



**Конкурс для школьников «Гениальные мысли»
Автореферат проекта победителя I степени среди 10 классов**

Название работы – Способ очистки твердых поверхностей от микро-и нано-частиц.

Автор – Учанова Дарья Дмитриевна (10 класс, ГАОУ ТО "ФМШ", г. Тюмень).

Руководитель – Тарасов Олег Александрович, учитель физики, астрономии и технологии, ГАОУ ТО "ФМШ", г. Тюмень.

Основная идея работы, цели, задачи

Мы предлагаем альтернативный метод очистки поверхностей от микро- и нано частиц, основанный на фотоиндуцированном капиллярном эффекте. Для осуществления нашего способа не требуются дорогостоящие мощные лазеры, а достаточно сфокусированного излучения обычной лампы накаливания. Поскольку воздействие на подложку производит маломощный непрерывный пучок света, то он не вызывает механического или теплового разрушения поверхности.

Цель нашего исследования была экспериментально определить эффективность предложенного способа очистки.

Задачи:

- Изготовить экспериментальную установку для проверки эффективности данного способа на подложках и частицах из разных материалов,
- Измерить тепловые поля подложек при разной мощности светового пучка, чтобы убедиться в том, что способ не оказывает на них разрушающего действия.

Актуальность и новизна работы

Удаление микро- и нано-частиц с твердых поверхностей – насущная проблема полупроводниковой и микроэлектронной промышленности. Частицы возникают при шлифовке кремниевых пластин, а также заносятся из воздуха. Известно [1], что частица диаметром 10 нм, попавшая в ходе литографического процесса на пластину, вызывает неустранимый дефект процессора или блока оперативной памяти. Эта проблема только заостряется со временем, поскольку переходят на все более мелкий масштаб элементов интегрированным микросхем [2].

Наиболее совершенными способами очистки кремниевых пластин от микрочастиц являются лазерные способы, т.к. они позволяют очищать заданную область подложки, не затрагивая уже очищенные области. Кроме того, эти способы позволяют воздействовать на частицы с заданной мощностью (чем меньше частица, тем большая мощность требуется). Указанные два свойства (локальность и регулируемость воздействия) этих способов чрезвычайно важны, т.к. они позволяют минимизировать риск повреждения подложки непосредственно лазерным пучком или сопутствующим эффектом.

В [1] исследовали удаление медных частиц диаметром 1 мкм с поверхности кремниевых пластин нормально направленными импульсами твердотельного лазера длительностью 10 нс и длиной волны $\lambda = 266, 532$ и 1064 нм. Было установлено, что 100% очистка поверхности от частиц достигалось при $\lambda = 26$ нм и 10-кратном воздействии пучка плотностью энергии $0,18$ Дж/см². Тот же результат для $\lambda = 532$ нм достигался при плотности энергии $0,46$ Дж/см². Для $\lambda = 1064$ нм 10-кратное воздействие в $0,6$ Дж/см² дало очистку только от 18% частиц, а

увеличение плотности энергии до $0,8 \text{ Дж/см}^2$ уже привело к разрушению поверхности. Максимальные температуры поверхности пластин во время лазерного импульса для плотности мощности $0,4 \text{ Дж/см}^2$, и $\lambda = 266, 532$ и 1064 нм , были, соответственно $1000, 600$ и $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Следовательно, метод прямого воздействия лазерного импульса на поверхность хотя и позволяет достичь ее полной очистки, приводит к ее разрушению, что недопустимо для микроэлектронного производства.

Исследования [3] с теми же длинами волн, но при большей плотности мощности показали, что локальное плавление поверхности на $\lambda = 532 \text{ нм}$ происходит при воздействии в 5 Дж/см^2 , тогда, как на $\lambda = 266 \text{ нм}$ оно происходит при $0,1 \text{ Дж/см}^2$. Кратное увеличение плотности мощности приводит к образованию кратера на поверхности пластин, представляющего собой застывшую «корону всплеска» [4]. Сами авторы работы, по-видимому, не знакомы с этим капиллярным явлением и пишут о «застывшем взрыве». При этом вне зависимости от наличия или отсутствия кратера, поверхность пластин после воздействия луча представляют собой застывшие концентрические волны.

В [5] предложено два альтернативных способа импульсной лазерной очистки поверхности от микрочастиц. В качестве очищаемой поверхности служил мрамор, накопивший индустриальные загрязнения.

