

Исследование механизмов образования и переноса поверхностных молекулярных загрязнений

Е.А. Севрюкова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Investigation of Mechanisms of Formation and Transport of Surface Molecular Contamination

E.A. Sevryukova

National Research University of Electronic Technology, Moscow

Исследована кинетическая модель формирования поверхностных молекулярных загрязнений в результате двумерного зародышеобразования. Получены решения для описания структурных характеристик растущих загрязнений через физические константы системы и параметров процесса роста в чистых помещениях индустрии высоких технологий.

Ключевые слова: кинетическая модель; чистые помещения; поверхностные молекулярные загрязнения.

The kinetic model of the surface molecular contamination, formed as a result of two-dimensional nucleation, has been investigated. The solutions to describe the structural characteristics of the growing pollution through a system of physical constants and the parameters of the growth process in the clean room technology industry have been obtained.

Keywords: kinetic model; clean rooms; surface molecular contamination; the study of mechanisms.

Введение. Для контроля эксплуатационных характеристик многофункциональных блоков с требуемыми параметрами, применяемых в чистых помещениях микро- и оптоэлектроники, аэрокосмической отрасли и других сферах индустрии высоких технологий, необходимо развитие детальной кинетической теории формирования и переноса поверхностных молекулярных загрязнений (ПМЗ). При исследовании коагуляции агломератов используется геометрико-вероятностная модель кристаллизации Колмогорова [1], применяемая в случае двумерного роста [2–4]. Теория полислоного роста ПМЗ базируется на модели кристаллизации, описанной в [5], и ее обобщениях [6]. Механизм формирования ПМЗ изучен с помощью компьютерного моделирования [7,8].

Цель настоящей работы – разработка кинетической модели формирования и роста ПМЗ, осаждаемых на поверхность твердого тела из газообразной фазы, позволяющая получить аппроксимации для структурных характеристик агломератов.

Теоретическая модель. Температура поверхности изделия T и скорость осаждения загрязняющих веществ V являются необходимыми условиями формирования ПМЗ. Эти параметры постоянны. Скорость осаждения на поверхность изделия измеряется в единицах монослоя в секунду. Тогда $V_S = \sigma J$, где σ – площадь, занимаемая атомом на поверхности, J – поток атомов, направленный на поверхность.

ПМЗ характеризуются такими параметрами, как критическая температура фазового перехода между разреженной и плотными фазами адсорбата T_c , активационные барьеры диффузии E_D и десорбции E_A адсорбционного атома, межфазовая энергия границы газ–поверхность на единицу длины γ . Тогда согласно [9] равновесная плотность адсорбционных атомов рассчитывается по формуле

$$n_{eq} = \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{-\lambda}{k_B T}\right),$$

где $\lambda = 2k_B T_c$ – теплота фазового перехода; k_B – постоянная Больцмана.

Время жизни τ_A адсорбционного атома на поверхности определяется как

$$\tau_A = v_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

где v_A^{-1} – предэкспоненциальный множитель.

Аналогичным образом определяется диффузионное время:

$$t_D = v_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right),$$

где v_D^{-1} – предэкспоненциальный множитель.

Согласно [1] по механизму твердофазного спекания [6] в случае коалесценции [8] концентрация адсорбционных атомов на свободной части поверхности n определяется из уравнения баланса вещества на поверхности:

$$n(t) = \int_0^t dt' \left(J - \frac{n(t')}{\tau_A} \right) - \frac{g(t)}{\sigma}. \quad (1)$$

Здесь $g(t)$ – степень заполнения поверхности в момент времени t без учета коалесценции, определяемая выражением

$$g(t) = k_S \int_0^t dt' I(t') r^2(t', t), \quad (2)$$

где $I(t')$ – интенсивность (скорость) нуклеации; k_S – константа формы; $r(t', t)$ – линейный размер сформировавшегося в момент времени t' островка загрязнения

$$r(t', t) = \int_{t'}^t dt'' v(t''). \quad (3)$$

Поступление адсорбционного атома в островок ПМЗ за счет диффузии к ступени, образованной его границей, можно учесть, определив скорость латерального формирования ПМЗ:

$$v(t) = \frac{r_0}{\tau_D} \zeta(t), \quad (4)$$

где $r_0 = \frac{\sigma^{1/2}}{2}$, $\zeta = \frac{n}{n_{eq} - 1}$ – пересыщение по числу адсорбционных атомов;

