

01  
**Численное моделирование процесса абляции тонких пленок молибдена под действием лазерного излучения**

© Н.Л. Казанский,<sup>1,2</sup> С.Д. Полетаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт систем обработки изображений РАН,  
443001 Самара, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королёва  
(национальный исследовательский университет),  
443086 Самара, Россия  
e-mail: sergpolet@gmail.com

(Поступило в Редакцию 5 мая 2015 г.)

Представлены результаты численного моделирования процесса воздействия лазерного излучения на пленку молибдена, нанесенную на кварцевую подложку. Результаты моделирования подтвердили экспериментально обнаруженный эффект трехкратного уменьшения размера зоны абляции по сравнению с размером фокального пятна. Средствами вычислительного эксперимента подтверждена гипотеза о двухэтапности процесса абляции металлической пленки с первоначальным образованием оксидной фазы. Доказано, что окисление приводит к избирательному снижению термического сопротивления пленки в вертикальном направлении, в результате чего усиливается анизотропный характер процесса абляции.

## Введение

В настоящее время селективная абляция металлических пленок лазерным излучением широко используется в таких областях, как полупроводниковое производство, фотоэлектрические устройства, дифракционные решетки и другие высокотехнологичные приложения [1–6]. Одним из направлений в этой области исследований является повышение степени интеграции структурных элементов. Характерная разрешающая способность таких структур, как правило, не превышает  $500 \text{ nm}^{-1}$ , что связано с дифракционными ограничениями оптических систем, фокусирующих лазерное излучение. Это создает препятствие на пути создания структур с субмикронным разрешением. Преодолеть этот барьер возможно за счет поиска и применения материалов с контрастными характеристиками, позволяющими избирательно использовать максимум нормального распределения интенсивности излучения в фокальном пятне. В этом отношении могут быть перспективны тонкие пленки молибдена, которые применяются в фотоэлектрических и полупроводниковых устройствах [5–7].

В [8] была показана возможность лазерной абляции молибденовых пленок толщиной менее 50 nm, нанесенных на стеклянные подложки. Особенность результата заключалась в трехкратном уменьшении зоны абляции по сравнению с исходным диаметром фокального пятна ( $0.8 \mu\text{m}$ ). Было предположено, что этот эффект связан с промежуточным окислением металла [9]. Окисление приводит к избирательному снижению термического сопротивления пленки в вертикальном направлении, в результате чего процесс распространения тепловых полей приобретает анизотропный характер. Это приводит к концентрации потока излучения в области, существенно меньшей размера фокального пятна.

Для проверки этой гипотезы в настоящей работе было проведено численное моделирование процесса распространения тепловых полей в пленках молибдена толщиной 35 nm, нанесенных на кварцевое основание, при локальном воздействии лазерного излучения умеренной плотности мощности.

## Метод и постановка задачи

Численный эксперимент проводился в программной среде COMSOL Multiphysics v.3.5, в режиме Heat Transfer/Conduction and Convection/Transient analysis. Алгоритм моделирования основан на решении дифференциальных уравнений теплопроводности в частных производных [10] методом конечных элементов [11].

Порядок постановки и решения задачи в данной программной среде следующий [12]:

- задание геометрических параметров моделируемой системы,
- задание теплофизических свойств материалов,
- задание граничных условий,
- задание констант и выражений, действующих в различных областях подложки и за ее пределами,
- построение сетки,
- выбор и запуск решающего модуля,
- визуализация результатов.

Особенность моделирования заключалась в необходимости учитывать промежуточное окисление металлической пленки, поэтому условия эксперимента должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Учитывать изменение теплофизических констант пленки при достижении температуры интенсивного окисления.

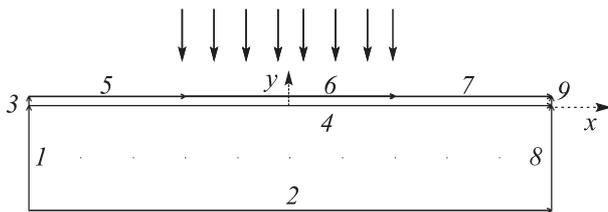


Рис. 1. Вид моделируемой системы. Цифрами отмечены границы между физическими средами.

