

# 晶硅表面亚微米结构阵列的介电微球辅助激光-化学复合成型

林真源 季凌飞 吴 燕 吕晓占 蒋毅坚

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

**摘要** 介绍了一种具有高工艺可控性特征的单晶硅表面亚微米结构阵列介电微球辅助激光-化学复合成型的方法, 采用这种方法可以在单晶硅表面制备具有较好周期性和均一性的三维微结构阵列。分析并总结了微球直径、刻蚀时间及激光脉冲能量密度对结构成型的影响规律, 根据时域有限差分模拟法和晶硅结晶及其化学刻蚀的基础理论, 分析研究了微结构的成型机制, 并以样品表面反射率为例, 验证了利用不同工艺所制备出的微米结构阵列对其表面光学性能的调控作用。

**关键词** 激光技术; 介电微球; 准分子激光; 单晶硅; 碱刻蚀; 微结构阵列

**中图分类号** TN249      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201643.0602008

## Sub-Micron-Structure Array on Silicon Surface Fabricated by Dielectric Microsphere Assisted Laser Irradiation Followed by Chemical Etching

Lin Zhenyuan Ji Lingfei Wu Yan Lü Xiaozhan Jiang Yijian

*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

**Abstract** One method of dielectric microsphere assisted laser irradiation followed by chemical etching for fabrication of sub-micro structure arrays on silicon surface with high processing controllability is presented. Three dimensional micro-structure arrays with high quality of periodicity and homogeneity can be fabricated on silicon surface. The formation rules of microstructure depending on microsphere size, etching time, and laser fluence are analyzed systematically. Based on the finite-difference time-domain simulation and the basic theories of silicon crystallization and chemical etching, the microstructure formation mechanism of the microstructures is investigated. By means of testing reflectivity of fabricated silicon samples, the regulation effect of the microstructure arrays fabricated under different processing conditions on the optical performance of the silicon surfaces is verified.

**Key words** laser technique; dielectric microspheres; excimer laser; crystalline silicon; alkali etching; microstructure array

**OCIS codes** 140.2180; 140.3390; 350.3390

## 1 引言

作为一种重要的半导体材料, 单晶硅被广泛应用于微/纳机电系统(MEMS/NEMS)及太阳能电池等电子和能源领域。通过对单晶硅表面微纳结构的制备可以有效调控其功能性质以满足应用需求<sup>[1-3]</sup>。传统制备方法是湿刻法, 即利用化学溶剂对其表面进行刻蚀而获得分布和维度随机的金字塔结构, 结构的单元尺寸多为微米级别<sup>[4-5]</sup>。相对于湿刻法, 采用纳米压印、离子束刻蚀, 电子束刻蚀以及传统光刻等技术方法可以获得周期性较高的单晶硅表面微纳结构<sup>[6-8]</sup>, 结构的分辨率及重复率均有明显改善, 但是这些方法通常需要特

收稿日期: 2016-01-11; 收到修改稿日期: 2016-02-18

基金项目: 国家自然科学基金(51575013, 51275011)、北京市教育委员会科技计划(KZ201310005005)

作者简介: 林真源(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体材料激光微纳制造方面的研究。

E-mail: zero0\_0@bjut.edu.cn

导师简介: 季凌飞(1971—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事非金属材料激光制造科学与技术等方面的研究。

E-mail: ncltji@bjut.edu.cn(通信联系人)

殊的气氛环境(如真空环境、辅助气体等)或通过掩模进行,特别是在大面积、低成本的制备上还存在瓶颈<sup>[9]</sup>。激光加工技术自出现以来,由于其非接触式的作用方式以及开放的工作环境,已被广泛运用于材料的微加工研究<sup>[10-13]</sup>。虽然激光加工的分辨率受限于衍射极限,但已有研究证明,通过近场扫描光学显微镜(NSOM)、激光耦合扫描探针显微镜(SPM)等近场光学技术,可以获得特征尺寸在100 nm以下的微结构<sup>[14-16]</sup>。介电微球阵列辅助激光辐照也是近年来提出的一种可突破衍射极限的微结构表面制造方法,利用微球自组装效应获得单层或多层密排微球阵列,激光通过辐照覆盖有微球阵列的材料表面而获得相应的微纳结构阵列<sup>[17-20]</sup>。这种技术不仅适用于平面,在曲面上也可进行微结构制备<sup>[21-22]</sup>。

