

Атомно-молекулярная модель граничного трения в микротрибоконтактах поверхностей полупроводниковых и диэлектрических материалов

© В.А. Колпаков¹, Н.А. Ивлиев^{1,2}

¹ Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет),
443123 Самара, Россия

² Институт систем обработки изображений РАН,
443001 Самара, Россия
e-mail: ivlievn@gmail.com

(Поступило в Редакцию 11 сентября 2014 г.)

Рассмотрены механизмы механического и молекулярного трения полупроводниковых и диэлектрических подложек при трибометрическом взаимодействии их поверхностей. Показаны возможности применения теории И.В. Крагельского для аналитического определения механической составляющей силы трения и адгезионной модели трения, устанавливающих связь между параметрами механизма точечного трибометрического взаимодействия подложек, имеющих одинаковую степень загрязнения, и концентрацией органических молекул адсорбированных поверхностями. Полученная аналитическая зависимость позволяет определять концентрацию атомов и молекул, адсорбируемых поверхностью в пределах до 10^{-10} g/cm². Расхождение теоретических и экспериментальных результатов не превышает 18%.

Введение

Контроль чистоты поверхности полупроводниковых и диэлектрических подложек позволяет повысить качество изготавливаемых элементов микро-, наноэлектроники [1–4], дифракционной оптики [5] и нанофотоники [6]. В работах [3,7] представлен метод контроля, основанный на измерении коэффициента трения скольжения между двумя идентичными подложками, позволяющий контролировать концентрацию атомно-молекулярных загрязнений в диапазоне 10^{-7} – 10^{-9} g/cm². Трибометрическое устройство, реализующее этот метод, отличается высокой скоростью измерения и широкой номенклатурой типов контролируемых подложек, однако необходимость выполнения операции калибровки с использованием эталонных поверхностей при смене типа подложек значительно усложняет его внедрение в реальный технологический процесс. Устранение указанного недостатка возможно с помощью моделирования механизмов трения подложек, т. е. установления аналитической связи между величинами концентрации атомно-молекулярного адсорбата и коэффициентом трения скольжения. Для решения этой задачи авторы [8,9] определили зависимость между величиной силы трения и долями площади контакта, соответствующими атомарно-чистой и загрязненной поверхности. Однако необходимость экспериментального определения сдвигового сопротивления для контактов обоих типов не позволяет им устранить из процесса измерения использование эталонных поверхностей. В работах [10,11] предложены обобщенные и комбинированные модели механизма трения, позволяющие аналитическими методами исследовать свойства поверхности в наноразмерной области и упрощающие анализ параметров

взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью. Однако при исследовании механизма трения микроразмерных структур, характерного для контроля чистоты поверхности подложек, используемых в микро- и наноэлектронике, данные модели неприменимы из-за расхождения более чем на порядок теоретических и экспериментальных значений параметров механизма взаимодействия поверхностей трибоконтактов, даже при отсутствии чужеродных атомов и молекул в их области [10]. Таким образом, в отечественной и зарубежной литературе отсутствует информация о моделировании механизма точечного трибометрического взаимодействия подложек в условиях граничного трения, поэтому целью настоящей работы является разработка физико-математического описания этого взаимодействия, связывающего концентрацию атомно-молекулярных загрязнений поверхности подложек с коэффициентами трения покоя и скольжения.

