

静电自组装制备复合磨粒及其对铜的抛光特性研究

黄亦申, 许雪峰, 姚春燕, 胡建德, 彭伟

(浙江工业大学特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 杭州 310032)

[摘要] 研究苯代三聚氰胺甲醛(BGF)微球与阳离子型聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)、阴离子型聚电解质聚4-苯乙烯磺酸钠(PSS)之间的吸附特性,利用静电自组装技术改变和控制BGF微球的荷电特性,制备出不同形式的 PE_i -BGF/SiO₂复合磨粒,以Zeta电位、透射电子显微镜(TEM)和热重分析(TG)等手段对复合磨粒进行了表征,并利用这些复合磨粒制备了铜片抛光用的复合磨粒抛光液。抛光试验表明,吸附在聚合物微球表面和游离于抛光液中的SiO₂磨粒在抛光中均起到材料去除作用。传统单一SiO₂磨粒抛光液的铜材料去除率为264 nm/min,PE₀-BGF/SiO₂混合磨粒抛光液的铜材料去除率为348 nm/min,PE₃-BGF/SiO₂复合磨粒抛光液的铜材料去除率为476 nm/min。经上述3种抛光液抛光后的铜表面,在5 μm × 5 μm范围内,表面粗糙度R_a从0.166 μm分别降至3.7 nm、2.6 nm和1.5 nm,峰谷值R_p分别小于20 nm、14 nm和10 nm,复合磨粒抛光液对铜片有良好的抛光性能。

[关键词] 化学机械抛光;抛光液;复合磨粒;聚电解质;铜片

[中图分类号] TH117 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2012)10-0082-08

1 前言

甚大规模集成电路(ULSI)的特征尺寸已达到亚微米及以下,其多层金属布线变细,导致电阻率增大、产生的热量增多,造成严重的电迁移现象,影响了ULSI器件的性能。广泛用于ULSI设计中的Al作为互连结构的金属已不能满足器件性能的需要。Cu的电阻率低,抗电迁移率高,Cu/SiO₂系统电阻—电容延迟时间短,由它们构成的器件能满足高频、高集成度、大功率、大容量、使用寿命长的要求,ULSI多层布线金属已由传统的Al向Cu转化。

集成电路衬底及立体化结构层要求有极高的平面度和超光滑表面,化学机械抛光(CMP)是目前能够提供此类全局平坦化的唯一加工方法,Cu的CMP是ULSI制备中的核心技术之一。Cu的CMP技术的重点是研制一种高质、高效的抛光液。包含固、液

两相的抛光液影响CMP的化学腐蚀效应和机械去除效应,是晶片全局平坦化的一个关键因素。Yano等^[1]较早地采用基于静电吸附的无机/有机复合磨粒抛光液对Al、Nb材料进行了CMP试验,弥补了单一磨粒抛光液材料去除率低、表面容易产生划痕等不足。陈志刚等^[2]则采用液相沉淀工艺制备了粒径在150~200 nm的CeO₂/PS复合磨粒,用于硅热氧化片表面的抛光。Armini等^[3]的研究表明,通过静电作用形成的PMMA/SiO₂复合磨粒的抛光性能优于通过硅烷偶联剂处理并形成化学键结合的PMMA/SiO₂复合磨粒。Tani等^[4,5]的研究表明,通过聚合物微球与游离磨粒的相互作用,包含聚合物微球和SiO₂磨粒的抛光液可用于硬质抛光盘条件下的化学机械抛光,抛光后工件周边无塌边。另一类无机/无机复合磨粒则可以提高抛光液的选择性^[6],改善表面微观缺陷^[7]。

[收稿日期] 2012-05-30

[基金项目] 浙江省自然科学基金重点项目(Z1080625)

[作者简介] 许雪峰(1964—),男,浙江宁波市人,浙江工业大学教授,主要研究方向为精密与超精加工工艺与装备;

E-mail: xuxuefeng@zjut.edu.cn

当无机磨粒与有机微球具有同种极性电位时,很难通过静电作用形成复合磨粒。通过聚电解质改变有机微球的荷电特性,增强无机磨粒与有机微球的静电吸附能力,是制备无机/有机复合磨粒的一种有效方法,其理论基础是静电层层自组装(LbL)技术^[8]。LbL技术在染料^[9]、医药^[10]和纳米薄膜^[11]等领域已有广泛应用。

本文研究了苯代三聚氰胺甲醛(BGF)微球与阳离子型聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)、阴离子型聚电解质聚4-苯乙烯磺酸钠(PSS)之间的静电吸附作用,通过改变和控制BGF微球的荷电特性,研究基于静电吸附作用的BGF/SiO₂复合磨粒制备方法,并利用这些复合磨粒抛光液进行铜片的抛光试验,着重分析了吸附在聚合物微球表面的和游离的SiO₂磨粒在抛光中的作用机制,评价了混合磨粒与复合磨粒的化学机械抛光性能。

