

Применение наноалмазов

Наноалмазы для полирования

© А.С. Артёмов

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: artpol@mail1.lebedev.ru

Приводятся результаты полирования поверхности 23 твердотельных материалов, отобранных по химическому составу, способам получения, структуре, электрическим свойствам, твердости, реакционной способности и применению, суспензиями нанодисперсных алмазов (НДА) детонационного синтеза различных производителей. Сравнение шероховатости рельефа полученных поверхностей методом атомно-силовой микроскопии с поверхностями этих же материалов, полированных алмазными синтетическими микропорошками (АСМ 1/0, 0.25/0, 0.1/0) и химико-механическим полированием (ХМП) аморфным коллоидным кремнеземом, позволило выявить ряд особенностей воздействия стабильных суспензий НДА, а именно: эффект полирования, эффект царапания, эффект пластического течения поверхностных слоев, эффект ХМП и эффект влияния агрегатного состояния твердых частиц. Показано, что полирование НДА сопровождается наночастицами, т.е. является механическим и может быть нивелировано введением в суспензию соответствующих травителей. Но только использование нанометрических аморфных частиц не вносит деформаций в поверхностный слой материалов.

Применение ультра- и нанодисперсных алмазов (УДА и НДА) в современной электронной технике актуально как для развития теории и технологии полирований твердотельных материалов, так и для развития различных областей электроники.

Первый аспект заключается в том, что попытки применения алмазов детонационного синтеза для полирования поверхности материалов [1–4], несмотря на кажущуюся очевидность, не привели к использованию в промышленном масштабе по двум причинам: во-первых, при эмпирическом подходе не учитывались физико-механические процессы, происходящие в элементарных актах контакта нанокристаллических частиц с поверхностью твердых тел; и во-вторых, экспериментальные подходы опирались на принцип механического полирования (МП), когда более твердая частица минимального размера воздействует на менее твердый материал без учета коллоидно-химических представлений, являющихся одной из основ химико-механического полирования (ХМП). Поэтому остается неясным, какое из двух свойств твердых частиц — минимальный размер (коллоидный диапазон дисперсности) или агрегатное состояние (аморфное или кристаллическое) — является ответственным за образование поверхности, совершенной в геометрическом (минимальная шероховатость) и структурном (отсутствие микроцарапин) отношении.

Второй аспект характерен тем, что переход от субмикронных к нанометрическим размерам топологических элементов в микро- и оптоэлектронике является необходимым этапом разработки новых приборов с применением поверхностных слоев толщиной 5–15 нм и минимальным геометрическим рельефом от долей до нескольких единиц нанометра. Кроме этого, высокая гео-

метрическая и структурная однородность поверхности на площадях в десятки и сотни см² важна для получения высококачественных диэлектрических и эпитаксиальных слоев, литографии, напыления, для стабилизации электрофизических свойств поверхности и т.п. Поэтому данная работа логически укладывается в последовательность технологических процессов современной электроники: нанополитрование—наноэпитаксия—наноструктуры.

Цель работы состоит в получении экспериментальных результатов для ответов на четыре основных вопроса: какие материалы могут явиться перспективными для полирования УДА; каковы физико-химические особенности и возможности применения УДА в процессах полирования поверхности твердых тел; в каких областях современной промышленности может быть востребована высокопрецизионная поверхность, полученная с помощью УДА; и каковы экономические преимущества использования УДА по сравнению с существующими технологиями полирования.

1. Методика

1.1. УДА. Применялись УДА и НДА различных производителей, изготовленные по оригинальным технологиям в виде порошков, суспензий и паст. В экспериментах использовались как фирменные продукты, так и суспензии, разработанные на их основе (табл. 1).

1.2. М а т е р и а л ы. Они выбирались с учетом ряда существенных критериев и областей применения (табл. 2 и 3), причем кроме полирования композициями УДА материалы подвергались сравнительному механическому полированию (МП) алмазными синтетическими микропорошками (АСМ) 1/0, 0.25/0, 0.1/0 и ХМП

Таблица 1. Продукты УДА для полирования материалов

№ п/п	Фирма изготовитель	Название продукта	Содержание твердой фазы, % wt.	Размер агрегатов или частиц, nm	pH	Устойчивость к оседанию, месяц	Характеристика суспензии
1	„Alit“ г. Киев	pdd	1.8	500–1000	6	12	Суспензия из порошка
2	То же	» »	1.0	» »	» »	» »	То же
3	То же	swp 1–3/12	1.8	1000–3000	12	12	Суспензия из компактированных агрегатов
4	То же	» »	1.0	» »	» »	» »	То же
5	„Синта“ г. Минск	S _n -1.4	1.4	4–6	7	3	Нейтральная водная суспензия из 8% wt. водной суспензии
6	То же	S _{bas} -1.4	1.4	» »	12	» »	Основная водная суспензия из 8% wt. водной суспензии
7	То же	S _{ac} -1	1	» »	2	» »	Кислая водная суспензия из порошка
8	СКТБ „Технолог“ С.-Петербург	УДА–СТВ (UDD–СТВ)	2–4	300–500	7	1	Водная суспензия, обработанная в УЗ
9	То же	УДА–ТАН (UDD–ТАН)	5–10	до 100	7	< 1	Расслаивающаяся водная суспензия
10	То же	УДА–СТП (UDD–СТП)	7			< 1	Расслаивающаяся водно-спиртовая суспензия
11	„САКИД“ С.-Петербург	0.25/0		до 250	7	–	Водная суспензия (непрозрачная взвесь) из статических алмазов
12	То же	0.1/0		до 100	7	–	То же

