

文章编号: 1001-3806(2010)05-0647-03

波长和气氛对激光诱导硅表面微结构的影响

袁春华, 李晓红*, 唐多昌, 杨宏道

(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, 绵阳 621010)

摘要: 为了研究特定气氛下激光辐照对单晶硅表面微结构的影响, 采用红外(基频波长 1064nm)和紫外(3次谐波波长 355nm)YAG 纳秒激光脉冲连续辐照方法, 分别在 SF₆、空气、N₂ 和真空环境下对硅表面微结构进行了实验研究。得到红外纳秒激光在 SF₆ 和空气中形成的微结构较真空和 N₂ 下有更高的纵横比; 紫外纳秒激光在 SF₆ 和真空中产生的锥形结构比 N₂ 和空气中要更为显著, 但 SF₆ 中形成的微结构上有絮状物的结果。结果表明, 激光波长和环境气氛对微结构的形成起着决定性作用, 且激光辅助化学刻蚀的效率不同。该结果对深入研究纳秒激光在特定气氛下诱导硅表面微结构是有帮助的。

关键词: 激光物理; 表面微结构; 纳秒激光辐照; 硅

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-3806.2010.05.019

Influence of wavelength and atmosphere on laser induced microstructure of silicon surface

YUAN Chun-hua, LI Xiao-hong, TANG Duo-chang, YANG Hong-dao

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

Abstract: In order to study microstructure of single crystal silicon wafers under laser irradiation in different ambient atmosphere, the microstructure of silicon surface irradiated by infrared (IR, fundamental wavelength 1064nm) and ultraviolet (UV, third harmonic wavelength 355nm) Nd:YAG nanosecond laser in SF₆, air, N₂ and vacuum was experimentally studied respectively. It is seen that the microstructure formed in SF₆ or air atmosphere by IR nanosecond laser irradiation has higher aspect ratio than that formed in vacuum or N₂ atmosphere, and the microstructure formed in SF₆ or vacuum atmosphere by UV nanosecond laser irradiation is more outstanding than that formed in air or N₂ atmosphere, however the microstructure created in SF₆ atmosphere have some flocculation material. The results show that formation of microstructure depends on laser wavelength and ambient atmosphere, and the efficiency of laser-induced chemical etching is different. The results are helpful to further study about nanosecond laser induced microstructure on silicon surface.

Key words: laser physics; surface microstructure; nanosecond laser irradiation; silicon

引言

1966年, BIMBAUM 利用激光辐照半导体材料表面, 首先得到了平行的沟槽微结构^[1], 经过一系列实验研究, 观察到具有周期的波纹结构^[2]。到目前为止, 在许多材料中, 类似激光诱导的周期性表面微结构已被观察到, 并且对其形成过程也做了相应的解释^[3,4]。随着对脉冲激光诱导固体表面微结构研究的

不断深入, 研究人员发现, 在激光能量密度为烧蚀机制^[5,6]范围作用于硅, 累积一定的脉冲数可形成锥形尖峰结构。对大面积的这种微结构进行吸收光谱和场发射测试发现, 该尖峰微构造硅在光谱范围从 0.3 μm ~ 2.5 μm 几乎具有 100% 的吸收^[7], 并具有比普通硅更好的场发射特性^[8]。近年来, 国内外研究人员在不断研究利用脉冲激光辐照硅表面产生怎样的微构造硅能大大地提高半导体电子器件(如硅太阳能电池、光电二极管、CCD 等)的集成度, 并将其响应波长扩展到中红外区。哈佛大学 MAZUR 小组^[9]研究发现, 准分子纳秒激光微构造硅的结构较飞秒诱导的更平滑、粗大, 且在红外波段具有更高的光吸收, 因此, 研究纳秒激光脉冲诱导硅表面产生的形貌仍具有重要的意义^[10]。本文中利用 Nd:YAG 纳秒激光脉冲分别在 SF₆、空气、

基金项目: 四川省教育厅青年基金资助项目(08zb006); 西南科技大学博士研究基金资助项目(06zx7113)

作者简介: 袁春华(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光与物质相互作用研究。

* 通讯联系人。E-mail: li_xh1125@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-09-17; 收到修改稿日期: 2009-11-19

