

阴离子改性抛光剂对磷酸盐激光钕玻璃抛光的影响

刘伯勋^{1,2,3}, 焦翔^{2,3}, 谭小红^{2,3}, 朱健强^{1,2,3*}

¹上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210;

²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;

³中国科学院中国工程物理研究院高功率激光物理联合实验室, 上海 201800

摘要 为了改善氧化铈抛光液的性能,在不破坏钕玻璃表面质量的前提下提高钕玻璃的抛光效率,选择在氧化铈抛光液中加入阴离子表面活性剂雷米邦 A,并研究了改性后的抛光液对氧化铈抛光液中粒子粒径、钕玻璃的材料去除率和抛光后钕玻璃表面质量的影响,分析了加入不同质量分数雷米邦 A 的抛光液在不同 pH 值下对钕玻璃抛光速率和抛光质量的影响。结果表明:雷米邦 A 能够抑制抛光液中纳米粒子的团聚,降低氧化铈的中位粒径,提高抛光效率。当二氧化铈质量分数为 3%、pH 为 6.5、雷米邦 A 质量分数为 0.30% 时,材料去除率达到最大值 169 nm/min;当二氧化铈质量分数为 3%、pH 为 7、雷米邦 A 质量分数为 0.20% 时,钕玻璃的表面粗糙度达到最小值 0.9 nm。

关键词 材料; 化学机械抛光; 磷酸盐激光钕玻璃; 阴离子表面活性剂; 材料去除率; 表面粗糙度

中图分类号 TG356.28

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1003001

Effect of Anionic Modified Polishing Agent on Nd-Doped Phosphate Laser Glass Polishing

Liu Boxun^{1,2,3}, Jiao Xiang^{2,3}, Tan Xiaohong^{2,3}, Zhu Jianqiang^{1,2,3*}

¹School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China;

²National Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³National Laboratory on High Power Laser and Physics, China Academy of Engineering Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract To enhance the performance of cerium oxide polishing slurry and improve the polishing efficiency of Nd-glass without destroying the surface quality of Nd-glass, anionic surfactant Lamepon A was chosen to be added to the cerium oxide polishing slurry. In this work, the effects of the modified polishing slurry on the particle size of the cerium oxide polishing slurry, material removal rate of Nd-glass, and surface quality of Nd-glass after polishing were studied. The effect of pH of polishing slurry with different mass fraction of Lamepon A on the polishing rate and quality of Nd-glass were also studied. The results show that Lamepon A can inhibit the agglomeration of nanoparticles in the polishing slurry, reduce the median diameter of cerium oxide, and improve the polishing efficiency. When the mass fraction of the cerium oxide is 3%, the pH is 6.5, and mass fraction of Lamepon A is 0.30%, the material removal rate attains a maximum value of 169 nm/min; when the mass fraction of the cerium oxide is 3%, the pH is 7, the mass fraction of Lamepon A is 0.20%, the surface roughness reaches a minimum of 0.9 nm.

Key words materials; chemico-mechanical polishing; Nd-doped phosphate laser glass; anionic surfactant; material removal rate; surface roughness

OCIS codes 220.4610; 220.5450; 240.5450; 240.5770

收稿日期: 2020-04-03; 修回日期: 2020-04-25; 录用日期: 2020-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(61827816,11875308,61675215)、上海市“科技创新行动计划”(19142202600)

* E-mail: jqzhu@mail.shnc.ac.cn

1 引 言

磷酸盐铈玻璃是惯性约束核聚变系统中不可缺少的增益介质^[1],常用于高功率和大能量激光装置,需要非常高的表面质量和良好的面形精度来减小激光器的能量损耗^[2-3],方均根粗糙度一般要求在0.5~1.5 nm以内。但磷酸盐铈玻璃化学稳定性较差,易腐蚀,比普通玻璃如石英玻璃、K9玻璃加工难度大^[4-5],适用于普通光学玻璃加工的抛光液并不一定适用于铈玻璃的加工。