1. Теоретический анализ

Для создания фрикционного контакта использовались две подложки с контролируемой и одинаковой концентрацией органических загрязнений на поверхности, служащие в качестве исследуемой поверхности и измерительного зонда [7]. При точечном трибометрическом взаимодействии с заданной площадью их располагают под углом β друг к другу, а скольжение подложки-зонда осуществляется за счет действия силы тяжести при наклоне исследуемой поверхности на угол α относительно горизонта (рис. 1, а). Соответствующая схема сил, действующих между подложками, представлена на

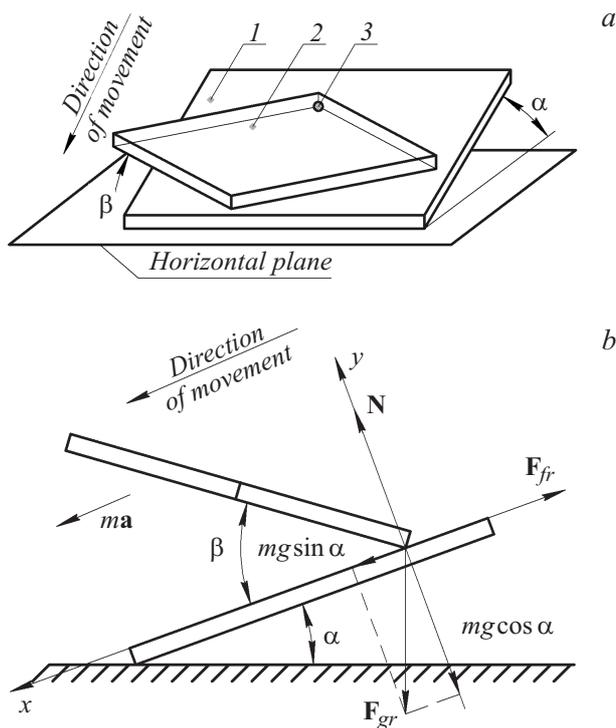


Рис. 1. Расположение взаимодействующих подложек (а) и схема действующих между ними сил (b): 1 — исследуемая подложка, 2 — подложка-зонд, 3 — точка взаимодействия, α — угол между исследуемой подложкой и горизонтом, β — угол между подложками.

рис. 1, b. Тогда уравнение движения подложки-зонда по исследуемой поверхности при отсутствии загрязнений и ее разрушения можно представить равенством

$$ma = F_{gr} - F_{fr}, \tag{1}$$

где m — масса подложки зонда, a — ускорение движения подложки-зонда, F_{gr} — суммарная сила тяжести подложкодержателя и подложки-зонда, F_{fr} — сила трения. Согласно молекулярно-механической теории [11], силу F_{fr} , действующую в зоне контакта, можно представить в виде суммы молекулярной F_m и деформационной F_d составляющих

$$F_{fr} = F_m + F_d. \tag{2}$$

Молекулярная составляющая силы F_m определяется адгезионными связями, образующимися между контактирующими поверхностями. В процессе скольжения подложки-зонда по исследуемой поверхности происходит увлечение ими связанных цепочек атомов, что приводит к упругой деформации поверхностной структуры [12,13]. Этот процесс происходит до тех пор, пока сила упругости не станет больше силы адгезии, в результате чего происходит резкий разрыв связей, приводящий к образованию механизма микроскольжения в области трибоконтакта.

При взаимодействии шероховатых поверхностей механизм скольжения определяется не только количеством и энергией адгезионных связей, но и концентрацией отдельных микронеровностей в области трибоконтакта. В случае отсутствия атомно-молекулярных загрязнений в области трибометрического взаимодействия полированных поверхностей, используемых в микро- и наноэлектрониках, концентрация данных микронеровностей настолько велика, что в области трибоконтакта в среднем оказывается одинаковое число микронеровностей. Это позволяет использовать сферическую модель шероховатости, предложенную И.В. Крагельским [14]. Согласно его модели, поверхностные неровности представляются сферическими сегментами одинакового радиуса r и различными высотами h , закон распределения которых соответствует реальному рельефу моделируемой поверхностей. Тогда количество пятен на поверхностях трибоконтакта и их суммарную площадь в процессе скольжения можно принять постоянными величинами, зависящими только от величины прижимающего усилия. Это условие выполнимо в случае образования насыщенного контакта, т.е. когда все микронеровности трибометрически взаимодействующих поверхностей взаимодействуют между собой. Поэтому за минимальную длину микроскольжения примем средний диаметр пятна контакта d , образованного взаимодействием двух противоположащих микронеровностей трибометрических поверхностей (рис. 2, a). Тогда механизм скольжения можно представить в виде цикла резкого обрыва старых связей между одной парой микронеровностей и образование новых между другой, а величину молекулярной

