第 48 卷第 8 期
2020 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 8
August，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190674

介孔氧化硅颗粒的形貌调控和抛光性能

蔡文杰，穆海亮，穆兆宇，陈 杨

(常州大学材料科学与工程学院，江苏 常州 213164)

摘 要：以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂，通过醇/水体系反应制备了具有六边形孔道的介孔氧化硅(H-mSiO_2)颗粒。用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱仪、热重分析–差示扫描量热法和氮气吸脱附等手段对产物进行结构表征。结果表明：随醇/水体积比的缓慢降低，产物由混合形貌(球形+椭球)演变成单一规则球形，继而球形颗粒间又出现颈部相连现象。氧化物介电薄膜的抛光试验结果显示：与常规无孔球形 SiO_2(sSiO_2)磨料(约 208 nm)相比，尺寸相当的 H-mSiO_2 磨料可有效降低加工表面粗糙度和轮廓波动范围；具有混合形貌(球形+椭球形)的 H-mSiO_2 磨料使得工件表面粗糙度均方根值由(1.27±0.15) nm 降至(0.25±0.01) nm，截面轮廓最大波峰高度和最低波谷深度分别由 3.59 nm 和 3.16 nm 降至 0.72 nm 和 0.69 nm；规则球形 H-mSiO_2 磨料则获得了(223±17) nm/min 的抛光效率。

关键词：介孔氧化硅；形貌调控；磨料颗粒；抛光
中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1333–08
网络出版时间：2020–06–03



Morphological Control and Polishing Behavior of Mesoporous Silica Particles

CAI Wenjie, *MU Hailiang*, *MU Zhaoyu*, *CHEN Yang*
(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Hexagonal mesoporous silica (H-mSiO_2) particles were prepared *via* an alcohol/water mixed reaction system using cetyltrimethyl ammonium bromide as a template. The resultant products were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform spectroscopy, thermogravimetric analysis–differential scanning calorimetry, and nitrogen adsorption/desorption measurements. As an alcohol/water volume ratio decreases slowly, the morphologies of samples change from spherical/ellipsoidal to spherical and then to necked or peanut-like. Based on the polishing tests over oxide films (about 208 nm), the developed H-mSiO_2 abrasives contribute to the reductions of surface roughness and topographical variation, compared to non-porous sphere SiO_2 (sSiO_2) particles. The root-mean-square roughness of oxidized silicon wafers reduces from (1.27±0.15) nm to (0.25±0.01) nm after polishing with H-mSiO_2 containing spherical and ellipsoidal particles. The maximum asperity height in sectional profiles decreases from 3.59 nm to 0.72 nm, and the maximum valley depth also reduces from 3.16 nm to 0.69 nm. Moreover, H-mSiO_2 abrasives with uniform spherical shapes achieve a removal rate of (223±17) nm/min.

Keywords: mesoporous silica; morphology control; abrasive particle; polishing

胶体氧化硅(SiO_2)磨料具有形貌规则、粒径可控、粒度分布窄、分散稳定性好等优点，被广泛应用于单晶硅、介电薄膜、蓝宝石、碳化硅等硬脆材料的超精密抛光，以获得超光滑、晶格完整、低损伤和低残余应力的加工表面。普遍认为，理想的超精密抛光工艺应在保证表面质量的基础上进一步改善去除效率，力争实现高效无损伤抛光。而常规 SiO_2 磨料的抛光去除效率往往不够理想，多通过增强抛光液所含有效活性化学组分的方式进行改善，但易造成对设备和环境的污染，不符合绿色制造与可持续发展理念。

为了进一步优化抛光效果，近年来研究人员围

收稿日期：2019–10–11。　修订日期：2020–03–02。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51405038，51575058，51875052)。
第一作者：蔡文杰(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：陈 杨(1978—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–10–11.　**Revised date:** 2020–03–02.
First author: CAI Wenjie (1993–), male, Master candidate.
E-mail: 1132826171@qq.com
Correspondent authors: CHEN Yang (1978–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: cy.jpu@126.com

绕磨料颗粒的结构设计与可控合成展开工作，提出了多种新型磨料的设计方案，已成功制备出核壳包覆型[1]、混合型[2]、掺杂型[3]、非球形[4–5]和多孔[6–8]SiO_2磨料，在提高抛光表面质量和去除效率等方面表现出积极作用。例如，Dong 等[4–5]的研究结果显示：非球形 SiO_2 磨料在抛光过程中能以滑动摩擦代替滚动摩擦，有助于提高材料去除效率。在多孔 SiO_2 磨料方面，Ryu 等[6]利用快速冷却法制备了可控粒径的褶皱状多孔 SiO_2 纳米颗粒(20~100 nm)，并尝试应用于氧化物介电薄膜抛光。本课题组在前期工作中，围绕具有蠕虫状[7]和树枝状[8]介孔孔道 SiO_2 磨料的设计合成和抛光性能展开工作。结果表明：具有低硬度、低模量的多孔 SiO_2 磨料在降低加工表面粗糙度和机械损伤方面具有优势。

为进一步研究 SiO_2 磨料，利用醇/水反应体系制备了具有平形状孔道的介孔氧化硅(hexagonal mesoporous silica，H-mSiO_2)颗粒，借助扫描电子显微镜和透射电子显微镜，考察了醇/水体积比对产物形貌的影响；结合 X 射线衍射、红外光谱、热重分析和氮气吸脱附测试等手段，对产物结构和形成过程进行分析；利用原子力显微镜和三维光学轮廓仪，比较了 H-mSiO_2 磨料与实心氧化硅(solid silica，sSiO_2)磨料对介电薄膜的抛光效果，发现 H-mSiO_2 磨料可有效降低抛光表面粗糙度和截面轮廓波动范围，获得较佳的抛光加工质量。

