

УДК 544.77

Т. А. САВИЦКАЯ¹, И. М. КИМЛЕНКО¹,
Е. А. ШАХНО¹, В. Е. ГАЙШУН², Я. А. КОСЕНОК²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИРУЮЩИХ СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
Гомель, Беларусь

Подобраны составы полирующих суспензий на основе наноразмерного диоксида кремния с использованием в качестве добавок неионогенных и ионогенных ПАВ. Изучено влияние ПАВ различной природы на дисперсный состав, устойчивость и реологические характеристики 25 % (масс) суспензий аэросила ОХ-50. С применением анионогенного ПАВ (додецилсульфата натрия) при концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) получена стабильная суспензия с концентрацией дисперсной фазы 49 % (масс). Использование неионогенного ПАВ (моноолеата глицерина) позволило получить стабильную суспензию с концентрацией дисперсной фазы 39 % (масс) при концентрации ПАВ выше ККМ. Разработка технологии получения концентрированных стабильных суспензий на основе диоксида кремния для химико-механической полировки полупроводниковых пластин позволит отказаться от дорогостоящих импортных материалов и снизить затраты на производство конечной продукции.

Suspensions based on nanosized silica modified by ionogenic and nonionogenic surfactants have been obtained. The influence of different surfactants on the dispersion composition, stability and rheological properties of 25 % (mass) ОХ-50 suspensions has been investigated. Modification of suspension by anionogenic surfactant (sodium dodecyl sulfate with concentration under critical concentration of micelle formation, ССМ) promotes the formation of the stable suspension containing 49 % (mass) dispersion phase while modification by nonionogenic surfactant (glycerin monooleate with concentration above ССМ) promotes the formation of the stable suspension containing 39 % (mass) dispersion phase. The findings can be applied for developing the technology of synthesis of concentrated stable suspensions used for chemical-mechanical polishing of semiconductor plates.

Ключевые слова: химико-механическая полировка; суспензия; коллоидный диоксид кремния; поверхностно-активные вещества; додецилсульфат натрия; этиленгликоль; моноолеат натрия; стабильность; реологическое поведение; дисперсный состав.

Keywords: chemical mechanical polishing; suspension; colloid silica; surfactants; sodium dodecyl sulfate; ethylene glycol; glycerin monooleate; stability; rheological behavior; dispersion composition.

Одним из наиболее критичных процессов в производстве интегральных схем является химико-механическая полировка (ХМП) пластин полупроводниковых материалов. ХМП осуществляется с помощью специальных водных полирующих суспензий, содержащих частицы абразивного материала и щелочные химические вещества, т. е. требуемое качество поверхности пластин в значительной мере зависит от свойств данных суспензий. В частности, большое влияние оказывают их седиментационная и агрегативная устойчивость, а также структурно-механические свойства, например реологические. В качестве дисперсной фазы полирующих суспензий во многих случаях используется диоксид кремния, полученный пирогенным методом (аэросил), наноразмерные частицы которого аморфны и имеют сферическую форму. Суспензии на основе наноразмерных частиц аэросила имеют малую величину возникающего статического электричества на полировальнике, их использование обеспечивает высокую производительность, хорошую селективность, минимальное загрязнение ионами металлов [1–3]. Однако высококонцентрированные суспензии диоксида кремния являются кинетически неустойчивыми системами, что приводит к снижению производительности и ухудшению качества полируемой поверхности, а также создает проблемы при их хранении и транспортировке. В связи с этим внимание исследователей в последнее время направлено на повышение седиментационной и агрегативной устойчивости полирующих суспензий при сохранении высокой концентрации дисперсной фазы. За рубежом эта проблема решается введением различных стабилизирующих добавок на одной из технологических стадий получения полирующего материала [3, 4]. В отечественной практике известны исследования, направленные на стабилизацию полирующих суспензий путем введения в их состав поверхностно-активных веществ (ПАВ) [5]. Однако перечень вводимых ПАВ сравнительно мал и их влияние всесторонне не изучено. При этом важную роль, особенно для финишной очень точной полировки, играет состав полирующей суспензии.

