



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113113289 A

(43) 申请公布日 2021.07.13

(21) 申请号 202110347486.6

B23K 26/36 (2014.01)

(22) 申请日 2021.03.31

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 姜澜 储著元 王素梅 王猛猛 张晋

(74) 专利代理机构 北京正阳理工知识产权代理 事务所(普通合伙) 11639

代理人 邬晓楠

(51) Int. Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

G23C 14/16 (2006.01)

G23C 14/30 (2006.01)

G23C 14/58 (2006.01)

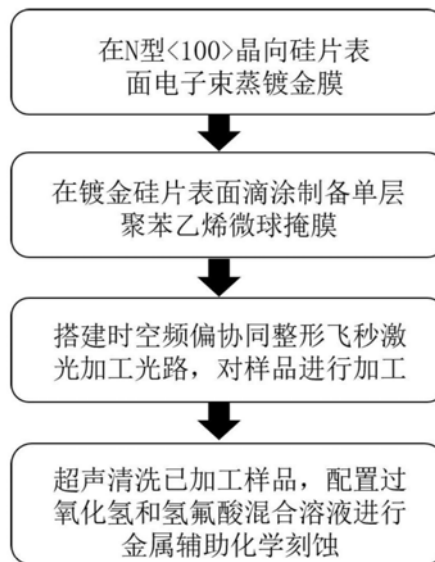
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法,属于飞秒激光应用技术领域。本发明首先在<100>晶向的硅片表面电子束蒸镀金膜,然后通过滴涂法在镀金硅片表面自组装单层透明电介质微球掩膜,接着采用物镜将飞秒激光聚焦在单层紧密排列的微球掩膜区域,由于电介质微球对入射飞秒激光的米氏散射作用,在微球底部形成径向尺寸低于光学衍射极限的局域光场,利用该局域增强光场烧蚀金膜得到纳米孔阵列。通过改变入射激光能量、偏振类型、波长及脉冲能量的时域分布和空间分布对孔阵列的直径、形貌和分布同时进行调节。然后将已加工样品置于氢氟酸和过氧化氢刻蚀剂中进行金属辅助化学刻蚀,得到位置、直径、形貌和分布可控的硅纳米线阵列。



1. 一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤一、在单抛硅片表面蒸镀纳米厚度金膜;

步骤二、在镀金硅表面制备致密紧凑的透明电介质微球掩膜;

步骤三、采用时空频偏协同整形的方法近场加工纳米金膜,对纳米孔阵列的直径、形貌和分布进行控制;

步骤四、将经过加工的样品放置在氢氟酸和过氧化氢混合溶液中进行金属辅助化学刻蚀,控制刻蚀时间和刻蚀温度,从而调节硅纳米线的长度。

2. 如权利要求1所述的一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法,其特征在于:步骤三的具体实现方式为:

(1) 时域整形,将飞秒激光单脉冲调制为飞秒激光脉冲串,设置脉冲间隔和脉冲能量比,基于材料中电子系统对入射激光脉冲串光子能量的吸收,对金膜的电子温度/晶格温度进行控制,从而实现纳米孔直径的控制;

(2) 空间整形,基于空间光场整形技术将原有飞秒激光高斯脉冲调制为任意光场强度分布,进而实现金纳米孔阵列的空间分布控制;

(3) 频域整形,根据米氏散射理论,微球近场整形局域光场与入射激光的波长、微球半径和微球折射率相关。通过改变入射激光波长调节局域增强近场特性对加工形貌进行控制;

(4) 偏振整形,根据FDTD solutions软件模拟知飞秒激光近场整形局域光场具有偏振依赖性,借此调节光学近场的线/圆偏振对加工孔的圆度进行控制;本步骤基于远/近场的协同整形,对加工孔的直径、形貌和分布实现调节。

