

# 飞秒激光脉冲能量对 SF<sub>6</sub> 气体环境下硅表面尖峰结构形成的影响

温雅 彭滢 张冬生 陈宏彦 陈麟 朱亦鸣

(上海理工大学光电信息研究院, 教育部光学仪器与系统工程中心, 上海 200093)

**摘要** 介绍了在 SF<sub>6</sub> 气体环境下由不同脉冲能量的飞秒激光在硅表面蚀刻出的尖峰结构的变化。其中, 硅表面形成的尖峰高度先是随脉冲能量的升高而增加, 然而当脉冲能量增加到一定程度时, 脉冲能量的继续升高却会导致尖峰高度的降低。尖峰高度在开始阶段的增加是由于激光的消融作用; 而过高的能量在前几百个脉冲入射后无法穿透到硅材料深处, 聚集在硅表面的能量除了引发最外层的硅材料的飞溅, 还使次外层的硅一直处于熔融状态, 这种状态阻碍了尖峰结构的形成, 即使后继能量顺利导入内部, 但由于前一部分脉冲对尖峰结构的形成并无贡献, 因此表面的尖峰高度反而有所降低。

**关键词** 非线性光学; 表面尖峰结构; 飞秒激光; 脉冲能量

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0406001

## Effect of Pulse Energy of Femtosecond Laser on the Formation of Spikes on the Silicon Surface in the Ambient Gas of SF<sub>6</sub>

Wen Ya Peng Yan Zhang Dongsheng Chen Hongyan Chen Lin Zhu Yiming

(Engineering Research Center of Optical Instrument and System Ministry of Education, Institute of Optical-Electrical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract** The evolution of spikes formed on silicon surface by irradiating femtosecond laser pulses in SF<sub>6</sub> as the increase of incident pulse energy is experimentally investigated. The spike height increases with the increase of pulse energy at first and then decreases with the pulse energy continuously increasing. The increase of spike height is all due to the material ejection at the initial stage. While the high energy can not penetrate into the deep layer of silicon completely during the initial several hundreds of laser pulses, more and more energy accumulates on the topmost layer and the silicon surface is maintained in the molten state, which hinders the formation of spike structure. This leads the decrease of the effective number of pulses interacting with silicon, together with the decrease of the spike height.

**Key words** nonlinear optics; spikes on surface; femtosecond laser pulse; pulse energy

**OCIS codes** 160.6030; 140.3390; 320.7130

## 1 引言

硅材料具有成本低、易集成等优良特性, 早已成为大多数半导体设备的核心材料。随着现代材料科学的发展, 硅材料的性能也需要进一步提高, 各种新

技术在硅材料的加工方面得以应用, 超快激光蚀刻技术是现今效果较好的一种。例如通过在硅表面入射纳秒或皮秒量级的激光, 会自发地形成周期性的表面结构<sup>[1~4]</sup>。相比之下, 高能量的飞秒激光在六

收稿日期: 2011-11-15; 收到修改稿日期: 2011-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(61007059, 11104186)和上海市教育委员会科研创新项目(11YZ117)资助课题。

作者简介: 温雅(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事飞秒脉冲激光制备硅基红外探测器方面的研究。

E-mail: cunnicun@163.com

导师简介: 朱亦鸣(1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事超快光学、超快电子学、太赫兹技术应用三者交叉领域的理论和实验等方面的研究。E-mail: ymzhu@usst.edu.cn(通信联系人)

氟化硫(SF<sub>6</sub>)的环境下轰击硅表面所形成的微纳锥形尖峰状结构更为独特<sup>[5]</sup>。这种微纳结构硅对光可以在宽光谱范围内(200~2500 nm)有超过90%的吸收,为半导体的应用开辟了新的可能性<sup>[6~8]</sup>。激光的参数和作用环境对这种结构的制备有至关重要的影响。尽管之前有很多关于激光诱导形成不同表面形貌的研究<sup>[9~14]</sup>,但是很少有人关注到高脉冲能量会导致硅表面尖峰高度下降这一现象。本文单独研究了SF<sub>6</sub>气体环境下,脉宽低于50 fs的超快激光脉冲能量对硅表面尖峰结构形成的影响。

