

紫外脉冲激光辐刻单晶金刚石的研究

袁禾蔚^{1,2}, 李佳君^{1,2}, 刘浩^{1,2}, 李震睿^{1,2},
徐锴^{1,2}, 孙占峰^{2,3}, 孙雪^{2,3}, 陈广超^{1,2}

(1.中国科学院大学, 北京 100049; 2.电子显微技术联合实验室, 北京 101408; 3.北京中科科仪科技股份有限公司, 北京 100190)

摘要: **目的** 对单晶金刚石进行紫外激光加工, 分析紫外激光对金刚石的辐刻效果。**方法** 在真空环境中, 采用波长 248 nm (KrF)、脉冲能量 500~700 mJ、脉冲频率 1~9 Hz、激光功率 0.5~6.3 W 的脉冲激光对单晶金刚石靶材进行了辐照, 并采用光发射谱 (OES) 对辐照过程中产生的等离子体进行了诊断, 采用扫描电镜 (SEM) 和拉曼谱 (Raman) 对辐照后的金刚石进行了表征与分析。**结果** 激光辐照后的金刚石发生了凿刻现象, 激光的辐刻速率受脉冲频率的影响显著, 存在一个频率阈值, 使辐刻速率不再随脉冲频率和能量发生明显变化。激光辐刻金刚石过程中产生的等离子体以 C₃ 激元为主, 其余为 C₁ 和 C₂ 激元。**结论** 实验表明, 激光在辐刻金刚石过程中产生等离子体, 是造成激光脉冲频率和脉冲能量对辐刻速率具有阈值特性这一现象的主要原因。此外, 紫外脉冲激光辐刻后的金刚石沟槽表面光洁, 不存在明显裂纹。

关键词: 金刚石; 紫外脉冲激光; 脉冲频率; 脉冲能量; 光化学作用; 等离子体诊断; 光发射谱

中图分类号: TG176 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0024-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.004

Single Crystal Diamond Trenched by UV Pulsed Laser

YUAN He-wei^{1,2}, LI Jia-jun^{1,2}, LIU Hao^{1,2}, LI Zhen-rui^{1,2},
XU Kai^{1,2}, SUN Zhan-feng^{2,3}, SUN Xue^{2,3}, CHEN Guang-chao^{1,2}

(1.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2.Joint Laboratory of Electron Microscope, Beijing 101408, China; 3.KYKY Technology Co., Ltd, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The work aims to study the processing of single crystal diamond by ultraviolet laser and analyze the trench effect. In vacuum, a single crystal diamond was irradiated by a pulse laser with 248 nm(KrF) wavelength, 500~700 mJ pulse energy, 1~9 Hz pulse frequency and 0.5~6.3 W laser power. The generated plasma was diagnosed by optical emission spectrum (OES). The trenched diamond was characterized and analyzed by Raman spectrum and scan electronic microscope (SEM). The trench

收稿日期: 2017-09-21; 修订日期: 2017-11-05

Received: 2017-09-21; **Revised:** 2017-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50128790); 中科院百人计划, 科学院装备计划项目 (yz201356); 河北省科技计划项目 (14291110D); 北京市科委 (Z151100003315024)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50128790), Hundred Talents Program of the Chinese Academy of Sciences, Scientific Research Equipment Project of the Chinese Academy of Sciences(yz201356), Hebei Science and Technology Plan (14291110D), Beijing Science and Technology Project (Z151100003315024)

作者简介: 袁禾蔚 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为脉冲激光沉积法制备碳材料。

Biography: YUAN He-wei (1992—), Male, Master, Research focus: Preparation of Carbon Materials by Pulsed Laser Deposition.

通讯作者: 陈广超 (1969—), 男, 博士, 教授、博导, 主要研究方向为碳量子材料、等离子体工程。

Corresponding author: CHEN Guang-chao (1969—), Male, Doctor, Professor, Ph.D.supervisor, Research focus:carbon quantum material, plasma engineering.

was found on the diamond surface after laser irradiation. The trenching rate was obviously subject to laser frequency till the pulse frequency arrived at a threshold value to keep the trenching rate unchanged as the pulse frequency and energy. The laser-induced plasma was mainly composed of C_3 , while C_1 and C_2 were ones else. The influence of laser frequency and energy on the trenching rate is mainly due to the laser-induced plasma. Besides, the surface of the micro-groove of diamond is smooth without obvious cracks after laser trenching.