应用于光学玻璃元件抛光的比较成熟的方法有很多,其中最常用的方法有化学机械抛光、浴法抛光、离子束抛光、计算机控制小磨头抛光等^[6-9]。而化学机械抛光技术是目前最主要的可以提供全局平面化的表面精加工技术。影响抛光效果的因素很多,其中一个重要因素是磨料的粒径与抛光液的成分。抛光磨料的粒径直接影响玻璃的抛光速率和表面质量。由于氧化铈(CeO_2)抛光液具有高选择性和抛光过程可自动停止的特性,是铈玻璃抛光中最常使用的抛光液。氧化铈粒径大多在纳米量级,容易产生团聚,从而对被加工的铈玻璃表面产生划痕,影响表面质量^[10]。

目前,很多研究在抛光液中添加表面活性剂,但是已有的改性抛光液并不适合于铈玻璃的抛光,比如阴离子表面活性剂梅迪兰、N-月桂酰基氨基酸钠^[11],溶于水时呈碱性,用于铈玻璃抛光时,会损伤沥青抛光盘表面,这是因为沥青抛光盘是由抛光胶浇注而成,抛光胶的主要成分是沥青和松香,松香在碱性环境容易发生皂化或酸碱中和反应^[12-13];而且研究表明,抛光液的pH大于9时,会使沥青胶盘老化,光泽变暗,从而影响铈玻璃抛光的效率^[14]。为了在抑制氧化铈的纳米团聚,提高铈玻璃的抛光效率的同时不损伤抛光盘表面,本课题组找到了一种合适的阴离子表面活性剂——雷米邦A来抑制氧化铈颗粒的纳米团聚,同时通过调节抛光液的pH值来提高铈玻璃的抛光效率。雷米邦A的化学成分为酰胺基酸钠,它的羧基能与氧化铈颗粒表面的羟基发生酯化反应,将分子长链通过化学键合接枝到纳米氧化铈颗粒表面,从而改变氧化铈的表面性质,使其由亲水性变为疏水性,并抑制纳米团聚。本文研究了雷米邦A质量分数对氧化铈抛光液中粒子粒径、分散性,以及铈玻璃抛光效果的影响,并分析了不同pH值下改性抛光液的性能。

2 实验条件与过程

2.1 抛光液的制备

配制8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0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%的雷米邦A(雷米邦A从麦卡希化工有限公司采购,纯度为98%),并用盐酸和氢氧化钠调节悬浮液的pH值。将混合液超声分散30 min,取出后置于超声波清洗机中超声分散10 min,在一定温度下加热搅拌一段时间后取出,冷却后再调节抛光液pH值至7。

2.2 化学机械抛光实验

利用已经配置好的不同雷米邦A质量分数的抛光液、不同pH值的抛光液抛光直径为80 mm、厚度为8 mm的铈玻璃,铈玻璃统一用W14金刚砂研磨足够厚度,在显微镜下观察,确保每块铈玻璃表面粗糙度和形貌相同。采用最大输出压强1 MPa,最高主轴转速100 r/min,最高摆架转速60 r/min的型号为YP035.2的双轴研磨抛光机,对直径为108 mm的沥青抛光垫进行化学机械抛光实验。抛光时抛光机工作压强为0.1 MPa,主轴转速为70 r/min,摆架转速为30 r/min,控制抛光液的滴加速度不变,抛光液使用量为2 mL/min,抛光时间为4 h,温度为 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,空气湿度为50%~60%。

2.3 性能表征

采用Betttersize 2000型激光粒度仪表征抛光液中粒子的粒径分布。采用千分尺测量抛光前、后铈玻璃的厚度,厚度差除以抛光时间得到材料去除率,用材料去除率来表征抛光速率。采用ZYGO粗糙度检测仪检测抛光后铈玻璃的表面形貌和表面粗糙度,扫描区域尺寸为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。

