

文章编号: 0258-7025(2003)09-0859-05

CO₂ 激光诱导液相局域沉积技术的探讨

刘建国, 陈存华, 郑家葵

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要 通过多次尝试,发现 He-Ne 激光器不适合用于激光诱导液相沉积技术。而对于输出波长在中红外波段的 CO₂ 激光器,运用常规的方法,也不易实现金属在试片正面的液相局域沉积。介绍了一种新方法,并运用 CO₂ 激光从水溶液中在环氧树脂基体的正面局域诱导沉积出了金属铜线,同时简要探讨了影响其沉积速率的几种因素。

关键词 激光技术;CO₂ 激光;激光诱导;液相局域沉积

中图分类号 TG 665 **文献标识码** A

Study of CO₂ Laser Induced Liquid-phase Local Deposition Technique

LIU Jian-guo, CHEN Cun-hua, ZHENG Jia-shen

(Chemistry Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Many experiments illustrate that He-Ne laser is unfit for the laser induced liquid-phase deposition technique. And CO₂ laser, whose output laser wavelength is in middle infrared, is also very difficult to achieve liquid-phase local deposition of metal on the right side of the substrate by the conventional methods. A novel method has been introduced in this text. The local deposition of metal copper lines on the right sides of epoxy resin has been achieved from the aqueous solution by CO₂ laser induced liquid-phase deposition technique. Meanwhile, effect of several experimental conditions on the deposition rate of copper line has been simply studied.

Key words laser technique; CO₂ laser; laser induced; liquid-phase local deposition

1 引言

激光在表面处理技术中的应用越来越广泛。在金属、半导体和高聚物表面,运用激光诱导局域电镀覆金属层的研究,引起了人们的极大注意,这种工艺在微电子电路的制作及修复中有广泛的应用前景。与传统的化学镀相比,激光诱导沉积技术具有明显的优越性,如:由于激光的作用,可获得较高的化学沉积速度,激光诱导反应只发生在光照区,能实现金属在非金属上无需掩膜、微米量级的直接局域电镀覆,可简化工艺,并节约大量贵重金属,若引入计算机控制,可以制作形状复杂、宽度可调的导电路径等。

1978年,IBM公司首次研究了 Ar⁺ 激光增强 Ni, Au, Cu 的电沉积过程^[1]。此后美、德、日等国相继开展了这方面的研究。经过二十多年的发展,激

光诱导沉积技术已经取得了巨大的进展。人们已在多种材料(如聚酰亚胺、有机玻璃、陶瓷、p 型硅等)上运用激光诱导局域沉积出了 Cu, Ni, Au, Pd 等多种金属。

从现有文献上来看,人们进行激光诱导局域沉积技术的研究所用激光,绝大多数集中在输出波长在紫外波段和可见光波段的高能量激光。而运用输出波长在长波段的激光进行这方面研究的较少。曾鑫等^[2]曾运用 He-Ne 激光在聚酰亚胺上从醋酸钡固体膜中沉积出了钡线。而运用 CO₂ 激光进行金属沉积技术的研究,早期人们主要集中在 CO₂ 激光诱导化学气相沉积(LCVD)上^[3~5],运用 CO₂ 激光进行固相沉积的研究也有报道^[6],运用 CO₂ 激光进行诱导液相沉积的研究,由于 CO₂ 激光的波长为 10.6 μm,在此波段内,水对其有强烈的吸收,人们

收稿日期:2002-05-20;收到修改稿日期:2002-11-15

作者简介:刘建国(1973—),男,河南省鲁山县人,华中科技大学在读硕士,现主要从事激光化学、电化学研究。E-mail: ljg712@163.com

早期把注意力主要集中在背面沉积法的研究上^[7,8],而运用 CO₂ 激光诱导进行正面沉积,见诸报道的较少。谢湘华等曾报道了运用 CO₂ 激光诱导沉积醋酸铜的乙醇溶液在石英衬底上直写金属铜线^[9]。我们知道,目前 CO₂ 激光器,He-Ne 激光器制作技术成熟,价格低廉,如果能够利用 CO₂ 激光,He-Ne 激光实现正面液相沉积,不但可以拓宽 CO₂ 激光,He-Ne 激光的应用领域,而且可以大大降低激光诱导沉积技术的成本。本文在这一方面作了一些简单探讨。