Таблица 2. Материалы для полирования УДА по критериям и областям применения

Химический состав	элементарные: Si, Ge, W, Mo, Nb, Cu оксиды: α -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ (ZOY) кислородосодержащие: Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG), Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG), LiNbO ₃ (LNO), MgO:Al ₂ O ₃ (MgAl ₂ O ₄), SrTiO ₃ фториды: CaF ₂ карбиды: SiC нитриды: AlN, Si ₃ N ₄ твердые растворы: группы A ² B ⁶ , A ³ B ⁵
Способ получения	метод Чохральского: Si, Ge, Nb, LiNbO ₃ , GGG, A ³ B ⁵ метод Вернейля: MgAl ₂ O ₄ модифицированный метод Киропулоса: α -Al ₂ O ₃ направленная кристаллизация: YAG, CaF ₂ плавление в холодном контейнере: ZOY электронно-лучевая бестигельная зонная плавка: W, Mo сублимация из газовой фазы: CdS, ZnSe CVD: ZnSe (поликристалл) полусухое прессование с последующим спеканием: AlN
Структура	кристаллы кубической, гексагональной тригональной сингоний: W (100)(111), Mo (100)(101), Nb (100), Si (100), Ge (111); CdS (0001), ZnSe (100), GaAs (100), GaSb (100), GGG (111), YAG (111), LNO _y + 127°, SrTiO ₃ (100) и бикристаллы, α -Al ₂ O ₃ (0001), ZOY (100), SiC:6H, CaF ₂ (111) поликристаллы: Si, Cu, ZnSe CVD аморфные: SiO ₂ (KY-1), стекло К-8 композиты: керамика AlN
Электрические свойства	проводники: W, Mo, Nb, Cu полупроводники: Si, Ge, типа A ² B ⁶ , A ³ B ⁵ , SiC диэлектрики: SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , CaF ₂ , α -Al ₂ O ₃ и др.
Применение	микроэлектроника оптоэлектроника акустоэлектроника ВТСП электроника оптика

Таблица 3. Твердость материалов, подвергнутых полированию суспензиями наномалмазов

№ п/п	Материал	Твердость по Моосу	Микротвердость H , kgf/mm^2
1	CaF_2	4.0	168
2	LiNbO_3	5.5	450–500
3	$\text{Cd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	6.5	
4	SiO_2	7.0	770
5	Si	7.0	1100
6	$\text{ZrO}_2:\text{Y}$	8.0	1455, (111) 1532, (110) 1694, (100)
7	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	8.5	1550, ХП (100) 1770, МП, (100) 1720, ХП (111) 1930, МП, (111)
8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.0	2200, $\perp C$ 1940, $\parallel C$
9	$\text{SiC}:6H$	9.25–9.5	2350, (0001)

композициями аморфного коллоидного кремнезема, являющимися, как правило, двумя стадиями изученного и широко апробированного в электронной технике и оптике предфинишного и(или) финишного полирования. Время полирования УДА (НДА) на каждой операции подготовки образцов составляло от 3 до 12 h. Образцы имели различную форму и геометрические размеры как для дальнейшего непосредственного применения,

так и для экспериментальных исследований; точность кристаллографической ориентации была $< 1^\circ$.

1.3. **Оборудование.** Использовались станки с различной кинематикой для индивидуальной и групповой обработки: В1М3, СПП-2М, ШП-350, 4ПД-200, СД-150, Malvern Multipol и др.

1.4. **Полировальные материалы.** Применялись полировальные материалы двух типов: тканые — на основе полиэфира (ПЭ), полипропилена (ПП), полиамида (ПА), смешанные (ПЭ+ПА) и ряд специфических; нетканые — типа politech, поливела, искусственной кожи и др. Они имели различную механическую прочность, химическую устойчивость, толщину, обработку поверхности и наполнители.

1.5. **Методы исследования поверхности.** Шероховатость рельефа изучалась методом оптической микроскопии (МИИ-4 и др.), а технологический контроль осуществлялся визуально и микроскопом МБС; атомно-силовая микроскопия (AFM, Nanoscope-IIIa) применялась в режиме height и deflection для анализа сверхгладких поверхностей, критерием являлась величина u_{av} — среднеквадратическое отклонение высот неровностей на определенной длине профилографического сечения. Обычно изучалось от 3 до 12 участков каждого образца с особенными и типичными компонентами рельефа в виде двумерных (или трехмерных) изображений квадратных участков площадью s со сторонами от 0.3 до 13 μm . Обработка изображений производилась с помощью программы ФемтоСкан (Центр перспективных технологий, Москва).