KEY WORDS: diamond; UV pulsed laser; pulse frequency; pulse energy; photochemical effect; plasma diagnosis; OES

单晶金刚石优异的理化性能,尤其是卓越的绝缘性能和本征载流子迁移性能,使其在电力、电子学领域具有广泛而重要的应用前景^[1-3]。近几十年,化学气相沉积(CVD)制备大尺寸单晶金刚石的成功,大大促进了金刚石在上述领域的应用^[4]。然而,金刚石具有极高的硬度、导热率和优异的化学稳定性,难以使用普通机械加工的方法进行加工^[5],这种加工难度在一定程度上阻碍着金刚石的应用。

激光具有高能量密度、高方向性和高单色性的特点,人们一直尝试将其引入到金刚石的加工中,尤其是微细加工中^[6]。国内外学者对金刚石表面的微结构激光制备工艺与机理进行了较多研究^[7-8],其中,可见或红外波段的激光因其设备较简单、成本低而在金刚石的加工中得到了较广泛的应用^[9-12]。但是,可见或红外波段的激光热效应明显,导致被加工的金刚石产生裂纹、表面不平整等缺陷,从而影响加工质量,不利于金刚石精密器件的制备^[11-12]。与此相比,193 nm 或 248 nm 的紫外脉冲激光的粒子特性明显,对金刚石加工主要通过光化学作用进行,热效应较弱,不易破坏金刚石器件的微细结构^[13]。

本文采用 248 nm 的紫外脉冲激光,对单晶金刚石进行了辐刻研究,探讨了激光参数对辐刻速率的影响,通过光发射谱分析了紫外激光加工过程中所形成的等离子体成分,并利用扫描电镜和拉曼谱分析了金刚石被辐刻后的表面形貌和成分。

1 实验

1.1 样品准备

实验所用金刚石靶材为 II a 型人造金刚石,为八面体形状,对角线长度为 3 mm。实验前,对靶材进行酸煮($HNO_3:H_2SO_4=1:5$, 400 °C, 1 h)和超声清洗(去离子水、乙醇、丙酮、去离子水各 20 min)处理^[14]。烘干后,将其立即放入真空腔中。

1.2 实验原理

激光辐照设备的结构原理如图 1 所示。圆柱形不锈钢爆轰腔中安置金刚石靶材的夹持台,爆轰腔的真空依靠机械泵和分子泵来形成和维持,真空度最高可达 10^{-7} Pa 数量级。准分子激光器可以产生波长 193 nm

(ArF) 或 248 nm (KrF) 的激光,本实验采用的是波长 248 nm、脉冲能量 500~700 mJ、脉冲频率 1~9 Hz、功率 0.5~6.3 W、脉冲宽度 ≤ 25 ns 的脉冲激光。激光束由紫外反射镜反射并经过紫外透镜聚焦后进入爆轰腔,然后以 45°角入射到靶材表面。

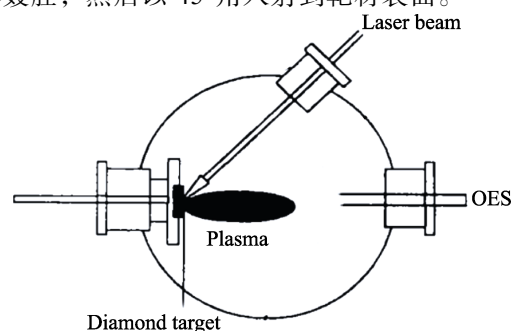


图 1 紫外脉冲激光辐照金刚石系统
Fig.1 Diamondtrenching system by UV pulseleraser

2 结果及分析

2.1 脉冲能量对辐刻速率的影响

激光辐刻速率随脉冲能量的变化情况如图 2 所示。当脉冲频率为 3 Hz 时,辐刻速率随着脉冲能量的增加而增加,呈现某种对数函数关系;当脉冲频率为 5 Hz 时,辐刻速率与脉冲能量之间的关系与 3 Hz 时相似。但当频率达到 7 Hz 时,辐刻速率随脉冲能量增加的变化很小。由此可见,在激光辐刻金刚石的过程中,脉冲激光的频率对辐刻速率具有明显的控制作用。

