

# 氧化硅团簇切削单晶硅粗糙峰的分子动力学模拟研究\*

司丽娜 郭丹<sup>†</sup> 雒建斌

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2011年12月4日收到; 2012年2月5日收到修改稿)

应用分子动力学模拟方法研究了氧化硅团簇在不同的切削深度下切削单晶硅粗糙峰的过程, 考察了切削过程中粗糙峰和氧化硅团簇形态变化、团簇的受力状况、粗糙峰原子配位数和温度分布等. 模拟结果表明: 切削深度小于 0.5 nm 时, 被去除的材料以原子或者原子簇形式存在, 并黏附在颗粒表面被带走; 当切削深度增大至 1 nm 时, 材料的去除率增大, 并形成大的切屑. 在切削过程中, 由于压力和温度的升高, 粗糙峰切削区域的单晶硅转变为类似 Si-II 相和 Bct5-Si 相的过渡结构, 在切削过程后的卸载阶段, 过渡结构由于压力和温度的下降转变为非晶态结构.

**关键词:** 单晶硅, 分子动力学模拟, 非晶相变, 超精密加工

**PACS:** 81.65.Ps, 31.15.xv

## 1 引言

化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 技术是目前超大规模集成电路多层布线中惟一能够实现全局平整化的超精密表面加工技术<sup>[1]</sup>. 随着集成电路特征尺寸的减小和结构层数的增加, CMP 加工后的晶圆表面平整度和粗糙度要求在纳米量级, 这些都对 CMP 技术提出新的挑战<sup>[2,3]</sup>. 深入系统地揭示 CMP 技术的材料去除机理, 不仅对于实现 CMP 技术突破具有重要的作用, 同时对于完善传统表面加工理论也具有重要的学术意义<sup>[4-7]</sup>.

CMP 过程中的材料去除是化学作用与机械作用两者协同作用的结果<sup>[8,9]</sup>, 其中机械作用通常被认为是抛光液中嵌入抛光垫的颗粒随抛光垫运动时切削基片表面, 从而实现材料去除<sup>[10]</sup>. 分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法为这一过程的研究提供了有效工具. Ye 等<sup>[11]</sup> 利用 MD 方法模拟了颗粒切削作用下的铜 CMP 过程, 通过改变铜原子之间的结合能, 模拟了化学作用对材料去除的影响.

Zhang 和 Tanaka<sup>[12]</sup> 模拟了颗粒切削单晶硅的过程, 并将单晶硅的磨损过程分为无磨损、“黏着”形式磨损、犁削磨损和切削磨损四个阶段. Chagarov 和 Adams<sup>[13]</sup> 利用 MD 方法研究 CMP 过程中氧化硅团簇切削粗糙氧化硅表面的过程, 模拟结果表明: 在氧化硅团簇切削氧化硅粗糙峰的过程中, 不但存在基体材料被切削去除, 同时氧化硅团簇也会有一部分材料被磨损并沉积在基体表面, 从而实现氧化硅材料的表面平整化. 文献 [14—16] 模拟了纳米切削过程中影响单晶硅表面加工质量的影响因素等. 但是目前对于单晶硅粗糙表面在纳米团簇切削作用下实现平坦化的过程研究相对较少. 本文利用 MD 方法模拟了氧化硅团簇在不同的切削深度下切削单晶硅粗糙峰的过程, 并对切削过程中的材料去除机理、损伤形式、颗粒的受力状态和硅基体的相变过程等进行了研究.

## 2 仿真系统的分子动力学建模

### 2.1 仿真模型

氧化硅团簇切削单晶硅粗糙表面的分子动力

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB724201)、国家自然科学基金 (批准号: 91023016) 和国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (批准号: 51021064) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: guodan26@mail.tsinghua.edu.cn

学仿真模型如图 1 所示. 其中, 硅基体选用金刚石立方结构的 Si(100) 基体, 晶格常数为  $5.43 \text{ \AA}$ . 基体下部尺寸为  $217.2 \text{ \AA} \times 162.9 \text{ \AA} \times 43.44 \text{ \AA}$ , 凸起的粗糙峰部分是半径为  $20 \text{ \AA}$  的半球形, 整个硅基体的原子总数为 80009 个. 本文考察了直径为  $53.1 \text{ \AA}$  的氧化硅团簇在 0.1, 0.5, 1 和 1.5 nm 的切削深度下切削粗糙峰的过程, 切削的速度为 100 m/s. 定义切削深度为团簇最下端相对于粗糙峰顶部的深度, 如图 1 所示.

