

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201809048

碳化硅超声-电化学机械抛光试验研究

翟文杰, 翟 权

(哈尔滨工业大学 机电工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为探究超硬脆碳化硅(SiC)材料的高效研抛方法,分别应用铸铁抛光盘、聚氨酯抛光盘、半固结磨粒抛光盘在自来水、KOH 溶液、芬顿反应液 3 种研抛液中通过控制变量法对 SiC 进行了超声-电化学机械研抛试验,得到以试件材料去除率和表面质量为评价指标的优化抛光工艺参数. 试验结果表明:使用铸铁抛光盘时材料去除率高,但表面质量差;使用半固结磨粒抛光盘时表面质量最好,但材料去除率低;芬顿反应液对提高试件的材料去除率效果最好;在试件与抛光盘之间的电压为+10 V 时,试件的材料去除率最高,比无电压时提高了 55.1%;当试件保持环施加超声振动后,比无超声时材料去除率提高了 91.7%,可见超声振动对 SiC 试件抛光起主要作用.

关键词: 碳化硅;超声;电场;机械抛光;材料去除率;表面粗糙度

中图分类号: TG356.28 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)01-0016-06

Experimental study on ultrasonic-electrochemical mechanical polishing of silicon carbide

ZHAI Wenjie, ZHAI Quan

(School of Mechatronic Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To explore an efficient polishing method for ultra-hard brittle silicon carbide materials, an ultrasonic-electrochemical mechanical polishing experiment was performed on the SiC specimens by controlling variable method. The SiC specimens were polished by cast iron polishing plate, polyurethane polishing plate and semi-fixed abrasive polishing plate in three kinds of polishing liquids, i.e. tap water, KOH solution and Fenton reaction solution respectively, and the optimized polishing process parameters based on the material removal rate and surface quality of SiC specimen were obtained. The results show that the material removal rate is high when using cast iron polishing plate, but the surface quality is poor. The surface quality is best when using semi-fixed abrasive polishing plate, but the material removal rate is low. The Fenton solution has the best effect on improving the material removal rate. When the voltage between specimen and polishing plate is +10 V, the material removal rate is the highest, which is raised by 55.1% than that without voltage. When the ultrasonic vibration of the specimen retaining ring was applied, the material removal rate was increased by 91.7% compared with that of non-ultrasound. The ultrasonic vibration plays a major role in the polishing of SiC specimen.

Keywords: silicon carbide; ultrasonic; electric field; mechanical polishing; material removal rate; surface roughness

SiC 材料具有许多优异性能,如高强度、高硬度、耐高温、耐磨、热膨胀系数小、抗冲击好等,使其在航空、航天探测、卫星、雷达、通信和广播电视等领域具有广阔的应用前景^[1]. 然而,由于 SiC 材料超高的硬度和极强的化学惰性,使得其难以实现材料去除率高的同时获得原子级的平整表面,所以寻找能够加工 SiC 超精密元件的技术方法成为各科研机构的重点研究内容^[2-3].

NESLEN 等^[4]研究了化学机械抛光过程中温度、研抛液 pH 值、正压力和抛光盘旋转速度对 SiC

材料去除率的影响. 研究发现,抛光盘的旋转速度对 SiC 材料去除率影响最为显著,正压力次之,而晶片的温度和研抛液的 pH 值则无显著影响. 韩国国立大学 Lee 等^[5]使用含有纳米 SiO₂ 和纳米金刚石颗粒的抛光液对 6H-SiC 进行了化学机械抛光实验,获得了表面粗糙度 R_a 为 0.27 nm 的光滑表面,但材料去除率较低, <0.32 μm/h. LI 等^[6]对 SiC 的电化学机械抛光进行了研究,发现在提供的电流密度 > 20 mA/cm² 时,阳极 SiC 试件的氧化与氧化物的磨削去除同时进行,可以较好地提高加工效率,形成带有凹坑的试件表面,再经过高温氢刻蚀便可以有效地改善表面质量,达到原子级的光滑程度. KE 等^[7]对 SiC 的不同晶面进行了研究,发现相比于 C 面,

收稿日期: 2018-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51475119)

