

氧化铝-g-聚丙烯酰胺复合磨粒的制备及表征

雷 红* 卢海参

(上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘要: 为提高 α - Al_2O_3 磨粒在水基介质中的分散稳定性, 采用接枝聚合方法制备了 Al_2O_3 -g-聚丙烯酰胺复合粒子。采用 FTIR、XPS、TOF-SIMS、激光粒度仪、SEM、沉降试验等对氧化铝复合粒子结构及分散性能等进行了表征。结果表明, 聚丙烯酰胺以化学键形式接枝到 Al_2O_3 粒子表面, 形成聚丙烯酰胺为壳, Al_2O_3 为核的复合磨粒; 接枝改性后的 Al_2O_3 粒子分散性明显提高, 并且其分散性与 Al_2O_3 表面接枝量密切相关。

关键词: Al_2O_3 磨粒; 接枝聚合; 分散性; 化学机械抛光

中图分类号: O614; TH117

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1763-04

Preparation and Characterization of Alumina-g-polyacrylamide Composite Abrasive

LEI Hong* LU Hai-Shen

(Research Center of Nano-science and Nano-technology, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: In order to enhance the dispersion stability of alumina abrasive in chemical mechanical polishing (CMP) slurry, the alumina particles grafted with polyacrylamide were prepared. The resulting composite particles were characterized by means of FTIR, XPS, TOF-SIMS, SEM and laser particle size analyzer as well as settlement test. The results indicated that polyacrylamide chain was grafted onto the surface of Al_2O_3 particles to form the core/shell type structure with alumina particles as core and polyacrylamide chains as shell. The prepared composite abrasive in deionized water exhibited better dispersibility and dispersion stability than pure alumina abrasive. The dispersibility of the composite abrasive was much dependent on the grafting ratio of polyacrylamide, the average diameter of the composite particles decreased with the grafting ratio.

Key words: Al_2O_3 abrasive; grafting polymerization; dispersibility; chemical mechanical polishing

化学机械抛光技术 (chemical mechanical polishing, 简称 CMP) 是目前广泛采用的几乎唯一的全局平面化技术, 广泛应用于集成电路、计算机硬盘等先进电子产品制造中部件表面的高精度平整化^[1,2]。CMP 抛光液由纳米粒子研磨剂(磨粒)、化学腐蚀剂及介质水组成, 是 CMP 技术的关键要素^[3]。CMP 抛光液中, 磨粒特性如粒子大小、分散稳定性等直接影响抛光后的表面质量^[4,5], 已被公认的是抛光液中的大颗粒是抛光后表面划痕的主要来源, 因而必须予以消除^[5]。

α -氧化铝超细粒子是目前广泛采用的 CMP 磨料^[6-8], 但实际使用中, 由于粒子小、活性大, 分散好的抛光液在存放过程中粒子非常容易团聚, 生成大粒子, 降低了粒子的分散性。并且由于 α -氧化铝粒子硬度大(仅次于金刚石), 大的氧化铝粒子进而影响抛光质量, 造成表面粗糙并产生抛光划痕。对超细粒子进行表面改性是提高其分散性的有效途径^[9,10], 但迄今对 α -氧化铝磨粒进行表面改性还未见报道。为此, 本文对 α -氧化铝粒子进行了表面改性, 即通过自由基聚合在粒子表面接枝上亲水的高分

收稿日期: 2007-07-16。收修改稿日期: 2007-09-05。

国家自然科学基金(No.50575131)、国家 973 计划(No.2003CB716201)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hong_lei2005@yahoo.com.cn; Tel: 021-66133800-805

第一作者: 雷 红, 男, 39 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: CMP 技术。

子链段,进而对制备的复合磨粒在水基介质中的分散性及分散稳定性进行了分析。

1 实验部分

1.1 氧化铝-g-聚丙烯酰胺的制备

将 5 g α - Al_2O_3 粉体 (晶粒尺寸为 50 nm, 纯度 99.99%, 中国铝业公司) 加入 100 mL 无水乙醇 (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 中, 超声分散, 分散液放入三口烧瓶中。加入 2.5 克硅烷偶联剂 KH570 (工业级, 上海耀华化工厂), 搅匀。加热至回流, 反应 8 h, 离心分离。用无水乙醇洗涤多次, 去除过多的硅烷偶联剂, 在真空干燥箱中干燥, 得到经 KH570 硅烷偶联剂改性的 Al_2O_3 粒子。