通常情况下,脉冲能量越高,对材料的烧蚀就应该越强,对应着材料表面锥形尖峰的高度越大。为单独研究脉冲能量对表面微结构的影响,固定入射1000个飞秒激光脉冲并保持其他条件不变。尖峰高度起初是随着脉冲能量的增加而升高,然而当脉冲能量高到一定程度时,尖峰高度反而降低了。本文对这一现象给出了具体的实验结果和分析,这对激光制备硅表面微结构的形态控制以及材料应用等方面都有着重要的意义。

## 2 实验装置

实验中,选用晶向为(100),电阻率低于 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的N型单晶硅为基底样品。硅片经氢氟酸清洗去除表面氧化层,再经甲醇和丙酮反复清洗,最后在氮气保护下装入不锈钢真空腔。实验系统如图1所示。不锈钢真空腔安装在三维移动平台上,作为反应腔体。腔内压强由分子泵和机械泵抽至约 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。随后SF<sub>6</sub>气体通过真空腔进气口回填到腔体内,压强表实时显示腔体内压强状况。

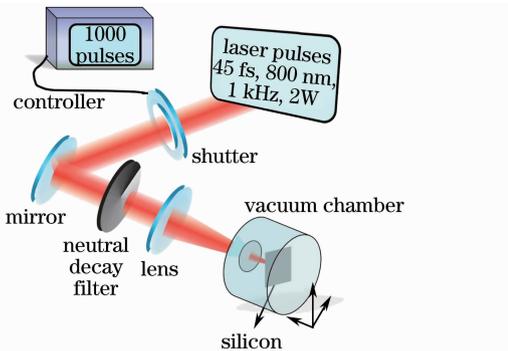


图1 飞秒激光制备微纳结构硅的实验系统

Fig.1 Apparatus for microstructured silicon formation by irradiating femtosecond laser pulses

飞秒激光系统是由钛宝石锁模振荡器和再生放大系统组成的。由该系统发射出脉宽为45 fs,中心波长800 nm,重复频率1 kHz的p偏振飞秒激光脉

冲,光斑直径约为10 mm。在激光蚀刻过程中,利用快门及其控制系统(Thorlabs Inc. SH05)将脉冲个数固定为1000个。为提高激光的能流密度,以达到蚀刻的效果,光路中采用焦距为1 m的平凸透镜将光束聚焦。高功率的飞秒激光透过真空腔前置的超薄窗片,垂直打到硅片上,此时光斑的束腰半径为150 μm。实验过程中采用连续可调中性衰减片来调节脉冲的能量。最后,制备出的硅片经扫描电子显微镜(SEM, Tescan VEGA II)进行形貌分析。由于所形成的结构都在硅表面之下(激光向下蚀刻),所以SEM的拍摄均是在样品倾斜45°的情况下进行的。

## 3 实验结果及讨论

图2(a)给出了在SF<sub>6</sub>环境下入射1000个飞秒激光脉冲后,硅晶体表面形成的尖峰高度随脉冲能量的变化情况。尖峰高度的测试是在SEM自带的Vega软件上进行的,可对拍摄好的样品尺寸进行手动测量,如图2(b)所示。对每个样品都选取中心区域的10个尖峰进行测量。由于样品是在倾斜45°的条件下拍摄的,故尖峰高度的实际尺寸是测量尺寸的 $\sqrt{2}$ 倍。为提高实验的可靠性,进行多组实验并多次测量以得到尖峰高度的平均值。实验结果显示,

