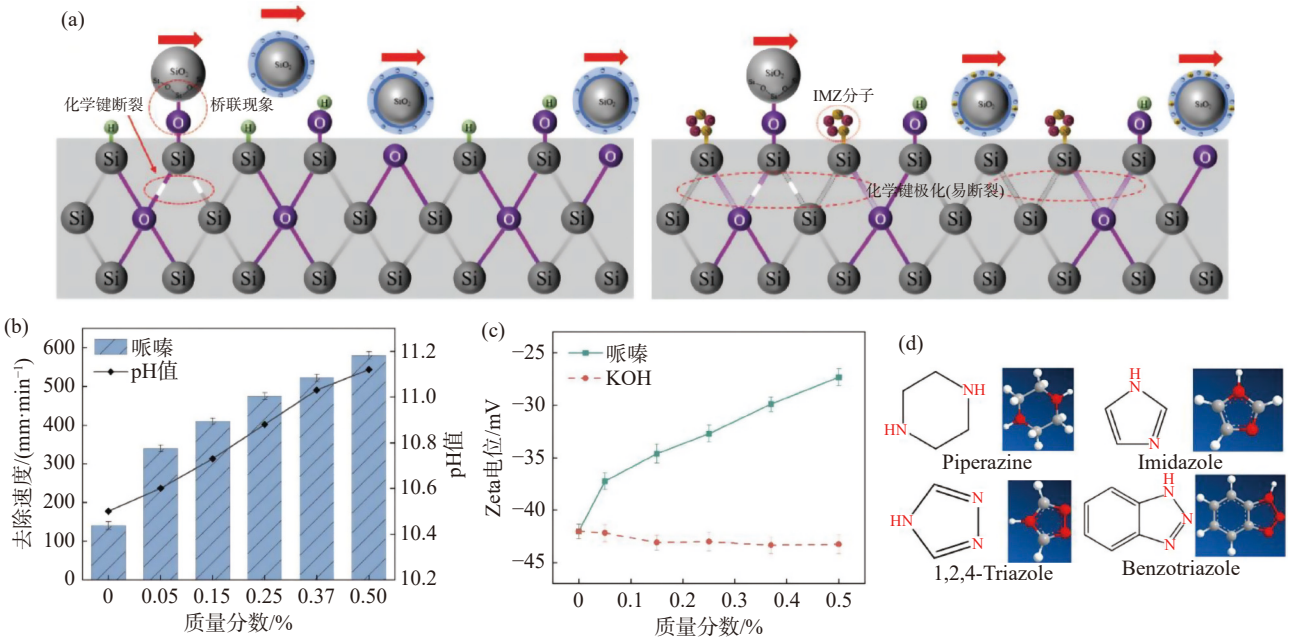

图 5 (a)加入咪唑前后硅片的抛光机理[41]; (b)哌嗪质量分数对硅片去除速率及抛光液 pH 的影响[12]; (c)不同质量分数哌嗪与 KOH 抛光液的 Zeta 电位[12]; (d)不同含氮有机物的结构式与三维模型[42]

Fig. 5 (a) Polishing mechanism of silicon wafers before and after the addition of imidazole[41]; (b) influence of piperazine concentration on the removal rate of silicon wafers and the pH of the polishing solution[12]; (c) Zeta potential of polishing solutions with different piperazine concentrations and KOH[12]; (d) structural formulas and three-dimensional models of different nitrogen-containing organic compounds[42]

2.2.3 季铵碱类腐蚀剂

季铵碱是季铵化合物中一类以 OH^- 为阴离子的有机强碱, 其碱性强度与 NaOH、KOH 相当。已有大量文献报道了季铵碱类腐蚀剂在刻蚀工艺中的应用及其作用机理, 然而在硅片抛光领域, 相关研究仍较为匮乏。

四甲基氢氧化铵(TMAH)是一种有机剧毒季铵碱, 广泛应用于刻蚀、抛光及后清洁工艺。陈远东[43] 研究了 TMAH 溶液对单晶硅的蚀刻行为, 发现 TMAH 分子结构中的甲基基团可降低表面张力, 显著改善腐蚀均匀性。Cui 等[16] 揭示了 TMAH 基清洗液在后清洗阶段去除钴污染物的分子机制, 表明季铵阳离子的静电吸附与 OH^- 的可控腐蚀协同实现了抛光-清洗一体化功能。Zhang 等[44] 系统研究了四甲基氢氧化铵(TMAH)与羟乙基纤维素协同作用对硅片精抛表面质量的影响, 证实其通过精确

调控 pH 值可实现原子级平坦化。

相较于 $NH_3·H_2O$ 的易挥发性及脂肪胺类的结构依赖性，季铵碱类腐蚀剂凭借其稳定的季铵阳离子骨架与可精准调控的碱性强度，能够实现超洁净表面的原子级平坦化。然而，其剧毒属性与高昂成本仍是制约其更广泛应用的核心瓶颈。因此，开发兼具成本效益、环境友好性与体系稳定性的 pH 调节剂，已成为该领域的重要研究方向。

2.3 氧化型腐蚀剂

2.3.1 过氧化氢腐蚀剂

过氧化氢（H_2O_2）凭借其分解产物无污染、高纯度及强氧化性等特性，已成为硅片抛光中最主流的氧化型腐蚀剂[45-48]。其作用机制是通过氧化作用在硅片表面生成软质钝化层，从而降低机械去除难度。H_2O_2 与单晶硅的反应方程

$$Si + 2H_2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O \quad (6)$$

H_2O_2 浓度对硅片抛光速率的影响并非简单的线性关系，而是表现出显著的阈值效应。Song 等[46] 发现，H_2O_2 浓度对硅晶片的电化学行为具有显著影响，不同浓度梯度会引发差异显著的表面反应；当浓度为 1% 时，可获得最大的腐蚀电流密度和抛光速率。这一现象在 Wang 等[13] 的研究中进一步得到证实：适量的 H_2O_2 能有效促进硅表面向亲水性硅羟基化合物层转化，图 6（a）具体展示了 H_2O_2 在硅表面的反应机理。在硅溶胶体系抛光液中，随着 H_2O_2 浓度的增加，抛光速率先升高后降低，如图 6（c）所示。这是由于过氧化氢通过氧化硅表面形成可溶性硅羟基化合物层，从而促进硅片化学机械抛光过程中的材料去除；然而，其浓度存在最优值，过量添加反而因过度氧化导致去除率下降。在硅片精抛过程中，常使用 HEC 等高分子量表面活性剂，而 H_2O_2 与此类聚合物的协同作用机制仍需深入探究。