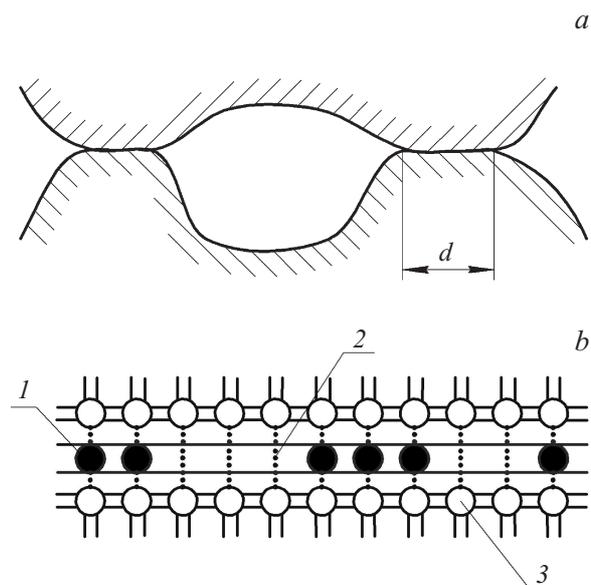


Рис. 2. Схема трибоконтакта (а) и атомная структура пятна контакта (b): 1 — атомы адсорбата, 2 — силовые линии связи, 3 — матричные атомы кристалла, d — диаметр пятна контакта.

силы трения определить, используя выражение [12]

$$F_m = \frac{A}{d} = \frac{N_b E_b S_f}{d}, \quad (3)$$

где A — суммарная энергия связей в пятне контакта, N_b — концентрация образованных связей, E_b — энергия связей, d — длина микроскользяния, S_f — фактическая площадь контакта. При трибометрическом взаимодействии поверхностей в области контакта происходит выделение энергии, генерируемой движением зонда по исследуемой поверхности. Часть ее поглощается валентными электронами атомов исследуемой поверхности и зонда, что приводит к перераспределению атомных связей и образованию поверхностных электронных состояний (ПЭС), способных принимать и отдавать свободные электроны [15]. Обменный механизм приводит к уменьшению исходной концентрации ПЭС, тогда, согласно закона действующих масс [16], изменение концентрации адгезионных связей, образованных за время φ , можно записать равенством

$$N_b = N_n W \left(1 - \exp\left(-\frac{\varphi}{\tau}\right) \right), \quad (4)$$

где τ — время релаксации связи, N_n — начальная концентрация ПЭС, W — вероятность нахождения пары акцепторных ПЭС в одной точке пространства, $\varphi = d/\dot{x}$ — возраст контакта, определяемый скоростью движения подложки-зонда [17].

Совершая подстановки (4) в (3), (3), (2) в (1), получим выражение, связывающее концентрацию образованных связей между поверхностями с параметрами движения

$$N_n(\alpha, x) = \frac{(\ddot{x} - g \sin \alpha + f_{\partial} g \cos \alpha) dm}{E_b S_f W \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\tau \dot{x}}\right) \right)}. \quad (5)$$

