

文章编号 1004-924X(2015)04-1034-10

三乙醇胺在镁铝尖晶石固结磨料研磨中的作用

王占奎^{1,2}, 朱永伟^{1*}, 朱琳¹, 王建彬¹

(1. 南京航空航天大学 机电学院 江苏 南京 210016;

2. 河南科技学院 机电学院, 河南 新乡 454003)

摘要: 探索了三乙醇胺在镁铝尖晶石固结磨料研磨中的作用机理并进行了系列实验。首先, 通过显微压痕实验测量了三乙醇胺和去离子水作用下镁铝尖晶石样品的硬度。然后, 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了三乙醇胺的化学作用机理, 研究了在三乙醇胺和去离子水作用下工件表面层化学组分随深度的变化, 估算了其表面软化层的厚度。最后, 通过研磨实验探索了去离子水和不同浓度的三乙醇胺对材料去除率和表面质量的影响。结果表明: 三乙醇胺研磨液对工件的化学作用降低了其表面层的显微硬度, 形成了软化层; 三乙醇胺和去离子水形成软化层的机制是其中的 OH⁻ 和吸附的 CO₂ 与尖晶石基体发生了反应, 而三乙醇胺形成的软化层厚度约为 2 nm, 去离子水形成的软化层厚度小于 0.65 nm; 采用三乙醇胺研磨液的材料去除率高于采用去离子水, 但表面质量较采用去离子水的差。实验证明, 三乙醇胺对工件的化学作用可以显著地提高材料去除效率。

关键词: 三乙醇胺; 尖晶石; 固结磨料; 研磨; 软化层

中图分类号: O786; TN305.2 文献标识码: A ;10.3788/OPE.20152304.1034

WANG Zhan-kui^{1,2}, ZHU Yong-wei^{1*}, ZHU Lin¹, WANG Jian-bin¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering,

Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 454003, China)

* Corresponding author, E-mail: meeywzhu@nuaa.edu.cn

: The action mechanism of triethanolamine in lapping spinel wafers using a fixed abrasive pad was investigated, and a serial of experiments were carried out. Firstly, micro indentation experiments were conducted to measure the hardnesses of spinel wafers soaked in triethanolamine solution and de-ionized water. Then an X-ray photoelectron spectrometer (XPS) was employed to analyze the chemical mechanism of triethanolamine and to research the changes of chemical composition on wafers' surface layer with etching depth increasing. Furthermore, the softened layer thicknesses affected by triethanolamine solution and de-ionized water were estimated. Finally, the influences of triethanolamine solution and de-ionized water on the material removal rate and surface quality were discussed by a lapping experiment using the fixed abrasive pad. Experimental results indicate that the

收稿日期: 2014-06-07; 修订日期: 2014-07-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51175260, No. 50905086); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目 (No. KYLX_0229); 河南省高等学校重点科研项目 (No. 15A46004); 航空科学基金 (No. 2014ZE52055)

micro hardness of surface layer becomes lower and the softened layer is formed owing to chemical effect of triethanolamine solution on spinel wafers. The softened layer formation in triethanolamine solution and de-ionized water is attributed to the chemical reactions of CO_2 and OH^- , and the softened layer thickness in triethanolamine solution is 2 nm, but that in de-ionized water is less than 0.65 nm. However, the material removal rate in the lapping with triethanolamine solution is higher than that with de-ionized water, but the surface quality in the condition as mentioned above is worse than that with de-ionized water. It concludes that the chemical influence of triethanolamine solution could greatly enhance the material removal rates.

; triethanolamine; spinel; fixed abrasive; lapping; softened layer

引言

镁铝尖晶石是一种耐热、耐磨和耐腐蚀的硬脆晶体,因其具有从红外到紫外的良好光学透过率、电绝缘性好、抗弯强度高等优点,常被应用于电子元器件、高温超导薄膜器件、导弹整流罩、透明装甲等民用和军用器件中^[1-2]。但镁铝尖晶石脆性大、硬度高,获得其高质量的超光滑表面较为困难,因而对其高效超精密研磨技术的研究具有重要的理论意义和实用价值。

镁铝尖晶石材料的合成和性能仍存在诸多困难和缺陷,因而吸引了众多研究者的关注。P. V. Marakkar^[3]提出了一种低温柔性化学法制备镁铝尖晶石材料;Shinobu^[4]发现采用高压火花等离子烧结法制备镁铝尖晶石时,若外加电压增大,其透光率增加而硬度降低;Ritwik^[5]认为合成尖晶石原料的纯度高时,其密度会降低而孔隙将增加;而如果从低温到高温进行烧结,尖晶石内部孔隙尺寸将发生改变^[6]。以上研究大多集中在合成工艺和材料性能上,目前对其精密加工技术和工艺研究的报道较少。

化学机械抛光(CMP)技术是实现集成电路全局或部分光滑化、平坦化的关键技术之一,被广泛应用于各种材料的精密和超精密加工中^[7]。在CMP过程中,研抛液作为化学活性物质具有重要作用,对其成分的改进和优化对研磨效率和表面质量有较大影响。比如:铜化学机械抛光时,使用电解铝水抛光液和原位VUV辐射可显著提高抛光后工件的表面质量^[8];硅片化学机械抛光时,抛光液中氧化剂浓度的提高有助于改善工件表面质量,但会降低材料去除率^[9]。目前,对研抛液优化的研究主要集中在氧化剂浓度和pH值的优化方