1 实验

1.1 样品制备

所需试剂均购自国药集团上海试剂公司，皆为分析纯。参考文献[9]的方法制备不同形貌的 H-mSiO_2 颗粒。过程如下：依次将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB，0.21 g)、无水乙醇(29.00 g)和氢氧化钠(0.10 g)加入到一定量的去离子水中，混合均匀后置于 25 ℃油浴锅中快速磁力搅拌(600 r/min)。20 min 后迅速将正硅酸乙酯(TEOS，1.00 g)加入到上述混合溶液中，在磁力搅拌条件下持续反应 4 h 后将反应液取出静置 24 h。将所得沉淀物离心分离(7 000 r/min)，经无水乙醇和去离子水反复洗涤后置于 80 ℃的干燥箱中烘干，产物再经 550 ℃煅烧 2 h，自然冷却至室温后研磨备用。调整醇/水体积比为 1.0:3.6、1.0:3.4、1.0:3.3 和 1.0:3.0 时所得样品，依次标记为 H-mSiO_2-1、H-mSiO_2-2、H-mSiO_2-3 和 H-mSiO_2-4。

利用经典 Stöber 法[10]制备抛光对比试验用实心氧化硅(sSiO_2)。过程如下：将浓氨水(8.6 g)加入去离子水/无水乙醇混合溶液(24.60 g/12.80 g)中，置于 30 ℃水浴锅内混合均匀。在快速搅拌(800 r/min)过程中加入 TEOS/无水乙醇混合溶液(0.90 g/36.00 g)，1 min 后降低转速至 300 r/min 并持续反应 2 h。所得产物经离心分离、洗涤干燥、550 ℃煅烧 2 h 后研磨备用。

1.2 测试分析

用透射电镜(TEM，JEM-2100型，JEOL，加速电压120 kV)和扫描电镜(SEM，SUPRA-55型，ZEISS，加速电压15 kV)观察样品形貌。用X射线衍射仪(XRD，D/max 2500PC型，Rigaku)鉴别物相结构，Cu K_α (λ=0.154 nm)辐射，工作电压40 kV，电流40 mA，扫描速率5 (°)/min，步进0.02°。采用粉末KRr压片法，用红外光谱仪(FTIR，Avatar 370型，Nicolet)测试前驱体的红外吸收。在氮气气氛下，用热分析仪(TGA4000型，PerkinElmer)对前驱体进行热重/示差扫描量热法(TG-DSC)分析，升温范围为25~800 ℃，升温速率为10 ℃/min。用物理吸附分析仪(ASAP 2020型，Micromeritics)测定样品在77 K条件下的氮气吸附/脱附等温线，分别用Brunauer-Emmett-Teller (BET)和Barrett-Joyner-Halanda (BJH)模型计算比表面积和孔径分布。用激光粒度分布仪(Nano ZS型，Malvern)分析颗粒团聚情况。

1.3 抛光试验与评价手段

被抛工件为热氧化硅片(常州华诚常半微电子有限公司)，初始表面粗糙度平均值(R_a)和均方根值(R_m)分别约为 1.12 nm 和 1.27 nm。用丹麦 Struers 公司 TegraForce-1/TegraPol-15 型精密抛光机进行抛光试验，使用 MD-Chem (Struers)型抛光垫。工艺参数如下：上盘转速 120 r/min，下盘转速 90 r/min，抛光压力 23.4 kPa，抛光时间 1 min，抛光液 pH 值 8.5 (用 0.1 mol/L NaOH 调节)，抛光液固含量(质量分数) 1.0%，抛光液流量 100 mL/min。

将抛光工件用丙酮和去离子水反复超声清洗、氮气干燥后，用非接触三维光学轮廓仪(Contour GT，Bruker)和原子力显微镜(AFM，Nanoman VS，Veeco，配备 Dimention V 控制器)分析表面形貌，其中，三维轮廓仪扫描范围在 180.8 μm×241.0 μm；AFM 在 Tapping 模式下的扫描范围在 5 μm×5 μm，选配 BudgetSensors 公司的 Tap300Al-G 型探针(针尖曲率半径小于 10 nm)，扫描速率为 1 Hz，分辨率为 256×256。用 NanoScope Analysis 系统软件分析得出表面粗糙度数据、三维形貌和截面轮廓曲线。用失

