doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210413002

乙二胺在硅化学机械抛光中的作用机制*

汪海波^{1,2} 蒋先伟^{1,2}

(1. 合肥师范学院电子信息与电气工程学院 合肥 230601;

2. 电子信息系统仿真设计安徽省重点实验室 合肥 230601)

摘要:利用胶体二氧化硅在胺的辅助下对硅片进行抛光是微电子工业中的一种典型制造工艺,其动力学过程仍然不清楚。研究了在硅抛光中加入不同浓度乙二胺(EDA)对抛光速率的影响,结果表明 EDA 浓度提高时,硅的抛光速率逐渐增大,并且在质量分数 5%时增加 74.5%。为了揭示其中的作用机理,对 EDA 和 Si 在水中的电离性质作了分析,对硅 片表面在 EDA 碱性溶液中的接触角以及 Si 经过 EDA 溶液浸泡后的表面作了 X 射线光电子能谱(XPS)测试,进一步采用基于反应力场的分子动力学模拟了动态反应过程。分析表明 EDA 和硅片表面不仅有强烈的库仑吸附作用,且 Si 和 EDA 通过 Si-N 进一步形成化学键,其中 EDA 中的 N 原子与硅表面原子能形成两种结构,使附近的 Si-Si 和 Si-O 键极化。基于这些测试,最终解释了硅在含有 EDA 碱性抛光液中的抛光动力学过程,此作用机制可为硅衬底加工的抛光液研制提供一定的技术指导。

关键词:化学机械抛光;硅片;抛光速率;X射线光电子能谱(XPS);反应动力学中图分类号:TH117

Mechanism Study on Silicon CMP Using Ethylenediamine

WANG Haibo^{1, 2} JIANG Xianwei^{1, 2}

(1. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China;
2. Anhui Province Key Laboratory of Simulation and Design for Electronic Information System,

Hefei 230601, China)

Abstract: Silicon polishing using colloidal silica with assistance of amine is a typical manufacturing process in micro electronics industry, which kinetic process is still unclear. The effect of different concentrations of ethylenediamine (EDA) on the polishing rate was studied. The results showed that the polishing rate of silicon increased gradually with the increase of EDA concentration, and by 74.5% at 5%. In order to reveal the mechanism of the action, the ionization properties of EDA and Si in water were analyzed, the contact angle of the silicon surface in EDA alkaline solution and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Si soaked in EDA solution were tested, the dynamic reaction process was also simulated by the molecular dynamic simulation based on reaction force field. The results show that the surface of EDA and silicon wafer not only has strong Coulomb adsorption, but also Si and EDA form chemical bonds through Si-N atoms in EDA, which polarizes the nearby Si-Si and Si-O bonds. Based on these tests, the polishing dynamics of silicon in the alkaline polishing slurry containing EDA is explained. The mechanism could provide some technical guidance for the development of polishing slurry for silicon substrate processing.

Keywords: chemical mechanical polishing (CMP); silicon wafer; removal rate; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); reaction kinetics

20210413 收到初稿, 20210623 收到修改稿

^{*} 安徽省高校自然科学基金(KJ2020A0091)、电子信息系统仿真设计安徽省重点实验室开放课题(2019ZDSYSZB02)和安徽省高校优秀人才 支持计划(gxyq2020042)资助项目。

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Anhui High Education(KJ2020A0091), Opening Foundation of Anhui Province Key Laboratory of Simulation and Design for Electronic Information System (2019ZDSYSZB02), and Project of Excellent Talents Support Plan in Colleges of Anhui Province(gxyq2020042).

0 前言

使用添加纳米级胶体二氧化硅体系的化学机械 抛光是电子级硅片加工的关键制造工艺,即所谓的 粗抛和精抛。粗抛的目的是在大约几十毫米的波长 范围内抛光硅晶片表面形貌,而精抛的目的是在几 微米和几毫米之间的波长范围内抛光硅晶片表面形 貌^[1-2]。随着硅片厚度的增大和芯片尺寸的减小, 提高加工效率成为了抛光的研究热点之一^[3]。

