

紫外激光消融有机物的理论和实验研究

楼祺洪 李士新 王之江
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文分析了紫外准分子激光对有机材料的消融过程,用理论模型解释了每个激光脉冲对有机材料的消融量与入射激光能量密度之间的关系。对于有机玻璃,当入射激光能量密度较高时,双光子过程将起主要作用。最后讨论了消融率随有机材料吸收系数之间的关系,对吸收系数较小的材料,消融率随吸收系数改变有一个极大值。

关键词: 紫外准分子激光, 消融过程。

一、引 言

强激光作用于有机物表面,可以使材料消融,这一技术在微电子学、医学以及药物学等方面都有广泛的应用前景,是目前激光应用中感兴趣的研究领域之一。激光消融的区域由激光束的大小决定,由于消融区域有较陡的边界,可以进行高分辨率光刻,目前分辨率可达 $0.3\mu\text{m}$ ^[1],光刻速度及其消融率由激光能量、波长以及材料吸收特性所决定。

Srinivasan^[2~4]等人从理论和实验上对准分子用于聚酰亚胺的消融进行了许多研究,Zuotins^[5]等人对这方面工作进行了评述。Sutdiff^[6]研究了激光消融的动力学模型,Keyes^[7]等人也从理论上对光分解过程进行了探讨。由于有机物表面吸收激光以后,会产生熔化及气化等现象,并伴随有分子键的断裂,使过程比较复杂。因此深入地研究其消融过程是有必要的。

本文对强吸收和弱吸收的有机材料消融过程用不同的理论模型进行分析,获得了消融量与入射激光能量的不同依赖关系,并从实验上得到验证。我们还将准分子激光通过喇曼频移获得各阶斯托克斯输出。实验中发现,涤纶薄膜对这些波长的消融率存在一个最佳波长,其原因可用消融率随吸收系数变化的特性来解释。

二、理 论 分 析

紫外准分子激光的光子能量为几个电子伏,例如XeCl准分子激光的光子能量为6.8电子伏。对于大多数有机材料,单光子能量不足以将分子键破坏,因此光分解需要由两个以上光子同时作用。由于双光子吸收几率正比于光强 I 的平方,文献[7]引入特征光强 I_c 。认为当光强大于 I_c 时,双光子过程才起作用;反之,则可以认为是热蒸发过程。下面就上述两

种情况分析消融量与各种参量的关系。

1. $I \geq I_0$

当激光脉冲瞬时功率大于 I_0 时, 双光子吸收几率较大。有机材料的某些化学键会被打断, 这一过程是在很短的时间内完成的。

令有机材料未被打断的单位之间的化学键密度为 $n(x, t)$; 为了计算简单, 在激光作用下假定仅生存单体生成物。由于双光子吸收而产生键的破坏速率正比于光强 $I(x, t)$ 的平方:

$$\frac{dn(x, t)}{dt} = -K_1 I^2(x, t) n(x, t) \quad (1)$$

另一方面, 激光在有机材料中传布, 可以认为它的衰减与光通过区域内未破坏的化学键总数有关:

$$I(x, t) = I_0(t) \exp\left[-K_2 \int_0^x n(x', t) dx'\right] \quad (2)$$

上式中 $I_0(t)$ 为入射到有机材料表面的激光光强, 而 K_1, K_2 均为比例常数。令 n_∞ 为有机材料中单体之间的初始键密度, 方程(1)的初始条件和边界条件可表达为

$$n(x, t=0) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ n_\infty, & x \geq 0. \end{cases} \quad (3)$$

当入射光强 I_0 为常数时, 方程(1)有解:

$$n(x, t) = n_\infty [1 + (\exp[K_1 I_0^2 t] - 1) \exp[-K_2 n_\infty x]]^{-1} \quad (4)$$

当激光光强很强时, $K_1 I_0^2 t > 1$ 。并假定在消融层内至少有 50% 的键被打断。根据(4)式有

$$K_1 I_0^2 \tau \cong K_2 n_\infty x, \quad (5)$$

上式中 τ 为激光脉冲宽度, x 为每个激光脉冲产生的消融厚度, 由于 $I_0 = E/\tau$, 由(5)式可得

$$x \cong \frac{K_1 E^2}{\tau K_2 n_\infty} \quad (6)$$

2. $I < I_0$

当激光光强较小时, 双光子吸收的几效较小, 此时应考虑热蒸发机理。被吸收的光能会转化成热能。

在理论分析前, 首先忽略热量传递过程对消融过程的影响, 这是因为大部分有机材料的热传导系数很小。另一方面, 不同的有机材料对不同波长的激光吸收系数有很大的差别, 因此在弱光强情况下, 有必要将强吸收材料和弱吸收材料分别进行讨论。

