

А.Г. Горелик, Н.В. Дубинин, В.И. Мажукин,  
Х.А. Музафаров

О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**Препринт № 7 за 1991 г.**

ВСЕСОЮЗНЫЙ ЦЕНТР МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

А. Г. Горелик, Н. В. Дубинин, В. И. Мажукин, Х. А. Музаффаров

О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

МОСКВА

1991 г.

УДК 517:533.7+621.373

#### А Н Н О Т А Ц И Я

Методами математического моделирования исследуется процесс лазерной сублимации полимерного материала. Объемный характер выделения энергии при поверхностном испарении приводит к формированию локального температурного максимума под поверхностью, что приводит к значительному перегреву твердой фазы. Расчеты также показали существенно немонокотное установление стационарного режима.

1. Создание элементов с субмикронными размерами является одной из основных задач микроэлектроники [1]. Для ее решения широкое распространение находят различные виды лазерных технологий. Другой областью, где встречаются аналогичные проблемы, является изготовление запоминающих устройств с оптическим способом записи информации [2]. В связи с этим интенсивному исследованию подвергается явление разрушения твердых материалов мощным лазерным излучением. Указанные прикладные проблемы требуют исследования лазерного воздействия на тонкие металлические пленки  $l \leq 0,1$  мкм и пленки из органических материалов толщиной  $l \leq 1$  мкм.

Как показывают эксперименты и теоретические оценки [2, 3] оптимальные режимы обработки находятся в наиболее приемлемом диапазоне значений интенсивности излучения  $G$  и длительности воздействующего импульса  $\tau$ :  $G = 5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\tau = 10^{-8} - 10^{-7}$  с.

Наиболее полно в настоящее время изучены физические явления, происходящие при лазерном воздействии на металлы, в то время как воздействию на диэлектрические среды посвящено сравнительно мало теоретических работ. Рассмотрение лазерного воздействия на полимерные материалы указанных толщин и интенсивностей с неизбежностью приводит к рассмотрению задач о фазовых превращениях вещества при объемном выделении энергии. Объемный характер выделения энергии в диэлектриках определяется соотношением характерных глубин теплового воздействия  $l_T$  и проникновения излучения  $l_p$ , которое для большинства диэлектриков  $l_T / l_p \ll 1$ . Известно [4], что при фазовых превращениях процесс испарения вещества в докритической области давлений обязательно сопровождается возникновением перегретых метастабильных состояний. Перегретые состояния могут проявляться либо в виде перегрева испаряющейся поверхности (поверхностное выделение энергии), связанного с понижением давления на ней относительно давления насыщенного

пара при данной температуре, либо в виде перегретой поверхности и наличия температурного максимума по поверхности (объемное выделение энергии). Трудности теоретического анализа метастабильных состояний связаны в первую очередь с проблемами термодинамической устойчивости [5] и динамики распада перегретой фазы [4].

Целью настоящей работы является анализ особенностей разрушения с помощью лазерной сублимации относительно тонких  $l \cong 0,5 - 2$  мкм диэлектрических пленок, обладающих низкими теплопроводностью и поглощением излучения. Как уже отмечалось эти процессы лежат в основе ряда технологий микроэлектроники. Для анализа используется тепловая модель, в которой предполагается, что метастабильная фаза достаточно устойчива и не успевает распасться за время действия лазерного импульса. Объемное парообразование не учитывается и процесс поверхностной сублимации является основным механизмом фазового превращения твердое тело-пар.

2. Тепловая модель, для описания не сильнопоглощающих сред представляет собой краевую задачу для нестационарного уравнения теплопроводности с объемным источником энергии, дополненного уравнением переноса излучения.

$$(1) \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial G}{\partial x}$$

$$(2) \quad \frac{\partial G}{\partial x} + \kappa G = 0, \quad 0 \leq x < x_L$$

Краевые условия:  $t=0; T(x, 0) = T_0$

$$(3) \quad x=0; \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$x=x_L; G = G_0 \exp(-(t/\tau)^2)$$