Цель настоящей работы – получение высококонцентрированных полирующих водных суспензий на основе диоксида кремния с использованием в качестве стабилизирующих добавок неионогенных и ионогенных ПАВ и исследование влияния концентрации ПАВ на агрегативную и седиментационную устойчивость суспензий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления стабилизированных суспензий включала следующие стадии: приготовление исходной суспензии SiO_2 , ультразвуковое диспергирование и добавление в качестве модифицирующих добавок анионогенных ПАВ (додецилсульфата натрия (ДДС-Na) с концентрациями $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и $17 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (соответственно выше и ниже ККМ — критической концентрации мицеллообразования) или олеиновой кислоты (ОК) с концентрациями $0,55 \cdot 10^{-3}$ и $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³); катионогенного ПАВ (1-тетрадецилтриме-

тиламмония бромид (ТДТАБ) с концентрациями $1,8 \cdot 10^{-3}$ и $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и неионогенных ПАВ (этиленгликоля (ЭГ) с концентрациями от 0,08 до 0,34 моль/дм³, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концентрациями $6,7 \cdot 10^{-4}$ и $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ или моноолеата глицерина (МОГ) с концентрациями $9,5 \cdot 10^{-4}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Водную суспензию диоксида кремния готовили на основе аэросила марки ОХ-50 (Degussa, Германия) с минимальной удельной поверхностью ($S_{БЭТ} \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$) и слабой агрегированностью первичных частиц. Концентрация аэросила в исходной суспензии, не содержащей добавок, составляла $18,0 \pm 0,2$ масс. %. Для создания щелочной среды использовали этилендиамин (13,6 %) и гидроксид натрия (0,3 %). Концентрация аэросила в суспензиях, стабилизированных ЭГ и ПЭГ, составляла $25,3 \pm 0,3$ масс. %. Состав данных суспензий представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав суспензий аэросила (25%), стабилизированных ЭГ и ПЭГ

№ образца	ПАВ	Стабилизирующее основание
1	ЭГ, 0,4 %	NaOH
2	ЭГ, 0,8 %	NaOH
3	ЭГ, 1,2 %	NaOH
4	ЭГ, 1,6 %	NaOH
5	ЭГ, 0,4 %	—
6	ЭГ, 0,8 %	—
7	ЭГ, 1,2 %	—
8	ЭГ, 1,6 %	—
9	ЭГ, 0,8 %	Этилендиамин
10	ЭГ, 1,2 %	Этилендиамин
11	ЭГ, 1,6 %	Этилендиамин
12	ПЭГ, 0,4 %	NaOH
13	ПЭГ, 1,6 %	NaOH

Средний радиус частиц полученных суспензий оценивали методом спектра мутности по зависимости оптической плотности суспензий от длины волны [6], которую определяли по данным, полученным с помощью фотометра КФК-3-01 при $\lambda = 540$ нм. Дисперсный состав суспензии (d_x^n , где n – процентное содержание частиц с размером меньше заданного) оценивали методом лазерной дифракции [7] с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания) с использованием блока для мокрого диспергирования с объемом измерительного сосуда 120 см³ при скорости вращения мешалки 1500 об/мин. Морфологию

поверхностей остатков суспензий после удаления (испарения) дисперсионной среды исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1420. Порог быстрой коагуляции суспензий определяли по изменению мутности коагулируемой системы через определенный промежуток времени после введения электролита (NaCl) в суспензию. Концентрацию электролита варьировали в диапазоне от 100 до 1000 ммоль/дм³ [8].

Реологические исследования проводили на ротационном реометре Brookfield R/S в режиме постоянной скорости сдвига (в диапазоне от 0,13 до 1290 с⁻¹) с помощью измерительной системы коаксиальных цилиндров СС8 с диапазоном допустимых значений вязкости 0,009 – 8800 Па · с. По результатам измерений рассчитывали напряжение сдвига τ_r (Па) и динамическую вязкость η (Па · с), а также время релаксации неразрушенных структур θ (с) [8]. Реологические измерения выполняли при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление стабилизирующих веществ и ПАВ, модифицирующих поверхность диоксида кремния, позволяет изменять ее лиотропные свойства и тем самым препятствовать агрегированию (коагуляции) частиц, которое может привести либо к седиментации крупных агрегатов, либо к образованию пространственных структур, которое завершается формированием геля. В зависимости от концентрации ПАВ обеспечивают действие либо адсорбционно-сольватного, либо структурно-механического фактора повышения агрегативной устойчивости [9].

