

# 5083 铝合金绿色化学机械抛光液对表面粗糙度的影响及机理分析

宋晓明<sup>1</sup>, 张振宇<sup>1,2</sup>, 刘杰<sup>2</sup>, 李玉彪<sup>2</sup>, 赵仕程<sup>1</sup>, 徐光宏<sup>2</sup>

(1. 齐鲁工业大学 机械工程学院, 济南 250353; 2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 目的 为提高 5083 铝合金的表面质量, 研制一种环境友好型化学机械抛光液, 并分析 5083 铝合金化学机械抛光液对表面粗糙度的影响及作用机理。方法 使用绿色环保的化学机械抛光液对 5083 铝合金进行化学机械抛光。采用单因素控制变量法, 分析不同的 pH 调节剂类型、pH 值以及过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 浓度对铝合金化学机械抛光后表面粗糙度的影响规律。采用电化学工作站, 分析 5083 铝合金在不同抛光液中的静态腐蚀特性。运用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析 5083 铝合金在不同抛光液下表面元素化学组分的变化。结果 绿色环保抛光液的主要成分为去离子水、4% (质量分数) 的二氧化硅磨粒、2.0% (质量分数) 的  $H_2O_2$  和柠檬酸, 并调节 pH 至 3.0。5083 铝合金进行化学机械抛光后, 在  $70\ \mu m \times 50\ \mu m$  的扫描范围内铝合金表面粗糙度最低为 0.929 nm。结论 电化学试验和 XPS 测试的分析表明, 柠檬酸可加快抛光液对铝合金的腐蚀,  $H_2O_2$  使铝合金表面形成氧化层, 减缓抛光液对铝合金的腐蚀。氧化层的主要成分为  $Al_2O_3$ 、 $AlOOH$  和  $Al(OH)_3$ 。

**关键词:** 5083 铝合金; 化学机械抛光; 绿色环保; 表面粗糙度; 机理分析; 电化学分析

**中图分类号:** TG356.28; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0345-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.035

## Effect and Mechanism Analysis of Green Chemical Mechanical Slurry on Surface Roughness of 5083 Aluminum Alloy

SONG Xiao-ming<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-yu<sup>1,2</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, LI Yu-biao<sup>2</sup>, ZHAO Shi-cheng<sup>1</sup>, XU Guang-hong<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;

2. Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the surface quality of 5083 aluminum alloy, an environment-friendly chemical mechanical slurry was developed, and the effect and mechanism of 5083 aluminum alloy chemical mechanical slurry on surface roughness are analyzed. Chemical mechanical polishing of aluminum alloy with green slurry. The effects of different pH regulators, pH value and  $H_2O_2$  concentration on the surface roughness of aluminum alloy after CMP were analyzed. The static corrosion

收稿日期: 2022-05-05; 修订日期: 2022-05-12

Received: 2022-05-05; Revised: 2022-05-12

作者简介: 宋晓明 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为机械工程。

**Biography:** SONG Xiao-ming (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: mechanical engineering.

通讯作者: 张振宇 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为机械制造及其自动化。

**Corresponding author:** ZHANG Zhen-yu (1976-), Male, Doctor, Professor, Research focus: mechanical manufacturing and automation.

引文格式: 宋晓明, 张振宇, 刘杰, 等. 5083 铝合金绿色化学机械抛光液对表面粗糙度的影响及机理分析[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 345-353.

SONG Xiao-ming, ZHANG Zhen-yu, LIU Jie, et al. Effect and Mechanism Analysis of Green Chemical Mechanical Slurry on Surface Roughness of 5083 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 345-353.

characteristics of 5083 aluminum alloy in different slurry were analyzed by electrochemical workstation. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the chemical composition changes of surface elements of 5083 aluminum alloy in different slurry. As one of the important factors in the CMP process, the slurry is mainly composed of pH regulator, abrasive particles, corrosion inhibitor and oxidant. A new type of green slurry without hazardous chemicals such as strong acid and alkali was developed. After chemical mechanical polishing, the surface roughness of 5083 aluminum alloy decreased to 0.929 nm in the scanning range of  $70\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ . The main components of the green slurry are silica abrasive particles, citric acid, hydrogen peroxide and deionized water. When the slurry does not contain  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the surface roughness first decreases and then increases with the increase of pH, and the lowest surface roughness is 1.998 nm when the pH is 3.0. With the increase of  $\text{H}_2\text{O}_2$  content, the surface roughness first decreases and then increases. When the mass fraction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is 2.0wt.%, the surface roughness is at least 0.929 nm. Electrochemical test and XPS analysis show that citric acid can accelerate the corrosion of aluminum alloy by slurry, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  can form an oxide layer on the surface of aluminum alloy, thus slowing down the corrosion of aluminum alloy by slurry. The main components of the oxide film are  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

**KEY WORDS:** 5083 aluminum alloy; chemical mechanical polishing; green; surface roughness; mechanism analysis; electrochemical analysis

铝合金因其密度小、导热性好、电阻率低、耐腐蚀性能和焊接性能优良等特点,在船舶、海洋工程装备、海洋水下航行器等领域得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。近年来,随着海洋工程装备开发不断朝着深水化和大型化的方向发展,对海洋工程装备高性能铝合金零件表面质量的要求越来越高,降低铝合金表面粗糙度、实现铝合金的绿色环保高质高效超精密加工已变得愈加重要。在铝合金的超精密加工领域,已有大量学者对其加工技术进行了相关研究,包括机械抛光、电化学抛光和化学抛光等。然而,机械抛光处理后表面易出现金属晶格组织损坏等缺陷;电化学抛光和化学抛光处理铝合金工件时,一般使用强酸、强碱等强腐蚀性化学试剂,给操作、储存、运输以及抛光液的后处理带来了挑战<sup>[5]</sup>,不符合绿色环保的加工理念。

化学机械抛光(CMP)是一种将化学腐蚀和机械磨损双重作用协同耦合的表面平坦化技术,通过化学试剂的腐蚀和磨粒的挤撞磨削交替作用,实现待加工表面的全局或局部选择性精密加工<sup>[6-10]</sup>。抛光液作为CMP过程中的重要因素之一,其成分主要由pH调节剂、磨粒、缓蚀剂、氧化剂等组成<sup>[11-15]</sup>。CMP集合了机械抛光和化学抛光的优点,可以更好地改善铝合金的表面质量。许多学者将CMP应用于铝合金并对其抛光液进行了研究。例如:为研究铝合金CMP中表面缺陷的控制,Pan等<sup>[16]</sup>提出在化学机械抛光液中添加质量分数为0.7%的硝酸和质量分数为0.1%的水解聚马来酸酐,抛光后表面橘皮缺陷得到明显改善,同时抛光后的铝合金表面粗糙度降至0.678 nm,然而抛光过程中使用了硝酸等对环境 and 操作者不友好的化学试剂,造成潜在的危险,不符合绿色环保的加工理念。Li等<sup>[17]</sup>对CMP中磨粒进行了探究,以层状磷酸铝片和氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )颗粒为混合磨粒,聚乙二醇为分散剂,过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )为氧化剂,十二烷基

