

PACS numbers: 02.60.Lj, 68.55.jd, 81.15.Aa, 81.15.Fg, 81.15.Gh, 81.16.Mk

## **Определение условий осаждения переходных металлов из их карбониллов методом моделирования LCVD-процесса**

К. В. Кирпенко, А. В. Недоля, И. Н. Титов\*

*Запорожский национальный университет,  
ул. Жуковского, 66,  
69600 Запорожье, Украина*

*\*Научно-технический центр панорамных акустических систем НАН Украины,  
ул. Чубанова, 1,  
69600 Запорожье, Украина.*

В рамках математической модели, которая учитывает конвективный теплообмен с поверхностью образующегося осадка в условиях лазерного CVD-процесса, рассчитаны распределения температурного поля и определены условия формирования осадка на диэлектрической подложке при пиролизном разложении тетракарбонила никеля и карбониллов других переходных металлов. Методом конечных элементов рассчитаны профили осадков металлов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определены параметры лазерного излучения, при которых реализуется пиролиз карбониллов и осаждение металлов на подложку, а также размерные параметры осадков переходных металлов.

В рамках математичної моделі, що враховує конвекційний теплообмін з поверхнею утвореного осаду в умовах лазерного CVD-процесу, розраховано розподіли температурного поля та визначено умови формування осаду на діелектричному підложжі під час піролітичного розкладу тетракарбонілу нікелю та карбонілів інших перехідних металів. Методом скінченних елементів розраховано профілі осадів металів, що добре узгоджуються з експериментальними даними. Визначено параметри лазерного випромінювання, за яких має місце піроліз карбонілів та осадження металів на підложку, а також розмірні параметри осадів перехідних металів.

Within the scope of the mathematical model, which takes into account convective heat transfer to the surface of the precipitate formed in the laser CVD-process, the distribution of temperature field is calculated and the conditions for the formation of precipitate on the dielectric substrate during pyrolytic decomposition of nickel tetracarbonyl and carbonyls of other transition metals are determined. The finite element method is used to calculate precipitation profiles of metals, which are in a good agreement with experimental data.

Parameters of the laser radiation, at which the pyrolysis of carbonyls and deposition of metal onto a substrate take place, are calculated. The dimensional parameters of the precipitates of transition metals are predicted.

**Ключевые слова:** металлический осадок, карбонилы металлов, диэлектрическая подложка, LCVD-процесс, нелинейное уравнение теплопроводности.

*(Получено 22 ноября 2013 г.; окончат. вариант — 24 апреля 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

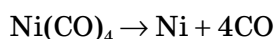
В связи с развитием нанотехнологий, широкое применение получили направления, связанные с изготовлением микроэлектромеханических систем (МЭМС) и наноустройств различного применения [1, 2]. Для изготовления подобных систем успешно используется метод химического осаждения из газовой фазы в сочетании с лазерным излучением (LCVD-метод), что позволяет, с одной стороны, локализовать процесс осаждения для получения осадков микро- и наноразмеров, а, с другой стороны, управлять его конфигурацией и высотой [3]. Особое внимание уделяется осаждению жаростойких и переходных металлов, сочетающих каталитические свойства и термическую стабильность. Однако в процессе осаждения возникают трудности, связанные как с токсичностью прекурсоров, так и с выбором условий осаждения. Под температурными условиями понимают как температуру поверхности подложки, так и температуру реакционного газа. Оптимальная температура подложки должна обеспечить максимальную скорость разложения прекурсора на поверхности. Превышение этой температуры приводит к перегреву реакционного газа, а это, в свою очередь, приведет к преждевременному разложению соединения в объеме реактора вдали от поверхности осаждения, что существенно влияет на качество и форму осажденных структур. Это явление объясняется существованием трех температурных областей процесса формирования металлических покрытий: кинетической, диффузионной и области разложения прекурсора в объеме [4]. В области низких температур подложки процесс роста металлического осадка определяется в основном скоростью реакции разложения карбониллов (кинетическая область). В области средних температур скорость роста на подложке уменьшается. В области высоких температур рост металлического осадка практически останавливается, так как прекурсор разлагается в объеме, не доходя до подложки.

