

# 双氧水体系抛光液中 7003 铝合金的化学机械抛光

黄华栋<sup>1,2</sup>, 闵鹏飞<sup>2</sup>, 仲亚男<sup>2</sup>, 卞达<sup>2</sup>, 赵永武<sup>2</sup>

(1. 苏州工业职业技术学院, 江苏 苏州 215104;

2. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**在碱性抛光液条件下,研究了过氧化氢抛光液体系下 7003 铝合金化学机械抛光行为。采用电化学分析方法分析了过氧化氢和十二烷基硫酸钠的协同作用机制,利用原子力显微镜观察抛光后的表面微观形貌。结果表明,低浓度  $H_2O_2$  能够加速铝合金表面氧化速度,促进材料的去除,同时能够减轻抛光后的表面橘皮缺陷;较高浓度  $H_2O_2$  能够在铝合金表面生成致密氧化膜,降低抛光速率。阴离子表面活性剂 SDS 能够通过吸附成膜减缓铝合金在  $H_2O_2$  介质下的腐蚀速率,当 SDS 的含量为 1% 时,缓蚀率达到 88.56%,有效降低了抛光后的表面腐蚀,通过 AFM 检测抛光后的表面粗糙度降至 13.9nm。

**关键词:**7003 铝合金;化学机械抛光;缓蚀剂;表面形貌

**中图分类号:** TG175.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1752(2016)05-0049-4

**DOI:** 10.13662/j.cnki.qjs.2016.05.012

## Chemical mechanical polishing of 7003 aluminum alloy in hydrogen peroxide system polishing slurry

Huang Huadong<sup>1,2</sup>, Min Pengfei<sup>2</sup>, Zhong Yanan<sup>2</sup>, Bian Da<sup>2</sup> and Zhao Yongwu<sup>2</sup>

(1. Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China;

2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Chemical mechanical polishing (CMP) of 7003 aluminum alloy with hydrogen peroxide in alkaline slurry was investigated. The synergy effect of  $H_2O_2$  and SDS on the material removal in CMP was analyzed by using electrochemical dynamics. Atomic force microscopy (AFM) was applied to characterize the aluminum alloy surface before and after polishing. It was found that low concentration  $H_2O_2$  can accelerate the oxidation rate in aluminum alloy surface and promote the removal rate in a polishing process, at the same time can reduce the orange peel defect after polishing. Additionally, polishing rate was reduced in high concentration  $H_2O_2$  because of dense oxidation film generated in aluminum alloy surface. The electrochemical dynamics analysis shows that the anionic surfactant SDS can reduce the corrosion rate by the adsorbed film under  $H_2O_2$  slurry. When SDS content reaches to 1%, better inhibition efficiency can be achieved with the inhibition rate of 88.56% and surface roughness of 13.9nm after polishing.

**Key words:** 7003 aluminum alloy; chemical mechanical polishing; corrosion inhibitor; surface morphology

7XXX 系铝合金因含有 Mg、Zn 等合金元素,具有较高的强度和硬度,同时因为材质较轻,并且具有优良的物理性能,在电子、航天航空、手机、汽车等行业得到广泛应用。随着人们对零部件表面平坦化精度的要求越来越高,传统的机械加工已无法满足现代企业生产要求,为了得到粗糙度极低的超精密表面,必须发展新的加工工艺。化学机械抛光(CMP)作为目前最好的全局平坦化技术,在超大集成电路制造中得到广泛应用<sup>[1]</sup>,因此将 CMP 技术应用到铝合金表面加工具有重要意义。

目前,国内关于铝合金的化学机械抛光报道<sup>[2~4]</sup>,主要集中于工艺参数对铝合金抛光作用的

影响,关于抛光液中氧化剂及缓蚀剂对铝合金化学机械抛光作用影响的研究较少,其中国内已有学者展开了关于钨<sup>[5~6]</sup>、钨<sup>[7~8]</sup>和铜<sup>[9]</sup>在不同抛光液体系下的化学机械抛光的研究。国外学者对铝合金的研究大部分是在酸性抛光液条件下进行的。Pan<sup>[10]</sup>等研究了铝合金化学机械抛光中表面缺陷的控制,结果表明在抛光液中添加质量分数为 0.7% 的  $HNO_3$  和 0.1% 的 HPMA 抛光后表面橘皮缺陷得到明显改善,同时抛光后的铝合金表面粗糙度低至 0.678nm。Hong<sup>[11]</sup>等在磷酸抛光液体系下研究了过氧化氢含量及抛光磨粒对铝抛光作用的影响机制,结果表明适量的过氧化氢可以提高铝在抛光过程中