3 结果与讨论

3.1 不同质量分数雷米邦A对氧化铈粒子粒径的影响

磨料粒径是抛光过程中一个很重要的影响因素,对于粒径小且粒度分布范围窄的抛光液,其颗粒比表面积大,比表面活性高,实际参与抛光的有效粒子数多,因而具有很高的抛光速率。但纳米量级的抛光粉极易发生团聚,纳米颗粒在水中受到静电引力、范德瓦耳斯力、颗粒毛细管力等的作用,还会引发二次团聚形成更大的颗粒^[15],导致粒度分布范围变宽,分散性变差,将严重影响抛光后玻璃的表面质量。

雷米邦 A 作为改性剂成功地包覆在纳米氧化铈颗粒表面,且与粒子表面发生化学反应而牢固键合,得到表面亲油性粒子。改性效果与改性剂雷米邦 A 的质量分数有关,雷米邦 A 的质量分数越大,纳米氧化铈颗粒表面包覆的雷米邦 A 越多,粒子的亲油性越强,甚至漂浮在水面上。另外,雷米邦 A 能吸附在氧化铈颗粒表面,使颗粒表面带负电,在静电排斥力的作用下,进一步阻止相邻粒子团聚。

图 1 所示为雷米邦 A 质量分数的变化对氧化铈抛光液中磨料粒子的中位粒径的影响。未改性的氧化铈抛光液中粒子由于纳米团聚,中位粒径(d_{50})较大,为 $2.103 \mu\text{m}$,加入雷米邦 A 之后,粒子中位粒径明显减小。加入质量分数为 0.05% 的雷米邦 A 抛光液后,粒子的中位粒径为 $0.993 \mu\text{m}$,只有未改性时的 47% 。随着改性剂质量分数的增大,粒子粒径继续减小,但是降幅变小。加入质量分数为 0.35% 的雷米邦 A 抛光液后,粒子的中位粒径只有 $0.376 \mu\text{m}$ 。

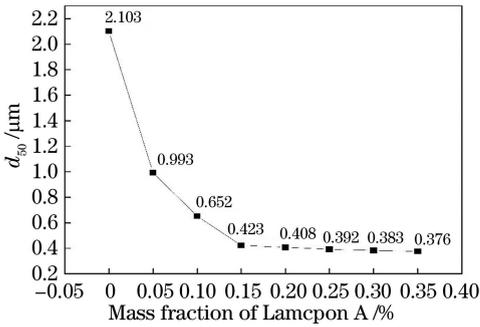


图 1 抛光液中磨料粒子的中位粒径分布
Fig. 1 Median particle diameter d_{50} of ceria abrasives in polishing slurry

由此可见,加入阴离子活性剂雷米邦 A 能够在一定程度上抑制抛光液中氧化铈纳米粒子的团聚,减小氧化铈纳米颗粒的表面能,使整个抛光悬浮液体系更稳定,从而改善抛光液的分散性,提高抛光液的质量。

3.2 不同质量分数雷米邦 A 对钕玻璃化学机械抛光的影响

用材料去除率表征钕玻璃的抛光速率,雷米邦 A 的质量分数对抛光速率的影响如图 2 所示。在抛光液中分别加入质量分数为 0.05% 、 0.1% 的雷米邦时,材料去除率比使用未改性的抛光液时低,这是因为氧化铈粒径减小,整体的机械研磨能力降低;雷米邦 A 的质量分数不断增大时,材料去除率先增大后减小;添加雷米邦 A 的质量分数为 0.30% 时,材料去除率达到最大值 $160 \text{ nm}/\text{min}$,与未添加雷米邦

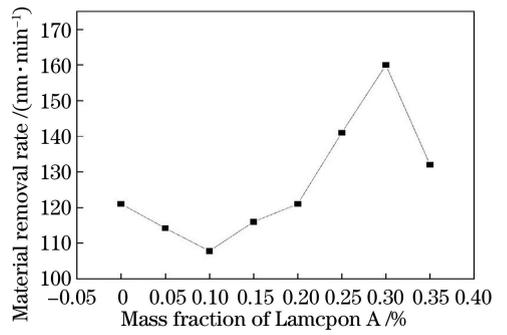


图 2 雷米邦 A 质量分数对材料去除率的影响
Fig. 2 Effect of mass fraction of Lamepon A on material removal rate