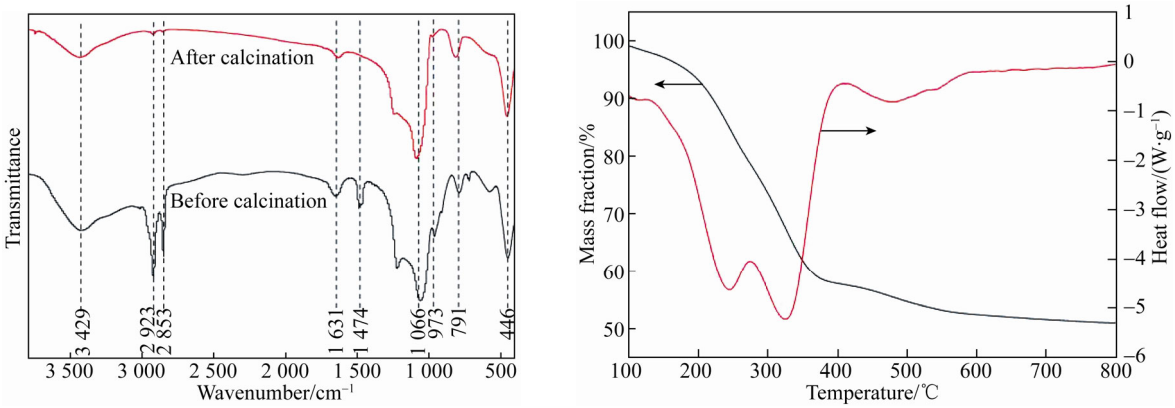
重法确定材料去除率。

2　结果与讨论

2.1　样品结构及形貌

图 1 为 H-mSiO$_2$-1 前驱物煅烧前后的 FT-IR 谱和 DSC-TG 曲线。由图 1a 可以看出，煅烧后样品在 2 923 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 附近处对应–CH$_2$–反对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰，以及 1 474 cm^{-1} 附近处对应 H–C–H 链伸缩振动峰[11]消失，说明经 550 ℃煅烧可将 CTAB 模板完全去除。此外，在 1 066、791 cm^{-1} 和 446 cm^{-1} 附近处分别出现了对应 Si–O–Si 的反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰[12]，表明煅烧后样品即为氧化硅。从图 1b 可以看出，样品的质量损失可分为 3 个阶段：温度低于 200 ℃的质量损失归因于表面物理吸附水和/或有机溶剂的挥发；200 ℃~350 ℃范围内的质量损失主要对应 CTAB 模板的分子链断裂[13]，温度高于 350 ℃的质量损失可归因于硅烷醇基缩合形成硅氧烷键[14]。

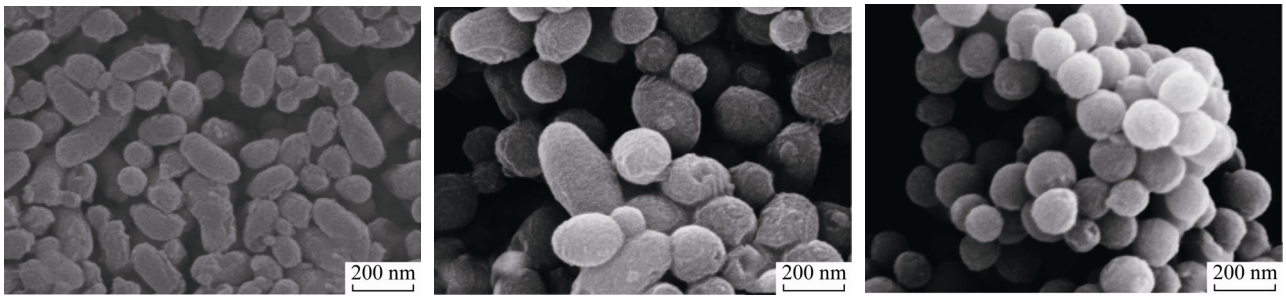
图 2 为 H-mSiO$_2$ 样品和 sSiO$_2$ 微球的 FESEM 照片。当醇水比为 1.0:3.6 时，H-mSiO$_2$-1(图 2a)的形貌基本呈蚕茧状或椭球形(长轴尺寸约(214±15) nm，短轴长度约(120±10) nm)，其中混杂少量粒径约(105±5) nm 的球形颗粒，两者数量比约为 2:1。当醇水比为 1.0:3.4 时，H-mSiO$_2$-2(图 2b)仍具备椭球形和球形的混合形态，颗粒尺寸略有增大。当醇水比降至 1.0:3.3 时，H-mSiO$_2$-3(图 2c)则为粒径约



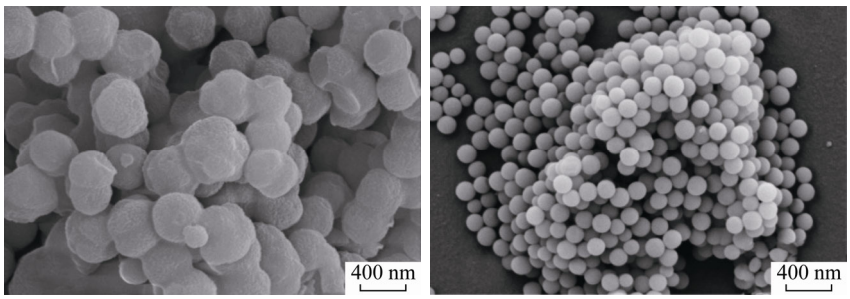
(a) FTIR spectra　　(b) TG-DSC curves

图 1　H-mSiO$_2$-1 前驱物的 FTIR 光谱和 TG-DSC 曲线

Fig. 1　FTIR spectra and TG-DSC curves of H-mSiO$_2$-1 precursors



(a) H-mSiO$_2$-1 (1.0:3.6)　　(b) H-mSiO$_2$-2 (1.0:3.4)　　(c) H-mSiO$_2$-3 (1.0:3.6)



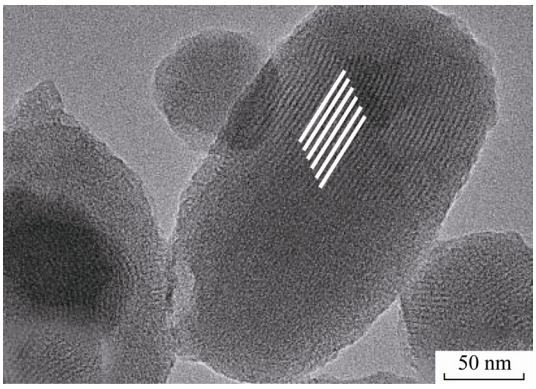
(d) H-mSiO$_2$-4 (1.0:3.0)　　(e) sSiO$_2$ (solid silica)