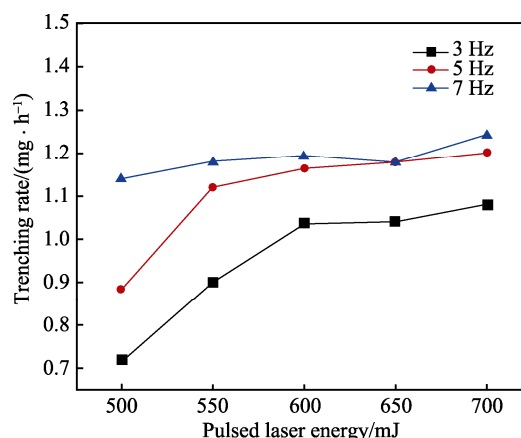


图 2 辐刻速率随脉冲激光能量的变化
Fig.2 Trenching rate in relation to thepulsed laser energy

2.2 脉冲频率对辐刻速率的影响

激光辐刻速率随脉冲频率的变化情况如图3所示。当脉冲能量一定时,激光辐刻速率随脉冲频率的增大而增大,也呈现某种对数函数关系。在频率相同时,脉冲能量越大,辐刻速率越大。但是,当频率 ≥ 7 Hz时,不同激光脉冲能量下的辐刻速率差距逐渐减少,与图2表现出的现象一致。

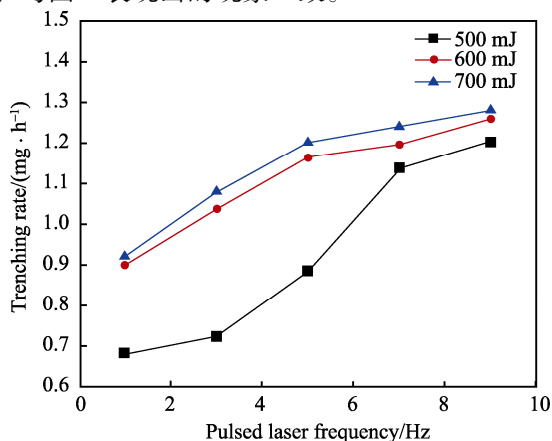


图3 辐刻速率随脉冲激光频率的变化

Fig.3 Trenching rate in relation to the pulsed laser frequency

Nozomi Takayama 等人^[15]采用高频脉冲激光辐照金刚石时,发现当激光频率较高时,沟槽底部聚集的等离子体会阻挡随后的激光直接轰击在金刚石的表面。在本系统中,当激光脉冲频率较低时,前一个脉冲激光产生的等离子体由于复合作用会失去等离子体状态,从而对后一个脉冲激光能量起不到阻挡作用,使其不会损耗而直接作用在金刚石表面。因此,只要等离子体复合时间小于激光脉冲时间,随着脉冲频率的增加,参与辐照金刚石的能量就会增多,辐刻速率就会增加;而当激光频率增加到与等离子体复合时间接近,甚至小于复合时间时,等离子体的阻挡作用就会显现出来,导致辐刻速率的增加幅度变小,与脉冲激光的能量关联度也变小。所以,脉冲激光产生等离子体的复合时间,对应于脉冲激光的一个频率阈值,当其大于该阈值时,增加激光能量和激光频率对金刚石的辐刻速率都不会有显著的增加作用。

结合图2、图3发现,脉冲激光对金刚石的辐刻速率,受辐刻过程中产生的等离子体复合速度的影响。只有当脉冲激光的频率小于等离子体的复合频率时,增加脉冲能量才能增加辐刻速率,从而提高脉冲激光的能量利用率。

2.3 紫外脉冲激光辐刻金刚石过程中等离子体分析

采用光发射谱(OES)对脉冲激光辐照金刚石所产生的等离子体进行了检测。图4为激光频率5 Hz时,不同能量脉冲激光产生的等离子体光谱图。可以看

出,脉冲激光产生的等离子体中存在 C_1 (436.8 cm^{-1})、 C_2 (431.7 、 432.3 cm^{-1} 等)和 C_3 (429 、 441.3 、 443.1 cm^{-1} 等)三种成分。当脉冲激光能量较低时,光谱信号较弱,且激元种类较少;而当脉冲能量达到650 mJ时,信号较强,激元种类增多。这表明此时激光与等离子体的相互作用也较强。

