

# 改性抛光剂对光学玻璃抛光质量的影响

梁尚娟<sup>1,2,3</sup>, 汤文龙<sup>1,2</sup>, 焦翔<sup>1</sup>, 朱健强<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理联合实验室, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049;

<sup>3</sup>上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

**摘要** 为了抑制抛光粉纳米颗粒的团聚,改善抛光液的性能,使光学玻璃获得更高的抛光速率与更低的表面粗糙度,在氧化铈抛光液中添加阴离子表面活性剂梅迪兰,研究了梅迪兰质量分数对抛光液中粒子粒径、分散性以及材料去除率和抛光后光学玻璃表面粗糙度的影响。结果表明:微量梅迪兰能显著改善抛光液中粒子的分散性,抑制纳米粒子的团聚,提高抛光液的质量;当梅迪兰质量分数为 0~0.32% 时,随着质量分数增大,化学机械抛光速率先增大后减小,当质量分数为 0.26% 时达到最大值 122 nm/min;玻璃的表面粗糙度随着梅迪兰质量分数增加而先减小后增大,在质量分数为 0.13% 时达到最小值 0.928 nm。

**关键词** 材料;表面活性剂;化学机械抛光;光学玻璃;材料去除率;表面粗糙度

**中图分类号** TG356.28

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.1203001

## Effect of Modified Polishing Agent on Polishing Quality of Optical Glass

Liang Shangjuan<sup>1,2,3</sup>, Tang Wenlong<sup>1,2</sup>, Jiao Xiang<sup>1</sup>, Zhu Jianqiang<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Joint Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China

**Abstract** To restrain agglomeration of nanoparticles in polishing powders and improve properties of polishing slurry, so as to achieve better polishing properties of optical glass such as polishing rate, surface roughness and so on, we add a kind of anionic surfactant Medialan into ceria polishing slurry and study the effects of Medialan mass fraction on size and dispersion of particles, and material removal rate, as well as surface roughness of polished optical glass. The results show that the addition of trace Medialan can significantly improve dispersion of particles in the polishing slurry, restrain agglomeration of ceria particles, and improve quality of the polishing slurry. When the mass fraction of Medialan is between 0 and 0.32%, the chemico-mechanical polishing rate increases firstly and then decreases with the increase of Medialan mass fraction. When the mass fraction of Medialan is 0.26%, the chemico-mechanical polishing rate reaches the maximum value of 122 nm/min. The surface roughness firstly decreases and then increases with the increase of Medialan mass fraction, and the surface roughness reaches the minimum value of 0.928 nm when the mass fraction of Medialan is 0.13%.

**Key words** materials; surfactant; chemico-mechanical polishing; optical glass; material removal rate; surface roughness

**OCIS codes** 220.4610; 220.5450; 240.5450; 240.5770

**收稿日期:** 2017-07-28; **收到修改稿日期:** 2017-08-28

**基金项目:** 国家国际科技合作专项项目(2010DFB70490)

**作者简介:** 梁尚娟(1992—),女,硕士研究生,主要从事光学玻璃加工、化学机械抛光氧化铈抛光粉方面的研究。

E-mail: liangshj@shanghaitech.edu.cn

**导师简介:** 朱健强(1964—),男,博士,研究员,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等方面的研究。E-mail: jqzhu@mail.shcnc.ac.cn(通信联系人)

# 1 引 言

用于惯性约束聚变的高功率激光装置使用了数以千计的光学元件,包括磷酸盐钹玻璃放大片、平面反射镜、棱镜、楔形透镜和非线性晶体等<sup>[1-2]</sup>。为了保证激光系统在高通量条件下稳定运行,并获得理想的光束聚焦质量,这些精密的光学元件必须要具有良好的面形精度、表面质量,以及超低的表面粗糙度指标<sup>[3-5]</sup>。化学机械抛光(CMP)技术是迄今唯一可以提供全局平面化的表面精加工技术,已广泛用于光学玻璃等表面的抛光<sup>[6-9]</sup>。影响抛光效果的因素很多,最主要的因素是磨料的粒径与抛光液的成分。磨料粒径是决定抛光速率和抛光后表面粗糙度的重要因素。目前,常用于精密加工的磨料粒径大都在纳米量级,纳米粒子极易团聚,导致粒径的均一度极难控制。此外,团聚形成的大颗粒会在玻璃表面产生划痕等缺陷,这是光学玻璃抛光研究亟待解决的问题之一。抛光液的主要成分有磨料粒子、氧化剂、络合剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂和抑制剂等,它们的性能和配比直接影响被抛光元件的表面质量、材料去除率和表面粗糙度等<sup>[10-12]</sup>。传统化学机械抛光技术加工高精度光学元件是一个冗长的过程,而且目前所用抛光粉大都从国外进口,因此本课题组配制了不同配方的抛光剂,目的是提高光学元件的抛光速率与抛光质量。