2.3.2 其他氧化型腐蚀剂

作为化学机械抛光中的关键化学添加剂，氧化型腐蚀剂在不同材料体系中的抛光效应表现出显著差异性[50-51]。Poddar 等[49] 研究发现，Fe^{3+} 与 H_2O_2 协同作用时，Fe^{3+} 可催化 H_2O_2 原位生成羟基自由基，在晶圆表面形成可移除的钝化层；该动态平衡机制已通过光谱与电化学分析得以验证，图 6（b）对比了单一与混合型腐蚀剂的抛光速率。

除传统过氧化氢体系外，Piñeiro 等[15] 系统研究了新型氧化型腐蚀剂对硅片抛光的影响。研究表明，以焦硫酸钾和过硫酸氢钾复合盐（Oxone）作为新型氧化型腐蚀剂时，最优工艺条件为：CeO_2 磨料、100 kPa 压力、10 mL/min 流量、40 rpm 转速，其中 0.25% 的 Oxone 可在表面粗糙度与材料去除率（MRR）之间实现最佳平衡。其对 MRR 及 pH 值的影响规律如图 7（a）、（b）所示。值得注意的是，相较于 SiC、金属铜等硬质材料所需高氧化还原电位，单晶硅因其本征化学活性较高，其抛光机制更倾向于温和可控的氧化–水解协同路径，从而避免强氧化型腐蚀剂引发的表面化学损伤与缺陷增加。Sharma 等[50] 提出将单极磁性抛光与化学氧化型腐蚀剂协同作用，通过化学反应软化硅表面，提升材料去除率，同时实现全表面均匀加工。

氧化型腐蚀剂的选用需紧密结合抛光材料的本征特性。对于单晶硅这类高活性半导体材料，温和的 H_2O_2 氧化型腐蚀剂即可有效激活硅片表面，在碱性条件下实现高效且可控的化学腐蚀；而强氧化型腐蚀剂因反应过于剧烈，易引发表面氧化层结构损伤与缺陷增生，甚至直接导致表面剧烈反应，产生雾化等不良影响[52]。因此，硅片 CMP 工艺应遵循适度氧化原则，优先采用 H_2O_2 等温和氧化体系，在保障材料去除效率的同时，最大限度地维持表面平整度，从而实现抛光速率与抛光质量的协同优化。表 2 对各类腐蚀剂进行了总结。

3 硅片 CMP 过程中腐蚀剂作用的模拟仿真研究

模拟仿真在腐蚀剂研究中通常遵循两种方法范式。其一为基于实验数据的建模与仿真，该方法以现有实验数据为基础，传统的硅片 CMP 工艺研究多依赖 Preston 方程等经验公式，但其对复杂界面行为的描述能力有限。与基于数据的后验式模拟不同，第二种范式直接依托理论模型与先进计算方法，在实验开展前对材料进行前瞻性设计，以预测并优化材料的结构与性能，实现材料的理性设计。这两种路径相辅相成，共同推动材料科学从经验探索向理论预测的深刻转变[53-55]。前者使材料研究不再局限于实验结果与定性讨论，而是将实验结果

