

抛光液酸碱性对固结磨料抛光硫化锌晶体的影响

黄建东¹ 李 军¹ 宋龙龙¹ 花成旭¹ 胡章贵² 朱永伟¹ 左敦稳¹

(1. 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016; 2. 中国科学院理化技术研究所中国科学院功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190)

摘要: 硫化锌晶体是一种重要的红外光学材料, 在红外成像、导弹制导、红外对抗等红外技术领域应用广泛。抛光液能够与工件及抛光垫发生化学反应从而影响工件表面质量和材料去除率。实验采用乙二胺、氢氧化钠、柠檬酸、盐酸分别配制不同的酸碱性抛光液, 研究抛光液酸碱性对固结磨料抛光硫化锌晶体材料去除率、表面形貌和表面粗糙度的影响。实验结果表明: 酸性抛光液抛光材料去除率高于碱性抛光液; 柠檬酸抛光液可同时获得优表面质量和高加工效率。抛光后的晶体表面粗糙度 Sa 值为 4.22 nm, 材料去除率为 437 nm/min。

关键词: 抛光液; 硫化锌; 固结磨料抛光; 表面粗糙度; 材料去除率

中图分类号: O786; TH161

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2016)02-0304-05

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.02.002

Influence of Different Acid and Alkaline Slurry on Fixed Abrasive Polishing of Zinc Sulfide Crystal

HUANG Jian-dong¹, LI Jun¹, SONG Long-long¹, HUA Cheng-xu¹,
HU Zhang-gui², ZHU Yong-wei¹, ZUO Dun-wen¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, TIPC, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 9 October 2015, accepted 19 November 2015)

Abstract: Zinc sulfide crystal is an important infrared material, which is widely used in the field of infrared imaging, missile guidance, infrared countermeasure and so on. Slurry can affect the wafer surface quality and material removal rate (MRR) by chemical reaction with workpiece and polishing pad. Ethylenediamine (EDA), sodium hydroxide, hydrochloric acid, citric acid was adopted to prepare slurry, respectively. Material removal rate, surface roughness and surface morphology were investigated in fixed abrasive polishing of zinc sulfide crystal. The results indicate that MRR can be obtained higher by acid slurry than that of alkaline slurry. Citric acid slurry is effective for fixed abrasive polishing of zinc sulfide crystal, obtaining a fine surface quality with surface roughness Sa of 4.22 nm and high MRR of 437 nm/min.

Key words: slurry; zinc sulfide; fixed abrasive polishing; surface roughness; material removal rate

1 引言

硫化锌晶体具有能带隙宽、折射率高、透光率高等物理特性, 是一种重要的红外光学材料, 广泛用于制造大功率激光器窗口、红外窗口、整流罩等^[1, 2]。硫化锌晶体莫氏硬度为 3, 是一种软脆难加工材料, 加工过程

收稿日期: 2015-10-09; 修订日期: 2015-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(51175260); 航空基金(2015ZE52056); 中国博士后科学基金(2014M551586); 江苏省博士后科研资助计划(1302069B); 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金项目(kfj20150508)

作者简介: 黄建东(1991-), 男, 江西省人, 硕士研究生。E-mail: huangjd2013@163.com

通讯作者: 李 军, 副教授。E-mail: junli@nuaa.edu.cn

中容易在工件表面产生划痕、微裂纹等表面缺陷,从而影响器件的性能和使用寿命^[3]。

抛光液是化学机械抛光的关键因素之一,显著影响被抛光工件的表面质量和加工效率^[4]。Cheng等采用不同pH值的抛光液腐蚀并加工金属钎,实验表明酸性抛光液在工件表面形成的过渡层更厚,抛光液pH为6时,过渡层厚度达到最大值80 nm^[5]。吴传超等研究了pH值、磨料浓度、压力等因素对硒化锌抛光过程的影响,获得了最佳工艺参数,加工后的晶体表面粗糙度为0.578 nm^[6]。李军等采用酸性、中性和碱性抛光液加工LBO晶体,获得的表面粗糙度和材料去除率差异显著,乙二醇抛光后的表面质量最优,表面粗糙度为1.94 nm^[7]。Li等研究了乙酸、乳酸、柠檬酸和草酸对LBO晶体抛光的影响,采用柠檬酸加工晶体时,可得到表面粗糙度为0.32 nm的超光滑无损表面^[8]。王建彬等探索了不同研磨液对蓝宝石材料去除速率和表面质量的影响,研究表明乙二醇能有效增加蓝宝石表面的活性,加工后的材料去除率为224 nm/min,表面粗糙度为50.7 nm^[9]。李军等开展了三乙醇胺浓度对抛光垫自修整影响研究,抛光液中添加5%的三乙醇胺能明显改善石英玻璃表面质量,提高加工过程的稳定性,并延长抛光垫的使用寿命^[10]。抛光水晶的过程中,工件表面会形成一层比晶体硬度低的过渡层,六偏磷酸钠抛光液比去离子水更易与水晶发生水解反应,过渡层厚度可达58.7 nm^[11]。Nelson等研究了pH值和磨粒类型对硫化锌晶体表面粗糙度和材料去除率的影响规律,并建立了表面粗糙度和材料去除率的预测模型^[12]。