Процесс сублимации описывается в приближении Кнудсеновского слоя [6], представляемого в виде газодинамического разрыва на фазовой границе при  $x = x_f$ , на котором выписываются три закона сохранения и два дополнительных соотношения

$$\rho_s v_{sv} = \rho_v (u - v_{sv})$$

$$P_s + \rho v_{sv}^2 = P_v + \rho_v (u - v_{sv}^2)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = L_v v_{sv} \rho_s$$

$$\frac{T_v}{T_s} = \left[ \left( 1 + \pi \left( \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \frac{M}{2} \right)^2 \right)^{1/2} - \pi^{1/2} \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \frac{M}{2} \right]^2$$

$$(4) \quad \frac{\rho_v}{\rho_H} = \left( \frac{T_v}{T_s} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{M^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \exp(M^2) \operatorname{erfc}(M) - \frac{M}{\pi^{1/2}} \right] + \\ + \frac{1}{2} \frac{T_s}{T_v} \left\{ 1 - \pi^{1/2} M \exp(M^2) \operatorname{erfc}(M) \right\}$$

$$m = \frac{u}{(2 R T)^{1/2}}, \quad M = \frac{u_c}{u} = \frac{u}{(\gamma R T)^{1/2}} = m \left( \frac{2}{\gamma} \right)^{1/2}$$

$$P = \rho_v R T, \quad \rho_H = \frac{P}{R T_s}, \quad P_H = P_0 \exp \left\{ \frac{L_v}{R T_v} \left( 1 - \frac{T_v}{T_s} \right) \right\}$$

$$\operatorname{erfc}(m) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_m^\infty \exp(-v^2) v$$

где  $s, v$  - индексы, указывающие на принадлежность величин к конденсированной и газовой средам соответственно,

$\rho, T, p, v$  - плотность, температура, давление и скорость,

$\lambda, c_p$  - коэффициенты теплопроводности и теплоемкости,

$\kappa$  - коэффициент поглощения лазерного излучения.

Для численного решения задачи (1) - (3) использовался метод динамически адаптирующихся к решению сеток. Применительно к задачам испарения метод подробно изложен в [7].

Во многих экспериментах [2, 3, 8, 9] по воздействию лазерного излучения на органические полимеры на некоторой глубине от поверхности обнаруживалось возникновение пузырьковой области, которой сопутствовало быстрое нарастание давления вплоть до 100 бар. После окончания лазерного импульса за несколько наносекунд давление быстро спадало до нуля.

Однако, имеющиеся экспериментальные и теоретические данные пока не позволяют сделать окончательный вывод о характере и механизме протекания таких фазовых превращений.

Отметим некоторые наиболее общие закономерности сублимации, характерные для тепловой модели, для конкретных форм лазерного импульса.

Исследования проводились на органическом материале с теплофизическими и оптическими характеристиками, близкими к фталоцианинам:  $\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$ ,  $L_v = 0,384 \text{ кДж/г}$ ,  $\kappa = 10^5 - 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_v = 750^\circ\text{К}$ ,  $\lambda = 3,8 \times 10^{-3} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ ,  $c_p = 3 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ .

На поверхность фталоцианиновой пленки толщиной  $x_L = 1 \text{ мкм}$  с поглотительной способностью  $\kappa = 10^5 \text{ см}^{-2}$  падает лазерный поток прямоугольной формы с  $G = 5 \times 10^6 \text{ Вт/см}^2$  и длительностью 40 нс. К моменту времени  $t \cong 15 \text{ нс}$  устанавливается стационарный режим сублимации, для которого характерен пространственный профиль температуры с максимальным значением  $T_{\text{max}} \cong 870^\circ\text{К}$  на расстоянии около 0,01 мкм от поверхности, рис. 1. Температура поверхности  $x_s = 0,832 \text{ мкм}$  равнялась  $\cong 805^\circ\text{К}$ , за это время испарился слой пленки толщиной 0,168 мкм. Таким образом к моменту выхода на стационарный режим поверхность твердой фазы оказывается перегретой на  $65^\circ$ , а объемный перегрев достигает величины  $120^\circ$ . Анализ временных зависимостей давления на поверхности  $p(t)$  и скорости движения фронта сублимации  $v_{sv}(t)$  рис. 2, 3 показывает, что выход на стационарные значения этих величин носит немонотонный характер. Немонотонность обусловлена избыточным по сравнению со стационарным значением,