本文提出了一种介电微球辅助激光复合化学刻蚀的成型方法,在单晶硅表面制备了具有较高可控性的三维(3D)亚微米结构阵列。研究证明,该方法综合发挥了介电微球辅助激光近场辐照和晶硅化学各向异性刻蚀的优势,通过二者的有机结合,所制备的微结构阵列具有高度的周期性及均一性,且工艺可控性强,可以根据应用需求,通过对刻蚀时间、微球直径及激光能量密度的控制,实现对微结构阵列单元尺寸及分布的调控。结合实验数据及时域有限差分(FDTD)数值模拟方法,对结构的成型机理进行了探究。以不同结构反射率的对比测试为例,证明了所用工艺对材料功能性的调控。该方法为单晶硅表面微结构阵列的可控制备提供了新的思路。

## 2 实验材料与方法

实验材料为厚度约为400 μm的n型(100)晶面单晶硅片。单晶硅片经丙酮超声清洗后,浸入HF溶液中去除表面氧化层,再经乙醇超声清洗完成样品表面预处理。采用滴涂法将SiO<sub>2</sub>介电微球涂覆于预处理后的单晶硅表面,介电微球直径选用范围为1.0~5.0 μm,通过优化获得单层密排介电微球阵列。采用波长为248 nm的准分子激光辐照覆盖有介电微球阵列的单晶硅表面,随后经NaOH碱溶液短时刻蚀(刻蚀时间均控制在10~30 s内),获得具有不同形貌尺寸的微结构阵列,实验流程如图1所示。

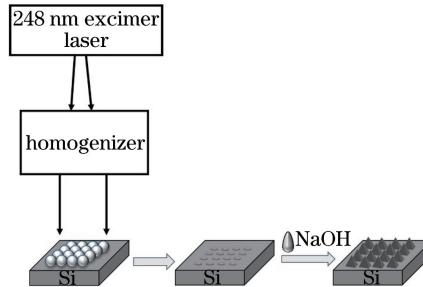


图1 实验流程示意图

Fig. 1 Schematic of experimental process

所用准分子激光器脉冲时间为25 ns,脉冲能量密度为100~200 mJ/cm<sup>2</sup>。激光光束经均束系统转换成矩形光斑以单脉冲形式垂直辐照到样品表面,矩形光斑大小为0.5 cm×0.5 cm到1.5 cm×1.5 cm可调。经激光辐照后的样品被置于水浴温度为75 °C的NaOH溶液进行快速碱刻蚀,溶液配比(质量分数)为NaOH 10%,乙醇 10%,余量为蒸馏水。

## 3 实验结果及讨论

采用激光对单晶硅片的直接辐照获得的一般都是微孔结构<sup>[23-24]</sup>,这符合激光对材料的基本去除规律。但经过密排介电微球,利用在一定能量密度范围内的准分子激光辐照却可以获得一种微凸起结构。图2(a)~(d)所示为能量密度为200 mJ/cm<sup>2</sup>的激光辐照覆盖有密排SiO<sub>2</sub>微球单晶硅表面所获微结构的扫描电子显微镜(SEM)图(SiO<sub>2</sub>微球直径分别为1.0,1.5,2.5,5.0 μm)。

图2中尽管所用密排介电微球的直径不同,但所获的微凸起结构阵列却具有共同的特征:微结构中心点之间的距离与相应微球直径一致。此外,从图2(e)、(f)所示微凸结构的原子力显微镜(AFM)图和断面图中可以清晰地看出所形成的微凸起实际上是一种丘-环状复合结构。该结构中心为半峰全宽约200 nm,高度