2 试验材料和试验方案

2.1 试验材料

苯代三聚氰胺甲醛微球(平均粒径2 μm,杭州精彩化工有限公司生产);阳离子型聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(20%水溶液,平均分子量 $M_w = 2 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$,Sigma-Aldrich生产);阴离子型聚电解质聚4-苯乙烯磺酸钠(30%水溶液,平均分子量 $M_w = 7.0 \times 10^4$,Sigma-Aldrich生产);聚乙烯硫酸钾(PVSK,Wako生产);甲苯胺兰(TB,Wako生产);FA10C6201型单一SiO₂磨粒铜抛光液(平均粒径30 nm,天津晶岭电子材料科技有限公司生产)。

2.2 试验方案

2.2.1 聚合物微球吸附聚电解质

以KOH为酸碱调节剂,配制pH=10.5、浓度为3.0%(质量分数)的BGF悬浮液。将BGF悬浮液分为若干份,每份50 mL,分别加入不同量的PDADMAC。悬浮液用超声振荡10 min,使PDADMAC充分吸附在BGF微球表面。各取10 mL吸附聚电解质的BGF悬浮液,用离心机在3 000 r/min下离心分离10 min,移取上清液2 mL,用PVSK溶液滴定,以TB为指示剂,确定溶液中剩余PDADMAC的含量,进而得出PDADMAC在BGF微球表面的吸附量。取出各种不同PDADMAC吸附量的BGF悬浮液少量,稀释后测BGF微球的表面Zeta电位。

取已饱和吸附PDADMAC的BGF悬浮液,经离

心、洗涤、溶解、离心,除去未吸附的多余PDADMAC。将获得的改性BGF微球配制成pH=10.5、浓度3.0%(质量分数)的悬浮液。将悬浮液分成若干份,每份50 mL,加入不同量的PSS,超声振荡10 min,使PSS充分吸附在改性BGF微球表面。各取10 mL吸附PSS的BGF悬浮液,用离心机在3 000 r/min下离心分离10 min,移取上清液2 mL,再加入一定量的PDADMAC,用PVSK溶液滴定,以TB为指示剂,确定溶液中剩余PDADMAC的含量,进而得出上清液中以及在BGF微球表面的PSS吸附量。取出各种不同PSS吸附量的BGF悬浮液少量,稀释后测BGF微球的表面Zeta电位。

为方便表达,将吸附多层聚电解质的BGF微球用PE_i-BGF表示,PE₀-BGF表示未经改性的BGF微球,PE₁-BGF表示经第1层聚电解质PDADMAC吸附的BGF微球,PE₂-BGF表示经第2层聚电解质PSS改性的BGF微球,以此类推。

取pH=10.5、饱和吸附PDADMAC后的BGF悬浮液,经离心、洗涤、再溶解,除去未吸附的多余PDADMAC。再加入饱和量的PSS,经超声、离心、洗涤、再溶解,除去未吸附的多余PSS。重复上述步骤,交替吸附PDADMAC和PSS。每吸附一层电解质后均取出少量PE_i-BGF悬浮液,稀释后测各种PE_i-BGF微球的表面Zeta电位。

2.2.2 抛光液配制、热重分析(TG)和透射电子显微镜(TEM)观察

FA10C6201抛光液、未改性BGF微球按比例混合,用去离子水稀释,用KOH调节pH值至10.5,超声振荡10 min,得到PE₀-BGF/SiO₂混合磨粒抛光液。

FA10C6201抛光液、吸附PDADMAC或交替吸附PDADMAC/PSS的PE_i-BGF微球按比例混合,用去离子水稀释,用KOH调节pH值至10.5,超声振荡10 min,得到PE_i-BGF/SiO₂复合磨粒抛光液。

取各种混合磨粒、复合磨粒抛光液少量,用离心机在3 000 r/min下离心分离10 min。取适量沉淀物在真空干燥箱中干燥,在Pyris1 TGA型热分析仪上进行热失重分析;同时取少量沉淀物再溶解在pH=10.5的去离子水中,用JEM-1230型透射电子显微镜观察BGF微球与SiO₂磨粒的吸附情况。

2.2.3 抛光试验

以UNIPOL-1260型研磨抛光机(沈阳科晶设备制造有限公司生产)为抛光试验平台。工件为33 mm × 20 mm的铜片,纯度99.95%,厚度

(1 ± 0.02) mm, 表面粗糙度 R_a 为 $0.166 \mu\text{m}$, 用石蜡对称粘贴在载样盘上。抛光液为各种 PE_r-BGF 微球和 FA10C6201 型单一 SiO₂ 磨粒抛光液调配成的各种混合或复合磨粒抛光液。抛光基本工艺参数如下: 抛光压强 20.7 kPa, 抛光时间 60 min, 抛光液 pH = 10.5, 抛光液流量 35 mL/min, PE_r-BGF 微球浓度 3% (质量分数), 工作台与载样盘的转速均为 50 r/min。抛光前后的铜片厚度用精度为 $1 \mu\text{m}$ 的高度测量仪测量, 得出抛光材料去除率。

