

УДК 546.284-31:544.77

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ИОНООБМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Я. А. КОСЕНОК, В. Е. ГАЙШУН, В. В. ВАСЬКЕВИЧ,
О. И. ТЮЛЕНКОВА, А. А. МАЕВСКИЙ**

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Республика Беларусь

Т. А. САВИЦКАЯ, И. М. КИМЛЕНКО

Белорусский государственный университет, г. Минск

Разработана лабораторная установка для получения концентрированных композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния, в которой используется ионообменная технология. Исследованы структурно-реологические свойства полученных композиций. Установлены температурные зависимости плотности и pH композиций. Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры частиц диоксида кремния в композициях. Проведены производственные испытания композиций в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния.

Ключевые слова: ионный обмен, золь кремниевой кислоты, коллоидная композиция, ионообменная смола, атомно-силовая микроскопия, реология, полирующая суспензия.

CONCENTRATED COMPOSITIONS BASED ON NANOSIZED PARTICLES OF SILICON DIOXIDE OBTAINED BY ION-EXCHANGE TECHNOLOGY

**YA. A. KOSENOK, V. E. GAISHUN, V. V. VASKEVICH,
O. I. TYULENKOVA, A. A. MAYEVSKY**

Educational Institution "Francisk Skorina Gomel State University", the Republic of Belarus

T. A. SAVITSKAYA, I. M. KIMLENKO

Belarusian National Technical University, Minsk

A laboratory plant has been developed for producing concentrated compositions based on nanoscale particles of silicon dioxide, which uses ion-exchange technology. Structural and rheological properties of the obtained compositions were investigated. Temperature dependencies of density and pH of compositions are established. The size of silicon dioxide particles in the compositions was determined by atomic force microscopy. Production tests of compositions in the process of chemical-mechanical polishing of single-crystal silicon plates were carried out.

Keywords: ion-exchange, silica sol, colloidal composition, ion exchange resin, atomic force microscopy, rheology, polishing suspension.

Введение

Актуальность данного исследования обусловлена тем, что методы получения коллоидных композиций диоксида кремния лежат в основе многих современных технологий, связанных с производством материалов самого разнообразного назначения, обладающих уникальными свойствами и регулируемой структурой. На основе

коллоидных композиций диоксида кремния получено большое количество материалов: катализаторов и адсорбентов, покрытий и стекол, термоизоляционных и звукоизоляционных, пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, буровых растворов и реагентов и т. д. [1]–[3].

В настоящее время применяется несколько основных методов синтеза золей диоксида кремния:

- растворение элементарного кремния;
- кислотная нейтрализация растворимых силикатов;
- электродиализ;
- гидролиз соединений кремния;
- ионный обмен;
- диспергирование пирогенного кремнезема.

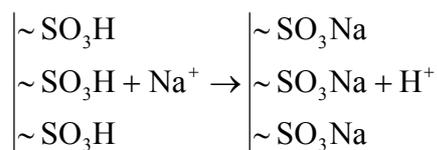
Одним из перспективных и наиболее распространенных методов получения гидрозолей на основе диоксида кремния является метод ионного обмена, основанный на использовании имеющих низкую стоимость растворов силиката натрия (метод Берда). По этой технологии получают концентрированные ультрадисперсные коллоидные композиции с частицами SiO_2 сферической формы и радиусом от 3 до 20 нм (и выше), монодисперсностью (отклонение от среднего радиуса частиц составляет несколько процентов). В отличие от способа нейтрализации, т. е. добавления в силикатный раствор свободной кислоты, при ионообменном способе в растворе не образуются продукты нейтрализации – соли-электролиты, способствующие агрегации частиц в сетки геля. Образованный раствор с зародышами золевых частиц стабилизируют, доводя pH до 8–9 в результате добавления раствора щелочи. Вид вводимой щелочи определяет тип кремнезоля по стабилизирующему катиону (Na^+ , K^+ , Li^+ или NH_4^+) [1].

Целью данной работы было исследование метода ионного обмена, получение гидрозолей диоксида кремния, определение их основных характеристик, а также возможность использования полученных композиций в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния.