将 2 g 上述改性后的 Al_2O_3 粒子加入 50 mL 去离子水中, 超声分散, 后于烧瓶中抽真空, 充氮气反复 3 次, 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 加入 3.5 g 丙烯酰胺 (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 单体和 0.035 g 过硫酸铵 (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 引发剂, 恒温反应 8 h。用去离子水洗涤 6 次, 再将产物放入索氏抽提器中, 以水为溶剂, 回流温度下抽提 48 h, 以除去均聚物, 后真空干燥。得到聚丙烯酰胺接枝的 Al_2O_3 复合粒子 (记为 Al_2O_3 -g-PAM)。采用不同的丙烯酰胺单体量, 重复以上实验, 可得到一系列 Al_2O_3 表面接枝不同聚丙烯酰胺比率的 Al_2O_3 -g-PAM 复合粒子。

1.2 Al_2O_3 -g-PAM 复合磨粒的表征

采用 FTIR (AVATAR 370 型, 美国 Nicolet 公司, KBr 压片法)、XPS (KRA TOS XSAM 800 型, 激发源: Mg K α , 1 253.6 eV, 12.5 kV $\times$ 18 mA; 真空度优于 2×10^{-7} Pa; FRR 分析器模式: FRR 以沾污碳 C1s = 284.6 eV 为能量参考)、ToF-SIMS (TRIFT II 时间飞行二次质谱仪, Ga $^+$ 脉冲离子束的能量为 15 keV, 抽出电流为 2 μA , 离子束电流为 600 pA, 脉冲宽度为 17.5 ns, 脉冲频率为 10 kHz, 离子束扫描范围为 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, 扫描时间为 2 min) 对 Al_2O_3 -g-PAM 复合磨粒的结构进行表征。接枝率采用灼烧法测试, Al_2O_3 -g-PAM 粒子在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧前后的重量差除以样品的起始重量, 为该样品的接枝率。

配制浓度为 2% 的样品悬浮液 (取 2 g 样品加入 100 g 去离子水, 超声分散 30 min)。采用激光粒度仪 (Zetasizer 3000HS A 型, 英国马尔文仪器有限公司) 测试粒子的粒径分布及 ξ 电位。采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜观察粒子在水中的分散情况。采用

Spectrumlab 22PC 型可见分光光度计在 500 nm 的波长下测定 Al_2O_3 水悬浮液的透光率, 根据透光率的变化情况, 表征 Al_2O_3 粒子在水中的分散稳定性^[11]。

2 结果与讨论

图 1 为 α - Al_2O_3 磨粒改性前后的 FTIR 图谱。可见, 改性前后, 3 400 cm^{-1} 附近都存在吸收峰, 它属于氧化铝的 -OH 伸缩振动峰。与纯氧化铝相比, 硅烷化后 Al_2O_3 粒子在 1 719 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 对应于 KH570 酯基中 C=O 吸收峰, 同时在 1 638 cm^{-1} 处出现了 C=C 吸收峰, 表明硅烷偶联剂已通过化学键偶联到 Al_2O_3 粒子表面。进一步接枝聚合后, 可见在 1 652 cm^{-1} 出现了强的吸收峰, 它应归因于聚丙烯酰胺中羰基的特征吸收。

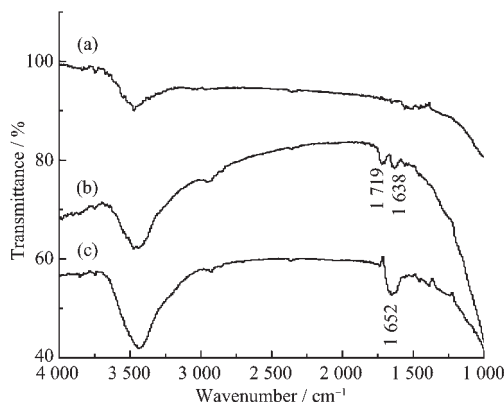


图 1 α -氧化铝粒子的 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of pure α - Al_2O_3 (a), α - Al_2O_3 modified with KH570 (b) and α - Al_2O_3 -g-PAM with 5.6% grafting ratio (c)

