

УДК 66.043.15:669.782/.783

КОНТЕЙНЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА С ДОБАВКАМИ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3

© 2024 г. Е. Ю. Подшибякина¹, *, А. Ф. Шиманский¹, М. Н. Васильева¹,
М. М. Симуни¹, Р. Г. Еромасов¹, Т. В. Бермешев¹

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: podshibyakina.elenka@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

Изучено влияние нановолокон Al_2O_3 на свойства керамики из плавленного кварца, используемой в производстве контейнеров для расплава полупроводниковых материалов. Установлено, что добавка от 0.05 до 0.15 мас. % нановолокон оксида алюминия приводит к увеличению механической прочности керамики, полученной методом шликерного литья. Прочность на сжатие керамического материала при добавлении 0.15 мас. % нановолокон после спекания при температуре 1200°С возрастает от 90 ± 4 до 143 ± 9 МПа, прочность на изгиб при этом изменяется от 28 ± 2 до 42 ± 3 МПа.

Ключевые слова: плавленный кварц, контейнерный материал, нановолокна оксида алюминия, механическая прочность

DOI: 10.31857/S0002337X24030166, **EDN:** LJLNJA

ВВЕДЕНИЕ

Спектр применений конструкционной кварцевой керамики включает аэрокосмическую отрасль, в которой она используется в качестве элементов радиопрозрачных конструкций, а также металлургию и полупроводниковые технологии, где из нее изготавливаются разнообразные контейнеры: от сталеразливочных стаканов до тиглей для кристаллизационной очистки и выращивания кристаллов германия и кремния. Контейнерные материалы должны обладать комплексом необходимых характеристик, включая огнеупорность, химическую стойкость, термостойкость, высокую химическую чистоту и механическую прочность [1, 2]. Настоящая работа направлена на повышение прочности керамических материалов на основе плавленного кварца, используемых в качестве тиглей в полупроводниковом производстве. Проблема прочности связана с современной тенденцией получения большеобъемных полупроводниковых кристаллов, приводящей к возрастанию массы загрузки и размеров тиглей, что определяет необходимость повышения их механических свойств. В

работе [3] сообщается о выращивании кристаллов Ge диаметром 450 мм, масса такого кристалла составляет 400 кг, а масса расплава, находящегося в контейнере, – 600 кг. Особое значение проблема прочности контейнерного материала приобретает в технологии мультикремния [4], где масса кристалла достигает 800 кг.

При решении проблемы прочности требуется учитывать, что в технологии полупроводников наряду с механическими свойствами на первый план выходят требования по химической чистоте и термостойкости керамического материала. В настоящее время требования по чистоте успешно решаются путем нанесения барьерных покрытий на рабочую поверхность тигля, контактирующую с расплавом [5, 6]. Таким образом, повышение прочности важно реализовать, в первую очередь, без ущерба для термостойкости керамики из кварцевого стекла, которое кристаллизуется при температуре выше 1200°С с образованием кристобалита, что может оказывать разупрочняющее воздействие и снижать термостойкость керамики [7].

Известно, что одним из эффективных способов упрочнения керамики является введение нанодобавок оксидов [8–11]. В работе [8] представлены результаты исследования физико-механических характеристик керамики на основе плавленного кварца с добавкой нанодисперсного диоксида кремния. Установлено, что введение 10 мас. % наночастиц SiO_2 приводит к значительному снижению водопоглощения и возрастанию механической прочности керамики на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$) от 33.2 до 44.0 МПа. Авторы работы [9] обнаружили возрастание прочности на изгиб ($\sigma_{\text{изг}}$) от 20 до 23 МПа при добавлении в керамику наночастиц оксидов редкоземельных металлов, включая Yb_2O_3 , Dy_2O_3 и Nd_2O_3 . В работе [12] показано, что введение вискеро- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в кварцевую керамику, полученную при температуре спекания от 1250 до 1400°C, приводит к увеличению ее прочности на изгиб до 74.25 МПа.