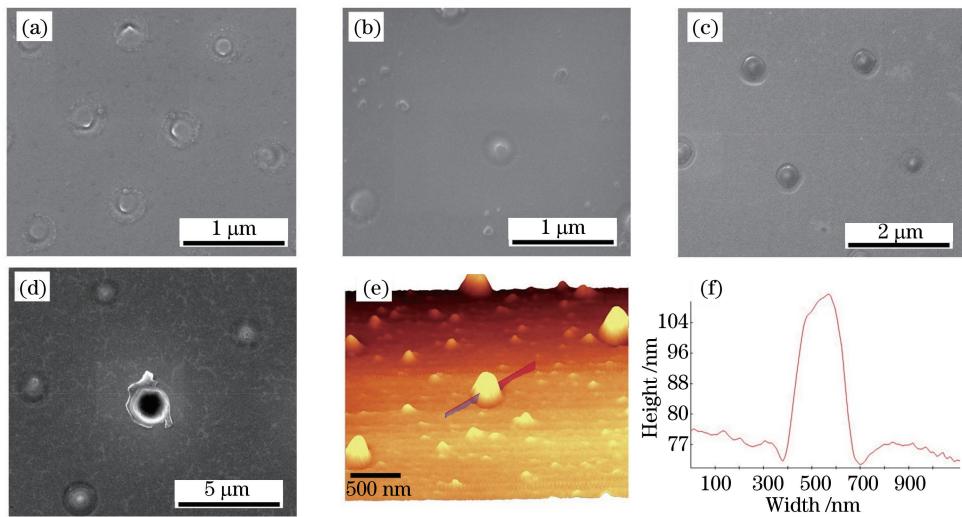


图 2  $200 \text{ mJ/cm}^2$  能量密度激光辐照覆盖有不同尺寸  $\text{SiO}_2$  微球获得的表面微结构(a)~(d)SEM 图,(e)AFM 图和(f)断面图。(a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

Fig. 2 (a)~(d) SEM images, (e) AFM image, and (f) cross section image of periodic arrays formed by laser irradiation with  $200 \text{ mJ/cm}^2$  fluence assisted by  $\text{SiO}_2$  microspheres with different sizes. (a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

约  $50 \text{ nm}$  的丘状结构,周围有一圈宽度约为  $100 \text{ nm}$  的环形凹槽。在同样的激光能量密度条件下,直径为  $1.0 \mu\text{m}$  的微球所获得的微结构环状区域边界还比较模糊[图 2(a)],而采用直径分别为  $1.5, 2.5, 5.0 \mu\text{m}$  的微球所获得的微结构环状区域则呈现出边界分明的凹槽状[图 2(b)~(d)]。与之相对应,整个丘-环状复合结构的宽度(丘状凸起的宽度和环形凹槽的宽度)也随介电微球直径的增加而增加,如表 1 所示。此外,利用  $5.0 \mu\text{m}$  微球所制备的结构中出现了个别直径约  $1.5 \mu\text{m}$  的孔状结构,如图 2(d)所示,该结构的出现会破坏后续亚微米结构阵列制备的均匀性。

表 1 通过不同直径微球所获得的微结构宽度

Table 1 Size of microstructure formed by different size microsphere

Diameter of microsphere / $\mu\text{m}$	1.0	1.5	2.5	5.0
Bottom diameter of hill structure / nm	100~200	150~200	300~400	700~900
Diameter of ring structure / nm	250~300	300~400	400~500	900~1500

为了分析上述介电微球直径对激光辐照微结构成型的作用机制,采用时域有限差分方法模拟计算了波长为  $248 \text{ nm}$  的电磁波入射到不同直径微球后所产生的电场增强,计算结果如图 3 所示。其中平面电磁波设定为沿  $z$  轴正方向入射,初始电场强度  $E_0$  大小设定为  $1 \text{ V/m}$ 。

激光辐照介电微球后在接近微球出射面处引起的电场增强如图 3 所示,不同直径的介电微球其电场增强效应不同。以直径为  $1.0, 1.5, 2.5, 5.0 \mu\text{m}$  的介电微球为例,其最大的电场增强之比约为  $\frac{E_{1.0}}{E_0} : \frac{E_{1.5}}{E_0} : \frac{E_{2.5}}{E_0} : \frac{E_{5.0}}{E_0} = 5.0 : 7.5 : 8.6 : 16.5$ 。由于

$$I = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle \propto nE^2, \quad (1)$$

式中  $I$  为光场强度,  $\mathbf{E}$  为电场强度,  $\mathbf{H}$  为磁场强度,  $n$  为传播介质折射率, 则相应的最大光场增强之比  $\frac{I_{1.0}}{I_0} : \frac{I_{1.5}}{I_0} : \frac{I_{2.5}}{I_0} : \frac{I_{5.0}}{I_0} \approx 25 : 56.25 : 73.96 : 272.25$ , 其中初始光场强度  $I_0$  大小为  $1 \text{ cd}$ 。因此,当入射激光能量密

度相同时,介电微球的尺寸越大,激光在微球出射面上作用于单晶硅表面的影响也就越大,这与图 2 所示的微结构特征变化规律一致。由于这种介电微球的光场增强效果,激光辐照微球阵列后,会在微球出射面的电场增强区域产生熔融,形成由四周低温区指向中心高温区的温度梯度。在随后的熔融冷却过程中,熔融区四周最先开始凝固,并在温度梯度的作用下,固液界面逐渐向中心推进,由于液态单晶硅的密度 ( $\rho_1 =$