Экспериментальная часть

Для получения композиций на основе наноразмерных частиц SiO_2 разработана установка, в которой используется ионообменная технология. Схема разработанной лабораторной установки представлена на рис. 1.

Композиция готовилась следующим образом. Жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$) разбавляют бидистиллированной водой в соотношении 1 : 4. Выше 7 должен быть pH полученного раствора жидкого стекла, что необходимо для процесса ионного обмена и для предотвращения процесса гелеобразования. Далее полученным раствором заполняют емкость 1. С помощью насоса 2 раствор жидкого стекла подается в ионообменную колонну 3, заполненную ионообменной смолой 4 – катионитом в H^+ форме. Взаимодействие раствора силиката натрия с катионитом, приводящее к обмену катиона натрия на протоны, при синтезе силикатного золя происходит по следующей реакции:



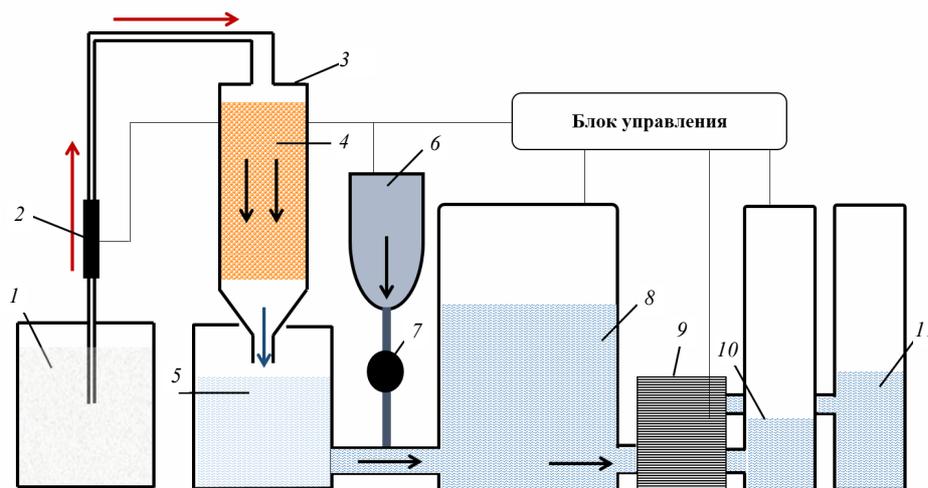


Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения композиций ионообменным способом:

- 1 – раствор жидкого стекла; 2 – насос; 3 – ионообменная колонна;
 4 – ионообменная смола; 5 – сборник кремниевой кислоты; 6 – стабилизатор;
 7 – дозировочный насос; 8 – золь SiO_2 ; 9 – мембранный блок для ультраfiltrации;
 10 – концентрированная композиция на основе частиц SiO_2 ; 11 – конденсат

Сущность метода заключается в способности некоторых материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении состав примесей воды. При ионном обмене сорбция воды из раствора ионов одного вида обязательно сопровождается переходом ранее сорбированных ионов другого вида в раствор. Таким образом, при ионном обмене ионы одного вида заменяются ионами другого. В нашем случае происходит замена натрия на катионы водорода. При этом образуется раствор кремниевой кислоты с $\text{pH} = 2,8 \div 3,0$, который поступает в сборник кремниевой кислоты 5. Образование зародышей золевых частиц диоксида кремния происходит при добавлении стабилизатора (раствора гидроокиси натрия или этилендиамина) 6 через дозировочный насос 7, что приводит к росту частиц до коллоидных размеров. В результате величина pH достигает значений $8 \div 10$. Необходимое количество щелочи определяется размером частиц SiO_2 : в раствор с меньшими частицами требуется добавление большего количества щелочи для стабилизации композиции. Далее раствор концентрируют, пропуская через ультраfiltrационную мембрану 9. Для очистки от сульфатов концентрированные композиции, стабилизированные гидроокисями щелочных металлов, можно пропустить через анионообменную смолу.

