

摩擦学学报

TRIBOLOGY



纯铅化学机械抛光中工艺参数对抛光性能的影响

蔡荣, 余家欣, 王超

Effect of Process Parameters on Polishing Performance of Pure Lead During Chemical Mechanical Polishing

CAI Rong, YU Jiaxin, WANG Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019230>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化铝抛光液对铝合金化学机械抛光性能的研究

Chemical Mechanical Polishing of Aluminum Alloys using Alumina-Based Slurry

摩擦学学报. 2019, 39(1): 109 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018032>

打磨参数对钢轨打磨磨石磨损与材料去除影响研究

Effects of Grinding Parameters on the Wear of Grinding Stone and Rail Material Removal

摩擦学学报. 2018, 38(3): 327 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.03.010>

自旋转磁极在合金管内表面精密抛光中的应用

The Application of Rotating Magnetic Pole in the Polishing of the Inner Surface of the Alloy Tube

摩擦学学报. 2018, 38(2): 189 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.02.009>

润滑条件下铜锌合金表面粗糙度对磨损率的影响

Effect of Surface Roughness on Wear Rate of Copper-Zinc Alloy under Lubricated Conditions

摩擦学学报. 2017, 37(5): 625 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.009>

缓蚀剂1,2,4-三唑在铜CMP过程中的作用机理

Mechanism of 1,2,4-Triazole during Copper Chemical Mechanical Planarization

摩擦学学报. 2017, 37(3): 333 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.03.008>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2019230

纯铅化学机械抛光中工艺参数对抛光性能的影响

蔡荣¹, 余家欣^{1*}, 王超²

(1. 西南科技大学 制造过程测试技术教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为获得高质量纯铅表面, 采用化学机械抛光(CMP)的方法并辅以自制抛光液, 研究了胶体二氧化硅抛光颗粒的形状、粒径和浓度、加载压力、抛光头与抛光盘转向和转速、抛光液流量等工艺参数对铅片表面材料去除率和粗糙度的影响. 研究表明: 小粒径异形(眉形)胶体二氧化硅抛光颗粒相较于大粒径球形颗粒更有利于铅片抛光, 抛光颗粒的粒径和浓度对纯铅抛光性能的影响主要取决于铅片表面与胶体二氧化硅颗粒以及抛光垫表面丝绒的耦合作用关系. 随着加载压力、抛光头与抛光盘转向和转速、抛光液流量的改变, 铅片表面和抛光垫之间驻留的层间抛光液的厚度以及状态发生改变, 从而直接影响抛光液的流动性、润滑性和分散性, 以及影响抛光颗粒和化学试剂与铅片表面的机械化学作用, 进而影响抛光质量和材料去除率. 通过对工艺参数影响的研究和对工艺参数的优化, 最终获得了表面粗糙度 R_a 为1.5 nm的较为理想的超光滑纯铅表面, 同时材料去除率能够达到适中的380 Å/min.

关键词: 铅; 化学机械抛光; 工艺参数; 材料去除率; 表面粗糙度

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2020)05-0559-10

Effect of Process Parameters on Polishing Performance of Pure Lead During Chemical Mechanical Polishing

CAI Rong¹, YU Jiaxin^{1*}, WANG Chao²

(1. Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Sichuan Mianyang 621010, China

2. Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Sichuan Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to obtain high-quality pure lead surface, based on self-made polishing slurries, the influence of shape, particle size and concentration of colloidal silica polishing particles, as well as down force, the rotation speed and direction of polishing head / disc and the slurry flow rate on the surface material removal rate and roughness of lead sheet were investigated by chemical mechanical polishing (CMP). The results revealed that, compared with the larger spherical colloidal silica polishing particles, the smaller particle with brow-shaped were more beneficial to the polishing of lead sheet. The influence of particle size and concentration of polishing particles on the polishing performance of pure lead mainly depended on the coupling relationship among lead sheet surface, colloidal silica particles and the lint on

Received 20 November 2019, revised 19 March 2020, accepted 1 April 2020, available online 28 September 2020.

*Corresponding author. E-mail: yujiixin@swust.edu.cn, Tel: +86-816-6089685.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51975492, 51575462), the Science and Technology Research Fund of Sichuan Provincial Science and Technology Department, China (2018JY0245), the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department, China (18ZA0504).

国家自然科学基金项目(51975492, 51575462), 四川省科技厅重大前沿科学技术研究项目(2018JY0245)和四川省教育厅科研重点项目(18ZA0504)资助.

polishing pad surface. With the change of down force, the rotation speed and direction of polishing head / disc as well as the slurry flow rate, the thickness and status of polishing slurries varied at the lead sheet / polishing pad interface, which directly affected the fluidity, lubricity and dispersion of polishing slurries and the chemical-mechanical interaction between polishing particles, chemical reagent and lead sheet surface, thereby affecting the polishing quality and the material removal rate. By the investigation of the influence of process parameters and parameters optimization, this work finally obtained an ideal ultra-smooth pure lead surface with surface roughness of R_a 1.5 nm and the material removal rate of 380 Å/min.

Key words: lead; chemical mechanical polishing; process parameters; material removal rate; surface roughness

铅,作为资源较为丰富的有色金属及有毒重金属,亦作为人类应用最早及最常见的金属,是现代工业中不可或缺的基础金属之一^[1].铅凭借着低熔点、低刚度、高密度和高阻尼等优良性能在如蓄电池、武器弹药、交通建筑和化学化工等各行各业中发挥着极其重要的作用^[1-2].同时,纯铅有着异于其他常见金属的特性,即低硬度,其莫氏硬度为1.5,布氏硬度仅为HBS 3.2~4.5^[1].因此,高表面质量的纯铅试样在我国国防领域的精密物理实验中有着特殊的应用.纯铅这类如此低硬度的金属被统称之为“超软金属”.目前对这类“超软金属”进行超精密表面加工可采用先进的超精密切削或单点金刚石飞切进行,但这类加工技术对机床精度以及稳定性要求极高,且具有加工成本高、耗费工时长,以及不能有效避免刀具在加工表面留下刀痕等缺点^[3-6].

化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)是目前公认的可完美实现材料表面纳米级全局平坦化的技术.该技术是利用工件表面和抛光垫间的层间抛光液,在工件和抛光垫的相对转动下,通过纳米抛光颗粒的机械磨削及各类试剂的化学腐蚀作用共同实现工件表面的材料微量去除,从而获得全局平坦的光洁表面^[7-9].目前CMP技术已经被成功用于如纯铜^[10]、纯铝^[11]和纯金^[12]等软金属的表面超精密加工,并可获得表面粗糙度约1 nm的光滑表面.由于纯铅的硬度远小于铜、铝和金等常见软金属,且塑性流动能力更强,因此用于抛光常见软金属的抛光工艺并不适合纯铅,纯铅的抛光难度更大.目前还几乎未见通过CMP精密加工纯铅的相关研究报道.

