

09;13

Лазерная абляция монокристаллического кремния под действием импульсно-частотного излучения волоконного лазера

© В.П. Вейко, А.М. Скворцов, Хуинь Конг Ту, А.А. Петров

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: a-skvortsov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2014 г.

Исследованы процессы разрушения поверхности монокристаллических пластинок кремния при облучении сканирующим пучком импульсного иттербиевого волоконного лазера с длиной волны $\lambda = 1062 \text{ nm}$. Показано, что процесс абляции может происходить без плавления кремния с образованием факела плазмы. При определенных параметрах воздействия: мощности излучения, скорости сканирования, степени перекрытия — впервые наблюдалось выраженное окисление образующихся микрочастиц кремния с формированием из них характерного рыхлого слоя из мельчайшего порошка диоксида кремния. Установлен диапазон режимов излучения и сканирования пучка лазера, при которых наблюдается рост слоя SiO_2 .

Бурное развитие лазеров с ультракороткими импульсами открывает новые применения и возможности для прецизионной обработки материалов, в частности кремния, в отличие от использования традиционных лазеров [1–3].

Облучение твердых материалов лазерными импульсами высокой энергии может приводить к удалению вещества с поверхности материала. Это явление, называемое лазерной абляцией, широко используется в различных областях науки и техники. Характерной особенностью абляции при использовании мощных импульсов лазерного излучения является формирование потока разного рода частиц (кластеров, капель или твердых фрагментов). Возможность предсказывать и контролировать эжекцию частиц и состав облака продуктов абляции является важным условием оптимизации параметров процессов во многих прак-

тических приложениях. Наиболее широко в последние годы лазерная абляция используется при получении нанокompозитных материалов для электронной техники: силицидов (сплавов металлов с кремнием), нитридов (в частности, нитрида кремния Si_3N_4), карбидов, керметов и других нанокompозитов.

Известно, что при воздействии лазерных импульсов на поверхность кристаллических твердых тел возможна генерация в поверхностном слое структурных точечных дефектов: вакансий и междоузельных атомов кремния [4], концентрация которых в течение лазерного воздействия может меняться по сравнению с исходной на несколько порядков и достигать значений $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. С увеличением концентрации точечных дефектов все большую роль начинает играть взаимодействие между ними через поле упругих деформаций решетки. В результате такого взаимодействия возможно появление различных корреляционных эффектов, таких как возникновение, рост и скопление дислокаций, приводящих к возникновению микротрещин и в конечном итоге к разрушению поверхностного слоя кристалла. В работе [5], по микроструктурированию системы SiO_2/Si показано влияние лазерного облучения системы импульсным иттербиевым волоконным лазером на появление локальной пластической деформации поверхности кремния под окислом кремния. Дальнейшее увеличение времени облучения или плотности мощности приводили к растрескиванию всей пластины. В то же время при переходе к режиму сканирования пучка фотонов импульсного иттербиевого волоконного лазера по поверхности системы SiO_2/Si был продемонстрирован механизм появления локального плавления и дальнейшего его развития с увеличением мощности облучения [6].

В данной работе приводятся результаты исследования процессов разрушения монокристаллической кремниевой пластины облучением волоконного лазера, при котором впервые наблюдалось выраженное окисление образующихся микрочастиц кремния с формированием из них характерного рыхлого слоя — „подушки“ из мельчайшего порошка диоксида кремния.