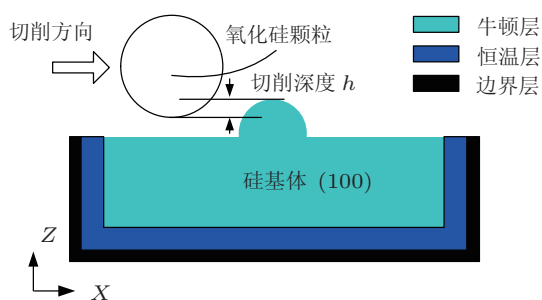


图 1 氧化硅团簇切削单晶硅粗糙表面的模型示意图

在模拟过程中, 将基体下部区域 (除去粗糙峰部分) 划分为三个层: 边界层、恒温层和牛顿层, 如图 1 所示. 硅基体的四周和底部厚度为  $5 \text{ \AA}$  的区域为边界层, 边界层的内部厚度为  $10 \text{ \AA}$  的硅原子层为恒温层, 恒温层内部为牛顿层. 在模拟过程中, 恒温层的温度控制在 293 K, 采用的恒温策略是 Nose-Hoover 算法. 恒温层和牛顿层的原子运动都符合经典牛顿运动定律. 模拟过程的时间步长为 1 fs.

## 2.2 势函数的选择

Watanabe 势函数<sup>[17]</sup> 已经被证明可以很好地运用到晶态/非晶态硅、晶态/非晶态氧化硅以及硅/氧化硅界面的仿真<sup>[18,19]</sup>, 因此在处理硅、氧化硅以及硅/氧化硅界面系统时都采用 Watanabe 势函数, 硅氧势函数的截断半径为  $4.0 \text{ \AA}$ . Watanabe 势函数所有表达式及参数参见文献 [17].

## 2.3 非晶氧化硅颗粒的建模

CMP 过程抛光液中的颗粒主要为胶体型氧化硅颗粒, 其结构为非晶二氧化硅结构. 非晶二氧化硅颗粒的仿真模型生成过程较为复杂, Chagarov 等<sup>[20]</sup> 和 Chen 等<sup>[18]</sup> 利用晶态二氧化硅融化 - 急冷的方式制备了非晶氧化硅团簇模型, 通过观察氧化硅团簇的径向分布函数和配位数等性质, 证明该模型可以很好地模拟实验中非晶氧化硅颗粒结构. 本文中采用相同的方法, 生成了非晶氧化硅团簇的模型, 具体步骤参见文献 [20].

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料去除过程分析

模拟过程中, 团簇以不同的切削深度 (0.1—1.5 nm) 从距离粗糙峰  $10 \text{ \AA}$  处, 以 100 m/s 的速度切削粗糙峰. 图 2 给出了团簇以 0.1, 0.5, 1.0 和 1.5 nm