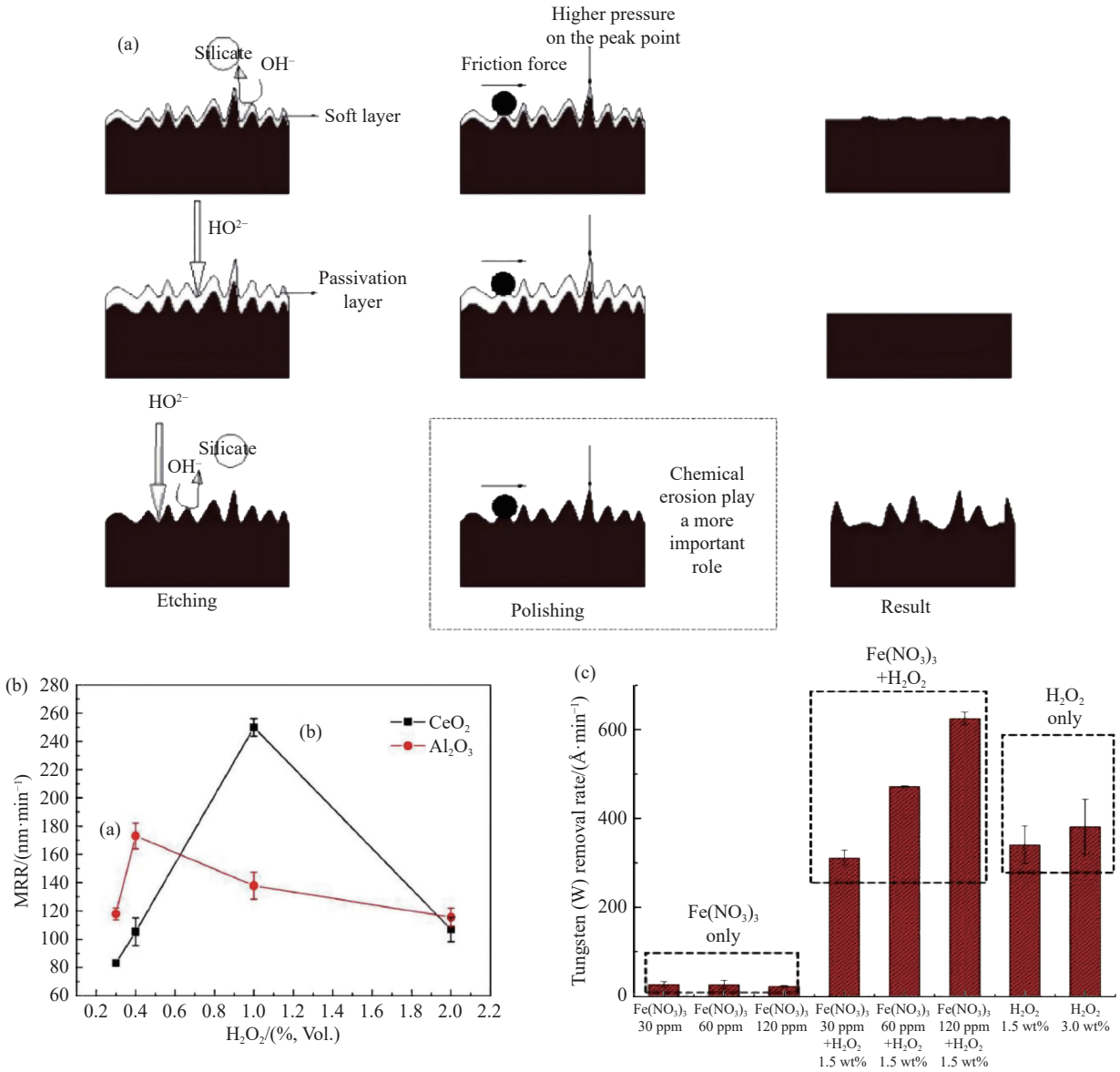

图 6　(a)使用不含 H_2O_2 的磨料浆液、H_2O_2 浓度小于 0.05% 的磨料浆液以及 H_2O_2 浓度大于或等于 0.05% 的磨料浆液的反应图[13]; (b)不同氧化型腐蚀剂浓度对硅片材料去除率(MRR)的影响[45]; (c)在单种及混合氧化型腐蚀剂($Fe(NO_3)_3$、H_2O_2 以及 $Fe(NO_3)_3 + H_2O_2$)条件下, $Fe(NO_3)_3$ 与 H_2O_2 浓度变化对抛光速率的影响[49]

Fig. 6　(a) Reaction diagram using abrasive slurry without H_2O_2, abrasive slurry with H_2O_2 concentration less than 0.05%, and abrasive slurry with H_2O_2 concentration greater than or equal to 0.05%[13]; (b) effects of different oxidant concentrations on the MRR of silicon wafers[45]; (c) changes in tungsten polishing rate under conditions of single and mixed oxidants ($Fe(NO_3)_3$, H_2O_2, and $Fe(NO_3)_3 + H_2O_2$), with variations in $Fe(NO_3)_3$ and H_2O_2 concentrations[49]

提升为普适性、定量化的理论; 后者则使材料的研究与开发更具方向性与前瞻性, 有助于原始创新, 显著提升研究效率[56]。

3.1　分子动力学

分子动力学(molecular dynamics, MD)是一种基于经典牛顿力学原理的计算方法, 通过解析势能函数描述原子间相互作用。总势能函数由成键与非键相互作用构成:

$$E_{ff} = E_{Str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (7)$$

系统的总能量构成是理解分子行为的关键。分子动力学模拟中常用的势函数包括 Lennard-Jones(LJ)势和 Morse 势等。利用分子动力学(MD)方法研究腐蚀剂在硅片表面的作用, 是当前模拟仿

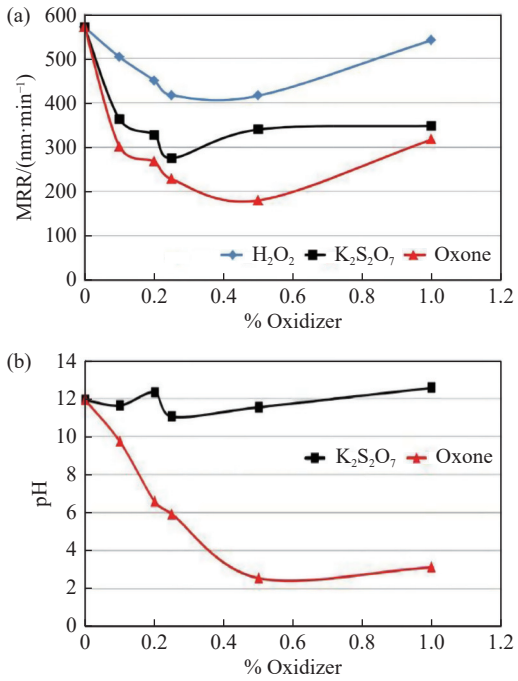

图 7　(a) 氧化型腐蚀剂浓度对 MRR 值的影响[15]; (b) 氧化型腐蚀剂浓度对 pH 值的影响[15]

Fig. 7 (a) The influence of oxidant concentration on the MRR value[15]; (b) the influence of oxidant concentration on pH value[15]

真领域的重要研究方向[57]。Lin 等[40]采用 MD 方法系统研究了 11 种多胺分子在硅片表面的吸附机制，其模型如图 8(a)所示，揭示了多胺在硅原子层面的化学作用及其对后续机械磨损的影响。从乙二胺(EDA)到五乙烯六胺(PEHA)，多胺的吸附速率呈上升趋势；多胺分子吸附于硅片表面后，可形成较弱的 Si–N 键，这是由于吸附作用在一定程度上拉伸了 Si—Si 键。相较于传统实验方法，该研究在预测新型多胺类腐蚀剂性能方面具有一定的参考价值。

在经典力场框架下，传统分子动力学(MD)势场无法描述化学键的断裂与形成过程，其高度依赖经验参数，精度有限，难以捕捉电子效应。ReaxFF-MD (Reactive force field Molecular Dynamics)模拟是 MD 的一种特殊类型，采用键级依赖的势函数，允许原子间键连关系动态演化，从而有效模拟原子及化学键在化学反应过程中的行为[58-60]。Wen 等[21-22]利用 ReaxFF-MD 方法研究了含 H_2O_2 抛光液对硅片表面的作用，模型示意图见图 8(b)。研究表明，在压力与溶液的耦合作用下，溶液中的羟基与硅片表面的硅羟基发生缩合反应，形成瞬态的 Si-O-Si 界面桥键。随着磨料相对滑动，该桥键产生的拉伸应力导致衬底内部受损的 Si-Si 键发生机械断裂，进而实现原子级材料去除，磨损全过程快照见图 8(c)。此外，模拟证实 H_2O_2 的存在显著提升了衬底表层的氧化程度，抛光前后衬底表面对比见图 8(d)，并通过弱化 Si—Si 键能进一步加速了机械滑动诱导的原子移除，从原子尺度印证了氧化作用提升材料去除率的动力学机制。Yuan 等[61]指出，除磨料与基底之间形成更多 Si—O—Si 桥键外，在高压条件下还会出现多桥键结构及链切断等新型去除路径，从而导致更高的去除速率和更严重的表面损伤。

