

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 33/158 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610013971.5

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363256C

[22] 申请日 2006.5.31

[21] 申请号 200610013971.5

[73] 专利权人 河北工业大学

地址 300130 天津市红桥区光荣道 8 号

[72] 发明人 刘玉岭 王 娟 张西慧 张建新
刘承霖

[56] 参考文献

CN1155514 A 1997.7.30

EP0464289 A 1992.1.8

CN1563574 A 2005.1.12

CN1594080 A 2005.3.16

JP6016414 A 1994.1.25

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有限公司

代理人 肖莉丽

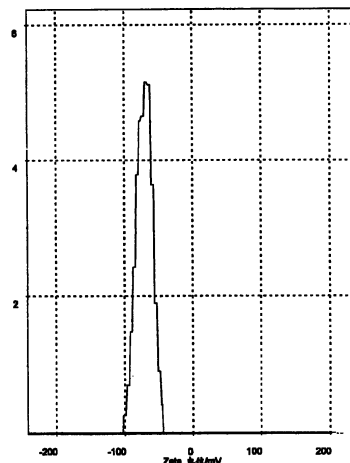
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法

[57] 摘要

本发明公开了一种超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，旨在提供一种生产工艺简单，稳定性高的高浓度酸性硅溶胶的制备方法。首先采用阳-阴-阳三次离子交换纯化硅溶胶，之后，将交换后的硅溶胶中加入聚醚型非离子表面活性剂，硅溶胶与活性剂的体积比为 1000:1-1000:10；再在配制好的硅溶胶溶液中加入酸调整 pH 值即可。本发明的方法既纯化了硅溶胶，又保障了硅溶胶在酸性条件下的稳定性，简化了生产工艺，提高了生产效率。采用本发明的方法设备成本低、生产时间短、能耗低。



1、一种超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 首先将 3%-10% 的盐酸溶液注入阳离子交换树脂进行搅拌，使阳离子交换树脂再生完全，其中盐酸与湿阳离子交换树脂的体积交换容量为 1.4-1.8 毫克当量/毫升，静置分层后将上层溶液去除，再用去离子水冲洗剩余的阳离子交换树脂至其 pH 值在 2-4 范围内，得酸性阳离子交换树脂；

(2) 然后将金属离子含量高于 100ppm 的碱性硅溶胶在连续搅拌的情况下加入到上述步骤 (1) 中制得的酸性阳离子交换树脂中，其中，碱性硅溶胶与酸性阳离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料得显酸性的硅溶胶；

(3) 将 3%-10% 的氢氧化钠溶液注入阴离子交换树脂中进行搅拌，使阴离子交换树脂再生完全，其中氢氧化钠与湿阴离子交换树脂的体积交换容量为 1.2-1.6 毫克当量/毫升，静置分层后将上层溶液去除，用去离子水冲洗剩余的阴离子交换树脂至其 pH 值在 9-10 之间，得到碱性阴离子交换树脂；

(4) 然后将上述步骤 (2) 中制得的酸性硅溶胶加入到上述步骤 (3) 中制得的碱性阴离子交换树脂中，其中，酸性硅溶胶与碱性阴离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料得到显碱性的硅溶胶；

(5) 再将步骤 (4) 中制得的交换后的碱性硅溶胶在搅拌的情况下加入到步骤 (1) 中制得的酸性阳离子交换树脂中，其中，碱性硅溶胶与酸性阳离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料，得到金属离子达到几个 ppm 级的显酸性的硅溶胶；

(6) 将步骤 (5) 中交换后的硅溶胶中加入聚醚型非离子表面活性剂，其中，硅溶胶与活性剂的体积比为 1000: 1-1000: 10；

(7) 再在配制好的硅溶胶溶液中加入酸调整 pH 值，便得到纯度高、稳

定性好的高浓度酸性硅溶胶，所用的酸为既具有调节 pH 值功能又是吸附型又是螯合型的酸。

2、根据权利要求 1 所述的超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于：所用的阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂，所用的阴离子交换树脂为强碱性阴离子交换树脂。