作者简介: 翟文杰(1964—),男,教授,博士生导师

通信作者: 翟文杰, zhaiwenjie@hit.edu.cn

4H-SiC 的 Si 面在电化学机械抛光时更容易获得超光滑表面,在电流密度为 50 mA/cm²、体积分数为 1% 的 HF 电解液中,可以获得材料去除率为 0.67 μm/min,表面粗糙度为 1.5 nm 的光滑表面. 刘力飞等^[8]对 SiC 陶瓷的超声辅助磨削进行了研究,发现超声振动会使材料破碎断裂情况得到改善,SiC 晶粒脱落、剥落等表面损伤减少,亚表面裂纹数量及深度都有较大程度降低,可以获得较为理想的表面质量. LIAO 等^[9]研究了超声振动对 SiC 研抛效率的影响,实验结果表明,超声振动可以使 SiC 材料去除率提高约 60%~70%,在较高的工作压力下效果更明显. HARA 等^[10]用 Pt 盘做催化盘浸没在 HF 水溶液中,可在 Pt 盘表面催化 HF 分解成 F 原子和 ·OH 自由基,由于 ·OH 自由基具有极强的氧化性,当 SiC 试件与 Pt 盘接触时可腐蚀掉表层的 SiC. 经过试验得到 SiC 试件的表面粗糙度 RMS 为 0.142 nm,但材料去除率较低,为 0.1~0.2 μm/h. SANO 等^[11]对 4H-SiC 的催化辅助刻蚀进行了实验研究,发现在正压力 980 hPa、抛光盘旋转速度 25 r/min 时,可取得最高的材料去除率 492 nm/h 和最低的表面粗糙度 RMS 为 0.08 nm. LUO 等^[12]分别使用半固结和全固结金刚石磨粒抛光盘进行了对 SiC 抛光的对比试验,实验表明,使用半固结磨粒抛光盘更容易获得纳米级粗糙度的无划痕的光滑表面,远远好于固结磨粒抛光盘,但是材料去除率相对较低. 陆静等^[13]研究了一种半固结磨粒的凝胶抛光盘,该抛光盘的磨粒可以在其位置轻微移动,使得不同尺寸和不同暴露高度的磨粒可以有几乎一致的磨削高度,因此可以均匀地对工件表面进行磨削,获得极高的表面质量 (R_a 为 1.79 nm). 该抛光盘可以用粗糙的大尺寸磨粒代替昂贵的小尺寸磨粒,可以极大地节约成本. 但是该方法材料去除率相比于传统方法低很多.

本文针对 SiC 材料的超精密加工,分别应用铸铁抛光盘、聚氨酯抛光盘、半固结磨粒抛光盘在自来水、质量分数 5% 的 KOH 溶液、芬顿反应液 3 种研抛液中通过控制变量法对 SiC 试件进行了超声-电化学机械研抛试验,利用电场辅助、超声振动和半固结磨粒抛光复合增效技术进行 SiC 研抛试验,来提高 SiC 材料的加工效率与表面质量.

1 试验条件

1.1 抛光装置

图 1 为试验用圆平动研抛试验机^[14-15],该试验机抛光盘可在交流电动机与导轨的带动下做圆平动. 通过旋转上方的加载丝杠,使试件到达指定研抛位置与抛光盘接触,并加载一定的压力. 启动超

声波发生器,变幅杆可带动试件整体做纵向超声振动,而抛光盘下方的传感器与计算机相连,实时记录试件与抛光盘之间的正压力、摩擦力等试验数据.



图 1 圆平动研抛试验机

Fig.1 Round translation polishing machine

图 2 为试件保持环组件与外加电场示意图,顶部通过螺纹连接在超声振子的底部,内部通过弹簧连接着试件托盘,起到隔振的作用. 选择一铜制螺栓与试件上表面接触,螺栓连接电源正极,铸铁盘通过螺钉连接电源负极,当试件与抛光液接触时,便形成正极-铜螺栓-试件-研抛液-铸铁盘-螺钉-阴极的闭合回路.