借助 ReaxFF-MD 这一可描述化学键断裂的反应力场，未来有望在原子尺度精准揭示腐蚀剂、磨料与硅片之间的协同作用机制。其对多物理场耦合条件下腐蚀-化学-机械去除全过程的动态模拟能力，还将助力 SiC 等难加工材料实现低损伤抛光工艺的突破，推动半导体制造向原子级精度可控方向发展[62]。

表 2　硅片化学机械抛光中腐蚀剂的分类及应用特性对比

Table 2 Classification and comparative application characteristics of corrosive agents in CMP of silicon wafers

腐蚀剂类别	典型类别	应用优势	应用缺点/局限性
无机碱性腐蚀剂	KOH	成本低廉，去除速率高	易引入金属离子污染
	$NH_3·H_2O$	作用温和，金属污染低	具刺激性气味、腐蚀性较弱
有机碱性腐蚀剂	脂肪胺类：DETA、EDA	缓冲能力强，pH波动小	对特定磨料体系具结构依赖性
	杂环胺类：哌嗪、咪唑	碱性强，稳定性好	复杂体系下机理尚需深入研究
	季铵碱类：TMAH	纯度高，碱性强，腐蚀性大	毒性大，具有挥发性
氧化型腐蚀剂	H_2O_2	高纯度，产物仅为H_2O	易分解，稳定性不好，浓度过高易导致过度氧化，雾化

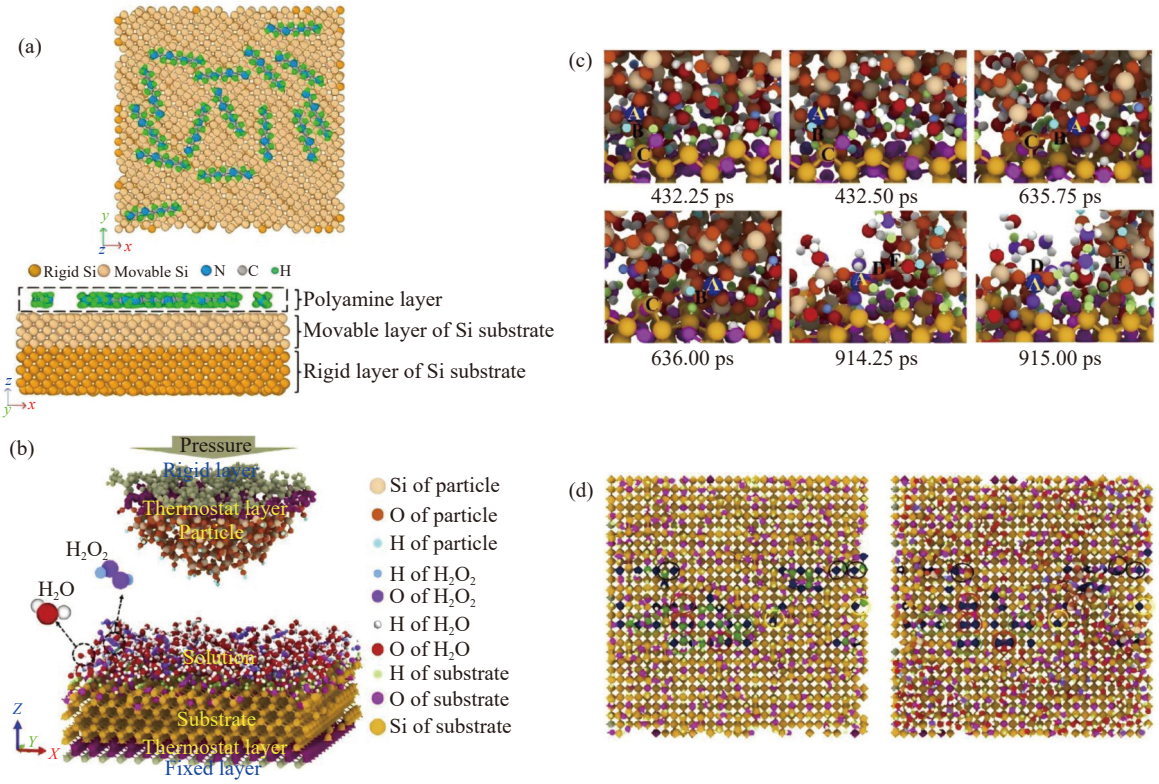

图 8　(a)多胺层与硅基底相互作用模型的俯视图与侧视图[40]; (b)H_2O_2 水溶液在硅化学机械抛光过程中的反应力场分子动力学模拟模型示意图[22]; (c)硅颗粒中 Si 原子的磨损过程快照, 详细展示了 Si 原子经界面桥键形成、拉伸、断裂至最终脱离的完整磨损过程[22]; (d)H_2O_2 水溶液在硅片表面化学机械抛光前后的衬底表面对比[22]

Fig. 8　(a) Top view and side view of the interaction model between the polyamine layer and the silicon substrate[40]; (b) schematic diagram of the reaction force field molecular dynamics simulation model of H2O2 solution during the silicon chemical mechanical polishing process[22]; (c) snapshot of the wear process of Si atoms in the silicon particle: 1-6 detail the entire wear process of Si atoms in the silicon particle, including formation of interface bridge bonds, stretching, breaking, and eventual detachment[22]; (d) comparison of the substrate surface before and after the chemical mechanical polishing process of H2O2 solution on the silicon wafer surface[22]

3.2　密度泛函方法

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是一种以电子密度为基本变量研究多电子体系电子结构的量子力学方法。DFT 的核心基础是 Kohn-Sham 方程, 其单电子算子形式完整表述为

$$\widehat{\mathcal{H}}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ion} + u_{e-e_i} + u_{xc} \tag{8}$$

DFT 通过自洽迭代获得的收敛电子密度, 可精确计算体系总能量、键能等关键电子结构性质, 为揭示电子转移机制、材料表面吸附与催化行为等反应过程提供了原子-电子尺度的理论依据。