图 2　不同醇水比条件下制备的 H-mSiO$_2$ 样品及实心 SiO$_2$ 的 FESEM 照片

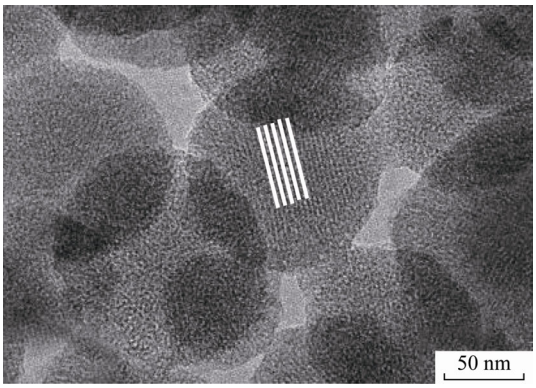
Fig. 2　FESEM images of H-mSiO$_2$ samples prepared with different ratios of alcohol to water and solid silica

(150±12) nm 的规则球形颗粒，颗粒间边界清晰未观察到存在蚕茧状椭球形颗粒。当醇水比降至 1.0:3.0 时，H-mSiO$_2$-4 产物(图 2d)中出现颗粒间颈部相连现象，即存在局部呈负表面曲率半径区域。对比试验用常规无孔 sSiO$_2$ 颗粒(图 2e)呈规则单分散球形，粒径约为(208±16) nm。

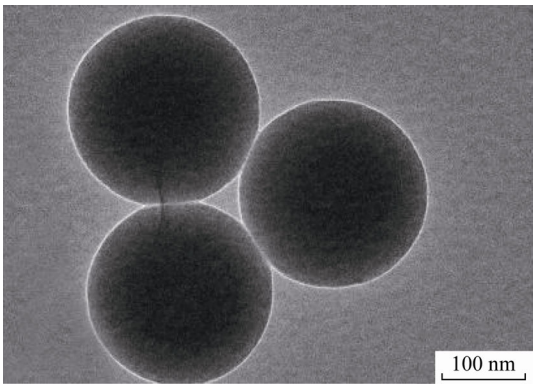
由 H-mSiO$_2$-1(图 3a)和 H-mSiO$_2$-3 样品(图 3b)的 TEM 照片可见，颗粒内部存在大量平形状孔道，



(a) H-mSiO$_2$-1



(b) H-mSiO$_2$-3



(c) sSiO$_2$ (sphere SiO$_2$)

图 3 不同醇水比条件下制备的 H-mSiO$_2$ 样品和实心二氧化硅的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of H-mSiO$_2$ samples prepared with different ratios of alcohol to water and solid silica

与文献[9]结果基本一致。球形 SiO$_2$(sSiO$_2$)颗粒(图 3c)样品内部则未见明显的介孔结构。综合电镜观察结果可知，醇水体积比对 H-mSiO$_2$ 产物形貌和结构具有明显影响；随着醇水比的降低，颗粒形貌明显发生由椭球形(蚕茧状)向球形的缓慢转变。这可能与醇水比对 CTAB 模板的堆垛结构和 CTAB 胶束/TEOS 水解产物间界面电荷匹配的影响有关，平行状孔道介孔氧化硅的形成机制和因素可参考文献[9]。

利用动态光散射(DLS)技术进一步测试 H-mSiO$_2$ 样品在水基液相环境中的粒度分布，结果如图 4 所示。可见 H-mSiO$_2$-1 和 H-mSiO$_2$-3 的粒度分布曲线中均仅出现 1 个较强的单峰，说明样品尺寸较为均匀，未出现明显的颗粒间团聚现象。

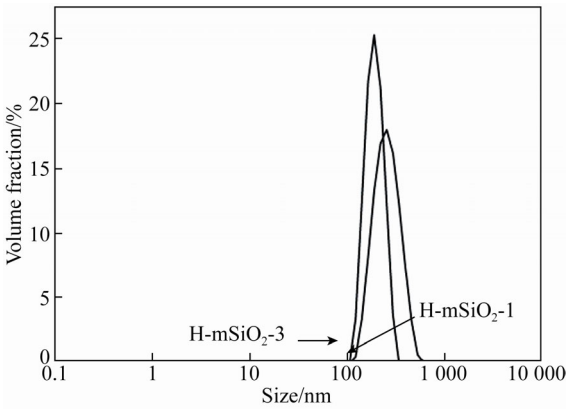


图 4 H-mSiO$_2$ 样品的粒度分布曲线

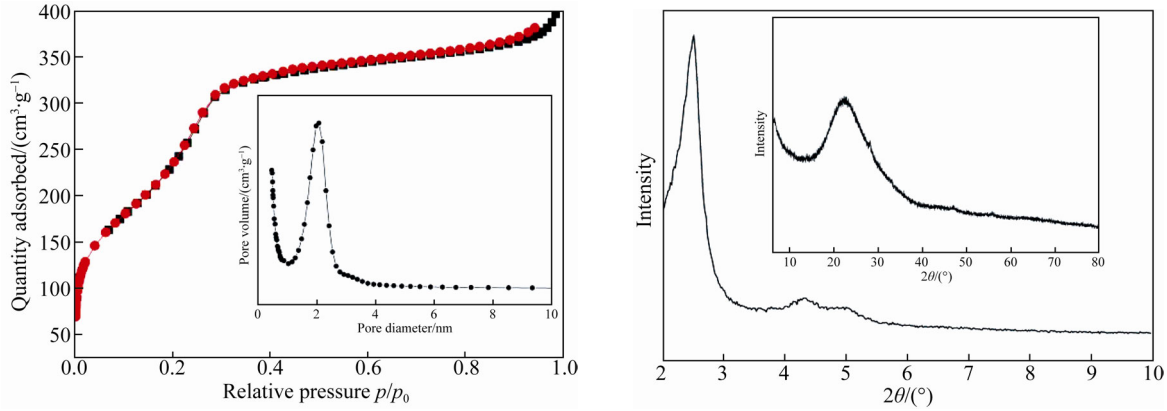
Fig. 4 Particle size distributions of H-mSiO$_2$ samples

