

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 661.682 661.179 621.921 621.795.5

КОСЕНОК
Янина Александровна

**ВОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ПЛАСТИН
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)

Минск 2019

Работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Научный руководитель **Гайшун Владимир Евгеньевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой оптики учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Официальные оппоненты: **Лыньков Леонид Михайлович**, доктор технических наук, профессор, почетный профессор учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», заместитель главного редактора журнала «Доклады БГУИР»

Алексеенко Александр Анатольевич, кандидат технических наук, заведующий НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»

Оппонирующая организация **ОАО «ИНТЕГРАЛ»** – управляющая компания холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ»

Защита состоится «10» октября 2019 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, ауд. 232, e-mail: migas@bsuir.by; тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «04» сентября 2019 г.

Учёный секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук, доцент

Д. Б. Мигас

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост производства полупроводниковых приборов и интегральных схем требует улучшения качества различных специфических материалов для электронной техники. При обработке полупроводниковых подложек для микроэлектроники особое внимание уделяется микрорельефу (шероховатости) поверхности. Основными требованиями, обеспечивающими пригодность подложки, являются высокое структурное совершенство и атомарная гладкость поверхности с параметрами шероховатости на уровне десятых долей нанометра.

Проблемы электроники и машиностроения заключаются в отсутствии высококачественных полировальных материалов. Особенно актуален этот вопрос для стран СНГ, обладающих современным производством кремниевых пластин. В нашей республике полирующие композиции для обработки пластин монокристаллического кремния не производятся в промышленных объёмах. Для этих целей широко используются полирующие композиции, изготовленные за рубежом (Evonik и Wacker (Германия), Nalko (США) и др.). Эти композиции имеют ряд недостатков: дополнительные операции фильтрации, использование импортных полировальных материалов, повышенный расход суспензии, наличие нарушенного слоя на пластинах кремния. Поэтому в настоящее время продолжается поиск новых методов обработки и материалов, необходимых для их реализации. Одно из решений этих задач состоит в разработке новых полирующих композиций на основе высокодисперсных порошков диоксида кремния с размером частиц от 5 до 80 нм, полученных пирогенным методом синтеза. Эффективность химико-механической полировки (ХМП) пластин монокристаллического кремния состоит в получении зеркальной, гладкой, ровной поверхности с нанометровой шероховатостью при достаточно высокой скорости съёма материала. Концентрированные водные композиции на основе пирогенного диоксида кремния содержат частицы минимальных размеров для обеспечения однородности геометрических и структурных свойств полируемых поверхностей. Также суспензии однородны по фазовому и элементному составу, высокостабильны, просты в приготовлении и использовании и экологически безопасны. Физико-химические процессы, протекающие в композициях на основе наноразмерных частиц диоксида кремния, а также их реологические, структурные и полирующие свойства изучены недостаточно.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным фундаментальным и прикладным научным исследованиям в Республике Беларусь, а именно пункту «5. Химические технологии, нефтехимия: производство новых химических продуктов», и содержит результаты исследований, полученных при выполнении

следующих заданий государственных программ: ГНТП «Малотоннажная химия» – 1.38 «Разработать состав и организовать опытно-промышленное производство высококонцентрированной ультрадисперсной суспензии для предварительной полировки изделий оптики и электроники» (2002 – 2004 гг., номер госрегистрации (№ ГР) 20022637); ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» – 5.05 «Разработать состав и способ получения концентрированных дисперсий с низкой вязкостью на основе наноразмерных частиц диоксида кремния для применения в химической, текстильной и бумажной промышленности» (2003 – 2005 гг., № ГР 20031408); ГПНИ «Химические технологии и материалы» – 1.27 «Разработка научных основ и технологий получения новых импортозамещающих нестабилизированных и стабилизированных силикатных коллоидных дисперсий для применения в химической и других отраслях промышленности» (2011 – 2013 гг., № ГР 20111640); ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы» – 6.4.15 «Разработка состава и отработка технологических этапов изготовления композиционной суспензии на основе наноразмерного порошка диоксида кремния и силикатного золя для полировки пластин монокристаллического кремния различной ориентации» (2012 – 2013 гг., № ГР 20123411); ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» – 1.48 «Разработка технологии получения и исследование физико-химических характеристик новых полирующих суспензий с использованием различных типов ПАВ для применения в электронной промышленности» (2014 – 2015 гг., № ГР 20140335).

Цель и задачи исследования

Целью исследования является разработка композиций, предназначенных для использования в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния, и выявление закономерностей влияния частиц диоксида кремния размером от 5 до 80 нм в составе водных щелочных композиций на физико-химические свойства полирующих суспензий и структуру полируемых поверхностей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- произвести анализ состояния исследований составов и технологии получения полирующих композиций и их влияния на свойства полируемой поверхности;
- разработать способ получения водных полирующих композиций на основе наноразмерных порошков диоксида кремния (SiO_2) с разной удельной поверхностью, выбрать методы исследования их морфологии, структуры и реологии;
- определить основные структурно-механические, реологические и электрокинетические характеристики суспензий различных составов, а также изменения этих характеристик с течением времени;
- установить влияние размеров частиц диоксида кремния, строения их гидратных оболочек и составов суспензий на их устойчивость, макрореологические и структурные свойства;

– установить взаимосвязь структуры поверхностного слоя пластин монокристаллического кремния и технологических характеристик полирующих суспензий на основе наноразмерных частиц диоксида кремния и провести испытания разработанных полирующих композиций в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния.

Научная новизна

Заключается в установлении взаимосвязи физико-химических свойств полирующих композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния со структурными свойствами поверхности полируемых материалов с целью разработки оптимального состава полирующих композиций и режимов полирования.

Предложена и экспериментально обоснована методика ультразвукового воздействия с одновременным механическим перемешиванием при получении концентрированных суспензий (25 масс. %), обеспечивающая дезинтеграцию агрегатов частиц диоксида кремния размером $200 \div 250$ нм до отдельных частиц размером $20 \div 80$ нм. Показана эффективность введения ряда щелочей (гидроокись натрия, этилендиамин) и поверхностно-активных веществ (этиленгликоль) для уменьшения размеров агрегатов SiO_2 и стабилизации исследуемых частиц SiO_2 в суспензиях. Показана возможность ХМП водными композициями со средним размером частиц $20 \div 80$ нм пластин монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100) и (111) с получением высокосовершенной поверхности с параметрами шероховатости после предварительной полировки $R_{\max} = 17 \div 34$ нм, $R_a = 1,1 \div 1,9$ нм, после финишной полировки – $R_{\max} = 5 \div 7$ нм, $R_a = 0,6 \div 0,7$ нм.

Впервые экспериментально определены термодинамические характеристики воды, связанной с наноразмерными частицами SiO_2 , показывающие что введение в композицию этилендиамина приводит к росту, а гидроокиси натрия – к уменьшению толщины гидратных оболочек частиц SiO_2 .

Установлено влияние размеров частиц SiO_2 на тиксотропный эффект концентрированных суспензий. Слабая агрегированность частиц SiO_2 размером $20 \div 80$ нм аэросилов марок MOX-80 и OX-50 приводит к уменьшению напряжения сдвига во времени при постоянной скорости деформации, что ведет к повышению скорости полирования на предварительной стадии ХМП до $0,6 \div 0,85$ мкм/мин. Напротив, в композициях на основе наночастиц SiO_2 размером $5 \div 20$ нм проявляется реопексный эффект, состоящий в увеличении вязкости суспензии с увеличением напряжения сдвига. Скорость полирования такими композициями составляет $0,3 \div 0,4$ мкм/мин.

Положения, выносимые на защиту

1. Ультразвуковая обработка водных композиций на основе пирогенного диоксида кремния с концентрацией до 25 масс. % приводит к увеличению количества

наночастиц размером $20 \div 80$ нм до 90 %, что обеспечивает увеличение числа контактов наночастиц диоксида кремния с полируемой поверхностью и повышение скорости полировки пластин монокристаллического кремния на $45 \div 50$ % – до $0,6 \div 0,85$ мкм/мин на I стадии и до $0,2$ мкм/мин на II стадии химико-механической полировки по сравнению с полирующими композициями, не прошедшими предварительную ультразвуковую обработку.

2. С увеличением скорости сдвига слоев с 119 с^{-1} до 1073 с^{-1} (напряжения сдвига слоев с $8,8 \text{ Па}$ до $187,5 \text{ Па}$) в полирующих композициях на основе пирогенного диоксида кремния марок Асил 175, Асил 300 и Асил 380 с размером частиц $5 \div 20$ нм и стабилизированных этилендиамином, вязкость композиции увеличивается с 7 до 388 мПа·с, а вязкость композиции на основе аэросилов ОХ-50 и МОХ-80 с размером частиц $20 \div 80$ нм при этом уменьшается в 2,5 раза (с 103 до 43 мПа·с), так как последние слабо агрегируют в водной среде после ультразвуковой обработки, что повышает качество и скорость полировки пластин монокристаллического кремния в 2,5 раза вне зависимости от их кристаллографической ориентации.

