

不同组分配比对剪切增稠抛光流体流变性能的影响

周培法^{1,2},姚鹏^{1,2},黄传真^{1,2},薛栋林^{3,4},邓伟杰^{3,4}

¹山东大学机械工程学院;²高效洁净机械制造教育部重点实验室

³中科院长春光学精密机械与物理研究所;⁴中科院光学系统先进制造技术重点实验室

摘要: 为研究分散相质量分数、磨粒质量分数、磨粒粒径和分散介质种类对分散体系剪切增稠特性的影响,通过四因素三水平正交试验探究了不同组分含量下分散体系的流变性能,并通过极差分析得出各组分对剪切增稠特性的影响规律,最后进行抛光试验验证。结果表明,各组分对剪切增稠特性的影响由大到小依次为分散相质量分数、分散介质种类、磨粒粒径、磨粒质量分数。对于优选的组分配比,分散相质量分数 30%、磨粒质量分数 23%、磨粒粒径 40nm、分散介质 WSP200 与 WSP400 复配,其峰值粘度达到临界点粘度的 2.49 倍。在抛光试验中,抛光液用量为 5ml/min,硅片表面粗糙度 R_a 由 68nm 降至 11nm,表明其能以较低的损耗实现硅片的精密抛光。

关键词: 剪切增稠流体;正交试验;流变特性;硅片抛光

中图分类号: TG580.692;TH162.1 **文献标志码:** A **DOI:**10.3969/j.issn.1000-7008.2020.07.002

Influence of Different Component Ratio on Rheological Properties of Shear Thickening Polishing Fluid

Zhou Peifa, Yao Peng, Huang Chuazhen, Xue Donglin, Deng Weijie

Abstract: To study the effects of mass fraction of dispersion phase, mass fraction and particle size of abrasive and type of dispersion medium on shear thickening properties of STF, the rheological properties of dispersion system with different component ratio are investigated by orthogonal experiments with four factors and three levels. The effect of each component on the shear thickening characteristics is obtained through the range analysis of the experimental data, and finally verified by the polishing test. The results show that the effect of each component on the shear thickening characteristics are in descending order of the dispersion phase mass fraction, the type of dispersion medium, the particle size of abrasive, and the mass fraction of abrasive. For the optimized component ratio, the mass fraction of dispersion phase is 30%, the mass fraction of abrasive is 23%, the particle size of abrasive is 40nm, and the dispersion medium is WSP200 and WSP400, the peak viscosity is 2.49 times that of the critical point. In the polishing experiment, when the amount of polishing fluid is 5ml/min, the surface roughness R_a of silicon wafer is reduced from 68nm to 11nm, which shows that it can achieve precision polishing of silicon wafer with low loss.

Keywords: shear thickening fluid (STF); orthogonal experiment; rheological property; silicon wafer polishing

1 引言

剪切增稠流体 (Shear Thickening Fluid, STF) 是将纳米级或微米级颗粒分散到溶剂中获得的悬浮分散体系,在一定的剪切条件下,其粘度随剪切速率或剪切应力的增大而增加,且此过程可逆^[1]。不同于传统的电流变液、磁流变液等需要外加能场控制以表现出非牛顿流动行为,STF 可直接对振动、冲击等外加载荷做出响应^[2,3]。STF 的力学行为在外力作用下表现出显著且可逆的变化,在能量吸收、个体防护和精密加工等方向吸引了科研工作者的广泛研

究^[4-6]。使用 STF 对工件进行精密抛光是较新的研究方向,柔性固着磨具的形成是实现材料去除的主要手段,且 STF 剪切增稠的可逆性使其可重复使用^[1,7]。相较于磁流变、化学机械等抛光手段,使用 STF 抛光具有成本低、无污染的优势。Li M. 等^[8]使用多羟基聚合物 STF 对模具钢进行抛光,材料去除率可达 13.69 $\mu\text{m}/\text{h}$,表面粗糙度由 R_a 105.95nm 降至 R_a 5.1nm,表明使用 STF 可以实现材料的高效高质量加工。

由于在使用 STF 进行抛光时,STF 的性能会直接影响工件加工的表面质量和效率,因此 STF 的制备是剪切增稠抛光技术的关键因素之一。山磊等^[9]制备了 4 种分散介质的 STF,发现高粘度的分散介质可以提高分散相的整体刚度,增强剪切增稠效果;Lyu B. H. 等^[10]通过流变特性测试得出,在较

小的分散颗粒粒径和相对较高的浓度下, STF 的剪切增稠效果较好, 而氧化铝和金刚石等磨粒的加入对流动特性影响较小。对分散相颗粒进行表面改性以及在分散体系中添加表面活性剂或者碳纳米管等也可以增强 STF 的剪切增稠效果^[11-13], 而分散介质和分散相配比的组合尚待进一步研究。