3 结果与讨论

3.1 阳离子聚电解质在 BGF 微球表面的吸附行为及对微球表面 Zeta 电位的影响

经测定, 试验用 pH = 10.5 的抛光液中 SiO₂ 磨粒的 Zeta 电位为 -43.1 mV, 商品状态 BGF 微球在 pH = 10.5 的溶液中的 Zeta 电位值为 -42.3 mV, 两者在溶液中呈静电斥力。

PDADMAC 是强阳离子型聚电解质, 在溶液中与带相反电荷颗粒表面的吸附主要依靠静电吸引^[12]。图 1 中 *a* 曲线是 pH = 10.5 时, 浓度为 3.0% (质量分数) 的 BGF 悬浮液对 PDADMAC 的吸附曲线。由图 1 可知, BGF 对 PDADMAC 的吸附量 Γ 随聚电解质浓度 C_{PDADMAC} 的提高而增加, 在 450 mg/L 附近达到较大值, 为 1.939 mg/g; 继续增加聚电解质浓度, 吸附量变化不大, 说明吸附已基本达到平衡。

图 1 中 *b* 曲线为 pH = 10.5 时吸附 PDADMAC 聚电解质后 BGF 微球的 Zeta 电位变化情况。由图可知, 只要少量的阳离子聚电解质 PDADMAC, 就可以使 BGF 微球的 Zeta 电位很快变正。PDADMAC 的添加量达到 225 mg/L 以后, BGF 的 Zeta 电位保持在 32 mV 左右, 不再继续增加, 说明此时 PDADMAC 在 BGF 微球表面的吸附基本保持平衡。

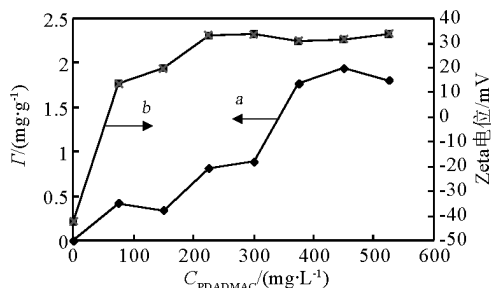


图 1 BGF 微球上 PDADMAC 的吸附曲线及 BGF 微球表面 Zeta 电位曲线

Fig. 1 Adsorption isotherms of PDADMAC on BGF particles and its Zeta potential

3.2 阴离子聚电解质在改性 BGF 微球表面的吸附行为及对微球表面 Zeta 电位的影响

阴离子型聚电解质 PSS 可以通过静电作用吸附在改性后带正电的 BGF 微球表面。图 2 中 *a* 曲线是 pH = 10.5 时浓度为 3.0% (质量分数) 的 PDADMAC 改性 BGF 悬浮液对 PSS 的吸附情况。由图 2 可知, 改性 BGF 对 PSS 的吸附量随着聚电解质浓度的提高而增加, 在 525 mg/L 附近达到较大值, 为 4.220 mg/g; 继续增加 PSS 浓度, 吸附量变化不大, 说明吸附已基本达到平衡。

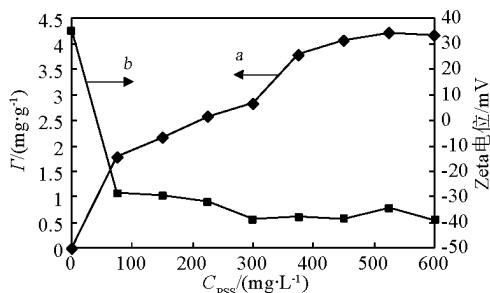


图 2 改性 BGF 微球上 PSS 的吸附曲线及 BGF 微球表面 Zeta 电位曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of PSS on modified BGF particles and its Zeta potential

图 2 中 *b* 曲线为吸附 PSS 聚电解质后 BGF 微球的 Zeta 电位变化情况。由图 2 可知, 只要少量的 PSS 就可以改变 BGF 微球的 Zeta 电位。当 PSS 添加量达到 450 mg/L 后, BGF 微球的 Zeta 电位基本保持在 -38 mV 左右, 说明此时 PSS 在 BGF 微球表面的吸附基本保持平衡。

3.3 BGF 微球交替吸附阴/阳离子聚电解质及其表面 Zeta 电位的变化

采用静电自组装技术, 在 BGF 微球表面交替吸附 PDADMAC/PSS。图 3 是吸附不同层数聚电解质的 BGF 微球的表面 Zeta 电位变化曲线, 从中可以看出, BGF 微球的表面 Zeta 电位随着吸附层数的增加而发生有规律的正负交替变化, 这是由于吸附阳离子聚电解质的 BGF 微球在吸附第二层阴离子聚电解质时, 发生了电荷过偿^[13], 使 BGF 微球表面的电荷极性发生逆转, 并为进行第三层阳离子聚电解质组装提供了基础。电荷过偿的交替发生, 反映在 Zeta 电位图上, 就是 Zeta 电位值正负有序地交替变化。