3. Полирующие композиции на основе наночастиц диоксида кремния размером $20 \div 80$ нм сохраняют стабильность и полирующие свойства в течение 3 месяцев благодаря формированию на поверхности наночастиц гидратных оболочек с малой величиной межфазной энергии $4,4 \text{ Дж/г}$, а также сохраняют стабильность до 6 месяцев при дополнительном введении в них стабилизаторов для химико-механического полирования пластин монокристаллического кремния, что отличает их от композиций на основе диоксида кремния с размером наночастиц $5 \div 20$ нм, которые характеризуются большим разбросом в величине межфазной энергии $21 \div 89 \text{ Дж/г}$ и малым сроком стабильности (до 2 недель).

4. Полирующие композиции на основе пирогенного диоксида кремния со средним размером наночастиц $20 \div 80$ нм, стабилизированные этилендиамином, обеспечивают эффективное химико-механическое полирование пластин монокристаллического кремния на I стадии с параметрами шероховатости $R_{\max} = 17 \div 34 \text{ нм}$, $R_a = 1,1 \div 1,9 \text{ нм}$, а композиции, стабилизированные гидроокисью натрия, обеспечивают эффективное химико-механическое полирование пластин монокристаллического кремния на II стадии с параметрами шероховатости $R_{\max} = 5 \div 7 \text{ нм}$, $R_a = 0,6 \div 0,7 \text{ нм}$ при отсутствии нарушенного слоя с процентом выхода годных пластин до 90 %.

Личный вклад соискателя учёной степени

Личный вклад соискателя состоит в проведении экспериментальных работ и формулировании научных выводов и практических рекомендаций [1 – 42], разработке, оптимизации и оформлении технологических решений в виде патентных материалов [43 – 46]. Интерпретация полученных данных, обсуждение

результатов и формулирование выводов осуществлялись совместно с В. Е. Гайшунюном [1 – 46], И. М. Мельниченко [1 – 2, 12, 22 – 23, 43 – 46]. ЯМР исследования проводились совместно с д.х.н. В.В. Туровым [5 – 8, 12, 31, 32, 34, 41] и д.х.н. В.М. Гунько (Институт химии поверхности НАН Украины) [6, 7, 31, 32, 34].

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 3-я Республиканская научная конференция «Новые материалы и технологии» (Минск, 1998); Международная конференция «Advanced Materials» (Киев, 1999); 4-я Республиканская научно-техническая конференция «МАТЕХ-2000» (Гомель, 2000); 8-я, 9-я, 10-я Республиканская научная конференция студентов и аспирантов «Физика конденсированных сред» (Гродно, 2000, 2002, 2003); Международная конференция «Functionalized materials: synthesis, properties and application» (Киев, 2002); 2-я Международная конференция «Коллоид-2003» (Минск, 2003); 4-я Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург, 2004); Всеукраинская с международным участием конференция «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов» (Киев, 2008, 2009, 2011, 2012); Международный симпозиум «Modern problems of surface chemistry and physics» (Киев, 2010, 2014); 2-я Международная конференция «Rare Earth Materials» (Вроцлав, 2011); Международный симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, 2011, 2012, 2013); 1-я, 3-я Международная научная конференция «Наноструктурные материалы: Россия - Украина – Беларусь» (2008, Минск, 2012, Санкт-Петербург); Международная конференция «Свиридовские чтения» (Минск, 2012, 2015); 4-я Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 2013); Международная конференция «Inter-Academia» (Вроцлав, 2016).

Опубликование результатов диссертации

По результатам проведённых исследований опубликовано 46 научных работ, в том числе 14 статей (4,7 авторского листа) в изданиях из перечня ВАК, 6 статей в сборниках материалов конференций, 22 тезисов докладов, 2 патента Республики Беларусь и 2 патента Российской Федерации.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами, заключения, библиографического списка и приложений. Работа изложена на 171 страницы и содержит: 60 рисунков, 24 таблицы, библиографический список из 146 наименований на 11

страницах, список публикаций соискателя из 44 наименований на 5 страницах и дополнена семью приложениями (32 страницы).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** проведён анализ методов получения композиций диоксида кремния. Наиболее полно проблема получения и исследования коллоидного диоксида кремния описана в книге Ральфа К. Айлера. Методы получения, такие как ионообменная технология, метод Штобера, электродиализ, пептизация имеют недостатки, а именно необходимость использования дорогостоящего оборудования и материалов, сложность технологического процесса, высокое содержание примесей в приготовленных образцах.

В странах СНГ концентрированные композиции, содержащие наноразмерные частицы SiO_2 , не производятся в промышленных объёмах. Разработчиками и производителями концентрированных суспензий на основе SiO_2 являются зарубежные компании: Evonik и Wacker (Германия), Nalko, Grace и Remasol (США). Разработка отечественной методики получения композиций, используемых для полировки пластин монокристаллического кремния, соответствующих требованиям микро- и нанoeлектроники, является актуальной задачей.

Анализ показывает, что метод диспергирования пирогенного диоксида кремния в жидкой среде наиболее подходит для решения задач полировки. Преимущества этого метода заключаются в следующем: исключение операции гидролиза и отказ от использования силиката натрия; высокая чистота получаемой композиции; возможность приготовления стабильных композиций различного состава с содержанием SiO_2 до 50 масс. %; экономичность технологии; возможность контролирования состава и получение композиций с заранее заданными свойствами.

На основе анализа литературы обоснована необходимость разработки технологии получения водных композиций наноразмерных частиц диоксида кремния, определены цели и задачи работы.

Во **второй главе** описаны методики получения нестабилизированных водных композиций наноразмерных частиц диоксида кремния, а также стабилизированных различными органическими и неорганическими основаниями. Глава также включает описание используемых химических веществ, показателей их качества и составов SiO_2 суспензий. Описаны экспериментальные условия и соотношение исходных компонентов. Изложены методы исследования морфологии и структуры частиц SiO_2 в композициях, методы исследования реологических, электрокинетических и полирующих свойств композиций, структурных свойств полируемой поверхности и используемое оборудование: спектрофлуориметр СМ 2230, фотометр КФК-3-01, лазерный дифракционный анализатор Mastersizer 3000, вискозиметры

REOTEST 2.1 и Brookfield R/S, сканирующий электронный микроскоп Mira (Tescan, Чехия), ЯМР спектрометры Bruker WP 100 SY (Германия) и Varian Mercury 400 (США), атомно-силовой микроскоп (АСМ) SOLVER 47-PRO (NT-MDT, Россия), конфокальный микроспектрометр inVia (Renishaw, Великобритания).

В **третьей главе** представлены результаты исследования структурно-реологических свойств композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния. В водной среде стабильность агрегатов возрастает с уменьшением размеров первичных частиц аэросилов. Наночастицы аэросила ОХ-50 оказываются настолько слабо связанными между собой, что при применении ультразвуковой обработки с частотой 40 кГц и одновременном механическом перемешивании их можно диспергировать до частиц размером $20 \div 80$ нм (рисунок 1).

