

## 基于光学介电微球阵列的激光微纳图案化加工研究

张弋\*

北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院, 北京 100124

**摘要** 介绍了一种通过单层光学介电微球阵列对激光进行调制进而对微球表面的金膜进行加工的工艺方法,采用该方法可以高速地对大面积微球阵列上的金膜进行微米量级分辨率的图案化加工。针对介电微球阵列通过光学近场实现突破衍射极限的聚光进行了分析,然后采用软件模拟了微球对光场的调控,讨论了微球直径以及激光波长对加工精度的影响。通过改变工艺参数,分别研究了激光波长、介电微球直径、离子溅射镀膜厚度及激光照射的能量密度对加工出的金微纳结构的影响,得到了最佳的加工工艺参数。在此最佳工艺条件下能加工出直径约为 100 nm 的金膜单孔洞结构。通过改变激光的入射角度,研究了适合图案化加工的步进和线宽,最终加工出了线宽为 280 nm 的简单图案。

**关键词** 激光技术; 介电微球; 微结构阵列; 图案化微加工

中图分类号 TN249 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220840

### 1 引言

随着科学技术的进步,微纳制造技术正经历着日新月异的发展,并已在科技、军事、通信、工业等领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。激光可以通过破坏原子键达到去除材料进而实现微米甚至纳米级别加工的目的<sup>[2-3]</sup>。但要利用激光进行精密加工时,分辨率会受到衍射极限的限制,因此,传统的激光加工技术难以被应用于纳米尺度的加工制造中<sup>[4]</sup>。同时,激光加工速度和单次加工产量比较低,因此,实现高速、高效的激光微纳加工方法也是研究人员努力的方向<sup>[5]</sup>。

目前,利用近场克服衍射极限的方式已被广泛用于微纳加工中。近场的光场可以通过光学共振来增强,产生的高强度倏逝波可用于处理材料<sup>[6]</sup>。目前已经开发出了几种利用近场增强的技术,例如激光与扫描探针显微镜相结合的技术<sup>[7]</sup>、基于空间光调制器的并行微纳光刻技术<sup>[8]</sup>、激光干涉光刻技术<sup>[9]</sup>、微透镜阵列纳米光刻技术<sup>[10]</sup>以及接触式粒子透镜阵列技术<sup>[11]</sup>。其中,通过微球实现近场光场增强是最为常见的方法。透明微球可以将激光聚焦在一个小区域内,该区域内的激光强度很高<sup>[12-13]</sup>。人们通常使用“光子纳米射流”一词来描述微透镜阴影侧表面附近聚焦光的分布情况<sup>[14]</sup>,还开发了光镊、自组装微透镜阵列和离轴辐照等利用微球实现的微纳加工方法<sup>[15]</sup>。McLeod 研究团队<sup>[16]</sup>使用光镊捕获微球来聚焦激光,在聚酰亚胺薄膜上加工出了特征尺寸约为 100 nm 的图案,但该加工方

案相当复杂,不利于快速大面积加工。微透镜阵列由多个微球组成,可将激光束转换成很多高能量加工点,在大面积基底上制造具有微小特征的结构<sup>[17-18]</sup>。Li 等<sup>[19]</sup>使用直径为 1  $\mu\text{m}$  的介电微球组成的阵列,在硅靶材上加工出了直径为 160~220 nm 的孔洞。然而,微透镜阵列只能用于制造纳米孔。为实现任意图案的加工,研究人员采用离轴辐照的方式,使焦点在样品表面移动,在微球下任意位置加工纳米孔<sup>[20]</sup>。Khan 等<sup>[21]</sup>利用离轴辐照在聚乳酸曲面上加工出了纳米图案。Wang 研究团队<sup>[22]</sup>分别模拟了光垂直入射和倾斜入射下接触粒子透镜阵列的电磁模型,并通过接触微球透镜阵列激光扫描实现了对硅靶材表面的图案化加工,加工出的孔洞直径为 564 nm。

微透镜阵列技术是目前基于微球的纳米图案化加工工艺的关键。本文提出了一种在柔性衬底上利用二氧化硅微球阵列对激光进行调制来实现金膜微纳图案化加工的方法,该方法可以高速、大面积制备金膜微纳结构。首先采用 COMSOL 仿真软件模拟微球在近场光场中的调控,然后尝试在不同的工艺参数(介电微球直径、待加工金膜的厚度、激光波长、激光能量密度)下进行金微纳结构的加工,研究加工工艺对最终金膜结构的影响,获得最佳工艺参数。此外,在激光加工过程中调整激光入射角,研究其对金微纳结构加工位置的影响。最后通过总结上述方法和规律实现金膜上的大面积图案化微纳加工。

收稿日期: 2022-05-10; 修回日期: 2022-07-15; 录用日期: 2022-07-20; 网络首发日期: 2022-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(12074019)

通信作者: \*zhangyi@emails.bjut.edu.cn

## 2 基本原理及仿真

当光波和尺寸与光波长相当的物体相互作用时,这种相互作用可以用麦克斯韦理论解释。针对球形粒子,Mie 理论对麦克斯韦方程进行了简化,并通过定义平面单色波与均匀球形粒子相互作用所产生的场,给出了麦克斯韦方程组的解析解<sup>[23]</sup>。通过 Mie 理论可以计算出球形颗粒内部和外部的电磁场,这为平面电磁波在均匀介质中被任何直径和任何成分的均匀球体衍射提供了严格的解决方案<sup>[24]</sup>。对于比散射光波长大多或小得多的粒子,Mie 理论与几何光学(对于大粒子)、偶极近似(对于小粒子)是一致的。尽管 Mie 理论为单个悬浮球体的麦克斯韦方程提供了解析解,但它无法获得复杂介电环境下具有任意形状特征和聚集程度的电磁波散射的精确解。为了分析这些复杂的情况,人们已经开发了几种计算方法<sup>[25]</sup>,如有限元法(FEM)、时域有限差分(FDTD)法和有限积分技术(FIT)等。

本课题组基于有限元理论,使用 COMSOL Multiphysics 软件模拟了激光从介电微球上方垂直辐照的情况,分析了微球内及其近场的场强度分布,着重分析了微球下表面紧贴微球的近场区域,电场模分布如图 1 的上部分所示。在介电微球下方的中心位置,光场分布最强。微球下表面的电场模分布如图 1 的下部分所示,其中纵坐标为电场模强度,横坐标为微球下曲面的位置。由图 1 可以获得中心增强的强度以及中心峰位的半峰全宽(FWHM)。半峰全宽越小,加工精度就越高。在该模型中,可以通过改变微球的半径以及所使用的光波长来研究微球半径和光波长对激光峰位半峰全宽的影响(对于不同的光波长,二氧化硅的折射率变化较小,可忽略其影响)。微球对光场强度的增

