

# 激光诱导等离子体技术(LIBS)在金薄膜加工微检测中的应用研究

袁冬青, 周明\*, 沈坚, 任乃飞, 蔡兰

江苏大学光子制造科学技术中心, 江苏 镇江 212013

**摘要** 薄膜材料微加工是微纳技术、微机电系统、光电子领域的核心技术。文章提出了针对薄膜加工时缺乏有效的质量控制手段,应用激光诱导等离子体(LIBS)技术进行过程表征的方法。研究了脉冲激光微加工过程中等离子体量与激发条件的关系。得出了在低频( $< 20$  Hz)和在确定能量水平条件下,等离子体量相对稳定,不依赖于脉冲次数。在单脉冲条件下,激发等离子体量随着能量的升高而增加。根据等离子体量和元素类别可实现对微加工过程去除量进行实时表征。

**关键词** LIBS; 等离子体; 薄膜; 微加工; 实时控制

**中图分类号:** O53 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2232-05

## 引言

对金属薄膜进行微纳尺度的加工广泛地应用于微电子和微机械设备上,其中主要包括掩膜的修复以及光电器件和MEMS设备的制造<sup>[1]</sup>。激光加工薄膜的机理以及在不同环境下的加工已有报道<sup>[2-6]</sup>,激光加工具有优异性能,其加工精度达到 $1\ \mu\text{m}$ 。但是现在对于薄膜的加工过程缺少有效的控制方法,导致薄膜加工质量很不稳定。尤其当使用纳秒激光加工时,由于激光与材料的作用时阈值不稳定导致加工过程产生较大的偏差。本文对使用激光等离子体光谱(LIBS)技术加工质量的实时控制进行了研究。

LIBS技术在元素定性与定量分析中是一个重要的工具,具有可选性,破坏性小,分辨率高以及可对固态,液态,气态以及浮质材料进行实时分析。从1962年起, Brech<sup>[7]</sup>最先在第十届国际光谱学论文中,提出用红宝石微波激光器诱导产生等离子体的光谱化学法。直到现在这种技术被广泛应用及研究,如环境污染的监测,材料加工的控制等。现在LIBS技术的研究热度不断升高,重点转向提高探测的可靠性,经济性和高精度,以及对各种加工过程的实时监控研究。文中使用LIBS技术来检测激发等离子体的强度,通过对单脉冲不同能量以及一定能量不同脉冲数的情况研究其与等离子体量之间的关系。为实现实时监控薄膜表面微细加工做基础研究。

## 1 理论

激光诱导等离子体(LIBS)工作示意图如图1所示<sup>[8]</sup>。输出激光聚焦到被测物体上,脉冲激光的持续时间一般为10 ns,到达材料表面的功率密度达 $1\ \text{Gw}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,在如此高激光功率密度作用下,被测材料表面很快就会有少量(大约几微克)的物质喷射出来,这个过程称为激光剥离,同时一个寿命很短,具有高舜态温度( $10\ 000\ ^\circ\text{C}$ )的发光等离子体在材料表面形成。在这束等离子体里,剥落材料被分解为离子和原子。在激光脉冲的最后,等离子体以超音速向周围扩散快速冷却,同时处于激发态的原子和离子从高能态跃迁到低能态,并发射出具有特定波长的光辐射。通过灵敏的光谱仪探测并分析辐射光谱就能得到材料中元素的种类(通过辐射谱的波长确定)和该元素的浓度(通过辐射波谱峰值的强度确

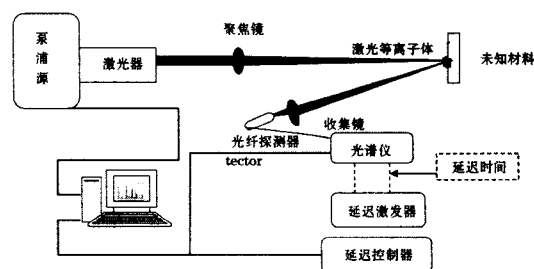


Fig. 1 Schematic diagram of laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) technique

收稿日期: 2007-09-08, 修订日期: 2007-12-18

基金项目: 国家“863”高技术极端制造专题项目(2006AA04Z307), 国家自然科学基金项目(50775140)和江苏省高校自然科学基金基础研究重大项目(07KJA46003)资助

作者简介: 袁冬青, 1981年生, 江苏大学光子制造科学技术中心博士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: zm-laser@126.com