Таблица 1. Константы

Радиус фокального пятна ( $r$ ), м	$4.0 \cdot 10^{-7}$
Постоянная Стефана–Больцмана ( $\sigma$ ), $J/(K^4 \cdot m^2 \cdot s)$	$5.67 \cdot 10^{-8}$
Плотность мощности ( $q$ ), $W/m^2$	$1.0 \cdot 10^{11}$

2. Учитывать зависимость коэффициента поглощения материала как от температуры, так и от теплофизических констант, т. е. от химического состава пленки.

На рис. 1 представлен вид моделируемой системы, представляющей собой фрагмент подложки плавленного кварца с пленкой металла на ее поверхности. В данном случае достаточно ограничиться двумерной моделью, поскольку отличием формы фокального пятна от квадратного сечения можно пренебречь. Подложка и пленка были заданы размерами  $1000 \times 350 \text{ nm}$  и  $1000 \times 35 \text{ nm}$  соответственно. С целью достижения стабильного решения густота сетки задавалась таким образом, чтобы между любыми двумя границами было не меньше десяти конечных элементов.

В табл. 1–3 приводятся все заложенные в модель константы, теплофизические свойства материалов и граничные условия [13]. Прочерком показаны величины не участвующие в расчетах или участвующие в неявном виде. Для участков пленки, находящихся в контакте с окружающей средой (границы 5, 7), учитывалась теплопередача путем конвекции и радиации (параметры  $h$ ,  $\epsilon$ ). При необходимости может быть учтен только один вид теплопередачи.

Для теплофизических констант было задано скачкообразное изменение при достижении температуры интенсивного окисления молибдена 870 К (табл. 2).

Границы 1–3, 8, 9 (табл. 3) обозначают фрагмент моделируемой системы, поэтому они были заданы изолированными. Граница 4 — область контакта между пленкой и подложкой, в которой передача тепла происходит за счет теплопроводности. Граница 6 — область воздействия лазерного излучения. Границы 5, 7 соответствуют участкам пленки, находящимся в контакте с окружающей средой. В этих областях передача тепла происходит за счет конвекции и радиации, что было задано соответствующими коэффициентами. Подробности задания граничных условий приведены в [12].

Для области пленки, подвергшейся воздействию лазерного излучения (граница 6), были заданы следующие граничные выражения.

1. Нормальный закон распределения температуры на поверхности пленки в фокальном пятне

$$T(r) = 300 + T(0) \exp\left(-\frac{x^2}{2r^2}\right), \quad (1)$$

где  $T(0)$  — температура в центре фокального пятна,  $r$  — радиус фокального пятна (по уровню 0.1 [15]),  $x$  — текущая координата в пределах  $r$ .

2. Зависимость температуры поверхности пленки от времени [16]

$$T(0) = \frac{2qA}{k} \sqrt{\frac{at}{\pi}}, \quad (2)$$

где  $q$  — плотность мощности лазерного излучения,  $A$  — коэффициент поглощения пленки,  $k$  — теплопроводность пленки,  $a$  — температуропроводность пленки,  $t$  — текущее время воздействия лазерного излучения.

3. Температурная зависимость коэффициента поглощения пленки [16]

$$A = A_0 + \alpha T, \quad (3)$$

где  $A_0$  — коэффициент поглощения пленки при  $T = 300 \text{ K}$  ( $A_0 = 0.05$ ),  $\alpha$  — термооптический коэффициент пленки,  $T$  — текущая температура.  $0.1 \mu\text{s}$ .

Расчет велся решателем Time dependent до максимального момента времени  $t = 10 \mu\text{s}$ . Данное значение определялось исходя из характерных длительностей воздействия лазерного излучения станции лазерной записи CLWS-200 [8,17]. Временной шаг, с которым можно отображать результаты решения, устанавливался равным  $0.1 \mu\text{s}$ .

