

醋酸锌对氧化铈形貌及抛光性能的影响

席智强, 陈 勇*

(南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:采用简易的水热合成方法,以柠檬酸钠、醋酸锌和硝酸铈为原料制备了氧化铈纳米杆。XRD 分析结果表明,制备出的晶体前驱体由非晶相组成。在 573 K 下煅烧 10 h 后,二氧化铈前驱体成立方萤石结构的晶体。改变醋酸锌的添加量会改变最终获得的二氧化铈杆状形貌尺寸和抛光性能。随着醋酸锌添加量的增加,微纳米杆二氧化铈晶面的优先生长方向演变成沿直径方向,纳米杆变得越来越粗,平均直径从 230 nm 增大到 370 nm。使用未添加醋酸锌的杆状氧化铈进行抛光时,硅晶片表面存在略微的划伤和长短不一的划痕。随着醋酸锌浓度的增加,硅晶片表面划痕更加明显且有少量的腐蚀坑。

关键词:水热法;二氧化铈;非晶体;单晶硅片

中图分类号:TN3;TG7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0120-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.S.026

Effect of zinc acetate on morphology and polishing properties of cerium oxide

XI Zhi-qiang, CHEN Yong*

(College of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Cerium oxide nanorods are prepared through simple hydrothermal synthesis method with sodium citrate and zinc acetate as raw materials. XRD results show that the prepared crystal precursor consists of amorphous phase. After calcination at 573 K for 10 hours, CeO₂ precursor crystallizes to form a cristobalite structure. Changing the addition amount of zinc acetate will cause the shape and polishing performance of final CeO₂ rod to change. As the addition amount of zinc acetate increases, the preferential growth direction and velocity of the micro-nano-CeO₂ crystal face gradually evolves into a diameter direction, so that the rod becomes thicker and thicker, with an average diameter increasing to 380 nm from 230 nm. The surface of the silicon wafer will suffer slight scratches and various lengths of scores when rod cerium oxide without adding zinc acetate is used to polish silicon wafer. As the concentration of zinc acetate increases, scratches on the surface of silicon wafer will become more significant and there will be a small amount of corrosion pits on the surface. The growth and wear mechanism of the synthesized CeO₂ nanorods is also discussed.

Key words: hydrothermal; CeO₂; amorphous phase; monocrystalline silicon wafer

我国稀土资源储量大、种类多、分布广。稀土氧化物由于具有独特的物理化学性质引起了科学家们强烈的研究兴趣,并在传统行业和高科技领域获得广泛的应用^[1-6],如催化、能源、抛光材料、环境保护、农业和食品、燃料电池和生物医药等领域^[7-8]。

影响纳米氧化铈性质的关键性因素主要是其微观结构。目前,二氧化铈及其复合氧化物被制备成纳米级,如片状、纳米线、球形、方块形、花束状等^[9-13]规则形貌的纳米颗粒,其性质得到极大改善,并具备诸多新性能,例如,在汽车尾气的探测和低温水-气转换反应过程中所起到的催化作用;在紫外遮光剂方面的应用以及抗菌功能等。化学机械抛光

起初应用于半导体行业,尤其是微电子行业,其作为实现全局平坦化的超精密加工技术,可用于多种材料的精细抛光,同时也广泛应用于晶片表面的光整加工^[14-17]。但相关的研究亦处于初始阶段。深入研究化学机械抛光过程的材料去除机理与抛光工艺的各技术要素,如抛光压力、转速、抛光液的成分、磨料颗粒大小及形状等对抛光过程中的材料去除的作用,都将有助于优选抛光工艺参数,更好地控制抛光过程,获得无损伤、高光洁的平整表面。抛光液磨料颗粒的附着力和形状都会影响缺陷,导致微划痕。磨料颗粒较高的粘附性和不规则形状都会造成较高的缺陷率^[18-19]。本文在低温水热法制备氧化铈纳米杆的基础上,通过观察硅片表面微观组织结

收稿日期:2019-02-27;修回日期:2019-07-10

基金项目:湖南省重点学科建设项目([2014]85);南华大学研究生科学基金(2018KYY068)

作者简介:席智强(1988-),男,硕士,研究方向为材料制备与表面改性;陈勇(1981-),男,博士,副教授,研究方向为先进制造技术、材料合成与表面改性,通讯联系人,584929744@qq.com。