硫酸钠为缓蚀剂,制备了一种环保高效的铝合金CMP抛光液,优化后CMP的效率得到了提高,但是表面粗糙度只降到13 nm。朱玉广等<sup>[18]</sup>探究了壳寡糖(COS)和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对铝合金CMP性能的影响,结果显示 $\text{H}_2\text{O}_2$ 质量分数为2%时,材料去除率随着COS含量的增大而增大;COS质量分数为0.5%时,材料去除率随 $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量的增加先增大后减小,表面粗糙度最低为2.50 nm。Sun等<sup>[19]</sup>通过在抛光液中加入适量的1,2,4-三氮唑和甘氨酸,发现二者协同作用可以在铝表面形成弱钝化层,在化学机械抛光过程中既可以减缓化学腐蚀又可以增加抛光速率,并且CMP后可以在 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ 的扫描范围内表面粗糙度达到0.19 nm。虽然CMP后达到了非常低的表面粗糙度,但是扫描范围只有 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ 。Zhang等<sup>[20-22]</sup>摒弃了强酸、强碱等危险化学品,转而采用苹果酸、壳寡糖等食品添加剂,配制成对环境友好的抛光液,并将其应用到钛合金、镍合金和蓝宝石等材料的化学机械抛光,并且达到了纳米级的抛光精度。由此可知使用弱酸弱碱等环境友好型的化学试剂,既可以减少强酸强碱带来的潜在危害,又可以达到较高的抛光精度。采用CMP技术来提高铝合金表面质量,是探寻化学腐蚀和机械磨削作用平衡的过程,只简单地对抛光过程中的磨粒进行探究,难以达到化学机械的平衡,也很难进一步对表面质量进行提高,因此对抛光液进行探究可进一步提高表面质量。

本文以5083铝合金为研究对象,采用单因素控制变量法对其进行CMP加工试验,研究不同的pH调节剂类型、pH值以及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对铝合金CMP后表面粗糙度的影响规律,在此基础上研制5083铝合金绿色环保化学机械抛光液,并通过电化学工作站和X射线光电子能谱仪(XPS)对5083铝合金CMP机理进行分析,为5083铝合金的绿色环保高质高效

CMP 提供理论指导<sup>[23-26]</sup>。

1 试验

1.1 材料

研制的 CMP 抛光液主要由二氧化硅磨粒 (SiO<sub>2</sub>, 粒径 50 nm)、柠檬酸 (H<sub>3</sub>Cit, 麦克林, 中国上海)、过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 体积分数 30%, 国药集团, 中国上海) 和去离子水组成。试验样品采用 5083 铝合金, 尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 样品实物如图 1 所示, 主要成分如表 1 所示<sup>[27]</sup>。



图 1 试验样品  
Fig.1 Sample

表 1 5083 铝合金的主要成分  
Tab.1 Main components of 5083 aluminum alloy  
wt. %

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
≤0.40	≤0.40	≤0.10	0.40-1.0	4.0-4.9	0.05-0.25	≤0.25	≤0.15	Bal.

1.2 CMP 试验

将 3 块铝合金样品用石蜡均匀粘在铝合金圆盘的外围, 并在研磨抛光机 (型号 UNIPOL-1200s, 沈阳科晶) 上对试验样品进行粗抛光预处理, 粗抛光过程中使用聚氨酯抛光垫, 抛光液由 2% (质量分数) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨粒 (粒径 5 μm) 和去离子水组成。抛光盘的转速为 80 r/min, 压强为 16.3 kPa, 抛光时间为 20 min, 抛光液流速为 10 mL/min。

然后在研磨抛光机上对粗抛光后的样品进行 CMP, 将聚氨酯抛光垫替换为磨砂革抛光垫。抛光盘的转速为 60 r/min, 压强为 16.3 kPa, 抛光时间为 30 min, CMP 抛光液流速为 10 mL/min。在抛光过程中, 使用磁力搅拌器连续搅拌 CMP 抛光液, 使磨粒均匀分散。抛光后, 铝合金样品用无水乙醇超声清洗 5 min, 然后用压缩空气干燥。使用光学显微镜 (型号 MX-40, Olympus) 对铝合金表面形貌进行观测。使用 3D 白光干涉轮廓仪 (型号 New View 9000, Zygo) 对铝合金样品进行粗糙度测量, 扫描范围为 70 μm×50 μm。采用五点取样法对每个铝合金样品进行取样,

以确保表面粗糙度测量的准确性。

1.3 电化学试验和 XPS 测试

为探究不同 CMP 抛光液对铝合金样品的腐蚀快慢, 采用电化学工作站 (型号 CHI760E, 上海辰华) 和三电极体系, 使用不同溶液对铝合金样品进行电化学测试。其中, 饱和甘汞电极用作参比电极, 铂丝用作辅助电极, 5083 铝合金用作工作电极。试验前依次使用 600#、1000#、1200# 金相砂纸对铝合金样品进行打磨。

为探究抛光前后铝合金样品表面元素的化学组分变化, 将铝合金样品分别浸泡在含有 1.0%、2.0%、3.0% (质量分数, 下同) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的溶液中, 浸泡时间为 2 h。然后对原始表面以及经过处理的 3 个铝合金样品进行 XPS 测试。XPS 的 X 射线激发源为 Al Kα 射线 (hν=1 486.6 eV), XPS 光谱以 C 1s 结合能 (284.8 eV) 为能量标准进行校准。

2 结果与分析

2.1 pH 对铝合金化学机械抛光的影响

以 SiO<sub>2</sub> 磨粒组成的抛光液为基液, 选取草酸、苹果酸、H<sub>3</sub>Cit、植酸和磷酸 5 种酸性 pH 调节剂, 每种酸性 pH 调节剂分别将抛光液的 pH 值调节至 2.3、3.0、4.0、5.0、6.0, 然后对铝合金进行 CMP 试验。使用 3D 白光干涉轮廓仪测量 CMP 后的铝合金样品表面形貌, 如图 2 所示。对 5 点取样法得到的表面粗糙度值进行计算, 得到样品的平均表面粗糙度值如表 2 所示。