面:宋晓岚^[10]等发现单晶硅片化学机械抛光时,抛光液pH值为10.5、 H_2O_2 为1%时抛光速率最大;李军^[11]等对在硼酸锂(LBO)晶体固结磨料化学机械抛光时,发现采用乙二醇配制pH值为11的碱性抛光液抛光效果最好。但是,对于抛光液的作用机理尚不清晰,大部分研究者认为是在工件表面形成了反应层或软化层。比如:Wang^[12]等在对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 化学机械抛光时,认为是Ge和Sb与抛光液发生了化学反应和水合作用形成了软化层;居志兰等^[13]对水晶进行固结磨料化学机械研抛时,发现六偏磷酸钠研磨液的去效率较高,认为是其中的氢氧根离子作用在水晶表面形成了软化层,促进了材料的去除。然而,软化层的厚度和其表面发生的变化等问题,目前少见有研究者涉足,这也是研抛液作用机理研究期待解决的问题之一。

本文通过显微压痕和XPS实验对比分析三乙醇胺和去离子水作用下尖晶石表面软化层的化学组分及键价结构,估计了软化层厚度的范围,并探讨了三乙醇胺研磨液对镁铝尖晶石研磨的作用机理,为研磨液的选择和工艺优化提供了理论指导。

实验设计

表面层显微硬度和组分测试

采用型号为ZHVST-1000D的全自动控制显微硬度测试分析系统测试了样品的表面层显微硬度。实验样品为厚度3 mm,直径5.08 cm(2 in)的镁铝尖晶石晶片,实验前将样品进行抛光处理。测试时,先将样品分别在去离子水和重量百分比浓度为3%三乙醇胺研磨液中浸泡4 h后,取出风干,然后和未浸泡的原始样品一起选用50 g的负载分别进行显微压痕实验测量其平均硬度。

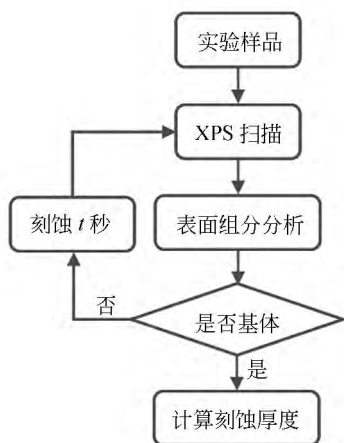


图 1 软化层厚度分析原理

Fig. 1 Analysis principle of softened layer thickness

为测试各样品的表面层的组分,采用标靶为 Al 靶的 X 射线光电子能谱仪(XPS)对去离子水和重量百分比浓度为 3% 的三乙醇胺研磨液浸泡后的样品进行表面组分图谱对比分析。检测所用的样品为表面经抛光后大小 8 mm×8 mm 的方形镁铝尖晶石样品,在研磨液中浸泡 4 h 取出风干后进行 XPS 检测。在检测时,对去离子水浸泡过的样品进行刻蚀第 0 s 和 5 s 后进行表面组分图谱分析,对三乙醇胺研磨液浸泡过的样品进行刻蚀 0、10、15 和 25 s 后进行表面组分图谱分析。刻蚀时使用氩离子枪以 60° 的入射角进行刻蚀,离子发射能为 1 000 eV;光斑面型为椭圆型,长轴为 500 μm,短轴为 250 μm;刻蚀面型为 2.5 mm×2.5 mm 的正方形;刻蚀电流为中(2 μA),刻蚀速率约为 0.13 nm/s。最后对扫描的结果利用 XPSpeak 软件进行分峰,得到各研磨液作用下样品表面及刻蚀层的元素组分和键价结构,经过对比分析后推断三乙醇胺对镁铝尖晶石工件的化学作用机制。

样品软化层厚度的分析原理如图 1 所示,其中根据刻蚀速率与时间计算所得到的刻蚀层厚度即为样品的软化层厚度。

研磨实验

实验所用研磨垫为实验室自制的亲水基固结磨料研磨垫(FAP),其中固结了粒度为 W7 的金刚石磨粒,具体的制备工艺见文献[14]。研磨设备为 Nanopoli-100 环抛机。实验前取直径为 5.08 cm、厚度为 3 mm 的镁铝尖晶石晶圆,用金刚石粒度为 W14 的 FAP 在转速 100 r/min、研磨压力 10.

37 kPa、偏心距 45 mm、研磨液流速 100 ml/min 的工艺参数下粗研 10~20 min,去除工件表面粗研工序的加工痕迹并确保样品表面形貌统一,粗研后样品的表面粗糙度为 R_a 0.13 μm 左右。