强取决于微球直径与入射光波长的比率。如果微球的直径大于入射光波长,则入射激光的强度在介电微球的调制下增强,反之衰减,所以需要微球的直径大于激光波长。一般来说,经过介电微球的光强度会随着二氧化硅颗粒直径的增加而增强,也会随着入射激光波长的减小而增加。尽管使用更大的微球可以实现更大的强度增强,但光场能量高的区域也会增加,这会产生更大的加工区域,使得加工精度降低。

半峰全宽随辐照激光波长和微球直径变化的趋势如图 2 所示,其中横坐标为微球直径,纵坐标为激光波长,色坐标代表半峰全宽(颜色越浅说明加工出的孔洞越大,反之越小)。在微球直径大于辐照激光波长的情况下,越小的激光波长能加工出的孔洞越小。这主要是因为波长越短的光的衍射极限越小,加工出的分辨率也就越高。另外,使用的二氧化硅微球越小,加工出的孔洞就越小,分辨率就越高。与波长相比,微球尺寸对孔洞大小的影响更为明显。

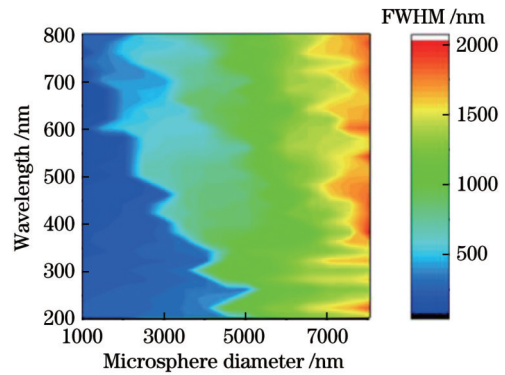


图 2 微球直径和激光波长对加工精度的影响

Fig. 2 Effects of microsphere diameter and laser wavelength on machining accuracy

## 3 实验材料与方法

### 3.1 实验材料及仪器

光学介电微球选用化学性能稳定、光学性能好的二氧化硅微球(1.49  $\mu\text{m}$ , No.SS04001; 2.53  $\mu\text{m}$ , No.SS05000; 4.82  $\mu\text{m}$ , No.SS05003),二氧化硅微球购于 Bangs Laboratories。为了使介电微球以单层密铺,选用有黏性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为载体。PDMS 的透光率为 100%,化学性能稳定,而且具有较高的柔韧性。PDMS 使用的是美国道康宁公司生产的 SYLGARD 184。

采用英国 QUORUM 公司的 Q150R 新型真空磁控离子溅射镀膜仪镀金,镀金的基本原理是物理气相沉积。激光器选用 Quanta-Ray Lab Series Nd:YAG 激光器,其最大功率为 7 W,脉冲时间为 7 ns,频率为 1~30 kHz,光斑面积为 1  $\text{cm}^2$ ,能量在 0~50 mJ 之间,可以通过倍频输出 532、355、266 nm 波长的激光。实验中可将其调到单脉冲输出模式。由于要改变加工位

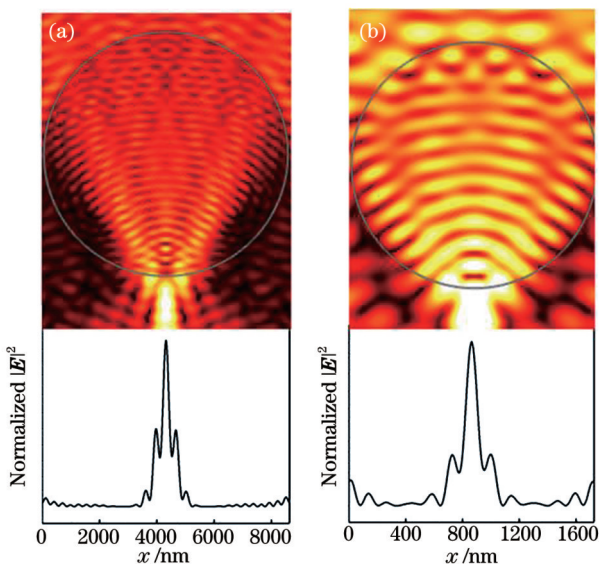


图 1 COMSOL 模拟结果。(a) 微球直径为 5  $\mu\text{m}$ ; (b) 微球直径为 1  $\mu\text{m}$

Fig. 1 COMSOL simulation results. (a) Diameter of microsphere is 5  $\mu\text{m}$ ; (b) diameter of microsphere is 1  $\mu\text{m}$



置,因此选用双轴电控角旋转台来控制激光的入射角度。传统的光学显微镜是这项工作中使用的仪器之一,其可以分辨低至  $1\ \mu\text{m}$  的特征。使用 S-3400N 灯丝型扫描电子显微镜(SEM)对激光加工后的样品的微纳结构进行表征,该电镜具有较高的横向分辨率( $3\sim 4\ \text{nm}$ )。

### 3.2 实验方法

制备 PDMS 薄膜:1)将 PDMS 单体和固化剂按照 10:1 的体积比混合均匀,在室温下静置过夜直至脱气;2)将制备好的 PDMS 旋涂于清洁的玻璃片表面,加热烘烤成固体膜;3)在厚度约为  $100\ \mu\text{m}$  的保鲜膜中间切出一个孔洞,将有孔洞的保鲜膜紧密贴在玻璃片表面的 PDMS 膜上,孔洞会露出一部分 PDMS 膜;4)将

粉末态二氧化硅微球放到露出的 PDMS 膜上,用物理挤压的方式使其单层密铺。PDMS 膜有一定的黏性,一层微球能粘在其表面,而多余的微球则因为压力被推到其他位置,这样不断挤压就能制备出单层密铺的微球阵列,而多余的微球则被挤到保鲜膜孔洞的边缘。最终二氧化硅微球排列成紧密的单层六边形结构,黏附在 PDMS 薄膜表面,如图 3(a)中的左上图所示。采用光学显微镜观察直径为  $4.82\ \mu\text{m}$  微球的密铺情况,观察结果如图 4 所示。可以看到二氧化硅微球大面积单层密铺在 PDMS 膜表面,密铺面积约为  $3\ \text{cm}^2$ 。然后用磁控离子溅射镀膜仪在介电微球阵列的上表面镀一层纳米金膜,镀金膜的结构如图 3(a)的右上图所示。