在CMP中,影响工件表面质量的因素众多且复杂,需要各种工艺参数的协同作用,使化学和机械作用达到相对平衡,才能获得较为理想的高质量表面.由于纯铅的硬度极低,因此在其CMP加工过程中,如果不能很好地掌握抛光颗粒形状、粒径和浓度、加载压力、转速和抛光液流量等抛光工艺,将导致表面产生划痕、嵌入抛光颗粒等表面缺陷,此外,塑性变形还会引起表层流动形成表面变形层^[13-14].因此,对于纯铅

CMP而言,良好的抛光工艺显得尤为重要.为此,本文作者采用CMP技术通过自制抛光液,研究了胶体二氧化硅抛光颗粒的形状、粒径和浓度、加载压力、抛光头与抛光盘转向和转速、抛光液流量等工艺参数对纯铅抛光过程中的材料去除率和表面粗糙度的影响规律和机理,为纯铅的超精密加工提供了切实可行的工艺参考.

1 试验方法及过程

1.1 试验样品及耗材

本研究所用的纯铅样品为中国工程物理研究院所提供,其质量百分数大于99.99%,铸态多晶.样品被加工成 $\phi 30$ mm \times 3 mm的铅片,并采用三片组合为一体的方式进行试验.通过显微硬度计(HXD-1000TMC,上海泰明)测试获得该铅片的维氏硬度 $HV_{0.2}$ 为3.45 MPa.

本研究中所用抛光垫表面材质为软质丝绒,压缩率极高且寿命较长.如图1所示,通过扫描电子显微镜(JSM-7610F, JEOL, 日本)观测,该抛光垫表面结构呈现出无规则且随机分布的网状微孔,微孔孔隙率高且大小不一,平均直径约为40 μ m.抛光垫的网状微孔最多占总体积的35%^[15].该抛光垫上的多微孔可以更好地承载抛光液,软质丝绒材质也容易吸水,因此该抛光垫具有较强的抛光液储存能力.

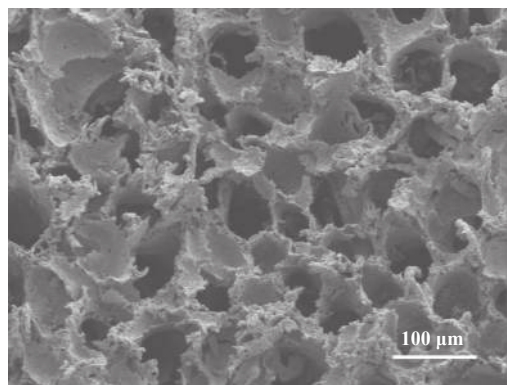


Fig. 1 SEM micrograph of the surface structure of soft polishing pad

图1 软质抛光垫表面结构的SEM图像

本研究中所用的抛光颗粒为三种不同粒径的胶体二氧化硅抛光颗粒,图2所示为生产商提供的三种胶体二氧化硅抛光颗粒形貌的SEM照片.其中,粒径

为30~40 nm的抛光颗粒是外形为眉形(两颗二氧化硅球粘附在一起)的异形颗粒,粒径为40~60 nm和70~90 nm的抛光颗粒均为规则球形颗粒.

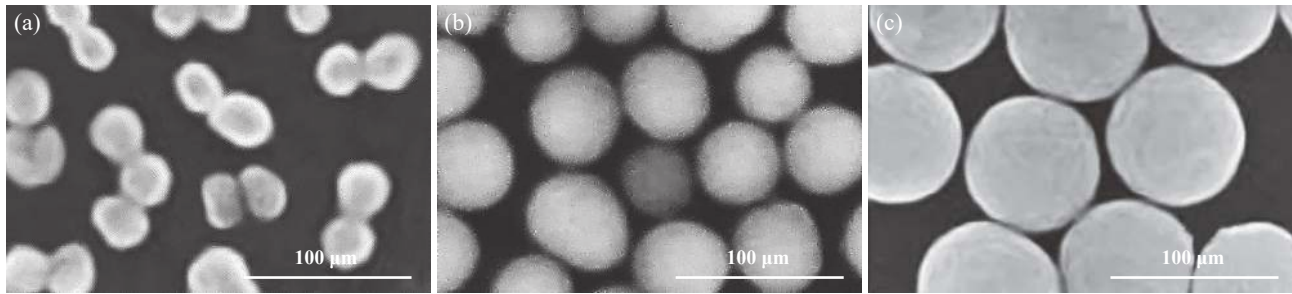


Fig. 2 SEM micrographs of (a) 30~40 nm brow-shaped, (b) 40~60 nm spherical, (c) 70~90 nm spherical colloidal silica polishing particles

图2 (a) 30~40 nm眉形、(b) 40~60 nm球形、(c) 70~90 nm球形胶体二氧化硅抛光颗粒形貌的SEM照片

1.2 抛光试验及表征方法

本研究采用自动压力研磨抛光机(UNIPOL-1200S, 沈阳科晶)进行抛光试验,该抛光机可以自由控制加载压力和自由调节抛光头与抛光盘的转向和转速.抛光试验中,抛光头与抛光盘的中心间距设置为105 mm,环境温度24~26 °C,抛光时间15 min.抛光过程中的铅片表面材料去除率可通过公式(1)计算获得^[16],式中: MRR 为材料去除率,Å/min; Δm 为质量增量,g; ρ 为样品的密度($\rho_{\text{铅}}=11.3 \text{ g/cm}^3$); s 为样品的表面积($s_{\text{铅}}=3\pi \times 1.5^2 \text{ cm}^2$); t 为抛光时间($t=15 \text{ min}$).

$$MRR = \frac{\Delta m \times 10^8}{\rho \times s \times t} \quad (1)$$

其中质量增量通过万分之一电子天平(FA2004G,常州万得)称量抛光前后的质量差获得.每次试验称出5组质量差,求其平均值即为该次试验的质量增量.

抛光结束后,采用无水乙醇冲洗清铅片表面,并对表面进行抗氧化处理和干燥处理.随后利用白光干涉三维轮廓仪(MFT3000, Rtec, USA)对铅片表面进行扫描并计算表面粗糙度(R_a),其扫描区域为222 $\mu\text{m} \times 177 \mu\text{m}$,所有表面粗糙度值均为随机扫描5个区域所求得平均值.

