

高斯分布激光前向转印 Cu 薄膜形貌及机理

刘 威¹ 窦广彬^{1,2*} 王春青¹ 田艳红¹ 叶交托¹

(¹哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)
²英国帝国理工大学电子与电气工程系, 伦敦 SW7 2BT)

摘要 激光诱发前向转印技术,作为一种微加工手段,具有制备微小结构的能力,目前已经成为微细加工领域的研究热点。通过改变高斯分布激光脉冲功率密度,进行了 Cu 薄膜在石英玻璃表面的转印实验,并对转印沉积薄膜进行了光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)表面氧化状态分析,探讨了激光脉冲功率密度与沉积薄膜的尺寸、特殊形貌以及薄膜厚度均匀性的关系,并在此基础上研究了激光转印 Cu 薄膜的机理。结果表明,当激光平均脉冲功率密度达到 1×10^5 W/cm² 时,Cu 薄膜的转印才可以发生。随着激光脉冲功率密度的增加,转印 Cu 薄膜尺寸增加,并由薄膜转变为圆环形,最终尺寸达到一定值。激光转印薄膜表层 10 nm 以下,基本上没有氧化发生。薄膜附着在基板上,连接紧密,并未观察到明显的扩散迹象。

关键词 薄膜;形貌及界面;激光诱发前向转印;微结构制造

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0307002

Morphology and Mechanism of Gaussian Distributed Laser Induced Forward Transfer Cu Film

Liu Wei¹ Dou Guangbin^{1,2} Wang Chunqing¹ Tian Yanhong¹ Ye Jiaotuo¹

¹State Key Laboratory of Welding and Joining, Harbin Institute of Technology,
Harbin, Heilongjiang 150001, China
²Department of Electrical and Electronic Engineering, Imperial College London,
London SW7 2BT, United Kingdom

Abstract As a method of micro fabrication, laser induced forward transfer (LIFT) technology can be used to make microstructures. Presently, the fabrication process has become a popular issue in the field of micro-machining. A Cu thin film is transferred from one quartz substrate to another quartz substrate by regulating the pulse power density of Gaussian distributed laser beam. The transferred Cu thin film is characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron microscopy (XPS) analysis. The relationship between pulse power density of laser beam and size, special morphology and uniformity of transferred Cu film is discussed, and the oxidation condition of the transferred Cu film is also studied. Moreover, the mechanism of the transferred process is analyzed based on the results. It is found that the Cu film transfer process can be realized when the average pulse power density of laser beam reaches 1×10^5 W/cm². With the increase of pulse power density of laser beam, the size of transferred Cu film is also enlarged, and reaches a certain value at last with the morphology transforming from plane to crater-shape. Almost no oxidation phenomenon is observed on the Cu when transferred Cu film is sputtered off 10 nm in thickness. The transferred film adheres well to the target substrate, and no obvious diffusion phenomenon is observed between Cu film and the target quartz substrate.

Key words thin films; morphology and interface; laser induced forward transfer; micro structure fabrication

OCIS codes 160.3900; 310.1860; 310.6845

收稿日期: 2012-10-07; 收到修改稿日期: 2012-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51005058)和先进焊接与连接国家重点实验室开放基金资助课题。

作者简介: 刘 威(1981—),男,博士,讲师,主要从事激光微互连技术及先进封装技术方面的研究。

E-mail: w_liu@hit.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: g.dou@imperial.ac.uk

1 引言

激光广泛地应用于薄膜和微纳颗粒的制备领域^[1~3]。激光诱发前向转移(LIFT)是基于激光的诱导作用实现微量物质转移的技术,最先由美国学者 Bohandy 等^[4,5]提出。LIFT 过程分为 3 个阶段:1) 激光穿过透明基板,照射在透明基板的薄膜上(透明基板即为源基板,源基板的另一面预先制备了一层薄膜作为源薄膜),激光与薄膜材料发生相互作用;2) 源薄膜由于激光的作用从源基板上剥离,转移到与源基板很近的目标基板上;3) 发生转移的源薄膜在目标基板上发生沉积。作为微细加工的一种手段,激光诱发前向转印技术具备制作微小结构的能力,能实现金属^[6,7]、有机物^[8]、半导体^[9]、生物材料^[10,11]等多种材料的转移和图形制作。利用这种方法可以实现微电极制作^[12]、LED 封装^[13~16]、凸点制作及微机电系统(MEMS)组装^[17~19]。

