

C₆₀ 薄膜的准分子激光刻蚀及形貌分析*

谢燕燕 吴正亮 宁 东 楼祺洪

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

李 缙 曹基文

(上海机械工业部材料研究所, 上海 200437)

摘 要 报道了准分子 XeCl(308 nm)紫外激光刻蚀 C₆₀ 膜的实验研究及对刻蚀薄膜的形貌分析。

基于形貌分析的结果提出其刻蚀机理。

关键词 富勒烯, 薄膜, 激光刻蚀。

1 引 言

准分子激光刻蚀加工材料不仅限于改变材料的表面形貌, 而且还用于修饰材料的物理性质。准分子刻蚀富勒烯薄膜提供了扩大富勒烯的研究领域的新手段。最近有人探索刻蚀 C₆₀ 膜用于平板印刷的可能性^[1], 在改性方面则希望应用刻蚀富勒烯薄膜改变它的光电导和半导体性质^[2], 以期在光电子领域获得应用。

2 实 验

2.1 实验装置

准分子 XeCl 激光刻蚀过程在空气中进行, 实验装置如图 1 所示, 限制光阑($d = 6 \text{ mm}$)

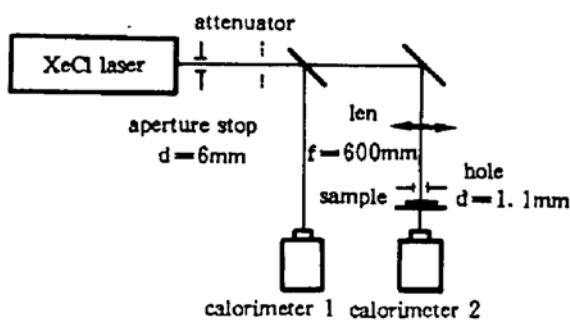


Fig. 1 Experimental setup

选取准分子激光输出均匀的部份, 光束经透镜 L ($f = 600 \text{ mm}$) 聚焦后通过小孔 ($d = 1.1 \text{ mm}$) 照射样品, 样品紧贴小孔以使刻蚀面积近似等于小孔孔径 ($\sim \phi 0.95 \text{ mm}$), 能量计 1 监测刻蚀过程中脉冲能量的变化, 能量计 2 记录每个脉冲的透射能量。通过插入衰减片或移动透镜 L 调节能量密度。用一定能量密度的脉冲刻蚀样品, 能量计 2 的读数达到稳定时, 样品 C₆₀ 膜被刻蚀穿透, 由相应的照射脉冲数和样品厚度求得平均刻蚀速

* 本课题得到上海市科委科学基金的支持。

收稿日期: 1994年8月16日; 收到修改稿日期: 1995年1月13日

率。测试样品的能量透射曲线可以反映样品在刻蚀过程中消融的变化。

2.2 样品制备

C₆₀ 样品用电弧放电、自制的综合提取色层分离装置提纯分离。纯度优于 99% 的 C₆₀ 多晶粉末在真空中蒸镀 C₆₀ 薄膜, 真空度 $\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa, 蒸发温度 ~ 450 °C, 基片是直径为 $\phi 10$ mm、厚度为 1 mm 的石英片。用干涉法测得膜厚约为 250 nm \sim 300 nm。

2.3 刻蚀条件

刻蚀采用 XeCl 准分子激光器, 波长 308 nm, 激光脉宽 40 ns, 光斑直径为 $\phi 0.5$ mm, 刻蚀坑直径 $\sim \phi 0.95$ mm。选用刻蚀激光能量密度有三种: 1) 大于阈值的刻蚀能量密度为 87 mJ/cm²; 2) 阈值附近为 37 mJ/cm², 3) 小于阈值的能量密度为 22 mJ/cm²。

3 实验结果与分析

3.1 能量透射曲线

在空气中测得能量透射曲线如图 2 所示, 透射能量随脉冲次数呈上升态, 可分成三个阶段, 最初 3~4 次脉冲, 透射能量呈指数增长, 随后增长幅度开始减少, 逐步缓慢上升趋于饱和。

