

## 不同激光功率下金刚石微孔成形及缺陷特征

董春燕<sup>1</sup>, 张晓宇<sup>2</sup>, 顾德华<sup>1</sup>, 邵思武<sup>1</sup>, 刘金龙<sup>1</sup>, 陈良贤<sup>1</sup>, 李成明<sup>1</sup>, 魏俊俊<sup>1,3\*</sup><sup>1</sup>北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083;<sup>2</sup>北京遥感设备研究所, 北京 100854;<sup>3</sup>北京科技大学顺德研究生院, 广东 佛山 528399

**摘要** 具有通孔结构的金刚石在高精度引线成形及高功率微波器件散热领域具有广阔的应用前景。使用激光技术对自支撑多晶金刚石膜进行微孔加工, 并采用场发射环境扫描电子显微镜对微孔进行形貌分析。当激光功率达到 17.6 W 时, 微孔表面发生破坏和断裂, 断裂位置有明显的条纹结构, 这可能是热应力引起的裂纹扩展、互连形成的。采用激光共聚焦扫描显微镜测量微孔剖面, 进一步分析微孔锥度的变化, 结果表明: 微孔上端内表面粗糙, 微孔锥度随着激光功率的增大而增大。使用激光拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱仪进行表面成分表征, 以分析激光功率对微孔外表面及内表面的影响, 以及缺陷产生的原因。结果显示: 沉积物的主要成分为石墨, 且石墨化程度随着激光功率的增加而增大。能量在向下传递过程中被金刚石吸收, 并使金刚石石墨化; 微孔下端接收的能量减少, 因此微孔最终呈现为锥形。通过引入金刚石烧蚀阈值进行分析, 揭示了激光微孔加工过程中的材料去除机理及微孔成形过程。在高激光功率下, 微孔外表面出现破损, 内表面出现明显的条纹状结构。微孔外表面及内表面的石墨化程度均随着激光功率的增加而增大。随着激光功率的增加, 微孔锥度减小, 微孔垂直度变好。激光在加工过程中对微孔内表面应力的影响大于对微孔边缘位置应力的影响。

**关键词** 激光技术; 金刚石; 微孔; 石墨化; 热应力

中图分类号 TG70

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230739

## 1 引言

金刚石具有高的化学稳定性、力学性能、载流子迁移率和热导率, 在众多前沿领域具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。金刚石材料高质量的加工成形是其实现众多应用的前提。比如: 在机械加工领域, 金刚石以其超高的硬度和耐磨性<sup>[3]</sup>成为集成电路引线定型的理想材料, 此时需要金刚石具有微孔形状, 微孔内表面须满足亚微米级精度及镜面光洁度要求, 且缺陷少<sup>[4]</sup>; 在热学领域, 金刚石以其超高的热导率成为高功率密度芯片的最佳衬底材料。目前, 以化学气相沉积(CVD)金刚石为基底的 GaN 晶圆被广泛研究<sup>[5]</sup>, 以此材料制作的微波单片集成电路(MMIC)的输出功率密度较传统 SiC 衬底 GaN 器件提升 3 倍以上。为了减小 MMIC 器件的源端寄生电感, 需要在金刚石基底侧构建通孔并完成通孔的金属化, 使其实现接地。此外, 基于金刚石微孔结构的三维设计使金刚石在微机电系统(MEMS)、微流体和生物物理学等领域同样具有广阔的应用前景<sup>[6-7]</sup>。

然而, 金刚石的高硬度及化学惰性使其微孔精密

加工的难度极大。传统的背孔加工方法, 如湿法腐蚀技术以及干法刻蚀技术, 都很难实现对金刚石微孔的快速成形<sup>[8]</sup>。鉴于激光束高能量密度以及易于导向、聚焦等特点, 激光加工成为实现金刚石微孔结构的最佳手段。但是, 与所有的脆性材料一样, 金刚石在激光加工过程中容易开裂, 易形成明显的加工缺陷, 导致孔型控制精度较低<sup>[9]</sup>。此外, 在激光加工过程中, 由于局部瞬态极高的热流密度, 金刚石微孔内表面易形成加工缺陷, 从而影响金刚石微孔的成形质量。目前, 国内外已对金刚石激光加工开展了一些研究。比如: Chen 等<sup>[10-11]</sup>采用纳秒激光器对化学气相沉积金刚石(CVDD)进行了加工, 并初步验证了纳秒激光器可以将 CVDD 转化为一层石墨(这层石墨很容易被去除), 但却无法实现可控的石墨化。Kononenko 等<sup>[12]</sup>使用 120 nm 波长的 800 fs 激光脉冲在金刚石表面成功制备了长为 150 μm、直径为 1.5 μm 的石墨线, 并发现多脉冲辐照可以实现石墨沿激光束方向出现及生长。Jeong 等<sup>[13]</sup>采用自制的激光器在金刚石上进行了沙漏形微孔的钻取, 并评估了脉冲能量和脉冲数对微孔几何结构(孔径、圆度、锥角)和钻孔质量的影响。西安交

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-05-17; 录用日期: 2023-07-21; 网络首发日期: 2023-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(52172037)、北京市自然科学基金(2212036)、佛山市科技创新专项(BK21BE004)

通信作者: \*weijj@ustb.edu.cn

通大学的王宏兴团队<sup>[14]</sup>研究了高纵横比金刚石微孔在飞秒激光冲击过程中结构和元素的演变,他们以 100 s 的曝光时间和 60 mW 的激光功率钻出了深为 225  $\mu\text{m}$ 、纵横比为 15 的微孔。Dudek 等<sup>[15]</sup>使用波长为 355 nm 的纳秒脉冲激光器制备了具有优异几何形状的金刚石微结构,该微结构具有精确的几何形状、良好的垂直度、深的通道和光滑的表面,这表明激光微加工可以应用于制造金刚石微流控器件。

虽然人们对激光加工金刚石进行了大量研究,但这些研究主要集中在激光对金刚石石墨化的控制方面,对金刚石微结构加工方面的研究较少,且主要集中在金刚石切割以及微槽道加工方面<sup>[16]</sup>,对激光加工金刚石微孔内表面的形态及缺陷特征的研究还有待进一步完善。鉴于此,笔者采用激光对金刚石进行了微孔加工,分析了激光功率对微孔形态的影响,并探讨了微孔端口和内表面的表面特征以及内部缺陷的特征和形成机制。

