doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210506001

# 飞秒激光制备梯度润湿性单晶硅表面\*

杨奇彪 卞若男 王 杰 周 维 刘 顿 (湖北工业大学机械工程学院 武汉 430068)

**摘要:**针对化学气相沉积、自组装技术等表面制备方法存在化学污染、表面结合强度低等问题,运用飞秒激光在单晶硅表面加 工正方形微凹坑阵列制备梯度润湿性表面,使用白光干涉仪、扫描电子显微镜、能谱仪和接触角测量仪分别测量单晶硅表面 粗糙度、微观形貌、化学成分及接触角。通过改变激光能量密度制备不同梯度润湿性表面,研究不同激光能量密度下液滴在 梯度润湿性表面上的铺展规律。结果表明:随激光能量密度增大,表面粗糙度参数算术平均高度、均方根斜率和界面扩展面 积比整体呈增大趋势,表面接触角整体呈减小趋势。由于激光能量密度增大导致的单晶硅表面平行微凹槽、重凝层及不规则 微纳结构使均方根斜率、界面扩展面积比及表面接触角出现波动。液滴在梯度润湿性表面定向铺展分为加速与减速两个阶 段,减速阶段速度伴随明显波动现象,小体积液滴的铺展速度更快。实现了飞秒激光高精度、非接触、过程可控的梯度润湿性 表面制备,结果可为制备单晶硅微流控器件提供理论参考。

关键词:飞秒激光;单晶硅;梯度润湿性;接触角 中图分类号:TN249

## Gradient Wettability of Monocrystalline Silicon Surface Prepared by Femtosecond Laser

## YANG Qibiao BIAN Ruonan WANG Jie ZHOU Wei LIU Dun

(School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Chnia)

Abstract: Aiming at the problems of chemical vapor deposition, self-assembly technology and other surface preparation methods such as chemical pollution and low surface bonding strength, femtosecond lasers are used to process square micro-pit arrays on the surface of monocrystalline silicon to prepare gradient wettability surfaces. A white light interferometer, scanning electron microscope, energy spectrometer and contact angle measuring instrument are used respectively to measure the surface roughness, micro morphology, chemical composition and contact angle of monocrystalline silicon. The different gradient wettability surfaces are prepared by changing the laser fluence, and the spread mechanism of droplets on the gradient wettability surface under different laser fluence is studied. The results show that with the increase of the laser fluence, the surface roughness parameters such as the arithmetic average height, root mean square slope and interface expansion area ratio show an overall increasing trend, and the surface of single crystalline silicon caused by the increase of the laser fluence induce fluctuations of the root mean square slope, the interface expansion area ratio, and the surface contact angle. The directional spreading process of droplets on the gradient wettability surface can be divided into two stages: the acceleration stage and the deceleration stage. The speed of the deceleration stage is accompanied by obvious fluctuations, and the spreading speed of small-volume droplets is faster. The experiment has realized the high-precision, non-contact, and process-controllable gradient wettability surface preparation of femtosecond laser. The results can provide a theoretical reference for the preparation of monocrystalline silicon microfluidic devices.

Keywords: femtosecond laser; single crystalline silicon; gradient wettability; contact angle

\* 国家自然科学基金(51977061)、湖北省自然科学基金(2019CFB163)和湖北省教育厅(D20181401)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51977061), National Science Foundation of Hubei Province (2019CFB163), and Education Department of Hubei Province (D20181401). 20210506 收到初稿, 20210927 收到修改稿

## 0 前言

随着单晶硅在微流控领域的广泛应用,输运可 控的单晶硅表面绿色高效制备逐渐成为学者们研究 的热点问题<sup>[1-3]</sup>。2001年,DANIEL等<sup>[4]</sup>发现梯度润 湿性表面可实现液滴的定向输运。此后,国内外学 者不断探索梯度润湿性表面的制备方法,如化学气 相沉积<sup>[5]</sup>、光刻<sup>[6]</sup>、激光加工<sup>[7]</sup>和自组装技术<sup>[8]</sup>等。

