

УДК 539.21

## РОЛЬ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НАНОСЕКУНДНОГО LCVD

Д.В. Чесноков, В.В. Чесноков, В.Н. Москвин, Д.С. Михайлова

*Сибирская государственная геодезическая академия, Новосибирск  
daria-83@mail.ru*

Исследованы тепловые процессы при формировании топологических рисунков методом LCVD с лазерными импульсами наносекундной и субнаносекундной длительностью. Показано, что скорость изменения температуры в облучаемом пятне на поверхности оказывает существенное влияние на разрешающую способность метода. Приведена оценка влияния нелинейной зависимости оптического поглощения от толщины пленки на начальную скорость ее роста на прозрачных подложках.

*Ключевые слова:* LCVD, лазерный пиролиз, адсорбция, тонкие пленки, топологический рисунок, нелинейные явления.

### 1. Введение

Целью исследований являлось изучение термохимических гетерофазных процессов образования и роста наноструктур на подложках, инициированных лазерным излучением, и создание физической модели процессов роста наноструктур при наносекундной длительности лазерных импульсов.

При формировании наноразмерных структур при помощи инициированного наносекундными лазерными импульсами гетерофазного поверхностного химического осаждения (LCVD) представляют интерес закономерности изменения температуры поверхности осаждения по мере роста на них пленок и структур.

Известен ряд исследований температурных нестационарных полей в однослойных покрытиях на подложках. Так, в работе [1] приведен анализ прохождения тепловой волны, вызванной лазерным непрерывным облучением, в тонкой пластине с учетом многократных отражений волны от поверхностей пластины, а также в металлической пленке на металлической подложке. В [2] рассмотрено распределение тепловой энергии между пленкой и подложкой при импульсном лазерном облучении, в [3] представлены формулы расчета теплового поля в структуре типа «пленка на подложке» при разных формах лазерного импульса. В работе [4] найдено выражение для максимальной во время импульса температуры поверхности пленки на подложке, оценена интенсивность механических импульсов, вызванных термическим расширением поверхностных слоев на подложке и распространяющихся в подложку. В работе [5] представлена импульсная теория теплопроводности в твердых телах, в том числе имеющих слоистую структуру.

---

Рассматриваемые в настоящей работе результаты получены при выполнении государственного контракта № 16.740.11.0325 от 07.10.2010.

© 2013 Д.В. Чесноков, В.В. Чесноков, В.Н. Москвин, Д.С. Михайлова

В настоящей работе для определения изменений температурного поля и его пространственного распределения, происходящих при лазерном облучении тонкопленочной структуры, используется Фурье-разложение температурного импульса [5]. Подробный анализ задачи лазерного нагрева возможен только посредством численного решения, например, с помощью пакета программ ANSYS, однако использование приближенных аналитических решений позволяет разобраться в физической природе процессов, происходящих при лазерном воздействии.

## 2. Распределение температуры в двухслойной структуре во время импульса облучения

Рассмотрим термические процессы в двухслойной структуре в виде подложки, на облучаемой поверхности которой осаждается тонкая пленка; толщина пленки меньше длины тепловой волны, возбуждаемой в ней лазерным импульсом.

Воздействие излучения представим в виде временной ступеньки:  $P(u)=0$  при  $u \leq 0$ ;  $P(u)=P_0$  при  $u > 0$ , здесь  $u$  – время действия потока излучения на структуру,  $P_0$  – плотность мощности излучения, падающего на поверхность первого слоя.

Поверхностная плотность поглощенной первым слоем энергии излучения равна

$$Q_s = P_0 u (1 - R_{\text{отр}}) = P_s u,$$

где  $R_{\text{отр}}$  – коэффициент отражения излучения;  $P_s = P_0 (1 - R_{\text{отр}})$ .

При дальнейшем рассмотрении не учитываются температурные изменения теплофизических характеристик материалов; температура выходной поверхности последнего слоя принимается не зависящей от времени и равной начальному (до облучения) значению; объемная теплоемкость  $\gamma$ , температуропроводность  $h$ , теплопроводность  $k$  и толщина  $d$  слоев имеют значки соответственно номеру слоя.