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51005102);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资助项目(JUDCF13028);江苏省高等职业院校国内高级访问学者计划资助项目(2014FX057);江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015B186)。

**作者简介:**黄华栋(1976-),男,江苏徐州,副教授,工学硕士,从事摩擦学与表面工程技术、先进制造技术研究。

**收稿日期:**2016-01-25

的材料去除率,促进表面平坦化;过量的过氧化氢会加速铝表面氧化速度,形成致密氧化膜,降低了抛光速率。目前关于在过氧化氢抛光液体系下的铝合金化学机械抛光研究内容较少。本课题利用自制的碱性抛光液,研究了氧化剂(过氧化氢  $H_2O_2$ )、缓蚀剂(十二烷基硫酸钠 SDS)对 7003 铝合金的化学机械抛光作用的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 化学机械抛光实验

抛光液的主要成分包括去离子水、过氧化氢、 $Al_2O_3$  磨粒(粒径为  $3.5\mu m$ )、十二烷基硫酸钠(SDS)及增稠剂(K100),用三乙醇胺作为抛光液的络合剂及 pH 值调节剂,抛光磨粒的浓度为 5%,实验所用试剂均为分析纯。抛光实验环境在 1000 级超干净实验室进行,室内温度恒定为  $20^\circ C$ 。仪器采用沈阳科晶设备有限公司生产的 UNIPOL-1200S 自动压力研磨抛光机;实验样品采用 Al-Zn-Mg 合金,牌号为 7003,尺寸规格为  $20mm \times 20mm \times 1.5mm$ ,其化学成分如表 1 所示。抛光盘用固体石蜡粘贴 3 片铝合金样件,抛光盘的转速为  $80r/min$ ,下盘转速为  $80r/min$ ;压强为  $4.2kPa$ ,抛光时间为  $2min$ ,抛光液流速为  $120mL/min$ 。利用 XS205-DU 精密天平计算抛光后的材料去除率,仪器精度为  $0.01mg$ 。采用 CSPM5000 扫描探针显微镜扫描抛光后的表面形貌,扫描参数范围为  $15.5\mu m \times 15.5\mu m$ 。实验所用抛光垫为黑色无纺布抛光垫。

表 1 7003 铝合金化学成分 质量分数 %

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.3	0.35	0.2	0.3	0.5~1.0	0.2	5~6.5	0.2	其余

### 1.2 电化学实验

电化学测试采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 电化学工作站和三电极体系。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为铝合金样件,尺寸为  $20mm \times 20mm \times 8mm$ 。实验前用金相砂纸 240~1600#逐级打磨后用无水乙醇超声清洗  $10min$ 。扫描频率为  $0.1V/s$ ,取样间隔为  $0.001V$ ,扫描灵敏度为  $10^{-4}A/V$ 。实验所用样件用环氧树脂将样件中的 5 个面封装,浸入面积为  $2cm^2$ ,每次实验结束后用去离子水冲洗铂电极和甘汞电

极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $H_2O_2$ 对 7003 铝合金 CMP 的影响

图 1 为 7003 铝合金在含有 0.5% 的三乙醇胺和不同质量分数  $H_2O_2$  溶液中的极化曲线。由图 1 和表 2 可知,当  $H_2O_2$  的含量(质量分数,下同)在  $0.1\% \sim 1\%$  范围内促进了阳极反应,腐蚀电位正方向移动,腐蚀电流明显增大,铝合金表面腐蚀速率增加;当  $H_2O_2$  含量为 3% 时,腐蚀电位继续正移,但腐蚀电流减小,说明过量的  $H_2O_2$  能够减缓表面腐蚀速率。