Таблица 2. Теплофизические свойства материалов

Материал Теплофизические свойства	Подложка (плавленный кварц)	Пленка	
		металл $T < 870 \text{ K}$	оксид $T \geq 870 \text{ K}$
Коэффициент теплопроводности ( $k$ ), $W/(m \cdot K)$	1.38	137	25
Плотность ( $\rho$ ), $kg/m^3$	2200	10 200	4690
Теплоемкость ( $C_p$ ), $J/(kg \cdot K)$	1050	256	520
Температуропроводность ( $a$ ), $m^2/s$	—	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Термооптический коэффициент ( $\alpha$ ), $T^{-1}$	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.** Граничные условия

№ границы	Коэффициент теплоотдачи ( $h$ ), [14]	Окружающая температура ( $T$ ), К	Коэффициент излучения пленки ( $\epsilon$ ) [14]
1	Изолированы		
2			
3			
4	Теплопроводность		
5	10	300	0.1
7			
6	Температура		
8	Изолированы		
9			

В модели не учитывалась температурная зависимость теплофизических констант материала пленки и подложки, поскольку в интервале температур 300–900 К они изменяются несущественно (в пределах 10%) и не могут оказать существенного влияния на результат решения задачи.

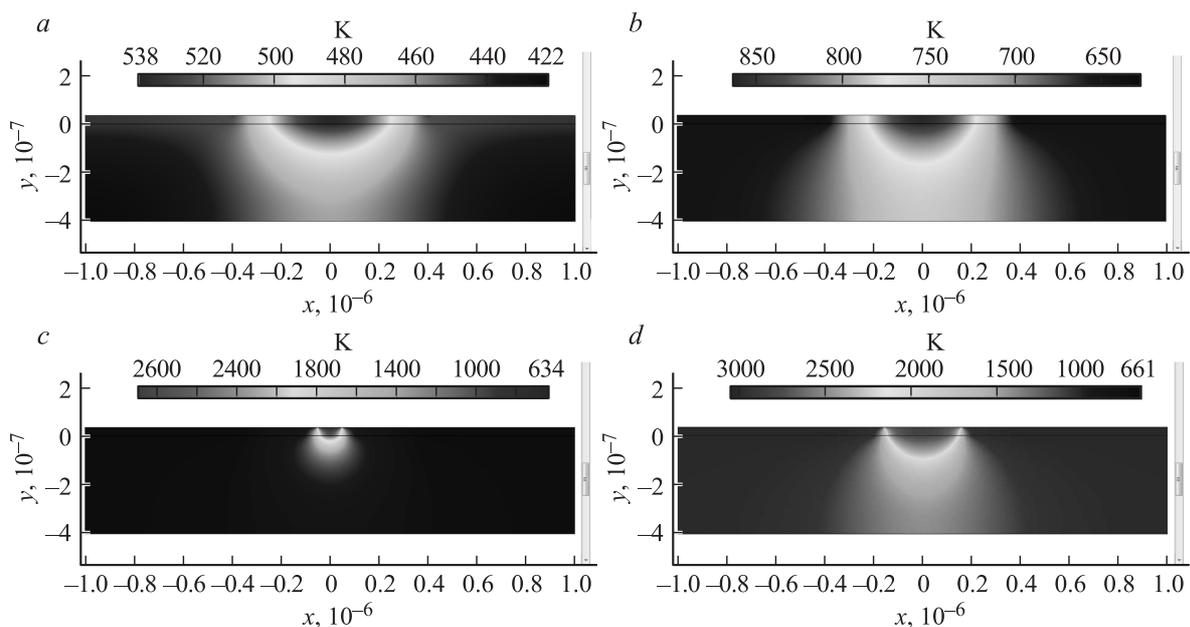
Поскольку толщина пленки несоизмеримо мала по сравнению с фокусным расстоянием, то расхождением пучка при проникновении в пленку можно пренебречь.