(1) 强吸收材料

对于强吸收材料, 吸收层的厚度很小, 在热传导系数较小的情况下, 可以用逐层消融的模型来描述。即很薄的表面层吸收足够的激光能量之后气化, 而第二个激光脉冲又对新的表面层进行气化。因此, 可以认为消融量与激光脉冲能量成正比。

(2) 弱吸收材料

当吸收系数较小时, 光强在有机材料中有较大的穿透深度, 使材料内部的温度梯度变小, 为此可以忽略热传导的影响来处理消融过程。根据这一近似, 可以认为只有吸收能量到达阈值的点, 才能被消融。只要求出材料对激光的吸收能量分布, 就可以确定消融量。令入射到材料表面的激光光强为 $I_0(t)$, 则激光光强沿与材料表面垂直的 x 方向上有如下分布:

$$I(x, t) = I_0(t) \exp(-\alpha x). \quad (7)$$

如激光脉冲宽度为 τ , 将上式在 $(0, \tau)$ 内积分

$$\int_0^\tau I(x, t) dt = \int_0^\tau I_0(t) dt \cdot \exp(-\alpha x). \quad (8)$$

由于单位时间内材料吸收的能量正比于光强, 令 W 为材料的消融能量密度, E 为入射激光的能量密度, 则(8)式可表达为

$$W = E \exp(-\alpha x), \quad (9)$$

消融量 x 可表示成:

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E}{W} \right). \quad (10)$$

上式结果表明弱吸收时消融量正比于 $\ln E$, 其物理原因是由于弱吸收时, 许多区域内吸收的能量没有达到消融阈值, 使一部分激光能量被浪费掉。消融量随激光能量密度增大而上升较缓慢。

三、实验结果及讨论

实验采用 X 射线预电离 XeCl 准分子激光器, 辐射波长为 308 nm, 详细结构可参阅文献 [8], 在本实验中, 典型的激光脉冲能量为 0.5~1 J, 激光脉冲宽度 τ 为 70 ns。激光束通过透镜聚焦作用于有机材料表面。对于薄层有机材料, 其消融量是多脉冲的平均值。即在一定的激光能量密度下, 测量将材料全部消融的脉冲个数, 然后由材料厚度及脉冲个数求得每个脉冲的消融量。

1. 有机玻璃材料

有机玻璃在 308 nm 处的吸收系数 $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$, 激光在有机玻璃内有较长的吸收长

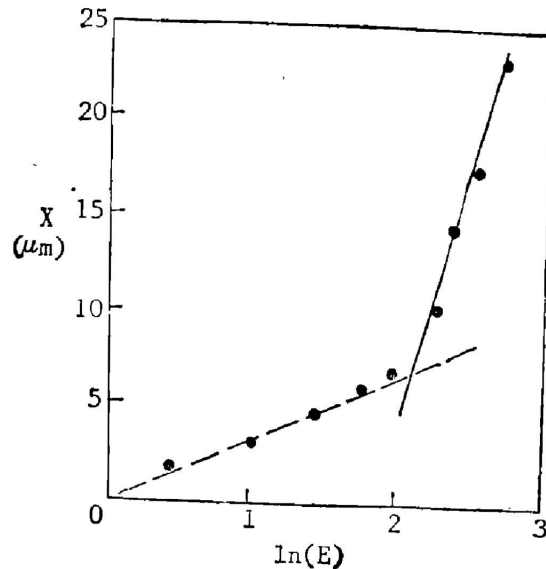


Fig. 1 Etch depth per pulse X is plotted as a function of $\ln(E)$ for polymethyl methacrylate at 308 nm, E is the laser fluence (J/cm^2)
 ---- $X \ln(E)$; — $X E^2$; ● experimental data

度。图 1 给出每个激光脉冲消融量与激光能量密度对数的关系。从曲线可知, 当能量密度小于 7 J/cm^2 , 消融率正比于 $\ln E$; 而大于 7 J/cm^2 时, 消融率正比于 E^2 , 这表明双光子吸收已占重要地位。

