

半导体激光诱导化学镀铜制备超材料太赫兹器件

武东伟 刘建军 李化月 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 提出了一种利用蓝光半导体激光器(405 nm)进行激光诱导化学镀铜制备超材料太赫兹器件的方法。此法加工的金属结构线宽可调,最小为 5 μm ,厚度可由镀铜时间来调节。使用太赫兹时域光谱系统对加工的太赫兹带阻滤波器进行了测试,测试结果与时域有限差分仿真计算基本相符,器件加工质量符合设计要求。使用半导体激光器进行激光诱导化学镀制备超材料太赫兹器件具有能耗低、设备成本低、性价比高等优点。

关键词 光学器件;半导体激光器;激光诱导化学镀;超材料;太赫兹器件;太赫兹时域光谱

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1223002

Fabrication of Metamaterial Terahertz Devices by Semiconductor Laser Induced and Non-Electrolytic Plating with Copper

Wu Dongwei Liu Jianjun Li Huayue Han Hao Hong Zhi

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

Abstract A method for fabricating metamaterial terahertz devices with laser induced and non-electrolytic plating with copper using a semiconductor laser (405 nm) is proposed. The line width of metal structure fabricated by the method is adjustable, the minimum metal width is 5 μm , and its thickness can be adjusted by copper plating time. Moreover, a fabricated band-stop filter working in terahertz band is measured using terahertz time-domain spectrum. The result is in good agreement with finite-difference time-domain simulation. Fabricated quality of devices meet the design requirements. Fabrication of metamaterial terahertz devices by semiconductor laser induced and non-electrolytic plating possesses the advantages of low energy consumption, low equipment cost and high cost-effective as well.

Key words optical devices; semiconductor laser; laser induced and non-electrolytic plating; metamaterial; terahertz device; terahertz time-domain spectrum

OCIS codes 300.6260; 350.3450; 300.6495; 310.6628

1 引言

太赫兹波在电磁波谱中位于微波和红外辐射之间,其频率范围为 0.1~10 THz^[1]。近年来,随着太赫兹技术的快速发展,对太赫兹波器件的需求也越来越大,其中基于超材料^[2]的太赫兹器件受到重视并有了很大的研究进展,如作用在太赫兹波段的线栅偏振器^[3]、传感器^[4]、滤波器^[5]、吸波器^[6]等。超材料是一种新型的、可以实现电磁响应的人工材料,一般由亚波长尺寸的金属微结构单元周期性排列组

合而成,其电磁属性主要取决于其引起共振响应的结构单元,通过调节结构单元的形状和尺寸可以灵活地控制超材料的电磁属性^[2]。当前,国际上大多采用光刻工艺来制备超材料太赫兹器件,基底选用熔融石英^[7]、硅片^[8]或高性能聚合物^[9]等材料。尽管光刻工艺已广泛应用于超材料制备,但是其流程十分繁杂、制备周期长,一般需要经过镀膜、涂胶、前烘等 9 个步骤。因此,需要寻找一种流程简单、周期短的灵活制备超材料太赫兹器件的方法,以适应实

收稿日期: 2013-06-20; 收到修改稿日期: 2013-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(60977066)、浙江省大学生科研创新活动计划

作者简介: 武东伟(1990—),男,硕士研究生,主要从事超材料太赫兹器件方面的研究。E-mail: dongwei_wu@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)

实验室及科研的需求。

激光诱导化学镀技术已被证明是一种简单、有效及灵活的制作超材料太赫兹器件的方法^[10-14]。但是,目前报道的这种技术采用紫外激光器,如351 nm紫外氩离子激光器^[10-11]、355 nm紫外调Q脉冲激光器^[12-13]等,不仅价格昂贵,而且存在激光器转换效率低和散热难等问题,这些激光器运行过程中能耗很高。此外,由于激光诱导化学镀逐线扫描曝光的工艺特点,其加工速度受到限制,特别是对于大尺寸(如4 cm×4 cm)的器件,其加工时间需要几十个小时,因此会造成大量水、电资源的消耗,给太赫兹超材料器件的制备造成很大的负担。