实验采用固结磨料抛光硫化锌晶体,选用乙二醇、氢氧化钠、柠檬酸、盐酸分别配置不同类型的抛光液,研究了酸碱性抛光液对硫化锌材料去除率、表面形貌和表面粗糙度的影响,讨论了抛光液与硫化锌的化学反应机理以及材料的去除方式,探索固结磨料抛光硫化锌的材料去除机理。

2 实 验

实验采用Nanopoli-100智能型超精密环抛机抛光直径为1英寸的硫化锌晶体。选择4 μm金刚石固结磨料抛光垫^[13],无磨料抛光液由去离子水、OP乳化剂和化学添加剂组成。化学添加剂分别选用乙二醇、氢氧化钠、柠檬酸、盐酸配制对应的酸碱抛光液,其中碱性抛光液pH值为10,酸性的pH值为4。酸性抛光液添加适量的过氧化氢,作用如下:a.硫化锌能与酸性物质发生反应生成易挥发的硫化氢气体,添加适量的过氧化氢可与硫化氢形成较为稳定的过渡层,从而促进化学机械抛光的进行;b.硫化氢为有毒气体,过氧化氢可以吸收硫化氢。而过氧化氢在碱性环境中易分解,使得抛光液稳定性变差,从而影响实验的抛光效果,因此碱性抛光液中不添加过氧化氢。

抛光前用10 μm金刚石固结磨料研磨垫研磨,以保证抛光前工件表面质量的一致性。抛光工艺参数如表1所示。

表1 抛光参数

Table 1 Polishing parameters

Process parameters	Value
Speed of pad/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	60
Speed of workpiece/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	58
Pressure/kPa	20
Velocity of slurry/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	100
Time/min	20

采用数显千分尺(精度为0.01 mm)测量工件厚度,赛多利斯BS224S精密分析天平(精度为0.0001 g)称量工件质量并计算材料去除率(式1)。江南XJX-200金相显微镜观察硫化锌晶体抛光后的表面形貌,表面粗糙度和微观形貌由本原CSPM4000扫描探针显微镜测量,扫描范围为20 μm × 20 μm。

$$MRR = \frac{(m_0 - m_i) \times h_0}{m_0 \times t} \times 10^6 \quad (1)$$

式(1)中 m_0 和 m_i 为加工前后工件的质量(g), h_0 为加工前工件的厚度(mm), t 为加工时间(min), MRR 为材料去除率(nm/min)。

3 结果与讨论

3.1 材料去除率

四组抛光液固结磨料抛光硫化锌晶体的材料去除率如图1所示。柠檬酸抛光的材料去除率最大,为437 nm/min,而乙二胺最小,为85 nm/min。酸性组抛光液加工的材料去除率远大于碱性组,有利于高效去除多余材料;碱性组中氢氧化钠抛光材料去除率比乙二胺高约50%,而酸性组中盐酸抛光材料去除率略小于柠檬酸。

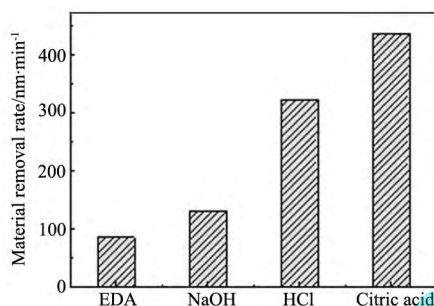


图1 四组抛光液固结磨料抛光 ZnS 晶体的材料去除率

Fig. 1 MRR of ZnS crystal after fixed abrasive polishing with four polishing slurry