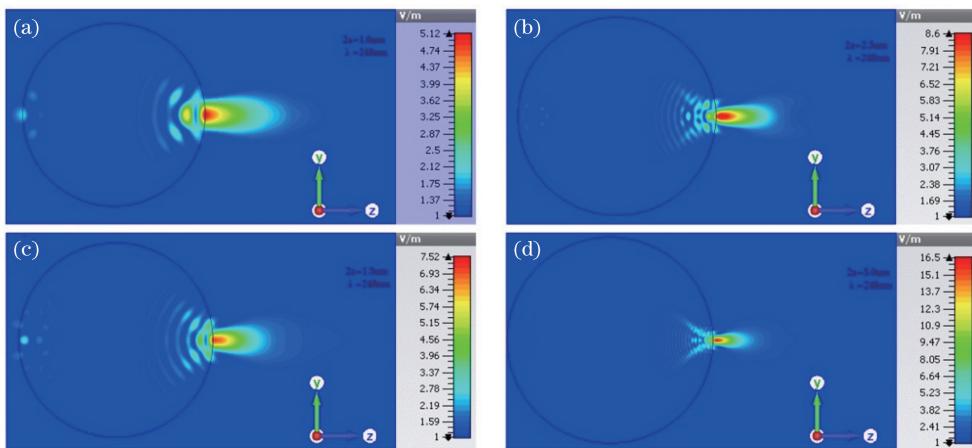


图 3 248 nm 波长电磁波入射到不同直径微球所获得的电场增强模拟结果图。

(a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

Fig. 3 Simulated electric field enhancement results for a 248 nm laser irradiating microspheres with different sizes.

(a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

$2.52 \text{ g/cm}^3$ ) 大于固态单晶硅的密度 ( $\rho_s = 2.32 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[25]</sup>, 凝固区的体积逐步增大隆起, 从而形成中心的丘状凸起结构。经  $5.0 \mu\text{m}$  介电微球的激光辐照, 由于介电微球的光场增强效果太强, 极易导致材料表面温度超过烧蚀阈值, 加之介电微球的尺寸存在一定比例的不均匀性, 因而会在个别区域形成如图 2(d) 所示的孔状结构。

按照图 1 所示的实验设计流程, 在带有图 2 所示丘-环状微结构的材料表面上进行快速碱溶液刻蚀, 原来的丘-环状复合结构转变成为图 4 所示的多面锥台状结构。经碱刻蚀后获得的多面锥台状结构阵列的分布与尺寸同样遵循前述丘-环状结构阵列随微球直径的变化规律, 可见, 微球的分布和直径对最终 3D 亚微米结构阵列的分布、间距及尺寸具有调控作用。

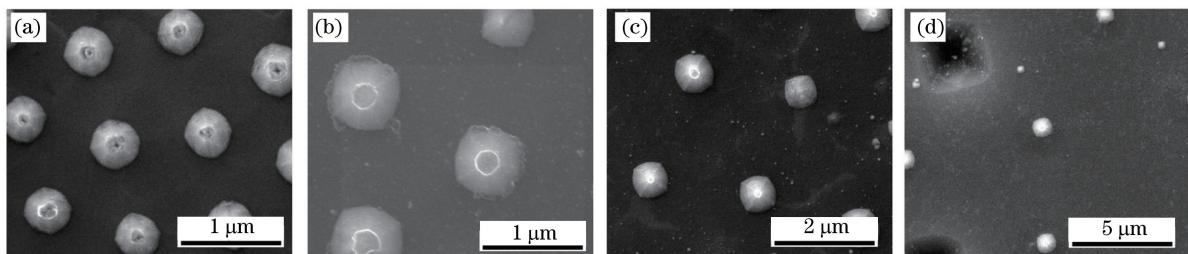


图 4 不同直径阵列介电微球辅助激光经快速碱刻蚀获得的单晶硅表面亚微米结构 SEM 图。

(a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

Fig. 4 SEM images of sub-micro structures formed by rapid alkali etching and laser irradiation on the surface of monocrystalline silicon assisted by an array of dielectric microspheres with different sizes. (a)  $1.0 \mu\text{m}$ ; (b)  $1.5 \mu\text{m}$ ; (c)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (d)  $5.0 \mu\text{m}$