## 2 实 验

实验中采用的自支撑金刚石是由本实验室自主开发的 100 kW 级高功率 DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石膜沉积系统制备的,沉积直径为 120 mm,厚度约为 0.6 mm,研磨抛光后其厚度为 0.3 mm,表面粗糙度  $R_a$  小于 10 nm。将其切割成尺寸为 5 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0.3 mm 的小条,在其上进行激光微孔加工。

实验用 Nd:YAG 型激光器示意图如图 1 所示,其波长为 1064 nm,重复频率为 1~500 Hz,输出功率为 2~30 W,激光脉冲的最大宽度为 500  $\mu\text{s}$ ,光斑直径为 30~100  $\mu\text{m}$ 。将金刚石放置于激光器工作台上,通过控制系统对金刚石待加工位置进行确定,通过已设定的程序对金刚石进行多脉冲微孔加工。采用 WinCNC 数控系统对加工过程进行控制,并采用同轴 CCD 监视系统对加工过程进行监控。在加工过程中,重复频率为 0.2 kHz,脉宽为 500  $\mu\text{s}$ ,焦距约为 20 cm,使用固定位置模式进行扫描,对金刚石表面进行定点激光作用 100  $\mu\text{s}$ 。本文主要考虑 Nd:YAG 激光器的三个主要加工参数,即平均激光功率、激光频率、激光脉宽。由于激光功率对金刚石微孔加工的影响是最为直接的,因此笔者主要通过调节激光器的功率来研究激光功率对

金刚石微孔成形的影响,进而讨论激光与金刚石相互作用的反应机制,分析金刚石的去除机理。

采用场发射环境扫描电子显微镜(SEM, FEI, Quanta, FEG250 型)和激光共聚焦扫描显微镜(CLSM, Olympus, LEXTOLS4000 型)对微孔形貌及其内表面粗糙度进行表征。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS Ultra DLD 型)对加工后样品表面的成分进行表征。使用拉曼光谱仪(Raman, inVia-Qontor)对激光加工后样品的石墨化程度及应力进行表征。

## 3 结果与讨论

### 3.1 激光功率对微孔表面形貌的影响

在激光加工金刚石过程中,金刚石吸收激光提供的能量后产生热效应并发生相变,从而被去除。因此,金刚石去除效果与激光可提供的能量息息相关。使用不同功率的激光对金刚石进行微孔加工获得的表面形貌如图 2 所示。

在低功率下,金刚石微孔边缘的烧蚀沉积物较少,且热影响范围明显较小,少量层状沉积物沉积在金刚石表面,表面较为平整,如图 2(a)所示。随着功率增加,表面层状沉积物的范围明显增加,微孔边缘出现球状沉积物,如图 2(b)、(c)所示。将图 2(b)中框选的位置进行放大,可以观察到明显的沉积层及球状沉积物,如图 2(f)所示。当功率增大到 17.6 W 时,微孔表面出现破损断裂现象,断裂位置处有明显的条纹结构,这可能是热应力造成的裂纹扩展后相互连接形成的。同时,金刚石表面层在断裂过程中可使微孔表面沉积层部分脱落,如图 2(d)所示。当功率达到 19.5 W 时,金刚石表面的层状结构也开始脱落,如图 2(e)所示。Zhang 等<sup>[17]</sup>认为金刚石表面的沉积层依靠范德瓦耳斯力物理附着在金刚石表面。当微孔表面受到的热应力大于沉积层与金刚石之间的范德瓦耳斯力时,金刚石层状沉积物便开始脱落。另外,随着激光功率增大,金刚石表面沉积层的厚度也随之增加,层状沉积物与金刚石衬底之间的热膨胀系数差异,可能是层状沉积物脱落的另一个原因。

为了观察微孔内表面的缺陷情况,使用相同的参数在宽度为 5 mm 的金刚石薄片上制备一排连续微孔,保持每 0.5 mm 一个微孔,共 10 个微孔;然后使用外力使微孔沿直径位置断开,并将其在乙醇中超声处理 1 min,最后使用氮气吹干。选取断面进行 SEM 表征,结果如图 3 所示。在低功率下,金刚石微孔内部较为光滑,如图 3(a)所示。随着功率增大,金刚石微孔内壁的粗糙度增大,这是由于激光功率增大导致作用在金刚石表面的激光能量增加,金刚石去除率增加,如图 3(b)~(e)所示。为观察单一微孔的内表面,将 19.5 W 功率下制取的微孔的内表面分为上、中、下三个区域进行形貌观察,观察结果如图 3(f)~(h)所

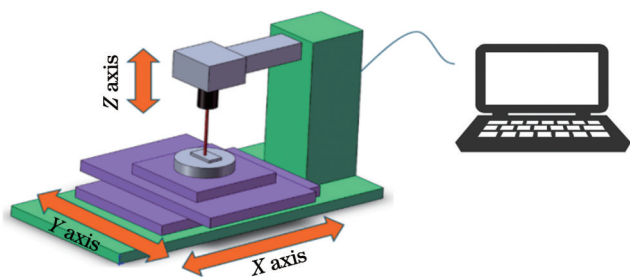


图 1 激光加工设备示意图

Fig. 1 Schematic of laser processing equipment



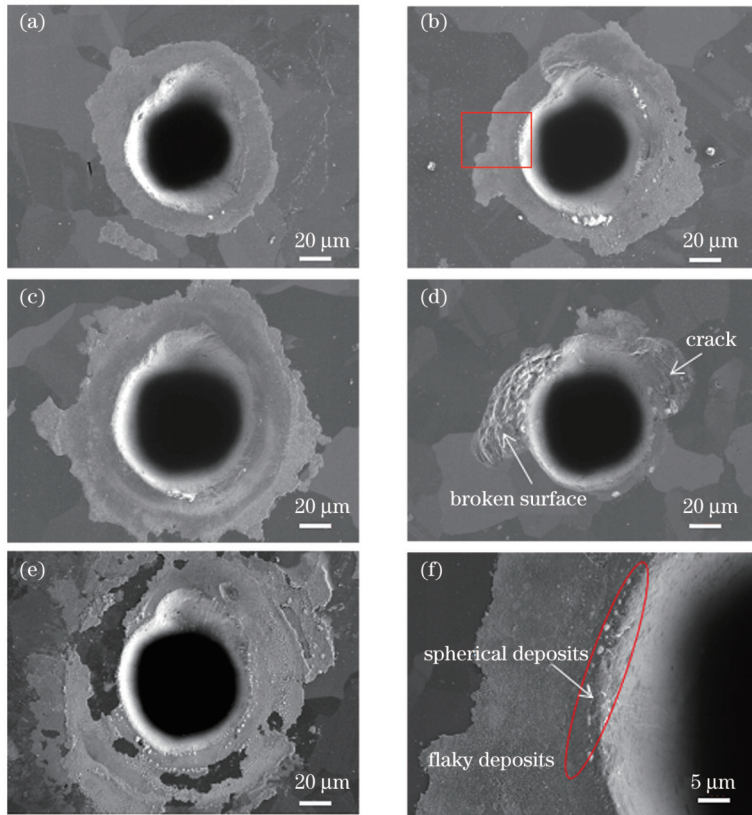


图 2 不同激光功率下金刚石微孔外表面的 SEM 形貌。(a)11.9 W;(b)13.8 W;(c)15.7 W;(d)17.6 W;(e)19.5 W;(f)图 2(b)中微孔外表面边缘的局部放大图