Как следует из рис. 1, аэросил ОХ-50 в водной среде образует суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных сферических частиц с диаметром до 100 нм.

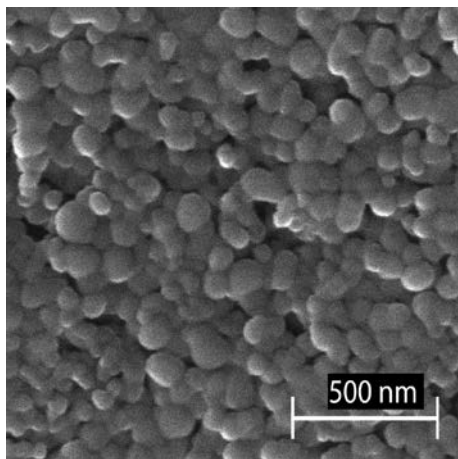


Рис. 1. СЭМ изображение сухого остатка водной суспензии на основе аэросила ОХ-50

Установлено, что размер частиц дисперсной фазы, определенный методом спектра мутности, уменьшается с ростом содержания ЭГ. Например, в суспензиях, содержащих 0,8 и 1,2 % ЭГ, средний размер частиц составляет 92 и 45 нм соответственно. Предполагается, что ЭГ адсорбируется на поверхности частиц аэросила, обеспечивает ее гидрофиллизацию и таким образом стабилизирует суспензию. Стабилизация суспензии открывает возможность повышения концентрации ее дисперсной фазы, однако в случае ЭГ существенно повысить концентрацию аэросила не удалось. Для сравнительной оценки устойчивости суспензий

были определены пороги их быстрой коагуляции, которые составили 700–850 ммоль/дм³. Результаты представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, введение в суспензии дополнительно к ЭГ этилендиамина и NaOH, создающих щелочную среду и соответственно увеличивающих отрицательный заряд частиц диоксида кремния, приводит к повышению устойчивости и более равномерному распределению частиц дисперсной фазы по объему. Это способствует увеличению контактного взаимодействия между частицами и полируемой поверхностью, что приводит к увеличению скорости съема материала при химико-механической полировке пластин.

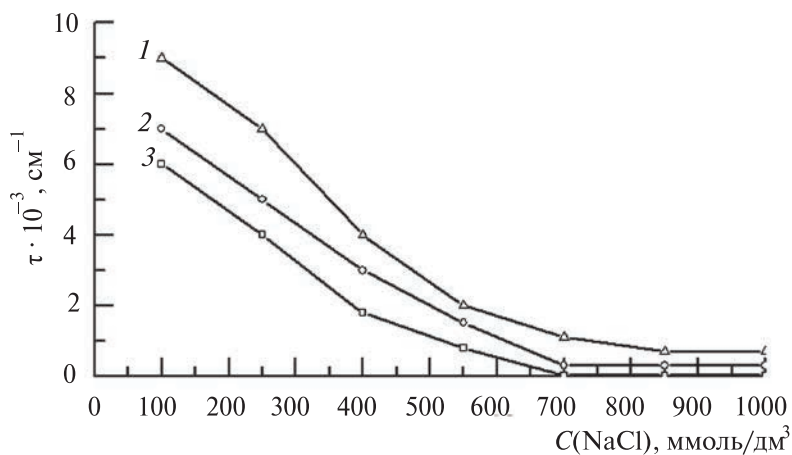


Рис. 2. Зависимость мутности ($\tau \cdot 10^{-3}$, см⁻¹) суспензий от концентрации NaCl (ммоль/дм³):
1 – 1,6 % ЭГ + аэросил + 13,6 % этилендиамин;
2 – 1,6 % ЭГ + аэросил + NaOH; 3 – 1,6 % ЭГ + аэросил

Одним из реологических параметров, контролируемых при изучении агрегативной устойчивости суспензий, является вязкость. Изменение вязкости может быть вызвано различными факторами (например, введением электролитов, изменением температуры и др.), влияющими на агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Реологические кривые и реограммы вязкости суспензий аэросила различного состава представлены на рис. 3, а в табл. 2 – значения времен релаксации неразрушенных структур, которые рассчитывали как величину, обратную значению скорости сдвига, при которой система переходит к неньютоновскому режиму течения. Линейный, или ньютоновский, участок кривой течения при малых скоростях сдвига отвечает такому состоянию системы, когда структурные элементы (агрегаты частиц) при течении разрушаются, но время их восстановления меньше времени разрушения. Скорость восстановления структуры в данном случае характеризует время релаксации.

