

氯化钠和六偏磷酸钠对氧化铈抛光 ZF7 玻璃的协同增强作用

危亮华, 傅毛生, 李艳花, 周雪珍, 周新木, 焦晓燕, 李永绣

(南昌大学稀土与微纳功能材料研究中心, 江西 南昌 330031)

摘要:研究了添加 NaCl 或 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的氧化铈浆料对 ZF7 光学玻璃抛光的材料去除速率(MRR)及对应的粒子表面 Zeta 电位和悬浮稳定性的影响. 结果表明, 加入 NaCl 使 CeO_2 浆料的抛光速率下降, 而 $(\text{NaPO}_3)_6$ 则可有效提高 MRR; 同时添加 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 对 MRR 值有明显的协同增强作用. 用原子力显微镜测定了最大 MRR 值(351.26 nm/min)时抛光玻璃的表面粗糙度 R_a 为 0.799 nm, 完全可以满足高质量玻璃抛光的要求, 比未加添加剂的 MRR(199.36 nm/min)和 R_a (0.754 nm)分别提高了 76.2%和 5.97%. MRR 与粒子表面 Zeta 电位呈线性关系, 证明可通过合理构筑粒子表面双电层来提高表面电性, 进而提高抛光效果.

关键词: 氧化铈; 氯化钠; 六偏磷酸钠; 抛光; ZF7 光学玻璃

中图分类号: TH117; TQ314.255

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)06-1241-04

1 前言

CeO_2 不仅在 ULSI 二氧化硅介质层 CMP 中的表现优异, 在光学玻璃抛光中也有广泛的应用^[1-3]. 影响抛光效果的主要因素除抛光粒子本身的微观结构和物理化学性能外, 其使用方法和加工工艺也起着重要作用. 因此, 抛光技术研究主要集中在两个方面: 一是抛光粒子的微结构控制合成, 如 Feng 等^[4]合成了由无定型 TiO_2 包覆的纳米球形 CeO_2 单晶体, 并初步探讨了抛光效率提高和表面损伤减小的原因; 辜子英等^[5]用机械化学合成方法, 以碳酸铈和少量添加剂为原料合成了单分散亚微米级球形 CeO_2 , 并实现了工业化生产和应用; 同时也确定了 ZrO_2 - CeO_2 的协同抛光效果^[6]及硅、铝掺杂对 CeO_2 抛光效果的促进作用^[7]. 二是抛光浆料的调配^[8-16], 普遍认为表面活性剂和分散剂对抛光效果的提高是由于粒子的悬浮稳定性提高所致^[14-16]. 因此, 提出了许多方法来提高浆料中抛光粒子的悬浮稳定性, 如采用新的制备方法直接减小粒子粒度、添加适合的分散剂或表面活性剂使粒子表面带有较高电荷或形成稳定的界面层而使悬浮稳定. 由于抛光粒子间带有相同的电荷, 它们之间相互排斥而表现出很好的悬浮稳定性. 悬浮稳定性虽然是取得好的抛光效果的前提, 但在抛光过程中起决定作用的是抛光粒子与抛光工件表面间的电性和化学相互作用. 因此, 必须增加粒子与抛光工件表面的接触机会和接触强度. 从电性相互作用分析, 若被抛光工件表面所带电荷与抛光粒子电荷相反, 提高抛光粒子的表面电荷则有利于增强抛光粒子与工件表面的静电

作用力, 并由此产生强的相互作用, 进而提高抛光效率.

许多有机表面活性剂已用于抛光浆料调配^[15,16], 包括离子型和非离子型的. 它们的分子体积大, 电荷密度低, 在提高表面包覆效果上作用明显; 但价格较高, 用于表面电性提高的性价比不是很理想. 与此同时, 过多的有机分子包覆在粒子表面会减小粒子表面与抛光工件表面的摩擦系数^[17], 这对抛光是利不利的. 而无机分散剂, 如 $(\text{NaPO}_3)_6$, 则可以克服这些缺点, 它们与无机粒子之间的亲和力强, 对表面电荷的提高幅度较大. 根据胶体化学理论, 粒子表面的荷电状况是由双电层特征决定的. 通过引入适当的电解质可以进一步调节双电层结构, 并使抛光粒子与被抛光工件表面之间电性作用力增强. 本研究表明, 在 CeO_2 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 悬浮液中引入 NaCl 电解质可以起到稳定 CeO_2 胶体粒子和增强表面电性的作用. 通过抛光实验和抛光工件的表面分析评价了表面电性增强对抛光效果的贡献程度.