H-mSiO$_2$-1 样品的氮气吸附/脱附等温线(图 5a)为 Langmuir Ⅳ型，说明产物具备介孔材料结构特征[15]。此外在较低相对压力(p/p_0=0.1~0.3)处，等温线呈现快速上升趋势，说明样品中也存在一定微孔结构[16]。由于微孔的吸附势较强，亦导致等温线中吸附支和脱附支的闭合点较低。图 5a 中插入的孔径分布曲线显示样品内部的孔分布较窄，最可几孔径约为 2.0 nm，用 BJH 模型计算的平均孔径约为 3.0 nm (吸附支数据)和 3.2 nm (脱附支数据)。此外，样品的 BET 比表面积为 1 047.7 m^2/g，总孔体积为 0.61 cm^3/g，其中微孔体积为 0.28 cm^3/g。H-mSiO$_2$-1 样品的小角 XRD 谱(图 5b)在 2θ=2°~3°和 4°~5°范围内出现了 2 个明显的衍射峰，可分别对应六方介孔氧化硅材料的(100)和(200)面[17]，说明样品的介孔孔道具备较好的有序性。图 5b 中插入的广角 XRD 谱中仅在 2θ=23°附近处出现 1 个宽化衍射峰，表明样品为无定型非晶结构[18]。

2.2　抛光性能

图 6 为 $sSiO_2$ 磨料抛光后表面的二维形貌、截面轮廓曲线和三维立体形貌，在 AFM 高度图中，较亮的部分表示该区域高度相对较高，反之则代表该区域高度相对较低，即颜色越均匀说明样品表面越平坦。从图 6 可以看出，经常规 $sSiO_2$ 磨料抛光后表面 AFM 高度图(图 6a)中各区域之间色差较为明显、表面较为粗糙，利用 NanoScope Analysis 分析软件(下同)计算得出表面粗糙度平均值(R_a)和均方根值(R_m)分别为(0.46±0.02)和(0.58±0.02) nm；沿对角线方向的截面轮廓分析(图 6b)显示，轮廓曲线中最大波峰高度和最小波谷深度分别为 2.14 和 1.36 nm；由相应的三维立体形貌(图 6c)可知工件表面仍残留大量微凸峰。

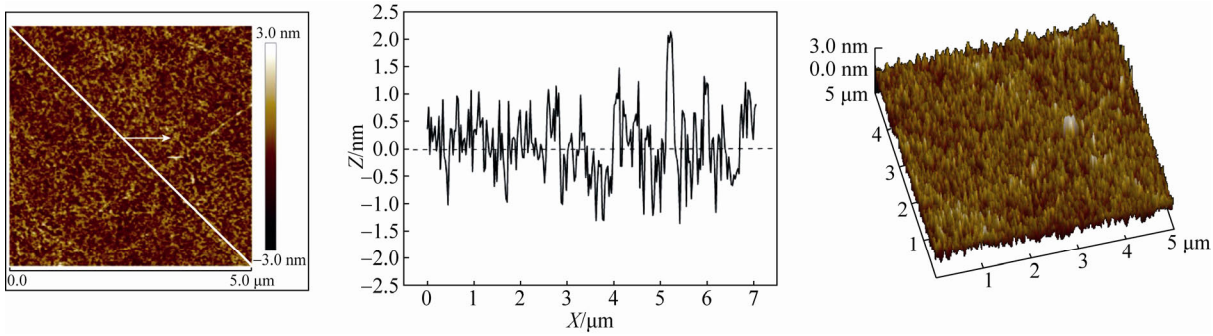
经 H-$mSiO_2$-1 和 H-$mSiO_2$-3 磨料抛光后表面形貌、截面轮廓曲线如图 7、图 8 所示，最大波峰高度、最小波谷深度、粗糙度和去除速率等数据如表 1 所示。由图 7a 和 8a 可见，H-$mSiO_2$-1 和 H-$mSiO_2$-3



(a) Adsorption/desorption isotherms　　(b) XRD patterns

图 5　H-$mSiO_2$-1 样品的氮气吸附/脱附等温线和小角 XRD 谱

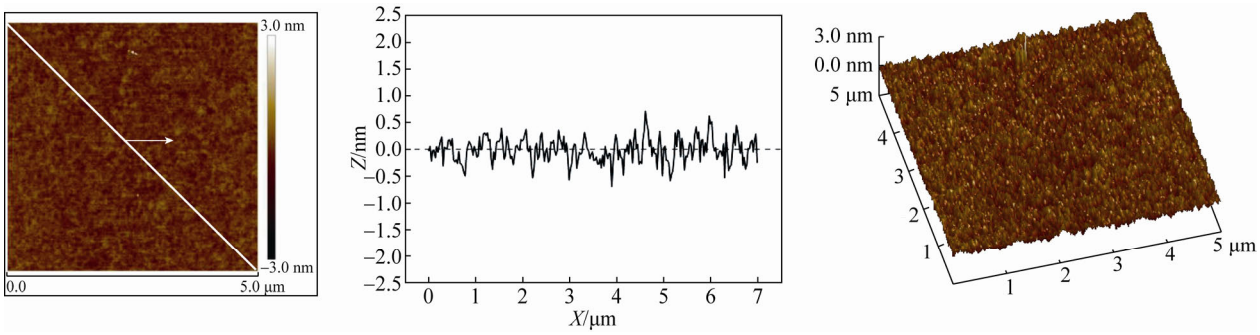
Fig. 5　N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and XRD patterns (b) of H-$mSiO_2$-1 samples