Fig. 2 SEM morphology of the outer surface of diamond micropores at different laser powers. (a) 11.9 W; (b) 13.8 W; (c) 15.7 W; (d) 17.6 W; (e) 19.5 W; (f) local magnification of the outer surface edge of the micropore in Fig. 2(b)

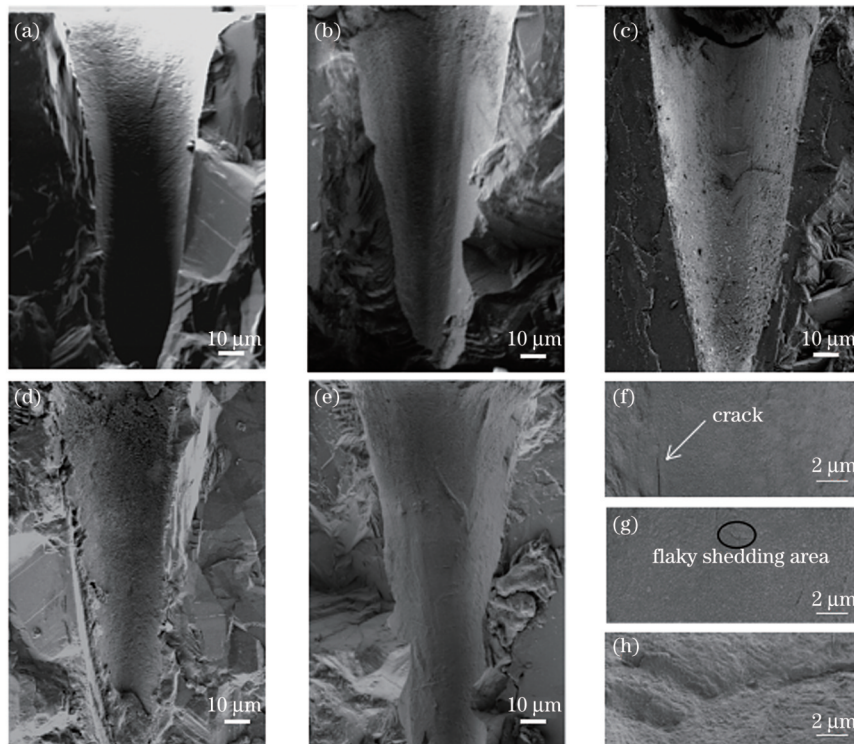


图 3 不同激光功率下金刚石微孔内表面的 SEM 形貌。(a)11.9 W;(b)13.8 W;(c)15.7 W;(d)17.6 W;(e)19.5 W;(f)微孔上端;(g)微孔中端;(h)微孔下端

Fig. 3 SEM images of the internal surface of diamond micropores at different laser powers. (a) 11.9 W; (b) 13.8 W; (c) 15.7 W; (d) 17.6 W; (e) 19.5 W; (f) upper end of the micropore; (g) middle end of the micropore; (h) lower end of the micropore

示。可以发现微孔顶端被一层颗粒细小的石墨层覆盖,石墨层自上而下减少,同时可以观察到内表面出现了明显的裂纹和片状脱落。激光能量在向下传递过程中被吸收,当传递到微孔底部时,已经被金刚石和相变后的石墨吸收了大部分,能量较低,因此金刚石去除量较少,去除不完全,内表面起伏较大。

为了避免微孔断面的制备过程对微孔孔型造成影响,使用激光共聚焦显微镜测量不同功率下金刚石微孔的内部轮廓,测量结果如图 4(a)所示。将锥

角定义为圆锥轴截面的两条母线之间的夹角,对微孔锥角的度数(简称锥度)进行测量,结果如图 4(b)所示。随着功率增大,微孔锥度不断增大,且功率低于 15.7 W 时锥度增大的幅度明显大于功率高于 15.7 W 时锥度增大的幅度。这可能与金刚石和石墨对激光能量吸收的差异有关<sup>[18]</sup>。在高功率下,微孔内壁形成了更厚的石墨层,激光能量被吸收,微孔下端直径的变化大于微孔上端直径的变化,导致微孔锥度增大。

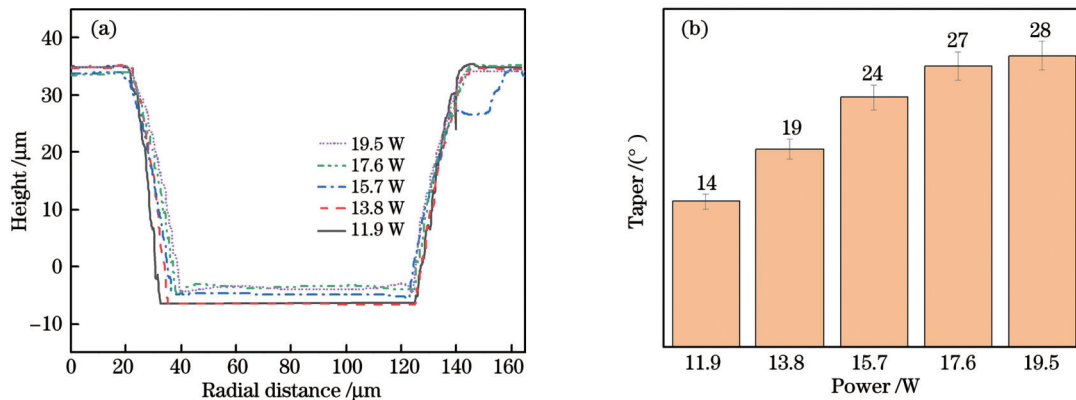


图 4 不同激光功率下金刚石微孔的轮廓图和锥度变化图。(a)轮廓图;(b)锥度变化图

Fig. 4 Profile diagram and taper change histogram of diamond micropores at different laser powers. (a) Profile diagram; (b) taper change histogram