激光转印的机理也受到了极大的关注。Adrian 等^[5,20~22]分别使用有限差分法和有限元的方法来计算激光照射下薄膜材料上的温度分布,结果发现,界面处的薄膜在激光的照射下吸热并且气化,当气压达到一定值时推动薄膜从源基板上剥离,沉积在目标基板上,从而完成转印过程。

目前,欧美及日本的一些科学家已经将该技术成功地应用于电路互连、器件修补、微传感器制作和表面光栅制作等领域,但对于高斯分布激光转印 Cu 薄膜图形的特殊形态演变、薄膜转印状态的分析则鲜有报道。本文通过改变高斯分布激光的聚焦位置,进行了 Cu 薄膜在石英玻璃表面的转印实验,并对转印沉积薄膜进行了光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析,探讨了激光散焦距离与沉积薄膜的尺寸、特殊形貌以及薄膜厚度均匀性的关系,并在此基础上研究了转印薄膜形貌发生变化的机理。

2 实验材料及方法

转印实验所采用的目标基板为石英圆片,厚度为 0.5 mm,直径为 125 mm;源基板为同样规格的石英圆片。采用离子溅射的方法在圆片上先后沉积 20 nm 的 Cr 层和 250 nm 的 Cu 层,其中 Cr 为过渡层。

激光转印 Cu 薄膜的实现方式如图 1 所示。源基板与目标基板接触放置,激光光斑聚焦位置为源基板与 Cr 薄膜的界面处。通过在激光斑点尺寸一

定时,调节单脉冲激光功率值来探究不同激光脉冲功率密度的影响。激光转印实验采用的是大功率脉冲 YAG 固体激光器。激光波长为 1064 nm,聚焦光斑直径为 1 mm。激光输出波形、单脉冲功率值、脉冲宽度、频率值均可调,其中单脉冲功率范围为 495~9000 W,脉宽范围为 0.3~20 ms,频率范围为 0.1~600 Hz。激光头在 X、Y、Z 三个方向的位置可以实现精确自动控制。

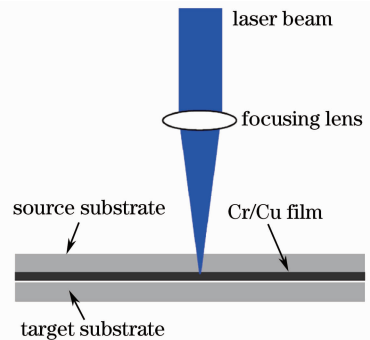


图 1 激光转印 Cu 薄膜的原理图

Fig. 1 Schematic drawing of laser induced Cu thin film transfer

将完成激光转印实验的样品进行 SEM、XPS 和界面分析,由于各种分析对样品大小均有相应要求,因此要对目标基板圆片进行切割。采用刃内圆陶瓷切割机为切割设备。SEM 分析试样被切成 20 mm×20 mm 的小片,XPS 分析试样被切成 8 mm×8 mm 的小片,界面分析试样被切成 15 mm×8 mm 的小片。

对转印所得的薄膜形貌的初步观察是通过 Olympus 公司的 SZX-12 光学显微镜来实现的,该设备可以实现 2~25 倍的放大。此外,利用该设备还可以实现对转印图形尺寸的测量。对转印薄膜的进一步观察采用场发射型 SEM,型号为美国 FEI 公司的 Quanta 200F,分辨率为 2 nm。由于配备了能谱仪,该设备还可以对转印图形进行微区成分分析。测试转印薄膜的厚度使用的是 Taylor Hobson 公司生产的 Form Talysurf PGI 1240 表面粗糙度轮廓仪,垂直分辨率可达 0.8 nm,探头半径为 2 mm,测量长度可达 120 mm。

为了获知薄膜的氧化信息,采用了 XPS 分析手段。使用的系统是 PHI5700 ESCA,采用拒斥模式,以纯 Ag 标准样品校准分析器功函数,Ag 3d_{5/2} 峰位于 368.25 eV,采用宽程扫描分析表面成分。分析过程中选用 Al 靶(1486.6 eV)作为辐射源,靶电压为 12 kV,靶功率均为 250 W。分析器通过能为