2 试 验

2.1 主要仪器、试剂和试验条件

主要仪器:2 kW 连续横流 CO₂ 激光器,15 W 连续波 CO₂ 激光器,20 mW He-Ne 激光器,40 mW He-Ne 激光器,JXA8800R 型电子探针,JSM-35C 型扫描电子显微镜,Dektak 轮廓仪。

主要试剂:市售环氧树脂板(1 mm 厚);银盐溶液:AgNO₃ 溶于水,加 NH₃·H₂O 至透明,稀释至一定浓度。

化学镀铜镀液组成:CuSO₄·5H₂O(A. R) 60 g/L,酒石酸钾钠(A. R) 188 g/L,NaOH(A. R) 125 g/L,37% 甲醛水溶液(A. R) 20 ml/L。

化学镀条件:温度:25±1℃,时间:10 min。

2.2 试验操作

将市售环氧树脂板裁成 40 mm×25 mm 试片,用自来水洗去其表面灰尘,放入事先配制好的银盐溶液中,用激光从正面进行照射扫描(激光诱导沉积的试验装置如图 1 所示)。之后,取出试片,在强水

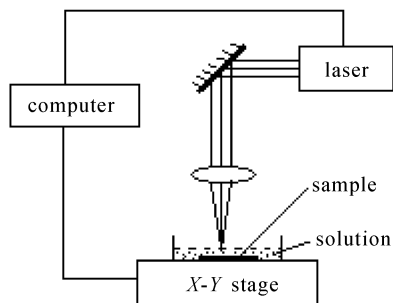


图 1 试验装置图

Fig.1 Experimental set-up

流下冲洗去其表面残留的银盐溶液,再用蒸馏水冲洗,放入化学镀铜液中进行化学镀,10 min 后取出,洗净烘干,进行观察和电子探针分析。用轮廓仪测

试铜线条的厚度(测试条件为接触感应,温度 25℃)。

3 结果与讨论

3.1 He-Ne 激光器进行沉积试验

首先采用 20 mW 的 He-Ne 激光器进行试验。在此输出功率下,当经过聚焦的激光束照射到银盐溶液上面时,在广泛的工作台移动速率(0~0.1 m/s)、激光参数(输出功率 20 mW,光斑直径 0.2~2 mm)和液面高度范围内,镀液与试片表面均未发生任何变化。即使不移动工作台,用此激光束照射达数分钟,银盐溶液与试片表面仍未发生任何变化。当然在后面的化学镀铜中也就不能得到铜镀层。这表明激光功率密度太小,不能使银盐溶液和试片表面发生变化。

改用 40 mW 的 He-Ne 激光器,其结果与 20 mW 的 He-Ne 激光器情况相似,仍得不到铜镀层。这表明激光束功率密度仍然太小。由于 He-Ne 激光器的输出功率不能连续调节,且 He-Ne 激光器不易做成大功率的,因此转而采用 CO₂ 激光器,希望能获得突破。

3.2 CO₂ 激光器进行沉积试验

3.2.1 2 kW 连续横流 CO₂ 激光器

CO₂ 激光器输出波长为 10.6 μm,在此波段范围内,许多物质都对具有强烈的吸收并转换成热能。另外 CO₂ 激光器的功率在一定范围是连续可调的,这给试验带来了不少方便。