由表 2 可知, 5 种酸性 pH 调节剂制成的抛光液, 对铝合金进行 CMP 后, 均出现随着 pH 的升高, 平均表面粗糙度先降低后升高的现象。其中, 使用 H<sub>3</sub>Cit 将抛光液 pH 值调节至 3.0 时可得到最低的平均表面粗糙度。除 pH 调节剂含量不同外, 其余工艺条件固定, 故对铝合金表面的机械作用不变, 此时酸性抛光液对铝合金的化学腐蚀主要是由抛光液中的氢离子造成的, 随着 pH 值的升高, 抛光液中的氢离子浓度逐渐降低, 对铝合金的腐蚀性能减弱。当 pH<3.0 时, 化学腐蚀作用大于机械磨削作用, 铝合金表面腐蚀程度较大, 导致 pH<3.0 时的平均表面粗糙度值大于 pH=3.0 时的平均表面粗糙度值。当 pH>3.0 时, 机械磨削作用大于化学腐蚀作用, 使铝合金表面出现划痕, 导致 pH>3.0 时的平均表面粗糙度值大于 pH=3.0 时的平均表面粗糙度值。当 pH=3.0 时, 化学腐蚀作用与机械磨削作用达到平衡, 得到最低的平均表面粗糙度值。

以 SiO<sub>2</sub> 磨粒组成的抛光液为基液, 选取碳酸钠、氢氧化钠和三乙醇胺 3 种碱性 pH 调节剂, 每种碱性 pH 调节剂分别将抛光液的 pH 值调节至 8.0、9.0 和

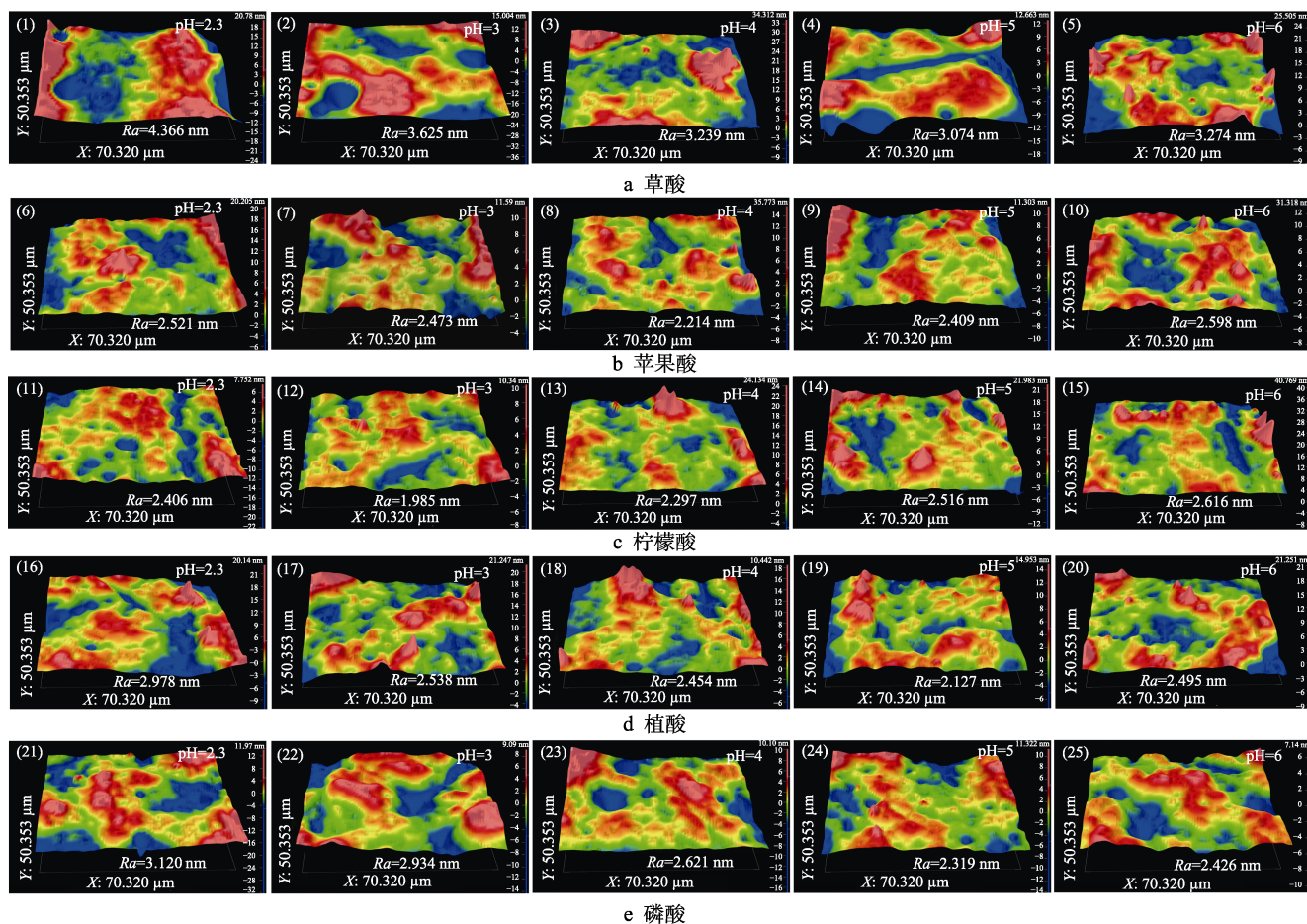


图2 不同酸性 pH 抛光液 CMP 后铝合金的 3D 表面轮廓

Fig.2 Average surface roughness value of aluminum alloy after CMP with different acidic pH slurry 3D surface profile: a) oxalic acid; b) malic acid; c) citric acid; d) phytic acid; e) phosphoric acid

表2 不同酸性 pH 抛光液 CMP 后铝合金的平均表面粗糙度值

Tab.2 Average surface roughness of aluminum alloy after CMP with different acidic pH slurry

Factor	pH=2.3	pH=3.0	pH=4.0	pH=5.0	pH=6.0
Oxalic acid	4.476	3.701	3.309	3.111	3.323
Malic acid	2.628	2.569	2.290	2.499	2.701
Citric acid	2.492	1.998	2.332	2.599	2.701
Phytic acid	3.101	2.603	2.512	2.189	2.521
Phosphoric acid	3.239	3.197	2.708	2.386	2.496