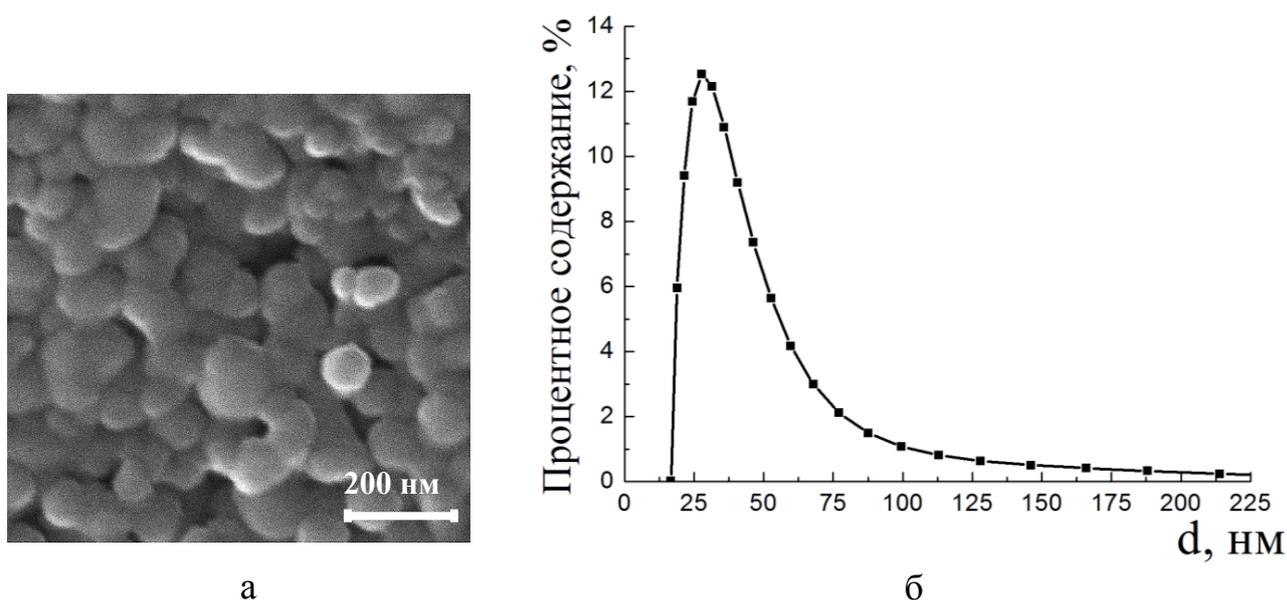
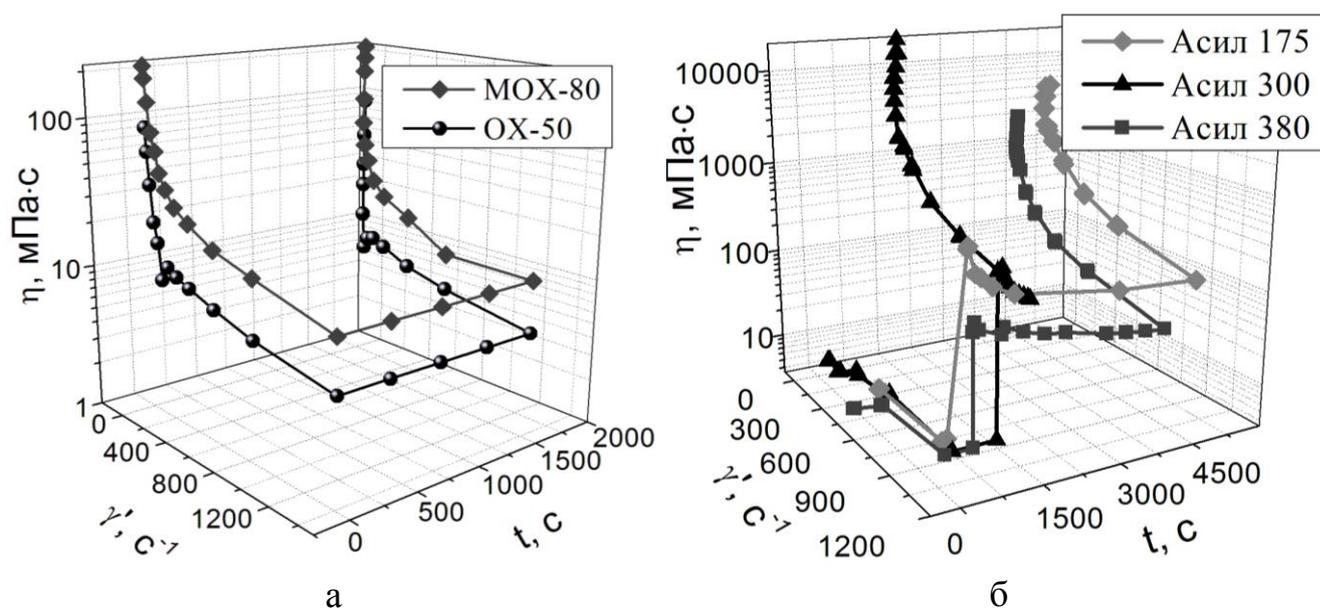


Рисунок 1. – СЭМ-изображение частиц SiO_2 (а) и распределение частиц по размерам (б) в композиции аэросила ОХ-50

Взаимодействие между частицами диоксида кремния приводит со временем к возникновению водородных связей между ними и образованию в системе трехмерной сетчатой структуры. Исследуемые композиции аэросилов ОХ-50 и МОХ-80 с размером частиц $20 \div 80$ нм из-за слабой агрегированности первичных частиц характеризуются быстрой скоростью восстановления межчастичных связей или мгновенной тиксотропией (рисунок 2а). Тенденция к агломерации частиц пирогенного диоксида кремния марок Асил 175, Асил 300 и Асил 380 с размером частиц $5 \div 20$ нм сохраняется и в приготовленных из них водных композициях, стабилизированных этилендиамином (ЭДА). Увеличение скорости сдвига ведет к необратимым изменениям в структуре суспензий и их коагуляции (рисунок 2б), т.е. такие суспензии обладают реопексными свойствами.



а – MOX-80, OX-50; б – Асил 175, Асил 300, Асил 380

Рисунок 2. – Зависимость вязкости от градиента скорости сдвига и времени для стабилизированных ЭДА водных суспензий на основе различных типов порошков диоксида кремния (12,5 масс. %)

Эффект экранирующего действия ПАВ на центры коагуляции возникает за счет структурированных адсорбционных слоев, растет с концентрацией ПАВ с 0,01 масс. % до 0,03 масс. % и проявляется в резком снижении прочности сетки и, как следствие предельной вязкости. Механизм стабилизирующего действия ПАВ заключается в их адсорбции на поверхности наночастиц SiO_2 вследствие дифильности ПАВ, образуя, таким образом, на границе раздела фаз мономолекулярный слой. Последний ориентирует молекулы воды, образуя гидратную оболочку, а также при этом снижаются силы поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что приводит к повышению агрегативной устойчивости суспензии. Стабилизация композиций органическим ЭДА способствует появлению более устойчивых агрегатов меньших размеров, чем в случае стабилизации неорганической гидроокисью натрия (NaOH). Для их разрушения требуется приложить напряжение сдвига до 22 Па (рисунок 3а), что обусловлено двойным воздействием ЭДА на частицы диоксида кремния: хемосорбцией на поверхности частиц и их растворением. Установлено, что концентрацию SiO_2 в суспензии с добавлением ПАВ можно увеличить до 25 масс.%, так как растворяющее действие ЭДА понижено из-за экранизации их поверхности ранее сорбированными молекулами ПАВ. В суспензиях, стабилизированных NaOH, агрегаты довольно легко разрушаются при реометрических исследованиях при значительно меньшем напряжении сдвига - 18 Па. Добавление ПАВ в суспензию, стабилизированную NaOH, ведёт только к повышению её седиментационной устойчивости, незначительно повышая вязкость предельно разрушенной структуры с 9,3 мПа·с до 11,3 мПа·с (рисунок 3б).

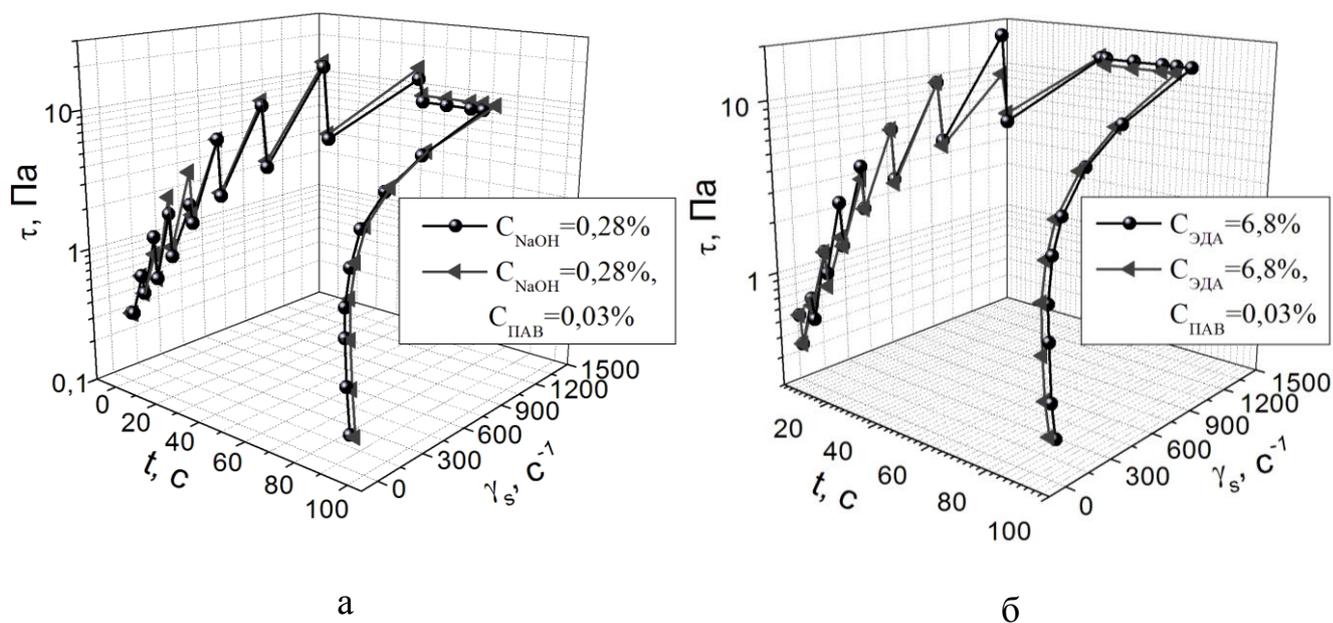


Рисунок 3. – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига и времени для суспензий аэросила OX-50, стабилизированных NaOH (а) и ЭДА (б) с добавлением и без добавления ПАВ

В главе 4 исследовано влияние основных стабилизаторов и дисперсионной среды на строение гидратных оболочек наноразмерных частиц диоксида кремния по данным спектроскопии ядерного-магнитного резонанса (¹H ЯМР).

