

文章编号:1672-4291(2015)02-0048-05

doi:10.15983/j.cnki.jsnu.2015.02.321

缓蚀剂在镁合金化学机械抛光过程中的作用

杨大林, 卞 达, 赵治安, 倪自丰, 赵永武*

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要:利用碱性体系抛光液研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)缓蚀剂对镁合金化学机械抛光过程和抛光效果的影响。采用能谱仪 XPS 分析缓蚀剂在镁合金表面形成的膜层成分,并通过腐蚀试验、电化学分析和磨粒粒径测试的手段分析了抛光液中 SDBS 在镁合金化学机械抛光过程中的作用机理。结果表明:当 SDBS 含量为 1.0%时,抛光液中 SDBS 可有效抑制镁合金在抛光过程中的腐蚀,缓释效果可达 91%。SDBS 与镁合金通过缩合反应生成保护膜,减小抛光后的表面粗糙度以及点蚀的出现,提高表面质量;另外,SDBS 对 Al_2O_3 抛光磨粒具有一定的吸附作用。当 SDBS 含量为 1.0%时,能有效抑制 Al_2O_3 磨粒团聚,进而对抛光效果产生一定的影响,减少抛光过程中划痕的产生。

关键词:化学机械抛光;缓蚀剂;极化曲线;去除率;粗糙度

中图分类号: TQ146.22 **文献标志码:** A

Effect of corrosion inhibitor in the chemical mechanical polishing of Mg alloy

YANG Dalin, BIAN Da, ZHAO Zhian, NI Zifeng, ZHAO Yongwu*

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: A series of alkaline polishing slurry were used to investigate the effects of corrosion inhibitor, sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS), on Mg alloy. Corrosion test, electrochemical analysis and abrasive particle size test were used to study the inhibiting-mechanism of SDBS. The results showed that, SDBS strongly inhibited the corrosion of Mg alloy in polishing slurry. The inhibition efficiency of 1.0% SDBS was more than 91%. SDBS was absorbed on the Mg alloy surface and then formed a protective film by condensation reaction. The protective film decrease the surface roughness, and also increase the friction coefficient in the polishing process. SDBS could be absorbed by Al_2O_3 polishing particles, which could inhibit the aggregation of particles. Al_2O_3 abrasive particle agglomeration is suppressed to reduce the scratches in the polishing process when SDBS content is of 1.0%.

Key words: chemical mechanical polishing; corrosion inhibitor; polarization curve; removal rate; roughness

作为全局平面化工艺,化学机械抛光在微电子 半导体领域中的应用已有 20 多年的历史^[1-2]。目

收稿日期:2013-11-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51305166,51005102);江苏省自然科学基金资助项目(BK20130143);清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金项目(SKLTkf101304);中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUDCF13028);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ13-0738);中国博士后科学基金项目(20110491366);江苏省博士后科学基金项目(1002028C)

第一作者:杨大林,男,硕士研究生,研究方向为表面工程。E-mail:dly616@163.com

*通信作者:赵永武,男,教授,博士生导师。E-mail:zhaoyw@jiangnan.edu.cn

前,镁合金以其密度低、比强度和比刚度高、减振性好、抗辐射等优点在工业上的应用越来越多,在电子、汽车、航空航天等领域具有广阔的应用前景,所以追求其表面完美性的要求也随之提高。国内外对于微电子半导体领域的化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)已经做了大量研究,但对于合金尤其是镁合金的化学机械抛光研究较少^[3-5]。

CMP 技术就是通过表面化学作用和抛光磨粒等机械作用二者协同达到材料表面的整平去除。抛光液主要由三部分组成:腐蚀介质、成膜剂和助剂、纳米磨粒。为提高抛光后镁合金的表面质量,降低其表面粗糙度,需要添加缓蚀剂以提高抛光后镁合金的表面质量。如何通过缓蚀剂的选择和浓度控制,既提高抛光液的选择性,又保持较高的抛光效率,是镁合金化学机械抛光中急需解决的问题。Fang 等^[6-7]研究了无机强酸体系抛光液中缓蚀剂 BTA 的作用, Li 等^[8]研究了抛光液中柠檬酸作为添加剂对铜表面的腐蚀效应及其抛光液中缓蚀剂 BTA 的作用,赵蕊^[9]进行了镁合金 AZ91D 表面的 SDBS 吸附理论分析,并进行了 SDBS 对碱性体系和酸性体系的缓释效应比较。鉴于碱性体系抛光液中腐蚀性小,环境污染少等优点,本研究针对碱性体系抛光液中缓蚀剂的作用展开抛光试验和相应的机理分析。

