

# 308 nm 准分子激光对 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀特性研究

宁 东 楼棋洪 叶震寰 高鸿奕 董景星 魏运荣 向世清

(中国科学院上海光学精密机械研究所一室, 上海 201800)

**摘 要** 测量在空气和真空中 308 nm 准分子激光对 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀速率和刻蚀阈值, 讨论了环境中氧气对刻蚀特性的影响。

**关键词** 准分子激光, C<sub>60</sub> 薄膜, 激光刻蚀。

## 1 引 言

短波长的紫外脉冲激光(准分子激光)在刻蚀有机高分子聚合物薄膜时, 可以形成具有良好边界的亚微米级尺度的刻蚀图案。这种“冷”刻蚀过程被称为“刻蚀性光解”(ablative photodecomposition)<sup>[1]</sup>。最近, Philips 等对 C<sub>60</sub> 薄膜的紫外光刻蚀特性进行了研究, 测量了空气中准分子激光(KrF, 248 nm)对 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀速率曲线和刻蚀阈值, 实验结果表明, C<sub>60</sub> 薄膜具有与高分子聚合物类似的刻蚀特性<sup>[2]</sup>。但他们没有对此作进一步的分析以揭示 C<sub>60</sub> 薄膜的紫外光刻蚀机制。本文测量空气和真空中准分子激光(XeCl, 308 nm)刻蚀 C<sub>60</sub> 薄膜的能量透射曲线并由此推出了刻蚀速率曲线和刻蚀阈值, 根据所得数据对 C<sub>60</sub> 薄膜的紫外光刻蚀机制进行了初步的分析。

## 2 实 验

定量研究材料光刻蚀最直接的方法, 是测量材料的刻蚀速率曲线, 即单脉冲刻蚀深度(刻蚀速率, etch rate)随脉冲能流密度变化的曲线。各种有机聚合物的刻蚀实验结果表明: 只有脉冲能流密度达到某一特定阈值, 才会发生明显的刻蚀; 当脉冲能流密度高于阈值时, 刻蚀速率迅速上升。利用刻蚀的阈值特性和材料的刻蚀速率曲线就可以通过调节脉冲能流密度有目的地控制材料的刻蚀深度。同时, 由于材料的刻蚀与其对光能的吸收有着密切的联系, 分析刻蚀速率曲线可以了解材料的光吸收特性, 揭示其内在的吸收机制。

### 2.1 实验安排

本文采用能量透射方法测量 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀速率曲线, 其实验装置如图 1 所示。限束光阑( $d = 6$  mm)选取准分子激光器输出光束的均匀部分。光束经透镜( $f = 600$  mm)轻微地聚焦

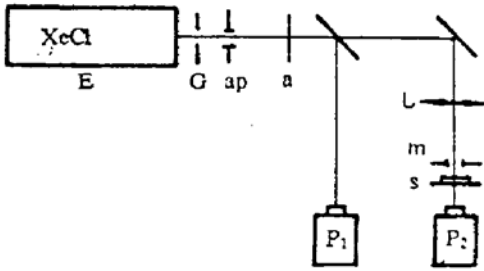


Fig. 1 Experimental apparatus

E: XeCl excimer laser, G: manual shut, ap: aperture, attenuator, L: moving quartz lens, M: mask, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: pyroelectric energy meters

后,通过小孔( $d = 1.1 \text{ mm}$ )照射样品。小孔紧贴样品表面以保证刻蚀面积即为小孔面积( $\sim 0.95 \text{ cm}^2$ )。脉冲能流密度通过插入衰减片或移动透镜调节。图中的能量计 1 和 2 均为热释电激光功率能量计,由于能量计复零时间的限制,同时也为了消除热积累效应,实验中用手动快门选取单脉冲刻蚀样品。对一定能流密度的脉冲,能量计 1 监测脉冲能量的变化,能量计 2 记录每个脉冲的透射能量。当能量计 2 的读数达到稳定时,样品被刻蚀穿,由此时的照射脉冲数和样品厚度就可得到刻蚀速率。同时,透射能量随脉冲数变化的能量透射曲线还反映了样品在刻蚀过程中性质或结构的变化。

## 2.2 样品制备

薄膜样品由纯度 99% 的 C<sub>60</sub> 多晶粉末真空蒸镀,蒸发温度 450~600 °C。基片为直径 1 cm,厚 1 mm 的石英圆片。镀膜时在放置 C<sub>60</sub> 粉末的加热炉和基片之间加一带有小孔的挡板,小孔直径约 0.5 mm。增加挡板可以减小蒸发到基片的 C<sub>60</sub> 颗粒大小,得到比较均匀的膜层。干涉法测得样品厚度约 250 nm。样品制备后在室温和空气环境下避光保存。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 能量透射曲线

实验测量了不同脉冲能流密度时 C<sub>60</sub> 薄膜在空气中的能量透射曲线。典型的曲线如图 2 所示。所有的曲线均表现出与图 2 类似的特点。由于脉冲能量透射曲线是一种量化的曲线,其线型特征与脉冲能量大小有关。较高能流密度时曲线会因脉冲能量较大而掩盖了曲线的细节特征。尽管如此,从这一组类似的曲线中仍可看出 C<sub>60</sub> 薄膜刻蚀的某些特点。