1.3 抛光工艺参数

1.3.1 胶体二氧化硅的影响试验

首先研究胶体二氧化硅抛光颗粒的形状-粒径对抛光性能的影响,试验所用抛光液中各组分及其质量百分数分别为0.1%的胶体二氧化硅抛光颗粒(分别选择上述三种抛光颗粒),3%的丙三醇,0.03%的过氧化氢,以及余量的去离子水.抛光液被调节为弱酸性,pH值为4~6.

在抛光颗粒浓度对抛光性能的影响试验中,所用抛光液中各组分及其质量百分数分别为30~40 nm的眉形胶体二氧化硅抛光颗粒,3%的丙三醇,0.03%的过氧化氢,以及余量的去离子水.抛光液被调节为弱酸性,pH值为4~6.其中,胶体二氧化硅质量百分数梯度设置为0、0.01%、0.03%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%和0.7%.

1.3.2 机械工艺参数的影响试验

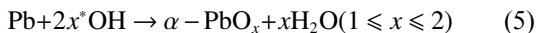
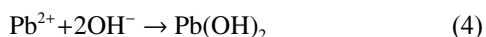
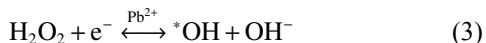
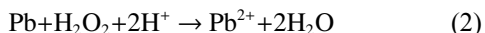
该部分试验中所用抛光液中各组分及其质量百分数分别为0.1%的粒径为30~40 nm的眉形胶体二氧化硅抛光颗粒,3%的丙三醇,0.1%的过氧化氢,以及余量的去离子水.抛光液被调节为弱酸性,pH值为4~6.

对于机械工艺参数的影响试验,均采用控制单一变量法,并设置相对应的工艺梯度进行试验.加载压力对抛光性能的影响试验中,压力梯度设置为3.4、8.1、12.7、17.3和21.9 kPa.抛光头和抛光盘转向对抛光性能的影响试验中,转向和转速设置为抛光头顺时针转动,转速60 r/min;抛光盘逆时针转动,转速60 r/min.抛光头和抛光盘转速对抛光性能的影响试验中,转向和转速设置为抛光头逆时针转动,转速60 r/min;抛光盘逆时针转动,转速20、40、60、80和100 r/min.抛光液流量对抛光性能的影响试验中,流量梯度设置为20、35、50、75、100和125 mL/min.

2 纯铅CMP的机械化学耦合过程

在纯铅的CMP时,抛光液中的过氧化氢作为氧化剂发挥化学作用.在CMP过程中,铅片表面首先与过氧化氢反应生成 Pb^{2+} ,如反应方程(2)所示.接着,生成的 Pb^{2+} 催化过氧化氢分解为 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 OH^- ^[17-18],如

反应方程(3)所示,此时,*OH自由基的氧化性远大于过氧化氢^[19].随后,Pb²⁺与OH作用产生沉淀Pb(OH)₂并吸附在铅片表面,如反应方程(4)所示.同时,铅片还会被*OH自由基进一步氧化成氧化物 α -PbO_x (1≤x≤2)^[20],如反应方程(5)所示.最后,生成的沉淀和氧化物共同作用在铅片表面形成铅(水合)氧化膜Pb(OH)₂/ α -PbO_x (1≤x≤2)^[21].



生成的铅(水合)氧化膜相较于纯铅其硬度和脆性较强^[22].由于纯铅本身极软且展性极强,CMP过程中易在表面产生划痕、嵌入抛光颗粒和发生塑性流动.而生成的铅的氧化膜提高了铅片表面的硬度和脆性,在抛光颗粒的机械磨削下,产生材料去除的同时不易在铅片表面产生划痕和塑性流动,因此有利于光滑表面的形成,同时也能提高抛光系统的稳定性.

抛光液中的丙三醇在纯铅的CMP中作为润滑剂和分散剂发挥作用^[23-24].抛光液中的丙三醇一方面可减弱铅片与抛光垫或/和抛光颗粒间的直接机械摩擦,另一方面还可吸附在抛光颗粒表面,使颗粒间的静电排斥力增强,防止抛光颗粒发生大规模团聚,从而有利于提高铅片表面的抛光质量.

综上,在纯铅的CMP中,过氧化氢与铅片发生氧化反应生成铅的氧化膜,该氧化膜具有较高的硬度和脆性,在机械作用(抛光垫、抛光颗粒、加载压力、转速)下更容易被不断去除且弱化铅的塑性流动.同时,在材料去除过程中,丙三醇起到分散抛光颗粒和界面润滑作用,更有利于形成铅片的高表面质量.本文作者基于对上述机械化学耦合过程的理解,开展了如下工艺参数对纯铅抛光性能的影响研究.

3 结果与讨论

3.1 胶体二氧化硅的影响

3.1.1 二氧化硅颗粒形状-粒径的影响

图3所示为质量百分数为0.1%的胶体二氧化硅抛光颗粒形状-粒径对铅片表面材料去除率及粗糙度的影响.如图3所示,当抛光液中未加入胶体二氧化硅时(无磨粒抛光),铅片表面材料去除率和粗糙度分别为267 Å/min和23.7 nm;当抛光液中加入粒径为30~40 nm的眉形胶体二氧化硅后,铅片表面材料去除率和粗糙

度分别为最高的964 Å/min和最低的2.4 nm;当抛光液中加入粒径为40~60 nm的球形胶体二氧化硅后,铅片表面材料去除率和粗糙度分别为457 Å/min和7.7 nm;当抛光液中加入粒径为70~90 nm的球形胶体二氧化硅后,铅片表面材料去除率和粗糙度分别为481 Å/min和2.9 nm.可以看出,随着球形胶体二氧化硅粒径的增大,铅片表面材料去除率逐渐增大,而表面粗糙度逐渐降低.