2 实验

2.1 抛光粉体制备及浆料调配

实验用 CeO_2 抛光粉采用机械化学反应法^[5]制备. 使用前将其置于球磨罐中按料球比 1:3 加入玛瑙球, 在行星式球磨机(南京大学仪器厂)上以转速 259 r/min 球磨分散 2 h. 然后按抛光浆料中 CeO_2 粒子浓度 3%(ω)称取相应质量的球磨粒子, 按设定的实验条件分别或同时加入相应质量的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 或 NaCl, 用去离子水调浆, 并用稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 HNO_3 调节浆料 pH 值至中性范围, 用超声分散器在 29 kHz 频率下对浆料超声处理 10 min,

收稿日期: 2008-08-22, 修回日期: 2008-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20161004); 江西省主要学科学术带头人计划资助项目(编号: 2007DD00800); 江西省自然科学基金资助项目

作者简介: 危亮华(1983-), 男, 江西省南昌市人, 硕士研究生, 研究方向: 微纳米材料; 李永绣, 通讯联系人, E-mail: yxli@ncu.edu.cn.

所配抛光浆液的体积约 1700 mL.

2.2 测试及抛光性能评价

抛光粒子表面 Zeta 电位的测定采用 JS94H 型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司出品), 测试温度为 25℃, pH=7.0(pHS-2C 型酸度计测定). 浆料的悬浮性通过测定浆料溶液吸光度随静止时间的变化来评价, 测定时浆料浓度为 3%(ω), 用 TU-1800/1800S 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)于 480 nm 处测定不同时间下的吸光度. ZF7 光学玻璃的抛光在 UNIPOL802 自动精密研磨抛光机(沈阳科晶公司)上进行, 抛光条件为: 温度 25℃, 机轴转速 100 r/min, 压力 6.60 MPa, 时间 2 h. 通过测定抛光前后光学玻璃质量差和玻璃抛光平面面积计算抛光物质的材料去除速率(Material Removal Rate, MRR), 计算公式为 $MRR = (m_0 - m) / (\rho t A)$, 其中, m_0 为抛光前玻璃质量, m 为抛光后玻璃质量, ρ 为玻璃密度, t 为抛光时间, A 为玻璃面积. 抛光前后玻璃表面形貌采用 Veeco NanoScope3a+ EnviroScope 原子力显微镜分析. 探针扫描模式为接触式, 扫描最大范围 5.0 $\mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$, 扫描频率 1.0 Hz. 纵向分辨率 0.03 $\mu\text{m}/\text{div}$, 横向分辨率 1.0 $\mu\text{m}/\text{div}$.

3 结果与讨论

3.1 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对 CeO_2 浆料抛光 ZF7 光学玻璃的影响

表 1 给出了 CeO_2 浆料抛光 ZF7 光学玻璃时在不同 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度下的材料去除速率. 结果表明, 在无 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时, MRR 与 NaCl 添加浓度成反比, 当 NaCl 浓度为 0.50 mol/L 时 MRR 为 144.44 nm/min, 比未添加时的 199.36 nm/min 减小 27.55%, 证明单纯引入 NaCl 对材料去除有明显的抑制作用. 而在未加 NaCl 时加入 $(\text{NaPO}_3)_6$ 可明显提高 MRR, 且有一最佳用量 0.86% (ω), 此时最大 MRR 达 263.14 nm/min, 比未添加时的 199.36 nm/min 提高 32%. 当浆料中同时加入 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时, $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量与 MRR 值之间的变化趋势与无 NaCl 时类似, 但 MRR 变化幅度更大, 且 $(\text{NaPO}_3)_6$ 最佳用量也增至 1.05% (ω). 在 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度较低时, NaCl 对抛光的负面影响还难以消除; 随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度继续提高, 不仅能消除 NaCl 的负面影响, 而且 MRR 还有更大幅度的提高, NaCl 浓度较高时表现更为突出. 当其浓度为 0.50 mol/L 时, 对应的最大 MRR 值为 351.26 nm/min, 此时 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度为 1.05% (ω). 与无 NaCl 时的最大 MRR [263.14 nm/min, $(\text{NaPO}_3)_6$ 0.86% (ω)] 相比, 增加近 33.49%; 比无 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时的 199.36 nm/min 提高 76.2%. NaCl 添加量为 0.20 mol/L 时的最大 MRR (340.15