29.35 eV, 能量步长为 0.125 eV, 分析室气压为 10^{-9} Pa。

界面分析样品的制备过程如下: 在切割好的样品基板上上面进行转印实验, 然后用树脂将基板灌件。随后在 500#、1200# 和 2000# 水砂纸上将试样打磨, 然后进行抛光。样品制备后采用 SEM 分析转印后 Cu 薄膜与石英界面的情况。

3 结果与讨论

通过固定激光脉宽、改变激光脉冲功率来确定激光诱发转印 Cu 薄膜的激光平均脉冲功率密度阈值。其中, 脉宽为 0.3 ms, 平均脉冲功率密度为

$$\bar{D} = P/A, \quad (1)$$

式中 P 为激光脉冲功率, A 为激光聚焦光斑面积。实验结果表明, 在激光脉冲功率为 800 W 的情况下 Cu 薄膜发生了转印, 与之相应的平均脉冲功率密度为 1×10^5 W/cm²; 当脉冲功率密度小于此值时, Cu 薄膜不能发生转印。转印图形的尺寸随激光入射脉冲功率升高的变化趋势如图 2 所示, 其中转印图形的尺寸为测得数据的平均值。在阈值能量条件下, 转印的 Cu 薄膜尺寸最小, 直径为 0.1 mm。随着激光能量的增加, 转印图形的直径逐渐增加; 在激光脉冲功率值较小时, 转印图形直径增加的速度很快; 随着激光脉冲功率值的增大, 转印图形直径增加的速度减小, 最终转印图形尺寸趋于稳定, 约为 1 mm, 与激光焦点处的光斑直径接近。图 3 是激光入射脉冲功率分别为 2000、2750、3000、3500 W 条件下激光转印 Cu 薄膜尺寸变化的光学显微镜照片。

图 4 是激光转印 Cu 膜的两种典型形貌的照片。当激光脉冲功率密度在阈值附近时, 如激光脉冲功率为 1500 W, 发生转印后, 圆形区域内基本上

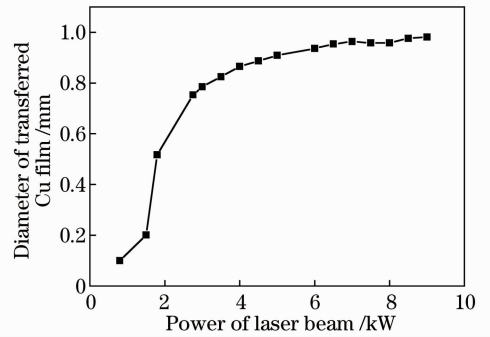


图 2 转印 Cu 薄膜尺寸随激光脉冲功率的变化趋势
Fig. 2 Relationship between size of transferred Cu film and pulse power of laser beam

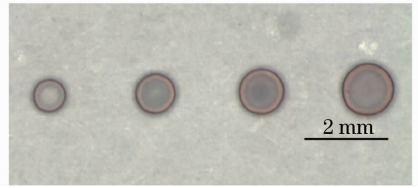


图 3 激光脉冲功率分别为 2000、2750、3000、3500 W 条件下激光转印 Cu 薄膜的光学显微镜照片
Fig. 3 Optical microscope photographs of transferred Cu thin film under of laser beam pulse power 2000, 2750, 3000 and 3500 W, respectively

都有 Cu 薄膜覆盖[见图 4(a)]; 当激光功率密度较高时, 如激光脉冲功率为 3000 W, 会发现沉积薄膜的中心区域基本没有薄膜覆盖, 薄膜呈现出明显的环形或火山形, 并且随着脉冲功率的增加, 这种趋势也更加明显[见图 4(b)]。从图 4(c) 环形薄膜的高倍 SEM 照片可以看出, 薄膜圆环的内边缘有很多小颗粒存在, XPS 结果表明上述颗粒为 Cu 颗粒。图 5 为薄膜厚度测量结果, 从图中可以看出, 转印图形中心区域内基本上没有薄膜分布, 图形边缘处存在 Cu 峰, 高度为 0.8 μm 左右。