Принято, что внешняя последняя по ходу теплового потока граница структуры является стоком тепла и ее температура равна нулю. При бесконечном продолжении облучения процесс прохождения тепла через многослойную структуру станет установившимся; поток тепла во всех ее слоях станет равным потоку поглощенной части энергии падающего излучения. Так как тепловой поток имеет одно и то же значение во всей слоях структуры, справедливо выражение

$$\Delta T_{\infty S} = \Delta T_1 + \Delta T_2 = P_s (d_1 / k_1 + d_2 / k_2). \quad (1)$$

Здесь  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  – перепады температур по толщинам пленки и подложки; дроби в скобке – тепловые сопротивления слоев;  $\Delta T_{\infty S}$  – приращение температуры внешней поверхности структуры в установившемся режиме.

В ходе переходных процессов температура любой точки структуры, охваченной волной, с течением времени нарастает. Тепловой поток, возникший в первом слое, перемещается с затуханием в виде тепловой волны в глубину слоистой структуры. Различия в теплопроводности и теплоемкости материалов слоев приводят к изменениям скорости распространения тепла в слоях, а также к зависимости пространственно-временного распределения температуры в слое от тепловых процессов в последующих слоях.

Охарактеризуем слой структуры временем  $\tau$  установления при нагревании линейной зависимости распределения температуры внутри слоя от координаты (временем достижения установившегося режима нагревания) [5]:

$$\tau \approx 2d^2 / h.$$

В этой же работе температура на поверхности однородного слоя среды и при тепловыделении на поверхности представлена по методу Фурье в виде ряда:

$$\Delta T(t, x) = \frac{2P_S}{\gamma d} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4d^2} ht\right] dt, \quad (2)$$

где  $t$  – время наблюдения за изменениями температуры (не зависящая от времени тепловыделения величина);  $m$  – номер члена ряда, начало отсчета времени наблюдения совпадает с началом тепловыделения.

После интегрирования (2) получим

$$\Delta T(t, x) = \frac{8P_S}{\gamma h} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 \pi^2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4d^2} ht\right] \right\}. \quad (3)$$

Сумму ряда представим в виде

$$\sum_{m=0}^{\infty} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 \pi^2} - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4d^2} ht\right]. \quad (4)$$

Первая сумма в правой части (4) равна [5]:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left[ (2m+1)^2 \pi^2 \right]^{-1} = 1/8. \quad (5)$$

Окончательно получаем из (3) с учетом (5) приращение температуры на входной поверхности слоя, если температура выходной поверхности слоя поддерживается постоянной:

$$\Delta T(t, x) = \frac{P_S}{k} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{2\tau}\right] \right\}. \quad (6)$$

Приравняв  $t = \infty$ , получим

$$\Delta T_{\infty S} = P_S d / k. \quad (7)$$

Из последнего выражения следует, что в уравнении (6) множитель перед фигурными скобками имеет смысл приращения температуры  $\Delta T_{\infty S}$  входной поверхности

слоя при бесконечном времени нагревания. Учитывая (1), можно получить для многослойной структуры:

$$\Delta T_{\infty S} = \sum_1^N \Delta T_i, \quad (8)$$

где  $i$  – номер слоя в многослойной структуре, считая от облучаемой поверхности.

Заменим действительную неоднородную многослойную структуру многосекционной квазиоднородной аналоговой стенкой, имеющей такую же температуру входной поверхности и такой же постоянный поток тепла через входную поверхность, как многослойная структура, но в отличие от последней определим всем секциям стенки значение теплопроводности  $h_1$  первого слоя структуры. Таким образом, аналоговая стенка будет по всей толщине иметь одинаковое значение теплопроводности. В установившемся режиме приращения температур и слоев и секций определяются уравнением (8). Чтобы получить уравнение температуры на поверхности аналоговой стенки, произведем в (6) следующие замены:

$$\frac{P_S d}{k} \rightarrow \Delta T_{\infty S} = P_S \left( \frac{d_1}{k_1} + \frac{d_2}{k_2} \right), \quad \tau = \frac{2d^2}{h} \rightarrow \tau_D = \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{\tau_i} \right)^2.$$