nm/min) 也比无 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时提高 70.6%, 比无 NaCl 时的最大值高 29.27%. 可以认为, 控制 $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量在 1.05~1.33% (ω), 添加 NaCl 均能取得比单纯添加 $(\text{NaPO}_3)_6$ 更好的抛光效果.

表 1 不同 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度下抛光的 MRR 值

Table 1 MRR values under different concentrations of sodium chloride and sodium hexametaphosphate (nm/min)

NaCl (mol/L)	Sodium hexametaphosphate (% ω)						
	0	0.31	0.62	0.86	1.05	1.33	1.64
0	199.36	211.61	252.83	263.14	226.53	205.41	203.12
0.10	196.19	192.40	274.02	274.94	301.44	327.61	289.36
0.20	164.63	172.83	173.90	274.80	340.15	335.94	289.46
0.50	144.44	285.27	291.77	303.77	351.26	302.87	295.11

3.2 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对浆料中氧化铈粒子表面 Zeta 电位的影响

表 2 列出了在 NaCl 浓度为 0 和 0.50 mol/L 时 CeO_2 粒子表面 Zeta 电位和抛光 ZF7 光学玻璃的 MRR 值. 可见, 在无 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时, 加入 NaCl 会使粒子 Zeta 电位降低, MRR 值也降低. 而无 NaCl 时, 随 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的增加, 粒子表面 Zeta 电位先增大而后又降低, 在 $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量为 0.86% (ω) 时呈最大的负值, 与 MRR 值的变化关系类似. 当浆料中有 NaCl 时, 随 $(\text{NaPO}_3)_6$ 增加, 粒子表面 Zeta 电位也是先增加而后降低, 但负值更大, 出现最大负值时对应的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量也增大至 1.05% (ω), 与 MRR 的变化趋势也十分类似. 图 1 显示了浆料中抛光粒子的 Zeta 电位与 MRR 的关系 ($R^2 > 0.97$). 可证明通过有效增大 CeO_2 抛光粒子表面 Zeta 电位负值可有效提高其对 ZF7 光学玻璃抛光的 MRR 值的基本观点是正确的.

表 2 浆料中 CeO_2 粒子 Zeta 电位与 MRR 的关系

Table 2 Relationship between Zeta potential and MRR value of the slurry (nm/min)

$(\text{NaPO}_3)_6$ (% ω)	NaCl (mol/L)			
	0		0.50	
	Zeta potential (eV)	MRR (nm/min)	Zeta potential (eV)	MRR (nm/min)
0	-18.29	-15.27	199.36	144.44
0.31	-20.36	-25.07	211.61	285.27
0.62	-22.18	-28.52	252.83	291.77
0.86	-23.89	-27.23	263.14	303.77
1.05	-21.17	-29.78	226.53	351.26
1.33	-20.32	-27.48	205.41	302.87

3.3 NaCl 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对 CeO_2 浆料悬浮稳定性的影响

图 2 是 NaCl 固定为 0.5 mol/L 时不同 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度浆料在不同静置时间的相对吸光度. 结果表明, 有 $(\text{NaPO}_3)_6$ 时浆料的悬浮稳定性都很好, 且 Zeta 电位越负悬浮稳定性越好. 抛光过程中浆料通过搅拌泵循环传输. 由于搅拌力的存在, 不同浆料的悬浮稳定性差异不足以影响抛光粒子的供给速度并导致材料去除速率改变. 因此, MRR 的提高应归于粒子表面电位增大导致的粒子与抛光玻璃表面被抛除物质间相互作用力增强.