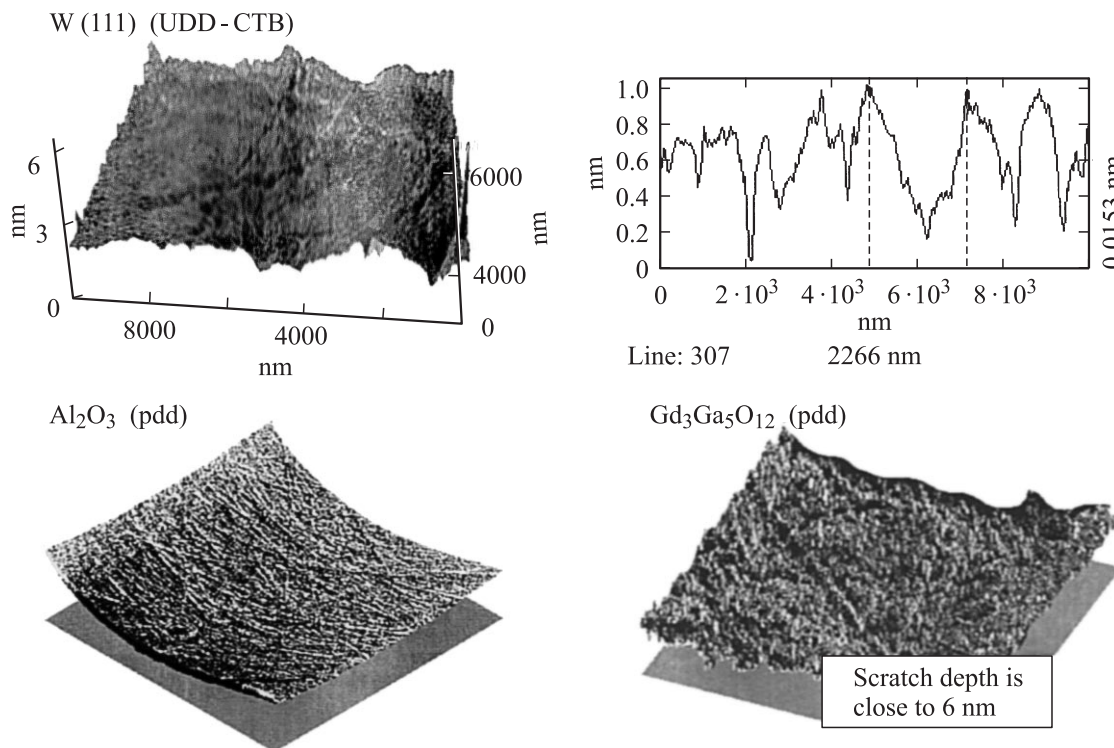


Рис. 1. Процесс полирования поверхности материалов суспензиями нанометрических алмазов.

2. Результаты и их обсуждение

Механическая энергия в виде контактных импульсов абразивных частиц при трении вызывает на поверхности твердых тел (ТТ) изменение морфологии рельефа, кристаллической и электронной структуры, а также ее химического состава. При переходе от микро- к наноразмерным абразивным частицам возрастает локализация контактов, в которых материал подвергается многократной упругой и пластической деформации. Из трех основных свойств поверхности материалов (геометрических, структурных и химических) в данной работе внимание было сосредоточено только на шероховатости рельефа, параметре y , как на одном из многих геометрических стандартизированных параметров, и на некоторых особенностях деформации поверхности при микро-абразивном воздействии. Обнаружены следующие особенности взаимодействия УДА с поверхностью ТТ.

2.1. Процесс полирования. При соответствующем подборе режимов обработки и полировальников на большинстве станков на всех материалах наблюдалось выравнивание рельефа с образованием зеркальной ровной поверхности без макродефектов (сколов и трещин). Полирование протекает одновременно с процессом удаления (съема) материалов. Скорость съема зависит от типа станка и полировальника, от режимов, предварительной обработки и твердости материала; она изменяется в широких пределах и является одной из целей разработки технологии полирования.

При полировании АСМ 1/0 на поверхности материалов образуются сплошные прямолинейные царапины, занимающие всю площадь образцов и пересекающие ее в различных направлениях. Особенностью полирования суспензиями УДА является то, что характер царапин резко меняется (рис. 1) (например, для W, Ge, α -Al₂O₃, ZOY и др.) и наблюдаются царапины различных видов: равной ширины, расширяющиеся в середине или сужающиеся к одному из концов, штрихпунктирные или в виде точек (сполировываемые), короткие (много меньше диаметра образца) и длинные (прямолинейные и дугообразные); обычно царапины не занимают всю площадь и есть обширные области без оптически разрешаемых мелких царапин.

На всех поверхностях имеются участки с глубокими царапинами (Ge — 0.68 nm (суспензия S_n-1.4), GGG — до 6.0 nm (суспензия pdd), AlN-3.2 — 0.8 nm (суспензия УДА-СТВ) и др.) и большими перепадами выступ-впадина (h_{\max}): Ge — 19.8 nm (0.1/0), W — 66 nm (1/0), STO — 7.7 nm (0.1/0), CdS — 0.9 nm (0.25/0). Однако во всех случаях проявляется четкое уменьшение y_{av} в несколько раз с уменьшением размера алмазных частиц от микро- до наноразмеров: для Si — 10–18 nm (pdd), Ge — 0.7 nm (S_n-1.4), W — 0.5 nm (S_n-1.4), YAG, ZOY, LNO — до 0.8–0.7 nm (pdd) и др. Наблюдаются также участки, сечения которых дают десятые доли (0.3–0.2 nm) значения y_{av} и даже сотые, как для грубых обработок (АСМ 1/0, 0.25/0, 0.1/0), так и для обработок УДА. Однако для первых из них такие участки менее

характерны, чем для вторых; к тому же значения y_{av} зависят от выбора направления сечения. Поэтому величина y_{av} не отражает реального состояния рельефа и особенностей формирования его шероховатости, для чего целесообразно также учитывать ширину (l) больших и малых царапин, шероховатость их стенок, а также шероховатость коротких и сравнительно длинных горизонтальных участков длиной от 0.3 до 14 μm .