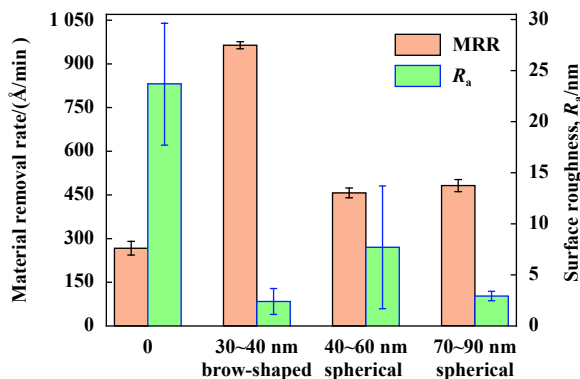


Fig. 3 Effect of shape and particle size of colloidal silica on the polishing performance of pure lead

图3 胶体二氧化硅形状-粒径对纯铅抛光性能的影响

当抛光中无抛光颗粒时,铅片表面和抛光垫直接接触,铅片表面的材料去除主要取决于抛光垫表面的丝绒与铅片表面的机械剪切作用.由于本文中所用的软质抛光垫压缩率极高且锐度低,因此抛光垫与铅片的机械作用较弱,因而材料去除率较低.另一方面,由于抛光垫表面丝绒的不规则性,丝绒和铅片表面的接触状态不稳定,从而易在铅片表面产生划痕等机械损伤,导致表面粗糙度较高.当有抛光颗粒参与抛光时,铅片表面的材料去除更多地取决于抛光颗粒与铅片的相互作用.由于胶体二氧化硅颗粒自身的机械性能强于抛光垫表面的丝绒,因此由抛光颗粒所造成的材料去除率也会明显高于仅抛光垫所造成的去除率.同时,由于抛光颗粒的出现,抛光垫表面不规则丝绒与铅片表面的直接接触区域减少,对铅片表面造成的机械损伤也将减小,故而表面粗糙度降低.上述结论均与Zhu等^[25]在纯铜表面的抛光研究结果相一致.

从图3中还可以发现,使用粒径为30~40 nm的抛光颗粒抛光时,铅片表面材料去除率最高且表面粗糙度最低,说明此时的抛光效果最优.据生产商提供的信息,粒径为30~40 nm的抛光颗粒为两颗胶体二氧化硅球粘附在一起的眉形颗粒.由于眉形颗粒为异形颗粒,相对于形状规则的球形颗粒而言,在同样的加载

压力下, 其颗粒和铅片表面的接触应力较大, 从而可提高材料去除率. 此外, 眉形抛光颗粒与铅片表面发生的接触为双点接触, 在同粒径同浓度下, 单颗粒双点接触对材料有效去除的一致性高于单点接触的球形颗粒, 故此时 30~40 nm 的眉形颗粒获得的表面粗糙度最低. 可以看出, 纯铅 CMP 中更适合采用粒径为 30~40 nm 的异形(眉形)胶体二氧化硅抛光颗粒进行抛光. 本文的后续研究均采用该 30~40 nm 的异形(眉形)胶体二氧化硅进行试验.

3.1.2 二氧化硅颗粒浓度的影响

图 4 所示为 30~40 nm 的异形(眉形)胶体二氧化硅抛光颗粒质量百分数对铅片表面材料去除率及粗糙度的影响. 如图 4 所示, 随着胶体二氧化硅质量百分数从 0 增大到 0.03%, 铅片表面材料去除率约稳定在最低的 258 Å/min, 而表面粗糙度从 23.7 nm 急剧降低至 2.8 nm; 随着胶体二氧化硅质量百分数从 0.03% 增至 0.1%, 铅片表面材料去除率从 258 Å/min 急剧增大到最高的 950 Å/min, 而表面粗糙度约稳定在 2.4~2.8 nm 范围内; 随着胶体二氧化硅质量百分数从 0.1% 增至 0.3%, 铅片表面材料去除率稳定在约 950 Å/min, 而表面粗糙度稳定在最低的 2.4 nm; 随着胶体二氧化硅质量百分数从 0.3% 增至 0.7%, 铅片表面材料去除率从 950 Å/min 缓慢降至 785 Å/min, 而表面粗糙度从 2.4 nm 升至 34.9 nm.

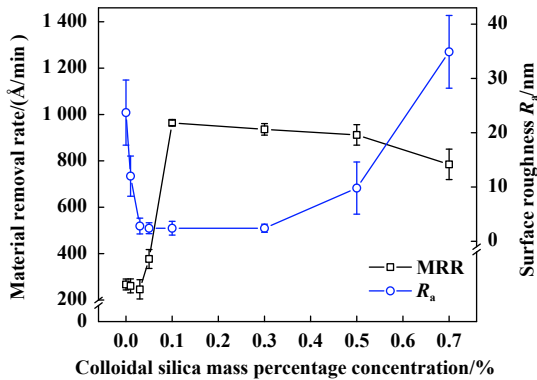


Fig. 4 Effect of colloidal silica concentration on the polishing performance of pure lead

图 4 胶体二氧化硅浓度对纯铅抛光性能的影响

当胶体二氧化硅质量百分数为 0~0.03% 时, 此时抛光液中抛光颗粒较少, 抛光过程中的机械作用更多来源于抛光垫与铅片表面的相互作用, 而非抛光颗粒和铅片表面的相互作用, 因此材料去除率较低. 此时铅片表面大多数区域与抛光垫表面的丝绒直接接触, 这容易使铅片表面产生划痕和塑性变形等机械损伤,

因此该阶段的表面粗糙度较大. 随着胶体二氧化硅质量百分数增至 0.03%~0.1% 时, 此时更多的抛光颗粒参与磨削, 根据 Preston 公式(6)可知材料去除率升高^[26].

$$MRR = \rho NV \quad (6)$$

式中: N 为有效抛光颗粒数量; V 为单个抛光颗粒去除材料的体积. 同时, 由于更多的二氧化硅异形抛光颗粒与铅片表面接触, 抛光颗粒与铅片的球-平面接触有利于形成较低的表面粗糙度^[11, 24].

当胶体二氧化硅质量百分数增至 0.1%~0.3% 时, 随着抛光液中抛光颗粒继续增多, 铅片表面材料去除率和粗糙度保持不变, 这说明在此浓度范围内, 与铅片表面接触的抛光颗粒的总数处于饱和, 而质量百分数 0.1% 即为进入饱和状态的转折点. 但是随着质量百分数的进一步增加, 当质量百分数大于 0.3% 时, 抛光液会在抛光垫表面形成胶冻(残留在抛光垫的胶体二氧化硅与抛光垫表面丝绒杂糅后形成的团聚物)^[27-28], 此时, 肉眼可见抛光垫表面残留着较厚的一层白色物质. 在用毛刷和去离子水洗刷修整抛光垫时, 能看到些许白色残留物流入水中, 且随着洗刷时间的推移白色物质并不能完全去除, 这说明高浓度的颗粒对丝绒型抛光垫有一定的堵塞, 抛光颗粒在界面间难以流动, 进而使材料去除率缓慢降低, 表面粗糙度增大. 可以看出, 纯铅 CMP 的最优异形(眉形)胶体二氧化硅质量百分数为 0.1%~0.3%, 此时能够达到最优的表面粗糙度(R_a 约为 2.4 nm), 以及最高的材料去除率(约 950 Å/min). 本文的后续研究均采用质量百分数为 0.1% 的异形(眉形)胶体二氧化硅进行试验.

