

文章编号: 0258-7025(2006)03-0385-06

激光光热反射技术对薄膜热物性的表征

陈赵江, 方健文*, 王志海

(浙江师范大学数理学院, 浙江 金华 321004)

摘要 在考虑探测光束光斑尺寸对调制光热反射(MPR)信号影响的基础上,建立了三维的薄膜-衬底体系的激光光热反射理论模型。对利用激光光热反射技术测量薄膜热物性的可行性进行了研究,并对影响调制光热反射信号的材料参数进行了分析。此外,通过数值模拟研究了多参数拟合问题,即利用调制光热反射频响信号同时确定薄膜热扩散率、衬底热扩散率和界面热阻这三个物理参数。结果表明,与已有的径向扫描方法相比,频率扫描方法中的这三个参数之间并不存在高度的相关性,因此采用频响信号进行多参数拟合,可提高多参数拟合的收敛性和精确性。

关键词 激光技术;光热反射;多参数拟合;热扩散率;界面热阻

中图分类号 TN 247 **文献标识码** A

Thermal Characterization of Film-on-Substrate Systems by Laser Photothermal Reflectance Technique

CHEN Zhao-jiang, FANG Jian-wen, WANG Zhi-hai

(College of Mathematics and Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract Considering the influence of the probe beam size on the modulated photothermal reflectance (MPR) signal, a three-dimensional theoretical model of laser-induced MPR for the thin film-on-substrate system is presented in this paper. The feasibility of measuring the thermal parameters on thin films by MPR techniques is investigated. The effects of the material parameters on MPR signals are discussed in detail. The numerical multiparameter estimation of thermal properties is also performed in this paper using the frequency response of MPR signals (i. e. MPR frequency scanning method). Three thermal parameters, i. e. the film's thermal diffusivity, the substrate's thermal diffusivity and the thermal resistance on the film-substrate boundary, are simultaneously determined. It is shown that, comparing with the conventional MPR radial scanning method, there is no strong correlation among the three thermal parameters in MPR frequency scanning model. Therefore the convergence and the accuracy of multiparameter estimation for samples can be improved by MPR frequency scanning method.

Key words laser technique; photothermal reflectance; multiparameter estimation; thermal diffusivity; thermal boundary resistance

1 引言

近年来,在科学研究和工业生产中薄膜材料得到了广泛的应用,如集成电路、表面波器件、超导薄膜、有机或无机功能薄膜及涂层等,因此有关薄膜的物理参量(厚度、折射率、热导率等)的测量也得到了极大重视。目前光声光热技术由于其非破坏性和非接触性,越来越成为研究材料参量的重要手段^[1~4]。其中光热反射技术具有较高的灵敏度,在半导体离

子注入、离子蚀刻特性的表征中已得到很好的应用^[5,6]。由于其使用的抽运光和探测光均为高度聚焦的激光束,具有较强的空间分辨能力,能够对微尺度样品的热物性进行测量^[7]。目前利用光热反射技术测量薄膜热物性的理论和实验主要集中在探测光束在样品表面扫描的构型(即径向扫描测量技术)^[8,9],关于光热反射频响测量的研究报道较少。本文研究了光热反射频响信号与薄膜和衬底的热物

收稿日期:2005-07-06;收到修改稿日期:2005-11-15

基金项目:浙江省自然科学基金(Y104574)资助项目。

作者简介:陈赵江(1980—),男,浙江师范大学硕士研究生,主要从事光声光热技术的研究。E-mail:z. j. chen@hotmail. com

* 通信联系人。E-mail:fjw@zjnu. cn

性之间的关系,对利用光热反射信号同时确定薄膜和衬底的热扩散率以及界面热阻的可行性进行了研究,并讨论了在拟合上述参数时的参数灵敏度和相关性问题^[10]。

2 理论模型

当一束强度调制的抽运光入射到样品表面时,样品因光热效应使表面光反射率出现与调制频率同频的周期性变化。对一般材料而言,光激发导致材料温度的变化是改变表面光反射率的主要原因,因此通过测量另一束入射激光(探测光)的光反射信号并与合适的理论模型进行拟合,便可求得样品的交变温度及热学参数。对常见的薄膜样品可采用包含空气、薄膜、衬底的三层理论模型。当薄膜厚度为 l 并假定光只在薄膜中被吸收,薄膜和衬底界面存在热阻 R_{th} 时,利用汉克尔(Hankel)变换可求得三个区域的温度场^[11]。由于光热反射信号仅与样品表面的交变温度有关,因此仅给出薄膜表面交变温度分布的数学表达式

$$T(r, t) = \int_0^{\infty} [A(\delta) + B(\delta) + E(\delta)] e^{i\omega t} J_0(\delta r) \delta d\delta, \quad (1)$$