3.2 表面形貌

四组抛光液固结磨料抛光硫化锌晶体的表面形貌如图2所示。乙二胺抛光后的晶体表面存在一些较深的划痕和点状凹坑。氢氧化钠抛光后的晶体表面划痕较浅且纹理紧密,凹坑较少。盐酸加工后的表面存在少量刻蚀性划痕,且划痕内侧可以观察到明显的化学腐蚀痕迹,有少量深划痕。乙二胺加工过程中形成的黑色斑点使得晶体表面质量恶化,抛光后的表面形貌最差;柠檬酸抛光后的晶体表面形貌最优,只有一些非常细小且浅的划痕,无明显凹坑缺陷。

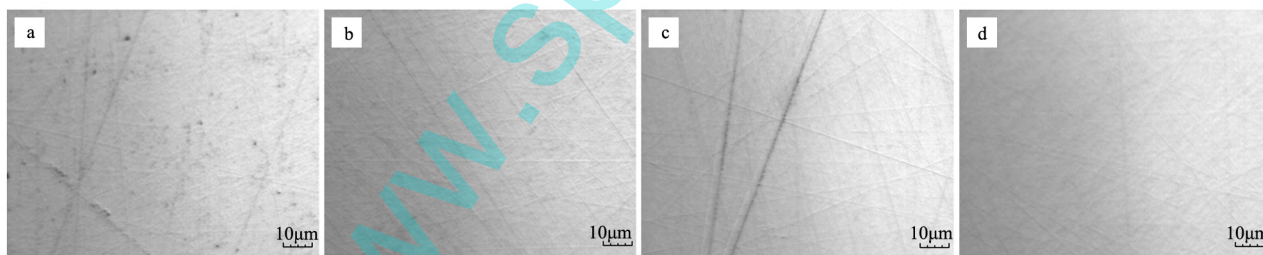


图2 四组抛光液固结磨料抛光 ZnS 晶体的表面形貌 (a) EDA; (b) NaOH; (c) HCl; (d) Citric acid

Fig. 2 Surface topography of ZnS crystal after fixed abrasive polishing with four polishing slurry

3.3 微观表面形貌

四组抛光液固结磨料抛光硫化锌晶体的微观表面形貌如图3所示。乙二胺抛光后的晶体存在非常深的微观划痕,并且在划痕两侧有轻微的材料堆积,局部范围存在较高的材料隆起,隆起形貌呈锯齿状,说明抛光过程中的机械作用大于化学作用。氢氧化钠加工后的微观形貌略优于乙二胺,微观划痕较浅。盐酸抛光后的晶体存在较为明显的微观隆起,且隆起的轮廓边缘比较光滑,很可能是由于化学作用过强造成的。柠檬酸抛光后的晶体微观形貌最优,只存在一些非常浅的微观划痕,无明显材料隆起,凹凸相对较均匀。

3.4 表面粗糙度

四组抛光液固结磨料抛光硫化锌晶体的表面粗糙度如图4所示。柠檬酸抛光后的表面粗糙度最优, S_a 值为4.22 nm,而乙二胺最差, S_a 值为6.4 nm。四种抛光液所得晶体表面粗糙度 S_a 值在4.22~6.4 nm之