10.0, 然后对铝合金进行 CMP。使用 3D 白光干涉轮廓仪测量 CMP 后的铝合金样品, 得到 3D 表面轮廓如图 3 所示。对五点取样法得到的表面粗糙度值进行计算, 得到样品的平均表面粗糙度值如表 3 所示。

由表 3 可知, 3 种碱性 pH 调节剂制成的抛光液, 对铝合金进行 CMP 后, 均出现随着 pH 的升高, 平均表面粗糙度先降低后升高的现象。除 pH 调节剂含量不同外, 其余工艺条件固定, 故对铝合金表面的机械作用不变, 此时碱性抛光液对铝合金的化学腐蚀主

要是由抛光液中的氢氧根离子造成的。随着 pH 值的升高, 抛光液中氢氧根离子的浓度逐渐升高, 对铝合金的腐蚀性能增强。当  $\text{pH} < 9.0$  时, 化学腐蚀作用小于机械磨削作用, 使铝合金表面出现划痕, 导致  $\text{pH} < 9.0$  时的平均表面粗糙度值大于  $\text{pH} = 9.0$  时的平均表面粗糙度值。当  $\text{pH} > 9.0$  时, 机械磨削作用小于化学腐蚀作用, 铝合金表面腐蚀程度较大, 导致  $\text{pH} > 9.0$  时的平均表面粗糙度值大于  $\text{pH} = 9.0$  时的平均表面粗糙度值。当  $\text{pH} = 9.0$  时, 化学腐蚀作用与机械磨削作用平衡, 得到最低的平均表面粗糙度值。

使用不同 pH 抛光液对 5083 铝合金进行化学机械抛光后, 对所得到的铝合金表面粗糙度值进行分析, 当使用  $\text{H}_3\text{Cit}$  将抛光液 pH 调节至 3.0 时, 铝合金的平均表面粗糙度得到最优结果, 为 1.998 nm。

## 2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对铝合金化学机械抛光的影响

探究  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对铝合金化学机械抛光的影响, 用  $\text{H}_3\text{Cit}$  将抛光液 pH 值调至 3.0, 选取不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度配制抛光液, 如表 4 所示。使用表 4 的抛光液, 对铝合金进行化学机械抛光, 并运用 3D 白光干涉轮廓仪对抛光后的铝合金进行表征, 如图 4 所示。



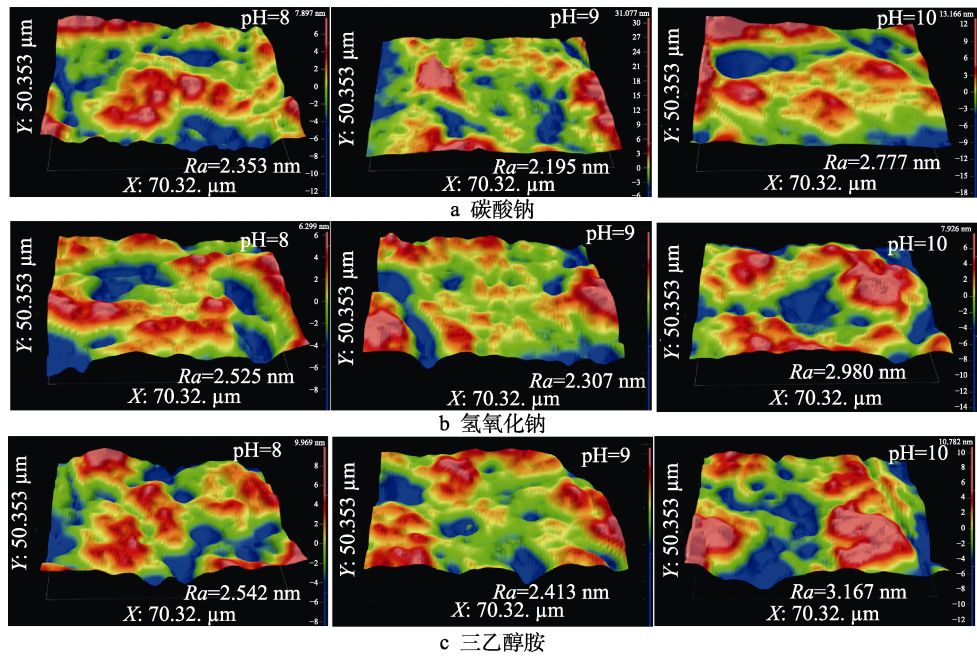


图 3 不同碱性 pH 抛光液 CMP 后铝合金的 3D 表面轮廓  
Fig.3 3D surface profile of aluminum alloy after CMP with different alkaline pH slurry:  
a) sodium carbonate; b) sodium hydroxide; c) triethanolamine

表 3 不同碱性 pH 抛光液 CMP 后铝合金  
的平均表面粗糙度值  
Tab.3 Average surface roughness of aluminum alloy  
after CMP with different alkaline pH slurry

Factor	pH=8.0	pH=9.0	pH=10.0
Sodium carbonate	2.397	2.203	2.802
Sodium hydroxide	2.613	2.402	3.009
Triethanolamine	2.611	2.523	3.237

表 4 抛光液的主要成分  
Tab.4 Slurry composition

Group	SiO <sub>2</sub> /wt. %	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /wt. %
a	4	3.0	1.0
b	4	3.0	1.5
c	4	3.0	2.0
d	4	3.0	2.5
e	4	3.0	3.0
f	4	3.0	4.0

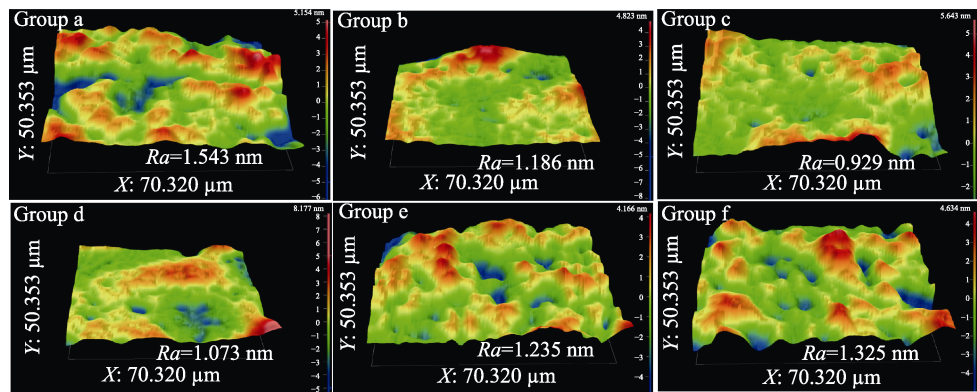


图 4 表 4 所对应的抛光液 CMP 后铝合金的 3D 表面轮廓  
Fig.4 3D surface profiles of aluminum alloy after CMP of slurry corresponding to tab.4