飞秒激光加工以其污染少、稳定性好、效率高, 在调控微流控装置表面润湿性方面具有显著优 势<sup>[9-11]</sup>。ZORBA等<sup>[12]</sup>使用飞秒激光在单晶硅片表 面制备了仿荷叶的稳定超疏水结构,结果表明通过 改变激光能量密度可实现对单晶硅片润湿性能的调 控。白少先等[13]使用激光微织构技术在碳化硅表 面刻蚀微圆凹坑研究微织构参数与表面化学成分对 表面润湿性的影响,结果发现微圆凹坑的直径对表 面润湿性影响最为明显。PARADISANOS 等<sup>[14]</sup>制 备了梯度润湿性微纳米图案硅表面,通过逐渐降低 飞秒激光能量密度,制备出从疏水逐渐转变到超亲水 的梯度润湿性表面,证明了激光微织构技术制备梯度 润湿性表面在开放性微流控系统中的潜在应用。 DANIEL 等<sup>[15]</sup>发现液滴在具有连续梯度润湿性表面 上时液滴会以1~2 mm/s 的速度向润湿性更好的区 域定向移动。泮怀海等[16]研究了激光能量密度对钛 表面润湿性的影响机制,并辅以超声作用在其表面黏 附低表面能物质制备了稳定分布的超疏水钛表面。 杨奇彪等[17]研究了不同激光参数下氮化硅陶瓷的润 湿性,制备不同密度的微凹坑梯度润湿表面,发现微 结构梯度越大,越有利于切削液的流动。

目前,梯度润湿性表面的制备方法大多存在工 艺复杂或时间漫长的问题,因此开发简单高效的制 备工艺对梯度润湿性表面研究与应用具有重要推进 作用<sup>[18]</sup>。本文以单晶硅为研究对象,通过飞秒激光 在单晶硅表面制备梯度润湿性结构,研究液滴在梯 度润湿表面的定向铺展机理,以期为微流控器件的 制备提供理论指导。

## 1 试验

#### 1.1 试验材料

试验使用单晶硅片,样品尺寸为15 mm×15 mm× 0.5 mm。试验前样品先用超声波清洗机(DR-MS07)在无水乙醇中超声清洗15 min 以去除表面 油污,而后用冷风吹干备用。

#### 1.2 样品制备

试验采用的飞秒脉冲激光器(YSL FemYL-50),波长为1030 nm,脉宽为480 fs,理论聚焦光斑 直径为20 μm,激光束截面光强呈高斯分布,飞秒激 光加工系统示意图如图1所示。



重复频率为100 kHz,扫描速度为500 mm/s,扫 描次数为1次,加工面积单元为100 μm×100 μm, 加工间距为100 μm,通过调整不同区域加工时的能 量密度在样品表面加工微凹坑阵列,如图2所示,尺 寸为L×D,分为8个区域。然后将加工后的样品在 无水乙醇溶液中超声清洗15 min,以去除加工残留 在样品表面上的污物,而后用冷风吹干备用。



图 2 飞秒激光加工润湿性梯度通道示意图

Fig. 2 Wetting gradient channel of laser micro texture

#### 1.3 试验表征

试验采用高分辨场发射扫描电子镜(SU8010) 测量样品表面微观形貌,采用白光干涉仪(Bruker contour GT-K)测量样品表面粗糙度,以3个不同位 置表面粗糙度平均值作为最终测量结果,采用能谱 仪(OXRORD INSTRUMENTS)测量样品表面化学成 分。试验使用接触角测量仪(MAIST Vision A-300) 运用座滴法测量样品表面的接触角,具体滴液装置 如图3所示。为保证试验结果的准确性和一致性, 试验测定环境为恒温21℃、相对湿度35%,样品原 始表面接触角为79.2°。



Fig. 3 Schematic diagram of dripping device

## 2 结果与讨论

润湿性是固液接触界面的重要特性,是液体在 固体表面铺展能力的表征<sup>[19]</sup>,研究单晶硅表面润湿 性影响机制有利于更好地构建梯度润湿性单晶硅 表面。

#### 2.1 材料表面润湿性的影响机制

激光重复频率为 100 kHz,扫描速度为 500 mm/s, 扫描次数为 1 次,加工微凹坑阵列,微凹坑边长和间 距为 100 µm,液滴体积为 3 µL 时,不同能量密度下单 晶硅样品表面接触角变化规律如图 4 所示,经激光加 工后的表面均呈现亲水性,能量密度为 9.6 J/cm<sup>2</sup> 时 接触角最小。样品表面接触角随能量密度增大显著 减小;当能量密度为 4 J/cm<sup>2</sup> 和 8.8 J/cm<sup>2</sup> 时,表面 接触角变化出现波动。根据 Wenzel 全润湿理论及 反映润湿过程中三相能量的动态平衡理论,表面接 触角变化由表面微观形貌与化学成分共同决定<sup>[20]</sup>。