刚开始时仍采用与大多数研究者相同的方法。将试片放入银盐溶液中,维持一定的液面厚度(大约 mm 量级),用 CO₂ 激光扫描(调节输出功率为 100 W,光斑直径 0.2 mm),结果发现,由于激光功率密度太大,当扫描时,激光直接就把试片击穿或试片表面严重碳化(如图 2 所示)。当激光器功率降至 30 W(光斑直径 0.2 mm)时,仍达不到要求,此时激光要么不能穿透银盐溶液,要么将试片表面严重碳化,难以控制激光功率、工作台移动速率和液面厚度的协调关系。

通过分析,可能是因为液面厚度太厚,水溶液对 CO₂ 激光吸收太强。激光不易穿过液层,即使银盐溶液内部发生了化学变化,在试片上也反映不出来,而激光一旦穿过液层,又因功率密度太大,将试片表面严重损坏,也就不可能再进行化学镀铜。如果不将试片放入溶液中,而是降低液面厚度,象在激光诱

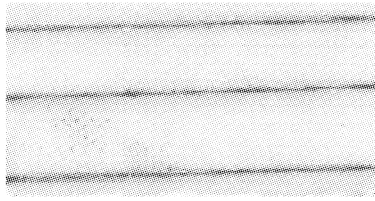


图 2 试片表面被严重碳化(约 1×)

Fig. 2 Serious carbonization of the sample surface (about 1×)

导固相局域沉积中在试片表面先涂覆一层固态膜那样,直接在试片上形成一层液膜,则有可能克服上述缺点,这样激光既可以诱发银盐溶液发生化学反应,又可以使试片表面只发生轻微变化,从而实现先在试片表面局域形成催化沉积活性中心,再进行化学镀铜,从而得到金属镀层。

3.2.2 15 W 连续 CO₂ 激光器

该 CO₂ 激光器其输出功率在 1~15 W 范围连续可调。试验时将激光功率调至 5.0 W(光斑直径 0.2 mm)左右,在试片表面均匀涂覆一层银盐溶液液膜(厚度约几十微米),将其直接放在工作台上,用 CO₂ 激光照射扫描。试验发现,只要工作台移动速率适当,试片表面就不易碳化,而且照射后试片表面颜色轻微变深(如图 3 所示)。之后将试片在强水流下冲去其表面残留的银盐溶液,再用蒸馏水漂洗,放入化学镀液中进行化学镀铜。10 min 后取出,发现在试片表面果然有紫红色铜线析出。

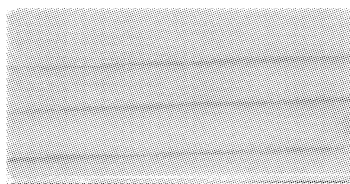


图 3 试片表面颜色轻微变深(约 1×)

Fig. 3 Slight change of color on the sample surface (about 1×)

化学镀前将试片在 40℃ 下烘干,进行扫描电镜 (SEM) 观察,发现在激光照射区,试片表面确实有分布均匀的颗粒状物质存在(如图 4),而激光未照射的地方没有发现这样的颗粒状物质。另外,试验还发现,如果维持光斑直径不变,当激光功率太小 (≤ 2 W) 时,试片表面不会发生任何变化,也没有观察到颗粒状物质的出现,这与前面用 He-Ne 激光器试验的情况相似;而将激光功率增大到一定值 (≥ 10 W) 时,即使扫描速率很大,激光仍会将试片表面严

重碳化或烧穿,在扫描电镜下观察不到分布均匀的颗粒状物质,这可能是激光功率太大,颗粒状物质也受到严重破坏的缘故。分布均匀的颗粒状物质在试片上呈“孤岛状”,并且不连续或没有紧密排列,但它

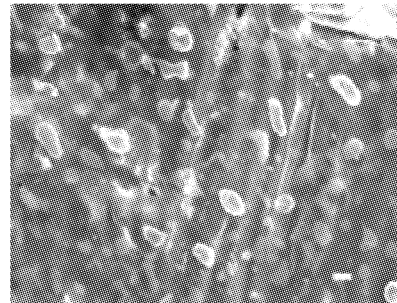


图 4 CO₂ 激光照射后试片表面的 SEM 照片(2000×)