关于表面活性剂对化学机械抛光影响的研究大多集中于金属、半导体材料的表面平坦化上,较少有人研究表面活性剂对光学玻璃抛光的影响<sup>[13-16]</sup>。有研究<sup>[17]</sup>报道,在玻璃的化学机械抛光过程中,添加一些表面活性剂会减小玻璃的表面粗糙度,但是材料的去除率也会随之减小。表面活性剂梅迪兰是一种阴离子表面活性剂,具有许多优越的性能,如分散、乳化、渗透、增溶、润湿等特性,而且它的润湿性优于常用的脂肪醇聚氧乙烯醚(AE)的润湿性。本文通过在氧化铈抛光液中引入表面活性剂梅迪兰来解决纳米粒子的团聚问题,研究了梅迪兰质量分数对氧化铈抛光液中粒子粒径、分散性,以及光学玻璃抛光效果的影响。

# 2 实 验

## 2.1 氧化铈抛光液的制备

配制 6 份质量分数为 3% 的纯氧化铈悬浮液,分散剂为去离子水。然后添加质量分数分别为 0、0.06%、0.13%、0.19%、0.26%、0.32% 的梅迪兰,并用盐酸调节悬浮液的 pH。将混合液超声分散 30 min,取出后置于恒温磁力搅拌水浴锅中,在一定温度下加热搅拌一段时间后取出,冷却后再用盐酸调节 pH。该反应液即为化学机械抛光过程中使用的抛光液。

## 2.2 化学机械抛光实验

准备 6 块直径为 60 mm、厚度为 7.5 mm 的 K9 冕牌光学玻璃,6 块玻璃在抛光前均经打磨处理,以确保表面粗糙度和形貌相同。采用 YP035.2 型单轴研磨抛光机和聚氨酯抛光垫进行化学机械抛光实验。具体参数如下:工作压力为 0.1 MPa,主轴转速为 70 r/min,摆架转速为 30 r/min,抛光时间为 4 h,控制抛光液的滴加速度不变,抛光液使用量为 90 mL,温度为(20±0.5) °C,湿度为 50%~60%。

## 2.3 性能表征

采用 Bettersize 2000 型激光粒度仪表征抛光液中粒子的粒径分布,采用扫描电子显微镜(SEM)表征粒子的分散性。采用电子天平称量抛光前后 K9 玻璃的质量,用材料去除率来表征抛光速率。材料去除率的计算公式<sup>[18]</sup>为

$$r_{\text{MRR}} = \frac{10^7 \Delta m}{\rho 2.54^2 \pi t}, \quad (1)$$

式中  $\Delta m$  为抛光前后 K9 玻璃的质量差, $\rho$  为 K9 玻璃的密度, $t$  为抛光时间, $r_{\text{MRR}}$  为材料去除率。采用 Dimention-3100 型原子力显微镜(AFM)检测抛光后 K9 玻璃的表面形貌和表面粗糙度,扫描区域尺寸为 10  $\mu\text{m}$  × 10  $\mu\text{m}$ 。

# 3 结果与讨论

## 3.1 表面活性剂质量分数对抛光液中粒子粒径及分散性的影响

在抛光过程中,氧化铈颗粒粒径是影响工件表面抛光效果的重要因素,粒径较大的氧化铈粒子容易造成

工件表面损伤。通常采用减小磨料粒径的方法来提高工件的表面质量,目前常用的精细氧化铈抛光粉的粒径大多在纳米量级。尺寸效应和表面效应使得纳米颗粒极易团聚,并且粉体分散在水中时极易在静电引力、范德瓦耳斯力、颗粒毛细管力等力的作用下发生二次团聚<sup>[19]</sup>,形成大颗粒,劣化抛光效果。因此,解决纳米颗粒的团聚问题,改善抛光液中粒子的分散性对于获得优良的抛光效果至关重要。

