

文章编号: 0258-702X(2002)01-0025-04

193 nm 和 308 nm 准分子激光对聚合物刻蚀特性的比较

章 琳, 楼祺洪, 魏运荣, 董景星, 李铁军, 黄 峰

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提要 描述了两种典型准分子激光(XeCl: 308 nm, 30 ns 和 ArF: 193 nm, 17 ns)对三种常用聚合物 PC, PI 和 PMMA 的刻蚀实验研究。着重讨论准分子激光对聚合物的刻蚀机制, 并比较了这两种激光对三种聚合物的刻蚀性能。

关键词 准分子激光 刻蚀 聚合物

中图分类号 TN 249 文献标识码 A

Comparison of Etching Characteristics of Polymers by 193 nm and 308 nm Excimer Laser Radiation

ZHANG Lin, LOU Qi-hong, WEI Yun-rong,
DONG Jing-xing, LI Tie-jun, HUANG Feng

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract In this paper, experimental study of two kinds of typical excimer lasers (XeCl: 308 nm, 30 ns and ArF: 193 nm, 17 ns) etching PC, PI, and PMMA is described. The mechanism of excimer laser etching polymer is mainly discussed, and the performances of the two kinds of excimer lasers etching the polymers are compared.

Key words excimer laser, etching, polymer

1 引 言

准分子激光波长范围为 $0.157 \sim 0.351 \mu\text{m}$, 其工作方式为脉冲式, 脉宽一般为十至数十纳秒, 因而其输出功率可达 10^7 W 以上。由于准分子激光的短波长特性, 因此在刻蚀时具有很高的横向分辨率; 另外由于光子能量大, 可直接引起材料的光分解反应, 因而与长波长激光加工相比有着不同的刻蚀机制和更佳刻蚀性能^[1-5]。自准分子激光器出现以来, 国外已大量研究了其对各种材料的刻蚀机制和刻蚀性能, 得出了一些经验公式和结论。但实验多是对一种材料用一种或多种波长准分子激光进行刻蚀, 而没有对不同材料之间的刻蚀性能和机制进行比较, 也很少对不同能量密度下的刻蚀性能进行比较。对准分子激光刻蚀聚合物的机制, 人们有三种不同的解释: 光化学、光热和光物理机制^[1]。所谓光化学机

制是指被吸收的光子引起材料的分解而形成刻蚀^[3], 光热机制指被吸收的光能转化成热能而引起材料的升温, 直至材料被气化或分解而产生刻蚀, 光物理机制指的是上述两种机制的组合。刻蚀机制问题仍是一个有待解决的问题。

实验中采用的材料为聚酰亚胺(PI-polyimide), 聚碳酸酯(PC-polycarbonate), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA-polymethyl methacrylate), 对 308 nm 激光, PC 和 PMMA 有着相近的吸收系数, 分别为 20 cm^{-1} 和 22 cm^{-1} , PI 的吸收系数为 $9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 相对较大^[4]。而对 193 nm 激光, PMMA, PC 和 PI 材料的吸收系数分别为 $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $5.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $4.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[4]。PMMA 具有良好的机械性能和光学性能, 并且其比重轻, 广泛应用于光学领域。PC 材料由 Bayer 公司于 1956 年研制成功, 是一种高精度光学材料, 具有很好的韧性和强度, 并且是当前最常用