由图 4 可知, 随着抛光液中  $H_2O_2$  浓度的升高, 铝合金的表面粗糙度先降低后升高。当  $H_2O_2$  质量分数为 2.0% 时, 表面粗糙度值最低, 为 0.929 nm。因此, CMP 抛光液的最佳成分是去离子水、4% $SiO_2$  磨料、2.0%  $H_2O_2$  和  $H_3Cit$ , 并调节至 pH=3.0。

图 5a 和图 5b 分别是 5083 铝合金粗抛光后的表面形貌和 3D 表面轮廓。由图 5a 和图 5b 可知, 粗抛光

后铝合金表面有大量划痕, 表面粗糙度值为 39.881 nm。使用主要成分为 4% $SiO_2$  磨料、 $H_3Cit$  调节至 pH=3.0 的抛光液对铝合金进行 CMP 后, 铝合金的表面形貌如图 5c 所示。观察图 5c 可知, 铝合金表面划痕减少, 但出现了明显的腐蚀缺陷。图 5d 为使用表 4 中 c 组抛光液对铝合金进行 CMP 后铝合金的表面形貌。观察图 5d 可知, 铝合金表面的腐蚀缺陷明显减少, 说

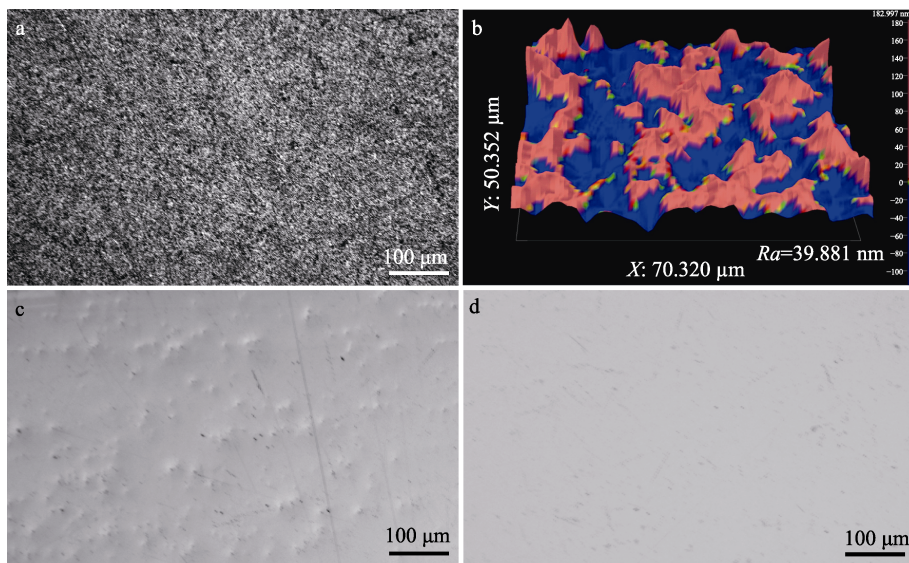


图5 粗抛光后的表面形貌 (a), 粗抛光后的 3D 表面轮廓 (b), pH=3.0 不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  CMP 后的表面形貌 (c), pH=3.0 含 2.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  CMP 后的表面形貌 (d)  
Fig.5 Surface topography after rough polishing (a), 3D surface topography after rough polishing (b), surface topography after pH=3.0 without  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), surface topography after pH=3.0 containing 2.0wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (d)

明加入 2.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  有助于减少腐蚀缺陷。

## 2.3 机理分析

为了探究铝合金化学机械抛光过程中腐蚀速率的变化,制备了3种不同的溶液如表5所示。采用电化学测试技术,分析静态条件下铝合金的化学腐蚀特性。使用表5的3种溶液,通过动电位极化曲线法得到 Tafel 曲线,再由 Tafel 曲线得到不同溶液对铝合金的腐蚀电流密度,根据腐蚀电流密度越大腐蚀速率越快的规律,分析不同溶液对铝合金样品的腐蚀程度。电化学测试得到的 Tafel 曲线如图6所示。铝合金在

表5 电化学试验的不同溶液  
Tab.5 Different solutions of electrochemical test

Group	Solution
Z0	$\text{H}_2\text{O}$
Z1	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{Cit}$ (pH=3.0)
Z2	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{Cit} + 2.0\text{wt.}\% \text{H}_2\text{O}_2$ (pH=3.0)

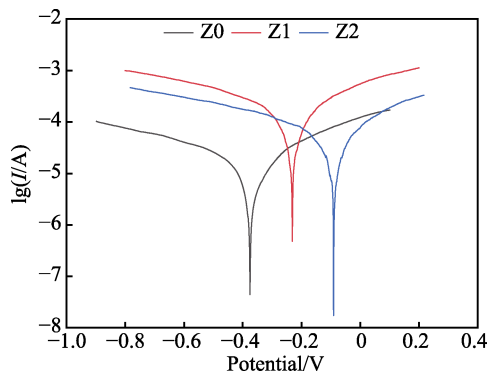


图6 不同溶液中铝合金的 Tafel 曲线  
Fig.6 Tafel curves of aluminum alloys in different solutions

不同溶液中的腐蚀电流密度如表6所示。由表6可知, Z0、Z1 和 Z2 溶液所对应的腐蚀电流密度分别为  $8.143 \times 10^{-6}$ 、 $8.482 \times 10^{-5}$ 、 $3.585 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。随着 Z0 溶液中加入  $\text{H}_3\text{Cit}$  并调节至 pH=3.0,腐蚀电流密度增大,说明  $\text{H}_3\text{Cit}$  可以促进铝合金在抛光液中的腐蚀速率,加快铝合金的腐蚀。在 Z1 溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,腐蚀电流密度减小,说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以减缓铝合金在抛光液中的腐蚀速率,降低铝合金的腐蚀。造成这种现象的原因是,铝合金受到  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化作用,在铝合金表面形成一层氧化膜,使铝合金在酸性溶液中的腐蚀速率降低。

