

# 精密研磨抛光机对球形 CeO<sub>2</sub> 粉体的制备及其抛光性能的研究

**摘要:** 以硝酸铈、尿素为原料, 柠檬酸为表面活性剂, 首先采用水热法制备出球形 CeCO<sub>3</sub>OH 前驱体再经高温焙烧得到球形 CeO<sub>2</sub> 粉体。利用 XRD、FT-IR、SEM 及抛光试验对 CeO<sub>2</sub> 粉体性能进行表征, 结果表明: 以柠檬酸为表面活性剂, 在 180°C 时水热反应 24h, 再经 800°C 高温焙烧, 所制备的 CeO<sub>2</sub> 粉体呈球形, 分散性好, 粒度约为 2 $\mu$ m, 且粒度分布均匀, 适合软质玻璃的精密抛光。

**关键词:** CeO<sub>2</sub> 粉体; 水热法; 球形; 抛光性能

随着高精密光学技术和大规模集成电路的发展, 各种光学元件[1]和硅基片[2]需要具有超光滑表面, 对表面粗糙度和波纹度的要求以达到纳米级[3]。化学机械抛光技术(CMP)是几乎公认的唯一的全局平坦化技术[4], 其应用范围逐渐扩大。CeO<sub>2</sub> 抛光粉作为抛光粉使用, 具有抛光效率高、使用寿命长、易于清洗等优点[5]。普通 CeO<sub>2</sub> 抛光粉广泛应用于光学玻璃、显像管、宝石、金属制品抛光中; 而对于具有超光滑要求的抛光, 如光掩膜基板、液晶玻璃等, 则要求 CeO<sub>2</sub> 抛光粉具有纯度高、形貌规则、硬度适中、粒度分布均匀等特点[6]。

水热法是以水溶液为反应介质, 在密闭高压反应釜内, 通过创造高温、高压环境, 使难溶或不溶物质溶解-重结晶。水热法可以在较温和的条件下, 制备出超细、低团聚、高结晶度的粉体, 且通过改变反应条件可以控制粉体形貌[7]。

本文采用水热法, 以硝酸铈、尿素为原料, 柠檬酸为表面活性剂, 制备球形 CeO<sub>2</sub> 粉体, 通过对各影响因素的研究, 探索出球形 CeO<sub>2</sub> 粉体的制备方法, 并对 CeO<sub>2</sub> 粉体的抛光性能进行表征。

## 1 实验

### 1.1 CeO<sub>2</sub> 粉体的制备

按照硝酸铈、尿素、柠檬酸摩尔为 1:5:3, 取一定量的硝酸铈和柠檬酸溶解于 50mL 去离子水中形成溶液 A, 按照比例取适量尿素溶于 30mL 去离子水中形成溶液 B, 待澄清后, 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中, 继续搅拌反应 30min, 转入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 180°C 下反应 24h, 得到黄色沉淀物, 沉淀物用无水乙醇洗涤 3 次, 经干燥后高温焙烧得到淡黄色 CeO<sub>2</sub> 粉体。

### 1.2 测试与表征

物相分析用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 以铜靶 ( $\lambda=0.15418\text{nm}$ ) 为辐射源测定; 化学键分析用 Nicolet380 型红外光谱仪测定; 粉体形貌用 QUANTA FEG250 型场发射扫描电子显微镜测定。

### 1.3 CeO<sub>2</sub> 粉体抛光性能测试

取一定质量 CeO<sub>2</sub> 粉体分散在去离子水中, 加入适量悬浮分散剂形成抛光液。在 UNIPOL-1502 型精密研磨抛光机上, 对高硬度石英玻璃、中硬度 K9 玻璃和低硬度 ZF7 玻璃进行抛光, 测量抛光前后玻璃减少的量, 并计算抛光速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物相结构与组成分析

图 1 是水热温度分别为 160°C、180°C 和 200°C 所制备的前驱体，经 800°C 焙烧制成 CeO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 图谱。从图 1 可以看出，未经高温焙烧的前驱体没有明显衍射峰，结晶度较低，对应为六方晶系 CeCO<sub>3</sub>OH (JCPDS NO.34-0198)；高温焙烧后的 CeO<sub>2</sub> 粉体，衍射峰与标准 JCPDS 卡片 NO.34-0394 相一致，分别对应立方萤石结构氧化铈的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面，且衍射峰强度较高，峰宽较窄，结晶度高。

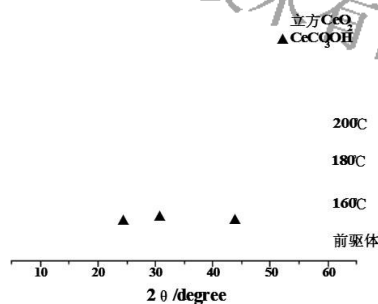


图 1 前驱体及 CeO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 图谱

图 2 中 CeO<sub>2</sub> 粉体的红外光谱图可以看出，427cm<sup>-1</sup> 附近出现 Ce-O 的伸缩振动峰；3430cm<sup>-1</sup> 和 1620cm<sup>-1</sup> 附近出现 -OH 基团中 O-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰；1080cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是空气中 CO<sub>2</sub> 的 C-O 键的伸缩振动峰。因此可知，所得产物为 CeO<sub>2</sub>。