3、根据权利要求 1 所述的超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于：所用的活性剂为能与水以任何比例互溶、能在水中充分分散、吸附力强的、能有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能的、分子量为 100-300 的聚醚型非离子型表面活性剂。

4、根据权利要求 1 所述的超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于：酸性硅溶胶的浓度为 30-42%，粒径范围为 20nm-60nm。

5、根据权利要求 1 所述的超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于：硅溶胶与酸的体积比为 1000: 1-1000: 15。

超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法

技术领域

本发明属于纳米磨料，尤其是涉及一种用于微电子加工领域CMP专用研磨抛光的高浓度硅溶胶稳定性改善方法。

背景技术

目前，酸性硅溶胶被广泛应用于砷化镓的精抛以及化学工业中的催化剂载体，并且其应用领域逐渐扩大。因此，酸性硅溶胶的研究也为众人所关注。由于酸性硅溶胶处于亚稳状态，在放置过程中会逐渐发生凝胶，尤其是高浓度的酸性硅溶胶的凝胶趋势更为明显，在储存较高浓度的硅溶胶过程中，往往由于储存条件控制不当使得硅溶胶易产生凝胶，而酸性硅溶胶磨料的稳定性与抛光液的稳定性息息相关，磨料稳定性差，抛光液的稳定性也就随之下落，影响抛光质量，达不到抛光液的要求，另外，随着生产的扩大，抛光液不能即配即用，规模较大的厂家可能需要库存，以防抛光液的即时供应量不足，影响产量。如酸性硅溶胶磨料稳定性差，则库存的抛光液不能存放太久，甚至根本不敢存放，影响了生产效率。即使当时不凝胶，其储存期也极短，这一稳定性问题已经成为制约国内企业生产高浓度酸性硅溶胶的主要因素。因此，探讨提高酸性硅溶胶的稳定性非常必要。很多科研工作者对酸性硅溶胶的制备及其稳定性影响因素进行了研究，例如：李巧玲和芦贻春分别考察了酸碱度对二氧化硅溶胶稳定性的影响；李伟等人研究了乙醇和水用量对溶胶凝胶时间的影响；许念强等人研究了二氧化硅粒径（粒径最大为25nm）对酸性硅溶胶的影响，认为提高粒径会增加稳定性，在一定程度上获得了酸性硅溶胶产品，但所制备的酸性硅溶胶大都浓度偏低、粒径较小。上述各种研究只是为制得稳定的酸性硅溶胶指出了一定的方向，但具体的制备高稳定性的酸性硅溶胶方法却没有被提出，一些国际性大公司的浓度大于30wt%的酸性硅溶胶也经常放置在一个月后凝胶，造成巨大损失。因此，制备出高浓度、高稳定性的微电子专用酸性硅溶胶研磨料是目前亟待解决的问题。

发明内容

本发明是为了解决公知高浓度酸性硅溶胶稳定性差的问题，而公开一种

生产工艺简单，稳定性高的高浓度酸性硅溶胶的制备方法。

本发明通过下述技术方案实现：

一种超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 首先将 3%-10% 的盐酸溶液注入阳离子交换树脂进行搅拌，使阳离子交换树脂再生完全，其中盐酸与湿阳离子交换树脂的体积交换容量为 1.4 - 1.8 毫克当量/毫升，静置分层后将上层溶液去除，再用去离子水冲洗剩余的阳离子交换树脂至其 pH 值在 2-4 范围内，得酸性阳离子交换树脂；

(2) 然后将金属离子含量高于 100ppm 的碱性硅溶胶在连续搅拌的情况下加入到上述步骤 (1) 中制得的酸性阳离子交换树脂中，其中，碱性硅溶胶与酸性阳离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料得显酸性的硅溶胶；

(3) 将 3%-10% 的氢氧化钠溶液注入阴离子交换树脂中进行搅拌，使阴离子交换树脂再生完全，其中氢氧化钠与湿阴离子交换树脂的体积交换容量为 1.2-1.6 毫克当量/毫升，静置分层后将上层溶液去除，用去离子水冲洗剩余的阴离子交换树脂至其 pH 值在 9-10 之间，得到碱性阴离子交换树脂；