构变化,分析了纳米杆氧化铈的抛光机理。

1 实验部分

1.1 步骤

量取 3 mL 柠檬酸钠(浓度 0.2 mol/L)和适量的醋酸锌溶于含有一定量去离子水的烧杯中,再加入 2 mL 硝酸铈六水合物(浓度 0.2 mol/L),之后滴加 10 mL 氢氧化钠(浓度 0.3 mol/L),用磁力搅拌器搅拌 25 min。将混合溶液转移到聚四氟乙烯内胆反应釜中,在 80℃ 下持续加热 24 h,待反应结束后冷却至室温,并用去离子水 and 无水乙醇反复离心洗涤 6 次,去除多余离子。最后将产物移至干燥箱中,在 70℃ 下干燥 16 h,分别取醋酸锌 0、0.2、0.4、0.5 mmol 制备 4 种样品。取一小部分制备好的粉末放入箱式电炉中,在 300℃ 的温度下煅烧 3 h。称取部分上述所制备的杆形氧化铈样品粉末溶于去离子水中,质量分数为 2.5%。用磁力搅拌器搅拌 25 min 后,移至超声波清洗器中剧烈振荡 30 min,以得到均匀混合的杆形纳米氧化铈抛光液。然后取大小为 6×6 mm 的单晶硅片用玻璃胶镶样,将镶好的试样放在机械抛光机上进行抛光,抛光垫以 2 000 r/min 的速度旋转。在抛光过程中,对抛光头施加 10 kPa 的恒定载荷。浆料流速为 50 mL/min,抛光时间为 60 s。抛光结束后,用光学显微镜和扫描电镜观察硅片的表面微观组织结构变化,分析杆形纳米氧化铈的机械抛光机理。

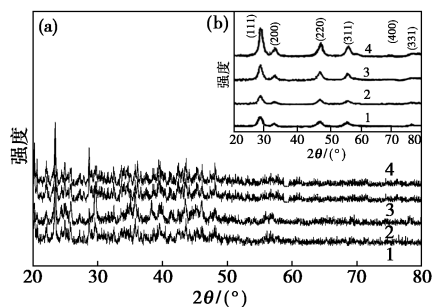
1.2 表征

采用 Rigaku D/Max-1200X 型 X 衍射仪(XRD)分析样品晶体结构,实验条件:Cu K_{α} 射线作为测试 X 射线源,电压 45 kV,管电流 200 mA,衍射扫描范围 2θ 为 20~80°。分别采用 Hitachi SU8000 型扫描电子显微镜(SEM)和日立 JEM-2010F 型场发射透射电子显微镜(TEM,加速电压恒定为 200 kV)观察样品形貌和晶体结构分析。

2 结果与讨论

为了确定所制备样品的化学组成,对 4 类样品煅烧前和煅烧后的粉末进行了 XRD 表征,结果见图 1。由 XRD 光谱可知,制得了晶体前驱体。图中的衍射峰比较尖细,这说明所合成的样品结晶性良好。图中除了在 28.6°、33.2°、47.6°、56.4°、69.5°、77.8° 处出现了明显的衍射峰外,没有其他杂峰,且这些衍射峰对应纳米氧化铈的(111)、(200)、

(220)、(311)、(400)、(331)晶面。由此可以发现,样品与具有萤石结构的标准二氧化铈的衍射峰很好地匹配。其中(111)和(220)衍射峰较明显,强度较高,说明产物具有取向性生长特性。



1—0;2—0.2 mmol;3—0.4 mmol;4—0.5 mmol

图 1 样品的 XRD 光谱

为了进一步研究不同含量醋酸锌封端剂对产物微观形貌的影响,对 4 个样品进行了 SEM 观察,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,醋酸锌含量对产物的形貌影响不大,所制备样品都为分布均匀的杆状结构,长度大于 5 μm 。采用 NANO MEASURER 软件计算晶体尺寸的演变,4 个样品的平均直径分别为 230、280、300 和 370 nm,这证实了随着醋酸锌量的增加,杆状直径变得越来越粗。

