DOI:10.19344/j. cnki. issn1671-5276.2024.05.011

皮秒激光烧蚀碳化硅的改性机理研究

靳萌萌,李志鹏,刘海旭,刘洪达,左敦稳
(南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

摘　要:碳化硅材料因其优良的综合性能而广泛应用于高温、高频、高功率的电子器件领域。然而,碳化硅的高硬度和化学惰性给目前的抛光技术带来诸多挑战。使用不同激光注量、扫描速度的激光对碳化硅晶片进行扫描,SEM 结果显示随着能量注量的增加,材料的表面形貌历经了纳米颗粒形成到颗粒变得无序再到颗粒融化的状态。EDS 和纳米压痕分析结果表明:氧气参与了激光对碳化硅的光致化学反应,辐照表面的弹性模量从 347 GPa 降低至 103.82 GPa,剪切强度由 20.90 GPa 降低至 17.25 GPa。这项研究对于深入理解皮秒激光对碳化硅的改性过程具有重要的探索意义。

关键词:皮秒激光;表面改性;单晶碳化硅;力学性能
中图分类号:TH122　　**文献标志码**:B　　**文章编号**:1671-5276(2024)05-0053-05

Study on Modification Mechanism of Picosecond Laser Ablation of Silicon Carbide

JIN Mengmeng, LI Zhipeng, LIU Haixu, LIU Hongda, ZUO Dunwen
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Silicon carbide materials are widely used in high temperature, high frequency and high power electronic devices thanks to their excellent comprehensive propertiesl, their high hardness and chemical inertness, however, pose challenges to the current polishing technology. Different lasers with different laser fluence and scanning speed are used to scan SiC. The SEM results show that with the increase of energy fluence, the nanoparticles on the surface of the material change from disorder to order and then to melting. The results of EDS and nanoindentation analysis indicate that oxygen participates in the photochemical reaction of laser on SiC, the elastic modulus of irradiated surface decreases from 347 GPa to 103.82 GPa and the shear strength decreases from 20.90 GPa to 17.25 GPa. This research has important significance for further explorating the modification process of picosecond laser on SiC.

Keywords: picosecond laser; surface modification; single crystal silicon carbide; mechanical properties

0　引言

作为最具代表性的第三代半导体,碳化硅(SiC)材料具有宽带隙(2.3~3.3 eV)、高临界击穿场强(0.8~3.0 MV/cm)、高导热率(3.0~4.9 W/cm·K)、高载流子饱和迁移速度(2.0×10^7 cm/s)等特点,即便是在强辐射、高频电/磁场、高温等恶劣的环境中依然可以工作。由于 SiC 材料的高硬度(莫氏硬度 9.5)和高化学稳定性,其机械加工性能差、缺陷密度高等问题仍然未能解决。鉴于以上原因,SiC 衬底不仅价格昂贵,且难以生产出高质量、大尺寸的 SiC 晶圆。

超快激光加工作为一种非接触式加工方法,具有损伤小、热影响区小、可控性强等一系列优点。1965 年,BIRNBAUM 使用了线偏振长脉冲激光辐照半导体材料后,在其表面观测到一系列周期性条纹,这类条纹后来被称作激光诱导表面周期性结构(LIPSS)。LIPSS 的形成改变了材料的表面微观形貌和质量分数,与 SiC 基体相比,LIPSS 具有较低的强度和硬度,这对于抛光过程是有益的。LIPSS 按照周期分为低频周期性结构(LSFL)和高频周期性结构(HSFL),其中 HSFL 周期远小于入射光波长($\lambda/6\sim\lambda/4$)。OBARA 等[1]从实验和理论研究了飞秒激光在真空中辐照 SiC 晶体表面产生的高空间频率条纹的演变(HSFL),提出米氏散射是产生 HSFL 的诱因。MOLIAN 等[2]使用皮秒激光器烧蚀 4H-SiC 晶片,加工出的沟槽和孔洞具有干净光滑的壁面,当激光重复频率高于 500 kHz 时,在加工区域出现碳质材料和重铸层,它们将该现象归因于空气等离子体和纳米颗粒之间的相互作用,提出材料的去除机理基于库仑爆炸。WANG 等[3]在实验中使用飞秒激光对 SiC 进行预处理后,SiC 的化学机械抛光效率提高了 3 倍。XIE[4]研究了加工环境对激光加