利用自制碱性抛光液对镁合金进行表面平坦化,自制碱性体系抛光液能将镁合金表面粗糙度降至 10 nm。为了进一步降低镁合金表面粗糙度,本文对自制抛光液进行改善,研究缓蚀剂 SDBS 对化学机械抛光中镁合金的协同保护作用。

1 实验

1.1 实验材料

试样为 AZ91D 镁合金,尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。所用抛光液为碱性抛光液体系 pH=10 的缓冲溶液,抛光液中 Al₂O₃ 质量分数为 3%。用砂纸依次从 240[#]~1 600[#] 逐级打磨并粗抛,用超声波清洗机(广州维利超声电子设备有限公司,UC1800)清洗,清洗液为丙酮,冷干处理。

1.2 实验设备

抛光机:沈阳科晶设备有限公司生产的 UNIPOL—1200S 自动压力研磨抛光机。称重天平:XS205—DU 精密天平,精度为 0.1 mg。电化学工作站:荷兰 IVIUM 电化学工作站。磨粒粒径分

析测试:纳米激光粒度仪。表面粗糙度仪:TR200。三维形貌仪:CSPM5000 扫描探针显微镜系统。X 射线能谱仪。

1.3 实验方法

课题组前期研究表明,在碱性抛光液中,镁合金抛光后表面质量较好^[10]。本文以课题组前期抛光液研究情况为基础,抛光液为碱性抛光液体系 pH=10 的缓冲溶液,重点研究缓蚀剂(SDBS)对镁合金在化学机械抛光过程中的影响规律。

抛光机械参数设定:抛光液流量 160 mL,抛光压力 32.25 MPa,抛光盘上下盘转动方向相同^[11],转速为 80 r/min,抛光时间 3 min,采用表面粗糙度仪 TR200 测量其初始表面粗糙度为 1.62 μm。

以腐蚀失重评价镁合金在静置抛光液中的耐腐蚀性。以下列公式

$$V = \Delta m / A \cdot T,$$

计算试样的质量损失;其中 V 为质量损失(g/(m²·h)); Δm 表示腐蚀前后质量差(g); A 为试片面积(m²); T 为反应时间(h)。

以 Tafel 极化曲线测试自腐蚀电压和自腐蚀电流的变化,分析 SDBS 对镁合金的缓释机理。

利用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪进行金属表面元素价态分析,研究钝化膜的形成基质。

通过纳米激光粒度仪对抛光液中的磨粒粒径大小进行测试,研究不同添加量的 SDBS 对抛光颗粒分散的影响。

采用 CSPM5000 扫描探针显微镜系统检测不同 SDBS 含量碱性抛光液对镁合金抛光后表面粗糙度的影响。

采用 XS205—DU 精密天平测定抛光前后样品的质量损失(Δm)并计算抛光去除速率(MRR)。

2 试验结果与分析

2.1 抛光液中 SDBS 含量对镁合金

耐腐蚀性的影响

研究不同含量 SDBS 对镁合金在碱性抛光液中耐腐蚀性的基本规律,其配比见表 1。损失量、缓蚀率与 SDBS 含量的关系,如图 1 所示。

表 1 缓蚀剂(SDBS)含量

Tab. 1 The content of the corrosion inhibitor (SBDS) used in the experiments

试验分组	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
SDBS 含量/%	1.0	2.0	3.0	4.0

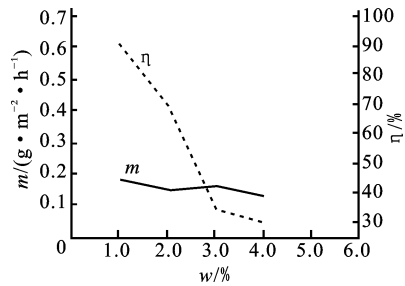


图 1 缓蚀剂含量与质量损失、缓释率的关系

Fig. 1 The relations of the inhibitor content with the quality loss and the inhibition efficiency

由图 1 可以看出,随着 SDBS 量的增加,镁合金在抛光液中的质量损失逐渐减小,而缓释率出现下降的趋势。当 SDBS 质量分数为 1.0% 时,镁合金的质量损失较小且缓释率最大,但随着 SDBS 量的增加,缓释率出现下降的趋势。分析原因可能为当缓蚀剂 SDBS 的量低于 1.0% 时,SDBS 在镁合金表面通过缩合反应形成的保护膜不完整,导致腐蚀性离子在未成膜区吸附加强,并诱发了点蚀的产生,导致缓释率不高。当 SDBS 的量为 1.0% 时,缓蚀剂 SDBS 能在镁合金表面迅速生成完整致密的保护膜,表现为缓释率高,抑制点蚀效果最好。当 SDBS 的量大于 1.0% 时,镁合金表面形成的保护膜开始出现溶解现象,镁合金表面有气泡出现,使得缓释率有所下降。