3.2 机械工艺参数的影响

3.2.1 加载压力的影响

图 5 所示为铅片表面材料去除率与粗糙度随加载压力的变化曲线. 如图 5 所示, 随着加载压力从 3.4 kPa

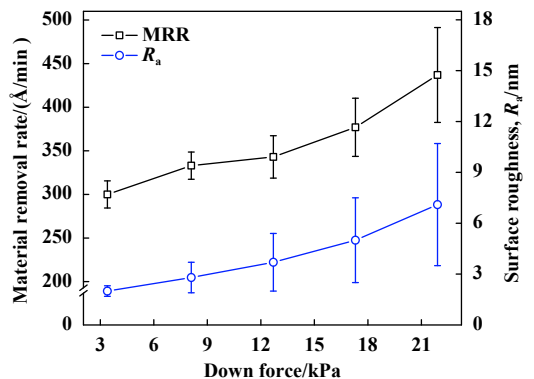


Fig. 5 Effect of down force on the polishing performance of pure lead

图 5 加载压力对纯铅抛光性能的影响

逐渐增至21.9 kPa, 铅片表面材料去除率从最低的300 Å/min逐渐增至437 Å/min, 而表面粗糙度从最低的2.0 nm逐渐升高到7.1 nm.

随着加载压力的增大, 抛光颗粒、抛光垫与铅片之间的摩擦剪切应力增加, 又根据Hernandez等得出的Preston广义公式(7)可知材料去除率升高^[29-30].

$$MRR = kp^av^b \quad (7)$$

式中: p 是加载压力; v 是相对速度; k 是与加载压力和相对速度无关的比例常数; a 和 b 用于衡量加载压力和相对速度对材料去除率的贡献, 值越小表示贡献越小. 另一方面, 随着加载压力的增大, 表面粗糙度也增大. 这是因为加载压力的增加导致铅片表面与抛光垫实际接触面积增加, 抛光过程中层间抛光液的介入减少^[31-32], 铅片表面材料去除的副产物不能被抛光液及时带走, 致使副产物在表面堆积, 在剪切作用下造成铅片表面划伤.

同时, 由于层间抛光液的减少, 抛光液的润滑和散热作用被削弱, 摩擦热会使铅片表面易于发生塑性变形^[33]. 此外, 层间抛光液的减少使化学作用被削弱, 故铅片表层生成的较高硬度的铅氧化膜就越薄, 抛光过程中更多的是铅片基层被磨削, 而低硬度的铅基层在高加载压力下容易产生机械损伤缺陷. 可以看出, 纯铅CMP的加载压力越低表面质量越好. 综上, 纯铅CMP加工过程中建议将加载压力控制在3.4~12.7 kPa, 此时能够达到最优的表面粗糙度(R_a 约为2.0 nm), 以及适中的材料去除率(约300 Å/min). 本文的后续研究均采用3.4 kPa的加载压力进行试验.

3.2.2 抛光头和抛光盘转向的影响

图6所示为当抛光头和抛光盘转速相同时(转速均为60 r/min), 抛光头和抛光盘同向旋转或反向旋转对铅片表面材料去除率及粗糙度的影响. 如图6所示, 当抛光头和抛光盘同向旋转时, 铅片表面材料去除率为300 Å/min, 表面粗糙度为2.0 nm; 当抛光头和抛光盘反向旋转时, 铅片表面材料去除率为310 Å/min, 表面粗糙度为5.7 nm. 可以看出, 抛光头和抛光盘反向旋转时, 铅片表面材料去除率与同向旋转时相当, 但表面粗糙度明显高于同向旋转.

抛光头和抛光盘反向旋转时, 相对转动速度过大, 这将导致铅片表面和抛光垫层间的抛光液离心力增大, 层间抛光液会被迅速地甩出^[31]. 层间抛光液的减少导致直接与铅片表面相互作用的化学试剂和抛光颗粒变少, 生成的铅的氧化膜较薄, 抛光液的润滑性也减弱, 生成的颗粒团聚物增多, 且抛光垫表面的

丝绒和铅片表面接触机率也增加, 同时抛光过程中铅片表面材料去除的副产物难以被带走, 以上因素均能造成表面损伤加剧. 同时, 由于相对转速过大, 丝绒于铅片的高速剪切容易造成铅片表面温度升高, 热积累容易造成铅片表面产生塑性流动, 从而进一步增加表面粗糙度^[32, 34]. 可以看出, 纯铅CMP更适合在抛光头和抛光盘同向旋转的条件下进行. 本文的后续研究均采用抛光头和抛光盘同向旋转的试验条件进行.

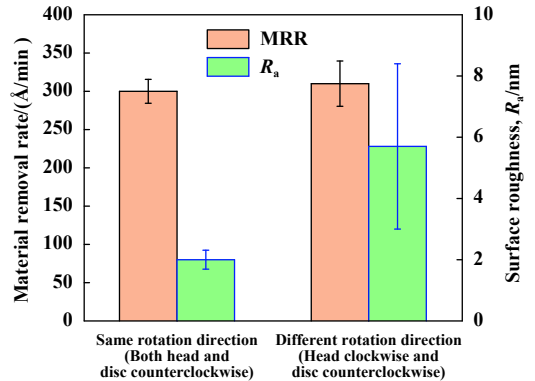


Fig. 6 Effect of polishing head and disc with the same or different rotation direction on the polishing performance of pure lead (the rotation speed of both polishing head and disc is 60 r/min)

图6 抛光头和抛光盘同/反向旋转对纯铅抛光性能的影响(抛光头和抛光盘转速均为60 r/min)

3.2.3 抛光头和抛光盘转速的影响

图7所示为当固定抛光头转速(60 r/min)时, 铅片表面材料去除率与粗糙度随抛光盘转速的变化曲线. 如图7所示, 随着抛光盘转速从20 r/min增至60 r/min, 铅片表面材料去除率从273 Å/min增至最高的305 Å/min,

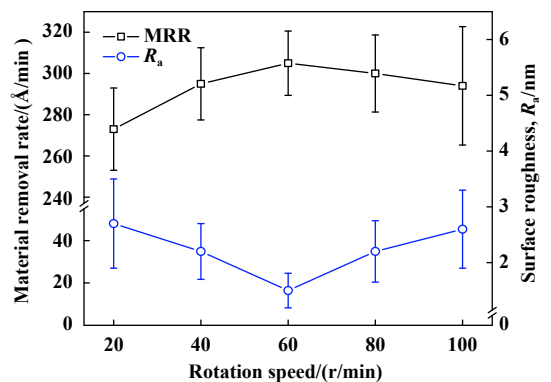


Fig. 7 Effect of polishing disc rotation speed on the polishing performance of pure lead with the fixed rotation speed of polishing head (polishing head and disc have the same rotation direction)