表6 不同溶液中铝合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度  
Tab.6 Corrosion potential and corrosion current density of aluminum alloy in different solutions

Group	Corrosion current density/( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Z0	$8.143 \times 10^{-6}$
Z1	$8.482 \times 10^{-5}$
Z2	$3.585 \times 10^{-5}$

为说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  在化学机械抛光过程中的作用,先将铝合金分别在 1.0%、2.0%、3.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  中浸泡 2 h,然后对未处理和 3 种不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理的铝合金进行 XPS 测试。使用不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理铝合金,其表面 Al 的精细谱如图7所示。对于铝合金中的 Al 元素,  $\text{Al}^{3+} 2p$  和  $\text{Al}^0 2p$  的峰分别在 75.0 eV 和 72.3 eV 处<sup>[28-29]</sup>。由图 7a—d 可知,  $\text{Al}^0 2p$  的峰随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的升高而降低,相反  $\text{Al}^{3+} 2p$  的峰随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的升高而升高,这说明铝合金表面的 Al 被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化为  $\text{Al}^{3+}$ 。

为进一步探究 Al 元素的存在形式,使用不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理铝合金,其表面 O 的精细谱如图8所

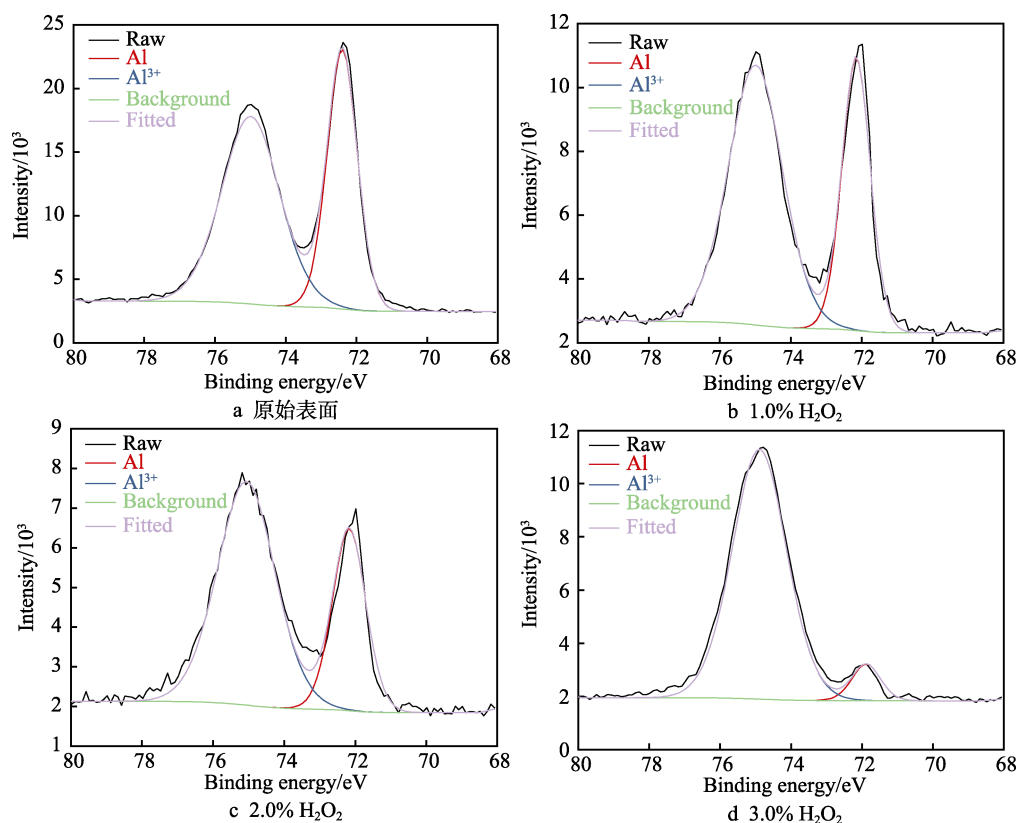
图 7 原始表面和不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸泡后 Al 2p 的 XPS 能谱

Fig.7 The XPS spectra of the original surface and Al 2p soaked in 1.0wt.%, 2.0wt.% and 3.0wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspond to (a), (b), (c) and (d)

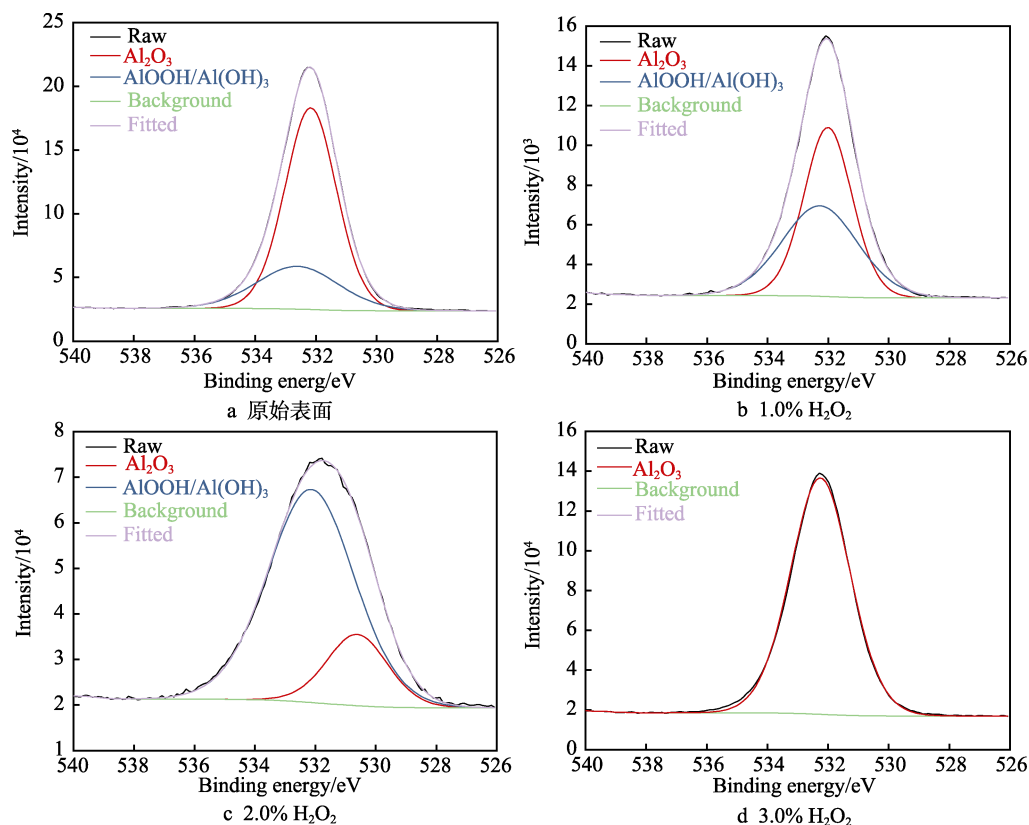
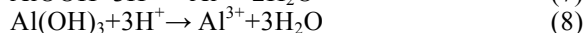
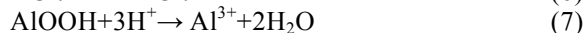
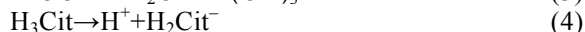
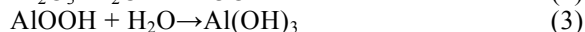
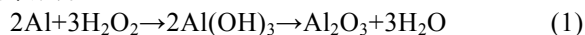
图 8 原始表面和不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸泡后 O 1s 的 XPS 能谱