(a) 2D-image　　(b) Profile curvature　　(c) 3D-image

图 6　$sSiO_2$ 磨料抛光后表面 AFM 形貌和截面轮廓曲线

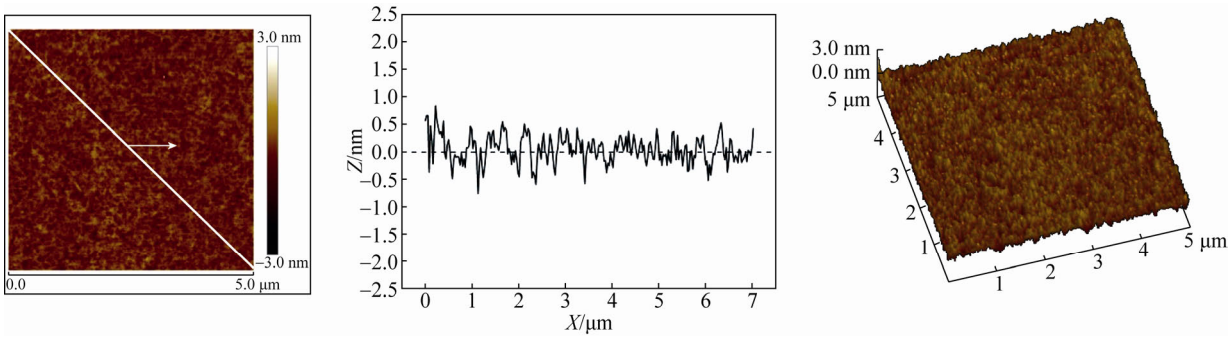
Fig. 6　AFM morphologies and sectional profile of the surface polished with $sSiO_2$ abrasives



(a) 2D-image　　(b) Profile curvature　　(c) 3D-image

图 7　H-$mSiO_2$-1 磨料抛光表面 AFM 形貌和截面轮廓曲线

Fig. 7　AFM morphologies and sectional profile of the surfaces polished with H-$mSiO_2$-1



(a) 2D-image (b) Profile curvature (c) 3D-image

图 8 H-mSiO$_2$-3 磨料抛光表面 AFM 形貌和截面轮廓曲线

Fig. 8 AFM morphologies and sectional profiles of the surfaces polished with H-mSiO$_2$-3

表 1 抛光前后工件表面特征

Table 1 Surface characteristics of the workpieces before and after polishing nm

Samples	Maximum peak height	Minimum valley depth	Average roughness	Root-mean-square roughness
Original surface	3.59	3.16	1.12±0.13	1.27±0.15
sSiO$_2$	2.14	1.36	0.46±0.02	0.58±0.02
H-mSiO$_2$-1	0.72	0.69	0.19±0.01	0.25±0.01
H-mSiO$_2$-3	0.83	0.72	0.23±0.02	0.29±0.02

磨料加工表面未存在明显的机械划痕、腐蚀坑和残留颗粒附着等缺陷，R_m 粗糙度由(1.27±0.15) nm 分别降至(0.25±0.01) nm 和(0.29±0.02) nm，明显优于常规 sSiO$_2$ 磨料[(0.58±0.02) nm]。截面分析(图 7b 和图 8b)表明，H-mSiO$_2$-1 和 H-mSiO$_2$-3 磨料可使得轮廓曲线起伏波动更趋于平缓，可有效降低最大波峰高度(0.72 和 0.83 nm)和最小波谷深度(0.69 和 0.72 nm)。与 sSiO$_2$ 磨料(图 6c)对比可见，经 H-mSiO$_2$-1 和 H-mSiO$_2$-3 磨料抛光后表面(图 7c 和图 8c)微凸峰的高度和数量亦明显减少。

AFM 形貌分析具有高精度的突出优势，但在扫描范围和扫描速率方面往往受到限制，且所得结果易受测试条件和环境因素影响。因此，利用非接触三维光学轮廓仪对抛光表面做大范围形貌分析，以弥补 AFM 扫描范围(5.0 μm×5.0 μm)偏小的缺陷。如图 9 所示，经 H-mSiO$_2$-1 磨料抛光后表面在 180.8 μm×241.0 μm 扫描范围内，同样未观察到明显的滑动或滚动划痕、腐蚀坑和表面残留物等缺陷。

经不同磨料抛光加工前后表面的 R_a 和 R_m 粗糙度，截面轮廓波动范围(最大波峰高度和最小波谷深度)以及去除速率等数据如表 1 所示。结合图 6~图 9 和表 1 结果可知，H-mSiO$_2$ 磨料可有效提高对热氧化硅片的抛光质量。

利用 TEM 对抛光废液中使用后磨料进行形貌观察(图 10)，发现使用后 H-mSiO$_2$ 和 sSiO$_2$ 磨料的形貌和粒径均无明显改变。证实介孔磨料在抛光过程中表现出较好的结构稳定性，说明抛光表面粗糙度的降低与介孔磨料破碎程度无关，而与其自身的介孔结构特性有关。