为得到剪切增稠性能良好的 STF, 本文通过正交试验制备剪切增稠分散体系, 针对不同组分对剪切增稠性能的影响, 使用流变仪测试流变特性优选配方, 并对优选 STF 配方在硅片抛光方向的应用进行试验验证。

2 试验方法

(1) 试验材料

分散相为粒径 20nm 的球形颗粒; 分散介质分别为亲水性二元醇 (DIOL) 和水溶性聚合物 (WSP200、WSP400); 磨粒; 初始待加工硅片。

(2) 分散体系的制备

通过机械搅拌的方式, 在不同分散介质中依次加入分散相和磨粒。将样品进行超声波振荡, 使加入的固体颗粒均匀分散到介质中, 获得稳定的分散体系。为探究不同组分对分散体系流变性能的影响, 利用正交试验法对分散相质量分数、磨粒质量分数、磨粒粒径和分散介质种类 4 个因素进行研究。每个因素设置 3 个水平 (见表 1), 分散体系的配制见表 2。

表 1 正交试验因素水平

水平	分散相质量分数 (%)	磨粒		分散介质
		质量分数 (%)	粒径 (nm)	
1	20	9	40	WSP200
2	25	16	500	WSP200 + WSP400
3	30	23	1000	DIOL

表 2 分散体系配制

编号	分散相质量分数 (%)	磨粒		分散介质
		质量分数 (%)	粒径 (nm)	
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	3	2
5	2	2	1	3
6	2	3	2	1
7	3	1	2	3
8	3	2	3	1
9	3	3	1	2

(3) 流变性能和粒径分布测试

使用 HAAKE Rheo Stress RS75 旋转流变仪对配制的分散体系进行流变特性测试, 在 25℃ 下进行

试验, 使用锥板-平板转子, 板直径 35mm, 锥角 1°, 板间距为 0.052mm, 在剪切速率区间 0.1 ~ 1000/s 进行稳态扫描。流变数据的测量重复 3 次取均值以消除测量误差。对于剪切增稠流体, 在一定的剪切速率范围内, 其粘度随剪切速率的升高而升高, 以该阶段的粘度增幅为试验的考察指标, 评价剪切增稠流体的增稠性能的计算式可表示为

$$R = \frac{\eta_{\max} - \eta_0}{\eta_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为粘度的增长幅度, R 值越大则体系的粘度变化越显著; η_{\max} 为剪切增稠阶段的峰值点粘度; η_0 为发生剪切增稠的临界点粘度。将剪切变稀的分散体系的粘度增长幅度定义为 0。

将剪切增稠流体用水稀释, 获得稳定的检测样本, 使用 Malvern Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪测试流体内部颗粒的粒径分布。通过体系中颗粒的粒径分布判断颗粒在体系中分散的均匀性。

(4) 抛光试验

使用正交试验优选得到的分散体系配方, 制备剪切增稠抛光流体, 在自动精密研磨抛光机 (沈阳科晶自动化设备有限公司 Unipol-1502) 上进行抛光试验, 抛光工艺参数见表 3。使用 Keyence VK-X200K 3D 激光共焦显微镜观察工件抛光前后的表面形貌, 测量表面粗糙度。

表 3 抛光工艺参数

工件材料	抛光盘转速 (r/min)	抛光垫材料	时间 (min)	温度 (°C)
硅片	60	聚氨酯	60	25

3 试验结果与分析

3.1 分散体系的流变特性

图 1 为各分散体系的粘度-剪切速率曲线, 不同组分配比的分散体系, 其稳态流变特性差异较大。8 号、9 号分散体系呈现显著的剪切增稠效应, 粘度增幅超过 100%; 1 号、2 号、4 号、6 号分散体系剪切增稠效应稍弱, 粘度增幅介于 10% ~ 50%; 其余 3 种分散体系则表现为剪切变稀。分散体系的剪切增稠特性与分散介质种类和分散相质量分数有关^[14,15], 分散相质量分数相同时, 与 WSP 相比, DIOL 含有更多的羟基, 其与颗粒之间团聚形成的氢键数量较多, 导致体系内颗粒与流体之间的相互作用力较强, 需要较大的附加载荷才能使颗粒摆脱流体的束缚从而形成粒子簇。因此, 使用 DIOL 作为分散介质制备的分散体系, 其发生剪切增稠的临界剪

切速率较高,在试验涉及的分散相质量分数和剪切速率扫描范围内,不足以表现出剪切增稠特性。8号和9号分散体系选用的WSP分散介质和高的分散相质量分数则降低了临界剪切速率,分散介质中羟基的减少使颗粒更易摆脱流体束缚从而形成粒子簇;分散相含量的增加则使得剪切过程中形成的粒子簇数量更多且粒径更大,因而剪切增稠效应更显著。