Полученная композиция представляет собой коллоидный раствор, состоящий из дисперсионной среды, т. е. воды, и дисперсной фазы, представляющей собой мицеллы аморфного кремнезема (рис. 2). Мицеллы кремнезоля, насыщенные молекулами воды, обладают полимерной природой, высокоразвитой поверхностью и большим количеством функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность и возможность модифицирования поверхности частиц путем адсорбирования различных ионов. Без добавления стабилизатора золь гелирует в течение 1–2 суток, в результате образуется силикагель (рис. 3), который после высушивания может найти применение как универсальный адсорбент в промышленности и в быту.



Рис. 2. Концентрированная композиция на основе частиц SiO₂ размером 10–40 нм



Рис. 3. Влажный силикагель

Динамическую вязкость полученных композиций изучали с помощью ротационного вискозиметра REOTEST 2.1 с использованием цилиндрической системы в диапазоне скоростей сдвига от 9 до 1312,2 с⁻¹. Морфология частиц SiO₂ в композициях исследовалась с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (АСМ) SOLVER Pro 47-PRO (фирма NT-MDT). Для этого образцы композиций 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

Характерной чертой многих коллоидов является не только тенденция к ориентации частиц и их взаимодействию друг с другом или с молекулами дисперсионной среды, но и то, как этот процесс протекает во времени. Взаимодействие между частицами SiO₂ приводит к возникновению водородных связей между ними и образованию в системе трехмерной сетчатой структуры (гель). По сравнению с силами, действующими внутри частиц, эти водородные связи относительно слабы, они довольно легко разрываются, когда суспензия подвергается сдвигу в течение длительного времени. Под воздействием постоянной скорости сдвига сетка разрушается, и вязкость асимптотически снижается, достигая при данной скорости сдвига самого низкого уровня. Такой минимальный уровень вязкости соответствует композиции в состоянии золя. Тиксотропная жидкость имеет возможность восстанавливать свою структуру всякий раз, когда она остается в покое в течение определенного периода времени. Для полученных коллоидных композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния характерна быстрая скорость восстановления (мгновенная тиксотропия), что имеет большое значение для проведения различных технологических процессов (рис. 4).

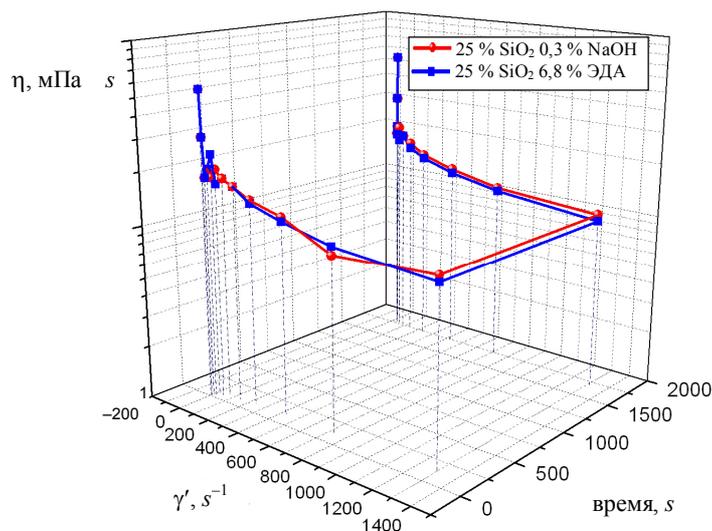


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и времени для концентрированных композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния

Дальнейшие исследования композиций проводились с целью установления влияния внешних параметров на свойства полученных гидрозолей. Таким важным параметром при транспортировке, хранении и использовании композиций является температура. Ниже представлены температурные зависимости основных характеристик полученных коллоидных композиций (рис. 5).

