

摩擦电化学与摩擦电化研磨 抛光研究进展

翟文杰

(哈尔滨工业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 评述了水基介质和非水基介质中摩擦电化学的研究现状和进展, 总结了摩擦电化学控制机理, 进而在总结分析硬脆材料研抛机理的基础上提出摩擦电化研磨原理, 指出摩擦电化研磨可望成为微电子基材高效研抛与平坦化的关键技术

关键词: 摩擦电化学; 腐蚀磨损; 摩擦控制; 摩擦电化研磨

中图分类号: TH117.2; TG115.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)01-0092-05

摩擦电化学是涉及材料学、电磁学、力学、热力学及表面物理化学和表面工程等多学科知识高度交叉的综合边缘学科。作为摩擦学的新兴分支学科,“摩擦电化学”应用电化学理论和技术研究摩擦系统中固体表面发生的各种物理和化学的变化,如界面吸附过程和表面修饰膜的形成过程^[1]以及腐蚀磨损过程中表面膜的行为以及腐蚀磨损控制^[2],并通过研究电极表面摩擦状况的改变与电极电位的关系,揭示外加电势对系统摩擦学性能的影响机理。目前,水基介质下摩擦电化研究已日臻成熟,人们开始着重于非水基介质摩擦电化学^[3]和对边界润滑下摩擦和磨损的电化学控制^[4]及其应用等方面的研究。

1 水基介质下的摩擦电化学

在水基介质下金属与金属或非金属摩擦时,金属表面发生的电化学过程促其表面改性,从而影响系统的摩擦磨损行为^[5]。研究发现,金属表面的控制电位、介质的pH值,以及影响摩擦或润滑状态的压强等工况参量对系统的摩擦磨损特性有很大影响^[6~10],并可应用电化学手段对水基摩擦系统表面膜的物理化学性质及其摩擦学特性进行控制^[7,11~13]。

在摩擦电化学系统中,金属的电极电位对双电层状态、电极反应种类以及速度、边界膜的生成与溶解等具有重要影响。关于外加电势对摩擦副间相互作用的影响机理,最初学者认为电势可以改变摩擦界面的

硬度从而影响摩擦磨损性能,或将摩擦系数随电极电势变化归因于双电层作用和一定电势范围下气体的产生。目前普遍认为^[11],电势对边界摩擦性能的影响可归结为如下几方面的作用:通过双电层产生的静电斥力来减小摩擦接触面接触压力,从而减小实测摩擦系数;通过双电层(或外加)电场促使极性分子在摩擦表面的吸附(或解吸)而影响摩擦;通过外加电场控制电极反应形成的边界反应膜来改变摩擦磨损特性。但是,多种影响机制的综合作用、运动过程中摩擦状态的改变以及摩擦表面物理化学性质变化的非可逆性,均使摩擦电化学系统的主动控制变得复杂难行。

水基介质下摩擦电化学可用于实现塑性加工过程的减摩耐磨,如针对铜丝拉拔加工, $\text{Sn}^{[14]}$ 应用水基乳化液下的摩擦电化润滑技术^[15],减少拉拔摩擦力达35%,而且降低模具磨损,使铜线表面的质量有较大提高。

水基介质下的摩擦电化学可应用三电极电化学的稳态测量方法和瞬态测量方法^[16,17]。随着微纳米科学和测试技术的发展,形成了将扫描隧道显微镜、原子力显微镜和电化学电解池结合一体,在微纳米范围进行原位观测与研究的电化学扫描探针显微镜技术,并在表面钝化膜和局部腐蚀等腐蚀电化学机理研究方面取得了进展^[18]。该扫描探针技术包括扫描开尔文探针、扫描参比电极和扫描原子力摩擦技术,由于可以从微观尺度得到电化学氧化和还原过程的详

