

文章编号: 1001-3806(2016)01-0136-05

激光诱导化学液相沉积 Fe 膜的研究

侯占杰, 唐 星, 罗穆伟, 王 振, 李运波, 朱玉斌*

(上海大学 材料科学与工程学院 电子信息系, 上海 200436)

摘要: 为了沉积出表面平整、尺寸精确、沉积区域具有可选择性的 Fe 膜, 采用 YAG 固体激光器, 以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为液相前驱体, 利用一定厚度的石英片减少副产物, 在激光功率密度为 $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 、激光频率为 2.5kHz、激光扫描速率为 300mm/s、激光重复扫描次数为 200 次的条件下, 沉积出表面平整性较好、并且具有一定厚度的 Fe 沉积层。通过测试分析发现, 沉积层表面质量受激光功率密度影响较大; 激光功率密度是影响到沉积层能否沉积以及沉积厚度的重要参量。结果表明, 通过激光诱导, 以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为前驱体, 可以实现铜表面的 Fe 膜的沉积。

关键词: 激光技术; 化学液相沉积; 副产物; 激光功率密度; 沉积层厚度; $\text{Fe}(\text{CO})_5$

中图分类号: O644.18 文献标志码: A doi: 10.7510/jgjs. issn. 1001-3806. 2016. 01. 020

Study on laser-induced chemical liquid deposition Fe film

HOU Zhanjie, TANG Xing, LUO Muwei, WANG Zhen, LI Yunbo, ZHU Yubin

(Department of Electronic Information, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract: To deposit Fe film with smooth surface, accurate dimension, deposition area of optional nature, a YAG solid-state laser was used, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was used as liquid precursor and a certain thickness quartz plate was adopted to reduce byproducts. At the condition of laser power density of $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$, laser frequency of 2.5kHz, laser scanning speed of 300mm/s and scan repetition of 200 times, a Fe layer in a certain thickness was deposited with better surface flatness. Experimental results show that laser power density influences surface quality of deposition layer stronger. Laser power intensity is one of the most important parameters determining whether the layer is deposited or not and the thickness of the layer. The results show that by laser-induced and using $\text{Fe}(\text{CO})_5$ as precursor, Fe film deposition can be achieved on copper surfaces.

Key words: laser technique; chemical liquid deposition; byproduct; laser power density; deposition layer thickness; $\text{Fe}(\text{CO})_5$

引言

激光特有的光作用、热作用和等离子体效应^[1]使其在加工技术中占有重要地位。在激光加工技术中, 激光诱导化学液相沉积相对来说是一种起步较晚、但发展较快的激光加工技术。与激光诱导化学气相沉积相比, 激光液相沉积有成本低、沉积速率快等特点。

据报道, 美国 Textron 公司于 1993 年最先提出了激光诱导化学液相沉积这一概念^[2], 并生产出接近理论密度的圆盘。国内有关激光诱导液相沉积的研究几乎和国外同时起步, 最早开始这一研究并且有一定成果的主要有上海交通大学国家模具计算机辅助设计工程研究中心的 LIU 等人^[3-4]以及华中科技大学激光技术国家重点实验室的 CHEN 等人, 他们利用 CO_2 激光