## 一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法,特别涉及一种远/近场协同整形飞秒激光加工结合金属辅助化学刻蚀制备可控硅纳米线阵列的方法,属于飞秒激光应用技术领域。

### 背景技术

[0002] 硅纳米线阵列由于径向尺寸达到可见光波长范围,在与光的相互作用中表现出波导、米氏散射、衍射和近场耦合等效应,通过改变硅纳米线结构就能调节光的吸收、散射和反射特性,因此硅纳米线阵列在光伏、光催化和光电传感等领域具有应用前景;此外由于具有高长径比和周期性排列的结构特点,在生物细胞转染、表面增强拉曼传感等生物领域也具有应用价值。

[0003] 金属辅助化学刻蚀技术作为制备硅纳米线阵列的方法之一,其制备步骤简单、成本低,效率高。通过改变刻蚀剂的浓度比、提高刻蚀时间可制备高长径比的纳米线结构;设置贵金属掩膜层的图案经刻蚀可得到不同横截面纳米线。因此相比于气-液-固生长法和反应离子刻蚀法更具有灵活性。

[0004] 微球辅助飞秒激光近场加工利用透明微球对入射激光的米氏散射效应,在微球底部形成突破光学衍射极限的局域增强光场。同时飞秒激光具有极短脉冲宽度和极高的瞬时功率,其热影响区小、加工精度高。因此采用飞秒激光辐照透明微球可以对微球底部的基底材料实现超衍射极限加工。

[0005] 金属辅助化学刻蚀技术制备硅纳米线阵列首先需要制备贵金属孔阵列掩膜,而目前的制备方法主要包括激光干涉光刻法、微球掩膜图形复制法、阳极氧化铝掩膜版法。这些方法虽然能制备出大面积均匀的贵金属孔阵列,但是对于孔直径和孔阵列位置、分布的控制灵活性较差,难以适用于微流控芯片等微型化、高集成度器件的制备。为此,发明了一种远/近场协同整形飞秒激光加工结合金属辅助化学刻蚀制备位置、形貌、分布可控硅纳米线阵列的方法。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法,该方法能够制备位置、直径、形貌和分布可控的硅纳米线阵列。本发明首先在<100>晶向的硅片表面电子束蒸镀金膜,然后通过滴涂法在镀金硅片表面自组装单层聚苯乙烯微球掩膜,接着采用物镜将飞秒激光聚焦在单层紧密排列的微球掩膜区域,由于聚苯乙烯微球对入射飞秒激光的米氏散射作用,在微球底部形成径向尺寸低于光学衍射极限的局域光场,从而烧蚀金膜得到纳米孔阵列。通过改变入射激光能量、偏振类型、波长及脉冲能量的时域分布和空间分布对孔阵列的直径、形貌和分布同时进行调节。然后将已加工样品置于氢氟酸和过氧化氢刻蚀剂中进行金属辅助化学刻蚀,得到位置、直径、形貌和分布可控的硅纳米线阵列。

[0007] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的：

[0008] 一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法，包括如下步骤：

[0009] 步骤一，通过电子束蒸镀的方法在<100>晶向的单抛硅片表面蒸镀纳米厚度金膜；

[0010] 步骤二，采用滴涂的方法在镀金硅表面制备致密紧凑的单层聚苯乙烯微球掩膜；

[0011] 步骤三，采用时空频偏协同整形的方法近场加工纳米金膜，对纳米孔阵列的直径、形貌和分布进行控制。具体包括(1)时域整形，将飞秒激光单脉冲调制为飞秒激光脉冲串，设置脉冲间隔和脉冲能量比，基于材料中电子系统对入射激光脉冲串光子能量的吸收，对金膜的电子温度/晶格温度进行控制，实现纳米孔直径的控制；(2)空间整形，基于空间光场整形技术将原有飞秒激光高斯脉冲调制为任意光场强度分布，进而实现金纳米孔阵列的空间分布控制；(3)频域整形，根据米氏散射理论，微球近场整形局域光场与入射激光的波长、微球半径和微球折射率相关，改变入射激光波长可以调节局域增强光场特性；(4)偏振整形，根据FDTD solutions软件模拟知飞秒激光近场整形局域光场具有偏振依赖性，借此调节光学近场的线/圆偏振对加工孔的圆度进行控制。本步骤基于远/近场的协同整形，对加工孔的直径、形貌和分布实现调节。

