

УДК 546.284-31

Я.А. Косенок, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, В.Г. Денисман,  
Т.А. Герасименя, О.А. Матюшонок

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ В ПОЛИРУЮЩИХ СУСПЕНЗИЯХ МЕТОДАМИ АСМ И СЭМ

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»  
ул. Советская, 104, Гомель, 246019, Беларусь, E-mail: ukosenok@gsu.by

Описывается методика получения и результаты исследований морфологии наночастиц в концентрированных водных суспензиях на основе пирогенного диоксида кремния, а также силикатного золя, полученного по ионообменной технологии. Результаты имеют значение для разработки полировальных композиций, а также для установления закономерностей формирования структурных, химических и электрофизических свойств поверхности и объяснения механизма химико-механической полировки полупроводниковых материалов.

**Ключевые слова:** полировка суспензии, наночастицы кремнезема, АСМ и СЭМ исследования, силикатный золь

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все чаще требуется обработка полупроводниковых подложек с микрорельефом, не превышающим атомарных размеров, поэтому постоянно происходит поиск новых методов обработки и материалов для их осуществления [1]. Эффективность химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния заключается в получении зеркальной, гладкой, ровной поверхности с нанометровой (субнанометровой) шероховатостью при достаточно высокой скорости съема материала. При использовании суспензий в основе химико-механической полировки лежат химические реакции между компонентами жидкой среды и полируемым материалом. Гидроксильная группа щелочной компоненты, вступая в реакцию с кремнием, образует на поверхности щелочные соединения этого материала, которые механически разрушаются при контакте с полировальником и абразивными частицами (твердой фазой суспензии). Концентрированная суспензия на основе  $\text{SiO}_2$  должна содержать частицы минимально возможных размеров для обеспечения однородности геометрических и структурных свойств полируемых поверхностей. Также суспензии должны быть однородными по фазовому и элементному составу, высокостабильными, простыми в

приготовлении и использовании, дешевыми и экологически безопасными [2].

Проблемы электроники и машиностроения заключаются в отсутствии высококачественных шлифовальных и полировальных материалов. Особенно актуален этот вопрос для стран СНГ, обладающих современным производством кремниевых пластин. Быстрый рост производства полупроводниковых приборов и интегральных схем требует улучшения качества различных специфических материалов для электронной техники, а также выпуска материалов, отвечающим более высоким технологическим требованиям.

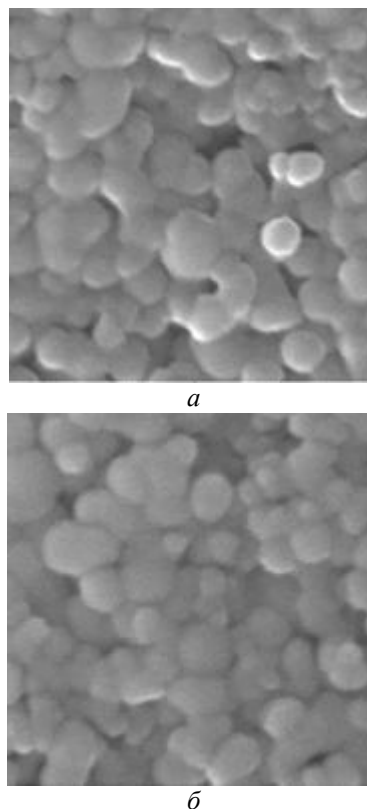
Решение этих проблем заключается в разработке новых материалов, например, на основе высокодисперсных наноразмерных кремнезёмов, используемых как в виде порошка, так и в виде водных золь. Пирогенный диоксид кремния является высокодисперсным материалом, полученным путём высокотемпературного синтеза, что обуславливает отсутствие пор в первичных частицах. При увеличении средних размеров первичных частиц, т.е. при уменьшении удельной поверхности, наблюдается тенденция уширения распределения первичных частиц по размерам и снижения их агрегирования. Эти особенности морфологии первичных и вторичных частиц и строение их поверхности определяют поведение частиц в жидкой среде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы предлагаем методику получения стабильных высококонцентрированных суспензий с низкой вязкостью на основе пирогенного диоксида кремния (аэросила). Аэросил ОХ-50 (Degussa, Германия) был выбран как наиболее химически чистый ( $> 99.8\%$   $\text{SiO}_2$ ) порошок с минимальной удельной поверхностью и слабой агрегированностью первичных частиц. Удельная поверхность аэросила ОХ-50, определенная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера,  $S_{\text{БЭТ}} \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр первичных частиц около 40 нм. Аэросил ОХ-50 может образовывать стабильные водные суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных первичных частиц [3]. Полирующие суспензии могут быть приготовлены как на водной основе, так и на основе силикатного золя, получаемого по ионообменной технологии. Эти золи значительно дешевле полирующих суспензий на основе аэросилов и состоят из однородных по размеру частиц диоксида кремния, несущих на поверхности электростатический заряд после введения стабилизаторов. Увеличение концентрации  $\text{SiO}_2$  достигается путем добавления в золь небольшого количества аэросила марки ОХ-50 (5 масс. %). Методика приготовления композиционных суспензий включает три стадии: смешение исходных компонент, ультразвуковое диспергирование и очистку полученной смеси от технологических примесей. В качестве стабилизаторов использовались этилендиамин, гидроокись натрия и поверхностно-активные вещества (метилсилоксан, содержащий гидрофильную полиэфирную группу, этиленгликоль). Морфология частиц  $\text{SiO}_2$  в полирующих суспензиях исследовалась с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (АСМ) SOLVER Pro 47-PRO (производство фирмы «NT-MDT») и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия). Для этого образцы суспензий были нанесены на пластины кремния методом погружения и высушены при комнатной температуре. Для обработки изображений, полученных на атомно-силовом и электронном микроскопах, использовалась программа Gwyddion [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения суспензий на основе аэросила ОХ-50. Частицы пирогенного аморфного диоксида кремния имеют правильную сферическую форму. Первичные частицы образуют достаточно стабильные агрегаты (100–500 нм). Стабильность агрегатов возрастает с уменьшением размеров первичных частиц, которые обычно не наблюдаются как индивидуальные, за исключением аэросила ОХ-50 ( $d \approx 40 \text{ нм}$ ), обладающего минимальной удельной поверхностью и слабой агрегированностью первичных частиц. Агрегаты первичных частиц, в свою очередь, образуют рыхлые агломераты (1 мкм), последние формируют хлопья (флокулы, 0.1–1 мм и более).