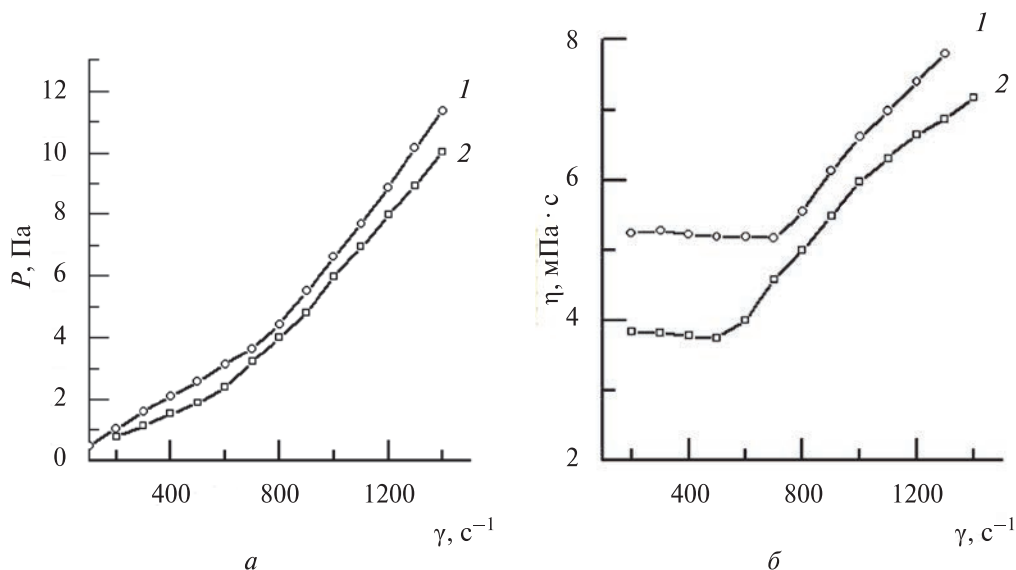


Рис. 3. Зависимости: *а* – напряжения сдвига (P) от скорости сдвига (γ) (1 – суспензия с добавкой ПЭГ; 2 – суспензия с добавкой ЭГ) и *б* – вязкости (η) от скорости сдвига (1 – суспензия с добавкой ПЭГ; 2 – суспензия с добавкой ЭГ)

Как следует из табл. 2, для 25 % суспензий аэросила, стабилизированных ПЭГ, времена релаксации меньше, чем для суспензий, модифицированных его низкомолекулярным аналогом ЭГ. Это, вероятно, связано с тем, что наличие на поверхности частиц аэросила длинноцепочечных макромолекул ПЭГ, способных образовывать мостиковые связи за счет связывания нескольких частиц одной макромолекулой, обеспечивает более быстрое восстановление агрегатов частиц, разрушенных в процессе течения. При этом, как следует из данных рис. 3, введение ПЭГ вместо ЭГ (образцы 1 и 2) не приводит к существенному изменению вида реологической кривой. Более высокая вязкость может быть обусловлена флокуляцией отдельных частиц аэросила с образованием их агрегатов, что приводит к увеличению вязкости и степени структурированности системы в целом.

Обращает на себя внимание тот факт, что вязкость дисперсий в обоих случаях растет с ростом скорости сдвига (см. рис. 3). Данное явление трактуется как дилатансия [8], которая может быть обусловлена установлением под действием сдвигового усилия контактов между частицами и структурообразованием в системе.

Таблица 2

Рассчитанные значения времени релаксации

Стабилизатор	Время релаксации, с
ПЭГ	$1,4 \cdot 10^{-3}$
ЭГ	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Оценка морфологии слоев, образуемых суспензиями различного состава на поверхности кремниевых пластин в результате испарения дисперсионной среды, по данным СЭМ, показала, что присутствие в суспензиях стабилизаторов различной химической природы приводит к изменению в морфологии агрегатов частиц аэросила (рис. 4).