定), 该技术已应用到在冶金工业进行实时监控<sup>[9]</sup>。

## 2 实验与方法

### 2.1 实验系统

本文通过 Nd: YAG 激光器(Big Laser), 其输出波长为 1 064 nm, 最大输出能量为  $50 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$ , 实验中最小输出为 2.5 mJ, 脉冲宽度为 10 ns, 最大重复频率为 20 Hz。激光器射出的激光经一个 70 mm 的聚焦透镜聚焦后作用于样品表面上, 在聚焦点产生高温、高密度的等离子体。样品为厚度 2 nm 的 Au 薄膜, 基底为 Si。样品放置在可二维移动的平台, 然后置入可通入环境气体的样品室里。等离子体的辐射光信号通过一个光纤探头接收, 进入光谱仪(Ocean optics)。光谱仪的检测范围为 200~900 nm, 分辨率为 0.1 nm。通过调节接收光纤和入射光的角度以及样品的距离来减小激光光源本身对等离子体辐射光信号的干扰。

### 2.2 样品与表征

实验中选用  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  的玻璃片为基底, 在酒精溶液中通过超声波清洗。然后在小型磁控溅射仪(K575X Emitech)上选用 60 mA 的电流溅射 4 min。通过原子力显微镜观察到在玻璃表面形成 500 nm 的金薄膜。光学轮廓仪观

察样品被激发后表面的三维形貌。使用探测范围为 200~900 nm, 由探测精度为 0.1 nm 的光谱仪(LIBS2500+)接收等离子体信号。

## 3 结果和分析

因为激光等离子体的发射光谱具有很强的连续背景, 而连续背景辐射持续的时间很短, 为了减小背景的影响, 在实验中采用合适的延迟时间。取积分时间为 2 ms, 保证光谱仪能接收到足够的信号。利用 LIBS 技术来探测信号时, 延迟时间不同时信噪比(SNR)是不一样的。为得到最佳信噪比, 需要对比分析在不同的延迟时间下的光谱图。在本实验条件下, 通过比较在不同延迟时间下的光谱线, 得到在延时为 2.5 ns 时信噪比最大。

### 3.1 LIBS 识别元素与深度探测

图 2(a)所示为在 7.5 mJ 时, 单脉冲情况下得到的光谱信号。光谱仪没有探测到基底 Si 的信号, 由此可见在该能量下脉冲激光在加工薄膜时没有损伤到基底。图 2(b)为 20 mJ 时的激发光谱图, 可以看到产生了强度较高的 Si 元素谱线, 这说明在该能量下已经损伤到了基底材料。通过这样的元素识别, 也可以对加工过程进行定性的控制。

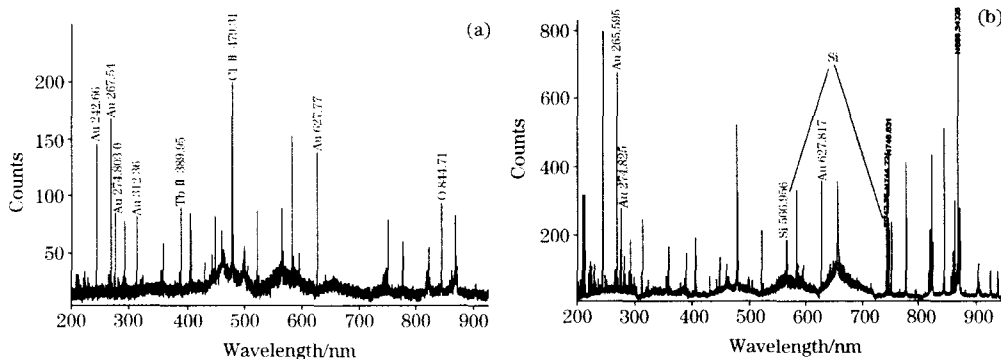


Fig. 2 Spectral signal of Au/Si which excited with different pulse energy: (a)  $7.5 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$ ; (b)  $20 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$

### 3.2 不同能量下单脉冲激发

图 3 所示为常温大气条件下, 通过光学轮廓仪观察到的在不同能量下单脉冲激发 Au 薄膜(厚度约为 2 nm)的表面三维图以及烧蚀深度。通过对图中烧蚀坑的比较可以看到, 在四种不同能量情况下都发现突起的柱状物, 但是发现其高度及其烧蚀随着能量的增加而增加。由于纳秒激光的脉宽在几十到几百纳秒, 在纳秒激光与材料作用过程中, 由于作用时间比较长, 脉冲首先把金属加热到熔点, 然后再汽化。在整个过程中金属经历了熔化、汽化、凝固, 从而成型。激光与金属的作用过程中产生等离子体, 形成很强的冲击波。金属被加热为液态时被冲击波冲击从而飞溅, 经过迅速凝固从而产生柱状物。对于文中 5, 7.5, 10 和 50 mJ 四种能量, 其最大高度分别为 11.6, 17.1, 19.8 和 21.2 nm, 同时对应的烧蚀深度分别为 1.2, 1.5, 1.7 和 2.0 nm。还可以观察到在能量为 5 mJ 时烧蚀比较均匀, 对基底 Si 的损伤不大, 而在 50 mJ 时激光的烧蚀坑明显分为内外两层, 且基底损伤非常严