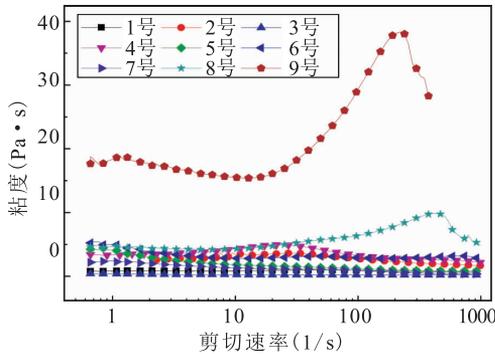


图1 分散体系的粘度-剪切速率曲线

采用极差分析方法,计算得到各因素对粘度增长幅度影响的主次顺序,极差越大说明该因素影响越大,在流体配制中予以优先考虑。由表4分析可得,极差顺序为 $R_1 > R_4 > R_3 > R_2$,因此各因素对粘度增长幅度影响程度的大小顺序依次为:分散相质量分数、分散介质种类、磨粒粒径、磨粒质量分数。由图2可知,当分散相质量分数为30%、磨粒质量分数为16%、磨粒粒径为1000nm、分散介质为WSP200与WSP400复配时,粘度的增长幅度最大。对于主要因素分散相质量分数和分散介质种类,选择最优参数30%和WSP200与WSP400复配;对于次要因素磨粒的粒径和质量分数,需要考虑材料去除率及工件的初始表面质量。由于材料去除率与磨粒质量分数和磨粒粒径呈正相关,结合流变特性测试结果,将磨粒粒径大而质量分数小的8号分散体系和磨粒粒径小而质量分数大的9号分散体系确定为抛光优选组合。

表4 正交试验极差分析

	分散相质量分数 (%)	磨粒		分散介质
		质量分数 (%)	粒径 (nm)	
均值1	18.62	21.21	56.71	56.78
均值2	19.04	56.64	16.45	75.62
均值3	94.74	54.55	59.23	0
极差R	76.12	35.43	42.78	75.62
极差顺序	1	4	3	2

3.2 颗粒粒径分布

抛光流体内部颗粒应分散均匀,无异常聚集,避免大颗粒团簇对工件表面造成划伤。图3为8号和

9号分散体系中颗粒的粒径分布。8号分散体系的粒径分布峰值在1280nm处,分布范围为712~1480nm;9号分散体系的粒径分布峰值在91nm处,分布范围为68~190nm。分散体系中颗粒具有较高的表面能,发生团聚而使粒径变大。由于粒径分布基本符合正态分布,无粒径异常增大的团聚体,故可用于抛光试验。

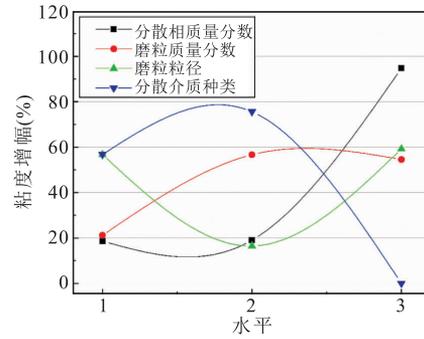


图2 正交试验极差分析

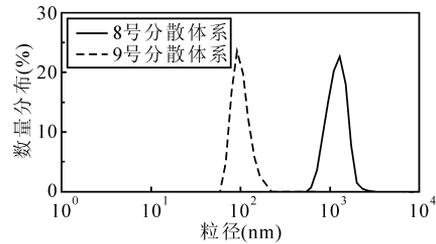


图3 8号和9号分散体系中颗粒的粒径分布

3.3 抛光性能

硅片的前道加工工艺为使用水基SiC研磨液研磨,如图4a所示,其表面存在划痕、崩碎等材料脆性去除痕迹,表面粗糙度为 R_a68nm 。使用所制备的8号和9号分散体系进行硅片抛光试验,经过1h抛光,硅片表面划痕和凹坑均变浅和减少,8号和9号分散体系抛光所得硅片的表面粗糙度分别下降至 R_a14nm 和 R_a11nm 。由于剪切增稠抛光流体粘度高,在抛光过程中粘附在抛光垫表面而损耗较少;且剪切增稠特性具有可逆性,使抛光流体在抛光区域能够保持对磨粒的约束力,从而保持磨粒的切削性能。试验中抛光流体用量为5ml/min,远低于硅片化学机械抛光中常用的100ml/min^[16],可减少抛光流体配制和废液处理成本。