图7 固定抛光头转速时, 抛光盘转速对纯铅抛光性能的影响(抛光头和抛光盘同向旋转)

而表面粗糙度从2.7 nm降至最低的1.5 nm;随着抛光盘转速进一步从60 r/min增至100 r/min,铅片表面材料去除率从305 Å/min降至294 Å/min,而表面粗糙度从1.5 nm升至2.6 nm。

当抛光盘转速低于60 r/min时,随着转速的增加材料去除率增高,这可能和不同转速下铅片表面与抛光垫间的层间抛光液状态相关。Lu等^[35]通过激光诱导荧光技术(LIF)测量了样品与抛光垫间的层间抛光液液膜厚度,发现当抛光盘低速旋转时(转速在20~60 r/min范围),层间抛光液液膜的厚度会随着转速的增加而增加(平均厚度在30~75 μm范围内变化),同时增加的趋势随转速的增加而减缓。这是由于随着抛光盘转速的增加,抛光液在抛光垫上的流动速度增加,这就需要抛光液流场通过增加层间液膜厚度的方式来增加液膜支撑力,以保持液膜的负荷力与加载压力相平衡。郁炜等^[36]和梅锦波^[37]的研究也进一步证实了以上发现。此外,这一结论与公式(7)的推论相一致。

因此,在本文与之对应的抛光盘转速范围内,随着抛光盘转速的增加,铅片表面与抛光垫间的层间抛光液液膜厚度增加,此时更多的过氧化氢参与反应在铅片表面生成氧化膜,而更多的抛光颗粒又可将该氧化膜快速去除,因此材料去除率增加。同时,更厚的液膜其润滑作用和抛光颗粒的分散度更好,且能够顺利带走抛光时铅片表面材料去除的副产物,减小铅片表面的二次损伤。此外,随着转速的增加产生的热量增多,高热量加速了化学反应使铅的氧化膜增厚,从而降低了系列表面缺陷,减小表面粗糙度。

当抛光盘转速高于60 r/min时,随着转速的增加材料去除率降低。在抛光垫高速旋转时,抛光液所受的离心力较高,抛光液在没有进入铅片表面与抛光垫层间区域时即可能被甩出,使得抛光液在抛光垫上分布不均匀^[37]。在同样的加载压力下铅片表面与抛光垫间的间隙变小,抛光液的补充更加困难,因此实际参与抛光的抛光液变少,材料去除率降低,表面粗糙度升高。

可以看出,只有当抛光头和抛光盘转速相同(均为60 r/min)时,才能同时获得最高的铅片表面材料去除率(约305 Å/min)和最低的表面粗糙度(R_a 约为1.5 nm)。这是因为此时层间抛光液液膜厚度最高,实际参与抛光的抛光液最多,二氧化硅抛光颗粒的机械磨削作用和过氧化氢的氧化作用最强,且抛光液的润滑性和抛光颗粒的分散性也最强。此外,在该转速下抛光,抛光液具备较好的流动性,能够顺利带走抛光时铅片表面材料去除的副产物,使新铅基层快速生成,从而机械

作用和化学作用达到相对平衡^[31]。因此,本文的后续研究采用抛光头和抛光盘转速均为60 r/min的试验条件进行。

3.2.4 抛光液流量的影响

图8所示为铅片表面材料去除率与粗糙度随抛光液流量的变化曲线。如图8所示,随着抛光液流量从20 mL/min增至75 mL/min,铅片表面材料去除率从227 Å/min急剧增至357 Å/min,而表面粗糙度从4.0 nm降至最低的1.5 nm;随着抛光液流量从75 mL/min增大到125 mL/min,铅片表面材料去除率稳定在357~380 Å/min最高范围内,而表面粗糙度从1.5 nm缓慢升高到2.6 nm。

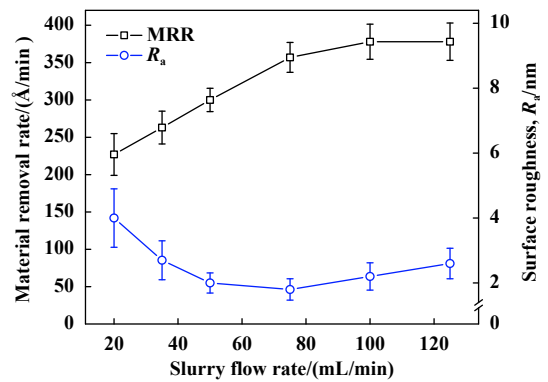


Fig. 8 Effect of slurry flow rate on the polishing performance of pure lead

图8 抛光液流量对纯铅抛光性能的影响

通常,抛光垫具有承载抛光液,传递抛光中剪切应力的作用^[38],而在加载压力和转速恒定的情况下抛光时,控制铅片表面材料的去除主要依靠泵入抛光液的多少为主。当抛光液流量为低于75 mL/min时,随着抛光液流量的增加,抛光垫中承载的抛光液增多,参与抛光的二氧化硅抛光颗粒和化学试剂增加,此时机械除膜作用和氧化成膜作用均增强,从而导致材料去除率增加^[39]。同时,更多的抛光液能及时带走抛光时铅片表面材料去除的副产物,并且还能起到较好的润滑效果,故引起铅片表面粗糙度降低。

当抛光液流量高于75 mL/min时,此时抛光液流量过高,由于加载压力和转速恒定不变,所以当抛光液流量达到一定程度后,单位时间内存留在抛光垫上的抛光液将不再改变,此时抛光垫上的抛光液趋于饱和状态,机械除膜作用、氧化成膜作用、润滑作用和颗粒分散作用也不再改变,故而铅片表面的材料去除率和粗糙度也很难再改变^[27]。可以看出,纯铅CMP的最优抛光液流量(三片直径30 mm相组合的铅片)为75~

100 mL/min, 此时能够达到最优的表面粗糙度(R_a 约为1.5 nm), 以及最高的材料去除率(约380 Å/min).

本研究表明, 在通过控制胶体二氧化硅抛光颗粒形状、粒径和浓度, 优化加载压力、抛光头与抛光盘转

向和转速、抛光液流量, 可获得表面粗糙度 R_a 为1.5 nm的较为理想的超光滑铅片表面, 同时材料去除率能够达到适中的380 Å/min. 图9所示为经过以上最优加工工艺抛光后获得的纯铅实物图和表面三维形貌图.