В первом способе луч лазера падает под скользящим углом к поверхности. При этом, хотя поверхностная плотность энергии меньше, чем в традиционном способе с нормальным падением луча, а значит меньше и коэффициент очистки, зато растет скорость процесса. Так для достижения 100% очистки мрамора импульсами лазера с $\lambda = 1064 \text{ нм}$ и $\tau = 10 \text{ нс}$ при угле падения луча 10° достаточно было поверхностной энергии $0,1 \text{ Дж/см}^2$, а при угле 90° требовалась плотность в 1 Дж/см^2 . В то же время скорость очистки при угле 90° была в 10 раз больше, чем при угле 10° и составила около $0,35 \text{ м}^2/\text{час}$, а рассчитанная температура поверхности составила округленно 1800 и $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Во втором способе лазерный луч не действует непосредственно на поверхность, что снижает вероятность ее повреждения. Пучок направляется параллельно поверхности на высоте $1-10 \text{ мм}$, а за счет электрического пробоя воздуха возникают плазменные ударные волны, удаляющие микрочастицы с поверхности. При плотности энергии импульса 2 Дж/см^2 и длительности 10 нс расчетное давление плазмы составило $2,2$ тыс. атмосфер.

В [6] предложен опто-гидродинамический подход к удалению микрочастиц с поверхности. На подложку помещают одиночную каплю, воды диаметром 300 мкм и фокусируют в нее пучок импульсного лазера диаметром 1 мкм параллельно очищаемой поверхности. За счет образования плазмы в момент лазерного импульса с $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau = 6 \text{ нс}$ и энергией $20-300 \text{ мДж}$ в объеме капли возникают струи, бьющие со скоростью до 1600 м/с , что достаточно для удаления частиц диаметром свыше 10 нм . При этом очищаемая область значительно превосходит сечение пучка и составляет в диаметре 2 мм . Показано, что для частиц полистирольного латекса диаметром $20-90 \text{ нм}$ при энергии импульса 200 мДж достигается 100% очистка кремниевой подложки, а при энергии 100 мДж эффективность очистки 20 нм частиц составила $96,5 \%$, а 40 нм – 99% , при числе импульсов 50 штук. Для удаления частиц Al_2O_3 диаметром $20-50 \text{ нм}$, как более адгезивных, требовалось большее число циклов очистки при скорости струи 1600 м/с .

В [7] был разработан метод удаления частиц, основанный на формировании в объеме жидкости у подложки пузырьков газа за счет ударных волн в жидкости, созданных импульсом сфокусированного лазерного излучения. Использовали лазер с $\lambda = 248 \text{ нм}$ и

$\tau = 23$ нс, в фокусе луча которого сечением 2 мм^2 достигалась плотность энергии $13,5 \text{ Дж/см}^2$. Установлено, что действует два механизма очистки. При схлопывании пузырька у поверхности возникало давление около $6,4 \text{ ГПа}$, в то время как при схлопывании на заметном расстоянии L от поверхности на частицы действовала струя воды со скоростью 140 м/с и избыточным давлением лишь $0,21 \text{ ГПа}$. По этой причине эффективность очистки росла с приближением луча к подложке. Для частиц кремния диаметром 1 мкм на кремниевой подложке она составила 20% при $L = 16 \text{ мм}$ и 100% при $L = 0,1 \text{ мм}$ при числе импульсов 100 шт.

Основные результаты

Мы предлагаем альтернативный метод очистки поверхностей от микро- и нано частиц, основанный на фотоиндуцированном капиллярном эффекте [8]. Он состоит в том, что в слое раствора легко летучего спирта в воде на подложке можно сформировать в пучке света каплю раствора, в которой крутится вихрь, созданный концентрационным перепадом поверхностного натяжения. Вихрь захватывает частицы с поверхности. Перемещение пучка света приводит к перемещению капли с вихрем, что дает поступательную очистку поверхности, рис. 1.

