

PACS numbers: 66.20.Ej, 81.16.Dn, 81.65.Ps, 82.70.Kj, 83.50.Uv, 83.60.Pq, 83.80.Hj

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**

*УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
ул. Советская, 104,
246019 Гомель, Беларусь*

**Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

***Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе исследовано реологическое поведение композиционных суспензий на основе силикатного золя и наноразмерных частиц диоксида кремния, которые могут быть использованы на II-й стадии полировки пластин монокристаллического кремния и других полупроводниковых материалов. Приводятся физически обоснованные формулы для описания эффективной вязкости в зависимости от степени равновесного разрушения и тиксотропного восстановления связей структуры в процессе течения композиционной суспензии. Формулы сравниваются с результатами, полученными экспериментальным путём. Приводятся данные о режимах полировки и качестве поверхности пластин монокристаллического кремния после полировки с использованием композиционной суспензии.

У роботі досліджено поведінку реології композиційних суспензій на основі силікатного золю і нанорозмірних частинок діоксиду кремнію, які можуть бути використані на II-й стадії полірування пластин монокристалічного кремнію та інших напівпровідникових матеріалів. Наведено фізично обґрунтовані формули для опису ефективної в'язкості залежно від ступеня рівноважного руйнування і тиксотропного відновлення зв'язків структури в процесі плинку композиційної суспензії. Формули порівнюються з результатами, одержаними експериментальним шляхом. Наведено дані про режими полірування та якість поверхні пластин монокристалічного кремнію після полірування з використанням композиційної суспензії.

The rheological behaviour of the composite suspensions based on silica sol and silica nanoparticles, which can be used at the II-nd stage of polishing of monocrystalline silicon wafers or other semiconductor materials, is investigated. Physically based formulas are presented to describe the effective viscosity depending on degree of balanced destruction and thixotropic reduction of bonds of structure in the process of flow of composite suspension. The resulting formulas are compared with the experimental data. The data on both the regimes of polishing and surface quality of monocrystalline silicon wafers after polishing using the composite suspension are presented.

Ключевые слова: суспензия, тиксотропия, аэросил, ионообменная технология, эффективная вязкость.

(Получено 21 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В планарной технологии все элементы полупроводниковых приборов создаются в приповерхностной области подложки, поэтому качество и состояние поверхности пластины имеют большое значение. Полировка является последней операцией в процессе обработки подложек, применяемых в микро- и нанoeлектронике. В работе [1] отмечается, что при толщине формируемого диэлектрического слоя SiO_2 менее 10 нм существует зависимость качества этого слоя от микронеровностей (шероховатости) поверхности полупроводниковых пластин, что напрямую влияет на стабильность работы транзисторных структур. Полировка достаточно сложная операция, которая часто является и наиболее дорогостоящей в производственном процессе. Полировка полупроводниковых пластин на предприятиях электронной промышленности осуществляется с использованием коммерческих дисперсий на основе SiO_2 , производящихся за рубежом такими компаниями как Degussa и Wacker (Германия), а также Nalko (США). В Республике Беларусь и других странах СНГ полирующие суспензии, содержащие наноразмерные частицы диоксида кремния, не производятся в промышленных объёмах, поэтому на их цену существенное влияние оказывают накладные расходы, связанные с их транспортировкой.

Необходимость получения поверхности с заданными параметрами шероховатости и воспроизводимостью результата — основное требование для получения полированной поверхности.

Анализ изображений полированных поверхностей, полученных с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и приведённых в работе [2] показывает, что полирование с помощью суспензий, содержащих наноразмерные частицы, протекает с образованием нанопорапин, ширина которых наряду с шероховатостью коррелирует с размером частиц. Однако ширина царапин значительно больше