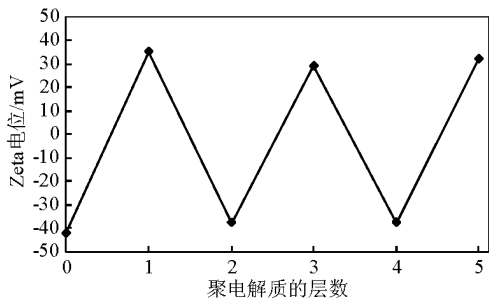


图3 Zeta 电位随 BGF 微球表面聚电解质吸附层数的变化

Fig. 3 Effect of layer number of polyelectrolyte on Zeta potential

3.4 BGF 微球与 SiO₂ 磨粒的吸附

离心试验表明, 30 nm 粒径的 SiO₂ 磨粒在 3 000 r/min 离心转速下无法从抛光液中分离出来。混合磨粒 PE₀-BGF/SiO₂ 在 pH = 10.5 溶液中的 TEM 照片如图 4a 所示。BGF 微球周围的 SiO₂ 磨粒数量很少, 说明当 SiO₂ 磨粒与 BGF 微球的 Zeta 电位相差不大时, 由于两者间呈现斥力势能, 在抛光液中基本无法吸附在一起。因此利用这两种粒子制备的抛光液可称做混合磨粒抛光液。

图 4b 是经离心分离后得到的 PE₁-BGF/SiO₂ 复合磨粒在 pH = 10.5 溶液中的 TEM 照片。由图可知, BGF 微球表面粗糙, 表面吸附的 SiO₂ 磨粒明显可见, 说明吸附在 PE₁-BGF 微球表面的 SiO₂ 磨粒可抵抗离心作用力, 形成了稳定可靠的覆盖层。这是由于经阳离子聚电解质改性后的 PE₁-BGF 微球, Zeta 电位由负变正, 与 SiO₂ 磨粒间的静电引力增大, 吸附 SiO₂ 磨粒的能力增强。

图 4c 和 d 为 PE₃-BGF/SiO₂ 和 PE₅-BGF/SiO₂ 复合磨粒在抛光液中的 TEM 照片。与单层吸附的图 4b 相比, 交替吸附 PDADMAC 和 PSS 后的 BGF 微球表面吸附 SiO₂ 磨粒的能力有所增强。这是由于线状的聚电解质 PDADMAC 和 PSS 在 BGF 微球表面吸附后, 微球表面变得粗糙, 最终分散在这些表面的正电荷更容易吸附带负电的 SiO₂ 磨粒。对比图 4c 与 d, 吸附 3 层或 5 层聚电解质后, BGF 微球表面 SiO₂ 磨粒的吸附量并无明显区别。

3.5 混合、复合磨粒的热重分析

图 5 是 BGF 微球和各种 PE_i-BGF/SiO₂ 磨粒的热重曲线。由图 5 可知, 单一 BGF 微球的热失重约为 88 %, 混合磨粒 PE₀-BGF/SiO₂ 的热失重约为 87.4 %, 说明只有极少量 SiO₂ 磨粒吸附到了未改

性的 BGF 微球表面。吸附 1 层 PDADMAC 的复合磨粒 PE₁-BGF/SiO₂ 热失重量为 80.7 %, 说明复合磨粒中 SiO₂ 磨粒的含量增加, 改性后带正电的 BGF 微球吸附 SiO₂ 磨粒的能力增强。吸附 3 层聚电解质 (PDADMAC/PSS/PDADMAC) 的复合磨粒 PE₃-BGF/SiO₂ 热失重量为 76.3 %, BGF 微球吸附 SiO₂ 磨粒的能力继续增强。继续增加聚电解质的吸附层数, 复合磨粒 PE₅-BGF/SiO₂、PE₇-BGF/SiO₂ 的热失重分别为 77.6 %、77.2 %, 与吸附 3 层聚电解质相比, 复合磨粒中的 SiO₂ 磨粒含量变化不大。

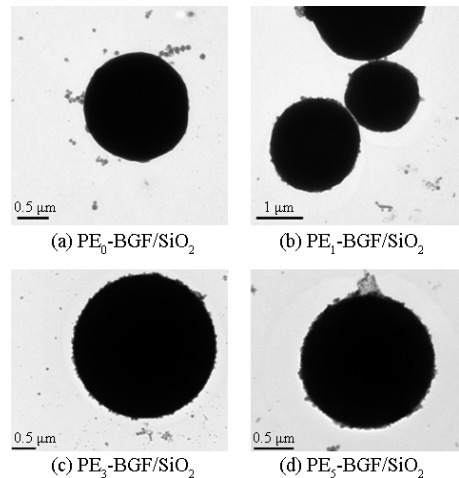


图4 不同复合磨粒的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of different composite abrasives