Исследования проводились на пластинах промышленного кремния КДБ-10 (111), КЭФ-4.5 (100) со слоем собственного оксида кремния толщиной в несколько десятков нм и толщиной слоя SiO_2 от 120 до 300 нм, выращенного методом термического окисления. Облучение проводилось на лазерной системе МиниМаркер 2. Такая система включает в себе импульсный иттербиевый волоконный лазер с длиной

волны $\lambda = 1062 \text{ nm}$. Номинальная выходная мощность лазера 20 W , длительность импульсов 100 ns . Частота следования импульсов может регулироваться от 20 до 100 kHz . Номинальная энергия в импульсе при максимальной выходной мощности 20 W составляет 1.0 mJ . Сканирование проводилось с помощью 2-осевого сканатора на базе приводов VM2500+ с управлением от персонального компьютера с установленным программным комплексом SinMark™. Управление скоростью сканирования и величиной перекрытия линий сканирования регулировалось в программном режиме. Площадь облучения составляла $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

На результаты микроструктурирования системы SiO_2/Si влияют такие факторы, как мощность излучения, плотность энергии излучения, частота следования и длительность импульсов, скорость сканирования луча, величина перекрытия линиями сканирования площади облучения. Поэтому в начале проводились исследования, связанные с выбором режимов сканирования лазерного пятна на облучаемой площади подложки (площадь облучения $5 \times 5 \text{ mm}^2$, диаметр пятна $50 \mu\text{m}$), так как в литературе такие данные отсутствовали. Скорость сканирования (v) менялась в диапазоне от 10 mm/s до 4000 mm/s . Плотность перекрытия варьировалась от 100 lines/mm до 3000 lines/mm . Вариации этих параметров производились на нескольких фиксированных мощностях излучения (от 2 до 20 W). Эти исследования выявили сильную зависимость процессов разрушения поверхности кремния от v и плотности перекрытия, точнее от общего количества импульсов излучения лазера на область облучения подложки. Полученный результат подтверждает данные [4] о накопительном характере образования структурных дефектов в кремнии под действием лазерного облучения. В результате были выбраны режимы для изготовления экспериментальных образцов для структурных исследований.

На рис. 1 приведены микрофотографии фрагментов экспериментальных образцов после лазерного облучения и удаления продуктов абляции. Образцы получены при следующих режимах лазерной обработки подложек: мощность лазерного излучения $P = 10 \text{ W}$, длина волны $\lambda = 1062 \text{ nm}$, частота следования импульсов $f = 50 \text{ kHz}$, скорость сканирования $v = 100 \text{ mm/s}$, перекрытие линий сканирования 1000 lines/mm , диаметр лазерного пятна $50 \mu\text{m}$. Абляция кремния начиналась с мощности 4 W . Разрушение поверхности подложки сопровождалось свечением подложки и появлением факела. Начиная