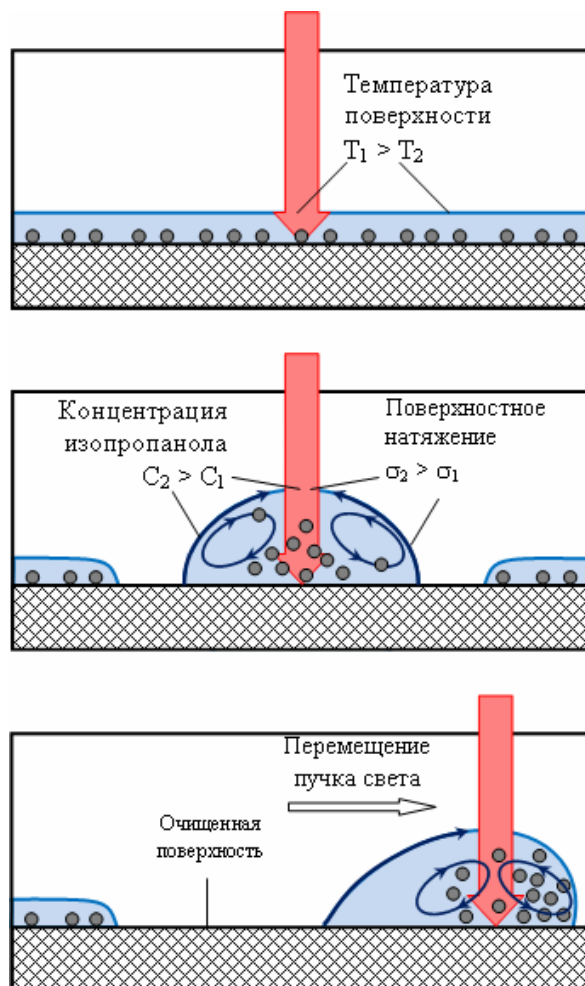


Рис. 1. Стадии очистки поверхности от частиц нашим способом.

(а) Локальный нагрев слоя жидкости и подложки пучком света.

(б) Падение в области облучения концентрации изопропанола за счет его интенсивного испарения и установление центростремительного концентрационного градиента поверхностного натяжения. Формирование капли в области нагрева и захват течением частиц с подложки. (в) Перемещение капли за пучком света вдоль подложки и очистка подложки вдоль траектории движения.

В наших экспериментах в качестве подложек использовали силикатное стекло для сварочных масок, карболит, полиэтилентерефталат, и полиэтилентерефталат с верхним слоем из полиметилметакрилата толщиной 2 мм, а в качестве удаляемых частиц – калиброванные по размерам частицы полиэтилена (диаметр 150 мкм), политетрафторэтилена (1 мкм), оксида алюминия (125 мкм), талька (< 10 мкм). Жидкостью служил раствор 50:50 по объему х/ч изопропанола и дистиллированной воды.

Подложку помещали в стерильную чашку Петри диаметром 60 мм. На подложку насеивали частицы через сито из ткани полиамид-эластан. Затем, не смещая частицы, с помощью цифровой микропипетки наносили на подложку 100 мкл раствора, толщина слоя которого составляла 400 мкм.

Проецировали изображение спирали галогенной лампы накаливания номинальной мощностью 70 Вт (при напряжении питания 12 В) на подложку, рис. 2. Размер пятна облучения на подложке составил 4 мм x 1 мм. Мощность лампы меняли, подавая на нее разное напряжение питания в ряду 9.1, 10.3, 11.0, 11.6 и 12.0 В.



Рис. 2. Схема установки: 1 штатив, 2 галогеновая лампа в кожухе, 3 линза, 4 подложка, 5 платформа с подвижным столиком, 6 источник питания лампы, 7 тепловизор, 8 компьютер.

Механизм очистки был следующий. В слое жидкости над местом локального нагрева подложки, рис. 1а, повышается скорость испарения изопропанола и его концентрация в растворе падает. Поскольку поверхностное натяжение воды больше чем изопропанола, на свободной поверхности слоя возникает градиент поверхностного натяжения, направленный в облучаемую область. Этот градиент вызывает концентрационно-капиллярное течение в область нагрева, формирующее каплю, рис. 1б. Осесимметричное торроидальное течение жидкости в капле захватывает частицы с поверхности подложки в объем капли. При перемещении пучка света по подложке поля температур и концентраций изобропанола следуют за ним, что вызывает перемещение капли по подложке, рис. 1в. В области траектории капли происходит очистка подложки от частиц, которые перемещаются с объемом капли на край подложки и удаляются, затем, микропипеткой вместе с жидкостью капли, рис. 3. Максимальная скорость очистки была одинакова для всех типов подложек и частиц и составляла 4 мм/с.

После очистки подложек и высыхания на них пленки жидкости их помещали в поле зрения микроскопа для фоторегистрации очищенных и неочищенных (не затронутых движением капли) областей. Коэффициенты очистки определяли как отношение площадей подложки, занимаемых частицами до и после очистки. Результаты очистки подложек из разных материалов от разных частиц приведены на рис. 4. Были достигнуты 100 % коэффициенты очистки независимо от сочетания гидрофобности / гидрофильности подложек и частиц для частиц диаметром 1-150 мкм, кроме частиц талька.

