

文章编号: 0258-7025(2007)08-1151-04

磷酸盐激光玻璃的化学机械抛光

张宝安, 朱健强, 樊全堂

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 从磷酸盐激光玻璃的成分和结构出发,分析了其化学机械抛光(CMP)机制。通过实验验证了磷酸盐激光玻璃对抛光液 pH 值具有较强的选择性,在微酸性和中性条件下磷酸盐激光玻璃具有较高的抛光效率,在抛光液中添加 pH 值调节添加剂会保持抛光环境的酸碱性从而影响抛光效率和抛光质量。通过对 pH 值和抛光剂浓度的控制获得了均方根(RMS)优于0.6 nm的磷酸盐激光玻璃的超光滑表面。

关键词 材料;激光玻璃;光学加工;抛光液

中图分类号 TN 244 **文献标识码** A

Chemical-Mechanical Polishing of Phosphate Laser Glass

ZHANG Bao-an, ZHU Jian-qiang, FAN Quan-tang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Embarked from the component and structure of phosphate laser glass, its chemical-mechanical polishing (CMP) mechanism is analyzed. Through experiment, it is demonstrated that the phosphate laser glass has strong selectivity to polishing solution pH value and has high polishing efficiency under slight acidic or neutral condition. By adding pH value adjustment additive in the polishing slurry, the acidity of polishing environment is maintained, as well as the polishing efficiency and polishing quality. An ultra smooth surface of phosphate laser glass with root-mean-square (RMS) 0.6 nm is obtained, through controlling the pH value and density of polishing solution.

Key words materials; laser glass; optical processing; polishing slurry

1 引言

化学机械抛光(CMP)是实现超光滑表面加工的重要技术,被广泛应用于 IC 晶圆平坦化、硬盘的抛光、高要求的光学元件抛光。国外对石英和 BK7 等常规光学玻璃的机械化学抛光机制和精密抛光方面已经开展了比较深入的研究,并对其研磨和抛光的机制和规律进行了大量的研究和论述^[1~5]。磷酸盐激光玻璃因具备高受激发射截面、低二阶非线性折射率等优异的激光性能,作为增益介质被广泛应用于各类高功率和大能量激光装置中^[6]。用于高功率激光装置中的磷酸盐激光玻璃元件需要非常高的表面抛光质量以减小传输中的能量损耗和激光破

坏^[7,8]。然而,磷酸盐激光玻璃化学稳定性差,易腐蚀和水解,热膨胀系数高,相对常规光学元件其实现超光滑表面加工的难度要大得多,工艺也具有一定的特殊性。目前国内对磷酸盐激光玻璃的抛光,依旧采用古典抛光方式和纯氧化铈抛光液进行抛光,未曾考虑该特殊玻璃抛光对抛光剂的选择性。

本文从磷酸盐激光玻璃材料的化学组分和结构出发,依照抛光中化学作用这一基本思路,实验验证了磷酸盐激光玻璃抛光过程中抛光效率对抛光液的 pH 值具有较强的选择性。通过合理地控制抛光剂的酸碱度和浓度获得了磷酸盐玻璃理想的抛光质量,均方根(RMS)优于0.6 nm。结合理论论证了磷酸盐激光玻璃的抛光机制。

收稿日期:2007-02-28;收到修改稿日期:2007-04-13

作者简介:张宝安(1977—),男,山东人,博士研究生,主要从事激光玻璃的精密加工和先进光学测试技术研究。

E-mail: zhangbaoan@sohu.com

导师简介:朱健强(1964—),男,江苏人,研究员,博士生导师,主要从事激光驱动器的总体光学设计、结构设计、相关检测技术和测控技术、强激光光学元件精密加工与检测技术等研究工作。E-mail:jqzhu@mail.shenc.ac.cn