透射能量的上升可以大致分为指数增长、近似对数增长、近似线性增长和 b 点以后的缓慢上升逐渐趋于稳定等四个阶段。在二、三阶段之间出现了比较明显的突变点 a。由曲线可以求得透射能量达到稳定时的照射脉冲数,除样品厚度即为对应某一脉冲能流密度的刻蚀速率。

### 3.2 刻蚀速率

多阶段的能量透射曲线表明: C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀存在着不同的阶段。C<sub>60</sub> 薄膜在各阶段的性质、结构是不同的或是在刻蚀过程中发生了变化。因此,求得的刻蚀速率仅仅是各阶段不同刻蚀速率的平均值。刻蚀速率与脉冲能流密度的关系如图 3 所示。图中的直线为数据的最小二次拟合,外推得刻蚀阈值约 36 mJ/cm<sup>2</sup>。文献[2]中用同样的方法得到的 248 nm(KrF)时的刻蚀阈值约为 20 mJ/cm<sup>2</sup>。假设 C<sub>60</sub> 薄膜对光能的吸收满足比尔定律,根据文献[1]中的刻蚀速率公式:

$$d = \alpha^{-1} \ln (F_{in}/F_{th}),$$

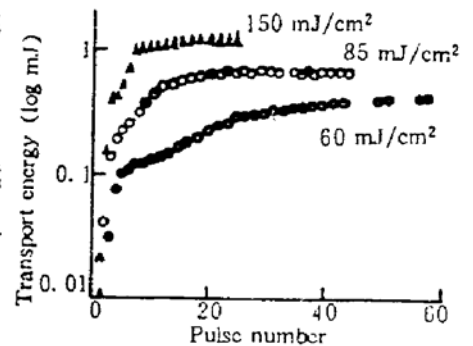


Fig. 2 Plots of the transport laser energy (log) versus pulse number at three incident laser fluences in air

式中  $F_{in}$  为入射能流密度,  $F_a$  为刻蚀阈值; 可以求得 C<sub>60</sub> 薄膜对 308 nm 波长激光的吸收率为  $9.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 文献[3]中用椭偏仪测得为  $2.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 3.3 低真空实验

由于 C<sub>60</sub> 薄膜是一种氧敏感薄膜, 在较强紫外光作用下, C<sub>60</sub> 会发生光致氧化反应。经初步分析, 出现多阶段的能量透射曲线可能与氧的存在有关。为了证实这一点, 作者进行了低真空环境中的实验。实验装置仍如图 1, 样品被放入带有石英窗口的真空室, 机械泵抽真空至 1.33 Pa。为尽量减少氧的存在, 向真空室反复充入氮气清洗。实验测得能量透射曲线如图 4 所示, 与图 2 中的曲线有明显的不同: 透射能量的指数和对数增长阶段仍然存在, 但没有出现明显的突变点 a 和线性增长阶段。

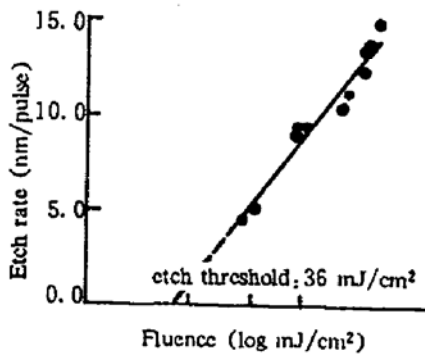


Fig. 3 Plot of the ablation depth per pulse versus pulse fluence (log) for C<sub>60</sub> film irradiated with XeCl (308 nm) laser in air

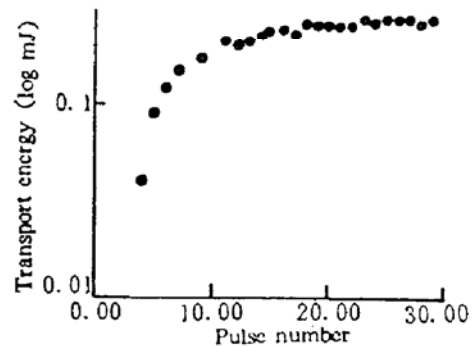


Fig. 4 Plot of the transport laser energy (log) versus pulse number in low vacuum ( $\sim 1.33 \text{ Pa}$ ) at fluence approximately  $50 \text{ mJ/cm}^2$ . Here the C<sub>60</sub> film sample is  $\sim 50 \text{ nm}$  thinner than experiments in air