图 1 所示为 6 组抛光液中氧化铈颗粒的粒径分布,对应的中位粒径  $d_{50}$  如图 2 所示。由图 1 可知:随着梅迪兰质量分数增大,抛光液中大颗粒粒子数量逐渐减少;当梅迪兰质量分数从 0 增大到 0.13% 时,大颗粒粒子数量急剧减少。由图 2 可知:随着梅迪兰质量分数增大,粒子的中位粒径逐渐减小,由 2.070  $\mu\text{m}$  减小到 0.389  $\mu\text{m}$ ;当梅迪兰质量分数从 0 增大到 0.13% 时,中位粒径急剧减小,之后随着梅迪兰质量分数继续增大,中位粒径的变化很小,这与图 1 所示的结果是一致的。由此说明,表面活性剂梅迪兰可以抑制氧化铈纳米粒子的团聚,使粒子大都集中在小粒径范围内,这对于控制化学机械抛光后的玻璃表面缺陷具有一定作用。当梅迪兰质量分数达到临界胶束浓度(CMC)时,梅迪兰对抛光液性能的影响达到饱和状态,继续增大梅迪兰质量分数,中位粒径及粒径分布无明显变化。梅迪兰能改善纳米粒子的团聚,这是因为一方面梅迪兰能吸附在颗粒表面,使颗粒表面带负电,在静电排斥力作用下阻止相邻粒子的团聚;另一方面,梅迪兰的有机分子长链在外端起到空间位阻作用,进一步阻止颗粒团聚。随着梅迪兰质量分数增大,其吸附量增大,颗粒表面的电负性增强,静电排斥力增大,空间位阻效应增强,能有效改善纳米粒子的团聚。

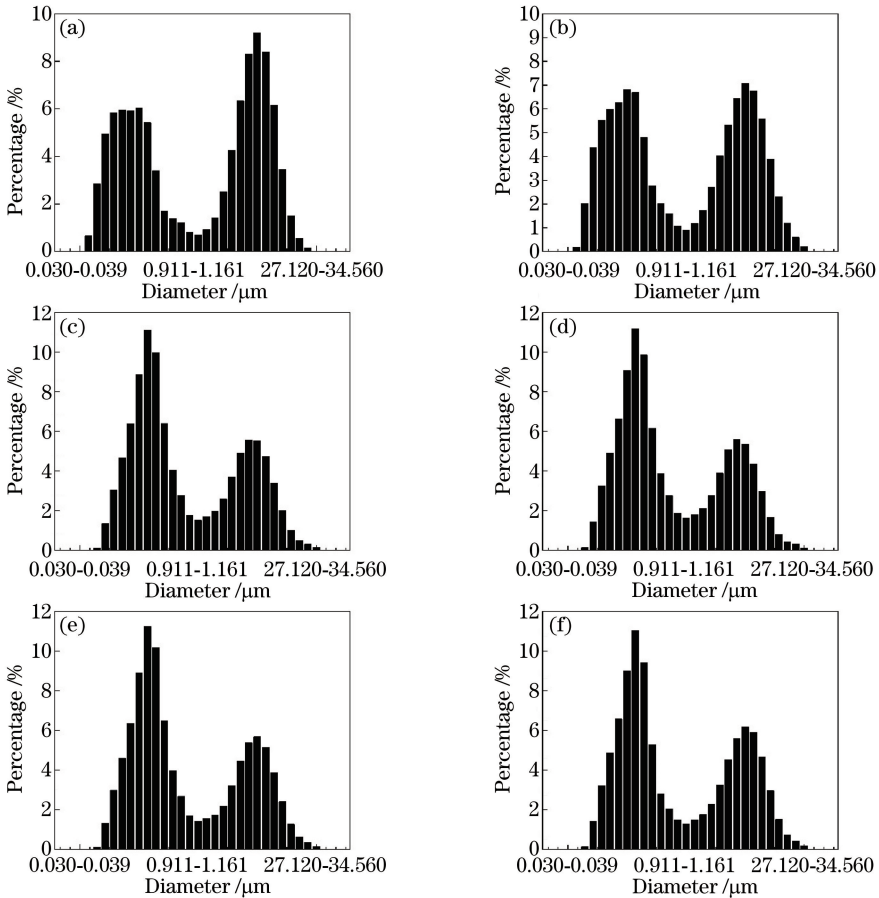


图 1 梅迪兰质量分数分别为(a) 0、(b) 0.06%、(c) 0.13%、(d) 0.19%、(e) 0.26%和(f) 0.32%时氧化铈抛光液中磨料粒子的粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of ceria abrasives in polishing slurry with Medialan mass fractions of (a) 0, (b) 0.06%, (c) 0.13%, (d) 0.19%, (e) 0.26%, and (f) 0.32%