基金项目: 黑龙江省博士后启动基金资助项目(ABQQ 24408004)。

收稿日期: 2005-01-13; 修回日期: 2005-03-17/联系人翟文杰, e-mail: zhaiwenjie@hit.edu.cn

作者简介: 翟文杰,男,1964年生,博士,教授,目前主要从事摩擦电化学理论与应用研究

细信息,进而清晰地揭示其机理,该技术已成为电化学研究的热点之一^[19]。

2 非水基介质下的摩擦电化学

非水基介质下,因导电率低,传统的电化学测试和分析方法不再适用。而由于矿物油作为非水溶性润滑剂的广泛使用,许多研究者针对油基介质边界润滑或混合润滑下的金属摩擦副,采用直接加电的“二电极法”考察了外加电压对其摩擦磨损和跑合性能的影响^[20~22]。研究发现,外加电压极性对摩擦系数和磨损量及跑合性能均有明显的影响,其中阳极氧化膜的形成及其特性是影响的关键问题。

对含有添加剂的油润滑摩擦副, Morizur 等^[23]发现,外加电压有助于含磷减摩抗磨层的形成。为了达到改善机件润滑、减少摩擦和机械磨损的目的, Tung 等^[24,25]分别采用电化学预沉积技术和在线沉积技术,通过控制试件表面之间减摩耐磨层的形成,使摩擦系数降低 35%,且大幅减轻了摩擦副的磨损。

我们考察了钢-钢摩擦副在不同润滑剂润滑下的摩擦磨损性能以及外加电压对摩擦磨损性能的影响^[26]。结果表明:在极性添加剂润滑条件下,外加电压及其极性对摩擦磨损性能的影响效果取决于其对金属表面极性分子吸附膜的影响程度。在无极性添加剂的基础油润滑下,外加电压通过电化学氧化还原反应生成金属钝化膜并对摩擦磨损性能产生影响。

在对非水基摩擦电化学系统的分析手段上, Wang 等^[27]在 1987 年采用交流阻抗技术分析了几种添加剂的成膜性能,后来又应用循环扫描技术(cyclic voltammetry)研究 ZDDP 的成膜反应速率^[28],该技术已广泛用于通过抗氧化剂残量评价润滑油的寿命。

应该说明,非水基介质的电化学作用因介质中极性分子的反应性质不同难以建立如水基电解质一般的电化学氧化还原理论。为了解决非水基介质电导率低以及提高测试精确度等问题,英国帝国理工大学^[29]开发了通过加入支持电解液(supporting electrolyte)及减小工作电极尺寸和极间距的“2 或 3 电极式”非水基电化学分析技术(循环扫描和阻抗谱技术)研究润滑添加剂的反应。该技术可结合扫描隧道显微镜、原子力显微镜和电化学微电池,通过原位观测研究外加电势控制电化学反应和摩擦力的机理。

3 摩擦电化学研抛

3.1 研抛技术原理概述

在微电子工业领域中,为了保证大规模集成电路

(LSI)为主的电子元器件材料的性能,必须首先获得无加工变质层及无表面损伤的超精研磨抛光(简称研抛)表面。此类材料硬且脆,可加工性差,因此对该类材料的高效研抛已引起了研究者的普遍关注,并研究出许多新型精密研抛方法。如通过外加能场增强(“场助”)磨粒机械作用的“磁性研抛”和“磁流体研抛”、“电泳抛光”及“超声振动研抛”等方法。

研抛的实质是利用摩擦学原理促进被加工件的磨损进程及获得理想表面。为了提高加工效率和表面质量,可以从增强机械作用、增大工件界面与液体的化学活性 2 种方法同时入手。磨粒的机械微切削作用不仅引起工件磨损,同时该机械作用所释放的能量(热能和外电子发射等)及所形成的新鲜表面的催化作用又能够促进表面化学反应的进行。由于机械作用和化学作用相互促进,其加工效率比机械研磨可以高出数倍至数十倍。目前,基于该原理的“化学机械研抛法(简称 CMP)”已成为半导体芯片超精加工的关键技术,并广泛地应用于半导体材料^[30,31]、压电材料^[32]、集成电路芯片用介电材料^[33]和导电互连材料^[34]的表面抛光与平坦化。