图 2 为 α - Al_2O_3 粒子接枝前后的 XPS 分析结果。可见, 与纯氧化铝相比, Al_2O_3 -g-PAM 的 $\text{Al}2p$ 峰强度明显减弱, 而 C1s 峰强度有了明显的增强, 由于 XPS 的测量范围是厚度 ≤ 10 nm 的表面元素, 表明 α - Al_2O_3 粒子表面由于接枝聚丙烯酰胺而覆盖了一层高分子层, 从而降低了 Al 的原子浓度。并且, 对比接枝前后的 XPS 图谱还可以发现, 接枝后表面出现了 N 的峰, 进一步从图 3 可见, N1s 的结合能为 403.6 eV, 对应于聚丙烯酰胺中的 N, 表明聚丙烯酰胺已成功接枝到 Al_2O_3 表面上。

图 4 为 Al_2O_3 -g-PAM 的 TOF-SIMS 谱图。可见, 正离子图谱中出现了 Al 元素质谱峰, 而负离子图谱中, 在质荷比 m/z 为 26 处可以观察到 CN-碎片离子, 进一步说明聚丙烯酰胺已经成功接枝到了 Al_2O_3

粒子表面。

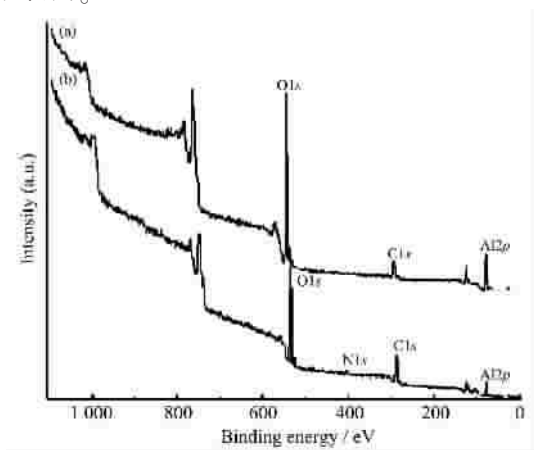


图 2 α -氧化铝粒子的 XPS 宽分布图谱

Fig.2 Wide distribution XPS spectra of pure α - Al_2O_3 (a) and α - Al_2O_3 -g-PAM with 5.6% grafting ratio (b)

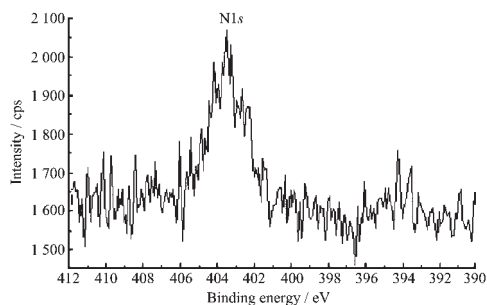


图 3 α - Al_2O_3 -g-PAM(接枝率为 5.6%)的 N1s 谱图

Fig.3 N1s XPS spectrum of α - Al_2O_3 -g-PAM with 5.6% grafting ratio

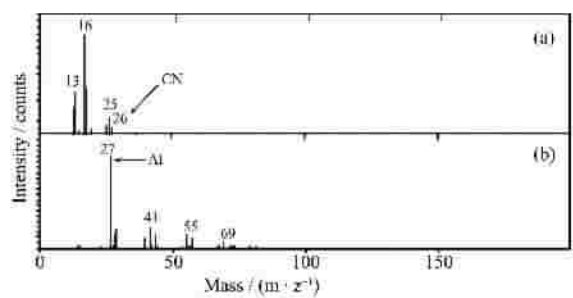


图 4 α - Al_2O_3 -g-PAM(接枝率 5.6%)的 TOF-SIMS 谱图

Fig.4 TOF-SIMS spectra of anions (a) and cations (b) of α - Al_2O_3 -g-PAM particles with 5.6% grafting ratio

图 5 是激光粒度仪测得的接枝率对复合粒子水基分散液的平均粒径(D_{50})的影响曲线,可见,随着接枝率的提高,复合粒子的粒径逐渐减小。纯氧化铝(即接枝率为 0 时)的粒径为 $3.107 \mu\text{m}$;当接枝率为 8.02%,复合粒子粒径减小到 $1.705 \mu\text{m}$ 。表明接枝改性明显降低了 α - Al_2O_3 粒子团聚,提高了粒子的分散性。进一步采用 SEM 观察纯 Al_2O_3 和 Al_2O_3 -g-PAM 在水中的分散情况,如图 6 所示。可见,纯