梅迪兰质量分数对氧化铈纳米粒子分散性的影响如图 3 所示。由图 3 可知:在未添加梅迪兰的抛光液中,粒子大都团聚在一起形成大颗粒,这对后续玻璃表面的抛光很不利;添加质量分数为 0.06% 和 0.13% 的梅迪兰后,颗粒尺寸显著减小,且分散度明显变好;随着梅迪兰质量分数继续增大,粒子的分散度趋于稳定。

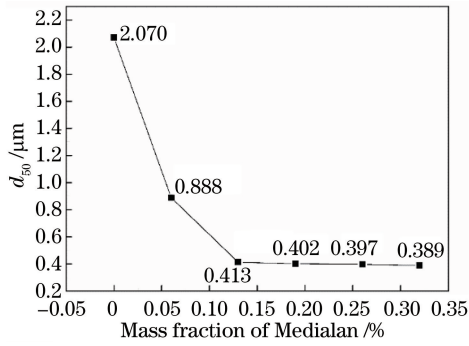


图 2 氧化铈抛光液中磨料粒子的中位粒径  $d_{50}$

Fig. 2 Median particle diameter  $d_{50}$  of ceria abrasives in polishing slurry

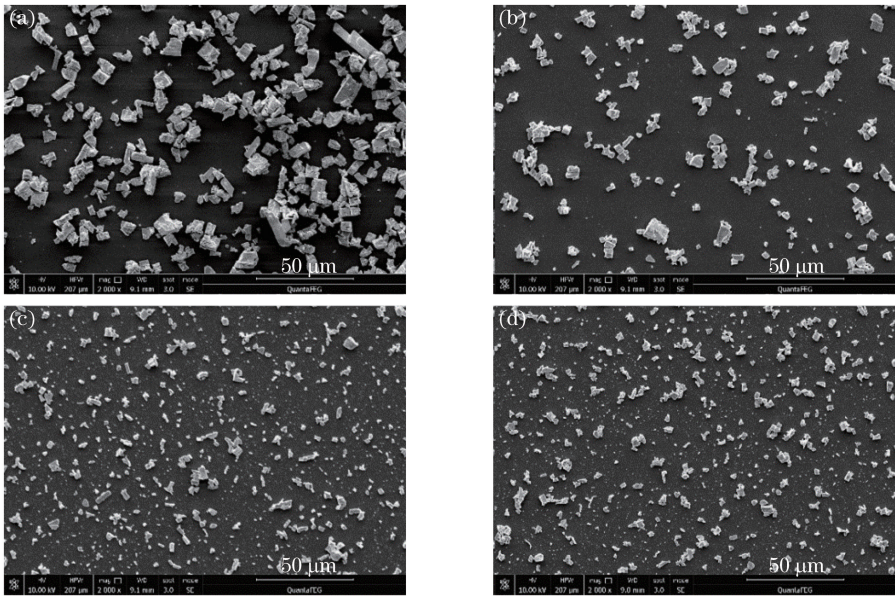


图 3 梅迪兰质量分数分别为(a) 0、(b) 0.06%、(c) 0.13%和(d) 0.19%时氧化铈抛光液中颗粒的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of ceria particles in polishing slurry with Medialan mass fractions of (a) 0, (b) 0.06%, (c) 0.13%, and (d) 0.19%

其原理与抑制团聚的原理相同,这也说明团聚的抑制有利于粒子分散性的改善。

综上所述,在抛光液中添加一定量的梅迪兰可有效解决纳米粒子的团聚问题,改善粒子的分散性;梅迪兰优良的润湿性和渗透性可减小溶液的表面张力;梅迪兰包覆在颗粒表面,能减小纳米颗粒的表面能,使整个悬浮体系更加稳定,从而提高抛光液的质量,获得更好的抛光效果。