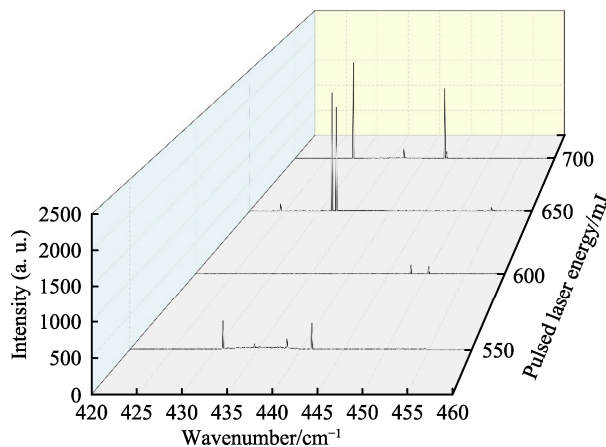


图4 5 Hz时不同脉冲能量激光产生的等离子体光发射谱检测结果

Fig.4 OES of plasma produced by pulsed laser of different energy at 5 Hz

图5为激光能量600 mJ时,不同频率脉冲激光产生的等离子体光谱图。从图中可以看到,随着脉冲频率的增加,光发射谱中的激元种类和激元的发光强度都在增加。当脉冲频率为3 Hz和5 Hz时,光发射谱仅能发现 C_3 激元(447.9 、 450.2 cm^{-1}),且激元的发光强度很低。结合在3 Hz和5 Hz实验中很难获得发光谱的情况,可以推测等离子体的复合频率应该大于5 Hz。当脉冲频率增加到7 Hz时,等离子体中的成分增多,且光发射强度变大,可以推测等离子体的复合频率在7 Hz附近。并且 C_2 (430.8 cm^{-1})和 C_1 激

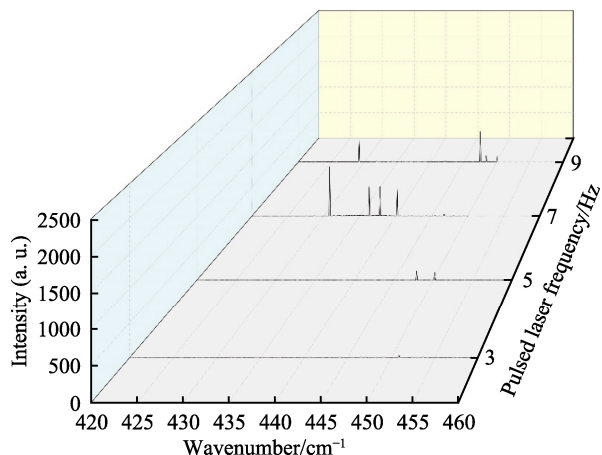


图5 600 mJ时不同脉冲频率激光产生的等离子体光发射谱检测结果

Fig.5 OES of plasma produced by pulsed laser of different frequency at 600 mJ

元 (436.8 cm^{-1}) 的出现, 说明 C_2 和 C_1 激元的复合频率应大于 C_3 激元。对上述各数据点光谱中所包含的激元总量进行统计计算, 发现 C_3 占比最多, 平均为 57.5%, 而 C_1 和 C_2 则相对较少, 分别为 24.6% 和 17.9%。

2.4 紫外脉冲激光辐刻金刚石的形貌分析

图 6a 是典型的脉冲激光辐照后金刚石表面形貌。从图中可以看到, 金刚石表面出现了凿刻现象, 即激光将金刚石表面凿刻出了沟槽。将沟槽进行放大, 如图 6b 所示。可以看到, 沟槽的底部光滑, 没有裂纹, 而紧邻沟槽没有凿刻的表面覆盖着一层类似柱状晶的结构。对相应部位进行拉曼谱检测发现, 凿刻的沟底中 (Zone 1) 石墨成分非常少, 而紧邻沟槽没有凿刻的表面上 (Zone 2) 却有一定数量的石墨成分。

传统激光加工金刚石的理论认为^[16], 激光先通过热效应使金刚石升温, 金刚石在大约 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时转化为石墨, 随后被激光剥离。在这一过程中, 金刚石表面往往会产生裂纹^[12,17]。其原因是金刚石表面存在着一些原生的缺陷, 这些缺陷在激光辐照金刚石时, 会率先吸收激光的能量而升温, 引起表面应力, 从而造成裂纹^[18]。此外, 长波长激光辐照金刚石所产生的石墨相呈现“大团簇状”的形貌^[10-12]。但是, 在本实验中的金刚石表面没有观测到裂纹, 且石墨碎屑也不呈现“大团簇状”形貌, 说明本实验中脉冲激光对金刚石的辐刻机理与长波长激光的热效应剥离机理不同。基于本实验所使用的激光波长短的事实, 我们判断实验中出现的辐刻现象应该是激光通过光化学作用^[19]直接打断了金刚石中的碳碳化学键而将金刚石去除。