размера частиц; следовательно, рельеф поверхности формируется под воздействием, как первичных частиц, так и их агрегатов. Соотношение участия этих двух факторов отличается для разных материалов и составов полирующих композиций [2]. Особенности поведения первичных частиц и их агрегатов в жидкой среде, от которых зависит качество поверхности и выбор оптимальных параметров процесса полировки, могут быть определены исследованием реологических кривых течения полирующих композиций.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящее время существует несколько методов синтеза золей диоксида кремния, которые могут быть использованы в качестве полирующих агентов. Среди них ионообменная технология, основанная на использовании имеющих низкую стоимость растворов силиката натрия (метод Бёрда). По этой технологии получают концентрированные дисперсии диоксида кремния с частицами сферической формы и радиусом от 3 нм до 20 нм и выше, практически монодисперсные с отклонением от среднего радиуса частиц в несколько процентов (рис. 1). Другим перспективным методом получения дисперсий SiO_2 является метод диспергирования пирогенного наноразмерного диоксида кремния (аэросила) в жидкой среде. Этот метод позволяет получать дисперсии различного состава с со-

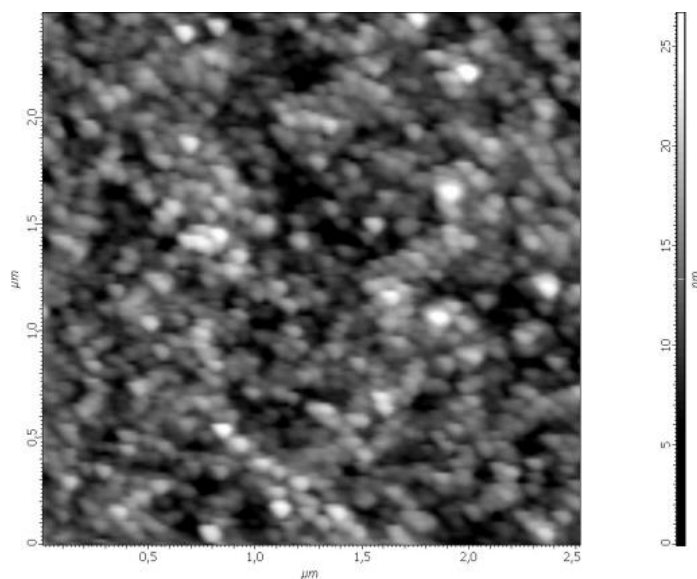


Рис. 1. АСМ-изображение силикатного золя, полученного по ионообменной технологии.

держанием твёрдой фазы до 50 масс.% без содержания посторонних примесей. Мы предлагаем комбинированный метод, сочетающий получение золь по ионообменной технологии и последующее диспергирование аэросила в полученной среде [3].

Золи, полученные по ионообменной технологии, значительно дешевле коллоидных дисперсий на основе аэросилов и состоят из однородных по размеру частиц диоксида кремния, несущих на поверхности электростатический заряд после введения стабилизаторов (рис. 1). Увеличение концентрации SiO_2 достигается путём добавления в золь аэросила марки ОХ-50 (Degussa, Германия) с минимальной удельной поверхностью ($S_{\text{вэт}} \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$) и слабой агрегированностью первичных частиц.

Для исследований были приготовлены композиционные суспензии с концентрацией твёрдой фазы 25 масс.%. Аэросил ОХ-50 в жидкой среде может образовывать стабильные суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных первичных частиц ($d \approx 40 \text{ нм}$). В качестве стабилизатора использовалась гидроокись натрия («осч.»). Процессы агрегатообразования в композиционных суспензиях изучали методом ротационной вискозиметрии с помощью вискозиметра REOTEST 2.1 при использовании термостатированной цилиндрической измерительной системы в диапазоне скоростей сдвига от 48,6 до 1312 с^{-1} . Измерения выполняли при 20°C. Исследование топографии поверхности пластин монокристаллического кремния после химико-механической полировки композиционными суспензиями выполнялось на высоко-разрешающем атомно-силовом микроскопе SOLVER P 47-PRO (фирмы «NT-MDT», Россия).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер взаимодействия частиц кремнезёма между собой при формировании агрегатов, агломератов и гелеобразных структур (сплошного кластера) является одним из основных процессов, протекающих в водных дисперсиях. Эти взаимодействия часто происходят в многокомпонентных системах, содержащих кроме воды, ионы солей или оснований, добавляемых с целью повышения стабильности суспензии. Специфическое свойство коагуляционных структур — тиксотропия — обратимый изотермический переход структурированной системы в бесструктурную или слабоструктурированную при механических воздействиях, т.е. способность восстанавливать свою структуру во времени после её механического разрушения в результате броуновского движения [4]. Такое разрушение и восстановление связей структуры может происходить не только в случае покоящейся системы, но и при её течении.