作者简介: 侯占杰(1985-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光加工化学沉积金属。

* 通讯联系人。E-mail: ybzhu@shu.edu.cn

收稿日期: 2014-12-18; 收到修改稿日期: 2015-01-20

器对诱导化学液相镀铜做了研究^[5-9]。近年来, 利用该技术在半导体领域薄膜的制备和机理研究也有大量文献的报道^[10-11]。

然而, 激光化学液相加工也有一定局限性。如果采用较为简易的加工装置, 则对反应的液相前驱体的化学性质有一定要求。如果前驱体化学性质过于活泼, 则会产生大量副产物, 影响沉积薄膜质量, 有时甚至由于副产物过多, 造成反应无法进行或者无法持续进行, 从而无法沉积出薄膜或者使薄膜变性。通过改变加工和处理工艺可以减少或者避免副产物的出现, 如通入保护气防止副产物产生, 或者通入反应气体与副产物发生反应, 以及采用真空操作环境等。但这些手段增加了加工的复杂性, 增加了成本, 难以体现液相沉积工艺简单、成本低的优势。本文中采用 YAG 激光器激光诱导化学液相沉积的加工方式, 以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为反应前驱体, 在液相上附加透明石英片控制副产物的产生, 通过对基底的局部瞬时加热, 实现液相的五羰基铁受热分解, 并在 Cu 基底表面实现沉积。同时对比

了不同激光功率密度条件下沉积薄膜表面质量，并对基底和液相之间能量的吸收和传导机理进行了简单的分析。

1 实验方法与设备

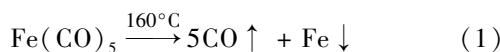
实验中选用波长 1060nm 的 YAG 钇铝石榴石脉冲激光器，激光频率为 30kHz，扫描速率为 300mm/s，以五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为反应前驱体，在 Cu 基底上扫描出所设计图形，本实验以矩形为例。

Cu 基底尺寸为 $200\text{mm} \times 100\text{mm} \times 5\text{mm}$ ，经过砂纸打磨后进行丙酮超声洗和酒精超声洗去油，最后用双氧水中浸泡一段时间完成其表面活化。

2 实验结果与讨论

2.1 实验过程中副产物的控制

本实验中激光起热源作用，利用激光加热 Cu 基底，基底受热升温，同时基底上部的液相吸热，当温度达到五羰基铁的分解温度时，开始出现分解出 Fe，并同时释放气体。具体反应方程式为：



$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 常温下为液体，化学性质活泼，遇热气化分解出 Fe 和 CO，遇光分解成 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ，可自燃、遇明火可爆炸等。因为会产生较多的副产物，所以利用激光诱导进行化学液相沉积有一定困难，因此目前 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 通常作为化学气相沉积的前驱体^[12]。本实验中通过采用一定厚度的石英片加盖在液相表面，隔绝实验环境中的氧气影响，并控制石英片、液面和基底的距离，有效地减少了副产物的产生。

没有石英片覆盖的基底由于接收激光的能量，温度迅速累积并开始升高，激光重复扫描几十次之后，很快与周围的氧气发生反应，得到是 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 自燃之后的氧化物，而且由于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 自燃同时释放大量热量，会造成剩余的大部分甚至全部的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 自燃，从而无法完成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的分解 Fe 的沉积实验，因而无法得到沉积照片。图 1 是在液相 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 上添加石英片后，激光功率密度分别为 $1.0 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ 、激光频率为 2.5kHz、扫描速率为 300mm/s、重复扫描 200 次时，所得到的沉积层的金相显微镜表面形貌照片。

从图 1 中可以看出，在激光功率密度分别为 $1.0 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ 情况下，Cu 基底表面都出现了沉积层。但是非沉积层以及沉积层上依然都有絮状的副产物的存在，经 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析主要为 Fe_2O_3 ，这可能是 Cu 基底表

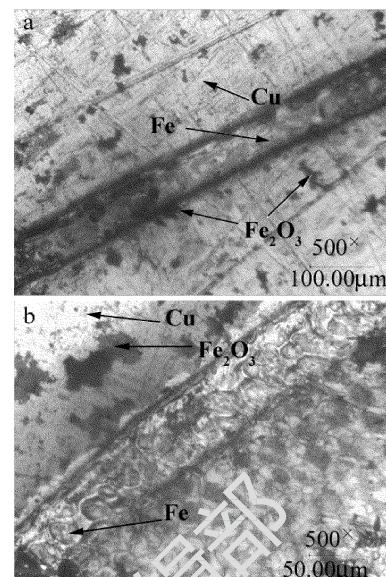


Fig. 1 Metallographic microscope picture of laser-induced chemical liquid deposition Fe film with quartz plate
a—power density of $1.0 \times 10^6 \text{W/cm}^2$ b—power density of $1.25 \times 10^6 \text{W/cm}^2$