3.2 蚀刻速率曲线

图 3 反映了刻蚀速率对刻蚀激光能量函数关系, 测量刻蚀速率采用平均值法, 即记录刻

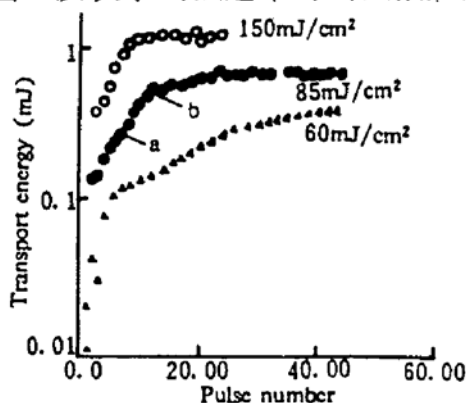


Fig. 2 Plots of the transport energy of C₆₀ film versus incident pulse number for XeCl laser in air

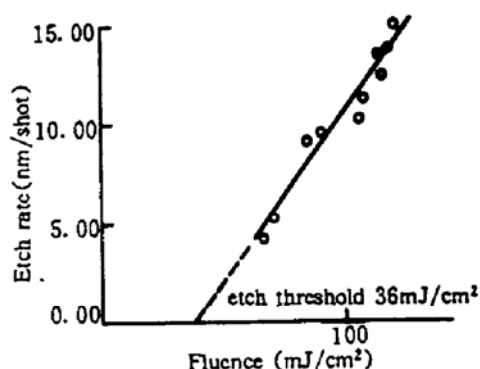


Fig. 3 Plot of etch rate of C₆₀ film versus incident fluence in air

“穿”样品所需脉冲数除以样品厚度。此方法较简单, 但由于准分子激光能量不稳定引起误差较大, 尤其是阈值附近对刻蚀速率的测量实验中样品照射时间长, 样品在刻蚀过程中发生结构变化更使平均值法误差增大, 由图 3 外推得到刻蚀阈值, 在本实验条件下, 阈值约为 36 mJ/cm²。

3.3 真空条件下的刻蚀

由于 C₆₀ 薄膜对氧敏感, 在激光刻蚀条件下会产生光致氧化反应, 图 2 中测得的能量透射曲线与氧参与有关。相同的激光能量密度条件下, 在 1.33 Pa 真空度下测得能量透射曲线如图 4 所示, 线型大致相同。综合测试结果, 在真空中测试的曲线较平滑, 呈指数关系。而在大气中测试的曲线不平滑, 可能与氧的存在有关(图 2、4)。

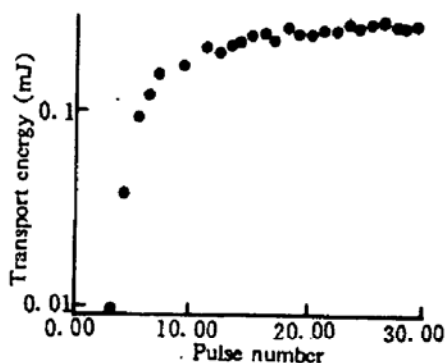


Fig. 4 Plots of the transport energy of C₆₀ film versus incident pulse number in the vacuum

3.4 准分子激光刻蚀 C₆₀ 膜的形貌分析

图 5 展现了 XeCl 准分子激光刻蚀 C₆₀ 膜的透射电子显微镜的形貌照片。图 5(a) 为未经刻蚀的 C₆₀ 膜基体的形貌照片。图 5(b) 为高于阈值的能量条件下 (87 mJ/cm²) 刻蚀的 C₆₀ 膜, 产生刻蚀坑形状比较规则, 为圆形, 坑内膜结构与基体膜相似 (见图 5(c))。在阈值附近 (平均能量密度 30 mJ/cm²) 或低于阈值 (能量密度 22 mJ/cm²) 的刻蚀条件下, 蚀坑附近可以看到热效应造成基体膜组织遭受破坏的情况, 照片呈现网状多孔结构 (见图 5(d)、图 5(e))。其原因可能是在高于阈值之上进行刻蚀时, 激光能量密度较高, 温度上升极快, 微区表面的骤然蒸发致使 C₆₀ 膜很快蒸发分解; 而阈值之下的刻蚀过程则不然, 由于能量低, 刻蚀速度较低, 此时热传导起主要作用, 造成蚀坑周围组织的破坏。