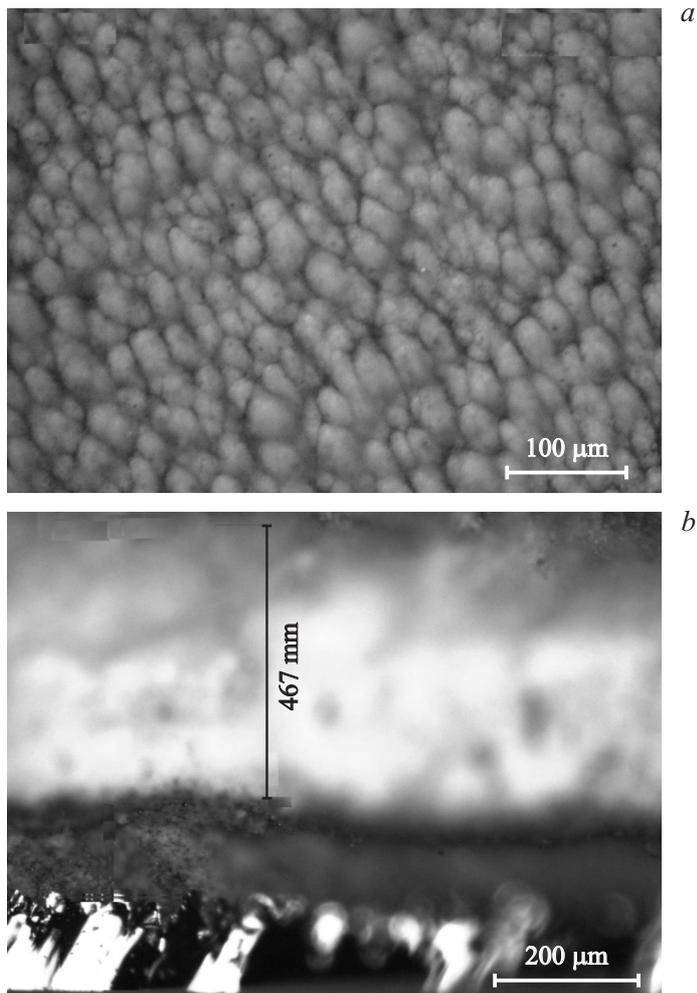


Рис. 1. Фото экспериментальных образцов: *a* — фото поверхности облученного участка кремниевой пластины после сканирования пучка лазера, *b* — фрагмент скола облученного участка; *c* — фрагмент скола после травления слоя оксида кремния в растворе HF и промывки подложки в потоке воды.

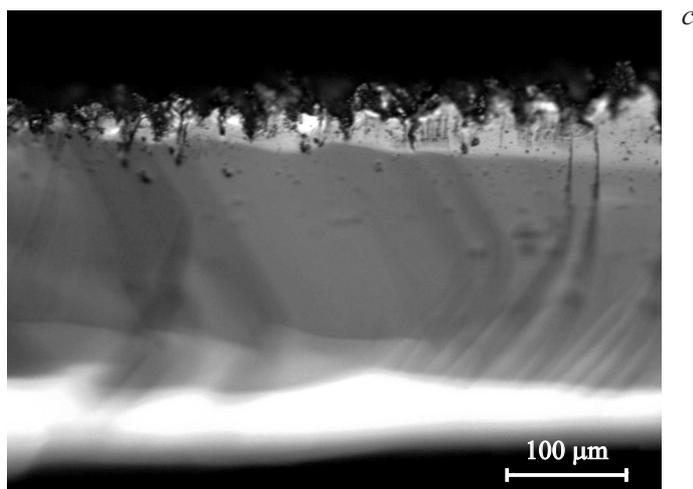


Рис. 1 (продолжение).

с мощности 8 W, наблюдается увеличение факела плазмы газов и появление слоя вещества белого цвета на облученной поверхности. Толщина этого слоя быстро растет с ростом мощности облучения. Под микроскопом облученная область наблюдается как бы накрытой белой „подушкой“, поверхность которой состоит из крупных образований (кластеров) размером в несколько десятков μm (рис. 1, *a*). Как видно из рис. 1, *b*, представляющего собой фрагмент сечения кремниевой пластины в области облучения, толщина этого слоя составляет порядка 450 nm. Структура этого слоя рыхлая, и материал этого слоя легко снимается фильтровальной бумагой или пинцетом. Травление таких образцов в растворе плавиковой кислоты приводит к быстрому и полному стравливанию этого слоя, что подтверждает предположение об окислении частиц кремния в плазме кислорода и формировании на поверхности облучаемой области слоя диоксида кремния.

Инфракрасные спектры продуктов окисления, образовавшихся при абляции кремния, приведены на рис. 2. В спектральных зависимостях коэффициента поглощения для образцов обнаружены интенсивные полосы пропускания, располагающиеся в области волновых чисел 527,