面由于内部附着部分氧气分子或者液体内部也有部分氧气的存在，或者是 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解产生的 CO_2 在缝隙的排出过程中也会有氧气的补充进入。 Fe_2O_3 在沉积层与非沉积层周边分布最多，这主要是因为这一区域的温度波动比较大，沉积层相对与非沉积层而言，温度一直处在较高状态，而远离激光扫描的非沉积层区域温度一直保持室温，只有在沉积层和非沉积层过渡处温度起伏大，造成周边的少量氧气的流动剧烈，因此易产生含氧的副产物。同时，通过实验可以观察到，不同的激光功率密度下，副产物没有明显地减少或者增加，只是功率密度偏大的时候，絮状物的团聚面积较大。

另外，由于激光功率密度不同，两个沉积层的得到的单次扫描宽度也有所不同，这与 CHEN 等人有关“激光束作用下，金属颗粒在基底表面进行纵向沉积和横向沉积”的分析一致^[7]。激光功率密度增加，基底获得的能量增加。由于能量会发生纵向和横向两个方向的梯度变化，从而在横向方面，基底通过热传导向平行于基底表面的周边传递，并以激光点为中心向两边呈梯度递减。随着激光功率密度的提高，位于激光中心点的基底吸收的能量增加，使得其两边区域能够达到 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 受热分解的温度阈值（约为 160℃）的范围变大，从而得到较宽的沉积层。

2.2 激光功率密度对沉积层表面形貌的影响

激光功率密度是影响激光加工工艺的一个重要参数^[13]，激光诱导化学液相沉积对激光功率密度的变化比较敏感，控制不得当通常难以达到想要的表面质量，本实验仅在功率密度为 $0.75 \times 10^6 \text{W/cm}^2 \sim 1.25 \times$

$10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 情况下得到了较为理想的沉积试样。图 2a ~ 图 2c 是在激光频率为 2.5kHz、激光扫描速率为 300mm/s、重复扫描次数为 200 次、激光功率密度分别为 $0.75 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.0 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 时的金相显微图, 图 2d 是 3 种不同激光功率密度下的 XRD 分析图。

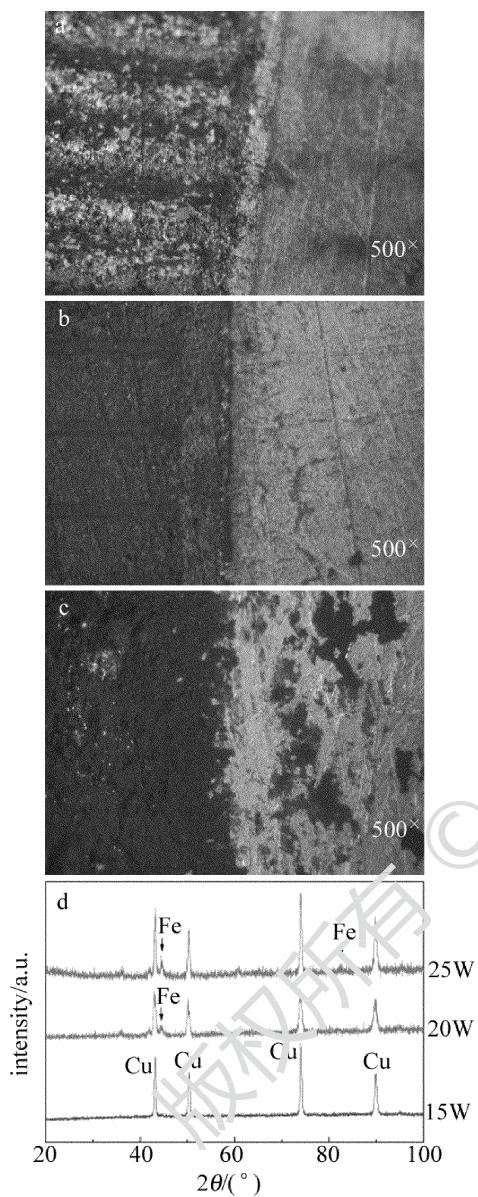


Fig. 2 Surface appearance at different laser power and XRD component analysis
a—power density of $0.75 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ b—power density of $1.0 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ c—power density of $1.25 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ d—XRD component analysis