2.2. Процесс царапания. Анализ изображений АФМ (рис. 2) с очевидностью показывает, что полирование с помощью УДА (НДА) всех материалов независимо от их твердости и других свойств протекает с образованием наночастиц, ширина которых наряду с y_{av} также уменьшается с уменьшением размера алмазных частиц: для W, 1/0, $l = 1.7\text{--}3\ \mu\text{m}$, УДА-СТВ, $l = 2.2\ \mu\text{m}$, S_n-1.4, $l = 0.15\ \mu\text{m}$; для CaF₂: 1/0, $l = 1.8\ \mu\text{m}$, 0.25/0, $l = 0.5\ \mu\text{m}$, S_n-1.4, $l = 0.1\ \mu\text{m}$. Округленность краев царапин и узких промежутков между ними (Ge (S_n-1.4), KY-1, LNO, GGG и ZOY (pdd)) по сравнению с их формой после полирования с помощью алмаза 1/0 свидетельствует о том, что их образование происходит преимущественно с оттеснением материала вдоль поверхности (тангенциально). Тот факт, что l при полировании суспензиями S_n-1.4 и УДА-СТВ значительно больше размера частиц, свидетельствует о формировании рельефа под воздействием как первичных частиц (y_{av} , h_{\max}), так и их агрегатов. Причем соотношение участия этих двух факторов несколько отличается для разных материалов и составов композиций. Для обработки Ge, CdS, STO и других материалов суспензиями 0.1/0 значения l коррелируют со средними размерами частиц и их агрегатов, в то время как величины h_{\max} не превышают 20 nm, а значения y_{av} составляют единицы nm. В случае применения pdd, где размеры агрегатов первичных наноразмерных частиц, полученные спеканием, равны 1–3 μm , наблюдаются подобные особенности: l изменяется от десятых долей до единиц μm при y_{av} в десятки и единицы nm. Следовательно, если полирование УДА наносит на поверхность царапины микро- и наноразмеров, то их удаление и одновременное образование нанощероховатости происходит преимущественно за счет воздействия первичных частиц и распада агрегатов на отдельные частицы. А в динамическом процессе разрушения такого масштаба наноразмерной шероховатости должны соответствовать наноразмерные продукты износа [5].

2.3. Процесс пластического течения. На поверхности ряда кристаллов после полирования субмикронными и наноалмазными суспензиями (ZnSe (100) (0.25/0), CdS и STO (0.1/0), ZOY (pdd) и Ge (S_n-1.4)) были обнаружены округлые выпуклости, плоские участки, разделенные пологими углублениями или извилистыми линиями (рис. 3), профилограммы которых не имели характерных острых флуктуаций шероховатости. Скорее, они напоминали волнистость с длиной волны субмикронных размеров, h_{\max} в единицы и десятки nm и y_{av} в десятые доли и единицы nm (рис. 3). Оставшиеся царапины, например на Ge, имели