[0012] 步骤四，将经过加工的样品放置在氢氟酸和过氧化氢混合溶液中进行金属催化刻蚀，控制刻蚀时间和刻蚀温度，从而调节硅纳米线的长度。

[0013] 有益效果：

[0014] 1.本发明的一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法，提出微球辅助飞秒激光近场加工结合金属辅助化学刻蚀的方法，利用微球的米氏散射效应加工出直径突破入射光衍射极限的纳米孔阵列，改变激光能量可以灵活调节纳米孔直径；

[0015] 2.本发明的一种远/近场协同整形飞秒激光制备可控硅纳米线的方法，采用基于电子动态调控的时空频偏协同整形飞秒激光加工系统用于微球辅助近场加工对硅纳米线阵列的直径、横截面形状和空间分布同时进行控制。采用脉冲时间整形器、空间整形器、倍频晶体和四分之一波片的组合实现飞秒激光时空分布、激光波长和偏振类型同时调节，微球对于不同偏振类型和不同波长入射激光的近场整形效果不同(见附图4和图5的模拟光场)。因此可以调节纳米线的横截面和空间分布。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明飞秒激光近场加工结合金属辅助化学刻蚀制备可控硅纳米线阵列方法的流程图；

[0017] 图2为本发明实施例时空频偏协同整形飞秒激光加工光路示意图；

[0018] 附图标记：

[0019] 1-飞秒激光器,2-电控快门,3-脉冲时间整形器,4-分束镜,5-空间光调制器,6-平凸镜,7-平凸镜,8-超快反射镜,9-半波片,10-格兰泰勒棱镜,11-倍频晶体(BBO),12-滤光片,13-四分之一波片,14-二向色镜,15-五倍物镜( $NA=0.15$ ),16-滴涂样品,17-六轴平移台,18-照明光源,19-平凸镜,20-平凸镜,21-电荷耦合器件,22-计算机控制系统。

[0020] 图3为本发明实施例空间整形相位图和相应环形光场强度分布仿真图,以及单层聚苯乙烯微球掩膜和环形光束加工结果光镜图。

[0021] 图4为本发明实施例采用FDTD Solutions软件计算线偏振和圆偏振光经微球近场

整形后在金膜表面下方5nm处的光强模拟图,以及线偏振和圆偏振加工结果的原子力学显微镜图。

[0022] 图5为本发明实施例采用FDTD Solutions软件计算聚苯乙烯微球对基频800nm和倍频 400nm激光的米氏散射光场分布。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施案例对本发明加以详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 一种远/近场协同整形飞秒激光加工结合金属辅助化学刻蚀制备可控硅纳米线阵列的方法,技术方案的实现步骤如下:

[0026] 步骤一,通过电子束蒸镀的方法在<100>晶向的单抛硅片表面蒸镀金膜;

[0027] 步骤二,采用滴涂的方法在镀金硅表面制备致密紧凑的单层聚苯乙烯微球掩膜;

[0028] 步骤三,搭建飞秒激光加工光路,采用时空频偏协同整形的方法近场加工纳米金膜,对纳米孔阵列的直径、形貌和分布进行控制。具体包括(1)时域整形,将飞秒激光单脉冲调制为飞秒激光脉冲串,设置脉冲间隔和脉冲能量比,基于材料中电子子系统对入射激光的光子能量吸收,对金膜的电子温度/晶格温度进行控制,实现纳米孔直径的控制;(2)空间整形,基于空间光场整形技术将原有飞秒激光高斯脉冲调制为任意光场强度分布,进而实现金纳米孔阵列的空间分布控制;(3)频域整形,根据米氏散射理论,微球近场整形局域光场与入射激光的波长 $\lambda$ 、微球半径 $R$ 和微球折射率 $n$ 相关,可以通过尺寸参量 $q$ 进行描述: $q=2\pi Rn/\lambda$ , (4)偏振整形,根据FDTD solutions软件模拟知飞秒激光近场整形局域光场具有偏振依赖性,借此调节光学近场的线/圆偏振对加工孔的圆度进行控制。基于远近场的协同整形,对加工孔的直径、形貌和分布实现调节。

