

激光热解气相沉积中基片的表面温度*

陆雪标 陈持平 张 杰 邱明新
(上海市激光技术研究所)

提 要

本文通过理论计算和实验测量了CW CO₂激光辐照下石英基片的表面温度分布及其上升过程,并用此结果分析了CW CO₂激光热解W(CO)₆在石英片上沉积大面积钨膜的实验。
关键词: 激光、气相沉积、表面温度。

一、引 言

激光化学沉积、蚀刻,掺杂,退火等是近年发展起来的一门新兴表面微加工技术。与这些表面过程相关的一个基本问题是激光诱导的表面温度的空间和瞬态分布。在以往的实验中,由于聚焦在基片表面的光斑只有微米量级,所以表面局域温度的测量很困难^[1],人们只能针对某一特殊情况作些理论估算^[2~4]。

本文提出一种新的激光加热模型。在激光热解气相沉积中,未经聚焦($2w_0=32\text{ mm}$)激光束直接辐照在石英基片(其背面沉积薄膜)正面。用微热电偶测量了基片背面的温度分布及其上升过程。计算中首次考虑了基片表面的热辐射损失和边缘的冷却效应,其结果与测量结果作了比较。并用此法对激光热解气相沉积的实验作了分析。

二、问题的数学描述及计算

1. 方程的建立

图1是本文根据沉积实验抽象出来的激光加热模型。高斯半径 $w_0=1.6\text{ mm}$ 的CO₂激光束直接辐照在半径 $R=6\text{ mm}$ 、厚度 $z_0=0.82\text{ mm}$ 的石英薄片上。石英片的背面有一内径 R_1 为 5 mm 的冷却环。在柱坐标系中其热传导方程是

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(K r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + S(r, z), \quad (1)$$

式中 $S(r, z)$ 为激光束在石英基片内产生的热源。 K 为石英材料的导热系数, $k=(K/\rho C_p)$ 为热扩散率,它是温度的函数。其经验表达式为^[5]

$$K = \exp[a + b \ln T + c(\ln T)^2], \quad (\text{W/mm}\cdot\text{K}) \quad (2)$$

$$k = \exp[d + e \ln T + f(\ln T)^2], \quad (\text{mm}^2/\text{s}) \quad (3)$$

式中 $a=22.32$, $b=-9.84$, $c=0.837$, $d=30.78$, $e=-10.19$, $f=0.80$ 是经验常数。在温

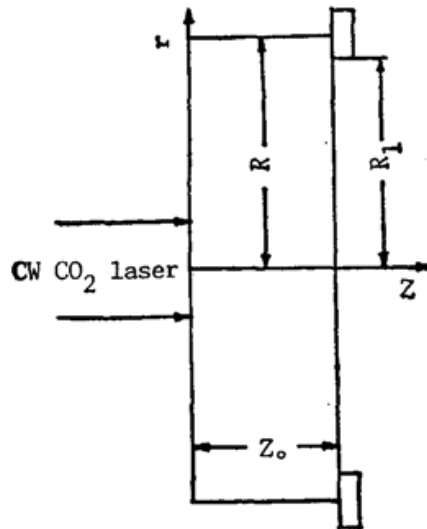


Fig. 1 Physical model of laser heating

度 300 ~ 1500 K 范围内, 用 (2)、(3) 式算得的 K 和 k 值与实验测量值的误差 $< 10\%$ 。把 (2)、(3) 代入 (1) 式, 经整理, 化简得热传导方程为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= K \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} + S_c, \\ S_c &= K \left\{ \frac{\partial \ln K}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] + S(r, z) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 S_c 为广义热源项。对高斯激光束

$$S(r, z) = \frac{(1-R)P\alpha}{K\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{w_0^2}\right) \exp(-\alpha z), \quad (5)$$

式中 α , R 分别为石英材料对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光的吸收系数和反射率, P , w_0 为激光功率和激光束的高斯半径。与表面热辐射相比, 这里表面的自然对流热损失可以忽略。该问题的定解条件可写为

$$\left. \begin{aligned} K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} &= \epsilon \sigma [T^4(r, 0, t) - T_0^4], \\ K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=z_0} &= \epsilon \sigma [T^4(r, z_0, t) - T_0^4], \\ T(r, z_0, t) |_{r > R_1} &= T_0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0, \\ T(r, z, t) |_{t=0} &= T_0, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中 T_0 为环境温度, ϵ 是表面灰度, σ 为斯蒂藩-波尔茨曼常数。