4 结语

通过正交试验制备不同组分的分散体系,获得具有显著剪切增稠效应的分散体系组分配比,抛光试验表明所获分散体系对硅片具有较好的加工效果,可以获得高质量表面。

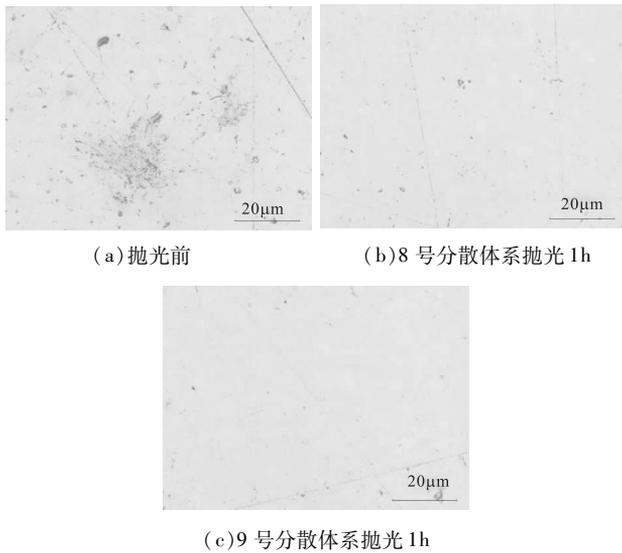


图4 硅片抛光前后的表面形貌

(1)分散相质量分数越高,体系中越易形成粒子簇,分散体系增稠效果越强,当需要较大的粘度增幅时,应选用质量分数较大的分散相。与单一分散介质相比,分散介质复配可有效增强分散体系的剪切增稠效果,使分散体系粘度更高且临界剪切速率更小;

(2)含有磨粒的剪切增稠分散体系具有非牛顿幂率流体的剪切增稠特性,并且磨粒的引入对分散体系的剪切增稠特性并不起主导作用,因此可根据加工要求和工件特性等对磨粒类型予以调整;

(3)抛光试验结果表明,剪切增稠抛光流体能以较低的损耗实现硅片的精密加工,当抛光流体用量为 $5\text{ml}/\text{min}$ 时,硅片表面粗糙度由 $R_a 68\text{nm}$ 降至 $R_a 11\text{nm}$,获得较高的表面质量。

参考文献

- [1]李敏,袁巨龙,吕冰海. 剪切增稠抛光磨料液的制备及其抛光特性[J]. 光学精密工程,2015(9):2513-2521.
- [2]Abd Fatah A Y, Mazlan S A, Koga T, et al. A review of design and modeling of magnetorheological valve[J]. International Journal of Modern Physics B,2015,29(4):1530004.
- [3]Barnes H A. Shear-thickening (“dilatancy”) in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in newtonian liquids[J]. Journal of Rheology,1989,33(2):329-366.
- [4]Wei M, Lin K, Liu H. Experimental investigation on hysteretic behavior of a shear thickening fluid damper[J]. Structural Control and Health Monitoring,2019,26(9):1-13.

- [5]Yeh S, Lin J, Zhuang H, et al. Light shear thickening fluid (STF)/Kevlar composites with improved ballistic impact strength[J]. Journal of Polymer Research,2019,26(6).
- [6]李敏. 剪切增稠抛光方法的基础研究[D]. 长沙:湖南大学,2015.
- [7]翁海舟,吕冰海,胡刚翔,等. 石英晶片剪切增稠抛光优化实验[J]. 纳米技术与精密工程,2017(3):227-233.
- [8]Li M, Lyu B, Yuan J, et al. Shear-thickening polishing method[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture,2015,94:88-99.
- [9]山磊,田煜,孟永钢,等. 分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响[J]. 物理学报,2015(6):382-389.
- [10]Lyu B H, Dai W T, Weng H Z, et al. Influence of components on the rheological property of shear thickening polishing slurry[J]. Advanced Materials Research,2016,1136:461-465.
- [11]俞科静,沙晓菲,曹海建,等. 表面改性二氧化硅粒子对剪切增稠液的影响[J]. 玻璃钢/复合材料,2012(4):23-27.
- [12]祝维. 基于高分子聚合物的剪切增稠液的制备及影响因素研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012.
- [13]Nakoniczna P, Wierzbicki L, Wróblewski R, et al. The influence of carbon nanotube addition on the properties of shear thickening fluid[J]. Bulletin of Materials Science,2019,42(4).
- [14]景晓颖,陆振乾. 不同浓度和溶剂对剪切增稠液流变性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料,2014(3):32-35.
- [15]沙晓菲. 剪切增稠液体的制备与性能研究[D]. 无锡:江南大学,2013.
- [16]杜家熙,苏建修,万秀颖,等. 单晶硅片化学机械抛光材料去除特性[J]. 北京科技大学学报,2009,31(5):608-611.

第一作者:周培法,硕士研究生,山东大学机械工程学院,250061 济南市

First Author: Zhou Peifa, Postgraduate, School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China

通信作者:姚鹏,博士,教授,山东大学机械工程学院,250061 济南市

Corresponding Author: Yao Peng, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China