405 nm蓝光半导体激光器由于价格低廉,冷却简单且电光转换效率高,目前已广泛用于光刻制造系统中。如果用它作为曝光源用于激光诱导化学镀制备超材料器件,不但可以大幅度降低加工成本、减少水电资源消耗,而且其激光波长接近于硝酸银的吸收峰,曝光效率较高,是比较理想的曝光光源。因此,为了解决现有激光诱导化学镀技术中加工成本高的问题,本文提出了一种采用405 nm蓝光半导体激光器进行激光诱导化学镀的超材料太赫兹器件制备方法。实际制作的金属线及太赫兹超材料器件的尺寸和性能都符合设计要求,证明了该方法的有效性。

2 制备系统

采用激光诱导化学镀铜制备金属线的工艺流程为:涂胶—曝光—清洗去胶—化学镀铜,其中曝光部分是整个加工过程的核心。

目前报道的采用紫外激光器作为辐射源的曝光系统,使用显微物镜将激光器输出的激光聚焦到底片上进行曝光。底片由基底薄膜上涂布感光材料实现,曝光时放置在三维精密电动平移台上,由计算机控制平移台的移动和快门开关来刻写所需的图形结构。这种方法的曝光过程无需掩膜,可以灵活地刻写任意形状的图案结构。为降低设备和加工成本,提出采用405 nm半导体激光器作为曝光光源。由于普通蓝光半导体激光器输出光束质量较差,所以要经过空间滤波滤除高阶模式后才能在聚焦后得到较小的激光光斑以进行微米量级的曝光。加工系统的结构如图1所示,激光光束由激光器输出,经空间滤波后被显微物镜聚焦到底片上。空间滤波系统由透镜1、光阑和透镜2组成。激光器输出最大功率为200 mW,光阑的孔径为50 μm,滤波系统的效率约为20%,滤波后

所能提供的激光功率范围为0~40 mW。为了得到更好的聚焦效果,空间滤波系统准直透镜 lens2 的焦距选取为150 mm,和焦距为30 mm的聚焦透镜 lens1 组成扩束系统将激光光束扩大5倍。半导体激光器输出光斑直径约为1.8 mm,经过5倍扩束后光斑直径为9 mm。激光经过空间滤波和扩束后,再经10倍紫外显微物镜聚焦到底片的感光薄膜上进行曝光。紫外物镜的透射率约为70%。所用的平移台为Newport三维精密平移台,其定位精度为5 μm,重复定位精度为1.5 μm。405 nm半导体激光器输出功率不稳定性小于5%(超过8 h),激光功率不稳定会对金属线宽的均匀性有影响,样品的加工精度及均匀性主要与激光功率的稳定性、样品薄膜的平整性及平移台的重复性等有关,目前制备样品的尺寸误差约为1 μm。

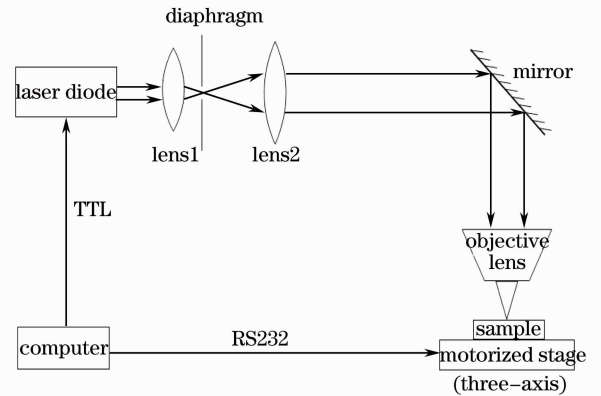


图1 405 nm 半导体激光曝光系统结构图

Fig.1 Configuration diagram of the exposure system with a 405 nm semiconductor laser

3 制备流程

3.1 涂胶与清洗去胶

涂胶操作以及底片曝光后的清洗去胶操作与文献^[10]相同,为防止硝酸银混合溶液见光分解,从胶体配比到清洗完成之前的整个加工过程须在暗室中进行。对于一些亲水性较差的高性能聚合物薄膜,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)等,为使涂布在其表面上的胶体均匀成膜,需要用等离子体进行表面处理以提高其浸润性。