2. 方程的离散化

由于在方程和边界条件中都出现了非线性项, 所以对方程的直接求解相当困难。本文采用离散化法对温度场进行数值求解。把求解区域划分成许多子域, 在每个子域上对方程和边界条件用控制容积平衡法进行离散^[6], 对时间域的离散采用全隐格式。得到如下离散化方程:

$$\left. \begin{aligned} a_{ij} T_{ij} &= a_{i+1,j} T_{i+1,j} + a_{i-1,j} T_{i-1,j} + a_{i,j+1} T_{i,j+1} + a_{i,j-1} T_{i,j-1} + b_{i,j}, \\ K_{1,j} (T_{2,j} - T_{1,j}) &= \epsilon \sigma (T_{1,j}^4 - T_0^4), \\ -K_{i_{\max},j} (T_{i_{\max},j} - T_{i_{\max}-1,j}) &= \epsilon \sigma (T_{i_{\max},j}^4 - T_0^4), \quad (j = z_0) \\ T_{i_{\max},j} &= T_0 \quad (j \geq z_0), \quad T_{i,1} = T_{i,2}, \quad T_{i,j} = T_0 \quad (t = 0), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 $a_{i,j}$ 为由第 (i, j) 个控制容积的几何尺寸及其间的平均热扩散率 k 决定的系数, $b_{i,j}$ 为第 (i, j) 个控制容积内的热源。

3. 计算方法

我们编写了叠代法求解上面方程组的计算机程序。计算过程如下

- (1) 用初始温度 T_0 作第一个时间步长内的试探温度场, 并计算 $a_{i,j}, b_{i,j}, K_{i,j}$;
- (2) 用逐线叠代法求解上面的代数方程组并用新的叠代值重新计算 $a_{i,j}, b_{i,j}, K_{i,j}$;
- (3) 重复 (2) 的过程, 直至得到第一个时间步长内的收敛温度场 $T(r, z, t_1)$, 并用 $T(r, z, t)$ 作为下一个时间步长 $(t_1 - t_1 + \Delta t)$ 的试探温度场, 直至计算到所需的时间值。

三、结果与讨论

图 2 是出石英片背面中心温度与激光辐照时间的关系。在激光辐照的起始阶段, 温度急剧上升, 约 35 sec 后达到平衡。计算值略大于测量值, 但两者上升趋势一致。图 3 给出石英片背面的最大温升与激光功率的关系。测量和计算结果都表明最大温升与激光功率成正比。图 4 是在同一激光功率, 不同光斑大小下算得的石英片正面的稳态温度分布。可见在聚焦激光光斑 ($w_0 = 0.03$ mm) 与基片尺寸 ($R = 6$ mm) 相比很小时, 基片的边缘冷却效应不起作用。在离中心很近的地方表面温度就降为室温。图 5 是用计算机打印的石英片背面温度场随激光辐照时间的上升过程。温度分布呈类高斯型。

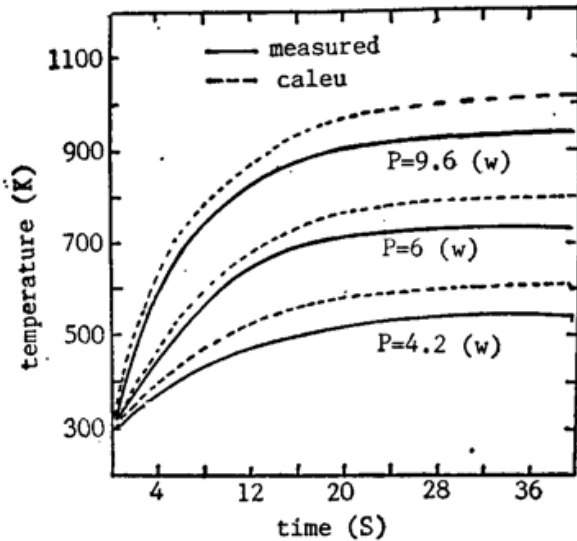


Fig.2 Temperature at the centre of the back surface of quartz substrate versus CO_2 laser heating time at three different laser power

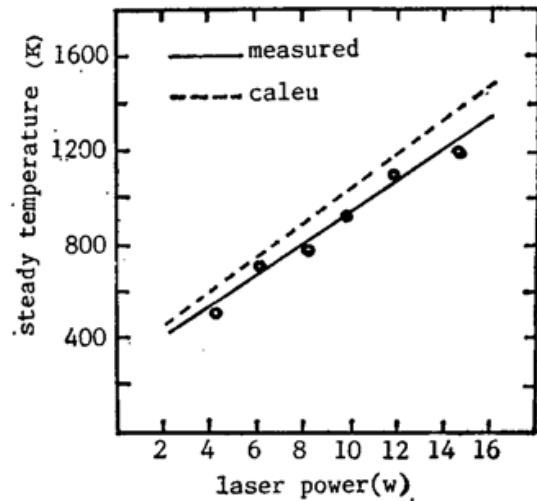


Fig. 3 Maximum steady-state temperature on the back surface of quartz substrate versus laser power