Спектры нестабилизированной водной суспензии высокодисперсного диоксида кремния с размером частиц $5 \div 20$ нм и суспензии, стабилизированной NaOH, представляют собой одиночные сигналы, химический сдвиг которых равен $5,0 \div 5,5$ м.д., что близко к химическому сдвигу жидкой объёмной воды (рисунок 4). Для суспензии, стабилизированной ЭДА, кроме сигнала воды наблюдается сигнал протонов этилендиамина. С понижением температуры интенсивность сигналов уменьшается вследствие частичного замерзания воды (и ЭДА) в адсорбционном слое, а ширина сигналов возрастает в результате уменьшения подвижности молекул воды. Вид спектров для нестабилизированных и стабилизированных суспензий несколько различается. В последнем случае наблюдается более резкий рост интенсивности сигнала вблизи 273 К. Это обусловлено присутствием в композиции растворенных оснований. Тогда при $T < 273$ К кроме воды, незамерзающей вследствие межфазных взаимодействий, появляется часть воды, температура замерзания которой понижена в соответствии с законом Рауля, т.е. вследствие коллигативных свойств водных растворов. Такая «объёмная» незамерзающая вода спектрально не отличается от слабосвязанной воды. Однако следует отметить, что значительная часть растворенного вещества может концентрироваться в гидратных оболочках высокодисперсных частиц и тем самым вовлекается в процесс формирования межчастичных взаимодействий.

В целом толщина слоя связанной воды для суспензий, стабилизированных ЭДА, оказалась значительно большей, чем в случае их стабилизации NaOH. Сравнение с нестабилизированными суспензиями показывает, что введение в композицию ЭДА приводит к росту, а NaOH – к уменьшению толщины гидратных оболочек частиц диоксида кремния.

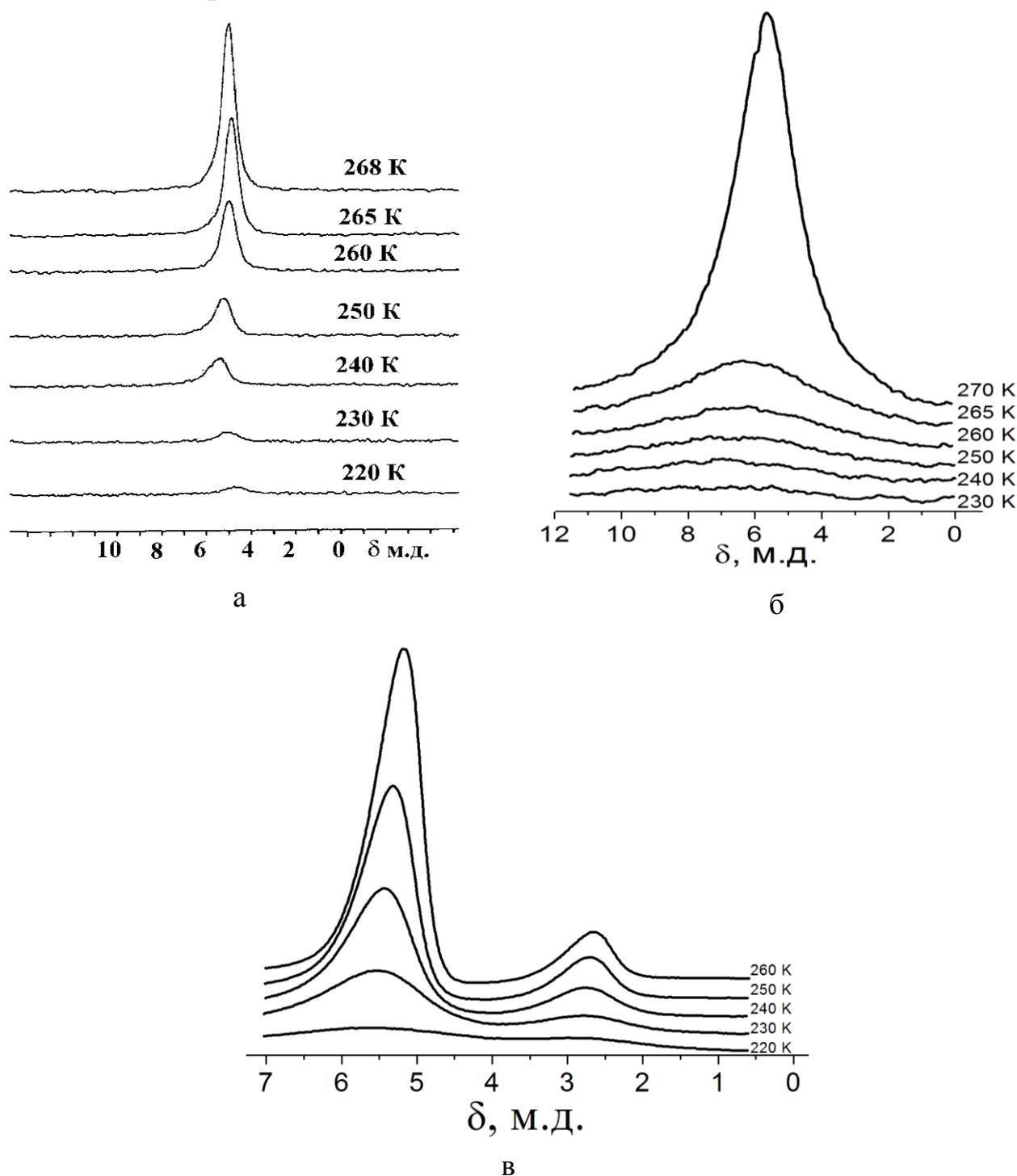


Рисунок 4. – Температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР нестабилизированной 5%-ной водной суспензии диоксида кремния Асил 300 (а), 16%-ной суспензии диоксида кремния Асил 175, стабилизированной NaOH (б) и 20%-ной суспензии диоксида кремния Асил 175, стабилизированной ЭДА (в)

При разбавлении концентрированной суспензии дистиллированной водой, межфазная энергия (γ_s) возрастает, а точки зависимости $\gamma_s(C_{тв.ф.})$ ложатся на прямую линию (рисунок 5). Это обусловлено ростом среднего расстояния между коллоидными частицами, что позволяет формироваться более толстой гидратной оболочке. Для суспензий, стабилизированных ЭДА в выбранном диапазоне изменения концентраций, энергия межчастичных взаимодействий изменяется на 50 Дж/г. В суспензиях пирогенного диоксида кремния формируются межчастичные полости радиусом 1-9 нм, заполненные структурированной водой.

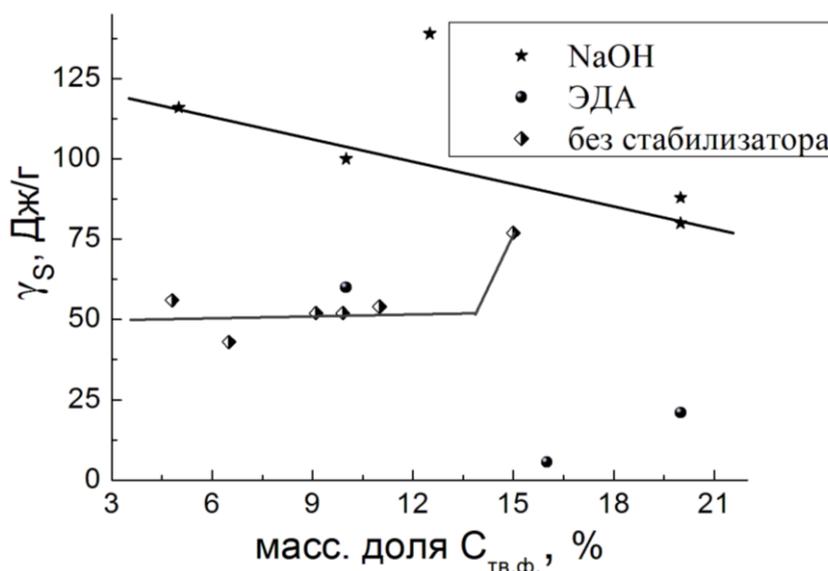


Рисунок 5. – Зависимость межфазной энергии от концентрации твердой фазы в водных суспензиях пирогенного диоксида кремния Асил-175

Методом низкотемпературной ^1H ЯМР спектроскопии показано, что гидратация наночастиц аэросила ОХ-50 и процесс замерзания межфазной воды происходят по-разному в стабильных суспензиях (или гелях) и гидратированных порошках вследствие структурной реорганизации вторичных частиц диоксида кремния размером $20 \div 80$ нм в суспензиях. На рисунке 6 приведены распределения по размерам кластеров воды в водных суспензиях и гидратированных порошках аэросила ОХ-50, рассчитанные по уравнению Гиббса-Томпсона. Как видно на рисунке, средний размер кластеров воды в суспензии (или геле) существенно превосходит размеры кластеров в гидратированных порошках. Минимальный размер кластеров в суспензии составляет 1,6, а в порошках – 0,6 нм. В суспензии (или геле) все силанольные группы высокодисперсных кремнеземов могут участвовать в формировании водородных связей с молекулами воды, и водная фаза выступает как единая супрамолекулярная система, при замерзании которой на границах раздела фаз диоксид кремния-лед практически не остается связанных с силанольными группами молекул воды, сохраняющих трансляционную подвижность.