накоплением энергии, которая затем сбрасывается за счет повышенной скорости сублимации. На графиках  $v(t)$  и  $P(t)$  этому соответствует ярко выраженный пик. Давление отдачи  $P_S$ , возникающее на поверхности за счет потока сублимирующегося вещества, достигает значений 4 бар, в то время как в области локализации температурного максимума оценки для насыщенного пара указывают на возможность возникновения давления около 130 бар.

За время  $t \cong 40$  нс толщина испаренного слоя  $x_v$  в этих условиях достигает величины 0,65 мкм, рис. 3.

На рис. 4, 5 приведены временные зависимости основных характеристик процесса  $T(t)$ ,  $v_{Sv}(t)$ ,  $P_S(t)$ ,  $x_v(t)$  при воздействии лазерного импульса прямоугольной формы длительностью  $\tau = 10$  нс и интенсивностью  $G = 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Кривые свидетельствуют о том, что запасенная энергия приводит к сравнительно медленному охлаждению поверхности после отключения источника и довольно продолжительному испарению.

Одним из важнейших параметров среды наиболее существенно влияющим на процесс в целом является ее поглощательная способность, характеризующаяся коэффициентом  $\kappa$ . Поглощательная способность фталоцианинов известна очень приблизительно и сильно изменяется от одного материала к другому. К тому же коэффициент поглощения значительно зависит от длины волны излучения. У фталоцианинов коэффициент поглощения находится в пределах  $\kappa = 10^3 - 10^4$  см<sup>-1</sup>, в то время как коэффициент температуропроводности меняется мало. Соответственно область локализации у этих материалов будет существенно отличаться.

На рис. 6-9 приведены временные характеристики сублимации при облучении пленки фталоцианина толщиной 1 мкм лазерным потоком с  $G = 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\tau = 10$  нс при различных значениях  $\kappa$ . Уменьшение  $\kappa$  в 2 раза  $\kappa = 5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> рис. 6-7 приводит к локализации температурного максимума на большей глубине. Формирование стационара оказывается более растянутым с ярче выраженной немонотонностью по времени. Амплитуда пиков скорости  $v_{Sv}$  и давления  $P_S$  увеличиваются примерно в два раза.



Толщина испаренного вещества при этом существенно уменьшается.

Уменьшение коэффициента поглощения до  $\kappa = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при данных длительности и интенсивности импульса рис. 8,9 приводит к ослаблению нагрева и незначительной сублимации. Толщина сублимированного слоя уменьшается до 0,018 мкм.

При значении  $\kappa = 10^4 \text{ см}^{-1}$  сублимация вещества практически прекращается, температура поверхности  $T_s \cong 500 \text{ }^\circ\text{K}$  оказывается много ниже температуры  $T_v$ .

Таким образом при воздействии лазерного излучения на фталоцианины за счет объемного характера выделения энергии под поверхностью обязательно формируется область температурного максимума, в которой вещество находится в перегретом метастабильном состоянии. Глубина области, а также скорость развитого поверхностного испарения устанавливаются в зависимости от свойств обрабатываемого материала. Как уже отмечалось, при анализе мы использовали предположение об устойчивости метастабильного состояния. Однако время жизни его хотя и неизвестно, но всегда конечно. Поэтому в действительности возможен взрывной распад метастабильной фазы за счет процессов объемного парообразования. Это необходимо учитывать при разработке и применении лазерных технологий в микроэлектронике. Взрывной распад метастабильных состояний не только ускоряет процесс удаления материалов, но может представлять и серьезную проблему при получении элементов субмикронных размеров.