### 3.2 激光功率对微孔表面成分的影响

为进一步探究金刚石微孔外表面的成分,对不同激光功率加工的金刚石微孔阵列(孔间距为 200  $\mu\text{m}$ )进行 XPS 测试,测试结果如图 5 所示。将 C1s 峰分为 284.3、285.1、286.3、288.7 eV 共 4 个分量,其中 284.3、285.1、286.3 eV 分别归属于  $\text{sp}^2$  石墨相、 $\text{sp}^3$  金刚石相和 C=O 键<sup>[19]</sup>。在 288.7 eV 处存在一个肩峰,这与  $\pi-\pi^*$  键有关,且认为是 t-PA 的 C=C 键的特征峰。从 XPS 结果来看,金刚石表面出现了明显的  $\text{sp}^2$  相,说明金刚石表面沉积层的主要成分为石墨。在空气环境中,当温度  $T > 973 \text{ K}$  时,金刚石开始转化为石墨。金刚石晶格中的  $\text{sp}^3$  键碳原子吸收激光能量后跃迁到  $\text{sp}^2$  键态<sup>[20]</sup>,同时,相邻碳原子之间的距离增加,导致晶格不稳定。随着功率升高,金刚石表面  $\text{sp}^2$  与  $\text{sp}^3$  的比值增大,这表明表面石墨化程度增加。金刚石表面出现了 C—O 键、C=O 键,这是由于激光加工过程是在空气中完成的,C 与空气中的  $\text{O}_2$  接触发生了氧化反应。

通过对 XPS 光谱中的 C1s 窄谱进行拟合,计算得到了不同功率下  $\text{sp}^2$  与  $\text{sp}^3$  的比值,结果如图 5(f)所示。随着功率增大,金刚石表面  $\text{sp}^2$  与  $\text{sp}^3$  的比值逐渐增大(功率低于 15.7 W 时比值增大的幅度明显低于功率高于 15.7 W 时比值增大的幅度),表明金刚石表面石墨化程度增加。

对金刚石微孔边缘位置进行拉曼光谱表征,结果如图 6 所示。拉曼光谱显示微孔附近均出现了明显的

金刚石特征峰、D 峰和 G 峰。将不同功率下的特征峰进行对比发现:随着功率增大,金刚石特征峰的峰强逐渐减小,D 峰、G 峰的峰强逐渐增大。这说明金刚石石墨化程度增大。对拉曼光谱进行拟合得到了不同功率下 D 峰和 G 峰的峰位及峰强比( $I_D/I_G$ ),如表 1 所示。D 峰随着功率增大出现了略微右移的现象,G 峰无明显移动, $I_D/I_G$  变化不大,这说明不同激光功率下金刚石微孔表面石墨和无定型碳的比例无明显变化。

为了进一步研究金刚石石墨化的情况,对金刚石微孔内表面进行拉曼光谱表征,结果如图 7 所示。随着激光功率从 11.9 W 增大到 19.5 W,微孔内表面金刚石特征峰的峰强逐渐减小,直至基本消失。将拉曼光谱的 D 峰、G 峰进行拟合,拟合结果如表 2 所示。随着激光功率增大, $I_D/I_G$  逐渐增大。在 11.9、13.8、14.5 W 功率下,金刚石的特征峰较为明显。当功率达到 17.6 W 和 19.5 W 时,金刚石特征峰与 D 峰( $1350 \text{ cm}^{-1}$ )基本融合为一个峰,此时  $I_D/I_G$  明显增大。这表明材料的非晶化程度增大,缺陷增多。同时,观察不同功率下 G 峰峰位的变化可知,随着功率从 11.9 W 增大到 19.5 W,G 峰从  $1588.74 \text{ cm}^{-1}$  红移至  $1577.45 \text{ cm}^{-1}$ 。该过程说明随着功率增加微孔内表面的石墨向无序化转变,缺陷增加,对应于完全无序的  $\text{sp}^2$  键的 a-C<sup>[21]</sup>。G 峰移动的过程也同样说明了激光功率对微孔缺陷具有显著影响。