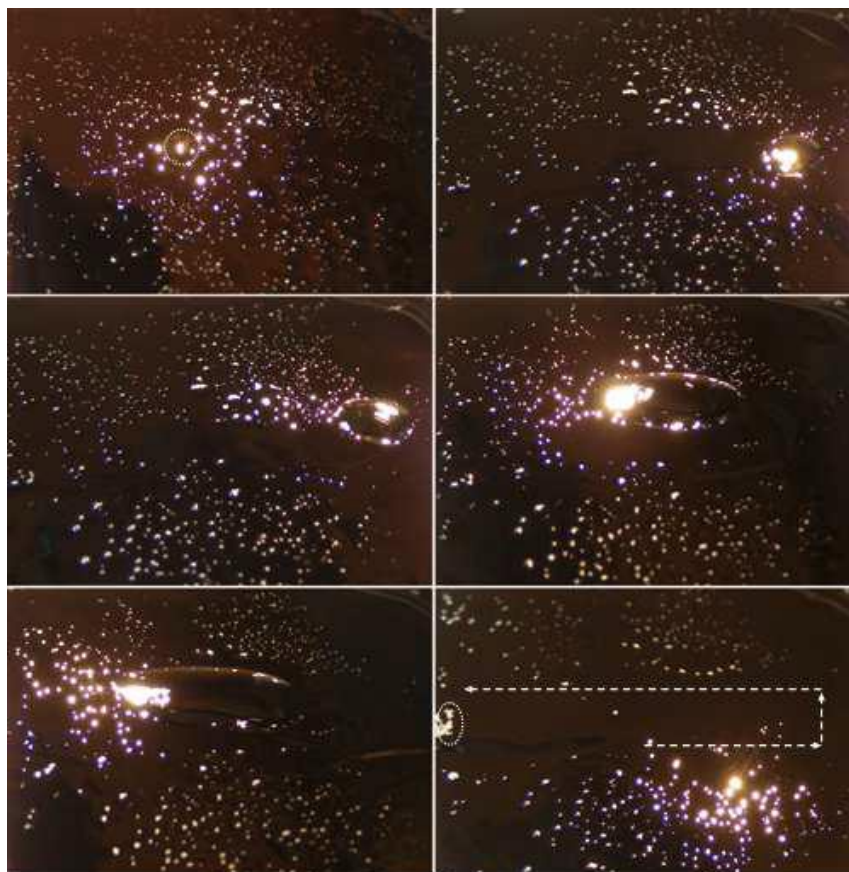


Рис. 3. Фото процесса фотоиндуцированной капиллярной очистки подложки из сварочного стекла от частиц полиэтилена (150 мкм). Начальное и конечное положение пучка света (вместе с собранными в кластеры частицами) показано пунктирной окружностью и эллипсом. Стрелками указана траектория очистки.

Размер кадра 4 см x 4 см, средний интервал между снимками 9 с.



Рис. 4. Коэффициенты очистки фотоиндуцированным концентрационно-капиллярным течением трех типов подложек от частиц четырех типов, %.

Меньшие коэффициенты очистки от частиц талька на всех типах подложек объясняются следующим. Частицы талька имеют большую плотность чем жидкость и равномерно распределяются на подложке после нанесения в виде шероховатого слоя. Для течения жидкости в плотно заполненном слое частиц возникает условие прилипания, препятствующее уносу частиц вдоль подложки. На те частицы талька, которые увлекались течением, шероховатый слой талька оказывал большее тормозящее действие, чем изначально гладкая подложка, т.к. эти тяжелые пластинчатые частицы двигались по слою в режиме скольжения.

Для измерения тепловых полей подложек в динамике использовали тепловизор FLIRA600 с программным обеспечением ResearchIR Max 4.30. Изменения проводили следующим образом. Включали термограмму на запись со скоростью 3 кадра в секунду, а затем включали лампу и продолжали запись до приближения температуры к стационарному значению.

На рис. 5 приведены для примера тепловые поля на поверхности карболитовой подложки в разные моменты с начала ее облучения. Вследствие вытянутости пятна облучения на подложке (прямоугольник с отношением сторон 1:4), тепловое поле также не осесимметрично. Если на первом кадре с начала нагрева фронт теплового поля близок к прямоугольнику с отношением сторон 1:1,9, то на последнем кадре (более 4 минут с начала нагрева) фронт имеет форму эллипса с отношением сторон 1:1,1. Приближение формы теплового поля к круглой при приближении его к стационарному состоянию связано с размыванием теплового возмущения от пучка света в подложке вследствие ее высокой теплопроводности.

Динамика температур в центре облучения с момента включения пучка на разных подложках показана на рис. 6-9, а стационарная температура приведена в табл. 1.

Таблица 1. Стационарные температуры на поверхности подложек в центре пятна облучения через 10 мин с начала нагрева.

Мощность лампы, Вт	44	56	61	65	70
Подложка	Температура, °C				
Сварочное стекло	67	76	82	86	91
Карболит	107	128	137	147	155
Полиэтилентерефталат	209	> 260*	> 260*	> 260*	> 260*
Полиметилметакрилат с пленкой из полиэтилентерефталата на нижней грани	110	122	126	128	142

* Примечание: плавление подложки.