### 3.2 表面活性剂质量分数对 K9 玻璃化学机械抛光的影响

#### 3.2.1 对抛光速率的影响

利用材料去除率表征 K9 玻璃的抛光速率,梅迪兰质量分数对抛光速率的影响如图 4 所示。由图 4 可知:与不加入梅迪兰的抛光液相比,在抛光液中加入质量分数为 0.06% 的梅迪兰后,材料去除率略有减小,这是由磨料粒径的减小引起的;随着梅迪兰质量分数增大,材料去除率先增大后减小;当添加梅迪兰的质量分数为 0.26% 时,材料去除率达到最大值 122 nm/min,与未添加梅迪兰的抛光液相比,材料去除率增加了 37%。当添加梅迪兰的质量分数为 0.26% 时,抛光液中磨料的粒径较小,但粒径分布更集中,因此实际参与抛光的有效粒子显著增多,而抛光液中一定量的梅迪兰有助于加快抛光过程中玻璃表面的物料传输,使新表面及时裸露出来参与抛光,这两方面的原因使得抛光速率大幅增大。随着梅迪兰质量分数继续增大,抛光液的黏度增大,抛光液膜变厚,阻止了参与抛光的粒子与玻璃表面接触,导致总的接触面积变小,因此抛光速率急剧减小。另一方面,抛光液黏度的增大不利于玻璃表面物质的输运,不能将抛光屑及时带离抛光面,新的



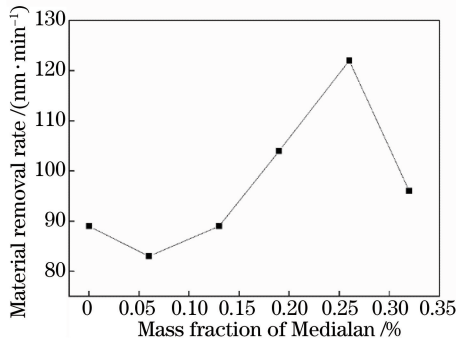


图 4 梅迪兰质量分数对材料去除率的影响

Fig. 4 Effect of Medialan mass fraction on material removal rate

表面无法及时裸露,也会导致抛光速率减小。

### 3.2.2 对抛光后表面粗糙度的影响

由图 5 可知,随着梅迪兰的质量分数从 0 增大到 0.32%,抛光后玻璃的表面粗糙度先减小后增大,在梅迪兰质量分数为 0.13% 时达到最小值 0.928 nm,比未添加表面活性剂时减小了 32%。由图 6 可知,未添加梅迪兰时,抛光后的玻璃表面有很多毛刺,而添加梅迪兰进行抛光后,玻璃表面的毛刺明显变少,表面相对平坦。

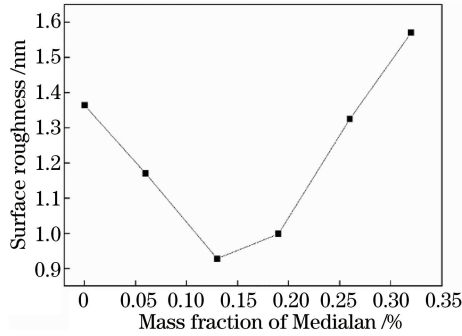


图 5 梅迪兰质量分数对 K9 玻璃表面粗糙度的影响

Fig. 5 Effect of Medialan mass fraction on surface roughness of polished K9 glass