Известна также кварцевая керамика, модифицированная 1.0–2.5 мас. % наночастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наночастицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезируются в порах спеченного керамического материала путем его пропитки водным раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, последующей сушки и отжига при температуре 400–600°C. По данным авторов [10], $\sigma_{\text{изг}}$ полученного композита может достигать 65 МПа. В работе [11] для повышения прочности кварцевой керамики используется оксид алюминия с размером частиц 0.6–0.8 мкм. Показано, что увеличение $\sigma_{\text{изг}}$ от 36 до 40 МПа достигается в интервале спекания 1100°–1200°C для керамики, содержащей от 20 до 60 мас. % Al_2O_3 .

Вместе с тем в работе [7] установлено, что в ходе спекания выше 1180°C добавки оксида алюминия активируют процесс кристаллизации кварцевого стекла с образованием кристобалита. Показано, что введение 5 мас. % Al_2O_3 приводит к образованию 15 мас. % кристобалита при температуре спекания 1200°C. В свою очередь образование кристобалита вследствие термомеханической несовместимости кристаллической и аморфной фаз ухудшает термическую стойкость изделий и оказывает влияние на высокотемпературную прочность керамического материала [13].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния микродобавок нановолокон оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на механические свойства керамики из плавленного кварца, полученной методом шликерного литья, как материала для изготовления тиглей, используемых в полупроводниковых технологиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы кварцевой керамики изготавливали методом шликерного литья в гипсовую форму [6]. В качестве сырья использовали порошок плавленного кварца (ТУ-5726-017-00288679-2008) с концентрацией примесей ~0.05 мас. %.

Приготовление шликера – водной суспензии, содержащей до 75 мас. % SiO_2 , осуществляли по методике одностадийного мокрого помола плавленного кварца в шаровой мельнице при соотношении массы шаров и загрузки 3 : 1. Для стабилизации шликера добавляли раствор однопроцентного поливинилового спирта в количестве 0.03% от массы твердой фазы. После помола в течение 48 ч проводили стабилизацию шликера в течение 15 ч путем перемешивания в лопастной мешалке. Далее шликер заливали в гипсовую форму. После разгрузки формы полученный сырец сушили на воздухе и обжигали при температуре 1200°C.

Нановолокна $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве от 0.05 до 0.15 мас. % добавляли в состав литейного шликера на стадии стабилизации перемешиванием в виде двухпроцентной водной суспензии с добавкой этилового спирта в соотношении 1 : 1 [14]. Предварительно суспензию гомогенизировали в течение 3 ч с использованием магнитной мешалки и ультразвукового аппарата при мощности ультразвукового воздействия 10 Вт/см².

Кинетику спекания образцов изучали с помощью дилатометра DIL 402-C (Netzsch). Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu). Для исследования микроструктуры применяли сканирующий электронный микроскоп TM-4000Plus (Hitachi) и микроскоп S5500 (Hitachi). Механические испытания проводили с помощью универсальной испытательной машины LFM (Walter+Bai AG) методами трехточечного изгиба (ГОСТ Р 57749-2017) и одноосного сжатия (ГОСТ Р 57606-2017) на необработанных образцах в форме параллелепипеда с размерами 70×10×10 мм и цилиндра диаметром и высотой 20 мм соответственно, полученных шликерным литьем. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 473.4-81 с использованием лабораторных весов марки X105TDR (Mettler). Для определения дзета-потенциала суспензий использовали анализатор DT-310 (Dispersion Technology Inc.).