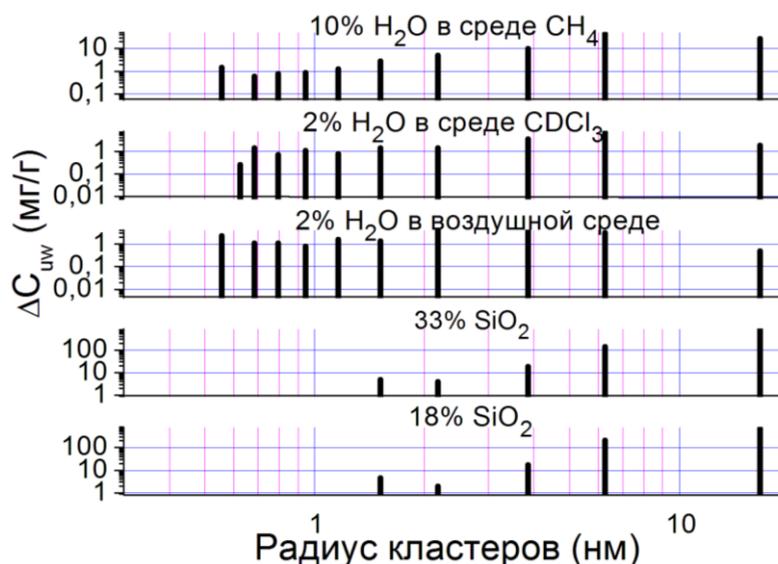


Рисунок 6. – Распределения по размерам кластеров воды в водных суспензиях и гидратированных порошках аэросила ОХ-50 (б)

При этом вода с пониженной температурой замерзания, регистрируемая как сильносвязанная (таблица 1), локализована в полостях между частицами как аэросила (слабая агрегированность частиц ОХ-50), так и льда, и размеры этих полостей соответствует данным рисунка 6. При переходе от суспензии к гелеобразному состоянию системы вода-аэросил, среднее расстояние между частицами SiO_2 уменьшается, что проявляется в уменьшении концентрации слабосвязанной воды (таблица 1, C_{uw}^w). Разница в величинах межфазной энергии суспензии и геля (1,2 Дж/г, таблица 1) определяет различие в величине межчастичных взаимодействий указанных систем. В отличие от суспензий пирогенных диоксидов кремния с большей величиной удельной поверхности и размером частиц $5 \div 20$ нм, величина γ_s для суспензии ОХ-50 оказалась относительно небольшой, что обусловлено малой величиной удельной поверхности ОХ-50 и, поэтому, малым вкладом незамерзающей воды, заполняющей межчастичное пространство в агрегатах и агломератах в порошках или находящейся в ДЭС наночастиц в суспензии.

Таблица 1. – Термодинамические характеристики слоев воды, адсорбированной на аэросиле ОХ-50, в различных средах

Образец	C_{uw}^s , мг/г	C_{uw}^w , мг/г	ΔG^s , кДж/моль	ΔG^w , кДж/моль	γ_s , Дж/г
18% SiO_2 (суспензия)	17	387	-1,6	-0,6	4,4
33% SiO_2 (гель)	17	287	-1,6	-0,6	3,2
2% H_2O	10,5	9,5	-3,2	-1,2	1,2
2% H_2O в среде CDCl_3	8	12	-2,7	-0,7	0,8
10% $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	9	91	-3,2	-0,4	1,8

В пятой главе рассмотрены вопросы применения разработанных композиций на основе наноразмерных частиц SiO_2 . Водные композиции на основе наноразмерных частиц диоксида кремния применяются в процессе предварительной и финишной химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния. Разработаны и введены впервые технические условия на суспензию полирующую стабильную – 54 (СПС-54) ТУ ВУ 400011099.004-2007. Компьютерная обработка результатов АСМ измерений поверхности пластин кремния после ХМП (рисунок 7) позволила оценить параметры шероховатости: $R_{\text{max}}=17 \div 34$ нм, $R_a=1,1 \div 1,9$ нм (после предварительной полировки), $R_{\text{max}}=5 \div 7$ нм, $R_a=0,6 \div 0,7$ нм (после финишной полировки). Отсутствие нарушенного слоя подтверждается методом селективного химического травления и методом комбинационного рассеяния света [14].

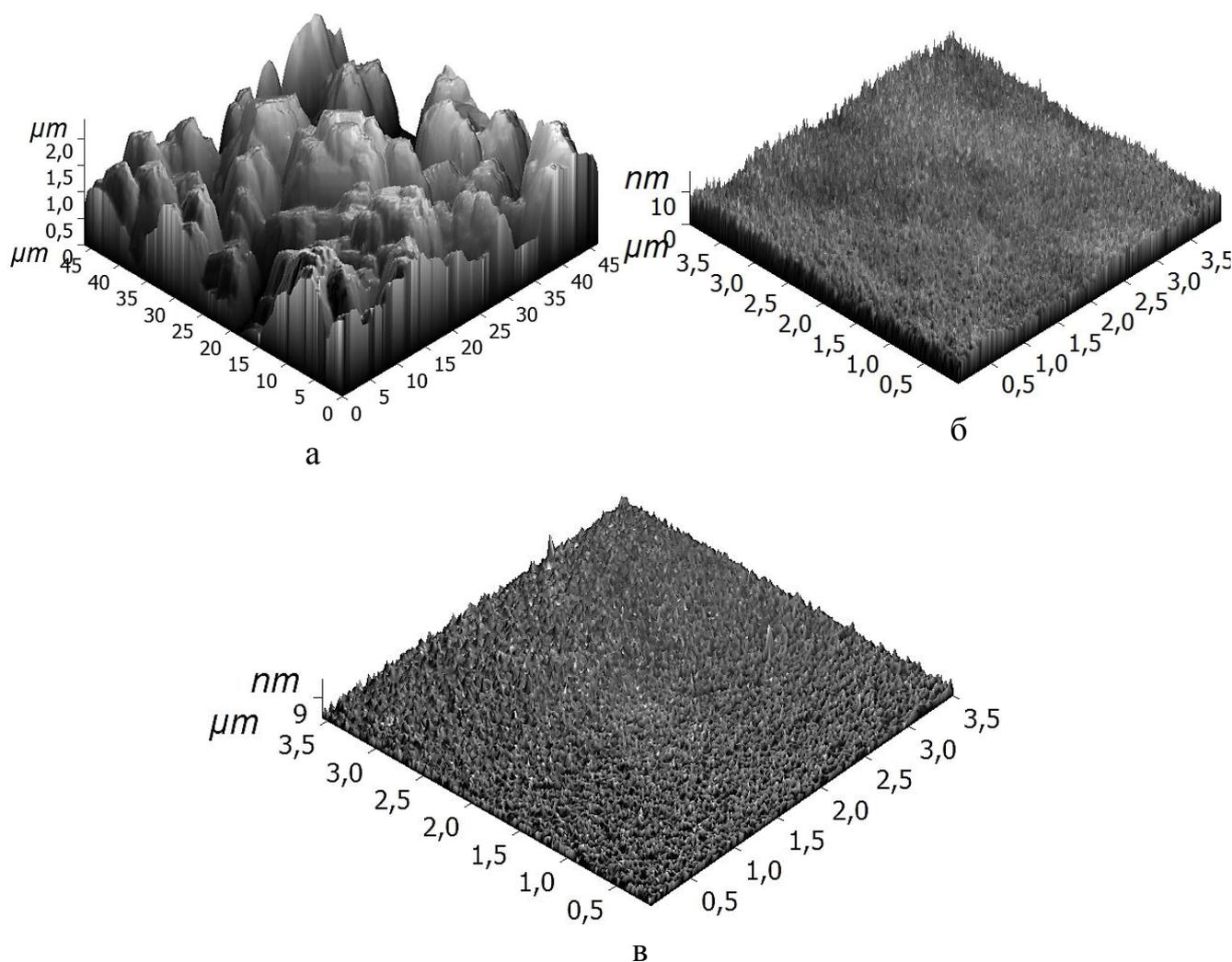


Рисунок 7. – АСМ изображения поверхности кремния после шлифовки (а), после предварительной ХМП (б) и финишной ХМП (в) полирующей композицией на основе аэросила ОХ-50 с размером частиц $20 \div 80$ нм

Имеются акты о практическом использовании результатов в промышленности, которыми подтверждено, что результаты диссертационной работы использованы на предприятиях при применении водных композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния для химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния 100КДБ10(111), 100КДБ140(100), 100КОФ70(100), 100КЭФ4,5(100), 100КЭФ0,5(111) на станках Ю1МЗ.105.016 типа «Ладья».