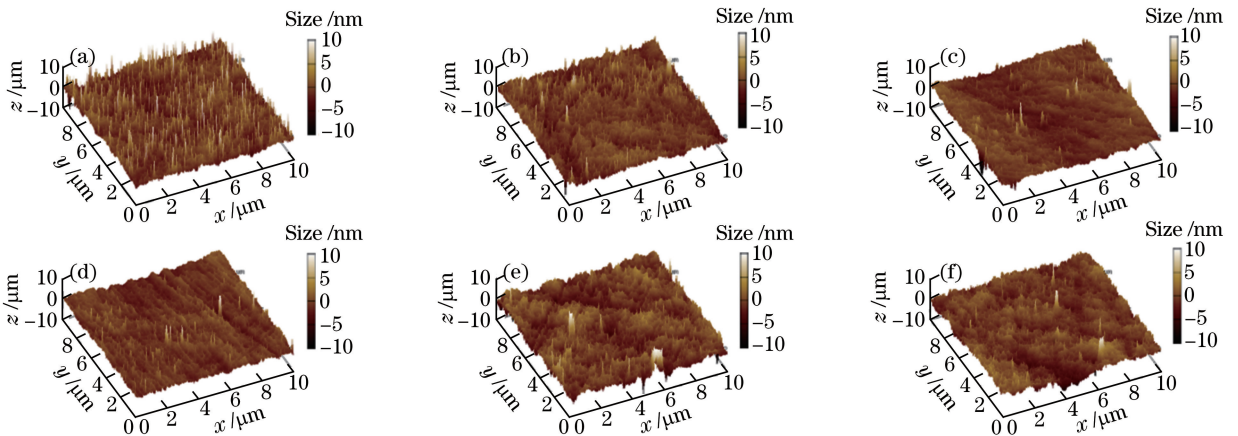


图 6 K9 玻璃经梅迪兰质量分数分别为(a) 0、(b) 0.06%、(c) 0.13%、(d) 0.19%、(e) 0.26%和(f) 0.32% 的抛光液抛光后的表面 AFM 图像

Fig. 6 AFM surface images of polished K9 glass with Medialan mass fractions of (a) 0, (b) 0.06%, (c) 0.13%, (d) 0.19%, (e) 0.26%, and (f) 0.32%

随着梅迪兰质量分数从 0 增大到 0.13%,抛光液中磨料的粒径逐渐减小,粒子的分散性改善,避免了抛光过程中大颗粒在玻璃表面产生划痕等缺陷。另一方面,梅迪兰具有优良的润湿性、润滑性和渗透性,能大幅减小溶液的表面张力;在化学机械抛光过程中,梅迪兰先渗透到抛光液与玻璃表面的缝隙中,之后附着并

铺展在玻璃表面, 包覆抛光产物, 加快抛光过程的物质运输和热量传递, 能迅速将产物带离抛光表面(过程如图 7 所示), 避免了局部抛光产物滞留和局部温度过高而引起的化学反应不均等问题, 因此抛光后玻璃的表面粗糙度减小; 但是随着梅迪兰质量分数继续增大, 抛光液的黏度增大, 不利于物质的运输, 导致局部产物堆积, 使得化学反应不均, 新的表面不能及时露出, 无法及时参与抛光, 最终导致粗糙度增大。

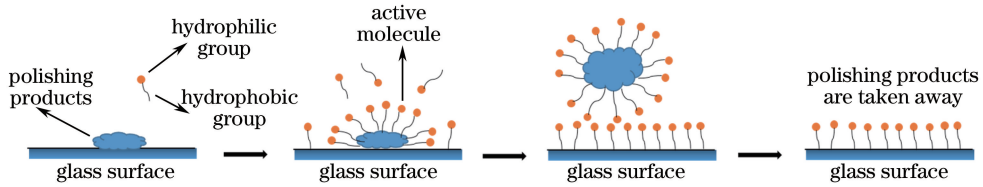


图 7 梅迪兰加快物质运输过程示意图

Fig. 7 Schematic of mass transport process accelerated by Medialan

## 4 结 论

表面活性剂梅迪兰有利于解决抛光液中纳米粒子的团聚问题, 使粒子的中位粒径从团聚状态时的  $2.070\ \mu\text{m}$  减小到  $0.389\ \mu\text{m}$ , 显著改善了粒子的分散性。梅迪兰可以控制整个悬浮体系中粒子的粒径和分散性, 提高抛光液的质量。随着梅迪兰质量分数增大, 抛光液中粒子的粒径逐渐减小, 分散性逐渐变好, 并趋于平稳。

梅迪兰能改善 K9 光学玻璃的抛光效果。当梅迪兰质量分数为  $0.26\%$  时, K9 玻璃抛光速率达到最大值  $122\ \text{nm}/\text{min}$ ; 当梅迪兰质量分数为  $0.13\%$  时, 抛光后 K9 玻璃的表面粗糙度最小, 为  $0.928\ \text{nm}$ 。这可以为 K9 光学玻璃的化学机械抛光工艺提供一定指导, 即在抛光的开始阶段, 可以使用质量分数为  $0.26\%$  的梅迪兰抛光液进行抛光, 以达到快速收敛面形的目的, 然后使用质量分数为  $0.13\%$  的梅迪兰抛光液继续抛光, 以减小抛光后玻璃的表面粗糙度, 使其达到高功率激光装置对 K9 光学玻璃元件表面质量及表面粗糙度的要求。