不同能量密度下单晶硅表面粗糙度参数变化规 律如图 5 所示。随着激光能量密度增大,单晶硅表 面粗糙度参数算术平均高度 Sa、均方根斜率 Sdq 和 界面扩展面积比 Sdr 整体呈上升趋势。能量密度从 0 增大到 4 J/cm<sup>2</sup> 时,均方根斜率 Sdq 和界面扩展面 积比 Sdr 显著增大。当能量密度继续增大,激光烧 蚀过程中材料熔化再凝固形成微纳尺度的突起导致 均方根斜率 Sdq 增加幅度逐渐变缓并出现波动。图 6 为两种不同能量密度下的样品表面形貌,当能量 密度达到材料烧蚀阈值后,样品表面出现周期性的



under different laser fluence





Fig. 6 SEM images of sample surface topography under different laser fluence

平行微凹槽和重凝层结构,微凹槽表面和重凝层被 球形及不规则形状的纳米结构所覆盖。这些微纳尺 度的突起结构显著增加了样品表面积,使得样品表 面接触角发生改变。

飞秒激光加工的纹理在宏观上为液滴铺展提供 导向,使得液滴铺展沿微沟槽平行方向。在微观上 提升固-液-气接触线的连续性,降低能量势垒,减 小液滴铺展的阻力<sup>[21]</sup>。随激光能量密度增大,Sa 逐渐增大,表面接触角逐渐减小,表面亲水性增强。 Sdr 数值增大表明样品的表面积增大,导致固液接 触面积增大,接触角减小。Sdq 越大表明样品表面 尖锐微结构越多,且尖锐程度也增加,对液滴铺展的 阻碍力增加。因此当能量密度超过 4 J/cm<sup>2</sup> 后,材 料表面的润湿性出现波动。

为探究化学成分对润湿性的影响,对飞秒激光 加工的单晶硅表面进行 EDS 能谱分析。样品原始 表面硅的含量为 100%,能量密度为 1.6 J/cm<sup>2</sup>(图 7)时,样品表面 C 与 O 含量增加,这是由于在激光 加工产生的高温环境下,硅在空气中生成亲水性颗 粒 SiO<sub>2</sub> 与 SiC,C 含量增加幅度显著高于 O 含量说 明表面碳化程度高于氧化程度。当能量密度增大到 9.6 J/cm<sup>2</sup>(图 7)时,样品表面的 C 与 O 含量均增 大,硅的碳化与氧化程度均增大,这是由于更高的能 量密度会加剧热效应;同时样品表面出现少量 N 元 素,硅在高温下会生成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。



图 7 不同激光能量密度下的表面元素含量



### 2.2 梯度润湿性表面制备及液滴定向铺展机理分析

为研究不同润湿性梯度对单晶硅表面液滴润湿 速度的影响规律,试验通过改变能量密度来制备不 同润湿性梯度表面。激光重复频率为100 kHz,扫 描速度为500 mm/s,扫描次数为1次,加工微凹坑 阵列,理论微凹坑边长和间距为100 μm,加工润湿 梯度通道长8 mm,宽2 mm。依次增加能量密度,构 建表面接触角逐渐减小的单晶硅梯度结构表面,三 种不同能量密度的梯度通道表面如图 8 所示。



图 8 不同能量密度的梯度通道表面

Fig. 8 Gradient wettability surface with different laser fluence

液滴体积为3 μL 时,不同单晶硅样品表面的 液滴铺展速度随时间变化规律如图 9 所示,由图 可知,液滴在梯度润湿性表面的铺展可分为加速 铺展阶段和减速铺展阶段两个阶段,在亲水性更 强的3#单晶硅表面上,液滴峰值速度最大。不同 单晶硅样品表面液滴最后均能铺满整个微通道区 域,能量密度越高的梯度表面液滴定向铺展的速 度越快。在加速铺展区域,由于液滴自身重力势 能影响,液滴刚接触单晶硅样品表面时,具有极大 的加速度,会在短时间内快速达到峰值速度,并铺 展较远距离;在减速运动区域,由于液滴在单晶硅 样品表面铺展距离和接触面积的增加导致所受滞 后力与黏附阻力上升,液滴速度降低。同时,液滴 形变释放界面能提供动力,液滴速度增大。气液 界面的形变影响了三相接触线使得表面接触角发 生变化,导致铺展速度的波动<sup>[22]</sup>。



图 9 不同通道液滴铺展速度随铺展时间变化规律 Fig. 9 Variation of the droplet spreading velocity with spreading time on different gradient wettability surface

图 10 为液滴体积分别为 5 µL、3 µL、2 µL 时,3 #单晶硅样品表面液滴运动速度随时间变化情况。 由图 10 可知,随着液滴体积的增加,液滴铺展时间 增加,而铺展过程中的峰值速度减小。不同体积液 滴最终均能铺满整个微通道,但小体积液滴所用时 间明显较少,因此更小体积的液滴能够提高铺展效 率。当液滴铺展时,表面张力会对沿三相接触线的 界面产生影响,滞后力和黏附阻力作用在液-固界 面上降低铺展速度。同时在液固接触区域之外,重 力作用于整个液滴,体积增大使得沿垂直方向的压 力增加,液滴的初始加速度减小进一步导致峰值速 度减小。