在同样的介电微球直径和碱刻蚀条件下, 为了考察激光能量密度对微结构最终成型的作用, 选用的激光能量密度范围为  $100 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ 。当激光能量密度较小时(小于  $125 \text{ mJ/cm}^2$ ), 微结构尺寸可以通过激光能量密度进行调控, 如图 5(a)、(b) 所示, 利用能量密度为  $125 \text{ mJ/cm}^2$  的激光所制备的微结构尺寸要明显大于利用能量密度为  $100 \text{ mJ/cm}^2$  的激光所制备的微结构尺寸。而在  $125 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$  范围内的激光能量密度窗口下, 微结构尺寸的变化并不明显, 如图 5(b)~(d) 所示, 此时激光能量密度的变化对微结构成型特征的影响可以忽略。分析认为, 微结构形貌特征是由微球尺寸、激光能量密度及刻蚀时间三者同时进行调控的, 在不同的条件下, 各参数对结构成型的影响程度也是不同的。当激光能量密度小于  $125 \text{ mJ/cm}^2$  时, 激光能量密度对 Si 表面的辐照效应尚未达到极限, 因此在同样的微球尺寸及刻蚀条件下, 最终微结构形貌会随激光能量密度的变化而出现明显变化。而当激光能量密度超过  $125 \text{ mJ/cm}^2$  时, 由于激光能量密度的辐照效应趋近或达到饱和, 激光能量密度对最终微结构形貌的调控作用不再明显, 如图 5(b)~(d) 所示, 此时微球

尺寸和刻蚀时间的调控作用大于激光能量密度。当激光能量密度进一步提高至  $300 \text{ mJ/cm}^2$  时,介电微球本身会因激光辐照遭到破坏,无法形成硅表面的微结构。

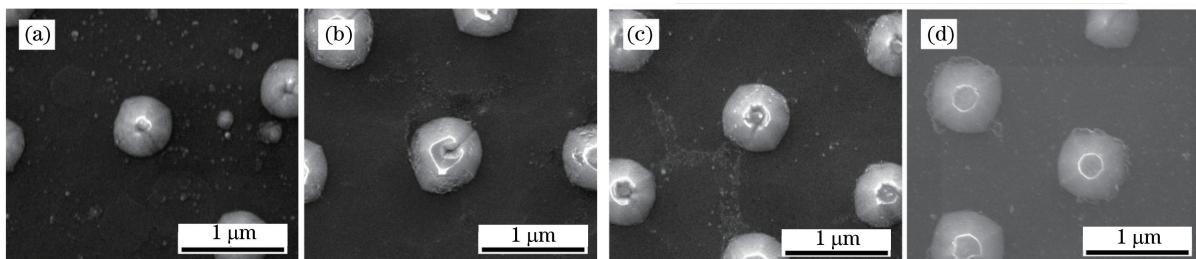


图 5 不同能量密度激光辐照覆盖有  $1.5 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  微球的单晶硅经过 30 s 碱刻蚀后获得的表面微结构 SEM 图。

(a)  $100 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $125 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $175 \text{ mJ/cm}^2$ ; (d)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

Fig. 5 SEM images of surface microstructures formed by 30 s etching and laser irradiating  $1.5 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  microspheres with different laser fluences. (a)  $100 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $125 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $175 \text{ mJ/cm}^2$ ; (d)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

能量密度为  $200 \text{ mJ/cm}^2$  的激光辐照覆盖有  $1.5 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  微球的单晶硅经不同时间碱刻蚀后获得的微结构(刻蚀时间分别为 10,20,30 s)如图 6(a)~(c)所示,图 6(d)~(f)分别为图 6(a)~(c)所示结构的断面 SEM 图。可以看到随着刻蚀时间的延长,所制备的微结构整体上呈现出“长大”趋势,如表 2 所示。刻蚀时间为 10 s 时的微结构呈平顶多面台状结构,底部宽度约为 400 nm,高度约为 90 nm;随着刻蚀时间增大至 20 s,结构的底部宽度和高度都有明显增大,顶部逐渐趋向锥顶;当刻蚀时间达到 30 s 时,结构的底部宽度已达 800 nm,高度约为 300 nm,为典型的多面锥台状。前述分析中发现由于介电微球的光场增强效果,激光辐照介电微球阵列后,会在微球出射面的电场增强区域造成材料表面熔融,熔融区经重凝形成丘-环状微结构,该过程亦是硅单晶的重结晶过程。结晶过程中,晶面生长速度与晶面网密度有关。具体表现为(100)面网密度最小,晶面间距也最小,因而法向生长速度较快;而(111)面网密度最大,面间距也最大,横向生长速度会大于(100)面。根据布拉维法则,没有外界条件的约束时,晶体实际生长形成的晶面常平行于网面上结点密度较大的面,即单晶硅的(111)面,所以自由生长的单晶硅应由 $\{111\}$ 晶面簇包围<sup>[26]</sup>。因此,熔融重凝后形成的丘-环状结构及其周围的热影响区的结晶取向会由原来的(100)面向(111)面转化。而面密度最大的(111)面比(100)面具有更低的自由能,因此在碱刻蚀过程中的刻蚀速率也相对较低。所以,具有(111)晶面的丘-环状结构熔融重凝区较单晶硅原未辐照区域的(100)面呈现了更强的抗刻蚀能力。图 6 所示微结构的“长大”过程,正是由于这两个区域刻蚀速率的差距所造成。未辐照区随刻蚀时间的增加逐步沿材料表面深