收稿日期 2000-07-20; 收到修改稿日期 2000-12-07

作者简介: 章琳(1975—), 男, 上海广电信息产业股份有限公司技术中心工程师, 硕士, 主要从事光电子研究。

的光盘盘基材料。PI 是微电子领域中常用的绝缘材料,具有极好的热稳定和化学稳定性,由于 PI 在准分子激光下的良好刻蚀性能,并且 PI 样品具有纯度高、制备工艺简单和精度高等特点,因而日益受到重视^[2]。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示。其中准分子激光器为 MPB 公司的 ASX-750 ArF 激光器(193 nm,脉宽 17 ns)和实验室自己研制的 XeCl 激光器(308 nm,脉宽 30 ns)。衰减器用来改变到达材料表面的激光功率密度或能量密度。实验采用 $f = 30\text{ cm}$ 的石英透镜(对 193 nm 激光透光率约 80%)对激光进行会聚,这样也可以通过改变离焦的距离来获得不同的功率密度或能量密度。光阑具有两个作用,一是从整个光斑选取较均匀的一部分进行刻蚀实验,二是用来获得实验所需的刻蚀图案。

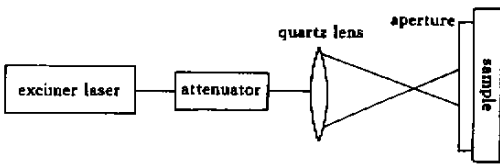


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematics of experimental arrangements

3 实验结果和讨论

激光在材料内强度分布 $I(x)$ 符合 Beer-Lambert 定律

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (1)$$

式中 x 为深度, I_0 为材料表面的光强, α 为材料的吸收系数。

定义光穿透深度为 L_α

$$L_\alpha = 1/\alpha \quad (2)$$

为了评价热扩散在刻蚀机制中的影响,定义热扩散深度为 L_T

$$L_T = (\chi D\tau)^{1/2} \quad (3)$$

式中 D 为材料热扩散系数, τ 为激光脉宽。三种材料的热扩散系数都约为 $0.002\text{ cm}^2/\text{s}$ 量级,当被 30 ns 脉宽激光辐照时, $L_T = 1.5 \times 10^{-5}\text{ cm}$ 。

忽略热扩散对材料温升的影响,材料表面的温升 T_0 可由下式推导

$$T_0 = k\alpha E / (C_p \rho S) = k\alpha F_0 / (C_p \rho) \quad (4)$$

式中系数 k 为光能转化为热能的比例, E 为单个激光脉冲的能量, C_p 为材料的比热值, ρ 为材料的密度, S 为光斑面积, $F_0 = E/S$ 为材料表面的激光能量密度。

在不同能量密度下,用 308 nm 激光对 PMMA 进行刻蚀,脉冲频率为 1 Hz,在进行刻蚀实验的时候,有一种刺鼻的味道发出,这说明材料已经发生分解反应。可以观察到当能量密度小于 2 J/cm^2 时,材料表面没有明显的刻蚀迹象。当能量密度大于 2 J/cm^2 时,材料表面开始出现气孔和裂纹等现象,并且刻蚀边缘很粗糙,如图 2(a)所示。当能量密度增大到 14 J/cm^2 时,刻蚀表面有火花形成,刻蚀出现“钻孔”效应,此时开始出现较锐利的刻蚀边缘,但刻蚀表面仍能观察到气孔和裂纹,并且可以观察到一个有趣的现象,即在钻孔时,虽然光束是发散的,但材料内的钻孔却与之相反,形成一个向内收敛的锥形孔。

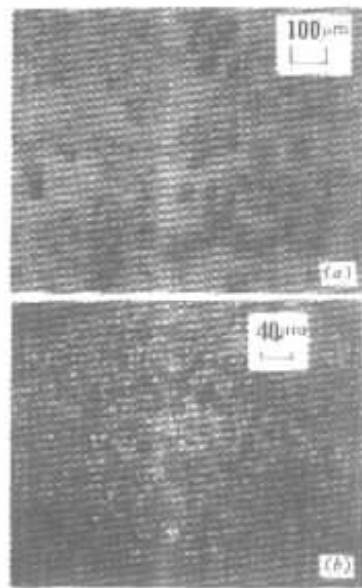


图 2 308 nm 激光刻蚀后的显微图

Fig.2 Micrographs of surfaces etched by XeCl laser (308 nm)
(a) PMMA ; (b) PC

已知 PMMA 的比重 $\rho = 1.18\text{ g/cm}^3$,比热 $C_p = 1.42\text{ J/gK}$,当 $F_0 = 2\text{ J/cm}^2$ 时,假定光能全部转化成热能,即系数 $k = 1$,通过式(4)可以计算出材料的表面温升 $T_0 = 24^\circ\text{C}$ 。PMMA 的热熔点约为 85°C ,气化温度约为 380°C 。由此可以判断,在低能量密度下,308 nm 激光对 PMMA 的刻蚀机制并不是光热机

