

·激光技术·

紫外激光与半导体相互作用研究进展综述

刘晨星, 张大勇

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 紫外激光与半导体相互作用是当今国内外研究的热点。综述了紫外激光与半导体相互作用在光电子产业、激光加工、激光表面改性等方面的应用。介绍了紫外激光与半导体相互作用的基本原理, 总结了紫外激光烧蚀半导体的理论模型, 包括热传导模型、载流子耦合扩散模型、光化学模型、表面热蒸发模型、双温模型、表面充电模型等。总结了关于损伤形貌、烧蚀阈值和紫外激光损伤半导体机理的实验研究。提出了紫外激光与半导体相互作用可能的研究和新的应用方向。

关键词: 激光辐照; 半导体; 损伤机理; 损伤阈值

中图分类号: O437

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255-(2012)02-0021-06

Research Progress of Ultraviolet Laser Interaction with Semiconductors

LIU Chen-xing, ZHANG Da-yong

(Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The ultraviolet (UV) laser interaction with semiconductors has a considerable interest in recent years. The applications of UV laser interaction with semiconductors are reviewed, including photon-electron industry, laser machining and laser surface modification. The theory of UV laser interaction with semiconductors is introduced, and the theory model of UV laser ablation on the semiconductor is summarized, including heat conduction model, carrier coupling diffusion model, photochemical model, thermal surface vaporization model, double-temperature model and laser induced surface charging model. The experimental results of damage morphology, ablation threshold and mechanisms of semiconductor damaged by UV laser ablation are summarized. The proposals of possible research and new application field of UV laser interaction with semiconductors are presented.

Key words: laser irradiation; semiconductor; damage mechanism; damage threshold

1 紫外激光与半导体相互作用应用概述

激光对硅的烧蚀近年来已成为热门的研究课题, 特别是紫外激光加工硅材料在光电子及光电流工业的广泛应用。由于紫外激光的单光子能量较大——200~400 nm 波长的紫外光子能量为 3.1~6.2 eV——而硅晶体在室温下最小带宽是 1.12 eV, 直接跃迁型能带宽度是 3~3.5 eV, 而且硅晶体中的硅-硅化学键的键能是 4.7 eV。特殊的光学性质和材料结构特性使得紫外激光与硅晶体相互作用过程中出现了很多有研究和应用价值的现象^[1-4]。

紫外激光加工硅技术中无需掩膜, 并且处理后的硅材料表面性质更加优异, 因而在电子业^[5-7]、宽禁带材料刻蚀技术^[8]、光学元件^[9]等方面都有诱人的应用前景。Zorba^[6]等人研究了脉宽分别是 ps、ns 的 KrF 激子激光在 SF₆ 氛围下作用于硅材料表面时出现的微柱纳米结构。这种结构可用于冷阴极电子发射器, 易于与现存的硅基真空微电子制作产业集成, 应用于阴极电子发射等领域。

紫外激光对硅的加工效应还体现在对单晶硅半导体材料的刻蚀上。使用紫外激光在硅材料表面刻

槽,打孔等已经成为重要的加工手段^[10,11]。Henrikki Pantisar^[12]等人讨论了采用355 nm的紫外激光在硅表面加工刻蚀时所产生的等离子体对加工效果的影响。由于紫外激光的聚焦光斑小,吸收系数大,可以在硅晶片上形成特殊的几何结构,用以改进晶圆性能并推广应用领域。

由于紫外激光高的单光子能量,在与半导体相互作用过程中可以直接打断材料分子或者原子之间的化学键,通过光化学作用对半导体材料进行表面改性并产生纳米结构。可见,该效应的关键是单光子能量须比材料内部化学键键能大,并具有一定光强使得材料内化学键的断裂速度大于复合速度,最终出现光化学效应^[13-15]。利用光化学效应进行材料加工的技术,可以实现样品表面的热负载最小化,具有较小的热影响区域,因而有助于形成可与飞秒激光加工效果可比的优秀加工截面。

2 紫外激光与半导体相互作用理论模型

对于不同激光光子能量或功率密度,激光与半导体作用类型是不同的。紫外波段根据波长的大小可以划分为短波紫外,中波紫外,长波紫外。如果单光子能量较低,波长效应不明显,在与半导体相互作用中的物理机制与长波激光类似,受到脉宽和能量密度的调制:单光子能量较大时会在与半导体的相互作用中表现出较强的波长效应,激发出大量的光致自由载流子,进而引起电学效应,若超过了半导体原子之间的化学键键能,则激光光子直接打断化学键,发生光烧蚀反应。激光与物质相互作用中,激光的多种参数,包括波长、脉宽、波形、能量密度等都会产生影响,为突出紫外效应的影响,研究发展了热传导模型,载流子密度耦合扩散模型,光化学模型,表面蒸发模型,双温模型,表面充电模型等。