### 3.4 结果分析

空气和低真空环境中能量透射曲线明显的不同表明: 氧的存在对 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀有显著的影响。研究证实: 空气中的 C<sub>60</sub> 薄膜在无光照的条件下会大量吸入氧, 文献[4]通过测量 C<sub>60</sub> 薄膜的后向  $\alpha$  散射谱发现: 此时吸入的氧分子被限制在薄膜表面 20 nm 或更薄的区域内; 而在较低能流 ( $\sim 3 \text{ W/cm}^2$ ) 的氩离子激光 (488 nm) 照射下, 氧向膜层内部扩散, 但这种扩散并没有显著地改变 C<sub>60</sub> 的分子结构, 仅部分 (5~50%) C<sub>60</sub> 被氧化在球形分子表面生成 C=O 悬键<sup>[5]</sup>。在低温 ( $\sim 20 \text{ K}$ ) 条件下, 文献[6]使凝聚态的氧吸附于 C<sub>60</sub> 薄膜表面以增大 C<sub>60</sub> 与 O<sub>2</sub> 分子的接触。结果表明: 在低能光子 (投射灯, 0.5~5 eV, 功率密度为  $43 \text{ mW/cm}^2 \sim 430 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射下, C<sub>60</sub> 与 O<sub>2</sub> 反应生成 CO、CO<sub>2</sub>、类羰基 (C=O) 物质及类似无定形石墨的碳残余, 后者阻碍了氧的进一步扩散, 使反应减弱。反应生成的气体产物和未反应的氧则由于光照加热被排出。

在高功率密度 ( $\text{MW/cm}^2$ ) 的准分子激光脉冲作用下, 含氧 C<sub>60</sub> 薄膜的刻蚀是一个比较复杂的过程, 包括了 C<sub>60</sub> 的光致氧化、直接光热解以及光致氧扩散。

在空气条件下, 主要的刻蚀机制是 C<sub>60</sub> 分子发生光致氧化生成 CO、CO<sub>2</sub> 和碳。碳的生成主要与薄膜内的含氧量有关, 而碳的刻蚀则是与空气中氧的反应。在薄膜表面含氧量较高的薄层内, 仅产生少量的碳, 而且立刻与空气中的氧反应。这一薄层的刻蚀对应于透射能量的指数增长。根据低能流密度时能量透射曲线指数段的照射脉冲数和对应的刻蚀速率可大致推算出薄层厚度约 24~30 nm, 考虑刻蚀时同时发生的氧的扩散, 这一结果与文献[4]中的 20

nm 一致。含氧薄层被刻蚀后, 由于薄膜含氧量的减少, 生成的碳增多。碳不仅吸收了较多的光能, 使透射能量降低, 增长减慢, 形成曲线的对数增长, 还阻碍了氧的进一步扩散。随后的刻蚀机制主要是直接光热解:  $C_{60}$  分子由于激光脉冲的快速加热溅射出薄膜, 同时有部分被分解形成无定形碳。这部分碳与空气中的氧反应而被刻蚀。此时透射能量的增长加快, 形成曲线的线性阶段。曲线最后一部分的缓慢增长则是由于线性阶段时少量氧向剩余薄膜内的扩散。

对于低真空条件下的刻蚀, 由于环境中氧气含量的减少, 氧气的扩散可以忽略。在薄膜表面的含氧薄层, 刻蚀机制与空气中类似, 透射能量仍为指数增长, 增长幅度略低于空气中的实验。而后的刻蚀为直接光热解, 与空气中不同的是, 此时生成的无定形碳也只能通过光热解刻蚀, 使透射能量的增长逐步减慢。因此, 真空中的能量透射曲线的对数阶段的形成与空气中是不同的, 这一阶段一直持续到薄膜被刻蚀穿。

### 参 考 文 献

- [1] G. H. Pettit, R. Sauerbrey, Pulsed ultraviolet laser ablation. *Appl. Phys. (A)*, 1993, **58**(1): 51~63
- [2] H. M. Philips, D. Sarkar, N. J. Halas *et al.*, Excimer-laser-induced electric conductivity in thin-film  $C_{60}$ . *Appl. Phys. (A)*, 1993, **57**(2): 105~107
- [3] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao *et al.*, Ellipsometric determination of the optical constants of  $C_{60}$  films. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(21): 2678~2680
- [4] Ping Zhou, A. M. Rao, Kai-An Wang *et al.*, Photo-assisted structural transition and oxygen diffusion in solid  $C_{60}$  films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(23): 2871~2873
- [5] A. F. Hebard, C. B. Eom, R. M. Fleming *et al.*, Enhanced cohesion of photo-oxygenated fullerene films; A new opportunity for lithography. *Appl. Phys. (A)*, 1993, **57**(4): 299~303
- [6] G. H. Kroll, P. J. Benning, Y. Chen *et al.*, Interaction of  $O_2$  with  $C_{60}$ : Photo-induced oxidation. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**(2/3): 112~116

## Ablation Characteristics of $C_{60}$ Film by 308 nm Excimer Laser

Ning Dong    Lou Qihong    Ye Zhenhuan    Gao Hongyi  
Dong Jingxing    Wei Yunrong    Xiang Shiqing

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 9 June 1994; revised 5 September 1994)

**Abstract** The ablation rate and etch threshold of the  $C_{60}$  film are measured by using 308 nm excimer laser. The effect of  $O_2$  gas on the ablation characteristics are discussed.

**Key words** excimer laser,  $C_{60}$  film, laser ablation.