$\tau_D = \frac{t_D}{\sigma^{1/2} l_D n_{eq}} \approx \frac{t_D}{\theta_{eq}}$ – характерное время роста; l_D – длина диффузионного прыжка;

$\theta_{eq} = \sigma n_{eq}$ – равновесная заполненность поверхности адсорбционными атомами.

Степень заполнения поверхности ПМЗ с учетом уравнения баланса [10] определяется формулой [11]:

$$\psi(t) = 1 - \exp[-g(t)]. \quad (5)$$

Скорость формирования ПМЗ определяется как [12]

$$I(\zeta) = \frac{n_{eq}}{\sigma} \frac{l_D^2}{2\sqrt{\pi t_D}} (\zeta + 1) \ln^{1/2}(\zeta + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\zeta + 1)}\right], \quad (6)$$

где $a \equiv 4\sigma \left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)^2$ – квадрат безразмерной межфазовой энергии на границе газ – поверхность.

Время заполнения монослоя t_{ML} и скорость вертикального осаждения ПМЗ на поверхность V_S вычисляются по формулам [5]

$$g(t_{ML}) = 1, \quad v_S = \frac{1}{t_{ML}}. \quad (7)$$

Рассмотренные уравнения являются согласованной системой для определения структурных характеристик ПМЗ в зависимости от температуры T , потока J и физических констант λ , E_D и E_A .

Стадия зарождения островков загрязнений. Уравнение материального баланса системы (1) согласно [13] принимает следующий вид:

$$\zeta(t) + G(t) = \frac{1}{\tau_A} \int_0^t dt' [\Phi_{\max} - \zeta(t')] - 1, \quad (8)$$

где $G(t) = \frac{g(t)}{\theta_{eq}}$ – количество атомов в агломерате на единицу площади поверхности,

выраженное в равновесной концентрации адсорбционных атомов.

Пересыщение Φ_{\max} газообразной фазы определяется как

$$\Phi_{\max} = \frac{J\tau_A}{n_{eq}} - 1 = \frac{V_S\tau_A}{\theta_{eq}} - 1 = \frac{v_S}{v_A} \exp\left(\frac{E_A + \lambda}{k_B T}\right) - 1, \quad (9)$$

где v_A – скорость осаждения, определяющая структуру и состав агломерата на поверхности.

Образование ПМЗ – результат процесса адсорбции. Уравнение для идеального пересыщения $\Phi(t)$ при условии $G = 0$ и отсутствии стадии образования имеет вид [14]

$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} + 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right] - 1. \quad (10)$$

Скорость образования ПМЗ $I(\zeta)$ вблизи точки максимума пересыщения равна:

$$I(\zeta) = I(\Phi^*) \exp\left[-\frac{G_{FT}}{\Phi^*}(\Phi^* - \zeta)\right], \quad (11)$$

где G_{FT} – параметр, по порядку величины равный критическому числу частиц в агломерате i_c классической теории нуклеации при выполнении условия $\zeta = \Phi^*$, где Φ^* – максимальное пересыщение. При больших значениях Φ^* для образования и переноса ПМЗ из газовой среды параметр G_{FT} принимает вид

$$G_{FT} = \frac{\Phi^*}{\Phi^* + 1} \frac{a}{\ln^2(\Phi^* + 1)} = \frac{\Phi^*}{\Phi^* + 1} i_c(\Phi^*) \gg 1. \quad (12)$$

Тогда идеальное пересыщение $\Phi(t)$ из (10) выражается следующей зависимостью:

$$\Phi(t) = \Phi^* + \alpha(t - t^*), \quad \alpha = (\Phi_{\max} - \Phi^*) \tau_A^{-1}, \quad (13)$$

где t^* – среднее время образования агломерата.