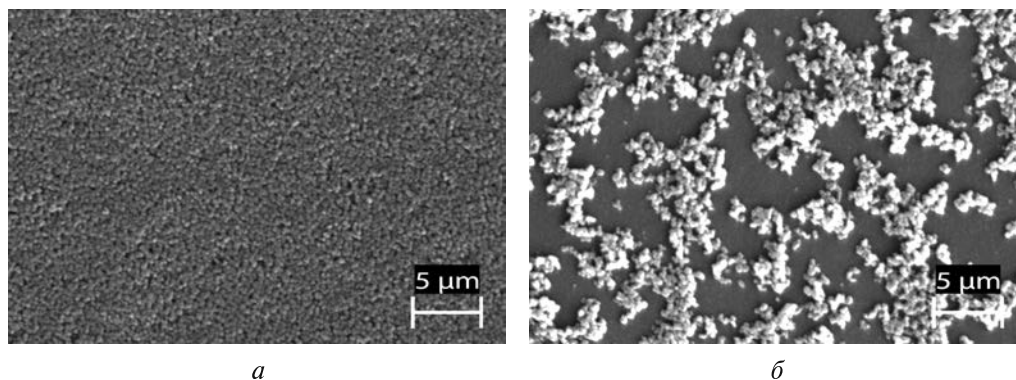


Рис. 4. СЭМ-изображение сухих остатков суспензий аэросила:
а – $49,1 \pm 0,1$ %, стабилизирована додецилсульфатом натрия;
б – $38,7 \pm 0,1$ %, стабилизирована моноолеатом глицерина

Как следует из данных рис. 4, в суспензии, стабилизированной МОГ, формируется пространственный каркас из агрегированных частиц аэросила, в то время как ДДС-На обеспечивает однородное распределение частиц по объему, что проявляется в формировании однородного покрытия на поверхности пластинки после удаления дисперсионной среды.

Результаты, представленные в табл. 3, иллюстрируют влияние концентрации ПАВ различной природы на максимально достижимую концентрацию дисперсной фазы $C_{\max}(\text{SiO}_2)$ и устойчивость суспензии.

Как следует из данных табл. 3, для катионогенного ПАВ (ТДТАБ) отсутствует зависимость стабильности суспензии от концентрации ПАВ: при всех исследованных концентрациях суспензия нестабильна. Это связано с тем, что при адсорбции положительно заряженного ПАВ на поверхности отрицательно заряженных частиц аэросила [10] происходит нейтрализация их заряда и, как следствие, потеря суспензией устойчивости.

Таблица 3

**Влияние концентрации ПАВ различной природы
на концентрацию дисперсной фазы и устойчивость суспензии**

ПАВ	Концентрация ПАВ (моль/дм ³)	C_{\max} (SiO ₂), %	Состояние суспензии
ДДС-На	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$49,1 \pm 0,1$	Устойчивая суспензия
ДДС-На	$8,3 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	$24,7 \pm 0,1$	Дисперсная фаза выпадает в осадок

Окончание табл. 3

ПАВ	Концентрация ПАВ (моль/дм ³)	C_{\max} (SiO ₂), %	Состояние суспензии
ДДС-Na	$17 \cdot 10^{-3}$	$25,3 \pm 0,3$	Гель
МОГ	$1,9 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	$24,9 \pm 0,5$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
МОГ	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$38,7 \pm 0,1$	Устойчивая суспензия
МОГ	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$25,3 \pm 0,4$	Гель
ОК	$0,55 \cdot 10^{-5}$	$25,9 \pm 0,5$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ОК	$1,1 \cdot 10^{-5}$ (ККМ)	$25,6 \pm 0,6$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ОК	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$25,0 \pm 0,4$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДАБ	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \pm 0,4$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДАБ	$3,6 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	$24,1 \pm 0,1$	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДАБ	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \pm 0,7$	Дисперсная фаза выпадает в осадок