制,而是一种光化学机制。308 nm 光子能量为 4 eV, 这个能量足以引起 PMMA 的某些化学键的断裂,从而引起 PMMA 的分解。由前面计算可知,308 nm 激光对 PMMA 的穿透深度为 0.5 mm,但吸收的光子又不足以使 0.5 mm 厚度的 PMMA 完全分解而剥离,因此材料内部被分解出来的物质(部分为气体物质)因膨胀而逸出表面,这样就在材料内形成气孔,同时由于膨胀是一个瞬态过程,它引起材料的形变,从而使材料在 45° 方向形成剪切破坏,这就是所观察到的裂纹。当能量密度增大时,一方面材料温升较大,这有助于光分解的发生,另一方面光子密度增大,材料被分解得更充分,因而形成较光滑的刻蚀表面和较锐利的刻蚀边缘。此外,通过观察高频率下 308 nm 激光对 PMMA 的刻蚀,可以发现当脉冲频率提高时,材料刻蚀阈值明显降低,这说明材料对刻蚀有一定的积累作用,从而促进材料的刻蚀。这些都说明温度对刻蚀有着很大的影响。

PC 对 308 nm 激光吸收系数与 PMMA 相近,在刻蚀机制和刻蚀表面性能也相近,在刻蚀表面可观察到气孔和裂纹,如图 2(b) 所示。

PI 对 308 nm 激光的吸收系数比 PC 和 PMMA 大得多,因此刻蚀机制上有所不同,尤其在刻蚀表面性能上更有着很大的区别^[2,5]。在进行刻蚀实验时,可以观察到当激光能量密度大于 100 mJ/cm² 时,刻蚀表面有火花形成,刻蚀的表面非常光洁,刻蚀边缘也非常锐利,在刻蚀表面四周有黑色分解物沉积。当激光能量为 100 mJ/cm² 时,刻蚀速率约为 0.05 μm/pulse。图 3(a) 为 308 nm 激光在 PI 上刻蚀出的光栅条纹显微图,(b) 为 Alpha 台阶仪测得的光栅条纹轮廓图,光栅周期为 40 μm,刻蚀深度为 0.81 μm。

按能量密度由小到大的顺序,用 193 nm 激光对 PMMA 材料进行刻蚀。可以观察到当激光能量密度为 100 ~ 200 mJ/cm² 时,在刻蚀表面有淡灰色羽烟形成,当能量密度较小的时候,羽烟附在材料表面并向上飘散,持续数秒后消散。当能量密度继续增大时,羽烟开始减少,消散的速度也加快,并且羽烟开始向正前方溅射。当有羽烟形成时,发现刻蚀表面有一层淡灰色物质,当能量密度大于 200 mJ/cm² 时,将只能观察到火花而观察不到羽烟的形成,并且刻蚀表面非常光洁,边缘也很锐利,而且没有气孔和裂纹,如图 4(a) 所示。在 200 mJ/cm² 能量密度下,每个脉冲的刻蚀深度约 0.4 μm。