在碱性抛光液体系中,当 SDBS 的量分别为 0、1.0%、2.0% 时,通过电化学工作站做出的极化曲线如图 2 所示。

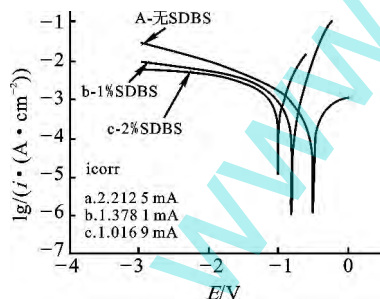


图 2 不同含量 SDBS 抛光液中镁合金的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of the magnesium alloy in different content of SDBS polishing slurry

通过极化曲线分析看出,随着 SDBS 浓度的提高,镁合金的自腐蚀电位增大,腐蚀电流减小,表明在碱性抛光液中,当添加的 SDBS 浓度达到一定值时,对镁合金有保护作用。此外,由图可知,随着抛光液中 SDBS 浓度的增大,极化曲线的阳极支斜率增大,阴极支斜率减小。极化曲线阳极支和阴极支都表现

出混合控制:活化控制和扩散控制。扩散过程可能是由于金属-膜层界面上形成的镁离子和基体表面形成的 SDBS 物理吸附导致。随着 SDBS 浓度的增大,极化曲线阳极支的钝化现象明显,表明膜层完整性增强,提高了镁合金表面的耐蚀性,可推测 SDBS 是一种以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。

2.2 抛光液中 SDBS 含量对抛光效果的影响

实验中磨粒为含量 3% 的 Al_2O_3 , 研究不同含量 SDBS 对抛光效果影响的基本规律。磨粒与 SDBS 的含量配比以及抛光后材料去除率和表面粗糙度见表 2。

表 2 抛光液中磨粒和 SDBS 对材料去除率及表面粗糙度的影响

Tab. 2 The effects of the slurries on MRR and Ra

泥浆	MRR / $(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Ra/nm
3.0% Al_2O_3	1.6	123
3.0% Al_2O_3 + 1.0% SDBS	2.03	10
3.0% Al_2O_3 + 2.0% SDBS	0.12	152
3.0% Al_2O_3 + 3.0% SDBS	0.005	298

由表 2 可见,抛光液中加入 1.0% SDBS 不仅能降低抛光过程中的材料去除率而且能很好地降低表面粗糙度,提高表面质量。

镁合金在不同 SDBS 含量抛光液抛光后表面形貌结果见图 3。由图 3 可见,当抛光液不含 SDBS 时,抛

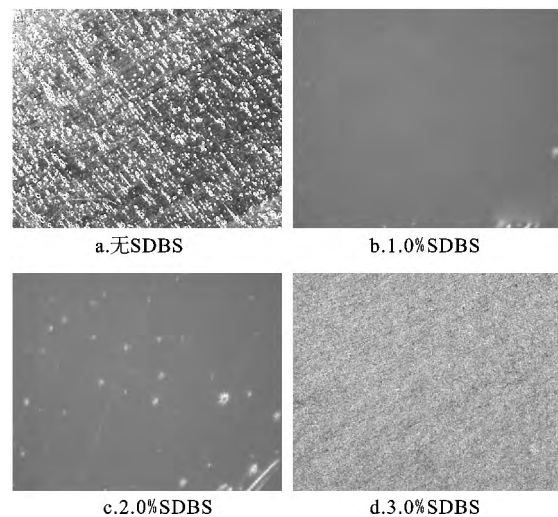
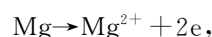


图 3 镁合金在不同 SDBS 含量抛光液抛光后表面形貌

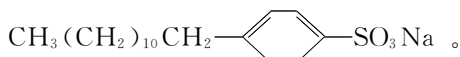
Fig. 3 The surface topographies of magnesium alloy in different content of SDBS polishing slurry

光后镁合金试样表面点蚀严重,分析原因可能是,由于镁合金化学性质活泼,腐蚀的电化学阳极和阴极反应式分别为





由反应式可知镁合金腐蚀会产生 OH^- ，而导致 pH 值上升。当局部 pH 值达到一定值时，腐蚀产生的 Mg^{2+} 和 OH^- 结合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积在镁合金表面，这层腐蚀产物膜对镁合金基体有一定保护作用但非常有限。在碱性抛光液体系中加入含量为 1.0% 的 SDBS 能够有效解决点蚀情况，这可能是由于十二烷基苯磺酸钠是一种阴离子型表面活性剂，结构式为