Установлено, что при использовании анионогенного ПАВ (ДДС-Na) стабильность суспензии аэросила зависит от концентрации ПАВ. При концентрации ПАВ, соответствующей ККМ, суспензия нестабильна. Здесь следует отметить, что ККМ, т. е. критическая концентрация мицеллообразования, – это такая концентрация ПАВ, при которой в растворе самопроизвольно возникает большое количество агрегатов дифильных молекул ПАВ. При концентрациях ПАВ выше ККМ суспензия также теряет стабильность и из свобододисперсной превращается в связнодисперсную систему – гель. При концентрации ПАВ ниже ККМ удалось повысить содержание дисперсной фазы до $49,1 \pm 0,1$ %. Полученная суспензия сохраняет стабильность в течение длительного времени. Численное и объемное распределения частиц по размерам в исходной суспензии и суспензиях, модифицированных ДДС-Na и ЭГ, представлены в табл. 4 и на рис. 5.

Таблица 4

Численное распределение частиц по размерам (d_x^{10} , d_x^{50} и d_x^{90} – диаметр частиц, содержание которых в суспензии составляет 10, 50 и 90 % соответственно)

Исходная суспензия	Диаметр, мкм	Суспензии с добавками ЭГ	Диаметр, мкм	Суспензия с ДДС-Na	Диаметр, мкм
d_x^{10}	0,0227	d_x^{10}	0,141	d_x^{10}	0,034
d_x^{50}	0,0352	d_x^{50}	0,203	d_x^{50}	0,0539
d_x^{90}	0,0708	d_x^{90}	0,324	d_x^{90}	0,106

Как следует из табл. 4 и рис. 5, распределение частиц по размерам в полученной концентрированной суспензии, модифицированной ДДС-Na, близко к распределению частиц исходной суспензии аэросила, не модифицирован-

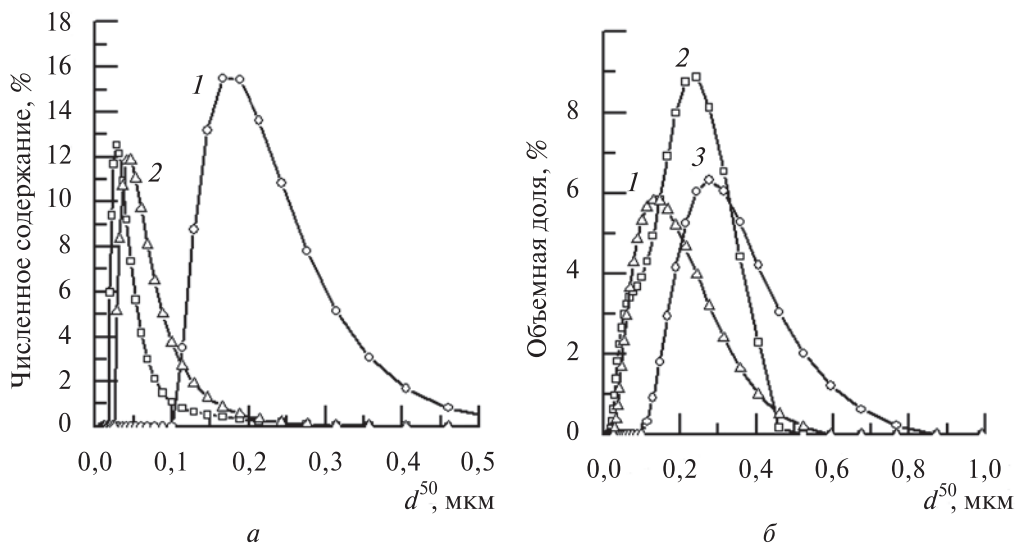


Рис. 5. Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для исходной и модифицированной неионогенным и ионогенным ПАВ суспензий аэросила: а – численное содержание (1 – образцы, стабилизированные ЭГ; 2 – образцы, стабилизированные ДДС-На; 3 – исходная суспензия); б – объемная доля (1 – образцы, стабилизированные ДДС-На; 2 – исходная суспензия; 3 – образцы, стабилизированные ЭГ)

ной добавками ПАВ, и существенно отличается от распределения частиц суспензии, модифицированной ЭГ.