Fig.8 The XPS spectra of the original surface and O 1s soaked in 1.0wt.%, 2.0wt.% and 3.0wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspond to (a), (b), (c) and (d)

示。在图 8a 中, O 1s 的峰在 532.6 eV 和 532.0 eV 处分别代表  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[28,30]</sup>。在图 8b 中, O 1s 的峰在 532.3 eV 和 532.0 eV 处分别代表  $\text{AlOOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[31-32]</sup>。此外, 由图 8 可知, O 1s 的其中一个峰随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的升高从 532.6 eV 移动到 532.0 eV。经过 3.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸泡后, O 1s 由双峰变为了单峰, 这些现象表明, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的升高, 铝合金表面的氧化程度有所提高, 并产生了更多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

由电化学试验和 XPS 测试可以分析得出,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入使铝合金表面产生氧化层, 减缓了  $\text{H}_3\text{Cit}$  的腐蚀作用。在 CMP 过程中, 铝合金片被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  发生水化反应产生  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{AlOOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>[25,33]</sup>。因此, 在 2.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  中浸泡的铝合金, 其表面产生的氧化层的主要成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlOOH}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。化学反应式见式 (1) — (3)。然后, 通过腐蚀和磨粒机械去除氧化层, 其中  $\text{H}^+$  来源于  $\text{H}_3\text{Cit}$  电离<sup>[34-35]</sup>。化学反应式见式 (4) — (8)。整个 CMP 过程中, 铝合金先受到  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}^+$  的化学作用, 然后被  $\text{SiO}_2$  磨料去除, 周而复始得到光滑表面。



### 3 结论

1) 本文提出了一种针对 5083 铝合金的绿色环保抛光液。当抛光液不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, 随着  $\text{H}_3\text{Cit}$  调节的 pH 逐渐增大, 表面粗糙度先降低后升高, 在 pH=3.0 时, 平均表面粗糙度最低, 为 1.998 nm。当  $\text{H}_3\text{Cit}$  调节 pH 至 3.0 时, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增加, 表面粗糙度先降低后升高, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数为 2.0% 时, 表面粗糙度最低, 为 0.929 nm, 并且扫描范围为  $70 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 。绿色环保抛光液的主要成分为去离子水、4% 的二氧化硅磨粒、2.0% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和柠檬酸, 并调节 pH 至 3.0。

2) 通过电化学试验和 XPS 测试, 分析 pH 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在铝合金化学机械抛光过程中的作用机理。当抛光液中含有  $\text{H}_3\text{Cit}$  且不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, 铝合金在化学机械抛光过程中腐蚀速率快, 造成铝合金表面产生明显的腐蚀缺陷。当抛光液中含有  $\text{H}_3\text{Cit}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, 因  $\text{H}_2\text{O}_2$  对铝合金的氧化, 产生了主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlOOH}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的氧化层, 使铝合金在化学机械抛光过程中的腐蚀速率减缓, 铝合金表面的腐蚀缺陷消失。

### 参考文献:

[1] RA J H, HAN S W, VANTYNE C J, et al. Manufacturing

of a Wire-Reinforced Aluminum Tube via Hydroforming Process[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2019, 143: 1-15.

[2] ZHANG Zi-li, JIN Zhu-ji, GUO Jiang, et al. A Novel Chemical Mechanical Polishing Slurry for Yttrium Aluminum Garnet Crystal[J]. Applied Surface Science, 2019, 496: 143601.

[3] 刘洋, 陈练, 苏强, 等. 水下无人航行器装备技术发展与应用研究[J]. 舰船科学技术, 2020, 42(23): 1-7.

LIU Yang, CHEN Lian, SU Qiang, et al. Research on the Development and Combat Application of Foreign Underwater Unmanned Vehicle[J]. Ship Science and Technology, 2020, 42(23): 1-7.

[4] MOONA G, WALIA R, VIKAS R, et al. Aluminium Metal Matrix Composites: A Retrospective Investigation[J]. Indian Journal of Pure and Applied Physics, 2018, 56(2): 164-175.

[5] BASTAWROS A F, CHANDRA A, POOSARLA P A. Atmospheric Pressure Plasma Enabled Polishing of Single Crystal Sapphire[J]. CIRP Annals, 2015, 64(1): 515-518.

[6] LIU Ting-ting, LEI Hong.  $\text{Nd}^{3+}$ -Doped Colloidal  $\text{SiO}_2$  Composite Abrasives: Synthesis and the Effects on Chemical Mechanical Polishing (CMP) Performances of Sapphire Wafers[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 16-26.

[7] 敖孟寒, 朱丽慧, 孙士文. 碲锌镉晶体化学机械抛光液的研究[J]. 红外技术, 2017, 39(1): 22-26.

AO Meng-han, ZHU Li-hui, SUN Shi-wen. Research on Chemical-Mechanical Polishing Slurry for CdZnTe Crystal[J]. Infrared Technology, 2017, 39(1): 22-26.

[8] ZHANG Zhen-yu, GAO Hang, JIE Wan-qi, et al. Chemical Mechanical Polishing and Nanomechanics of Semiconductor CdZnTe Single Crystals[J]. Semiconductor Science and Technology, 2008, 23(10): 105023.

[9] 李岩, 康仁科, 高航, 等. 碲锌镉晶体高效低损伤 CMP 工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 416-421.

