

文章编号 1674-2915(2011)01-0086-07

不同气体环境下 532 nm 激光诱导硅 表面形貌的研究

杨宏道, 李晓红, 李国强, 袁春华, 邱 荣

(西南科技大学 理学院 激光与光电子实验室, 极端条件物质特性实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:研究了在不同气体环境下,利用 532 nm Nd:YAG 纳秒脉冲激光累积辐照单晶硅表面形成的微结构,结果表明,在其他条件相同,背景气体不同的情况下,背景气体对硅表面形貌的形成起着重要的作用。具体分析了真空、 N_2 和 SF_6 3 种环境气氛下形成的微结构,结果显示,在 SF_6 中形成的锥形微结构的数密度比在 N_2 和真空中的大,并且锥形具有更大的纵横比;在 N_2 、真空和 SF_6 中形成的微结构尺寸依次减小。 SF_6 气氛下,激光辅助化学刻蚀的效率比在真空和 N_2 气氛中的高。另外,辐照区域边缘有波纹微结构形成,分析认为,该微结构的形成是由表面张力波的冷却导致的。

关键词:激光应用;表面微处理;激光辅助化学刻蚀;硅;表面形貌

中图分类号:TN249 文献标识码:A

Surface morphology of silicon induced by 532 nm nanosecond laser under different ambient atmospheres

YANG Hong-dao, LI Xiao-hong, LI Guo-qiang, YUAN Chun-hua, QIU Rong

(*Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions, Laser and photoelectron Laboratory, School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

Abstract:The micro-structures of single crystal silicon surfaces produced by the cumulative radiation from 532 nm Nd:YAG nanosecond laser pulses were investigated under different ambient atmospheres. The results show that the ambient atmospheres have an important role on the silicon surface morphology. The microstructures produced in vacuum, N_2 or SF_6 were analyzed in detail, it was indicated that the density of the spikes formed in SF_6 is larger than those formed in N_2 or vacuum, and the spikes have higher aspect ratios than those in other ambient atmospheres. Furthermore, the dimensions of the microstructures formed in N_2 , vacuum or SF_6 have decreased in turn. The experimental results suggest that the efficiency of laser-induced chemical etch-

收稿日期:2010-08-11;修订日期:2010-10-13

基金项目:四川省教育厅资助科研项目(No. 08ZB006 和 No. 09ZA128);西南科技大学博士研究基金资助项目(No. 06ZX7113)

ing in SF₆ atmosphere is higher than those in vacuum or N₂ atmospheres. Moreover, there are ripple microstructures formed on the edge of irradiation area, which is caused by the frozing of capillary waves.

Key words: laser application; surface micro-processing; laser-induced chemical etching; silicon; surface morphology

1 引言

1960年 T. H. Maiman 发明红宝石激光器后, 1965年, M. Birnbaum 首次利用红宝石激光在半导体材料锗表面诱导出了周期性波纹结构^[1]。利用脉冲激光对半导体材料及其他固体材料表面进行辐照, 诱导表面周期性结构(通常称为激光诱导周期性表面结构, LIPSS)是当时该领域研究的主要方向^[2-5]。随着激光器和激光技术的不断发展, 利用激光对半导体材料进行表面微处理的研究越来越多。调 Q 固体激光器的出现为研究激光与固体材料的相互作用提供了更好的辐照光源, 较短的脉冲持续时间作用于材料时带来较小的热效应, 有利于更精确地处理材料表面^[6-8]。1982年, H. M. van Driel 利用脉宽为 15 ns, 波长为 1 064, 532 nm 的 Nd: YAG 激光脉冲在锗表面诱导出了周期性表面结构^[2], 该研究表明 LIPSS 是一种普遍的现象, 在较宽的激光波长范围内均能产生该现象。T. H. R. Crawford 对这种周期性波纹结构的形成机理做了相应的阐述^[3]。随着研究的不断深入, T. H. Her 等人发现在激光能量密度为烧蚀机制^[9-11]范围内辐照硅, 累积一定的脉冲数可形成锥形尖峰结构。该结构材料具有一些特别的性质^[12-13], 可用于制作性能更好的微电子和光学器件。哈佛大学 E. Mazur 小组研究发现, 准分子纳秒激光微构造的硅比飞秒诱导的硅具有更平滑、粗大的结构, 能提高材料对光的吸收率^[14], 因此研究不同气体环境下纳秒激光脉冲诱导硅表面的形貌及机理具有重要的意义。目前, 用 Nd: YAG 纳秒激光辐照硅产生尖峰微结构的相关报道^[15]较少。另外, 与飞秒激光器、准分子激光器和铜蒸汽激光器相比, YAG 纳秒激光具有价格相对低廉和维护费用更低的优势。