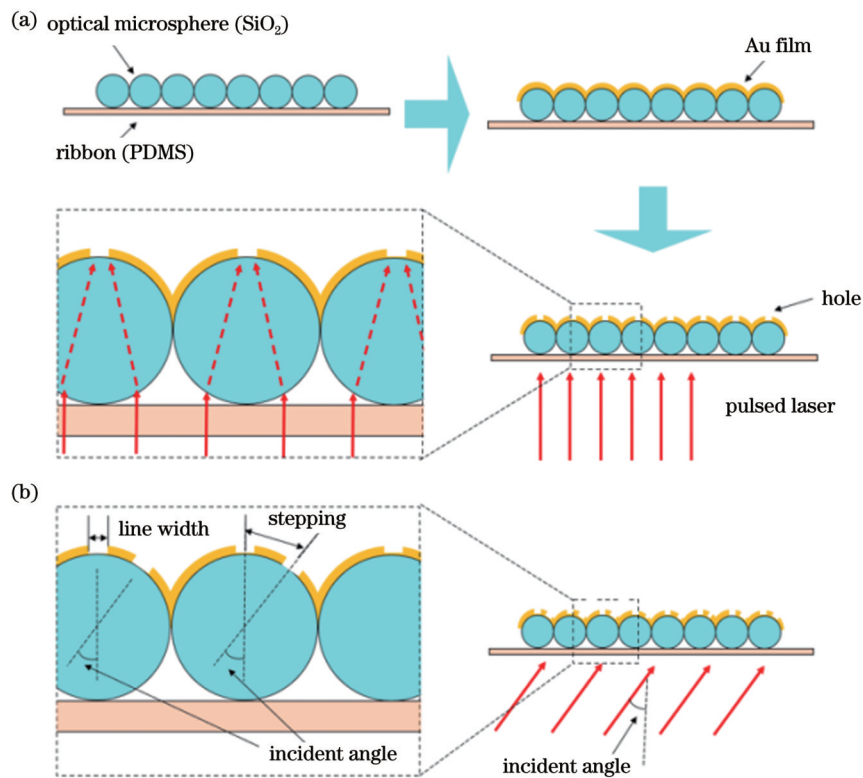


图 3 实验流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental process

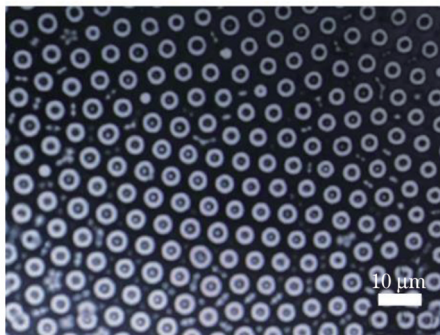


图 4 二氧化硅微球单层密铺阵列

Fig. 4 Silica microsphere monolayer dense array

使用激光器的单脉冲模式对制备出的带金膜的微球阵列进行辐照,激光辐照光路如图 5 所示。激光从下面垂直辐照,即激光先经过 PDMS 再经过介电微球,通过介电微球后产生光子纳米射流,在微球上表面顶点处的金膜上打出孔洞,如图 3(a)中的下图所示。转动放置样品的角旋转台,改变脉冲光照射到样品的入射角度,控制打出孔洞的位置,如图 3(b)所示。最终在金膜上打出了由一系列孔洞组成的简单图案。采用扫描电子显微镜对金膜上加工出的微纳结构进行观察。

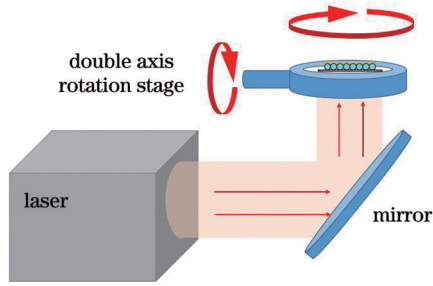


图 5 激光光路示意图

Fig. 5 Schematic diagram of laser light path

## 4 分析与讨论

### 4.1 单孔加工

首先分析激光波长对金膜结构的影响。如图 6(a) 所示,当激光波长为 532 nm 时,金膜发生了一定变化,但未出现明显的孔洞。其主要原因是激光能量不够强,未能直接击穿金膜,能量只能在金膜上积累产生热量的变化。如图 6(b)~(c) 所示,当波长为 355 nm 时孔洞直径约为 800 nm,当波长为 266 nm 时孔洞直径约为 2000 nm。这说明同等能量密度下使用波长较短的激光更容易加工出孔洞或加工出直径较大的孔洞。在微球直径为 4.82  $\mu\text{m}$  且金膜厚度为 25 nm 的情况下,三

种波长激光加工后的金膜孔洞的直径随激光能量密度的变化如图 6(d) 所示。其中:某个能量密度下加工的孔洞直径是指在此能量密度下加工出的所有孔洞直径的平均值;误差棒表示的是这些孔洞直径的标准差,误差棒越小,说明加工出的金膜孔洞越均匀稳定。可以看出,低能量密度下的标准差比较大,随着能量密度增加,标准差快速减小至最小值,之后随着能量密度增大又逐渐增大。这个最小标准差对应的能量密度就是在该微球直径、激光波长以及金膜厚度下的临界出孔能量密度。采用临界能量密度进行加工能得到最小的孔,即具有较高的加工分辨率。标准差的这种变化趋势是因为在接近临界出孔能量密度之前,存在部分微球上加工出孔洞而在另一部分微球上并未加工出孔洞的情况,这时标准差就会很大;当达到临界出孔能量密度时,也就是基本上都稳定出现孔洞时,标准差就会降到很低;当能量高于临界出孔能量密度时,孔洞尺寸和标准差又会渐渐变大。此外,从图 6(d) 中还可以看出:使用波长较大的激光时,临界出孔能量密度较高;使用波长较小的激光时,临界出孔能量密度较低。当激光能量密度在临界出孔能量密度附近时,266 nm 波长激光加工出的孔洞的直径变化幅度最大,532 nm 波长激光加工出的孔洞的直径变化幅度最小,故使用 532 nm 激光可以获得更高的加工稳定性。