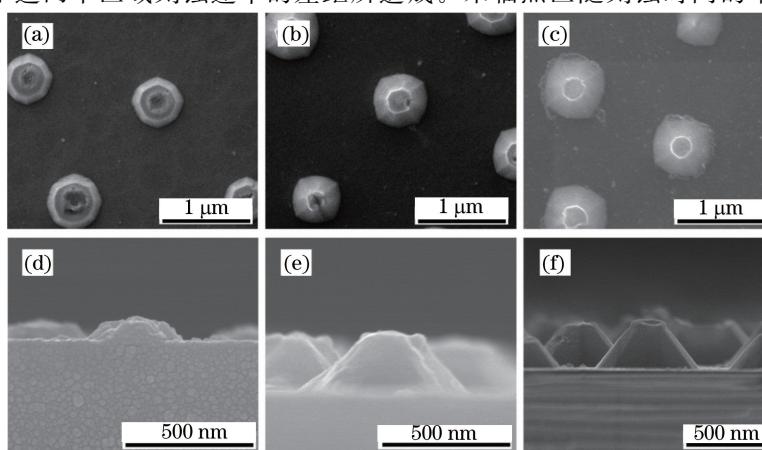


图 6  $200 \text{ mJ/cm}^2$  能量密度激光辐照覆盖有  $1.5 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  微球的单晶硅表面微结构经不同刻蚀时间处理的 (a)~(c) SEM 图和 (d)~(f) 断面图。(a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 10 s; (e) 20 s; (f) 30 s

Fig. 6 (a)~(c) SEM images and (d)~(f) cross section images of surface microstructures formed by  $200 \text{ mJ/cm}^2$  fluence laser irradiation on  $1.5 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  spheres with different etching time.

(a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 10 s; (e) 20 s; (f) 30 s

度方向被刻蚀去除,抗蚀能力相对较强的熔融重凝区则越来越凸显,直观的观察结果即微结构的宽度和高度随刻蚀时间的增加而增大。

表 2 不同刻蚀时间下  $1.5\text{ }\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  微球辅助激光加工所获得的微结构尺寸

Table 2 Size of microstructures on silicon substrate induced by  $1.5\text{ }\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  microsphere assisted laser fabrication with different etching time

Etching time / s	10	20	30
Bottom width / nm	400~500	500~600	700~800
Height / nm	80~110	200~300	250~400

以样品表面反射率的测试为例,对比了利用不同工艺所制备的晶硅表面的光学性能,如图 7 所示。

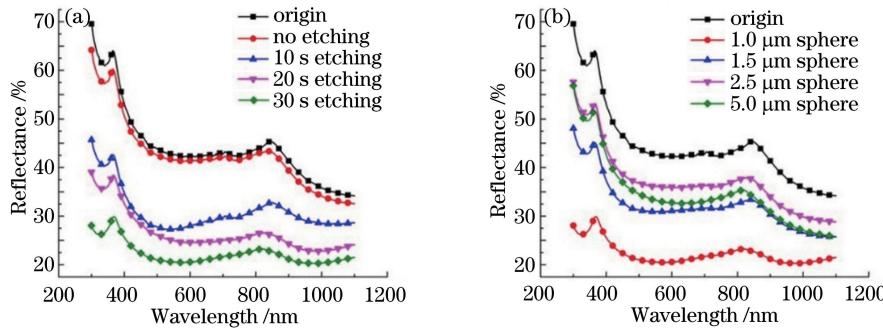


图 7  $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  能量密度激光制备出的单晶硅样品的反射率。

(a)  $1\text{ }\mu\text{m}$  微球及不同刻蚀时间; (b) 不同直径微球及  $30\text{ s}$  刻蚀时间

Fig. 7 Reflectance spectra of silicon substrate fabricated by laser irradiation with  $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  laser fluence.