В приложениях к диссертации приведены отчеты о производственных испытаниях и акты внедрения результатов диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Определены оптимальные составы и разработана методика получения водных композиций наноразмерных частиц диоксида кремния, включающая ультразвуковое диспергирование с одновременным механическим перемешиванием, обеспечивающая дезинтеграцию агрегатов частиц диоксида кремния размером $200 \div 250$ нм до отдельных частиц размером $20 \div 80$ нм. Проведенные испытания показали, что при мольном соотношении компонент в суспензии $\text{SiO}_2:\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O} - 16:7:0,32:100$ скорость съема материала на I стадии ХМП составляет $0,6 \div 0,85$ мкм/мин, при мольном соотношении компонент в суспензии $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O} - 11:0,18:0,00014:100$ скорость съема материала на II стадии ХМП составляет $0,2$ мкм/мин [1 – 11, 15, 16, 18, 20, 21 – 32, 43 – 46].

2. Установлены зависимости реологических свойств водных композиций на основе различных типов пирогенного диоксида кремния от скорости сдвига. В композициях на основе аэросилов МОХ-80 и ОХ-50 с размером частиц $20 \div 80$ нм повышение вязкости при их коагуляции обратимо, так как в них участвуют только силанольные группы в образовании связей между наночастицами диоксида кремния, а силоксановые связи не образуются. Благодаря своим характеристикам наночастицы аэросилов марок МОХ-80 и ОХ-50 наименее всего подвержены агрегации. Этими двумя факторами можно объяснить восстановление структуры суспензий при снижении скорости сдвига или в состоянии покоя. Тенденция к агломерации частиц диоксида кремния марок Асил 175, Асил 300 и Асил 380 с размером частиц $5 \div 20$ нм сохраняется и в приготовленных из них водных композициях, стабилизированных этилендиамином. Увеличение скорости сдвига ведет к необратимым изменениям в структуре суспензий и их коагуляции. Это приводит к ухудшению качества поверхности пластин и снижению скорости полировки на I стадии ХМП в 2,5 раза до $0,2 \div 0,3$ мкм/мин [3, 8, 10, 12, 13, 15, 26 – 35, 38 – 41].

3. В результате исследования реологического поведения стабилизированных композиций на основе аэросилов с размером частиц $20 \div 80$ нм в динамических условиях установлено, что в композиции, стабилизированной этилендиамином, агрегаты более устойчивы, чем в случае стабилизации NaOH и для их разрушения требуется приложить напряжение сдвига $\tau=22$ Па (для суспензии стабилизированной NaOH $\tau=18$ Па), что обусловлено двойным воздействием этилендиамина на частицы диоксида кремния: хемосорбцией на поверхности частиц и их растворением. Добавление поверхностно-активных веществ ведёт к сокращению разности скоростей процессов деструкции и восстановления разрушенных межчастичных связей, а также к снижению вязкости предельно разрушенной структуры, так как растворяющее действие этилендиамина понижено из-за экранизации поверхности наночастиц SiO₂ ранее сорбированными молекулами ПАВ [5, 10, 15, 19, 35 – 42].

4. На основе ¹H ЯМР исследований установлено, что частицы диоксида кремния размером $5 \div 20$ нм в водных композициях образуют агрегаты, а большой разброс в величинах межфазной энергии в стабилизированных суспензиях свидетельствует о том, что строение этих агрегатов зависит от способа приготовления и типа стабилизатора: введение этилендиамина в композицию приводит к росту толщины гидратных оболочек частиц диоксида кремния, о чем свидетельствует величина межфазной энергии, которая увеличивается с 54 Дж/г для нестабилизированной суспензии до 130 Дж/г для суспензии, стабилизированной этилендиамином, а добавление NaOH приводит к уменьшению толщины гидратных оболочек частиц диоксида кремния, величина межфазной энергии при этом падает до значения 5,6 Дж/г при концентрации твердой фазы 14 масс. % [5, 7, 34].

5. Стабильность суспензий на основе аэросила ОХ-50 в течение 3 месяцев обусловлена слабой агрегированностью частиц и тем, что дисперсная фаза состоит преимущественно из индивидуальных частиц диоксида кремния размером $20 \div 80$ нм, о чем свидетельствует величина межфазной энергии 4,4 Дж/г и размер кластеров воды $1,6 \div 16$ нм, адсорбированной на наночастицах диоксида кремния. Дополнительное введение стабилизаторов в полирующие композиции приводит не только к увеличению их стабильности до 6 месяцев, но и обеспечивает переход от механического к химико-механическому полированию пластин монокристаллического кремния [7, 34].

6. В результате химико-механического полирования монокристаллических пластин кремния водными композициями на основе частиц пирогенного диоксида кремния размером $20 \div 80$ нм образуется зеркальная гладкая поверхность без нарушенного слоя с параметрами шероховатости поверхности после предварительной полировки $R_{\max}=17 \div 34$ нм, $R_a=1,1 \div 1,9$ нм, после финишной полировки – $R_{\max}=5 \div 7$ нм, $R_a=0,6 \div 0,7$ нм [6, 9, 14, 16 – 18, 20, 32, 36, 37, 42, 43 – 46].

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации

Разработанные составы и методика получения суспензий на основе наноразмерных порошков диоксида кремния, стабилизированные этилендиамином, могут применяться в качестве полирующих композиций на I стадии предварительной полировки пластин монокристаллического кремния, суспензии на основе наноразмерного диоксида кремния, стабилизированные неорганическими основаниями, могут быть использованы в качестве полирующих композиций на II стадии финишной полировки пластин кремния.

Разработана методика получения водных композиций наноразмерных частиц диоксида кремния, включающая совместное ультразвуковое диспергирование с частотой 40 кГц и механическое перемешивание суспензии лопастной мешалкой, используемая на участке по опытно-промышленному производству полирующих суспензий на базе Проблемной НИЛ ПМ при ГГУ имени Ф. Скорины.

Разработаны и введены впервые технические условия на суспензию полирующую стабильную – 54 (СПС-54) ТУ ВУ 400011099.004-2007, которая применяется для полировки пластин монокристаллического кремния.

Разработана методика контроля нарушенного слоя и шероховатости поверхности полированных пластин монокристаллического кремния, обусловленная зависимостью основной рамановской моды кремния от среднеквадратичной шероховатости поверхности.

Результаты диссертационного исследования внедрены на ЗАО «Группа Кремний Эл» (г. Брянск), где применяется полирующая суспензия СПС-8 для I стадии ХМП пластин монокристаллического кремния. Заключены договора поставки на сумму 262382,00 рублей.

Полирующие суспензии СПС-8М и СПС-55М прошли производственные испытания и внедрены на филиале «Камертон» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компании холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» (г. Пинск). Имеются отчеты о производственных испытаниях, акт о практическом использовании результатов в промышленности, заключен договор поставки на сумму 35982,30 рублей.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Золь-гель метод получения и свойства полирующей суспензии на основе диоксида кремния для финишной полировки пластин моно-кристаллического кремния / В.Е. Гайшун, И.М. Мельниченко, О.И. Тюленкова, Я.А. Потапёнок // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2000. – 5, № 4. – С.55-57.

2. Preparation and properties of colloidal nanosize silica dioxide for polishing of monocrystalline silicon wafers / V.E. Gaishun, O.I. Tulenkova, I.M. Melnichenko, S.A. Baryshnin, Y.A. Potapenok, A.P. Xlebokazov, W. Strek // *J. Materials Science*. – 2002. – Vol. 20, № 2. – P. 19-22.

3. Rheology of silica suspensions stabilized by ethylenediamine / V.E. Gaishun, Y.A. Potapenok, O.I. Tulenkova, S.V. Pakhovtchyshin, W. Strek // *J. Materials Science*. – 2003. – Vol. 21, № 4. – P. 481-485.

4. Разработка методики получения и исследование свойств концентрированных водных дисперсий на основе наноразмерных частиц пирогенного кремнезёма с низкой удельной поверхностью / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, О. Н. Опонасенко // *Химия, физика и технология поверхности. Межведом. Сб. научн. трудов. Вып.13*. – Киев: Наукова думка, 2007.– С.116-122.

5. Влияние основных стабилизаторов на строение гидратных оболочек частиц высокодисперсного кремнезема по данным ^1H ЯМР спектроскопии / В. Е. Гайшун, В. М. Гунько, Я. А. Косенок, В. В. Туров // *Химия, физика и технология поверхности. Межведом. Сб. научн. трудов. Вып.13*. – Киев: Наукова думка, 2007. – С.105-115.

6. Использование суспензий на основе пирогенного кремнезёма для химико-механической полировки монокристаллического кремния / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, В. В. Туров, В. М. Гунько // *Химия, физика и технология поверхности. Межведом. сб. научн. трудов. Вып.14*. –Киев: Наукова думка, 2008. – С.423-428.

7. Применение спектроскопии ЯМР для определения термодинамических характеристик воды, связанной с нанокремнеземом ОХ-50 / В.В. Туров, В.М. Гунько, В.Е. Гайшун, Я.А. Косенок, А.П. Головань // *ЖПС*. – 2010. – Т. 77, № 4. – С. 633-640

8. Исследование структурообразования в водных полирующих суспензиях на основе наноразмерного диоксида кремния для применения в электронике / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. В. Туров, Д. П. Савицкий // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2011, т. 33. – С. 41-47.

9. Суспензии на основе наноразмерных порошков SiO_2 для стадии предварительной полировки пластин монокристаллического кремния / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. И. Громов, Т. А. Герасименя, В. Г. Денисман, О. А. Матюшонок, Л. В. Судник // Материалы, технологии, инструменты. – Т.17, №3.– 2012.–С. 49-53.