本文用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为工作物质, 采用背面沉积法在石英片上沉积了大面积钨膜。由于沉积在石英片上的金属膜很薄, 与基片本身相比, 由于金属膜的沉积而使基片热容的增加量可以忽略。

另外, 沉积过程中金属膜没有参与对激光束的吸收和反射作用, 而且其径向热阻很大, 所以可以认为激光功率与表面温度的关系不因薄膜的沉积而改变。实验中只要测定激光功率就可得到表面温度。据此得到了沉积速率与表面温度的关系曲线如图 6 所示。激光热解气相沉积的速率 R 可用 Arrhenius 经验公式描述。

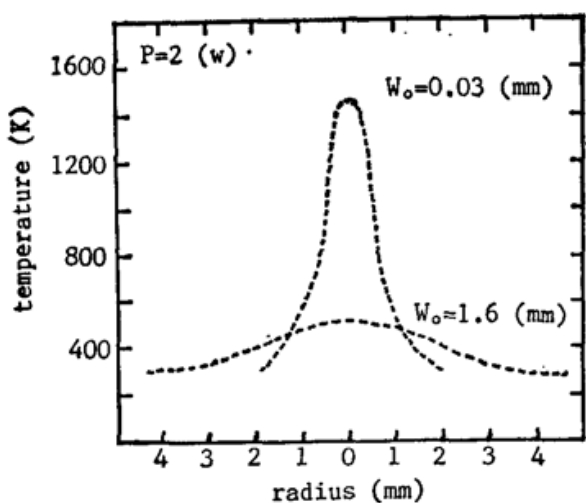


Fig. 4 Computer-calculated steady state distribution of temperature on the front surface of quartz substrate

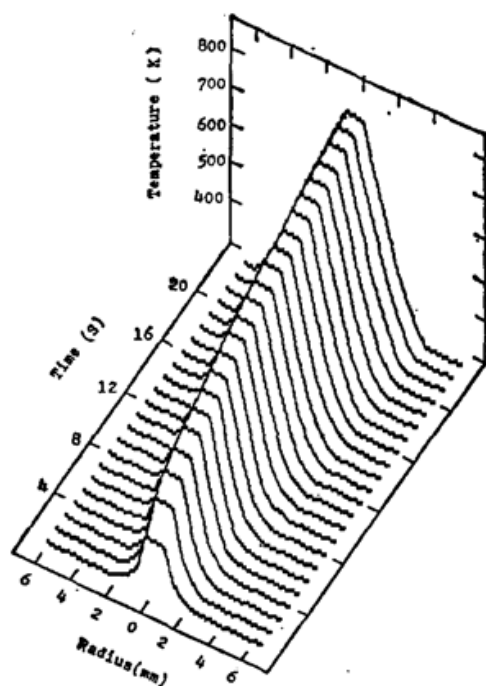


Fig. 5 Temperature field on the back surface of quartz substrate versus CW CO₂ laser heating time

$$R = \alpha_p n(r) \exp\left(-\frac{E_K}{R_0 T(r)}\right), \quad (8)$$

式中 α_p 为 $W(CO)_6$ 分子在表面的粘附系数, $n(r)$ 为单位时间碰撞到单位面积内的 $W(CO)_6$ 分子数, E_K 为反应活化能, R_0 为气体常数, $T(r)$ 为表面温度。图 6 中的曲线由两部分组成。在第一部分温度 $T < 600^\circ C$ 时, R 与 T 的关系符合 (8) 式的指数关系; 而在第二部分表面温度 $T > 600^\circ C$ 时, $R(T)$ 偏离指数关系曲线, 低于 (8) 式的预计值。这是因为在较高的表面温度下, 高速的表面分解反应使表面附近的 $W(CO)_6$ 分子消耗很快, 同时大量的