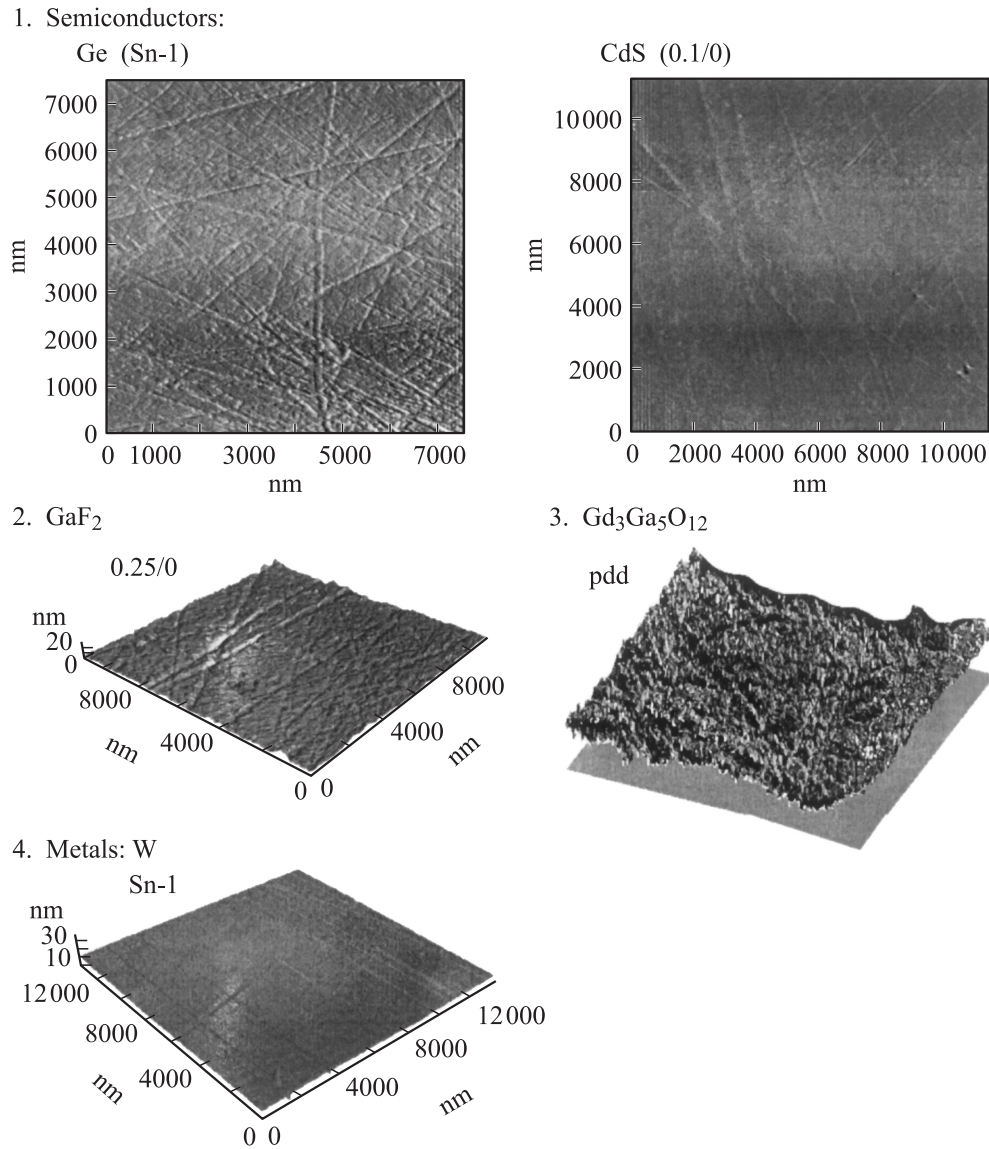


Рис. 2. Поверхности материалов с наночастицами после полирования нейтральными суспензиями НДА.

весьма пологие края и состояли из плотно соединенных округлостей, плоские участки которых имели величину $y_{av} \ll 1$ nm.

Обнаруженные особенности рельефа можно объяснить процессом пластического течения поверхностных слоев кристаллов, возникающим вследствие образования высоких локальных температур и при слабом теплоотводе из зоны контактных актов, приводящем к ее интегральному разогреву. Это опирается на выводы [6], где было установлено, что при микроабразивном полировании происходит образование дислокаций, которое протекает в условиях возникновения локальных температур, равных значениям температурного порога пластичности: порядка 500°C для Ge и 700°C для Si. По данным [7–9], процесс полирования Si с использованием абразивных частиц размером $0.25\text{--}0.8\ \mu\text{m}$ и меньше с учетом анизотропии разрушения не сопровождается хрупким разрушением. Иными словами, такая обработка

обуславливает создание структурных (линейных) дефектов в приповерхностном слое, а сферическая форма частиц способствует протеканию упругого их контакта с поверхностью. Следовательно, сочетание размера частиц (нанометрические) и формы (округлая), условий их перемещения по поверхности, контролирующих величину трения в контактной зоне (технологические режимы, типы полировальников), возрастание роли жидкостного трения и одновременное удаление возникающих макро- и линейных дефектов (химически активные водные суспензии определенной концентрации НДА) — все эти факторы должны способствовать уменьшению шероховатости обрабатываемых поверхностей и снижению (или исключению) условий возникновения приповерхностных структурных дефектов.

2.4. Процесс ХМП. На рис. 4 показаны поверхности некоторых материалов после воздействия химически активных суспензий НДА. Видно, что на поверхности