(4) 然后将上述步骤 (2) 中制得的酸性硅溶胶加入到上述步骤 (3) 中制得的碱性阴离子交换树脂中，其中，酸性硅溶胶与碱性阴离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料得到显碱性的硅溶胶；

(5) 再将步骤 (4) 中制得的交换后的碱性硅溶胶在搅拌的情况下加入到步骤 (1) 中制得的酸性阳离子交换树脂中，其中，碱性硅溶胶与酸性阳离子交换树脂的物质的量的比为 1: 2-1: 5，在搅拌的情况下交换 10-60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv-60mv 后停止搅拌，静置分层后出料，得到金属离子达到几个 ppm 级的显酸性的硅溶胶；

(6) 将步骤 (5) 中交换后的硅溶胶中加入聚醚型非离子表面活性剂，其中，硅溶胶与活性剂的体积比为 1000: 1-1000: 10；

(7) 再在配制好的硅溶胶溶液中加入酸调整 pH 值，便得到纯度高、稳

定性好的高浓度酸性硅溶胶。在调整 pH 值时,可以根据硅溶胶与酸的体积比为 1000: 1-1000: 15 确定所用酸的体积,之后再根据 pH 值的要求选择酸的浓度即可。

所用的阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂,所用的阴离子交换树脂为强碱性阴离子交换树脂。

所用的活性剂为能与水以任何比例互溶、能在水中充分分散、吸附力强的、能有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能的、分子量为 100-300 的聚醚型非离子型表面活性剂。

所用的酸为既具有调节 pH 值功能是吸附型又是螯合型的酸。

酸性硅溶胶的浓度为 30-42%, 粒径范围为 20nm-60nm。

本发明的作用原理如下:

1. 本发明根据离子交换树脂的交换机理以及硅溶胶本身的双电子层结构,运用阳-阴-阳离子交换树脂交替交换的方法,以降低硅溶胶产品中金属离子的含量,提高晶片质量。本方法获得的硅溶胶金属离子含量可以达到几个 ppm 级,能够满足超大规模集成电路加工工艺 CMP 对研磨料的纯度要求,使生产的芯片工作可靠性高,器件的使用寿命长。

硅溶胶的胶团结构及其示意图如附图 1 所示,硅溶胶的双电层结构如附图 2 所示,硅溶胶的胶团是由一个无定形的 $m\text{SiO}_2$ 为核心,表面吸附了硅酸及硅酸负离子 (H_2SiO_4 、 H_3SiO_4^-),反离子的一部分 $z\text{Na}^+$ 吸附在紧密层内,另一部分 $(y-z)\text{Na}^+$ 分布在扩散层内,构成双电层结构。电荷 y 称作总电位,电荷 $(y-z)$ 称作电动电位或称 Zeta 电位、 ζ 电位。由于存在溶剂化作用,胶粒周围的离子都以溶剂化形式存在,以致形成一层高粘度水化膜,其厚度和扩散双电层的厚度相当。

采用阳离子交换初期,胶团外水相中的金属离子为游离状态的自由离子,而且胶团扩散层外围的金属离子与胶粒之间的静电力很弱,极易被吸附力较强的物质所捕获,故强酸性阳离子交换树脂能迅速吸附并交换这两部分的金属离子,并同时释放等电荷的 H^+ ,进而中和水相中全部的 OH^- ,由于 H^+ 的量远大于 OH^- ,大量过剩的 H^+ 使溶液的 pH 值迅速越过中性区进入酸性区,从而使交换后硅溶胶呈酸性,金属离子含量降低,Zeta 电位绝对值增大。