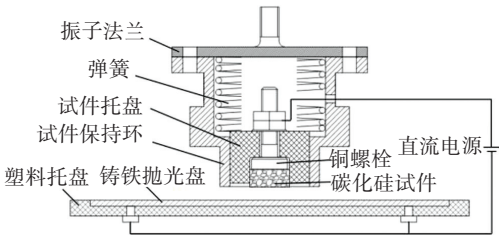


图 2 试件保持环组件及外加电场示意图

Fig.2 Schematic of specimen retaining ring and electric field

1.2 抛光条件

分别采用自来水、质量分数 5% 的 KOH 溶液、芬顿反应液 3 种抛光液进行试验. 配制 0.15 mol/L 的 H₂O₂ 溶液与 0.05 mol/L 的 FeSO₄ 溶液,维持溶液 pH 为 3~4,将 H₂O₂ 溶液与 FeSO₄ 溶液按体积比 1:3 混合,充分反应 2 h,得到芬顿反应液.

分别采用铸铁抛光盘、聚氨酯抛光盘以及利用海藻酸钠凝胶制备的半固结磨粒抛光盘,进行固定压紧力和研抛速度下的有、无超声及加电条件下的抛光实验. 实验正压力为 50~60 N,抛光盘圆平动速度为 75 r/min.

1.3 数据采集与处理

使用由航空气动力研究院自主研制的 MC 两分量传感器(输出信号为 ±5 V,量程为 50 kg,精度为 0.2% F.S.),由 NI6008 数据采集卡和 LabVIEW 软件对压力和摩擦力进行采集,并计算摩擦因数.

每次试验结束后,利用称重法计算出该次试验的材料去除率,即

$$M = (m_0 - m_1) / (\rho \cdot A \cdot t) \times 10^4. \quad (1)$$
式中: M 为试件材料去除率($\mu\text{m}/\text{h}$), m_0 、 m_1 为试件抛光前、后的质量(g), ρ 为试件密度, $\rho = 3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, A 为试件底面积, $A = \pi \text{ cm}^2$, t 为抛光时间(h).

2 结果与分析

2.1 无辅助条件下的抛光试验

首先, 在无外加电场及超声振动条件下, 分别使用铸铁抛光盘、聚氨酯抛光盘、半固定磨粒抛光盘在自来水、质量分数 5% 的 KOH 溶液、芬顿反应液中通过控制单一变量法对 SiC 试件进行研抛试验. 每次研抛时间为 1 h, 在研抛开始 5 min 后开始记录数据, 记录时间为 30 min. 使用计算机分别采集正压力、摩擦力及摩擦因数.

图 3 为使用半固结磨粒抛光盘在 3 种抛光液中的试验摩擦特性曲线.

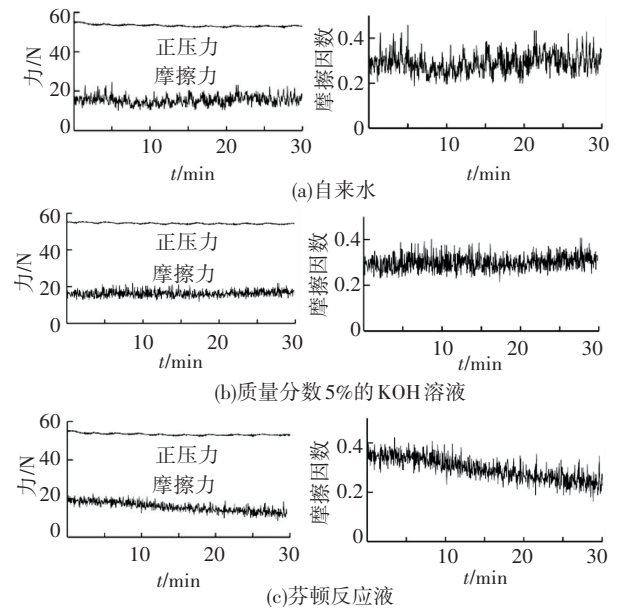


图 3 使用半固结磨粒抛光盘的试验摩擦特性曲线
Fig.3 Test friction characteristic curve using semi-fixed abrasive polishing plates

从图 3 中可以看出, 在使用自来水作为抛光液时, 摩擦力及摩擦因数波动较大; 而使用芬顿反应液时, 摩擦力及摩擦因数变化相对平稳且逐渐降低, 这是由于随着抛光时间的增加, 试件表面质量在芬顿反应液中改善更为高效.