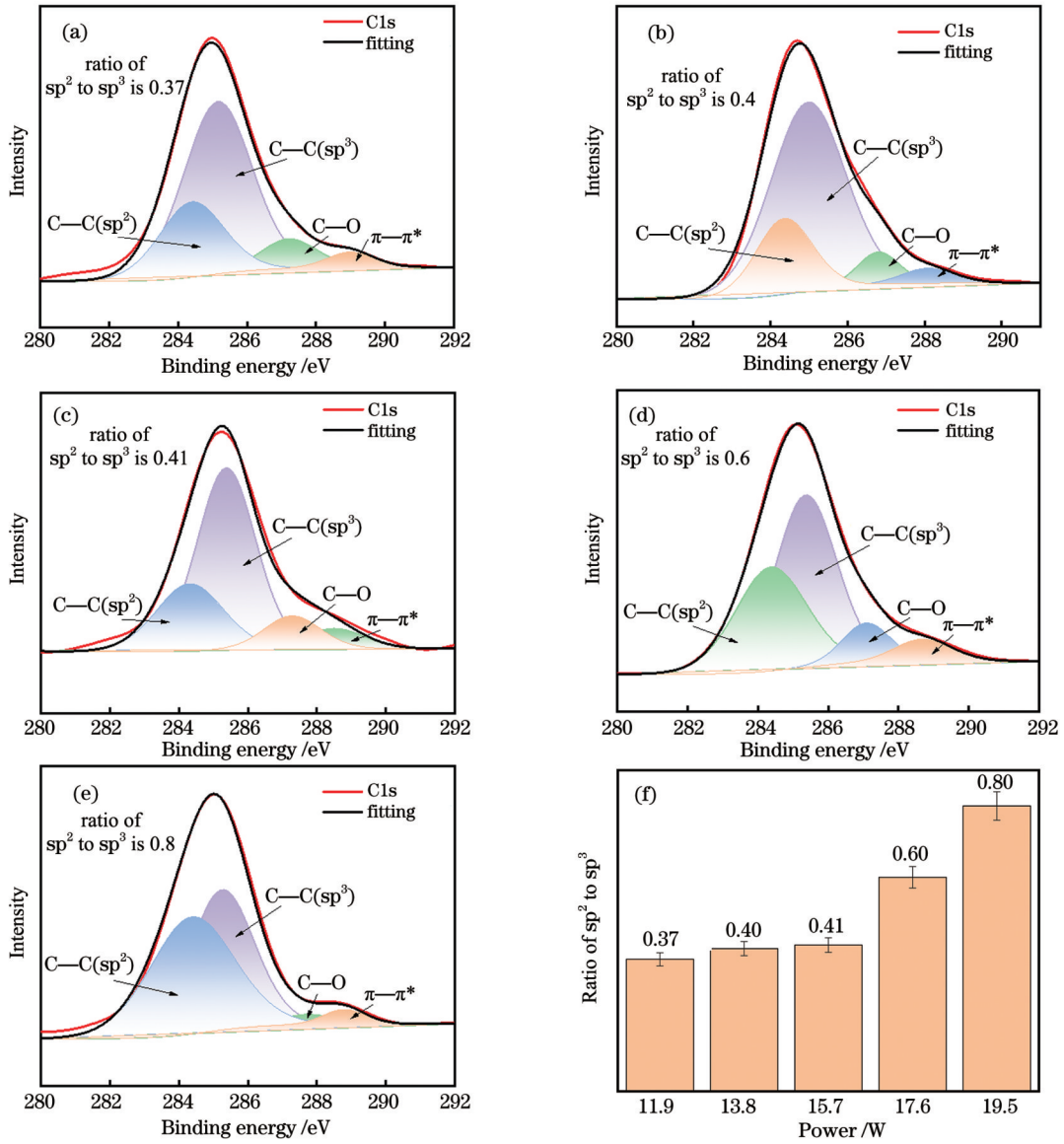


图5 不同功率下金刚石表面的 C1s 窄谱图。(a)11.9 W;(b)13.8 W;(c)15.7 W;(d)17.6 W;(e)19.5 W;(f)不同功率下 sp<sup>2</sup> 与 sp<sup>3</sup> 的比值  
 Fig. 5 C1s spectra of diamond surface at different powers. (a) 11.9 W; (b) 13.8 W; (c) 15.7 W; (d) 17.6 W; (e) 19.5 W; (f) proportion of sp<sup>2</sup> to sp<sup>3</sup> at different powers

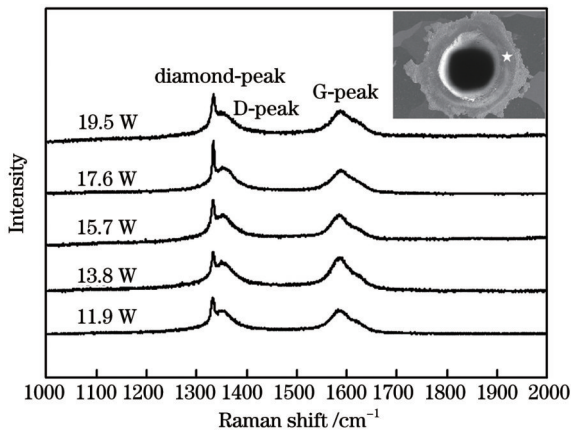


图6 不同功率下激光烧蚀外表面的拉曼光谱  
 Fig. 6 Raman spectra of laser ablation outer surfaces at different powers

表1 不同功率下微孔外表面拉曼光谱的拟合数据  
 Table 1 Raman spectral fitting data of micropores outer surfaces at different powers

Power /W	Location of D-peak /cm <sup>-1</sup>	Location of G-peak /cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
11.9	1349.93	1588.47	1.06
13.8	1351.55	1588.34	0.92
15.7	1352.37	1588.31	1.01
17.6	1352.54	1588.90	1.19
19.5	1352.21	1590.12	0.91

### 3.3 激光功率对微孔应力的影响

金刚石在激光的作用下不仅仅会表现出明显的石墨化特征,还会受到应力的影响。金刚石在激光作用



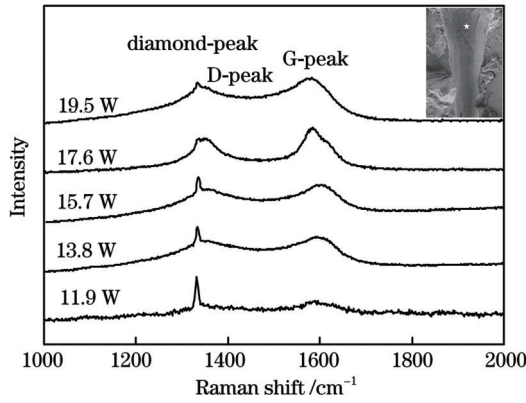


图 7 不同激光功率下金刚石内表面的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of the inner surface of diamond at different laser powers

表 2 不同功率下微孔内表面拉曼光谱的拟合数据

Table 2 Raman spectral fitting data of the inner surface of micropores at different powers

Power /W	Locating of D-peak /cm <sup>-1</sup>	Location of G-peak /cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
11.9		1588.74	
13.8	1352.09	1586.54	0.43
15.7	1353.43	1581.70	0.45
17.6	1351.73	1584.20	1.05
19.5	1347.43	1577.45	1.54

下产生的热应力最终表现为金刚石薄膜的残余应力( $\sigma$ )。可以通过拉曼面扫描定性分析应力的种类和影响范围,通过拉曼光谱中金刚石特征峰的峰位移动可以定量分析应力。应力的计算公式<sup>[22]</sup>为

$$\sigma = -0.567(t - t_0), \quad (1)$$

式中: $t_0$ 为激光加工前拉曼光谱中金刚石特征峰的峰位; $t$ 为激光加工后金刚石特征峰的峰位。对图6、7中金刚石微孔外表面和内表面拉曼光谱中金刚石特征峰进行分峰拟合,通过金刚石峰位的偏移对内外表面的应力进行计算,结果如图8所示。