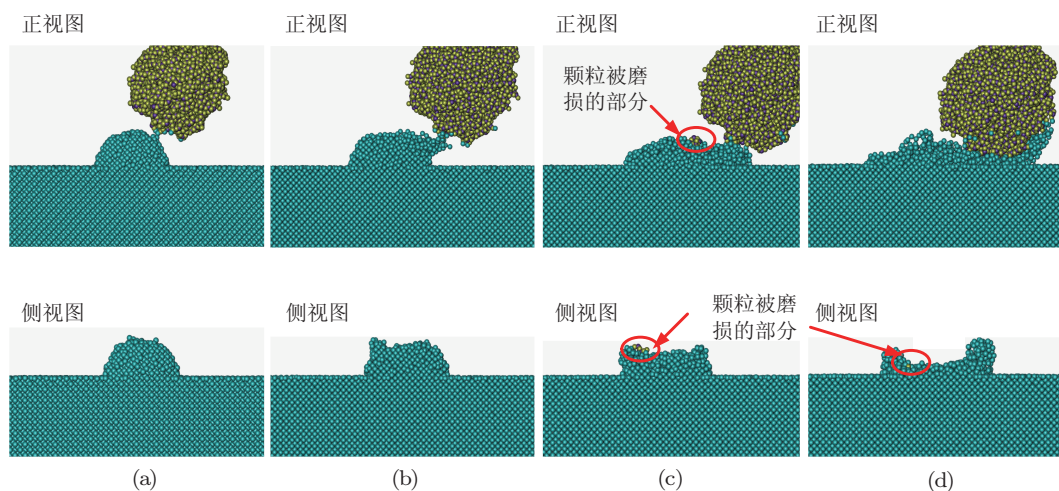


图 2 氧化硅团簇以 0.1, 0.5, 1 和 1.5 nm 的切削深度切削粗糙峰过程中, 团簇与硅基体脱离接触时刻系统的 XZ 平面正视图与 YZ 平面侧视图 (a) 切削深度为 0.1 nm; (b) 切削深度为 0.5 nm; (c) 切削深度为 1 nm; (d) 切削深度为 1.5 nm

的切削深度切削粗糙峰过程中, 团簇与硅基体脱离接触时刻系统的  $XZ$  平面正视图与  $YZ$  平面侧视图. 由图 2 可以看出, 在 0.1 nm 的切削深度下, 粗糙峰变形很小, 仅有少量硅原子粘附在团簇表面被带走. 在 0.5 nm 的切削深度下, 粗糙峰顶端高度为 0.5 nm 的部分在团簇的切削作用下向两侧和前端运动, 被挤压至粗糙峰的两侧和前端. 在切削过程中, 粗糙峰顶层原子在团簇的切削作用下以原子簇的形式发生转移, 还有一部分原子粘附在团簇表面后被带走. 团簇对粗糙峰的切削作用使得粗糙峰的高度由 2.0 nm 降低至 1.5 nm 左右. 在 1 nm 的切削深度下, 粗糙峰材料不再是以原子或者原子簇的形式被去除, 而是被整块地连续去除. 粗糙峰小部分被团簇挤压至粗糙峰两侧, 大部分被转移至粗糙峰的前端. 团簇的切削作用使得粗糙峰的高度降低, 同时切屑也起到了填平低洼处的作用. 在 1.5 nm 的切削深度下, 材料的磨损形式与 1 nm 的切削深度时的情形类似, 即粗糙峰被团簇整块地切削掉, 形成大块的切屑. 二者不同的是在 1.5 nm 较大的切削深度下, 团簇对粗糙峰的挤压作用更强, 切屑厚度更大, 粗糙峰的结构在团簇的切削作用下变得更加无序.

与 Chagarov 和 Adams<sup>[13]</sup> 所研究的氧化硅团簇切削氧化硅粗糙峰情形不同的是: 在氧化硅团簇切削硅基体粗糙峰过程中, 氧化硅团簇的变形不大, 在小于 0.5 nm 切削深度时不会发生磨损; 仅在切削深度增大至 1 nm 时, 会有少量氧化硅团簇的原子被磨损掉, 沉积在硅基体表面, 如图 2(c) 和 (d) 所示.

### 3.2 受力分析

我们对切削过程中团簇受到的基体作用力进行了统计. 团簇受到的  $X$  方向阻碍其运动的力为切向力  $F_x$ , 团簇的切削力  $F_C$  为  $-F_x$ , 团簇受到  $Z$  向

的力为法向力. 当团簇与基体之间的作用力为吸引力时, 法向力为负, 若相互作用力为排斥力, 则法向力为正. 图 3 给出了团簇在 0.1 和 1.5 nm 的切削深度下切削粗糙峰时团簇切削力和法向力随时间的变化趋势, 其中 A 段表示团簇与基体无接触阶段; B 段为团簇切削粗糙峰阶段; C 段为团簇切削粗糙峰后与粗糙峰脱离接触的阶段. A 段、B 段和 C 段团簇在不同的切削深度下受到的切削力和法向力的平均值如表 1 所示.

