

文章编号: 1001-3806(2011)05-0708-04

## KrF 准分子激光刻蚀 PMMA 研究

马美娟<sup>1</sup>, 张运海<sup>1</sup>, 满宝元<sup>2</sup>

(1. 菏泽学院 物理系, 菏泽 274015; 2. 山东师范大学 物理与电子科学学院, 济南 250014)

**摘要:** 为了研究准分子激光刻蚀聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的内在机理, 将波长为 248nm 的 KrF 准分子激光垂直照射到 PMMA 材料表面, 改变激光能量和脉冲数目, 在大气背景下进行实验, 照射后样品的表面形貌及化学结构用扫描电子显微镜(SEM)、3 维形貌分析仪、X 射线光电子能谱(XPS)等手段进行分析。SEM 测试表明, 在刻蚀区域出现孔状结构, 说明刻蚀过程中有气体成分产生。XPS 测试表明, 激光照射后 C1s 峰的强度减弱而 O1s 峰增强, 据此推测 PMMA 侧链上的甲基被刻蚀掉且空气中的 O<sub>2</sub> 参与了反应。另外还研究了激光能量和脉冲数目对刻蚀率和表面粗糙度的影响。结果表明, 随着激光能量和脉冲数目增加, 刻蚀率和粗糙度并不是一直呈现递增的趋势。

**关键词:** 激光技术; 光与物质相互作用; 激光刻蚀; 高分子聚合物; 有机玻璃

中图分类号: TN249 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.1001-3806.2011.05.035

## Research of PMMA etched by KrF excimer laser

MA Mei-juan<sup>1</sup>, ZHANG Yun-hai<sup>1</sup>, MAN Bao-yuan<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Heze University, Heze 274015, China; 2. College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

**Abstract:** In order to research the internal mechanism of interaction between excimer laser and polymethylmethacrylate (PMMA), the surface of PMMA was vertically irradiated by KrF excimer laser at wavelength of 248nm, and the experiment was completed in atmosphere through changing laser energy and pulse number. The treated PMMA was analyzed with many methods, for example scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. The results of SEM indicate that a lot of apertures can appear at the irradiated surface of PMMA. The phenomenon means that some gas is given out when excimer laser irradiates PMMA. The results of XPS show that peak intensity of C1s decreases but peak intensity of O1s increases, so the methyls of PMMA are etched and O<sub>2</sub> in atmosphere attends the reaction. Besides, the research on the etching rate and the roughness indicates they do not always increase when laser energy and pulse number increase.

**Key words:** laser technique; interaction between light and matter; laser etching; high polymers; polymethylmethacrylate

## 引言

近年来, 由于人们对小型电子产品和微电子器件的需求日益增长, 使得聚合物材料的精密处理日渐成为激光在工业应用中发展最快的领域之一<sup>[1-5]</sup>。20 世纪 70 年代, 准分子激光器发展起来, 它作为一种新的气体激光器, 其波长较短(157nm ~ 351nm), 工作方式脉冲式, 脉宽一般为 10ns 至数十纳秒, 输出功率可达 10<sup>7</sup>W 以上, 且使用寿命长、性能稳定。当准分子激光照射到聚合物表面后, 高能量的紫外光子可以直接破坏高聚物的分子键而引起光分解反应, 因而, 准分

子激光可以有效地对高分子聚合物实现无损伤的直接刻蚀, 被公认为是处理聚合物材料的理想工具。

但是, 由于大多高聚物自身的结构非常复杂, 在激光照射过程中聚合物分子结构以及材料的形状都会以多种方式发生变化, 目前, 人们对聚合物材料表面激光改性及刻蚀的具体机理尚不很清楚, 尤其是激光照射后材料表面化学结构的改变, 因而有必要作进一步的研究。本实验中选取有机玻璃 (polymethylmethacrylate, PMMA) 作为研究对象, 它是由甲基丙烯酸甲酯 (CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>3</sub>) 聚合而成, 具有很高的透明度, 且易于机械加工, 是平常使用的玻璃的替代材料, 在工业生产、日常生活以及医药等行业应用非常广泛。

作者在大气背景下改变激光能量和脉冲数目进行多次重复实验, 处理后的样品用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、3 维形貌分析仪、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等多种手段进行分析测量, 所获得的结果对

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2008A16); 菏泽学院科研基金资助项目 (XY09WL02)