分析金刚石微孔外表面及内表面的应力可以发

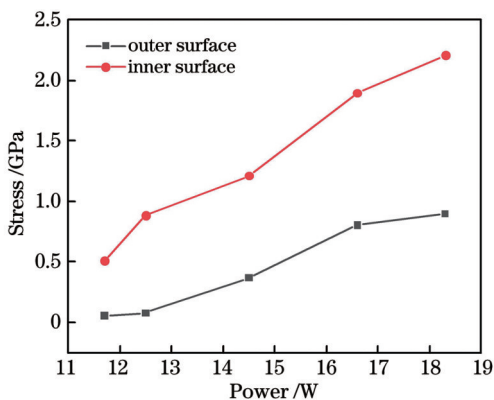


图 8 不同激光功率下的应力

Fig. 8 Stress under different laser powers

现:随着激光功率增大,金刚石外表面及内表面受到的压应力均有所增加,且增加的幅度基本一致。相对于微孔外表面而言,内表面受到的影响更大。这可能是由于激光功率的增加导致激光能量增加,当温度达到汽化温度(约4273 K)时,产生的蒸气在脉冲激光的照射下经历显著的原子激发和电离,产生碳等离子体,等离子体在高温高压驱动下迅速膨胀,形成反冲压力<sup>[23-24]</sup>。金刚石材料吸收的激光能量转化为扩散到内部的热量,导致金刚石内部的温度场不均匀。在热冲击和材料变形的作用下,应力集中和弯矩发生在金刚石内部<sup>[25]</sup>。因此,金刚石微孔内表面受到更大的热应力作用,在内表面形成更明显的孔隙和纹路,这也解释了图3(f)中微孔内表面缺陷产生的原因。

### 3.4 激光加工金刚石微孔的机理分析

为阐述激光加工微孔过程中微孔形状及缺陷的形成机理,笔者引入了激光能量密度和烧蚀阈值。由于激光能量密度在空间中呈高斯分布,当烧蚀孔直径为 $D$ 时,能量密度可以表示为

$$\varphi_D = \varphi_0 \exp\left(-\frac{D^2}{2\omega_0^2}\right), \quad (2)$$

式中: $\omega_0$ 是激光光束的束腰半径, $\mu\text{m}$ ; $\varphi_0$ 是微孔直径为0时的能量密度。

如图2所示,微孔直径随着激光功率的减小而减小。激光加工金刚石的阈值 $\varphi_{th}$ 是当微孔直径减小为零时所对应的功率,则 $\varphi_{th}$ <sup>[26-27]</sup>可以表示为

$$\varphi_{th} = \frac{2P_{th}}{f\pi\omega_0^2}, \quad (3)$$

式中: $P_{th}$ 为激光阈值功率,mW; $f$ 为脉冲的重复频率,kHz。

由式(2)、(3)可得

$$D^2 = 2\omega_0^2 \left[ \ln P_{avg} + \ln \left( \frac{2}{f\pi\omega_0^2\varphi_D} \right) \right], \quad (4)$$

式中: $P_{avg}$ 表示平均功率。

由式(4)可知烧蚀孔直径的平方与平均功率的自然对数成正比。对实验数据进行线性拟合和分析可以得到激光阈值功率,再通过式(2)便可计算出阈值能量密度。激光的平均功率可由激光功率探头和激光功率表头测量;微孔直径可由激光共聚焦显微镜测得,每个功率下测量10个微孔直径数据并取平均值,从而可以得到激光功率的自然对数与微孔直径平方之间的关系,如图9所示。

由图9所示拟合曲线的斜率可以推算出激光束腰半径 $\omega_0=47.44 \mu\text{m}$ 。当有效微孔直径趋于0时, $\ln P_{avg}=0.8$ ,对应的激光平均功率为2.23 W,将其代入式(3)可得金刚石涂层的烧蚀阈值为 $3.16 \text{ J/cm}^2$ 。

当高斯激光束作用于金刚石表面时,金刚石表面通过吸收激光能量来实现自身温度的升高,当激光能量超过金刚石的烧蚀阈值时,金刚石开始发生相变,转变成石墨和无定型碳,激光作用位置处的金刚石被

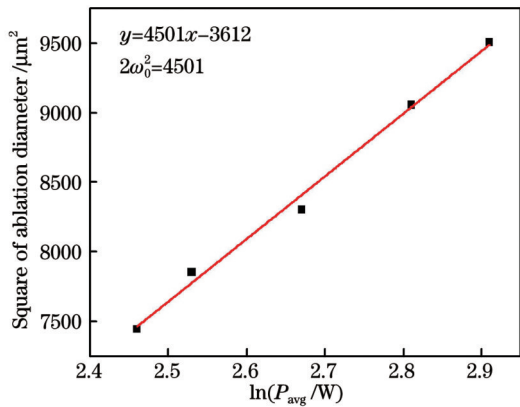


图9 激光功率的自然对数与微孔直径平方的关系

Fig. 9 Relationship between the natural logarithm of laser power and the square of the diameter of the micropores

去除。

图 10 为高斯激光束与金刚石相互作用时的能量传递过程,主要包括高斯激光束作用于金刚石表面、表面吸收激光能量和能量在金刚石内部传递三部分。当作用在金刚石上的能量超过烧蚀阈值后,金刚石发生相变产生石墨,石墨也参与激光能量的吸收。激光能量呈高斯分布,中心位置处的能量最高,当激光能量足够高时,石墨以汽化的形式被去除,并产生大量的气态碳。然后,气态碳在微孔内、外表面以范德瓦耳斯力结合,形成沉积的变质层,沉积层的主要成分为石墨和无定型碳,如图 2(a)~(f)所示。

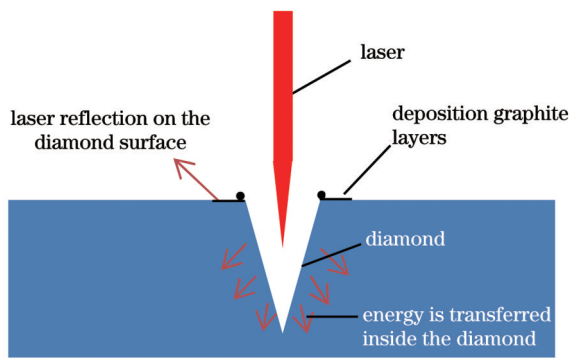


图 10 激光加工金刚石微孔过程中的能量传递示意图

Fig. 10 Schematic diagram of energy transfer during laser processing diamond micropores

石墨具有良好的光和热吸收能力,激光加工过程中生成的石墨对下一个激光脉冲能量进行了一定的吸收,激光能量的吸收随着石墨和非晶碳  $sp^2$  键的增加以及缺陷的出现而增加。经过金刚石对激光能量的层层吸收,微孔下端接收到的激光能量减少,到达一定深度后,激光能量被吸收至低于烧蚀阈值,金刚石无法继续去除,因此微孔最终呈现锥形形貌,如图 3(a)~(e)所示。