为了提高硅的抛光速率,通常在传统的碱性溶 液中加入各种添加剂。双氧水作为氧化物,在其体 积浓度低于1%时,能够增强硅-水系统的电化学反 应,故可以提高硅的抛光速率^[4]。离子浓度对抛光 速率有一定影响,研究发现硫酸钾浓度增加使得颗 粒运动速度提高,从而提高抛光速率^[5]。含有 α 胺 的有机胺能提高多晶硅的抛光速率。它的机制是 α 胺中的 N 原子能够极化衬底表面上的硅^[6]。有机 和无机 pH 值调节剂被认为是影响抛光速率的关键 因素之一,杨金波等的结果表明有机碱 pH 调节剂 抛光速率要快于无机碱,原因在于其对钝化膜形成 有重要影响,以及有机碱的 pH 缓冲作用能维持抛 光化学环境^[7]。另外氢氧化铵和有机胺作为 pH 值 调节剂同时加入 FA/O 型表面活性剂,也被用于硅 抛光中以提高抛光速率[1]。有文献指出,在硅溶胶 中加入乙二胺四乙酸(EDTA)或者乙二胺四乙酸二 钠等螯合剂能提高抛光速率,但是这种螯合物溶解 度较低或对硅溶胶稳定性会产生影响^[8]。有更多 的文献指出,使用乙二胺、哌嗪等有机胺或胺的衍生 物均能有效提高抛光速率^[9-12]。LONCKI等^[13]提出 采用盐和多胺类化合物组合能够提高抛光效率,其 中胺作为 pH 值缓冲剂, pH 值在 8.0~11.0 之间; 同 样,KAWASE 等[14-16] 指出使用质量浓度在 2%~4% 的 EDA, pH 值范围在 10.5~12.0 之间能够有效提 高抛光速率,但并没有说明其作用机制。总之,人们 已经认识到 EDA 及其衍生物对硅抛光速率有明显 的提升作用。但对于其作用机制有 pH 值缓冲、极 化硅原子和螯合作用等多种说法,目前并没有统一 的结论。复杂的作用机制给进一步提升硅加工效 率、研制更加高效的抛光液设置了障碍。因此,人们 必须更深入地理解胺及其衍生物的详细作用过程, 特别是分子层面的作用机制。

基于这种考虑,本文研究了在硅抛光中加入不同浓度 EDA 对抛光速率的影响并与不加的情况作 了对比。通过 X 射线光电子能谱(XPS)检测浸泡 EDA 碱性溶液中后的硅片表面各元素状态。更进 一步,利用反应力场从分子动力学角度模拟了抛光 的微观动力学过程。综合多种测试结果,尝试分析 了 EDA 辅助下的硅抛光动力学过程。

1 试验和模拟部分

1.1 试验

抛光试验采用 CP-4 型抛光机, 压力和转速分 别为 27.579 028 kPa 和 100 r/min, 抛光液流速设定 为 120 mL/min。抛光液采用 80 nm、质量比 5%的硅 溶胶(以下均采用质量比) 配置, pH 值采用 8%的 KOH 和 8% H₂SO₄ 调节。每片抛光时间设置为 10 min。通过电子天平测量抛光前后硅的重量, 抛 光速率根据式(1)计算:

$$RR = \frac{M_2 - M_1}{\rho \cdot s \cdot t} \cdot 10^7 \tag{1}$$

式中, *RR* 是抛光速率, M_2 和 M_1 分别是抛光前和抛 光后的质量, 单位为 g; ρ 是硅衬底密度(根据厂家提 供为 2.3 g/cm³); *s* 为硅片面积(4 in、(100)型) (1 in=25.4 mm), *t* 是抛光时间, 单位为 h; 将抛光 并清洗后的硅片浸泡在 pH 为 11.0 的溶液或含有 1% EDA 的碱性溶液中 10 min 后, 经过氮气干燥, 采用 Perkin-Elmer PHI 5000C 型 XPS 测试硅片表面 各元素的化学态(测试条件为 Li Ka 射线源、真空度 10⁻¹⁰Torr)(1 Torr = 133.322 4 Pa), 分析 EDA 与 Si 的成键情况; 用 DSAeco 型接触角仪分别测试纯水 和含有不同浓度 EDA 的碱性溶液在抛光后硅片表 面上的接触角, 分析 EDA 溶液与 Si 表面的吸附 作用。