**Результаты и обсуждение**

На рис. 2 показаны распределения теплового поля в различные моменты времени. Видно, что до момента

времени  $2.5\mu s$  тепловое поле распространяется обыкновенно для материала с однородным химическим составом. В момент времени  $2.6\mu s$  температура достигает 870 К и начинается процесс окисления пленки, характеризующийся резкой концентрацией теплового потока в центральной части фокального пятна и соответствующим ростом температуры. Далее тепловое поле распространяется обыкновенным образом и к моменту времени  $3\mu s$  размер зоны максимальной концентрации составляет около 340 нм. Это значение можно считать размером зоны абляции, поскольку при  $|x| > 170\text{ нм}$  температура пленки не превышает 1000 К (температура интенсивного испарения пленки молибдена 1100 К).

Из векторного вида решения для потока тепла видно, что характер распространения последнего в центре и с боку сильно отличается (рис. 3). Если в центре фокального пятна тепловой поток вертикален, то уже на расстоянии 25 нм от центра он становится преимущественно латеральным, что связано с нормальным распределением интенсивности излучения в фокальном пятне. Как следствие, процесс окисления может влиять на тепловые свойства пленки в зависимости от выбранного в ней направления. В этом случае распределения температуры и скорости распространения теплового поля будут носить анизотропный характер. Другой интересный факт заключается в смене направления теплового потока на обратное в приповерхностной области пленки в момент окисления, что также связано с нормальным распределением интенсивности излучения. Градиент возникает на расстоянии всего 60 нм от центра, а в точке 90 нм поток резко ослабевает. Такое поведение на столь незначительных расстояниях соответствует аномальной концентрации теплового потока в центральной зоне.



**Рис. 2.** Распределение тепловых полей в различные моменты времени: 0.5 (a), 2.5 (b), 2.6 (c), 3.0  $\mu s$  (d).

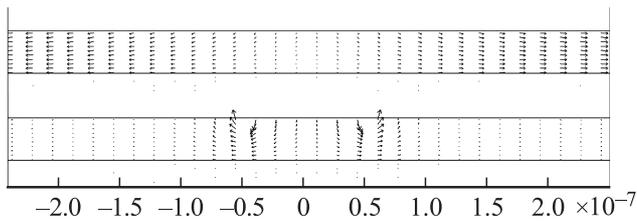


Рис. 3. Результат решения задачи в виде векторного поля для потока тепла: 2.5 (сверху), 2.6  $\mu\text{s}$  (снизу).

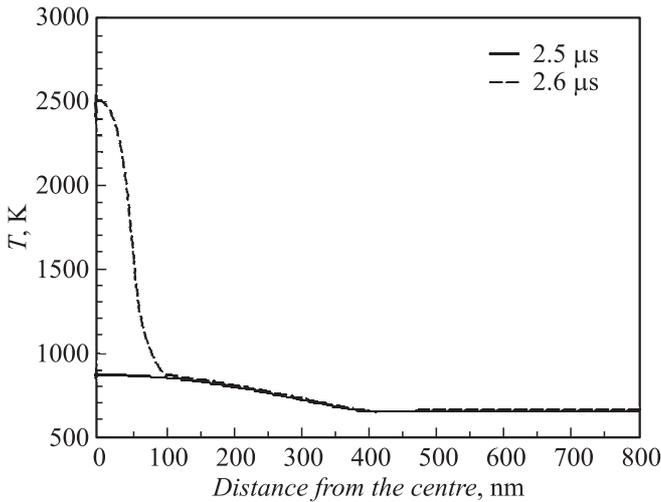


Рис. 4. Распределение температуры в пленке; вертикальная координата пленки  $y = 20$  nm.