2 实 验

2.1 抛光效率与抛光液 pH 值

实验工件选用了国产磷酸盐钕玻璃(密度 $\rho = 2.83 \text{ g/cm}^3$),其化学组分见表 1。工件尺寸为 $\phi 40 \text{ mm}$,初始厚度 8 mm 。采用传统散粒金刚石磨料进行研磨,为了保证抛光的初始状态相同,先对实验所需的样品用成盘抛光方法进行预抛光至镜面,面形小于一个圈。实验采用沈阳麦科材料加工设备有限公司制造的 ZYP280 型抛光机,抛光盘直径 280 mm ,载物块可以同时加载 3 片实验工件。去除率的统计中三块实验样件取平均以减小偶然误差。实验中采用了中国科学院上海光学精密机械研究所生产的 3 号抛光沥青浇铸抛光胶盘。抛光剂为 CEROXTM OPALINE CE460 型氧化铈抛光粉,平均颗粒度 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$,抛光液配比为 30 g 氧化铈/ 1 L 溶液,采用 HCl 和 NaOH 作为 pH 值调节剂,抛光中采取自动搅拌滴液装置,抛光液不循环以保证 pH 值不变。实验状态为机床主轴转速 50 r/min ,抛光压力为 0.9 kPa ,抛光工件随动自转。环境温度 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 。为了保证工件表面均匀去除,在另一个工件支撑架

表 1 实验用磷酸盐钕玻璃的化学成分

Table 1 Compositions of phosphate laser glasses used in experiment

Component	Composing percentage / %
P_2O_5	55~65
Al_2O_3	4~10
R_2O (R=Li, Na, K)	18~30
R_2O_3 (R=Nd, B, La, Sb, Y)	2~3
MO (M=Mg, Zn)	7~15

表 2 磷酸盐玻璃和 K9 玻璃抛光去除率与抛光液 pH 值的关系

Table 2 Polishing removal rate in different pH value of slurry for phosphate glass and K9 glass

pH value of slurry	Phosphate glass removal rate / ($\mu\text{m}/\text{h}$)	K9 glass removal rate / ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1.5	5.6	2.25
3	5.6	2.9
5	6.2	2.9
6	7.0	2.9
7	6.7	2.9
8	5.6	2.9
9	4.2	2.2
10	2.8	0.95
11	1.7	0.3

上放置 100 mm 口径样板校正抛光胶盘形变。在同等抛光状态下与 K9 玻璃(密度 $\rho = 2.5 \text{ g/cm}^3$)的抛光去除率进行了比对。抛光去除率是通过精度为 1 mg 的电子天平称其重量去除率 ΔW ,最终转化为厚度去除率 Δd ,两者的关系为: $\Delta d = \frac{4\Delta W}{\pi\phi^2\rho}$,其中, ρ 为材料的密度, ϕ 为工件直径尺寸。

实验结果如表 2 和图 1 所示。

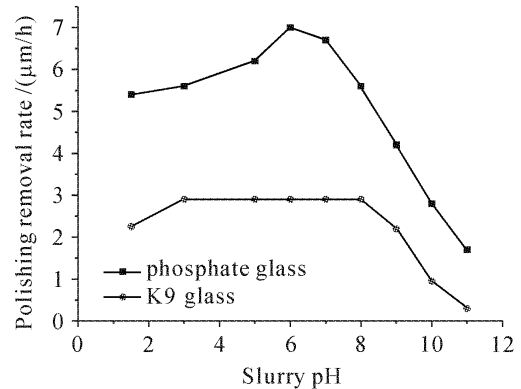


图 1 抛光厚度去除率与抛光液 pH 值的关系
Fig. 1 Polishing thickness removal rate versus pH value of slurry

2.2 抛光添加剂对抛光质量和抛光效率的影响

为了方便测试抛光过程中抛光液的酸碱度变化情况,实验采用浸液抛光方式,通过改进四轴抛光机的抛光盘实现浸液抛光,装置示意图如图 2 所示。抛光胶盘用 2 号抛光沥青(沥青与松香按质量比 4:6 混合),采用单片点胶上盘方式。实验分别测试了两种抛光剂环境下对抛光质量和抛光效率的影响,环境 1 下抛光剂为 1 L 纯水混合 23 g 氧化铈和 7 g 磷酸锌,环境 2 下抛光剂为 1 L 纯水混合 30 g 氧化铈抛光粉。每隔 1 h 用精度为 0.1 的 pH 计测试并记录抛光盘中的抛光剂 pH 值,连续抛光 3 h 后用下盘称重法测量抛光去除率。抛光在室温 $21 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 60% ,抛光转速 50 r/min ,抛光压力 0.9 kPa 下完成。