重, 产生了一圈柱状物。这是由于激光脉冲是高斯分布, 坑中间受到的能量最大, 当其把表面的薄膜烧蚀完以后剩余的能量达到 Si 的消融阈值时就会产生该现象。如图 4(a)所示为薄膜在不同能量下单脉冲激发产生的光谱信号。文中观察了金的两个特征光谱(267.595 和 274.825 nm), 从图中可以看出光谱强度随着激发能量的升高而增强。说明随着能量的提高, 被激发为等离子体的 Au 增多, 从而使得光谱接受的信号增强。这可以成为监测薄膜表面加工的工具。

### 3.3 相同能量下多脉冲激发

图 5 为常温大气条件下, 轮廓仪观察到的能量为 5 mJ 不同脉冲数下激发 Au 薄膜表面产生的三维烧蚀图。脉冲个数分别为 5, 10 和 15。可以观察到随着脉冲个数的增多表面柱状物越多, 岛壮分布越密集, 这是由于在多个脉冲的重复作用下表面薄膜失去以后, 对基底产生重复的伤害。所以在对薄膜进行加工时对于能量密度的控制要非常精确, 才能达到对薄膜实现微精细加工的目的。图 4(b)所示为对应金的两

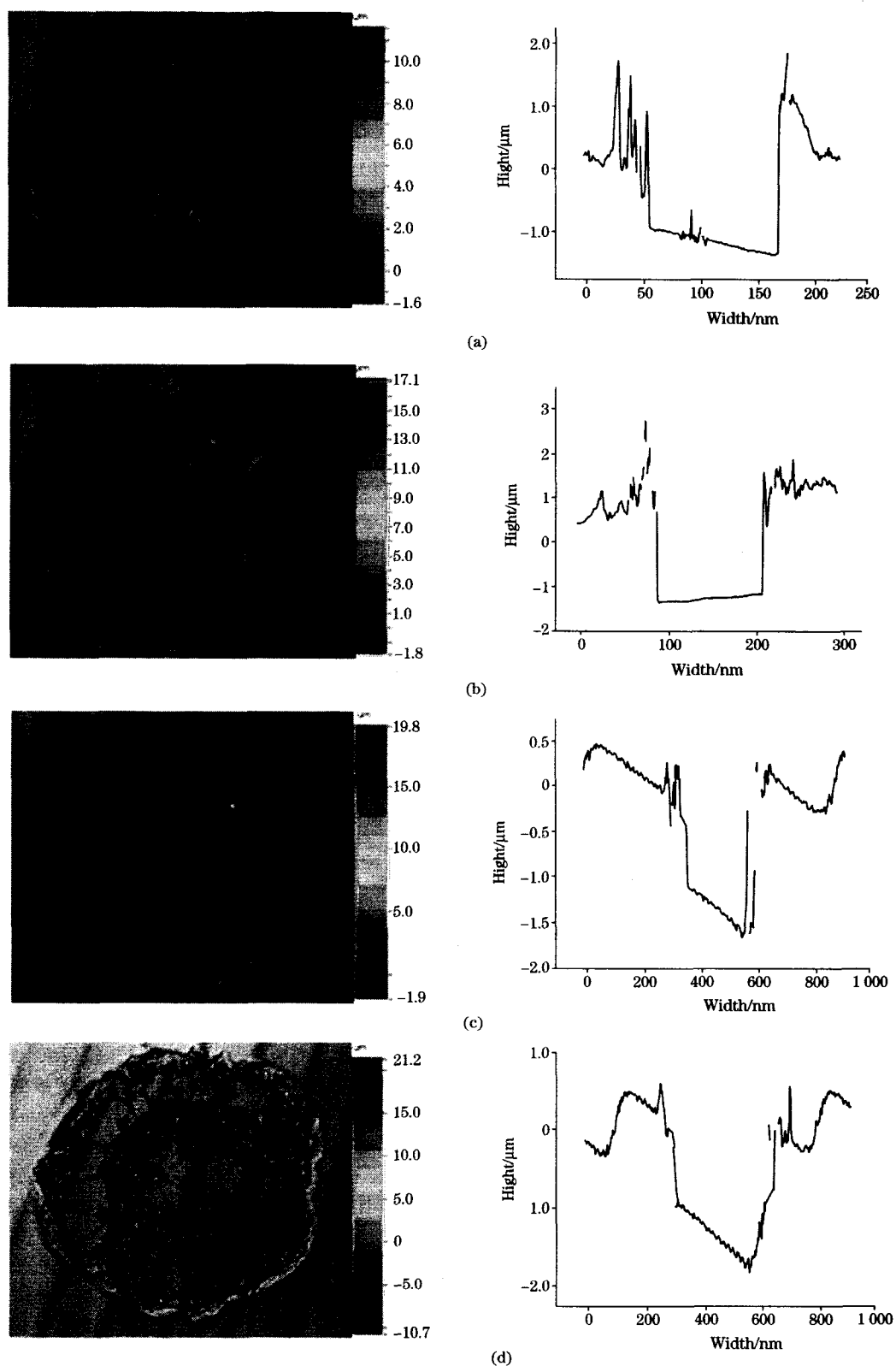


Fig. 3 Surface pattern and depth profiling of Au film ablated by single pulse with different energy:  
 (a)  $5 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$ ; (b)  $7.5 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$ ; (c)  $10 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$ ; (d)  $50 \text{ mJ} \cdot (\text{pulse})^{-1}$

个特征光谱, 观察到随着脉冲个数的增多特征光谱强度没有明显的变化。由于激光脉冲的间隔时间远大于等离子体的寿命导致单个脉冲激发的光谱没有在积分时间内进入光谱仪从而不能使得信号增强。另外由于纳秒激光在烧蚀薄膜时不均

匀, 在达到消融阈值时不能够把辐照区域内的材料同时汽化, 使得在多脉冲激发过程中每束光都会烧蚀一部分材料, 从而使得信号强度保持平稳。

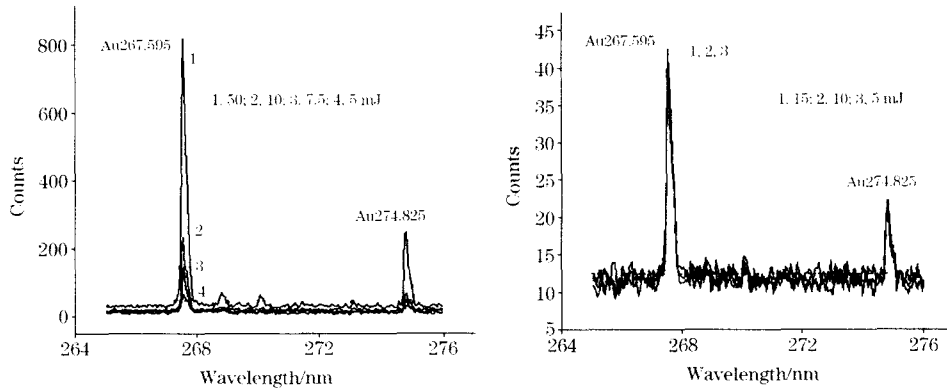


Fig. 4 Spectral signal of Au(267.595 and 274.825 nm) with LIBS (a) four different energies of single pulse; (b) different number of pulses, at a certain energy of 5 mJ

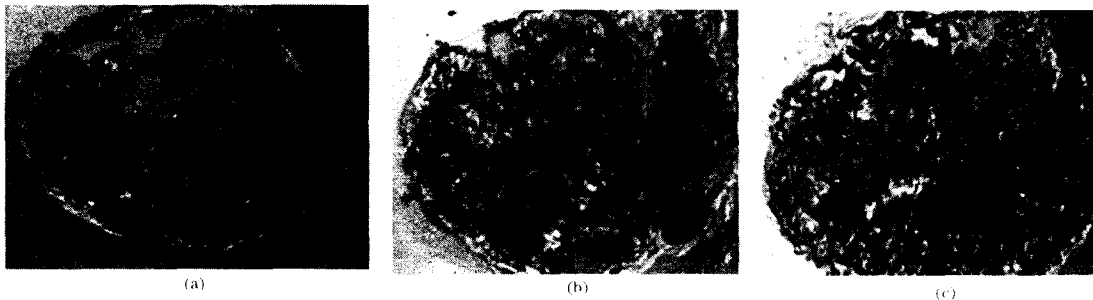


Fig. 5 Surface pattern of different number of pulses at a certain pulse energy of 10 mJ; (a) 5 pulses; (b) 10 pulses; (c) 15 pulses