图 4、5 分别为使用 3 种抛光盘与 3 种抛光液的平均摩擦因数与材料去除率的对比. 从图中可看出, 在相同的压力及抛光盘转速情况下, 使用铸铁抛光盘的平均摩擦因数要稍微高于聚氨酯抛光盘及半固定磨粒抛光盘的, 而试件材料去除率要明显高于聚氨酯抛光盘及半固定磨粒抛光盘. 使用自来水、KOH 溶液、芬顿反应液 3 种研抛液的摩擦因数相差不大, 但

是材料去除率却有明显差别, 试件在芬顿反应液中的材料去除率最高, KOH 溶液次之, 自来水最低.

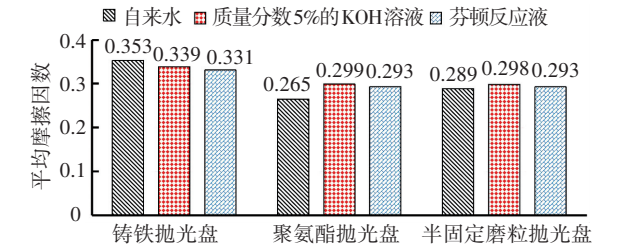


图 4 各试验试件与抛光盘之间平均摩擦因数
Fig.4 Average friction coefficient between specimen and polishing plates for each test

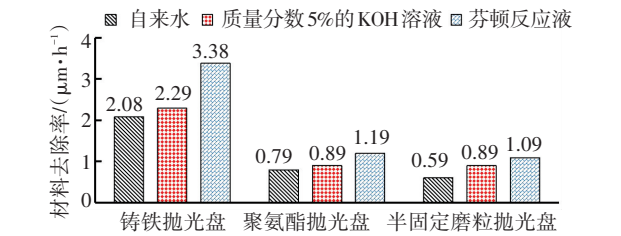


图 5 各试验试件材料去除率
Fig.5 Material removal rate of specimen for each test

图 6 为 SiC 试件在芬顿反应液中抛光后在 400 倍电镜下的表面形貌图. 由图 6 可知, 碳化硅试件在使用铸铁抛光盘时材料去除率高, 但表面质量差; 使用半固定磨粒抛光盘时表面质量最好, 但材料去除率低; 使用芬顿反应液明显有助于提高试件的材料去除率.

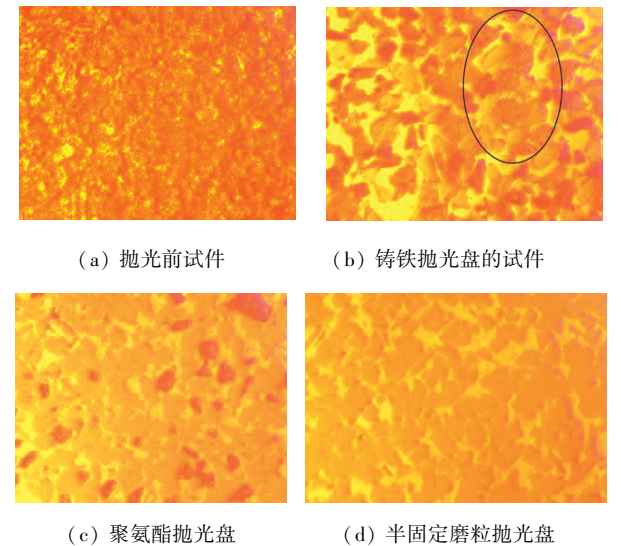


图 6 各试验试件表面形貌图
Fig.6 Surface topography of the specimen for each test

2.2 电场辅助条件下的研抛实验

使用聚氨酯抛光盘与半固定磨粒抛光盘在芬顿反应液中对 SiC 试件进行研抛试验, 在试件与抛光盘之间分别施加 -10、-5、5、10、15 V 电压, 研究不同电压对 SiC 试件抛光的影响. 图 7、8 分别为使用两种抛光盘的平均摩擦因数及材料去除率对比.