Видно, рис. 6-9, что для заданного материала подложки, температура в зоне облучения растет быстрее и достигает большего значения с ростом мощности пучка. Тот же самый результат получается при уменьшении теплопроводности подложки в ряду: сварочное стекло, карболит, полиэтилентерефталат с верхним слоем из полиметилметакрилата, полиэтилентерефталат. Отклонения от монотонного роста температуры на рис. 8 (кривые для мощности лампы 61 и 70 Вт) и рис. 9 связаны с температурной деформацией тонкой пленки полиэтилентерефталата в области облучения, в результате чего поверхность пленки стала не перпендикулярной пучку света и ее температура упала. Кроме того, искривление пленки привело к уменьшению потока инфракрасного излучения, идущего в сторону объектива тепловизора, что дополнительно уменьшило его показания.

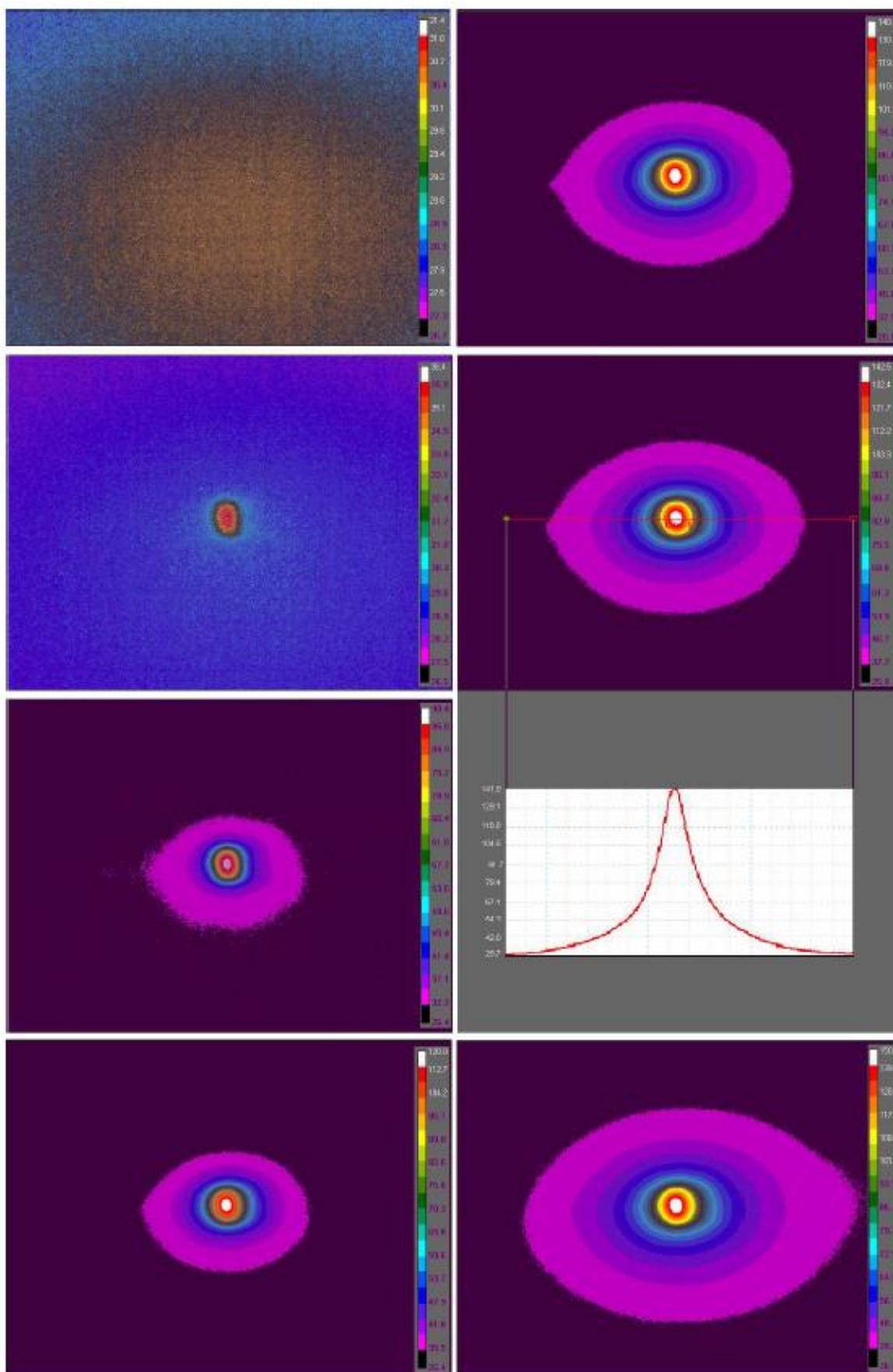


Рис. 5. Тепловое поле на карболитовой подложке при мощности лампы 70 Вт для разных моментов времени с начала нагрева: 0, 0.3, 3, 15, 75, 95 и 250 сек (кадры даны сверху вниз и слева направо). Поле 31,7 мм × 33,7 мм. Пропорции кадра нарушены, т.к. съемка велась под углом 45°. На кадре для 95 секунды показано распределение температур вдоль горизонтальной линии.

