

激光诱导和化学镀铜制备太赫兹偏振器和滤波器

王文涛 刘建军 李向军 韩昊 洪治

(中国计量学院太赫兹技术与应用研究所, 浙江 杭州 310018)

摘要 利用激光诱导与化学镀铜的方法在聚酰亚胺薄膜上制备了太赫兹线栅偏振器和带阻滤波器,用太赫兹时域光谱系统对所制备的器件进行了测试。测试结果表明,该方法制备的太赫兹线栅偏振器在 0.2~1.5 THz 范围内的消光比优于 20 dB,耶路撒冷十字结构带阻滤波器的 3 个中心频率分别为 0.41、1.07、1.47 THz。实验结果与时域有限差分法的仿真结果基本相符。研究表明激光诱导与化学镀铜是一种简单灵活且能有效地制备太赫兹器件的方法。

关键词 光学制造;太赫兹;激光诱导与化学镀;线栅偏振器;带阻滤波器

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.1231002

Direct Fabrication of Terahertz Polarizer and Filter by Laser Inducing and Non-Electrolytic Plating with Copper

Wang Wentao Liu Jianjun Li Xiangjun Han Hao Hong Zhi

(Centre for THz Research, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Terahertz wire-grid polarizer and terahertz band-stop filter have been fabricated on polyimide substrate by laser inducing and non-electrolytic plating with copper. The performance of the fabricated devices is measured using a terahertz time-domain spectroscopy. Test results demonstrate that the high extinction ratio of the fabricated polarizer is better than 20 dB from 0.2 THz to 1.5 THz, and three different central frequencies are 0.41, 1.07, 1.47 THz for the Jerusalem cross band-stop filter. The experimental results are in good agreement with finite-difference time-domain simulations. The results demonstrate that the laser induced and non-electrolytic plating with copper is a simple, effective, and flexible way to fabricate terahertz devices on polyimide substrates.

Key words optical fabrication; terahertz; laser inducing and non-electrolytic plating; wire-grid polarizer; band-stop filter

OCIS codes 350.3450; 350.2770; 350.2450; 230.3990

1 引言

太赫兹(THz)是指频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波,是宏观电磁理论向微观量子理论过渡的区域,也是电子学向光子学过渡的区域,有着十分重要的理论研究价值和应用价值。近年来,有关超材料的研究引起了人们的高度关注,超材料是指具有共振响应的亚波长结构单元周期性排列而实现的人工材料,是一种可以超越自然界材料属性的人工材料^[1]。如今,基于超材料的光学器件的研究已经

有了较大的进展,如太赫兹吸波器^[2]、线栅偏振器^[3]、分束器^[4]和太赫兹滤波器^[5]等,尤其在太赫兹领域的研究对于将太赫兹技术早日用于实际中有很大的帮助。

目前,绝大多数超材料太赫兹器件的制备方法是采用光刻技术。运用光刻技术在砷化镓(GaAs)、硅片和熔融石英等材料表面上制备太赫兹器件已经有了许多的报道^[6~11]。但是,这些材料在太赫兹波段的介电常数很大,会引起较大的菲涅耳界面反射

收稿日期: 2012-06-13; **收到修改稿日期:** 2012-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(60977066)资助课题。

作者简介: 王文涛(1987—),男,硕士研究生,主要从事太赫兹器件方面的研究。E-mail: wentaokaka22@163.com

导师简介: 洪治(1964—),男,博士,研究员,主要从事太赫兹技术方面的研究。E-mail: hongzhi@cjlu.edu.cn

(通信联系人)

损失。为解决这一问题,可以采用在太赫兹波段具有低介电常数的材料作为器件的衬底。例如,用光刻技术在高密度聚乙烯(HDPE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和三醋酸纤维素(TAC)等高性能聚合物材料表面制备太赫兹器件^[12~16]。尽管光刻技术已经广泛应用于微结构制作,但是光刻技术的流程十分繁杂,使得制备对操作要求很高,制作周期较长。因此,寻求一种制作流程简单、制作周期短的制备太赫兹器件的方法成为了人们关注的焦点。