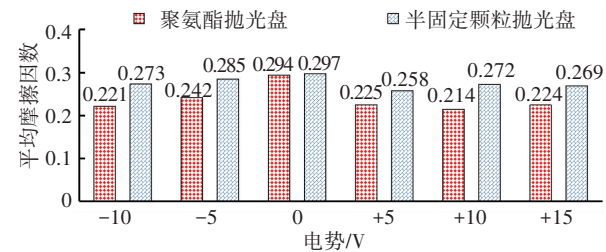


图 7 不同电压下试件与抛光盘之间平均摩擦因数

Fig.7 Average friction coefficient between specimen and polishing plates under various voltages

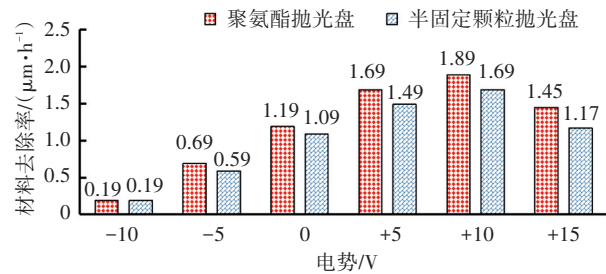


图 8 不同电压下试件材料去除率

Fig.8 Material removal rate of specimen under various voltages

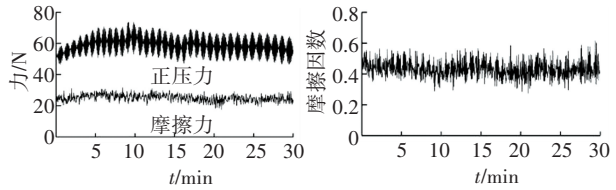
由图 7、8 中可知,在试件与抛光盘之间施加电压后,平均摩擦因数较无辅助条件时均有不同程度的降低,而使用半固结磨粒抛光盘的试验平均摩擦因数整体高于聚氨酯抛光盘的试验摩擦因数。当试件表面电势为负值时,对试件的材料去除有明显的抑制作用;当试件表面电势为正值时,起到促进作用;随着试件表面电势的升高,材料去除率呈现先增高后降低的趋势,在+10 V 电压时达到最大值;相比于无电压时,在使用聚氨酯抛光盘的试验中试件材料去除率提高了 58.8%,在使用半固结磨粒抛光盘的试验中试件材料去除率提高了 55.1%。

2.3 超声-电化学机械研抛实验

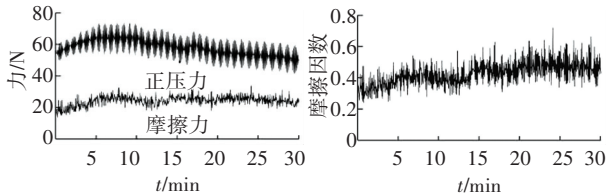
使用聚氨酯抛光盘与半固定磨粒抛光盘在芬顿反应液中对 SiC 试件进行研抛试验,保持试件与抛光盘之间的电压为+10 V,试件保持环纵向超声振动,频率为 20 kHz,振幅为 50 μm。图 9、10 为施加超声振动后使用两种抛光盘时的摩擦特性曲线及材料去除率对比。由图 9、10 可知,在试件保持环施加超声振动后,试件与抛光盘之间的正压力会在其平衡位置急剧波动,总体上呈现先升高后降低的趋势,摩擦力与摩擦因数相对于无振动时有明显提高。相比于图 7,用聚氨酯抛光盘时试件材料去除率提高了 88.9%,用半固定磨粒抛光盘时材料去除率提高了 91.7%,可见相比于电场,超声振动对 SiC 试件研抛的影响更大。

使用半固结磨粒抛光盘在芬顿反应液中各条件下 SiC 试件的摩擦特性曲线如图 11 所示。由图 11 中可知,在试件与抛光盘之间施加电压后,正压力没有明显变化,而摩擦力有轻微降低,摩擦因数也相应减小。当试件保持环超声振动后,正压力变化明显,会在其平衡