事实上,电化学测试技术常用于研究 CMP 加工机理和作为其机械化学协同效应评价的手段^[35],但电化学过程的引入不可避免地会影响 CMP 过程和效果^[36,37]。基于此,1 种结合电化学手段和 CMP 于一体的电化学机械研抛(ECMP)应运而生^[38],并且从金属的 ECM P 扩展至半导体 SiC 基片的 ECM P^[39]。文献[39]探索了碳化硅电化学阳极氧化与 CMP 相结合的表面研抛方法。结果表明,为了获得光滑的表面,必须使碳化硅表面的氧化速度与 CMP 对表层的去除速度达成较好的平衡。

但应该指出,上述含有游离磨粒作用的加工方法因磨粒运动的不定性和可靠性不足而难以保证表面质量^[40]。随着 IC 行业技术的不断发展,人们在不断完善 CMP 技术的同时也在探索新的研抛与局部平坦化技术^[41]。Tomizawa 等^[42~46]在针对陶瓷摩擦化学进行大量研究后首先提出了摩擦化学研抛(简称 TCP)技术^[47]。目前,国外已针对多晶氮化硅及碳化硅陶瓷材料、金刚石以及金属钨的摩擦化学抛光进行了研究。

不同于化学机械抛光(CMP),TCP 不使用软的抛光垫和含有游离磨粒的抛光液,而是采用硬表面的抛光工具(如铸铁、不锈钢和陶瓷等),使用不添加任何游离磨粒的去离子水或基本化学溶液作为抛光液。该技术是基于抛光工具和工件的两体(无磨粒)摩擦磨损模型,主要靠抛光盘表面与工件表面接触处的摩

擦激(活)化效应以及抛光液的化学溶解作用使工件表面微峰接触处的材料产生优先化学溶解,达到去除工件材料、获得平整化超光滑无损伤表面的目的

3.2 摩擦电化学研抛

摩擦电化学研抛(Tribo-electrochemical Polishing, TECP)旨在利用摩擦电化学理论和技术进一步提高微电子基材的TCP效率和质量。该方法基于

TCP,使用金属基研具和不含游离磨料的研磨剂,通过摩擦微峰溶解机理来抛光表面,并通过辅助电极在金属研具/陶瓷研抛系统中施加适当电场,使研具表面及研抛陶瓷表面的摩擦化学过程经受可控电场的影响,从中得出优化高效研抛方案

如图1所示,在研抛系统中施加适当电压后,一方面可以使金属研磨盘表面形成硬质钝化层,从而提

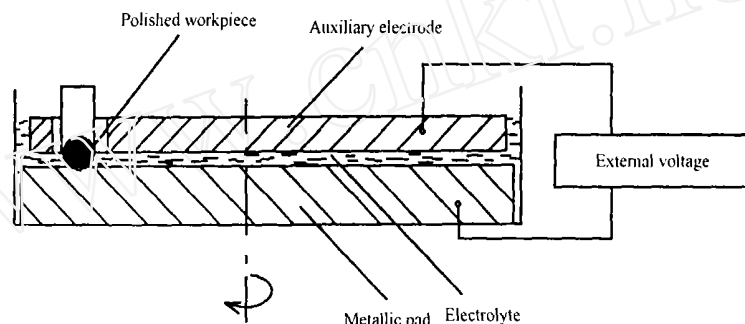


Fig 1 Schematic diagram of auxiliary electrode system in tribo-electrochemical polishing

图1 摩擦电化学研抛加电示意图

高陶瓷等材料的研抛效率;另一方面,在金属/半导体摩擦副间施加外电场可以在接触表面间产生很强的静电吸附作用,增大其相对运动时产生的摩擦力(Johnson-Rahbek effect,电致摩擦效应)。摩擦力的增加将使表面剪切应力增大,亚表层内最大剪应力位置趋于表面,有助于提高表面加工效率和质量