从图 2a ~ 图 2c 中看出, 3 种不同激光功率密度条件下, 可以观察到沉积区域和未沉积区域之间的界限明显, 不过在未沉积区域中, 靠近分界线的地方也有少量沉积物零散的分布。沉积层的沉积物多以颗粒状存在, 并会发生颗粒的团聚现象。图 2d 中的 XRD 分析表明, 在 $1.0 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 情况下,

可以检测到 Fe 峰的存在, 而在激光功率密度为 $0.75 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 时并没有检测到 Fe 峰的存在, 这可能是由于 Cu 衬底峰过强, 影响了 Fe 峰的检测。激光功率密度为 $0.75 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 能量过低, 得到的 Fe 沉积层过薄过少, 因此难以检测到 Fe 峰的存在。

还可以发现, 图 2a 中激光功率密度偏低, 基底获得的能量过少, 只有少量的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 发生分解反应进行不够充分, 仍然可以观察到部分裸露的 Cu 基底表面。而且需要指出的是, 在吸收能量不够的情况下, 试图通过多次重复叠加扫描以达到能量累积, 从而使得反应发生的设想是不成立的。低激光功率密度条件下, 即使提高重复次数, 依然无法实现沉积^[3]。这是因为在低能量状态下, 基底向周围热传导损耗的能量速率要远远大于基底获得的激光能量的速率, 因此温度很难达 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的分解温度, 反应发生困难。另外, 基底的热传导性很大程度上影响了实现沉积所需的小激光功率密度阈值。传导性好的基底, 能量损耗快, 因此, 同样情况下所需要的实现沉积的最小激光功率密度阈值要高些。

图 2b 中激光功率密度为 $1.0 \times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 可以看到明显的激光扫描面和未扫描面。这里两个界面的分割清晰, 沉积层表面平整, 颗粒大小均匀、规则, 分布致密。激光照射产生的热量适中, 有助于金属原子的表面扩散过程, 使沉积层原子有着较为整齐的排列。

图 2c 中激光功率密度过高, 沉积层表面质量变差, 出现较大的高低落差, 沉积厚度分布不均匀。沉积的表面轮廓不十分规则, 这主要是脉冲激光能量波动造成的。能量波动造成形成颗粒大小不一, 很多较小的 Fe 颗粒聚集在一起形成较大的颗粒, 并不断聚集。另外, 激光功率密度过大, 基底吸收能量过高, 短时升温梯度大, 容易造成基底因热应力而产生微裂纹, 破坏沉积层物理性能^[14]。

有关激光功率密度产生能量的吸收机理的问题, 大部分学者认为是基底首先吸收热量, 而后通过热传导传递给液相反应前驱体, 处在基底加热区的反应液相分子受热发生分解, 形成自由原子, 聚集在基底表面成为薄膜生长的核心。很多实验的结果中出现薄膜和基底互溶的情况可以验证这一机理, 并得到了很多学者的认可^[15]。而华中科技大学的 LIU 认为, 液相前驱体首先吸收热量, 发生反应, 靠近基底的液相同时传导热给基底, 促进反应生成的原子在基底的沉积, 如果液相过厚, 那么几乎所有的能量都被液相吸收, 则到达基底的能量过少, 难以实现沉积^[5]。笔者通过在液相上覆盖石英片沉积后发现, 石英片接触液相前驱体的一面也出现了黑色物质, 应该是液相前驱体受热分解后