[0029] 步骤四,将经过加工的样品放置在氢氟酸和过氧化氢混合溶液中进行金属催化刻蚀,控制刻蚀时间和刻蚀温度,从而调节硅纳米线的长度。

[0030] 实施例2

[0031] 一种远/近场协同整形飞秒激光加工结合金属辅助化学刻蚀制备可控硅纳米线阵列的方法,具体利用滴涂法在镀金硅表面制备单层聚苯乙烯微球掩膜如图3所示,然后搭建如图2所示的基于电子动态调控的时空频偏协同整形飞秒激光加工光路对滴涂样品进行飞秒激光加工。搭建时空频偏整形飞秒激光加工光路,其中飞秒激光器1设定为Single shot触发模式发出高斯分布的单发脉冲,依次经过电控快门2、脉冲时间整形器3,由分束镜4分出一束子脉冲至空间光调制器5,经整形的光束反射回分束镜4后进入一对焦距相同的平凸镜6和7构成的4F系统,然后经超快反射镜8和二向色镜14反射,被5倍物镜15聚焦在样品表面。其中计算机控制系统协同控制飞秒激光器1单脉冲的触发、电控快门2开闭、脉冲时间整形器3的脉冲串设计、空间光调制器5的相位输入、六轴平移台17的运动以及电荷耦合器件21的PC端成像。采用半波片9和格兰泰勒棱镜10组合连续调节激光能量;采用四分之一波片将线偏振转换为圆偏振。采用BBO倍频晶体11和滤光片12将800nm飞秒激光整形为400nm。为了消除光束在空气中传播造成的衍射,采用4F系统将SLM整形后的光场搬运至物镜15的入射面。此外,由照明光源18、平凸镜19、20和电荷耦合器件21构成加工成像系统。将已加工样品置于过氧化氢和氢氟酸混合溶液中进行金属催化刻蚀。

[0032] 实验过程中采用飞秒激光器(Spitfire Ace-35F, Spectra Physics)参数如下:中心波长为 800nm,脉冲宽度为35fs,触发模式为单点触发(single shot)。采用的空间光调制器(Pluto-NIR, Holoeye)分辨率为 $1920 \times 1080$ 像素,像素点间距为8 $\mu\text{m}$ 。

[0033] 具体实施步骤如下:

[0034] (1)通过电子束蒸镀的方法在N型,<100>晶向,电阻率为 $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的单抛硅片表面蒸镀3nm的钛连接层和20nm的金膜;

[0035] (2)采用移液枪取1 $\mu\text{L}$ 的聚苯乙烯微球分散液(直径1 $\mu\text{m}$ ,2.5wt%)滴加在 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 镀金硅片表面,然后滴加2 $\mu\text{L}$ 的无水乙醇使分散液扩散覆盖样品表面,将样品倾斜 $30^\circ$ 放置20min。在重力作用下分散液定向流动且乙醇不断挥发,在表面毛细力作用下聚苯乙烯微球自组织形成致密排列的单层掩膜;

[0036] (3)打开计算机控制系统22,飞秒激光器1,照明光源18。打开电控快门2,使飞秒激光依次经过各光学元件聚焦在样品表面,调节加工光路使激光入射方向和加工样品垂直;

[0037] (4)基于计算机控制系统寻焦程序找到物镜15的焦点位置,然后调节平凸镜19,20的位置使PC端的样品表面成像清晰。

[0038] (5)打开空间光调制器5,在计算机控制系统22内将相位图输入至SLM,传统线偏振的高斯光束经过SLM后被整形成环形场强分布的光束,仿真光场如图3所示;