Важным при химическом осаждении из газовой фазы является способ нагревания подложки, а также наличие температурных колебаний в области осаждения. Использование непрерывного лазера при химическом осаждении из прекурсора устраняет эту проблему

[5, 6]. Все это требует тщательного выбора температурных условий осаждения металла. В этой связи моделирование LCVD-процесса является актуальной задачей.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим процесс осаждения никеля из его тетракарбонила в результате пиролитической реакции



в интервале температур 370–470 К. Учитывая, что непрерывное лазерное излучение имеет гауссово пространственное распределение интенсивности по сечению пучка, рассматриваем его нормальное падение на поверхность диэлектрической подложки. Пространственное распределение температуры в металлическом осадке описывается нелинейным стационарным уравнением теплопроводности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda(T) r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности металлического осадка.

Уравнение теплопроводности (1) необходимо дополнить граничными условиями на подложке, на которую происходит осаждение,

$$T(r, 0) = T_p \quad (2)$$

и на поверхности осаждающегося вещества:

$$T(R, z) = T_p, \quad (3)$$

$$-\tilde{\lambda}(T) \frac{\partial T(r, h)}{\partial z} = \frac{2P_0}{\pi r_0^2} (1 - R_c) \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) - \alpha(T(r, h) - T_0), \quad (4)$$

где  $\tilde{\lambda}$  — коэффициент теплопроводности окружающего газа,  $T_0$  — температура газовой среды,  $T_p$  — температура разложения карбонила переходного металла,  $P_0$  — мощность лазерного излучения,  $r_0$  — радиус пучка,  $R$  — радиус осадка,  $h(r, t)$  — высота осадка в произвольный момент времени,  $\alpha$  — коэффициент ньютоновского теплообмена. Коэффициент отражения излучения поверхностью осадка  $R_c$  определяется соотношением:

$$R_c = 1 - (1 + n_1^2 + 2n_1n_2 - n_2^2)[n_1n_2]^{-1/2} \frac{\partial h}{\partial r},$$

где  $n_1, n_2$  — действительная и мнимая части показателя преломле-

ния материала осадка [7]. В связи с тем, что температуры осаждения карбониллов переходных металлов не высокие, радиационный теплообмен не учитывался.

В связи с тем, что рассматривается квазистационарный процесс, скорость осаждения  $W$  определяется следующим законом [8]:

$$W = K_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) = \frac{dh}{dt}, \quad (6)$$

где  $T_a$  — температура активации,  $K_0$  — скорость пиролизической реакции.

Сформулированная математическая модель описывает лазерно-индуцированное осаждение вещества из карбониллов металлов на диэлектрическую подложку.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Расчеты производились методом конечных элементов. При моделировании и предварительных расчетах в рамках предложенной математической модели использовались следующие значения параметров:  $P_0 = 0,01-0,1$  Вт,  $r_0 = 1-21$  мкм,  $K_0 = 8,1 \cdot 10^{-3}$  м/с.

Результаты расчета показывают, что при формировании осадка реализуется неравномерное радиальное температурное распределение (рис. 1). Максимальное значение температуры достигается на оси осадка, а на краях полученного осадка температура постепенно уменьшается. Такое характерное распределение температуры (рис. 2) соответствует гауссовому распределению плотности мощности лазерного излучения при кратковременном его действии на область осаждения.

Учитывая, что температурные условия разложения паровособразно-

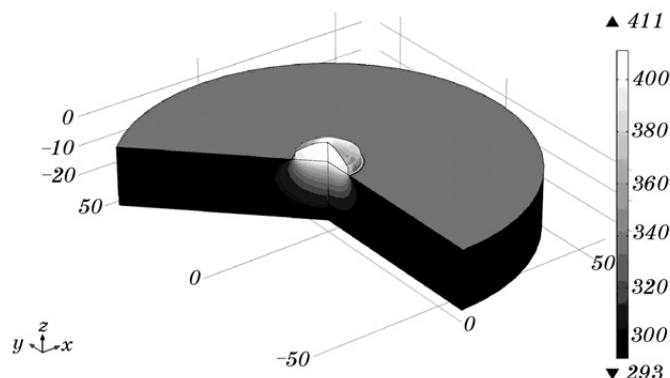
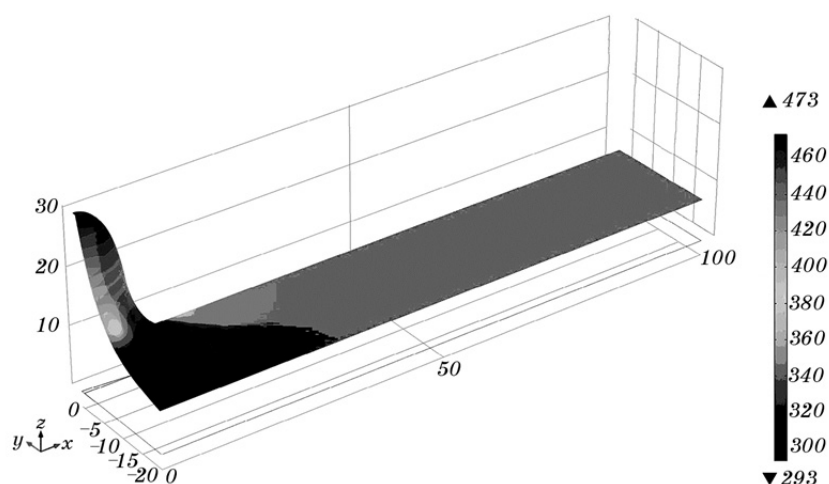