分别采用去离子水、重量百分比浓度为 1.5% 和 3% 的三乙醇胺研磨液进行研磨实验,具体的研磨工艺参数为转速 100 r/min、研磨压力 10.37 kPa、偏心距 45 mm、研磨液流速 100 ml/min、研磨时间 30 min。实验结束后,利用失重法来计算尖晶石研磨的材料去除率,即采用赛多利斯 BS224S 精密分析天平(精度为 0.1 mg)测量研磨前后工件质量差后根据式(1)计算尖晶石工件的材料去除率(MRR,单位 nm/min)。

$$MRR = \frac{\Delta m \times H}{M \times t} \times 10^6, \quad (1)$$

式中: H 为研磨前工件的厚度(mm); Δm 为研磨前后的工件质量差(g); M 为研磨前的工件质量(g); t 为研磨时间(min)。

研磨后的样品分别采用 MITUTOYO 工具显微镜观察其表面的微观形貌,采用 NANOMAP500LS 三维轮廓仪进行触针式扫描并测量粗糙度值。

结果与讨论

表面层硬度

显微压痕结果显示,未经研磨液浸泡的原始样品表面层显微硬度最大,平均值为 1 571.64 Hv,经重量百分比浓度为 3% 的三乙醇胺研磨液和去离子水浸泡后,样品的表层硬度均有所降低,其硬度平均值分别为 1 563.27 和 1 543.12 Hv,如图 2 所示。这表明,去离子水和重量百分比为

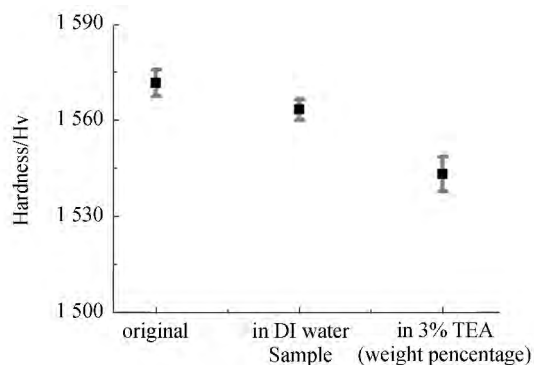


图 2 各样品的显微硬度

Fig. 2 Micro hardness of samples

3%的三乙醇胺研磨液的化学作用均使工件表表层硬度发生了改变,使工件表面生成了软化层,其中重量百分比浓度为 3%的三乙醇胺研磨液的化学作用最强,造成浸泡后样品表层的硬度最低。

去离子水作用下工件表面层组分演化

表 1 所示为样品不同刻蚀时间表面元素含量,去离子水作用下尖晶石表面除了含有本身元素之外,还含有 Na 元素和 C 元素。Na 元素由于烧结镁铝尖晶石的原料 Al_2O_3 采用 Bayer 法进行制备时,本身会含有重量百分比小于 0.3%的 Na_2O ,而制成的 Al_2O_3 与 MgO 烧结成尖晶石时,引入的 Na 元素就会与镁铝尖晶石形成 $Na_2O-MgO-Al_2O_3$ (NMA)系三元相,故在表面组分扫描时会有 Na 元素^[15];C 元素可能是空气中 CO_2 对材料的污染。其中镁铝元素的比值接近 1:10,与尖晶石本身(1:2)相差较大,这说明去离子水浸泡尖晶石工件后造成其表层的材料结构发生了变化。刻蚀 5 s 后镁、铝、氧元素的含量有所增加,C 元素的含量大幅下降,而 Na 元素的含量没有发生变化;镁铝元素的原子比为 2:5,已接近尖晶石镁铝元素的比值,说明此时已接近尖晶石基体材料。样品表层中 Mg、Al、O 元素的原子含量随刻蚀深度(以刻蚀时间代替)的增加而增加,C 元素随深度的增加而减小,Na 元素的含量变化不大。镁元素增加的斜率较大,而铝元素增加的斜率较小,说明尖晶石表层材料结构变质过程中 Mg-O 结构的变质相对较多,而 Al-O 结构相对较少。

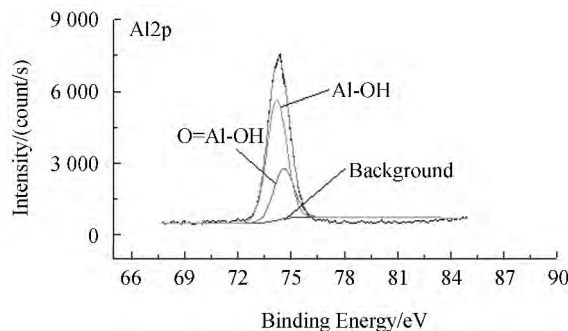
表 样品不同刻蚀时间表面元素含量

Tab. 1 Sample surface composition at different etching time

element	O1s	Al2p	C1s	Mg1s	Na1s
No etching content%	38.33	24.62	34.3	1.98	0.78
Etching 5 s content%	46.91	29.8	9.59	13.33	1.36

以 $C1s=285\text{ eV}$ 为参考内标进行修正后,查阅 NIST 数据库和文献^[16-17]知 $O=Al-OH$ 中 $Al2p$ 的结合能为 74.6 eV , $Al-OH$ 中 $Al2p$ 的结合能为 74.2 eV , $Mg-OH$ 中 $Mg1s$ 的结合能为 $1\ 302.9\text{ eV}$, $MgCO_3$ 中 $Mg1s$ 结合能为 $1\ 303.4\text{ eV}$,根据结合能数据对 $Al2p$ 和 $Mg1s$ 分峰处理后,得到其光电子能谱分峰如图 3 所示。

镁铝尖晶石经过去离子水长时间浸泡后,其



(a) Al2p

(b) Mg1s

图 3 样品 Al2p 和 Mg1s 分峰后的光电子能谱图

Fig. 3 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample after peak splitting