1.2 模拟

用反应力场模拟硅(100)面在碱性溶液中的分 子动力学过程,阐明硅抛光的微观机理^[17-18]。构建 的硅(100)衬底和 EDA 水溶液模型如下:①使用 NVT系综制备包含 1 800 个 Si 原子的硅(100) 衬 底,其中温度设定为300 K。②同样,用 NVT 系综制 备包含3600个H,0和180个EDA分子的溶液(厚 度为1 nm),模型的设置参考了文献[19]。硅层底 部分为固定层和刚性约束层。系统经过几何优化 后,使用带有 NVE 系综的 ReaxFF 力场模拟反应动 力学,时间步长设置为 0.5 $fs^{[20-21]}$ 。在 x 和 y 两个方 向上应用周期性边界条件;以10kB/ps的速率将系 统从0缓慢升温至300K,使用阻尼常数为100fs的 Langevin 恒温器将温度控制在 300 K;反应时间 25 ps,平衡时间 100 ps;所有 ReaxFF MD 模拟中使 用的力场都采用 Si/Ge/H 力场,用 Verlet 算法对原 子轨迹进行积分。

2 结果与讨论

图1显示了硅抛光速率与 EDA 浓度之间的关系。从图中可以看出,当抛光液中不加入 EDA 时, 抛光速率为 307.3 nm/min;加入 EDA 后,抛光速率 快速上升;当加入的浓度为 5% EDA 时,抛光速率达 到 536.1 nm/min,速率提升达 74.5%。对比硅在单 独 KOH 溶液中的抛光情况,可以很清晰发现 EDA 能够提升抛光速率,并且随着 EDA 浓度升高,速率 提升越高。



图 1 pH 为 11.0 时, 硅的抛光速率与 EDA 浓度的关系 (插图为不同浓度 EDA 溶液、纯水和 KOH 溶液在 硅表面上形成的接触角)

Fig. 1 Removal rate as a function of EDA concentration at pH 11.0 (The insert graphic is contact angle vs. EDA aqueous with different concentration, purity water and KOH solution)

EDA 在室温水中的解离常数 pKa1=9.86,电导 率为 632.5 μs/cm,黏度为 1.05 mPa・s^[22]。这意味 着 EDA 分子在水中能够解离,过程由式(2)表示: NH₂(CH)₂NH₂+H₂O⇔NH₂(CH)₂NH₃⁺+OH⁻

 $\operatorname{NH}_{2}(\operatorname{CH})_{2}\operatorname{NH}_{2}+\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}=\operatorname{NH}_{2}(\operatorname{CH})_{2}\operatorname{NH}_{3}+\operatorname{OH}$ (2)

解离产物包含带正电的 NH₂(CH)₂NH₃⁺和带负 电的 OH⁻。因此, EDA 可以为刻蚀硅片提供反应 物^[23]。

此外,已经被广泛的试验和测试所证实,硅晶片 抛光后表面终端是 Si-H 或 Si-OH 结构,呈现负电 荷^[24]。而 EDA 水解产物 NH₂(CH)₂NH₂⁺ 呈现正 电荷,与硅抛光晶片表面电荷相反。因此,EDA 分 子可以通过库仑或 H 键的相互作用吸附在硅表面, 这可以通过图 1 所示的接触角插图来证明。纯水在 抛光后硅表面上形成的接触角约为 84°,与文献 [25]报道的结果一致,表明抛光后硅表面是疏水 的,原因是抛光后硅表面的终端是 Si-H 键;如果使 用 pH=11.0 的 KOH 溶液,所形成的接触角和纯水 的情况几乎相同;但进一步向水中加入 EDA,接触 角随着 EDA 浓度的增加而不断减小,当 EDA 浓度 达到 5%时,接触角只有 47°。通过对比,可以发现 EDA 溶液在硅片上的接触角降低不仅是解离出来 的 OH⁻作用,因为 KOH 溶液并不能有效降低接触 角,而更应该是 EDA 分子或者离子的直接作用。

正如前面所提到的,这种相互作用的原因可能 有很多种。除了广泛存在的静电库仑作用或氢键作 用,是否会形成较强的化学键也需要考虑。XPS 具 有高灵敏度,能够准确测试表面层化学元素的化学 状态。将抛光后硅片表面浸没在 pH 为 11.0 的 EDA 的碱性溶液中 10 min,干燥后测试,进而推测 EDA 和硅的化学作用。测试结果如图 2 所示。为 了便于对比,图中也同时显示出了 KOH 溶液浸泡硅 表面后的 XPS 结果。