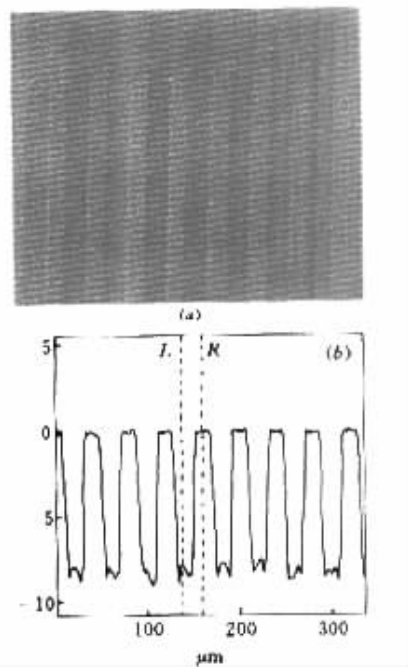


图 3

(a) 308 nm 激光刻蚀 PI 条纹图案显微图;
(b) Alpha 台阶仪测得的条纹轮廓图

Fig. 3

(a) Micrographs of grating pattern on PI etched by XeCl laser (308 nm); (b) Alpha-step profile of grating pattern on PI

当用 193 nm 激光对 PC 材料进行刻蚀时,从 100 mJ/cm² 到数 J/cm² 的能量密度下,都观察不到羽烟的形成,只能观察到在刻蚀的同时有火花形成。各种能量密度下的 PC 刻蚀表面几乎没有区别,都很光洁,并有锐利的刻蚀边缘,同时在刻蚀表面的外沿四周,能观察到有 PC 材料发生的分解物—碳黑的沉积,而在刻蚀表面上基本上观察不到黑色物质沉积。193 nm 激光刻蚀 PC 具有很高的横向分辨率,图 4(b) 为 193 nm 激光在 PC 上刻蚀的光栅条纹显微图,周期为 40 μm。

193 nm 激光对 PI 及 PC 材料的刻蚀现象和刻蚀表面性能非常相似,并且与 308 nm 激光对 PI 的刻蚀现象和刻蚀表面性能相似,如图 4(c) 所示,光栅条纹周期也为 40 μm。

193 nm 激光对 PMMA 的刻蚀现象和表面刻蚀性能与 PI 及 PC 不同,这主要是因为 PI 对 308 nm 和 193 nm 激光以及 PC 对 193 nm 激光的吸收系数是同一个数量级,而 PMMA 对 193 nm 激光的吸收系数相对小约两个数量级。193 nm 光子能量为 6.4 eV,这能引起 PMMA 更多种的化学键分解,光子引起材料的分解而产生刻蚀,分解的产物中包含

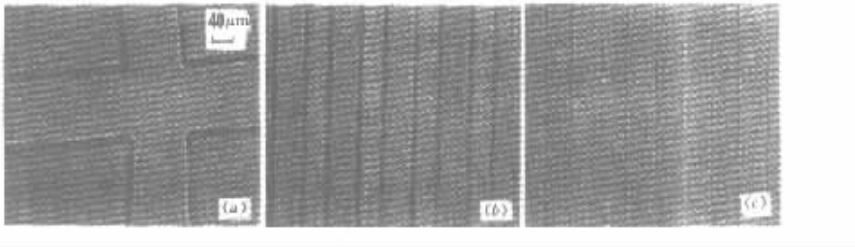


图 4 193 nm ArF 激光刻蚀显微图

Fig. 4 Micrographs of patterns etched by ArF laser(193 nm)

(a)PMMA;(b)PC;(c)PI

部分固体物质,因而形成羽烟.这种刻蚀机制是一种冷刻蚀,没有热产生.但是并非所有被吸收的光子都会引起化学反应,仍有部分被吸收的光能转化成了热能,从而引起材料的温升.从式(4)可以看出吸收系数对温升有很大的影响.已知透明 PMMA 在 193 nm 激光下的光穿透深度为 $0.5 \mu\text{m}$,在低能量密度下,一方面光子密度不足以引起光穿透深度范围内材料的完全分解,另一方面转化的热能又不足以引起被刻蚀材料的完全气化,因而观察到被刻蚀表面不十分光洁,并且有羽烟形成.但在大能量密度下,一方面光子密度增大,引起材料更彻底的分解,另一方面,由光能转化的热能增加,而引起被刻蚀材料的完全气化,因而产生光洁的刻蚀表面,并且观察不到羽烟的形成,而观察到火花的形成.因此,在低能量密度下,193 nm 激光对 PMMA 的刻蚀机制主要为光化学机制,而在高能量密度下为一种光物理机制.