10. Исследование морфологии наночастиц SiO_2 в полирующих суспензиях методами АСМ и СЭМ / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. Г. Денисман, Т. А. Герасименя, О. А. Матюшонок // Химия, физика и технология поверхности.– Т. 5, № 1. – 2014.– С. 89-93.

11. Водные композиции на основе наноразмерных частиц диоксида кремния для химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния/ Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. Г. Денисман // Проблемы физики, математики и техники. – Т. 20, № 3.–2014.– С. 26 – 31.

12. Реологические свойства композиционных суспензий на основе силикатного золя и наноразмерных частиц диоксида кремния для применения в электронике / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. В. Туров, Д. П. Савицкий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014.– Т. 12, № 2. – С. 269 – 277.

13. Влияние ультразвуковой обработки на размер частиц в суспензиях на основе наноразмерного диоксида кремния /Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Т. А. Савицкая, И. М. Кимленко, Е. А. Шахно // Проблемы физики, математики и техники. – № 4(25). – 2015. – С. 16-19.

14. Исследование приповерхностного нарушенного слоя в пластинах монокристаллического кремния после ХМП /Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова //Проблемы физики, математики и техники. – № 4 (37). – 2018. – С.25-29.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

15. Влияние стабилизаторов на свойства водных дисперсий на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния с низкой удельной поверхностью / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, Д. Л. Коваленко, А. В. Семченко // Первая межд. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина»: Материалы. – Минск, 2008. – С. 640.

16. Новые суспензии для химико-механической полировки полупроводниковых материалов / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, Н. А. Алешкевич, А. В. Семченко, Л. В. Судник, В. И. Громов // Межд. симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка»: Материалы докладов, Ч.2 – Минск, 2011. – С. 25-27.

17. Исследование топографии поверхности пластин монокристаллического кремния после химико-механической полировки суспензиями на основе наноразмерного порошка диоксида кремния / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник, В. И. Громов, Т. А. Герасименя, В. Г. Денисман, О. А. Матюшонок // 10 Межд. науч.-тех. конф. «Новые материалы и технологии: композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»: Материалы. – Минск, 2012. – С.178-181.

18. Новые композиционные суспензии на основе наноразмерного порошка диоксида кремния и силикатного золя для полировки пластин монокристаллического кремния различной ориентации / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник // 8 Межд. симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка»: Материалы. – Минск, 2013. – С.110-115.

19. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на устойчивость полирующих суспензий диоксида кремния / Савицкая Т.А., Кимленко И.М., Шахно Е.А., Гайшун В.Е., Косенок Я.А. // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 11, Минск: БГУ, 2015. – С. 121-132.

20. Nanosilica suspensions for monocrystalline silicon wafers CMP surface for micro- and nanoelectronics / Ya. Kasianok, V. Gaishun, O. Tyulenкова, and S. Khakhomov // Advances in Intelligent Systems and Computing: Proceedings of the 15th Int. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia 2016. – 2017. – P.129-135.

Тезисы докладов

21. Получение тонкодисперсных систем на основе диоксида кремния / В. Е. Гайшун, И. М. Мельниченко, О. И. Тюленкова, Я. А. Потапёнок // III респ.науч.-тех.конф. «Новые материалы и технологии»: тезисы докладов. – Минск, 1998. – С. 38.

22. Sol-gel method preparation of colloidal silica for final polishing of various materials / V. E. Gaishun, Y. A. Potapenok, I. M. Melnichenko // Int. Conference Advanced Materials: Abstracts. – Kiev, 1999. – P.363.

23. Исследование свойств коллоидного диоксида кремния, предназначенного для финишной полировки пластин монокристаллического кремния / В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Я. А. Потапёнок, И. М. Мельниченко, // 4-я Республ. научно-техническая конференция "МАТЕХ-2000". Тез. докладов. – Гомель, 2000. – С. 117-118.

24. Способ получения высокостабильной полирующей суспензии для финишной обработки полупроводниковых материалов / Я. А. Потапёнок // VIII Респ.научн.конф. студентов и аспирантов «Физика конденсированных сред»: тезисы докладов. – Гродно, 2000. – С. 271-272.

25. Получение и свойства сабильных коллоидов диоксида кремния на основе аэросилов марок ОХ-50 и МОХ-80 (DEGUSSA AG) / Я. А. Потапёнок // Int. conf. «Functionalized materials: synthesis, properties and application»: Book of abstracts. – Киев, 2002. – С. 121.

26. Влияние удельной поверхности и размера частиц диоксида кремния на реологические характеристики водных дисперсий кремнезёма // Я. А. Потапёнок // XI Респ.научн.конф. студентов, магистрантов и аспирантов «Физика конденсированного состояния»: тезисы докладов. – Гродно, 2002. – С. 186-187.

27. Приготовление и физико-химические свойства стабильных коллоидов диоксида кремния на основе аэросилов марок ОХ-50 и МОХ-80 для различных применений / Я. А. Потапёнок // X Респ.научн.конф. студентов, магистрантов и аспирантов «Физика конденсированного состояния»: тезисы докладов. – Гродно, 2003. – С. 267-268.

28. Исследование реологических и структурно-механических свойств стабилизированных этилендиамином водных дисперсий на основе наноразмерных частиц пирогенного кремнезёма / В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Я. А. Косенок, А. П. Сколпешкин, С. В. Паховчишин // II Межд. конф. "Коллоид-2003". Тезисы докладов. – Минск, 2003. – С.39.

29. Исследование дисперсных свойств, стабилизированных этилендиамином концентрированных суспензий на основе наноразмерных частиц пирогенного кремнезёма / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, Е. Н. Подденежный, С. В. Паховчишин // IV Межд.конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии»: авторефераты докладов. – С-Петербург, 2004. – С.163.

30. Разработка методики получения и исследование свойств концентрированных водных дисперсий на основе наноразмерных частиц пирогенного кремнезёма с низкой удельной поверхностью / Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, В. Е. Гайшун, О. Л. Жигалова, О. Н. Опанасенко // Всеукраинская с межд. Участием конф. Молодых ученых «Наноматериалы в химии, биологии и медицине»: тезисы докладов. – Киев, 2007. – С. 34-35.

31. Исследование стабилизированных и нестабилизированных коллоидных дисперсий пирогенного кремнезёма методом ^1H ЯМР спектроскопии / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова, В. М. Гунько, В. В. Туров // Всеукр. конф. с межд. участием «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов», посв. 90-летию НАН Украины. Тезисы докладов. – Киев, 2008. – С. 174-175.

32. Использование суспензий на основе пирогенного кремнезёма для химико-механической полировки монокристаллического кремния / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О.И. Тюленкова, В. В. Туров, В. М. Гунько // Всеукр. конф. с межд. участием

«Химия, физика и технология поверхности наноматериалов»: Авторефераты докладов. – Киев, 2009. – С. 215-216.

33. Sedimentation of colloidal sols on basis of fumed silica depending on a composition and concentration of components / V.E. Gaishun, Y.A. Kosenok, O.I. Tyulenкова, D.L. Kovalenko // International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko: «Modern problems of surface chemistry and physics»: Abstracts Book. – Kiev, 2010. – P.164.

34. Surrounding effects on hydration of nanoparticles of silica OX-50/ V. V. Turov, V. M. Gun'ko, V. E. Gaishun, Y. A. Kosenok, A. P. Golovan // Modern problems of surface chemistry and physics: International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko, Kiev, 2010. – P.267-269.

35. Исследование влияния ПАВ на макрореологические характеристики суспензий на основе пирогенного диоксида кремния с низкой удельной поверхностью / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник, В. И. Громов // Актуальные проблемы химии и физики поверхности: всеукраинская конференция с межд. участием, посв. 25-летию Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. – Киев, 2011. – С. 159-160.

36. Application suspension on base of fumed silica OX-50 for chemical-mechanical polishing of sapphire and another hardness materials, doped rare-earth elements / V. E. Gaishun, Ya. A. Kosenok, O. I. Tulenkova, D. L. Kovalenko, W. Strek // Abstracts. The Second Int. Conf. on Rare Earth Materials, Wroclaw, Poland, 2011.– P. 7

37. Исследование влияния состава полирующих суспензий на основе наноразмерного порошка диоксида кремния и режимов полировки на морфологию поверхности пластин монокристаллического кремния различной ориентации / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, В. Г. Денисман, О. А. Матюшонок // III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы - 2012: Россия - Украина – Беларусь»: тезисы докладов. – 19-22 ноября 2012, Санкт-Петербург. – С. 310.

38. Исследование методом СЭМ морфологии частиц аэросила OX-50 в полирующих суспензиях / В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок, О. И. Тюленкова // Всеукр. конф. с межд. участием «Химия, физика и технология поверхности наноматериалов»: Авторефераты докладов. – Киев, 2012. – С. 139-140.