Fig. 4 SEM photograph of surface after CO₂ laser shining (2000×)

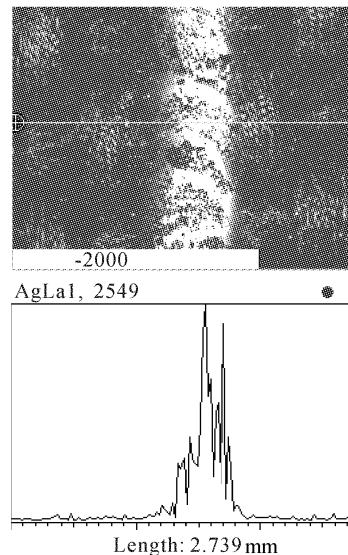


图 5 CO₂ 激光照射后试片表面的电子探针图像

Fig. 5 Selectron probe image of sample surface after CO₂ laser shining

们与试片有一定的结合强度(因强水流冲不掉)。图 5 为其电子探针图像,可见这些颗粒状物质中含有大量的金属银,这些金属银颗粒的产生可能是银盐溶液在激光的作用下发生了分解反应生成了单质银,之后银沉积在试片上或由于激光的作用又渗入到试片的内部,其反应机理尚待进一步探讨。由此可以推断正是这些颗粒状银的存在才导致进一步的局域镀覆的实现,这些颗粒状银是进一步化学镀铜的催化活性中心。铜的沉积可能是先从这些活性中心开始,之后沉积区逐渐扩大同时沉积厚度逐渐增加,并最终连接在一起,形成了沉积铜线(图 6,图

7)。经测试,这些铜线的导电性较好,与试片有较强的结合力。

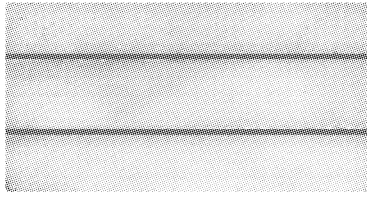


图 6 化学镀铜后得到的铜线(约 1×)
Fig. 6 Copper line after electroless deposition
(about 1×)

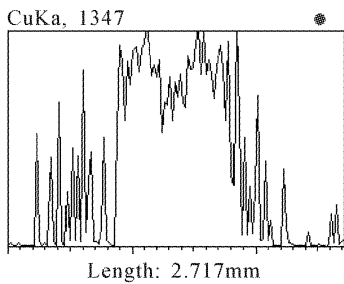
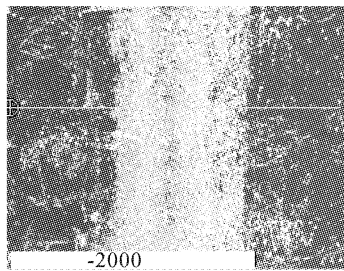


图 7 铜线的电子探针图像
Fig. 7 Electron probe image of copper line

试验还发现,试片用激光扫描后,在冲洗时即使用纱布擦拭激光照射过的地方,在这些地方仍能够化学镀上铜,表明这些颗粒状物质与试片有很好的结合力,通过对其横截面进行电子探针分析(图 8),发现有些金属银由于激光的作用已经渗入到试片的内部(约有几微米深),从而为镀层与试片间良好的结合力提供了过渡层。另外,经过照射后的试片烘干放置几天后,仍可在激光照射过的地方化学镀上金属铜线。这为工业化生产提供了方便。

试验表明,运用 CO_2 激光进行金属沉积的速率与 CO_2 激光的功率、工作台扫描速率、银盐溶液浓度、试片上的液面厚度等影响因素有直接关系,经探讨其定量关系(光斑直径均为 0.2 mm)如图 9~12 所示。