硅溶胶进行阳离子交换后,硅溶胶扩散层外围的 Na^+ 及其它金属阳离子

已经被除去，剩余的 Na^+ 和其它金属阳离子主要存在于扩散层内围及紧密层中，此范围内离子受胶核吸引作用强烈，而且胶粒表面附有一层较高粘度的水化膜，这层水化膜减缓了 H^+ 扩散进入紧密层内替换 Na^+ 和其它金属阳离子的速度。 H^+ 缓慢进入紧密层，使胶粒表面的 pH 值变化缓慢，硅溶胶中大量 Na^+ 和其它金属阳离子被 H^+ 所取代， H^+ 的水化能力比 Na^+ 等强，这些 H^+ 导致胶粒周围的水化膜增厚，严重阻碍了 Na^+ 和 H^+ 相互置换的速度。

故必须采用阴离子交换树脂来进行交换，阴离子交换树脂交换水相中游离的阴离子 (Cl^- 、硅酸负离子)，释放出 OH^- 并与水相原有的 H^+ 中和生成水，使 pH 值逐渐上升，使交换后的硅溶胶呈碱性，离子交换平衡后，水相中主要存在未被中和的 H^+ ，溶液中电解质浓度大大下降。而胶体的双电层厚度与电解质的浓度呈反比，因此阴离子树脂交换后，胶体的双电层厚度变为原来的数十倍，大量构成双电层结构的阳离子 (Na^+ 、 H^+) 被推送到远离胶核的位置，与胶核之间的吸引力大大减弱，水化膜的粘度也相应减小，扩散层和紧密层内 Na^+ 大量扩散进入水相，然后再采用阳离子交换可以继续降低硅溶胶中的金属离子含量。如此循环，水化膜对离子扩散作用的控制被有效解除，可获得杂质含量少的硅溶胶。但因为多次重复增加成本，降低生产效率，综合考虑各项因素，选择阳-阴-阳三次离子交换来纯化硅溶胶。

2. 在纯化后的酸性硅溶胶溶液中加入不引入金属离子的非离子表面活性剂，能够有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能，在胶核表面形成特性吸附层，从而增强胶体研磨料稳定性。

吸附的非离子表面活性剂对胶体稳定性的影响有二：其一是非离子表面活性剂的存在，通常会降低胶粒间的引力位能；非离子表面活性剂在胶粒表面形成吸附层，使胶粒间的引力位能可能大于、也可能小于没有吸附层的胶粒间的引力位能，也就是说，某些种类的非离子表面活性剂有可能使硅溶胶稳定性增加，但有些种类的非离子表面活性剂还可能使硅溶胶发生絮凝而失稳，这将取决于所加入的活性剂使胶粒间的引力位能是增大还是减小。引力位能的变化要受到活性剂-水-活性剂、水-活性剂-胶粒、胶粒-活性剂-胶粒三者亲和力之间的消长来调节，只有选择有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能的非离子表面活性剂，才能使胶体稳定性增加。其二是胶粒吸附非离子表面活性剂后，可产生一种新的斥力位能——空间斥力位能。当两个带

有非离子表面活性剂的胶粒相互靠拢直至吸附层相互接触时,会出现如附图3所示的两种情况:当选择分子链具有刚性的非离子表面活性剂时会出现情况(a),吸附层被压缩而不互相渗透,产生弹性斥力位能和分子链失去结构性而产生熵斥力位能;在当选择柔性分子链的非离子表面活性剂时会出现情况(b),此时两个胶粒的吸附层发生重叠,在重叠区内,因高聚物浓度的增大而相应产生渗透斥力位能和焓斥力位能。其中,选择能在水中充分分散的非离子表面活性剂,利于硅溶胶稳定;选择的活性剂吸附力越强,越有利于增大硅溶胶的稳定性;活性剂的吸附层越厚,硅溶胶越稳定;选择的活性剂在稀释时放热,则为正值,也能提高硅溶胶的稳定性。因此,再加上胶粒间原有的静电斥力,吸附了非离子表面活性剂的胶粒间位能将很容易将胶体稳定。综合上述原理,本发明选择能与水以任何比例互溶、能在水中充分分散、吸附力强的、能有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能的、分子量为100-300,不引入金属离子的聚醚型非离子表面活性剂。