N_2 和空气环境中辐照单晶硅表面,形成了微米量级的锥形尖峰结构,而形成微结构的不同主要与辐照的激光波长和环境气氛有关。

1 实验及装置

实验中采用单面抛光(100)取向的单晶硅片,每块硅片被切成小方片。首先将硅片在丙酮中超声清洗15min,然后在甲醇中超声清洗15min。实验时将硅片从甲醇里取出用氮气吹干,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 SF_6 和 N_2 气体,气压充至30kPa。空气中的实验直接将硅样品置于实验室环境下进行。

辐照实验样品的激光系统为一脉冲持续时间10ns、基频波长1064nm的Nd:YAG纳秒脉冲激光器(3次谐波波长355nm,脉宽8.5ns,重复频率10Hz),激光束通过焦距为25cm的聚焦透镜后垂直入射到硅样品表面,辐照脉冲数通过机械快门控制。激光脉冲的空间分布为高斯型,聚焦后辐照到样品上的光斑直径约为500 μ m,所有实验中采用的激光能量密度和脉冲数分别为 $4J/cm^2$ 和1500。实验系统装置及光路如图1所示。激光辐照后的样品通过扫描电子显微镜

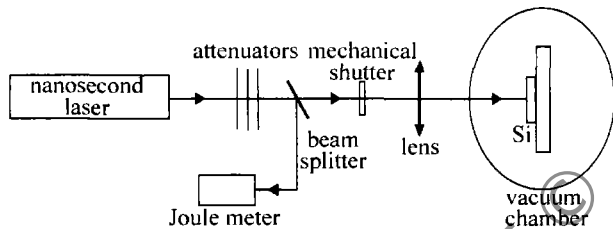


Fig. 1 The experimental schematic irradiation setup

(S440, Leica Cambridge 公司和 TM-1000 型 SEM, 日立公司)进行分析。

2 实验结果

2.1 红外(1064nm)激光脉冲辐照硅表面的结果

图2为1064nm纳秒激光分别在 SF_6 、空气、 N_2 和

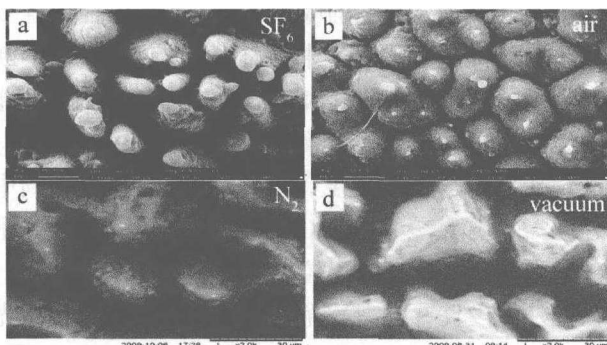


Fig. 2 SEM image of spikes formed on silicon by 1500 IR laser pulses in background atmosphere

真空环境下辐照硅后形成表面微结构的扫描电子显微

镜图。图2a为 SF_6 环境下硅表面形成的锥形尖峰结构。尖峰结构的方向指向激光入射的方向,锥形大小约为 $6\mu m \sim 12\mu m$ 。每个锥形尖峰顶端均有一个由硅材料熔化后再固化形成的小球,直径约为 $2\mu m \sim 4\mu m$,部分锥形边缘还有2次尖峰结构的形成。图2b为空气中硅表面形成的锥形结构,与 SF_6 气体中形成的尖峰相比没有了小球,锥形更大,顶端更尖,锥形大小约为 $10\mu m \sim 15\mu m$ 。 N_2 气中形成的锥形微结构(见图2c)较 SF_6 和空气中的更大、更钝,且锥体表面显得凹凸不平,很不光滑。锥体的大小约为 $15\mu m \sim 25\mu m$,顶端有材料熔化后形成的液滴状颗粒物。图2d为真空中激光辐照后产生的微结构,该结构呈山脊形状。与其它3种环境下形成的微结构相比更具轮廓,而微结构上面的较多微孔,主要是由相位爆炸引起的^[11]。

