

文章编号: 1001-3806(2006)06-0601-04

157nm 激光刻蚀晶体光纤 SiO_2 机理的研究

李维来, 李 英, 李 伟

(武汉理工大学 光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 为了研究 157nm 激光对 SiO_2 材料的加工特性, 用 157nm 激光刻蚀晶体光纤的端面, 以晶体光纤的微孔轮廓作为参照, 对刻蚀深度和烧蚀程度进行定量地分析。157nm 激光的光子能量达 7.9eV, 能够被 SiO_2 强烈地吸收, 会在 SiO_2 上诱导出点缺陷结构, 产生大量的种子电子。同时光纤 SiO_2 材料的掺杂使 157nm 激光损伤的阈值大大降低, 实际加工速率达 210nm/脉冲。结果表明, 由于单光子雪崩电离吸收的速率远高于高阶多光子吸收的速率, 所以 157nm 激光对 SiO_2 材料损伤的主要机理是单光子雪崩电离吸收过程, 破坏其分别占一半的离子键和共价键。在刻蚀过程中会产生热量, 但由于损伤产生的时间仅 20ns, 形成的热影响区很小, 故可得到较高的加工质量。

关键词: 激光技术; SiO_2 刻蚀; 光子晶体光纤

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Mechanism study of silica ablating on photonic crystal fiber by 157nm laser

LI Wei-lai, LI Ying, LI Wei

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract To test 157nm silica ablating effect, the profile of microholes on the end cross section of silica photonic crystal fiber is employed under the exposure of 157nm laser to quantitatively analyze the ablating depth and degree. The photon energy of 157nm laser is 7.9eV, can be absorbed by silica. Under 157nm laser, the defect formations in silica are accumulated to produce a large quantity of free electrons. Meanwhile, the dopants in fiber silica considerably reduce the breakdown threshold. Because the rate of single-photon absorption outclasses the rate of multi-photon absorption, it can be inferred that the mechanism of interaction between 157nm laser and silica is a process of single-photon absorption of electron-avalanche. It breaks all bonds in silica, a half of them is ionic bonds and the other half is covalent bonds. The actual ablating velocity 210nm/pulse has demonstrated that the 157nm laser can be absorbed strongly by silica material and that thermal process accompanies with the ablation. However, because the period of damage is only 20ns, the heat on the silica can be limited in an extremely small area, therefore, an ablating result with good quality can be ensured.

Key words laser technique; SiO_2 ablation; photonic crystal fiber

引 言

SiO_2 具有优良的光学特性, 广泛地应用于光电子领域, 特别是光纤通信和光纤传感领域。由于微机电系统器件或光纤传感器需要在光纤等光导材料上直接加工多个高深宽比的微孔、微槽, 以改变折射率或增大涂覆敏感材料的接触面积, 但目前对于 SiO_2 材料的加工还停留在火焰加工、研磨加工、腐蚀加工等手段, 无法取得高精度、高深宽比或特异形状的加工结果。

激光直接加工, 又叫光解剥离刻蚀 (ablative photo

decomposition, APD)。其非接触加工方式和较高的加工精度受到人们的青睐。激光加工技术所使用的波长按二极管抽运固体激光器 (波长 532nm 和 355nm) 和准分子激光器 (波长 248nm 和 193nm) 的趋势发展, 但由于 SiO_2 对它们的透射率都高, 所以加工困难^[1]。

通过介绍 157nm 激光微加工机和 157nm 激光对光纤 SiO_2 材料的实际加工, 旨在分析 157nm 激光微加工机理, 阐述其加工特性, 展示其应用前景。

1 直接加工 SiO_2 材料的激光技术

随着激光技术的发展, 人们发现有两种能刻蚀 SiO_2 的激光技术, 第 1 种是氟激光 (工作波长约 157nm, 脉冲宽度纳秒级)。图 1 中示出了熔融态 SiO_2 对不同波长激光透明的关系。可见, 激光波长小于 180nm 后, SiO_2 对它的透明度急剧减小^[2], 所以波长为 157nm 的激光可以有效地加工 SiO_2 材料。另外一

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60537050)