3.2 底片曝光

将涂好胶的底片放置在样品台上,对焦后由计算机控制平移台和快门开关,利用曝光系统进行逐线扫描曝光。

3.3 化学镀铜

由于经过曝光清洗后得到的金属银层太薄,不能满足超材料太赫兹器件的性能要求,所以需要进行化学镀铜,以提高金属层的厚度。镀铜温度控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 施镀 $20\sim 60\text{ min}$ 。镀铜过程中,采用氢氧化钠、碳酸钠或硫酸作为 pH 调节剂,使 pH 值控制在 $12\sim 12.5$ 之间^[13]。镀液成分为:无水硫酸铜 8 g/L ,氢氧化钠 14 g/L ,甲醛溶液 12 mL/L ,酒石酸钾钠 24 g/L 。

4 制备与测试结果

为了说明 405 nm 半导体激光诱导化学镀铜方法的实际加工效果,在聚酰亚胺 (PI) 薄膜材料上加工了不同宽度的金属线,并制备了一种新型的太赫兹带阻滤波器,对器件性能进行了测试。

4.1 金属线制备

金属线宽的调整与曝光量有关,在衬底材料可承受范围内,曝光量越高,则金属线越宽。在加工过程中,通过调节激光功率、平移台移动速度以及显微物镜的离焦程度都可以实现金属线宽的调整。图 2 为在平移台移动速度为 0.4 mm/s 不变的情况下,在正焦点处曝光后测得的金属银线宽度随激光功率(显微物镜前测量)变化的曲线,PI 薄膜厚度为 $125\text{ }\mu\text{m}$ 。激光功率越高,金属线宽越宽,两者基本服从线性关系,可以实现金属线宽的有效控制。但过高的曝光功率

会使聚合物薄膜烧坏或融化,因此要根据衬底材料的特性来选择合适的功率范围,PI 薄膜在曝光过程中所需激光功率的范围为 $8\sim 30\text{ mW}$ 。此外,通过改变平移台的移动速度和显微物镜的离焦程度也可实现曝光量的调节,但是对于太赫兹器件来说,平移台移动速度过快会导致曝光量不足,得不到理想的金属银线,所以扫描速度一般设定在 $0.1\sim 0.5\text{ mm/s}$ 范围内,根据具体器件的结构和尺寸来选择合适的移动速度。另外,通过显微物镜离焦可以制作大线宽金属线,但此时需要更高的激光曝光功率。

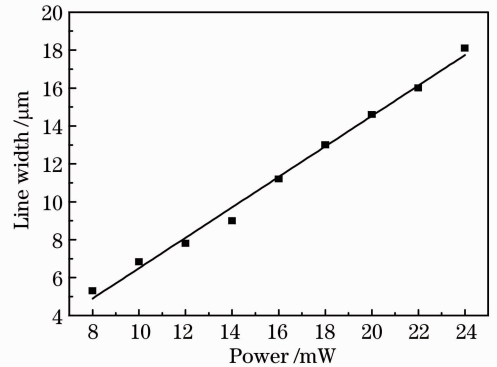


图 2 曝光后所得金属线宽度随激光功率变化的曲线
Fig. 2 Curve of width of the metal lines varies with laser power after exposure

平移台移动速度设为 0.4 mm/s ,激光功率分别为 17 mW 和 9 mW 时进行加工得到两种不同宽度的金属线,其显微照片如图 3 所示。测量可知其宽度分别约为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 和 $6\text{ }\mu\text{m}$,金属线宽误差为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

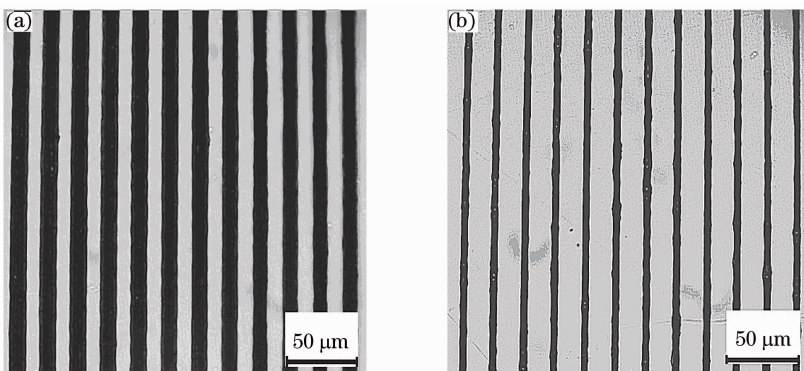


图 3 宽度约为(a) $12\text{ }\mu\text{m}$ 和(b) $6\text{ }\mu\text{m}$ 的金属线样品显微照片

Fig. 3 Microscopic pictures of the metal lines with width about (a) $12\text{ }\mu\text{m}$ and (b) $6\text{ }\mu\text{m}$