在45#钢/ Si_3N_4 和自制水基介质构成的研抛系统中^[48],如果控制研具与石墨辅助电极间电压在4V以下,控制所加载荷及速度等工况参数使摩擦副处于边界或混合摩擦状态下,则摩擦电化学研抛可以获得极光滑的 Si_3N_4 研抛表面。在金属盘上施加正向电压时的表面粗糙度 R_a 值最小,仅为1.296 nm。对比其磨痕发现,在金属盘上施加正向电压可以使 Si_3N_4 去除率明显增大,施加反向电压则使 Si_3N_4 去除率明显减小。上述 Si_3N_4 研抛的电摩擦效应是通过外加电压影响研磨盘的氧化还原反应以及 Si_3N_4 的氧化和水解反应综合实现的

TECP与CMP或ECMP相比,由于不使用游离磨料,研抛表面不产生划痕和表面缺陷;而研磨盘采用金属材料制成,可避免CMP或ECMP过程中因软磨盘引起的表面塌陷(dishing),从而更有利于全局平坦化。TECP除了可以提高研抛效率和表面质量以外,还具有抛光工具简单、抛光液的配制和维护容易、抛光后处理清洗方便和加工过程稳定的优点;另外,该技术还可以直接应用电化学手段在线检测,易于实现自动化控制的批量加工

4 结束语

摩擦电化学理论具有重要的科学意义和应用前景。摩擦电化学研抛可望成为微电子基材高效研抛与平坦化的关键技术

参考文献:

- [1] 王为,郭鹤桐,覃奇贤. 摩擦电化学及其应用[J]. 化学通报, 1991, 12: 31-34
Wang W, Guo H T, Tan Q X. Triboelectrochemistry and its application[J]. Bulletin of Chemistry, 1991, 12: 31-34
- [2] 姜晓霞,李诗卓,李曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京:化学工业出版社, 2003, 273
- [3] Ogano S. Triboelectrochemistry—electrochemistry impact on tribological phenomena[J]. J of Jap Soc of Tribologists, 2003, 48 (3): 216-222
- [4] 蒋洪军,孟永钢,温诗铸. 外加电压对三氧化二铝/黄铜摩擦副摩擦的主动控制的实验研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19 (3): 244-249
Jiang H J, Meng Y G, Wen S Z. Study of active control of friction of alumina/brass couple[J]. Tribology, 1999, 19 (3): 244-249
- [5] Waterhouse R B. Tribology and electrochemistry[J]. Tribology, 1970, 158-162
- [6] Brandon N P, Bonanos N, Fogarty P O, et al. Influence of potential on the friction and wear of mild steel in a model aqueous lubricant[J]. J Appl Electrochem, 1993, 23: 456-462
- [7] Naerheim Y, Kendig M W. The influence of electrochemical potential on wear[J]. Wear, 1985, 104: 139-150