另外,活性剂的用量对硅溶胶的稳定性也有影响,在浆料中加入活性剂后,浆料中的胶粒吸附非离子型高分子表面活性剂,使胶粒之间的距离增大,减小了粒子间的作用力,胶粒与胶粒间没有直接碰撞的机会,因此粒子不易产生团聚,从而达到稳定的目的。硅溶胶与活性剂的体积比为1000:1-1000:10。过低时,表面活性剂不能完全覆盖粒子表面,使得质点表面呈现斑点结构,或者说质点表面存在空白,这样吸附在某一质点表面上的高分子长链将同时粘附于另一质点的空白处,通过桥联的方式将两个或更多的质点拉在一起,引起絮凝。加入过量的表面活性剂,一方面因表面活性剂本身的粘度使料浆的粘度增加,另一方面过多的表面活性剂易于在溶液中形成胶团,导致吸附层增厚,降低Zeta电位,使体系稳定性下降。

本发明具有下述技术效果:

1. 本发明根据离子交换树脂的交换机理以及硅溶胶本身的双电子层结构,运用阳-阴-阳离子交换树脂交替交换的方法纯化硅溶胶,之后再对纯化的硅溶胶进行稳定化处理,提高了高浓度硅溶胶在酸性条件下的稳定性,而且,产品纯度高。第一次阳离子交换去除了硅溶胶胶团外水相中的金属离子和胶团扩散层外围的金属离子。然后引入阴离子交换树脂进行交换,有效解除水化膜对离子扩散作用的控制,使扩散层和紧密层内 Na^+ 和其它金属阳离

子大量扩散进入水相，然后再采用阳离子交换，吸附水相中的 Na^+ 和其它金属阳离子，极大地提高了阳离子交换树脂的交换效果，大大降低了硅溶胶产品中金属离子的含量，纯化效果显著，提高了晶片的质量。本方法获得的硅溶胶金属离子含量可以达到几个 ppm 级，能够满足超大规模集成电路加工工艺 CMP 对研磨料的纯度要求，使生产的芯片工作可靠性高，器件的使用寿命长。

2. 本发明通过对非离子表面活性剂及其用量的选择，在高浓度的酸性硅溶胶溶液加入不引入金属离子的非离子表面活性剂，能在胶核表面形成特性吸附层，从而大大提高了高浓度硅溶胶在酸性条件下的稳定性。

3. Zeta 电位大于 30mv，溶液越稳定。交换时间越长，金属离子含量越小。本发明由 Zeta 电位监控和离子交换时间两方面控制交换时间，既保证了金属离子含量的要求，又考虑到金属离子含量对 Zeta 电位的影响，保证了硅溶胶的稳定性，为实行产业化提供了必要的监控条件，保证实际生产中硅溶胶质量的稳定及产品的重复性，使生产能够实现自动化。综合考虑质量的要求和生产效率，选择 Zeta 电位为 30-60mv，交换时间为 10-60min。

4. 酸介质的加入，既可以调节 pH 值到要求值，又可以螯合抛光过程中产生的金属离子，从而，使用本发明的硅溶胶可以提高抛光的效果。

5. 本发明的方法既纯化了硅溶胶，又保障了硅溶胶在酸性条件下的稳定性，简化了生产工艺，提高了生产效率。

6. 采用本发明的方法设备成本低、生产时间短、能耗低。

附图说明

附图 1 硅溶胶的胶团结构及其示意图；

附图 2 硅溶胶的双电层结构；

附图 3 两个带有吸附层的胶粒间作用情况示意图；

附图 4 Zeta 电位测试结果图。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明详细说明。

本发明中所用的阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂，如南开牌 001×7 型、美国 Amberjet 1200Na、德国 Lewatit-100、日本 Diaion SK-1 等，所用的阴离子交换树脂为强碱性阴离子交换树脂，如南开牌 201×7 型、美国 AmberliteIRA-400、西德：Lewatit M500、英国 Eerolite FF 等，离