Hu 等[63]研究了三种胺类碱性腐蚀剂 AMP、AMPD 以及 TRIS 的反应位点, 通过 DFT 计算的静电势(ESP)和福井函数(Fukui)表明, 三种腐蚀剂的反应位点均位于—NH_2 和—OH 上, 其中 TRIS 的反应位点数量最多, 即腐蚀活性位点更多, 从而提高了反应活性, 相关分子结构与能级分布见图 9(a)~(c)。刘文博等[12]结合 MD 与 DFT 计算, 深入研究了哌嗪添加剂对硅片表面的作用机制; DFT 理论计算表明, N 原子是哌嗪分子最易发生反应的位点, 而 MD 模拟结果显示, 哌嗪分子在硅表面的吸附过程稳定且自发, 属于化学吸附, 易于与硅片表面形成 Si—N 键, 该结果与实验观测一致, 哌嗪分子的模拟结果及活性位点分析如图 9(d)~(e)所示。

DFT 凭借其强大的电子结构分析能力, 已成为研究不同腐蚀剂在硅片表面反应机制的重要理论工具。其在预测腐蚀剂与硅片间化学反应活性与选择性方面的独特优势, 不仅为揭示反应机理提供了原子尺度的深入见解, 更为抛光液配方的理性设计与性能优化奠定了坚实基础。

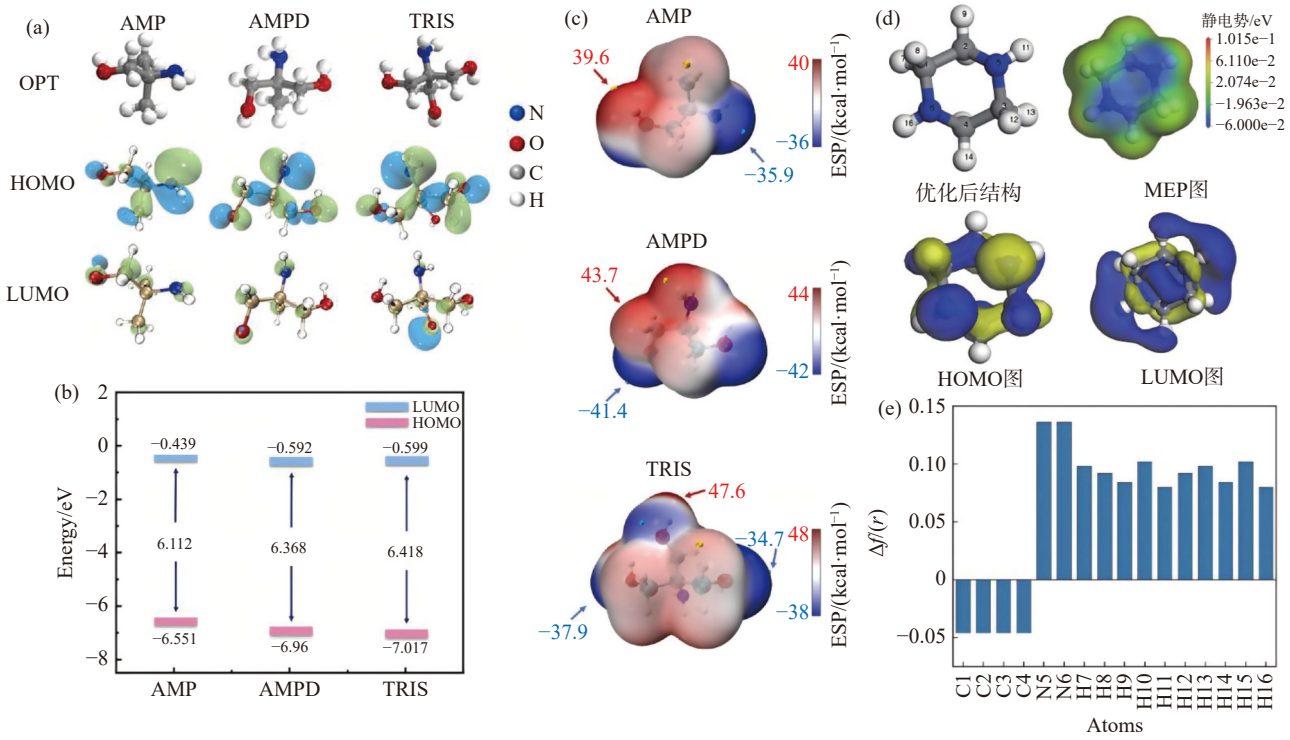

图 9　(a)pH 调节剂的优化分子结构及最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)分布[63]；(b)三种 pH 调节剂的最高占据分子轨道能级(E_{HOMO})[63]；(c)最低未占据分子轨道能级(E_{LUMO})和能隙(ΔE)值[63]；(d)哌嗪分子的模拟优化结构图、静电势(MEP)图、最高占据分子轨道(HOMO)图、最低未占据分子轨道(LUMO)图[12]；(e)分子 Fukui 函数反应活性位点分析图[12]

Fig. 9　(a) Optimized molecular structure and HOMO and LUMO distribution of pH regulators[63]; (b) E_{HOMO}, E_{LUMO}, and ΔE values of three pH regulators[63]; (c) ESP distribution and potential extremum of three pH regulators[63]; (d) simulated optimized structure diagram, MEP diagram, HOMO diagram, and LUMO diagram of the piperazine molecule[12]; (e) molecular Fukui function reactive site analysis diagram[12]

3.3　机器学习

机器学习作为数据驱动方法的代表，正推动腐蚀剂研发从传统的“试错法”向理性设计范式转变[64-65]。在硅片腐蚀缺陷检测的工程应用中，其分类准确率可达 90% 以上。通过构建腐蚀剂分子结构、工艺参数与抛光性能之间的多维度关联模型，机器学习有效解析了腐蚀剂种类、浓度与抛光效果之间的强非线性耦合关系[66]。何平等[67]、韩欣玉等[68]将粒子群优化算法(particle swarm optimization, PSO)与支持向量机(support vector machine, SVM)相结合，对碱性抛光液进行组分优化，利用 SVM 的超强非线性映射能力，实现了抛光液成分配置的精准预测，为腐蚀剂添加提供了定量指导。该“实验-数据-模型”范式能够将实验表征获得的宏观性能数据转化为可泛化的构效关系知识，弥补了纯模拟方法在工艺参数覆盖范围上的不足。进一步地，机器学习与模拟仿真的深度融合催生了跨尺度协同建模的新路径：研究人员可借助深度学习势函数优化大规模经典分子动力学(MD)模拟的力场参数，在保持量子力学精度的同时显著降低计算成本；同时，利用随机森林等算法对抛光液多组分体系进行特征提取，分析腐蚀剂与其他组分之间的协同效应，筛选关键描述符并构建可解释的预测模型[69-70]。这种“实验提供真实数据支撑—理论模型构建—模拟揭示动态平衡—实验反馈验证”的研究范式，实现了从分子尺度反应机理到宏观抛光效率的跨尺度融合，为原子级精准调控腐蚀剂作用机制奠定了理论基础，标志着从实验表征到模拟仿真的研究方法取得了系统性推进。表 3 对常用的模拟仿真方法进行了总结对比。