作者简介: 马美娟 (1980-), 女, 助教, 现从事量子光学及理论物理研究。

E-mail: winter4686@sina.com

收稿日期: 2010-12-13; 收到修改稿日期: 2010-12-30

于正确理解和把握准分子激光对 PMMA 的刻蚀机理,以及深入了解激光与聚合物材料相互作用的内在机理具有重要的理论意义和实际应用价值。

## 1 实验方法

实验装置见参考文献[6],所使用的激光器为 LPX305iF 型准分子激光器,工作物质为 KrF,波长 248nm,脉宽 30ns,最高单脉冲能量 1200mJ,激光重复频率在 1Hz~50Hz 之间。从激光器发出的激光光斑大小约为 35mm×16mm,出射后经掩膜、反射镜、物镜等一系列装置后直接照射到位于物镜焦点的样品上,并通过调节激光器能量和脉冲数目进行多次重复实验。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 表面形貌的观察

图 1 是通过扫描电镜观察到的不同能量密度  $w$

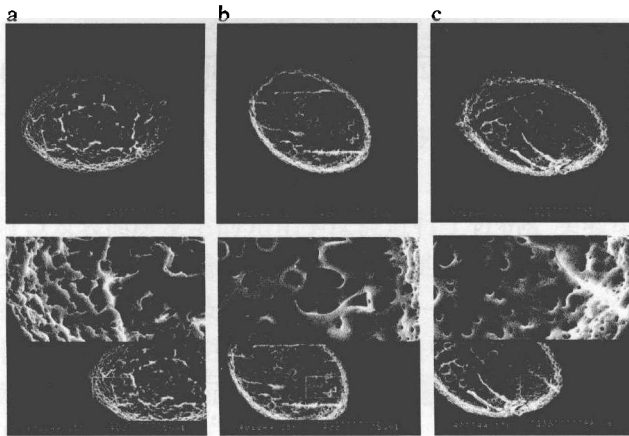


Fig. 1 Surface microstructure of PMMA from SEM ablated by excimer laser with different energy densities

a— $w = 2.9 \text{ J/cm}^2$  b— $w = 7.4 \text{ J/cm}^2$  c— $w = 13.2 \text{ J/cm}^2$

下单脉冲 KrF 激光照射 PMMA 后的扫描电镜图片,图 1a、图 1b、图 1c 中下面的图为上图分屏后局部放大的结果。从扫描电镜的观察结果可以看到,激光未照射区域样品的表面非常光滑平整,激光照射后,刻蚀区域呈椭圆形,且椭圆区域的底部刻蚀较深,而刻蚀区边沿出现层状结构,这是由入射激光的能量分布决定的, KrF 准分子激光束为近似椭圆形的平顶高斯光束,越靠近中心激光能量密度越大,而激光束的边沿激光能量密度的梯度较大,因此,由边沿向中心刻蚀逐渐加深,造成刻蚀区域边沿出现层状结构。随着激光能量的增加,刻蚀区内出现越来越多的孔状结构,这一现象非常重要,说明在准分子激光照射 PMMA 的过程中有气体成分产生。激光的高能量会在很短的时间内使刻蚀区域达到沸腾状态,同时高能量的紫外光子会使 PMMA 的化学键发生断裂并与大气背景中的  $\text{O}_2$  相互作用生成甲烷、 $\text{CO}_2$  等气体产物,这些气体分子从沸腾