Воспользовавшись уравнениями (3) и (4), можно определить размер $r(t', t)$:

$$r(t', t) = \frac{r_0 \Phi^*}{\tau_D} (t - t'). \quad (14)$$

Для области вблизи $t = t^*$ уравнение материального баланса (8) имеет вид

$$\Phi^* - \xi(t) = G(t) - \alpha(t - t^*). \quad (15)$$

Замкнутое интегральное уравнение для $G(t)$, учитывая, что $G(t) = \frac{g(t)}{\theta_{eq}}$, получим из (15), подставив (11) и (14) в выражение (2):

$$G(t) = \frac{I(\Phi^*)}{n_{eq}} \left(\frac{\Phi^*}{\tau_D}\right)^{2t-t^*} \int_{-\infty}^{t-t^*} dt' (t - t^* - t')^2 \exp\left[\frac{t'}{\Delta t} - \frac{G_{FT}}{\Phi^*} G(t')\right], \quad (16)$$

где $\Delta t \equiv \frac{\Phi^*}{G_{FT} \alpha}$.

Тогда выражение для $G(t)$ примет вид

$$G(t) = \frac{\Phi^*}{G_{FT}} \exp\left(\frac{t - t^*}{\Delta t}\right). \quad (17)$$

При определении нормировочной константы в уравнении (17) учтено, что в точке максимума пересыщения $G'(t^*) = \frac{(\Phi_{\max} - \Phi^*)}{\tau_A}$. Отсюда следует

$$\frac{2}{n_{eq}} \Phi^{*2} \frac{(\Delta t)^3}{\tau_D^2} I(\Phi^*) = \frac{\Phi^*}{G_{FT}}. \quad (18)$$

Воспользовавшись выражением (6) для $I(\Phi^*)$ с учетом определений для Δt и τ_D из (18), можно получить следующее уравнение для максимального пересыщения:

$$\frac{2\sqrt{\pi}a(\sqrt{\sigma}/l_D)^2}{\Phi^{*2}(\Phi^*+1)^3 \ln^{9/2}(\Phi^*+1)} \cdot \left(\frac{\Phi_{\max}-\Phi^*}{\Phi_{\max}+1}\right)^3 \frac{(V_S t_D)^3}{\theta_{eq}^5} \exp\left[\frac{a}{\ln(\Phi^*+1)}\right] = 1. \quad (19)$$

При $a \gg 1$, $\Phi_{\max} \gg 1$ и $\Phi^* \sim 1$ сильно отличающимися по порядку величины от 1 сомножителями в (19) являются малая величина $\frac{(V_S t_D)^3}{\theta_{eq}^5}$ и большая величина экспонента от активационного барьера нуклеации. Первые два сомножителя с логарифмической точностью могут быть положены равными единице. Отсюда следует приближенное решение (19):

$$\Phi^* = \exp\left(\frac{a}{3 \ln Q}\right) - 1, \quad (20)$$

где Q – кинетический контрольный параметр [15], определяемый как

$$Q = \frac{1}{(\Phi_{\max}+1)Q_{eq}^{1/3}} \frac{\tau_A}{\tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{2/3}}{V_S \tau_D} = \frac{\theta_{eq}^{5/3}}{V_S t_D} = \frac{v_D}{V_S} \exp\left(\frac{-(5/3)\lambda - E_D}{k_B T}\right). \quad (21)$$

Областью применимости кинетической теории является выполнение неравенства $3 \ln Q \gg 1$ [15]. Типичные зависимости скорости зарождения и поверхностной плотности островков от времени представлены на рис.1.