图 10 不同体积液滴铺展速度随铺展时间变化规律 Fig. 10 Variation of the droplet spreading velocity with spreading time of different volume

液滴在梯度润湿性表面铺展原理如图 11 所示, 液滴在单晶硅样品表面主要受两侧自由能差异产生 的驱动力 *F*<sub>dri</sub>、接触角滞后所产生的滞后力 *F*<sub>hys</sub>,以 及固液间相对运动产生的黏附阻力 *F*<sub>vis</sub> 共同作用。 因此,液滴在梯度润湿性表面上运动所受的合力可 以表示为:

$$F_{\rm R} = \sum F = F_{\rm dri} - F_{\rm hys} - F_{\rm vis} = ma \qquad (1)$$
  
由液滴两端的自由能不同而产生的驱动力可

式中,由液滴两端的自由能不同而产生的驱动力可 以表示为<sup>[22]</sup>:

$$F_{\rm dri} = - dG/dx \approx \pi r^2 \gamma_{\rm lv} \frac{d\cos\theta}{dx}$$
 (2)

式中,r表示当液滴刚好接触基材表面时垂直于运动方向的接触半径; $\gamma_{lx}$ 是液滴的液-气表面张力; $\theta$ 是液滴沿着梯度润湿性方向运动到x位置时的接触角。

液滴在运动过程中受到的阻力主要来自于接触 角滞后产生的滞后力 *F*<sub>hvs</sub>,可以表示为:

$$F_{\rm hys} = \gamma_{\rm lv} \int_{-r}^{r} (\cos\theta_r - \cos\theta_a) \, \mathrm{d}y = 2r \gamma_{\rm lv} (\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$
(3)

式中, $\theta_r$ 和 $\theta_a$ 表示液滴运动到 x 位置时的后退角与 前进角,黏附阻力远小于驱动力和滞后力可忽略不 计<sup>[23]</sup>。当  $F_R > 0$ 时,液滴可沿着梯度方向自发运 动;当 $F_R < 0$ 时,液滴会定扎在表面上。因此,可以 通过改变接触角大小、接触角变化梯度大小和液滴 的表面张力来调控合力  $F_R$ 的大小。



图 11 液滴在梯度润湿性表面铺展示意图 Fig. 11 Schematic diagram of droplets moving on a

gradient wettability surface

## 3 结论

通过飞秒激光在单晶硅表面加工方形微凹坑阵 列,研究了液滴在梯度润湿性单晶硅表面的铺展机 理,得到结论如下:

(1) 随激光能量密度增大,单晶硅表面接触角 整体呈减小趋势,表面粗糙度参数 Sa、Sdq 和 Sdr 整 体呈增大趋势,单晶硅表面出现的周期性微凹槽、重 凝层及不规则形状微纳结构使得样品表面接触角发 生波动性改变。

(2) 飞秒激光加工后的单晶硅表面发生了碳 化、氧化及少量氮化反应,随激光能量密度增大,表 面碳和氧元素含量明显增大。

(3)液滴在梯度润湿性表面的铺展可分为加速 铺展阶段和减速铺展阶段两个阶段,能量密度越高 的梯度表面液滴定向铺展速度越快,液滴体积越小, 液滴在梯度润湿性表面上的定向铺展速度越快。

#### 参考文献

- [1] 赵文杰,曾志翔,王立平,等.规则织构化硅片表面的制备 及其润湿行为[J].中国表面工程,2011,24(3):4-10.
  ZHAO W J, ZENG Z X, WANG L P, et al. Preparation and wetting behavior of regular textured silicon wafers [J]. China Surface Engineering, 2011, 24(3):4-10. (in Chinese)
- JEON N L, DERTINGER S, CHIU D T, et al. Generation of solution and surface gradients using microfluidic systems [J]. Langmuir, 2000, 16(22): 8311-8316.
- [3] LIU Y F, YAMG N, LI X, et al. Water harvesting of bioinspired microfibers with rough spindle-knots from microfluidics [J].

Small, 2020, 16(9): 1901819.