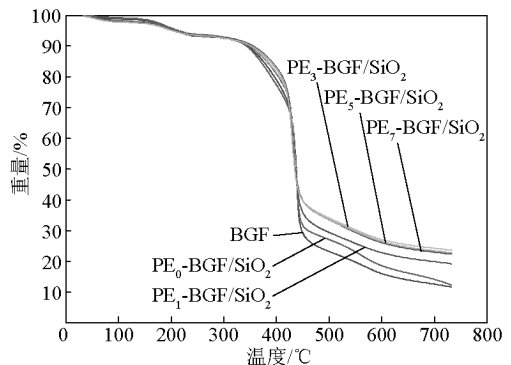


图5 不同聚电解质吸附层数 BGF/SiO₂ 复合磨粒 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of different polyelectrolyte multilayer modified BGF/SiO₂ composite abrasives

3.6 单一、混合和复合磨粒抛光液的抛光性能比较
利用碱性 SiO₂ 抛光液抛光铜, 首先铜被抛光液中氧化剂氧化, 在铜表面生成一层薄氧化层 (CuO), 接着氧化层被抛光液中的 SiO₂ 水溶胶磨料磨除而

在溶液中形成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 与溶液中的有机碱络合而生成铜铵络离子^[14]。因此,当抛光液中 SiO_2 磨粒的浓度为零时,仅有抛光垫对铜表面的氧化层机械摩擦,材料去除率很低。当抛光液中存在 SiO_2 磨粒时,磨粒可将 Cu 表面凸起的氧化物膜磨去,促进新的铜表面被氧化腐蚀,材料去除率迅速提高。图 6 是抛光液中游离 SiO_2 磨粒浓度 C_{SiO_2} 变化时进行铜片抛光试验的结果。由图 6 可知,传统抛光液去除游离 SiO_2 磨粒后的材料去除率很低,说明抛光垫对腐蚀层的机械划擦作用较弱;抛光液中仅有 BGF 微球,其材料去除率也较低,说明 BGF 微球对腐蚀层的机械划擦作用也较弱,这与 BGF 微球数量远小于 SiO_2 磨粒数量有关;抛光液中存在 $\text{PE}_1\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒但没有游离 SiO_2 磨粒时,材料去除率则有大幅提高,说明吸附在 BGF 微球表面的 SiO_2 磨粒能明显促进对腐蚀层的机械划擦。当抛光液中游离 SiO_2 磨粒的浓度增加到 5% (质量分数) 时,3 种抛光液的材料去除率均有大幅提高,说明游离于抛光液中的 SiO_2 磨粒可以促进抛光接触区域的有效磨粒数,机械划擦作用进一步加强。当抛光液中的游离 SiO_2 磨粒浓度达到 15% ~ 20% (质量分数) 时,3 种抛光液的材料去除率均可保持在较高值,并且 $\text{PE}_1\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒抛光液的材料去除率最大。

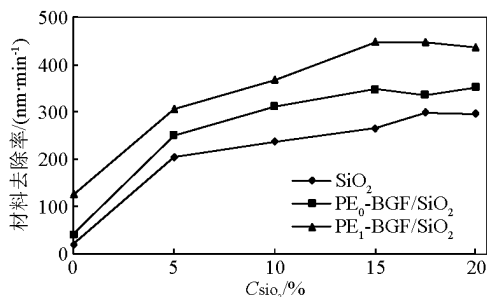


图 6 抛光液中游离 SiO_2 磨粒浓度对铜去除率的影响

Fig. 6 Effect of concentration of free silica abrasives on material removal rates of copper

图 7 是保持游离 SiO_2 磨粒浓度为 15% (质量分数) 不变,利用 $\text{PE}_0\text{-BGF/SiO}_2$ 混合磨粒抛光液以及各种 $\text{PE}_i\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒抛光液进行铜片抛光试验的结果。由图 7 可知,各种 $\text{PE}_i\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒抛光液的材料去除率均大于 $\text{PE}_0\text{-BGF/SiO}_2$ 混合磨粒抛光液,说明吸附在 BGF 微球表面的 SiO_2 磨粒促进了材料的去除作用。结合复合磨粒的热重分析, $\text{PE}_1\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒的 SiO_2 磨粒吸附量

小于 $\text{PE}_3\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒,后者的材料去除率大于前者;吸附 3、5、7 层聚电解质后形成的复合磨粒吸附 SiO_2 磨粒的能力差别不大,其材料去除率基本一致。