第一作者简介:靳萌萌(1997—),男,硕士研究生,研究方向为智能加工,huayun3q@gmail.com。

工表面的影响,证明氧气环境中可以实现更少的表面缺陷和更低的表面粗糙度。使用激光辐照的方式软化 SiC 材料可显著增进 CMP 效率,相关文献已经证实了这一点。如果能够在 SiC 表面诱导出均匀连续的 LIPSS,且缺陷层厚度可以控制,那么 SiC 材料抛光效率低的问题将得以解决。然而,迄今为止,关于 LIPSS 的形成机制仍然没有明确的解释,较少有文献关注激光辐照过程对 SiC 表面微结构、轮廓以及材料性能的影响。

本文使用皮秒脉冲激光辐照的方式对 SiC 衬底的 Si 面进行改性,主要关注了辐照过程中表面微结构的演变过程、材料性能的变化。研究结果对于深入了解皮秒激光对于碳化硅的改性过程具有重要意义。

1　实验

实验中使用的皮秒激光加工系统如图 1 所示。该系统的最大重复频率为 400 kHz,输出能量和频率可调节。激光器产生的光束脉冲宽度为 10 ps,波长为 1 030 nm,能量呈高斯分布的线偏振光。在实验中,激光束由远心透镜聚焦,垂直照射在二维精密移动平台上的 SiC 表面。通过计算机精确控制扫描振镜的运动,同时保持工作平台固定,实现了在二维平面上对 SiC 的逐行扫描加工。

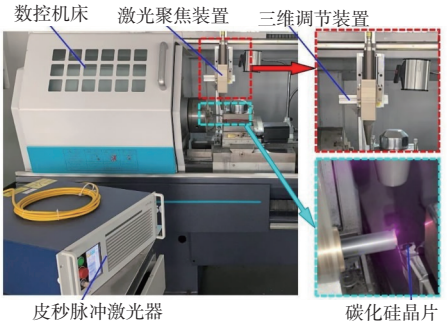

图 1　皮秒激光加工设备

本研究使用合肥科晶生产的 n 型单晶 4H-SiC,切片为标准取向(0001),长度和宽度均为 10 mm,厚度为 330 μm,单面抛光,抛光面的表面粗糙度 Rq 小于 1.5 nm。实验前后使用酒精清洗 SiC 样品的 Si 面,然后通过扫描电子显微镜、白光干涉仪、EDS、纳米压痕仪对材料的表面形貌、成分和力学性能进行表征。纳米压痕仪采用载荷控制的驱动模式,预先设定压头压入试样过程中施加在压头上的最大压入载荷为 30 mN。为了将蠕变效应对测量精度的影响降到最低,压头会停留在最大压入深度处保载约 10 s,随后缓慢卸载。试样每个载荷量下进行 3 次压痕以减小误差,每个压痕之间间隔 100,保证各点之间互不影响。本研究中的所有实验均在大气环境中进行。

2　结果与讨论

2.1　表面微结构演变

实验所用的是高斯光束,聚焦光斑的能量从中心到边缘按照高斯函数逐级递减。在扫描速度为 180 mm/s 的条件下,不同激光能量注量对表面形貌和微观结构的影响如图 2 所示。当入射激光功率为 1 W 时,从图 2(b)可以看到,SiC 表面出现较多近似为球形的纳米颗粒。这些纳米颗粒形态呈液滴状,分布较为均匀,尺寸多在 50~100 nm 之间,少量较大的颗粒尺寸达到近 200 nm,似乎是由多个小尺寸颗粒聚集连结而形成的。当激光的能量密度为 3 W 时,从图 2(c)可见,纳米颗粒的体积和数量均在增加,但排列和形状变得混乱和不规则。值得注意的是,这些较大的颗粒尺寸已经达到微米级,排布呈现出类似液体溅射的形状,且边界十分清晰。随着能量的持续增加,如图 2(d)所示,一定数量的微米级尺寸颗粒已聚集连结成片状结构覆盖到材料表面(未完全覆盖)。不同片状结构由一条较深的沟壑间隔开来,这些沟壑表现出流体冲刷的痕迹,方向自左下至右上成 45°,呈现出较弱的周期性。到激光注量达到 7 W 时(图 2(e)),图 2(d)中的片状结构也已消失,每一个颗粒都有清晰的边界,较深的沟壑变得不易察觉,此时的激光能量注量可能有些偏大。