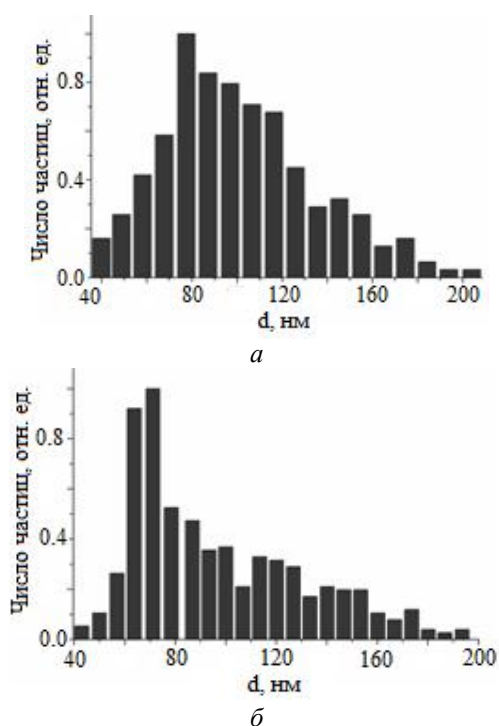


**Рис. 1.** СЭМ-изображения высушенного остатка водных суспензий на основе аэросила ОХ-50, стабилизированных NaOH (а) и этилендиамином (б)

В водных суспензиях возможны изменения на всех уровнях структурной иерархии наноксидов вследствие нескольких процессов: незначительного и достаточно медленного растворения поверхностного слоя кремнезема, быстрой диссоциации групп OH с образова-

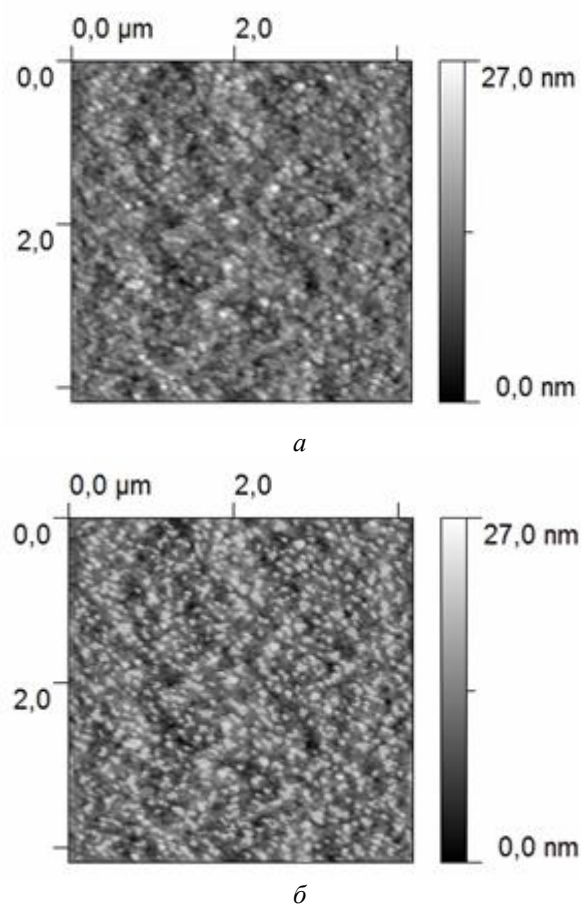
нием SiO<sup>-</sup> при pH выше точки нулевого заряда (что обуславливает электростатическое отталкивание частиц), образования двойного электрического слоя, структурирования граничного слоя воды, формирования сетки водородных связей между частицами с участием молекул воды, броуновского движения частиц, кинетической и седиментационной агрегации [5].