A 的抛光液相比增加了 32% ,这是因为添加了质量分数为 0.30% 的雷米邦 A,抛光液中磨料粒径分布更集中,实际参与抛光的粒子数增多,并且抛光液中一定量的雷米邦 A 加快了抛光过程中玻璃表面的物料传输,这两方面的原因使得抛光速率大幅提高。但是,当雷米邦 A 的质量分数继续增大时,抛光液的黏度也随之增大,不利于玻璃表面物质的输运,抛光速率也随之减小。

由图 3 可知,随着雷米邦 A 的质量分数从 0 增加到 0.35% ,抛光后钕玻璃的表面粗糙度先减小后增大。未添加雷米邦 A 时,抛光后钕玻璃表面粗糙度为 1.23 nm ,且表面有麻点。添加质量分数为 0.20% 的雷米邦 A 时,抛光后钕玻璃的粗糙度最小,只有 0.9 nm ,这是因为雷米邦 A 减小了磨料中粒子的中位粒径,减少了团聚大颗粒在钕玻璃表面产生的划痕。另一方面,雷米邦 A 自身具有良好的湿润性和渗透性,能够将抛光产物迅速带离抛光盘表面,避免抛光产物残留使得钕玻璃表面化学反应不均。当雷米邦 A 的质量分数超过 0.20% 时,抛光液黏度增大,抛光产物容易残留在钕玻璃表面,使得化学反应不均,导致表面粗糙度增大(图 4)。

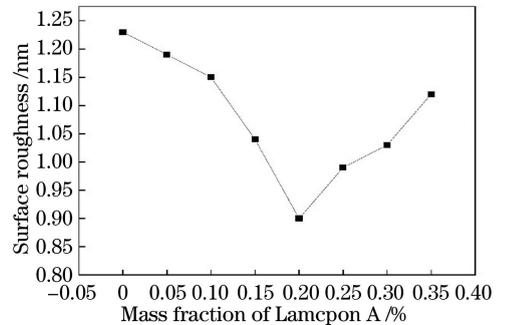


图 3 雷米邦 A 质量分数对钕玻璃表面粗糙度的影响
Fig. 3 Effect of mass fraction of Lamepon A on surface roughness of Nd-glass

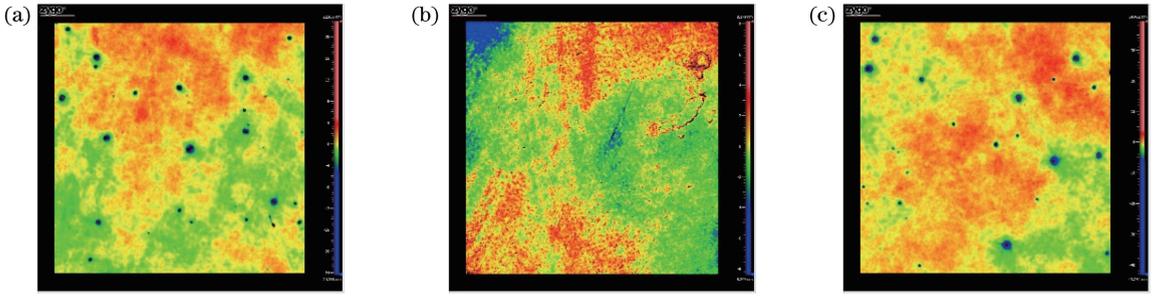


图 4 添加不同质量分数的雷米邦 A 时钕玻璃的抛光质量。(a) 0%;(b) 0.20%;(c) 0.35%

Fig. 4 Polishing quality of Nd-glass with different mass fraction of Lamepon A. (a) 0; (b) 0.20%; (c) 0.35%