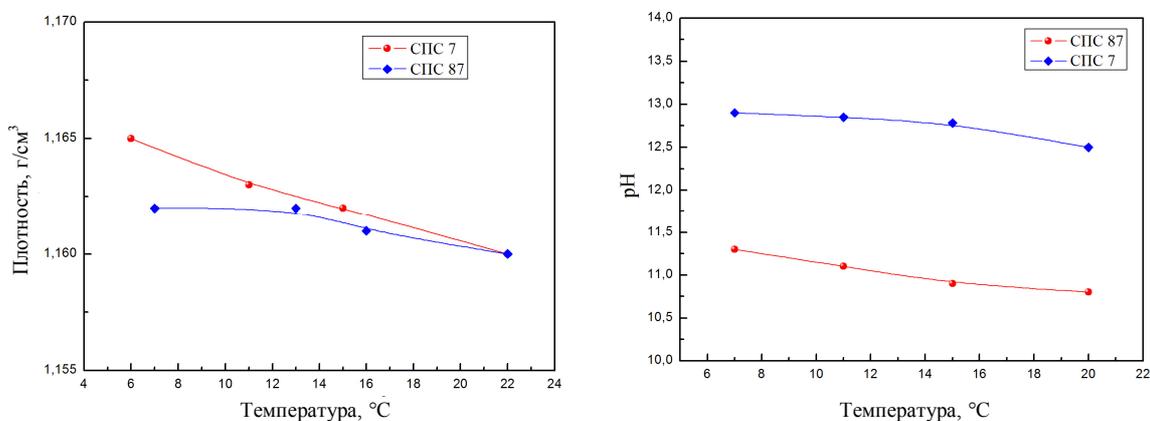


Рис. 5. Температурные зависимости реологических характеристик концентрированных композиций на основе наноразмерных частиц диоксида кремния: образец СПС 7 стабилизирован гидроокисью натрия, образец СПС 87 – этилендиамином

Методом атомно-силовой микроскопии была изучена морфология частиц SiO₂ в полученных на установке концентрированных ультрадисперсных коллоидных композициях. Коллоидные композиции, полученные ионообменным способом, состоят из однородных по размеру сферических частиц диаметром 50 нм, рассчитанным с помощью программы Gwiddion по АСМ-изображениям (рис. 6, 7).

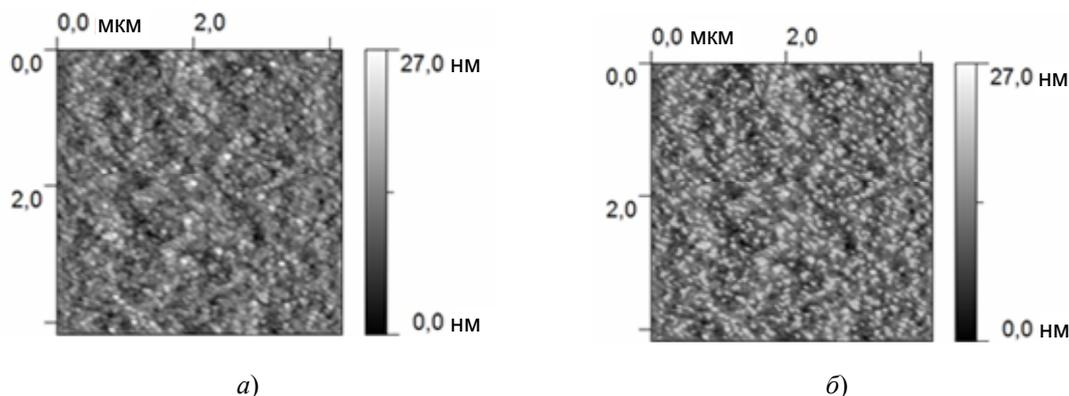


Рис. 6. АСМ-изображение (а) и маска (б) высушенного остатка композиции, полученной по ионообменной технологии

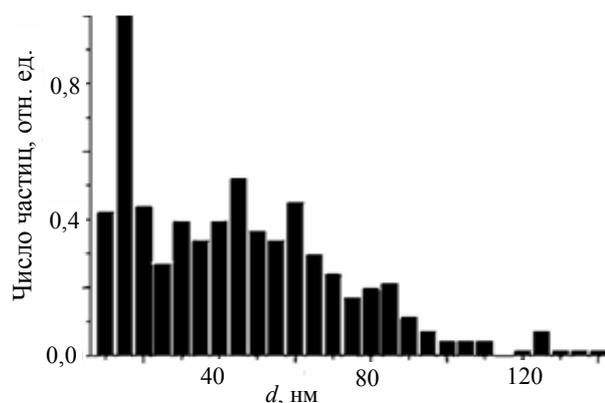


Рис. 7. Распределение частиц по размерам для композиции, полученной по ионообменной технологии