- [8] El-Kader H A, El-Raghy S M. Wear-corrosion mechanism of stainless steel in chloride media[J]. Corrosion Science, 1986, 26 (8): 647-653
- [9] Kelsall G H, Zhu Y Y, Spikes H A. Electrochemical effects on friction between metal oxide surfaces in aqueous solutions[J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1993, 89 (2): 267-272
- [10] Pearson B R, Brook P A, Waterhouse R B. Influence of electrochemical potential on the wear of metals, particularly nickel[J]. Tribology International, 1988, 21(4): 191-197
- [11] Zhu Y Y, Kelsall G H, Spikes H A. The influence of electrochemical potentials on the friction and wear of iron and iron oxides in aqueous systems[J]. Trib Trans, 1994, 37 (4): 811-819
- [12] Mischler S, Spiegel A, Landolt D. The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems[J]. Wear, 1999, 225-229: 1 078-1 087
- [13] Meng Y, Jiang H, Wong P L. An experimental study on voltage-controlled friction of alumina/brass couples in zinc stearate/water suspension[J]. Trib Trans, 2001, 44 (4): 567-574
- [14] Su Y Y. Enhanced boundary lubrication by potential control during copper wire drawing[J]. Wear, 1997, 210: 165-170
- [15] Rowe G W, Farr J P G, Guest T L. Electrochemical lubrication[C]. Proc Inst Mech Engr, 1987. 389-394
- [16] Iwabuchi A, Sonoda T, Yashiro H, *et al*. Application of potential pulse method to the corrosion behavior of the fresh surface formed by scratching and sliding in corrosive wear[J]. Wear, 1999, 225-229: 181-189
- [17] Dickinson J T, Langford S C, Faultersack W, *et al*. Application of transient current measurements: Evidence for galvanic corrosive wear of aluminum by a polyperfluoroether lubricant[J]. Wear, 1998, 215: 211-222
- [18] 俞春福, 徐久军, 黑祖昆. 电化学扫描探针显微镜在腐蚀电化学研究中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23 (1): 1-5
- Yu F C, Xu J J, Hei Z K. Application of electrochemical scanning probe microscopy in corrosion-electrochemistry research[J]. Corrosion and Protection, 2002, 23 (1): 1-5
- [19] Akid R, Mills D J. A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 1 203-1 216
- [20] 片瀬正. 潤滑下の摩耗に対する電流の影響, 電流-摩耗特性[J]. 潤滑, 1985, 30(12): 883-886
- [21] 竹内彰敏, 佐藤光正, 青木弘. 混合潤滑下の摩擦特性に及ぼす印加電の影響[J]. 潤滑, 1987, 32 (9): 673-678
- [22] 山本雄二, 八木純一, 日垣秀彦. 摩擦摩耗特性に及ぼす電印加の影響[C]. 日本機械学会論文集(C 編), 1991, 57 (540). 2 734-2 739
- [23] Morizur M F, Briant J. Modifications of electron properties of friction surfaces in boundary lubrication[C]. Proc IMechE Inst Conf, Tribology—Friction, Lubrication and Wear, Fifty Years on, 1987. 447-454
- [24] Tung S C, Wang S S. Friction reduction from electrochemically deposited films[J]. Tribology Trans, 1991, 34 (1): 23-34
- [25] Tung S C, Wang S S. In-situ electro-charging for friction reduction and wear resistant film formation[J]. Trib Trans, 1991, 34 (4): 479-488
- [26] 翟文杰, 山本雄二. 外加电压对边界润滑条件下钢-钢摩擦副摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(6): 435-438
- Zhai W J, Yamamoto Y. The effect of externally applied voltage on tribological characteristics of steel rubbing pairs under boundary lubrication[J]. Tribology, 2000, 20 (6): 435-438
- [27] Wang S S, Maheswari S P, Wang Y M, *et al*. An electrochemical technique for characterizing metal-lubricant interfacial reactions[J]. ASLE Trans, 1987, 30: 394-402
- [28] Wang S S, Maheswari S P, Tung S C. The nature of electrochemical reaction between several zinc organodithiophosphate antiwear additives and cast iron[J]. Trib Trans, 1989, 32: 91-95
- [29] Zhu Y, Ogano S, Kelsall G, *et al*. The study of lubricant additive reactions using non-aqueous electrochemistry[J]. Trib Trans, 2000, 43 (2): 175-186
- [30] Heyboer W L C M, Spierings G A C M, Van den Meerakker J E A M. Chemomechanical Silicon polishing-electrochemical in situ measurement[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138 (3): 774-777
- [31] Zhou L, Audurier V, Pirouz P. Chemomechanical polishing of Silicon carbide[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (6): L 161-L 163
- [32] Lin D S, Yoon I H, Danyluk S. Effect of electric field on chemical mechanical polishing of langasite[J]. Wear, 2001, 249: 397-400
- [33] Levert J A, Mess F M, Saiani R F, *et al*. Mechanisms of chemical mechanical polishing of SiO₂ dielectric on integrated circuits[J]. Trib Trans, 1998, 41 (4): 593-599
- [34] Steigerwald J M, Duquette D J, Murarka S P, *et al*. Electrochemical potential measurements during the chemical-mechanical polishing of copper thin films[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142 (7): 2 379-2 385
- [35] 赵永武, 刘家浚. 半导体芯片化学机械抛光过程中材料去除机理研究进展[J]. 摩擦学学报, 2004, 24 (3): 283-287
- Zhao Y W, Liu J J. Recent progress in study on material removal mechanisms of silicon wafer during chemical mechanical polishing[J]. Tribology, 2004, 24 (3): 283-287
- [36] Kuo H S, Tsai W T. Effect of applied potential on the chemical mechanical polishing of aluminum in phosphoric acid base slurry[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147 (6): 2 136-2 142
- [37] Xu G H, Liang H. Effects of electric potential on chemical-mechanical polishing of copper[J]. J Electronic Materials, 2002, 31 (4): 272-277
- [38] Lee S J, Lee Y M, Du M F. The polishing mechanism of electrochemical mechanical polishing technology[J]. J Mater Processing Technology, 2003, 140: 280-286