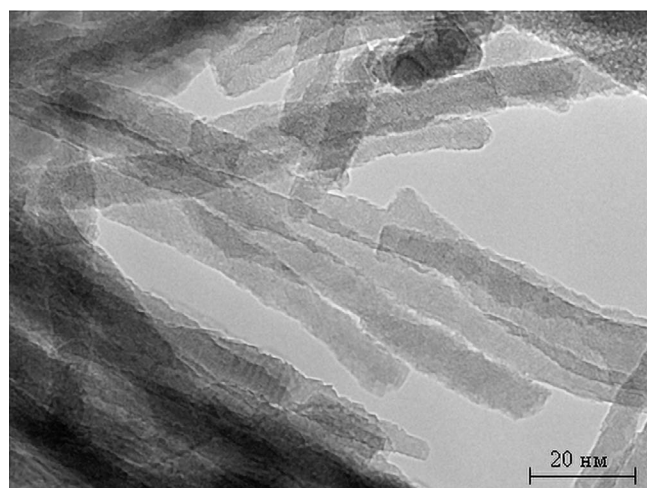


Рис. 1. Нановолокна оксида алюминия в водно-спиртовой суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен гранулометрический состав твердой фазы в шликере, используемом для изготовления экспериментальных образцов кварцевой керамики. Размер частиц твердой фазы в составе шликера изменяется от ≤ 1.0 до 100 мкм с преобладанием фракции 3–10 мкм, доля которой равна 70%. Плотность и pH шликера составляют 1.85 г/см³ и 5.5 соответственно. С целью повышения механических свойств керамического материала в шликер добавляли нановолокна γ - Al_2O_3 в составе водно-спиртовой суспензии. Длина нановолокон составляет 0.5–1 мкм, диаметр – 8–10 нм (рис. 1).

Добавка нановолокон не превышала 0.15 мас. %, так как при более высоких значениях наблюдается переход системы из тиксотропного в дилатантное состояние вследствие самоорганизации субструктуры нановолокон, которая происходит в результате того, что анизометрические частицы занимают значительно больший объем, чем изометрические [15].

Установлено, что введение нановолокон в исследуемом интервале концентраций приводит к возрастанию седиментационной устойчивости шликера, что следует из рис. 2, на котором представлены седиментационные кривые для суспензий плавленого кварца без добавки (1) и

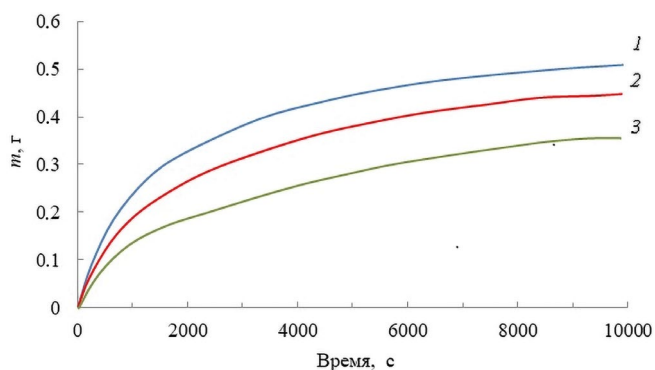


Рис. 2. Седиментационные кривые суспензий плавленого кварца без (1) и с добавкой нановолокон Al_2O_3 в количестве 0.10 (2) и 0.15 мас. % (3).

с добавкой нановолокон Al_2O_3 в количестве 0.10 (2) и 0.15 мас. % (3).

Установлено, что добавка 0.15 мас. % нановолокон снижает скорость седиментации почти в 2 раза. Наблюдаемое явление можно объяснить по аналогии с работой [14] взаимодействием субструктур нановолокон в дисперсионной среде с учетом различия электрокинетических свойств суспензий оксидов кремния и алюминия, для которых в нашем случае при pH 5.5 значения ζ -потенциала составляют -25.5 и $+14.0$ мВ соответственно. В свою очередь противоположные заряды поверхностного слоя частиц SiO_2 и Al_2O_3 приводят к их взаимодействию с образованием алюмосиликатных цепочек, оказывающему стабилизирующее действие на систему и, как следствие, приводящему к более однородной и плотной упаковке частиц в ходе шликерного литья (рис. 3).