Деформационная составляющая коэффициента трения f_{∂} , фактическая площадь контакта S_f и средний диаметр пятна контакта d , определяемые поверхностной шероховатостью и упругой деформацией материала подложек, могут быть найдены из выражений [18,19]

$$f_{\partial} = \frac{0.4 \alpha_{ef}}{E^{1/3}} [p_c \Delta (1 - \mu^2)]^{1/3}, \quad (6)$$

$$S_f = \frac{\pi r^2}{v} \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{k_v} \Delta^v p_c \theta \right)^{2/(2v+1)}, \quad (7)$$

$$d = \frac{2r}{\sqrt{v}} \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{k_v} \Delta^v p_c \theta \right)^{1/(2v+1)}, \quad (8)$$

$$k_v = \frac{\Gamma(v+1)}{\Gamma(v+3/2)}, \quad (9)$$

где $\theta = (1 - \mu^2)/E$ — упругая постоянная, μ — коэффициент Пуассона, E — модуль упругости, α_{ef} — приведенный коэффициент гистерезисных потерь при деформации в материале, равный $\alpha_{ef} = 2.5\alpha_g$, α_g —

коэффициент гистерезисных потерь, $\Delta = R_y/(rb^{1/v})$ — комплексный параметр шероховатости, где r — среднее значение радиуса кривизны при вершине микронеровности, $p_c = N/S_c$ — контурное давление в области контакта, S_c — контурная площадь контакта, Γ — гамма-функция, b, v — параметры начального участка опорной кривой поверхности, вычисляемые по зависимостям [18]:

$$v = 0.2 \left(\frac{R_y}{R_q} \right)^{3/2}, \quad (10)$$

$$b = \frac{1}{2(1 - k_p)^v}, \quad (11)$$

где $k_p = 1 - R_p/R_y$ — коэффициент заполнения профиля [19], R_y — максимальная высота микронеровности, $R_p = R_y - R_z$ — максимальная глубина сглаживания шероховатого слоя над средней линией, R_q — среднеквадратичная высота профиля.

Молекулы адсорбата нейтрализуют исходные ПЭС, предотвращая образование адгезионных связей (рис. 2, б), поэтому поверхностную концентрацию частиц адсорбата при равномерном распределении можно найти как отношение концентрации нейтрализованных ПЭС (N_{ca}) к количеству ПЭС, нейтрализованных одной молекулой (N_{at}). Тогда, используя [20], представим (5) в единицах массовой концентрации

$$C(\alpha, x) = \frac{N_{ca} M}{N_A N_{at}} = \frac{(N_0 - N_n(\alpha, x)) M}{N_A N_{at}}, \quad (12)$$

где M — молярная масса молекул загрязнения, N_0 — концентрация поверхностных атомов, N_A — число Авагадро.

Таким образом, полученное выражение устанавливает аналитическую связь между концентрацией атомно-молекулярных загрязнений поверхностей и параметрами движения подложки-зонда, что устраняет необходимость применения операции калибровки при трибометрическом контроле чистоты поверхности подложек. Характерной особенностью представленной модели является необходимость определения контурной площади пятна контакта S_c , зависящей от нагрузки, приложенной к подложкам, и формы взаимодействующего угла подложки-зонда. Однако данную величину можно определить экспериментальным способом, методика которого представлена в настоящей работе.

2. Экспериментальные результаты

Для определения степени соответствия зависимостям (12) фрикционным характеристикам реального трибоконтакта в настоящей работе исследовалось взаимодействие подложек диоксида кремния размером 20×30 мм, контролируемого загрязненных по методике, описанной в работе [21]. Согласно этой методике, степень чистоты поверхности подложек определяется длительностью их облучения плазменным потоком,