2.1 热传导模型

假定激光束垂直入射到物体表面,物体表面的反射率为 R ,吸收系数是 α 。此时物体内部的温度场可以由热传导方程描述^[16]

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + I_0(1-R)\alpha \times \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

式中, ρ 是材料密度, c 是热容量。对于短脉冲激光而言,一般热扩散影响较小,温度变化主要体现为入

射激光能量引起靶物质表面温度升高。入射激光能量 E 被硅材料吸收后主要转移到以下几个方面:载流子在吸收光子后的热能 E_T 迅速转化为晶格热能;无辐射的体复合能量 E_B^{NR} ,也将引起晶格热能增长;辐射性的体复合能量 E_B^R ,这部分能量由出射光子带走;类似的还有无辐射和辐射的表面复合能量 E_S^{NR} 和 E_S^R 。即

$$E = E_T + E_B^R + E_B^{NR} + E_S^R + E_S^{NR} \quad (2)$$

这种能量转移机制决定了激光对材料的加热深度 L_H 。据此得到材料表面的温升满足

$$\Delta T = \frac{E(1-R)}{\rho c L_H} \quad (3)$$

2.2 载流子耦合扩散模型

该模型的主要特点是强调了光致载流子对热容、反射率和加热深度等的影响。Meryer^[17]等引入了载流子密度和温度耦合效应。考虑了激光作用过程中载流子的产生和复合,修正了加热深度 \tilde{L}_H 。此时靶材表面温升关系是

$$\Delta T = \frac{E(1-R)}{\rho c \tilde{L}_H} \quad (4)$$

2.3 光化学模型

当紫外光子的波长足够小以致单光子能量超过硅-硅化学键键能时,激光可能直接打断硅晶体的分子键,破坏硅晶体的分子结构。该损伤机制的特点是在相互作用过程中几乎没有热量产生。L.Torri^[15]等研究了利用光化学模型来定量描述的方法。假设受辐照的材料体吸收光子数密度 n_p 大于材料原子数密度 n_a ,且光子能量大于原子之间的的结合能 E_b 。那么辐照过程的损伤阈值可以表示为

$$F = \left(\frac{E}{S}\right)_{\min} = \frac{h\nu \times n_a}{\alpha} \quad (5)$$

式中, h 是普朗克常量, ν 是激光频率。

2.4 表面热蒸发模型

Standford大学的Jun Ren^[18]等人认为,纳秒激光在低能量密度下对硅材料的消融表现在物质表面的热升华及蒸发。通过平衡稳态近似给出表面后退速度的稳态解^[19]

$$V_z|_{z=0} = \frac{(1-R) \times I}{\rho(H_v + 2.2k_B T(0)/M)} \quad (6)$$

并进一步给出在一个脉冲内的质量迁移率

$$d \approx \int_{t_0}^{\tau} (1-\delta) \times V_z|_{z=0} dt \quad (7)$$

其中,根据该情形下的传热方程和 d 来估算硅材料的损伤阈值。

2.5 双温模型

如果硅材料受到高强度的激光激发产生的光致载流子密度增加到足够大,那么脉冲作用过程中可能出现载流子和晶格的温度不同步上升的情况,即载流子与晶格没有达到热弛豫。此时借由载流子效应来解释二者之间的温度差异。分别用连续性方程和传热方程来描述载流子系统和晶格系统的温度变化。

该模型适用的前提一是晶体中的载流子浓度足够高;二是激光作用时间足够短,即脉宽效应。那么在激光作用期间,只有一小部分能量传给晶格,大部分能量储存在载流子系统中,当激光作用结束后,这部分能量才通过弛豫过程继续传递给晶格。

2.6 表面充电模型(LISC)

Wladimir Marine^[20]等人进行实验,在波长为193 nm(单光子能量6.4 eV)的深紫外激光辐照硅样品时,即便在激光强度远低于烧蚀阈值时也观察到了单离子 Si^+ ,同时不存在带电或者中性的团簇。在烧蚀阈值以下,出射 Si^+ 的动能和时间跨度与激光强度是弱关联的;在空间分布上,散射角度小,主要与样品表面垂直。这表现典型的光致非热解吸附性质。