可以看出,铜线的沉积速率(以铜线的厚度表示)对激光功率、工作台的扫描速率、试片上的液面

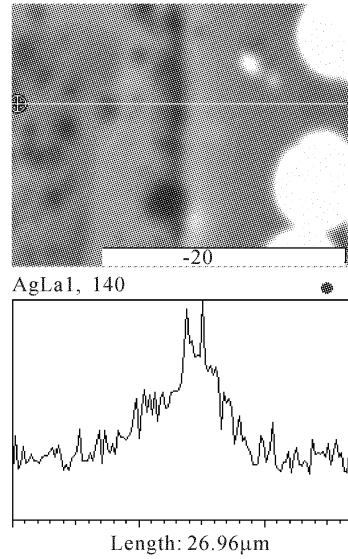


图 8 激光照射后试片横截面的电子探针图像
Fig. 8 Electron probe image of sample cross intersection
after laser shining

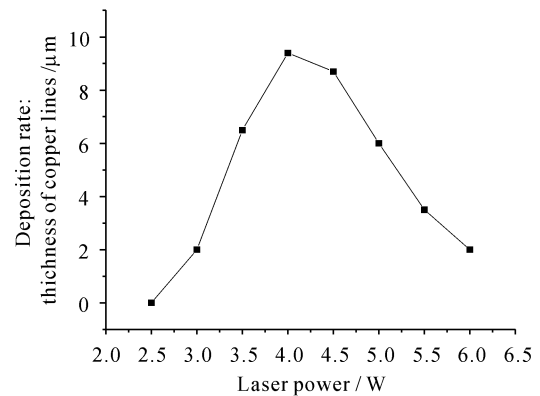


图 9 激光功率对铜线沉积速率的影响
Fig. 9 Effect of laser power on deposition rate
conditions: scanning rate: 1.0 m/min; concentration of silver
salt solution: 0.7 mol/L; thickness of solution film; 20 μm

厚度等参数的变化非常敏感。这些参数的微小变化,均会导致沉积速率有较大的变化。当其他条件固定时,都会得到被研究条件的一个最佳值,如本试验条件(光斑直径 20 μm)下的最佳值为:激光功率约 4.0 W,扫描速率约 1 m/min,液面厚度约 20 μm 。但银盐溶液的浓度对其影响不是很大。

4 结 论

1) He-Ne 激光器由于输出功率不能连续调节,且输出功率受谐振腔长等因素的限制不能太大,限制了它在激光诱导沉积技术中的应用,通常只宜作

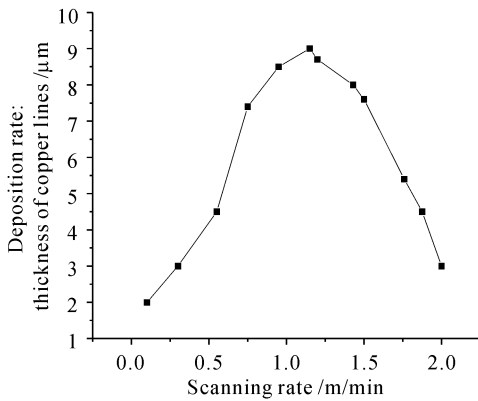


图 10 扫描速率对沉积速率的影响

Fig. 10 Effect of scanning rate on deposition rate conditions; laser power; 4.0 W; concentration of silver salt solution; 0.7 mol/L; thickness of solution film; 20 μm

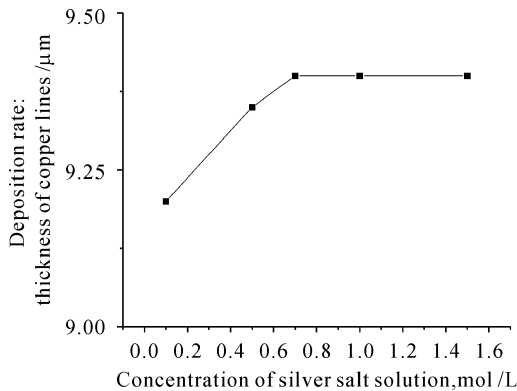


图 11 银盐溶液浓度对沉积速率的影响

Fig. 11 Effect of concentration of silver salt solution on deposition rate conditions; laser power; 4.0 W; scanning rate; 1.0 m/min; thickness of solution film; 20 μm