(a)  $1\text{ }\mu\text{m}$  microsphere and different etching time; (b) microspheres with different sizes and  $30\text{ s}$  etching time

当只进行激光微球辐照而未经刻蚀时,样品表面的反射率基本与原材料一致,仅略低一点,如图 7(a)所示,这是由于此时表面所形成的微结构尺寸太小,因而所引起的陷光作用不大。随着碱刻蚀时间的延长,在同样激光能量密度和介电微球直径的条件下,所制备样品的反射率随之降低,且具有均匀减反特性的光谱范围也逐步展宽,如图 7(a)所示;而在同样激光能量密度和碱溶液刻蚀的条件下,所制样品的反射率则总体随介电微球直径的减小而降低(除  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  微球所制样品外),具有均匀减反特性的光谱范围也随之展宽,如图 7(b)所示。图 7(b)中唯  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  微球所制样品的反射率与总体规律不符,没有高于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  微球所制样品的反射率。从图 2(d)所示  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  微球所制样品表面的微孔和图 4(d)所示表面的凹坑可知,这些表面出现的凹形缺陷降低了  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  微球所制样品的反射率。基于反射率的测试分析发现,采用介电微球辅助激光-化学复合成型方法通过对单晶硅表面亚微米结构阵列的可控制备来实现对其表面光学性能的调控,这为未来根据应用需求有针对性地制备具有相应微结构的功能性单晶硅表面提供了新方法。

## 4 结 论

采用介电微球辅助激光-化学复合成型方法,以  $248\text{ nm}$  准分子激光单脉冲辐照覆盖有介电微球阵列的单晶硅表面,并快速化学刻蚀(质量分数为  $10\%$  的  $\text{NaOH}$  溶液,刻蚀时间不高于  $30\text{ s}$ ),获得了具有良好周期性及均一性的 3D 多面锥台状微结构阵列。在同样的介电微球直径和刻蚀条件下,当激光能量密度较小时(小于  $125\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ),微结构尺寸可以通过激光能量密度进行调控,而在  $125\sim200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  范围的激光能量密度窗口内,激光能量密度的变化对微结构成型特征的影响可以忽略,此时,介电微球的分布和直径以及刻蚀时间对最终 3D 亚微米结构阵列的分布、间距及尺寸具有更显著的调控作用。采用时域有限差分方法和晶硅结晶及碱刻蚀理论,分析了微结构的成型机制。通过对所制备样品的反射率测试,验证了通过此方法对单晶硅表面亚微米结构阵列的可控制备可以实现对其表面光学性能的调控。该方法为未来单晶硅表面功能性亚微米结构阵列的快速可控制备提供了新的思路。