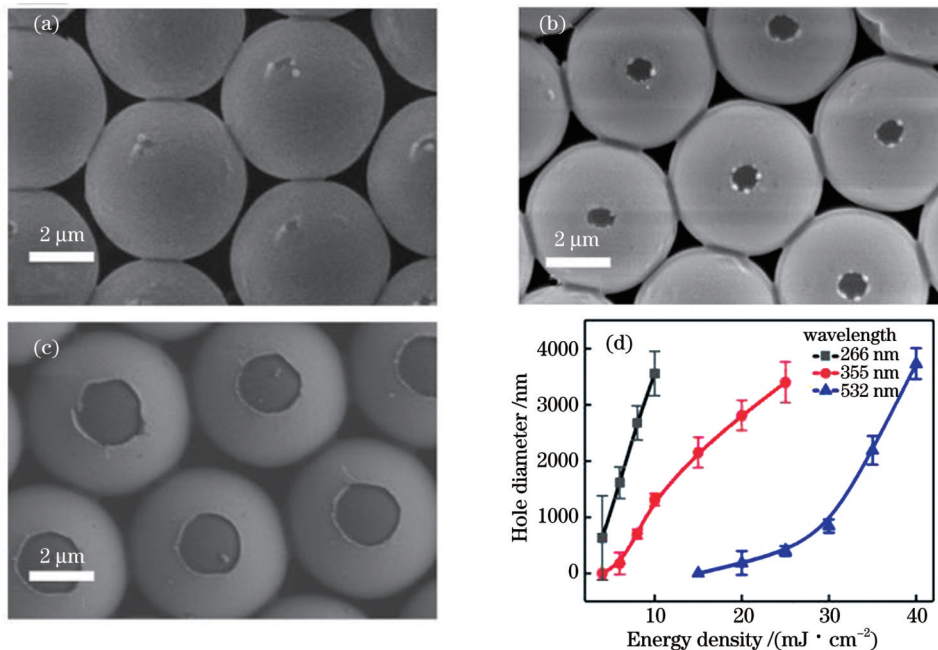


图 6 激光波长对金膜结构的影响(25 nm 金膜, 4.82  $\mu\text{m}$  微球, 10  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  能量密度)。(a) 532 nm; (b) 355 nm; (c) 266 nm; (d) 不同波长下金膜上的孔洞直径随能量密度的变化

Fig. 6 Effect of laser wavelength on gold film structure (25 nm gold film, 4.82  $\mu\text{m}$  microspheres and 10  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  energy density). (a) 532 nm; (b) 355 nm; (c) 266 nm; (d) variation of hole diameter on gold film with energy density at different wavelengths

接下来分析微球直径对金膜的影响。由图 7(a)、(b)、(c) 可以看出,使用 4.82  $\mu\text{m}$  微球时孔洞直径约为 1000 nm,使用 2.53  $\mu\text{m}$  微球时孔洞直径约为 800 nm,使用 1.49  $\mu\text{m}$  微球时孔洞直径约为 500 nm。这说明在

其他工艺参数不变的情况下,使用越小的微球加工出的孔洞直径越小。这与理论模型模拟的结果一致。在金膜厚度为 25 nm、激光波长为 532 nm 的工艺参数下,三种直径微球上的金膜孔洞直径随激光能量密度的变



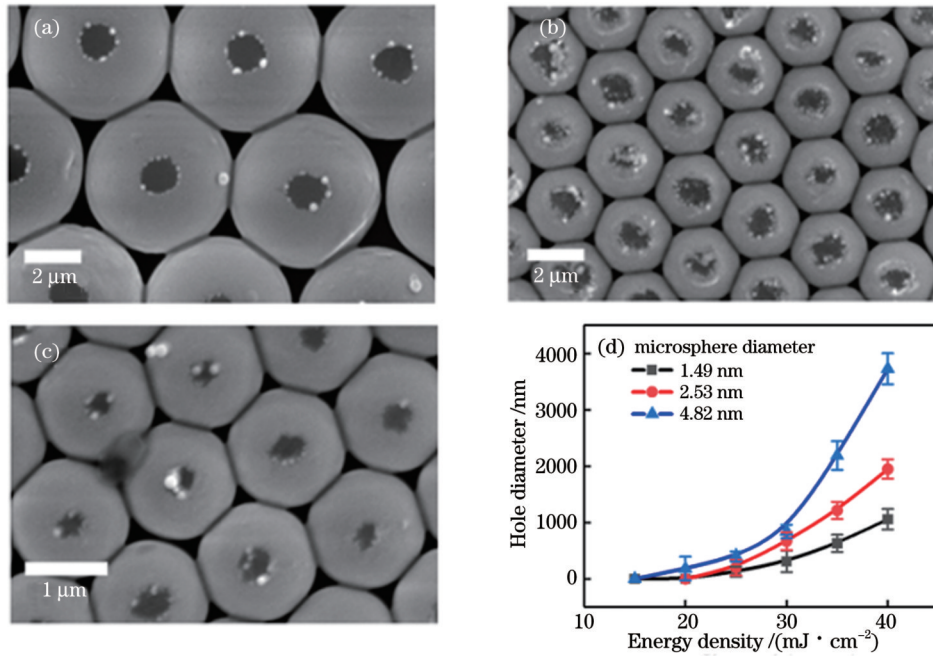


图 7 微球直径对金膜结构的影响(532 nm 激光, 25 nm 金膜, 30 mJ/cm<sup>2</sup> 能量密度)。(a) 4.82 μm; (b) 2.53 μm; (c) 1.49 μm; (d) 不同微球直径下金膜上的孔直径随能量密度的变化

Fig. 7 Effect of microsphere diameter on gold film structure (532 nm laser, 25 nm gold film and 30 mJ/cm<sup>2</sup> energy density). (a) 4.82 μm; (b) 2.53 μm; (c) 1.49 μm; (d) variation of hole diameter on gold film with energy density under different microsphere diameters

化如图 7(d) 所示。可以看出, 微球直径对加工出的金膜孔洞直径具有较大影响, 微球越小, 在临界出孔能量密度下加工出的孔洞直径越小, 加工分辨率越高。

最后分析金膜厚度对金膜结构的影响。镀金时间过短, 金颗粒不能堆积成膜; 而镀金时间过长, 金膜

就会过厚, 激光能量不足以去除材料, 材料也会吸收更多的热量, 使得加工出的纳米图形质量较低。故而, 在实际加工过程中选择金膜厚度分别为 10、25、40 nm。如图 8(a)、(b)、(c) 所示, 在合适的能量密度下, 三种厚度的金膜都能够稳定地出现孔洞。在微球