式中 r 为样品表面某点离抽运光束中心位置即坐标原点的距离, J_0 为零阶贝塞耳函数, δ 为积分变量, $\omega = 2\pi f$, f 为抽运光光强调制频率, t 为时间,

$$A(\delta) = \{(1 - g_1)[s - g_2(1 - bs)]e^{-\alpha l} - (g_1 + s)[1 + g_2(1 + b)]e^{\alpha l}\} E(\delta) / H(\delta), \quad (2a)$$

$$B(\delta) = \{(1 + g_1)[s - g_2(1 - bs)]e^{-\alpha l} - (g_1 + s)[1 - g_2(1 - b)]e^{-\alpha l}\} E(\delta) / H(\delta), \quad (2b)$$

$$H(\delta) = (1 + g_1)[1 + g_2(1 + b)]e^{\alpha l} - (1 - g_1)[1 - g_2(1 - b)]e^{-\alpha l}, \quad (2c)$$

$$E(\delta) = \frac{\alpha(1 - R)P_0 e^{-\alpha_0^2 \delta^2 / 8}}{2\pi K_1(\sigma_1^2 - \alpha^2)}, \quad (2d)$$

其中

$$\sigma_i = (\delta^2 + j\omega/D_i), \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3a)$$

$$b = R_{th}K_1\sigma_1; s = \alpha/\sigma_1; g_1 = \frac{K_0\sigma_0}{K_1\sigma_1}; g_2 = \frac{K_2\sigma_2}{K_1\sigma_1}, \quad (3b)$$

$D_i = K_i/\rho_i C_i$ ($i = 0, 1, 2$ 分别代表空气、薄膜和衬底), K_i, ρ_i, C_i 和 D_i 分别为各层的热导率、密度、比热和热扩散率。 P_0 为抽运光功率, r_0 为抽运光在样品表面的光斑半径, α 和 R 分别为薄膜的光吸收系数和光反射率。

光热反射信号正比于样品表面温度的变化量,但由于探测光束并非理想点源,需考虑探测光束在样品表面的光强分布对信号的影响。在考虑探测束光斑大小时,样品表面的光反射信号 S 满足积分关系

$$S \propto \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \int_0^{\infty} T(r) I(r) dr, \quad (4)$$

其中 dR/dT 为样品表面的光反射率温度系数, $I(r)$ 为样品表面探测光束的光强分布。当探测光功率为 P_1 , 在样品表面的光斑半径为 r_p , 探测光斑中心距坐标原点即抽运光光斑中心的距离为 d 时, $I(r)$ 可写为

$$I(r) = \frac{P_1}{\pi r_p^2} e^{-2(r-d)^2/r_p^2}, \quad (5)$$

把(1)式及(5)式代入(4)式整理可得

$$S \propto \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \int_0^{\infty} [A(\delta) + B(\delta) + E(\delta)] \times P_1 e^{-2\delta^2 d^2/8} J_0(\delta d) \delta d\delta. \quad (6)$$

通过数值计算,由(6)式可获得光热反射信号 S 的幅度与相位。在实际的调制光热反射(MPR)实验中,一般均采用光电器件接收探测光的反射光束,并将电信号输入锁相放大器进行处理,最终从锁相放大器上获得信号的幅值和相位。

3 数值模拟结果与讨论

根据上述理论对光热反射技术表征薄膜样品热物性的可行性进行分析和讨论。在数值计算时如非特别指出,均使用如表1所示的材料参数,并假设抽运光和探测光在样品表面的光斑半径分别为 $30 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 。

表1 空气、金、玻璃和硅的物理参数

Table 1 Physical parameters of air, gold, glass and silicon

| | Air | Gold | Glass | Silicon |
|---|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Thermal conductivity / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) | 2.61×10^{-2} | 318 | 1.5 | 153 |
| Thermal diffusivity / ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | 2.0×10^{-5} | 1.3×10^{-4} | 5×10^{-7} | 9.3×10^{-5} |
| Optical absorption coefficient / m^{-1} | | 5.31×10^7 | | |
| Surface reflectivity | | 0.817 | | |