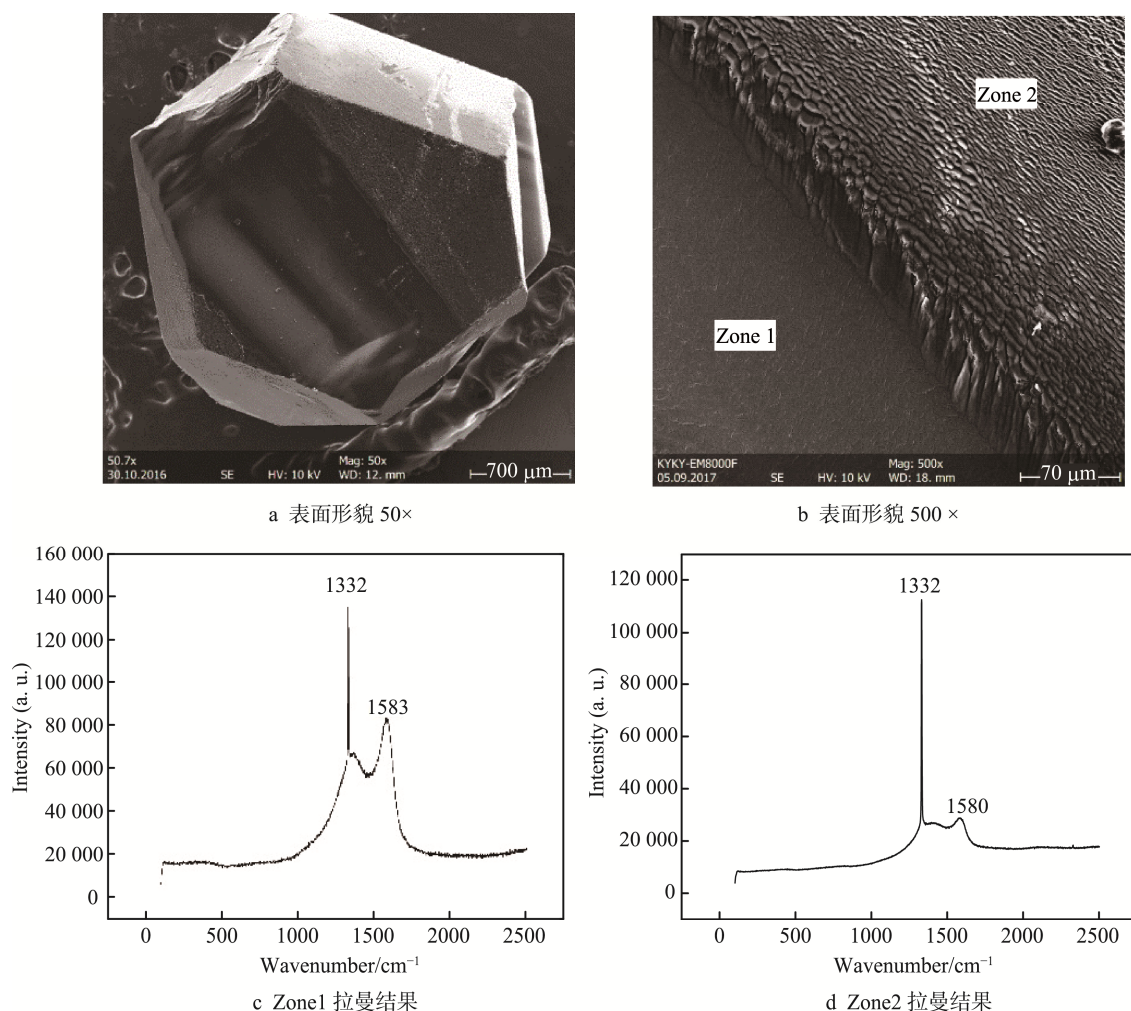


图 6 紫外脉冲激光 (1 Hz, 600 mJ) 辐刻金刚石后的表面形貌和拉曼结果

Fig.6 SEM of diamond surface after laser (1 Hz, 600 mJ) trenching and raman result in zone 1 and zone 2: a) SEM, 50 ×, b) SEM, 500 ×, c) raman result in zone 1, d) raman result in zone 2