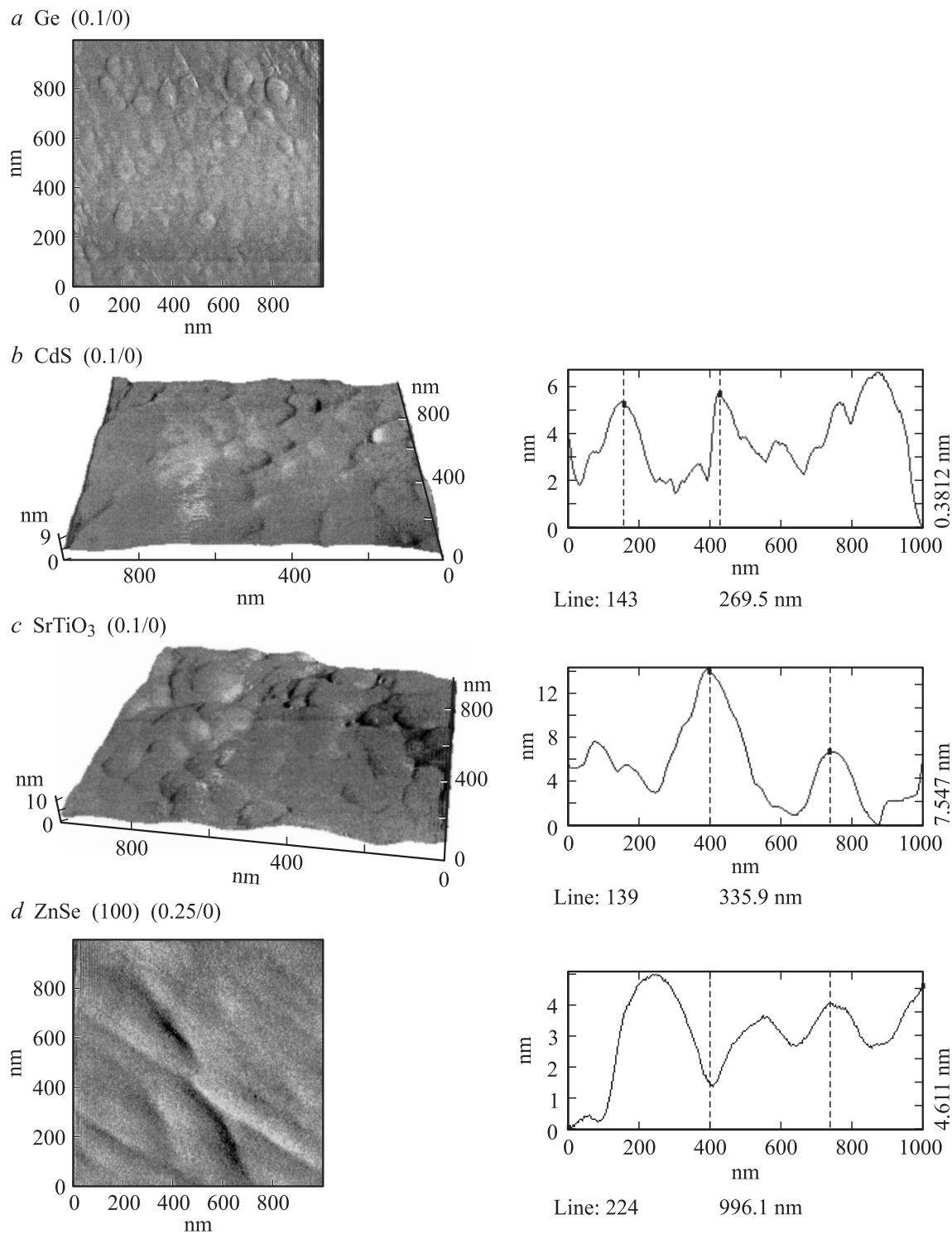


Рис. 3. Процесс пластического течения поверхности материалов при полировании суспензиями УДА.

материалов y_{av} значительно меньше по сравнению с МП нейтральными суспензиями НДА той же концентрации. Но эффект полирования проявляется различно для разных материалов: от практически идентичного ХМП аморфным кремнеземом (CaF_2 , LNO, Si_3N_4) до ХМ процесса с явным преобладанием МП (YAG, GGG, KY-1). Причем крупные царапины, вносимые на поверхность

крупными частицами УДА, удаляются медленно (STO, ZOY) и сопровождаются появлением новых. Действительно, активация суспензий НДА (УДА) соответствующими химическими травителями меняет механический характер воздействия на химико-механический в методических условиях МП, т.е. при высоких скоростях течения и неламинарности потоков, при закреплении