39. Preparation and properties of unstabilized and stabilized silica colloidal dispersions for use in chemical and other industries / Ya. A. Kosenok, V. E. Gaishun, O.I. Tyulenкова, T.A. Savitskaya // 6th Int.conf. on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2012»: Abstracts. – Minsk, 2012. – P. 45.

40. Реологические свойства композиционных суспензий на основе силикатного золя и наноразмерных частиц диоксида кремния/ Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Т. А. Герасименя, В. Г. Денисман, О. А. Матюшонок // тез. док.

IV Международной научной конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». – Киев, 2013. – С. 134.

41. Influence of surfactants on the structural properties nanosilica suspensions for chemical-mechanical polishing of monocrystalline silicon wafers/ Y. A. Kosenok, V. E. Gaishun, O. I. Tyulenkova, T. A. Savitskaya, V. V. Turov// Abstracts of the International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”.– Kiev, 2014.–P.127.

42. New methods for surface planarization for micro- and nanoelectronics / V. E. Gaishun, D. L. Kovalenko, Y. A. Kosenok, V. V. Vaskevich, O. I. Tyulenkova // Abstracts of the International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”.– Kiev, 2014.–P.131.

Патенты

43. Состав полирующей суспензии: пат. 2280056 Российской Федерации, МПК 51 / В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, И. М. Мельниченко, Я. А. Потапёнок; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – № 2003137240/04, дата приоритета 23.12.2003. – 2006. – № 8. – С. 21.

44. Стабилизирующая добавка к абразивной суспензии: пат. 2287004 Российской Федерации, МПК 51 / В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, И. М. Мельниченко, Я. А. Косенок; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – № 2005101272/04, дата приоритета 20.01.2005. – 2006. – № 31. – С. 36.

45. Стабилизирующая добавка для абразивных суспензий на основе оксида алюминия для шлифовки пластин монокристаллического кремния: пат. 10513 Респ. Беларусь, МПК С 09G 1/00 / В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, И. М. Мельниченко, Я. А. Косенок; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – № 20040699; заявл. 22.07.2004, опубл. 28.02.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 1. – С. 18.

46. Состав для полирования полупроводниковых материалов: пат. 20444 Респ. Беларусь, МПК С 09 G 1/02 / Я.А. Косенок, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – № 20130711; заявл. 06.06.2013, опубл. 28.02.2015 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – № 1. – С. 16.

РЭЗІЮМЭ

Касянок Яніна Аляксандраўна

Водныя кампазіцыі нанаразмерных часціц дыаксиду крэмнію для хіміка-механічнай паліроўкі пласцін монакрышталічнага крэмнію

Ключавыя словы: хіміка-механічнае паліраванне, пірагены дыаксід крэмнію, нанаразмерныя часціцы, ультрагукавая апрацоўка, паверхня, параметры шурпатасці, парушаны пласт.

Мэта работы: распрацоўка кампазіцый, прызначаных для выкарыстання ў працэсе хіміка-механічнай паліроўкі пласцін монакрышталічнага крэмнію, і выяўленне заканамернасцей ўплыву часціц дыаксиду крэмнію памерам ад 5 да 80 нм ў складзе водных шчолачных кампазіцый на фізіка-хімічныя ўласцівасці паліруючых завясяў і структуру паліруемых паверхняў.

Метады даследавання: рэалагічны метады вызначэння глейкасці, метады атамна-сілавой мікраскапіі, метады спектраскапіі камбінацыйнага рассеявання святла, метады сканіруючай электроннай мікраскапіі, метады ЯМР-спектраскапіі, модульныя праграмы аналізу дадзеных.

Аснаўныя вынікі:

- выяўлена залежнасць размеру часціц SiO_2 , і, як следства, паліруючых уласцівасцяў кампазіцый ад складу і суадносін канцэнтрацый выкарыстоўваемых кампанентаў;
- ўпершыню эксперыментальна вызначаны тэрмадынамічныя характарыстыкі вады, звязанай з нанаразмернымі часціцамі SiO_2 , якія паказваюць што ўвядзенне ў кампазіцыю этылендыаміна прыводзіць да росту, а гідрааксиду натрыя - да спаду таўшчыні гідратных абалонак часціц SiO_2 ;
- ўстаноўлены залежнасці хуткасці здымання монакрышталічнага крэмнію ад канцэнтрацыі і ўдзельнай паверхні нанаразмерных часціц дыаксиду крэмнію, а таксама канцэнтрацыі шчолачы і ПАР, якія дазволілі абгрунтаваць аптымальныя суадносіны кампанентаў у паліруючых кампазіцыях і рэжымы паліроўкі;
- паліруючыя кампазіцыі СПС-8 (ТУ 400011099.004-2007), СПС-54, СПС-81М, СПС-55М ўкаранены і выкарыстоўваюцца на ЗАТ «ГРУПА Крэмній ЭЛ» (г. Бранск), філіяле «Камертон» ААТ «Інтэграл» - кіруючай кампаніі холдынгу ААТ «Інтэграл» (г. Пінск).

Галіна прымянення: машына- і прыборабудаванне, электроніка, радыётэхніка.

РЕЗЮМЕ

Косенок Янина Александровна

Водные композиции наноразмерных частиц диоксида кремния для химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния

Ключевые слова: химико-механическое полирование, пирогенный диоксид кремния, наноразмерные частицы, ультразвуковая обработка, поверхность, параметры шероховатости, нарушенный слой.

Цель работы: разработка композиций, предназначенных для использования в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния, и выявление закономерностей влияния частиц диоксида кремния размером от 5 до 80 нм в составе водных щелочных композиций на физико-химические свойства полирующих суспензий и структуру полируемых поверхностей.

Методы исследования: реологический метод определения вязкости, метод атомно-силовой микроскопии, метод спектроскопии комбинационного рассеяния света, метод сканирующей электронной микроскопии, метод ЯМР-спектроскопии, модульные программы анализа данных.

Основные результаты:

- выявлена зависимость размеров частиц SiO_2 , и, как следствие, полирующих свойств композиций от состава и соотношения концентраций используемых компонентов;
- впервые экспериментально определены термодинамические характеристики воды, связанной с наноразмерными частицами SiO_2 , показывающие что введение в композицию этилендиамина приводит к росту, а гидроокисью натрия – к уменьшению толщины гидратных оболочек частиц SiO_2 ;
- установлены зависимости скорости съёма монокристаллического кремния от концентрации и удельной поверхности наноразмерных частиц диоксида кремния, а также концентрации щелочи и ПАВ, позволившие обосновать оптимальное соотношение компонентов в полирующих композициях и режимы полировки;
- полирующие композиции СПС-8 (ТУ 400011099.004-2007), СПС-54, СПС-81М, СПС-55М внедрены и используются на ЗАО «ГРУППА КРЕМНИЙ ЭЛ» (г. Брянск), филиале «Камертон» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компании холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» (г. Пинск).

Область применения: машино- и приборостроение, электроника, радиотехника.

SUMMARY

Kosenok Yanina

Aqueous compositions of nanoparticles of silicon dioxide for chemical-mechanical polishing of wafers of single-crystal silicon

Keywords: chemical-mechanical polishing, pyrogenic silicon dioxide, nanoscale particles, ultrasonic treatment, surface, roughness parameters, damaged layer.

The purpose of the research: to develop compositions intended for use in the process of chemical-mechanical polishing of single-crystal silicon wafers, and to identify patterns of influence of silicon dioxide particles from 5 to 80 nm in size in the composition of aqueous alkaline compositions on the physicochemical properties polishing suspensions and the structure of polished surfaces.

Methods of research: rheological method for determining viscosity, method of atomic force microscopy, Raman scattering spectroscopy method, scanning electron microscopy method, NMR spectroscopy method, modular data analysis programs.

Obtained results and novelty:

- the dependence of the size of SiO₂ particles, and, as a result, the polishing properties of the compositions on the compound and ratio of the concentrations of the components used, was revealed;
- thermodynamic characteristics of water associated with nanosized SiO₂ particles were experimentally determined for the first time, showing that the introduction of ethylenediamine into the composition leads to growth, and sodium hydroxide to a decrease in the thickness of the hydrated shells of SiO₂ particles;
- the dependences of the monocrystalline silicon removal rate on the concentration and specific surface area of nanosized silica particles, as well as alkali and surfactant concentrations, allowed us to substantiate the optimal ratio of components in polishing compositions and polishing modes;
- the SPS-8 polishing compositions (TU 400011099.004-2007), SPS-54, SPS-81M, SPS-55M were introduced and used at ZAO KREMNIY EL GROUP (Bryansk), a branch of Kamerton OJSC INTEGRAL - managing Companies of JSC INTEGRAL holding (Pinsk).

Recommendations for use: mechanical- and instrumental engineering, electronics, radio engineering

Научное издание

Косенок Янина Александровна

**ВОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ПЛАСТИН
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)

Подписано в печать 28.08.2019	Формат 60x84 ¹ / ₁₆ .	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л. 1,63
Уч.-изд. л. 1,5	Тираж 60 экз.	Заказ 278.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 24.03.2014,
№ 2/113 от 07.04.2014, № 3/615 от 07.04.2014.
ЛП № 02330/264 от 14.04.2014.
220013, Минск, П. Бровки, 6.