实验中发现, 在激光能量密度较小的区域, 有机玻璃在受激光辐照消融时, 有松散的有机物喷射出来, 如在有机材料前 10 mm 处放置一个光阑, 它们会凝结在光阑表面上。而当激光能量密度大时, 就观察不到这些松散有机物, 此时, 消融过程以光分解为主, 光解生存物为丙稀酸单体。因此上述观察在定性上证实了图 1 所示的热过程和双光子光化学过程两个区域。

2. 涤纶薄膜:

涤纶薄膜在 308 nm 处的吸收系数要比有机玻璃大好几个数量级, 大量的光子在材料的表面层被吸收, 因此可以认为激光光子的能量绝大部分转化成热能。实验结果表明每个脉冲的消融量与激光能量密度成线性关系(图 2)。实验所用的薄膜厚 $120 \mu\text{m}$, 同样产生多脉冲将薄片消融透的方法计算每个激光脉冲的消融量。

3. 消融率与激光波长的关系

除了用 308 nm 的 XeCl 准分子激光作消融实验外, 我们还通过喇曼频移在近紫外及可见光区域, 获得波长为 353 nm , 414 nm , 490 nm 的各级斯托克斯光输出, 所用的喇曼介质为高压氢气, 图 3 给出它的实验装置。有关喇曼频移特性及各级斯托克斯光的转换特性可参阅文献[9]。受(激喇曼散射光输出通过棱镜色散分光, 再用光阑选出所需要的波长, 通过适当的衰减片, 可保证各个波长在有机材料表面的能量密度基本一致。

我们首先测量了有机材料对各种不同波长光的透过率, 以涤纶薄膜为例, 它的透过率随波长的增大而增大。图 4(a) 是各阶斯托克斯光对厚度为 $120 \mu\text{m}$ 的涤纶薄膜的透过率特性。采用这些波长的消融实验表明, 其消融率并不随波长单一变化, 而是对某一波长存在一个最大的消融率, 图 4(b) 给出消融率随波长的变化。

为了解释上述实验结果, 我们进一步讨论消融量与吸收系数之间的关系, 求解入射光能量密度固定的条件下, 阈值能量密度 W 随吸收系数 α 的变化。从公式(7)可知,

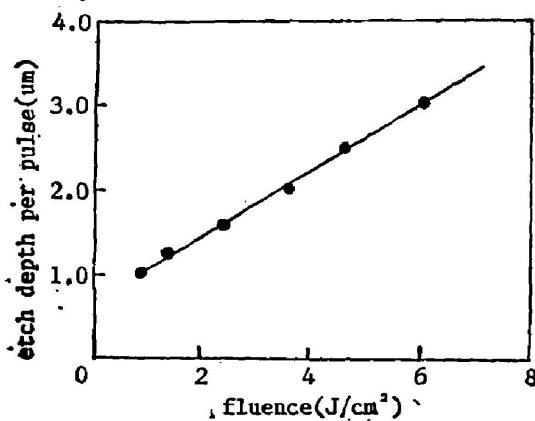


Fig. 2 Etch depth per pulse is plotted as a function of fluence for polyamide at 308 nm

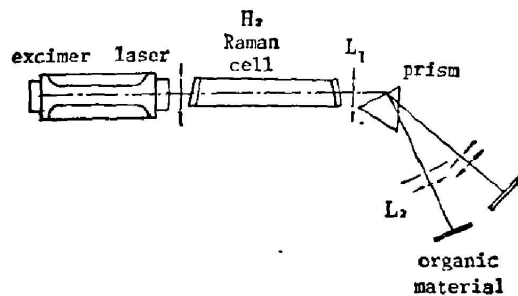


Fig. 3 Experimental set-up for ablative process of organic material using Raman Shifting emission