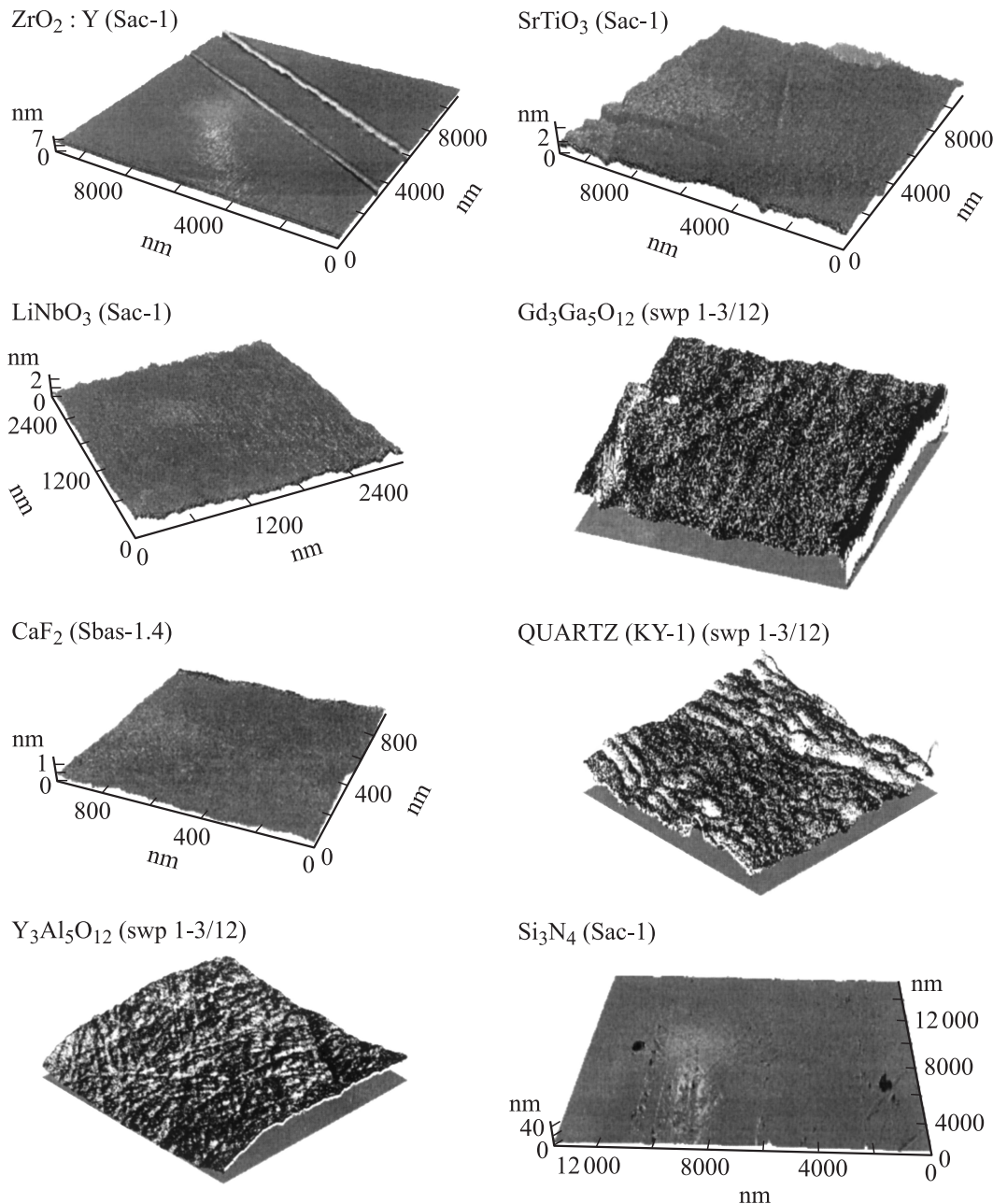


Рис. 4. Процесс ХМП некоторых материалов, полированных химически активными суспензиями НДА.

или перемещении твердых частиц. Естественно, что частицы должны быть максимально моносферны, т.е. строго фракционированы по размерам, а их концентрация в рабочей зоне по всей площади образцов и в каждой локальной точке в каждый момент времени должна быть постоянной (седиментационная устойчивость суспензий). Тогда за счет ХМ процессов возрастает удельная поверхность материалов (еще более снижается средняя шероховатость и увеличивается ее однородность по площади), а ее измельчение до наноразмерных механических и химических продуктов износа и возрастающая доля упругой деформации за счет растворения образующихся структурных дефектов приводят к интенсификации процесса и, что особен-

но важно, к снижению температуры, необходимой для протекания химического растворения (ZOY, LNO, SiC, α -Al₂O₃).

2.5. Влияние агрегатного состояния твердых частиц. Полученные результаты позволяют ответить на один из главных вопросов современного полирования: что важнее для получения наиболее совершенной поверхности — размер твердых частиц или их агрегатное состояние (нанокристаллическое или аморфное) (рис. 5). В геометрическом отношении больших различий в абсолютных значениях у для двух сравниваемых процессов не наблюдается, хотя количество относительно глубоких наноразрывов и неоднородность у по площади в случае использования даже стабильных