Стадия независимого роста островков ПМЗ. В обозначениях размера $\rho = r/r_0 = t^{1/2}$ функция распределения имеет вид [15]

$$f(\rho, t) = cN \exp\left\{c[\rho - \rho^*(t)] - e^{c[\rho - \rho^*(t)]}\right\}, \quad (22)$$

где $\rho^*(t)$ – средний размер островков, зародившихся при максимальном пересыщении:

$$\rho^*(t) = \frac{1}{\tau_D} \int_{t^*}^t dt' \zeta(t'). \quad (23)$$

Константа c определяется из условия

$$\int_0^\infty d\rho f(\rho) = \int_0^t dt' I(t'), \quad (24)$$

$$c = \frac{\tau_D}{\Phi^* \Delta t} = (1 - \varepsilon) \frac{G_{FT}}{\Phi^{*2} \theta_{eq}^{1/3} Q}.$$

Тогда для $\Delta\rho$ запишем

$$\Delta\rho \approx \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V_S} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right). \quad (25)$$

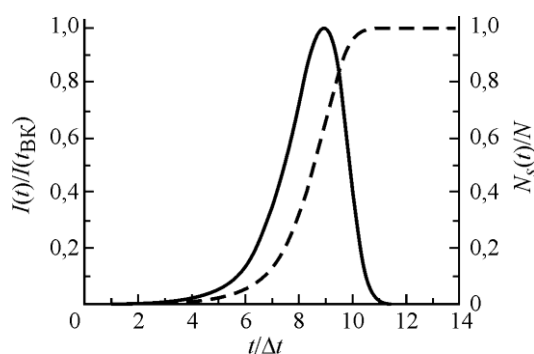


Рис.1. Зависимости скорости зарождения двумерных островков $I/I(\xi^*)$ (сплошная линия) и их поверхностной плотности N_s/N (штриховая линия) от времени $t/\Delta t$ при $t^*/\Delta t = 9$

Таким образом, $G(t)$ описывается следующей зависимостью:

$$G(t) = \frac{N}{n_{eq}} \rho^{*2}(t). \quad (26)$$

Учитывая, что $\xi(t) \approx \Phi(t)$ при $t \leq t^*$, получаем уравнение для среднего размера агломератов с начальным условием $\rho(t^*) = 0$:

$$\tau_D \frac{d\rho^*}{dt} + \frac{N}{n_{eq}} \rho^{*2} + \frac{\tau_D}{\tau_A} \rho^* = \Phi^* + \frac{\Phi_{\max}}{\tau_A} (t - t^*). \quad (27)$$

Тогда решение уравнения (27) будет выглядеть следующим образом:

$$\rho^*(t) = \rho_0 [U(z) - \delta]. \quad (28)$$

Здесь параметры ρ_0 и δ определяются как

$$\rho_0 \equiv \left(\frac{n_{eq}}{N} \right)^{2/3} \left(\frac{\tau_D}{\tau_A} \Phi_{\max} \right)^{1/3}, \quad \delta = \frac{1}{2^{2/3} (1-\varepsilon)^{2/3} G_{FT}^{1/3}} \frac{\Phi^*}{\Phi_{\max}^{1/3} (\Phi_{\max} + 1)^{2/3}}. \quad (29)$$

Функция $U(z)$ в (27) является отношением линейных комбинаций функций Эйри $Ai(z)$, $Bi(z)$ и их производных и записывается в виде

$$U(z) = \frac{Bi'(z) - k |Ai'(z)|}{Bi(z) + k Ai(z)}, \quad k = \frac{Bi'(z_0) - \delta Bi(z_0)}{|Ai'(z_0)| + \delta Ai(z_0)}. \quad (30)$$

Переменная z линейно зависит от времени с коэффициентами β и μ :

$$z(t) = \beta \left(1 + \mu + \frac{\Phi_{\max}}{\Phi^*} \frac{(t - t^*)}{\tau_A} \right), \quad (31)$$

$$\beta = \left(\frac{G_{FT}}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{\Phi_{\max} + 1}{\Phi_{\max}} \right)^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3}, \quad \mu = \frac{\varepsilon^2}{2G_{FT}} \left(\frac{\Phi^*}{\Phi^* + 1} \right)^2 \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2}. \quad (32)$$

Переменная $z_0 \equiv z(t=0) = \beta(1 + \mu)$.

Результаты решений (27)–(33) при различных параметрах представлены на рис.2.

На рис.3 четко прослеживается эволюция функции распределения островков по размерам на стадии независимого роста для модельной системы.