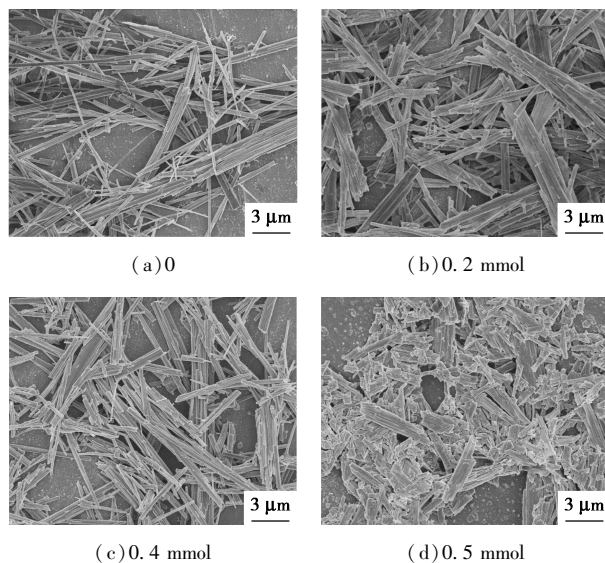


图 2 不同醋酸锌含量二氧化铈晶体前驱体的 SEM 图

基于上述观察与分析,清楚地界定了一种杆状二氧化铈可能的生长机理,见图 3。首先,当反应温度低于 80℃ 时, OH^- 与 Ce^{3+} 反应形成 $\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。在水热过程中,随温度的升高, $\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在高温和高压下被氧化,产生二氧

化铈先驱体晶核。起初是单个微小的纳米颗粒独自存在,随着反应时间的延长,这些氧化铈纳米颗粒自发组装。在表面活性剂柠檬酸钠的存在下,成核的二氧化铈晶体沿特定方向生长。通过扩散、旋转等方式,逐渐长成一个完整的纳米杆。而封端剂醋酸锌起到类似软模板的作用,因晶体各向异性,不同晶面对添加剂的选择性吸附能力不同,导致某些晶面表面能降低,从而影响了该晶面的生长速度。因此,醋酸锌在很大程度上改变了晶体的最终形貌,从而渐渐地实现对最终形貌的控制合成。随着封端剂醋酸锌含量的增加,微纳米杆二氧化铈晶面的优先生长方向逐渐从沿长度方向演变成沿直径方向。

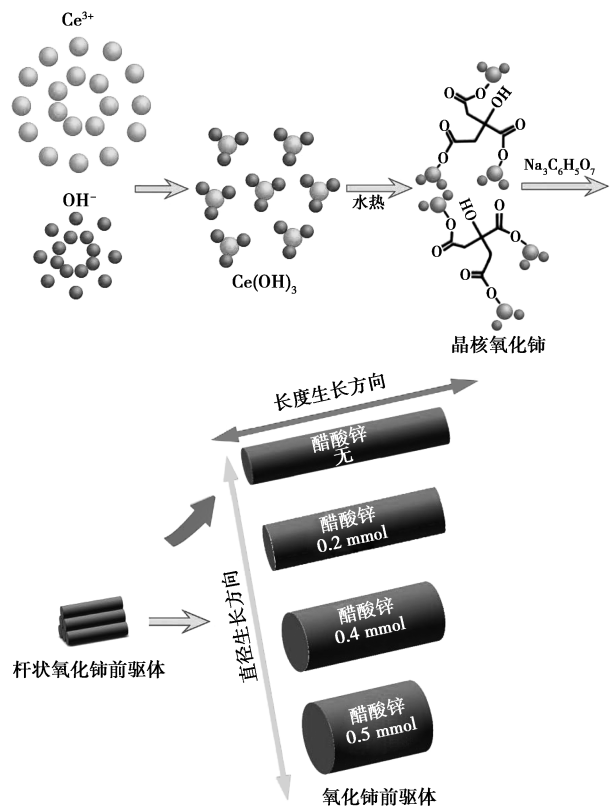


图 3 杆状二氧化铈生长示意图

图 4 为经不同直径杆状氧化铈抛光后硅晶片的表面形态。用没有添加醋酸锌制备的杆状氧化铈抛光后,硅晶片的表面有略微划伤,可观察到长短不一的划痕。随着氧化铈纳米直径的增加,硅晶片表面划痕越来越明显,且有少量的腐蚀坑出现。可见,氧化铈材料去除机理主要表现为化学摩擦造成的磨料磨损以及机械作用导致的剥落。由此推测,氧化铈颗粒在硅片表面滑动对其造成材料去除时,磨料滑动受到较大的阻力,从而增大了整个过程的摩擦系数。