Cole等^[17]在1988年提出了对钯的有机化合物运用激光诱导气相沉积金属钯,由于沉积的钯层太薄,导电性差,进而又实施化学镀铜,在聚酰亚胺(PI)薄膜上成功制备了铜线,可应用于微电子制造业中。相比光刻技术,该方法操作流程更简单,但是气相沉积实验过程中可能产生毒性气体。运用激光诱导液相沉积的方法,可以在PI上实现激光诱导直接化学镀^[18~20]。即将PI浸入化学镀液中,用激光进行辐射,将金属离子从镀液中还原并沉积到PI上,但是该方法化学镀层太薄。对PI或PET在一定条件下用激光先进行表面改性后,如表面碳化、表面消融等,再实施化学镀,取得了较好的效果^[21~24]。陈东升等^[25]利用紫外调Q脉冲激光对涂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硝酸银(AgNO_3)胶体的PI先进行激光诱导沉积银,然后实施化学镀,在PI上均匀地镀上了微米量级的铜线。2010年,Miyamaru等^[26]率先将激光诱导化学镀技术应用于太赫兹器件制备,在PET薄膜上制备了太赫兹波段的开口谐

振环(SRR)结构。但迄今为止,将该方法用于制备太赫兹器件的报道还很少。

本文利用紫外连续激光诱导和化学镀铜的方法在PI薄膜上制作了太赫兹线栅偏振器和带阻滤波器,并用太赫兹时域光谱系统(THz-TDS)对所制备器件的透射特性进行了测量。研究表明,激光诱导和化学镀铜是一种简单灵活,且十分有效的制备太赫兹器件的方法。

2 样品设计与制备

2.1 样品设计

样品的衬底材料都是PI薄膜,PI在太赫兹波段介电常数较小,且具有耐高温性、柔软性及易弯曲等优点,柔软性使得该材料可以用于制备非平面结构的太赫兹器件。线栅是由在衬底材料上周期性排列的金属线条组成的,其结构简略图如图1(a)所示。线栅偏振器的性能由线栅周期 p ,线栅占空比 f 等参数决定,线栅占空比 f 定义为线栅中金属线宽 w 与线栅周期 p 的比值,即 $f = w/p$ 。线栅周期越小,占空比越大,偏振器的消光比越高^[11]。消光比定义为 $10\lg(T_{\perp}/T_{\parallel})$,其中 T_{\perp} 和 T_{\parallel} 分别为入射波的电场偏振方向垂直和平行于线栅金属线的透射率。滤波器的特性由共振单元的结构及其相应尺寸来决定。设计的滤波器的共振单元结构为耶路撒冷十字架形,如图1(b)所示,其中 a 为短轴, b 为长轴,共振单元在 x 和 y 方向上周期性排列,该结构在 xy 平面具有轴对称性,使其对电场偏振方向不敏感。

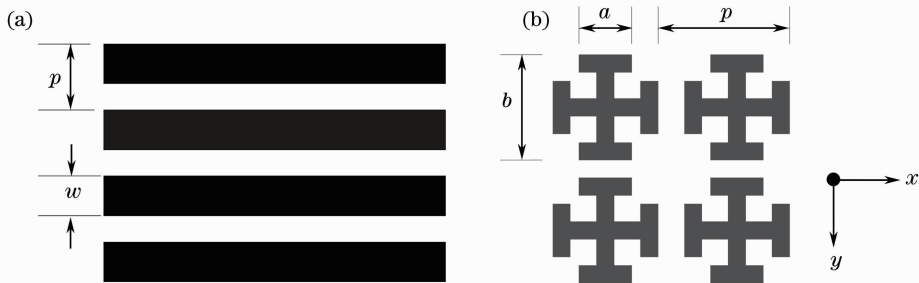


图1 样品结构简略图。(a)太赫兹波段线栅偏振器;(b)耶路撒冷十字结构滤波器

Fig.1 Sketch of the sample structure. (a) Terahertz wire-grid polarizer; (b) Jerusalem cross filter

2.2 样品的制备

样品的制备使用激光诱导和化学镀铜的方法。首先用激光对涂有 AgNO_3 和PVP胶体的PI薄膜进行选择曝光,将 AgNO_3 中的 Ag^+ 还原成 Ag ,然后将该PI薄膜通过化学镀铜来沉积金属铜。

2.2.1 激光曝光系统

激光辐射源采用波长为351 nm的氩离子激光器。激光输出后首先通过一个快门,经过一个扩束镜扩束,再用 $10\times$ 紫外显微物镜将光束聚焦,聚焦后的光斑落在样品台上。激光曝光过程中,PI薄膜