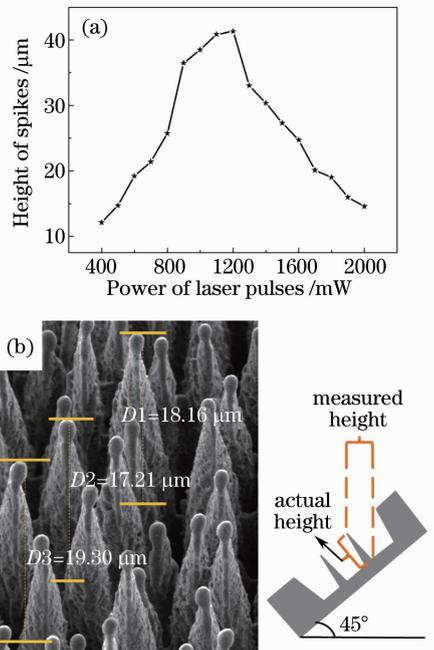


图2 (a)尖峰高度随脉冲能量的变化曲线;(b)尖峰高度测试图片

Fig.2 (a) Dependence of average spike height on the single pulse energy; (b) measurement image of spike height

100  $\mu\text{J}$  或 200  $\mu\text{J}$  的低能量脉冲入射后,硅片表面并没有什么变化。当脉冲能量提高到大概 300  $\mu\text{J}$  时,硅片表面变得粗糙,已产生了沟壑状结构。当入射脉冲的能量高于 400  $\mu\text{J}$  时,硅表面开始出现典型的锥状结构,高度大概是 12  $\mu\text{m}$ 。在 400~1200  $\mu\text{J}$  的脉冲能量范围内,微纳结构硅表面的尖峰高度随能量的增加而升高。图 3(a)和(b)给出了脉冲能量分别为 400  $\mu\text{J}$  和 800  $\mu\text{J}$  时制备出的微纳硅表面形貌,尖峰明显高大了很多,且尖峰表面的沟壑更为明显。同时在图 2 中可以发现,400~900  $\mu\text{J}$  区域内的尖峰高度增长率比 900~1200  $\mu\text{J}$  区域的高很多。然而当脉冲能量过高(约大于 1200  $\mu\text{J}$ )时,形成的尖峰结构的高度没有继续上升,而是开始下降。图 3(c)和(d)为脉冲能量分别为 500  $\mu\text{J}$  和 2000  $\mu\text{J}$  时形成的微纳结构形貌对比,虽然后者的能量较前者高了 4 倍,但所形成的尖峰高度基本相同,只是表面更为粗糙了。在没有 SF<sub>6</sub> 的情况下,硅表面不能形成尖峰结构<sup>[9]</sup>,只能得到不规则的丘壑状结构,如图 4 所示。丘壑状结构的高度也随脉冲能量的变化而变化,且与 SF<sub>6</sub> 环境下尖峰高度的变化呈相同趋势,但是变化幅度较小。

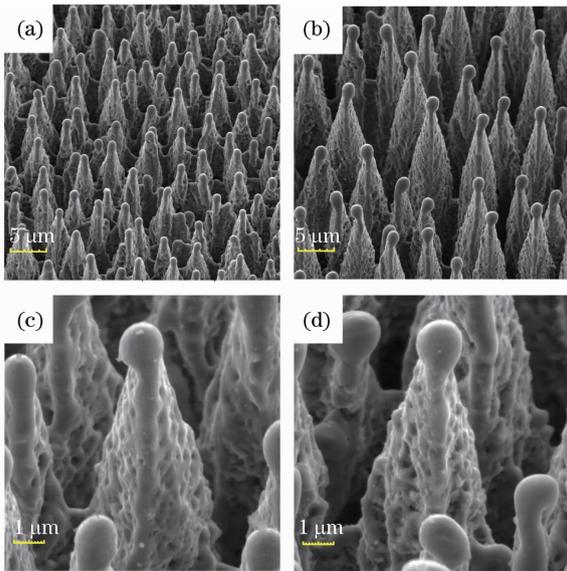


图 3 SF<sub>6</sub> 环境下,不同脉冲能量的激光脉冲蚀刻后硅表面形貌的扫描电镜图片,脉冲能量分别为(a) 400  $\mu\text{J}$ , (b) 800  $\mu\text{J}$ , (c) 500  $\mu\text{J}$ , (d) 2000  $\mu\text{J}$