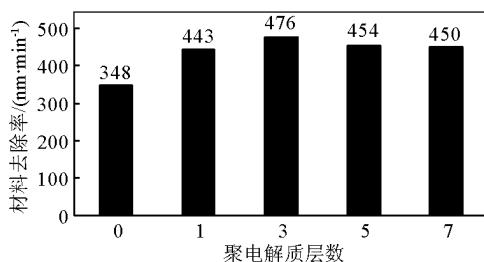


图 7 不同改性 BGF 微球的铜 CMP 去除率
Fig. 7 Effect of layer number of polyelectrolyte on material removal rates of copper

上述试验结果表明,利用混合或复合磨粒抛光液进行化学机械抛光时,无机磨粒、聚合物微球、抛光垫与工件间的相互作用影响了材料去除率。首先,利用混合磨粒或复合磨粒抛光时,抛光液中的聚合物微球在抛光压力的作用下嵌入到抛光垫突起中,在抛光垫和工件之间起到微型抛光垫的作用,微球与工件接触变形区域是主要的抛光接触区域。由于聚合物微球与工件的接触区域要小于单一磨粒抛光时抛光垫突起与工件的接触区域^[15,16],导致接触区域中的 SiO_2 磨粒受到的抛光压力增大,磨粒嵌入工件腐蚀层的深度增大,材料去除率有提高的倾向。其次,利用混合磨粒抛光时,借助聚合物微球与工件的相对运动,游离在抛光液中的 SiO_2 磨粒可以进入接触区域成为有效磨粒,实现材料的去除,如图 8a 所示;利用复合磨粒抛光时,吸附在复合磨粒表面的 SiO_2 磨粒分布密度远大于游离于抛光液中的 SiO_2 磨粒密度,这些磨粒一旦进入接触区域,就成为有效磨粒,对腐蚀层起到强的机械去除作用。同时,抛光液中的游离 SiO_2 磨粒也可以通过聚合物微球与工件的相对运动,卷入接触区域成为有效磨粒,如图 8b 所示。最后,聚合物微球将抛光垫与工件隔开,有利于充沛的抛光液进入抛光区域,有利于抛光产物脱离腐蚀层并及时通过抛光液排出,避免异物划伤工件。上述 3 方面的原因导致复合磨粒具有较高的材料去除能力,且加工后工件的表面质量也较好。

经单一 SiO_2 磨粒抛光液、 $\text{PE}_0\text{-BGF/SiO}_2$ 混合磨粒抛光液和 $\text{PE}_3\text{-BGF/SiO}_2$ 复合磨粒抛光液抛光后铜片的原子力显微镜 (AFM) 微观三维形貌如图 9a、b 和 c 所示。利用单一 SiO_2 磨粒抛光液对铜

进行 CMP 试验时,在 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 范围内铜片的表面粗糙度 R_a 在 $1.1 \sim 3.7\ \text{nm}$ 变化,峰谷值 R_{pv} 在 $20\ \text{nm}$ 以内(忽略铜片表面污点的影响,下同),表面可见严重的机械划伤;利用混合磨粒抛光液时,铜片的表面粗糙度 R_a 在 $1.3 \sim 2.6\ \text{nm}$ 变化,峰谷值 R_{pv} 在 $14\ \text{nm}$ 以内,表面机械划伤有所减少;利用复合磨粒抛光液时,铜片的表面粗糙度 R_a 在 $0.4 \sim 1.5\ \text{nm}$ 变化,峰谷值 R_{pv} 在 $10\ \text{nm}$ 以内,表面划痕明显减少。从 AFM 测试结果可以推断:利用单一磨粒抛光液抛光铜片时,抛光产物不易通过抛光液脱离抛光区域,容易划伤较软的铜抛光面;利用混合磨粒抛光液时,聚合物微球将抛光垫与铜片隔开,抛光产物能通过抛光液及时排出,划痕明显减少;利用复合磨粒抛光液抛光时,一方面抛光产物能通过抛光液及时排出,另一方面此时材料去除率较高,能在相同加工时间内更多地去除表面材料,消除表面原始划痕,并且快速去除在抛光过程中可能产生的新的划痕,最终使铜片表面划痕显著减少, R_a 和 R_{pv} 值最小。因此,复合磨粒抛光液既具有高的材料去除能力,又能保证工件表面低的粗糙度及缺陷率,在金属互连层材料、低介电材料以及硅衬底等的化学机械抛光中具有应用价值。