图 2a 是硅表面的 O 1 s 能谱图。在 KOH 溶液 中产生的 Si-O 的 O 1 s 是 532.6 eV,表明形成了氧 化硅,这与文献中的结果一致^[26];而在 EDA 的碱性 溶液中产生的 Si-O 键其 O 1 s 光谱是 532.2 eV,降 低了 0.4 eV,表明 EDA 在碱性条件下影响硅的氧 化,使得表面的 Si-O 键的键能发生偏移。

图 2b 是硅表面的 N 1 s 光谱,可以看出硅浸入 KOH 水溶液中,其表面不含 N 元素;当硅片浸入 EDA 后,则其表面含有 EDA,能谱峰值位于 398.5 eV 和 400.1 eV,分别对应的是 N-Si 键和 C-N 键^[27],这表明 EDA 参与了反应。

硅的能谱测量结果如图 2c 所示。99.3 eV 对应的 Si 2p 光谱峰证明了 Si-Si 键的存在,这个峰值属于体硅。但经过 EDA 的碱性溶液中浸泡的 Si 2s 光谱与经过 KOH 溶液浸泡的 Si 2s 光谱不同。经过拟合,发现两种情况下,硅表面均存在 102.5 eV峰,证明了 Si-O 键的存在;而对于 EDA 浸没的情况,则多出了 102.9 eV 峰,证明了 N-Si 键^[28],这与图 2b 中得出的结果一致。XPS 结果证明了 DANDU等^[6]提出的,在硅表面胺可以通过 N 原子取代 Si-H中的 H 原子与硅发生反应。

由接触角和 XPS 的测量结果可以看出,EDA 与 硅的作用有静电和化学反应两方面。然而,上述测 量是静态结果,不能直观地推测抛光的动态过程。 因此,可以采用基于反应力场直接模拟 EDA 与硅表 面反应的分子动力学过程,其已经被证明是硅化学 机械抛光研究的有效方法^[9,17-18]。

在 ReaxFF 反应力场中, EDA 的碱性溶液与硅的反应模拟如图 3 所示。其中,图 3a 所示的模型中





共有 4 层:第一层是底部硅衬底原子的刚性层,在模 拟仿真中被固定;第二层是主体硅的固定层;第三层 是表面的自由硅层;第四层是 EDA 的碱性溶液。该 模型的建立参考了文献[18]。图 3b 和 3c 分别是 该模型侧视图和俯视图的模拟结果。硅表面以 H₂O、OH、H 和 EDA 分子作为终端,通过高分辨率 红外光谱^[29]和 Si-H₂O 反应模拟^[30]已经被证明。H 终端可以形成两种,分别是一元结构 Si-H 和二元结 构 Si-H₂。重要的是,由 XPS 结果与其他研究发 现^[31-32],硅还可以被氧化成 Si-O-Si, Si-OH。同样, 通过表面的 Si-N 键可以发现 Si-EDA 的形成,这与 XPS 结果一致。





Fig. 3 Reaction simulation results of EDA aqueous and silicon using ReaxFF reactive force field. (a) Schematic of the simulation model; (b) Side view of Si-EDA aqueous configuration after simulation; (c) Top view of Si surface configuration after simulation; (d) N-Si coordination number distribution after 0.1ps simulation, the insert is N-Si coordination number distribution after 25 ps simulation.

经过 0.1 ps 模拟后 N-Si 的配位数分布如图 3d 所示,经过 25 ps 模拟后 N-Si 的配位数分布也显示 在图 3d 的插图中。通过对比可以看出,在初始反应 过程中,大部分氮与硅原子没有成键;经过 0.1 ps 后,部分 EDA 与 Si 反应形成 N-Si 结构,形成单配 位,少量 EDA 与 Si 反应形成 Si-N-Si,形成双配位。 随着模拟时间的增加,反应产物由无键变为二配位, 表明 EDA 和 Si 的反应产物更倾向于 Si-N-Si 结构。