目前实验中可制备金属线的最小线宽约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,能基本满足大部分超材料太赫兹器件的制备要求。后期工作中,如果采用一个单模半导体激光器或更高倍数的显微物镜则可以进一步减小金属线宽。

4.2 器件加工

设计了一个太赫兹带阻滤波器,由在 x 和 y 方向

上周期性排列的共振单元组成,周期应为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。共振单元结构示意图如图 4(a)所示,其尺寸设计为: $L=135\text{ }\mu\text{m}$, $D=50\text{ }\mu\text{m}$, $W=9\text{ }\mu\text{m}$ 。衬底材料是厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 PI 薄膜,器件的大小为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 。由于该器件结构的对称性,其对偏振不敏感。

在制备过程中,平移台的扫描速度为 0.2 mm/s ,

激光功率为 14 mW, 化学镀铜时间为 50 min。使用显微镜对该滤波器进行观察测量, 结果显示微结构单元周期为 $200\ \mu\text{m}$, $L=(135\pm 1)\ \mu\text{m}$, $D=(50\pm 1)\ \mu\text{m}$, $W=(9\pm 1)\ \mu\text{m}$, 符合设计要求。样品的显微照片如图 4(b) 所示, 图中黑色线条为铜线。使用 Dektak150

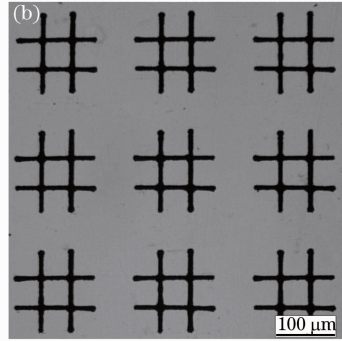
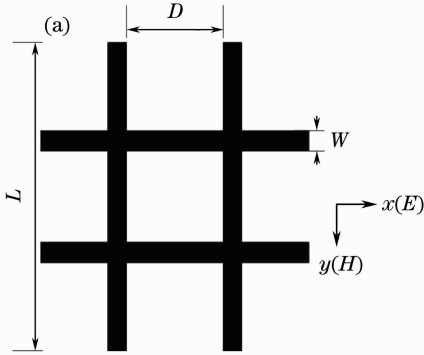


图 4 (a) 单元结构示意图; (b) 滤波器显微照片

Fig. 4 (a) Structure diagram of the unit cell; (b) microscopic picture of the filter

4.3 器件性能测试与分析

使用太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS) 对所制备的太赫兹滤波器进行了透射特性测试。测试中, 太赫兹波的入射方向垂直于器件表面。测试结果如图 5 中虚线所示, 该滤波器在 $0.2\sim 1.2\ \text{THz}$ 范围内有一个带阻波段, 中心频率为 $0.66\ \text{THz}$, 透射率最低为 0.048 。作为对比, 利用时域有限差分法对滤波器的透射特性进行了仿真计算。仿真中, 衬底材料 PI 薄膜的介电常数在 $1\ \text{THz}$ 处设为 $3.5+0.2i$, 衬底厚度为 $50\ \mu\text{m}$, 金属铜的电导率设为 $5.8\times 10^7\ \text{s/m}$, 金属厚度设为 $2\ \mu\text{m}$, x 和 y 方向分别设定为电场边界和磁场边界条件。仿真结果如图 5 中实线所示, 该滤波器阻带中心频率为 $0.66\ \text{THz}$, 透射率最低为 0.027 。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, 其中的差异主要是由样品制备过程中的尺寸误差引起的, 此外跟仿真中设置的材料参数与实际参数之间存在的差别也有关系。后续工作中, 可以选择在太赫兹波段吸收更小的聚合物材料作器件衬底, 以提高器件的性能。太赫兹滤波器可以应用于太赫兹光谱分析和生物传感等领域。