的材料表面钻出,激光照射后材料表面迅速冷却,于是便出现了这些来不及弥合的小孔。这些气体分子的产生充分说明在激光照射时有光化学反应发生。

### 2.2 表面粗糙度和刻蚀率的测量

2.2.1 表面粗糙度 图 2 是表面粗糙度参量  $R_a$  (轮

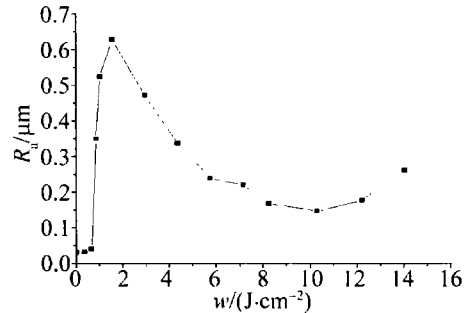


Fig. 2 The dependence of roughness on incident laser energy density

廓算术平均偏差)随入射激光能量的变化。从图中可以看出,在激光能量密度较小时,表面粗糙度并不发生明显的变化,而当能量密度增加到约  $0.65 \text{ J/cm}^2$  后,粗糙度开始急剧增大,在能量密度达到  $1.54 \text{ J/cm}^2$  时,粗糙度最大,之后随着入射激光能量密度继续增加粗糙度开始迅速减小,在能量密度超过  $6 \text{ J/cm}^2$  以后,减小的幅度逐渐趋于缓慢,并在能量密度到达  $10 \text{ J/cm}^2$  以后开始略有回升。一般认为 248nm 准分子激光刻蚀 PMMA 的能量阈值在  $0.65 \text{ J/cm}^2$  左右<sup>[7]</sup>,只有激光能量超过这个阈值才会发生明显的刻蚀现象,所以能量密度到达  $0.65 \text{ J/cm}^2$  后粗糙度增大很快。在激光能量密度为  $1.54 \text{ J/cm}^2$  时,PMMA 表面附近已经有高温高密度的等离子体产生,由于受到背景气体的强烈束缚,形成激光自持暴轰波,从而造成对激光能量的强烈吸收,因此到达样品的激光能量反而下降,导致 PMMA 的粗糙度降低。激光能量越大,所形成的暴轰波越强烈,等离子体对激光吸收越厉害,到达材料表面的能量越少,粗糙度就越低。但是,随着激光能量的持续增加,等离子体对激光能量的吸收逐渐接近饱和,在达到饱和值  $10 \text{ J/cm}^2$  之后激光能量密度继续增加时,粗糙度又开始缓慢回升。粗糙度降低的另外一个原因是随着刻蚀的进行材料表面距离激光束的腰点越来越远,从而使到达刻蚀区的激光能量降低。

2.2.2 刻蚀率的测量 刻蚀率是指单个脉冲的平均刻蚀深度,平均刻蚀率  $v_a = h/N$ ,其中,  $h$  为刻蚀深度,  $N$  为激光脉冲个数。图 3 为 10 个脉冲时 PMMA 的刻蚀率随入射激光能量密度的变化情况,从图中可以看出,只有当激光能量密度大于刻蚀阈值即  $0.65 \text{ J/cm}^2$  时,才会有明显的刻蚀,在激光能量密度超过  $1.54 \text{ J/cm}^2$  后,随着激光能量密度的增加,刻蚀率反而下降,这与粗糙度的测试结果一致,主要是由于等离子体羽

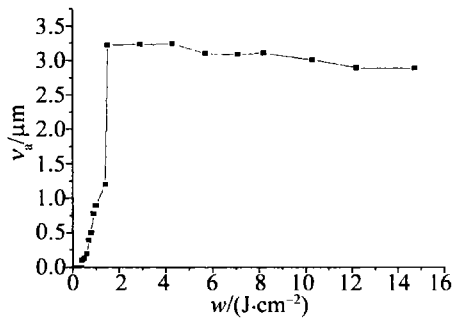


Fig. 3 Etching rate vs. different laser energy density (10pulse)

辉对激光能量的强烈吸收造成。

而当入射激光能量不变而脉冲数增加时,刻蚀率也是缓慢降低(见表1),这是因为随着脉冲数的增加,材表面逐渐远离光束腰点<sup>[8]</sup>,因而到达材料表面的激光能量密度降低,单脉冲的刻蚀深度减少。

Table 1 Dependence of etching rate  $v_a$  on different pulse number ( $w = 14.71 \text{ J/cm}^2$ )

pulses	1	5	10	5	20	30	40	60
$v_a/\mu\text{m}$	2.930	2.904	2.893	2.898	2.892	2.894	2.870	2.848

### 2.3 XPS 测试结果及分析

图4是激光照射前后PMMA的XPS谱比较,图中

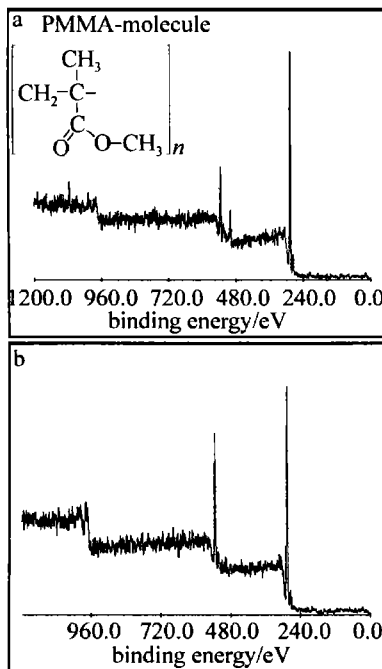


Fig. 4 The XPS spectrum of PMMA  
a—virginal b— $w = 13.2 \text{ J/cm}^2$

横坐标表示元素结合能,纵坐标为峰的相对强度。激光照射前两条较强的谱线分别是氧元素的1s谱线(在532.7eV附近)和C的1s谱线(在287.9eV附近),结合能大约在1072eV与498eV处的峰则属于Na的1s光电子峰与Na的俄歇电子峰<sup>[9]</sup>,这是由在PMMA的工业加工过程中引入的表面污染所致,因为在激光照射后这些峰已经观察不到了。对比激光照射前后的XPS谱可以看出,激光照射后O1s峰明显增强而C1s