[0039] (6)由于垂直入射激光在聚苯乙烯微球掩膜的米氏散射作用下得到径向尺寸小于光学衍射极限的光场,通过FDTD模拟出微球底部的光场如图所示。基于半波片9和格兰泰勒棱镜10组成的激光能量调节组件,旋转半波片9调节入射激光功率,经过5倍物镜15聚焦加工滴涂样品16,对孔阵列的直径进行连续调节;通过计算机控制系统22控制六轴平移台17的水平移动,在样品表面指定位置进行加工。且线偏振激光经四分之一波片后转换为圆偏振调节孔阵列的圆度。此外,采用倍频晶体将波长800nm转变为400nm对纳米孔直径进行调节,两种波长下近场整形光场如模拟图5所示。

[0040] (7)将已加工样品依次用无水乙醇和去离子水各超声清洗10min,然后用氮气吹干。

[0041] (8)取质量分数30%过氧化氢、40%的氢氟酸溶液和去离子水在塑料烧杯中配置4.6mol/L的HF和0.44mol/L的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液,将经过加工的样品浸于溶液内,在室温下置于通风橱内进行金属催化刻蚀。

[0042] 以上所述的具体描述,对发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步的详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

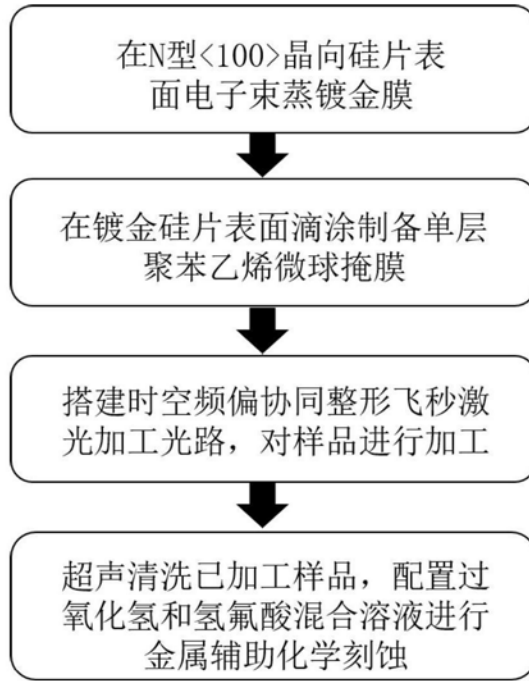


图1

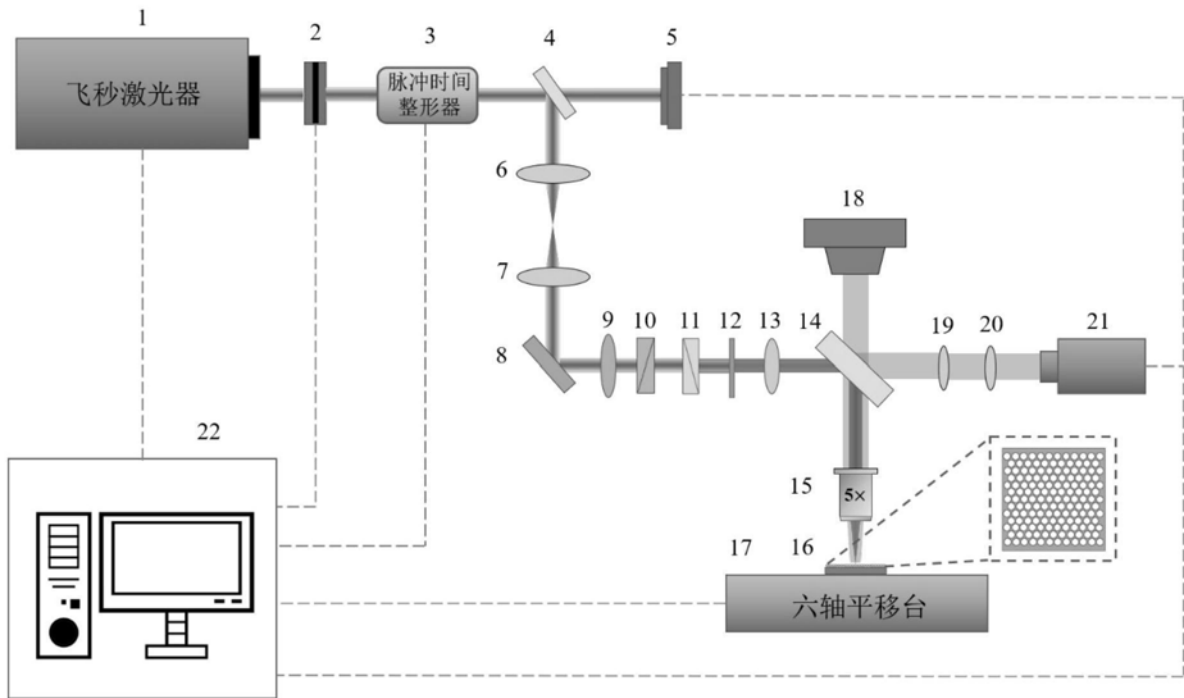


图2

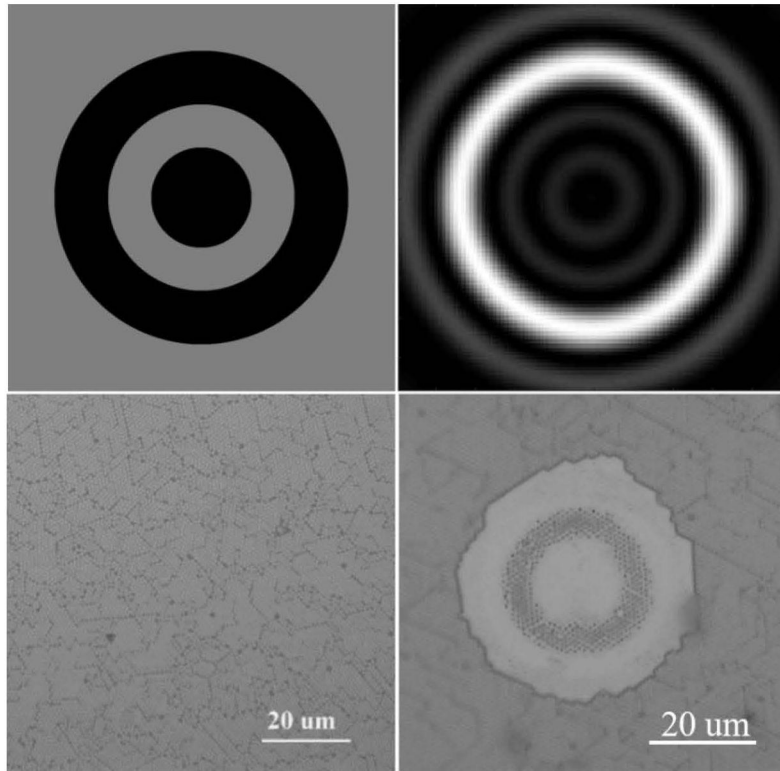


图3

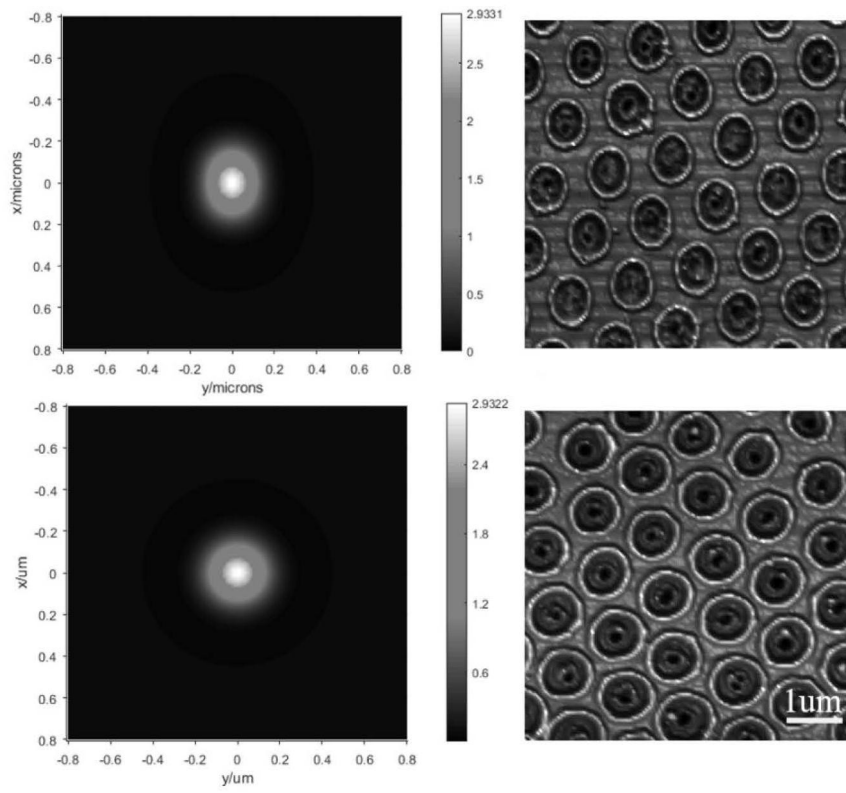


图4



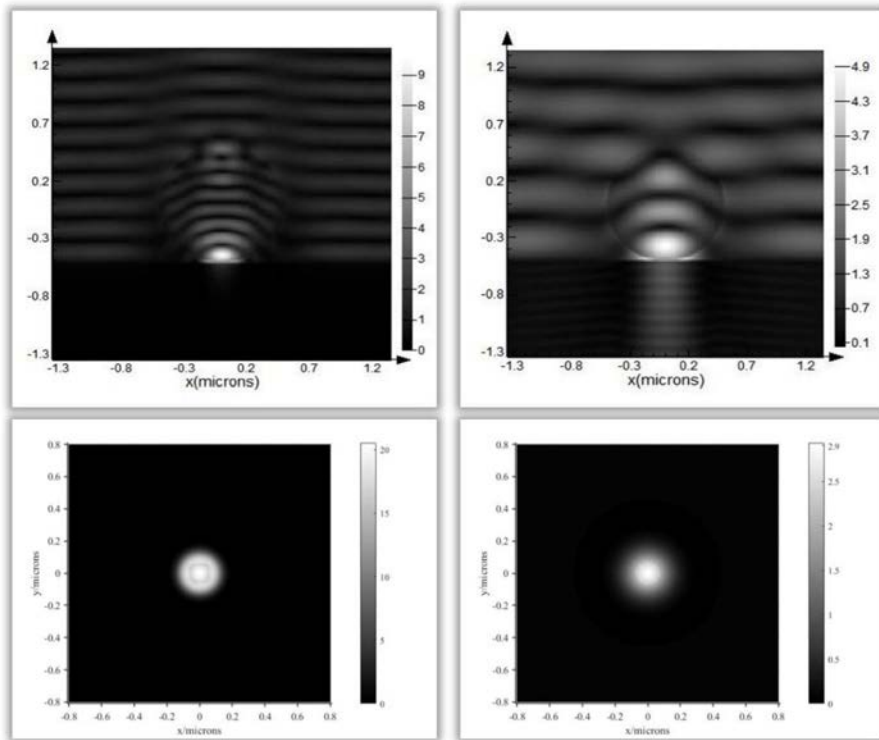


图5