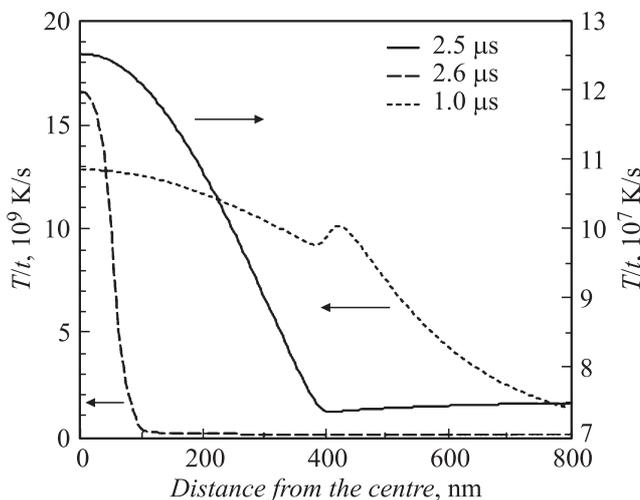


Рис. 5. Распределение скорости распространения температурных полей в пленке вдоль  $x$  в различные моменты времени;  $y = 20$  nm.

Отметим, что до начала окисления тепловой поток распространяется равномерно вдоль всего радиуса, а аналогичный градиент возникает лишь на самой границе фокального пятна, где температура минимальна (на рисунке не показано).

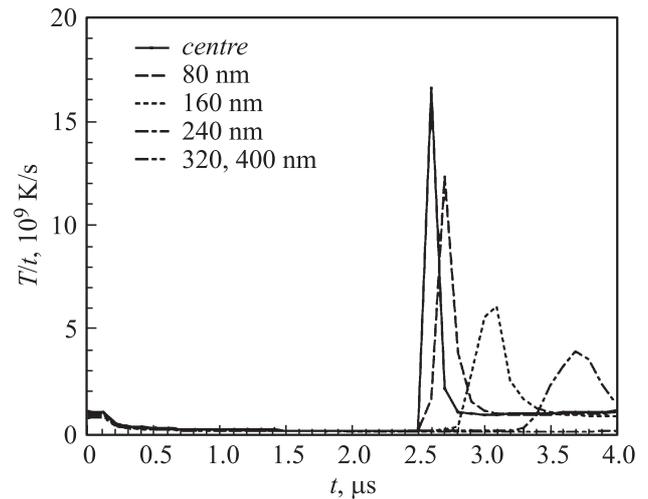


Рис. 6. Зависимость скоростей распространения тепловых полей от времени воздействия лазерного излучения в различных точках пленки;  $x \in (0; r)$ ,  $\Delta x = 80$  nm,  $y = 20$  nm.