图 2(f)—图 2(h)展示了能量为 5 W,扫描速度分别为 160 mm/s、140 mm/s、120 mm/s 下的 SEM 图像。在功率不变的情况下,更低的扫描速度意味着在单位面积上有更多的能量沉积。因此,图 2(f)与图 2(d)展现出类似的表面结构,而图 2(h)与图 2(e)相似。在图 2(g)中,左侧已出现清晰的表面周期性条纹,而右侧则仍展现为颗粒状,这是由于脉冲激光能量的空间分布所导致的。等效脉冲数 N 由束腰半径 r、重复频率 f 和扫描速度 v 确定,计算公式如下:

$$N=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{rf}{v} \tag{1}$$

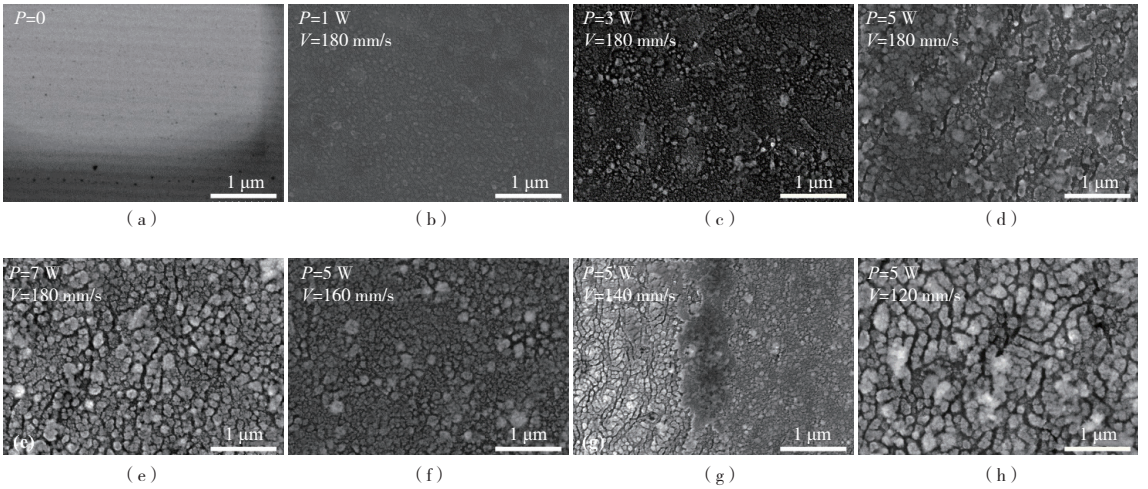

图 2　不同激光能量和扫描速度下的表面形貌

将光斑半径 10 μm、重复频率 400 kHz、扫描速度 140 mm/s 代入式(1),得出等效脉冲数约为 36。脉冲数 N 越大,则对应的激光烧蚀阈值越小。两者的依赖关系用式(2)描述。

$$F_{th}(N)=F_{th}(1)N^{\xi-1} \tag{2}$$

式中:ξ 是与材料相关的孵化因子;$F_{th}(1)$ 是 $N=1$ 时的阈值通量。

经计算,在等效脉冲数为 36 时,实验中诱导出 LIPSS 结构的能量阈值为 3.98 J/cm^2。GAO 等[5]使用波长 1 060 nm、脉宽 20 ps、扫描速度为 200 mm/s 的激光器进行了 SiC 的烧蚀实验,利用式(1)、式(2)得到其 $N=36$ 时的能量阈值约为 1.27 J/cm^2。KIM 等[6]指出表面粗糙度对 LIPSS 的阈值有显著影响,光滑表面往往需要更高的烧蚀阈值。由于两组实验的脉冲宽度和材料初始表面粗糙度都不相同,因此烧蚀阈值出现偏差是可以接受的。

