

## ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДГЕЗІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ МІДІ З КВАРЦОМ

Запропоновано методику розрахунку міжфазної енергії, міжфазного натягу й енергії адгезії на границі розділу між плівкою міді та кварцовою підкладкою.

The method of interface energy, interface tension and energy of adhesion on interface between a film of copper and a quartz substrate is offered.

Для прогнозування руйнуючих напруг у системі металева плівка–діелектрична підкладка необхідно знати розподіл механічних напруг поблизу границі розділу контактуючих середовищ і характер адгезійних зв'язків [1]. Слід відзначити, що існуючі традиційні підходи фізичної хімії та механіки руйнування щодо оцінки міцності системи плівка–підкладка недостатньо точні.

Раніше проблеми (міцності) розв'язували експериментально, а теоретично описували методами фізичної хімії й механіки деформованого твердого тіла. В даний час бурхливого розвитку мікроелектроніки та нанотехнологій необхідно більш глибоко вивчати фізичні процеси у системі плівка–підкладка.

У даній праці для вивчення адгезійних зв'язків системи металева плівка–діелектрична підкладка застосовано методи фізики поверхні й термодинаміки нерівноважних процесів.

Раніше для елементної бази мікроелектроніки використовували системи алюмінієва плівка–кремнієва підкладка. В даний час інтенсивно вивчають можливості створення нових композицій, зокрема, заслуговують уваги мідні плівки на діелектричних та напівпровідникових підкладках іншого складу.

Об'єкт дослідження – мідна плівка на кварцовій підкладці. Мікродеформації у тонких плівках міді і статичні спотворення ґратки розглядалися у праці [2]. Термодинамічний підхід для вивчення фізичних процесів на поверхні металів і діелектриків висвітлено у [3,4] відповідно.

В рамках термодинамічного підходу можливий розрахунок параметрів електричного та механічного полів на границі розділу металева плівка–

діелектрична підкладка і на цій основі подальша розробка методики розрахунку міжфазної енергії, міжфазного натягу та енергії адгезійних зв'язків у системі плівка–підкладка.

Зразок діелектрика (кварцу) моделюємо півбезмежним середовищем  $x < 0$  (область  $V^-$ ) у декартових координатах  $\{x, y, z\}$ . Нехай область  $0 < x < h_m$  (шар  $V^+$ ) – займає неполяризований електропровідний метал (мідь).

Уведемо означення міжфазної енергії  $W_M$  аналогічно як поверхневої  $W_S$  [3]:

$$W_m = W_E + \xi_m W_p, \quad (1)$$

$$W_E = \int_{-h_{\Pi}^+}^{h_{\Pi}^+} w_E \cdot dx, \quad W_p = \int_{-h_{\Pi}^-}^{h_{\Pi}^+} w_p \cdot dx.$$

де  $W_E$ ,  $W_p$  – електрична та механічна (пружна) складові міжфазної енергії відповідно,  $\xi_m$  – емпіричний параметр (фізична характеристика матеріалу, яка відповідає рівноважному стану поверхні розділу  $S_{\Gamma}^S$ ),  $h_M = h_{\Pi}^+ + h_{\Pi}^-$  – товщина міжфазного шару, складові якої  $h_{\Pi}^+$  і  $h_{\Pi}^-$  визначимо з допомогою рівнянь

$$\begin{cases} \sigma_y^+ + P_a = 0 & (\text{для } x = h_{\Pi}^+), \\ \sigma_y^- + P_a = 0 & (\text{для } x = h_{\Pi}^-). \end{cases} \quad (2)$$

Тут  $P_a = 100$  кПа – атмосферний тиск.

Приведемо вирази для  $w_E$  і  $w_p$  [3,4]

$$w_E = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{2} \cdot \left[ \frac{d\Psi}{dx} \right]^2 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{2} \cdot [E_x]^2, \quad (3)$$

$$w_p = \frac{\sigma_x}{2 \cdot E} \cdot (\sigma_x - 4 \cdot \nu \cdot \sigma_y) + \frac{1 - \nu}{E} \cdot \sigma_y^2.$$

Параметри  $w_E, w_p$  – густини енергії електро-статичного поля й поля механічних напруг відповідно,  $E_x$  – складова напруженості електричного поля,  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – універсальна електрична постійна,  $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу ( $\epsilon=1$  для міді,  $\epsilon=4,5$  для кварцу [5]),  $\Psi$  – потенціал напруженості електричного поля,  $\sigma_x, \sigma_y$  – компоненти тензора механічних напруг,  $E, v$  – механічні модулі.