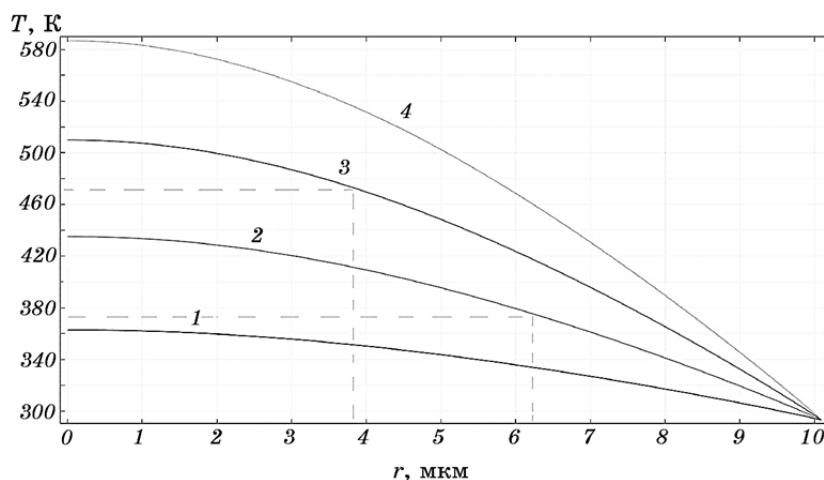
Рис. 1. Распределение температурного поля в осадке никеля.



**Рис. 2.** Радиальное распределение температуры в осадке никеля в зоне действия лазерного пучка.

го тетракарбонила никеля ограничены интервалом  $\cong 370\text{--}470\text{ К}$ , были определены параметры лазерного излучения, при которых такое разложение будет происходить. Они соответствуют мощностям в интервале  $0,02\text{--}0,03\text{ Вт}$  (рис. 3, кривые 2, 3).

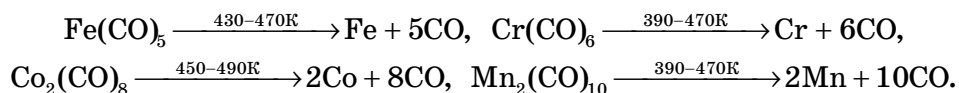
При меньших значениях плотности мощности (рис. 3, кривая 1), благоприятные условия пиролитического осаждения не выполня-



**Рис. 3.** Распределение температуры по радиусу осадка Ni при различных значениях интенсивности лазерного излучения: 1 — 0,01 Вт, 2 — 0,02 Вт, 3 — 0,03 Вт, 4 — 0,04 Вт.

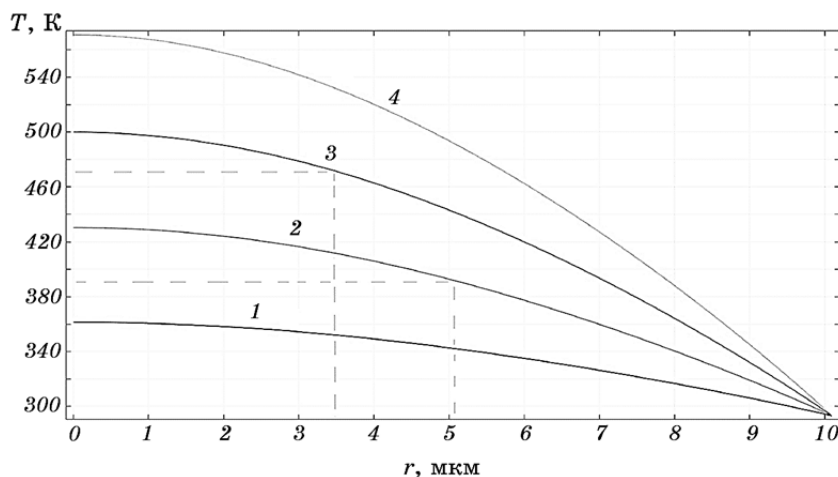
ются, при больших значениях (рис. 3, кривая 4) — тетракарбонил никеля распадается намного раньше, чем достигает поверхности подложки, что существенно ухудшает параметры осадка в результате хаотического и неравномерного его формирования.