本文利用 Nd: YAG 纳秒激光器的二次谐波

532 nm 激光脉冲在真空、N₂ 和 SF₆ 环境下对单晶硅表面进行累积脉冲辐照, 研究了不同气体环境对微构造硅表面形貌的影响。

2 实验

实验采用单面抛光(100)取向的单晶硅片, 硅片被切成 1.0 cm × 1.0 cm 的小片。将硅样品在丙酮和甲醇中超声清洗 15 min, 用 N₂ 吹干, 然后将其固定在真空室的样品台上。把真空室抽到 1×10^{-2} Pa, 分别填入纯度为 99.99% 的 SF₆ 和 N₂, 气压充至 30 kPa, 实验保持在该真空度下进行。

辐照实验样品的激光系统为二次谐波波长为 532 nm, 脉宽为 9 ns 的 Nd: YAG 纳秒脉冲激光器。激光束通过焦距为 25 cm 的聚焦透镜垂直入射到硅表面, 辐照的脉冲数通过机械快门控制。激光脉冲的空间分布为近高斯型, 光束聚焦后辐照到样品上的光斑直径为 400 μm, 实验中采用的激光能量密度为 3.5 ~ 5.5 J/cm²。激光辐照后的样品通过扫描电子显微镜(TM-1000型 SEM, 日立公司生产)进行了测试分析。

3 不同气体环境下的实验结果

3.1 真空中的实验结果

图 1 是真空中为 10^{-2} Pa, 能量密度为 5 J/cm², 3 000 个激光脉冲辐照后硅表面的微结构。从图 1(a)可以看出, 在激光能量较集中的中间区域微结构已经形成, 边缘区域有激光诱导周期性波纹微结构出现。将图 1(a)放大更高的倍数, 可观察到较钝的锥形微结构, 呈扁锥状, 锥形大小约为 12 ~ 16 μm, 数密度约为 1.5×10^5 spike/cm² (如图 1(b)所示)。

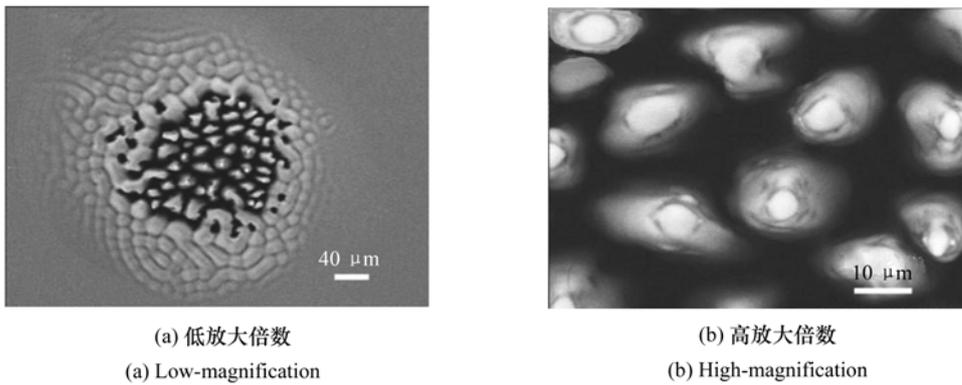


图1 真空环境下3 000个脉冲辐照后的硅表面形貌
Fig. 1 Surface morpholograms of silicon irradiated by 3 000 pulses in vacuum

3.2 N₂中的实验结果

图2为30 kPa N₂环境下,能量密度为5.5 J/cm²,3 000个脉冲辐照后的实验结果,图2(a)中出现微结构的区域较真空中的大,结构生

长得不是很完全。图2(b)中显示锥体边缘有褶皱,锥体大小比真空中形成的微结构更大,锥形大小约为15~20 μm,数密度约为 1.2×10^5 spike/cm²。