На рис. 3 представлены микрофотографии микроструктуры керамических образцов, наномодифицированных волокнами Al_2O_3 и не содержащих волокон. Установлено, что размер зерен изменяется от ≤ 1.0 до ~ 100 мкм, плотность керамики составляет 1.85–1.90 г/см³, пористость – 9.0–12.0%. Методом рентгенофазового анализа установлено, что содержание кристобалита не превышало 5 мас. %.

Образцы, представленные на рис. 3, получены при температуре обжига 1200°C. При данной температуре оксиды алюминия и кремния вступают в реакцию с образованием алюмосиликат-

Таблица 1. Гранулометрический состав плавленого кварца

Размер частиц, мкм	≤ 1.0	3–5	5–10	10–50	50–100
Содержание частиц, мас. %	5.0	30.0	40.0	20.0	5.0

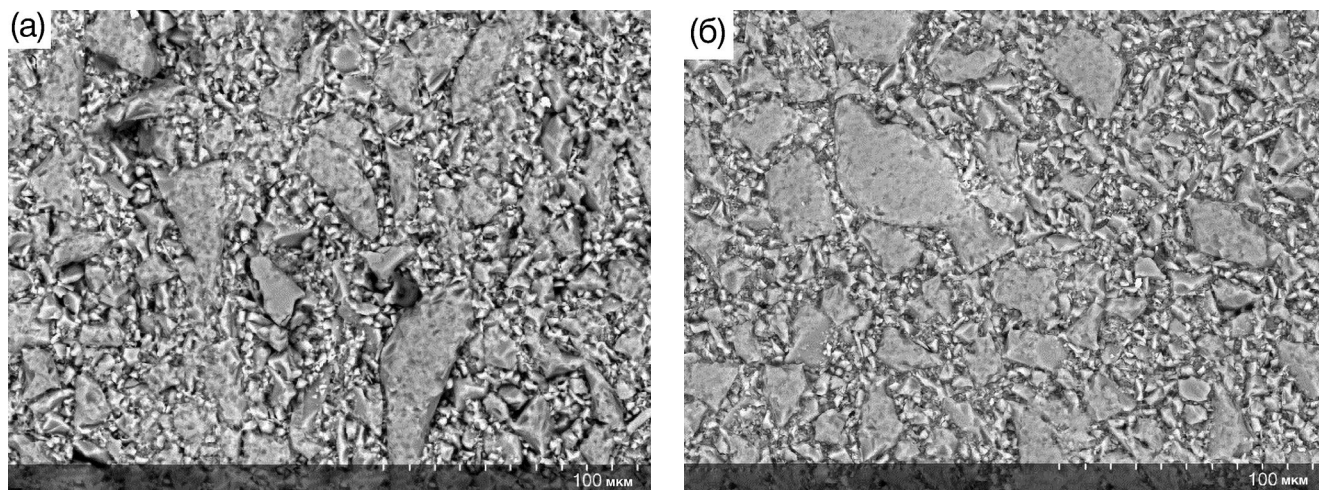


Рис. 3. Микроструктура образцов кварцевой керамики без (а) и с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (б).

ных структур [16], идентифицировать которые, например рентгеновским методом в нашем случае, очень сложно по причине незначительной концентрации Al_2O_3 . На рис. 4 приведена микрофотография керамического материала с содержанием 0.15 мас. % нановолокон, специально полученного в результате обжига при 800°C , то есть значительно ниже температуры спекания, которая демонстрирует исходное распределение нановолокон в объеме образца, сформировавшееся в ходе шликерного литья.

Из рис. 4 следует, что волокна Al_2O_3 агрегированы с субмикронными частицами и расположены на границах более крупных частиц. Таким образом, локализация нановолокон с развитой поверхностью определяет значительное возрастание межфазной энергии и вносит вклад в движущую силу процесса спекания, активируя его.

Подтверждением данного вывода являются результаты исследования кинетики спекания (рис. 5) в виде кривых усадки образцов с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (1) и без добавки (2). Сопоставление полученных данных указывает на то, что при добавлении в исходную керамическую массу 0.15 мас. % нановолокон усадка в ходе спекания при температуре 1200°C в течение 2 ч возрастает от 0.8 до 1.0%, а это в свою очередь приводит к возрастанию плотности и прочности керамического материала.