На открытом воздухе коллоидная композиция, стабилизированная гидроокисью натрия, гелирует в течение 3–5 суток, проявляя тем самым агрегативную неустойчивость. Коллоидная композиция, стабилизированная этилендиамином, более длительное время остается стабильной. Воздействие стабилизаторов различной химической природы ведет к различным механизмам структурообразования в коллоидных композициях, что позволяет управлять этими процессами и получать материалы с заранее заданными свойствами. Но так как эти композиции, как было установлено, обладают мгновенной тиксотропией, перед применением их необходимо достаточно хорошо размешать, либо провести дополнительно ультразвуковую обработку. Стабильность композиций без доступа воздуха составляет не менее 6 месяцев.

Одно из применений коллоидных ультрадисперсных композиций состоит в использовании их в качестве полирующих суспензий в процессе химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния [5]. Испытания коллоидных композиций проводили на филиале «Камертон» ОАО «Интеграл» (г. Пинск) на операции суперфинишной полировки пластин монокристаллического кремния в производственных условиях завода.

Из композиции СПС-7 была приготовлена рабочая полирующая суспензия путем разбавления исходной деионизованной водой в соотношении 1 : 10. Плотность разбавленной суспензии составила $1,010 \text{ г/см}^3$, $\text{pH} = 10,8$. Испытания проводились на станках Ю1МЗ.105.016 «Ладья» № 2 на полировальниках типа «сигаль». Режимы испытаний приведены в таблице.

Режимы испытаний композиции, полученной по ионообменной технологии

Марка станка	P , кгс/см ²	Марка пластин	Время съема, мин	Величина съема, мкм	Удельный съем, мкм/мин	Конечная температура полировки, °С
Ю1МЗ.105.016	0,6–0,8	КДБ 10(111); КЭФ 4,5(100)	10–12	0,8–1	0,06–0,1	51–52

После прохождения партий пластин по всему маршруту обработки проводилось сравнение геометрических параметров и параметров внешнего вида пластин. Существенные отличия по качеству пластин не обнаружены. Внешний вид пластин – на уровне текущих. Процент реставрации составил $17 \div 23$ %.

Заключение

На основании приведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана лабораторная установка для получения концентрированных композиций на основе наноразмерных частиц SiO₂ сферической формы, в которой используется ионообменная технология. Ионообменная технология не требует дорогостоящего оборудования. Исходными веществами выступают широко распространенные и дешевые материалы, такие, как жидкое стекло и ионообменная смола. Получаемые композиции на основе SiO₂ содержат частицы минимально возможных размеров, однородны по фазовому и элементному составу, высокостабильны, просты в приготовлении и использовании, дешевы и экологически безопасны.

2. Проведены исследования структурно-реологических свойств композиций. Установлено, что композиции обладают мгновенной тиксотропией, и перед применением их достаточно будет хорошо размешать, либо провести дополнительно ультразвуковую обработку. С помощью атомно-силовой микроскопии определено, что композиции, полученные ионообменным способом, состоят из однородных по размеру сферических частиц диаметром 50 нм.

3. Испытания композиций в производственных условиях подтвердили пригодность их использования в качестве полирующих суспензий на финишной стадии полировки пластин монокристаллического кремния.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание 2.1.04.06).

Литература

1. Брыков, А. С. Силикатные растворы и их применение : учеб. пособие / А. С. Брыков. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2009. – 54 с.
2. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн ; пер. с англ. под ред. В. П. Зломанова. – М. : БИНОМ, 2009. – 400 с.
3. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Ч. 2. – 1128 с.
4. Manual pages // Офиц. сайт Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM). – 2014. – Mode of access: <http://www.gwyddion.net>. – Date of access: 12.05.2022.
5. Babu, S. Advances in chemical mechanical planarization (CMP) / S. Babu. – Sawston : Woodhead Publishing, 2017. – 536 с.