这是由于在深紫外激光的辐照下,硅样品中发生大量的电子出射,引起样品处于非电中性的状态。当光子能量大于带隙与功函之和时,单位面积出射电子数

$$N_{PE} = \frac{I_0 \alpha (1-R)}{2h\nu \times (\alpha + l^{-1})} \quad (8)$$

式中, l 是电子的逃逸深度。根据泊松方程可以得到出射电子与样品内的空穴共同形成的电场强度,若这个强度超过晶体硅之间的原子价键强度,那么就会引起 Si^+ 出射,破坏晶格结构。

2.7 其他模型

紫外激光与硅相互作用的损伤机制还可能包括

电场损伤、热应力损伤和冲击损伤等。这些效应主要强调了激光的强度和脉宽造成的影响。对于波长特性的描述则是次要的。

3 紫外激光与半导体相互作用的实验研究

激光与半导体相互作用的实验研究主要围绕2个方面进行,一是激光作用在半导体时的损伤阈值,二是激光对半导体表面改性后的形貌特征。

1996年,F.Sanchez^[7]等人研究了波长193 nm的ArF激光辐照硅时,刻蚀率与脉冲强度的关系,并发现一定强度的脉冲诱导出了特殊的表面形貌,如图1所示。当激光能量密度在1.5~2.5 J/cm²,数百个激光脉冲作用后硅样品表面出现了细柱状结构。表明在短波激光作用下,硅原子间作用力变弱,样品表面物质流动随后再固化。

2002年,楼祺洪^[21]等人在实验上使用波长193 nm的ArF激光切割硅片,对比传统的红外激光切面效果,发现短波激光具有更小的切缝和更低的切面不平整度。

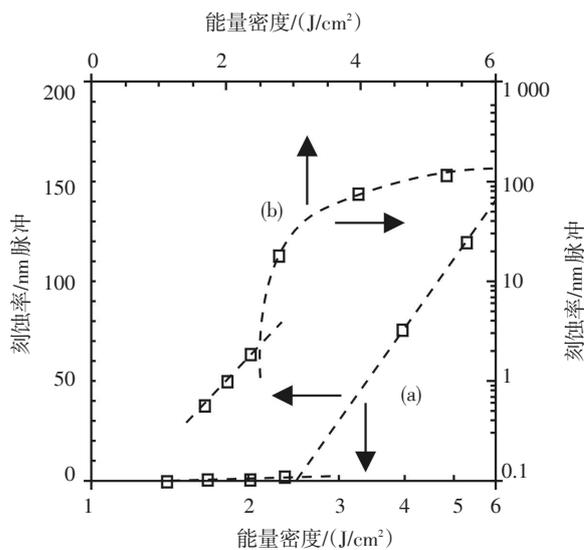


图1 193 nm激光刻蚀率与能量密度的关系
(a)Linear-logarithmic plot;(b)logarithmic-linear plot

2002年,Michio Tajima^[22]等人使用了从紫外到近红外波段的激光辐照绝缘体上硅(SOI)材料。SOI晶圆分别使用智能剥离(Unibond)和注氧隔离(SIMOX)工艺制备。通过激光辐照产生的光致发光效应研究了不同制备方法下材料的缺陷和掺杂情况。如图2^[23,24]所示,图中箭头“D”和“ID”分别表示直接和间接

带隙。由于紫外激光的吸收深度浅,在低温下将激光辐照产生的电子-空穴激子约束在一定体积内,进而形成“电子-空穴液滴”等凝聚态。当电子空穴复合时就会产生光致发光效应。智能剥离样品在室温下的光致发光光谱如图3所示,(a)用可见光辐照,(b)用紫外激光辐照。注氧隔离样品在4.2 K下的实验结果如图4所示,(a)和(b)分别用紫外和可见光作正面照射,(c)和(d)分别用近红外和可见光从背面照射。