综合图 3 和表 1 对各个阶段团簇的受力进行分析可知: 在 A 段, 当切削深度分别为 0.1, 0.5 和 1 nm 时, 对应的团簇与硅基体的纵向距离分别为 19, 15 和 10 Å. 这三种切削过程中, 团簇受到的切削力和法向力基本相同, 团簇受到硅基体的法向力为吸引力. 当切削深度为 1.5 nm 时, 团簇与硅基体之间的纵向距离减小至 5 Å, 团簇受到的法向力绝对值增大至 20.44 nN, 即团簇与硅基体之间的吸引作用增强. 在 A 阶段团簇受到的切削力变化不大. 在 B 阶段, 团簇受到的切削力显著增大, 这是由于团簇需要较大的切削力克服粗糙峰的阻碍才可以向前运动. 随着切削深度的增加, 有更多的粗糙峰原子阻碍团簇向前运动, 团簇需要更大的切削力将其去除, 因此团簇受到的切削力也不断增加. 同时在 B 段, 团簇受到硅基体的法向力变为排斥力, 且排斥力随着切削深度的增加而增大. 在 C 阶段, 当切削深度小于等于 1.0 nm 时, 团簇受到的切削力与 A 段接近; 当切削深度增大至 1.5 nm 时, 团簇受到的切削力增大; 随着切削深度逐渐增大至 1.5 nm, 团簇和硅基体的法向相互作用力逐步变为排斥力. 这是由于当切削深度增加至 1 nm 后, 团簇切削粗糙峰时开始产生较大的切屑, 团簇通过粗糙峰后继续推动切屑向前运动, 最终将其压实在硅基体表面. 在这一过程中需要较大的切削力推动切屑运动, 同时在挤压切屑过程中也受到切屑的法向力作用.

表 1 切削过程中 A 段、B 段和 C 段团簇受到切削力和法向力的平均值

切削深度/nm	A 段		B 段			C 段	
	切削力/nN	法向力/nN	切削力/nN	法向力/nN	摩擦系数	切削力/nN	法向力/nN
0.1	7.0	-15.7	10.8	6.7	1.6	5.7	-15.0
0.5	7.0	-15.7	24.6	17.2	1.4	5.7	-14.2
1.0	7.0	-15.7	39.0	32.5	1.2	6.3	-6.9
1.5	7.4	-20.4	49.6	41.9	1.2	21.4	11.4

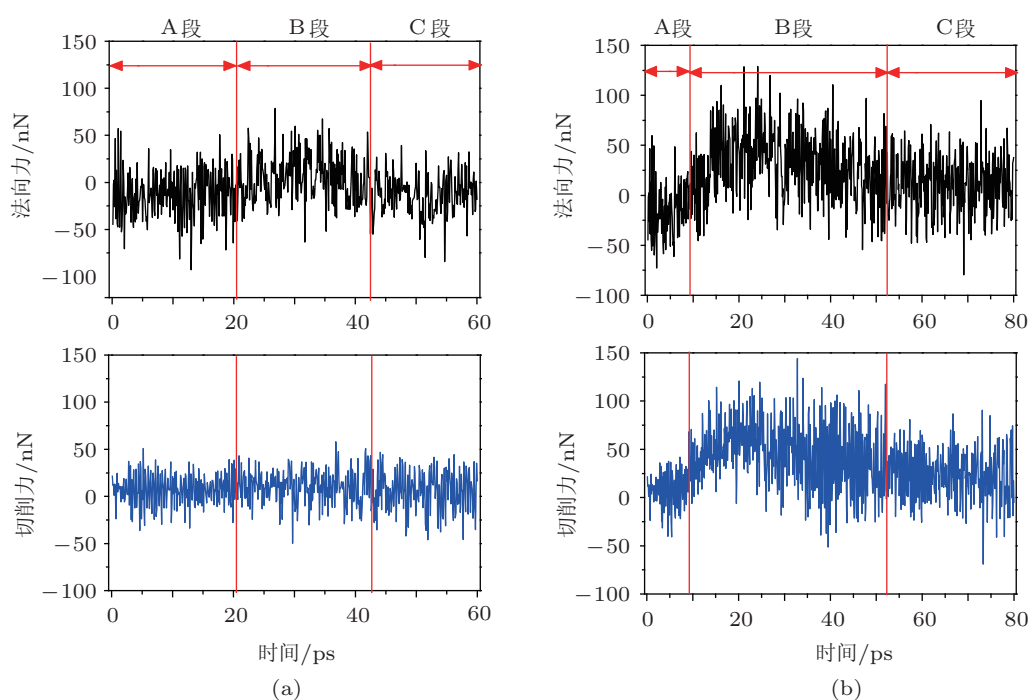


图3 团簇在 0.1 和 1.5 nm 的切削深度切削粗糙峰时,团簇受到的切削力和法向力随时间变化趋势 (a) 切削深度为 0.1 nm; (b) 切削深度为 1.5 nm

### 3.3 相变分析

相变在决定材料性质方面起着关键作用<sup>[21]</sup>,尤其是脆性材料. 因而研究切削过程中硅粗糙峰的相变过程具有重要意义. 硅是一种多晶型材料, 实验证实其在不同压强范围下存在着 12 种处于稳定或者亚稳定状态的晶体结构<sup>[22]</sup>. 本文主要通过原子配位数和原子间距变化来研究切削过程的相变过程.