Для оцінки фізичної характеристики матеріалу  $\xi_m$  запишемо:

$$\delta W_m / \delta C_e = \delta(W_E + \xi_m W_p) / \delta C_e = 0, \quad (4)$$

вважаючи  $C_e$  варіаційним параметром.  $C_e$  – питома електроємність матеріалу поверхневого шару ( $C_e^+, C_e^-$  – значення  $C_e$  для фаз  $V^+, V^-$ ). Оскільки енергія  $W_m$  залежить від характеристик  $C_e^+, C_e^-$  то в даному випадку прийемо  $C_e = C_e^+$  і виразимо  $C_e^-$  через  $C_e$ :

$$C_e^- = \xi_e \cdot C_e \quad (\text{якщо } \xi_e = C_e^- / C_e^+). \quad (5)$$

Шукаючи екстремум функціонала  $W_m$ , вважаємо:

$$\xi_e = \text{const}. \quad (6)$$

Для оцінки  $\xi_m$  наближено прийемо:

$$\xi_m = (\xi_S^+ + \xi_S^-) / 2, \quad (7)$$

де  $\xi_S^+, \xi_S^-$  – характеристики контактуючих середовищ, які можна визначити для системи "тверде тіло – повітря".

Достовірність оцінки (7) було перевірено на основі методу атомних взаємодій для системи "цинк (тверде тіло) – ртуть", значення міжфазної енергії  $W_m=0,053$  Дж/м<sup>2</sup> якої встановлено експериментально [6].

Для цього використано відповідну методику з урахуванням удосконалених міжіонних парних потенціалів для поверхневих областей простих металів [7].

Міжфазний натяг  $\sigma_m$  визначимо з допомогою співвідношення

$$\sigma_m = \int_{h_{\Pi}^-}^{h_{\Pi}^+} \sigma_y \cdot dr = \quad (8)$$

$$= \int_0^{h_{\Pi}^+} \sigma_y^+ \cdot dr + \int_{h_{\Pi}^-}^0 \sigma_y^- \cdot dr = (\sigma_m)_1 + (\sigma_m)_2.$$

Враховуємо, що  $\sigma_{y0}, \sigma_{y1}, \sigma_{y2}$  – нульове, перше

і друге наближення механічної напруги  $\sigma_y$  відповідно у металі та діелектрику, отримані з допомогою методу розкладу за малим параметром  $b_+=b \cdot \Phi_0, b_-=b_c \cdot Z_c, b, b_c$  – фізичні постійні в рівняннях стану (характеристики матеріалу),  $\Phi_0, Z_c$  – відповідно модифіковані хімічні потенціали електричних зарядів у металі і зв'язаних електричних зарядів, які для діелектриків уведено в праці [4]. Потенціал  $Z_c$  у виразі зміни внутрішньої енергії  $dU=Z_c \cdot d\omega_c + \dots$  – спряжений параметр по відношенню до густини  $\omega_c$  зв'язаних електричних зарядів [4].

Параметри  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$  ( $\sigma_{11}=\sigma_x, \sigma_{22}=\sigma_y$ ) знаходимо аналітично з допомогою рівнянь стану [3,4]:

$$\sigma_{ij+}=E(v_e/(1+v)-b\phi/3)\delta_{ij}/(1-2v)+Ee_{ij}/(1+v),$$

$$\omega_v=\rho\omega=\epsilon_0k^2\phi+bEe/(3(1+v)), \quad (9)$$

$$\sigma_{ij-}=E(v_e/(1+v)-b\phi/3)\delta_{ij}/(1-2v)+Ee_{ij}/(1+v),$$

$$\omega_{cv}=\rho\omega_c=\epsilon_0k^2\phi_c+bEe/(3(1+v)), \quad (10)$$

Тут співвідношення (9) для металу (індекси "+" опущені), (10) (індекси "-" опущені) для діелектрика,  $\phi=\Phi-\Phi_0$  [3],  $\phi_c=Z_c-Z_{c0}$  – відхилення потенціалу  $Z_c$  від його рівноважного значення  $Z_{c0}$  далеко від поверхні в об'ємі тіла [4],  $k=(\rho C_e/\epsilon_0)^{0,5}$  (тобто  $k_+, k_-$ ) – характеристики матеріалу,  $\delta_{ij}$  – символи Кронекера,  $\sigma_{ij}, e_{ij}$  – компоненти тензорів механічних напруг і деформацій ( $i,j=1,2,3$ ),  $e=(e_+, e_-)$  – перший інваріант тензора деформацій,  $\rho=(\rho_+, \rho_-)$  – густина матеріалу,  $\omega_v, \omega, \omega_{cv}, \omega_c$  – густини електричного заряду, зв'язаного електричного заряду в розрахунку на одиницю об'єму і маси речовини відповідно для металу (індекси "+") і діелектрика (c) (індекси "-").

Подамо граничні умови для межі розділу середовищ, які впливають із праць [3,4]:

$$\phi_+ = -\Phi_0, \quad \phi_{c-} = \phi_c = -Z_{c0}, \quad (11)$$

$$\sigma_{x+} = \sigma_{x-}, \quad \sigma_{y+} = \sigma_{y-} \quad \text{при } (x=0).$$

Співвідношення (1,2,4,8) з урахуванням (3,5-7,9-11) даної праці створюють систему рівнянь для визначення фізичних характеристик  $\xi_m, b=(b_+, b_-), k=(k_+, k_-)$  і товщини  $h_m$  поверхневого шару ( $h_m=h_{\Pi}^+ + h_{\Pi}^-$ ).

Як видно з умов на границі (11), задачі визначення розподілу електричних зарядів – граничні, а задача визначення механічних напруг – контактна. Отже, співвідношення (1)–(11) є основою контактної-граничної задачі.

Обґрунтування системи рівнянь (1)–(11) для системи мідь–кварц проведено чисельно аналогічно як для металів методами теорії атомних взаємодій, з урахуванням радіально симетричного потенціалу центральних сил  $u_{\alpha\beta}$  за Борном–Майером [8]:

$$u_{\alpha\beta} = q^2/R_{\alpha\beta}c_{\alpha\beta}/(R_{\alpha\beta})^6 d_{\alpha\beta}/(R_{\alpha\beta})^8 + b_{\alpha\beta} \exp(R_{\alpha\beta}/\rho_q), \quad (12)$$

що представляє собою суму кулонівської, ван-дерваальсівської і відштовхуючої складових. Тут  $q$  – електричний заряд частинок,  $R_{\alpha\beta}$  – довжина вектора, що з'єднує частинки  $\alpha$  і  $\beta$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $d_{\alpha\beta}$ ,  $b_{\alpha\beta}$  – постійні,  $\rho_q$  – параметр "жорсткості". В розрахунках ігнорувалась кінетична енергія атомного руху, а потенціальна складова енергії оцінювалась методами сумування по статичній ґратці [8].

При цьому для зразків кварцу і міді в повітрі з допомогою (12) отримано значення поверхневої енергії

$$W_{s-}=0,737 \text{ Дж/м}^2, \quad W_{s+}=1,623 \text{ Дж/м}^2. \quad (13)$$

Експериментальне значення поверхневого натягу  $\sigma_s$  і модулів  $\nu$ ,  $E$  для кварцу та міді [5]:

$$\sigma_{s-}=1 \text{ Н/м}, \quad \nu_{-}=0,25, \quad E_{-}=70 \text{ ГПа}, \quad (14)$$

$$\sigma_{s+}=2,13 \text{ Н/м}, \quad \nu_{+}=0,34, \quad E_{+}=110 \text{ ГПа}.$$

З використанням значень  $W_s$  (13) і  $\sigma_s$  (14), а також співвідношень (1)–(11), для рівноважної системи мідь–кварц отримано

$$\xi_{m-}=18,3, \quad b_{-}=-0,29 \text{ В}^{-1}, \quad k_{-}=1,14 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}, \quad (15)$$

$$\xi_{m+}=14,9, \quad b_{+}=-0,15 \text{ В}^{-1}, \quad k_{+}=1,35 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