В табл. 2 приведены усредненные значения механической прочности образцов нанокompозитной кварцевой керамики. Установлено, что прочность керамики на сжатие при добавлении 0.15 мас. % нановолокон оксида алюминия увеличивается от 90 ± 4 до 143 ± 9 МПа, прочность на изгиб при этом изменяется от 28 ± 2 до 42 ± 3 МПа.

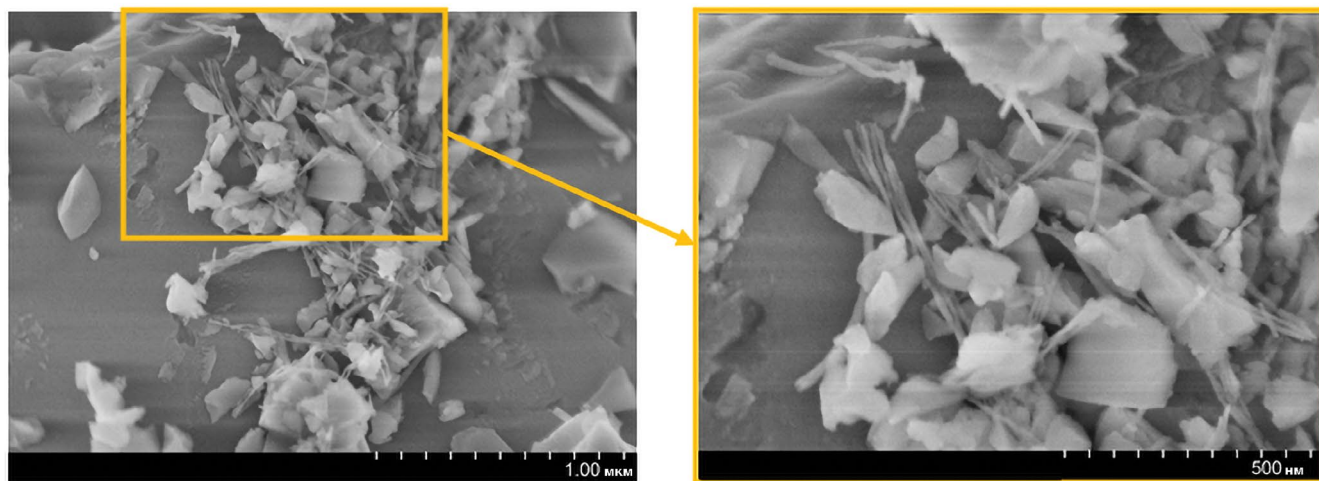


Рис. 4. Микроструктура керамики на границе зерен.

Таблица 2. Усредненные значения механической прочности экспериментальных образцов нанокompозитной кварцевой керамики

Концентрация нановолокон, мас. %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
0	90 ± 4	28 ± 2
0.05	107 ± 8	30 ± 2
0.10	135 ± 9	35 ± 1
0.15	143 ± 9	42 ± 3