3.3 不同 pH 值雷米邦 A 对钕玻璃化学机械抛光效果的影响

为了进一步探究改性抛光液的最佳性能,基于雷米邦 A 质量分数为 0.3% 的抛光液,调节其 pH 值分别为 6、6.5、7、7.5、8,对准备好的 5 组初始条件相同的钕玻璃抛光 4 h,材料去除率随 pH 值变化的关系如图 5 所示。

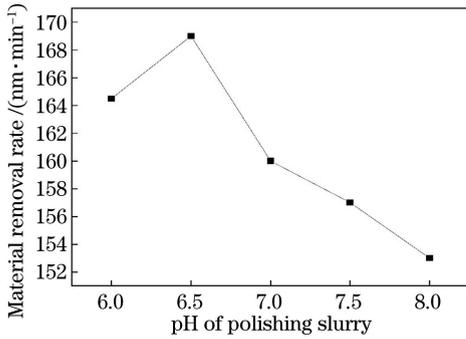


图 5 抛光液 pH 对材料去除率的影响

Fig. 5 Effect of pH of polishing slurry on material removal rate

雷米邦 A 质量分数为 0.3% 的抛光液的分散性较好。改变其 pH 值进行实验研究可以看出,在抛光钕玻璃时,抛光液在中性和偏碱性条件下的抛光效果不如在偏酸性条件下的好。当抛光液的 pH 为 6.5 时,抛光速率最快能达到 169 nm/min。钕玻璃抛光过程中发生的主要化学反应为钕玻璃表面水解反应。由于抛光液的溶剂为水,在抛光过程中形成 H_3O^+ (H^+) 离子,能够使钕玻璃表面的磷酸盐发生水解反应 ($PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$, $HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$),破坏玻璃的网络结构。同时,钕玻璃表面凝胶层不断发生离子交换,磷酸盐激光钕玻璃中存在大量碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、碱土金属离子 (Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) 或三价金属离子 (Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Y^{3+}) 等,这些离子能与抛光液中的阳离子 (H^+) 发生离子交换作用,起到破坏玻璃网络结构,提高抛光

效率的作用。抛光液呈酸性时,溶液中 H^+ 数目较多,从而更容易破坏玻璃网络结构,加快抛光速率。抛光液呈碱性时,钕玻璃的水解速度降低,使得抛光速率减慢。

基于雷米邦 A 质量分数为 0.20% 的抛光液,调节其 pH 值分别为 6、6.5、7、7.5、8,对准备好的 5 组初始条件相同的钕玻璃抛光 4 h,表面粗糙度随 pH 值变化的关系如图 6 所示。可以看到,在中性环境下钕玻璃的表面质量优于酸性环境和碱性环境。pH 为 6 时,钕玻璃表面粗糙度为 1.08 nm;pH 为 8 时,粗糙度为 0.97 nm;中性条件下达到最小值 0.9 nm。

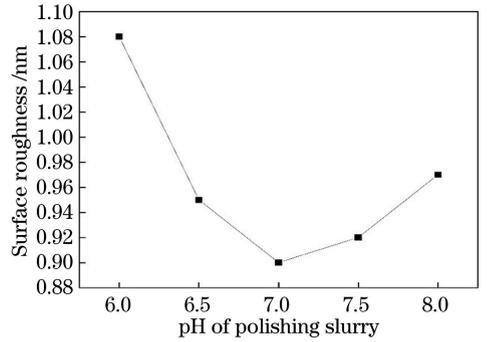


图 6 抛光液 pH 对表面粗糙度的影响

Fig. 6 Effect of pH of polishing slurry on surface roughness

4 结 论

阴离子表面活性剂雷米邦 A 可以减少氧化铈抛光液中纳米粒子的团聚,使粒子的中位粒径从 2.103 μm 减小到 0.376 μm ,显著提高了粒子的分散性。在合适的雷米邦 A 的质量分数下,合理地控制抛光液的 pH 值,可以提高钕玻璃的抛光效率,偏酸性的抛光液性能明显优于中性和碱性的抛光液,并且对沥青抛光盘的损伤很小。