由不同能量注量激光辐照 SiC 表面的 SEM 图来看,SiC 的表面形貌演化大致经历了 3 种状态:纳米颗粒形成、颗粒变得无序、颗粒融化。对这些实验现象的一个合理解释是:在较低的能量注量下,SiC 材料中的束缚电子通过吸收光子进入激发态,产生了电子-空穴对。由于空穴迁移率低,电子-空穴对不能短时间内复合,被剥离电子的原子(空穴)由于库仑力的作用相互排斥而获得动能。这些原子通过碰撞将能量传递给相邻的原子,相邻的原子得到能量后继续碰撞其周围的原子,引起库仑爆炸。库仑爆炸导致原子溅射,最终在表面形成纳米颗粒。在较高的能量注量下,电子可同时吸收多个光子。电子的强烈发射使得原子键不稳定,并进一步导致晶格无序。此外,高密度的能量沉积使得材料温度迅速攀升。熔融区材料从中心区域向四周流动扩散,熔融区面积逐渐增加,流体运动开始占据主导地位。在多个脉冲作用下,材料表面不断发生融化与凝固,这使得表面的脉络较为模糊,只有边界处可以看到较清晰的沟壑。当能量继续增大时,由于孵化效应和热累积的影响,材料膨胀破碎形成的颗粒和碎片随着热冲击波向四周飞溅,因而在单个条纹上出现随机分布的小碎片。

2.2　轮廓演化

不同激光能量注量下的 SiC 三维微观表面形貌如图 3 所示。其中 Ra 为轮廓算术平均偏差,Rq 为方均根表面粗糙度。如图 4 所示,当激光功率从 1 W 增至 3 W 时,材料表面的 Ra 从 314 nm 降低至 280 nm,Rq 从 561 nm 降低至 494 nm,材料的表面质量大幅提高。这可能是由于随着能量的累积,较高的温度使得表面的尖峰融化,熔融材料流动至低谷区域,从而使表面变得平坦。随着功率增大至 5 W,Ra 几乎无变化,Rq 却保持近似线性降低的趋势。但当功率增大至 7 W 时,材料表面的 Ra 和 Rq 开始增大,表面质量开始下降。这可能归因于等离子体屏蔽效应。较高的能量导致材料的蒸发和电离,蒸发的材料在表面上方迅速膨胀成半球形,通过逆韧致辐射和光电离过程吸收了大部分的激光能量。由于熔融区的流体运动被抑制,加上蒸发材料的重铸,材料表面的起伏反而增大。