2.2 紫外(355nm)激光脉冲辐照硅表面的结果

图3为355nm纳秒激光分别在 SF_6 、空气、 N_2 和

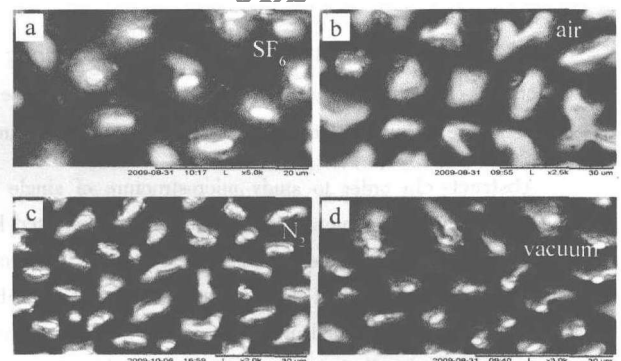


Fig. 3 SEM image of spikes formed on silicon by 1500 UV laser pulses in background atmosphere

真空环境下辐照硅后形成表面微结构的扫描电子显微镜图。从图3a可以看出,在 SF_6 气氛下紫外纳秒激光辐照硅后形成的锥形微结构边缘有许多的絮状物,锥形大小约为 $6\mu m \sim 10\mu m$ 。在相同的实验条件下,空气中得到的实验结果(见图3b)却是较钝的扁锥体。锥体的边缘有少量成堆的絮状物,且其分布没有 SF_6 环境中的广,锥形的大小约为 $15\mu m \sim 20\mu m$ 。 N_2 环境中的微结构与空气中相比更扁,锥体相对图3b顶端略微尖锐一些,但整个锥体上没有发现絮状物生成;锥形的大小约为 $10\mu m \sim 15\mu m$ 。图3d为真空环境下,其它条件与图3a图3b图3c相同的情况时,355nm纳秒激光辐照单晶硅表面产生的锥形微结构形貌图。锥形表面光滑,未发现絮状物,整个锥体与 SF_6 气氛下相似,显得比较尖锐,纵横比较大,锥体大小约为 $10\mu m \sim 25\mu m$ 。

3 结果分析

纳秒激光在 SF_6 气体环境中辐照硅表面后形成的微结构具有顶端有小球的特点,且锥形与锥形之间的沟槽比空气和氮气更大更深,锥形尺寸比其它3种气

体环境下形成的微结构相对更小。这主要与激光辅助化学刻蚀效率有关,由于 SF_6 气体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^[12], 使硅表面不断被刻蚀。导致更多的硅材料气化, 使产生的微结构更细长, 从而具有更大的纵横比。锥形尖端的反应可由式子 $2\text{SiF}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{s})$ 给出, 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刻蚀形成锥形微结构。激光在空气中辐照时, 参与反应的主要是 O_2 中的 O 元素, 在激光作用下硅表面温度升高达到其熔点并熔化成液体后, 空气中的 O 原子与 Si 原子反应生成了 SiO_x ^[13]。若烧蚀的易挥发物是 SiO_x , 微结构顶端可能的反应为: $2\text{SiO}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{g}) + \text{Si}(\text{s})$ 。微结构表面的絮状物是由少量气化的 SiO_2 冷却后再固化形成的, 锥形边缘的絮状物与氧含量^[7] 有关, 是导致微结构表面比真空、 N_2 和 SF_6 中粗糙的原因。因为 N_2 的性质较稳定, 所以, 激光作用硅表面时环境气体对激光辅助化学刻蚀的作用较小。但由于激光脉冲持续地作用硅表面, 在表面温度达到硅熔点后, 硅表面开始熔化, 出现液相。在此过程中等离子体的作用使氮分子发生了电离分解, 氮元素融入硅液体, 故在微结构里检测到了 N 元素^[7]。最后在表面张力波的驱动下使液体流从凹陷区向凸起区移动形成锥形, 其辅助化学刻蚀的效率较低, 故形成的锥形结构较钝。真空中形成的微结构上没有发现絮状物质, 出现山脊(见图 2d)形状或者是形成的锥形之间的沟槽相对较小, 说明真空中的实验几乎没有反应性气体存在, 因此激光辅助化学刻蚀的效率也不高。