由于金刚石内部缺陷以及多晶金刚石晶界的存在,金刚石内部不同位置受到的激光热影响不同,局

部位置可能会出现裂纹甚至发生断裂。但整体而言,当激光功率增加后,金刚石表面及内表面受到的热应力更大,当受到的应力大于金刚石 C—C 晶格键断裂所需要的应力时,C—C 断裂,表现为裂纹。此外,脉冲激光束使得激光具有累积效应,从而进一步促进了裂纹的扩展,当裂纹扩展到足够相互连接时便会发生图 2(d)中所示的微孔边缘破损断裂。

## 4 结 论

利用 Nd:YAG 激光器对金刚石进行微孔加工,通过研究激光功率对金刚石微孔成形的影响分析了激光与金刚石的相互作用,通过分析金刚石的烧蚀阈值阐明了金刚石缺陷产生的原因及反应机理。得到的结论如下:

1) 随着激光功率由 11.9 W 增大至 19.5 W,微孔表面及内表面石墨化程度增加;当功率达到 15.7 W 时,微孔表层出现破损;当功率达到 19.5 W 时,微孔外表面的沉积层开始脱落。这是由于金刚石与其表面及微孔内表面石墨层的结合主要依靠范德瓦耳斯力,当微孔表面受到的热应力大于沉积层与金刚石之间的范德瓦耳斯力时,层状沉积物便开始脱落。

2) 激光能量呈高斯分布,能量在向下传递过程中被金刚石和生成的石墨吸收,微孔下端接收到的能量减少,因此金刚石微孔最终呈现为锥形形貌。随着激光功率增加,石墨化程度增大,金刚石表面及微孔内表面石墨层的厚度增加,提高了对激光能量的吸收。因此,在高功率下,微孔上下端受到的能量差增加,进而导致微孔锥度增大。

3) 微孔外表面和内表面受到明显的压应力,且随着激光功率增加,受到的应力作用更加明显。这是由于能量过高时金刚石表面及微孔内表面受到更大的热效应,在热冲击和材料变形作用下,应力集中和弯矩发生在金刚石内部。当热应力高于金刚石的断裂强度时,便会产生裂纹和表面的局部破损。

4) 在 0.2 kHz 激光频率和 200  $\mu\text{s}$  激光脉冲宽度下,多晶金刚石的烧蚀阈值为 3.16  $\text{J}/\text{cm}^2$ ,此时对应的平均功率为 2.23 W。当激光能量高于烧蚀阈值时,金刚石表面开始发生相变。随着激光功率增加,激光为相变反应提供了更多能量,金刚石的去除量增大,相应地会产生更多的缺陷;当能量被吸收至低于烧蚀阈值时,反应终止。

## 参 考 文 献

- [1] 陈妮,闫博,李振军,等.基于高斯脉冲的激光刻蚀 CVD 金刚石研究[J].中国激光,2020,47(12):1202007.  
Chen N, Yan B, Li Z J, et al. Gaussian pulsed laser etching of CVD diamonds[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202007.
- [2] 韦新宇,温秋玲,陆静,等.紫外纳秒激光加工金刚石微槽工艺参数优化研究[J].中国激光,2022,49(10):1002406.  
Wei X Y, Wen Q L, Lu J, et al. Research on parameters optimization of diamond microgrooves processed by ultraviolet nanosecond laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10):

- 1002406.
- [3] 屠菊萍, 刘金龙, 邵思武, 等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究[J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0631001.  
Tu J P, Liu J L, Shao S W, et al. Synthesis, structure, and optical properties of a high-quality single-crystal diamond[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(6): 0631001.
- [4] 张勤俭, 曹凤国, 刘媛. 人造单晶金刚石激光微孔加工技术研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2009, 29(2): 22-25, 35.  
Zhang Q J, Cao F G, Liu Y. Study on laser micro-drilling technology for synthetic single crystal diamond[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2009, 29(2): 22-25, 35.
- [5] Minoura Y, Ohki T, Okamoto N, et al. GaN MMICs on a diamond heat spreader with through-substrate vias fabricated by deep dry etching process[J]. Applied Physics Express, 2022, 15(3): 036501.
- [6] Kononenko T V, Konov V I, Pimenov S M, et al. Three-dimensional laser writing in diamond bulk[J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(2): 264-268.
- [7] White Y V, Parrish M, Li X X, et al. Femtosecond micro- and nano-machining of materials for microfluidic applications[J]. Proceedings of SPIE, 2008, 7039: 70390J.
- [8] Pacella M, Butler-Smith P W, Axinte D A, et al. FIB/TEM/EELS micro/nanometric investigations of the effects of laser ablation on the diamond/binder structure in polycrystalline diamond composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(5): 1153-1161.
- [9] Okuchi T, Ohfuji H, Odake S, et al. Micromachining and surface processing of the super-hard nano-polycrystalline diamond by three types of pulsed lasers[J]. Applied Physics A, 2009, 96(4): 833-842.
- [10] Chen N, Li Z J, Wu Y, et al. Investigating the ablation depth and surface roughness of laser-induced nano-ablation of CVD diamond material[J]. Precision Engineering, 2019, 57: 220-228.
- [11] Li Z J, Chen N, Li L, et al. Influence of the grain size of CVD diamond on the thermal conductivity, material removal depth and surface roughness in nanosecond laser machining[J]. Ceramics International, 2020, 46(12): 20510-20520.
- [12] Kononenko T V, Meier M, Komlenok M S, et al. Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics A, 2008, 90(4): 645-651.
- [13] Jeong B, Lee B, Kim J H, et al. Drilling of sub-100  $\mu\text{m}$  hourglass-shaped holes in diamond with femtosecond laser pulses[J]. Quantum Electronics, 2020, 50(2): 201-204.
- [14] Wang F, Shan C, Yan J P, et al. Application of femtosecond laser technique in single crystal diamond film separation[J]. Diamond and Related Materials, 2016, 63: 69-74.
- [15] Dudek M, Rosowski A, Kozanecki M, et al. Microstructures manufactured in diamond by use of laser micromachining[J]. Materials, 2020, 13(5): 1199.
- [16] 李世谕, 安康, 邵思武, 等. CVD 金刚石膜激光平整化效率和粗糙度[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(1): 61-68.  
Li S Y, An K, Shao S W, et al. Laser planarization efficiency and roughness of CVD diamond film[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2022, 42(1): 61-68.
- [17] Zhang Z, Zhang Q L, Xu J H. The crack propagation and surface formation mechanism of single crystalline diamond by a nanosecond pulsed laser[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(11): 113105.
- [18] 王鹏, 张凤林, 刘文广, 等. CVD 金刚石薄膜锥形阵列微孔激光加工实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(11): 111402.  
Wang P, Zhang F L, Liu W G, et al. Experimental study on laser processing arrayed conical micro-holes of CVD diamond films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(11): 111402.
- [19] 郑宇亭. 金刚石表面状态控制及应用基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.  
Zheng Y T. Basic research on diamond surface state control and application[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [20] Konov V I. Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials[J]. Laser & Photonics Reviews, 2012, 6(6): 739-766.
- [21] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [22] Yan G Y, Wu Y H, Cristea D, et al. Machining performance of hard-brittle materials by multi-layer micro-nano crystalline diamond coated tools[J]. Results in Physics, 2019, 13: 102303.
- [23] Kononenko T V, Ralchenko V G, Ashkinazi E E, et al. Fabrication of polycrystalline diamond refractive X-ray lens by femtosecond laser processing[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 152.
- [24] Zhang Z, Zhang Q L, Wang Q W, et al. Investigation on the material removal behavior of single crystal diamond by infrared nanosecond pulsed laser ablation[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 126: 106086.
- [25] Kalyanasundaram D, Schmidt A, Molian P, et al. Hybrid CO<sub>2</sub> laser/waterjet machining of polycrystalline diamond substrate: material separation through transformation induced controlled fracture[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2014, 136(4): 041001.
- [26] Wang H L, Wen Q L, Xu X P, et al. Ablation characteristics and material removal mechanisms of a single-crystal diamond processed by nanosecond or picosecond lasers[J]. Optics Express, 2021, 29(14): 22714-22731.
- [27] Yin J, Chen G Y, Zhu Z C, et al. Ablation mechanism investigation and ablation threshold prediction of single crystal diamond irradiated by femtosecond laser[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 111: 108173.