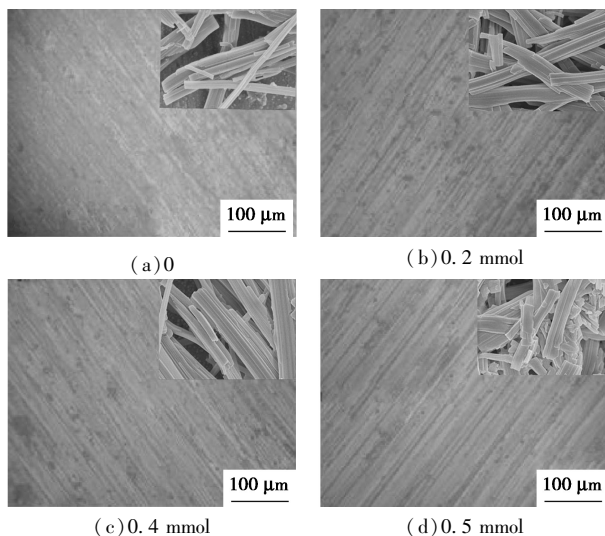


图 4 4 种氧化铈纳米杆抛光的硅单晶衬底表面形态

图 5 为经氧化铈纳米杆抛光的单晶硅衬底的

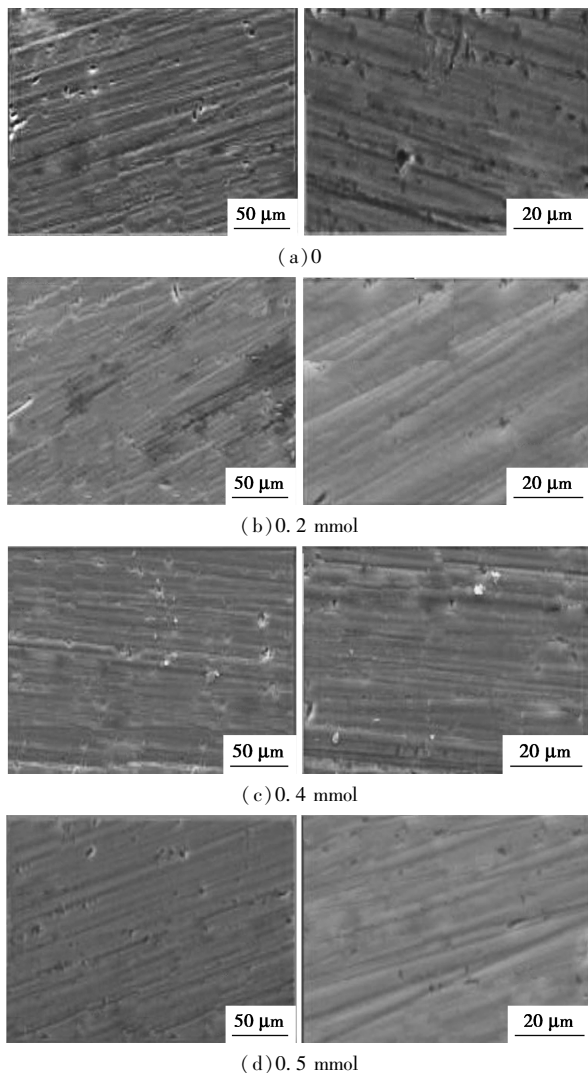


图 5 不同尺寸二氧化铈纳米棒抛光硅单晶衬底的 SEM 图像

SEM 图像。从图 5(a)可以看出,细长的二氧化铈纳米杆在硅单晶衬底表面上造成阴影划痕,大量的孔保留在基体表面没有被除去。随着二氧化铈直径的增加和长度的缩短,硅基体表面上的孔越来越少,划痕越来越明显,如图 5(b)和图 5(c)。从图 5(d)还可以看到短而粗的深犁痕迹。这是由于随二氧化铈纳米棒直径增大和长度缩短引起的压应力变大,使材料的去除能力增强,细长二氧化铈纳米棒抛光硅基板的磨损机理由微尺度磨料磨损变为微耕磨损。二氧化铈纳米棒和单晶硅衬底的摩擦过程可分为 3 个阶段:首先,压应力会影响摩擦系数,当压应力小时,单晶硅主要经历弹性变形;其次,压应力也随着纳米棒的长度和直径变化,一旦压应力达到临界值,摩擦系数和划痕损伤开始呈现出变化的弹塑性特征;最后,摩擦系数达到稳定值,不再依赖于压应力,单晶硅的变形进入稳定的弹塑性状态。因此,材料去除速率可以通过调节二氧化铈纳米颗粒的尺寸来控制。