4　展望与总结

本文从实验与计算两个角度系统梳理了腐蚀剂在单晶硅化学机械抛光(CMP)过程中的作用机

表 3　模拟仿真方法对比

Table 3　Comparison of Computational Simulation Methods

分类	原理类型	常用软件	计算精度	计算成本	典型应用
DFT	量子力学	VASP, Gaussian	高	高	腐蚀剂反应活性位点分析、电子结构计算、吸附能预测
MD	经典牛顿方法	LAMMPS, AMBER	低	中	多胺分子吸附动力学磨料基底相互作用
ML	数据驱动方法	DeepMD, LASP	依赖于数据集	低	构效关系建模、高通量筛选、抛光性能预测
MC	蒙特卡洛方法	Cassandra, DL_MONTE	中	中	溶液结构采样、吸附平衡计算

制。碱性腐蚀剂可激活硅片表面的水解反应, 而氧化型腐蚀剂则促进软质 SiO_2 层的形成; 二者通过化学腐蚀与机械协同作用, 实现高效的材料去除。传统无机碱(如氢氧化钾和氨水)存在金属离子污染及抛光效率不足等问题。因此, 有机碱腐蚀剂(包括脂肪胺、杂环胺和季铵碱)因其更高的可控性与更低的污染风险, 在集成电路先进制程的 CMP 工艺中日益受到重视。

与此同时, 密度泛函理论(DFT)方法揭示了表面化学反应的电子结构基础; 分子动力学(MD)模拟则构建了原子尺度材料去除过程的动态模型。上述模拟仿真方法[71-73] 显著深化了对腐蚀剂与硅片在原子及电子尺度相互作用机制的理解, 为抛光液配方设计与性能优化提供了理论指导。

未来硅片化学机械抛光腐蚀剂的发展将聚焦于环保、高效与智能化方向。围绕抛光液腐蚀剂的演进趋势及其对半导体制造的推动作用, 本文从以下三个方面展望其未来研究方向:

(1) 绿色环保腐蚀剂的开发: 绿色环保已成为腐蚀剂研发的核心导向。低污染、高可控性的腐蚀剂将逐步成为研究与生产的主流; 同时, 通过绿色化学策略开发可降解、无害化的产品, 以兼顾高效抛光性能与环境可持续性。

(2) 人工智能辅助腐蚀剂设计: 通过整合实验数据, 实现高通量筛选与配方优化, 推动研发范式由经验驱动向数据驱动转型, 从而提升开发效率并降低研发成本。

(3) 多场耦合条件下腐蚀剂作用机制研究: 结合多尺度模拟与高精度实验技术, 深入揭示原子尺度下力场、温度与化学反应的协同作用规律, 为抛光液的优化设计提供更坚实的理论支撑。

参考文献:

[1] Xiao M, Tian F, Liu X, et al. Virus detection: from state-of-the-art laboratories to smartphone-based point-of-care testing[J]. Advanced Science, 2022, 9(17): 2105904.

[2] Liu W, Liu Y, Yang Z, et al. Flexible solar cells based on foldable silicon wafers with blunted edges[J]. Nature, 2023, 617(7962): 717-723.

[3] Zhao Q, Xie S, Wang H, et al. Control of the micro-defects on the surface of silicon wafer in chemical mechanical polishing[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, 11(2): 023009.

[4] Yang K, Di H, Huang N, et al. Surface microtopography evolution of monocrystalline silicon in chemical mechanical polishing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2024, 328: 118387.

[5] Morinaga H. Origin and innovations of CMP slurry[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2024, 13(7): 074006.

[6] Shen X, Weng X, Li Y, et al. Experimental study of key factors on super smooth surface fabrication upon single crystal silicon based on mechanochemical synergy[J]. Tribology International, 2025, 201: 110199.

[7] Kainth S, Sharma P, Diwan P K, et al. Shaping the future: innovations in silicon wafer production and finishing[J]. Silicon, 2024, 16(18): 6479-6497.

[8] Gao S, Li H, Huang H, et al. Grinding and lapping induced surface integrity of silicon wafers and its effect on chemical mechanical polishing[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153982.

[9] Yang X, Zhang S, Lian F, et al. Polishing mechanism of single-crystal silicon in fixed-abrasive chemical mechanical polishing with different solutions[J]. Applied Surface Science, 2025, 705: 163494.

[10] Yang K, Huang N, Di H, et al. Modeling of surface microtopography evolution in chemical mechanical polishing considering chemical-mechanical synergy[J]. Tribology International, 2025, 201: 110206.

[11] Pandey K, Sharma A, Singh A K. Silicon wafers; its

manufacturing processes and finishing techniques: an overview[J]. Silicon, 2022, 14(18): 12031-12047.

[12] 刘文博, 罗翀, 王辰伟, 等. 哌嗪对硅衬底 CMP 速率影响的机理 [J]. 微纳电子技术, 2025, 62(2): 020502.
Liu Wenbo, Luo Chong, Wang Chenwei, et al. Mechanism of the effect of piperazine on the CMP rate of silicon substrate[J]. Micronanoelectronic Technology, 2025, 62(2): 020502.

[13] Wang H, Song Z, Liu W, et al. Effect of hydrogen peroxide concentration on surface micro- roughness of silicon wafer after final polishing[J]. Microelectronic Engineering, 2011, 88(6): 1010-1015.

[14] Li W W. The mechanism of organic base and surfactant in silicon wafer CMP process[J]. ECS Transactions, 2011, 34(1): 691-697.

[15] Piñeiro A, Black A, Medina J, et al. The use of potassium peroxidisulphate and Oxone® as oxidizers for the chemical mechanical polishing of silicon wafers[J]. Wear, 2013, 303(1-2): 446-450.

[16] Cui H, Ma T, Tan B, et al. Unraveling the mechanism of removing NA contamination by TMAH-based cleaning solution during post co-CMP cleaning[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, 11(3): 034005.