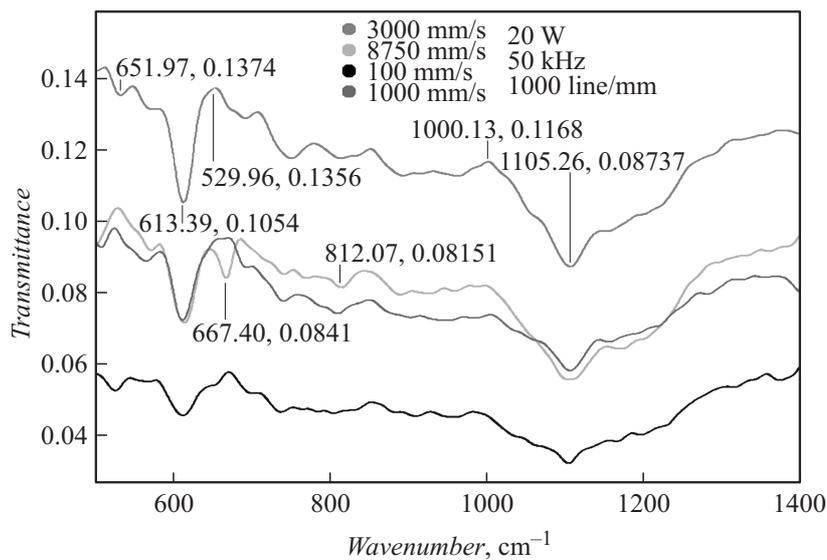


Рис. 2. ИК-спектры экспериментальных образцов.

612, 980 и 1130 cm^{-1} . Появление этих интенсивных полос свидетельствует об образовании на поверхности облученной области подложки наночастиц фазы SiO_2 , либо SiO_x ($x = 1.5-2$). В спектрах образцов, в дополнение к перечисленным выше модам колебаний, принадлежащих оксидной фазе, появились полосы поглощения в области 667, 820, 1105 и 1360 cm^{-1} , которые возможно отнести к оксинитридной фазе $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ или следу адсорбированной воды [7,8]. Таким образом, инфракрасные спектры подтверждают химический состав конденсата и его происхождение, связанное с окислением частиц кремния в атмосфере во встречном пучке излучения лазера и их последующей конденсацией на поверхности с формированием слоя диоксида кремния.

Из двух других слоев (рис. 1, *b*) нижний слой с бликами от поверхности отдельных выступов кристалла — нарушенный слой монокристаллической подложки. Средний слой темно-серого цвета — мелкие частички кремния, образующиеся в результате послойного дробления (растрескивания) монокристаллической подложки. Эти частички выбра-

ссылаются наружу с поверхности кремния и составляют часть плазмы факела. Здесь, в плазме атомов атмосферы они частично распадаются на атомы, ионизируются и вступают в химическую реакцию с ионами кислорода, образуя молекулы SiO_2 . Часть мелких кристаллов вследствие действия высокой температуры плазмы в факеле напрямую окисляются в плазме кислорода. Следует отметить, что процесс окисления кремния („сжигания“ кремния) носит экзотермический характер, что приводит к дополнительному существенному повышению температуры плазмы. При этом температура области облучения составляет порядка 1000°C , то есть существенно ниже температуры плавления кремния (1423°C). Как следует из рис. 1, с, после травления экспериментальных образцов в растворе плавиковой кислоты слой SiO_2 полностью удаляется, а мелкие частицы кремния после промывки в потоке воды оседают в растворе. На сколе подложки после травления поверхность нарушенного слоя имеет трещиноватую структуру без каких-либо следов плавления кремния.

Для установления более точного диапазона режимов сканирования пучка, в котором наблюдается рост слоя SiO_2 , в качестве переменного параметра, обеспечивающего более плавное изменение общего количества импульсов, падающих на облучаемую площадь подложки, была выбрана скорость сканирования пучка. Процесс микроструктурирования проводился в тех же режимах работы лазера, что и для экспериментальных образцов, приведенных на рис. 1, кроме частоты следования импульсов (99 kHz вместо 50 kHz). Как и ранее, площади областей облучения составляли $5 \times 5\text{ mm}^2$, диаметр лазерного пятна — $50\text{ }\mu\text{m}$. При облучении лазером поверхности монокристалла кремния изменялась только скорость сканирования лазерного луча в диапазоне скоростей от 10 mm/s , когда на облучаемой площади появляются первые кластеры оксида кремния, до 4000 mm/s . Было установлено, что максимальное количество оксида кремния образуется на облучаемом участке при скоростях сканирования от 100 до 300 mm/s . При этих скоростях сканирования пучка наблюдаются максимальные высота и яркость факела, а образующиеся молекулы SiO_2 группируются в крупные кластеры. Дальнейший рост скорости сканирования приводит к уменьшению размеров факела и кластеров молекул диоксида кремния. Начиная со скорости сканирования 2000 mm/s наличие факела визуально не фиксируется, прекращается образование оксида кремния, а на поверхности формируется слой наночастиц кремния. Толщина