LI Yan, KANG Ren-ke, GAO Hang, et al. High-Efficiency and Low-Damage Chemical Mechanical Polishing Process of CdZnTe Crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(2): 416-421.

[10] LEE H S, JEONG H D. Chemical and Mechanical Balance in Polishing of Electronic Materials for Defect-Free Surfaces[J]. CIRP Annals, 2009, 58(1): 485-490.

[11] MANDAL S, THOMAS E L H, GINES L, et al. Redox Agent Enhanced Chemical Mechanical Polishing of Thin Film Diamond[J]. Carbon, 2018, 130: 25-30.

[12] LI Zhong-yang, DENG Zhao-hui, HU Yang-xuan. Effects of Polishing Parameters on Surface Quality in Sapphire Double-Sided CMP[J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 13356-13364.

[13] SEAL S, KUIRY S C, HEINMEN B. Effect of Glycine and Hydrogen Peroxide on Chemical-Mechanical Planarization of Copper[J]. Thin Solid Films, 2003, 423(2): 243-251.

[14] JINDAL A, LI Ying, BABU S V. Effect of pH on Chemical-



- Mechanical Polishing of Copper and Tantalum[J]. MRS Proceedings, 2001, 671: 68.
- [15] DESHPANDE S, KUIRY S C, KLIMOV M, et al. Chemical Mechanical Planarization of Copper: Role of Oxidants and Inhibitors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): G788.
- [16] PAN Guo-shun, GONG Hua, GU Zhong-hua, et al. Investigation on Defect Control for Final Chemical Mechanical Polishing of Aluminum Alloy[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2014, 228(10): 1151-1158.
- [17] LI Tao, SUN Hao-yang, WANG Dai-qi, et al. High-Performance Chemical Mechanical Polishing Slurry for Aluminum Alloy Using Hybrid Abrasives of Zirconium Phosphate and Alumina[J]. Applied Surface Science, 2021, 537: 147859.
- [18] 朱玉广, 王永光, 钮市伟, 等. 低压力下环保型络合剂和氧化剂对铝合金化学机械抛光的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2020, 40(1): 74-78.
- ZHU Yu-guang, WANG Yong-guang, NIU Shi-wei, et al. Effect of Environmental Friendly Complexing Agent and Oxidant on CMP of Aluminium Alloy under Low Pressure[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020, 40(1): 74-78.
- [19] SUN Ping, WANG Yong-guang, LIU Ping, et al. Synergistic Effect of 1,2,4-Triazole and Glycine on Chemical Mechanical Planarization of Aluminum at Low Polishing Pressure in an Eco-Friendly Slurry[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(3): 034003.
- [20] ZHANG Zhen-yu, SHI Zhi-feng, DU Yue-feng, et al. A Novel Approach of Chemical Mechanical Polishing for a Titanium Alloy Using an Environment-Friendly Slurry[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 409-415.
- [21] ZHANG Zhen-yu, LIAO Long-xing, WANG Xin-ze, et al. Development of a Novel Chemical Mechanical Polishing Slurry and Its Polishing Mechanisms on a Nickel Alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144670.
- [22] XIE Wen-xiang, ZHANG Zhen-yu, LIAO Long-xing, et al. Green Chemical Mechanical Polishing of Sapphire Wafers Using a Novel Slurry[J]. Nanoscale, 2020, 12(44): 22518-22526.
- [23] ZHANG Zhen-yu, CUI Jun-feng, ZHANG Jia-bo, et al. Environment Friendly Chemical Mechanical Polishing of Copper[J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468: 5-11.
- [24] 龚云柏, 王平, 胥章鑫, 等. 植酸添加剂对 6061 铝合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 381-389.
- GONG Yun-bai, WANG Ping, XU Zhang-xin, et al. Effects of Phytic Acid Additives on the Characteristics of Micro-arc Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(12): 381-389.
- [25] DA YIN, NIU Xin-huan, ZHANG Kai, et al. Preparation of MgO Doped Colloidal SiO<sub>2</sub> Abrasive and Their Chemical Mechanical Polishing Performance on C-, R- and A-Plane Sapphire Substrate[J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 14631-14637.
- [26] 孟凡宁, 张振宇, 郜培丽, 等. 化学机械抛光液的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 1-10, 23.
- MENG Fan-ning, ZHANG Zhen-yu, GAO Pei-li, et al. Research Progress of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 1-10, 23.
- [27] 郭海霞, 黄思俊, 孙前进. 5083 铝合金焊接接头开裂原因分析[J]. 金属热处理, 2013, 38(11): 133-136.
- GUO Hai-xia, HUANG Si-jun, SUN Qian-jin. Cracking Cause Analysis of 5083 Aluminum Alloy Welded Joint[J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(11): 133-136.
- [28] ZHANG Zhen-yu, LIU Jie, HU Wei, et al. Chemical Mechanical Polishing for Sapphire Wafers Using a Developed Slurry[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 62: 762-771.
- [29] BAGUS P S, PACCHIONI G, PARMIGIANI F. Surface Core-Level Spectroscopy of Cu(100) and Al(100)[J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1991, 43(6): 5172-5175.
- [30] ZHAO Xin, NIU Xin-huan, YIN Da, et al. Research on R-Plane Sapphire Substrate CMP Removal Rate Based on a New-Type Alkaline Slurry[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2018, 7(3): P135-P141.
- [31] MCCAFFERTY E, WIGHTMAN J P. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method[J]. Surface and Interface Analysis, 1998, 26(8): 549-564.
- [32] DUA A K, GEORGE V C, AGARWALA R P. Characterization and Microhardness Measurement of Electron-Beam-Evaporated Alumina Coatings[J]. Thin Solid Films, 1988, 165(1): 163-172.
- [33] BUN-ATHUEK N, YOSHIMOTO Y, SAKAI K, et al. Study on Effect of the Surface Variation of Colloidal Silica Abrasive during Chemical Mechanical Polishing of Sapphire[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(7): 07KB01.
- [34] PAN Si-ning, LIANG Li-bo, LU Bao-lin, et al. Microstructure Evolution for Oxide Film of Anodic Aluminum Foil Used in High Voltage Electrolytic Capacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153795.
- [35] ARUNACHALAM S R, GALYON DORMAN S E, BUCKLEY R T, et al. Effect of Electrical Discharge Machining on Corrosion and Corrosion Fatigue Behavior of Aluminum Alloys[J]. International Journal of Fatigue, 2018, 111: 44-53.

责任编辑: 万长清