3 结论

通过简便的水热法合成二氧化铈晶体前驱体,煅烧 10 h 后,晶体的前驱体都结晶成立方萤石结构。醋酸锌封端剂起到类似软模板的作用,并且以其选择性吸附方式来控制不同晶面的生长速度。从而在很大程度上改变了晶体的最终形貌,使晶体生长从沿长度方向演变成沿直径方向。由于二氧化铈纳米杆直径的增加和长度的缩短,引起压应力的变化,提高了材料的去除能力。二氧化铈的材料去除机理主要表现为化学摩擦造成的磨料磨损以及机械作用导致的剥落。

参考文献

[1] Luo J M, Xu J L, Zhong Z C. Microstructure and properties of Y_2O_3 -doped steel-cemented WC prepared by microwave sintering [J]. *Rare Metals*, 2013, 32(5): 496-501.

[2] Dai K, Peng T, Chen H, *et al.* Photoelectrolytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO_2 nanoparticles in aqueous suspension [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(5): 1540-1545.

[3] Hou Q Y, Huang Z Y, Gao J S. Effects of Y_2O_3 on the microstructure and wear resistance of cobalt-based alloy coatings deposited by plasma transferred arc process [J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 26(2): 103-109.

[4] Chen F, Zhu Y J, Wang K W, *et al.* A simple strategy for preparation of a series of one-dimensional rare earth oxides using rare earth precursors as templates [J]. *Current Nanoscience*, 2009, 5(3): 266-272.

[5] Qi Z M, Shi C S, Zhang W W. Local structure and Lu-mine science of nano-crystalline KEu [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 2857-2859.

[6] Wang J, Zhang Q, Li X, *et al.* Smart construction of three-dimensional hierarchical tubular transition metal oxide core/shell heterostructures with high-capacity and long-cycle-life lithium storage [J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 437-446.

[7] 徐灿, 曲晓刚. 稀土二氧化铈在生物领域的最新研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(4): 506-520.

[8] 吕逢娇. 二氧化铈抛光材料应用的研究进展 [J]. *新材料产业*, 2014, 2: 56-59.

[9] Xia B, Lenggono I W, Okuyama K. Synthesis of CeO_2 nanoparticles by salt-assisted ultrasonic aerosol decomposition [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(12): 2925-2927.

[10] Zhang M, Li J, Li H, *et al.* Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO_2 nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1): 179-183.

[11] Shen G, Liu H, Wang Q, *et al.* Self-template hydrothermal synthesis of CeO_2 hollow nanospheres [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(6): 1-8.

[12] Chen Y, Lv S H, Chen C L, *et al.* Controllable synthesis of ceria nanoparticles with uniform reactive {100} exposure planes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 4437-4443.

[13] 栾宝平. 不同形貌微/纳米氧化铈的制备及光催化性能的研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2011.

[14] Zhou Y, Pan G, Shi X, *et al.* Chemical mechanical planarization (CMP) of on-axis Si-face SiC wafer using catalyst nanoparticles in slurry [J]. *Surf Coat Tech*, 2014, 251: 48-55.

[15] Liu T, Lei H. Nd^{3+} -doped colloidal SiO_2 composite abrasives: Synthesis and the effects on chemical mechanical polishing (CMP) performances of sapphire wafers [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 413: 16-26.

[16] Chakraborty S, Kapoor H K. Performance linked dynamic cache tuning: A static energy reduction approach in tiled CMPs [J]. *Microprocess Microsy*, 2017, 52: 221-235.

[17] Carpio R, Farkas J, Jairath R. Initial study on copper CMP slurry chemistries [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 266(2): 238-244.

[18] Murata J, Yodogawa K, Ban K. Polishing-pad-free electrochemical mechanical polishing of single-crystalline SiC surfaces using polyurethane- CeO_2 core-shell particles [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2016, 114: 1-7.

[19] Hu P, Chen Y, Sun R, *et al.* Synthesis, characterization and frictional wear behavior of ceria hybrid architectures with {111} exposure planes [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 401: 100-105. ■