位置急剧波动,幅度增大,摩擦力及摩擦因数大幅增加。



(a) 聚氨酯抛光盘



(b) 半固结磨粒抛光盘

图 9 施加超声振动后的试验摩擦特性曲线

Fig.9 Test friction characteristic curve after applying ultrasonic vibration

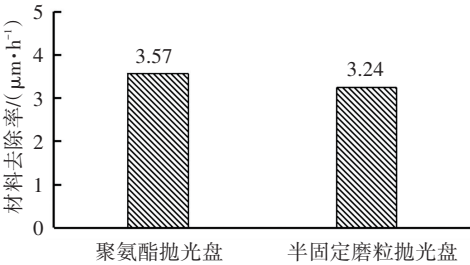


图 10 施加超声振动后的试件材料去除率

Fig. 10 Material removal rate of specimen after applying ultrasonic vibration

图 12、13 分别为 SiC 试件在聚氨酯抛光盘与半固定磨粒抛光盘上经过超声-电化学机械抛光后的面型精度测量结果,用聚氨酯抛光盘及半固结磨粒抛光盘的试件表面粗糙度分别为 34.8、9.1 nm。

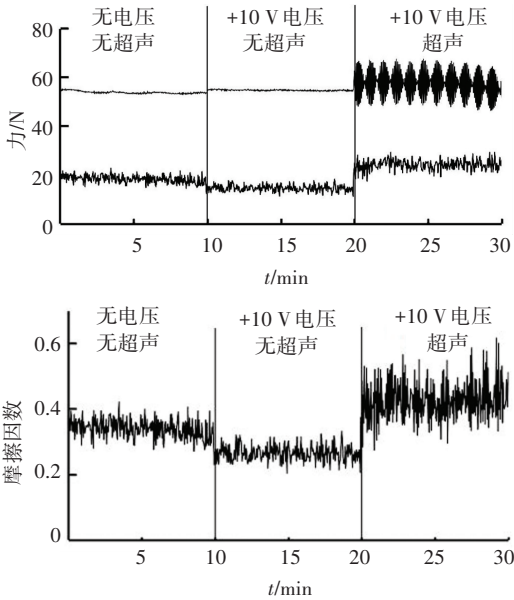


图 11 SiC 试件在各条件下的摩擦特性曲线

Fig. 11 Friction characteristic curve of SiC specimen under various conditions

高试件的材料去除率效果最好, KOH 溶液次之。

2) 在试件与抛光盘之间的电压为 +10 V 时, 试件的材料去除率最高, 相比于无电压时, 使用聚氨酯抛光盘、半固定磨粒抛光盘的试验试件材料去除率分别提高了 58.8%、51.1%。

3) 超声振动对 SiC 试件研抛的影响要大于电场, 相对于无超声振动, 在使用聚氨酯抛光盘、半固定磨粒抛光盘时试件材料去除率分别提高了 88.9%、91.7%, 可见超声振动对 SiC 试件抛光起主要作用。

4) 在利用电场辅助、超声振动和半固结磨粒抛光复合增效技术对 SiC 试件进行抛光后, 在使用聚氨酯抛光盘时 SiC 试件材料去除率可达到 $3.57 \mu\text{m}/\text{h}$, 表面粗糙度 R_a 为 34.8 nm; 在使用半固结磨粒抛光盘时, 试件材料去除率可达到 $3.24 \mu\text{m}/\text{h}$, 表面粗糙度 R_a 为 9.1 nm。