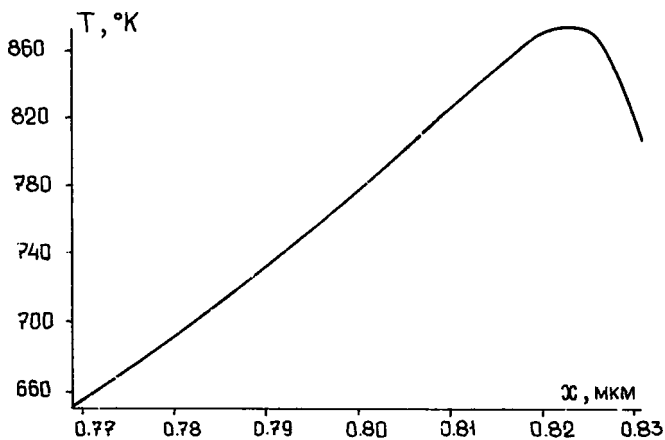


рис. 1

Пространственное распределение температуры в образце в момент времени  $t=15$  нс при воздействии прямоугольного импульса с  $G=5 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\tau = 40$  нс.

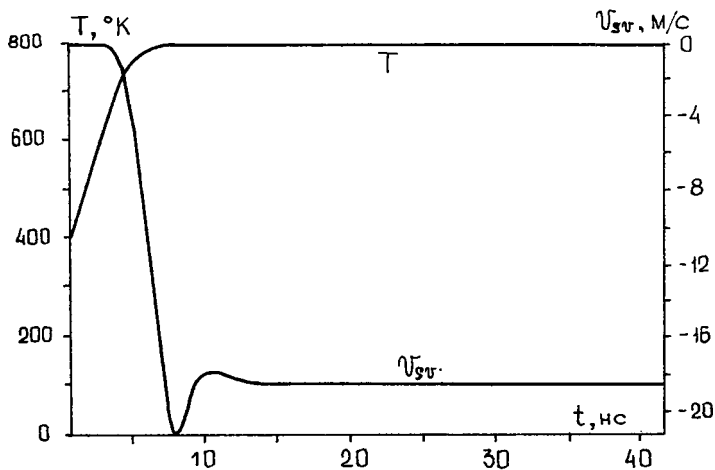


рис. 2

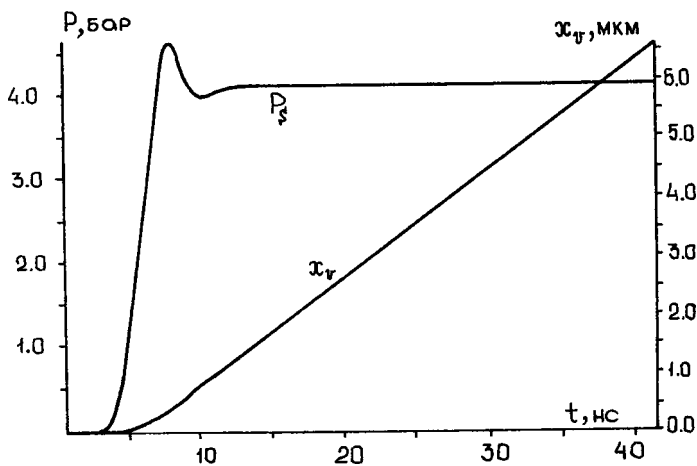


рис. 3

Временные зависимости процесса сублимации при воздействии на материал с  $\kappa = 10^5 \text{ см}^{-1}$  прямоугольного импульса с  $G = 5 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\tau = 40 \text{ нс}$ .