Al_2O_3 颗粒团聚严重,接枝聚丙烯酰胺后, Al_2O_3 粒子分散性显著改善。

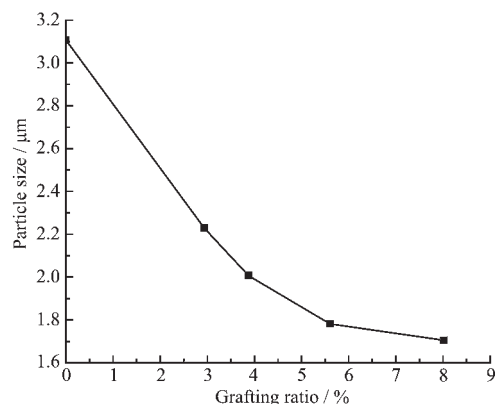
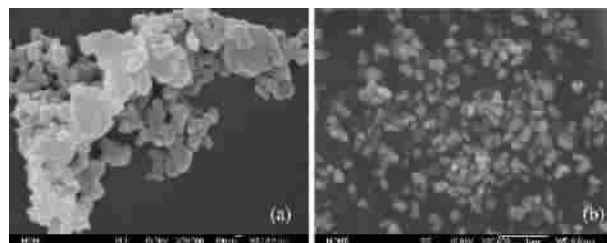


图 5 接枝率对 Al_2O_3 -g-PAM 粒子粒径的影响

Fig.5 Effect of grafting ratio on particle size of α - Al_2O_3 -g-PAM



(a) Pure α - Al_2O_3 particles (b) α - Al_2O_3 particles with 8.02% grafting ratio

图 6 接枝前后 α - Al_2O_3 粒子的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of α - Al_2O_3 particles before and after grafting

为考察接枝前后水介质中 α - Al_2O_3 粒子表面电荷特性的变化,对粒子的 ξ 电位进行了测量。图 7 为 Al_2O_3 -g-PAM(接枝率 5.6%)的 ξ 电位与 pH 的关系曲线,同等条件下采用纯氧化铝作为对比。可见, Al_2O_3 颗粒经聚丙烯酰胺接枝后荷电特性产生了较大的变化。纯 Al_2O_3 的 IEP(零 ξ 电位点)在 pH 值=8.5

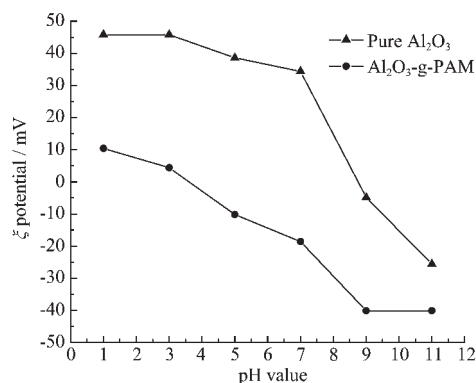
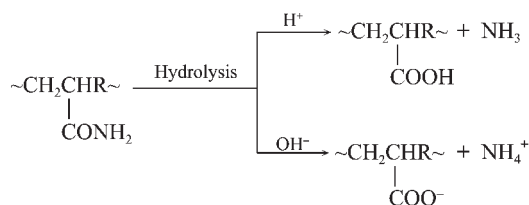


图 7 α - Al_2O_3 -g-PAM 粒子的 ξ 电位与 pH 值关系曲线

Fig.7 Relationship between ξ potential of α - Al_2O_3 -g-PAM particles and pH value

附近,而 Al_2O_3 -g-PAM 的 IEP 位于 $\text{pH}=3.5$ 附近,换句话说,当 Al_2O_3 颗粒表面接枝上聚丙烯酰胺后,IEP 向酸性移动。并且在弱碱条件下, Al_2O_3 -g-PAM 比纯 Al_2O_3 表现更高的 ξ 电位绝对值。 ξ 电位绝对值越大,粒子在介质中热力学稳定性越高,表明弱碱性条件下, Al_2O_3 -g-PAM 更利于制得稳定的分散液。 Al_2O_3 -g-PAM 粒子表面这种电荷的变化和 IEP 的移动可能与 Al_2O_3 粒子表面接枝物聚丙烯酰胺在水介质中的水解有关。其水解反应如下:



水解反应在中性或酸性介质中速率很低,在碱性介质中相对容易进行。水解聚丙烯酰胺的羧酸基团以 -COOH 存在或解离为 -COO^- ,解离的 -COOH 基团的分数与溶液的 pH 值密切相关。当溶液处于强酸性($\text{pH}<3$)时, -COOH 几乎不解离;当溶液处于碱性($\text{pH}>8$)时, -COOH 全部解离。因而,随着 pH 值提高, -COOH 解离分数增加,聚合物的表面电荷表现为从中性变化到高的负电性。