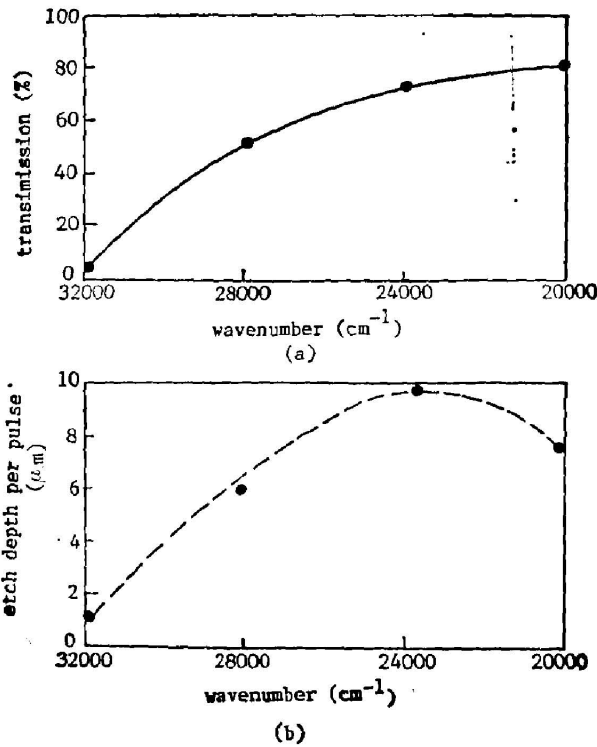


Fig. 4

- (a) The transmission coefficient of polyamide for various Raman shifting emission;
 (b) Etch depth per pulse versus the wave number for various Raman shifting emission.

$$\frac{dI(x, t)}{dx} = -\alpha I(x, t). \quad (11)$$

根据热力学定律, 要使有机固体材料气化, 在 dx 薄层内吸收的光能量密度 $-dI$ 应满足:

$$-dI = dx \cdot \rho (\sigma \Delta T + L_v + L_f). \quad (12)$$

式中 ρ 和 σ 分别为有机材料的密度和热容量; ΔT 为材料的气化温度与初始温度之差; L_v 和 L_f 分别为材料的汽相和液相的相变潜热。由(11)及(12)式可得阈值光强密度为:

$$I' = \rho \cdot \frac{\sigma \Delta T + L_v + L_f}{\alpha} = \frac{A}{\alpha}. \quad (13)$$

材料的消融能量密度(并引入公式(9)的结果):

$$W = I' \tau = \frac{1}{2} A \tau = E \exp(-\alpha x). \quad (14)$$

从(14)式可见

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\alpha E}{A \tau} \right) \quad (15)$$

消融量 x 是 α 的函数, 当 $\alpha = \frac{A \tau}{E} \exp \left(\frac{A \tau}{E} \right)$, x 会取极大值。上述分析解释了消融量随吸收系数变化会有一个极大值的结果。严格而言, 在能量相同情况下, 波长不同, 光子数不同。我们亦计算了相同光子数下不同波长的消融特性, 在我们的实验条件下, 发现与等能量下有相同趋势, 且极大值在同一波长。

四、结 论

强激光对有机材料的消融,在同一波长下,不同的光强,不同的材料吸收系数,具有不同的消融特性。从我们的理论分析表明,消融率随激光能量密度的依赖关系会呈现 $X\alpha \ln E$, $X\alpha E$ 以及 $X\alpha E^2$ 三种类型。在同一有机材料在光强不变的情况下,消融率随吸收系数的改变会出现一个极大值。上述结果在我们进行有机材料的消融应用中,提供了对激光波长,激光强度参量选择的依据。

参 考 文 献

- [1] T. F. Deutsch, M. W. Geis; *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**, No. 12(Dec), 7201.
- [2] B. Srinivasan, B. Braraen; *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**, No. 1(Jan), 372.
- [3] B. Srinivasan, B. Braren *et al.*; *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, **B3**, No. 5(May), 785.
- [4] H. G. Jellinek, B. Srinivasan; *J. Phys. Chem.* 1984, **88**, No. 14(Jul), 3048.
- [5] T. A. Znotins, D. Poulin *et al.*; *Laser Focus*, 1987, **23**, No. 5(May), 54.
- [6] G. Sutcliffe, B. Srinivasan; *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, No. 9(Nov), 3315.
- [7] T. Keyes, B. H. Clarke *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, No. 20(Spt), 4194.
- [8] Q. Lou, B. Wang; *Optics and Laser Technology*, 1987, **19**, No. 1(Feb), 33.
- [9] X. Cheng, Q. Lou *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, No. 2(Jul), 76.

Theoretical and experimental investigation of organic material ablation by UV laser

LOU QIHONG, LI SIXING AND WANG ZHIJIANG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 12 October 1987; revised 19 January 1988)

Abstract

In this paper, we analysed the ablative process by which an UV excimer laser can remove organic material. The etch depth per laser pulse as a function of incident energy density were explained by theoretical model. For polymethyl methacrylate, two photon processes play an important role at high incident energy density. The relationship between etch depth per pulse and absorption coefficient of the organic material were also discussed. There is a maximum of etch depth per pulse for a special absorption coefficient.

Key words: UV excimer laser; ablative process.