作者简介: 李维来 (1949-), 男, 研究员, 主要从事光纤传感技术与系统、光电子器件与激光微加工研究。

E-mail: lw@mail.whut.edu.cn

收稿日期: 2005-10-08 收到修改稿日期: 2005-11-20

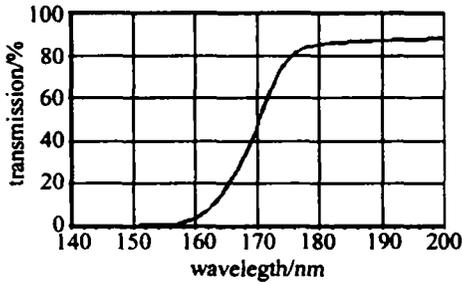


Fig 1 Relation between laser wavelength and transmission of fused SiO₂

种是飞秒激光(工作波长约 800nm, 脉冲宽度飞秒级), 这两种激光加工机制明显不同, 各有优势。飞秒激光由于脉宽极短, 所以它的激光峰值强度极高, 可达 $10^{15} \text{W/cm}^2 \sim 10^{20} \text{W/cm}^2$, 所以加工精密, 热损伤小, 采用直接写入模式, 激光聚焦到一个小点扫描工件。因此适用于切割、钻孔和划线, 但无法加工三维微结构。157nm 激光的光子能量很高, 达 7.9eV , 能以较低的脉冲能量击断 SiO₂ 的化学结合键, 提供有效的离子化^[3]。因为纯 SiO₂ 被 157nm 激光刻蚀的能量密度阈值只有 1.1J/cm^2 ^[4], 所以 157nm 激光能高精度地加工 SiO₂ 材料, 且具有对掩模多次曝光加工复杂三维表面的优势^[5], 因而是加工三维结构的理想激光技术。图 2 是 157nm 激光和飞秒激光刻蚀熔融态 SiO₂ 的效果图, 带斜线的区域是刻蚀表面质量可控制的区域, 斜线以外的区域是刻蚀质量差的区域^[4]。

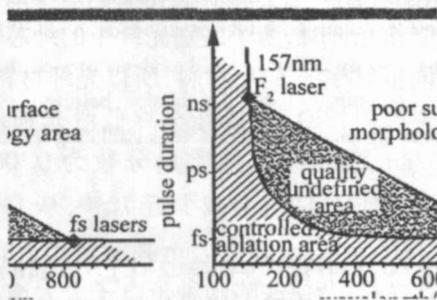


Fig 2 Laser micromachining of fused silica F₂ laser vs fs lasers

2 157nm 准分子激光微加工系统

157nm 激光微加工设备是英国 Exitech 公司生产的 M2000 双波长激光微加工机, 该机的配置为 157nm 波长的深紫外准分子氟激光器和 355nm 波长的固体激光器各一台, 能对硅、SiO₂、金属、聚合物等多种材料进行各种形状的定量去除加工。其三维工作台的运动精度 x, y 方向达 $0.5 \mu\text{m}$, z 方向达 $0.1 \mu\text{m}$ 。并有 3 套显示工件加工结果和表面加工质量的 CCD 显微图像装置。它的两个激光器的光路系统见图 3。

157nm 激光器采用德国 TuiLaser 公司(现已被美国相干 Coherent 激光公司收购) M-100 型, 工作气体为 F₂, 输出波长为 157nm, 脉冲宽度 20ns, 激光器出光口的光功率达 25mJ 到达工作台的能流密度为 5J/cm^2 ,

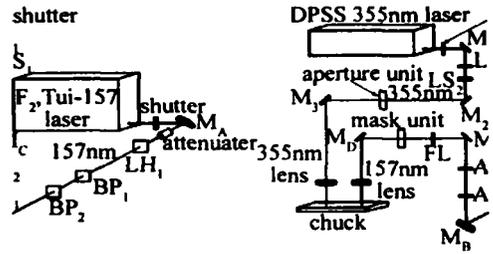


Fig 3 Schematic of optical system of dual laser process tools M—45° mirror LH—cylindrical lens BP—B-i-prism, A—spherical array, FL—field lens LS—R-eky lens

其光斑为方形可调, 最小光斑尺寸小于 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 最大光斑尺寸为 $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$, 可以安放掩模板。157nm 激光在充氮的光路中匀光整形后, 通过一个高分辨率的氟化钙投射镜打在工件上。其匀光光路采用蝇眼均光器, 蝇眼均光器具有最大的透过率和最佳的平顶因子(即 F 因子, flat top factor, 它是衡量光束均匀性最为量化和全面的指标)^[6]。

3 光纤 SiO₂ 材料的 157nm 激光加工

157nm 激光加工对象是光子晶体光纤 (photonic crystal fiber PCF) 的 SiO₂ 材料。准备步骤如下: 将光子晶体光纤用机械切断器切断; 检查端面的平直度; 清洁; 再放置在工作台特殊的夹持装置上。见图 4。