峰减弱。PMMA的侧链上含有两个甲基,它们分别通过C—C键和C—O键结合,C—C键的键能在3.33eV,C—O键的键能在3.27eV,而248nm的KrF准分子激光单光子能量大约为5.01eV,因而激光照射很容易使侧链上的甲基刻蚀掉并与照射时产生的氢自由基(C—H键被破坏)结合生成甲烷气体放出,从而导致C的含量减少。当然,C—O键也可能被破坏或者整个含氧侧链被刻蚀掉,使O的含量减少,但刻蚀所产生的空位自由基又很容易与背景空气中的氧气反应,使得O元素的含量有所增加<sup>[10]</sup>。

图5是经过谱峰分离后得到的C1s电子谱线,

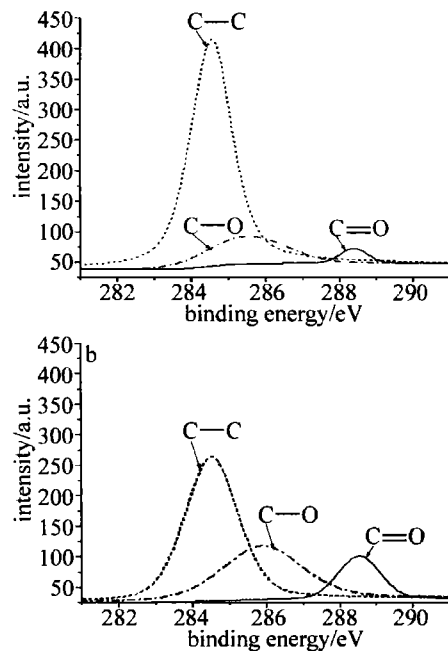


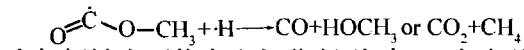
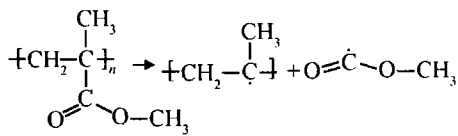
Fig. 5 The XPS spectrum of C1s  
a—virginal b— $w = 22.0 \text{ J/cm}^2$

从图上可以看出,C1s峰主要由3个峰组成,分别对应C元素存在的3种化学环境:C—C,C—O和C=O。激光照射后,尽管C—C和C—O都受到破坏,但由于背景气体中氧气的参与,使得与O结合的C1s峰有所增强,而与C—C键对应的C1s峰减弱。另外,对比激光照射前后的XPS数据还发现,C—C中的C1s电子峰位基本没有变化,而与O结合的C的1s电子峰明显向高结合能方向移动,这可能是由于在激光照射过程中生成的CO<sub>2</sub>气体有部分滞留在PMMA中或者被PMMA表面吸附,CO<sub>2</sub>中由于具有两个稳定的C=O双键,因而使C1s的峰位向高能方向移动。

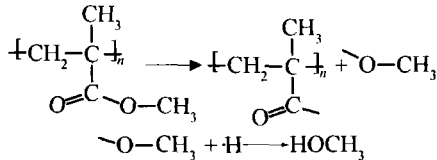
### 3 光化学反应分析

一般情况下,高聚物侧链上的化学键比主链化学键更容易被破坏<sup>[11]</sup>,高能量的紫外光子可以使PMMA发生完整的侧链断裂,断裂的侧链与背景气体和激光照射所产生的其它自由基(例如氢基)相互作用生成

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等气体:



含氧侧链也可能发生部分断裂,与 H 自由基结合生成易挥发的甲醇(HOCH<sub>3</sub>):



同时,与主链结合的一CH<sub>3</sub>支链断裂后也会产生甲烷(CH<sub>4</sub>)气体。总之,由于含氧支链的完全或部分断裂导致 PMMA 中的 C 元素以气体形式释放出去,因此实验中观察到 C1s 电子峰强度减弱。而断裂后的空位很可能由背景气体中的 O 来填补从而导致 O1s 峰增强。