表 2 统计了不同切削深度下的切削过程前后粗糙峰中原子配位数的分布情况. 本文研究的单晶硅为金刚石立方结构, 原子配位数为 4, 位于表面的原子为悬挂键原子, 配位数小于等于 3. 从表中可以看出, 在切削过程中, 随着切削深度的增加, 配位数为 5 和 3 的原子数目逐渐增加, 但是切削过程中没有大于 5 配位的原子出现. 因此, 图 4 统计了团簇在 0.1, 0.5, 1 和 1.5 nm 的切削深度下切削粗糙峰的过程中, 粗糙峰中 5 配位的原子数目随时间的变化情况. 图 4 中的 A 段、B 段和 C 段的定义与图 3 相同. 在 0.1 nm 的切削深度下, 仅在 B 段出现了极少量 5 配位的原子, 在切削过程结束后 5 配位的原子消失. 在 0.5 nm 的切削深度下, B 段粗糙峰中 5 配位的原子数目不断增多, 在 38 ps 时刻, 5 配位的原子数目达到最大, 为 18 个. 切削结束后, C 段的 5 配

位原子数目比 B 段的有所减少. 随着切削深度进一步增大至 1 nm 或 1.5 nm, 5 配位的原子数目继续增多, 切削过程结束后残留的 5 配位原子数目也随之增加.

为弄清切削过程中产生的相变材料的结构, 本文对原子间距变化进行了分析. 以 1 nm 切削深度为例, 切削过程前、过程中和过程后的硅原子间距分布如图 5 所示. 图 5 表明, 在 1 nm 切削深度的切削过程中, 原子间距 (键长) 主峰位由 2.35 Å 向 2.42—2.45 Å 偏移, 在切削过程后, 经过充分弛豫, 键长主峰位回到 2.39 Å. 过去的研究表明: 在压力超过 12 GPa 时, 单晶硅会转变成配位数为 6 的 Si-II 相和配位数为 5 的 Bct5-Si 相<sup>[23,24]</sup>. 其中 Si-II 相中 4 个近邻原子的间距为 2.43 Å, 另 2 个相邻原子的间距为 2.58 Å<sup>[23]</sup>; Bct5-Si 相中 4 个相邻的原子间距为 2.44 Å, 1 个相邻原子的间距为 2.31 Å<sup>[24]</sup>. 从图 5 可以看出, 切削过程中在 2.31, 2.43, 2.44 和 2.58 Å 有四个峰位. 由此推断, 在切削过程中形成了类似 Si-II 相和 Bct5-Si 相的混合结构. 但是之所以没有出现 6 配位原子, 是由于自由表面原子的键长被截断, 配位数减少所致. 在切削过程后, 即卸载过程, 过渡结构转变为非晶态结构, 原子间距的峰位为 2.39 Å 和 2.47 Å, 这与非晶态硅原子间距的分布主峰位相符合.

表 2 不同切削深度下的切削过程前后粗糙峰中原子配位数分布

原子配位数	3 配位原子数目	4 配位原子数目	5 配位原子数目	6 配位原子数目
初始状态	1022	664	0	0
切削深度 0.1 nm	1022	664	0	0
切削深度 0.5 nm	1035	656	3	0
切削深度 1 nm	1047	641	10	0
切削深度 1.5 nm	1093	591	21	0