的自由原子向石英片处运动而在石英片处形核沉积。故认为 LIU 的观点有其合理性,但同时认为激光诱导液相沉积包含复杂的化学过程和物理过程,同时还有光化学的过程参与,因此是比较复杂的过程,两种说法均有其合理性。

2.3 激光扫描重复次数对沉积层表面形貌和沉积层厚度的影响

根据第 2.2 节中的实验结果,选定激光功率密度为 $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 、频率为 2.5kHz,分别利用激光进行 200 次和 1000 次的重复扫描,考察通过激光的重复扫描,查看沉积层表面质量和沉积层厚度的变化。图 3 为不同重复扫描次数下,沉积层内部的表面形貌的金相显微照片。

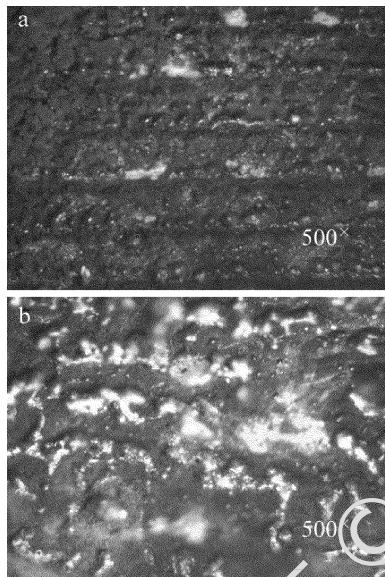


Fig. 3 Surface appearance of different scanning repetition times
a—200 times b—1000 times

从图 3 中可以看出,提高重复扫的次数,能量的累积开始增加,基底获得的能量大多于损耗的能量,积累的能量过高,会造成沉积出的 Fe 层的熔融,使原有的沉积被破坏,造成无法实现厚度的增加。同时,过高的激光功率密度所产生的能量超过铜基底的损伤阈值,造成基底的重熔,这样造成基底和沉积层的互溶,虽然这种互溶可以提高沉积层与基底的结合力,但沉积层表面质量开始变差,某些地方还出现了凹坑,同样也使得沉积层在厚度上难以增加。图 4 是沉积试样在激光功率密度为 $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 、频率为 2.5kHz, 分别利用激光进行 200 次和 1000 次的重复扫描后,沉积层内部放大 1000 倍后的金相显微镜测量到的高度变化图。

通过图 4 可以看出,忽略图 4b 中右下部分凸起的点对整体高度的影响,激光重复 200 次扫描和 1000 次扫描在高度上相差不到 $1\mu\text{m}$, 并没有实现厚度上成倍

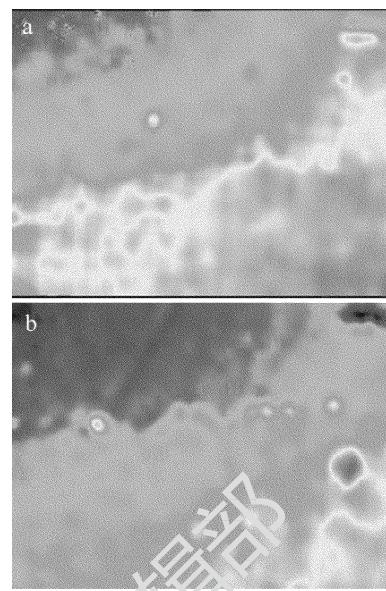


Fig. 4 Altitude variation at different repetition times
a—200 times b—1000 times

的增加,再次证明增加激光重复次数,在该条件下并无法显著提高沉积层厚度,反而造成沉积层表面的破坏。图 5 为激光功率密度为 $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 、激光频率为 2.5kHz、扫描速率为 300mm/s、激光扫描重复次数为 200 次时的沉积试样照片。

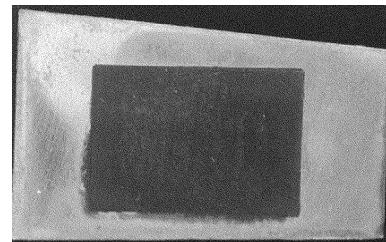


Fig. 5 Deposition sample at laser power density $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$, laser frequency 2.5kHz and scan speed 300mm/s after 200 repetition times