在能量密度为 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时,实验测得 193 nm 激光对 PC 材料刻蚀速率为 $0.07 \mu\text{m}/\text{pulse}$,而 193 nm 激光对 PC 材料的光穿透深度为 $0.018 \mu\text{m}$,热扩散深度约为 $0.1 \mu\text{m}$,可见热扩散已不能忽略不计.由于 PC 材料的刻蚀深度很浅,在小的能量密度下刻蚀深度内材料就足以被分解和气化,材料温升也很高,被刻蚀表面也更光洁,此时,光热机制是一种主要刻蚀机制.

4 结 论

308 nm 光子足以引起 PMMA 和 PC 材料的分解,材料的刻蚀很大程度上依赖于它的光分解反应.当能量密度较小的时候,材料产生气孔和裂纹而将其剥离是主要刻蚀机制,此时光能转化的热能可以忽略不计,其刻蚀机制可以认为是一种光化学作用下的机械机制.在大能量密度下,或者当材料对激

光的吸收系数 α 很大时(如 PI),在被刻蚀深度范围内,一方面光子密度增大而使材料分解更充分,同时材料温升增大,温升促进了光分解,甚至导致材料热分解,因此,此时是一种光物理刻蚀机制.对 193 nm 激光刻蚀 PMMA,在能量密度小于 $0.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时是一种光化学机制,而在更大能量密度下是一种光物理机制.由于 PC 和 PI 对 193 nm 激光的吸收系数很大,因此其刻蚀机制始终是一种光物理机制.

PC,PI 和 PMMA 对 308 nm 和 193 nm 激光的吸收系数 α 有着很大的区别,因而使得刻蚀表面性能也有很大的区别.对 308 nm 激光刻蚀 PMMA 和 PC,刻蚀表面有气孔和裂纹形成,刻蚀边缘也不锐利.对 308 nm 激光刻蚀 PI 以及 193 nm 激光刻蚀 PC,PI,PMMA,都能获得比 308 nm 激光刻蚀 PC 和 PMMA 光洁得多的刻蚀表面和锐利得多的刻蚀边缘,可用于精密机械或光学元件的加工. PC 和 PI 对 193 nm 激光的吸收系数比 PMMA 大两个数量级,在相同能量密度下,前两者能获得比后者更光洁的刻蚀表面和更锐利的刻蚀边缘,并且刻蚀深度精度更高.

参 考 文 献

- 1 D. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry [M]. Springer , 1996
- 2 J. H. Brannon , J. R. Lankard , A. I. Baise *et al.*. Excimer laser etching of polyimide [J]. *J. Appl. Phys.* , 1985 , **58** (5) 2036 ~ 2043
- 3 R. Srinivasan , B. Braren , R. W. Dreyfus *et al.*. Mechanism of the ultraviolet laser ablation of polymethyl methacrylate at 193 and 248 nm : laser-induced fluorescence analysis , chemical analysis , and doping studies [J]. *J. Opt. Soc. Am. B* , 1986 , **3** (5) 785 ~ 791
- 4 Sylvain Lazare , Vincent Granier. Ultraviolet laser photoablation of polymers : A review and recent results [J]. *Laser Chem.* , 1989 , **10** 25 ~ 40
- 5 Th. Kunz , J. Stebani , J. Ihlemann *et al.*. Photoablation and microstructuring of polyester carbonates and their blends with a XeCl excimer laser [J]. *Appl. Phys. A* , 1998 , **67** (3) 347 ~ 352