Fig. 3 SEM micrographs showing the evolution of surface structure etched by laser pulses in SF<sub>6</sub> with the increase of pulses energy. (a) 400  $\mu\text{J}$ , (b) 800  $\mu\text{J}$ , (c) 500  $\mu\text{J}$ , (d) 2000  $\mu\text{J}$

通常状况下,认为脉冲能量越高,连续脉冲轰击材料表面所产生的蚀刻效应越强,因此蚀刻形成的

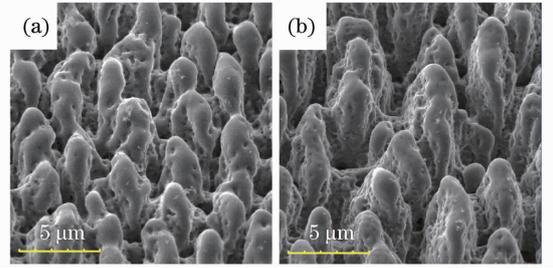


图 4 真空环境下,脉冲能量分别为 400  $\mu\text{J}$  (a)和 800  $\mu\text{J}$  (b)的激光脉冲蚀刻后硅表面形貌的扫描电镜图片

Fig. 4 SEM micrographs showing the evolution of surface structure etched by laser pulses in vacuum with the increase of pulses energy. (a) 400  $\mu\text{J}$ , (b) 800  $\mu\text{J}$

尖峰高度和尖峰之间的峰谷深度都应该随着脉冲能量的升高而增加。然而实验结果显示的尖峰高度随脉冲能量的变化曲线却呈现了另一种变化趋势。在固定其他实验条件不变的前提下,仅研究脉冲能量对微纳结构形成的影响,将不同脉冲能量对微纳结构的形成解析为如下几个部分:

1) 对于低脉冲能量的激光入射(约低于 300  $\mu\text{J}$ ),由于能量很小,并不足以破坏硅的晶格结构,所以无论入射多少个脉冲,硅片表面都不会有任何变化。

2) 当脉冲能量有所提高(300~900  $\mu\text{J}$ ),连续的轰击聚集了足够的能量,此时硅片表面发生了很多分子量级的爆炸,完全破坏了硅的晶体结构<sup>[15,16]</sup>。硅表面最外层的材料被挤压飞溅出来,这一过程被称之为材料溅射。硅材料像水花一样被溅起然后回落,经过几十个连续的脉冲,原本平滑的硅表面变得粗糙,形成了颗粒状的凸起<sup>[12]</sup>。根据菲涅耳公式和反射定律可得,p 偏振光的反射率  $R_p$  随入射角  $\theta_1$  和折射角  $\theta_2$  的变化关系为

$$R_p = \frac{\tan^2(\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2(\theta_1 + \theta_2)}. \quad (1)$$

对于垂直入射的飞秒激光,在硅表面的反射率很低。但颗粒状的凸起使表面变得粗糙,明显增大了入射角,间接地减小了光子被吸收的概率。尤其是打在颗粒状凸起边侧的光子,被反射到颗粒之间的沟谷内的概率非常大。同时,高能量会激发 SF<sub>6</sub>,剧烈振动的高能 SF<sub>6</sub> 气体分子激发产生游离的 F 离子,而 F 离子具有极强的反应活性,它与硅发生反应,生成了极易挥发的 SiF<sub>2</sub> 及 SiF<sub>4</sub>。这种反应过程称之为激光诱导等离子体增强蚀刻效应<sup>[17]</sup>。连续入射的激光脉冲使大量光子被反射到底部,连同等离子体蚀刻效应,导致颗粒底部的硅被蚀刻得最严重,最终以颗粒为中心,形成了尖峰结构。这种尖峰形成的