化学机械协同作用主导了化学机械抛光过程, 化学机械抛光过程中 Si-Si 键断裂和 Si-O 键断裂是 硅抛光的两种主要方式,在硅-水界面形成硅氧键 的纯化学反应不能单独去除硅原子^[9]。然而,加入 水中的化学试剂会影响 Si-Si 和 Si-O 键的能量,从 而导致更高的磨削率。与前人研究的硅去除机理结 果相比^[16-17,22],由于静电吸附,EDA 水解产物在硅 表面比水和羟基更容易吸附,如图 4a 所示。因此, EDA 可以快速触碰到硅表面,这为进一步与硅原子 反应提供了机会。一旦形成吸附,EDA 与硅反应形 成两种氮硅结合结构,如图 4b 所示。一种是单配位 的形式,另外一种是双配位形式,XPS 测量和分子动 力学模拟揭示了这两种氮硅结合。氮与硅原子结合 可以极化相邻的 Si-Si 键,该键被水或者溶解氧以及 羟基进一步氧化形成氧化物,然后通过胶体二氧化 硅的摩擦作用去除氧化物,如图 4c 所示。Si-O 和 Si-Si 键能强,室温下热能无法使其断裂。通过 Si、N 原子的结合形成 N-Si 和 Si-N-Si 两种结构,可以使 Si-Si 和 Si-O 键极化,这一点已被 XPS 测试所证实。 图 2a 显示的分别由 KOH 和 EDA 的碱性溶液引起 的氧 化 物 中 硅 氧 结 合 能 从 532.6 eV 减 小 到 532.2 eV,表明 Si-O 键被 EDA 极化。因此在相同 的抛光剪切力下,EDA 极化的 Si-O 键很容易断裂。 当 EDA 浓度升高时,Si-O 键被极化的可能性增大, 导致增加的去除速率,这可以说明图 1 中产生的 现象。



图 4 硅与 EDA 的碱性溶液反应过程示意图

Fig. 4 Schematic of silicon reaction process with EDA aqueous. (a) Absorption between EDA hydrolysis product and silicon surface by static electronic interaction; (b) Dynamic reaction occurrence between EDA and silicon surface by two kind of N-Si coordination, one is N-Si structure, another is Si-N-Si structure; (c) Si-Si bond further oxidization.

3 结论

研究了 EDA 浓度对硅片化学机械抛光效率的 影响,试验显示抛光速率随着 EDA 浓度的增加而迅 速增加。通过分析 EDA 和硅片在水中的水解性质、 测试两者的接触角、模拟反应动力学过程发现 EDA 对硅片抛光的作用机制如下:两者在水相中呈现相 反电荷,具有较强的静电作用,使得 EDA 能够快速 接触硅片表面;进而 EDA 可以通过 Si-N 键与硅表 面发生反应,生成 Si-N 和 Si-N-Si 结构,使得与之链 接的 Si-O 结合能从 532. 6eV 移动到 532. 2eV,从而 极化附近的 Si-Si 键,在硅溶胶的辅助下实现了快速 抛光。从多角度、多层次研究了 EDA 的作用机制, 深入了分析了作用过程, 研究结论对于硅化学机械 抛光的效率进一步提升有一定的指导作用。

参考文献

- LIU Y L, ZHANG K L, 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.
- [2] KIM S K, KIM Y H, PAIK U, et al. The Effect of the physicochemical properties of cellulosic polymers on the Si wafer polishing process[J]. Journal of Electroceramics, 2006, 17(2-4): 835-839.

[3] 徐嘉慧,康仁科,董志刚,等. 硅片化学机械抛光技术的研 究进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2020,238(40):24-33.

XU Jiahui, KANG Renke, DONG Zhigang, et al. Review on chemical mechanical polishing of silicon wafers[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020, 238(40): 24-33. (in Chinese)

- [4] SONG X L, YANG H P, ZHANG X W, et al. Effects of H₂O₂ on electrochemical characteristics of silicon wafers during chemical mechanical polishing [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(11): 530-533.
- [5] 林广川,郭丹,解国新,等. 抛光液中离子浓度对化学机械 抛光过程的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 54-61.
 LIN Guangchuan, GUO Dan, XIE Guoxin, et al. Influence of ionic concentration of slurry on process of chemical mechanical polishing [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 54-61. (in Chinese)
- [6] DANDU P R, PEETHALA B C, PENTA N K, et al. Role of amines and amino acids in enhancing the removal rates of undoped and P-doped polysilicon films during chemical mechanical polishing [J]. Colloids & Surface A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 366(1-3): 68-73.
- [7] 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 regulation on CMP rate of silicon [J]. Micronanoelectronic Technology, 2010,47(10):643-646. (in Chinese)
- [8] 左海珍.一种高稳定高效抛光液及其制备方法和应用[P]. 中国发明专利, CN109971362A. 2019.
 ZUO Haizhen. A high stability and high efficiency polishing liquid and its preparation method and application[P]. Chinese Patent, CN109971362A, 2019. (in Chinese)
- [9] QIAN B, KOZHUKH J, BRUFAU T B, et al. Chemical mechanical polishing pad and method of making same [P]. United States Patent, US9776300, 2017.
- [10] PAYNE CHARLES C. Silica sol compositions for polishing silicon wafers[P]. United States Patent, 4462188, 1984.
- [11] CUI H, PARK J G, PARK J, et al. Reduction of metal contaminants level on the silicon wafer surface using chemical additive during chemical mechanical polishing [C]//ECS Meeting, Orlando, 2014.
- [12] ROH H S, PARK T W, LEE T Y, et al. Polishing slurry composition for improving surface quality of silicon wafer and method for polishing silicon wafer using the same [P]. WO Patent, EP1856224, 2011.
- [13] LONCKI S B, COOK L, SHEN J, et al. Polishing silicon wafers with improved polishing slurries [P]. United States Patent, 5860848, 1999.
- [14] KAWASE A, OKAMURA M, INOUE Y. Polishing composition and polishing method employing it [P]. United States Patent, 6852009, 2005.
- [15] IWATA N, NAGASHIMA I. Polishing composition for silicon