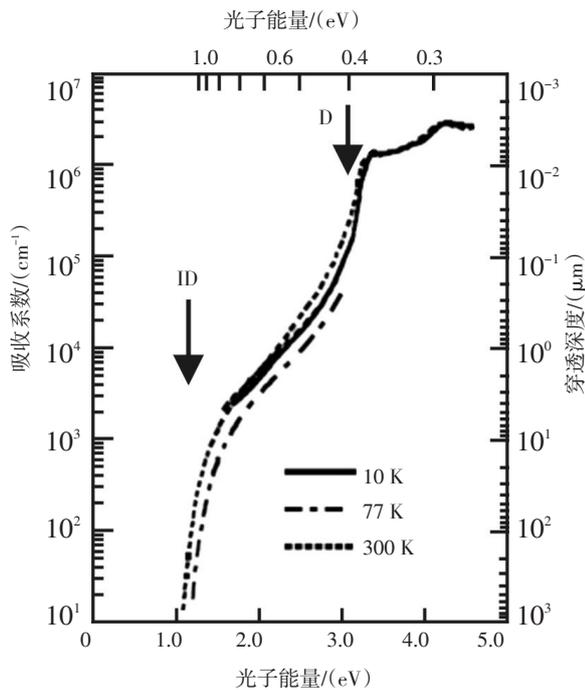


图2 体硅材料的光谱吸收

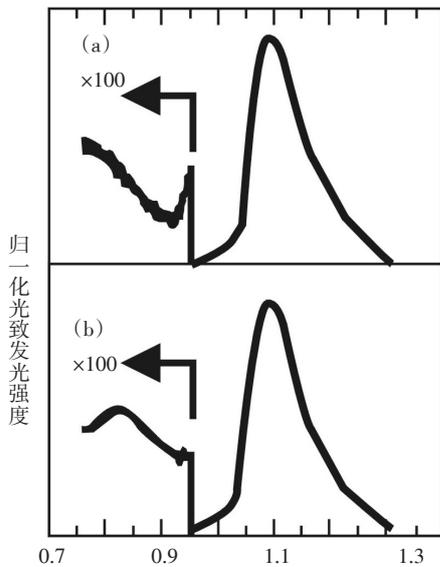


图3 Unibond样品实验结果 (a) visible; (b) UV excitation

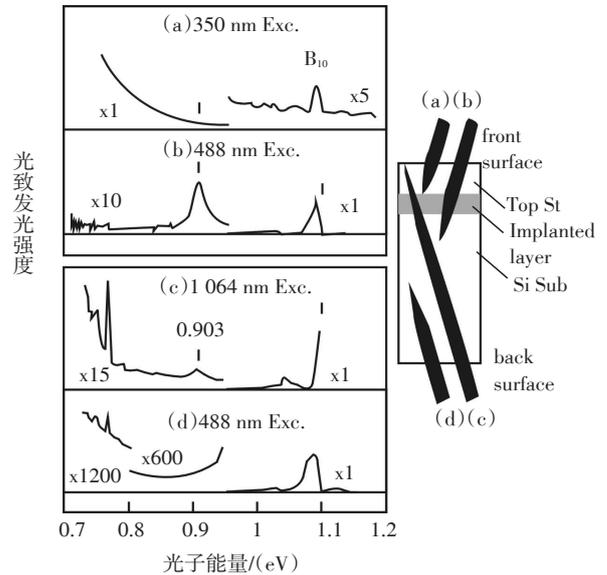


图4 SIMOX样品实验结果

(a) UV; (b) visible light excitations from the front surface; (c) NIR and; (d) visible light excitations from the back surface.

2004年,W.Bogaerts^[25]等人研究了使用波长248 nm的深紫外激光在SOI材料上光刻形成具有纳米结构的光子晶体波导。实验中采用了不同强度的激光辐照SOI材料,并在辐照前制作了光阻掩膜。结果如图5所示不同辐照剂量下刻蚀孔洞直径和线宽的变化。