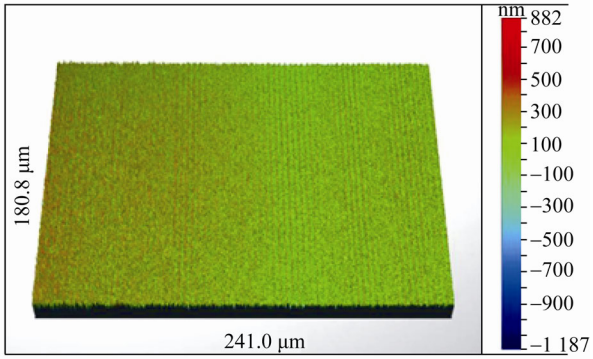
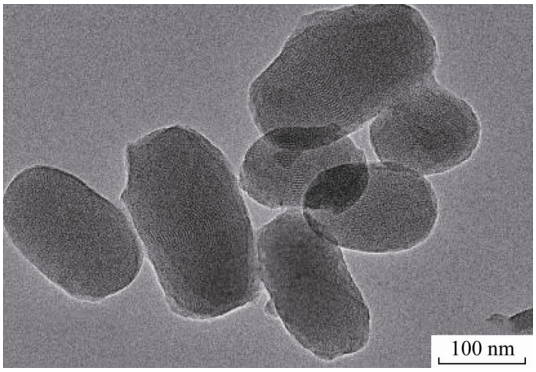


图 9 H-mSiO$_2$-1 磨料抛光后表面的三维形貌图(180.8 μm×241.0 μm 范围内)

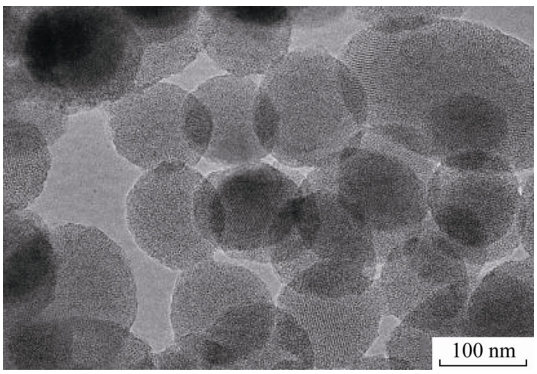
Fig. 9 Surface morphology (180.8 μm×241.0 μm) after polishing with H-mSiO$_2$-1 abrasives

根据接触力学模型和分子动力学模拟(MD)[19–22]结果，与常规刚性磨料颗粒相比，具有低模量的软质磨料有利于降低表面粗糙度和机械损伤。试验和理论分析指出，颗粒内部存在丰富孔结构可明显降低其硬度和压缩弹性模量。因此与常规 sSiO$_2$ 磨料相比，H-mSiO$_2$ 磨料可获得原子量级的表面粗糙度(~0.3 nm)，亦可明显降低表面最大波峰高度和最小波谷深度，使得截面轮廓曲线更趋于平缓。Chen 等[21–22]曾利用 MD 方法探索了多孔氧化硅团簇在抛光过程中的材料去除机制，提出了区别于压入−划动过程(多适用于常规刚性磨料)的接触−压入−黏附的去除模型。在本实验中，H-mSiO$_2$ 磨料可有效去除原始表面存在的纳米尺度微凸峰，且在平坦化过程中未引入机械划痕等表面缺陷

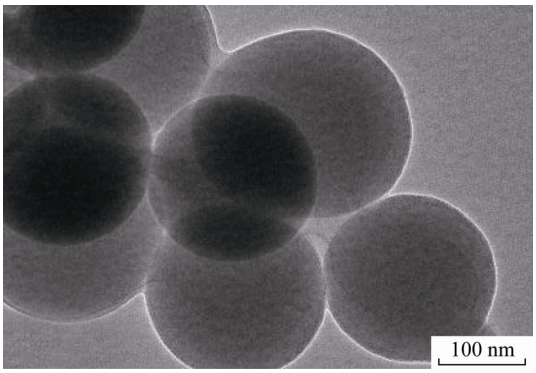
在本抛光条件下，H-mSiO$_2$-1 和 H-mSiO$_2$-3 磨料分别获得了(181±17)和(223±17) nm/min 的抛光效率，均优于商品化 STAR4000 型氧化硅抛光液(约 142 nm/min[6]，Cheil Industry Co.)。值得注意的是，通常认为规则球形颗粒易于实现滚动摩擦从而降低接触摩擦系数，被视为是实现原子量级表面精度加工的首选抛光磨料。在本实验条件下，具有球形和椭球形混合形貌的 H-mSiO$_2$-1 磨料获得了最低表面粗糙度和轮廓波动范围(表 1)，表现出略优于单一球形 H-mSiO$_2$-3 磨料的抛光效果，这可能与接触界面间同时存在(滚动+滑动)摩擦方式有关。



(a) H-mSiO$_2$-1



(b) H-mSiO$_2$-3



(c) sSiO$_2$

图 10　抛光废液中使用后磨料的 TEM 照片

Fig. 10　TEM images of the used abrasives in slurries

3　结论

1) 醇/水体积比由 1.0:3.6 缓慢降至 1.0:3.0 时，产物形貌先发生由椭球形/蚕茧状向球形的逐步转变，再形成局部具有负曲率半径的颈部相连型颗粒；样品内部存在大量平形状介孔孔道和微孔结构，该孔道具备一定的长程有序性。