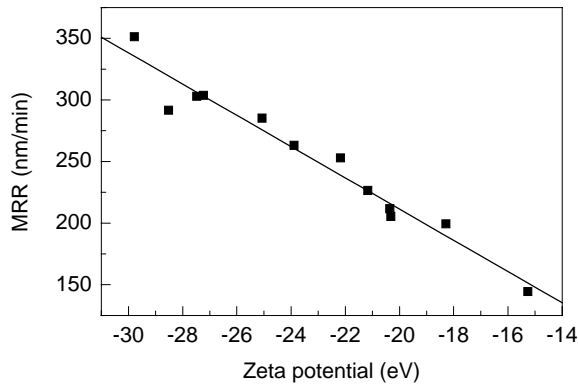


图 1 浆料中 CeO₂ 粒子 Zeta 电位与 MRR 的关系
Fig.1 Relationship between MRR value and Zeta potential of ceria particles in the slurry

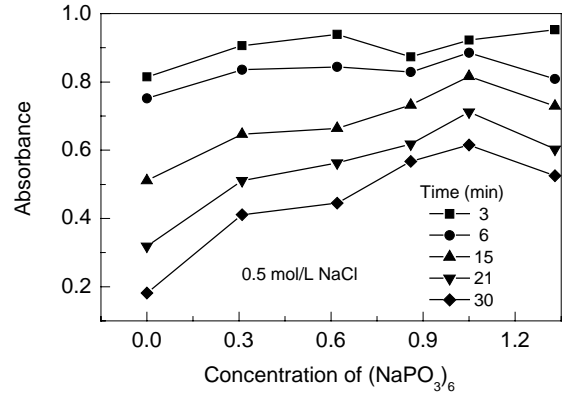


图 2 不同(NaPO₃)₆ 浓度下浆料吸光度随沉降时间的变化
Fig.2 Dependence of absorbance on aging period of ceria slurries with (NaPO₃)₆

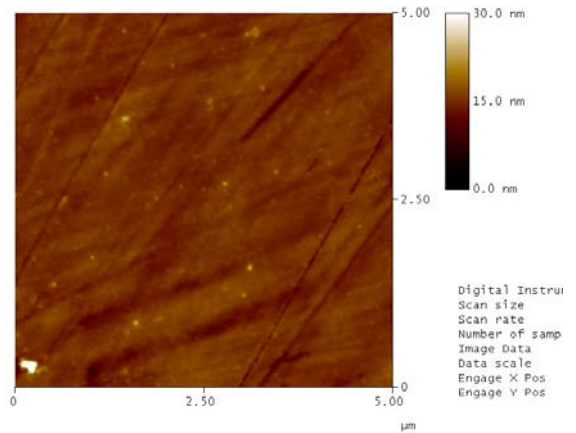
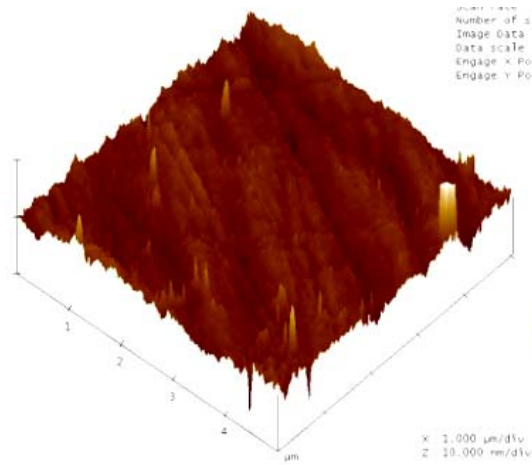


图 3 用含 1.05% (ω) (NaPO₃)₆ 及 0.50 mol/L NaCl 的 3% (ω) CeO₂ 浆料抛光 1 h 的 ZF7 玻璃表面的 AFM 图
Fig.3 AFM analysis of ZF7 glass surface polished by the slurry with 3% (ω) CeO₂, 1.05% (ω) (NaPO₃)₆ and 0.50 mol/L NaCl for 1 h