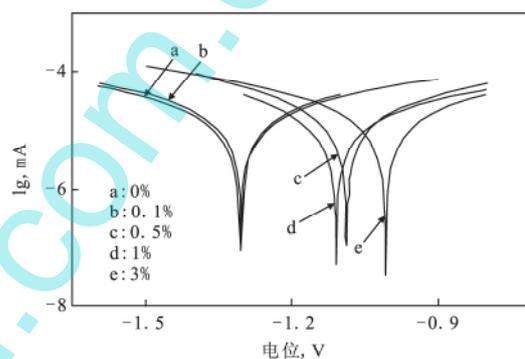


图 1 不同  $H_2O_2$  含量下的极化曲线

表 2 极化曲线参数表

$H_2O_2$ 含量	0%	0.1%	0.5%	1%	3%
$E_{corr}/V$	-1.307	-1.305	-1.088	-1.109	-1.008
$I_{corr}/A$	$9.21E-06$	$1.00E-05$	$1.06E-05$	$9.33E-06$	$8.42E-06$

图 2 为在不同  $H_2O_2$  含量下的抛光速率曲线。抛光液的成分为 0.5% 三乙醇胺和不同质量分数的  $H_2O_2$ 。由图 2 可知,当  $H_2O_2$  含量为 1% 时,7003 铝合金的抛光速率最大。结合图 1 所测极化曲线可以推断,适量  $H_2O_2$  的加入会加速 7003 铝合金表面材料的腐蚀速率。同时根据相关文献报道<sup>[12]</sup>, $H_2O_2$  不仅可以作为金属材料的氧化剂,将材料表面氧化成离子状态,同时生成的氧化膜对材料表面凹处起到良好的保护作用,有利于抛光后的平坦化。通过奥林巴斯显微镜放大 300 倍观察抛光后的铝合金表面,发现抛光后的材料表面橘皮缺陷得到明显改善,如图 3 所示。

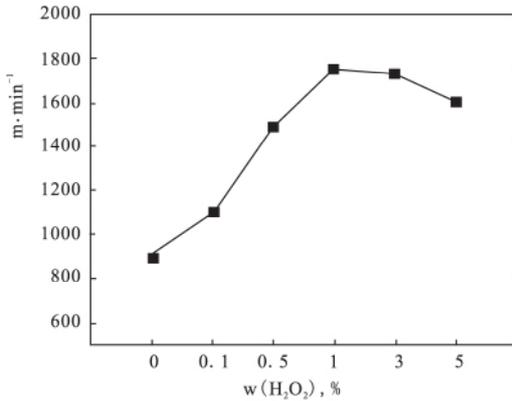


图 2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量下的抛光速率

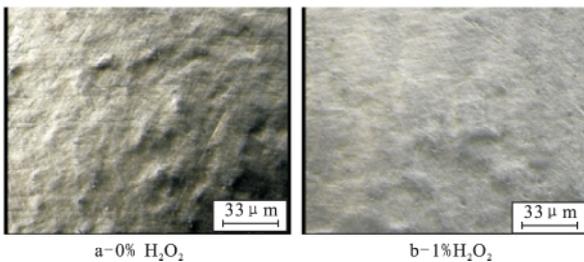


图 3 抛光后表面形貌

### 2.2 SDS 对 7003 铝合金 CMP 的影响

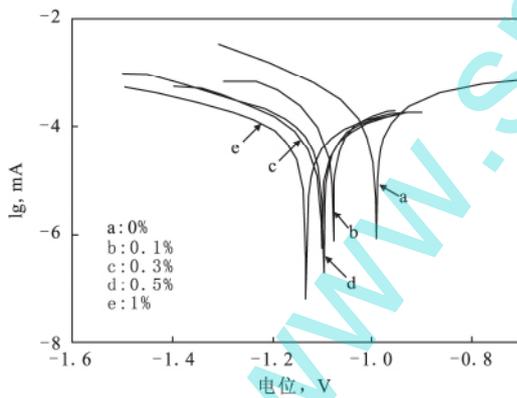


图 4 不同 SDS 含量下的极化曲线

图 4 为在不同 SDS 含量下的极化曲线,表 3 为极化曲线参数。由曲线走势可知,加入 SDS 后极化曲线中的阳极部分斜率变化较小;而阴极部分下降明显,其中腐蚀电位和自腐蚀电流大幅下降,表明 SDS 的加入能够有效抑制阴极反应,降低化学腐蚀速率。其原因是因为 SDS 为阴极抑制性缓蚀剂,其缓蚀作用机制是通过在阴极吸附成膜,抑制阴极反应,使得阴极去极化作用受到抑制,降低腐蚀电位和