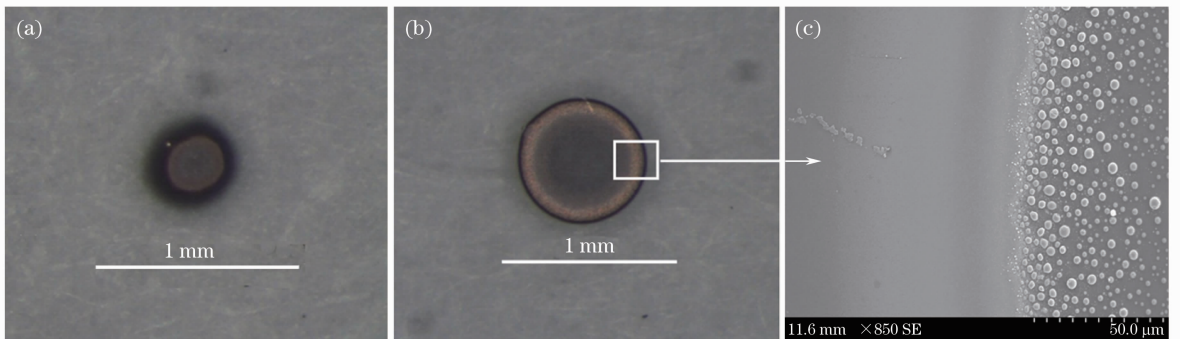


图 4 激光转印 Cu 膜的两种典型形貌的照片。(a) 平面状; (b) 火山形; (c) 火山形边缘放大
Fig. 4 Photographs of two typical laser transferred Cu films. (a) Plane; (b) crater-shaped; (c) magnified edge of crater-shaped Cu film

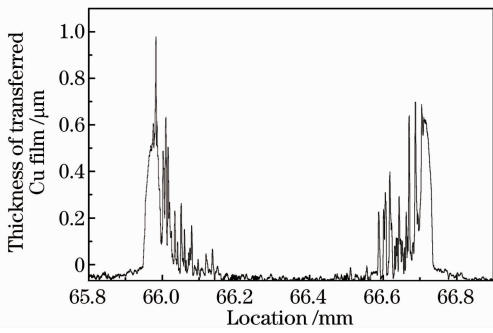


图 5 转印火山形 Cu 薄膜厚度变化曲线

Fig. 5 Changing curve of crater-shaped transferred Cu thin film thickness

转印到目标基板处的 Cu 薄膜图形尺寸随激光脉冲功率变化的规律可以从激光入射能量分布的特征进行分析。由于所使用激光束的能量分布不均匀,为轴对称的高斯空间分布,因此当激光能量相对较低时,只有激光焦斑中心区域的能量能达到 Cu 薄膜转印的阈值,在该区域的石英圆片与金属薄膜的界面处,部分 Cu 薄膜将吸收激光的热量气化,瞬间气化的能量将使该区域的其余 Cu 薄膜被剥离,并向目标基板飞行,最终在所携带的热能和动能的共同作用下沉积到目标基板表面。此时,转印图形的尺寸相对较小,其对应的转印图形如图 6 中的 D_2 所示。随着激光入射能量的增加,激光焦斑中心区域的能量仍将高于 Cu 薄膜转印阈值,而且激光焦斑边缘能够达到阈值能量的区域面积也将增大,因此,更大面积的 Cu 薄膜将被气化并向目标基板飞行和沉积,转印 Cu 薄膜图形的尺寸也将随之增加。如图 6 所示,当激光脉冲功率密度由 E_2 增大到 E_1 时,转印区直径也由 D_2 增大到 D_1 ;反映在图 2 中表现为曲线的上升。但由于激光聚焦点尺寸为 1 mm,转印 Cu 薄膜图形的尺寸不会无限增加,最终将趋于稳定,接近激光聚焦光斑的尺寸。

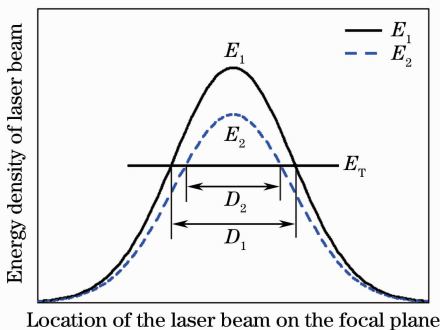


图 6 激光能量分布与转印图形尺寸关系示意图

Fig. 6 Diagram of the relationship between laser energy distribution and transferred pattern's size