wafer, polishing composition kit for silicon wafer and method of polishing silicon wafer[P]. United States Patent, 20090317974, 2009.

- [16] PAYNE C C. Aqueous silica compositions for polishing silicon wafers[P]. United States Patent, 4588421. 1986.
- [17] WEN J, MA T, ZHANG W, et al. Atomic insight into tribochemical wear mechanism of silicon at the Si/SiO2 interface in aqueous environment: Molecular dynamics simulations using ReaxFF reactive force field[J]. Applied Surface Science, 2016, 390(30): 216-223.
- [18] WEN J, MA T, ZHANG W, et al. Atomistic mechanisms of Si chemical mechanical polishing in aqueous H₂O₂: ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. Computational Material Science, 2017, 131: 230-238.
- [19] RUSSO M F, LI R, MENCH M, et al. Molecular dynamic simulation of aluminum-water reactions using the ReaxFF reactive force field[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(10): 5828-5835.
- [20] ADRI C T, DUIN V, DASGUPTA S, et al. Goddard. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105: 9396-9409.
- [21] CHENOWETH K, DUIN A, GODDARD W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [22] GROSS R, BOTT J F. Handbook of chemical lasers [M]. New York: Wiley, 1976.
- [23] SEIDEL H, CSEPREGI L, HEUBERGER A, et al. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(17); 3612-3626.
- [24] PIETSCH G, HIGASHI G, CHABAL Y. Chemomechanical polishing of silicon: Surface termination and mechanism of removal [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64 (23): 3115-3117.
- [25] PIETSCH G, CHABAL Y, HIGASHI G. The atomic-scale removal mechanism during chemo-mechanical polishing of Si (100) and Si (111) [J]. Surface Science, 1995, 331: 395-401.
- [26] LUO J, DORNFELD D A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2001, 14(2): 112-133.
- [27] KISHI K. Adsorption of ethylenediamine on clean and oxygen covered Fe/Ni(100) surfaces studied by XPS[J]. Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena, 1988, 46 (1): 237-247.
- [28] DONLEY M S, BAER D R, STOEBE T G. Nitrogen 1s charge referencing for Si3N4 and related compounds [J]. Surface and Interface Analysis, 1988, 11(6-7): 335-340.
- [29] CHABAL Y J. Hydride formation on the Si (100) : H₂O surface

[J]. Physical Review, 1984, 29(6): 3677-3680.

- [30] YEON J, KIM S H, DUIN A C. Effects of water on tribochemical wear of Silicon oxide interface: Molecular dynamics (md) study with reactive force field (ReaxFF)[J]. Langmuir, 2016, 32: 1018-1026.
- LELIS S R, CALDAS M J. Ab initio study of the early stages of gas-phase water oxidation of the Si(100) (2×1): H surface[J]. Physical Review B, 2011, 84(84): 205314.
- [32] KULKARNI A D, TRUHLAR D G, SRINIVASAN S G, et al. Oxygen interactions with Silica surfaces: Coupled cluster and density functional investigation and the development of a new

ReaxFF potential [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(1): 258-269.

作者简介: 汪海波(通信作者), 男, 1983年出生,博士,副教授。主要研究方向为半导体加工。

E-mail:john20140105@163.com

蒋先伟,女,1983年出生,博士,副教授。主要研究方向为集成电路 设计。

E-mail:279123127@ qq. com