图 2 中 CeO<sub>2</sub> 粉体的红外光谱图可以看出，427cm<sup>-1</sup> 附近出现 Ce-O 的伸缩振动峰；3430cm<sup>-1</sup> 和 1620cm<sup>-1</sup> 附近出现 -OH 基团中 O-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰；1080cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是空气中 CO<sub>2</sub> 的 C-O 键的伸缩振动峰。因此可知，所得产物为 CeO<sub>2</sub>。

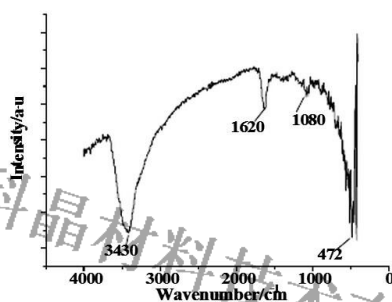
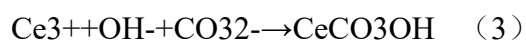
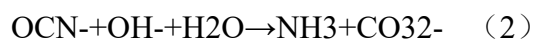
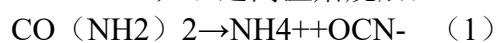


图 2 CeO<sub>2</sub> 粉体的红外光谱图

### 2.2 CeO<sub>2</sub> 形成机理

采用尿素水解法制备 CeO<sub>2</sub> 粉体，在水热条件下，尿素水解生成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 OCN<sup>-</sup>；在中性或弱碱性条件下，OCN<sup>-</sup>继续反应生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 NH<sub>3</sub>；随反应釜内温度和压力的升高，尿素水解速率增大，Ce<sup>3+</sup>与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 OH<sup>-</sup>反应生成 CeCO<sub>3</sub>OH；经过高温焙烧后，CeCO<sub>3</sub>OH 分解形成 CeO<sub>2</sub>。反应方程式如下：



### 2.3 产物 SEM 分析

图 3 为前驱体 CeO<sub>2</sub> 粉体的扫描电镜照片，可以看出，前驱体碱式碳酸铈和焙烧后形成的 CeO<sub>2</sub> 粉体均呈球形，表面光滑，粒径约 2μm，粒度分布均匀。

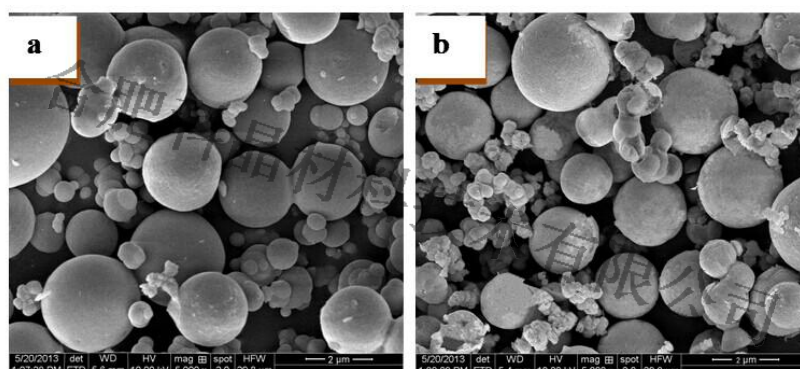


图 3 产物的扫描电镜照片 (a: 前驱体; b: CeO<sub>2</sub> 粉体)

### 2.4 表面活性剂种类对产物形貌的影响

图 4 为分别以十二烷基磺酸钠和柠檬酸钠作表面活性剂时，产物的扫描电镜照片。

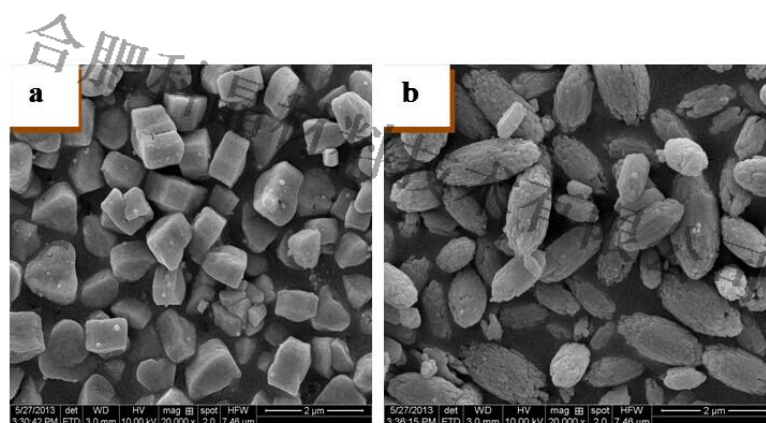


图 4 不同表面活性剂时 CeO<sub>2</sub> 粉体的扫描电镜照片

(a: 十二烷基磺酸钠; b: 柠檬酸钠)