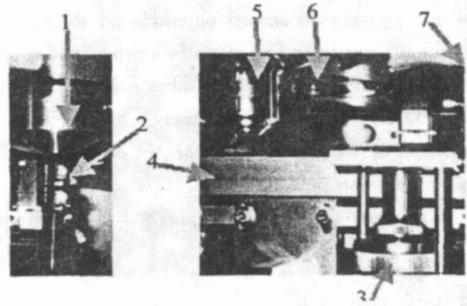


Fig 4 A fiber holder fitted to side of chuck to machine the end of PCF by 157nm laser 1—157nm lens cone 2—fiber holder 3—laser power meter 4—chuck 5—CCD alignment camera 6—355nm project lens 7—N₂ purging nozzle

光子晶体光纤具有保偏特性, 是目前光纤传感技术领域里炙手可热的研究对象。之所以使用晶体光纤是为了利用其端面数百个 $4 \mu\text{m}$ 孔(见图 5)的边缘轮廓作为参照物确定 157nm 激光刻蚀深度和烧蚀程度。

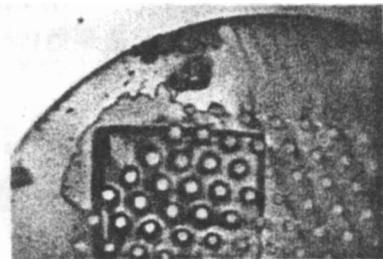


Fig 5 Demonstration of 157nm ablation result on a PCF end 将激光加工机置于工作波长为 157nm 的状态, 将

照射工件的能流密度调节到 $2\text{J}/\text{cm}^2$, 大于 57nm 激光对 SiO_2 的损伤阈值 $1.1\text{J}/\text{cm}^2$ 。光斑尺寸调节到 $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$, 激光打击脉冲数 20 个, 脉冲宽度 20ns 。图 5 为 157nm 激光对直径为 $255\mu\text{m}$ 的光子晶体光纤端面加工的效果。

加工结果显示: 由于 157nm 激光聚焦光斑的能量密度高, 故微加工外轮廓的形状和尺寸与聚焦光斑一致, 仅 20 个脉冲就将 SiO_2 的表面加工得边缘清晰, 壁面平直。

光子晶体光纤端面的微孔轮廓被用来验证激光加工的深度。方法如下, 先在显微镜聚焦左边未加工过部分的图像, 使微孔成像清晰 (见图 6a), 记下工作台 z 方向的值。再聚焦右边加工过部分的图像, 使微孔成像清晰 (见图 6b), 记下工作台 z 方向的移动值。两个 z 方向的差值 $4.2\mu\text{m}$ 即加工深度值。据此可以得出刻蚀率达 $210\text{nm}/\text{脉冲}$ 。

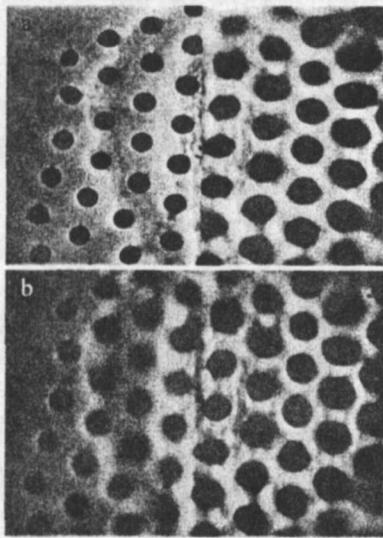


Fig 6 Ablation depth was confirmed separately in focus

4 加工结果的分析

根据激光感应化学理论, 激光与材料相互作用会产生热致损伤和场致损伤^[7]。

对存在大量自由电子的材料 (例如金属) 而言, 激光会产生热致损伤, 也叫“光热解析”, 在激光光子辐照下, 材料的自由电子吸收大量的激光能量, 将材料粉碎为微粒子或汽化。材料的体积膨胀后所受的反作用力导致喷射, 会使一些粒子喷附到微孔边缘。

对本身自由电子数量很少的材料, 激光则通过“电子激励解析”和“光化学解析”使材料发生场致损伤。场致损伤的线性吸收过程是指用能量很高的单个激光光子去激发材料内由杂质带来的极少数自由电子, 也叫“种子电子”, 通过碰撞、电离产生新的自由电子, 重复形成雪崩电离, 产生隧道效应破坏原子间的离