Во всех исследованных случаях максимальная температура подложек не превышала 210 °С, а у сварочного стекла было меньше 100 °С. Эти температуры гораздо меньше развиваемых в существующих способах лазерной очистки поверхностей от микрочастиц [1, 3-7]. Таким образом, предлагаемый нами [8] фотоиндуцированный капиллярный способ удаления частиц действительно является неразрушающим и может быть применен в технологических процессах, где требуется мягкое воздействие на поверхность, в том числе и в процессах полупроводниковой и микроэлектронной промышленности.

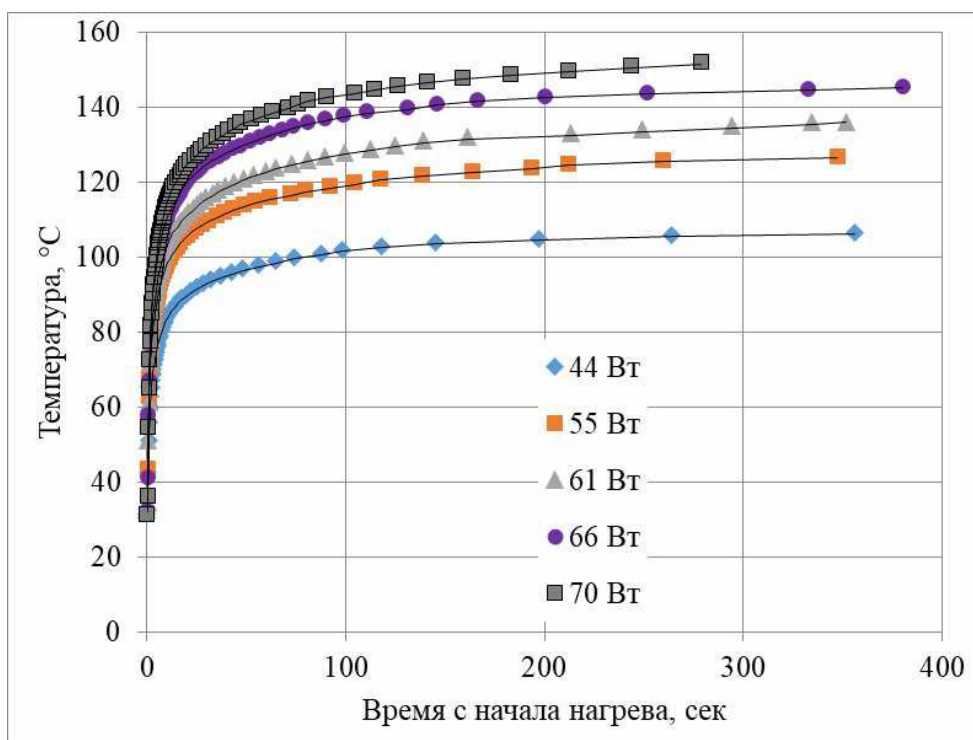


Рис. 6. Рост температуры в центре пятна облучения с момента включения пучка на поверхности карболитовой подложки при пяти значениях мощности лампы.