当雷米邦 A 的质量分数为 0.30%,抛光液的 pH 为 6.5 时,钕玻璃材料去除率最大,为

169 nm/min;当雷米邦 A 的质量分数为 0.20%,抛光液的 pH 为 7 时,钹玻璃粗糙度最小,为 0.94 nm。本研究对于钹玻璃的化学机械抛光工艺具有指导意义。在钹玻璃抛光的前期,采用质量分数为 0.30%的雷米邦 A 对氧化铈抛光液进行改性,控制抛光液 pH 为 6.5,可以提高抛光速率;在抛光后期采用质量分数为 0.20%的雷米邦 A 对氧化铈抛光液进行改性,并调节抛光液 pH 至 7,可以降低钹玻璃表面粗糙度,获得较好的面型。

参 考 文 献

- [1] Nichols M A. Summary of synthetic lap polishing experiments at LLNL [C] // 3rd American Precision Optical Manufacturer's Association Optical Fabrication Workshop, November 5-6, 2001, Rochester. [S. l.]: [s. n.], 2001: 1-10.
- [2] Tang W L, Liang S J, Jiao X, et al. Formation and control of scratches on surfaces of optical components during polishing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1202009.
汤文龙, 梁尚娟, 焦翔, 等. 抛光过程中光学元件表面划痕的形成和控制 [J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1202009.
- [3] Lai L W, Liu Z G, Jiao X, et al. Suppression of mid-spatial-frequency errors in optical elements by polishing with compound swing multi-link mechanism [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(11): 1102001.
赖璐文, 刘志刚, 焦翔, 等. 多杆机构复合摆动轨迹抛光方法对光学元件中频误差的抑制 [J]. 中国激光, 2019, 46(11): 1102001.
- [4] 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: e32.
- [5] Wang S, Cheng J J, Chen Q. Properties of the phosphate glass scale inhibitor and its controlled-release mechanism [J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(6): 987-991.
汪山, 程继健, 陈奇. 磷酸盐玻璃型阻垢剂的性能评估及溶解机理研究 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 987-991.
- [6] 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.
- [7] Zhang Y, Xu Q L, Chen M, et al. Experimental study of the influence of slurry particle size on material removal consequent in bowl-feed polishing [J]. Optical Technique, 2014, 40(6): 486-491.
张杨, 徐清兰, 陈梅, 等. 浴法抛光中抛光粉粒径对去除效果影响的试验研究 [J]. 光学技术, 2014, 40(6): 486-491.
- [8] Jones R A. Optimization of computer controlled polishing [J]. Applied Optics, 1977, 16(1): 218-224.
- [9] Schindler A, Hänsel T, Frost F, et al. Ion beam finishing technology for high precision optics production [C] // Optical Fabrication and Testing, Tucson, Arizona. Washington, D.C.: OSA, 2002: 1-3.
- [10] Hedrick J B, Sinha S P. Cerium-based polishing compounds: discovery to manufacture [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 207/208: 377-382.
- [11] Liang S J, Tang W L, Jiao X, et al. Effect of modified polishing agent on polishing quality of optical glass [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(12): 1203001.
梁尚娟, 汤文龙, 焦翔, 等. 改性抛光剂对光学玻璃抛光质量的影响 [J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1203001.
- [12] DeGroot J, Jacobs S D, Gregg L L, et al. A data base for the physical properties of optical polishing pitch [C] // Optical Fabrication and Testing, Tucson, Arizona. Washington, D.C.: OSA, 2002: 55-59.
- [13] Xie Y S, Bhushan B. Effects of particle size, polishing pad and contact pressure in free abrasive polishing [J]. Wear, 1996, 200(1/2): 281-295.
- [14] Zhang B A, Zhu J Q, Fan Q T. Chemical-mechanical polishing of phosphate laser glass [J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(8): 1151-1154.
张宝安, 朱健强, 樊全堂. 磷酸盐激光玻璃的化学机械抛光 [J]. 中国激光, 2007, 34(8): 1151-1154.
- [15] 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: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 497: 133-145.