Аналогичные расчеты были выполнены для осаждения Fe, Cr, Co и Mn из карбониллов, которые пиролизически разлагаются при таких условиях:

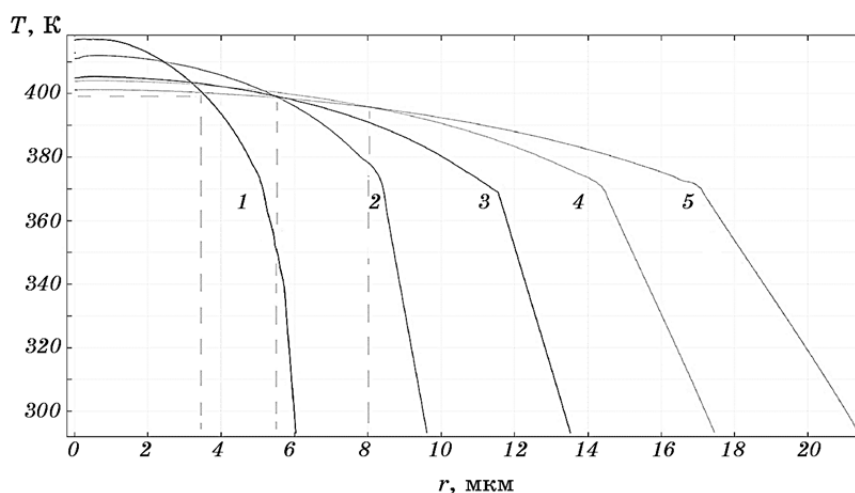


По результатам расчетов были определены энергетические параметры лазерного излучения, при которых образование металлического осадка наиболее благоприятно (кинетическая область). Причем из-за узкого температурного интервала реализации пиролизической реакции у поверхности подложки, которая соответствует кинетической области, радиус образующегося осадка заметно меньше радиуса лазерного пучка. Например, для никеля — 0,38–0,62 радиуса пучка (рис. 3), а для хрома — 0,35–0,51 радиуса пучка (рис. 4). Это означает, что при рассмотрении условий разложения карбониллов металлов, чувствительных к радиальному температурному распределению, экспериментаторам необходимо контролировать не только плотность мощности лазерного излучения, но и радиус пучка.

В связи с этим были выполнены расчеты радиального распреде-



**Рис. 4.** Распределение температуры по радиусу осадка Cr при различных значениях интенсивности лазерного излучения: 1 — 0,01 Вт, 2 — 0,02 Вт, 3 — 0,03 Вт, 4 — 0,04 Вт.



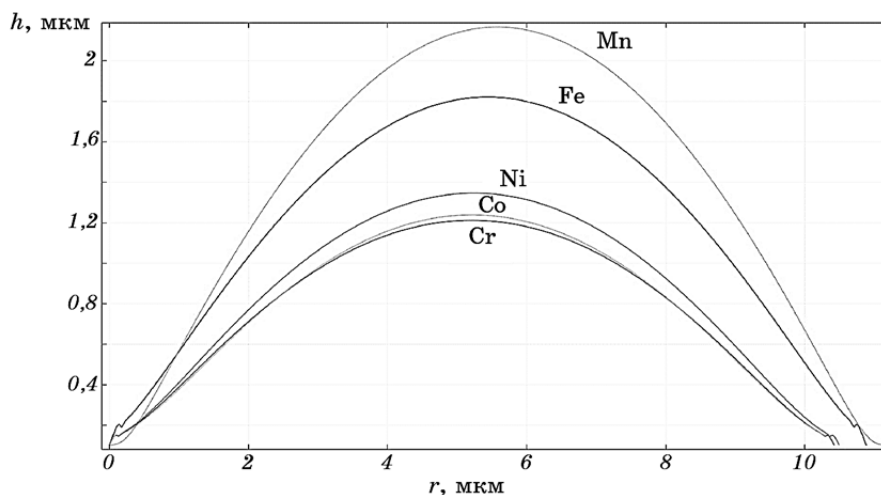
**Рис. 5.** Радиальное температурное распределение в осадке Cr при фиксированной мощности  $P_0 = 0,03$  Вт и различных радиусах лазерного пучка: 1 — 6 мкм, 2 — 9 мкм, 3 — 13 мкм, 4 — 17 мкм, 5 — 21 мкм.