[17] 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 Weiwei, Zhao Zhilin. Study on agglomeration of polishing slurry during chemical mechanical polishing[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(3): 150-154.

[18] 宋恩敏. 单晶硅化学机械抛光液组分优化及其作用机理研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2022.
Song Enmin. Study on component optimization and mechanism of chemical mechanical polishing liquid for monocrystalline silicon[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.

[19] 夏琳. 硅溶胶化学机械抛光液的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
Xia Lin. The studies on chemical-mechanical polishing solution of SiO_2 sol[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013.

[20] 王娜, 刘玉岭, 孙鸣, 等. 有机胺碱对硅粗抛光及表面微形貌的影响 [J]. 微纳电子技术, 2011, 48(11): 749-752.
Wang Na, Liu Yuling, Sun Ming, et al. Effect of organic alkali on silicon stock polishing and surface micro morphology[J]. Micronanoelectronic Technology, 2011, 48(11): 749-752.

[21] Wen J, Ma T, Zhang W, et al. Atomic insight into tribochemical wear mechanism of silicon at the Si/SiO_2 interface in aqueous environment: molecular dynamics simulations using ReaxFF reactive force field[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 216-223.

[22] Wen J, Ma T, Zhang W, et al. Atomistic mechanisms of Si chemical mechanical polishing in aqueous H_2O_2: ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. Computational Materials Science, 2017, 131: 230-238.

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

[24] Seo J. A review on chemical and mechanical phenomena at the wafer interface during chemical mechanical planarization[J]. Journal of Materials Research, 2021, 36(1): 235-257.

[25] 杨金波, 刘玉岭, 刘效岩, 等. pH 值调节剂对 Si 片 CMP 速率的影响 [J]. 微纳电子技术, 2010, 47(10): 643-646.
Yang Jinbo, Liu Yuling, Liu Xiaoyan, et al. Effect of pH regulators on CMP rate of silicon[J]. Micronanoelectronic Technology, 2010, 47(10): 643-646.

[26] Fu J, Wu Z, Li Y, et al. A review of organic additives in CMP slurry[J]. Next Research, 2025, 2(3): 100493.

[27] Liu Y, Zhang K, Wang F, et al. Investigation on the final polishing slurry and technique of silicon substrate in ULSI[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66(1-4): 438-444.

[28] Park J G, Prasad Y N, Kang Y J, et al. Effect of polysilicon wettability on polishing and organic defects during CMP[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(11): H869-H873.

[29] Tian Y, Zhong Z, Ng J H. Effects of chemical slurries on fixed abrasive chemical-mechanical polishing of optical silicon substrates[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2013, 14(8): 1447-1454.

[30] 董磊. 基于智能剥离技术的 SOI 晶圆硅表面氨水腐蚀缺陷的改善 [D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
Dong Lei. The improvement of ammonia corrosion on SOI wafer surface with smart-cut technology[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.

[31] Hwang H S, Park J H, Choi E S, et al. Effect of NH_4OH concentration on surface qualities of a silicon wafer after final-touch polishing[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(6): H641-H644.

[32] 熊江敏, 段宁, 陆成龙, 等. 氨水对溶胶-凝胶法制备硅溶胶粒径及稳定性的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(7): 2589-2596.

Xiong Jiangmin, Duan Ning, Lu Chenglong, et al. Effect of ammonia on particle size and stability of silica sol prepared by sol-gel method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(7): 2589-2596.

[33] Xing Y, Wu Z, Li Y, et al. Understanding the stability behavior of colloidal silica in different alkali environments[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2024, 26(5): 92.

[34] 汪海波, 蒋先伟. 乙二胺在硅化学机械抛光中的作用机制[J]. 中国表面工程, 2021, 34(4): 67-73.
Wang Haibo, Jiang Xianwei. Mechanism study on silicon CMP using ethylenediamine[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(4): 67-73.

[35] Ge Y, Wei Y, Guo Y, et al. Analysis of the effect of diethylenetriamine and 1, 2-benzisothiazoline-3-one on the chemical mechanical polishing(CMP) of silicon layers in Silicon-on-Insulator(SOI) wafers[J]. Materials Chemistry and Physics: Sustainability and Energy, 2025, 5: 100046.

[36] Bae J Y, Han M H, Lee S J, et al. Silicon wafer CMP slurry using a hydrolysis reaction accelerator with an amine functional group remarkably enhances polishing rate[J]. Nanomaterials, 2022, 12(21): 3893.

[37] 杨啸, 王辰伟, 王雪洁, 等. 二乙烯三胺对硅片化学机械抛光速率的影响 [J]. 润滑与密封, 2025, 50(1): 138-143.
Yang Xiao, Wang Chenwei, Wang Xuehao, et al. Effect of diethylenetriamine on chemical mechanical polishing rate of silicon wafers[J]. Lubrication Engineering, 2025, 50(1): 138-143.

[38] Zhang X, Wang C, Zhou J, et al. Effect and mechanism of dual-official group of ethanolamines on the chemical mechanical polishing of monocrystalline silicon[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, 11(9): 093005.

[39] Yang S, Zhang B, Wang C, et al. Effect of multi-functional amines on SiGe surface finish during chemical mechanical polishing[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 99: 114-124.

[40] Lin Z, Zhu J, Huang Q, et al. Mechanism exploration of the effect of polyamines on the polishing rate of silicon chemical mechanical polishing: a study combining simulations and experiments[J]. Nanomaterials, 2024, 14(1): 127.

[41] 刘德正, 周建伟, 罗翀, 等. 咪唑提升硅片 CMP 速率的机理研究 [J]. 电子元件与材料, 2023, 42(12): 1469-1475.
LIU Dezheng, ZHOU Jianwei, LUO Chong, et al. Mechanism of imidazole on CMP rate increment of silicon wafers[J]. Electronic Components and Materials, 2023, 42(12): 1469-1475.

[42] Wu H, Zhang Z, Bai J, et al. Effective improvement of chemical mechanical polishing for silicon wafers using nitrogen-containing heterocyclic compounds slurry[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2025, 14(4): 044010.

[43] 陈远东. 单晶硅在四甲基氢氧化铵溶液中的蚀刻行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Chen Yuandong. Study on etching behavior of monocrystalline silicon in TMAH solution[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.