表面的铝元素主要以铝的氢氧化物和氧化物形式存在,镁元素主要以镁的氢氧化物、镁的碳酸盐及镁的氧化物 3 种形式存在。与表 1 对比可知,镁铝尖晶石浸泡在去离子水中, $Mg-O$ 与可能与吸附的 CO_2 和水中的 OH^- 离子而形成了 $Mg-C-O$ 和 $Mg-OH$ 结构;而 Al^{3+} 可能会吸附水中的 OH^- 离子形成 $Al-OH$ (这是由于 MgO 为碱性氧化物, Al_2O_3 为两性氧化物)。由于 MgO 在水中的溶解度比 Al_2O_3 在水中的溶解度大且 $Mg-O$ 的离子键弱于 $Al-O$,故尖晶石在去离子水中浸泡经溶解和化学反应后镁元素的流失较多。

图 4 所示为光电子能谱,刻蚀 5 s 后尖晶石表层 $Al2p$ 的结合能为 75.2 eV 、 $Mg1s$ 的结合能为 $1\ 304.7\text{ eV}$,且其谱图均光滑对称,而由于 $Al-O_x$ 中 $Al2p$ 的结合能为 75.3 eV ^[18]、 $Mg-O$ 中 $Mg1s$ 的结合能为 $1\ 304.7\text{ eV}$ ^[19],故此层中 Al 元素的化学键价应为 $Al-O_x$ 、Mg 元素的化学键价应为 $Mg-O$ 。可见,经 5 s 刻蚀后已到了尖晶石的基体组织,但其镁铝元素比值仍小于 1:2,说明该工件材料可能为富铝尖晶石或在刻蚀层发生了

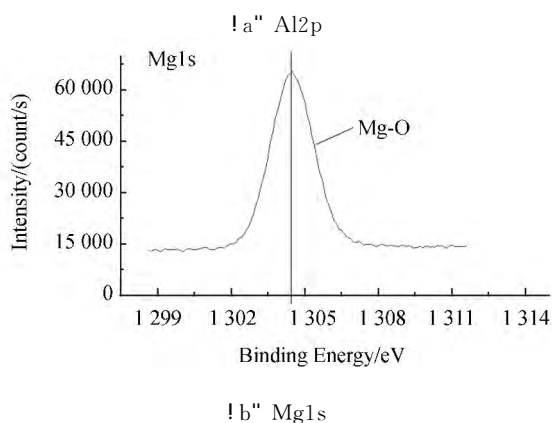


图 4 样品刻蚀 5 s 后 Al2p 和 Mg1s 的光电子能谱图
Fig. 4 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample after etching 5s

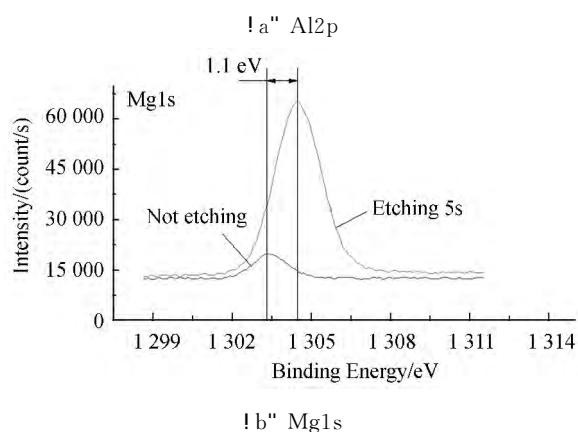


图 5 样品 Al2p 和 Mg1s 峰值的变化
Fig. 5 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum peak Changing of sample

Al-O_x 的偏析#故去离子水对尖晶石的化学作用很弱#形成的软化层很薄#且小于 0.65 nm%

图 5 所示为 Al2p 和 Mg1s 峰值图 5!a"显示样品表面和基体 Al2p 的结合能偏移了 0.9 eV\$图 5!b"显示样品表面和基体 Mg1s 的结合能偏移了 1.1 eV%这是由于尖晶石软化层的晶体结构发生了变化\$尖晶石中的 Al-O 和 Mg-O 结构与去离子水反应形成了软化层使其结合能偏移%

三乙醇胺作用下工件表面层组分演化

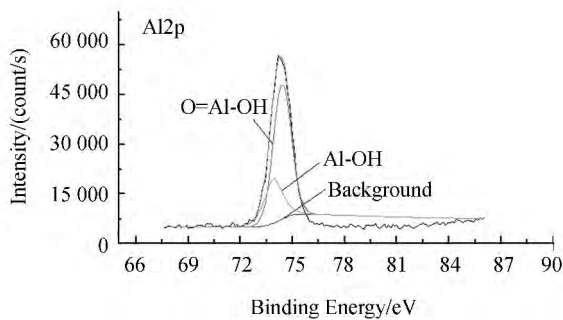
图 6 所示为样品元素含量随深度的变化\$尖晶石工件经三乙醇胺浸泡后表面除了本身的元素外还具有 Na 元素&N 元素和 C 元素%工件表面吸附了三乙醇胺或与三乙醇胺发生化学反应引入了 N 元素%其中镁铝元素的比值小于 1:10\$与尖晶石本身镁铝元素比值 1:2 相差很大\$这说明工件经三乙醇胺浸泡后仍然是镁元素比铝元素流失更多%刻蚀 10 s 后\$镁&铝&氧元素的含量有所增加\$C 元素和 N 元素的含量有所下降\$而 Na 元素的含量变化不大%其中镁铝元素的比值约为 3:10\$并不接近基体的 1:2\$说明该深度并未到工件的基底层#刻蚀 15 s 后\$镁&铝&氧元素的含量仍有所增加\$C 元素含量仍在下降\$而 Na 元素的含量变化不大\$已经没有 N 元素\$而镁铝元素的比值约为 2:5\$已接近尖晶石镁铝元素的比值\$说明此时应已为尖晶石基体或接近基体#刻蚀 25 s 后\$镁&铝&氧和钠元素的含量已基本不变\$C 元素含量有所下降\$其中镁铝元素的比值接近 1:3\$这与刻蚀 15 s 后的结果相近\$进一步说明了该层为尖晶石工件的基底层%工件表层中 Mg&Al&O 元素的含量随着刻蚀深度!以刻蚀时间代替"的增加而增加\$C 和 N 元素随着深度的增