3.1 不同厚度薄膜的光热反射信号

图 1 为膜厚度不同的金膜-玻璃衬底样品与金块状样品的光热反射信号的幅频和相频曲线。抽运光束和探测光束共线入射于样品表面, 相当于(5)式中的 $d = 0$ 。光热反射信号幅值与样品表面的交变温度成正比, 通过分析光热反射信号, 可以确定样品表面的交变温度。从图 1(a) 可看出在低频时薄膜样品表面的温度幅值大于块状样品表面的温度幅值, 并且当薄膜厚度减小时, 样品表面的温度幅值增加。这是由于在低频时金膜的热扩散长度 $L_{th} = (D_s/\pi f)^{1/2}$ 远大于其厚度, 衬底的热物性对样品的温度场分布有着重要影响。玻璃衬底的热扩散率较小, 膜层的温度幅值较高, 而当金膜厚度增加时, 由于膜内的热扩散增强, 交变温度分布范围更广, 因此金膜表面的温度幅值将减小。而从图 1(b) 可看出, 与块状样品的光热反射相位信号相比, 由于薄膜和衬底热物性的差异, 薄膜样品光反射信号的相频曲线中出现一极小值, 并且此极值的大小和出现此极值时的对应频率与薄膜厚度有关。当理论模型作为一维纵向热扩散处理时, 可认为当薄膜的热扩散长

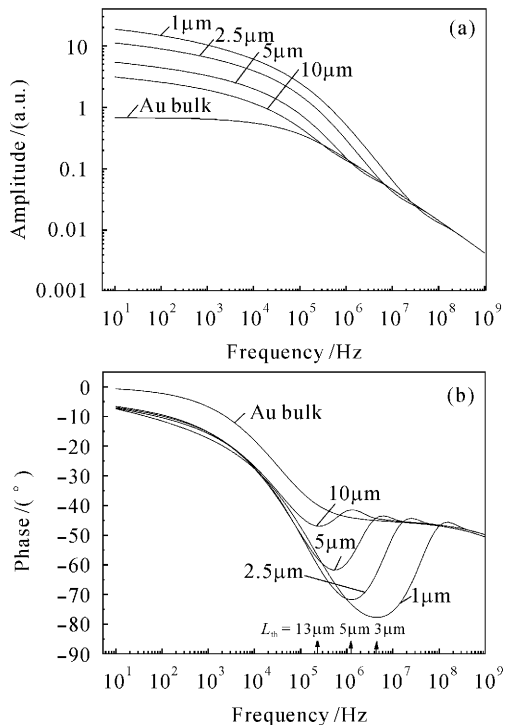


图 1 界面热阻为零时玻璃衬底上不同厚度金膜与金块状样品的光热反射信号的幅频(a)和相频(b)特性

Fig. 1 Amplitude-frequency (a) and phase-frequency (b) responses of MPR signals for the bulk gold sample and the gold films with different thicknesses on glass substrate. $R_{th} = 0$

度等于其厚度时, 出现相位极小值, 利用此特征可获得薄膜的热扩散率或厚度^[12]。但在光热反射技术中由于抽运光和探测光均为高度聚焦的激光束, 一维模型的假设往往不成立, 从图 1(b) 中也可看出与相位极小值对应的热扩散长度与薄膜厚度并不相等, 因此文献[12]中的方法仅可用于估算, 精确测量则应使用严格的三维模型。

3.2 不同热扩散率薄膜的光热反射信号

图 2 为不同热扩散率薄膜的光热反射相频信号曲线。当薄膜热扩散率改变时, 光热反射相位信号也发生相应变化。从其变化趋势可知, 当薄膜热扩散率减小时, 薄膜与玻璃衬底的热物性差异减小, 光热反射信号相频曲线中的相位极小值将增大, 并且极值出现时所对应的频率也不同。薄膜热扩散率的变化对薄膜与基底之间的热流运输会产生重要影响, 对于厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 的薄膜, 其热扩散率因微尺度效应而比体材值小 1 个以上的数量级^[7,13] 且与膜厚有关, 因此在光学元件以及微电子器件的研制中需要对薄膜的热扩散率甚至热性质的尺度效应作出表征。图 2 表明光热反射信号可以很好地反映薄膜样品的热学性质, 因此可采用调制光热反射频率扫描方法, 通过测量信号的相频曲线确定薄膜热扩散率, 甚至可通过与假设薄膜热扩散率为体材值的理论相频信号进行比较, 获知薄膜微尺度效应的信息。