转印 Cu 薄膜形貌与厚度分布随激光脉冲功率密度出现的变化也与激光入射能量分布密切相关。薄膜发生转移的推动力由薄膜材料气化产生,在脉冲功率密度阈值附近时,材料沉积到目标基板上时的动能并不是很大,于是源基板表面达到转印阈值区域的 Cu 膜向目标基板区域附近发生沉积,薄膜厚度的均匀性较好。当激光入射能量进一步增大时,激光焦斑中心区域的能量使 Cu 薄膜熔化面积增大,同时,光斑中心处 Cu 薄膜气化所爆发出的能量将使激光光斑中心区域的 Cu 向周围喷射,形成了图 4(b)中所示的环状结构。

转印 Cu 薄膜的 XPS 实验分析结果如图 7 所示。图 7(a)为探测到的所有元素的能谱图,有铜元素(Cu)、氧元素(O)、硅元素(Si)及碳元素(C)。由于膜厚度分布不均及探测的区域超出了沉积 Cu 薄膜的面积,因此探测的成分中包含了基板中的硅(Si)和氧(O),探测成分中的碳元素为薄膜中含有的少量杂质成分。由于实验样品基板为不导电的二氧化硅,因此当 X 射线辐射样品表面时,产生的电子不能及时导出,会产生电荷积累效应。这里正是利用了作为杂质的少量碳元素的能谱图对实验结果进行校正。对 Cu 薄膜表层进行 XPS 分析,得到了 Cu 的光电子谱,如图 7(b)所示。图中除了 Cu 的 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 峰外,旁边还多出了一个峰,该峰称为极值伴峰。该峰的存在说明部分 Cu 以二价的氧化态存在,这证明了 Cu 薄膜存在氧化。图 7(c)是样品表面溅射了 2 min 后 Cu 的光电子能谱图,溅射速度为 5 nm/min。从图中可以看出,极值伴峰消失,说明此处薄膜的氧化已经很弱或没有发生。以上结果表明,在激光短时间加热条件下,转印薄膜表面的氧化情况并不十分严重。

制取了转印 Cu 薄膜与基板连接的截面,并进行了 SEM 分析,以此来分析薄膜与基板的连接情况。得到的实验结果如图 8 所示。图片中最亮的部分为基片上转印的 Cu 膜,Cu 膜左边较暗的部分为石英基板,Cu 膜右边最暗的部分为制样时所用的树脂材料。可以明显地看到 Cu 膜与石英基板的界面,基板完好,并没有出现损伤,薄膜附着在基板上,与基板连接紧密,连续性较好,无裂纹存在。基板与 Cu 薄膜之间并未观察到明显的扩散迹象,这是因为虽然沉积过程中激光加热 Cu 薄膜,使之温度升高,但 Cu 膜材料较薄,携带热量相对较小,且目标基板温度较低(室温),转印过程也十分短暂(仅 0.3 ms),因此无法观察到明显的扩散现象。