Интересным является тот факт, что при введении неионогенного ПАВ (МОГ) была получена зависимость, обратная установленной для анионогенного ДДС-На: стабилизация суспензии при концентрации ПАВ выше ККМ и ее отсутствие ниже ККМ. Это связано с разным механизмом стабилизации суспензии анионогенными и неионогенными ПАВ [11]. В частности, стабилизирующее действие ДДС-На при концентрации ниже ККМ обусловлено адсорбцией индивидуальных молекул ПАВ на поверхности частиц аэросила. Адсорбированные молекулы, с одной стороны, увеличивают заряд поверхности, а с другой – гидрофилизуют ее, поскольку сульфатные группы высоко гидрофильны. Это позволяет получить стабильную суспензию и увеличить ее концентрацию до 49 %. При увеличении концентрации ДДС-На до ККМ и выше стабилизирующее действие этого ПАВ не проявляется, так как мицеллы имеют отрицательный заряд поверхности, как и частицы аэросила. В результате дисперсная фаза выпадает в осадок, а при больших концентрациях ПАВ система превращается в гель. Для неионогенного ПАВ (МОГ) при концентрациях ниже ККМ молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности частиц аэросила

и образуют насыщенные монослои [12], которых недостаточно для стабилизации системы. Из мицеллярных растворов МОГ адсорбция идет с образованием полислоистых защитных оболочек, обеспечивающих действие адсорбционно-сольватного фактора устойчивости дисперсных систем. Однако следует отметить, что максимальная концентрация суспензии, при которой она сохраняет стабильность, составляет только $38,7 \pm 0,1$ %. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ суспензия становится седиментационно-устойчивой и образует гель, но отсутствие в этом случае текучести не позволяет использовать ее в технологическом процессе полировки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны составы для получения стабильных полирующих суспензий на основе диоксида кремния с использованием в качестве добавок ионогенных и неионогенных ПАВ. Изучено влияние ПАВ различной природы на дисперсный состав, устойчивость и реологические характеристики суспензий аэросила ОХ-50. С использованием анионогенного ПАВ (додецилсульфата натрия) при концентрации ниже ККМ получена стабильная суспензия с максимальной концентрацией дисперсной фазы 49 % (масс) и близким к исходной суспензии аэросила распределением частиц по размерам. Использование неионогенного ПАВ (моноолеата глицерина) позволило получить стабильную суспензию с максимальной концентрацией дисперсной фазы, не превышающей 39 % (масс).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing: Semiconductors and semimetals. Vol. 63 / Ed. Shin Hwa Li, R.O. Miller. Academic Press, 2000.
2. *Yebing Tian, Zhaowei Zhong, Jun Hao Ng*. Effects of chemical slurries on fixed abrasive chemical-mechanical polishing of optical silicon substrates // International J. of Precision Engineering and Manufacturing. 2013. Vol. 14, Iss. 8. P. 1447–1454.
3. *Sivanandini M., Dhami S. S., Pabla B. S.* Material Removal by Chemical Mechanical Polishing – A Review // Int. J. Adv. Res. and Techn. 2012. Vol. 1, Iss. 5. P. 1–8.
4. *Артемов А. С., Рузавин И. Г., Фарафонов С. Б.* Инновационные аспекты технологии химико-механического нанополитрования (ХМП) материалов полупроводниковой электроники // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области: материалы науч.-практ. конф. Волгоград : ВолГУ, 2009. С. 27–50.
5. *Косенок Я. А., Гайшун В. Е., Тюленкова О. И.* [и др.]. Исследование структурообразования в водных полирующих суспензиях на основе наноразмерного диоксида кремния для применения в электронике // Металлофизика и новейшие технологии. 2011. Т. 33. С. 41–47.
6. *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. : Мир, 1986.

7. *Годымчук А. Ю.* Дисперсионный анализ нанопорошков: методические указания. Томск : Изд-во Томс. политехн. ун-та, 2011.

8. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1989.

9. *Клындюк А. И.* Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие. Минск : БГТУ, 2011.

10. *Шабанова Н. А., Саркисов П. Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004.

11. *Свидерский В. А., Сикорский А. А., Миронюк А. В.* Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2013. Т. 2, № 6. С. 55–58.

12. *Overbeek J. T. G.* Recent development in understanding of colloid stability // J. Colloid Interface Sci. 1977. Vol. 58, № 2. P. 408–422.

Поступила в редакцию 30.12.2014