После замен получим

$$\Delta T(t, x) = \Delta T_{\infty S} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{2 \tau_D} \right] \right\}. \quad (9)$$

С момента  $t = u_2$  прекращения действия лазерного импульса облучаемая структура охлаждается, для расчета охлаждения к кривой постоянного нагрева необходимо добавить кривую постоянного охлаждения той же мощности [5]:

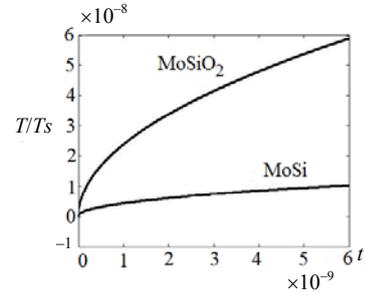
$$\Delta T'(t) = \Delta T(u_2) - \Delta T_{\infty S} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -\frac{(2m+1)^2 \pi^2 (t-u_2)}{2 \tau_D} \right]}{(2m+1)^2} \right\}. \quad (10)$$

Уравнение справедливо при  $t \geq u_2$ . На рис. 1 термограммы (9) и (10) показаны в виде зависимостей  $\Delta T(t, 0) / \Delta T_{\infty S} = f(t)$ . Расчеты проведены для случая неизменности во всем диапазоне температур теплофизических характеристик материалов используемых структур – тонких пленок молибдена на слое плавленого кварца и слое кремния. Теплофизические параметры материалов взяты из справочника [6].

Из графиков на рис. 1 следует увеличение температуры поверхности внешнего слоя двухслойной структуры при увеличении продолжительности облучения поверхности при неизменной толщине внешнего слоя. Увеличение температуры происходит

с большей скоростью в случае использования стеклянной подложки, имеющей малое значение температуропроводности.

Рис. 1. Хронологическая термограмма поверхностей двух-слойных структур молибден – плавный кварц и молибден – кремний при непрерывном облучении. Плотность поглощенной мощности излучения  $P_s = 0,5 \cdot 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>



Для исследования изменений температуры поверхности структуры при изменении толщины  $d_1$  поверхностной пленки представим уравнение (9) в виде

$$\Delta T(t, 0) / P_s = \left( \frac{d_1}{k_1} + \frac{d_2}{k_2} \right) \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -\frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{2 \tau_D(d_1)} \right]}{(2m+1)^2} \right\}. \quad (11)$$

На рис. 2 приведены зависимости  $\Delta T_s / \Delta T_{\infty S} = f(d_1)$  при длительности лазерного импульса  $t = 6$  нс и  $t = 1$  нс и осаждении молибдена на стеклянную и кремниевую подложки. Толщина осаждаемой пленки изменяется от  $d_1 = 0$  до 1000 нм.

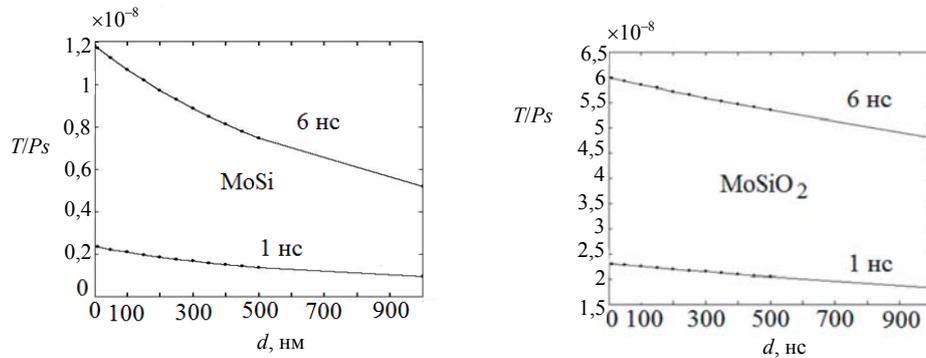


Рис. 2. Температура на поверхности пленки молибдена на стеклянной и кремниевой подложках в конце лазерного импульса длительностью 6 нс и 1 нс в зависимости от толщины пленки

Из графиков на рис. 2 видно, что температура нагрева подложки лазерными импульсами длительностью 6 нс выше, чем импульсами 1 нс. В случае использования стеклянной подложки, имеющей малое значение температуропроводности, импульсная температура поверхности растущей пленки существенно выше, чем в случае

кремниевой, что требует в случае кремниевой подложки большей мощности облучения. Неизменность импульсной температуры на поверхности растущей пленки в случае стеклянной подложки обеспечивает процессу большее постоянство скорости, чем в случае кремниевой подложки, у которой температура с ростом пленки уменьшается; большее постоянство скорости можно ожидать при использовании лазерных импульсов с длительностью 1 нс.