参考文献

- [1] 侯永改, 张国锋, 李文凤. SiC 耐磨材料制备的研究进展[J]. 耐火材料, 2010, 44(3): 223
HOU Yonggai, ZHANG Guofeng, LI Wenfeng. Research progress on preparation of SiC based wear-resistant material [J]. Refractories, 2010, 44(3): 223
- [2] 马磊, 彭小强, 戴一帆. 类芬顿反应在碳化硅光学材料研抛中的作用[J]. 航空精密制造技术, 2012, 48(4): 9
MA Lei, PENG Xiaoqiang, DAI Yifan. Effect of Fenton-kind process in silicon carbon polishing [J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2012, 48(4): 9
- [3] AIDA H, DOI T, TAKEDA H, et al. Ultraprecision CMP for sapphire, GaN, and SiC for advanced optoelectronics materials [J]. Current Applied Physics, 2012, 12(9): 41. DOI: 10.1016/j.cap.2012.02.016
- [4] NESLEN C L, MITCHEL W C, HENGHEOLD R L. Effects of process parameter variations on the removal rate in chemical mechanical polishing of 4H-SiC [J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(10): 1275. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0111-2>
- [5] LEE H S, JEONG H. Chemical and mechanical balance in polishing of electronic materials for defect-free surfaces [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2009, 58(1): 488. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2009.03.115>
- [6] LI Canhua, BHAT I B, WANG Rongjun, et al. Electro-chemical mechanical polishing of silicon carbide [J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(5): 482. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-004-0207-6>
- [7] KE Yue, YAN Feng, DEVATY R P, et al. Surface polishing by electrochemical etching of p-type 4H-SiC [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(6): 259. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3212541>

- [8] 刘力飞, 张飞虎, 刘民慧. 碳化硅陶瓷的超声振动辅助磨削[J]. 光学精密工程, 2015, 23(8): 2232. DOI: 10.3788/OPE.20152308.2229
LIU Lifei, ZHANG Feihu, LIU Minhui. Ultrasonic assisted grinding for silicon carbide [J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23(8): 2232. DOI: 10.3788/OPE.20152308.2229
- [9] LIAO Yunshi, YU Yunpeng, HUANG Chaowei. Ultrasonic vibration assisted mechanical chemical polishing (mcp) of silicon carbide [J]. Advanced Materials Research, 2012, 565: 255. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.565.255>
- [10] HARA H, SANO Y, MINURA H, et al. Novel abrasive-free planarization of 4H-SiC(0001) using catalyst [J]. Journal of Electronic Materials, 2006(35): 12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0218-6>
- [11] SANO Y, ARIMA K, YAMAUCHI K. Planarization of SiC and GaN wafers using polishing technique utilizing catalyst surface reaction [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2013, 2(8): 3034. DOI: 10.1149/2.007308jss
- [12] LUO Qiufa, LU Jing, XU Xipeng. A comparative study on the material removal mechanisms of 6H-SiC polished by semi-fixed and fixed diamond abrasive tools [J]. Wear, 2016(350/351): 106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.01.014>
- [13] LU Jing, LI Yang, XU Xipeng. The effects of abrasive yielding on the polishing of SiC wafers using a semi-fixed flexible pad [J]. Journal of Engineering Manufacture, 2015(229): 176. DOI: 10.1177/0954405414563556
- [14] 孙丙镇. 碳化硅超声-电化学抛光仿真与研抛实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 45
SUN Bingzhen. Simulation and experimental study on ultrasonic-electrochemical polishing of silicon carbide [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 45
- [15] 常敬忠. 超声辅助电化学机械抛光仿真与实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 61
CHANG Jingzhong. Simulation and experimental study on ultrasonic assisted electrochemical mechanical polishing [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 61
- [16] 郝丽君. 碳化硅陶瓷研抛过程中电摩擦特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008: 39
HAO Lijun. A study of voltage-controlled friction characteristics in polishing process of SiC ceramics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 39
- [17] RAICSH P, HAISS W, NICHOLS R J, et al. Time domain impedance spectroscopy for probing the termination of silicon (100) surfaces in aqueous KOH [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(50): 12508. DOI: 10.1021/jp011754i
- [18] PHILIPSEN H G G, KELLY J J. Anisotropy in the anodic oxidation of silicon in KOH solution [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(36): 17253. DOI: 10.1021/jp052595w
- [19] ISHIKAWA Y, MATSUMOTO Y, NISHIDA Y, et al. Surface treatment of silicon carbide using $\text{TiO}_2(\text{IV})$ photocatalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(21): 6558. DOI: 10.1021/ja020359i