Явление тиксотропии играет существенную роль при использо-

вании композиционных суспензий для полировки пластин монокристаллического кремния. В процессе полировки суспензия подвергается сдвигу в зазоре между вращающимися пластинами и полировальником. Если скорость восстановления структуры будет большей, чем скорость разрушения, это может привести к ухудшению качества поверхности, т.е. поверхность полируется не полностью, возникают дефекты, такие как риски и травление. Поэтому одним из наиболее распространённых методов непосредственного использования реологических кривых течения является выбор оптимальных параметров различных технологических процессов.

Для исследований нами была построена полная реологическая кривая приготовленной композиционной суспензии (рис. 2). На рисунке 2 видно, что кривая течения имеет S-образную форму. В [5] предложена приближенная теория течения тиксотропной структурированной системы. Авторы, анализируя известные экспериментальные данные по течению структурированных жидкостей, пред-

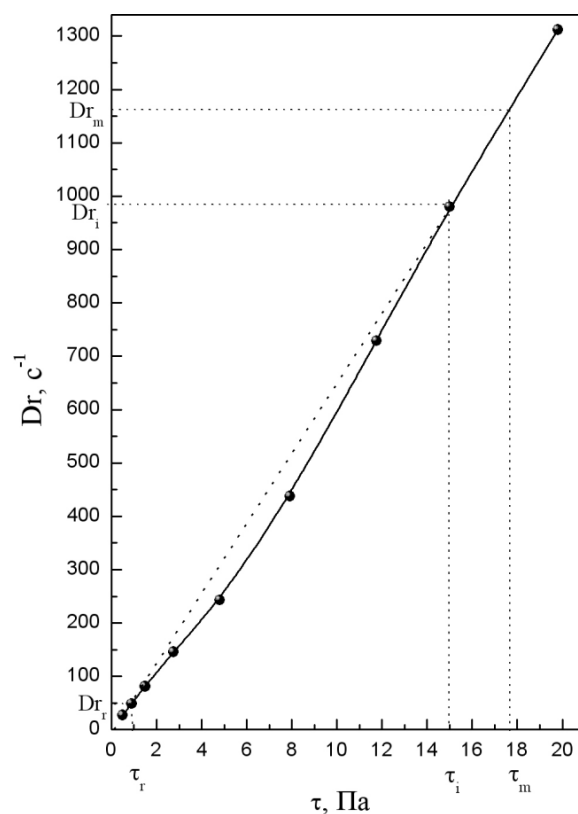


Рис. 2. Полная реологическая кривая течения композиционной суспензии, построенная на основе экспериментальных данных; $C_{\text{SiO}_2} = 25$ масс. %

положили, что S -образная часть кривых течения объясняется тиксотропным восстановлением структуры в процессе течения. Для математического описания S -образной части кривой течения, записанной в виде $Dr = \varphi(\tau)\tau$, где $\varphi(\tau) = \eta^{-1}$ — эффективная подвижность, являющаяся неизвестной функцией напряжения τ , было предложено несколько формул. М. Рейнером [6] было дано следующее определение вида функции $\varphi(\tau)$:

$$\frac{\varphi_{\infty} - \varphi_0}{\frac{d\varphi}{d\tau^2}} = a, \quad (1)$$

где a — структурная устойчивость, а φ_{∞} определяется из условия $\varphi = \varphi_{\infty}$ при $a = 0$.

Путём математических преобразований, как показано в [5], формулу (1) можно записать в виде:

$$Dr = \tau \left[\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_0) \exp(-\tau^2/a) \right], \quad (2)$$

где величины φ_0 и φ_{∞} оказываются неопределёнными, а величину a рекомендуется рассматривать как некоторую функцию от τ^2 . Вместе с тем, представление градиента скорости течения в виде (2) является интересным в связи с тем, что эта функция имеет точку перегиба и может быть использована для описания S -образной части кривой течения. Чтобы не записывать функцию $\varphi(\tau)$ непосредственно через параметры структуры, которые обычно неизвестны, допускается существование постоянной подвижности, а расчёт переменной подвижности ведётся относительно этих постоянных подвижностей.