Из графиков видно, что начальная крутизна кривой спада температуры существенно больше темпа нарастания температуры при приближении к концу лазерного импульса, примерно равна начальной крутизне кривой нагревания. Таким образом, промежуток времени, в течении которого поверхность при лазерном импульсном облучении имеет достаточную для прохождения поверхностных термоактивированных реакций температуру, в основном определяется длительностью процесса нагревания  $\Delta t$ , а не охлаждения.

В формулах (6)–(11) поглощенная мощность лазерного излучения считается постоянной. Однако реальные покрытия из некоторых металлов (серебра, алюминия, золота) при малых толщинах порядка 10...30 нм имеют максимум поглощательной способности, который превышает средний уровень поглощения при более толстых пленках в 2-3 раза (до величины  $A=0,2...0,3$ ) [7]. Для тугоплавких металлов типа молибдена и рения исследования этого эффекта не проводились. При наличии максимума поглощательной способности следует ожидать на начальных стадиях лазерно-пиролитического осаждения пленок на стеклянную подложку увеличения лазерно-индуцированной температуры поверхности с последующим ее уменьшением:

$$\Delta T_A / \Delta T_{(t,0)} = A_{\max} / A_{\text{ср}},$$

где  $\Delta T_A$  – увеличение температуры поверхности в момент лазерного импульса при толщине пленки, соответствующей максимуму поглощения;  $A_{\max}$  – поглощательная способность в максимуме поглощения;  $A_{\text{ср}}$  – среднее значение поглощательной способности. Из уравнения следует, что температура при толщине пленки, соответствующей максимуму поглощения, может увеличиваться в 2-3 раза, что приводит к разрушению покрытия. При нанесении пленок на подложки с большой поглощательной способностью рассматриваемый эффект не имеет места.

### 3. Кинетика процессов и разрешение лазерного пиролитического осаждения пленок.

Применим полученные соотношения для оценки кинетики и разрешающей способности технологии лазерно-пиролитического получения тонкопленочных структур. При этом анализируется вопрос начала процесса осаждения, когда образовавшийся осадок имеет толщину, при которой его влиянием на температуропроводность структуры в направлении вдоль поверхности можно пренебречь.

В случаях облучения подложек сфокусированным импульсным лазерным пучком распределение приращения температуры за время  $u$  длительности импульса, учитывая пропорциональность температуры интенсивности поглощенного излучения, в фокальном пятне гауссовское [8]:

$$\Delta T_r = AP_S u^{1/2} \exp\left(-r^2/r_0^2\right), \quad (12)$$

где  $AP_S u^{1/2} = \Delta T_0$ ,  $A$  – постоянный коэффициент,  $\Delta T_r$  и  $\Delta T_0$  – приращение температуры поверхности в фокальном пятне в конце лазерного импульса на расстоянии  $r$  от центра пятна и в центре соответственно;  $r_0$  – радиус фокального пятна. Пиролитическое получение пленок является термоактивируемым процессом, в соответствии с уравнением Аррениуса скорость  $v$  реакции разложения химического соединения экспоненциально зависит от температуры [9]:

$$v = \exp(-E_a/RT), \quad (13)$$

где  $E_a$  – энергия активации химической реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – термодинамическая температура места протекания реакции.

Рассмотрим влияние скорости протекания реакции пиролиза на поверхности на разрешающую способность лазерно-пиролитического формирования топологии.