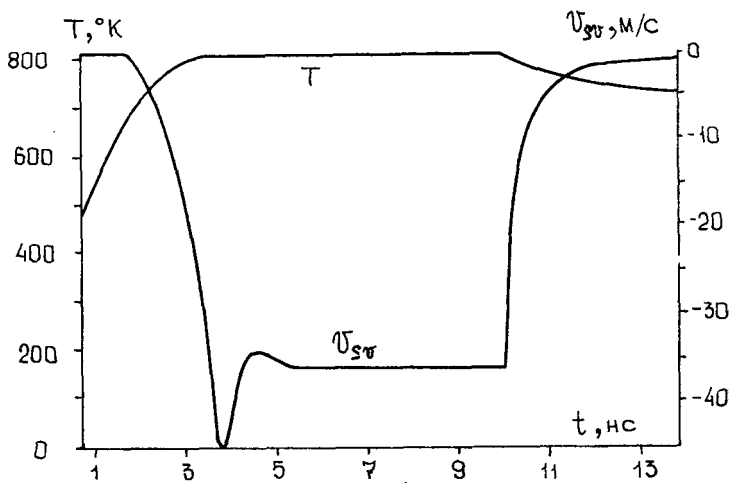


РИС. 4

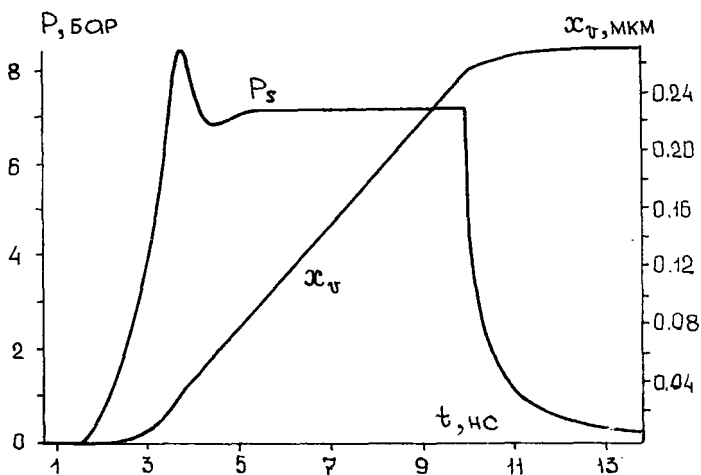


РИС. 5

Временные зависимости процесса сублимации при воздействии на материал с  $\kappa = 10^5 \text{ см}^{-1}$  прямоугольного импульса с  $G = 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ нс}$ .

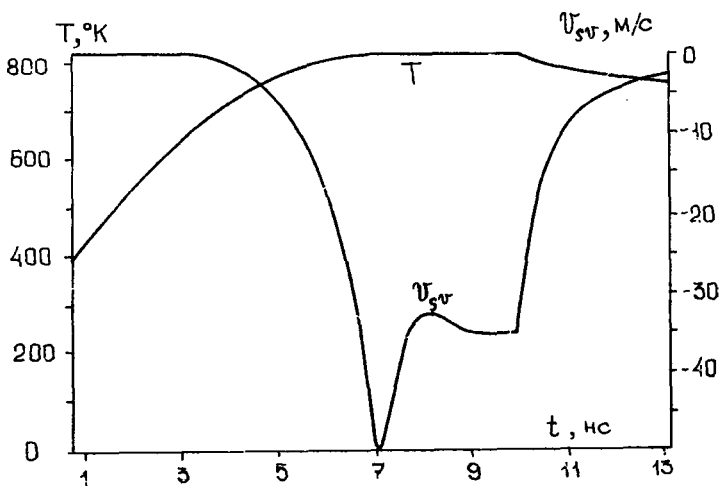


рис. 6

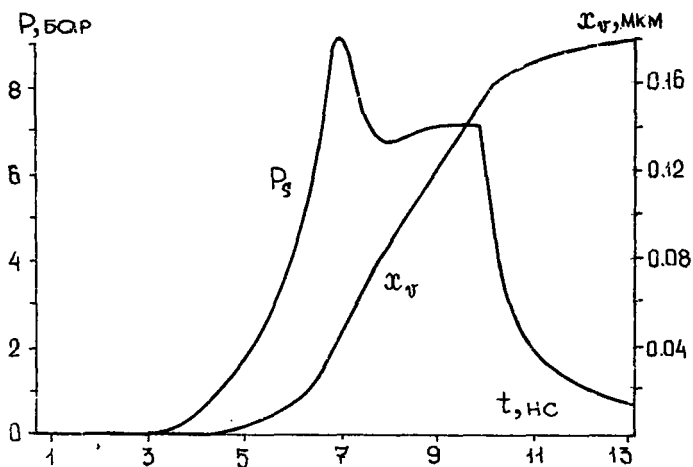


рис. 7

Временные зависимости процесса сублимации при воздействии на материал с  $\kappa = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  прямоугольного импульса с  $G = 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ нс}$ .