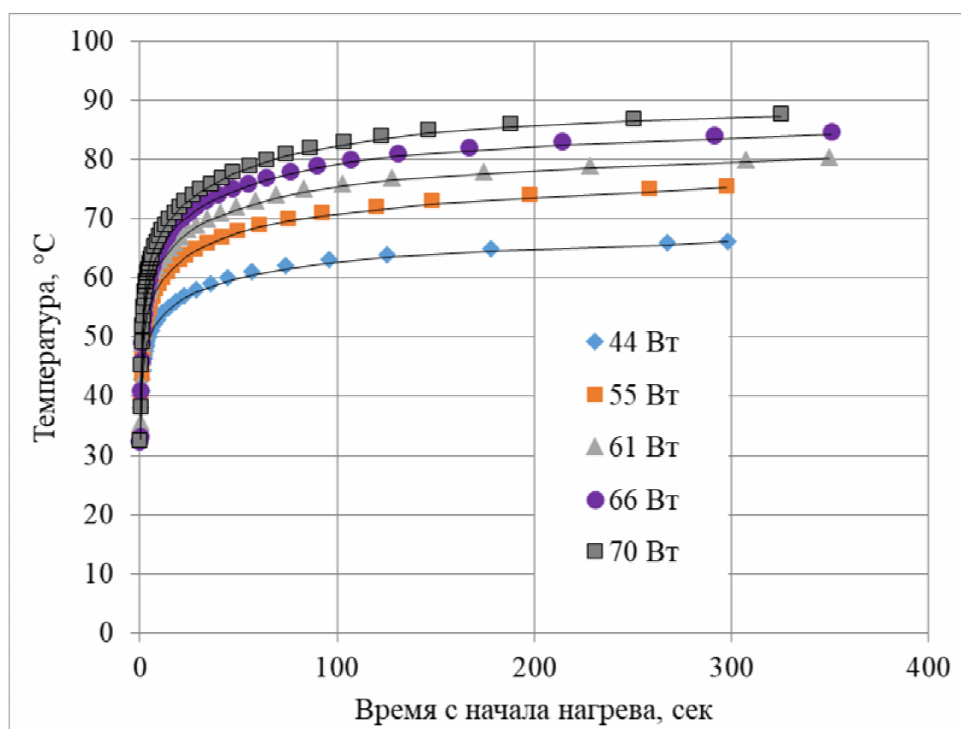


Рис. 7. Рост температуры в центре пятна облучения с момента включения пучка на поверхности подложки из сварочного стекла при пяти значениях мощности лампы.

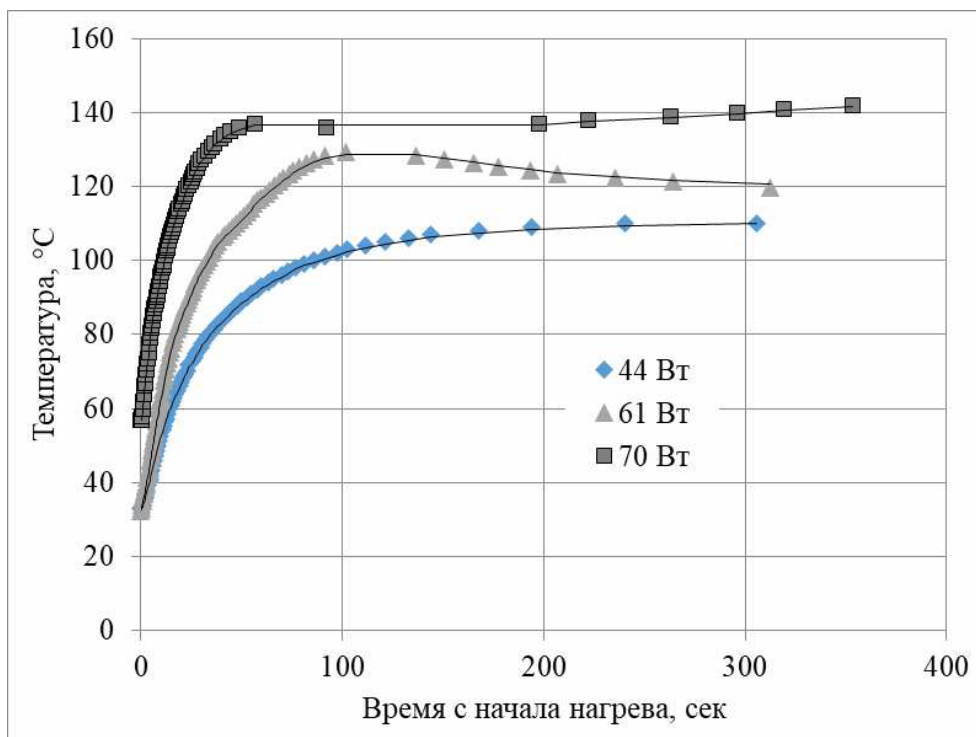


Рис. 8. Рост температуры в центре пятна облучения с момента включения пучка на поверхности подложки из полиэтилентерефталата с верхним слоем из полиметилметакрилата при трех значениях мощности лампы.