子交换时间要考虑硅溶胶的 Zeta 电位因素。调节硅溶胶 pH 值时所用的酸采用了既具有调节 pH 值功能，是吸附型，又具有螯合金属离子功能的酸，如柠檬酸、聚丙烯酸、聚马来酸、丙二酸等。所用的活性剂为聚醚型非离子型表面活性剂，能与水以任何比例互溶、能在水中充分分散、吸附力强的、能有效降低硅溶胶胶粒间的引力位能的、并且分子量较低，约为 100-300 左右，不引入金属离子，如 PEG150、PEG200、JFC 等。

实施例 1

将 1752ml、3%的盐酸溶液注入装有 800ml 南开牌 001×7 型阳离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌，搅拌 3min 后静置分层，将上层溶液去除，用去离子水冲洗剩余的阳离子交换树脂至其 pH 值在 2-2.5 之间，得酸性阳离子交换树脂。

然后将浓度为 30%，粒径为 22nm，金属离子含量高于 100ppm 的碱性硅溶胶 536g 在连续搅拌的情况下加入到 400ml 上述酸性阳离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 15min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 30mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料得显酸性的硅溶胶。

然后取 834ml、3%的氢氧化钠溶液注入装有 400ml 南开牌 201×7 型湿阴离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌，搅拌 3min 后静置分层，将上层溶液去除，用去离子水冲洗剩余的阴离子交换树脂至其 pH 值在 9-9.5 之间，得到碱性阴离子交换树脂。然后将上述阳离子树脂交换后的酸性硅溶胶 536g 加入到上述 400ml 碱性阴离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 15min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，其绝对值在 30mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料得到显碱性的硅溶胶。

再将上述阴离子树脂交换后的碱性硅溶胶 536g 在搅拌的情况下加入到上述 400ml 酸性阳离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 15min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，其绝对值在 30mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料，得到金属离子达到几个 ppm 的显酸性的硅溶胶。

将上述交换后的硅溶胶中加入 1.5ml 具有渗透作用、能降低溶液表面张力的 PEG150，提高其稳定性。

再在上述配制好的硅溶胶溶液中加入 7.5ml 浓度为 10%的柠檬酸，充分搅拌后便得到 pH 值为 1.97 的、高浓度、稳定性好的酸性硅溶胶。

实施例 2

将 2102.2ml、5%的盐酸溶液注入装有 1600ml 美国 Amberjet 1200Na 型阳离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌, 搅拌 5min 后静置分层, 将上层溶液去除, 用去离子水冲洗剩余的阳离子交换树脂至其 pH 值在 2.5-3 之间, 得酸性阳离子交换树脂。

然后将浓度为 37%, 粒径为 47nm, 金属离子含量高于 100ppm 的碱性硅溶胶 536g 在连续搅拌的情况下加入到 800ml 上述酸性阳离子交换树脂中, 在搅拌的情况下交换 30min, 同时测定交换溶液的 Zeta 电位, 使其绝对值在 40mv 以上后停止搅拌, 静置分层后出料得显酸性的硅溶胶。

然后取 1000ml、5%的氢氧化钠溶液注入装有 800ml 美国 AmberliteIRA-400 型湿阴离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌, 搅拌 5min 后静置分层, 将上层溶液去除, 用去离子水冲洗剩余的阴离子交换树脂至其 pH 值在 9.5-10 之间, 得到碱性阴离子交换树脂。然后将上述阳离子树脂交换后的酸性硅溶胶 536g 加入到上述 800ml 碱性阴离子交换树脂中, 在搅拌的情况下交换 30min, 同时测定交换溶液的 Zeta 电位, 其绝对值在 40mv 以上后停止搅拌, 静置分层后出料得到显碱性的硅溶胶。

再将上述阴离子树脂交换后的碱性硅溶胶 536g 在搅拌的情况下加入到上述 800ml 酸性阳离子交换树脂中, 在搅拌的情况下交换 30min, 同时测定交换溶液的 Zeta 电位, 其绝对值在 40mv 以上后停止搅拌, 静置分层后出料, 得到金属离子达到几个 ppm 的显酸性的硅溶胶。