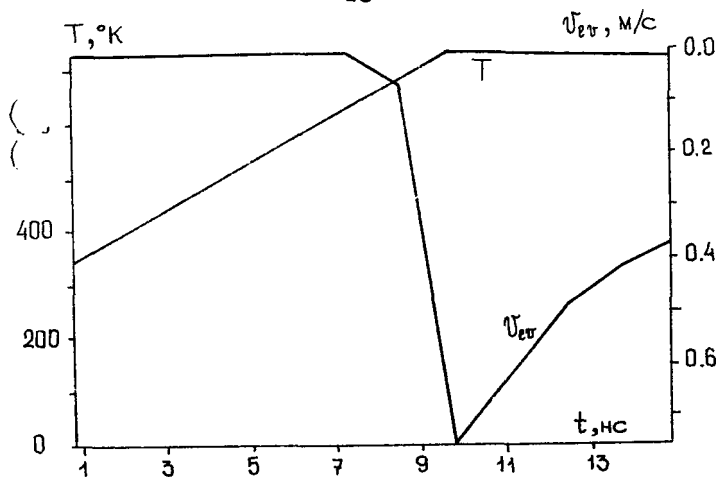


рис. 8

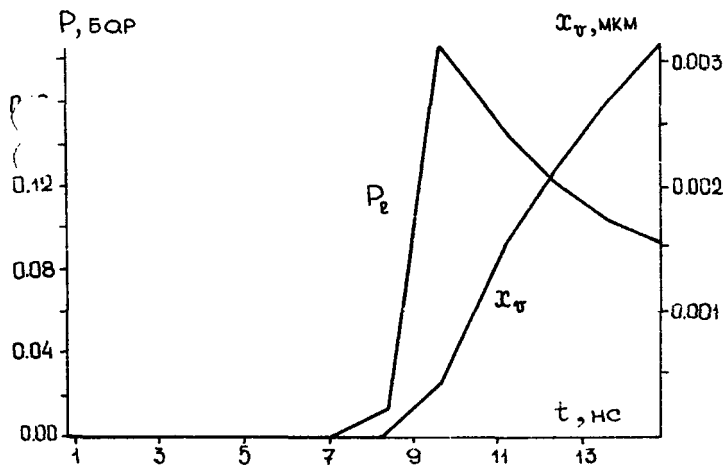


рис. 9

Временные зависимости процесса сублимации при воздействии на материал с  $\kappa = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  прямоугольного импульса с  $G = 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ нс}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев К. А. Физика субмикронной литографии. М.: Наука, 1990г., 528 с.
2. Broer D.J., Vriens L. Laser-induced Optical Recording in Thin Films. Appl. Physics A. 1983, v. 32, pp. 107-123.
3. Kivits P., Bont R.D., Jacobs B., Zalm P. The Hole Formation Process in Tellurium Layers for Optical Data Storage. Thin Solid Films, 1982, N 82, pp. 215-231.
4. Самохин А. А. Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды Труды ИОФАН, М.: Наука, т. 13, 120с.
5. Искольдский А. М., Нестерихин Ю. Е., Паташинский А. З., Пипус В. К., Эпельбаум Я. Г. О неустойчивости градиентного взрыва. ДАН СССР, 1977, т. 236, N 6, с. 1346-1349.
5. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970, 272 с.
7. Бреславский П. В., Мажукин В. И. Математическое моделирование процессов импульсного плавления и испарения металла с явным выделением фазовых границ. ИФЖ, 1989, т. 57, N 1, с. 107-114.
8. Koren G., Oppenheim U.P. Laser Ablation of Polymers in Pressurized Gas Ambients. Appl. Physics, 1987, v. 42, N 1, pp. 41-43.
9. Dyer P.E., Srinivasan R. Appl. Phys. Lett. 1986, v. 48, pp. 445-448.