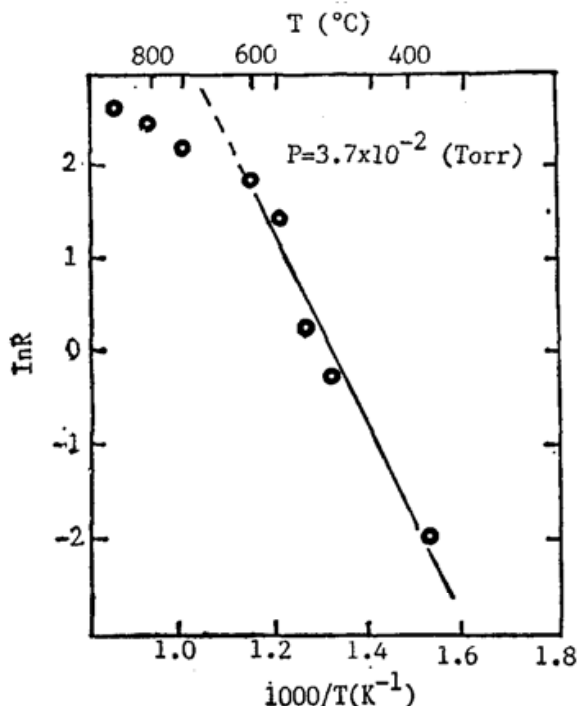


Fig. 6 Dependence of deposition rate $R(\text{Å/S})$ on surface temperature T

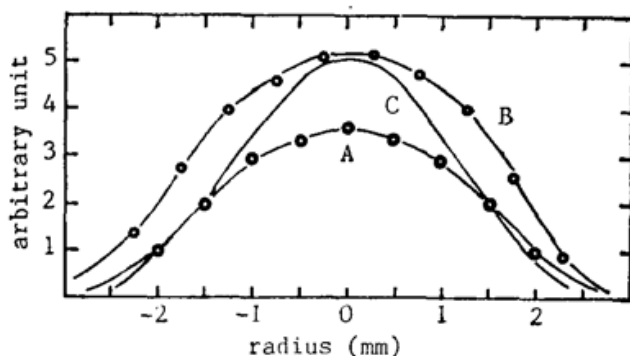


Fig. 7 The relative distribution of film thickness, steady temperature on substrate surface, and laser intensity respectively

A: film thickness; B: steady temperature; C: laser intensity

CO 气体生成物从阻碍了池内其它地方的 $W(CO)_6$ 分子向表面的扩散, 出现了气体扩散阻止效应。由该曲线的直线部分得到 $W(CO)_6$ 分解反应的活化能 E_k 为 18.5 kcal/mol, 它与用传统方法测得的值 18 kcal/mol 十分接近^[7]。

图 7 给出了沉积在石英片上钨膜的典型的厚度分布及相应的激光强度和表面温度分布。可见高斯型激光束在基片表面产生的温度分布 $T(r)$ 呈类高斯型, 激光热解沉积的膜层厚度分布也呈类高斯型, 后者可用 (8) 式作定性解释。

为了检验本文温度计算和测量结果的可靠性, 实验测定了激光热解沉积的阈值功率, 得到 P_t 为 5.5 W, 此时相应的表面温度的测量和计算值分别为 365°C 和 380°C, 这与阈值功率相对应的 $W(CO)_6$ 热解的阈值温度 350°C^[7] 的相对偏差 < 10%。

参 考 文 献

- [1] Toivo T. Kodas, Thomas H. Baum *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**, No. 8 (Apr), 2479~2753.
- [2] M. Lax; *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, No. 9 (Sep), 3919~3924.
- [3] E. Liarokapis, Y. S. Raptis; *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**, No. 12 (Jun), 5123~5126.
- [4] D. C. Skouby, K. F. Jensen; *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**, No. 1 (Jan), 198~206.
- [5] A. Goldsmith *et al.*; *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials*, Vol. 3, (Macmillan, New York, 1961), 891~896.
- [6] S. V. Patanker 著, 郭宽良译; 《传热和流体流动的数值方法》, (安徽科学技术出版社, 1981), 23~38.
- [7] I. Wender *et al.*; *Organic Synthesis Via Metal Carbonyls*, (Interscience, New York, 1968), 43.

Surface temperature of substrate in laser-induced pyrolytic vapor deposition*

LU XUEBIAO, CHEN CHIPING, ZHANG JIE AND QIU MINXING
(Shanghai Institute of Laser Technology)

(Received 9 August 1989; revised 13 October 1989)

Abstract

The distribution of surface temperature and temperature rising of a thin quartz substrate illuminated by a CW CO_2 laser was calculated theoretically and measured experimentally. The results were used to analyze the experiments of CW CO_2 laser induced pyrolysis of $W(CO)_6$ for depositing large area tungsten films on quartz substrate.

Key words: laser, vapor deposition, surface temperature.

* The project supported by National Natural Science Foundation of China.