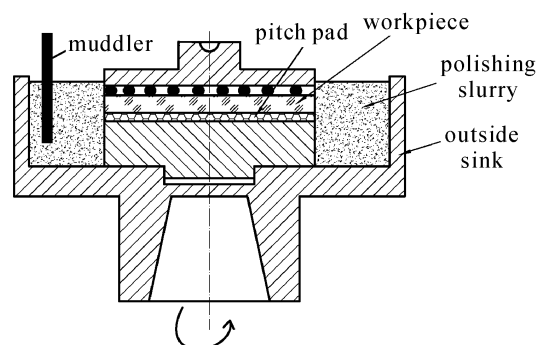


图 2 浸液抛光装置示意图

Fig. 2 Sketch of sink polishing setup

实验结果如表 3 和图 3 所示。

表 3 抛光添加剂引起抛光液 pH 值与抛光去除率的变化情况

Table 3 Change of slurry pH value and removal rate caused by polishing additive

Polishing time /h	1	2	3
Condition 1 pH	7.0	7.1	7.0
Condition 2 pH	7.3	7.4	7.8
Removal rate in condition 1 /($\mu\text{m}/\text{h}$)	5.2		
Removal rate in condition 2 /($\mu\text{m}/\text{h}$)	4.3		

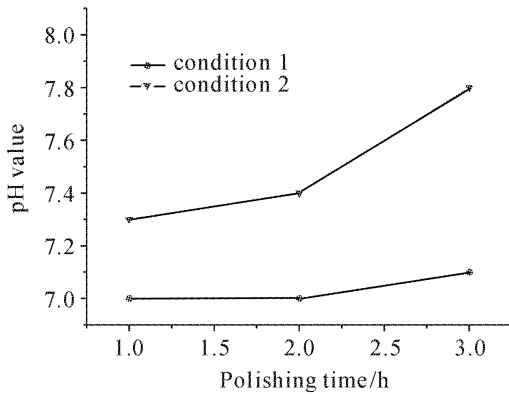


图 3 抛光液 pH 值随抛光时间的变化

Fig. 3 pH value of slurry changing with time

2.3 抛光液与抛光质量

实验中将抛光液的 pH 值分别控制在 7 和 9 附近,采用沥青胶盘对磷酸盐激光玻璃进行抛光,抛光后基片清洗干净后在 ZYGO 轮廓仪下观测表面粗糙度,结果如图 4 所示。

3 实验分析与讨论

磷酸盐激光玻璃相对普通 K9 光学玻璃对抛光液的 pH 值具有更强的选择性,从图 1 可以看出抛光剂的 pH 值在 6~7 附近抛光效率最高(约为 K9 玻璃的 2 倍),说明磷酸盐激光玻璃适宜在微酸性和中性抛光环境下进行抛光。在酸性条件下抛光去除率随 pH 值的减小呈缓慢下降趋势,而在碱性条件下抛光去除率随抛光剂 pH 值上升下降迅速,特别是当 pH 值大于 9 以后,实验中发现沥青抛光盘表面溶解,有机油性成分迅速分解,导致抛光效率明显下降。

在不添加任何添加剂的纯氧化铈悬浮液抛光时,随着抛光时间的延续,抛光液的 pH 值会呈碱性上升,最高 pH 值可以达到 8 左右。抛光液中加入磷酸锌添加剂后,抛光过程中抛光液能够基本保持在中性附近。有添加剂情况下的抛光效率高于纯氧