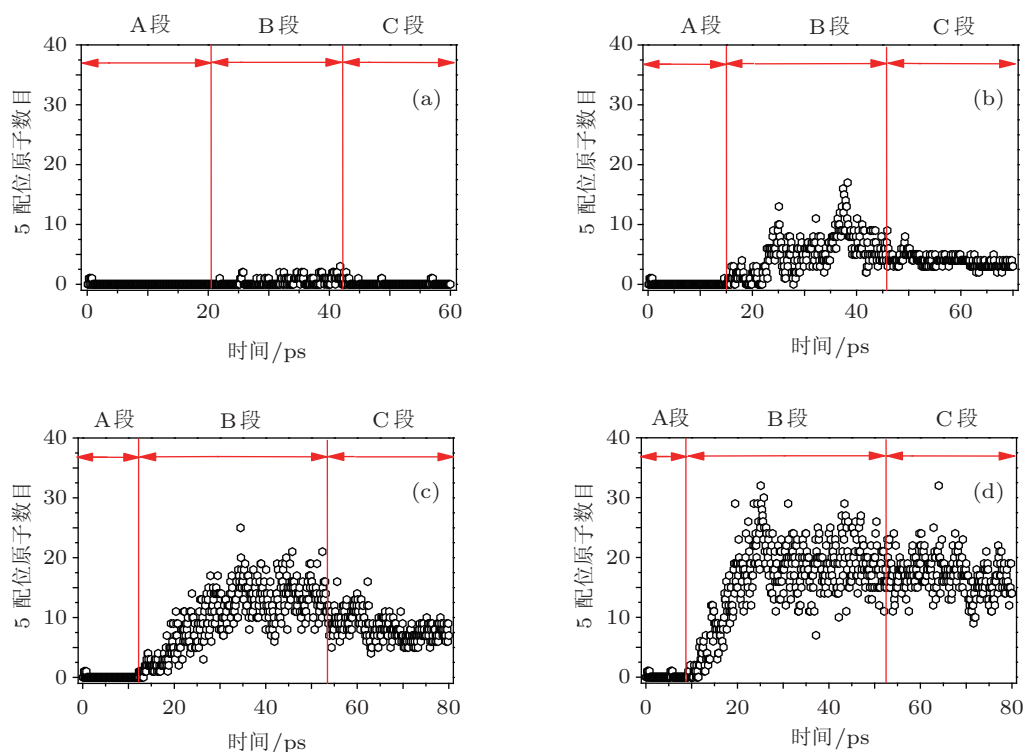


图 4 团簇在不同的切削深度下切削粗糙峰过程中, 粗糙峰内 5 配位的原子数目随时间的变化趋势 (a) 切削深度为 0.1 nm; (b) 切削深度为 0.5 nm; (c) 切削深度为 1 nm; (d) 切削深度为 1.5 nm

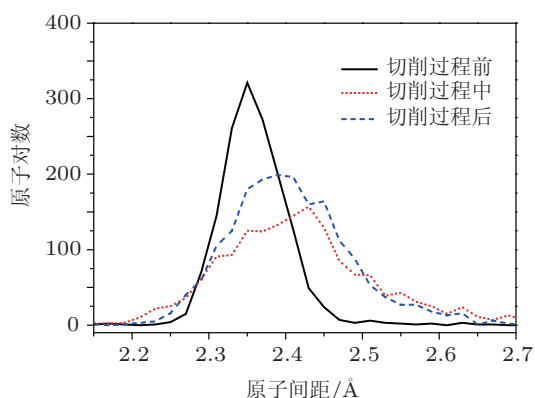


图 5 氧化硅团簇在 1 nm 切削深度下切削粗糙峰过程前、过程中和过程后硅原子间距分布

图 6 为在切削过程中 43 ps 时刻硅基体切削区域(团簇正下方厚度为 10 Å 基体内)的瞬时温度分布截面图. 从图 6 可以看出, 在 0.1 nm 的切削深度下, 团簇下方仅出现了小范围内的温升, 温度最大

值为 526 K. 在 0.5 nm 的切削深度下, 粗糙峰的高温区域明显增大, 且最高温度达到 1090 K, 但是温度较高的红色区域分布较小. 当切削深度增至 1 nm 时, 高温区域进一步增大, 最高温度值为 1429 K, 粗糙峰发生了明显变形. 当切削深度为 1.5 nm 时, 粗糙峰变形加剧, 此时最高温度值为 1904 K, 硅材料的融化温度为 1680 K. 也就是说, 粗糙峰的顶端区域材料已局部融化, 融化区域的硅原子在冷却过程中重新排布为非晶结构. 在切削深度小于等于 1 nm 时, 材料相变是由于团簇挤压粗糙峰原子造成局部压力达到非晶转变的临界压力值而导致的; 而当切削深度达到 1.5 nm 时, 相变的发生不仅和局部压力有关, 同时受到局部温度的影响: 由于切削产生的瞬时局部高温超过硅材料的熔点, 引起粗糙峰的部分区域材料融化, 融化的原子在冷却过程中重新排布形成非晶结构.