对比图 2 与图 3 的实验结果发现, 在 SF_6 和空气环境下, 1064nm 红外激光诱导产生的锥形微结构上没有絮状物形成, 而紫外波长(355nm)激光作用后则在锥体上形成了较多的絮状物; 红外激光在空气中形成的微结构与紫外激光相比更尖锐。比较 N_2 和真空环境中两波长激光烧蚀硅的表面形貌发现, 355nm 纳秒激光形成的表面微结构尺寸更小, 数密度更大, 锥形之间的沟槽更深; 锥形微结构更尖锐, 具有更大的纵横比。这种不同结果的出现主要是由辐照激光波长引起的, 由于硅对紫外 355nm 的激光的吸收比 1064nm 红外大^[11], 作用半导体材料时的热效应^[14] 更大, 硅表面的升温比红外激光更快, 更易达到硅的熔化温度, 使硅表面快速熔化。当累积脉冲辐照后, 温度更易上升到使溅出材料气化的程度, 最终导致气化的硅材料再固化沉积在微结构的表面形成絮状物。由于单晶硅对 1064nm 激光吸收较小, 刻蚀作用不如 355nm 波长的激光显著, 故形成的微结构尺寸较大, 数密度相对较小。

4 结论

采用波长 1064nm 和 355nm Nd:YAG 纳秒激光脉冲在一定能量密度和脉冲数下对单晶硅进行连续辐照, 在 SF_6 、空气、 N_2 和真空环境下均形成了锥形微结构。1064nm 波长的纳秒激光在 SF_6 和空气中诱导形成的锥形微结构具有更大的纵横比, 355nm 波长的纳秒激光则在 N_2 和真空中作用硅后形成了更尖锐的锥形结构。通过对比分析发现, 环境气体 SF_6 在激光作用下具有更高的刻蚀效率, 4 种环境下, 波长 355nm 激光比 1064nm 激光对硅表面的刻蚀更有效, 其激光辅助化学刻蚀效率更高。

参考文献

- [1] BIMBAUM M, STOCKER T L. Effect of electron-hole recombination processes on semiconductor reflectivity modulation[J]. J A P, 1966, 17(4):461-465.
- [2] FAUCHET P M, SIEGMAN A E. Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination[J]. A P L, 1982, 40(2):824-826.
- [3] SIPE J E, YOUNG J F, PRESTON J S, *et al.* Laser-induced periodic surface structure. I. Theory[J]. Phys Rev, 1983, B27(2):1141-1154.
- [4] TOMITA T, FUKUMORI Y, KINOSHITA K, *et al.* Observation of laser-induced surface waves on flat silicon surface[J]. A P L, 2009, 92(1):013104/1-013104/3.
- [5] LOWNDES D H, FOWLKES J D, PEDRAZA A J. Early stages of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF_6 [J]. Applied Surface Science, 2000, 154/155(1/4):647-658.
- [6] 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 A P, 2003, 93(5):2626-2629.
- [7] CROUCH C H, CAREY J E, SHEN M, *et al.* Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. Appl Phys, 2004, A79(7):1635-1641.
- [8] KARABUTOV A V, SHAFEEV G A, BADI N, *et al.* 3-D periodic structures grown on silicon by radiation of a pulsed Nd:YAG laser and their field emission properties[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(13):4453-4456.
- [9] CROUCH C H, CAREY J E, WARRENDER J M, *et al.* Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon[J]. A P L, 2004, 84(11):1850-1852.
- [10] HALBWAX M, SARNET T, DELAPORTE P H, *et al.* Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: application to silicon photovoltaic cells fabrication[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(20):6791-6795.
- [11] CRACIUN V, CRACIUN D. Evidence for volume boiling during laser ablation of single crystalline targets [J]. Applied Surface Science, 1999, 138/139(1):218-223.
- [12] CHUANG T J. Multiple photo excited SF_6 interaction with silicon surfaces [J]. Journal of Chemical Physics, 1981, 74(2):1453-1460.
- [13] SEEL M, BAGUS P S. Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si (111) surface [J]. Phys Rev, 1983, B28(4):2023-2038.
- [14] LI X L, LI J, TAO X Y. The thermal analysis of ultra short laser pulse ablation on semiconductor surface [J]. Laser Technology, 2007, 31(6):624-629 (in Chinese).