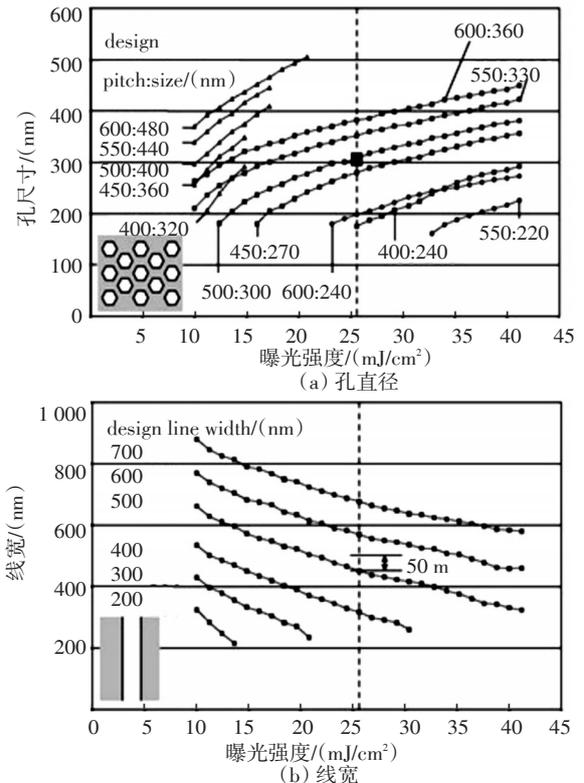


图5 孔直径和线宽随辐照剂量的变化曲线图

R. Herman^[8]等人从实验上观察了波长 157 nm 的真空紫外激光辐照 III-V 族半导体时的光化学作用。将 InP 样品分别置于乙烷和氧气氛围中,并使用波长 157 nm 的激光进行辐照,结果观察到了不同的表面切割质量。这是因为半导体 InP 受真空紫外激光辐照分解,并与环境中的物质结合。由于不同的环境物质与 P 原子或者 In 原子结合的稳度不同,影响了激光作用时的残骸分布,因而可能会改善激光的刻蚀质量。

根据以上结果,对紫外激光与半导体相互作用的实验研究主要是分析不同波段的紫外激光在一定脉宽下、与不同材料相互作用的物理机制、损伤阈值以及在相互作用时形成的特殊物质形态。

4 总结与展望

紫外激光与半导体相互作用的研究已经广泛开展,发展了激光钻孔、激光切割、激光改性等多种应用。从机理分析的角度考虑发展了热传导模型,载流子耦合扩散模型,光化学模型,表面蒸发模型,双温模型,表面充电模型等。实验研究时,主要使用了 SEM 显微镜和 X 射线光电子能谱技术测定损伤后材料表面的微观形貌以及原子组成,从而分析紫外激光与半导体相互作用时的物理机制。

已经开展的工作中,紫外激光刻蚀半导体的研究关注较多的是损伤阈值。实验结果和理论分析表明,激光波长越短,对半导体的损伤阈值越低。此外,损伤阈值还受到材料吸收、表面状态、脉冲宽度等影响。以往研究中较少关注紫外激光作用于半导体时对其他属性(如磁学、声学)的影响。已经发展的理论模型有待完善,一般仅围绕损伤阈值。紫外激光与半导体相互作用研究与应用有如下发展前景:

(1) 发展、完善紫外激光与半导体相互作用的机制,使实验结果与理论契合度更高;近紫外激光对半导体的辐照是热作用过程,在相互作用中会形成大的温度梯度以及较高的载流子浓度,数值模拟中应当考虑到这些特点。

(2) 研究紫外激光辐照半导体时所产生的多种物理特征,如电学、光学、声学等的影响,并根据结果开发新型应用。

(3) 发展研究紫外激光对新型半导体材料的作用效果,如在科学研究和实验生产上有广泛应用的

SOI 材料等。用紫外激光辐照新型半导体材料,材料受辐照导致表面改性并影响其抗激光性能;发展紫外激光作用于半导体时可能形成的新型功能材料。

参考文献

- [1] Tai-Chang Chen, Robert B Darling. Parametric studies on pulsed near ultraviolet frequency tripled Nd:YAG laser micromachining of sapphire and silicon[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 169 :214-218.
- [2] P Simon, J Ihlemann. Machining of submicron structures on metals and semiconductors by ultrashort UV-laser pulses [J]. Appl. Phys. 1996, A 63:505 - 508.
- [3] T Scheit, E G Rohwer, H M von Bergmann. Ultraviolet pulse laser induced modifications of native silicon/silic-ainterfaces analyzed by optical second harmonic generation [J]. Journal of Applied Physics 100, 2006, 023118 , DOI: 10.1063/1.2216873.
- [4] Watson T A, Rowan C. Industrial Excimer Laser Beam Properties[J]. Applied Surface Science, 1996:532-536.
- [5] K L Ng, J Yuan, J T Cheung, et al. Eelectron field emission of electrochemical etched Si Tip array[J]. Solid State Communications , 2002, 123 :205-207.
- [6] V Zorba, P Tzanetakis, C Fotakis. Silicon electron emitters fabricated by ultraviolet laser pulses[J]. Applied Physics Letters 88, 2006, 081103, DOI: 10.1063/1.2177653.
- [7] F Sanchez J L Morenza, R guiar, J C Delgado, et al. Whiskerlike structure growth on silicon exposed to ArF excimer laser irradiation. American Institute of Physics S0003-6951 (96)01431-3:620-622.
- [8] Peter R Herman, Keith Beckley, Brian Jackson, et al, Proc-essing Applications with the 157-nm Fluorine Excimer Laser[J]. SPIE , 2992 • 0277-786X/97:86-95.
- [9] Wim Bogaerts, Vincent Wiaux, Dirk Taillaert, et al. Fabrication of Photonic Crystals in Silicon-on-Insulator Using 248-nm Deep UV Lithography[J]. IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2002, 8 (4):928-934.
- [10] Vikas Agrawal, Ritesh Devani Sushanta K Mitra. Identification of process parameters for microfabrication with excimer laser[J]. SPIE, 1537-1646/2007:DOI: 10.1117/1.2795635,
- [11] Young-Hyun Lee, Kyung-Jin Choi. Analysis of Silicon via Hole Drilling for Wafer Level Chip Stacking by UV laser [J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF PRECISION ENGINEERING AND MANUFACTURING, 11(4): 501-507.
- [12] Henrikki Pantsar, Hans Herfurth, Stefan Heinemann, et al. Laser Microvia Drilling and Ablation of Silicon using 355nm pico and nanosecond pulses[C]//Laser Micropro-