图 6 样品元素含量随深度的变化

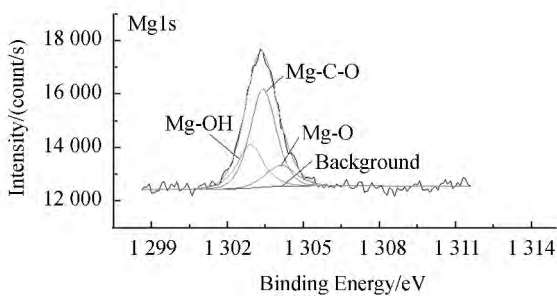
Fig. 6 Changing of sample composition with depth

加而减小,Na 元素的含量变化不大;在 0~15 s 时 Mg、Al、O 元素的变化斜率较大,说明此时工件刻蚀层为软化层;在 15~25 s 时 Mg、Al、O 元素的变化斜率较小,说明此时工件刻蚀层接近或为镁铝尖晶石基体材料。

对样品表面 Al2p 和 Mg1s 进行分峰后的光电子能谱如图 7 所示,在三乙醇胺作用下工件表面化学键价与去离子水浸泡后的相差不大,都是 Al 元素以氧化物和氢氧化物为主,Mg 元素以碳酸盐、氢氧化物和氧化物为主,但组分比例略有差别。主要是因为他们对尖晶石的化学作用主要是以 OH⁻和 CO₂ 与 Mg 元素和 Al 元素的作用为主,但三乙醇胺溶液的碱性更大,所含的 OH⁻离子更多,更能促进镁铝元素的变质。



(a) Al2p



(b) Mg1s

图 7 工件 Al2p 和 Mg1s 分峰后的光电子能谱图
Fig. 7 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample after peak splitting

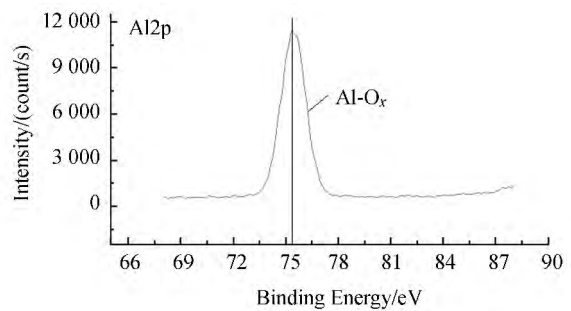
图 8 所示为样品刻蚀 10 s 时 Al2p 和 Mg1s 分峰后的光电子能谱,刻蚀 10 s 后,工件表层 Al2p 键价结构以 Al-O_x 为主,这可能是工件尖晶石结构中的 Al-O 键价结构;其次是 O=Al-OH 结构,这可能是尖晶石中的 Al-O 结构遇少量的水和 OH⁻ 离子形成了 O=Al-OH 结构;最少的

(a) Al2p

(b) Mg1s

图 8 样品刻蚀 10 s 时 Al2p 和 Mg1s 分峰后的光电子能谱图

Fig. 8 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample after peak splitting at etching 10 s



(a) Al2p

(b) Mg1s

图 9 样品刻蚀 15 s 后 Al2p 和 Mg1s 光电子能谱图

Fig. 9 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample at etching 15 s

成分为 Al-OH,这可能是 Al 离子吸附了研磨液中 OH⁻ 离子而形成了 Al-OH 结构或 Al-O 与水反应所致;Mg1s 的键价结构以 Mg-O 为主,其次为 Mg-C-O 结构,最少的成分为 Mg-OH 结构。

刻蚀 15 s 后尖晶石工件表层 Al2p 的结合能为 75.3 eV, Mg1s 的结合能为 1 304.8 eV,且其谱图均光滑对称,如图 9 所示,故 Al 元素对于的化学键价应为 Al-O_x,Mg 元素对于的化学键价应为 Mg-O,表明经 15 s 刻蚀后已到了尖晶石的基体组织或接近尖晶石基体组织。

刻蚀 25 s 后尖晶石工件表层 Al2p 结合能仍为 75.3 eV, Mg1s 的结合能为 1 304.8 eV,且其谱图仍光滑对称,如图 10 所示,所以 Al 元素对于的化学键价仍为 Al-O_x,Mg 元素对于的化学键价仍为 Mg-O,由此可见,经 25 s 刻蚀后应为尖晶石基体组织。综上可得,三乙醇胺对尖晶石的化学作用较强,形成的软化层比去离子水厚,约为 2 nm。