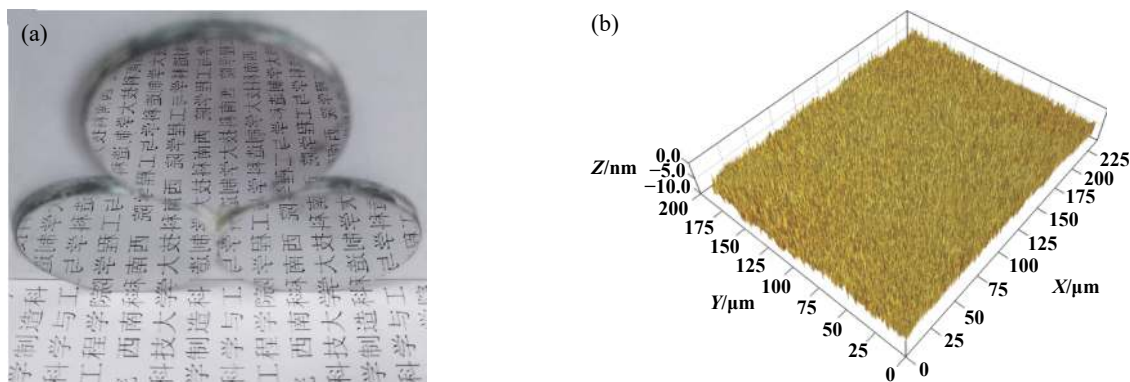


Fig. 9 Photograph (a) and optical profilometry image (b) of pure lead surface by polishing by optimal parameters (R_a 1.5 nm)

图9 最优工艺抛光后的纯铅实物图(a)和表面三维形貌图(b)(R_a 1.5 nm)

4 结论

a. 三片直径30 mm相组合的铅片采用软质抛光垫进行抛光时, 抛光液中异形(眉形)胶体二氧化硅抛光颗粒的粒径和质量百分数分别为30~40 nm和0.1%~0.3%, 加载压力为3.4~1.27 kPa, 抛光头和抛光盘同向旋转且转速相同均为60 r/min、抛光液流量为75~100 mL/min时, 能够得到表面粗糙度 R_a 为1.5 nm的超光滑纯铅表面, 同时材料去除率能达到适中的380 Å/min.

b. 在给定的试验条件下, 随着胶体二氧化硅抛光颗粒粒径或浓度的增大, 抛光颗粒机械磨削作用增强, 抛光垫表面丝绒对铅片表面的机械损伤减弱, 从而造成铅片表面材料去除率升高和表面粗糙度降低. 小粒径异形(眉形)胶体二氧化硅抛光颗粒相较于大粒径球形颗粒更有利于纯铅抛光, 可以得到最高的铅片表面材料去除率和最低的表面粗糙度.

c. 随着加载压力的增加, 铅片表面材料去除率和粗糙度均增加; 当抛光头与抛光盘相对转速低于60 r/min时随着相对转速的减小, 或当相对转速高于60 r/min时随着相对转速的增大, 以及当抛光液流量低于75 mL/min时随着抛光液流量的减小, 铅片表面材料去除率降低和表面粗糙度升高. 这些机械工艺参数对纯铅抛光性能的影响与抛光垫和铅片表面之间驻留的层间抛光液的厚度以及化学机械耦合作用密切相关.

参考文献

- [1] Li Songrui, Tian Rongzhang. Lead and lead alloys[M]. Hengyang: Central South University of Technology Press, 1996(in Chinese) [李松瑞, 田荣璋. 铅及铅合金[M]. 衡阳: 中南工业大学出版社, 1996].
- [2] Xu Chuanhua. Application of land in modern industry[J]. Mining & Metallurgy, 1995, 4(3): 127-130 (in Chinese) [徐传华. 铅在现代工业中的应用[J]. 矿冶, 1995, 4(3): 127-130].
- [3] Abou-El-Hossein K, Olufayo O, Mkoko Z. Diamond tool wear during ultra-high precision machining of rapidly solidified aluminium RSA 905[J]. Wear, 2013, 302(1-2): 1105-1112.
- [4] Steinkopf R, Gebhardt A, Scheiding S, et al. Metal mirrors with excellent figure and roughness[C]. In: Optical Fabrication, Testing, and Metrology III. International Society for Optics and Photonics, 2008, 7102: 71020C.
- [5] Revel P, Khanfir H, Fillit R Y. Surface characterization of aluminum alloys after diamond turning[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 178(1-3): 154-161.
- [6] Liu K, Wu H, Liu P, et al. Ultra-precision machining of aluminium alloy surfaces for optical applications[J]. International Journal of Nanomanufacturing, 2011, 7(2): 116-125.
- [7] Zhao D, Lu X. Chemical mechanical polishing: theory and experiment[J]. Friction, 2013, 1(4): 306-326.
- [8] Li Y. Microelectronic applications of chemical mechanical planarization[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [9] He X, Chen Y, Zhao H, et al. Y_2O_3 nanosheets as slurry abrasives for chemical-mechanical planarization of copper[J]. Friction, 2013, 1(4): 327-332.
- [10] Zhang Wei, Lu Xinchun, Liu Yuhong. Chemical mechanical