[44] Hwang H S, Lim J H, Park J H, et al. Effect of hydroxyethyl cellulose concentration on surface qualities of silicon wafer after touch polishing process[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13(5): H147-H150.

[45] Wang Y G, Zhang L C, Biddut A. Chemical effect on the material removal rate in the CMP of silicon wafers[J]. Wear, 2011, 270(3/4): 312-316.

[46] Song X, Yang H, Zhang X, et al. Effects of H_2O_2 on electrochemical characteristics of silicon wafers during chemical mechanical polishing[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(11): C530-C533.

[47] Zhou Y, Pan G, Shi X, et al. XPS, UV-vis spectroscopy and AFM studies on removal mechanisms of Si-face SiC wafer chemical mechanical polishing (CMP)[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 643-648.

[48] Manivannan R, Ramanathan S. The effect of hydrogen peroxide on polishing removal rate in CMP with various abrasives[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6): 3764-3768.

[49] Poddar M K, Jalalzai P, Sahir S, et al. Tungsten passivation layer (WO_3) formation mechanisms during chemical mechanical planarization in the presence of oxidizers[J]. Applied Surface Science, 2021, 537: 147862.

[50] Sharma A, Pandey K, Sood A K. Surface finish enhancement of Si(100) with single pole magnetic abrasive finishing using chemical oxidizers and alumina slurry[J]. Silicon, 2024, 16(10): 4557-4576.

[51] Jung E S, Choe J H, Lee C Y, et al. Investigation of persulfate oxidizers in Co CMP slurry through Co surface adsorption and oxidation behaviors[J]. Applied Surface Science, 2025, 687: 162287.

[52] Ahmed M, Ali Al-Timimi B, Al-Ali M, et al. Chemical mechanical polishing as an alternative surface treatment technique for corrosion prevention of carbon steel in an acidic medium[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 15254.

[53] Dai L, Yan Z, Wang Y, et al. Novel tetrazole inhibitors for alkaline Cu-CMP: experimental and theoretical studies[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 72: 106947.

[54] Li W, Tan B, Zhang S, et al. Insights into triazole derivatives as potential corrosion inhibitors in CMP process: experimental evaluation and theoretical analysis[J]. Applied Surface Science, 2022, 602: 154165.

[55] Xing Y, Liu W, Song Z. An experimental and computational study on the synergistic effect of AEO-9/ADBS composite surfactant in silicon CMP slurry[J]. Silicon, 2025, 17(18): 4557-4569.

[56] Liu J, Niu X, Zhan N, et al. Multi-scale insight into inhibition mechanism of benzo derivatives in chemical mechanical polishing of copper film based on experiments and theoretical calculations[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2023, 12(8): 084002.

[57] Zhang D, Qin J, Wang Y, et al. Anisotropy of interfacial bond-induced atom removal mechanisms of silicon[J]. Langmuir, 2025, 41(32): 21859-21868.

[58] Wang M, Duan F. Atomic-level material removal mechanisms of Si(110) chemical mechanical polishing: insights from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. Langmuir, 2021, 37(6): 2161-2169.

[59] Tao H, Zeng Q, Liu Y, et al. Effects of grinding-induced surface topography on the material removal mechanism of silicon chemical mechanical polishing[J]. Applied Surface Science, 2023, 631: 157509.

[60] Xia J, Yu J, Lu S, et al. Surface morphology evolution during chemical mechanical polishing based on microscale material removal modeling for monocrystalline silicon[J]. Materials, 2022, 15(16): 5641.

[61] Yuan S, Guo X, Li P, et al. Atomistic understanding of interfacial processing mechanism of silicon in water environment: a ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2021, 16(3): 570-579.

[62] Zhang S, Zhong M, Li X, et al. Tribo-chemical atom removal in sapphire chemical mechanical polishing: insight from ReaxFF MD and experiments[J]. Tribology International, 2026, 213: 111088.

[63] Hu B, Niu X, Zhou J, et al. Unveiling the mechano-chemical synergy of AMP derivatives as multi-functional pH regulators on C-, R-, and M-plane sapphire CMP *via* experiments and DFT calculations[J]. Tribology International, 2026, 214: 111127.

[64] Zhou J, Niu X, Liu Z, et al. Revolutionizing chemical mechanical polishing with machine learning: a comprehensive review of challenges and opportunities[J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2026, 33(1): 823-857.

[65] Winkler G, Rothe T, Ali Sayyed M, et al. Machine learning in chemical-mechanical planarization: a comprehensive review of trends, applications, and challenges[J]. Advanced Engineering Informatics, 2025, 68: 103663.

[66] Tsai K Y A H. Mechanically modeling chemical mechanical planarization from wafer to molecular scales: a review and discussion of future direction[J]. Journal of Mechanics, 2024, 40: 769-773.

[67] 何平, 罗萌, 韩欣玉, 等. 基于 PSO-SVM 模型的 Cu CMP 抛光液组分优化 [J]. 微电子学, 2020, 50(5): 694-698.
He Ping, Luo Juan, Han Xinyu, et al. Optimization of Cu CMP polishing slurry component proportioning based on PSO-SVM Algorithm[J]. Microelectronics, 2020, 50(5): 694-698.

[68] 韩欣玉. PSO-SVM 算法模型在 CMP 抛光液组分优化中的应用研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2018.
Han Xinyu. Application research on PSO-SVM algorithm model for component proportioning optimization in CMP polishing fluid[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2018.

[69] Ji Y, Chen L. A fine-grained, end-to-end feature-scale CMP modeling paradigm based on fully convolutional neural networks[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2023, 36(2): 231-238.

[70] Zhang Q, Huang H, Li J, et al. CmpCNN: CMP modeling with transfer learning CNN architecture[J]. ACM Transactions on Design Automation of Electronic Systems, 2023, 28(4): 58.

[71] Lee H, Kim H, Jeong H. Approaches to sustainability in chemical mechanical polishing (CMP): a review[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2022, 9(1): 349-367.

[72] Venkataswamy R, Trimble L, McDonald A, et al. Environmental impact assessment of chemical mechanical planarization consumables: challenges, future needs, and perspectives[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(32): 11841-11855.

[73] Venkataswamy R, Ramu M, Seo J. Toward eco-friendly CMP process: emerging trends and strategies for reducing environmental footprint[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2025, 12(9): 1139-1153.