

# 基于低能离子轰击的亚波长纳米结构制备

杨高元, 蔡茂琦, 李金昱, 陈火耀, 刘颖\*, 洪义麟

中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029

**摘要** 利用低能离子轰击在光刻胶表面诱导产生自组织纳米波纹结构, 将其作为掩模, 与反应离子束刻蚀技术相结合, 在熔石英表面制备了亚波长纳米结构。与直接利用离子轰击产生的纳米结构相比, 此方法制备的结构显著提高了自组织纳米结构的振幅和高宽比。这种具有表面亚波长纳米结构的熔石英样品在 600~1300 nm 波段范围内的透过率约为 94%。初步结果显示离子轰击技术在功能性表面纳米结构制备方面极具潜力。

**关键词** 激光加工; 低能离子轰击; 光刻胶; 自组织纳米结构; 熔石英; 亚波长结构

中图分类号 O539

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1736001

## Preparation of Subwavelength Nanostructures Based on Low-Energy Ion Bombardment

Yang Gaoyuan, Cai Maoqi, Li Jinyu, Chen Huoyao, Liu Ying\*, Hong Yilin

National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China,  
Hefei, Anhui 230029, China

**Abstract** In this study, self-organized nanoripples on photoresist surfaces are produced through low-energy ion bombardment (IB). Subsequently, the IB-induced photoresist nanoripples are considered as masks for fabricating subwavelength nanostructures on fused silica surfaces by reactive ion beam etching technique. Compared with pure-IB-induced fused silica nanoripples, the amplitude and aspect ratio of the proposed nanostructures increases significantly. The transmittance of the subwavelength nanostructured fused silica surfaces increases to approximately 94% for wavelengths from 600 nm to 1300 nm. Preliminary results reveal the potential of ion bombardment in the preparation of functional surface nanostructures.

**Key words** laser processing; low-energy ion bombardment; photoresist; self-organized nanostructure; fused silica; subwavelength structure

**OCIS codes** 220.4241; 050.6624; 310.6628

低能宽束离子轰击金属、半导体、氧化物和聚合物等多种材料表面时, 能诱导产生孔<sup>[1]</sup>、点<sup>[2-3]</sup>、波纹<sup>[4-5]</sup>等多样性的自组织纳米结构。这些自组织纳米结构的产生是离子轰击过程中不同物理机制共同作用的结果。首先, Sigmund 研究了入射离子的能量沉积分布, 提出高斯型沉积能量分布模型, 并指出表面材料的溅射产额正比于该处沉积的总离子能量。Bradley-Harper 基于 Sigmund 理论, 提出了与曲率相关的溅射模型以解释离子轰击过程中自组织纳米波纹的形成<sup>[6]</sup>。Carter-Vishnyakov 的研究表明, 倾斜入射的离子能够使表面原子(或分子)沿离子在表面的投影方向发生移动, 形成离子诱导的表

面原子流, 即质量再分布效应, 其与曲率相关的溅射效应共同作用形成了表面纳米结构<sup>[7]</sup>。

这些自组织纳米结构的横向特征尺寸(周期)通常低于 100 nm, 小于常规全息光刻产生图形的周期。这种离子轰击技术与全息光刻同属并行加工方式, 与电子束光刻和聚焦离子束等直写方法相比, 具有低成本、高效率 and 适用材料范围广等优势。而且, 低能离子轰击与光学元件抛光、图形转移过程中使用相同的常规离子束刻蚀装置, 适合制备大面积图形<sup>[8-9]</sup>。低能离子轰击方法在纳米制作领域极具潜力, 在太阳能电池和特殊功能膜的制备等领域已展示出广泛的应用前景<sup>[2, 10-11]</sup>。

收稿日期: 2020-05-29; 修回日期: 2020-07-01; 录用日期: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(11675169)、中德科学基金研究交流中心资助中德合作研究项目(GZ983)

\* E-mail: liuychh@ustc.edu.cn

低能离子轰击诱导产生的自组织纳米结构的高度尺寸一般不超过几十纳米,其高宽比(振幅/周期)往往小于 0.3 甚至更低。在离子轰击中引入杂质可以在一定程度上提高图形的高宽比<sup>[12]</sup>。为了拓展离子轰击技术在光学材料的减反、增透和表面等离子体激发等领域的应用<sup>[13-15]</sup>,急需进一步提高这种自组织纳米结构的振幅及高宽比。在离子轰击过程,利用不同材料之间的刻蚀选择比,可在一定程度上提高图形的振幅。Chiappe 等<sup>[16]</sup>利用 Au 作为掩模刻蚀玻璃基底时,玻璃表面的纳米波纹振幅放大了约 1.8 倍(相比于 Au 表面的纳米波纹振幅),但同时波纹周期也从 130 nm 增加至约 300 nm,使图形的高宽比非但没有增加反而有所降低。