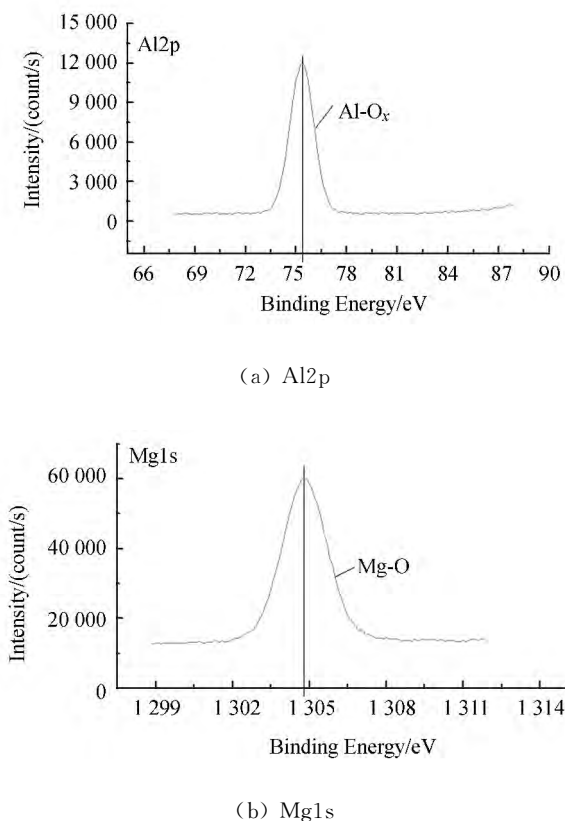


图 10 样品刻蚀 25 s 后 Al2p 和 Mg1s 光电子能谱图
Fig. 10 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum of sample at etching 25 s

图 11 所示为样品 Al2p 和 Mg1s 峰值的变化,图 11(a)显示样品表面和 10 s 刻蚀层 Al2p 的

结合能偏移了 0.8 eV,是由于软化层中尖晶石基体的含量变高,而变质后的 Al(OH)₃ 和 AlO₂ 含量降低,造成其结合能发生偏移;样品的 10 s 刻蚀层和工件基体层 Al2p 的结合能偏移了 0.2 eV,表明刻蚀 10 s 后的工件材料已接近基体层,只存在部分变质材料。图 10(b)显示样品的表面和 10 s 刻蚀层 Mg1s 的结合能偏移了 1.1 eV,这是由于软化层中尖晶石基体的含量变高,而变质后的 Mg-C-O 和 Mg-OH 结构的含量降低,造成其结合能偏移;样品的 10 s 刻蚀层和工件基体层 Mg1s 的结合能偏移 0.3 eV,再次说明样品刻蚀 15 s 后已到材料基体。

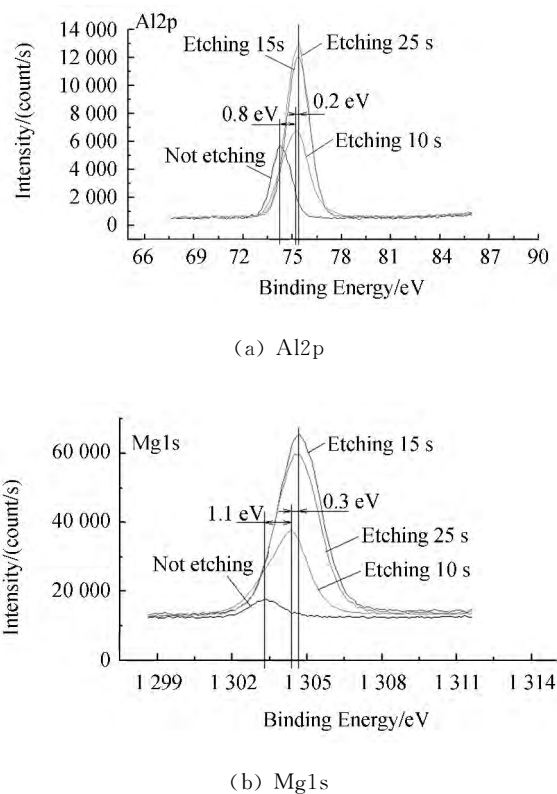
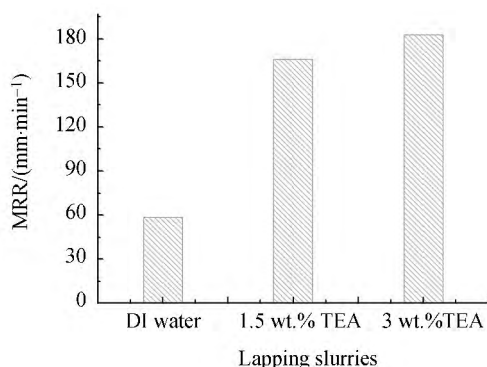


图 11 样品 Al2p 和 Mg1s 峰值的变化
Fig. 11 Al2p and Mg1s photoelectron spectrum peak changing of sample

研磨的材料去除率和表面质量

图 12 所示为不同研磨液作用下的材料去除率和表面粗糙度,FAP 研磨镁铝尖晶石用去离子水作为研磨液的材料去除率很低,仅能达到 60 nm/min;添加了三乙醇胺的研磨液可以大幅提高镁铝尖晶石的材料去除效率,最高可达 180 nm/min,其中重量百分比为 3% 的三乙醇胺研磨液的材料去除率要高于重量百分比为 1.5% 的三乙醇