将交换后的硅溶胶中加入 2.5ml 具有渗透作用、能降低溶液表面张力的 PEG200 提高其稳定性。

再在配制好的硅溶胶溶液中加入 0.5ml 浓度为 10% 的丙二酸, 充分搅拌后便得到 pH 值为 3.10 的、高浓度、稳定性好的酸性硅溶胶。

实施例 3

将 1325ml、10%的盐酸溶液注入装有 2000ml 德国 Lewatit-100 型阳离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌, 搅拌 10min 后静置分层, 将上层溶液去除, 用去离子水冲洗剩余的阳离子交换树脂至其 pH 值在 3-3.5 之间, 得酸性阳离子交换树脂。

然后将浓度为 42%, 粒径为 60nm, 金属离子含量高于 100ppm 的碱性硅

溶胶 536g 在连续搅拌的情况下加入到 1000ml 上述酸性阳离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，使其绝对值在 60mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料得显酸性的硅溶胶。

然后取 625ml、10%的氢氧化钠溶液注入装有 1000ml 德国 Lewatit M500 型湿阴离子交换树脂的离子交换柱中进行搅拌，搅拌 10min 后静置分层，将上层溶液去除，用去离子水冲洗剩余的阴离子交换树脂至其 pH 值在 9.5-10 之间，得到碱性阴离子交换树脂。然后将上述阳离子树脂交换后的酸性硅溶胶 536g 加入到上述 1000ml 碱性阴离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，其绝对值在 60mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料得到显碱性的硅溶胶。

再将上述阴离子树脂交换后的碱性硅溶胶 536g 在搅拌的情况下加入到上述 1000ml 酸性阳离子交换树脂中，在搅拌的情况下交换 60min，同时测定交换溶液的 Zeta 电位，其绝对值在 60mv 以上后停止搅拌，静置分层后出料，得到金属离子达到几个 ppm 的显酸性的硅溶胶。

将交换后的硅溶胶中加入 0.5ml 具有渗透作用、能降低溶液表面张力的表面活性剂 JFC，提高其稳定性；

再在配制好的硅溶胶溶液中加入 2.5ml 浓度为 10%的聚丙烯酸，充分搅拌后便得到 pH 值为 2.17 的、高浓度的稳定性好的酸性硅溶胶。

附图 4 为 Zeta 电位测试结果，横坐标为 Zeta 电位值，纵坐标为 % Intensity。从测试结果来看，Zeta 电位的绝对值都大于 30mv，处于能使硅溶胶稳定存放的电位范围。

硅溶胶金属离子含量的检测结果如下表所示：

A: 交换前:

金属元素种类	自制产品	国外产品	国内产品
Na (mg/L)	371535	3175	2774
Al (mg/L)	321.2	348.0	321.2
K (mg/L)	60	—	—
Cu (mg/L)	80	—	—
Fe (mg/L)	90	<0.01	<0.01

B: 交换后金属离子含量:

金属元素种类	离子交换处理后的对应含量/mg/L
Na	3.4
Al	<0.01 未检出
K	<0.01 未检出
Cu	0.023
Fe	<0.01 未检出

采用放置观察的办法来考核硅溶胶的稳定性, 结果如下:

未采取稳定处理的硅溶胶可稳定存放一个月左右, 经过稳定化处理的硅溶胶可稳定存放半年以上。

尽管参照实施例对所公开的涉及一种超大规模集成电路专用纳米硅溶胶的稳定方法进行了特别描述, 以上描述的实施例是说明性的而不是限制性的, 在不脱离本发明的精神和范围的情况下, 所有的变化和修改都在本发明的范围之内。