3 结论

1) 248 nm 紫外脉冲激光对金刚石的辐刻速率受

激光脉冲频率的影响显著, 存在一个频率阈值。低于该阈值, 辐刻速率随脉冲频率和能量的增大而增大; 高于该阈值, 辐刻速率随脉冲频率和能量的增加, 不

再发生明显变化。

2) 248 nm 紫外脉冲激光辐刻金刚石会产生由 C_1 、 C_2 和 C_3 激元形成的等离子体。其中, C_3 激元为主要成分, 且 C_1 和 C_2 激元的复合频率大于 C_3 激元。等离子体的存在, 使脉冲激光的频率大于等离子体复合频率时, 激光能量被等离子体所阻挡, 从而导致辐刻速率不再随激光脉冲频率和能量的增加而显著增加。

3) 248 nm 紫外脉冲激光辐照后的金刚石表面发生了凿刻现象, 凿刻出的沟槽表面光洁, 没有裂纹, 石墨化少。这一现象说明紫外低频脉冲激光的辐刻以光化学作用为主, 热效应小。

参考文献:

- [1] 熊礼威, 汪建华, 满卫东, 等. 金刚石半导体研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(4): 117-121.
XIONG Li-wei, WANG Jian-hua, MAN Wei-dong, et al. Progress in Diamond Semiconductor[J]. Materials Review, 2010, 24(4): 117-121.
- [2] SHIRAFUJI J, SUGINO T. Electrical Properties of Diamond Surfaces[J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(6): 706-713.
- [3] WORT C J H, BALMER R S. Diamond as an Electronic Material[J]. Materials Today, 2008, 11(1-2): 22-28.
- [4] 戴达煌, 周克崧. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 9-12.
DAI Da-huang, ZHOU Ke-song. Preparation and Application of Diamond Film Deposition[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 9-12.
- [5] COE S E, SUSSMANN R S. Optical, Thermal and Mechanical Properties of CVD Diamond[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(9): 1726-1729.
- [6] DONG Z, ZHANG W, ZHENG L, et al. Processing of Diamond Applying Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(3): 893-896.
- [7] CHAO C L, CHOU W C, LIN W C, et al. Fabricating Microstructures on CVD Diamond Film[J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2012, 6(1): 59-70.
- [8] 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.
- [9] KONONENKO T V, RALCHENKO V G, VLASOV I I, et al. Ablation of CVD Diamond with Nanosecond Laser Pulses of UV-IR Range[J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7(11-12): 1623-1627.
- [10] GLOOR S, PIMENOV S M, OBRAZTSOVA E D, et al. Laser Ablation of Diamond Films in Various Atmospheres[J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7(2): 607-611.
- [11] 高巍, 朱嘉琦, 韩杰才. 激光辐照对类金刚石薄膜改性及损伤研究[J]. 功能材料, 2006, 37(4): 519-523.
GAO Wei, ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai. Study on Modification and Damage of DLC Films by Laser Irradiation[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(4): 519-523.
- [12] 欧阳承达, 张凤林, 王鹏, 等. 光纤激光加工 CVD 金刚石微沟槽研究[J]. 工具技术, 2016, 50(2): 7-10.
OU-YANG Cheng-da, ZHANG Feng-lin, WANG Peng, et al. Study on Fiber Laser Ablation of Microgroove on CVD Diamond Films[J]. Tool Engineering, 2016, 50(2): 7-10.
- [13] 朱效立. 准分子激光微细加工工艺和加工机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2005.
ZHU Xiao-li. Study on the Process and Mechanism of Excimer Laser Micro-machining[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2005.
- [14] 杨益民. 脉冲激光烧蚀石墨靶制备超硬非晶碳膜[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2002.
YANG Yi-min. Preparation of Super-hard Amorphous Carbon Film by Pulsed Laser Ablation of Graphite[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2002.
- [15] TAKAYAMA N, YAN J. Mechanisms of Micro-groove Formation on Single-crystal Diamond by a Nanosecond Pulsed Laser[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 243: 299-311.
- [16] JESCHKE H O, GARCIA M E, BENNEMANN K H. Theory for Laser-induced Ultrafast Phase Transitions in Carbon[J]. Applied Physics A, 1999, 69(1): 49-53.
- [17] 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(11): 195-203.
WANG Peng, ZHANG Feng-lin, LIU Wen-guang, et al. Experimental Study on Laser Processing Arrayed Conical Micro-holes of CVD Diamond Films[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2016(11): 195-203.
- [18] BLOEMBERGEN N. Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics[J]. Applied Optics, 1973, 12(4): 661-664.
- [19] 步志刚. 激光——等离子体相互作用中的光子动力学研究[D]. 上海: 上海大学, 2013.
BU Zhi-gang. Photon Kinetics in the Interaction of Laser Pulses with Plasmas[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013.