从图 4 可以看出，以十二烷基磺酸钠为表面活性剂时，制备的 CeO<sub>2</sub> 粉体呈立方块状，粒径约为 0.8μm，粒度分布均匀；柠檬酸钠为表面活性剂，制得的 CeO<sub>2</sub> 粉体呈纺锤形，颗粒纵向长度约为 1.8μm。选择不同表面活性剂对产物形貌的影响主要是由于表面活性剂在产物表面的选择吸附。

### 2.5 产物抛光性能测试

分别取一定质量球形、立方块形和纺锤形 CeO<sub>2</sub> 粉体，配制成固含量为 10% 的抛光液，对高石英玻璃、K9 玻璃和 ZF7 玻璃进行抛光，记录 3 次抛光速率的平均值，并在暗室内用大功率卤灯观察玻璃表面光洁度情况。抛光测试结果见表 1。

表 1 CeO<sub>2</sub> 粉体的抛光性能测试结果

	球形 CeO <sub>2</sub>		立方块形 CeO <sub>2</sub>		纺锤形 CeO <sub>2</sub>	
	抛光速率 mg·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	光洁度	抛光速率 mg·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	光洁度	抛光速率 mg·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	光洁度

石英玻璃	0.08	无划痕	几乎为 0	无划痕	0.02	无划痕
K9 玻璃	0.14	无划痕	0.009	轻微划痕	0.09	有划痕
ZF7 玻璃	0.21	无划痕	0.03	有划痕	0.13	有划痕

从表 1 中可以看出，按照玻璃硬度的不同，球形 CeO<sub>2</sub> 粉体对三种玻璃的切削力从依次为 ZF7 玻璃>K9 玻璃>石英玻璃，且抛光后玻璃表面无划痕。立方块形 CeO<sub>2</sub> 粉体的切削力很小，原因是其粒度较小，且颗粒棱角会对玻璃表面造成划伤。纺锤形 CeO<sub>2</sub> 粉体的切削力居中，但其纺锤形结构会影响玻璃表面光洁度。因此，球形 CeO<sub>2</sub> 粉体适合低硬度玻璃的超精密抛光。

### 2.6 焙烧温度对产物抛光性能影响

图 5 为不同焙烧温度制备的球形 CeO<sub>2</sub> 粉体，对 ZF7 玻璃的抛光速率曲线，从图中可以看出，未经焙烧的前驱体抛光速率几乎为零，说明前驱体通过焙烧才能获得一定硬度。随焙烧温度升高，CeO<sub>2</sub> 粉体抛光速率先增后减，800°C 最大，原因可能是，低温时，CeO<sub>2</sub> 粉体晶化不完全，硬度较小，机械磨削作用低；温度过高时，CeO<sub>2</sub> 晶体表面活性降低，不能与玻璃表面发生化学作用；只有当温度适宜时，CeO<sub>2</sub> 粉体的表面活性和硬度才能达到最佳值，表现出抛光速率最高。

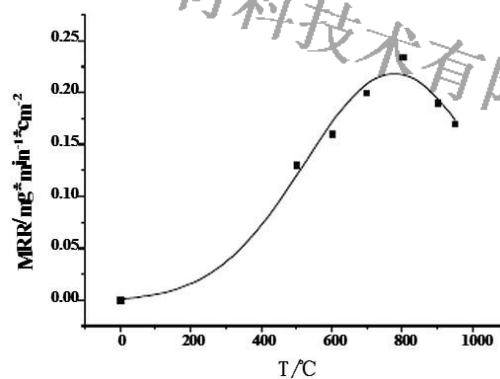


图 5 焙烧温度对产物抛光速率的影响

## 3 结论

(1) 以尿素为沉淀剂，柠檬酸为表面活性剂，在水热条件下可以制备球形 CeO<sub>2</sub> 粉体，粒度约为 2μm，且粒度分布均匀。

(2) 球形 CeO<sub>2</sub> 粉体对软质玻璃的抛光速率高，抛光后面光洁度高，且当焙烧温度为 800°C 时，抛光速率最佳。

### 参考文献:

- [1] 李进, 何小彬, 辜子英, 等. 光学玻璃抛光材料用超细 CeO<sub>2</sub> 前驱体的制备 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31 (3): 1-4.
- [2] PIETSCH G J, CHABAL Y J, HIGASI G S. The atomic-scale removal mechanism during chemo-mechanical polishing of Si (100) and Si (111) [J]. Surface Science, 1995, 331-333 (A): 395-401.

- [3] 雷红, 雒建斌, 张朝辉. 化学机械抛光技术的研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2003, 9(6): 494-501.
- [4] 宋晓岚, 李宇焜, 江楠, 等. 化学机械抛光技术研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 26-31.
- [5] 李中军, 彭翠, 徐志高, 等. 碳酸氢铵沉淀法制备 CeO<sub>2</sub> 抛光粉[J]. 稀土, 2006, 27(1): 37-39.
- [6] 徐招弟, 周新木, 李永绣, 等. 水热法制备超细粉体及在抛光粉上应用前景[J]. 吉首大学学报(自然科学版). 2004, 25(2): 21-24.
- [7] WANG H C, LU C H. Synthesis of cerium hydroxycarbonate powders via a hydrothermal technique[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 783-792.