放置在样品二维精密电动移动平台上。通过程序控制样品台的移动,并结合快门的开、关来刻写所需的图形结构。激光刻写的线宽主要由聚焦后的激光光斑尺寸、激光功率和扫描速度来决定。对于PI薄膜材料,所需激光功率范围为15~35 mW,平移台扫描速度为0.1~0.5 mm/s,整个激光曝光实验是在20 ℃环境中进行。

2.2.2 样品的制备步骤

样品的制备需要经过表面处理、涂胶、曝光、清洗、化学镀铜5个过程,详细步骤如下:

1) PI薄膜表面处理:将裁剪好的PI薄膜首先用乙醇超声波清洗约15 min,然后用去离子水清洗大约10 min,自然晾干。

2) 涂胶:称取0.2 g PVP溶于10 mL的无水乙醇中,然后加入0.15 g AgNO₃,搅拌至全溶,这样就配比好了PVP/AgNO₃胶体。将配比好的PVP/AgNO₃胶体滴涂在PI薄膜上,自然晾干成膜。

3) 激光曝光:将涂胶后的PI薄膜放置于样品台上进行激光曝光,激光曝光过的区域中的Ag⁺被还原成Ag并嵌入到PI基体中,而未曝光过的区域仍然为Ag⁺。

4) 清洗:激光曝光完成后,将PI薄膜用去离子水清洗,激光未曝光过的区域中的胶体就被清洗掉了,这样就在PI薄膜表面嵌入了金属银的图形化结构。

5) 化学镀铜:将刻有银的PI薄膜浸入到化学镀铜液中,在30℃下镀铜10~30min。然后将PI用去离子水清洗,这样就在PI薄膜上制备了微米量级的铜质图形化结构。

与传统掩膜光刻方法相比,由于这种制作方法的曝光过程无需掩膜制版,因此,更改平面设计结构非常方便,且制备流程更加简便。另外,制作设备也相对简单、便宜得多。目前,激光曝光过程采用单点扫描的方式,非常耗时,如制备文中线栅偏振器和滤波器所需的曝光时间约为4 h和6 h。如果提高激光功率及采用数字微镜阵列(DMD)作空间光调制器,每次可曝光周期性结构中的一个共振单元(代替点扫描方式),这样,可大大缩短曝光时间。

目前实验制备的铜线最小线宽约为7 μm,与文献[25]报道的10 μm相近,能基本满足大部分太赫兹器件的要求。制备了两个太赫兹线栅偏振器和一个带阻滤波器,其中两个太赫兹线栅偏振器的激光曝光过程参数略有不同,激光功率分别为22 mW和24 mW,化学镀铜时间均为15 min。线栅衬底材料厚度为125 μm,显微镜显示两个线栅偏振器的周期*p*均为20 μm,占空比*f*分别约为0.45和0.55,对应激光功率为22 mW和24 mW。带阻滤波器的参数为:衬底厚度为50 μm,短轴*a*、长轴*b*和线宽*w*分别约为90、135、10 μm,周期*p*为200 μm。经Dektek150型台阶仪测量,样品的金属铜条(包括银层)厚度约为3.1 μm。对太赫兹线栅偏振器,金属层越厚,消光比越高。相比于磁控溅射或者电子束蒸发沉积金属,化学镀铜的方法更易制备大厚度金属线。样品的透射显微镜照片如图2所示,其中图2(a)为占空比为0.55线栅偏振器,图2(b)为带阻滤波器,图中黑色线条为金属铜线。器件样品的大小均为1 cm×1 cm。