Отношение скоростей  $v_0$  и  $v_r$  реакции в центре фокального пятна и на расстоянии  $r$  от центра определяется, с учетом (13), уравнением:

$$\ln \frac{v_r}{v_0} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_r} \right),$$

где  $T_0 = \Delta T_0 + 273$  и  $T_r = \Delta T_r + 273$  – термодинамические температуры в центре пятна и на расстоянии  $r$  от центра соответственно. Принимая  $T_r = \alpha T_0$ , получим

$$\ln \frac{v_r}{v_0} = \frac{E_a}{R} \frac{\alpha - 1}{\alpha T_0} = \frac{E_a}{R} \frac{T_r - T_0}{\alpha T_0^2}. \quad (14)$$

Учитывая (12), получим

$$\begin{aligned} \ln \frac{v_r}{v_0} &= \frac{E_a}{R} \frac{\Delta T_r - \Delta T_0}{(\Delta T_0 + 273)(\Delta T_r + 273)} = \\ &= \frac{E_a}{R} \frac{\exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) - 1}{(\Delta T_0 + 273) \left[ \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) + 273/\Delta T_0 \right]}. \end{aligned} \quad (15)$$

На рис. 3 показано гауссовское распределение интенсивности лазерного излучения и рассчитанное по (15) распределение скорости пиролитической реакции в пределах фокального пятна, нормированные по максимальным значениям величин. При расчетах использованы значения:  $E_a = 100$  кДж/моль (энергия активации реакции пиролиза паров карбониллов металлов) [10],  $\Delta T_0 = 700$  °С.

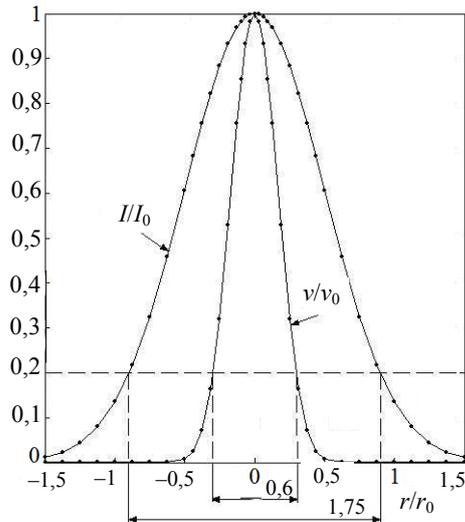


Рис. 3. Распределение интенсивности лазерного излучения и скорости пиролизической реакции в фокальном пятне

На рис. 4 показано изменение температуры поверхности двухслойной структуры в одномерном случае нагрева при облучении лазерным импульсом с длительностью 1 нс всей поверхности структуры в сравнении со случаем непрерывного облучения. Зависимость температуры от времени после прекращения импульса показана пунктирной кривой. Видно, что скорость спада температуры сразу после прекращения импульса превышает скорость нагревания поверхности перед прекращением импульса.

Время  $\Delta t$  существования зоны максимальной температуры можно оценить по графику на рис. 4 как время существования температуры, при которой скорость пиролизической реакции отличается от максимальной в рассматриваемом временном промежутке не более, чем в пять раз. Используя (14), можно найти динамическую разницу температур  $T_0 - T_r$ , соответствующую этому условию. Оценочные расчеты показывают, что  $\alpha \approx 1$ ; использованные выше значения параметров позволяют найти  $T_0 - T_r = 134$  К. На графике рис. 4 для слоя молибдена на стекле при температуре 1000 К, индуцированной лазерным импульсом длительностью 1 нс, температура увеличивается на 134 К за время  $\Delta t \approx 0,3$  нс, при этом радиус зоны нагрева подлож-

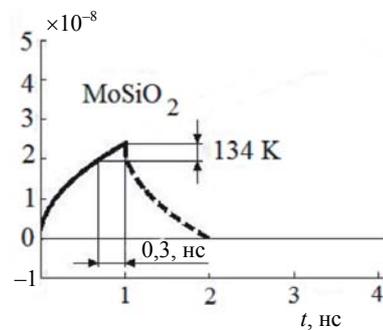


Рис. 4. Хронологическая термограмма поверхности двухслойной структуры молибден – плавленый кварц при облучении импульсом длительностью 1 нс

ки увеличивается в сравнении с облучаемой зоной на  $\Delta r = \sqrt{h_2 \Delta t} \approx 17$  нм. Увеличивая интенсивность лазерного облучения, можно уменьшить время существования зоны с высокой скоростью пиролизической реакции. Приведенные оценки показывают, что при использовании импульсного излучения с длительностью импульсов порядка

наносекунды, использовании подложек и наносимых в виде пленок материалов с низкой температуропроводностью тепловым расплыванием реакционной зоны можно пренебречь.