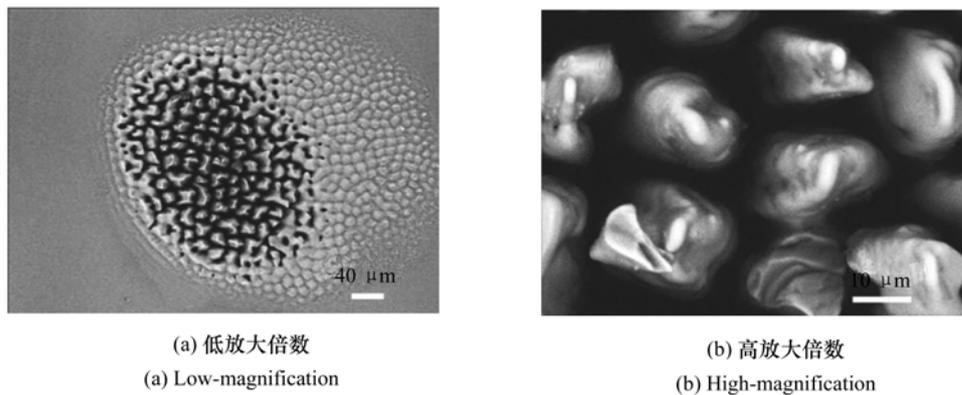


图2 N₂环境下3 000个脉冲辐照后硅表面形貌图
Fig. 2 Surface morpholograms of silicon irradiated by 3 000 pulses in N₂ atmosphere

3.3 SF₆中的实验结果

3.3.1 SF₆中3000个脉冲作用时的实验结果

图3为30 kPa SF₆环境下,能量密度为5 J/cm²时,3 000个脉冲作用下的实验结果。与N₂相比,在SF₆环境中微结构的中间区域出现了较大的沟槽(如图3(a)所示)。在较高倍数下可以看到,SF₆中产生的微结构比真空和N₂环境具有更大的数密度,锥体更小,顶端更尖且具有更大的纵横比。锥形大小约为10~14 μm,数密度约

为 2.1×10^5 spike/cm²(如图3(b)所示)。

3.3.2 SF₆中200个脉冲作用时的实验结果

图4为SF₆环境下,200个脉冲作用下,不同能量密度辐照后的表面波纹结构形貌图。从图4(b)可以看出,虽然辐照的能量密度增加了,但相对图4(a)而言,波纹结构的间距却很近,并没有多少变化;两种能量密度下的间距均约为10~15 μm。

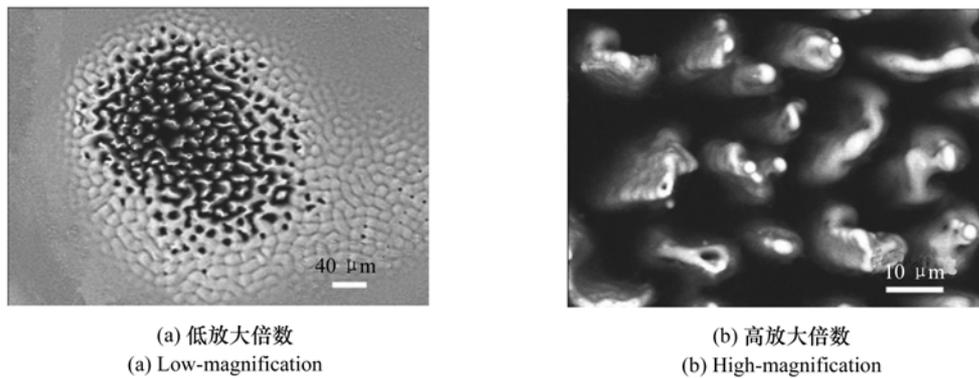


图3 SF_6 环境下 3 000 个脉冲辐照后硅表面形貌图
Fig. 1 Surface morpholograms of silicon irradiated by 3 000 pulses in SF_6 atmosphere