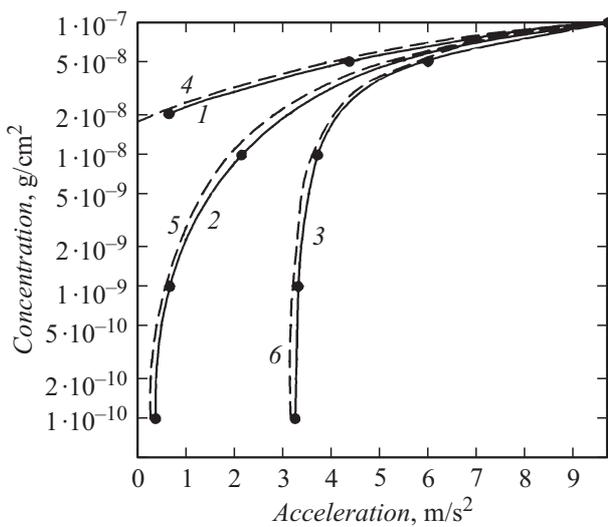


Рис. 3. Зависимости концентрации молекул $C_{16}H_{22}O_4$ на поверхности подложки SiO_2 от величины ускорения движения подложки-зонда: экспериментальные при углах α : 1 — 30° ; 2 — 50° ; 3 — 60° ; теоретические при углах α : 4 — 30° ; 5 — 50° ; 6 — 60° .

что позволяет с высокой повторяемостью формировать поверхности с требуемой концентрацией атомно-молекулярных загрязнений. В качестве загрязняющего вещества использовался пластификатор дибутилфталат ($C_{16}H_{22}O_4$), являющийся одним из основных типов органических загрязнений полупроводниковых и диэлектрических подложек [22–24].

Значения ускорений движения подложки-зонда, соответствующие различным величинам концентраций атомно-молекулярных загрязнений, измерялись при помощи акселерометра LIS302DLH компании STMicroelectronics, которым было оснащено трибометрическое устройство, описанное в работе [7]. Графики указанных зависимостей при углах между исследуемой подложкой и горизонтом $\alpha = 30^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ представлены на рис. 3 (кривые 1–3).

Анализ экспериментальных кривых показывает, что в области высокой концентрации загрязнений ($10^{-7}–10^{-8} \text{ g/cm}^2$) при увеличении угла α наблюдается уменьшение чувствительности величины ускорения движения подложки-зонда к изменению чистоты подложек, что обусловлено снижением количества образующихся адгезионных связей при увеличении скорости скольжения (см. выражение (5)).

В области низкой концентрации загрязнений ($10^{-8}–10^{-9} \text{ g/cm}^2$) количество адгезионных связей настолько велико, что сила адгезии может принимать значения больше силы тяжести подложки-зонда, поэтому скольжение не осуществляется при малых значениях угла α (рис. 3, кривая 1). Следовательно, при увеличении α чувствительность возрастает и ее максимум достигается при $\alpha = 50^\circ$ (рис. 3, кривая 2).

Данный угол является минимальным при котором происходит скольжение максимально чистых подложек SiO_2 (10^{-10} g/cm^2), что хорошо согласуется с результатами работы [3]. Последующее увеличение наклона приводит к возрастанию силы тяжести и уменьшению чувствительности измерения (рис. 3, кривая 3).

Таким образом, наиболее точная зависимость концентрации атомно-молекулярных загрязнений от ускорения движения подложки-зонда, соответствует углу страгивания последней.

Для получения теоретической кривой соответствующей зависимости (12), были экспериментально определены параметры шероховатости ($k_p, R_y, R_p, R_q, \nu, b$), коэффициент гистерезисных потерь (α_g), контурная площадь контакта (S_c) и средний радиус закругления микронеровности (r), входящие в формулы (6)–(12) и позволяющие рассчитать необходимые величины деформационной составляющей коэффициента трения f_∂ , фактической площади контакта S_f и среднего диаметра пятна контакта d .

Параметры шероховатости поверхности SiO_2 измерялись на системе DPN NSCRIPTOR компании Nanoink (рис. 4) и составили $k_p = 0.71$, $R_y = 0.028 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $R_p = 0.008 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $R_q = 0.005 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\nu = 0.61$, $b = 1.07$.