3 结 论

利用 YAG 固体激光器,以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为液相反应前驱体,在一定激光参量下,通过激光诱导化学气相沉积,可以在 Cu 基底上沉积出表面质量良好的 Fe 薄膜。激光功率密度是所有影响参量中决定沉积效果的最重要因素之一,在激光功率密度一定情况下,增加激光扫描重复次数,并不能有效提高沉积层的厚度,并且还会影响沉积层表面质量。激光诱导化学气相沉积包括复杂的物理和化学过程,液相和基底都有首先吸收能量升温的可能性。另外,通过反应液相上附加一定厚度的石英片,方法简单易操作,可以有效减少副产物的产生。采用这种简易的操作方式,通过 Fe 膜的成功沉积,对于一系列碳基类金属化合物的液相沉积有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] ABUDUREXITI A,ZAKIR A,TUNIYAZI P. Effect of laser power density on self-generated magnetic field and electron thermal conduction [J]. *Laser Technology*,2013,37(1):134-138(in Chinese).
- [2] LI C J,MA B X,JIN Z H. A review of chemical vapor deposition/infiltration technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,1999,22(1):54-58(in Chinese).
- [3] LIU L B,ZHAO Y,LIU M H,*et al.* Three-dimensional microfabrication by laser-induced chemical deposition[J]. *Applied Laser*,2002,22(2):160-164(in Chinese).
- [4] LIU L B,ZHAO Y,LIU M. Laser-induced selective deposition of copper on common glass from solution[J]. *Laser Journal*,2002,23(3):51-52(in Chinese).
- [5] LIU J G,CHEN C H, ZHENG J S. Study of CO₂ laser induced liquid-phase local deposition technique[J]. *Chinese Journal of Lasers*,2003,30(9):859-863(in Chinese).
- [6] LIU J G,CHEN C H,ZHENG J X. Mechanism of CO₂ laser-induced liquid deposition of silver[J]. *Laser Journal*,2004,25(4):82-84(in Chinese).
- [7] CHEN C H,LIU J G. The mechanism of CO₂ laser-induced metal deposition from aqueous solution[J]. *Laser Technology*,2005,29(8):383-385(in Chinese).
- [8] AO Y H,HU S L, LONG, *et al.* Study on pulsed laser deposition technology[J]. *Laser Technology*,2003,27(5):453-459 (in Chinese).
- [9] LIU J G,CHEN C H,ZHENG J X. Experimental study of CO₂ laser induced locally chemical depositions of copper[J]. *Laser Technology*,2003,27(1):16-18(in Chinese).
- [10] WANG Z M,JI M,ZENG X Y. Study on deposition mode and rate in pulsed laser deposition of Al film[J]. *Laser Technology*,2006,30(3):265-310(in Chinese).
- [11] GONG Y Sh,TU R,GOTO T. High-speed deposition of oriented TiN_x films by laser metal-organic chemical vapor deposition[J]. *Journal of Inorganic Materials*,2010,25(4):391-395(in Chinese).
- [12] YAMPAREDD E,KOVACEVIC R. Synthesis and characterization of laser-based direct metal deposited nano-particles reinforced surface coatings for industrial slurry erosion applications[J]. *Surface & Coatings Technology*,2008,202(10):1951-1965.
- [13] QIU X W. Microstructure and properties of laser transformation hardening layer on 1Cr18Ni9Ti[J]. *Laser Technology*,2011,35(3):425-432(in Chinese).
- [14] SUN K,ZHAO Y,ZHANG C P,*et al.* Pulsed Nd:YAG laser induced chemical deposition of Ag[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*,2002,23(4):391-393(in Chinese).
- [15] WANG C C,MA J,BI A G,*et al.* Microstructures and properties of molybdenum coating prepared by chemical vapor deposition[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*,2005,26(3):51-54(in Chinese).