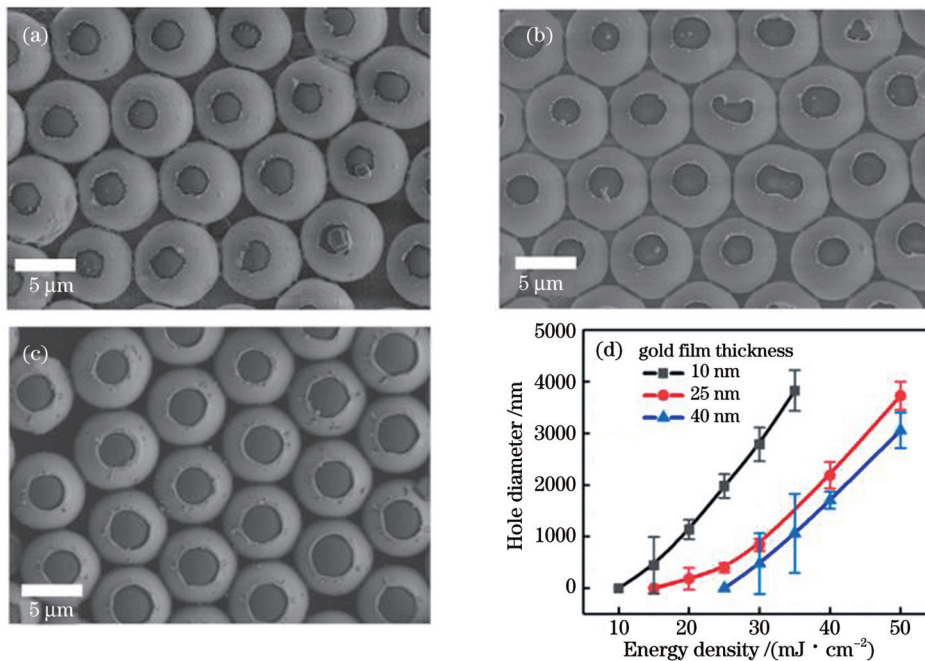


图 8 金膜厚度对金膜结构的影响(532 nm 激光, 4.82 μm 微球, 20 mJ/cm<sup>2</sup> 能量密度)。(a) 10 nm; (b) 25 nm; (c) 40 nm; (d) 不同金膜厚度下金膜上的孔直径随能量密度的变化

Fig. 8 Effect of gold film thickness on gold film structure (532 nm laser, 4.82 μm microspheres and 20 mJ/cm<sup>2</sup> energy density). (a) 10 nm; (b) 25 nm; (c) 40 nm; (d) variation of hole diameter on gold film with energy density under different gold film thicknesses

直径为 4.82  $\mu\text{m}$ 、激光波长为 532 nm 的工艺参数下,三种厚度金膜加工后的孔洞尺寸随着激光能量密度的变化如图 8(d)所示。由图 8(d)可以看出,金膜越厚,临界出孔能量密度越大,而且 25 nm 金膜在临界出孔能量密度下加工出的孔洞直径最小。因此,认为金膜的最佳厚度为 25 nm。

表 1 记录了各工艺下的临界出孔能量密度以及

在这个能量密度下加工出的金膜孔洞的直径。其中能稳定加工出最小孔洞的是第 25 组参数,即:波长为 532 nm,金膜厚度为 25 nm,微球直径为 1.49  $\mu\text{m}$ ,激光能量密度为 25  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在此参数下加工出的最小孔洞直径为 100 nm,加工精度超过了 532 nm 光的衍射极限,如图 9 所示。这说明使用介电微球阵列可以实现突破衍射极限的金膜孔洞微纳加工。

表 1 不同工艺参数下的临界出孔能量密度以及在该能量密度下加工出的金膜孔洞的直径

Table 1 Critical energy density of pore-out under different process parameters and hole diameter of gold film processed under the energy density

| No. | Wavelength /nm | Diameter of dielectric microspheres / $\mu\text{m}$ | Thickness of gold film /nm | Critical energy density of pore-out /( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | Gold film hole diameter /nm |
|-----|----------------|---|----------------------------|---|-----------------------------|
| 1   | 266            | 4.82  | 10                         | 4   | 1200                        |
| 2   | 355            | 4.82  | 10                         | 8   | 1000                        |
| 3   | 532            | 4.82  | 10                         | 20  | 1600                        |
| 4   | 266            | 4.82  | 25                         | 6   | 1000                        |
| 5   | 355            | 4.82  | 25                         | 8   | 500                         |
| 6   | 532            | 4.82  | 25                         | 25  | 300                         |
| 7   | 266            | 4.82  | 40                         | 8   | 800                         |
| 8   | 355            | 4.82  | 40                         | 15  | 600                         |
| 9   | 532            | 4.82  | 40                         | 40  | 1300                        |
| 10  | 266            | 2.53  | 10                         | 4   | 800                         |
| 11  | 355            | 2.53  | 10                         | 6   | 800                         |
| 12  | 532            | 2.53  | 10                         | 20  | 600                         |
| 13  | 266            | 2.53  | 25                         | 6   | 500                         |
| 14  | 355            | 2.53  | 25                         | 8   | 400                         |
| 15  | 532            | 2.53  | 25                         | 25  | 200                         |
| 16  | 266            | 2.53  | 40                         | 8   | 1000                        |
| 17  | 355            | 2.53  | 40                         | 15  | 1300                        |
| 18  | 532            | 2.53  | 40                         | 40  | 1300                        |
| 19  | 266            | 1.49  | 10                         | 4   | 500                         |
| 20  | 355            | 1.49  | 10                         | 6   | 400                         |
| 21  | 532            | 1.49  | 10                         | 20  | 200                         |
| 22  | 266            | 1.49  | 25                         | 6   | 200                         |
| 23  | 355            | 1.49  | 25                         | 8   | 150                         |
| 24  | 532            | 1.49  | 25                         | 25  | 100                         |
| 25  | 266            | 1.49  | 40                         | 10  | 300                         |
| 26  | 355            | 1.49  | 40                         | 25  | 250                         |
| 27  | 532            | 1.49  | 40                         | 45  | 400                         |

#### 4.2 多点加工以及图案化

要实现金微纳结构表面图案化,需要在微球金膜上加工出多个不同位置的孔洞。孔洞的位置与脉冲激光的入射角度直接相关,控制激光入射角度的电控双

轴旋转台由倾斜装置和旋转装置组成,分别控制孔洞中心位置到微球顶点的距离和方向。本文将加工孔洞的直径称为加工线宽,将相邻加工孔洞中心之间的距离称为加工步进,可以通过改变激光器的能量密度和

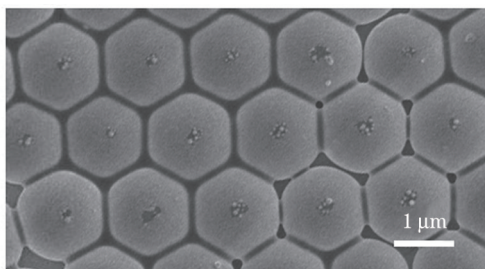


图 9 最佳工艺参数(激光波长为 532 nm, 金膜厚度为 25 nm, 微球直径为 1.49  $\mu\text{m}$ , 激光能量密度为 25  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )下加工出的直径约为 100 nm 的孔洞