腐蚀电流,从而达到良好的缓蚀效果。同时可以看出,当 SDS 的含量为 0.3% ~ 0.5% 时,极化曲线中的阳极曲线和阴极曲线变化不明显,说明当 SDS 的含量在 0.3% ~ 0.5% 时,SDS 在阴极区的成膜速度相当,对阴极的抑制作用变化不大。继续增加 SDS 的含量至 1% 时,腐蚀电位和腐蚀电流下降明显,表明此时阴极极化作用加强,减缓了铝合金表面腐蚀速率,起到良好的缓蚀效果,缓蚀率达到 88.56%。

表 3 极化曲线参数

SDS 含量	0%	0.1%	0.3%	0.5%	1%
$E_{corr}/V$	-0.994	-1.079	-1.098	-1.102	-1.132
$I_{corr}/A$	1.39E-04	7.62E-05	6.63E-05	5.92E-05	1.59E-05
缓蚀率		45.18%	52.3%	57.41%	88.56%

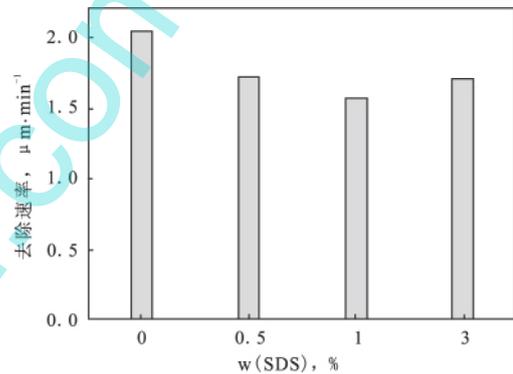


图 5 不同 SDS 含量下的材料去除速率

图 5 为在抛光液中加入不同含量 SDS 后的材料去除速率。由图可知,随着 SDS 的加入,降低了表面材料去除速率,当 SDS 的添加逐渐增大抛光后的材料去除速率变化不明显。结合对 SDS 的极化曲线分析,说明 SDS 的加入有效抑制了抛光液中腐蚀介质对 7003 铝合金的腐蚀速率,对表面起到良好的保护作用。

### 2.3 表面形貌分析

图 6a 为 7003 铝合金在 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5% 三乙醇胺抛光液条件下的表面形貌 AFM 图;图 6b 为在图 6a 的基础上添加了 1% SDS 后的表面形貌 AFM 图。图 6a 在未添加 SDS 抛光后的表面粗糙度  $Ra = 45nm$ ,均方根  $Sq = 57.9nm$ ;图 6b 为在图 6a 的基础上添加了 1% SDS 抛光后的表面,粗糙度  $Ra = 13.9nm$ ,均方根  $Sq = 19.1nm$ 。因此可以看出添加缓蚀剂 SDS 后,抛光后的表面形貌得到明显改善,进一步说明 SDS 通过阴极吸附,促使 7003 铝合金表面