#### 4 结论

研究了 PMMA(有机玻璃)经 KrF 准分子脉冲激光烧蚀后表面形貌及化学结构的改变,并对刻蚀率、粗糙度以及表面所发生的光化学反应进行了分析。实验结果表明,在激光照射过程中,高能量的紫外光子可以直接破坏 PMMA 的支链化学键,形成一些分子碎片和气体产物,这些气体在溢出表面的过程中产生孔状结构。利用 3 维形貌分析仪对刻蚀率和粗糙度进行了测试,发现随着激光能量密度和脉冲数的增加,刻蚀率和表面粗糙度并不是一直增加。通过比较照射前后 PMMA 的光电子能谱,发现激光照射使样品表面 C 的含量减少而 O

的含量有所增加,据此推测 PMMA 支链上的甲基被刻蚀并且刻蚀过程中背景气体中的氧气参与了反应。

#### 参考文献

- [1] CHU X M, GU P L, YANG J X. Study on technical parameters of laser welding HDPE plastics[J]. Laser Technology, 2010, 34(1): 116-119 (in Chinese).
- [2] XU R Q, CUI Y P, ZHAO R, *et al.* A ttenuation of laser generated shock waves in Plexiglas[J]. Laser Technology, 2008, 32(3): 225-227, 243 (in Chinese).
- [3] CHEN J, ZHANG Q L, YAO J H, *et al.* Influence of surface roughness on laser absorptivity[J]. Laser Technology, 2008, 32(6): 624-627 (in Chinese).
- [4] LI Y L, WANG W P. Laser interaction with polymers and its applications[J]. Electro-optic Technology Application, 2010, 25(2): 8-13 (in Chinese).
- [5] ZHANG L, LOU Q H, WEI Y R, *et al.* Comparison of etching characteristics of polymers by 193nm and 308nm excimer laser radiation [J]. Chinese Journal of Lasers, 2002, 29(1): 25-28 (in Chinese).
- [6] LIU A H, ZHANG Y H, MAN B Y. Surface modification and ablation of polytetrafluorethylene by excimer laser irradiation [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(7): 1073-1077 (in Chinese).
- [7] ZHU X L, LIU Sh B, CHENG T, *et al.* Analysis of X-ray photoelectron spectroscopy of polymethyl methacrylate etched by a KrF excimer laser[J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22(6): 1526-1529.
- [8] WEI R X, JIANG D Sh, ZHOU Z D. Relationship between average etching velocity and laser pulse energy density during excimer laser direct etching[J]. Optics and Precision Engineering, 2004, 12(2): 231-234 (in Chinese).
- [9] WANG J Q, WU W H, FENG D M. Introduction to electron spectroscopy (XPS/XAES/UPS) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1992: 190-191 (in Chinese).
- [10] ZHAO Zh Y, HOU D Sh, DONG X Ch, *et al.* Research on etching properties of polycarbonate by KrF excimer laser[J]. Opto-Electronic Engineering, 2004, 31(2): 4-7 (in Chinese).
- [11] WOCHNOWSKI C, METEV S, SEPOLD G. UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate[J]. Applied Surface Science, 2000, 154/155(1): 706-711.

(上接第 707 页)

- [3] JI J H, YANG Sh W, XU M, *et al.* Performance analysis of WDM + OC-DMA system[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2004, 15(10): 1197-1200 (in Chinese).
- [4] WU Ch, SHEN Ch B, JI J H, *et al.* Impact of fibers dispersion on BER of FFH-OCDMA systems [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2003, 14(12): 1252-1255 (in Chinese).
- [5] KWONG W C, PERRIER P A, PRUCNAL P R. Performance comparison of asynchronous and synchronous code-division multiple-access [J]. IEEE Transactions Communication, 1991, 39(11): 1625-1634.
- [6] DING Y, PAN W, LUO B, *et al.* Bit error performance analysis of asynchronous OCDM a systems with double optical hard-limiter [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2006, 17(5): 582-586 (in Chi-

nese).

- [7] SONG Y, WANG L. Effect of fiber dispersion on pulse width[J]. Laser Technology, 2008, 32(6): 568-571 (in Chinese).
- [8] WAN X W. The study of multiple access interrupt in optical code division multiplexing access system[D]. Hefei: Anhui University, 2005: 13-17 (in Chinese).
- [9] AGRAWAL G P. Nonlinear fiber optics[M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002: 12 (in Chinese).
- [10] POTASEK M J, AGRAWAL G P. Analytic and numerical study of pulse broadening in nonlinear dispersive optical fibers[J]. Journal of the Optical Society of America, 1986, 3(2): 205-207.