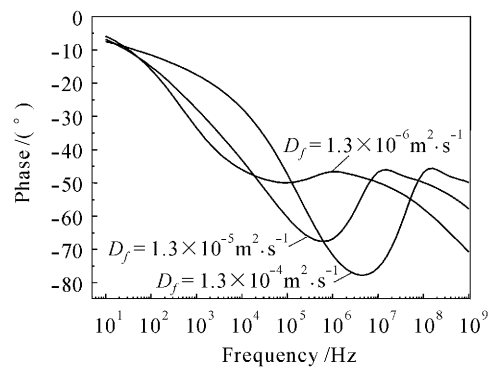


图 2 界面热阻为零时玻璃衬底上不同热扩散率薄膜样品的光热反射信号的相频特性。薄膜厚度为 $1 \mu\text{m}$

Fig. 2 Phase-frequency responses of MPR signals for films with different thermal diffusivities on glass substrate. $R_{th} = 0$, $l = 1 \mu\text{m}$

3.3 不同界面热阻时的光热反射信号

薄膜-衬底间的界面热阻与膜的生长条件和环境有关, 衬底表面的缺陷是其形成的一个重要原因。界面热阻可能使薄膜不能及时散热而对器件造成损坏, 对光学及电子镀膜器件的性能及寿命有非常

重要的影响。图 3 为不同界面热阻值时的光热反射信号幅频和相频曲线。从图 3(a)可看出,在低频区域当界面热阻变大时,光热反射信号幅值增大。频率大于 10^7 Hz时,薄膜热扩散长度小于其厚度,不同的界面热阻对信号幅值没有影响。图 3(b)的相频信号曲线显示,随着界面热阻增大,相位极小值变小,并且其出现位置向低频方向移动。通过测量光热反射频响信号并与相应的模型进行拟合,可以得到薄膜-衬底界面的热阻值。

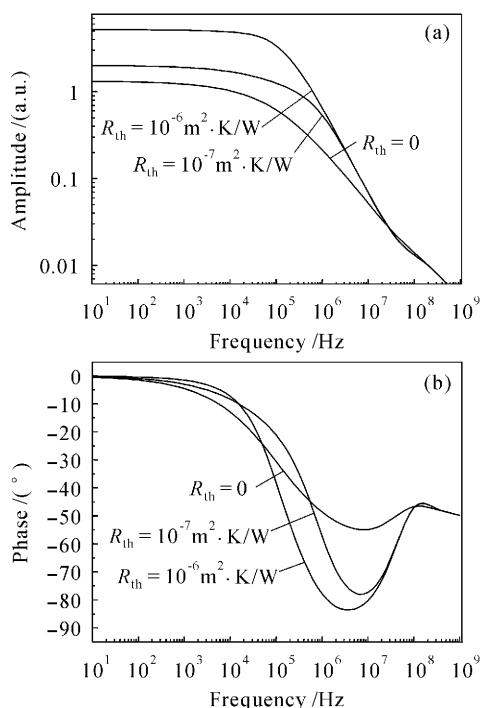


图 3 不同界面热阻时硅衬底上 $1 \mu\text{m}$ 膜厚金膜的光热反射信号的幅频(a)和相频(b)特性

Fig. 3 Amplitude-frequency (a) and phase-frequency (b) responses of MPR signals for the Au-Si samples with different R_{th} . $l = 1 \mu\text{m}$

3.4 光热反射信号的多参数拟合

一般认为由于微尺度效应,当薄膜厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 时,薄膜热扩散率随着薄膜厚度的减小而减小,界面热阻则随着薄膜厚度的减小而增大^[7]。界面热阻的大小往往与薄膜样品的制作工艺和过程有关,在测量薄膜热物性时,界面热阻值一般不能事先获知,而且衬底的热物性也有可能未知,因此研究薄膜-衬底体系热物性的多参数拟合具有重要意义。由于光热反射相位信号对样品热学参数更为敏感,仅考虑相位信号的最小二乘法拟合,其原理是使下式的误差平方和函数 S_{me} 最小

$$S_{\text{me}} = \sum_{i=1}^N [\phi^{\text{m}}(f_i) - \phi^{\text{e}}(f_i)]^2, \quad (7)$$