2) 与常规无孔 sSiO$_2$ 磨料(0.58 nm，R_m)相比，H-mSiO$_2$ 磨料使得截面轮廓起伏更趋于平缓，可将工件表面 R_m 粗糙度由 1.27 nm 降至 0.3 nm 以下，且未引入其他划痕、腐蚀坑和附着颗粒等表面缺陷；亦可明显降低轮廓曲线中最大波峰高度和最低波谷深度。

3) 具有(球形+椭球形/蚕茧状)混合形貌的 H-mSiO$_2$ 磨料表现出略优于单一球形 H-mSiO$_2$ 的抛光效果，可能与界面接触状态和摩擦系数有关。

参考文献:

[1] CHEN A L, CHEN Y, ZHAO X B, et al. Core/shell structured PS/mSiO$_2$ hybrid particles: Controlled preparation, mechanical property, and their size-dependent CMP performance[J]. J Alloys Compd, 2019, 779: 511–520.

[2] BUN-ATHUEK N, TAKAZAKI H, YOSHIMOTO Y, et al. Effects of mixed ultrafine colloidal silica particles on chemical mechanical polishing of sapphire[J]. Jpn J Appl Phys, 2018, 57: 07MD03.

[3] LEI H, LIU T T, XU L. Synthesis of Sm-doped colloidal SiO$_2$ composite abrasives and their chemical mechanical polishing performances on sapphire substrates[J]. Mater Chem Phys, 2019, 237: 121819.

[4] DONG Y, LEI H, LIU W Q, et al. Preparation of non-spherical silica composite abrasives by lanthanum ion-induced effect and its chemical-mechanical polishing properties on sapphire substrates[J]. J Mater Sci, 2018, 53: 10732–10742.

[5] DONG Y, LEI H, LIU W Q, et al. Preparation of ellipsoidal rod-shaped silica nanocomposite abrasives by Chromium ion/PEG200 induced method for sapphire substrates chemical mechanical polishing[J]. J Alloys Compd, 2019, 777: 1294–1303.

[6] RYU J, KIM W, YUN J, et al. Fabrication of uniform wrinkled silica nanoparticles and their application to abrasives in chemical mechanical planarization [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 11843–11851.

[7] 陈爱莲, 秦佳伟, 陈杨. 介孔氧化硅微球的合成及其在化学机械抛光中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1357–1364.
CHEN Ailian, QIN Jiawei, CHEN Yang. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1357–1364.

[8] CHEN Y, MA X Y, CAI W J, et al. Preparation of three-dimensional dendritic-like mesoporous silica particles and their pore size-dependent polishing behavior and mechanism[J]. J Porous Mater, 2019, 26: 1869–1877.

[9] LUO L L, LIANG Y C, Erichsen E S, et al. Monodisperse mesoporous silica nanoparticles of distinct topology[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 495: 84–93.

[10] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26: 62–69.

[11] RAN Z, SUN Y, CHANG B, et al. Silica composite nanoparticles containing fluorescent solid core and mesoporous shell with different thickness as drug carrier[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 410: 94–101.

[12] CHEN L, Li L, ZHANG L, et al. Designed fabrication of unique eccentric mesoporous silica nanocluster-based core-shell nanostructures for pH-responsive drug delivery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 7282–7290.

[13] KRUK M, JARONIEC M, RYOO R, et al. Characterization of MCM-48 silicas with tailored pore sizes synthesized *via* a highly efficient procedure[J]. Chem Mater, 2000, 12: 1414–1421.

[14] ROMERO A A, ALBA M D, KLICOWSKI J. Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 123–128.

[15] SHAO D, Li M, WANG Z, et al. Bioinspired diselenide-bridged mesoporous silica nanoparticles for dual-responsive protein delivery[J]. Adv Mater, 2018, 30: 1801198.

[16] 刘春艳, 龚彩云, 周冬雪, 等. Jeffamine 聚醚胺改性合成介孔及超微孔氧化硅微球[J]. 无机化学学报, 2015, 31(5): 954–960.
LIU Chunyan, GONG Caiyun, ZHOU Dongxue, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2015, 31(5): 954–960.

[17] GARCÍA-URIOSTEGUI L, MELÉNDEZ-ORTIZ H I, TORIZ G, et al. Post-grafting and characterization of mesoporous silica MCM-41 with a thermoresponsive polymer TEVS/NIPAAm/β-cyclodextrin[J]. Mater Lett, 2017, 196: 26–29.

[18] BISWAS R, KHAN P, MUKHERJEE S, et al. Study of short range structure of amorphous silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 488: 1–9.

[19] WANG L, ZHOU P, YAN Y, et al. Chemical-mechanical wear of monocrystalline silicon by a single pad asperity[J]. Int J Mach Tools Manuf, 2017, 120:61–71.

[20] LIN Z, WANG R, MA S. Theoretical model and experimental analysis of chemical mechanical polishing with the effect of slurry for abrasive removal depth and surface morphology of silicon wafer[J]. Tribol Int, 2018, 117: 119–130.

[21] CHEN R L, JIANG R, LEI H, et al. Material removal mechanism during porous silica cluster impact on crystal silicon substrate studied by molecular dynamics simulation[J]. Appl Surface Sci, 2013, 264: 148–156.

[22] CHEN R L, WU Y, LEI H, et al. Study of material removal processes of the crystal silicon substrate covered by an oxide film under a silica cluster impact: Molecular dynamics simulation[J]. Appl Surface Sci, 2014, 305: 609–616.