В [5] найден математический способ описания тиксотропной части кривой течения и выражение её через параметры на основе учёта броуновского движения:

$$Dr = \tau \left[\varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)X \right]. \quad (3)$$

На интервалах $(0; \varphi_0)$ и $(\varphi_m; \varphi_T)$ кривая весьма близка к прямой (рис. 2); φ_T — граница течения; X — условная степень равновесного разрушения структуры в стационарном потоке при заданном $Dr(\tau)$, а $Y = 1 - X$ — равновесная степень тиксотропного восстановления в данном потоке:

$$X = \frac{1 - \exp\left(-1,5 \frac{\tau^2 - \tau_r^2}{\tau_i^2}\right)}{1 - \exp\left(-1,5 \frac{\tau_m^2 - \tau_r^2}{\tau_i^2}\right)}, \quad (4)$$

ТАБЛИЦА. Сравнение экспериментальных данных с расчётными (вычисленными по формуле (1)) для композиционной суспензии.

Экспериментальные значения		Расчётные значения		
τ , Па	η , мПа·с	X	Y	η , мПа·с
0,4965	18,389	0	1	18,389
0,8937	18,399	0	1	18,390
1,4903	18,399	0	1	18,390
2,648	18,162	0,036	0,964	18,347
4,303	17,708	0,117	0,883	17,973
7,1165	16,270	0,313	0,687	17,012
11,254	15,438	0,641	0,359	15,881
19,198	14,633	1	0	14,630

где $X(\tau_r) = 0$, $X(\tau_m) = 1$.

Таким образом, уравнение кривой эффективной вязкости структурированной дисперсии с учётом тиксотропии можно записать в виде:

$$\eta = \begin{cases} h_0, & \text{при } 0 \leq \tau \leq \tau_r; \\ \frac{\eta_m \eta_0}{\eta_m + (\eta_0 - \eta_m)X}, & \text{при } \tau_r \leq \tau \leq \tau_m; \\ h_m, & \text{при } \tau_m \leq \tau \leq \tau_T. \end{cases} \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) были применены для расчёта теоретической реологической кривой течения композиционной суспензии, используемой для полировки полупроводниковых пластин кремния.

На основе экспериментальных данных ранее уже была построена полная реологическая кривая течения композиционной суспензии. В таблице сравниваются расчётные значения градиента скорости течения композиционной суспензии с экспериментальными данными. Из таблицы видно, что отклонение расчётных данных от экспериментальных находится в пределах погрешности измерений. На рисунке 3 изображена кривая, построенная по данным формулы (5), и указаны экспериментальные значения. Таким образом, формулы (4) и (5) могут быть рекомендованы для расчёта кривых течения тиксотропных полирующих суспензий.

Композиционная суспензия была опробована на II стадии химико-механического полирования пластин монокристаллического кремния марок 100 КДБ10 (111) и 100 КЭФ 4,5 (100). При стандартных режимах обработки наблюдалось выравнивание рельефа с образованием зеркальной, гладкой поверхности без сколов и трещин. Время полировки составило 10–12 минут при давлении (5,88–

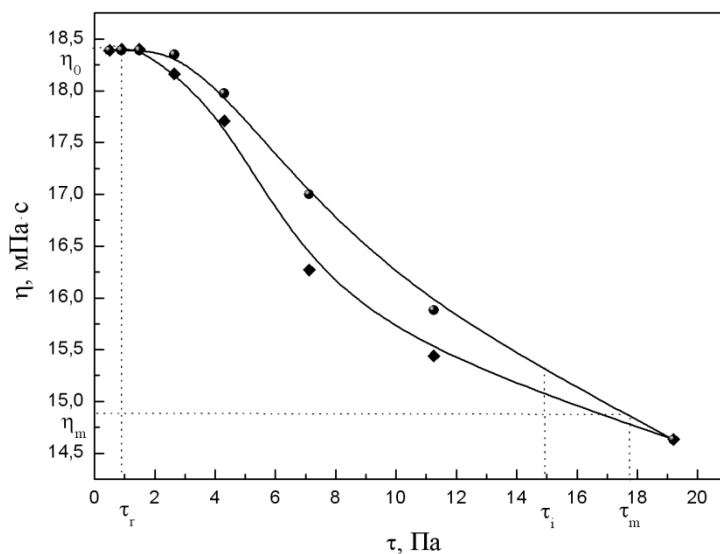


Рис. 3. Графики зависимости эффективной вязкости композиционной суспензии от напряжения сдвига: —●— построенный по формуле (1); —■— построенный по экспериментальным данным.