此外, 在经过表面处理后的 PEN 和 PET 等薄膜上也进行了超材料器件的实验制备。由于衬底材料熔点温度较低, 因此其能承受的最高曝光功率要比 PI 材料低, 以防止因功率过高而烧坏底片。另外, 这两种衬底材料的损耗比 PI 材料更小, 因此, 所制作的太赫兹器件的性能更好。

型台阶仪对所加工的太赫兹滤波器进行了形貌测量, 样品金属铜条 (包括银层) 的厚度约为 $2\ \mu\text{m}$ 。相比于半导体行业生产常用的磁控溅射法或适合科研实验的电子束蒸发、电阻蒸发等技术沉积金属薄膜, 所用化学镀铜的方法更易制备大厚度金属线。

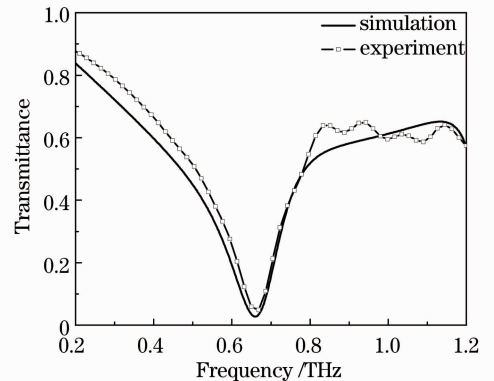


图 5 滤波器透射率的仿真和实验频谱

Fig. 5 Simulated and experimental spectra for transmittance of the filter

5 结 论

提出了一种以 $405\ \text{nm}$ 半导体激光器为曝光源采用激光诱导和化学镀工艺制备超材料太赫兹器件的方法。利用该方法加工的金属结构线宽可调, 最小线宽约为 $5\ \mu\text{m}$, 厚度可由镀铜时间来调节。通过太赫兹器件样品的制备与性能测试, 证明了该方法的有效性。结果表明选用蓝光半导体激光器为曝光源进行激光诱导和化学镀铜是大幅度降低加工成本、减少水电资源消耗的制备超材料太赫兹器件的有效方法。

参 考 文 献

- 1 Bradley Ferguson, Zhang Xicheng. Materials for terahertz science and technology [J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 26-33.
- 2 J B Pendry, D Schurig, D R Smith. Controlling electromagnetic fields [J]. Science, 2006, 312(5781): 1780-1782.

- 3 L Y Deng, J H Teng, L Zhang, *et al.*. Extremely high extinction ratio terahertz broadband polarizer using bilayer subwavelength metal wire-grid structure [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(1): 011101.
- 4 W Withayachumnankul, H Lin, K Serita, *et al.*. Sub-diffraction thin-film sensing with planar terahertz metamaterials [J]. *Opt Express*, 2012, 20(3): 3345–3352.
- 5 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.
- 6 N I Landy, S Sajuyigbe, J J Mock, *et al.*. A perfect metamaterial absorber [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(20): 207402.
- 7 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.
- 8 Wei Cao, Ranjan Singh, Ibraheem A I Al-Naib, *et al.*. Low-loss ultra-high-Q dark mode plasmonic Fano metamaterials [J]. *Opt Lett*, 2012, 37(16): 3366–3368.
- 9 John S Cetnar, John R Middelndorf, Elliott R Brown. Extraordinary optical transmission and extinction in a terahertz wire-grid polarizer [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(23): 231912.
- 10 Wang Wentao, Liu Jianjun, Li Xiangjun, *et al.*. Direct fabrication of terahertz wire-grid polarizer and filter by laser induced and non-electrolytic plating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(12): 1231002.
王文涛, 刘建军, 李向军, 等. 激光诱导和化学镀铜制备太赫兹偏振器和滤波器[J]. *光学学报*, 2012, 32(12): 1231002.
- 11 Wang Wentao, Liu Jianjun, Hong Zhi. Terahertz multiband terahertz filter based on three nested closed rings [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0323001.
王文涛, 刘建军, 洪 治. 基于三个方形封闭谐振环的多频带太赫兹滤波器[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0323001.
- 12 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.
- 13 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/硝酸银胶体用于激光诱导图形化化学镀铜 [J]. *材料保护*, 2010, 43(10): 17–19.
- 14 Chen Dongsheng, Lu Qinghua, Zhao Yan. Laser-induced site-selective silver seeding on polyimide for electroless copper plating [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 253(3): 1573–1580.

栏目编辑：韩 峰