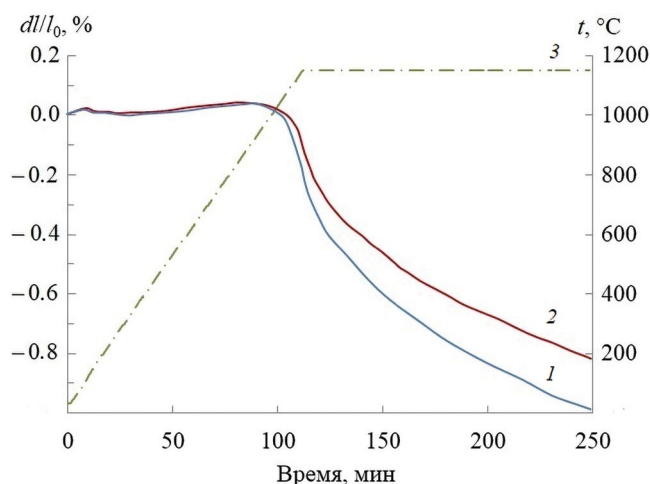


Рис. 5. Кривые спекания кварцевой керамики с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (1) и без добавки (2), график изменения температуры (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для повышения механической прочности керамических кварцевых контейнеров, применяемых в полупроводниковом производстве, целесообразно использовать добавки нановолокон Al_2O_3 в количестве от 0.05 до 0.15 мас. %. Предложенный способ упрочнения керамики может быть распространен на более широкий круг изделий из плавленного кварца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», проект FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Т.1 Теоретические основы и технологические процессы. М.: Теплоэнергетик, 2008. 672 с.

2. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Т.2 Материалы, их свойства и области применения. М.: Теплоэнергетик, 2008. 464 с.
3. Optical Grade Germanium. <https://www.findlight.net/optics/optical-materials/optical-glass/optical-grade-germanium>
4. Einhaus R., Lissalde F.C., Rivat P. Crucible for a Device for Producing a Block of Crystalline Material and Method for Producing Same: Патент US, № 7442255. Publication date 28.10.2008; priority 17.04.2003.
5. Шиманский А.Ф., Подицбякина Е.Ю., Самойло А.С., Жижяев А.М., Городищева А.Н., Васильева М.Н. Кварцевые тигли для расплава германия с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 220–224. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020111>
6. Шиманский А.Ф., Пивинский Ю.Е., Савченко Н.С., Подкопаев О.И. Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2333900. Заявлено 30.11.2006; опубл. 20.09.2008. Бюл. № 26.
7. Liang J.J., Lin Q.H., Zhang X., Jin T., Zhou Y.Z., Sun X.F., Choi B.G., Kim I.S., Do J.H., Jo C.Y. Effects of Alumina on Cristobalite Crystallization and Properties of Silica-Based Ceramic Cores // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. P. 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.02.012>
8. Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. Quartz Ceramics Modified by Nanodispersed Silica Additive // Funct. Mater. 2018. V. 25. № 3. P. 613–618. <https://doi.org/10.15407/fm25.03.613>
9. Gu Y., Bu J., Ma Ch., Zhao D., Wang Z. Influence of Nano-Yb₂O₃, Nano-Nd₂O₃ and Nano-Dy₂O₃ on Sintering and Crystallization of Fused Quartz Ceramic Materials // Adv. Mater. Res. 2013. V. 750–752. P. 517–520. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.517>
10. Бородай Ф.Я., Викулин В.В., Иткин С.М., Ляшенко Л.П., Шкарупа И.Л., Самсонов В.И. Наномодифицированная кварцевая керамика с повышенной высокотемпературной прочностью: Патент РФ, № 2458022. Заявлено 09.02.2011; опубл. 10.08.2012. Бюл. № 22.

11. Пивинский Ю.Е., Тимошенко К.В. Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. 1. Система плавный кварц–глинозем // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 7. С. 18–23.
12. Zhu X., Hayashi H., Zhou Y., Hirao K. Influence of Additive Composition on Thermal and Mechanical Properties of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Ceramics // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 11. P. 3270–3278.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0416>
13. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Состояние и перспективы формирования заготовок из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 12. С. 4–7.
14. Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Simunin M.M., Dobrosmyslov S.S., Kuular A.A., Molokeyev M.S., Volochaev M.N., Khartov S.V., Voronin A.S., Rheological Properties of Colloidal Suspensions of Alumina Nanofibers // J. Mol. Liq. 2022. V. 367. Part A. P. 120385.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120385>
15. Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627–659.
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>
16. Markovska I., Yovkova F., Minov G., Rusev D., Lyubchev L. Investigation of Silane Modified Ceramic Surface of Porous Mullite Ceramics // Int. J. Environ. Ecol. Eng. 2013. V. 7. № 7. P. 409–413.