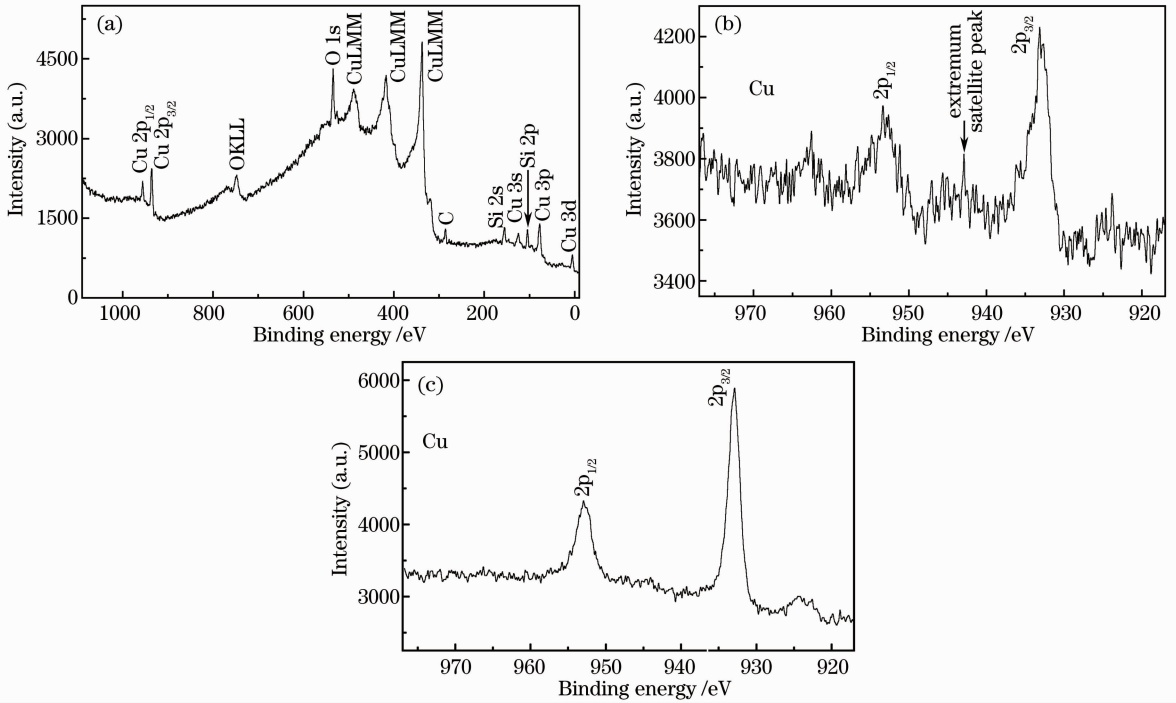


图 7 转印 Cu 薄膜的 XPS 检测结果。(a) 所有元素；(b) 激光照射后的 Cu 元素；(c) 溅射 2 min 后的 Cu 元素
 Fig. 7 XPS results of transferred Cu thin film. (a) All elements; (b) Cu element after laser irradiation; (C) Cu element after 2 min sputtering

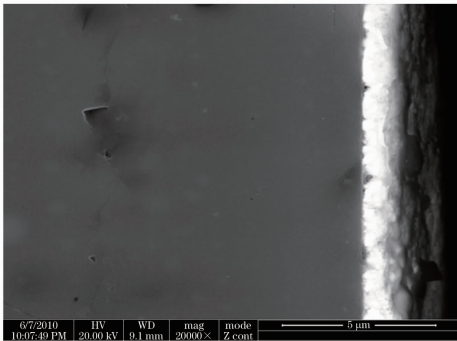


图 8 薄膜与目标基板连接截面
 Fig. 8 Interface between thin film and target substrate

4 结 论

使用高斯分布激光实现了 Cu 薄膜的激光诱发前向转印。Cu 薄膜发生转印的激光平均脉冲功率密度阈值为 $1 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，激光转印薄膜的图形在激光脉冲功率密度阈值附近为薄膜形态，在激光脉冲功率密度较高的情况下，转印薄膜图形为圆环形，并且转印图形的尺寸随之增大，最终接近激光光斑直径的尺寸，为 1 mm。研究表明，Cu 薄膜转印图形形貌及尺寸变化是由激光能量的高斯分布形式决定的。随着激光入射能量的升高，激光光斑中心处能量增强，且超过 Cu 薄膜转印脉冲功率密度阈值面

积增加，使转印图形面积增大，并出现圆环形转印图形。XPS 和界面分析结果表明，在激光转印薄膜表层 10 nm 以下，基本上没有氧化发生；薄膜附着在目标石英基板上，连接紧密，并未观察到明显的扩散迹象。