## 4 结 论

实验研究表明, 在纳秒激光加工金薄膜时, 通过 LIBS 检测到的特征光谱强度反映出去除量和加工条件之间定性的关系。

(1) 单脉冲激发时产生的等离子体量随着激发能量的提高而增强;

(2) 在确定能量水平下, 激发等离子体量保持相对稳定, 不依赖于脉冲个数;

(3) 能量较低的情况下, 烧蚀坑较平滑, 对基体的损伤小。而多脉冲激发时, 随着脉冲个数的增多, 样品表面的烧蚀更复杂, 对基体的损伤十分明显;

通过将 LIBS 检测到的光谱信号与被消融薄膜的量之间的关系量化, 将为对纳秒和飞秒激光薄膜微细加工的过程实时监控提出一种全新的方法。

## 参 考 文 献

- [1] Jaegu Kim, Suckjoo Na. Optics & Laser Technology, 2007, 39: 1443.
- [2] Furukawa H, Hashida M. Appl. Surf. Sci., 2002, 197: 114.
- [3] Chowdhury I H, Xu X F. Numerical Heat Transfer-Application, 2003, 44(3):219.
- [4] Chien C Y, Gupta M C. Appl. Phys. A, 2005, 81(6): 1257.
- [5] Perrie W, Gill M, Robinson G, et al. Appl. Surf. Sci., 2004, 230: 50.
- [6] Bulgakova N M, Bourakov I M. Appl. Surf. Sci., 2002, 197: 41.
- [7] Brech F, Cross L. Appl. Spectrosc., 1962, 16: 59.
- [8] YUAN Dong-qing, ZHOU Ming, LIU Chang-long, et al(袁冬青, 周明, 刘长隆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(9): 2019.

- [9] YAO Ning-juan, CHEN Ji-wen, YANG Zhi-jun, et al(姚宁娟, 陈吉文, 杨志军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1452.

## Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS) to Microdetection of Au Film Machining

YUAN Dong-qing, ZHOU Ming\*, SHEN Jian, REN Nai-fei, CAI Lan

Center for Photo Manufacturing Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

**Abstract** Film micro-machining is a core in micro- and nano- technology, micro-electro-mechanical systems and photoelectron field. However, it is difficult to control the quality of machining in processing film. In the present paper the authors propose a method to solve this problem by using laser induced breakdown spectroscopy(LIBS). The authors investigated the relation between excitation condition and the quantity of plasma in the process of micro-machining by pulse laser. At low frequency( $<20$  Hz), when the excitation energy was confirmed, the quantity of plasma was steady and independent of the number of pulses. When the authors used single pulse to excite the film, the quantity of plasma increased with the energy ascension. Based on the quantity of plasma and the species of elements, the authors realized the real-time control of micro-machining become true.

**Keywords** LIBS; Plasma; Film; Micro-machining; Real-time control

\* Corresponding author

(Received Sep. 8, 2007; accepted Dec. 18, 2007)

(上接 2223 页)

③图表要求: 图表设计简明扼要, 大小适中, 字体为宋体标准五号。表中不要竖边框线, 统一用“三线表”。图表中均不要有英文出现。

④参考文献要求: (示例)

专著: 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石化出版社, 2000. 125

期刊: 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用, 化学进展, 2004, 16(4): 528-542

专利: 王艳斌, 罗爱兰, 陆婉珍, 等. 沥青中蜡含量的测定方法. 中国专利, 00105684.0. 2000-04-18

学位论文: 田高友. 小波变换用于柴油近红外光谱分析: [学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院, 2004

会议论文: 许育鹏, 袁洪福, 陆婉珍. 拓扑结合近红外光谱测定汽油性质的初步探索. 第六届石油和石油化工系统光谱分析技术报告会, 北京, 2002

### 五、重要时间

征文截稿日期: 2008 年 7 月 25 日

第三轮通知(论文录用通知): 2008 年 8 月 15 日

第四轮通知(会议通知): 2008 年 9 月 20 日

参展厂商报名截止日期: 2008 年 10 月 20 日

会议召开日期: 2008 年 11 月 20~22 日(暂定, 以第四轮会议通知为准)

### 六、联系方式

联系人: 易伦朝 王兵 范伟 张志敏 电话: 0731-8830824

电子邮件: nir2008@sina.com, nir2008@126.com(建议向 2 个邮箱同时发送)

通讯地址: 湖南长沙中南大学主校区化学化工学院 邮编: 410083

会议信息可见官方网站: <http://www.nir2008.com> 光谱学与光谱分析网站: <http://www.gpxygfpx.com/>

中国仪器仪表学会近红外光谱分会主办

中南大学、湖南大学承办

《光谱学与光谱分析》协办

2008 年 4 月 20 日