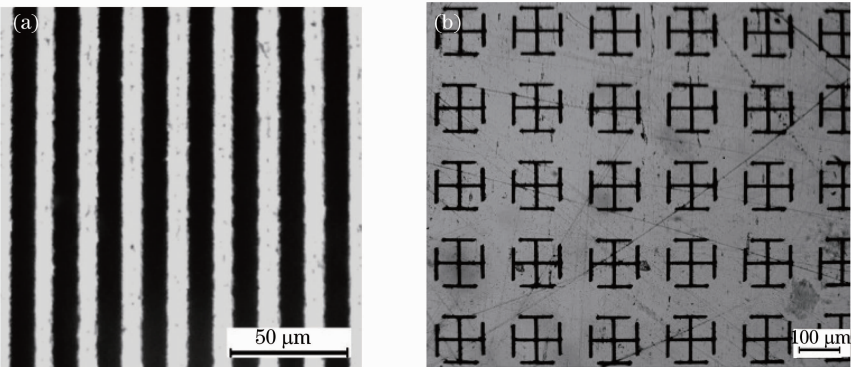


图2 样品透射显微镜照片。(a)线栅偏振器;(b)滤波器

Fig. 2 Microscopic pictures of the sample. (a) Wire-grid polarizer; (b) filter

3 样品性能测试与分析

对所制备的太赫兹线栅偏振器和带阻滤波器用THz-TDS^[27]进行了透射特性测试。实验测试中,

太赫兹波的入射方向垂直于器件表面。为了减少空气中水分对太赫兹信号的吸收,THz-TDS光路被密封在充有干燥氮气的箱子中,相对湿度小于1%,

测量在室温下进行。

占空比为 0.55 的线栅偏振器的透射率谱如图 3 所示。从图中可以看出,透射率谱 T_{\perp} 呈现周期性特征由干涉效应引起,与衬底的实介电常数和厚度有关。实介电常数越小,线栅的干涉周期越大;厚度越小,干涉周期也越大。在 0.2~1.5 THz 范围内,其线栅 T_{\perp} 高于 54%,优于文献[11]报道的以硅为衬底的太赫兹线栅偏振器的 T_{\perp} (50%),而以 HDPE 为衬底的线栅偏振器的 T_{\perp} 约为 80%^[12],这主要是由于 PI 的介电常数(约为 2.9)大于 HDPE (2.4),而小于硅(11.56)。另外,透射率还与衬底的吸收系数有关,PI 的吸收要比 HDPE 和硅的吸收大。线栅偏振器的消光比如图 4 所示,在 0.2~1.5 THz 范围内其消光比高于 20 dB,并且在 0.3 THz 附近优于 37 dB,与上述报道的硅、HDPE 衬底线栅的消光比相近。另外对占空比为 0.45 的线栅偏振器进行了测试比较,结果如图 4 所示,从图上可以明显看出,线栅占空比越高,消光比越高。

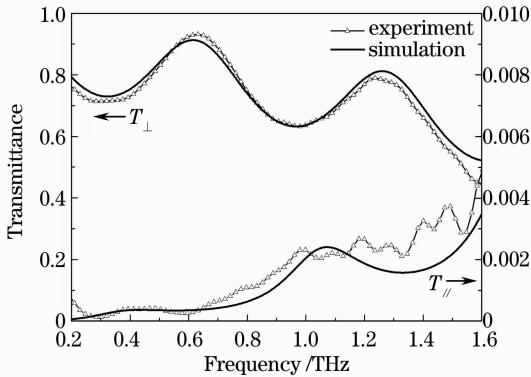


图 3 占空比为 0.55 的线栅偏振器透射率谱
Fig. 3 Transmittance spectra of wire-grid polarizer with the duty ratio $f=0.55$

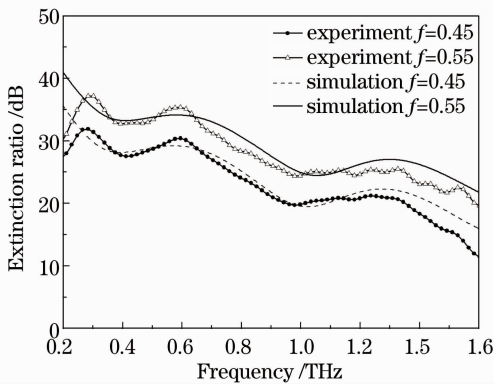


图 4 不同占空比线栅偏振器消光比
Fig. 4 Extinction ratios of wire-grid polarizers with different duty ratios