参 考 文 献

- 1 Wang Junqiao, Zhang Xinzhen, Sun Liping *et al.*. Laser-induced deposition of silver nanoparticles films and microstructures onto glass substrates[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0107001
 王俊俏, 张心正, 孙立萍等. 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构[J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0107001
- 2 Luo Le, Wang Yi, Chu Yaqiong *et al.*. Influence of the nitrogen pressure on diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and its infrared property[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0907001
 罗乐, 汪毅, 储雅琼等. 氮气压强对脉冲激光沉积类金刚石薄膜和红外光学特性的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0907001
- 3 Zheng Jinxiang, Zheng Xiaohua, Shen Tao *et al.*. Microstructure and triobological behavior of CN_x films deposited by iterative pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(6): 0607001
 郑晋翔, 郑晓华, 沈涛等. 递进式脉冲激光沉积 CN_x 薄膜的组织结构与摩擦学特性[J]. *中国激光*, 2012, **39**(6): 0607001
- 4 J. Bohandy, B. F. Kim, F. J. Adrian. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(4): 1538~1539
- 5 F. J. Adrian, J. Bohandy, B. F. Kim *et al.*. A study of the mechanism of metal deposition by the laser-induced forward transfer process[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1987, **5**(5):

- 1490~1494
- 6 S. Bera, A. J. Sabbah, J. M. Yarbrough *et al.*. Optimization study of the femtosecond laser-induced forward-transfer process with thin aluminum films[J]. *Appl. Opt.*, 2007, **46**(21): 4650~4659
 - 7 Li Yang, Chingyue Wang, Xiaochang Ni *et al.*. Aluminum film microdeposition at 775 nm by femtosecond laser-induced forward transfer[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(5): 308~310
 - 8 A. Palla-Papavlu, V. Dinca, C. Luculescu *et al.*. Laser induced forward transfer of soft materials[J]. *J. Opt.*, 2010, **12**(12): 124014
 - 9 J. Shaw-Stewart, B. Chu, T. Lippert *et al.*. Improved laser-induced forward transfer of organic semiconductor thin films by reducing the environmental pressure and controlling the substrate-substrate gap width [J]. *Appl. Phys. A*, 2011, **105**(3): 713~722
 - 10 B. Hopp, T. Smausz, G. Szabó *et al.*. Femtosecond laser printing of living cells using absorbing film-assisted laser-induced forward transfer[J]. *Opt. Eng.*, 2012, **51**(1): 014302
 - 11 P. Serra, M. Colina, J. M. Fernández-Pradas *et al.*. Preparation of functional DNA microarrays through laser-induced forward transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1639~1640
 - 12 C. Germain, L. Charron, L. Lilje *et al.*. Electrodes for microfluidic devices produced by laser induced forward transfer [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(19): 8328~8333
 - 13 R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch *et al.*. Fabrication of organic light-emitting diode pixels by laser-assisted forward transfer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(6): 061103
 - 14 H. Y. Kuo, S. J. Wang, P. R. Wang *et al.*. A Sn-based metal substrate technology for the fabrication of vertical-structured GaN-based light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(2): 021105
 - 15 K. Bao, X. N. Kang, B. Zhang *et al.*. Improvement of light extraction from GaN-based thin-film light-emitting diodes by patterning undoped GaN using modified laser lift-off[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(14): 141104
 - 16 J. R. H. Shaw-Stewart, T. K. Lippert, M. Nagel *et al.*. Sequential printing by laser-induced forward transfer to fabricate a polymer light-emitting diode pixel [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(7): 3535~3541
 - 17 C. Wang, A. S. Holmes. Laser-assisted bumping for flip chip assembly[J]. *IEEE Trans. Electron. Pack.*, 2001, **24**(2): 109~114
 - 18 A. S. Holmes, S. M. Saidam. Sacrificial layer process with laser-driven release for batch assembly operations [J]. *J. Microelectromech. S.*, 1998, **7**(4): 416~422
 - 19 R. Guerre, U. Drechsler, D. Jubin *et al.*. Selective transfer technology for microdevice distribution[J]. *J. Microelectromech. S.*, 2008, **17**(1): 157~165
 - 20 R. J. Baseman, N. M. Froberg. Time-resolved transmission of thin gold films during laser blow-off[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(18): 1841~1843
 - 21 R. J. Baseman, N. M. Froberg, J. C. Andreshak *et al.*. Minimum fluence for laser blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(18): 1412~1414
 - 22 N. T. Kattamis, M. S. Brown, C. B. Arnold. Finite element analysis of blister formation in laser-induced forward transfer[J]. *J. Mater. Res.*, 2011, **26**(18): 2438~2449

栏目编辑:韩 峰