- polishing of copper in glycine-H₂O₂ system slurry[J]. Tribology, 2008, 28(4): 366–370 (in Chinese) [张伟, 路新春, 刘宇宏. 氨基乙酸-H₂O₂体系抛光液中铜的化学机械抛光研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(4): 366–370]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2008.04.014.
- [11] Cho W, Ahn Y, Baek C W, et al. Effect of mechanical process parameters on chemical mechanical polishing of Al thin films[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 65(1-2): 13–23.
- [12] Miller M S, Ferrato M A, Niec A, et al. Ultrasoother gold surfaces prepared by chemical mechanical polishing for applications in nanoscience[J]. Langmuir, 2014, 30(47): 14171–14178.
- [13] Cai Wenhua, Yao Huiquan. Chemical polishing of lead[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 1991(1): 20 (in Chinese) [蔡文华, 姚蕙荃. 铅的化学抛光[J]. 理化检验(物理分册), 1991(1): 20].
- [14] Kuang Tongchun, Xue Xinmin, Ye Lanying. Method for preparing lead alloy metallographic sample[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 1997, 33(1): 42–42 (in Chinese) [匡同春, 薛新民, 叶兰莹. 一种制备铅合金相试样方法[J]. 理化检验(物理分册), 1997, 33(1): 42–42].
- [15] McGrath J, Davis C. Polishing pad surface characterisation in chemical mechanical planarisation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153-154: 666–673.
- [16] Jiang L, He Y, Yang Y, et al. Chemical mechanical polishing of stainless steel as solar cell substrate[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(5): P162–P170.
- [17] Jones C W. Applications of hydrogen peroxide and derivatives[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999.
- [18] 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.
- [19] Hariharaputhiran M, Zhang J, Ramarajan S, et al. Hydroxyl radical formation in H₂O₂ - amino acid mixtures and chemical mechanical polishing of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(10): 3820–3826.
- [20] Xu Jing, Li Xiaogang, Wang Zeli, et al. XPS research on passive layers on Pb-Sn alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1217–1227 (in Chinese) [徐璟, 李晓刚, 王泽力, 等. 铅锡合金表面钝化层的XPS研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1217–1227]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0609.2004.07.029.
- [21] Gorantla V R K, Goia D, Matijević E, et al. Role of amine and carboxyl functional groups of complexing agents in slurries for chemical mechanical polishing of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(12): G912–G916.
- [22] Zhuravlev Y N, Korabel'nikov D V. A first principles study of the mechanical, electronic, and vibrational properties of lead oxide[J]. Physics of the Solid State, 2017, 59(11): 2296–2311.
- [23] Chen Jiapeng. Study on the polishing slurry in roll-to-roll CMP ultra-thin 304 stainless steel sheet[D]. Xinxiang: Henan Institute of Science and Technology, 2016(in Chinese) [陈佳鹏. 超薄304不锈钢钢片Roll-to-Roll化学机械抛光液研究[D]. 新乡: 河南科技学院, 2016].
- [24] Zhang Zefang, Zhang Wenjuan, Zhang Shanduan, et al. Chemical mechanical polishing of aluminum alloys using alumina-based slurry[J]. Tribology, 2019, 39(1): 109–117 (in Chinese) [张泽芳, 张文娟, 张善端, 等. 氧化铝抛光液对铝合金化学机械抛光性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(1): 109–117]. doi: 10.16078/j.tribology.2018032.
- [25] Zhu A, He D, He S, et al. Material removal mechanism of copper chemical mechanical polishing with different particle sizes based on quasi-continuum method[J]. Friction, 2017, 5(1): 99–107.
- [26] Chen Yang, Chen Jianqing, Chen Zhigang, et al. Study on ultra-precision polishing of silicon wafer by nanosized abrasives[J]. Tribology, 2004, 24(4): 332–335 (in Chinese) [陈杨, 陈建清, 陈志刚, 等. 纳米磨料对硅晶片的超精密抛光研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 332–335]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2004.04.010.
- [27] Shu Xingjun, He Jianguo, Tao jizhong, et al. The experiments research of Ta-W alloy chemical mechanical polishing[J]. Lubrication Engineering, 2006, (3): 78–80 (in Chinese) [舒行军, 何建国, 陶继忠, 等. Ta-W合金的化学机械抛光实验研究[J]. 润滑与密封, 2006, (3): 78–80]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2006.03.026.
- [28] Li Xiujian, Jing Zhuji, Kang Renke, et al. Study on abrasive effect in copper chemical-mechanical polishing[J]. Tribology, 2005, 25(5): 431–435 (in Chinese) [李秀娟, 金洙吉, 康仁科, 等. 磨料对铜化学机械抛光过程的影响研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(5): 431–435]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2005.05.011.
- [29] Qin K, Moudgil B, Park C W. A chemical mechanical polishing model incorporating both the chemical and mechanical effects[J]. Thin Solid Films, 2004, 446(2): 277–286.
- [30] Hernandez J, Wrschka P, Hsu Y, et al. Chemical mechanical polishing of Al and SiO₂ thin films: the role of consumables[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(12): 4647–4653.
- [31] Zhang Yi. Research on the key technologies of direct optical polishing for aluminum mirror[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2014(in Chinese) [张艺. 金属铝镜直接光学抛光关键技术研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2014].
- [32] Kwon D, Kim H, Jeong H. Heat and its effects to chemical mechanical polishing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 178(1-3): 82–87.
- [33] Huang Huadong, Bian Da, Yang Dalin, et al. Study on chemical mechanical polishing process for magnesium alloy AZ91D[J]. Modern Manufacturing Engineering, 2017, (2): 30–34 (in Chinese) [黄华栋, 卞达, 杨大林, 等. 镁合金AZ91D化学机械抛光工艺研究[J]. 现代制造工程, 2017, (2): 30–34].
- [34] Li Qing, Chen Shaokun, Peng Yanan, et al. Chemical mechanical polishing process parameters of 304 stain less steel[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2016, 36(5): 21–25 (in Chinese) [李庆, 陈绍坤, 彭亚男, 等. 304不锈钢化学机械抛光工艺参数研究[J]. 金刚石

- 与磨料磨具工程, 2016, 36(5): 21–25].
- [35] Lu J, Rogers C, Manno V P, et al. Measurements of slurry film thickness and wafer drag during CMP[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(4): G241–G247.
- [36] Yu Wei, Lv Xun, Lou Feiyan. Effect of polishing speed on slurry film thickness in chemical mechanical polishing[J]. *Light Industry Machinery*, 2008, 26(6): 97–99 (in Chinese) [郁炜, 吕迅, 楼飞燕. CMP加工过程中抛光速度对液膜厚度的影响分析[J]. *轻工机械*, 2008, 26(6): 97–99]. doi: [10.3969/j.issn.1005-2895.2008.06.028](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2895.2008.06.028).
- [37] Mei Jinbo. Research on technology in the chemical-mechanical polishing for aluminum alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2013(in Chinese) [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].
- [38] Zhou Guoan, Chong Baochun, Liu Bin, et al. Study on the property of polishing pad in CMP[J]. *Microscope, Measurement, Microfabrication & Equipment*, 2008, 45(8): 488–491 (in Chinese) [周国安, 种宝春, 柳滨, 等. CMP中抛光垫的性质研究[J]. *显微、测量、微细加工技术与设备*, 2008, 45(8): 488–491].
- [39] Wang Shengli, Yuan Yujie, Liu Yuling. Influence of process parameters on polishing rate of copper in chemical mechanical polishing[J]. *Lubrication Engineering*, 2006, (7): 113–114 (in Chinese) [王胜利, 袁育杰, 刘玉岭. 铜CMP中工艺参数对抛光速率的影响[J]. *润滑与密封*, 2006, (7): 113–114].