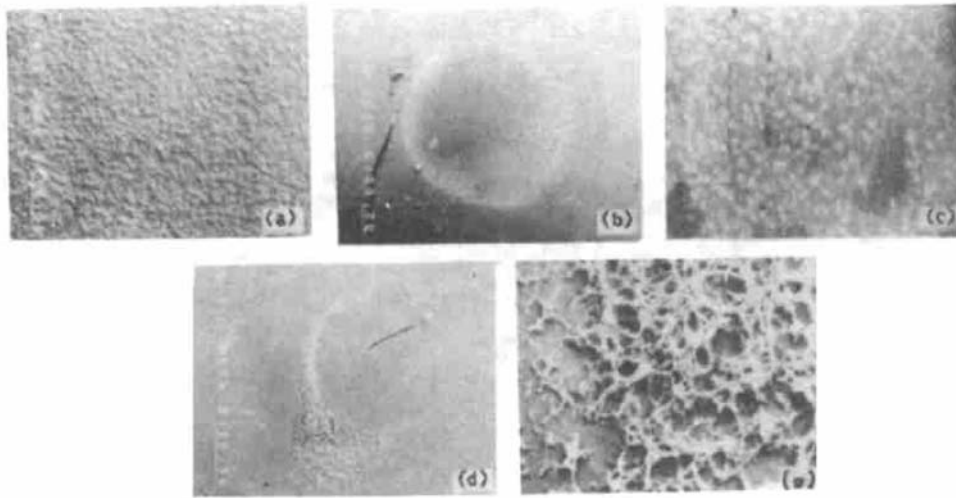


Fig. 5 (a) The TEM Morphological photograph of C₆₀ film before laser ablation (4000×), (b) The TEM Morphological photograph of etch spot resulting from XeCl laser ablation above the threshold (144×), (c) The enlarged image of etch spot of the Fig. 5(b) on the film (4000×), (d) The TEM Morphological photograph of etch spot resulting from XeCl laser ablation below the threshold (400×), (e) Enlarged image of etch spot of the Fig. 5(d) on the C₆₀ film (4000×)

3.5 实验验证

为了探讨准分子激光 (XeCl, 波长 308 nm) 刻蚀 C₆₀ 的机制, 将本实验的结果用经典的 Arrhenius 公式进行了验证^[2, 3]。根据 Arrhenius 公式

$$dy/dt = A \exp(-B/T),$$

式中 dy/dt 为刻蚀速率, B 为刻蚀能量, T 为激光加热表面温升。上式的意义在于刻蚀速率与刻蚀能量呈指数关系, 经对数处理后, 刻蚀速率与 B 呈线性关系。对照本实验图 3 同样看到了大致的线性关系。

结 论 Arrhenius 公式基于激光加热蒸发的假设, 综合本实验中形貌分析的结果, 刻蚀过程所反映出的热效应是可以肯定的。作者认为激光刻蚀过程是一个激光加热作用为主体的过程。由于能量集中, 温升极快, 蒸发过程表现为微区瞬时完成, 热效应不易觉察, 故人们通常称激光刻蚀为“冷”刻蚀。至于刻蚀过程中的光化学效应由于实验中未予测试, 故不作探讨。

作者感谢曹根娣同志为样品镀膜。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] H. M. Philips, D. Sarkar, N. J. Halas *et al.*, Excimer-laser-induced electric conductivity in thin-film C₆₀. *Appl. Phys. A*, 1993, 57(2): 105~107
- [3] James H. Brannon, Karen W. Brannon, Ultraviolet photoetching of copper. *J. Vacuum. Sci. & Technol. B*, Septat, 1989, 7(5): 1275~1883

Excimer Ultraviolet Laser Ablation of C₆₀ Films and Its Morphology Analysis

Xie Yanyan · Wu Zhengliang Ning Dong Lou Qihong
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Li Jin Cao Jiwen
(Shanghai Institute of Material, Ministry of Machinery Industry, Shanghai 200437)

(Received 16 August 1994; revised 13 January 1995)

Abstract In this paper, experimental study on excimer XeCl (308 nm) ultraviolet laser ablation of C₆₀ films and their morphology analysis are reported. A possible mechanism is presented on the basis of the morphology analysis.

Key words fullerenes, thin film, laser ablation.