通过分子式结构分析，SDBS 中存在亲水性磺酸根极性基团和疏水性苯烷基非极性基团^[14]。在碱性抛光液介质中 SDBS 电离为 DBS^- ，其中带负电荷的磺酸根一端易于吸附于带正电的镁合金基体表面；而另一端苯烷基由于具有疏水性，可以隔离碱性抛光液中的腐蚀介质和镁合金基体的接触。因此， DBS^- 很容易发生以磺酸根朝向镁合金表面，苯烷基朝向腐蚀介质的电性吸附。随着 SDBS 浓度的增加，吸附量增加，会形成有效的吸附层，这层疏水性保护膜能有效地阻止镁合金基体与碱性抛光液中腐蚀性离子接触，从而对碱性抛光液介质中的镁合金的腐蚀表现出良好的抑制作用，点蚀作用明显得到缓解。

2.3 钝化膜的 XPS 分析

图 4 是镁合金在含 1.0% SDBS、3.0% Al_2O_3 的抛光液中浸泡 15 min 后的镁合金表面 XPS 图，其 Mg、O、C、S、Al 的峰位置和相对含量结果见表 3。49.8 eV 处出现 $\text{Mg}2\text{p}$ 的峰，推测有二价镁的存在。结合 531.32 eV 处的 $\text{O}1\text{s}$ 峰、399.98 eV 处的 $\text{C}1\text{s}$ 峰、163.9 eV 处的 $\text{S}2\text{p}$ 峰和 72.9 eV 处的 $\text{Al}2\text{p}$ 峰进行推测，镁合金表面形成的钝化膜层应该是 Al_2O_3 颗粒、镁合金络合物的混合膜层，而膜层中的 S 来源于 SDBS，说明 SDBS 的加入有助于镁合金表面钝化膜的形成。

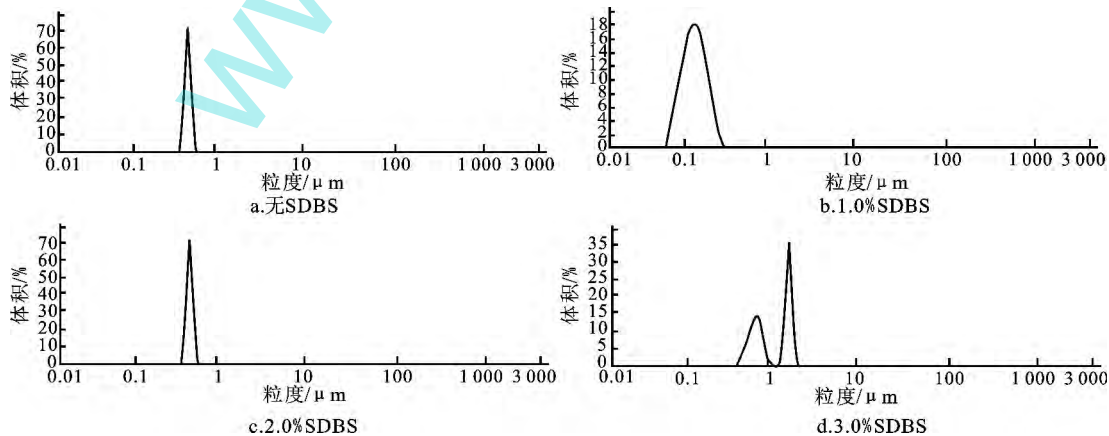


图 5 不同 SDBS 含量抛光液中磨粒粒径

Fig. 5 The distribution of abrasive particle size in the different content of SDBS polishing slurry

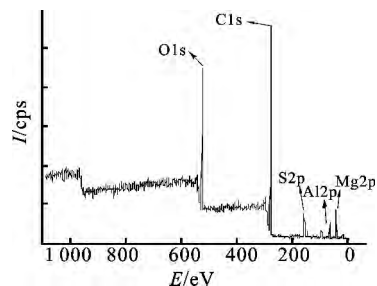


图 4 镁合金在含 1.0% SDBS、3.0% Al_2O_3 的抛光液中浸泡 15 min 后的镁合金 XPS 图

Fig. 4 XPS spectrum of magnesium alloy after treated by the slurry with 1.0% SDBS and 3.0% Al_2O_3

表 3 XPS 图谱中 Mg、O、C、S、Al 的峰位置和相对含量
Tab. 3 The position of the peak and the corresponding intensities for Mg, O, C, S and Al elements