ления температур в осадке при фиксированном значении мощности лазерного пучка (в кинетической области) и различных значениях его радиуса. Расчеты показывают, что различие в радиусах пучка влияет на крутизну металлического осадка и практически не влияет на его радиус. Например, для никеля при изменении радиуса пучка с 6 до 21 мкм, радиус осадка изменялся всего лишь с 3,5 до 8,0 мкм, при этом в интервале радиусов 9–21 мкм такое изменение составляло всего 2,2 мкм (рис. 5). Аналогичная картина имеет место и для других металлов, осажденных из карбониллов.

Для сравнения характеристик осадков различных металлов была выбрана плотность мощности лазерного излучения 0,03 Вт и спрогнозированы профили осадков, которые формируется за одну секунду (рис. 6). При одинаковых условиях осаждения наибольшую высоту имел осадок марганца, наименьшую — хрома. Такое различие в высоте осадка связано как с температурными условиями разложения карбониллов различных металлов, так и с теплофизическими свойствами металлов. Рассчитанная форма профиля осадка хорошо согласуется с экспериментальными данными [9].

#### 4. ВЫВОДЫ

В рамках предложенной математической модели, в которой учитывается температурная зависимость теплопроводности металлического осадка, выполнены расчеты температурных условий осаждения переходных металлов из карбониллов в ходе LCVD-процесса.



**Рис. 6.** Профиль осадков переходных металлов, формирующихся за одну секунду при плотности мощности лазерного излучения  $2 \cdot 10^9$  Вт/м<sup>2</sup>.

Установлены параметры лазерного излучения, при которых будет осуществляться пиролиз карбониллов и осаждение никеля, кобальта, железа, марганца и хрома на нагретую лазером диэлектрическую подложку. Осаждению металлов в кинетической области соответствует плотность мощности лазерного излучения 0,02–0,03 Вт. При меньших значениях плотности мощности реакция пиролиза осуществляться не будет, а при больших — будет происходить в объеме далеко от области осаждения и негативно влиять на параметры осадка.

В результате расчетов установлено, что вследствие узкой температурной области реализации осаждения из карбониллов металлов, радиусы осадков заметно меньше радиусов лазерного пучка, что необходимо учитывать в ходе экспериментов по осаждению переходных металлов.

При фиксированной мощности лазерного излучения радиус пучка практически не влияет на радиальный размер осадка, а влияет на кривизну его поверхности.

Модель позволяет спрогнозировать профили осадков, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также их размеры с учетом теплофизических характеристик переходных металлов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Choi, Y. Yang, and X. Li, *Int. J. Manuf. Technol.*, **26**: 335 (2005).
2. С. Т.-С. Nguyen, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, **54**, No. 2:



- 251 (2007).
3. D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **101**: 447 (2010).
  4. В. Г. Сыркин, *Карбонильные металлы* (Москва: Metallurgiya: 1978).
  5. W. Kräuter, D. Bäuerle, and F. Fimberger, *J. Appl. Phys. A*, **31**: 13 (1983).
  6. J. Han and K. F. Jensen, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, No. 2: 129 (1997).
  7. Е. В. Величко, А. В. Недоля, И. Н. Титов, *Физическая инженерия поверхности*, **6**, № 3–4: 189 (2008).
  8. N. Arnold, E. Thor, N. Kirichenko, and D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **62**, 503 (1996).
  9. F. Pertzoldt, K. Piglmayer, W. Kräuter, and D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **35**: 155 (1984).

## REFERENCES

1. H. Choi, Y. Yang, X. Li, *Int. J. Manuf. Technol.*, **26**: 335 (2005).
2. С. Т.-С. Nguyen, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, **54**, No. 2: 251 (2007).
3. D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **101**: 447 (2010).
4. V. G. Syrkin, *Карбонильные Металлы* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
5. W. Kräuter, D. Bäuerle, and F. Fimberger, *J. Appl. Phys. A*, **31**: 13 (1983).
6. J. Han and K. F. Jensen, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, No. 2: 129 (1997).
7. E. V. Velichko, A. V. Nedolya, and I. N. Titov, *Physical Surface Engineering*, **6**, Nos. 3–4: 189 (2008) (in Russian).
8. N. Arnold, E. Thor, N. Kirichenko, and D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **62**, 503 (1996).
9. F. Pertzoldt, K. Piglmayer, W. Kräuter, and D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. A*, **35**: 155 (1984).