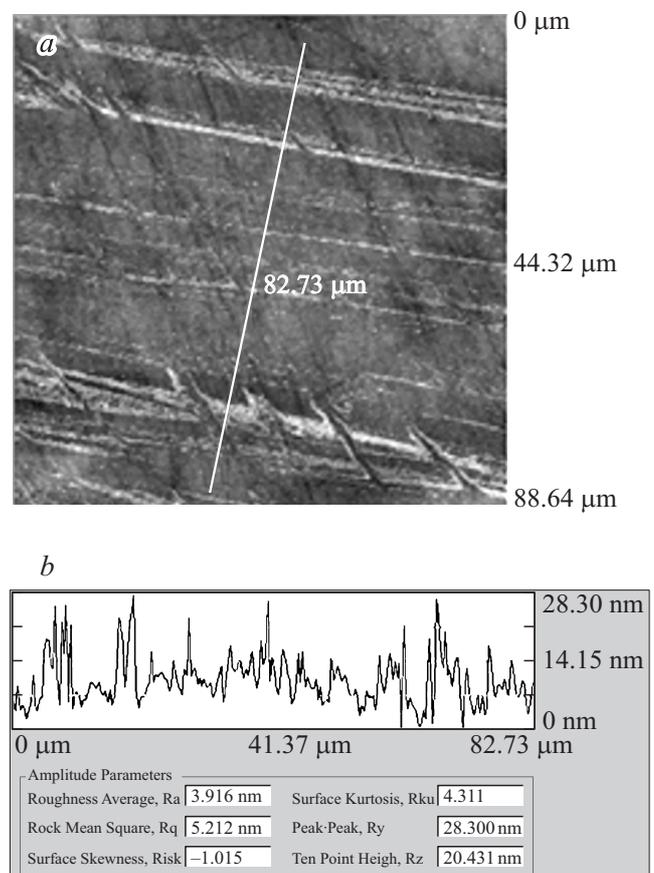


Рис. 4. СЗМ-изображение поверхности SiO_2 (a) и ее профилограмма (b) с рассчитанными параметрами шероховатости.

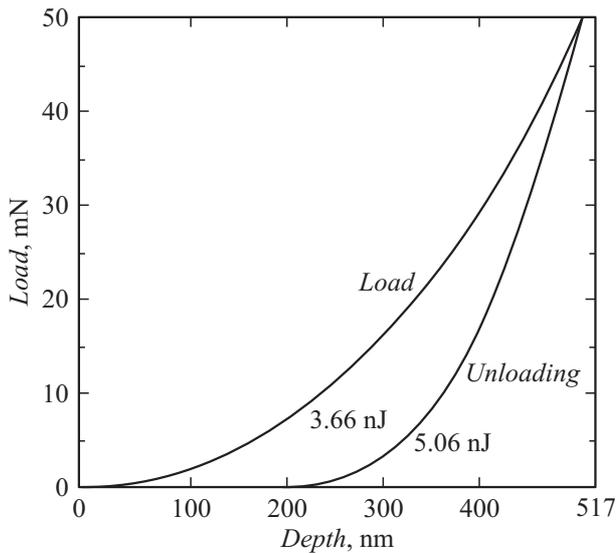


Рис. 5. Петля упругого гистерезиса при наноиндентировании поверхности подложки SiO_2 , полученная на приборе NanoTest-600.

Значение коэффициента гистерезисных потерь (α_g) определялось с помощью прибора NanoTest-600 (производитель Micro Materials Ltd., Великобритания) циклом нагрузка-разгрузка со скоростью 3 мН/с. При этом использовался индентор Берковича с радиусом закругления 200 нм. Максимальная сила нагрузки составила в этом случае 50 мН. Измеренные значения пластической работы (работы при нагрузке) и эластической работы (работы при разгрузке) составили $A_{pl} = 8.72$ нДж и $A_{el} = 5.06$ нДж соответственно (рис. 5). Тогда коэффициент гистерезисных потерь определяется равенством $\alpha_g = (A_{pl} - A_{el})/A_{pl}$ и равен $\alpha_g = 0.42$.