式中 $\phi^{\text{m}}(f_i)$ 和 $\phi^{\text{e}}(f_i)$ 分别是调制频率为 f_i 时的相位信号的测量值和拟合值, N 为测量数据点的个数。在薄膜、衬底的热扩散率以及界面热阻均未知的情况下,由相频信号同时确定薄膜和衬底的热扩散率以及界面热阻时,即在多参数拟合时,需考虑所用数学模型中待求参数对信号的灵敏度以及各参数间的相关程度^[9,10]。当待求参数灵敏度很小或待求参数之间存在线性依赖时,拟合时很难得到收敛和稳定的解。当采用相频响应信号进行拟合时,薄膜和衬底的热扩散率以及界面热阻的灵敏度系数定义为

$$\Phi_{\beta} = \frac{\partial \phi(f)}{\partial \beta} \beta, \quad (\text{其中 } \beta \text{ 分别为 } D_f, D_s, R_{\text{th}}). \quad (8)$$

图 4 为 $0.75 \mu\text{m}$ 膜厚的金膜-玻璃样品在不同调制频率时,上述三个参数的灵敏度系数。从图中可看出,该样品热阻参数在低频段的灵敏度很小,说明低频范围内较难由相位信号拟合出准确的界面热阻值。因此,在对光热反射信号进行多参数拟合时需选定一个适合的频率范围。一般而言,当薄膜越薄时,合适的频率越高。

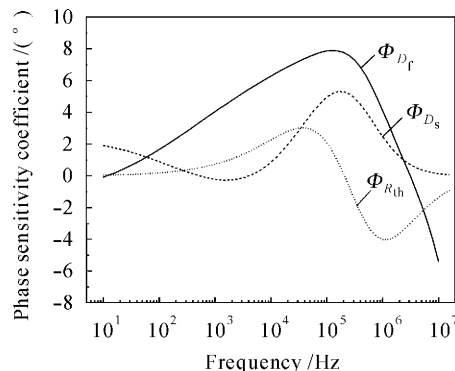


图 4 不同调制频率时金膜-玻璃样品的薄膜热扩散率 (Φ_{D_f})、衬底热扩散率 (Φ_{D_s}) 以及界面热阻 ($\Phi_{R_{\text{th}}}$) 的相位信号灵敏度系数

Fig. 4 Phase sensitivity coefficients with respect to the film's thermal diffusivity (Φ_{D_f}), the substrate's thermal diffusivity (Φ_{D_s}) and the thermal boundary resistance ($\Phi_{R_{\text{th}}}$) as functions of modulation frequency. The sample is a $0.75 \mu\text{m}$ gold film on glass substrate

$$l = 0.75 \mu\text{m}, D_f = 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}, \\ D_s = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}, R_{\text{th}} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$$

Li^[9] 在研究调制光热反射技术测量薄膜样品热物性时提出径向扫描法,利用光热反射径向扫描相

位信号对薄膜样品进行多参数拟合,成功获得了薄膜和衬底的热扩散率以及界面热阻这三个参数。然而在径向扫描模型中,这三个参数的相关性较强,容易给拟合带来一定的困难。

根据参数相关性的定义^[10],不同参数间的相关系数 R 为

$$R(\beta_i, \beta_j) = \frac{C(\beta_i, \beta_j)}{\sqrt{C(\beta_i, \beta_i)C(\beta_j, \beta_j)}},$$

$$(\beta_i, \beta_j = D_f, D_s, R_{th}) \quad (9)$$

其中 $C(\beta_i, \beta_j)$ 为参数灵敏度的协方差矩阵。利用(9)式可得在频响法测量中,对于图 4 所述的样品,其待求参数的相关系数分别为 $R(D_f, D_s) = 0.566$, $R(D_f, R_{th}) = 0.477$, $R(D_s, R_{th}) = 0.017$ 。当采用径向扫描法时,同一样品的上述相关系数分别为 0.990, 0.997 和 0.989。当相关系数大于 0.9 时(相

关系系数为 1 时表示线性相关),在多参数拟合中往往会出现不收敛以及拟合精确性下降的问题。因此与径向扫描法相比,频率扫描方法中的这三个参数之间的相关性较弱,因而在进行多参数拟合时可提高拟合的收敛性和精确性。

根据公式(7)对光热反射频响信号的多参数拟合数值模拟,并对拟合的结果评价。对于(7)式中的测量相位信号值 $\phi^m(f_i)$,可先将相应参数代入理论模型中的(6)式求得理论相位信号值,然后引入一定的随机误差得到^[10]。如对图 4 所述的样品进行多参数拟合,根据参数的灵敏度分析,拟合时的频率范围可选定为 $10^4 \sim 10^8$ Hz。为保证拟合结果的准确性和可重复性,在不同随机误差情况下重复拟合 30 次,拟合结果如表 2 所示。