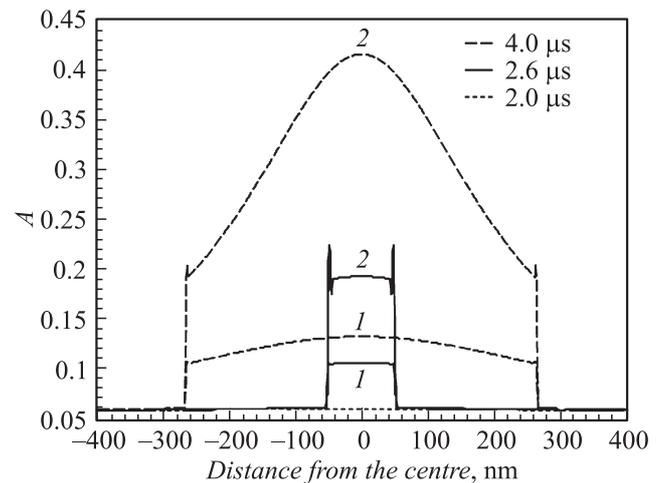
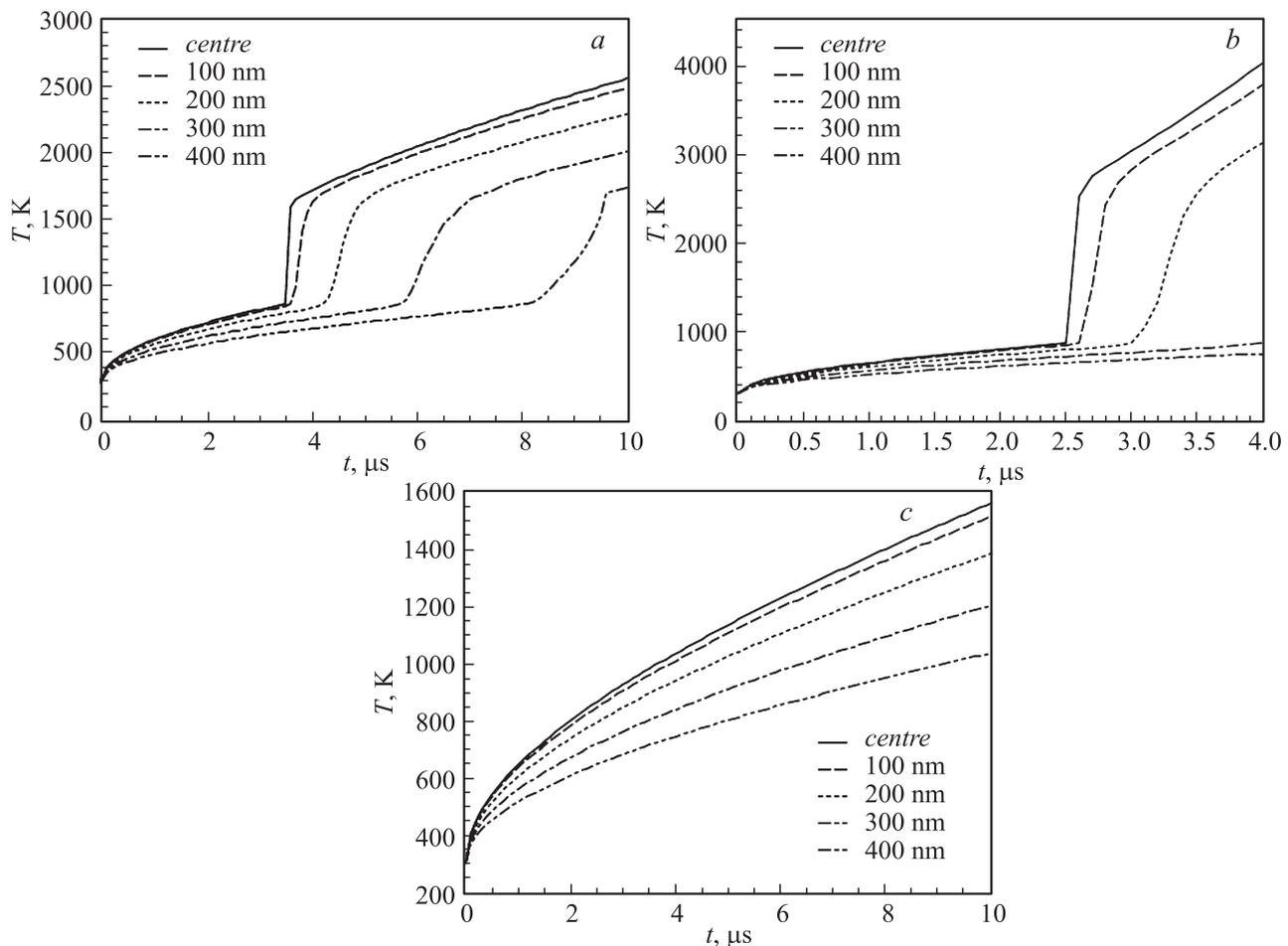


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения пленки от времени воздействия лазерного излучения  $1 - \alpha = 3 \cdot 10^{-5} \text{ T}^{-1}$ ,  $2 - \alpha = 3 \cdot 10^{-5} \text{ T}^{-1}$ ;  $y = 20$  nm.