## 参 考 文 献

- 1 Judy J W. Microelectromechanical systems (MEMS): Fabrication, design and applications [J]. Smart Mater Struct, 2001, 10(6): 1115-1134.
- 2 Berman D, Krim J. Surface science, MEMS and NEMS: Progress and opportunities for surface science research performed on, or by, microdevices[J]. Prog Surf Sci, 2013, 88(2): 171-211.
- 3 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin, et al.. Study of silicon micro-structuring using ultra-short laser pulses[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(12): 1688-1691.  
李 平, 王 煜, 冯国进, 等. 超短激光脉冲对硅表面微构造的研究[J]. 中国激光, 2006, 33(12): 1688-1691.
- 4 Elwenspoek M. On the mechanism of anisotropic etching of silicon[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(7): 2075-2080.
- 5 Shan Yihong, Feng Shimeng, Wang Kunxia, et al.. Improvement of adjustment technique on surface microstructure of monocrystalline silicon[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(6): 910-915.  
单以洪, 冯仕猛, 王坤霞, 等. 单晶硅表面微结构调节技术的改进[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(6): 910-915.
- 6 Kim J W, Plachetka U, Moormann C, et al.. Fabrication of inverse micro/nano pyramid structures using soft UV-NIL and wet chemical methods for residual layer removal and Si-etching[J]. Microelectron Eng, 2013, 110: 403-407.
- 7 Wu B Q, Kumar A, Pamarthi S. High aspect ratio silicon etch: A review[J]. J Appl Phys, 2010, 108(5): 051101.
- 8 Wang Y, Li T, Yang H. Nanofabrication, effects and sensors based on micro-electro-mechanical systems technology[J]. Philos T R Soc A, 2013, 371(2000): 20120315.
- 9 Kumar A, Gupta A, Kant R, et al.. Optimization of laser machining process for the preparation of photomasks, and its application to microsystems fabrication[J]. J Micro-Nanolith Mem, 2013, 12(4): 041203.
- 10 Choudhury D, Macdonald J R, Kar A K. Ultrafast laser inscription: Perspectives on future integrated applications[J]. Laser Photonics Rev, 2014, 8(6): 827-846.
- 11 Long Jiangyou, Wu Yingchao, Gong Dingwei, et al.. Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties[J]. Chinses J Lasers, 2015, 42(7): 0706002.  
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0706002.
- 12 Zhang Xuejiao, Ye Qing, Qu Ronghui, et al.. Research on damage on transparent electro-optic ceramic surface induced by nanosecond and femtosecond pulses[J]. Chinses J Lasers, 2014, 41(7): 0706002.  
张学娇, 叶 青, 阚荣辉, 等. 纳秒激光和飞秒激光对透明电光陶瓷表面损伤研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0706002.
- 13 Du Lingyan, Wu Zhiming, Hu Zheng, et al.. Progress in fabrication and application of doping black silicon by femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(10): 100005.  
杜玲艳, 吴志明, 胡 征, 等. 飞秒激光制备掺杂黑硅及其应用进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(10): 100005.
- 14 Chong T C, Hong M H, Shi L P. Laser precision engineering: From microfabrication to nanoprocessing [J]. Laser Photonics Rev, 2010, 4(1): 123-143.
- 15 Tseng A A. Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography[J]. Opt Laser Technol, 2007, 39(3): 514-526.
- 16 Guo R, Yuan D, Das S. Large-area microlens arrays fabricated on flexible polycarbonate sheets via single-step laser interference ablation[J]. J Micromech Microeng, 2011, 21(1): 015010.
- 17 Huang S M, Hong M H, Luk'yanchuk B S, et al.. Pulsed laser-assisted surface structuring with optical near-field enhanced effects[J]. J Appl Phys, 2002, 92(5): 2495-2500.
- 18 Wysocki G, Denk R, Piglmayer K, et al.. Single-step fabrication of silicon-cone arrays[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82 (5): 692-693.
- 19 Wu Yan, Ji Lingfei, Li Qiurui, et al.. Research on the preparation of the microstructure on ITO film by excimer laser based on particle array[J]. Applied Laser, 2013, 33(2): 150-153.  
吴 燕, 季凌飞, 李秋瑞, 等. 基于微粒阵列准分子激光制备 ITO 薄膜微结构的研究[J]. 应用激光, 2013, 33(2): 150-153.
- 20 Wang X, Fan H Q, Ren P R, et al.. Double modes characterization and incident light angle tuning on the photonic band gap of SiO<sub>2</sub> colloid crystal[J]. Microw Opt Techn Let, 2011, 53(8): 1805-1807.
- 21 Khan A, Wang Z B, Sheikh M A, et al.. Laser micro/nano patterning of hydrophobic surface by contact particle lens array[J]. Appl Surf Sci, 2011, 258(2): 774-779.
- 22 Khan A, Wang Z B, Sheikh M A, et al.. Parallel near-field optical micro/nanopatterning on curved surfaces by

- transported micro-particle lens arrays[J]. J Phys D: Appl Phys, 2010, 43(30): 305302.
- 23 Lü Xiaozhan, Ji Lingfei, Wu Yan, *et al.*. Fabrication of high performance anti-reflection silicon surface by picosecond laser scanning irradiation with chemical corrosion[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(4): 0403006.
- 吕晓占, 季凌飞, 吴 燕, 等. 皮秒激光-化学复合法制备高效减反射晶硅表面微结构研究[J]. 中国激光, 2015, 42(4): 0403006.
- 24 Yang B, Lee M. Mask-free fabrication of inverted-pyramid texture on single-crystalline Si wafer[J]. Opt Laser Technol, 2014, 63: 120-124.
- 25 Wang X C, Zheng H Y, Tan C W, *et al.*. Fabrication of silicon nanobump arrays by near-field enhanced laser irradiation [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(8): 084101.
- 26 张维连. <100>方向单晶硅的生长技术[J]. 河北工学院学报, 1981, 4: 76-79.