表 2 金膜-玻璃衬底样品多参数拟合的统计结果

Table 2 Statistical results of multiparameter estimation for gold film on glass substrate sample

| Parameter | Input value | Fitted results | Mean variance ^[9] |
|---|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $D_f / (\text{m}^2/\text{s})$ | 1.00×10^{-4} | $1.00 \pm 0.015 \times 10^{-4}$ | |
| $D_s / (\text{m}^2/\text{s})$ | 5.00×10^{-7} | $4.99 \pm 0.24 \times 10^{-7}$ | $3.40 \pm 0.55 \times 10^{-4}$ |
| $R_{th} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W})$ | 2.50×10^{-7} | $2.47 \pm 0.11 \times 10^{-7}$ | |

从表 2 可以看出,拟合得到的参数值非常接近于各自的参数输入值。其中,薄膜热扩散率 D_f 的统计误差为 $\pm 1.5\%$,这与引入的实验误差 $\pm 1.8\%$ 相当(实验误差近似等于均方差^[9]的平方根);而衬底热扩散率 D_s 和热阻 R_{th} 的统计误差分别为 $\pm 4.8\%$ 和 $\pm 4.5\%$,大于实验误差的范围,其原因是在采用上述的计算参数值时,与薄膜热扩散率的参数灵敏度相比,衬底热扩散率和热阻的参数灵敏度相对要小一些。

4 结 论

对利用光热反射频响信号测量薄膜-衬底样品的热物性进行了研究,对利用光热反射信号同时拟合薄膜和衬底的热扩散率以及界面热阻的可行性进行了数值模拟。研究表明,激光光热反射频响测量技术能够对薄膜体系的热物性作出表征。而且,与径向扫描的光热反射构型相比,利用光热反射频响信号进行多参数拟合可减少参数高度相关对拟合的不利影响,使拟合具有很好的收敛性及精确性,使调制光热反射技术更好地对薄膜热物性甚至热物

性的微尺度效应进行无损的表征和评价。

参 考 文 献

- 1 M. Depriester, P. Hus, S. Delenclos *et al.*. New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**: 074902-1~074902-6
- 2 Peiji Wang, Fengjun Zhang, Xueren Dong *et al.*. Study on thermal diffusivity of materials by laser photothermal reflection technique [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(3):162~164
- 3 Wang Peiji, Zhang Zhong, Fan Suhua. Influence of stress on thermal diffusivity by laser photothermal technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(3):252~254
王培吉,张 仲,范素华. 利用激光光热技术研究材料应力对热扩散率的影响[J]. *中国激光*, 2003, **30**(3):252~254
- 4 Zhong Kejun, Tang Zhilie, Chen Gengsheng *et al.*. A new derivative photoacoustic spectroscopic technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9):1288~1292
钟可君,唐志列,陈更生 等. 一种实现光声光谱的导数光谱的新方法[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9):1288~1292
- 5 D. Dietzel, B. K. Bein, J. Pelzl. Systematical analysis of laser beam modulated optical reflectance signals [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(1):604~607
- 6 J. L. N. Fotsing, M. Hoffmeyer, S. Chotikaprakhan *et al.*. Laser modulated optical reflectance of thin semiconductor films on glass [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(1):873~876
- 7 J. Hartmann, P. Voigt, M. Reichling. Measuring local thermal conductivity in polycrystalline diamond with a high resolution photothermal microscope [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(7):2966~2972

- 8 G. Langer, J. Hartmann, M. Reichling. Thermal conductivity of thin metallic films measured by photothermal profile analysis [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(3):1510~1513
- 9 Bicheng Li, L. Pottier, J. P. Roger *et al.*. Thermal characterization of film-on-substrate systems with modulated thermoreflectance microscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2000, **71**(5):2154~2160
- 10 S. Orain, Y. Scudeller, S. Garcia *et al.*. Use of genetic algorithms for the simultaneous estimation of thin films thermal conductivity and contact resistances [J]. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 2001, **44**:3973~3984
- 11 Bincheng Li, Shuyi Zhang. The effect of interface resistances on thermal wave propagation in multi-layered samples [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**:1447~1454
- 12 Jon Opsal, Allan Rosencwaig. Thermal-wave depth profiling: Theory [J]. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(6):4240~4246
- 13 George Chen, Ping Hui. Thermal conductivities of evaporated gold films on silicon and glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(20):2942~2944