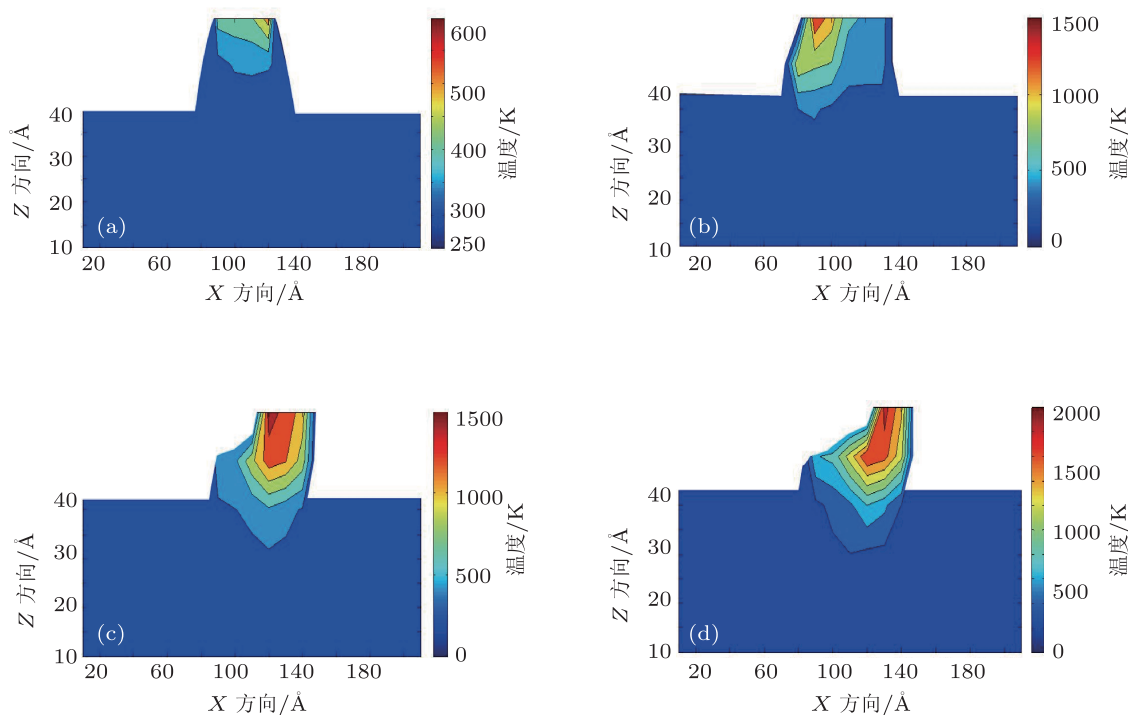


图6 切削过程中43 ps时刻粗糙峰切削区域的瞬时温度分布截面图 (a) 0.1 nm的切削深度; (b) 0.5 nm的切削深度; (c) 1 nm的切削深度; (d) 1.5 nm的切削深度

## 4 结论

本文利用 MD 方法研究了氧化硅团簇在不同的切削深度下切削单晶硅粗糙峰的过程, 通过考察切削过程后粗糙峰与团簇形态、团簇的受力状况、粗糙峰内配位数和温度分布等, 分析得出硅基体粗糙峰材料的去除机理和相变过程. 得到的结论如下: 在较小的切削深度下, 粗糙峰的材料去除率较小, 但是粗糙峰的表面结构较好, 不会产生大的切屑; 在较大的切削深度下, 材料的去除率增大, 但

同时会形成大的切屑; 在切削过程中, 随着切削深度的增加, 团簇受到的切削力和法向力都不断增加; 在切削过程中形成的切屑会对团簇的受力产生影响, 使团簇通过粗糙峰后的切向力和法向力都有所增大; 在切削深度大于等于 0.5 nm 硅基体在切削过程中形成类似 Si-II 相和 Bct5-Si 相的过渡结构, 切削过程后形成非晶硅结构; 在切削深度小于等于 1 nm 时, 相变的发生与局部压力有关, 而当切削深度达到 1.5 nm 时, 相变的发生也受到局部温度的影响.