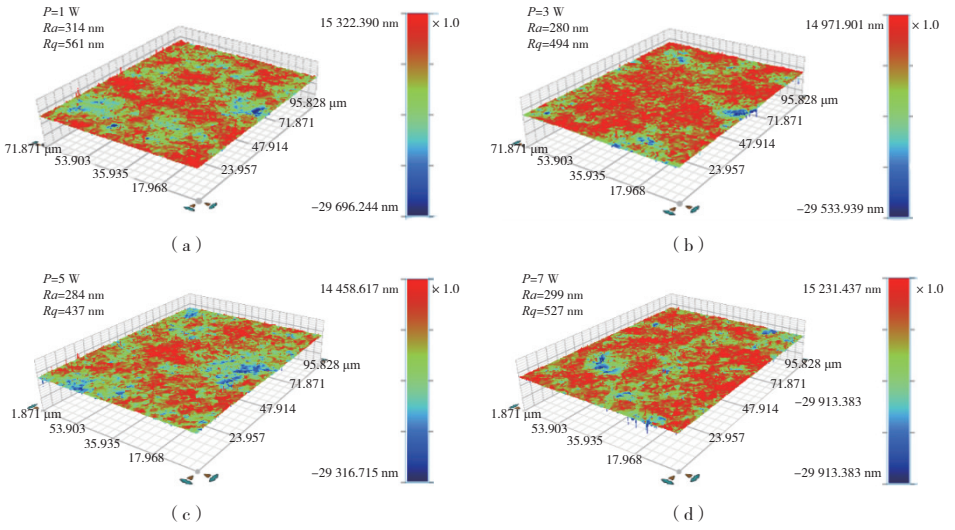

图 3　不同激光能量下的表面三维形貌

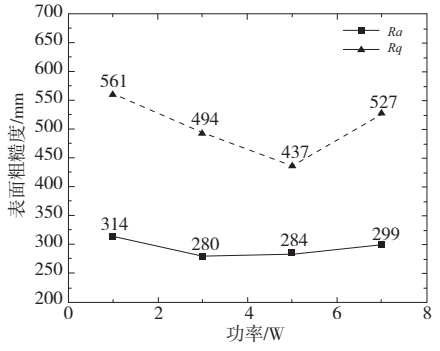

图 4　不同激光能量下的材料表面粗糙度

过程中可以很容易地将其去除。

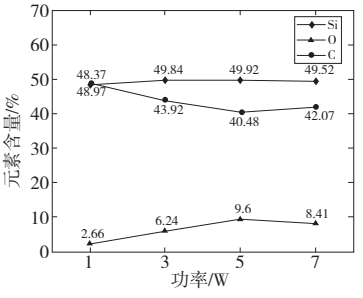

图 5　不同激光能量下的元素含量变化

2.3　材料成分与机械性能分析

不同能量下的元素含量变化曲线如图 5 所示。在小的能量注量下,Si 元素和 C 元素含量十分接近。随着能量的加大,O 元素和 Si 元素的占比增大,这说明氧气参与了 SiC 表面发生的光化学反应。C 元素的含量呈现先升高后略微降低的趋势,这同图 4 表面粗糙度的趋势类似,两者可能是出自相同的原因(等离子体屏蔽效应)。皮秒激光辐照下 SiC 表面发生的光化学反应主要包含以下过程:

$$\begin{cases} 3O_2+2SiC=2SiO_2+2CO \\ 2O_2+SiC=SiO_2+CO_2 \\ 2CO+O_2=2CO_2 \end{cases} \tag{3}$$

Si 生成的 SiO_2 在冷却后可以重铸于材料表面,而 C 元素只能以生成 CO_2 气体的形式脱离材料表面。因此,Si 元素含量刚开始与 C 元素相近,之后随着氧化反应的进行逐渐高于 C 元素。SiO_2 的莫氏硬度为 7,低于 SiC 硬度(9.5),在抛光

激光辐照加工后的 SiC 由表面沉积层、次表面缺陷层和基体组成。沉积层主要包含 LIPSS 层和重铸层,亚表面缺陷层主要为残余应力和裂纹,CMP 过程必须将这二者的影响完全去除才能获得原子级的高质量表面。为此,本节进行了纳米压痕实验。

试样的纳米硬度计算方式如下:

$$H=\frac{P_{\max}}{A} \tag{4}$$

式中:$P_{\max}$ 为最大载荷;A 为压痕的投影面积。根据 OLIVER 等[7]的方法,折合弹性模量 E_r 可以通过完整的加载/卸载循环的数据来确定。