СЭМ-исследования морфологии вторичных частиц нанокремнезёмов показывают, что после суспендирования и сушки строение вторичных частиц изменяется. Для стабилизации суспензий применяют органические и неорганические вещества. Воздействие стабилизаторов различной химической природы ведёт к изменениям в морфологии вторичных частиц наноразмерного диоксида кремния. На фотографиях (рис. 1) видны первичные частицы аэросила ОХ-50 и их агрегаты. Для суспензий, стабилизированных этилендиамином, характерен меньший размер агрегатов и более узкое распределение частиц по размерам вследствие хемосорбции этилендиамина на поверхности частиц диоксида кремния и частичного растворения кремнезёма (рис. 2).



**Рис. 2.** Распределение частиц по размерам, рассчитанное с помощью программы Gwiddion, для водной суспензии на основе аэросила ОХ-50, стабилизированной NaOH (а) и этилендиамином (б)

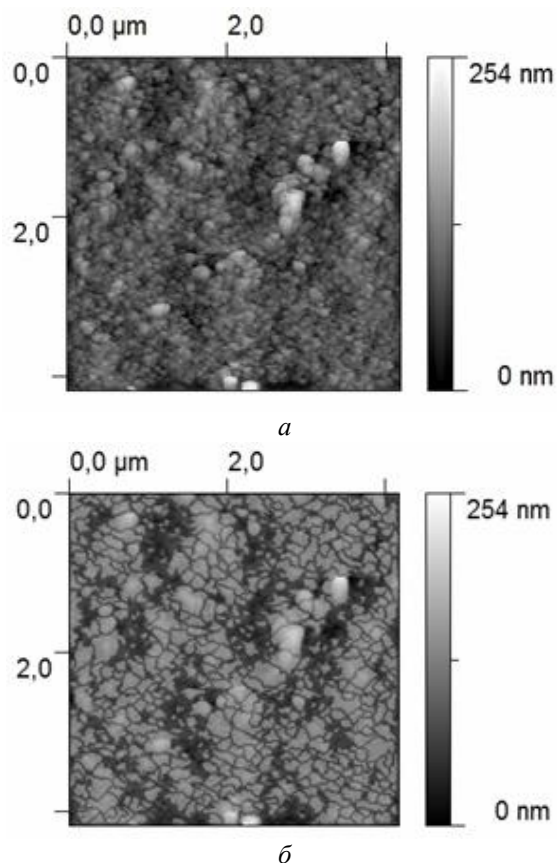
Второй вид полирующих суспензий был приготовлен на основе золя диоксида кремния. Золь диоксида кремния, полученный ионообменным способом, состоит из однородных по размеру сферических частиц диаметром 10 нм (рис. 3, рис. 5 а). В таблице представлена статистика по зернам и среднему размеру частиц для силикатного золя и суспензии, приготовленной на его основе с добавлением наноразмерных частиц диоксида кремния, рассчитанная с помощью программы Gwiddion по АСМ-изображениям. При добавлении в золь аэросила ОХ-50 с последующей стабилизацией, диаметр частиц SiO<sub>2</sub> увеличивается до 70–100 нм (рис. 4, рис. 5 б). Благодаря этому увеличивается контактное взаимодействие между частицами и полируемой поверхностью и возрастает скорость съёма материала при химико-механической полировке пластин монокристаллического кремния.