- cessing Conference, 2008:278-287.
- [13] N A Kaliteevskaya, R P Seisyan. Modeling of photochemical changes and photodarkening of AsSe films under pulse vacuum ultraviolet radiation[J]. Proc. SPIE, 2001,4423: 36-41.
- [14] Weizheng Yuan, Binghe Ma. Micro-machinability of monocrystal silicon by direct etching using excimer laser[J]. Journal of Materials Processing Technology, 200 (2008): 390-397.
- [15] L Torrisi. Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths[J]. Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 255(2007):373-379
- [16] 孙承伟. 激光辐照效应[M].北京:国防工业出版社,2002.
- [17] J R Meyer, F J Bartoli, M R Kruer. Optical heating in semiconductors[J]. Physical Review B, 21(4):1559-1568.
- [18] Jun Ren, Sergei S Orlov, Lambertus Hesselink, et al. Nanosecond laser silicon micromachining[J]. Proc. of SPIE 5339:382-393.
- [19] Anisimov, S I, Khokhlov, et al. Instabilities in Laser-Matter Interaction[M]. Boca Raton, Fla. :CRC Press, c1995, chap.3.
- [20] Wladimir Marine, Nadezhda M Bulgakova, Lionel Patrone. Insight into electronic mechanisms of nanosecond-laser ablation of silicon[J]. Journal of Applied Physics 103,094902 (2008):DOI: 10.1063/1.2903527.
- [21] 楼棋洪,章琳,叶震寰.紫外激光切割Si片的实验研究[J]. 激光技术,26(4):250-252.
- [22] Michio Tajima, Shigeo Ibuka, Shigenori Arai. Condensate luminescence under ultraviolet excitation: application to the study of ultrathin SOI layers[J]. Materials Science and Engineering, B91-92(2002) :10-15.
- [23] M Tajima, S Ibuka. Proceedings of Third International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials[C]// The Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo, 2000:4436-4439.
- [24] G E Jellison Jr., F A Modine, J Appl. Phys. 53 (1982) : 3745-3748.
- [25] W Bogaerts, P Dumon, D Taillaert. SOI nanophotonic waveguide structures fabricated with deep UV lithography [C]//Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 2 (2004): 81-86.

《光电技术应用》期刊网站简介

《光电技术应用》期刊网站的网址为: <http://www.gdjsy.com>。网站设有: 期刊介绍、资质荣誉、编委会、版权声明、征稿简则、征订启示、联系方式等栏目。通过上述栏目, 作者与读者可对期刊基本情况和编辑部工作有进一步了解。

为方便作者投稿, 网站设立了期刊的投稿指南及论文格式模板。投稿指南从文章的题名、摘要、引言、结语、参考文献等几个部分提出对所投稿件(文章)的要求、编写方法、应注意的问题等, 供作者参考。论文格式模板以本刊一篇已发表的文章为例, 对刊载文章的体例、格式及部分基本要求进行了较为详细的说明(采用红色说明文字), 以节省文章编辑修改时间, 提高录用的时效。《光电技术应用》期刊的电子邮箱为: neiet@jzptt.ln.cn 以及 nloe@vip.163.com 热诚欢迎广大作者踊跃投稿。