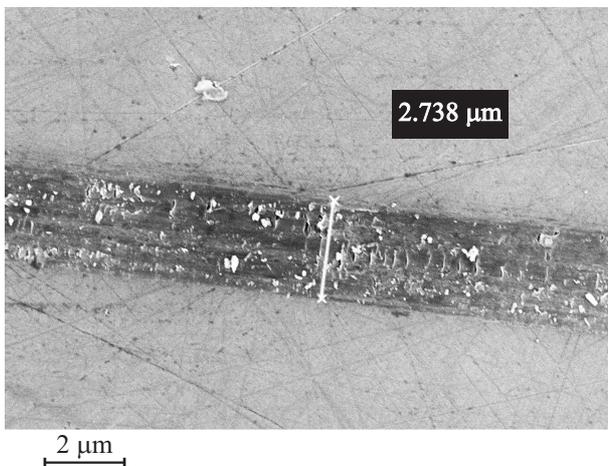


Рис. 6. РЭМ-изображение серии царапин, полученных на исследуемой поверхности в результате трибометрического взаимодействия при нагрузке 3.8 Н в продольном и поперечном направлениях.

Контурная площадь контакта S_c вследствие существования явления упругого продавливания материала подложек, зависит от величины прикладываемой нагрузки. Для оценки численных значений данного параметра к подложке-зонду прикладывалась нагрузка в диапазоне от 0 до 4 Н, обусловленном особенностями применяемого трибометрического устройства, с шагом 0.1 Н, что контролировалось тензорезистивным датчиком Honey FSG15N1A. Момент начала разрушений определялся с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 25 компании Carl Zeiss и фиксировался при нагрузке 3.8 Н (рис. 6, а). Следовательно, будем считать 3.7 Н максимальной нагрузкой, при которой выполняются условия упругости и насыщенности контакта.

Поэтому участок, образованный пересечением царапин, полученных во взаимно перпендикулярных направлениях, будем считать контурной площадью контакта, равной $S_c = 7.5 \mu\text{m}^2$.

Радиус кривизны при вершине микронеровности в произвольном направлении можно приближенно определить по формуле [19]

$$r \approx \frac{D}{8H}, \quad (13)$$

где D — ширина основания неровности, H — высота неровности.

Расчетное значение радиуса закругления определяется как среднегеометрическое средних значений радиусов во взаимно перпендикулярных направлениях относительно следов обработки:

$$r = \sqrt{\bar{r}_{along} \bar{r}_{across}}, \quad (14)$$

где \bar{r}_{along} и \bar{r}_{across} — соответствующие радиусы закругления в продольном и поперечном направлениях.

При количестве микронеровностей в каждом направлении $n = 50$, средний расчетный радиус закругления $r = 10.7 \mu\text{m}$.

Подставив найденные константы в выражения (6)–(9), получаем $f_d = 0.02$, $d = 1.1 \cdot 10^{-8}$ м, $S_f = 7 \cdot 10^{-9}$ м², что позволяет построить графики функции (13) при углах наклона исследуемой подложки $\alpha = 30^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ (рис. 3, кривые 4–6). Наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей для всех величин угла α . В области низкой степени чистоты поверхности соответствующие зависимости полностью совпадают ввиду насыщения концентрации загрязнений до 10^{-7} г/см², что соответствует мономолекулярному слою. В области высокой чистоты поверхности относительная погрешность увеличивается при увеличении угла наклона, что может быть обусловлено высокой скоростью загрязнения контролируемых поверхностей после извлечения подложек из рабочей камеры вакуумной установки. Данное суждение также косвенно подтверждается пределом чувствительности модели, который равен 10^{-10} г/см², т.е. на порядок отличается

от экспериментальной. Таким образом, в случае оптимального угла наклона ($\alpha = 50^\circ$) разработанная модель исключает операцию калибровки при контроле чистоты поверхностей в диапазоне $10^{-7} - 10^{-10}$ g/cm².