Если учитывать дифракционную расходимость светового пучка (кружок Эри), нелинейность лазерного пиролиза и тепловое расплывание нагретой зоны подложки, минимальная величина формируемого топологического элемента равна  $d_{\min} \approx d_1 + 2\Delta r$ . Принимая значения  $\lambda = 0,337$  мкм и  $A = 0,5$ , получим  $d_{\min} = 0,3$  мкм. Эта величина меньше диаметра кружка Эри, чему способствует нелинейность лазерно-пиролитического процесса.

### Заключение

Оценки показывают, что главной причиной, принципиально препятствующей улучшению разрешающей способности лазерно-пиролитического осаждения тонкопленочных металлических структур в рассматриваемых условиях, является дифракционная расходимость светового пучка при фокусировке рисунка топологии.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- при наносекундной длительности импульсов облучения подложек на начальной стадии роста пленок существенную роль играет скорость увеличения температуры поверхности подложки во время лазерного импульса: при большой скорости промежуток времени, благоприятный для проведения поверхностных реакций, может достигать десятых и менее долей наносекунды и быть меньше длительности лазерного импульса, что уменьшает тепловое расплывание облучаемой зоны и улучшает разрешение при формировании топологических структур;
- следует учитывать немонотонный характер изменения поглощательной способности осаждаемой пленки по мере роста, в том числе резкое увеличение температуры зоны реакции на начальном этапе и уменьшение поглощения после прохождения начального этапа;
- важную роль для увеличения разрешающей способности лазерно-пиролитического осаждения играет выбор подложек с малой объемной теплоемкостью, например стеклянных.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Прохоров А.М. Взаимодействие лазерного излучения с металлами / А.М. Прохоров, В.И. Конов, И. Урсу, И.Н. Михэилеску. – М.: Наука, 1988. – 543 с.
- [2] Вейко В.П. Лазерная обработка пленочных элементов / В.П. Вейко. – Л.: Машиностроение. – 1986. – 247 с.
- [3] Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов / У. Дьюли. – М.: Мир. – 1986. – 504 с.
- [4] Чесноков В.В. Лазерные наносекундные микротехнологии / В.В. Чесноков, Е.Ф. Резникова, Д.В. Чесноков. – Новосибирск: СГГА, 2003. – 300 с.
- [5] Камья Ф.М. Импульсная теория теплопроводности / пер. с франц.; под ред. Лыкова А.В. – М.: Энергия, 1972. – 272 с.
- [6] Физические величины: Справ. / под ред. И.С. Григрьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
- [7] Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий / Г.В. Розенберг. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958. – 563 с.
- [8] Звелто О. Принципы лазеров / О. Звелто. – СПб.: Лань. – 2008. – 720 с..
- [9] Дэниэльс Ф. Физическая химия / Ф. Дэниэльс, Р. Альберти. – М.: Высш. шк., 1967. – 780 с.
- [10] Разуваев Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. – М.: Наука, 1972. – 479 с.

*Chesnokov D.V., Chesnokov V.V., Moskvina V.N., Mikhailova D.S.*

**THE NON-STATIONARY THERMAL PROCESSES ROLE AT THIN FILM DEPOSITION BY THE NANOSECOND LCVD METHOD**

The thermal processes of topological patterns formation by LCVD method with nanosecond and subnanosecond laser pulse duration are investigated. The temperature rate at irradiated spot on surface exert significant influence on resolving power of method, as described. An effect of nonlinear dependence of optical film's absorption from it's thickness on initial growth rate of film on transparent substrates is estimated.

*Keywords:* LCVD; Pyrolytic laser processing; Adsorption; Thin films; Topological pattern; Nonlinear phenomena.

*Статья поступила 12 сентября 2012 г.*