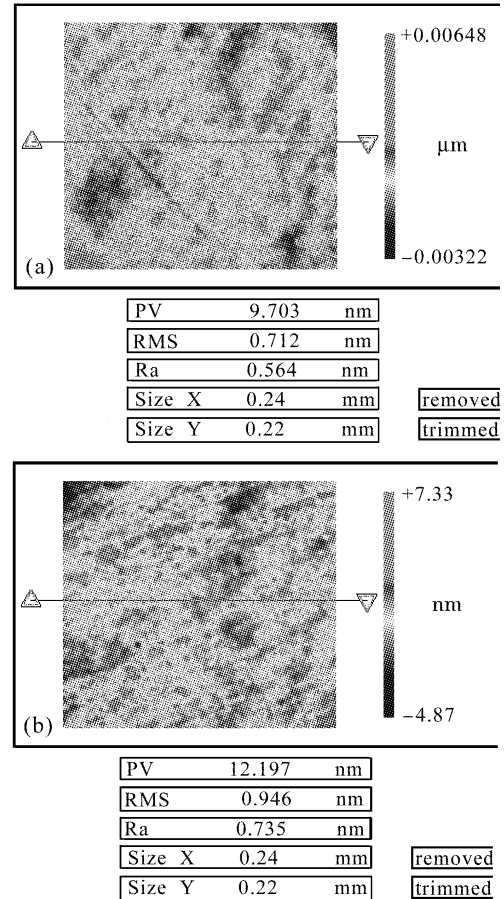


图 4 pH 值分别为 7(a) 和 9(b) 时磷酸盐激光玻璃的抛光质量

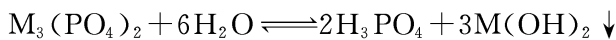
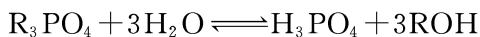
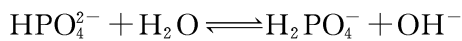
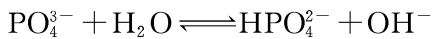
Fig. 4 Polishing roughness quality in slurry with pH=7 (a) and pH=9 (b)

化铈悬浮液的抛光效率。

抛光液的 pH 值不仅影响抛光去除率而且影响抛光的表面质量。在中性环境下的抛光质量优于碱性环境下的抛光质量,在碱性较强的环境下抛光更容易产生划痕等表面缺陷,这与抛光液与抛光沥青盘间发生了化学反应,改变了抛光盘的抛光特性有关。而且实验中发现抛光液的浓度也是影响抛光效率和抛光质量的重要因素,浓度高的抛光液会降低抛光质量。

玻璃的抛光过程是被抛光玻璃基底的表面层与抛光剂和抛光胶层之间发生的物理和化学过程^[1,5]。在此过程中,玻璃表层所发生的化学反应与机械因素同样起着很重要的作用。Lee M. Cook 描述了硅酸盐玻璃抛光的机械化学抛光机制^[3],并通过实验证明了硅酸盐玻璃的水解反应和反应物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的再沉积是影响抛光效率的主要因素,通过改变抛光的化学环境可以改变硅酸盐玻璃的抛光效率^[5]。磷酸盐激光玻璃的主要成分是 P_2O_5 ,添加其他碱金属氧化物 (Li, Na, K) 和碱土类氧化物

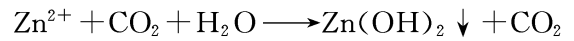
(Mg, Zn, Ga)来改变其化学稳定性和光学性能。磷酸盐激光玻璃的结构不同于普通硅酸盐光学玻璃的Si-O₄四面体网状结构,它主要是以P-O键构成的网状结构,碱金属离子和碱土类金属离子作为修饰离子镶嵌其中。磷氧共价键比硅氧键键能小得多,而且磷酸盐结构比硅四面体网络结构要松散,因此在磷酸盐激光玻璃的抛光水解过程中更容易发生共价键的断裂和网络结构的坍塌,使得材料的去除更加容易。另外,从磷酸盐激光玻璃的化学组分看,大量碱金属或碱土金属离子的存在,大大加剧了抛光液中阴离子与金属离子的交换,使得水解反应更加剧烈。因此磷酸盐玻璃比同等硬度的硅酸盐玻璃具有更高的抛光效率。在磷酸盐激光玻璃的抛光过程中,抛光液中的羟基与磷酸盐网络结构中的金属离子发生置换反应,金属性越强的碱金属离子(Na⁺, K⁺)越容易被置换出来生成易溶于水的碱,如NaOH和KOH,造成抛光液pH值在抛光过程中有上升的趋势,如图3所示。而金属性稍弱的碱土金属离子(Mg²⁺)被置换出来后,容易被断链后溶解的磷酸盐络合生成磷酸镁和偏磷酸镁沉淀,生成物不断地吸附在抛光玻璃表面,从而会降低抛光效率。置换出来的碱土金属离子还会和抛光液中的CO₂反应生成难溶于水的碳酸盐以降低抛光效率。磷酸盐玻璃抛光过程中发生的离子置换和化学反应为:



在碱性抛光条件下,富余的OH⁻离子会使化学反应向反方向进行,这样降低了磷酸盐玻璃水解的速度,并更容易产生抛光产物的再沉积,因此在碱性条件下磷酸盐玻璃的抛光效率会降低。而采用传统抛光沥青胶盘进行抛光时,在碱性较强的环境下抛光效率明显下降的重要原因是抛光沥青在碱性条件下会加速“老化”,失去油性,易磨损,弹性和延展性变差,把持抛光粉颗粒的能力降低。在实验中发现,当抛光剂的pH值大于9后,抛光沥青胶盘表面迅速老化,光泽变暗并有黑色颗粒磨损脱落,抛光效率明显降低,抛光质量变差。有机分子链在强的碱性条件下被侵蚀发生断裂是造成抛光沥青老化的主要原因。

在磷酸盐玻璃抛光液中添加可溶性锌盐可以使

抛光液的pH值稳定在一个合适的范围内。除水解产生的H⁺离子外,如果抛光液中还有可溶性碳酸盐时,锌盐可以完全水解,生成相应的氢氧化物,其反应为:



而Zn(OH)₂是两性化合物,当抛光液呈酸性时,表现为弱碱性;当抛光液呈碱性时,则表现为酸性,能起到自动调节pH值的作用。这时由于有平衡:



在抛光液中加入一定量的锌盐或铝盐能使抛光液的pH值接近中性,保持抛光液pH值的稳定性。同时,当抛光液呈现碱性时有ZnO₂²⁻存在,还能抑制碱性溶液对光学玻璃的侵蚀作用,提高抛光效率和抛光质量,锌盐是磷酸盐激光玻璃抛光的良好添加剂。

4 结 论

实验验证了磷酸盐激光玻璃抛光对抛光液pH值的选择性。通过在抛光液中添加锌盐等还原剂可以保持抛光环境的酸碱平衡,进而影响抛光效率。抛光液的pH值不仅影响抛光效率,而且其与抛光胶层相互作用进而影响抛光的表面质量。从磷酸盐激光玻璃的化学组分和结构出发对磷酸盐激光玻璃的抛光机制进行了阐述,对揭示抛光现象和改进工艺具有指导意义。

参 考 文 献

- 1 Wang Chenyu, Tao Ying. Glass Surface Processing Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2004. 143~152
王承遇,陶 瑛. 玻璃表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 143~152
- 2 Peter A. Burke. Semi-empirical modeling of SiO₂ chemical-mechanical polishing planarization [C]. VMIC Conference, 1991. 379~384
- 3 Lee M. Cook. Chemical process in glass polishing [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, **120**(1-2):152~171
- 4 Gerd Nanz, Lawrence E. Camilletti. Modeling of chemical-mechanical polishing: a review [J]. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 1995, **8**(4):382~388
- 5 Stavros G. Demos, Mike Staggs, Mark R. Kozlowski. Investigation of processes leading to damage growth in optical materials for large-aperture lasers [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(18):3628~3633
- 6 Jiang Zhonghong. ICF laser glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9):1265~1276
姜中宏. 用于激光核聚变的玻璃[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9):1265~1276
- 7 W. Howard Lowdermilk, David Milam. Laser-include surface and coating damage [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1981, **QE-17**(9):1888~1903
- 8 Li Zhongya, Li Chengfu, Cheng Lei. Investigation in enhancing the laser include damage intensity of Nd-doped phosphate glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(5):562~565
李仲伢,李成富,程 雷. 增强掺钕磷酸盐玻璃激光破坏强度的研究[J]. *光学学报*, 1995, **15**(5):562~565