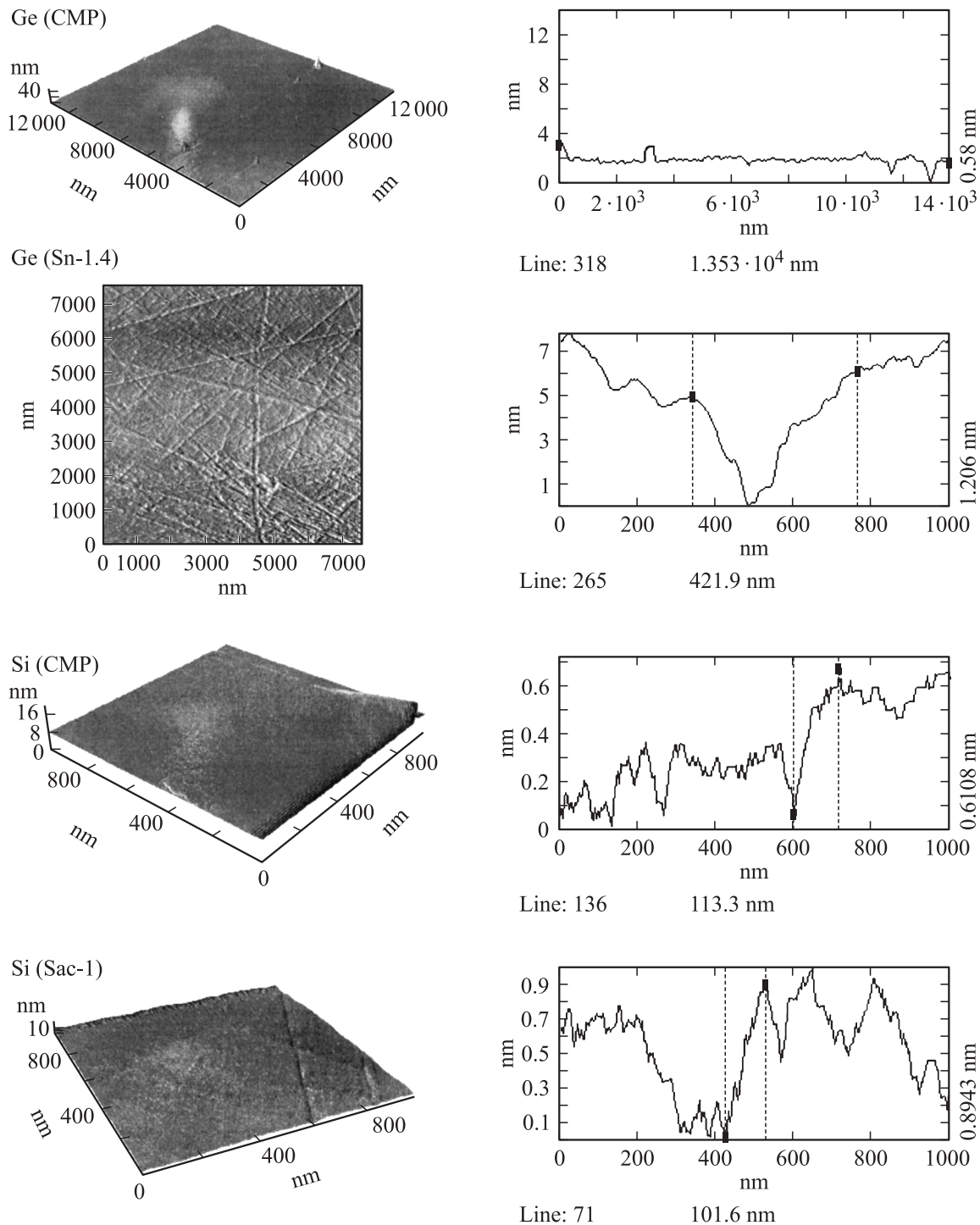


Рис. 5. Влияние агрегатного состояния наноразмерных твердых частиц на рельеф и структуру Ge и Si.

суспензий НДА несколько выше, чем после коллоидно-химического полирования (КХП) аморфными сферическими частицами. В структурном отношении выводы очевидны только для процесса нано- и микроцарапания (значения h_{\max} и l), а строение тонкой приповерхностной области после полирования НДА необходимо изучать современными методами. Однако на основании работ по наноиндентированию [10] можно полагать, что при сни-

жении нагрузок на индентор до $10 \mu\text{N}$, что соответствует уменьшению размера алмазных частиц до 10 nm (S_n -1.4, S_{bas} -1.4, S_{ac} -1), создающих отпечатки в Si размером до 100 nm, следует ожидать снижения доли дислокационных механизмов в процессах массопереноса, особенно на начальных стадиях индентирования, и увеличение доли вакансионно-межузельного механизма. Изучение этих процессов на приборе, совмещающем AFM и на-

ноиндентирование, позволит точнее показать особенности формоизменения в поверхностных слоях различных материалов в процессах полирования НДА. Однако сейчас достоверно то, что в отличие от полирования суспензиями НДА ХМП аморфными частицами таких же размеров не вносит макродефектов (царапин) и дислокаций обработки в поверхностный слой.

Таким образом, можно сформулировать некоторые требования к УДА при применении в технологии полирования:

1) они должны быть тщательно фракционированы по размерам частиц, например до 10 nm, 10–50 nm и т.д. после экспериментальной проверки в технологии полирования;

2) для создания полировальных композиций УДА предпочтительнее сохранять в виде водных суспензий;

3) УДА должны иметь воспроизводимые от партии к партии поверхностные и объемные физико-химические свойства;

4) они не должны содержать химические примеси в соответствии с требованиями микроэлектроники во избежание поверхностных загрязнений;

5) по цене они должны быть сопоставимы с алмазными микропорошками и пастами статического синтеза.

Полирование суспензиями НДА, кроме рассмотренных материалов, перспективно и для других твердых тел: в кремниевой микроэлектронике (планаризация и др.), оптоэлектронике, акустоэлектронике и ВТСП электронике (подготовка подложек моно- и бикристаллов и др.), лазерной технике (изготовление резонаторов), оптике (германиевая ИК оптика и др.), точном машиностроении (высокопрецизионная металлообработка) и многих других областях современной промышленности.

В основе экономической эффективности использования НДА лежит достижение более низкой себестоимости их получения по сравнению с себестоимостью синтетических микроалмазов и увеличение объемов выпуска до нескольких тонн в год.

Список литературы

- [1] Т.М. Губаревич, В.Ю. Долматов. ЖПХ **66**, 8, 1878 (1993).
- [2] В.Ю. Долматов. Успехи химии **70**, 7, 687 (2001).
- [3] Т.М. Губаревич, В.Ю. Долматов. Патент № 2082 738 БИ, 18, 141 (1997).
- [4] А.А. Захаров, В.А. Юзова, Н.В. Эристова. Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.). Красноярск (1990).
- [5] Л.С. Цеснек, Ю.И. Коган, Е.М. Фетисова, Л.А. Бибикина. ОМП **12**, 32 (1982).
- [6] J. Jda. Сеймицу кикай **29**, 6, 444 (1963).
- [7] R. Stickler, Y.R. Booker. Phil. Mag. **8**, 89, 859 (1963).
- [8] R. Stickler, Y.R. Booker. J. Electrochem. Soc. **111**, 4, 485 (1964).
- [9] А.С. Артёмов, С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров. V Всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин (1975). 201 с.
- [10] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. Письма в ЖЭТФ **60**, 10, 722 (1994).