На рис. 4,5 приведены распределения температуры и скорости распространения тепловых полей вдоль фокального пятна. Видно, что до начала окисления на расстоянии  $r$  температура уменьшается лишь на 200 K и дальше практически не меняется (рис. 4). В момент окисления характер распределения резко изменяется. Температура в центре резко возрастает и уже на расстоянии  $x = 100$  nm отличается в 3 раза. На участке от 100 nm до  $2r$  температура изменяется мало. В момент времени 2.5  $\mu\text{s}$  скорость распространения теплового поля на участке от 0 до  $r$  уменьшается приблизительно в 1.6 раза, что несущественно, и далее остается неизменной (рис. 5). В момент окисления ( $t = 2.6 \mu\text{s}$ ) наблюдается стократный рост скорости в центре фокального пятна и на расстоянии порядка толщины пленки снижается в 2 раза. На расстоянии  $x = 100$  nm скорость



**Рис. 8.** Зависимость температуры пленки от времени воздействия лазерного излучения при  $A = 0.05$  (a),  $A = \text{var}$  (b) без учета  $T(k, c, \rho)$ ,  $A = \text{var}$  (c);  $x \in (0; r)$ ,  $\Delta x = 100 \text{ nm}$ ,  $y = 20 \text{ nm}$ .

отличается приблизительно в 80 раз и в пределах от 100 nm до  $r$  снижается еще в 2 раза. Для сравнения, в момент времени 1 ns, от которого можно считать, что электронный газ и кристаллическая решетка металла нагреваются как единое целое, соотношение скоростей на участке от 0 до  $r$  составляет приблизительно 1.4. В целом в интервале от 1 ns до 2.5 μs соотношение скоростей находится в пределах 1.4–1.6, т.е. тепловой поток распространяется практически изотропно.

Из полученных данных следует, что в момент окисления пленки наблюдается резкое сужение характеристики интенсивности излучения. При этом скорость вертикального распространения теплового поля резко возрастает и превосходит латеральную на 2 порядка уже на расстоянии  $0.25r$ .

На рис. 6 представлен график зависимости скорости распространения тепловых полей в пленке от времени. Видно, что в момент окисления скорость резко увеличивается, а затем снижается в процессе выравнивания тепловых полей. По мере удаления от центра пиковая скорость снижается и в двух последних точках скачков за представленное время не наблюдается. Из полученных данных поведение скоростей тепловых полей можно

выразить следующим образом

$$\frac{v_o}{v_i} \approx \frac{v_{cm2}}{v_{cm1}}, \quad (4)$$

где  $v_o, v_i$  — скорости в момент окисления и начальный момент воздействия лазерного излучения,  $v_{cm1}, v_{cm2}$  — скорости в установившихся режимах до и после окисления соответственно.

Сильное различие в скоростях до и после окисления можно объяснить разницей теплофизических свойств оксида и исходного металла.

На рис. 7 приведена временная зависимость коэффициента поглощения  $A$  для области воздействия лазерного излучения (граница 2) для трех моментов времени. Для  $\sigma = 2 \cdot 10^{-5} \text{ T}^{-1}$  видно, что до момента окисления  $A$  почти не изменяется, а при  $t = 2.6 \mu\text{s}$  возрастает почти в 2 раза, что объясняется резким изменением теплофизических свойств пленки в этот момент времени. После окисления до момента  $4 \mu\text{s}$   $A$  увеличивается еще на 2.5% в центре. Продолжающийся рост  $A$  связан с сильной положительной связью между  $A$  и  $T$  для оксидных пленок [18]. Рост температуры приводит к росту коэффициента поглощения, что, в свою очередь, приводит

к лавинному росту температуры. Кроме того, положительная связь дополняется существенно более высоким (в 2–3 раза) начальным коэффициентом поглощения оксида по сравнению с металлом. В таких условиях избирательное снижение термического сопротивления пленки выглядит абсолютно логичным.

С целью показать критическое влияние процесса окисления на теплофизические свойства пленки на рис. 7 также приведена временная зависимость  $A$  при  $\alpha = 3 \cdot 10^{-5} \text{ T}^{-1}$ . Видно, что в момент окисления  $A$  возрастает почти в 4 раза, а после окисления еще в 2.3 раза. Таким образом, при увеличении  $\alpha$  всего в 1.5 раза в момент окисления  $A$  возрастает почти в 4 раза и в 9.2 раза (почти на порядок) за все время воздействия лазерного излучения.