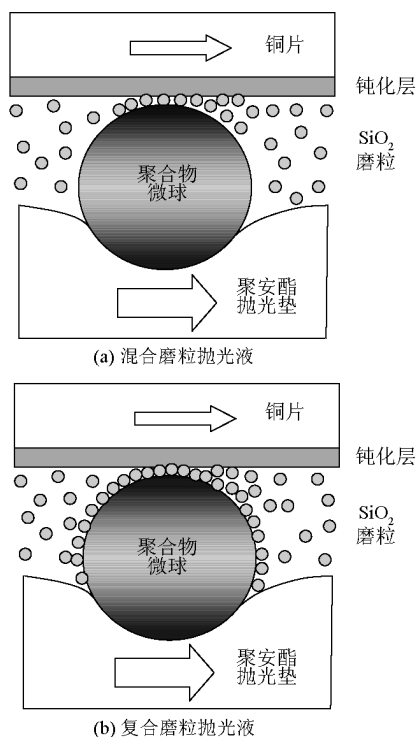


图 8 利用不同抛光液的抛光示意图
Fig. 8 Schematics of polishing using different slurries

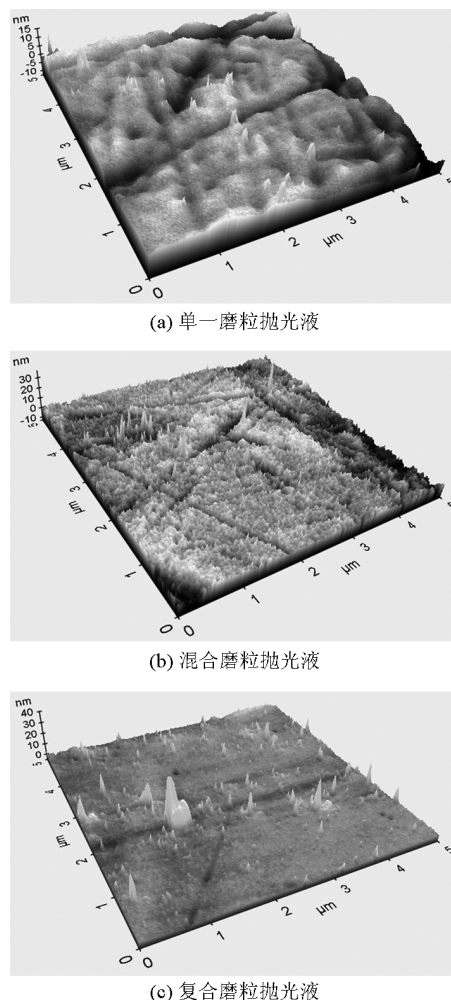


图 9 不同抛光液抛光后铜片表面 AFM 微观形貌
Fig. 9 AFM images of copper wafer surface polished with different slurries

4 结语

1) 在 $\text{pH} = 10.5$ 、浓度 3.0% (质量分数) 的溶液中, BGF 微球对阳离子型聚电解质 PDADMAC 的饱和吸附量为 $1.939\ \text{mg/g}$, 继续吸附阴离子型聚电解质 PSS 的饱和量为 $4.220\ \text{mg/g}$ 。BGF 微球表面交替吸附 PDADMAC/PSS 后, 其表面 Zeta 电位随着吸附层数的增加而发生有规律的正负交替变化。

2) 经聚电解质改性的 BGF 微球吸附无机 SiO_2 磨粒的能力提高。TEM 照片表明吸附 SiO_2 磨粒后的 BGF 微球表面毛糙, SiO_2 磨粒覆盖层明显可见。TG 分析表明, 聚电解质改性可提高 BGF 微球吸附 SiO_2 磨粒的能力, 3 层聚电解质 (PDADMAC/PSS/PDADMAC) 改性后的 BGF 微球能吸附约 11.7% (质量分数) 的 SiO_2 磨粒, 更多层聚电解质改性后的

BGF 微球吸附 SiO₂ 磨粒的能力变化不显著。

3) 传统单一 SiO₂ 磨粒抛光液的铜材料去除率为 264 nm/min, PE₀-BGF/SiO₂ 混合磨粒抛光液的铜材料去除率为 348 nm/min, PE₃-BGF/SiO₂ 复合磨粒抛光液的铜材料去除率为 476 nm/min。试验结果表明, 吸附在聚合物微球表面的 SiO₂ 磨粒和游离的 SiO₂ 磨粒在抛光中均起到材料去除作用。经上述 3 种抛光液抛光后的铜表面, 在 5 μm × 5 μm 范围内, 表面粗糙度 R_a 分别小于 3.7 nm、2.6 nm 和 1.5 nm, 峰谷值 R_{pv} 分别小于 20 nm、14 nm 和 10 nm, 复合磨粒抛光液改善铜片的表面质量最为显著。

参考文献

[1] Yano H, Matsui Y, Minamihaba G, et al. High-performance CMP slurry with inorganic/resin abrasive for Al/low K Damascene [C]//Materials Research Society Symposium Proceedings, 2001, 671: M2.4.1 - M2.4.6.

[2] 陈志刚, 陈 杨, 隆仁伟. 包覆型 CeO₂/SiO₂ 和 CeO₂/聚苯乙烯复合磨料的制备及其化学机械抛光性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1880 - 1885.

[3] Armini S, Whelan C M, Moinpour M, et al. Composite polymer core - silica shell abrasives effect of polishing time and slurry solid content on oxide CMP[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(9): H243 - H247.