## Analysis of Diamond Micropores Forming and Defects Characteristics Under Different Laser Powers

Dong Chunyan<sup>1</sup>, Zhang Xiaoyu<sup>2</sup>, Gu Dehua<sup>1</sup>, Shao Siwu<sup>1</sup>, Liu Jinlong<sup>1</sup>, Chen Liangxian<sup>1</sup>,  
Li Chengming<sup>1</sup>, Wei Junjun<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

<sup>2</sup>Beijing Institute of Remote Sensing Equipment, Beijing 100854, China;

<sup>3</sup>Shunde Graduate School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, Guangdong, China

### Abstract

**Objective** Diamond has high chemical stability, mechanical properties, high carrier mobility, and thermal conductivity, which has broad application prospects in many frontier fields. Diamond with micropores has good application prospects in high-precision lead



forming and high-power microwave device heat dissipation. This study established the variation law of diamond hole patterns and defect characteristics under different laser powers. The diamond hole patterns and defect characteristics are vital in implementing the heat dissipation currently used in substrates for high-frequency electronics. The basic conditions can only be provided for the subsequent microporous metallization when the pore type meets the requirements, and the surface graphite residue and the pore wall are smooth.

**Methods** In this study, laser technology was used to process micropores on self-supporting polycrystalline diamond films. By adjusting the laser power, the influence of laser power on diamond microporous molding was studied, the reaction mechanism of laser-diamond interaction was discussed, and the removal mechanism of diamond was analyzed. Field emission environment scanning electron microscopy was used for morphology analysis. Laser confocal scanning microscopy was used to measure microwell contours. Laser Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used for surface composition characterization to analyze the influence of laser power on the outer and inner surface of micropores and the causes of defects. The material removal mechanism and microhole forming process during laser microhole processing were revealed by introducing diamond ablation threshold analysis.

**Results and Discussions** Morphology analysis was conducted by field emission environment scanning electron microscopy, and the results showed that the microporous surface had significant sedimentary layers and spherical deposits. When the power reaches 17.6 W, the surface of the micropores is damaged and fractured, and there is an obvious stripe structure at the fracture location, which may be formed by the interconnection of crack propagation caused by thermal stress. The diamond-layered deposits begin to fall off when the microporous surface sedimentary layer is partially detached during the fracture of the diamond surface layer [Fig. 1(d)], and the thermal stress on the microporous surface is greater than the van der Waals force between the sedimentary layer and the diamond. In contrast, as the laser power increases, the thickness of the sediment layer on the diamond surface also increases, which may also be another cause of layered sediment shedding due to the difference in thermal expansion between the layered deposit and the diamond substrate. The topography of the inner surface of the micropores (Fig. 3) shows that a fine graphite layer covers the top of the micropores, and the graphite layer reduced from top to bottom. Simultaneously, significant cracks and flaky shedding of the inner surface can be observed. The microwell profile was measured by laser confocal scanning microscopy, and further analysis of the change of micropore taper showed that the inner surface of the upper end of the micropores was rough. The microporous taper decreased with the increase of laser power. In the downward energy transfer process, it is absorbed by the diamond and generates graphite. The energy received at the lower end of the micropores is reduced, and the diamond micropores finally take on a cone shape. Moreover, because the degree of graphitization increases with the increase of laser power, the thickness of the graphite layer on the surface and inner surface of the diamond increases, which improves the absorption of laser energy; hence, at high power, the energy difference between the upper and lower ends of the micropores increases, which in turn leads to an increase in taper.

Laser Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the surface composition, and it was proved that the main components of the surface and inner surface sedimentary layers of diamond after laser processing were graphite and then proved that the diamond underwent phase transition under the action of the laser. The effect of power on stress was analyzed by Raman spectral peak shift calculation. With the increase of laser power, the compressive stress on the diamond's outer surface and inner surface increases, and the amplitude of the increase is the same. Finally, introducing diamond ablation threshold analysis reveals the material removal mechanism and micropore forming process in laser microporous processing. The ablation threshold of polycrystalline diamond is  $3.16 \text{ J/cm}^2$ , and the corresponding average power is 2.23 W. A phase change reaction begins on the diamond surface when the laser energy is above the ablation threshold. The increase in laser power provides more energy for the phase change reaction, and the amount of diamond removal increases, which produces more defects. The reaction is terminated when the energy is absorbed below the ablation threshold.

**Conclusions** The results show that the outer surface of the micropore is damaged when the laser power is high, and the micropore's inner surface also has a striped structure. The degree of graphitization on the outer surface and inner micropore surface increased with the laser power. The taper of the microporous type decreases with the increase of laser power, and the verticality of the micropores was improved. The stress on the inner surface of the micropore during laser processing is greater than that on the edge position of the micropore.

**Key words** laser technology; diamond; micropore; graphitization; thermal stress