机理表明,飞秒激光结合  $\text{SF}_6$  气体与硅最激烈的反应发生在峰与峰之间的谷底。因此提高激光脉冲能量,谷底被蚀刻的速度大于其他部位,更多的材料被挤压飞溅出去,也就意味着随着脉冲能量的增加,形成的尖峰会越来越高。

3) 当入射激光的脉冲能量进一步提高(约高于  $900 \mu\text{J}$ ),出现了不同的情况,尖峰的高度不再随脉冲能量的升高而快速增加了。通常当激光光束以固定的光斑大小入射到硅片上时,能量瞬间沉积在硅片表面。在激光与材料相互作用的时间内,只有一定的能量可以很快导入到硅材料内部<sup>[18,19]</sup>。当入射激光为飞秒脉冲时,能量在几十飞秒的时间内迅速沉积在硅表面。电子受激电离,将能量传递给晶格直至达到热平衡状态。但电子在固定时间内传递的能量有限,单个脉冲的作用时间只有几十飞秒,而能量为  $1000 \mu\text{J}$  的脉冲入射后,晶格达到平衡状态的时间甚至要几十纳秒<sup>[16,20]</sup>。故每一个脉冲入射后的一段时间内,都会有能量聚集在表面,且脉冲能量越高,聚集在硅表面的能量就越强。一部分能量促进最外层的硅材料解离气化,溅射出去。然而还有足够的能量使次外层的硅一直处于熔融状态。这种状态下,硅表面不能形成典型的颗粒状结构,而是使表面趋于平坦。于是后继入射的能量在各部分产生的蚀刻作用是相同的,也就无法形成尖峰状结构。随着大部分能量逐渐导入硅片内部,硅表面的能量过载现象得到了缓解。此时再度形成了颗粒状结构,随后演变成尖峰状结构。然而,前一部分脉冲对尖峰结构的形成并无贡献,也就意味着形成尖峰的有效脉冲个数减少了。在  $900\sim 1200 \mu\text{J}$  时,依然是强烈的烧蚀作用占主导地位,虽然尖峰还是有所增高,但增高的幅度明显减小;当脉冲能量高于  $1200 \mu\text{J}$  时,高能抑制作用变为主导。在这种情况下,脉冲能量越高,前期能量聚集所形成的抑制作用就越严重,从而形成尖峰的有效脉冲个数就越少。因此对于过高能量的脉冲入射,尖峰的高度随脉冲能量的增加而减小。

为了给实验提供强有力的证据,单独测试了相同条件下,单脉冲能量为  $1200 \mu\text{J}$  的 200 个脉冲入射后硅表面的形貌,如图 5 所示。可以明显看出,经高能少数脉冲入射后,硅表面上光斑中心区域呈现一块平坦的区域。由于飞秒激光为高斯光束,光斑中心的能量最大,所以沉积聚集的能量也最多。这些聚集下来的能量在引起材料飞溅的同时,还融化了表层的硅。中心这块区域即为熔融后的硅凝固

再形成的。这种熔融效应破坏了颗粒状表面,甚至已形成低矮锥状结构,因此对尖峰状结构的形成起到抑制作用。故脉冲能量高于  $1200 \mu\text{J}$  时,飞秒激光轰击硅表面得到的尖峰高度如图 2 所示,开始逐步降低。

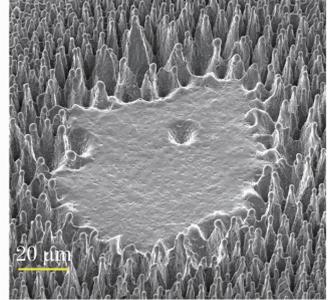


图 5  $\text{SF}_6$  环境下,脉冲能量为  $1200 \mu\text{J}$  的 200 个脉冲入射后硅的表面形貌

Fig. 5 Surface structure irradiated by 200 laser pulses with  $1200 \mu\text{J}$  in the presence of  $\text{SF}_6$