- [39] Li C, Bhat IB, Wang R J, *et al* Electro-chemical mechanical polishing of silicon carbide[J]. *J Electronic Materials*, 2004, 33 (5): 481-486
- [40] Ali I, Roy S R, Shinn G. Chemical-mechanical polishing of interlayer dielectric: A review [J]. *Solid State Technology*, 1994, 37: 63-67.
- [41] 郭东明, 康仁科, 苏建修, 等. 超大规模集成电路制造中硅片平坦化技术的发展未来[J]. *机械工程学报*, 2003, 39 (10): 100-105
- Guo D M, Kang R K, Su J X, *et al* Future development on wafer planarization technology in ULSI fabrication[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2003, 39 (10): 100-105
- [42] Tomizawa H, Fischer T E. Friction and wear of Silicon nitride and silicon carbide in water: Hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear [J]. *ASLE Trans*, 1987, 30(1): 41-46
- [43] Muratov V A, Luangvaranunt T, Fischer T E. The tribochemistry of Silicon nitride: effects of friction, temperature and sliding velocity [J]. *Trib Intern*, 1998, 31 (10): 601-611
- [44] Fischer T E. Tribochemistry[J]. *Ann Rev Mater Sci*, 1988, 18: 303-323
- [45] Hah S R, Burk C B, Fischer T E. Surface quality of tribochemically polished Silicon nitride[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 1 505-1 509
- [46] Zhu Z, Muratov V, Fischer T E. Tribochemical polishing of Silicon carbide in oxidant solution[J]. *Wear*, 1999, 225-229: 848-856
- [47] Muratov V, Fischer T E. Tribochemical polishing[J]. *Ann Rev Mater Sci*, 2000, 30: 27-51
- [48] 翟文杰, 王闯. SiN₄ 陶瓷摩擦电化学研磨特性及机理分析[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24 (4): 360-363
- Zhai W J, Wang C. Study on characteristics and mechanism of Silicon nitride in electrochemical grinding [J]. *Tribology*, 2004, 24 (4): 360-363

Research Progress in Tribo-Electrochemistry and Tribo-Electrochemical Polishing

ZHA I Wen-jie

(School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A review is given on the current state and recent progress in the research of tribo-electrochemistry in aqueous media and non-aqueous media, respectively, with special attention being paid to the tribo-electrochemical mechanisms for the control of friction and wear. Along with a summary on the conventional polishing principles of hard and brittle materials, the tribo-electrochemical polishing method is proposed. Preliminary test results show that tribo-electrochemical polishing is promising to become the critical technology in the high efficient polishing and planarization of microelectronic materials.

Key words: tribo-electrochemistry, corrosive wear, friction control, tribo-electrochemical polishing

Author: ZHA I Wen-jie, male, born in 1964, Ph. D., Professor, email: zhaiwenjie@hit.edu.cn