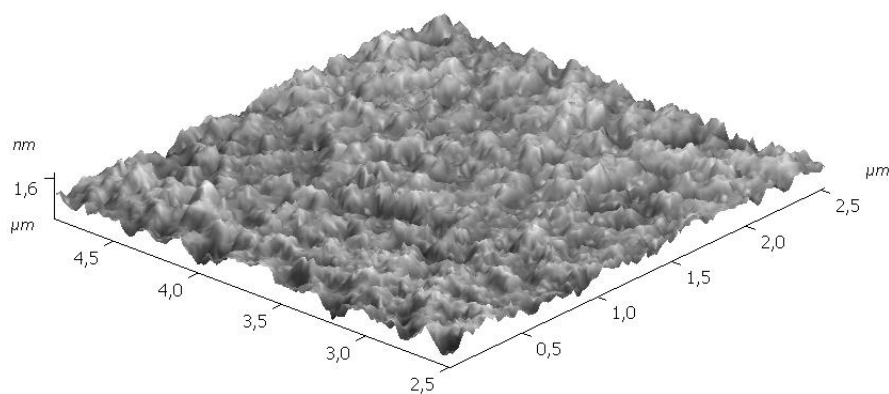


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности пластины монокристаллического кремния марки 100 КДБ (111) после полирования композиционной суспензией.

$7,84 \cdot 10^4$ Па. Конечная температура полировки — $51\text{--}52^\circ\text{C}$. Поверхность пластин после полировки исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис. 4). Композиционная суспензия работает в широком диапазоне температур ($20\text{--}50^\circ\text{C}$) не снижая своих полирующих свойств.

Таким образом, разработанная композиционная суспензия на ос-

нове наноразмерных частиц диоксида кремния с удельной поверхностью 50 м²/г и силикатного золя, дополнительно стабилизированная гидроокисью натрия, является тиксотропной структурированной системой и обеспечивает эффективное химико-механическое полирование на II-й стадии пластин монокристаллического кремния с величиной неровностей до 1,8 нм, а также имеет более низкую себестоимость по сравнению с зарубежными аналогами за счёт снижения затрат в 3–5 раз.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Chesters, *Solid State Technology*, **34**, No. 1: 73 (1991).
2. А. С. Артёмов, *Физика твердого тела*, **46**, вып. 4: 670 (2004).
3. Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, *Состав для полирования полупроводниковых материалов* (Заявка на патент РБ № а 20130711, МПК С09G 1/02, 2013).
4. А. А. Трапезников, Г. Г. Петржик, Т. И. Коротина, *Докл. АН СССР. Физ. химия*, **176**: 378 (1967).
5. П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов, *Реология тиксотропных систем* (Киев: Наукова думка: 1972).
6. М. Рейнер, *Реология* (Москва: Наука: 1965).

REFERENCES

1. S. Chesters, *Solid State Technology*, **34**, No. 1: 73 (1991).
2. A. S. Artyomov, *Fizika Tverdogo Tela*, **46**, Iss. 4: 670 (2004) (in Russian).
3. Ya. A. Kosenok, V. E. Gayshun, and O. I. Tyulenokva, *Sostav dlya Polirovaniya Poluprovodnikovyykh Materialov* (Application for a Patent of RB No. a 20130711, MPK S09G 1/02, 2013) (in Russian).
4. A. A. Trapeznikov, G. G. Petrzhik, and T. I. Korotina, *Dokl. AN SSSR. Fiz. Khimiya*, **176**: 378 (1967) (in Russian).
5. P. F. Ovchinnikov, N. N. Kruglitskiy, and N. V. Mikhailov, *Rheology of Thixotropic Systems* (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
6. M. Reiner, *Rheology* (Moscow: Nauka: 1965) (Russian translation).