间, 差别不明显, 其 Sa 值均在 5 nm 左右。

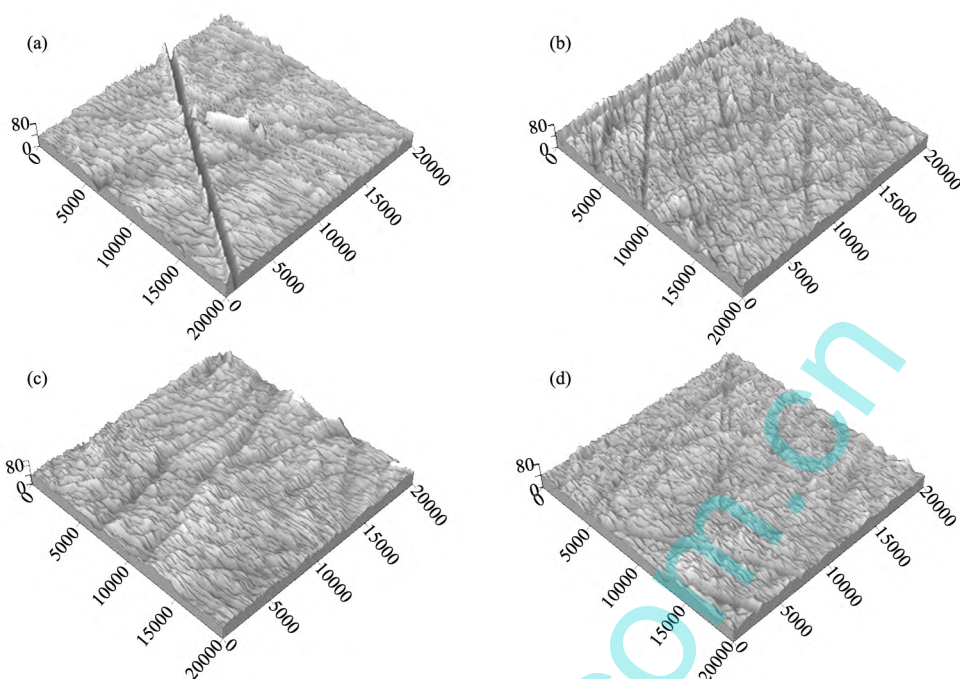


图 3 四组抛光液固结磨料抛光 ZnS 晶体的微观表面形貌 (a) EDA; (b) NaOH; (c) HCl; (d) Citric acid

Fig. 3 Microscopic topography of ZnS crystal after fixed abrasive polishing with four polishing slurry

3.5 讨论

化学机械抛光的过程中, 工件材料在磨粒机械切削与抛光液化学腐蚀的交互作用下去除^[14]。工件与抛光液发生化学反应在晶体表面形成过渡层, 过渡层在磨粒的机械切削下不断被去除, 继而裸露出晶体的新鲜层, 继续与抛光液反应, 如此周而复始实现材料的去除。乙二醇分子存在两个氨基, 水溶液呈弱碱性, 晶体表面过渡层的形成速率非常低, 抛光过程中的机械作用大于化学作用, 导致磨粒的切削速率远高于过渡层的生成速率, 金刚石颗粒穿过过渡层切入晶体的新鲜层, 材料以犁削的方式去除, 在切削力和摩擦力的作用下, 造成工件材料隆起, 同时抛光后晶体表面存在明显的划痕损伤 (图 2a)。氢氧化钠抛光液化学活性强, 晶体表面过渡层形成速率变快, 由于软化层比晶体材料更容易被磨粒去除, 单位时间被去除的材料量增加, 氢氧化钠获得的材料去除率比乙二醇提升了 50% 左右。同时, 由于过渡层形成速率变快, 磨粒切入工件新鲜层深度下降, 加工后的晶体表面粗糙度要优于乙二醇抛光液。

硫化锌是一种金属硫化物, 易与酸性物质发生化学反应。盐酸能与硫化锌发生复分解反应生成硫化氢 (式 2 和 3)^[15, 16], 与抛光液中的过氧化氢发生化学反应生成硫单质, 在晶体表面形成过渡层, 在磨粒的机械作用下实现材料的去除。柠檬酸、盐酸与硫化锌的反应过程基本相同 (式 4 和 5), 柠檬酸抛光材料去除率略大于盐酸。过渡层的化学性质与机械性能的相互作用显著影响晶体的抛光效果^[5]。柠檬酸抛光硫化锌晶体时, 过渡层的反应产物主要为柠檬酸锌和硫单质, 而盐酸抛光过程中过渡层只含有硫单质。柠檬酸锌与硫单质的结合力主要是分子间的范德华力, 远弱于硫原子之间的共价键 (S-S) 结合力, 使得柠檬酸抛光液在晶体表面形成的过渡层疏松, 加工过程中更容易被磨粒切削去除, 获得的表面质量优 (如图 2d 和 3d)。由于

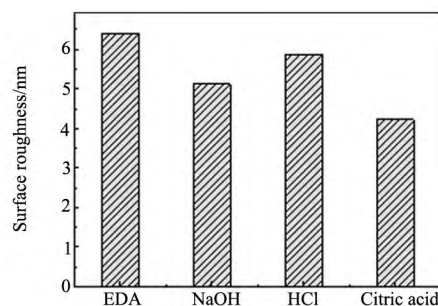
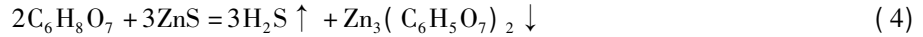


图 4 四组抛光液固结磨料抛光 ZnS 晶体的表面粗糙度

Fig. 4 Surface roughness of ZnS crystal after fixed abrasive polishing with four polishing slurry

树脂基体在强酸环境下易被腐蚀,化学键发生断裂^[17,18],金刚石与基体的结合力下降,脱落的金刚石在抛光垫的挤压下,不断刻蚀工件,导致盐酸抛光后的表面形貌恶化(图2c)。过强的化学作用或是机械作用都会导致被抛光晶体表面质量恶化,相对温和的化学作用是获得高质量表面的前提。综合材料去除率和硫化锌晶体表面质量,柠檬酸抛光液能同时获得优表面质量和高加工效率。