吸附膜的形成, 吸附膜的形成虽然降低了材料去除率, 但在很大程度上降低了在抛光过程抛光液对

7003 铝合金的腐蚀作用, 促进了抛光后的表面平坦化。

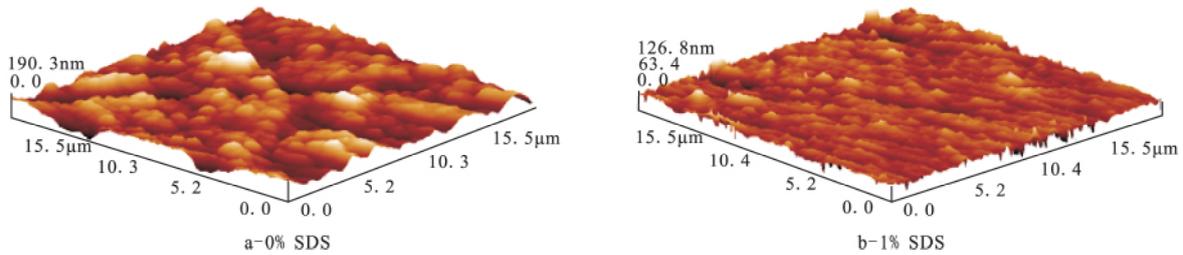


图 6 不同抛光液抛光后表面形貌图

### 3 结论

1) 抛光液中  $H_2O_2$  含量为 1% 时, 不仅能够促进 7003 铝合金表面发生氧化反应, 提高材料去除率, 同时可以减轻抛光后的表面橘皮缺陷; 但当过氧化氢含量较高时, 会促使 7003 铝合金表面形成致密的氧化膜, 减缓了抛光速率。

2) SDS 作为阴离子表面活性剂, 通过阴极吸附成膜, 能够有效抑制阴极去极化反应, 起到良好的缓蚀作用, 当 SDS 的含量为 1% 时, 对 7003 铝合金的缓蚀率达到 88.56%。

3) 通过抛光实验分析, 当抛光液中  $H_2O_2$  含量为 1%、SDS 的含量在 1% 时, 能够有效降低该合金表面粗糙度, 获得良好的表面形貌, 通过 AFM 测量抛光后的表面粗糙度为 13.9nm。

#### 参考文献:

[1]梅燕, 韩业斌, 聂祚仁, 等. 用于超精密硅晶片表面的化学机械抛光(CMP)技术研究[J]. 润滑与密封, 2006, 31(9): 206-212.

[2]梅锦波. 铝合金化学机械抛光工艺技术的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.

[3]徐文忠, 刘玉岭, 牛新环, 等. Al-Mg 合金化学机械抛光的实验研究[J]. 半导体技术, 2010, 35(12): 1174-1177.

[4]杨昊鹏, 刘玉岭, 孙鸣, 等. Al 合金在碱性条件下 CMP 研究[J]. 半导体技术, 2013, 38(12): 929-933.

[5]储向峰, 汤丽娟, 董永平, 等. 钨在磷酸体系抛光液中化学机械抛光研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(8): 1669-1673.

[6]梁森, 储向峰, 董永平, 等. 乳酸体系抛光液中钨的化学机械抛光[J]. 纳米技术与精密工程, 2014, 12(1): 74-78.

[7]储向峰, 王婕, 董永平, 等. 过氧化氢抛光液体系中钨的化学机械抛光研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 421-427.

[8]王婕, 储向峰, 董永平, 等. 水杨酸体系抛光液中钨的化学机械抛光研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(12): 3120-3123.

[9]李湘, 刘玉岭, 王辰伟, 等. 双氧水在碱性抛光液中的稳定性研究[J]. 半导体技术, 2012, 37(11): 850-854.

[10]PAN G, GONG H, GU Z, et al. Investigation on defect control for final chemical mechanical polishing of aluminum alloy [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2014, 228(10): 1151-1158.

[11]KUO H S, TSAI W T. Effects of alumina and hydrogen peroxide on the chemical-mechanical polishing of aluminum in phosphoric acid base slurry [J]. Materials chemistry and physics, 2001, 69(1): 53-61.

[12]DU T, VIJAYAKUMAR A, DESAI V. Effect of hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4505-4512.

(责任编辑 武红林)



### • 书讯 •

## 《轻金属》创刊 50 周年优秀论文集出版发行

为纪念《轻金属》杂志创刊 50 周年,《轻金属》编辑部从创刊以来所出版的《轻金属》中, 筛选出一批反映轻金属工业发展过程的优秀论文, 编辑出版了“《轻金属》创刊 50 周年优秀论文集”。全书共收录优秀论文 134 篇, 计 123 万字, 定价 400 元(含邮费)。

有需要者请直接与《轻金属》编辑部联系。

电话、传真: 024-23261062 地址: 沈阳市和平区和平北大街 184 号(邮编: 110001)