- [1] Wang L Y, Liu B, Song Z T, Liu W L, Feng S L, Huang D, Babu S V 2011 *Chin. Phys. B* **20** 038102
- [2] Wang Y G, Zhao Y W 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 2084
- [3] Zhang W, Lu X C, Liu Y H, Pan G S, Luo J B 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4114
- [4] Duan F L, Luo J B, Wen S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2832 (in Chinese) [段芳莉, 雒建斌, 温诗铸 2005 物理学报 **54** 2832]
- [5] Han X S, Hu Y Z, Yu S Y 2009 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **95** 899
- [6] Zhang C H, Luo J B, Wen S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2123 (in Chinese) [张朝辉, 雒建斌, 温诗铸 2005 物理学报 **54** 2123]
- [7] Guo X G, Guo D M, Kang R K, Jin Z J 2006 *Chin. J. Mech. Eng.* **42** 46 (in Chinese) [郭晓光, 郭东明, 康仁科, 金洙吉 2006 机械
- 工程学报 **42** 46]
- [8] Kaufman F B, Thompson D B, Broadie R E, Jaso M A, Guthrie W L, Pearson D J, Small M B 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 3460
- [9] Zhao Y W, Chang L, Kim S H 2003 *Wear* **254** 332
- [10] Cook L M 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **120** 152
- [11] Ye Y Y, Biswas R, Morris J R, Bastawros A, Chandra A 2003 *Nanotechnology* **14** 390
- [12] Zhang L C, Tanaka H 1997 *Wear* **211** 44
- [13] Chagarov E, Adams J B 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3853
- [14] Liang Y C, Pen H M, Bai Q S 2009 *Acta Metall. Sin.* **45** 1205 (in Chinese) [梁迎春, 盆洪民, 白清顺 2009 金属学报 **45** 1205]
- [15] Fang F Z, Wu H, Zhou W, Hu X T 2007 *J. Mater. Process. Technol.* **184** 407

- [16] Zhu P Z, Hu Y Z, Ma T B, Wang H 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 7160
- [17] Watanabe T, Fujiwara H, Noguchi H, Hoshino T, Ohdomari I 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L366
- [18] Chen R L, Luo J B, Guo D, Lu X C 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 104907
- [19] Si L N, Guo D, Luo J B, Lu X C 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 084335
- [20] Chagarov E, Adams J B, Kieffer J 2004 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 337
- [21] Duan F L, Wang J X, Luo J B, Wen S Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6552 (in Chinese) [段芳莉, 王家序, 雒建斌, 温诗铸 2007 物理学报 **56** 6552]
- [22] Piltz R O, Maclean J R, Clark S J, Ackland G J, Hatton P D, Crain J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4072
- [23] Cheong W C D, Zhang L C 2000 *Nanotechnology* **11** 173
- [24] Boyer L L, Kaxiras E, Feldman J L, Broughton J Q, Mehl M J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 715

## A molecular dynamics study of silica cluster cutting single crystalline silicon asperity\*

Si Li-Na Guo Dan<sup>†</sup> Luo Jian-Bin

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 4 December 2011; revised manuscript received 5 February 2012)

### Abstract

The molecular dynamics simulation method is used to study the process of silica particle cutting the roughness surface at various cutting depths. The conditions of the asperity and the particle, force bearing state of particle, the distributions of coordination number and temperature in the asperity are investigated. The simulation results show that the material removal rate is small when the cutting depth is smaller than 0.5 nm, and the removed atoms sticking to the silica particle are in single atom or atom cluster form. When the cutting depth is larger than 1 nm, the material removal rate becomes larger; meanwhile a larger scrap is formed. The crystalline silicon is converted into a locally ordered transient structure which is similar to Si-II and Bct5-Si with the increases of temperature and pressure in the cutting process; then the transient structure forms amorphous silicon directly as the temperature and pressure decrease after the cutting process.

**Keywords:** single crystalline silicon, molecular dynamics simulation, amorphous phase transformations, ultra precision machining

**PACS:** 81.65.Ps, 31.15.xv

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB724201), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91023016), and the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51021064).

<sup>†</sup> E-mail: guodan26@mail.tsinghua.edu.cn