этого слоя растет с увеличением времени облучения. По-видимому, наличие слоя наночастиц кремния приводит к увеличению коэффициента поглощения фотонов поверхностью и, следовательно, к росту структурных дефектов в подложке. Соответственно снижается число отраженных от облучаемой поверхности фотонов, снижается плотность мощности в пучке, слабеют процессы ионизации, не фиксируется визуально факел. Процесс разрушения монокристаллического кремния на этом этапе обусловлен дислокационным механизмом, началом которого является бурный рост собственных точечных дефектов. На основе междоузельных атомов кремния происходит рост дислокаций. Постоянная подпитка поверхности высокоэнергетическими импульсами фотонов с высокой плотностью перекрытия областей облучения приводит к увеличению плотности и протяженности дислокаций, а также к увеличению скорости их движения и взаимодействию между собой. Затем, согласно теории Екобори [9], в кристаллах хрупких материалов, к которым относится и кремний, в местах пересечения нескольких дислокаций возникают микротрещины. Далее, при условии энергетической подпитки они увеличиваются и в длину, и в ширину. Наконец происходит хрупкое разрушение кристалла. Процесс разрушения области облучения сопровождается хорошо слышимым звуком достаточно высокой частоты, обусловленным интенсивным развитием трещин и связанным с ними измельчением частиц монокристалла. Звуковая частота, связанная с процессом разрушения монокристалла кремния, растет с ростом скорости сканирования. На ход процесса абляции не влияют ни электрические свойства и кристаллографическая ориентация монокристалла, ни наличие или отсутствие на поверхности пленки диоксида кремния.

Таким образом, в работе впервые показана возможность получения мельчайшего порошка SiO_2 или порошка наночастиц кремния путем регулирования режимов сканирования пучка импульсного иттербиевого волоконного лазера с длиной волны $\lambda = 1062 \text{ nm}$ при лазерной абляции монокристаллического кремния. Показано также, что процесс механического разрушения кремния во многом обусловлен многократным повторением большого числа импульсов фотонов лазерного излучения на площади облучения, носит накопительный характер и связан с генерацией и ростом дислокаций.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-02-00033.

Список литературы

- [1] *Zavestovskaya I.N., Eliseev P.G., Krokhin O.N.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 248. P. 313–315.
- [2] *Zavestovskaya I.N., Eliseev P.G., Krokhin O.N., Men'kova N.A.* // Appl. Phys. A. 2008. V. 92. P. 903–906.
- [3] *Veiko V.P., Skvortsov A.M., Sokolov V.I., Pham Q.T., Khalecki R.A., Efimov E.I.* // Fundamentals of Laser-Assistant Micro- and Nanotechnologies 2010 / Eds by Vadim P. Veiko, Tigran A. Vartanyan. Proseeding of SPIE. V. 7996 (SPIE, Bellingham, Waschington, 2011). P. 7996–8027.
- [4] *Банишев А.Ф., Павлов А.М.* // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 6. С. 11–17.
- [5] *Скворцов А.М., Вейко В.П., Хуинь Конг Ту.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 128–133.
- [6] *Скворцов А.М., Хуинь Конг Ту, Халецкий Р.А.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. В. 3 (85). С. 137–143.
- [7] *Plusnina I.I.* Infrared spectra of silicate. Moscow: MSU, 1967. 139 p.
- [8] *Budhani R.C.* et al. // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1987. V. 5. Iss. 4. P. 1644–1648.
- [9] *Екобори Т.* Научные основы прочности и разрушения материалов. Киев: Наук. думка, 1978.