Трехмерный рост ПМЗ. Формула для степени заполнения поверхности в режиме полной конденсации с учетом $g = \theta_{eq} G$ следует из уравнений (5), (25):

$$\psi(x) = 1 - e^{-x}. \quad (33)$$

Тогда время формирования монослоя ПМЗ определяется как

$$t_{ML} = t^* + \frac{1}{(1 - D)V_S}, \quad (34)$$

где D – безразмерная величина, характеризующая форму агломерата.

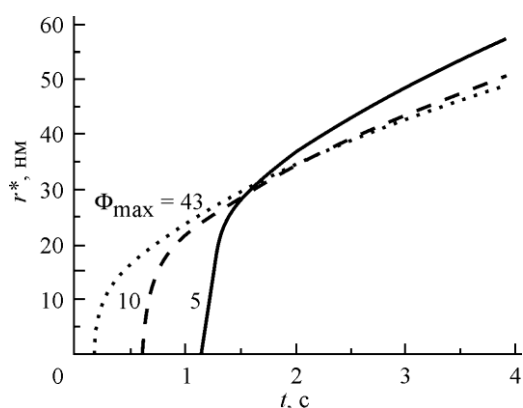


Рис.2. Зависимости от времени t среднего латерального размера агломератов r^* при трех значениях Φ_{\max} , соответствующих различным скоростям осаждения V_S при температуре поверхности $T = 580^\circ\text{C}$

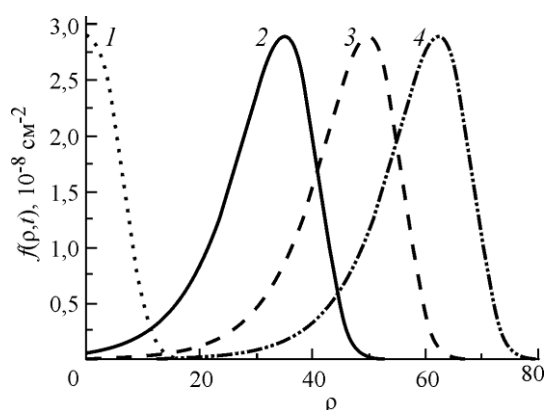


Рис.3. Функция распределения островков по размерам ρ при $t = t^*$ (1), $t^* + 0,5t_g$ (2), $t^* + t_g$ (3) и $t^* + 2t_g$ (4)

Скорость вертикального роста ПМЗ V_S для послойного высокотемпературного роста можно определить из уравнений (7) и (34):

$$V_S = \frac{(1-D)V_S}{1+(1-D)V_S t^*}. \quad (35)$$

При последовательном заполнении k монослоев в момент времени t вероятность обнаружения случайной точки ПМЗ $p_k(t)$ выражается зависимостью [12]:

$$p_k(t) = \psi_k(t) - \psi_{k+1}(t), \quad \psi_0 = 1, \quad (36)$$

где $\psi_k(t)$ – доля заполнения поверхности k -м слоем пленки в момент времени t .

Тогда шероховатость поверхности $R(t)$ агломерата и средняя толщина $H(t)$ определяются выражениями [15, 16]:

$$R^2(t) = \sum_{k \geq 1} k^2 p_k(t) - H^2(t), \quad H(t) = \sum_{k \geq 1} k p_k(t).$$

Два предельных случая показаны на рис.4.

Заключение. В результате развития теории ростового процесса ПМЗ можно сформулировать основные физические аспекты механизма зарождения и переноса ПМЗ.