[4] Lu Y, Tani Y, Kawata K. Proposal of new polishing technology without using a polishing pad[J]. CIRP Annals -Manufacturing Technology, 2002, 51(1): 255 - 258.

[5] 许雪峰, 马兵迅, 胡建德, 等. 无抛光垫化学机械抛光技术研究[J]. 中国机械工程, 2008, 19(20): 2407 - 2411.

[6] Jindal A, Hegde S, Babu S V. Chemical mechanical polishing using mixed abrasive slurries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(7): G48 - G50.

[7] 肖保其, 雷 红. 纳米 SiO₂/CeO₂ 复合磨粒的制备及其抛光特性研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(2): 103 - 107.

[8] Gero Decher. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277: 1232 - 1237.

[9] 袁俊杰, 周树学, 游 波, 等. 纳米二氧化硅包覆颜料的黄的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 1998 - 2001.

[10] 刘亚军, 朱以华, 张素秋, 等. 以三聚氰胺甲醛微球为模板的空腔胶囊的制备与应用[J]. 过程控制学报, 2004, 4(6): 513 - 518.

[11] 刘明贤, 孙 颖, 甘礼华, 等. 静电自组装制备 CdTe 量子点纳米薄膜[J]. 无机材料学报, 2008, 23(3): 557 - 561.

[12] Somasundaran P, Krishnakumar S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface[J]. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 123/124(1/3): 491 - 513.

[13] 何成毅. 聚电解质多层膜包覆多孔 CaCO₃ 药物控释体系[D]. 广州: 华南理工大学, 2005: 31.

[14] 王 新, 刘玉岭. ULSI 铜互连线 CMP 抛光液的研制[J]. 半导体学报, 2002, 23(9): 1006 - 1008.

[15] 许雪峰. 复合磨粒化学机械抛光技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010: 111 - 144.

[16] Luo Jianfeng, Dornfeld D A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2001, 14(2): 112 - 133.

Preparation of composite abrasives by electrostatic self-assembly method and its polishing properties in Cu chemical mechanical polishing

Huang Yishen, Xu Xuefeng, Yao Chunyan, Hu Jiande, Peng Wei

(Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education & Zhejiang Province, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

[Abstract] The absorption characteristics of cationic polyelectrolyte PDADMAC and anionic polyelectrolyte PSS on benzoguanamine formaldehyde (BGF) particles are investigated. The charging characteristics of BGF particles are changed and controlled using electrostatic self-assembly method. A variety of PE_i-BGF/SiO₂ composite abrasives are obtained. The as-prepared samples are analyzed by Zeta potential analysis, transmission electron microscope (TEM) and thermogravimetric (TG) analysis. The composite abrasives slurries are prepared for copper polishing. The polishing results indicate that it is SiO₂ abrasives, not only coated SiO₂ abrasive on polymer particles but also free SiO₂ abrasive in slurry, that offer the polishing action. The material removal rates of copper polishing are 264 nm/min, 348 nm/min and 476 nm/min using single SiO₂ abrasive slurry, PE₀-BGF/SiO₂ mixed abrasives

slurry and $\text{PE}_3\text{-BGF/SiO}_2$ composite abrasives slurry respectively. The surface roughness R_a of copper wafer (with $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ district) is decreased from $0.166\ \mu\text{m}$ to $3.7\ \text{nm}$, $2.6\ \text{nm}$ and $1.5\ \text{nm}$, and the surface peak-valley values R_{pv} are less than $20\ \text{nm}$, $14\ \text{nm}$ and $10\ \text{nm}$ using these kinds of slurries respectively.

[**Key words**] chemical mechanical polishing; polishing slurry; composite abrasives; polyelectrolyte; copper

(上接 72 页)

Prototype test study on mechanical characteristics of segmental lining structure of underwater railway shield tunnel

He Chuan^{1,2}, Feng Kun^{1,2}, Yan Qixiang^{1,2}, Qi Chun^{1,2}

(1. MOE Key Laboratory of Transportation Tunnel Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. Department of Tunnel and Underground Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

[**Abstract**] In view of the first underwater railway shield tunnel, Guangzhou Zhujiang River Shiziyang shield tunnel, the prototype test is carried out against its segmental lining structure by using "Multi-function Shield Tunnel Structure Test System". And the mechanical characteristics of segmental lining structure using straight assembling and staggered assembling are studied deeply. The results show that the mechanical characteristics of segmental lining structure vary from different water pressure. Especially after cracking, the high water pressure plays a significant role in slowing down the growing inner force and deformation. It is also testified that the failure characteristic varies between straight assembling structure and staggered assembling structure. Shear failure often occurs nearby longitudinal seam when using straight assembling.

[**Key words**] underwater railway shield tunnel; segmental lining structure; prototype test; tenon joint; failure characteristics