- [4] DANIEL S. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface [J]. Science, 2001, 291 (5504): 633-636.
- [5] ISHIZAKI T, SASAGAWA K, FURUKAWA T, et al. Effect of treatment temperature on surface wettability of methylcyclosiloxane layer formed by chemical vapor deposition [J]. Applied Surface Science, 2016, 379(30): 446-451.
- [6] WU H P, ZHU K, CAO B B, et al. Smart design of wettabilitypatterned gradients on substrate-independent coated surfaces to control unidirectional spreading of droplets [J]. Soft Matter, 2017, 13(16); 2995-3002.
- [7] SUN C, ZHAO X W, HAN Y H, et al. Control of water droplet motion by alteration of roughness gradient on silicon wafer by laser surface treatment[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 4059-4063.
- [8] LIU X J, GU H C, WANG M. 3D Printing of bioinspired liquid super-repellent structures [J]. Advanced materials, 2018, 30 (22): 1800103.
- [9] 崔炜,郝秀清,陈馨雯,等.脉冲光纤激光制备聚晶金刚石 疏液表面的研究[J].中国机械工程,2019,30(1):30-37.
  CUI W, HAO X Q, CHEN X W, et al. Study on fabrication of lyophobic PCD by pulsed fiber laser [J]. China Mechanical Engineering, 2019, 30(1): 30-37. (in Chinese)
- [10] 龙江游,范培迅,龚鼎为,等. 超快激光制备具有特殊浸润 性的仿生表面[J]. 中国激光,2016,43(8):7-24.
  LONG J Y, FAN P X, GONG D W, et al. Ultrafast laser preparation of bionic surface with special wettability[J]. China Laser, 2016,43(8):7-24. (in Chinese)
- [11] PATEL D S, SINGH A, BALANI K, et al. Topographical effects of laser surface texturing on various time-dependent wetting regimes in Ti6Al4V [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 816-829.
- [12] ZORBA V, STRATAKIS E, BARBEROGLOU M, et al. Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring[J]. Applied Physics A, 2008, 93(4): 819-825.
- [13] BAI S X, WANG R. Wettability of laser micro-circle-dimpled SiC surfaces [J]. Applied Surface Science, 2015, 346(15): 107-110.
- [14] PARADISANOS I, FOTAKIS C, ANASTASIADIS S H, et al. Gradient induced liquid motion on laser structured black Si surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107 (11): 1403-531.
- [15] DANIEL S, CHAUDHURY M K. Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration [J]. Langmuir,

2002, 18(9): 3404-3407.

- [16] 泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微 纳结构[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 101-107.
  PAN H H, WANG Z, FAN W Z, et al. Micronano structure of superhydrophobic titanium surface induced by femtosecond laser
  [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 101-107. (in Chinese)
- [17] YANG Q B, LV Z H, WU T Y, et al. Formation mechanism of gradient wettability of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic surface induced using a femtosecond laser[J]. Physica Status Solidi, 2020, 217(15): 2000105.
- YAO X, SONG Y L, JIANG L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (6): 719-734.
- [19] 卢志成,郑佳宜,余延顺. 润湿性表面液滴导向运动的研究进展[J]. 表面技术,2021,50(1):138-149.
  LU Z Z ZHENG J Y, YU Y S. Research progress of droplet guided motion on wetting surface [J]. Surface Technology, 2021, 50(1):138-149.(in Chinese)
- [20] 叶云霞,刘远方,杜婷婷.激光快速加工梯度润湿性表面的试验研究[J].中国激光,2019,46(10):97-104.
  YE Y X, LIU Y F, DU T G. Experimental study on laser rapid processing gradient wettability surface[J]. Chinese Laser, 2019, 46(10):97-104. (in Chinese)
- [21] 熊其玉,董磊,焦云龙,等.应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性[J].物理学报,2015,64(20):304-313.
  XIONG Q Y, DONG L, JIAO Y L, et al. Laser etching of wettability of different micro-texture surfaces[J]. Chinese Journal of Physics, 2015, 64(20): 304-313. (in Chinese)
- [22] 廖强,王宏,朱恂,等. 梯度表面能材料上液滴运动特性试验[J].工程热物理学报,2007(1):134-136.
  LIAO Q, WANG H, ZHU X, et al. Experiment of droplet motion characteristics on gradient surface energy materials[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007(1): 134-136. (in Chinese)
- ZHU X, WANG H, LIAO Q, et al. Experiments and analysis on self-motion behaviors of liquid droplets on gradient surfaces [J].
   Experimental Thermal and Fluid Science, 2009, 33 (6): 947-954.

作者简介:杨奇彪,男,1985年出生,副教授,博士,硕士研究生导师。 主要研究方向为超快激光加工。

刘顿(通信作者),男,1980年出生,教授,博士研究生导师。 E-mail: dun. liu@ hbut. edu. cn