На стадии нуклеации двумерных островков, проходящей в очень узком интервале времени, формируется функция распределения островков по размерам. Поверхностная плотность островков достигает своего максимума по окончании стадии нуклеации, остается неизменной на стадии изолированного роста островков и уменьшается лишь после начала коалес-

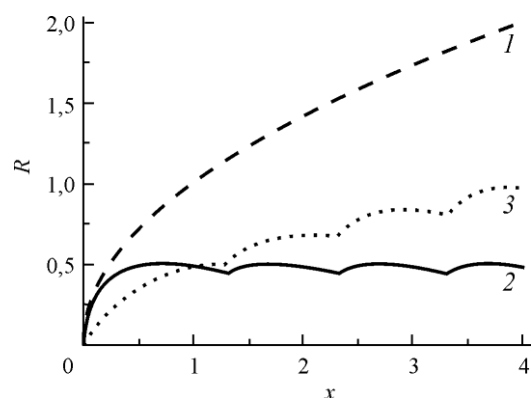


Рис.4. Зависимость шероховатости R от безразмерного времени x (в единицах времени роста монослоя): 1 – низкотемпературный полислойный рост; 2 – высокотемпературный послойный рост; 3 – промежуточный режим

ценции. Плотность островков увеличивается, а их размер уменьшается при понижении температуры поверхности и увеличении скорости осаждения. На стадии изолированного роста островков распределение островков по размерам не меняет своей формы, а как единое целое перемещается по оси размеров. Разброс по размерам уменьшается с увеличением скорости осаждения и с понижением температуры поверхности. При низкотемпературном полислоном росте формируется пуассоновский рельеф поверхности, для которого квадрат шероховатости равен средней высоте, и обе эти величины растут пропорционально времени осаждения. В промежуточном режиме шероховатость поверхности имеет вид функции, пропорциональной $t^{1/2}$ с наложенными на нее осцилляциями.

Литература

1. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. – 1937. – 1:3. – С. 355–359. – URL: <http://mi.mathnet.ru/rus/izv/v1/i3/p355> (дата обращения 16.02.2016).
2. Kuni F.M. The Kinetics of Condensation under the Dynamical Conditions // Preprint IPT-84-178E – Kiev, 1984 (Institute of Theoretical Physics).
3. Куни Ф.М., Гринин А.П. Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46. – № 3. – С. 460–465.
4. Binder K. Theory for the dynamics of «clusters.» II. Critical diffusion*in binary systems and the kinetics of phase separation // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 15. – P. 4425–4447.
5. Kashchiev D. Growth kinetics of dislocation-free interfaces and growth mode of thin films // J. Cryst. Growth. – 1977. – Vol. 40. – P. 29–46.
6. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. – М.: Наука, 1980. – 80 с. – URL: <http://www.twirpx.com/file/624512> (дата обращения 16.02.2016).
7. Трофимов В.И., Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 271 с.
8. Dubrovskii V.G. Nucleation and Growth of Adsorbed Layer Self-Consistent Approach Based on Kolmogoroff-Avrami Model // Phys. Status Solidi B. – 1992. – Vol. 171. – P. 345.
9. Севрюкова Е.А. Моделирование коагуляции высокой концентрации аэрозолей // Сб. материалов 4-й Междунар. науч.-практической конф. «Европейская наука и технологии» (Мюнхен, Германия, 2013). – 2013. – С. 716–718.
10. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография. Т3. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1980. – 407 с.
11. Лившиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 35. – №2. – С. 479–487.
12. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. – 1998. – Т. 32. – № 3. – С. 111.
13. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Кинетика образования новой фазы на поверхностях твердых тел // ФТТ. – 1996. – Т.38. – №2. – С. 443–451.
14. Севрюкова Е.А. Модели коагуляции и механизм роста агломератов в чистых помещениях микроэлектроники // Прикладная физика. – 2012. – №5. – С. 37–41.
15. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э. Динамика роста однокомпонентной кристаллической тонкой пленки // ЖТФ. – 1997. – Т. 67. – Вып. 11. – С. 136–138.
16. Севрюкова Е.А., Кузьмишкин Г.С. Анализ влияния молекулярных аэрозольных загрязнений в чистых помещениях нано- и микроэлектроники // Инфраструктура объектов природно-технических геосистем: сб. научн. тр. / Под ред. Каракеяна В.И. – М.: МИЭТ. – 2013. – С. 53–60.

Статья поступила 16 февраля 2016 г.

Севрюкова Елена Александровна – кандидат технических наук, зав. кафедрой промышленной экологии МИЭТ. *Область научных интересов:* чистые помещения.
E-mail: melaly@rambler.ru