利用时域有限差分法(CST Microwave Studio 仿真软件)对线栅偏振器和滤波器的太赫兹透射特性进行了仿真。仿真中,衬底材料 PI 的介电常数在 1 THz 处设为 $2.9+0.2i$,铜的电导率设为 5.8×10^7 s/m。占空比为 0.55 的线栅偏振器不同偏振态的太赫兹透射特性仿真结果如图 3 所示。从图中可以看出实验结果在大部分频段与仿真计算基本相符,其中的差异,1)由样品制备过程中的误差引起的,2)与仿真中设置的材料参数与实际参数之间存在着一定的差别有关。但在低频处(0.2 THz 附近)消光比(图 4)存在较大的差距,这可能是由 THz-TDS 系统在低频处信噪比较低引起的。样品的加工精度及均匀性主要与激光功率的稳定性、样品的平整度及平移台的重复性等有关,目前所制备样品的尺寸误差在 $\pm 1 \mu\text{m}$ 内。

由于耶路撒冷十字结构的对称性,使得该滤波器对于电磁波的电场偏振方向不敏感。图 5 为实验及仿真得到的耶路撒冷十字结构太赫兹滤波器的透射率谱。实验结果显示,该滤波器在 0.2~1.6 THz 范围内存在 3 个阻带波段,其中心频率分别为 0.41、1.07、1.47 THz。仿真结果显示该滤波器的 3 个阻带中心频率分别为 0.41、1.09、1.45 THz,实验结果与仿真结果基本相符。对 3 个中心频率点的磁场分布进行模拟分析,结果表明该结构的共振特性符合分形结构的特点。该滤波器的最大透射率约为 0.65,而在衬底材料无损条件下的仿真结果为 0.9,且 3 个阻带中心频率处透射率都为 0。后续工作中,可以选择太赫兹波段吸收小的聚合物材料(如 HDPE 等)作为器件衬底,来提高器件性能。这种多频带滤波器可以在太赫兹光谱分析或生物传感等领域得到应用。

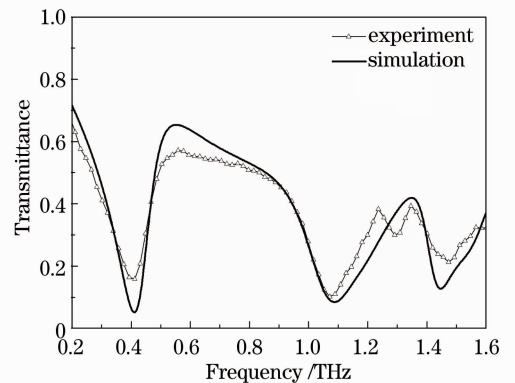


图 5 耶路撒冷十字结构太赫兹滤波器透射率谱
Fig. 5 Transmittance spectra of the Jerusalem cross terahertz filter

4 结 论

利用激光诱导和化学镀铜的方法在聚酰亚胺薄膜上制备了太赫兹线栅偏振器和带阻滤波器,并且对两种器件的太赫兹透射特性进行了测试和分析。测试结果显示制备的线栅偏振器的消光比优于 20 dB,耶路撒冷十字结构滤波器在 0.2~1.6 THz 范围具有 3 个带阻特性,实验结果与仿真结果基本相符。研究表明激光诱导和化学镀铜是一种简单、有效及灵活的制作太赫兹器件的方法。