子键。同时电离或跃迁材料的共用价电子, 使之从束缚能级跃迁到自由能级, 导致反结合电子, 达到共价键的去除^[8-9]。场致损伤还有高阶非线性多光子吸收过程, 是指在波长较长, 脉冲时间极短的激光作用下, 通过吸收多个光子, 才能激发一个电子导致材料的破坏^[10]。

SiO_2 的自由电子数量极少, 其化学结合键为离子键占 45% 和共价键占 55%^[11], 离子键是原子间得、失电子而生成的阴、阳离子通过静电作用而形成的, 是材料原子间阳离子和阴离子的库仑作用力。共价键是由两个或两个以上的原子通过共用价电子对而产生的一种相对离子键松散的结合键^[12]。因为熔融态 SiO_2 的离解能 $E_{\text{gap}} = 9.3\text{eV}$ ^[14]。根据电磁辐射的量子概念, 对于一定频率为 ν 的电磁辐射, 每个量子的能量为 $\varepsilon = h\nu$ (h 为普朗克常数, $6.62 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$)。容易计算出, 电离一个 9.3eV 的 SiO_2 束缚电子, 需要 1.18 个 157nm 光子。那么 157nm 激光与 SiO_2 的相互作用可以被看作单光子雪崩电离线性吸收过程吗?

157nm 激光会在纯石英玻璃 (SiO_2) 诱导出 SiSi 点缺陷结构。HERMAN 等发现仅仅一个 157nm 的脉冲产生的点缺陷结构就会使 SiO_2 对单光子有效吸收系数 α_{eff} 提高 1.7 万倍, 这说明对单电子雪崩电离吸收来说, 缺陷对种子电子的形成和堆积是多么重要。

在制作光纤时, 为了区别光纤中的纤芯和包层, 要选用不同折射率的 SiO_2 材料, 所以光纤材料是要掺杂的。研究表明, SiO_2 的掺杂会降低激光损伤的阈值, 例如 157nm 激光照射掺质量分数为 0.08 GeO_2 的 SiO_2 , 后者的损伤阈值会减少近 70%, 从 $1.1\text{J}/\text{cm}^2$ 减小到 $0.38\text{J}/\text{cm}^2$ ^[14]。即 157nm 高能量光子的诱导和被加工 SiO_2 的掺杂使缺陷和种子电子大大增加, 缺陷处的带隙减低。这也是 157nm 激光对晶体光纤刻蚀率能达到 $210\text{nm}/\text{脉冲}$ 的原因。

在理论计算上, 单光子电离吸收速率的计算表达式见下式^[13]:

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{sp}} \approx \frac{\sqrt{2m'}e^2E_0^2 \exp(2k)}{72\pi h^2 E_g} \sqrt{h\omega - E_g} \quad (1)$$

式中, sp 表示单光子; ρ 为自由电子的密度; m' 为减少的激子质量, 约等于电子质量 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ 的一半; e 为电子的电量; E_0 为激光的场强; k 为多光子电离所需要的光子数量; h 为普朗克常数; E_g 为被加工材料的带隙能量; ω 为激光频率 ($\omega = 2\pi/\lambda$); λ 为激光波长。

下面是高阶非线性多光子吸收电离速率计算表达式^[14]:

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{mp}} \approx \frac{2\omega}{9\pi} \left(\frac{m'\omega}{h}\right)^{3/2} \left[\frac{e^2}{16n'\Delta E\omega^2 c\epsilon_0 n}\right]^k \times$$

$$\exp(2k) \varphi \left(\sqrt{2k - \frac{2\Delta E}{h\omega}} \right) \quad (2)$$

式中, m_p 表示多光子; c 为光速; ϵ_0 为等离子体的能量密度, 可以由电离 SiO_2 临界电子密度 $1.6 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 所需的能量推算出来; n 为折射率; I 为激光的辐照度; $\varphi(x)$ 是 Dawson 积分:

$$\varphi(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(y^2) dy \quad (3)$$

这里只需要 1.18 个 157nm 光子, 但 k 值应为整数, 所以取 $k=2$ 。通过估算, 证实了文献 [14] 中的结论, 单光子电离吸收速率远高于高阶非线性多光子吸收电离速率, 处于绝对的支配地位。所以 157nm 激光脉冲导致对 SiO_2 材料的破坏也被称为“大”光子吸收过程^[4]。

PUSEL 等定量地做过 157nm 氟激光和 308nm 氙氯激光 (光子能量 4.0eV) 照射硅材料的温度计算, 得出 308nm 激光产生的温度为 1530K; 而 157nm 激光产生的温度为 330K^[6], 则有人把 157nm 激光称为“冷光化学加工”光源。