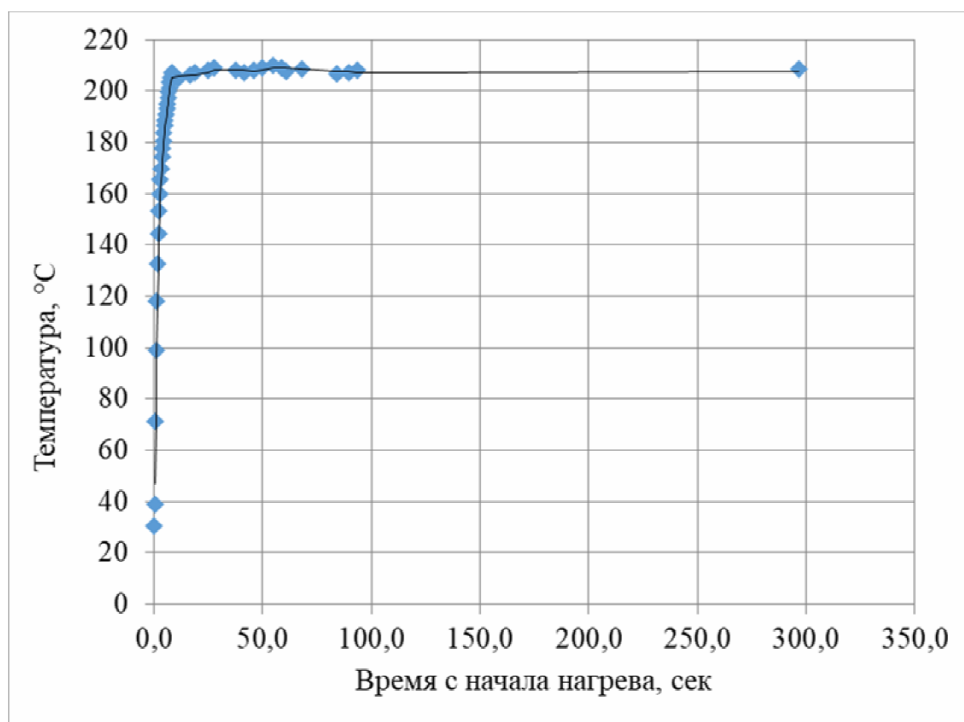


Рис. 9. Рост температуры в центре пятна облучения с момента включения пучка на поверхности подложки из полиэтилентерефталата при мощности лампы 44 Вт.

Выводы, заключение, перспективы

1. В существующих лазерных методах очистки твердых поверхностей от микро- и наночастиц развиваются высокие температуры, достигающие до 1000 °С, либо высокие давления, достигающие 6.4 ГПа. С учетом того, что воздействие на поверхность в этих методах должно быть многократным (десятки и сотни импульсов на одну область), это вызывает большой риск повреждения очищаемой поверхности.
2. В предлагаемом нами фотоиндуцированном капиллярном способе очистки температура подложки повышается не более чем на 260 °С, а типично на 50-80 °С. Благодаря низким температурам процесса очистки не происходит негативного воздействия на подложку.
3. При этом указанный способ не предъявляет высоких требований к источнику излучения. Достаточно любого источника, излучение которого поглощается материалом подложки или рабочей жидкостью (это может быть и лампа накаливания), в то время как существующие способы требуют наличия дорогого лазера, дающего импульсы длительностью 10-20 нс с энергией в сотни мДж.
4. Предлагаемый способ не требует сложных и точных систем наведения луча, как известные способы, поскольку формируемое в слое капиллярное течение удаляет частицы из области равной или большей по ширине диаметра пучка.

Список цитированных источников

1. J.M. Lee, C. Curran, K.G. Watkins. Laser removal of copper particles from silicon wafers using UV, visible and IR radiation. *Appl. Phys. A* 73, 219-224 (2001).
2. Moore, Gordon E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, Vol. 38, N. 8 (1965).
3. A. Kearns, C. Fischer, K.G. Watkins, M. Glasmacher, H. Kheyrandish, A. Brown, W.M. Steen, P. Beahan. Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm. *Applied Surface Science*, 127-129, 773-780 (1998).
4. Li V. Zhang, Philippe Brunet, Jens Eggert and Robert D. Deegan. Wavelength selection in the crown splash. *Phys. Fluids* 22, 122105 (2010).
5. K.G. Watkins, Carmel Curran, Jong-Myung Lee. Two new mechanisms for laser cleaning using Nd:YAG sources. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 59-64 (2003).
6. Daehwan Ahn, Jeonghong Ha, Dongsik Kim. Development of an opto-hydrodynamic process to remove nanoparticles from solid surfaces. *Applied Surface Science*, 265, 630-636 (2013).
7. W. D. Song, M. H. Hong, B. Lukyanchuk, and T. C. Chong. Laser-induced cavitation bubbles for cleaning of solid surfaces. *Journal of Applied Physics* 95, 6, 2952-2956 (2004).
8. N.A. Ivanova, V.M. Starov, A. Trybala, V.M. Flyagin. Removal of micrometer size particles from surfaces using laser-induced thermocapillary flow: Experimental results. *J. Colloid Interface Sci.* 473, 120-125 (2016).