胺研磨液(图12(a))。这可能是由于三乙醇胺研磨液对镁铝尖晶石工件产生化学腐蚀生成了一定厚度的软化层促进了工件的材料去除。



(a) 材料去除率

(a) Material removal rate

(b) 表面粗糙度 R_a (b) Surface roughness R_a

图12 不同研磨液作用下的材料去除率和表面粗糙度
Fig. 12 Material removal rate and surface roughness of using different lapping slurries

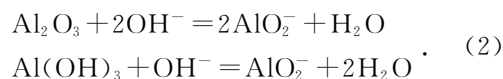
由图12(b)可知, FAP 研磨镁铝尖晶石用去离子水作为研磨液比用三乙醇胺获得的工件表面粗糙度要小;其中用重量百分比为1.5%的三乙醇胺获得的表面粗糙度比用重量百分比为3%的三乙醇胺获得的小。这是由于去离子水不能促进FAP的自修整,在研磨后期金刚石颗粒被钝化而切入工件的深度较小,从而降低了表面粗糙度;而三乙醇胺能够促进固结磨料FAP的自修整^[20],保证有效切削磨粒在整个研磨过程的尖锐性,提高了磨料切入工件表面的深度,从而造成加工后的表面粗糙度较大。

三乙醇胺作用机制探讨

显微压痕实验表明,去离子水和重量百分比

为3%的三乙醇胺研磨液均对工件产生一定的化学作用,且生成了反应层。反应层的显微硬度均比原始样品材料的硬度低,证明该反应层为软化层。3wt.%三乙醇胺研磨液作用下的软化层硬度更低,表明三乙醇胺研磨液比去离子水对尖晶石样品具有更高的化学活性。

XPS分析结果显示,三乙醇胺研磨液使工件表面生成的软化层厚度为2 nm,而去离子水小于0.65 nm,表明软化层厚度的数值对工件表面层的硬度具有一定的影响,三乙醇胺研磨液作用下的样品的软化层厚度更厚使其硬度比去离子水作用后的更低。去离子水和重量百分比为3%的三乙醇胺研磨液作用后样品软化层的Al2p和Mg1s光电子能谱图显示,软化层中镁铝元素的化学键价种类相差不大,都是Al元素以氧化物和氢氧化物为主,Mg元素以碳酸盐、氢氧化物和氧化物为主,但成分比例略有差别。由文献[21]可知 Al_2O_3 与碱性溶液能够发生如式(2)所示的化学反应。



可根据重量百分比为3%的三乙醇胺研磨液和去离子水化学成分及软化层镁铝元素的键价结构推断,软化层产生的原因是研磨液中的 OH^- 和溶入的 CO_2 促进了尖晶石基体组织结构的转变。由于三乙醇胺研磨液为碱性溶液,其中的 OH^- 的浓度更大,会促进 OH^- 和尖晶石结构中Al-O的反应,同时也促进了尖晶石结构的变质及基体机构中Mg-O结构和吸附的 CO_2 反应,使样品的软化层厚度比去离子水作用下的更厚。

根据Jin^[22]的研究,在相同的研磨条件下工件的材料去除率与其硬度有直接的关系。工件硬度越大,其材料去除率就越小,反之越大。由于三乙醇胺研磨液作用下工件的软化层厚度比去离子水作用下的更厚,软化层厚度的增加会降低样品表面层的显微硬度,从而会使其研磨的材料去除率比采用去离子水更大,而研磨实验的结果也证实了上述观点。

结 论

本文通过显微压痕和XPS实验对比分析了三乙醇胺和去离子水作用下尖晶石表面软化层的

化学组分及键价结构,结果表明:(1)去离子水和 3Wt. %三乙醇胺研磨液的化学作用均能降低镁铝尖晶石工件表层的显微硬度,其中重量百分比为 3%的三乙醇胺研磨液作用下样品表层的显微硬度更低。

(2)三乙醇胺和去离子水对尖晶石的化学作用主要是研磨液中的 OH^- 和吸附的 CO_2 与基体发生反应,形成了软化层;三乙醇胺形成的软化层

厚度约为 2 nm,而去离子水形成的软化层厚度小于 0.65 nm。

(3)采用三乙醇胺研磨液的材料去除率均高于去离子水,但表面质量较去离子水差;且重量百分比为 3%的三乙醇胺的材料去除率高于重量百分比为 1.5%的三乙醇胺,但表面质量相差不大。本文工作可为研磨液的选择和工艺优化提供理论指导。

参考文献:

- [1] DUPREE R, LEWIS M H, SMITH M E. A study of the vacancy distribution in non-stoichiometric spinels by magic-angle spinning NMR [J]. *Philosophical Magazine A*, 1986, 53(2): 17-20.
- [2] YANG T R, HORNG H E. Infrared properties of single crystal MgAl_2O_4 , a substrate for high-temperature superconducting films [J]. *Physica C: Superconductivity*, 1994, 235: 1445-1446.
- [3] MARAK K, SUBRATA, DASGUPTA. Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method [J]. *Ceramics International*, 2013, 39:7891-7894.
- [4] SHINOBU H, SAWAO H. Fabrication of porous spinel (MgAl_2O_4) from porous alumina using a template method [J]. *Ceramics International*, 2013, 39:2077-2081.
- [5] RITWIK S, SACHIN S. Effect of raw materials on formation and densification of magnesium aluminate spinel [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 16719-16725.
- [6] KLYM H, INGRAM A, HADZAMAN I, et al.. Evolution of porous structure and free-volume entities in magnesium aluminate spinel ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40:8561-8567.
- [7] 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未来发展[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. (in Chinese)
- [8] KIRINO O, ENOMOTO T. Ultra-flat and ultra-smooth Cu surfaces produced by abrasive-free chemical - mechanical planarization/polishing using vacuum ultraviolet light [J]. *Precision Engineering*, 2011, 35(4): 669-676.
- [9] PINERO A, BLACK A, MEDINA J, et al.. The use of potassium peroxodisulphate and Oxone as oxidizers for the chemical mechanical polishing of silicon wafers [J]. *Wear*, 2013, 303(1): 446-450.
- [10] 宋晓岚, 刘宏燕, 杨海平, 等. 纳米 SiO_2 浆料中半导体硅片的化学机械抛光速率及抛光机理 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(8): 1187-1194.
- SONG X L, LIU H Y, YANG H P, et al.. Chemical mechanical polishing removal rate and mechanism of semiconductor silicon with nano- SiO_2 slurries [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(8): 1187-1194. (in Chinese)
- [11] 李军, 李标, 胡章贵, 等. 固结磨料抛光 LiB_3O_5 晶体的抛光液优化 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(6): 789-796.
- LI J, LI B, HU ZH G, et al.. Optimization of fixed abrasive polishing slurry for LiB_3O_5 crystal [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(6):789-796. (in Chinese)
- [12] WANG L, SONG Z, ZHONG M, et al.. Mechanism of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ chemical mechanical polishing [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(12): 5185-5190.
- [13] 居志兰, 朱永伟, 王建彬, 等. 抛光介质对固结磨料化学机械抛光水晶的影响 [J]. *光学精密工程*, 2013, 21(4): 955-962.
- JU ZH L, ZHU Y W, WANG J B, et al.. Effect of slurries on chemical mechanical polishing of decorative glasses by fixed-abrasive pad [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(4): 955-962. (in Chinese)
- [14] 唐晓晓, 朱永伟, 付杰, 等. 铜粉含量对亲水性固结磨料抛光垫加工性能的影响研究 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2012, 32(4): 10-13.
- TANG X X, ZHU Y W, FU J, et al.. Influence of copper content on the machining performance of

- hydrophilic fixed abrasive pad !J". *Diamond & Abrasives Engineering* #2012# 32 \$!%&10-13. \$n Chinese%
- !15" 高振昕#贺中央#郑小平#等. 合成镁铝尖晶石中 β'' -Al₂O₃ 结构的研究[J]. *硅酸盐学报* #2011# 39 \$!%&1747-1751.
GAO ZH X# HE ZH Y# ZHENG X P# *et al.*, Structure of β'' -Al₂O₃ in synthetic magnesium aluminate spinel !J". *Journal of the Chinese Ceramic Society* #2011# 39 \$!%&1747-1751. \$n Chinese%
- !16" FRANQUET A#BIESEMANS M#TERRY H# *et al.*, Study of the interaction of hydrolyzed saline solutions with pre treated aluminum substrates !J". *Surface and Interface Analysis* #2006# 38 \$!%&172-175.
- !17" OOSTERBEEK R N#SEAL C K#SEITZ J M#*et al.*, Polymer – bioceramic composite coatings on magnesium for biomaterial applications !J". *Surface and Coatings Technology* #2013# 236 & 420-428.
- !18" RIVEIRO A#QUINTERO F#LUSQUINOS F#*et al.*, Influence of assist gas nature on the surfaces obtained by laser cutting of Al-Cu alloys !J". *Surface and Coatings Technology* #2010# 205 \$!%& 1878-1885.
- !19" STAMBULI J P#BUHL M#HARTWIG J F. Synthesis# characterization and reactivity of monomeric# arylpalladium halide complexes with a hindered phosphine as the only dative ligand !J". *Journal of the American Chemical Society* #2002# 124 \$!%&9346-9347.
- !20" 李鹏鹏#李军#王建彬#等. 固结磨料研磨蓝宝石衬底的工艺研究[J]. *人工晶体学报* #2013# 42 \$!%&258-2264.
LI P P#LI J#WANG J B#*et al.*, Research on fixed abrasive lapping of sapphire substrate!J". *Journal of Synthetic Crystal* #2013# 42 \$!%&2258-2264. \$n Chinese%
- !21" KIM H M#MANIYANNAN R#MOON D J#*et al.*, Evaluation of double sided lapping using a fixed abrasive pad for sapphire substrates !J". *Wear* #2013# 302 \$!%&1340-1344.
- !22" JIN X L#ZHANG L C. A statistical model for material removal prediction in polishing !J". *Wear* #2012# 274 & 203-211.

作者简介:



王占奎(1980—),男,河南驻马店人,博士研究生,讲师,2006年于河南理工大学获得硕士学位,研究方向为超精密加工技术。E-mail;luckywzk@126.com

导师简介:



朱永伟(1967—),男,浙江平湖人,教授,博士生导师,2002年于中南大学获得博士学位,主要从事纳米材料的制备与应用、精密超精密加工、表面工程等方面研究。E-mail: meeywzhu@nuaa.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)