## 参 考 文 献

- [1] Shao Ping, Xia Lan, Zhao Dongfeng, *et al.* Measurement and debugging of wedge-shaped lens in high power laser facility[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(4): 0408006.  
邵平, 夏兰, 赵东峰, 等. 高功率激光装置终端楔形透镜的测量与调试[J]. 中国激光, 2015, 42(4): 0408006.
- [2] Pan Xingchen, Tao Hua, Liu Cheng, *et al.* Application of iterative algorithm based on phase modulation in high power laser facilities[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(1): 0108001.  
潘兴臣, 陶华, 刘诚, 等. 基于相位调制的单次曝光波前测量在高功率激光驱动器中的应用[J]. 中国激光, 2016, 43(1): 0108001.
- [3] Xu Qiao, Wang Jian, Ma Ping, *et al.* Progress of advanced optical manufacturing technology[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(12): 3098-3105.  
许乔, 王健, 马平, 等. 先进光学制造技术进展[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(12): 3098-3105.
- [4] Zhang X, Zhou W, Dai W J, *et al.* Surface phase defects induced downstream laser intensity modulation in high-power laser facility[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2016, 4(1): e6.
- [5] Rambo P, Schwarz J, Kimmel M, *et al.* Development of high damage threshold laser-machined apodizers and gain filters for laser applications[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2016, 4(3): e32.
- [6] Liu H J, Feng Z Y, Huang X W, *et al.* Study on purification and application of novel precipitant for ceria-based polishing powder[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2): 174-179.
- [7] Salleh S, Sudin I, Awang A. Effects of non-spherical colloidal silica slurry on Al-NiP hard disk substrate CMP application[J]. Applied Surface Science, 2016, 360: 59-68.
- [8] Hong J, Liu X H, Liu Y L, *et al.* Removal rate and surface quality of the GLSI silicon substrate during the CMP process[J]. Microelectronic Engineering, 2017, 168: 76-81.
- [9] Peedikakkandy L, Kalita L, Kavle P, *et al.* Preparation of spherical ceria coated silica nanoparticle abrasives for CMP application[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1306-1312.
- [10] Tsai T H, Yen S C. Localized corrosion effects and modifications of acidic and alkaline slurries on copper chemical

- mechanical polishing[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 210(3/4): 190-205.
- [11] Wang Y G, Zhang L C, Biddut A. Chemical effect on the material removal rate in the CMP of silicon wafers[J]. *Wear*, 2011, 270(3/4): 312-316.
- [12] Lim G, Lee J H, Kim J, *et al.* Effects of oxidants on the removal of tungsten in CMP process[J]. *Wear*, 2004, 257(9/10): 863-868.
- [13] Lee D W, Kim N H, Chang E G. Effect of nonionic surfactants on the stability of alumina slurry for Cu CMP[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 118(1/2/3): 293-300.
- [14] Asghar K, Qasim M, Nelabhotla D M, *et al.* Effect of surfactant and electrolyte on surface modification of c-plane GaN substrate using chemical mechanical planarization (CMP) process[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2016, 497: 133-145.
- [15] Penta N K, Amanapu H P, Peethala B C, *et al.* Use of anionic surfactants for selective polishing of silicon dioxide over silicon nitride films using colloidal silica-based slurries[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 986-992.
- [16] Zhao Yadong, Liu Yuling, Luan Xiaodong, *et al.* Effect of polishing pressure and surfactant on the uniformity in copper CMP[J]. *Semiconductor Technology*, 2017, 42(2): 119-123, 152.  
赵亚东, 刘玉岭, 栾晓东, 等. 抛光压力与表面活性剂对铜 CMP 均匀性的影响[J]. *半导体技术*, 2017, 42(2): 119-123, 152.
- [17] Zhang Z F, Liu W L, Song Z T. Particle size and surfactant effects on chemical mechanical polishing of glass using silica-based slurry[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(28): 5480-5485.
- [18] Zhang Z F, Liu W L, Song Z T. Effect of abrasive particle concentration on preliminary chemical mechanical, polishing of glass substrate[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(11): 2168-2172.
- [19] Wu Yuanyuan, Yi Shouzhi, Wei Zhijie, *et al.* Study on suspension property and redispersibility of CeO<sub>2</sub> slurry[J]. *China Powder Science and Technology*, 2015, 21(2): 57-60.  
吴媛媛, 衣守志, 魏志杰, 等. 氧化铈抛光液悬浮性和再分散性研究[J]. *中国粉体技术*, 2015, 21(2): 57-60.