元素	峰位置/eV	At/%
Mg2p	49.8	23.14
O1s	531.32	44.03
S2p	164.0	15.38
C1s	399.98	5.59
Al2p	72.9	11.86

2.4 抛光液中 SDBS 含量对磨粒分散作用的影响

通过纳米激光粒度仪对不同 SDBS 添加量的抛光液中磨粒粒径大小进行测试，结果见图 5。由图 5 可以观察到，SDBS 对磨粒在抛光液中的分散也有一定的影响，当缓蚀剂 SDBS 含量在 1.0% 左右时，磨粒分散性最好，无团聚现象产生，粒径在 100 nm 左右。随着缓蚀剂含量的增加磨粒在抛光液中出现团聚现象，磨粒粒径出现变大的趋势。这可能是由于 SDBS 对磨粒有一定的吸附作用，SDBS 吸附在磨粒表面起到影响磨粒在抛光液中分散的作用，当含量较低时，磨粒在抛光液中的分散性不好，很容易出现沉淀、分层现象。当 SDBS 含量超过 1.0% 时，由于缓蚀剂在磨粒表面的吸附作用增强使磨粒出现团聚现象。

3 结论

在碱性抛光液体系中 SDBS 缓蚀剂能够通过和镁合金表面相互作用生成保护膜,从而抑制镁合金表面在抛光过程中的腐蚀,降低抛光后表面粗糙度,改善表面质量。通过 XPS 图谱分析, Al_2O_3 磨粒在镁合金表面有一定的吸附作用, SDBS 缓释剂能够提高镁合金的表面质量,能够在镁合金表面形成更加完整的钝化膜。在 Al_2O_3 磨粒抛光液中, SDBS 可以吸附在磨粒表面,影响磨粒在抛光液中的分散性。

参考文献:

- [1] 张伟,路新春,刘宇宏,等. 缓蚀剂在铜化学机械抛光过程中的作用研究[J]. 摩擦学学报, 2007(5): 401-405.
- [2] 龚桦,王宁,顾忠华,等. 铜化学机械抛光中复合缓蚀剂的作用机制[J]. 润滑与密封, 2013(9): 6-10, 32.
- [3] 刘玉岭,王伟,牛新环,等. 镁铝合金材料表面化学机械抛光液的制备方法[P]. 中国: CN102020975A, 2011-04-20.
- [4] 陈景,刘玉岭,王晓云,等. 镁合金抛光机理与 CMP 工艺研究[J]. 微纳电子技术, 2008(2): 114-117, 122.
- [5] 张研,刘玉岭,牛新环,等. Mg-Al 合金化学机械抛光中表面状态的研究[J]. 半导体技术, 2010(1): 75-78.
- [6] Fang J Y, Tsai M S, Dai B T, et al. Effect of surface passivation removal on planarization efficiency in Cu abrasive-free polishing[J]. Journal of Electrochemical Society, 2006, 153(1): G44-G46.
- [7] Fang J Y, Tsai M S, Dai B T, et al. Pattern effect optimized with non-native surface passivation in copper abrasive-free polishing[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2005, 8(5): G128-G130.
- [8] Li X J, Guo D M, Ren R, et al. Research on effects of slurry additives in Cu CMP for ULSI manufacturing[J]. Key Engineering Materials, 2006, 304/305: 350-354.
- [9] 赵蕊. 氯化钠溶液中 AZ91D 镁合金缓蚀剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2010.
- [10] 刘丙春. 铝合金化学加速振动抛光试验及其理论研究[D]. 无锡: 江南大学机械工程学院, 2011.
- [11] 顾坚,李正兴,赵永武,等. 单头单面旋转式化学机械抛光机的运动机理研究[J]. 煤矿机械, 2006(8): 39-41.
- [12] 姚志明. 镁合金绿色缓蚀剂及其缓蚀机理研究[D]. 重庆: 重庆大学化学化工学院, 2008.
- [13] Lou Chao, Zhang Xiyan, Duan Gaolin, et al. Characteristics of twin lamellar structure in magnesium alloy during room temperature dynamic plastic deformation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014 (1): 41-46.
- [14] Lunder O, Lein J E, Aune T K, et al. The roll of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion behavior of Mg-Al alloys[J]. Corrosion, 1989, 45(9): 741-748.
- [15] 李凌杰,姚志明,雷惊雷,等. 十二烷基苯磺酸钠在 AZ31 镁合金表面的吸附及其缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2009(7): 1332-1336.

〔责任编辑 王 勇〕