**Рис. 3.** АСМ изображение (а) и маска (б) высушенного остатка силикатного золя, полученного по ионообменной технологии

**Таблица.** Статистика зёрен и средний размер частиц в полирующих суспензиях, рассчитанные с помощью программы Gwiddion

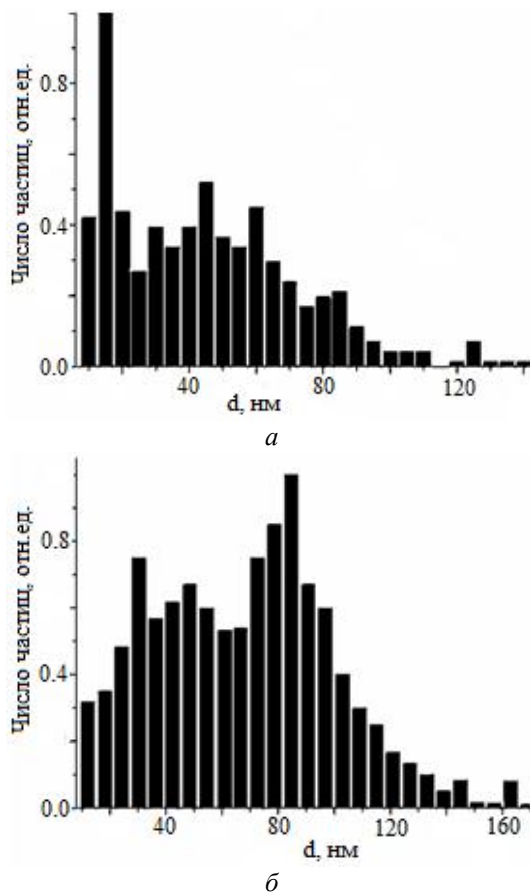
Характеристика	Золь	Суспензия на основе золя
Число зёрен	788	608
Средний размер зерна, нм	54	103
Средний размер частиц, нм	10	71.2



**Рис. 4.** АСМ изображение (а) и маска (б) высушенного остатка полирующей суспензии на основе силикатного золя и наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния

Разработанные суспензии применяются на стадии финишной и суперфинишной химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния. Установлено, что разработанные суспензии обладают полирующей способностью со скоростью съёма материала 0.8 мкм/мин на I стадии и 0.1 мкм/мин на II стадии. При исследовании поверхности пластин кремния после финишной

и суперфинишной обработки с использованием АСМ установлено, что шероховатость поверхности на конечной стадии составляет 0.7–1 нм.



**Рис. 5.** Распределение частиц по размерам для силикатного золя, полученного по ионообменной технологии (а), и полирующей суспензии на его основе (б)

Суспензии на основе наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния имеют высокую стабильность, малую величину возникающего статического электричества на полировальнике, высокую производительность, хорошую селективность, легкость использования, минимальное загрязнение ионами металлов и также являются пригодными для использования на стадии планаризации металлических слоёв при производстве интегральных микросхем.

## Дослідження морфології наночастинок SiO<sub>2</sub> у полірувальних суспензіях методами АСМ і СЕМ

Я.О. Косенок, В.Є. Гайшун, О.І. Тюленкова, В.Г. Денісман, Т.А. Герасименя, О.А. Матюшонок

ПО «Гомельський державний університет імені Франциска Скорини»  
вул. Радянська, 104, Гомель, 246019, Білорусь, ukosenok@gsu.by

Описується методика одержання та результати досліджень морфології наночастинок у концентрованих водних суспензіях на основі пірогенного діоксиду кремнію, а також силікатного золю, одержаного за іонообмінною технологією. Результати мають значення для розробки полірувальних композицій, а також для встановлення закономірностей формування структурних, хімічних та електрофізичних властивостей поверхні і пояснення механізму хіміко-механічної поліровки напівпровідникових матеріалів.

**Ключові слова:** полірування суспензії, наночастинок кремнезему, АСМ та СЕМ дослідження, силікатний золь

## AFM and SEM study on the morphology of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in polishing slurries

Ya.A. Kosenok, V.E. Gaishun, O.I. Tyulenкова, V.G. Denisman, T.A. Gerasimenya, O.A. Matyushonok

EE "Francisk Skorina Gomel State University"  
104 Sovetskaya Str., Gomel, 246019, Belarus, ukosenok@gsu.by

A method is described of obtaining and investigation of the morphology of nanoparticles in concentrated aqueous slurries based on pyrogenic silica and silica sol obtained by the ion exchange technology. These results are useful for development of polishing compositions and also to establish the formation regularities of structural, chemical and electrical properties of the surface as well as for the explanation of the mechanism of chemical-mechanical polishing of semiconductor materials.

**Keywords:** polishing slurry, silica nanoparticles, AFM study, SEM study, silica sol

### ЛИТЕРАТУРА

1. Юзова В.А., Шелованова Г.Н. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: курс лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 220 с.
2. Артемов А.С., Рузавин И.Г., Фарафонов С.Б. Инновационные аспекты технологии химико-механического напoeлирования (ХМП) материалов полупроводниковой электроники // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области. – Волгоград: ВолГУ, 2009. – С. 27–50.
3. Гулько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
4. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software [Electronic resource] / David Nečas – Petr Klapeček, 2008. – Mode of access: <http://gwyddion.net>. – Data of access: 20.03.2012.
5. Айлер Р. Химия кремнезёма. – В 2-х ч. – Москва: Мир, 1982. – 1128 с.

Поступила 12.06.2013, принята 15.01.2014