为考察粒子在水介质中的分散稳定性,对 Al_2O_3 -g-PAM(5.6%接枝率)水悬浮液的透光率随存放时间的变化进行了测试,并同时以纯氧化铝作为对比,结果见图 8。可见,随着时间的延长,纯 Al_2O_3 粒子分散液的透光率快速上升,10 d 后,透光率达到 90%以上,表明纯 Al_2O_3 粒子分散稳定性差,10 d 已几乎完全沉降。而接枝聚丙烯酰胺后,可以发现,分散液的透光率大大下降,存放初期(2~3 d),分散液的透光率几乎为 0,存放 15 d 后,透光率仍在 40%

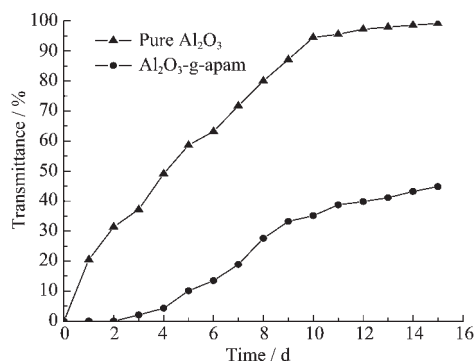


图 8 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 粒子的沉降稳定性

Fig.8 Relationship between transmittance of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM slurry and settlement time

左右。透光率越小,分散稳定性越好,亦即 Al_2O_3 -g-PAM 粒子水悬浮液的稳定性大大提高。

接枝聚丙烯酰胺后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子在水介质中分散性能的提高可能与以下因素有关:(1) 聚丙烯酰胺水解,产生 -COO^- ,提高了粒子表面电荷,增加了粒子之间的电荷排斥力,使粒子在热力学上更加稳定;(2) 枝链聚丙烯酰胺为高分子长链,通过高分子链的相互作用力在粒子表面形成外壳,其空间阻碍作用阻止了粒子间的团聚;(3) 枝链聚丙烯酰胺为水溶性高分子,可在介质水中溶解,从而提高粒子的亲水性、易润湿性,溶剂化效应使得粒子的表面能大大降低,能在介质中稳定存在。这几种作用力的综合作用,使得 Al_2O_3 -g-PAM 粒子与纯 Al_2O_3 粒子相比,表现出优异的分散性及分散稳定性。

3 结 论

采用自由基接枝聚合方法制备了 Al_2O_3 -g-聚丙烯酰胺复合磨粒。FTIR、XPS、TOF-SIMS 分析表明聚丙烯酰胺已成功接枝到 Al_2O_3 粒子表面。对 Al_2O_3 粒子水基分散液的激光粒度仪、SEM、分光光度计测试表明,接枝聚丙烯酰胺后 Al_2O_3 粒子的分散性及分散稳定性明显提高,并且其分散性能与 Al_2O_3 粒子表面接枝的聚丙烯酰胺比率密切相关。

参考文献:

- [1] Ali I. *Solid State Technology*, **1994**,**34**:63~70
- [2] Lei H, Luo J B. *Wear*, **2004**,**257**:461~470
- [3] LEI Hong(雷 红), LUO Jian-Bin(雒建斌), ZHANG Chao-Hui(张朝辉). *Shanghai Daxue Xuebao(Journal of Shanghai University)*, **2003**,**9**(6):494~502
- [4] Zhou C H, Shan L, Hight R, et al. *Tribology Transaction*, **2002**,**45**(2):232~230
- [5] Basim G B, Adler J J, Mahajan U, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(9):3523~3528
- [6] Lei H, Luo J B, Lu X C. *Chinese Journal of Mechanical Engineering(English Edition)*, **2006**,**19**(4):496~499
- [7] LEI Hong(雷 红), ZHU Yu-Liang(褚于良), TU Xi-Fu(屠锡富). *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2005**, **35**(9):1425~1428
- [8] LU Hai-Shen(卢海参), LEI Hong(雷 红). *Runhua Yu Mifeng(Lubrication Engineering)*, **2007**,**32**(2):102~104
- [9] Rong M Z, Zhang M Q, Shi G, et al. *Tribology International*, **2003**,**36**:697~707
- [10] Rong M Z, Ji Q L, Zhang M Q, et al. *European Polymer Journal*, **2002**,**38**:1573~1582
- [11] Wang Y, Xu Y F. *Journal of Hefei University of Technology*, **2002**,**25**(1):123~126