Fig. 9 Processed holes with diameter about 100 nm at optimal parameter (laser wavelength is 532 nm, gold film thickness is 25 nm, microsphere diameter is 1.49  $\mu\text{m}$  and laser energy density is 25  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )

激光入射角度来控制加工线宽和加工步进的大小, 最终实现人为可控的金微纳结构的大面积图案化加工。

在保持微球直径为 4.82  $\mu\text{m}$ 、金膜厚度为 25 nm、波长为 532 nm 不变的情况下, 进行了“连点成线”的图案化加工。选择 4.82  $\mu\text{m}$  这种较大的微球是为了使图案化有充足的加工面积, 选择 25 nm 金膜是为了提高加工精度, 而选用 532 nm 激光是为了实现更高的加工稳定性。

在上述加工工艺参数下, 使用能量密度为 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光加工出的孔洞直径约为 1200 nm, 如图 10(a) 所示。接着将每次的步进设置为 1/3、2/3、1 倍线宽, 即 400、800、1200 nm, 在 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量密度下改变入射角度进行逐点加工, 打出的金膜孔洞连接成线, 如图 10(b)、(c)、(d) 所示。在同样的能量密度下, 单孔洞直径为 1200 nm, 而图 10(b) 中的线宽为 1500 nm, 说明较小的加工步进会使加工线宽变大。图 10(c)、(d) 中过大的加工步进导致孔洞无法连接成线, 说明步进设置不应过大。从以上数据可以看出, “连点成线”的加工步进在 1/3 倍线宽左右为宜。

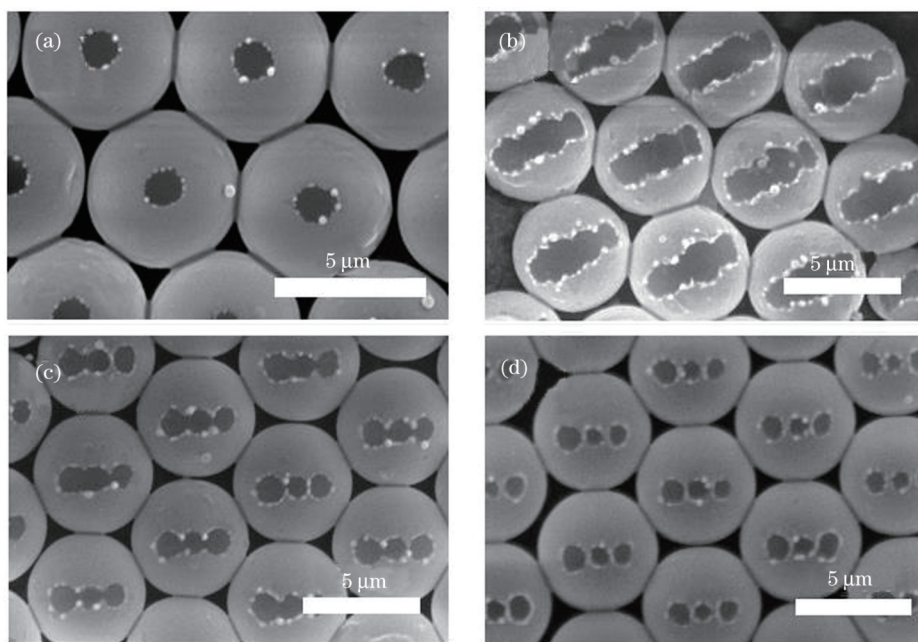


图 10 步进对线加工的影响。(a) 仅加工一个点; (b) 加工步进为 400 nm; (c) 加工步进为 800 nm; (d) 加工步进为 1200 nm

Fig. 10 Effect of step on line processing. (a) Only one point is machined; (b) machining step is 400 nm; (c) machining step is 800 nm; (d) machining step is 1200 nm

在保持每次步进为 1/3 倍线宽的情况下, 使用 30、25、23、20  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量密度进行实验, 打出的金膜孔洞连成的直线分别如图 10(b) 和图 11(a)~(c) 所示, 线宽分别为 1500、800、450、300 nm。可以看出, 能量密度在 23  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  时能够加工出稳定连续的线, 能量密度是加工线宽的重要影响因素。在同样的能量密度下, 加工出的“线”的线宽总是略大于“点”的孔洞直径, 故图案化加工中能达到的最小精度会比加工单孔洞的精度低, 但即使是这样, 也能实现接近衍射极限尺寸的线微纳加工。

利用转动入射角度的加工方法可以很容易地在微球金膜上实现不同设计图案的加工, 每次加工至少存

在 0.8  $\text{cm} \times 0.8 \text{cm}$  能够稳定加工出图案的区域。使用波长为 532 nm、能量密度为 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光, 在厚度为 25 nm 的金膜上进行简单的图案化加工, 所获得的金膜结构如图 12 所示。其中: 图 12(a)、(b) 分别是在 4.82  $\mu\text{m}$  微球上加工出的图案“T”和图案“C”, 图案的线宽均约为 960 nm; 图 12(c) 是在 2.53  $\mu\text{m}$  微球上加工出的图案“O”, 图案的线宽约为 280 nm, 其加工精度接近光学衍射极限。微球呈单层紧密六边形排列, 因此每次的脉冲会对光范围内所有微球上的金膜同时进行加工, 最后每个微球上都能加工出所设计的图案。这种图案化加工方法能够简单地一次在大面积微球阵列上加工出所设计的金微纳结构。



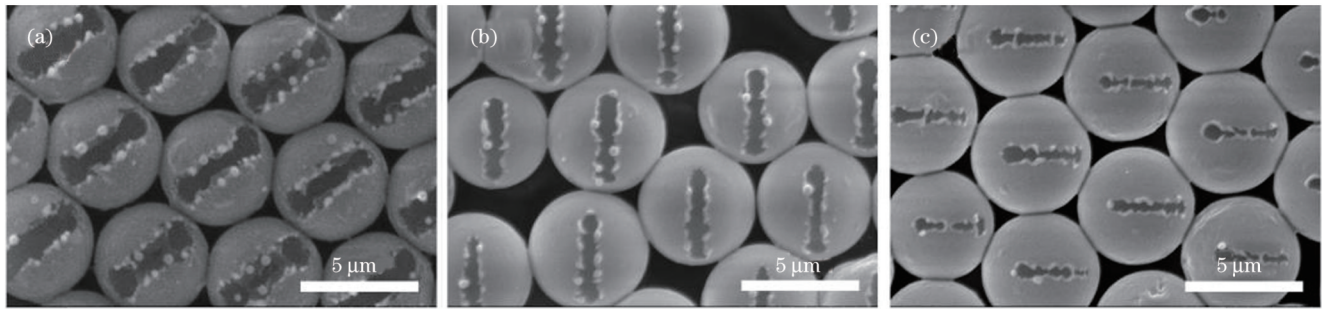


图 11 能量密度对线加工的影响。(a)能量密度为  $25 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)能量密度为  $23 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)能量密度为  $20 \text{ mJ/cm}^2$