但是从图 5 和图 6 可以看到, 晶体光纤端面直径为 4 μm 的孔加工后被烧蚀扩大到了 6.6 μm , 而且被加工处周围表面有略微的颜色变化, 这说明加工过程的确有热产生, 157nm 激光解吸 SiO_2 的离子键和共价键时包含着热量过程, 并非纯粹的冷光化学加工, 只是在 7.9eV 的光子能量作用下电子激励解析和光化学解析的过程发生得极快, 只有 20ns 传递给晶格的能量很少, 在加工表面上造成的热影响区不明显。在 157nm 激光对光子晶体光纤 SiO_2 的加工痕迹上也看不到冷却的喷射粒子。

5 结 论

(1) 提出利用光子晶体光纤端面的微孔群作为参照物, 考察 157nm 激光直接加工 SiO_2 的刻蚀深度和烧蚀程度, 定量地得到了在单一平面上难以观察到的加工结果。激光能流密度为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 刻蚀率可达 210nm/脉冲, 证实了 157nm 激光的 7.9eV 的光子能量能被 SiO_2 材料强烈地吸收而产生破坏。

(2) 因为 157nm 高能光子的诱导和掺杂使缺陷处的带隙减低和种子电子的大大增加, 得出 157nm 激光对 SiO_2 材料损伤的主要机理是单光子雪崩电离吸

收过程, 破坏其分别占一半的离子键和共价键, 能在很小的激光能流密度下得到了很高的刻蚀速率。

(3) 电子和光化学解析过程也会产生热量, 所以 157nm 激光不是绝对意义的冷加工光源。但由于损伤产生的速率极快, 热量在 SiO_2 材料上形成的热影响区小, 因而对微加工质量影响较小。实验结果和分析表明, 157nm 激光是加工 SiO_2 材料的理想手段。

参 考 文 献

- [1] CASHMORE J, GOWER M, GRUENEWALD P *et al*. High resolution micromachining using short wavelength and short pulse laser [A]. The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics [C]. Tokyo: CLEO-Technical Digest 2001. 1292~1293.
- [2] ENDERT H, KAUF M, MAYER E *et al*. Microstructuring with 157nm laser light [J]. Proc SPIE, 1999, 3618: 413~417.
- [3] GREUTERS J, RIZVIN H. Laser micromachining of optical materials with a 157nm fluorine laser [J]. Proc SPIE, 2002, 4941: 77~83.
- [4] HERMAN P, MAR DRIBANKS R, OETTL A *et al*. Laser shaping of photonic materials: deep ultraviolet and ultrafast lasers [J]. Applied Surface Science, 2000, 154~155(8): 577~586.
- [5] BOECHLEN K L, BOECHLEN I B S. Laser micromachining of high-density optical structures on large substrates [J]. Proc SPIE, 2004, 5339: 118~126.
- [6] YE ZH, LOU Q H, LIH X *et al*. Beam homogenizing technology for UV excimer laser [J]. Laser Technology, 2005, 29(2): 207~212 (in Chinese).
- [7] PUSEL A, HESS P, WETTERAUER U *et al*. Photochemical processing (157nm) of semiconductor surfaces without heating [J]. Surface Science, 1999, 74(11): 433~435.
- [8] WATANABE M, JUODKAZIS S, SUN H *et al*. Transmission and photoluminescence images of three-dimensional memory in vitreous silica [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(26): 3957.
- [9] SUN H, JUODKAZIS S, WATANABE M. Generation and recombination of defects in vitreous silica induced by irradiation with a near-infrared femtosecond laser [J]. Physical Chemistry, 2000, 104(15): 3450~3455.
- [10] NOACK J, VOGEL A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients and energy density [J]. IEEE JQE, 1999, 35(8): 1156~1167.
- [11] WANG Zh Zh, ZHOU X Y, MO Sh H. Material science foundation [M]. Beijing: China Machine Press, 2005. 51 (in Chinese).
- [12] YAN Sh Sh. Solid physics foundation, the second edition [M]. Beijing: Peking University Press, 2003. 146~148 (in Chinese).
- [13] VADYNATHAN A, WALKER T, GUENTHER A *et al*. Comparison of Keldysh and perturbation formulas for one-photon absorption [J]. Phys Rev, 1979, B20(5): 3526~3527.
- [14] VADYNATHAN A, WALKER T, GUENTHER A. The relative roles of avalanche multiplication and multiphoton absorption in laser-induced damage of dielectrics [J]. IEEE JQE, 1980, QE16(1): 89~93.