Заключение

В настоящей работе, используя теорию адгезионного трения и сферическую модель шероховатости поверхности И.В. Крагельского, получены аналитические выражения, связывающие величины коэффициентов трения покоя и скольжения с концентрацией органических загрязнений на поверхностях взаимодействующих подложек диоксида кремния. Экспериментально определены параметры шероховатости и упругости исследуемых подложек, позволяющие провести количественный анализа полученных выражений. Показано, что при точечном трибометрическом взаимодействии подложек с одинаковыми концентрациями загрязнений теоретические оценки находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, расхождение между которыми не превышает 18%. Предложенный способ оценки чистоты поверхности подложек позволяет повысить предел измерения до 10^{-10} g/cm², что отвечает современным требованиям микро- и наноэлектроники, так как повышает качество формируемых структур.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда (проект № 14-19-00114) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-20005 мол_а_вед).

Список литературы

- [1] Полтавцев Ю.Г., Князев А.С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техника, 1990. 206 с.
- [2] Rochat N., Olivier M., Chabli A., Conne F., Lefeuvre G., Boll-Burdet C. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. N 14. P. 2249–2251.
- [3] Казанский Н.Л., Колпаков В.А., Колпаков А.И., Кричевский С.В., Ивлиев Н.А. // Компьютерная оптика. 2007. Вып. 31. С. 42–46.
- [4] Zhang X., Chae J. // Sens. Actuat. A. 2011. Vol. 171. P. 414–420.
- [5] Изотов П.Ю., Глянько М.С., Суханов С.В. // Компьютерная оптика. 2011. Т. 35. Вып. 1. С. 63–69.
- [6] Goddard J., Mandal S., Erickson D. Advanced Photonic Structures for Biological and Chemical Detection Integrated Analytical Systems. NY: Springer-Verlag, 2009. P. 445.
- [7] Kazanskiy N.L., Kolpakov V.A., Kolpakov A.I., Ivliev N.A., Krichevsky S.V. // J. Frict. Wear. 2013. Vol. 1. N 1. P. 10–14.
- [8] Фролов К.В. Современная трибология. М: Издательство ЛКИ, 2008. 480 с.
- [9] Буяновский И.А., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. Граничная смазка: этапы развития трибологии. М.: Нефть и газ, 2001. 232 с.
- [10] Браун О.М. Актуальные проблемы современного материаловедения. Т. 2. Киев, 2008. С. 253–268.
- [11] Дедков Г.В. // УФН. 2000. Т. 170. Вып. 6. С. 585–618.
- [12] Дедков Г.В. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 19. С. 44–50.
- [13] Persson B.N.G. // Phys. Rev. 1995. Vol. 51. N 19. P. 13 568–13 585.
- [14] Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1997. 526 с.
- [15] Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1999. 284 с.
- [16] Каракозов Э.С., Карташкин Б.А., Шорионов М.Х. // Физика и химия обработки материалов. 1968. Вып. 3. С. 113–122.
- [17] Persson B.N.J. Micro/Nanotribology and its Applications / Ed. by B. Bhushan. Dordrecht.: Kluwer, 1997.
- [18] Справочник по триботехнике / Под общ. ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе. Т. 1. Теоретические основы. М.: Машиностроение, 1989. 400 с.
- [19] Комбалов В.С. Оценка триботехнических свойств контактирующих поверхностей. М.: Наука, 1983. 134 с.
- [20] Habuka H., Naito T., Kawahara N. // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157. N 6. P. H1014–H1018.
- [21] Казанский Н.Л., Колпаков В.А. Формирование оптического микрорельефа во внеэлектродной плазме высоковольтного газового разряда: монография. М.: Радио и связь, 2009. 220 с.
- [22] Endo M., Yoshida H., Maeda Y. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 4. P. 519–521.
- [23] Kim K.S., Kim J.Y., Kang H.B., Lee B.Y., Park S.M. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. N 6. P. H426–H431.
- [24] Saga K., Hattori T. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. N 10. P. 3279–3284.