З урахуванням трьох наближень розкладу за малим параметром, оцінено потенціал зв'язаних електричних зарядів для кварцу  $Z_c$ , міжфазну енергію  $W_m$ , міжфазний натяг  $\sigma_m$ , а також так названу "роботу адгезії" системи мідь–кварц  $\sigma_{ad}$  (на основі відомого співвідношення [9])

$$Z_c=-1,07 \text{ В}, \quad W_m=0,728 \text{ Дж/м}^2, \quad \sigma_m=0,889 \text{ Н/м},$$

$$\sigma_{ad}=\sigma_{s+}+\sigma_{s-}-\sigma_m=2,236 \text{ Н/м}. \quad (16)$$

У монографії [8] роботу адгезії системи метал–діелектрик подано так

$$\sigma_{ad}=W_{s+}+W_{s-}-W_m, \quad (17)$$

але при цьому енергетичні характеристики  $W_{s+}$ ,  $W_{s-}$ ,  $W_m$  вважають векторними величинами і фактично ототожнюють їх із натягами  $\sigma_{s+}$ ,  $\sigma_{s-}$ ,  $\sigma_m$  ( $W_{s+}\equiv\sigma_{s+}$ ,  $W_{s-}\equiv\sigma_{s-}$ ,  $W_m\equiv\sigma_m$ )

Надалі ці величини ототожнювати не будемо,  $W_{s+}$ ,  $W_{s-}$ ,  $W_m$  вважаємо скалярами і введемо енергію адгезійних зв'язків  $W_{ad}$  аналогічно як у (17)

$$W_{ad}=W_{s+}+W_{s-}-W_m. \quad (18)$$

На основі (18) для системи мідь–кварц отримано  $W_{ad}=1,634 \text{ Дж/м}^2$ .

Аналіз отриманих даних дозволяє встановити певні відношення:

$$W_{ad}/W_{s+}=1,006, \quad \sigma_{ad}/\sigma_{s+}=1,052, \quad \sigma_{ad}/W_{ad}=1,368.$$

$$\Delta\sigma_s=\sigma_{s+}-\sigma_{s-}=1,125 \text{ Н/м}, \quad \sigma_{ad}/\Delta\sigma_s=0,79,$$

$$\Delta W_s=W_{s+}-W_{s-}=0,888 \text{ Дж/м}^2, \quad W_{ad}/\Delta W_s=0,82.$$

Відношення  $\sigma_{ad}/\Delta\sigma_s$  характеризує відхилення від відомого співвідношення Антонова [4], яке експериментально підтверджується для більшості незмішуваних контактуючих рідин.

На основі обчислювального експерименту для системи мідь–кварц встановлено, що термодинамічний підхід щодо оцінки енергетичних і адгезійних характеристик поверхневого шару менш громіздкий порівняно з підходом атомних взаємодій, оскільки враховує електричну складову.

Використавши запропоновану методику, можна провести розрахунок міжфазної енергії, міжфазного натягу й енергії адгезійних зв'язків на границі розділу між плівкою міді та напівпровідниковою підкладкою.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. - М.: Наука, 1973.
2. Фукс М.Я., Козьма А.А., Дудкин В.А., Аринкин А.В. Вакансии и дислокации у вакуумных конденсатах меди // ФММ. - 1974. - 38, №4. - С.773-778.
3. Юзевич В.Н. Моделирование процесса адсорбции в приповерхностном слое металла // Поверхность. - 1998. - №3. - С.32-37.
4. Юзевич В.Н. Термодинамическое описание механоэлектротермодиффузионных процессов в деформируемых диэлектриках и соотношение Антонова / Термодинамика необратимых процессов / Под ред. А.И. Лопушанской. - М.: Наука, 1992. - С.163-168.
5. Таблицы физических величин: Справочник. - М.: Атомиздат, 1976.
6. Вествуд А., Прис К., Камдар М. Хрупкое разрушение в среде жидкого металла / Разрушение. Инженерные основы и воздействие внешней среды / Под ред. Г.Либовиц. - М.: Мир, 1976. - Т.3. - С. 635-691.
7. Mostoller M., Rasolt M. Pair potentials at simple metal surfaces // Physics Letters. - 1982. - 88A, No.2, - P.93-96.
8. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. - М.: Мир, 1984.
9. Eustathopoulos N., Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // Current Topics in Material Science. - 1980. - 4. - P.281-360.