И наконец, ответим на вопрос о характере зависимости  $T(A)$ . На рис. 8, *a, b* приведена временная зависимость температуры при  $A = \text{const}$  и  $A = \text{var}$ . Отметим, что под  $A = \text{var}$  понимается температурная зависимость коэффициента поглощения, о чем говорилось выше. При постоянном  $A$  в моменты окисления наблюдается резкий скачок температуры приблизительно в 2 раза. При  $A = \text{var}$  температурный скачок в момент окисления наблюдается при меньших значениях  $t$ , достигая трехкратного значения. После начала окисления температура растет гораздо быстрее, чем в случае  $A = \text{const}$  (на рис. 8, *a* температура растет в пределах 2500–4000 К на интервале 2.5–4.0  $\mu\text{s}$ , тогда как на рис. 8, *b* температура растет в пределах 1500–2600 К на интервале 3.5–10.0  $\mu\text{s}$ ). Без учета изменения теплофизических констант температурных аномалий не наблюдается вплоть до 10  $\mu\text{s}$  (рис. 8, *c*).

Таким образом, изменение теплофизических констант вызывает резкий скачок температуры в момент окисления, а зависимость  $A(T)$  оказывает критическое влияние на рост температуры после окисления.

## Заключение

В работе представлены результаты моделирования процесса локального воздействия лазерного излучения на пленку молибдена, нанесенную на кварцевую подложку. Численные эксперименты показали, что при достижении температуры окисления, соответствующей изменению теплофизических свойств пленки, наблюдается резкая концентрация теплового потока в центральной части фокального пятна. С учетом преимущественно латерального характера распространения теплового потока вне центра это означает появление и резкий рост анизотропии тепловых свойств пленки, чем объясняется существенное сокращение зоны абляции по сравнению с размером фокального пятна.

Полученный результат полностью соответствует экспериментальным данным, полученным ранее в [8], и открывает путь для повышения разрешающей способности лазерной записи микроструктур.

Результаты моделирования также позволяют сделать предварительный вывод о том, что аналогичный эффект

возможен для всех систем металл–оксид, у которых в процессе окисления происходит снижение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности (либо одного из них). Выдвинутое предположение нуждается в проверке, что является предметом дальнейших исследований.

Результаты по определению температурных зависимостей получены в рамках гранта РФФИ (№ 14-07-97008). Результаты по оценке термооптических свойств пленки получены в рамках гранта РНФ (№ 14-19-00114).

## Список литературы

- [1] Haight R., Wagner A., Longo P., Lim D. // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5714. P. 24–36.
- [2] Zhao Q.Z., Qiu J.R., Jiang X.W., Dai E.W., Zhou C.H., Zhu C.S. // Opt. Express. 2005. Vol. 13. P. 2089–2092.
- [3] Chon B.H., Kim H.S., Jeoung S.C., Kim D., Lee J.I., Chu H.Y., Kim H.R. // Opt. Lasers Eng. 2006. Vol. 44. P. 138–146.
- [4] Dong Y., Sakata H., Molian P. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. P. 352–357.
- [5] Heise G., Englmaier M., Hellwig C., Kuznicki T., Sarrach S., Huber Heinz P. // Appl. Phys. A. 2011. Vol. 102. P. 173–178.
- [6] Zoppel S., Huber H., Reider G.A. // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 89. P. 161–163.
- [7] Padhiar V.B., Patel A.L., Ray J.R., Desai M.S., Panchal C.J. // J. Nano-Electron. Phys. 2011. Vol. 3. P. 9–16.
- [8] Волков А.В., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д. // Компьютерная оптика. 2013. Т. 37. № 2. С. 220–225.
- [9] Волков А.В., Казанский Н.Л., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 2. С. 107–111.
- [10] Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–333.
- [11] Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена. М.: Мир, 1988. 543 с.
- [12] Егоров В.И. Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности. Учебное пособие. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2006. 77 с.
- [13] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1985. 520 с.
- [15] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
- [16] Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- [17] Вейко В.П., Корольков В.И., Полещук А.Г., Саметов А.Р., Шахно Е.А., Ярчук М.В. // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 7. С. 631–636.
- [18] Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука, 2007. 423 с.