Fig. 11 Effect of energy density on line processing. (a) Energy density is  $25 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b) energy density is  $23 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c) energy density is  $20 \text{ mJ/cm}^2$

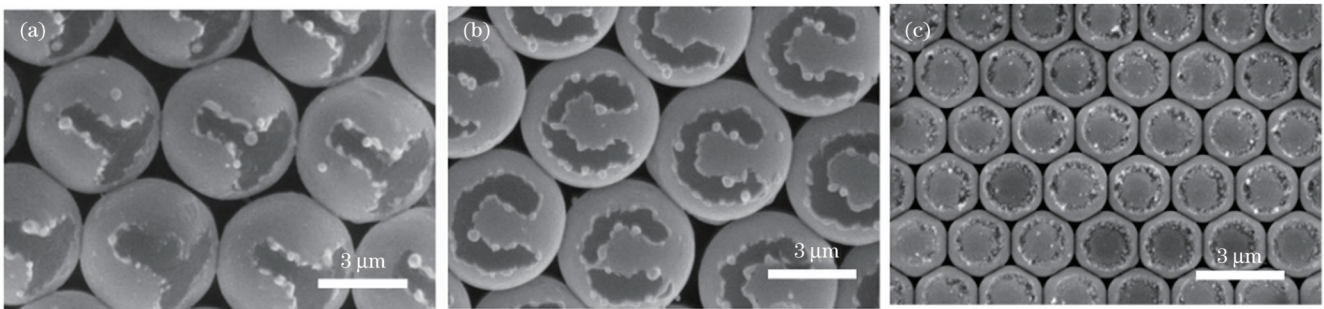


图 12 图案加工结果。(a)在  $4.82 \mu\text{m}$  微球上加工图案“T”; (b)在  $4.82 \mu\text{m}$  微球上加工图案“C”; (c)在  $2.53 \mu\text{m}$  微球上加工图案“O”

Fig. 12 Processed patterns. (a) Processed pattern “T” on  $4.82 \mu\text{m}$  microsphere; (b) processed pattern “C” on  $4.82 \mu\text{m}$  microsphere; (c) processed pattern “O” on  $2.53 \mu\text{m}$  microsphere

## 5 结 论

本文提出了一种对单层光学介电微球阵列表面金膜进行微纳加工的方法。采用软件模拟了介电微球对近场光场的调控,分析了激光波长和微球直径的变化对光场的影响,结果显示:当微球直径大于激光波长时,微球直径越小,加工精度越高。在不同的激光波长、微球直径、金膜厚度以及激光能量密度下,通过对微球阵列表面的金膜进行激光辐照,得到了金膜孔洞加工的最佳工艺参数,孔洞直径可达到  $100 \text{ nm}$ 。通过改变辐照激光的入射角可以在金膜的任意位置加工出孔洞,基于此,通过“连点成线”实验探索了激光能量密度和入射角度对加工线宽和加工步进的影响。根据所设计的图案进行逐点加工,实现了金膜的微纳图案化,加工线宽可达到  $280 \text{ nm}$ 。相比传统微纳加工技术受衍射极限限制以及加工过程慢和吞吐量小的缺点,使用介电微球阵列能够一次性在密铺介电微球表面的金膜上加工出大量相同的可达到或接近衍射极限分辨率的结构。

## 参 考 文 献

- [1] 李艳丽, 刘显和, 伍强. 先进光刻技术的发展历程与最新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(9): 0922006.  
Li Y L, Liu X H, Wu Q. Evolution and updates of advanced photolithography technology[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(9): 0922006.
- [2] 田梦瑶, 左佩, 梁密生, 等. 飞秒激光加工低维纳米材料及应用[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202004.  
Tian M Y, Zuo P, Liang M S, et al. Femtosecond laser processing of low-dimensional nanomaterials and its application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202004.
- [3] 崔云, 张晗宇, 赵元安, 等. 飞秒激光作用下金膜的微观特性变化[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0203001.  
Cui Y, Zhang H Y, Zhao Y A, et al. Microscopic properties changes of Au film under action of femtosecond laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0203001.
- [4] 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]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(30): 305302.
- [5] 高文, 郑美玲, 金峰, 等. 飞秒激光快速制备大面积二维微纳结构[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111421.  
Gao W, Zheng M L, Jin F, et al. Fast fabrication of large-area two-dimensional micro/nanostructure by femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111421.
- [6] 林真源, 季凌飞, 吴燕, 等. 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[J]. 中国激光, 2016, 43(6): 0602008.  
Lin Z Y, Ji L F, Wu Y, et al. Sub-micron-structure array on silicon surface fabricated by dielectric microsphere assisted laser irradiation followed by chemical etching[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(6): 0602008.
- [7] Kohsaka Y. Removing background and estimating a unit height of atomic steps from a scanning probe microscopy image using a statistical model[J]. The Review of Scientific Instruments, 2021, 92(3): 033702.
- [8] 匡珺洁, 罗宁宁, 张静雅, 等. 基于空间调制器的并行微纳光刻技术研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(11): 1100009.  
Kuang J J, Luo N N, Zhang J Y, et al. Review on the progress of parallel micro/nano lithography based on spatial light modulator[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(11): 1100009.
- [9] Choi W K, Liew T H, Dawood M K, et al. Synthesis of silicon



- nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 3799-3802.
- [10] Lin Y, Hong M H, Chong T C, et al. Ultrafast-laser-induced parallel phase-change nanolithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(4): 041108.
- [11] Kuo C W, Shiu J Y, Chen P L, et al. Fabrication of size-tunable large-area periodic silicon nanopillar arrays with sub-10-nm resolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(37): 9950-9953.
- [12] Wang Z B, Luk' yanchuk B, Hong M, et al. Energy flow around a small particle investigated by classical Mie theory[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(3): 035418.
- [13] Luk' yanchuk B S, Arnold N, Huang S M, et al. Three-dimensional effects in dry laser cleaning[J]. *Applied Physics A*, 2003, 77(2): 209-215.
- [14] Chen Z G, Taflove A, Backman V. Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: a potential novel visible-light ultramicroscopy technique[J]. *Optics Express*, 2004, 12(7): 1214-1220.
- [15] Chen L W, Zhou Y, Li Y, et al. Microsphere enhanced optical imaging and patterning: from physics to applications[J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, 6(2): 021304.
- [16] Fardel R, McLeod E, Tsai Y C, et al. Nanoscale ablation through optically trapped microspheres[J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(1): 41-46.
- [17] 陈长锋, 郑懿, 方朝龙. 微透镜阵列结构膜提高 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点薄膜发光效率及其稳定性[J]. *中国激光*, 2021, 48(13): 1313001.
- Chen C F, Zheng Y, Fang C L. Improvement of luminescence efficiency and stability of CsPbBr<sub>2</sub> quantum dot films with microlens array structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(13): 1313001.
- [18] 李建军, 褚春艳, 卢玮彤, 等. 微透镜阵列的制备与应用研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2100001.
- Li J J, Chu C Y, Lu W T, et al. Development of microlens arrays: from fabrication to photonic applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2100001.
- [19] Li L, Guo W, Wang Z B, et al. Large-area laser nano-texturing with user-defined patterns[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(5): 054002.
- [20] Hong M H, Wang Z B, Luk' yanchuk B S, et al. From transparent particle light enhancement to laser nanoimprinting[J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2006, 1(1): 61-66.
- [21] Khan A, Wang Z B, Sheikh M A, et al. Laser micro/nano patterning of hydrophobic surface by contact particle lens array[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(2): 774-779.
- [22] Pena A N, Wang Z B, Whitehead D, et al. Direct writing of micro/nano-scale patterns by means of particle lens arrays scanned by a focused diode pumped Nd:YVO<sub>4</sub> laser[J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(2): 287-295.
- [23] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen[J]. *Annalen Der Physik*, 1908, 25(3): 377-445.
- [24] Chang P A, Chen R, Wu Y J. Reduction of neuropathy target esterase does not affect neuronal differentiation, but moderate expression induces neuronal differentiation in human neuroblastoma (SK-N-SH) cell line[J]. *Molecular Brain Research*, 2005, 141(1): 30-38.
- [25] 巴鹏飞, 李青芝, 伍景军, 等. 介质超透镜自动设计技术及软件研究[J]. *光学学报*, 2022, 42(7): 0722001.
- Ba P F, Li Q Z, Wu J J, et al. Automatic design technology and software of dielectric metalens[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(7): 0722001.

## Laser Micro-Nano Patterning Based on Optical Dielectric Microsphere Array

Zhang Yi\*

*Institute of Laser Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

### Abstract

**Objective** Laser is a tool widely used in industrial manufacturing that has the advantage of non-contact technology. Lasers can be used to produce complex structures without photomasks in air, vacuum, or water. In addition, lasers can be easily focused down to the micrometer scale; therefore, they can be used in microdevice fabrication. In particular, they are widely used in marking, drilling, annealing, surface modification, and other processes in the microelectronics industry. However, because of the diffraction limit, the minimum achievable resolution of a laser is limited by its wavelength. The microsphere provides a mechanism to manipulate light in a way that cannot be achieved using traditional optical components. The focusing and scattering of light can be manipulated at the microscopic scale using microspheres. The limitation caused by the diffraction limit is overcome based on near-field optics. Therefore, optical dielectric microspheres are used to modulate the laser and realize micro-nano processing with a resolution above the diffraction limit. On this basis, researchers have also overcome the difficulties of traditional micro-nano processing techniques, such as slow processing and inability to achieve large-area one-time processing, through self-assembled microsphere array technology. At the same time, researchers have also realized the processing of arbitrary micro-nano patterns using off-axis laser irradiation technology. In this study, micro-nano processing was realized by modulating the laser with a densely packed single-layer dielectric microsphere array. Pattern processing, which breaks through the diffraction limit resolution, was realized on a gold film on the surface of the microsphere.

**Methods** The near-field optical enhancement effect of the microspheres was simulated and analyzed, and the mechanism of the effect of laser direct writing technology on the gold micro-nano structure using the microsphere array was obtained. The experimental method (Fig. 3) includes the following steps: preparing the polydimethylsiloxane (PDMS) thin film, closely laying the dielectric microsphere array on the PDMS film (Fig. 4), ion sputtering the gold plating film, laser vertical irradiation for single-hole processing,

laser changing angle irradiation for line processing (Fig. 5), and multi-point processing to realize patterning.

**Results and Discussions** The optical field intensity of the microspheres was simulated (Fig. 1). The effects of the microsphere size and laser wavelength on the optical field enhancement and full width at half maximum (FWHM) of the laser peak were determined (Fig. 2). The micro-nano-processing technique of microspheres using a Mie scattering laser was studied. Process parameters such as laser wavelength (Fig. 6), size of microspheres (Fig. 7), thickness of ion sputtering coating (Fig. 8), laser off-axis irradiation offset angle (Fig. 10), and laser irradiation energy density (Fig. 11) were optimized. The morphological characteristics of the gold micro-nano structure were characterized by scanning electron microscopy, and the influence laws of each process on the processing results were summarized to optimize the process parameters. The experimental results show that 100 nm diameter holes can be machined under the following process parameters: laser wavelength of 532 nm, gold film thickness of 25 nm, microsphere size of 1.49  $\mu\text{m}$ , and laser energy density of 25  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (Fig. 9). Simple pattern processing was performed, and the line width of the processed pattern was close to 280 nm at half wavelength under the following process parameters: laser wavelength of 532 nm, gold-film thickness of 25 nm, microsphere size of 2.53  $\mu\text{m}$ , laser energy density of 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , and processing line width of 1/3 for each step (Fig. 12).

**Conclusions** This paper introduces a method for processing gold films on the surface of microspheres by modulating laser with a single-layer optical dielectric microsphere array. Using this method, the gold film on a large-area microsphere array can be processed at a high rate and resolution in the micron order. The optical near-field of the dielectric microsphere array was analyzed to realize the convergence of light beyond the diffraction limit. Along with the software simulation of the regulation of the light field by microspheres, the influences of the size of the microsphere and laser wavelength on the machining accuracy were discussed. Then, through experiments using different fabrication processes, the influences of the laser wavelength, size of the dielectric microspheres, thickness of the ion sputtering coating, and energy density of the laser irradiation on the processed gold micro-nano structures were studied and discussed. Finally, the optimal processing parameters were obtained, and a gold single-hole structure of approximately 100 nm was obtained. The step and line widths suitable for patterning were studied by changing the incident angle of the laser. Simple pattern processing was performed, and the linewidth of the processed pattern was close to 280 nm.

**Key words** laser technique; dielectric microspheres; microstructural array; patterned microfabrication