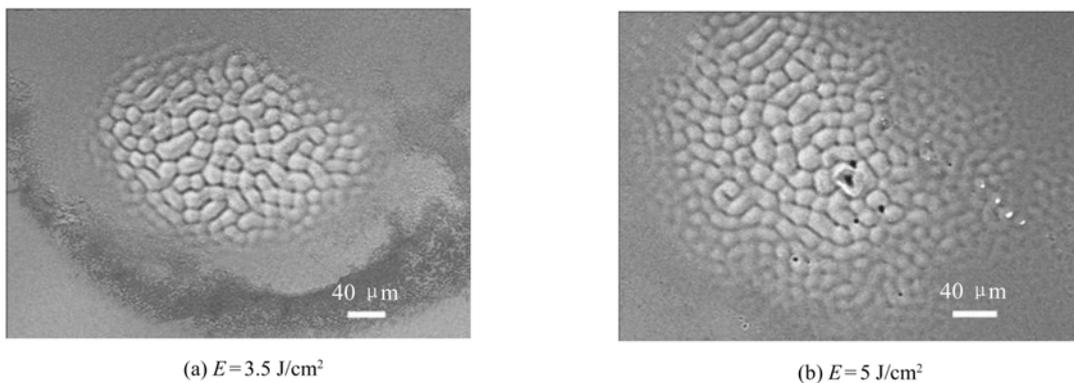


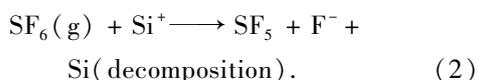
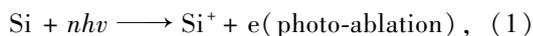
图4 SF_6 环境下 200 个脉冲辐照后硅表面形貌图
Fig. 4 Surface morpholograms of silicon irradiated by 200 pulses in SF_6 atmosphere

4 实验结果分析

从实验结果可以看出,在烧蚀区的边缘区域有波纹结构形成。但随着脉冲的累积辐照,硅表面会出现沟槽,锥形与锥形之间的沟槽形成于表面起伏最小处,最高点则在激光的累积辐照下转变成了锥形。锥形的成长过程可以分成 3 个不同的阶段^[16]: (1) 硅富集蒸汽的形成, (2) 到锥形顶端的蒸汽的传输, (3) 液相硅沉积反应。不同背景气体环境中形成的微结构表明,激光辅助化学刻蚀效率在锥形形成的过程中是不同的。真空中形成较钝的锥形,表明在激光刻蚀硅表面的过程中,激光辅助刻蚀的效率较小。虽然实验是在较

低真空下进行的,但因为实时保持了该真空度,所以其他因素(比如氧化性气体)对微结构形成的影响较小。在 N_2 氛围中,相对较大的能量密度下才能形成锥形微结构,因 N_2 的性质比较稳定,故在相同的脉冲数下所需能量密度较大。激光脉冲持续作用硅表面,在表面温度达到硅熔点时,表面开始熔化,出现液相。由于等离子体的作用使 N 分子在该过程中发生了电离分解, N 元素融入硅液体,所以在微结构里检测到了 N 元素^[10]。但在 SF_6 气体环境中,其在高温下极易分解产生 F_2 , 并与 Si 反应生成易挥发的 SiF_2 和 SiF_4 等物质^[17], 使硅表面不断被刻蚀,从而导致更多的硅材料气化,使产生的微结构更尖锐,具有更大的纵横比。基于 $\text{Si} \sim \text{SF}_6$ 界面动力学,在激光辐照后会发

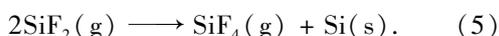
生具有光刻蚀和 SF_6 分解的化学反应^[18], 如下所示:



同时, 一些 F^- 离子穿透硅表面并与硅反应, 形成二氟化硅层 (SiF_2); 接着会发生下列反应:



因此, 锥形结构的形成依赖于 SiF_4 这种易挥发的成分, 它可以在含卤素元素的环境气体下和硅表面形成。锥形顶端的反应则可由下式给出^[17]:



在反应性气体 SF_6 的辅助下, 硅表面经历了升温熔化, 张力波形成, 蒸发; 最终导致对材料的烧蚀以及形成微结构。D. H. Lowndes^[19] 通过对气压约为 100 kPa 的 SF_6 气体环境下激光辐照硅形成的微结构的演化研究发现, 脉冲激光对硅的刻蚀率为 1.27 nm/pulse, 而 He 气中的硅刻蚀率则仅仅为 0.072 nm/pulse, 该结果表明氧化性气氛可以增强平均刻蚀率, 即 SF_6 气氛中激光对硅的刻蚀率比性质较稳定的气体 (如 N_2) 或真空环境中的大。从实验结果可以看出, 激光脉冲在 SF_6 气氛中辐照硅表面后产生的锥形微结构比真空和 N_2 中的数密度更大, 锥形更小, 纵横比更大; 并且 SF_6 气氛中激光辅助化学刻蚀的效率比真空和 N_2 中的更大。