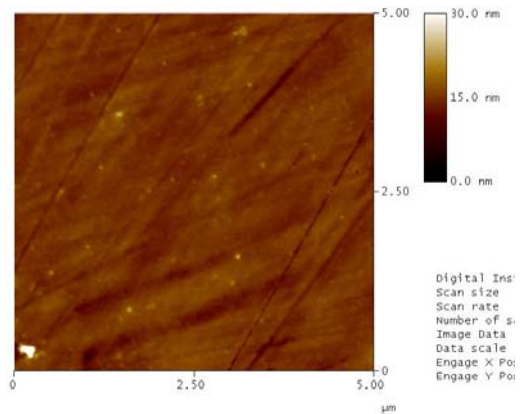
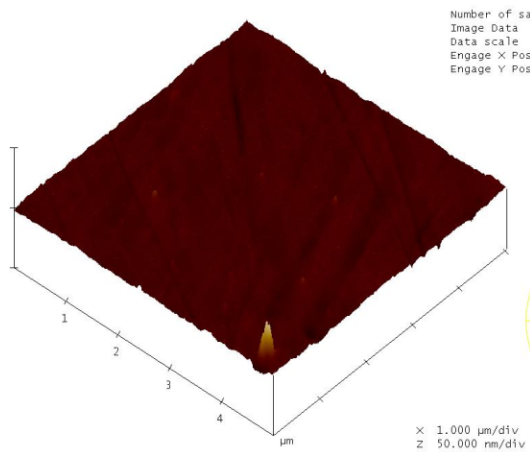


图 4 用 3% (ω) CeO₂ 浆料抛光 1 h 的 ZF7 玻璃表面的 AFM 图
Fig.4 AFM analysis of ZF7 optical glass surface polished by the slurry with 3% (ω) CeO₂ for 1 h

3.4 NaCl 和 (NaPO₃)₆ 对玻璃表面质量的影响

为了考察 MRR 大幅度提高对玻璃表面抛光质量的影响,用原子力显微技术分别对添加 1.05% (ω) (NaPO₃)₆ 及 0.50 mol/L NaCl 的 3% (ω) CeO₂ 浆料对 ZF7 光学玻璃

抛光后的表面进行了分析. 图 3 和 4 是所测表面的三维和二维形貌图. 由图可以得出, 分别使用 2 种抛光浆料抛光的玻璃表面的均方粗糙度 R_{ms} 值分别为 1.177 和 1.166 nm, 表面粗糙度 R_a 分别为 0.799 和 0.754 nm, R_{ms}

和 R_a 仅分别增加了 0.943% 和 5.97%，但都符合超光滑表面^[13]的质量要求，证明引入适量电解质和分散剂可以在保证超光滑表面质量要求的前提下取得高的材料去除速率(提高 76.2%)，是改善抛光性能的理想添加剂。

4 结论

CeO_2 抛光粒子在水悬浮液中由于形成双电层而呈负电性，对 ZF7 有较好的抛光效果。在该悬浮液中加入 NaCl，由于 Na^+ 被吸附而使粒子表面 Zeta 电位的负值下降，抛光速率降低。而加入 $(NaPO_3)_6$ 则能增大粒子表面的 Zeta 电位，使其对 ZF7 光学玻璃的抛光能力增强，最佳添加用量为 0.86% (ω)。当同时加入 NaCl 与 $(NaPO_3)_6$ 时，能进一步显著改善氧化铈浆料对 ZF7 光学玻璃的去除速率。引入 NaCl 并不改变 $(NaPO_3)_6$ 用量与去除速率间的关系，只是使最佳用量改为 1.05% (ω)。且在最高抛光速度下，抛光玻璃表面的质量变化很小，能满足高光洁度工件的加工要求。证明可以利用本来对 CeO_2 抛光有不利影响的 NaCl 促进 $(NaPO_3)_6$ 对 CeO_2 抛光速度的提高。材料去除速率与粒子表面的 Zeta 电位值间的线性关系证明这种促进作用是通过改善粒子表面的双电层结构和 Zeta 电位来实现的。这一结果可以为设计和发现更多的高效抛光浆料提供科学依据。

参考文献:

- [1] Luo Q, Ramarajan S, Babu S V. Modification of the Preston Equation for the Chemical-Mechanical Polishing of Copper [J]. *Thin Solid Film*, 1998, 335(1): 160-167.
- [2] Ming J, Nelson O W, Komanduri R. On Chemo-mechanical Polishing (CMP) of Silicon Nitride (Si_3N_4) Work Material with Various Abrasives [J]. *Wear*, 1998, 220: 59-71.
- [3] Wang L Y, Zhang K L, Song Z T, et al. Ceria Concentration Effect on Chemical Mechanical Polishing of Optical Glass [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253: 4951-4954.
- [4] Feng X D, Sayle D C, Wang Z L, et al. Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-crystal Nanospheres [J]. *Science*, 2006, 22: 1354-1361.
- [5] 辜子英, 胡平贵, 李永绣, 等. 单分散球形超细氧化铈的机械化学反应制备法 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 3(13): 783-787.
- [6] 胡建东, 李永绣, 程昌明, 等. CeO_2-ZrO_2 复合氧化物的制备及协同抛光性能 [J]. *无机化学学报*, 2006, 22(7): 1354-1358.
- [7] 柴明霞, 胡建东, 冯晓平, 等. SiO_2-CeO_2 复合氧化物的制备及抛光性能 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(4): 623-629.
- [8] Ng D, Kulkarni M, Johnson J. Oxidation and Removal Mechanisms during Chemical-Mechanical Planarization [J]. *Wear*, 2007, 263: 1477-1483.
- [9] Seo Y J, Kim N H. Electrochemical Corrosion Effects and Chemical Mechanical Polishing Characteristics of Tungsten Film Using Mixed Oxidizers [J]. *Microelectron. Eng.*, 2006, 83: 428-433.
- [10] Bernard P, Kapsa P, Coud T, et al. Influence of Surfactant and Salts on Chemical Mechanical Planarization of Copper [J]. *Wear*, 2005, 259: 1367-1371.
- [11] 周新木, 李炳伟, 李永绣, 等. 高铈抛光粉表面电性及悬浮液分散稳定性研究 [J]. *稀土*, 2007, 28(1): 12-16.
- [12] 胡平贵, 李颖毅, 辜子英, 等. 氧化铈浆料的流变性研究 [J]. *稀土*, 2005, 26(3): 76-78.
- [13] 高宏刚, 曹健林, 朱镛, 等. 超光滑表面及其制造技术的发展 [J]. *物理学报*, 2000, 29(10): 610-614.
- [14] Luo Q L. Stabilization of Alumina Polishing Slurries Using Phosphonate Dispersants [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39: 3249-3254.
- [15] Zhang R, Somasundaran P. Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, 123/126: 213-229.
- [16] Kim S, So J H, Lee D J, et al. Adsorption Behavior of Anionic Polyelectrolyte for Chemical Mechanical Polishing (CMP) [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 319: 48-52.
- [17] Li Z, In K, Lefevre P. Determining the Effects of Slurry Surfactant, Abrasive Size, and Abrasive Content on the Tribology and Kinetics of Copper CMP [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(4): 299-304.

Synergistic Enhancement of Sodium Chloride and Sodium Hexametaphosphate in Ceria Slurry to Material Removal Rate in Polishing of ZF7 Glass

WEI Liang-hua, FU Mao-sheng, LI Yan-hua, ZHOU Xue-zhen, ZHOU Xin-mu, JIAO Xiao-yan, LI Yong-xiu

(Res. Center Rare Earths & Nano/micro Functional Mater., Inst. Adv. Study, Nanchang Univ., Nanchang, Jiangxi 330031, China)

Abstract: NaCl and $(NaPO_3)_6$ were adopted as dispersants of ceria slurry to enhance the polishing performance of ZF7 glass in terms of material removal rate and surface quality. The addition of NaCl into ceria slurry resulted in MRR decreasing, whereas the introduction of $(NaPO_3)_6$ evidently increased MRR. However when NaCl and $(NaPO_3)_6$ were co-added into ceria slurry, synergistic enhancement to MRR was observed. MRR for the slurries of pure ceria and ceria with 0.5 mol/L NaCl and 1.05% (ω) $(NaPO_3)_6$ were 199.36 and 351.26 nm/min. The corresponding surface roughness R_a of as-polished ZF7 optical glass was 0.754 and 0.799 nm, which can meet the need of optical application. The linear relationship between MRR and Zeta potential of ceria particles in slurries shows that the increase of MRR is attributed to the increase of minus surface Zeta potential, indicating that the polishing ability of ceria can be greatly enhanced by adjusting surface Zeta potential of abrasive particles using sodium chloride and sodium hexametaphosphate as dispersants.

Key words: ceria slurry; NaCl; $(NaPO_3)_6$; polishing; ZF7 glass