4 结 论

(1) 酸性抛光液比碱性抛光液更适合固结磨料抛光硫化锌晶体。

(2) 柠檬酸抛光液加工后的晶体表面粗糙度 S_a 值为 4.22 nm,材料去除率为 437 nm/min,能同时获得优表面质量和高加工效率。

(3) 选择能与工件生成稳定过渡层的抛光液,匹配机械作用有利于获得高材料去除率和优表面质量。

参 考 文 献

- [1] Luo Z L. An Overview of the Infrared Optical Material ZnS[J]. *Advanced Materials Industry* 2012, (8): 41-44.
- [2] Yan Z W, Wang H M, Cai Y C, et al. Study on Growth Technology and Crystal Defects in ZnS Bulk Crystal Prepared by CVD Method[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2002, 31(2): 111-113.
- [3] Chen Q, Fu X H, Jia Z H, et al. Research on Processing Technology of ZnS Crystal[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology(Natural Science Edition)* 2013, 36(3-4): 120-123.
- [4] Rittinger J, Cvetkovic S, Rissing L. Investigations on the Removal Mechanisms of Diverse Alumina Based Polishing Slurries for Chemical Mechanical Polishing of Electro-plated NiFe 45/55[J]. *Microelectronic Engineering* 2013, 110(20): 324-328.
- [5] Cheng J, Wang T, Jiang L, et al. Surface Characteristics of Ruthenium in Periodate-based Slurry During Chemical Mechanical Polishing[J]. *Applied Surface Science* 2015, 351: 401-409.
- [6] Wu C C, An Y Q, Wang Z B, et al. Study on the Chemical Mechanical Polishing of ZnSe[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2015, 44(1): 61-65.
- [7] Li J, Li B, Hu Z G, et al. Optimization of Fixed Abrasive Polishing Slurry for LiB_3O_5 [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2013, 41(6): 789-796.
- [8] Li J, Wang W Z, Wang H M, et al. Influence of Acid Slurries on Surface Quality of LBO Crystal in Fixed Abrasive CMP[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2015, 78(1-4): 493-501.
- [9] Wang J B, Zhu Y W, Xie C X, et al. Role of Slurry in Single Crystal Sapphire Lapping with Fixed Abrasive Pad[J]. *Optics and Precision Engineering* 2014, 22(11): 3004-3011.
- [10] Li J, Xia L, Wang X M, et al. Effect of Triethanolamine Concentration on Self-sharpening Performance of Fixed Abrasive Pad[J]. *Optics and Precision Engineering* 2014, 22(12): 3287-3293.
- [11] Ju Z L, Zhu Y W, Wang J B, et al. Effect of Slurries on Chemical Mechanical Polishing of Decorative Glasses by Fixed-abrasive Pad[J]. *Optics and Precision Engineering* 2013, 21(4): 955-962.
- [12] Nelson J D, Drucker J A, Haefner A A, et al. Varying Electro-kinetic Interactions to Achieve Predictable Removal Rates and Smooth Surfaces on ZnS[J]. *SPIE* 2009: 74260A-1.
- [13] Zhu Y W, Wang J, Li J, et al. Research on the Polishing of Silicon Wafer by Fixed Abrasive Pad[J]. *China Mechanical Engineering* 2009, 20(6): 723-727.
- [14] Li J, Li B, Hu Z G, et al. Optimization of FAP in Nano Machining Process[J]. *Integrated Ferroelectrics* 2014, 152(1): 43-50.
- [15] Tian M M, He D, Zhang Z J. Analysis on Zinc Sulfide Concentrate Pressure Acid Leaching Residue Recycling Process and Its Environmental Impact[J]. *Jiangxi Science* 2014, 32(5): 690-692.
- [16] Zhang Q W, Zhong J S, Liao X H. ZnSO_4 Preparation from Zinc Sulfide Ore[J]. *Journal of Baoji University of Arts and Sciences(Natural Science)* 2004, 24(3): 197-200.
- [17] Peng Y, Liu J H, Liu M, et al. Studies on Corrosion Resistance of Unsaturated Polyester Resin Polymer[J]. *FRP/CM* 2009, (4): 39-41.
- [18] Yan Y, Yu Y H, Yang X P, et al. Study on Corrosion Rate of Glass Fiber Reinforced Vinyl Ester Resin Composites in Sulfuric Acid Solution[J]. *FRP/CM* 2008, (5): 23-27.