激光辐照硅表面形成空间间距大于激光辐照波长的波纹结构的物理机制主要与熔融硅表面的张力波形成和等离子体共振有关。利用纳秒脉冲激光在真空、 N_2 和 SF_6 气体环境下辐照硅表面, 在烧蚀区的边缘处均产生了类似波纹状的微结构 (如图 1(a), 图 2(a) 和图 3(a) 所示), S. I. Dolgav 认为该结构的形成与张力波^[20] 有关。首先考虑表面张力波的作用, 张力波的间距可由下式^[20] 描述:

$$d = \left[\frac{\sigma h}{\rho} \right]^{1/4} (2\pi\tau)^{1/2}, \quad (6)$$

其中 σ , h , τ , ρ 分别为表面张力系数 (850 mN/m)、熔化层厚度、液态硅寿命和液态硅

质量密度 (2.5 g/cm^3)。与能量密度有关的熔化层厚度可以由下式^[21] 估算:

$$h = \frac{E_0(1-R)}{c_v T_m + L_m}, \quad (7)$$

其中 E_0 为峰值能量密度, R 为反射系数 (532 nm 波长为 0.35), T_m 为熔化温度 (1 685 K), c_v 为比热容 ($2 \text{ J/(cm}^3 \cdot \text{K)}$), L_m 为熔化热 ($4 200 \text{ J/cm}^3$), 液态硅寿命^[22] τ 为 600 ns (由忽略烧蚀效应的模型计算得到)。根据实验所采用的峰值能量密度 $E_0 = 10$ 或 15 J/cm^2 , 代入式 (7) 计算得到熔化层厚度 $h = 8$ 或 $12 \text{ }\mu\text{m}$; 代入上述数据到式 (5), 求得张力波的间距 d 为 $14 \sim 16 \text{ }\mu\text{m}$ 。从辐照区域边缘的波纹结构可以看出, 计算得到的结果与实验观察到的波纹间距很接近, 表明波纹结构与熔融硅表面产生的张力波有关。即在熔融硅层的表面张力波冷却后导致了这种波纹结构的形成。

然后考虑等离子体共振对波纹结构的贡献, E. Jannitti^[23] 通过分析来自激光诱导的后向散射辐射等离子体, 观察到等离子体和激光脉冲之间的共振相互作用 (等离子体频率和激光频率相等时)。当等离子体密度随激光能量的增加而增加时, 这种共振才发生, 相应地等离子体的振动频率也因此增加, 直到等离子体频率与激光频率达到共振时为止。如果波纹的周期由等离子体波长决定, 增加等离子体密度和频率, 则波纹结构的间距应当减小。但通过本实验结果发现, 当增加激光能量密度后, 波纹结构的空间间距 (如图 4 所示) 并没有减小, 因此认为等离子体共振机制不适合用来解释本实验的结果, 更具体的机理有待于进一步的研究。

5 结 论

本文研究了在不同气体环境中, 利用 532 nm Nd: YAG 纳秒激光辐照硅表面形成的锥形微结构。对真空、 N_2 和 SF_6 环境下形成的微结构进行了比较, 发现 SF_6 气氛下形成的锥形结构具有数密度大、更尖锐, 纵横比更大的特点。分析了背景气体对形成微结构的影响, 实验结果表明, 在 SF_6 气氛中激光辅助化学刻蚀的效率比在真空和 N_2

中的更高。最后对烧蚀区边缘形成的波纹微结构的表面张力波。
的分析发现,该结构的形成主要依赖于液态硅层

参考文献:

- [1] BIRNBAUM M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers[J]. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36:3688-3689.
- [2] van DRIEL H M, SIPE J E, YOUNG J F. Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49(26):1955-1958.
- [3] CRAWFORD T H R, HAUGEN H K. Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100 nm wavelengths[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253:4970-4977.
- [4] YOUNG J F, PRESTON J S, van DRIEL H M, *et al.*. Laser-induced periodic surface structure. II. experiments on Ge, Si, Al, and brass[J]. *Phys. Rev. B*, 1983, 27(2):1155-1172.
- [5] YONG J E, SIPE J E, van DRIEL H M. Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium[J]. *Phys. Rev. B*, 1984, 30(4):2001-2015.
- [6] 戴玉堂, 徐刚, 崔健磊, 等. GaN 基半导体材料的 157 nm 激光微刻蚀[J]. 中国激光, 2009, 36(12):3138-3142.
DAI Y T, XU G, CUI J L, *et al.*. Micro etching of GaN-based semiconductor materials using 157 nm laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(12):3138-3142. (in Chinese)
- [7] 石岩, 张宏, 徐春鹰. 铜基粉末冶金摩擦材料激光表面改性处理[J]. 中国激光, 2009, 36(5):1246-1250.
SHI Y, ZHANG H, XU CH Y. Laser surface modification of copper-based powder metallurgy friction materials[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(5):1246-1250. (in Chinese)
- [8] 虞钢, 王恒海, 何秀丽. 具有特定光强分布的激光表面硬化技术[J]. 中国激光, 2009, 36(2):480-486.
YU G, WANG H H, HE X L. Laser surface hardening using determined intensity distribution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(2):1688-1691. (in Chinese)
- [9] HER T H, FINLAY R J, WU C, *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(12):1673-1675.
- [10] YOUNKIN R, CAREY J E, MAZUR E, *et al.*. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(5):2626-2629.
- [11] 李平, 王煜, 冯国进, 等. 超短激光脉冲对硅表面微构造的研究[J]. 中国激光, 2006, 33(12):1688-1691.
LI P, WANG Y, FENG G J, *et al.*. Study of silicon micro-structuring using ultra-short laser pulses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, 33(12):1688-1691. (in Chinese)
- [12] CROUCH C H, CAREY J E, SHEN M, *et al.*. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. *Appl. Phys. A*, 2004, 79:1635-1641.
- [13] KARABUTOV A V, SHAFEEV G A, BADI N, *et al.*. 3D periodic structures grown on silicon by radiation of a pulsed Nd:YAG laser and their field emission properties[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252:4453-4456.
- [14] CROUCH C H, CAREY J E, WARRENDER J M, *et al.*. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser structured silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(11):1850-1852.
- [15] JIMÉNEZ-JARQUÍN J, HARO-PONIATOWSKI E, FERNÁNDEZ-GUASTI M, *et al.*. Laser induced micro-structuring of silicon under different atmospheres[J]. *Radiat Eff. Defects Solids*, 2009, 164(7-8):443-451.
- [16] PEDRAZA A J, FOWLKES J D, LOWNDES D H. Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(16):2322-2324.
- [17] CHUANG T J. Multiple photo excited SF₆ interaction with silicon surfaces[J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74(2):1453-1460.
- [18] SAJAD B, PARVIN P, BASSAM M. SF₆ decomposition and layer formation due to excimer laser photoablation of SiO₂ surface at gas-solid system[J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2004, 37:3402-3408.
- [19] LOWNDES D H, FOWLKES J D, PEDRAZA A J. Early stages of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF₆[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154-155:647-658.

- [20] DOLGAEV S I, LAVRISHEV S V, LYALIN A A, *et al.*. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids[J]. *Appl. Phys. A*, 2001, 73:177-181.
- [21] EMEL'YANOV V I, BABAK D V. Defect capture under rapid solidification of the melt induced by the action of femtosecond laser pulses and formation of periodic surface structures on a semiconductor surface[J]. *Appl. Phys. A*, 2002, 74:797-805.
- [22] BLOEMBERGEN N. Fundamentals of laser-solid interactions[J]. *Conference on Laser Solid Interactions and Laser Processing. AIP Conf. Proc.*, New York, 1979, 50:1-9.
- [23] JANNITTI E, MALVEZZI A M, TONODELLO G. Analysis of the radiation backscattered from a laser-produced plasma [J]. *J. Appl. Phys.*, 1975, 46 (7):3096-3101.

作者简介:杨宏道(1984—),男,山西运城人,硕士研究生,主要从事激光与物质的相互作用方面的研究。

E-mail: yanghongdao2006@163.com

李晓红(1977—),女,甘肃泾川人,博士后,副研究员,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

E-mail: li_xh1125@yahoo.com.cn