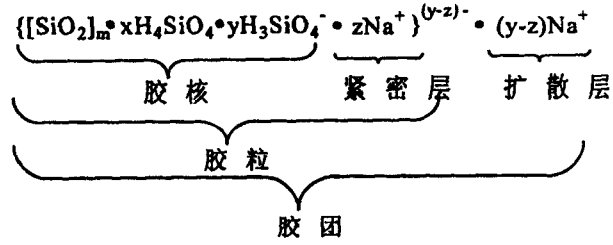


图 1

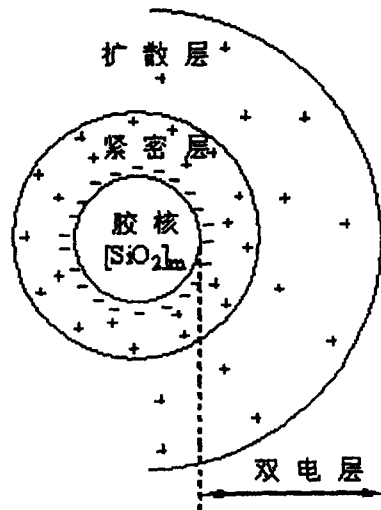


图 2

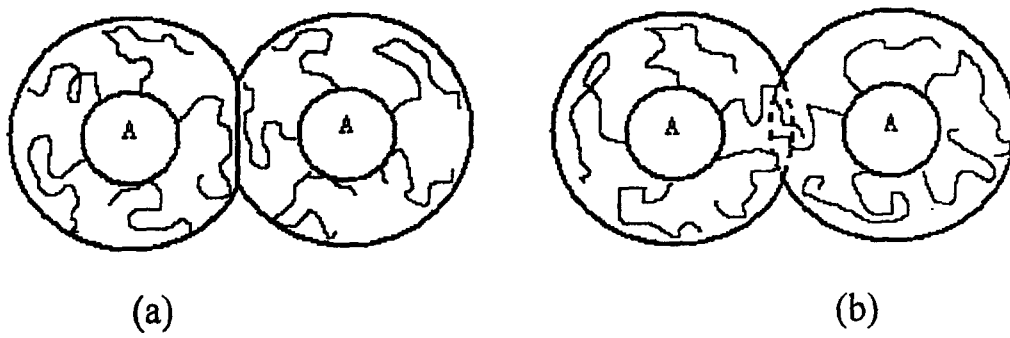


图 3

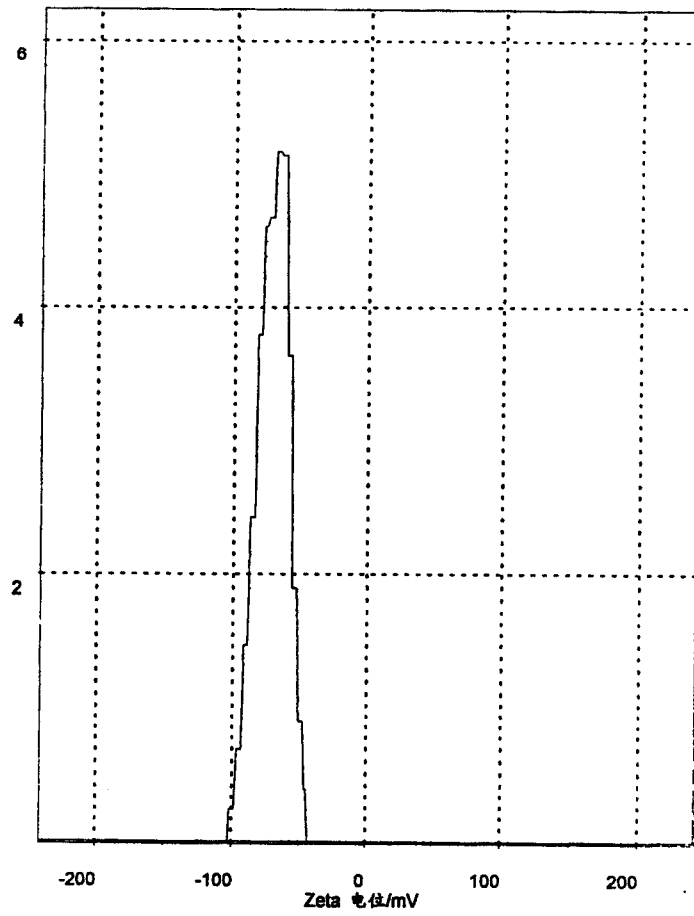


图 4