参 考 文 献

- 1 V. M. Shalae. Optical negative-index metamaterials[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(1): 41~48
- 2 Y. Ma, Q. Chen, J. Grant *et al.*. A terahertz polarization insensitive dual band metamaterial absorber [J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(6): 945~947
- 3 Lin Sun, Zhihui Lü, Wei Wu *et al.*. Double-grating polarizer for terahertz radiation with high extinction ratio[J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(11): 2066~2071
- 4 Guo Chucai, Ye Weimin, Yuan Xiaodong *et al.*. Research on sub-wavelength grating polarizing beam splitter [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2690~2695
郭楚才, 叶为民, 袁晓东 等. 亚波长光栅偏振分束器的研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2690~2695
- 5 M. Z. Lu, W. Z. Li, E. R. Brown. Second-order bandpass terahertz filter achieved by multilayer complementary metamaterial structures[J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(7): 1071~1073
- 6 A. K. Azad, A. J. Taylor, E. Smirnova *et al.*. Characterization and analysis of terahertz metamaterials based on rectangular splitting resonators[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(1): 011119
- 7 Zhang Yingbin, Shi Zhigui, Xi Shiwei *et al.*. Fabrication process of MEMS THz filters [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2010, **48**(6): 399~402
郑英彬, 施志贵, 席仕伟 等. MEMS THz 滤波器的制作工艺 [J]. *微纳电子技术*, 2010, **48**(6): 399~402
- 8 Li Fangfang, Li Dong, Shu Shiwei *et al.*. Polarized terahertz wave transmission through wire gratings [J]. *J. Infrared and Millimeter Waves*, 2010, **29**(6): 452~456
栗芳芳, 李 栋, 舒时伟 等. 金属线栅结构中太赫兹波偏振特性的研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2010, **29**(6): 452~456
- 9 Y. Ma, Q. Chen, A. Khalid *et al.*. Terahertz dual-band resonator on silicon[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(4): 469~471
- 10 Y. H. Zhu, S. Vegesna, V. Kuryatkov *et al.*. Terahertz bandpass filter using double-stacked metamaterial layers[J]. *Opt. Lett.*, 2012, **37**(3): 296~298
- 11 I. Yamada, K. Takano, M. Hangyo *et al.*. Terahertz wire-grid polarizers with micrometer-pitch Al gratings [J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(3): 274~276
- 12 Y. Ma, A. Khalid, T. D. Drysdale *et al.*. Direct fabrication of terahertz optical devices on low-absorption polymer substrates [J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(10): 1555~1557
- 13 D. Tian, X. Dong, Q. Wen *et al.*. Terahertz transmission characteristics of double wire-grid polarizer on low-loss polyethylene substrate [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, **104**(1): 125~130
- 14 Yiju Chiang, Chanshan Yang, Yuhang Yang *et al.*. An ultrabroad terahertz bandpass filter based on multiple-resonance excitation of a composite metamaterial [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(19): 191909
- 15 N. R. Han, Z. C. Chen, C. S. Lim *et al.*. Broadband multi-layer terahertz metamaterials fabrication and characterization on flexible substrates [J]. *Opt. Express*, 2011, **19**(8): 6990~6998
- 16 K. Takano, H. Yokoyama, A. Ichii *et al.*. Wire-grid polarizer sheet in the terahertz region fabrication by nanoimprint technology [J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(14): 2665~2667
- 17 H. S. Cole, Y. S. Liu, J. W. Rose *et al.*. Laser-induced selective copper deposition on polyimide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(21): 2111~2113
- 18 X. C. Wang, H. Y. Zheng, G. C. Lim. Laser induced copper electroless plating on polyimide with Q-switch Nd:YAG laser [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2002, **200**(1-4): 165~171
- 19 K. Kordas, K. Bali, S. Leppavuori *et al.*. Laser direct writing of palladium on polyimide surface from solution [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 1999, **152**(3-4): 149~155
- 20 K. Kordas, L. Nanai, G. Galbacs *et al.*. Reaction dynamics of CW Ar⁺ laser induced copper direct writing from liquid electrolyte on polyimide substrate [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2000, **158**(1-2): 127~133
- 21 H. Niino, A. Yabe. Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(25): 3527~3529
- 22 H. Niino, A. Yabe. Positively charged surface potential of polymer films after excimer laser ablation; application to selective-area electroless plating [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(21): 2697~2699
- 23 G. A. Shafeev, A. Hoffmann. Light-enhanced electroless Cu deposition on laser-treated polyimide surface [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 1999, **138-139**(1-2): 455~460
- 24 H. Yang, C. T. Pan. Excimer laser-induced formation of metallic microstructures by electroless copper plating [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2002, **12**(2): 157~161
- 25 Chen Dongsheng, Lu Qinghua. Application of polyvinylpyrrolidone/AgNO₃ colloid in laser induced patterned electroless copper plating [J]. *J. Materials Protection*, 2010, **43**(10): 17~19
陈东升, 路庆华. 聚乙烯吡咯烷酮/AgNO₃ 胶体用于激光诱导图形化化学镀 [J]. *材料学报*, 2010, **43**(10): 17~19
- 26 F. Miyamaru, S. Kuboda, K. Taima *et al.*. Three-dimensional bulk metamaterials operating in the terahertz range [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(8): 081105
- 27 Guo Changshen, Liu Jianjun, Hong Zhi. Determination of alcohol degree in chinese spirit with terahertz time-domain transmission spectroscopy [C]. *SPIE*, 2011, 81950Z1

栏目编辑: 韩 峰