$$E_r=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{5}$$

式中:E_r 为折合弹性模量;S 为刚度。通过式(6)可以得出被测材料弹性模量的具体数值。

$$\frac{1}{E_r}=\frac{1-\upsilon^2}{E}+\frac{1-\upsilon_i^2}{E_i} \tag{6}$$

式中 υ 和 E 分别是被测材料的泊松比和弹性模

量,而 E_i 和 υ_i 是金刚石压头的弹性模量和泊松比,分别为 1 141 GPa 和 0.07。

材料在不同能量注量下测得的载荷-深度曲线如图 6 所示。通过测量计算得出的纳米硬度和弹性模量值如图 7 所示。

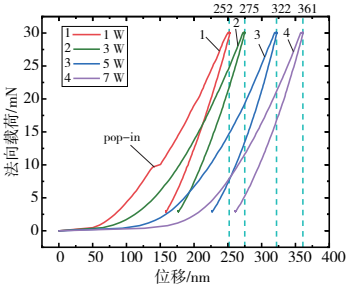

图 6　不同能量下的载荷位移曲线

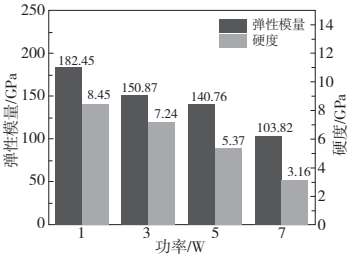

图 7　不同能量下的弹性模量和硬度

从图 7 可以看出,材料的纳米硬度和弹性模量随着能量的增加整体呈现下降的趋势。材料在激光能量为 7 W 时的纳米硬度(3.16 GPa)降低到于 1 W 时(8.45 GPa)的 37%,弹性模量下降至 103.82 GPa,远低于 4H-SiC 的弹性模量值(347 GPa)。此外,在能量为 1 W 时的荷载-深度曲线可以观察到“pop-in”事件并伴有载荷下降现象。这一发现意味着 4H-SiC 薄膜中的弹性变形阶段已经结束,塑性变形已经开始,压痕区域出现不可恢复的变形。该点处的最大切应力可以使用以下公式计算:

$$\tau = 0.47\frac{P}{\pi R h} \tag{7}$$

式中:P 为压头载荷;R 为压头半径;h 为压痕深度。经计算,该点的切应力为 17.25 GPa,低于 4H-SiC 的理论剪切强度值(20.90 GPa)。这表明材料的微观结构和相已经发生改变,材料的力学性能显著下降,这将会增大抛光过程的材料去除率。

3　结语

脉冲激光对 SiC 材料的作用包含复杂的物理和化学变化。从 SEM 的观测结果发现,随着能量的增加,SiC 的表面形貌历经了纳米颗粒形成到颗粒变得无序再到颗粒融化的状态。推测在较低的能量注量下,激光对 SiC 的作用基于库仑爆炸,当能量增大时,由于多光子吸收效应、孵化效应和热累积,材料膨胀破碎形成周期性条纹。实验测得的 LIPSS 的烧蚀阈值在 3.98 J/cm^2,高于参考文献中的 1.27 J/cm^2。这是由于本实验中使用的 SiC 切片具有更光滑的初始表面。熔融液体的流动使得表面更加平坦,当扫描速度为 180 mm/s 时,5 W 的激光能量下获得了最低的 Ra 值。材料表面质量与能量注量并不是线性关系,较大的能量下可能出现孔洞。EDS 结果表明氧气参与了 SiC 的光致化学反应,生成的 SiO_2 显著降低了表面硬度。此外,纳米压痕实验测得表面在 7 W 时的弹性模量为 103.82 GPa,表面硬度达到 3.16 GPa,pop-in 处的切应力为17.25 GPa。激光作用改变了 SiC 表面的微观结构和相,改性后表面具有较低的机械强度,这将会增进 CMP 过程的材料去除。

参考文献:

[1] OBARA G,SHIMIZU H,ENAMI T,et al. Growth of high spatial frequency periodic ripple structures on SiC crystal surfaces irradiated with successive femtosecond laser pulses[J]. Optics Express,2013,21(22):26323-26334.

[2] MOLIAN P,PECHOLT B,GUPTA S. Picosecond pulsed laser ablation and micromachining of 4H-SiC wafers[J]. Applied Surface Science,2009,255(8):4515-4520.

[3] WANG C W,KUROKAWA S,DOI T,et al. The polishing effect of SiC substrates in femtosecond laser irradiation assisted chemical mechanical polishing (CMP)[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology,2017,6(4):105-112.

[4] XIE X Z. Femtosecond laser modification of silicon carbide substrates and its influence on CMP process[J]. Ceramics International,2021,47(10):13322-13330.

[5] GAO B,GUO D,ZHANG X,et al. Picosecond laser-assisted chemical mechanical polishing (CMP):aiming at the Si-face of single-crystal 6H-SiC wafer[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology,2021,10(4):044008.

[6] KIM S H,BYUN K H,SOHN I B,et al. Progressive formation of fine and coarse ripples on SiC surface by repeated irradiation of femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics B,2013,113(3):395-402.

[7] OLIVER W C,PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research,1992,7(6):1564-1583.

收稿日期:2023-02-17