## 4 结 论

研究了  $\text{SF}_6$  环境下,飞秒激光蚀刻硅材料所得微纳结构的表面形貌随脉冲能量变化的规律。在低脉冲能量下(低于  $300 \mu\text{J}$ ),硅表面并不会发生明显的变化;提高飞秒脉冲的能量,硅材料表面呈现出尖峰状的微纳结构,并且尖峰的高度随脉冲能量的升高而增加;当脉冲能量过高时(高于  $1200 \mu\text{J}$ ),尖峰结构的高度反而随脉冲能量的升高而降低。这是由于超高能量瞬间聚集在硅片表面,在前几百个脉冲的作用下,强烈的烧蚀作用不仅引发材料飞溅,还使基底的一层硅处于熔融状态,对尖峰结构的形成产生了抑制作用。尽管随后能量顺利导入硅片内部,但形成尖峰的有效脉冲个数还是减少了,因此所得尖峰的高度有所降低。了解微纳结构随激光参数的演变对表面微结构材料的形态控制以及材料应用等方面都有着重要的意义。

## 参 考 文 献

- 1 H. G. Craighead, R. E. Howard, D. M. Tennant. Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**(7): 653~655
- 2 P. M. Fauchet, A. E. Siegman. Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**(9): 824~826
- 3 A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes. Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(16): 2322~2324
- 4 Liu Chunyang, Sun Lidong, Fu Xing *et al.*. Si microstructure fabricated by 355 nm nanosecond pulsed laser and its fluorescence microscopy study [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8):

- 2139~2142  
刘春阳, 孙立东, 傅 星等. 355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面照射形成微结构及其荧光检测 [J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 2139~2142
- 5 T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1673~1675
- 6 C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(13): 1850~1852
- 7 Zhong Minlin, Fan Peixun. Applications of laser nano manufacturing technologies[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0601001  
钟敏霖, 范培迅. 激光纳米制造技术的应用[J]. 中国激光, 2011, **38**(6): 0601001
- 8 Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, Y. J. Jen. Improved broadband and quasiomnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures[J]. *Nat. Nanotech.*, 2007, **2**: 770~774
- 9 R. J. Younkin, J. E. Carey, E. Mazur. 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
- 10 C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(11): 1850~1852
- 11 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon microstructuring using ultra-short laser pulses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **32**(12): 1688~1691  
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, **32**(12): 1688~1691
- 12 B. R. Tull, J. E. Carey, E. Mazur *et al.*. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation[J]. *MRS Bull.*, 2006, **31**(6): 626~633
- 13 Wu Wenwei, Xu Jiaming, Chen Hongyan. Simulation of optical model base on micro-cones structure of "black silicon" [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603029  
吴文威, 徐嘉明, 陈宏彦. "黑硅"表面特殊锥状尖峰结构的制备及其光学模型仿真[J]. 中国激光, 2011, **38**(6): 0603029
- 14 S. Liu, J. Zhu, Y. Liu *et al.*. Laser induced plasma in the formation of surface-microstructured silicon[J]. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(23): 3881~3883
- 15 P. Lorazo, L. Lewis, M. Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(13): 134108
- 16 N. Zhang, X. Zhu, J. Yang *et al.*. Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**(16): 167602
- 17 A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes. Microstructural evolution of laser exposed silicon targets in SF<sub>6</sub> atmospheres[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(11): 1629~1631
- 18 Yan Peng, Ya Wen, Dongsheng Zhang *et al.*. Optimal proportional relation between laser power and pulse number for the fabrication of surface-microstructured silicon [J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(24): 4765~4768
- 19 Peng Yan, Wen Ya, Zhang Dongsheng *et al.*. Effect of the relation between femtosecond laser power and pulse number for fabricating surface-microstructured silicon[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1203005  
彭 滢, 温 雅, 张冬生等. 飞秒激光功率与脉冲数的比例关系对制备硅表面微结构的影响[J]. 中国激光, 2011, **38**(12): 1203005
- 20 P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(13): 134108

栏目编辑: 宋梅梅