为引导光源。

2) CO₂ 激光器由于输出激光波长在中红外波段,水等物质在此波段对其有强烈吸收,运用常规的激光诱导液相沉积技术难以实现金属在基体上的局域镀膜。

3) 运用波长为 10.6 μm 的 CO₂ 激光在预涂银盐溶液膜的基体正面沉积出进一步化学镀的催化活性中心,再化学镀后得到了完整的、导电性及结合力好的铜线。

4) 激光功率、扫描速率、液面厚度、银盐溶液浓度等因素对铜线的沉积速率都有影响,但银盐溶液浓度对其影响不是特别敏感。最佳沉积条件(光斑直径为 0.2 mm 时)为:激光功率约 4.0 W,扫描速率约 1 m/min,液面厚度约 20 μm 。

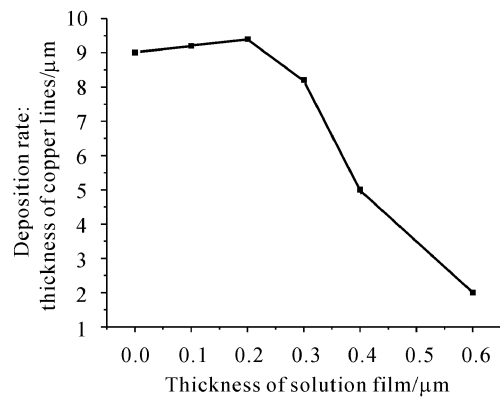


图 12 液面厚度对沉积速率的影响

Fig. 12 Effect of thickness of solution film on deposition rate conditions; laser power; 4.0 W; scanning rate; 1.0 m/min; concentration of silver salt solution; 0.7 mol/L

参 考 文 献

- 1 R. J. Von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher *et al.*. Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**(9):651~653
- 2 Zeng Xin, Wang Yamei, Yu Zuzhan. Laser induced palladium deposition on polyimide [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 1994, **11**(5):18~21 (in Chinese)
- 3 S. D. Allen, R. Y. Jan, S. M. Mazuk *et al.*. Real time measurement of deposition initiation and rate in laser chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(1):327~331
- 4 R. B. Jackman, J. S. Foord, A. E. Adams *et al.*. Laser chemical vapor deposition of patterned Fe on silica glass; observation and origins of periodic ripple structure [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(6):2031~2034
- 5 Wang Wumin, Hou Huiqi, Qin Qizong. Deposition kinetics of CO₂ infrared laser induced pyrolysis of Mn₂(CO)₁₀ [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)* (复旦学报(自然科学版)), 1993, **32**(3):294~299 (in Chinese)
- 6 Zhang Yihua, Teng Yumei, Tao Yu *et al.*. Deposition of copper conducting wire by laser induced reduced reaction [J]. *Laser Journal* (激光杂志), 1994, **15**(3):130~134 (in Chinese)
- 7 Zhong Xiaoping, Wu Xuegao. Study of laser enhanced electroplating of nickel [J]. *Surface Technology* (表面技术), 1994, **23**(3):108~112 (in Chinese)
- 8 Chen Chao, Lu Xuebiao, Qiu Mingxin *et al.*. Laser-enhanced-electroless plating Ni on silicon [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1990, **17**(10):627~629 (in Chinese)
- 9 Xie Xianghua, Zhang Yihua, Fang Erti *et al.*. Direct writing copper line from cupric acetate in alcohol solution reaction induced by CO₂ laser [J]. *Applied Laser* (应用激光), 1996, **16**(6):252~254 (in Chinese)