受传统光刻工艺的启发,本文将离子轰击与反应离子束刻蚀技术(RIBE)相结合,提高了自组织纳米结构的振幅与高宽比,并测试了其在宽波段范围内的透过率。

图 1 为此方法的流程图。首先在清洗过的熔石英(CORNING)表面旋涂光刻胶薄膜(AZ<sup>®</sup> MiR<sup>™</sup>701 resist (14 count/s),AZ<sup>®</sup> Electronic Materials);使用离子束刻蚀机(LKJ-1C-D-150,瑞得高尔)对光刻胶样品表面进行低能离子轰击(IB),诱导产生自组织纳米波纹结构;再使用反应离子刻蚀机(PlasmaPro System800 RIE),利用氧等离子体刻蚀修饰光刻胶波纹掩模,去除波纹底部的残留光

刻胶,使光刻胶纳米波纹的底部露出熔石英表面;最后通过反应离子束刻蚀(LKJ-160,自研)将光刻胶表面纳米波纹结构转移至熔石英表面,获得振幅显著增加的亚波长纳米结构。使用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICON)表征样品的表面形貌。

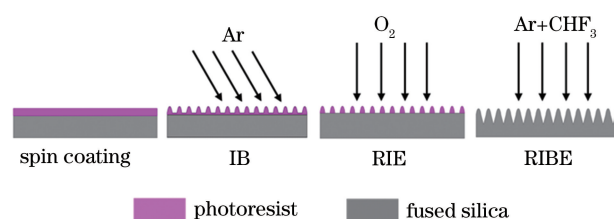


图 1 基于离子轰击的熔石英表面亚波长纳米结构制作流程图  
Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication of fused silica subwavelength nanostructures based on ion bombardment

光刻胶表面波纹形貌随离子轰击时间变化的 AFM 结果如图 2 所示,其中图 2(a)为初始的光刻胶表面形貌,图 2(b)~2(e)所对应的离子轰击时间分别为 10, 20, 30, 50 min,对应的离子通量分别为  $9 \times 10^{17}$ ,  $1.8 \times 10^{18}$ ,  $2.7 \times 10^{18}$ ,  $4.5 \times 10^{18}$  ions  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>。上述样品的其他离子轰击条件相同,即离子能量为 400 eV,离子束流密度为 240  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,离子入射角为 50°。根据图 2 的 AFM 结果,分析了光刻胶表面波纹形貌的表面粗糙度和波长随离子轰击时间的变化(如图 3 所示)。

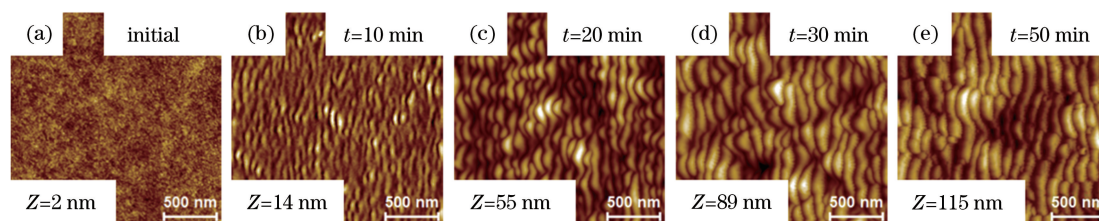


图 2 光刻胶表面纳米波纹形貌随离子轰击时间  $t$  的演化。(a)  $t=0$ ; (b)  $t=10$  min; (c)  $t=20$  min; (d)  $t=30$  min; (e)  $t=50$  min

Fig. 2 Temporal evolution of nanoripples morphology on photoresist surface. (a)  $t=0$ ; (b)  $t=10$  min; (c)  $t=20$  min; (d)  $t=30$  min; (e)  $t=50$  min

由图 3 可知,随离子轰击时间的增加,光刻胶表面纳米波纹形貌呈现出生长而后趋于稳定的演化规律。在离子轰击时间低于 30 min(离子通量小于  $2.7 \times 10^{18}$  ions  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>)时,纳米波纹形貌的表面粗糙度值(均方根值,RMS)和波长随离子轰击时间的增加而持续增长;而当离子轰击时间大于 30 min(离子通量大于  $2.7 \times 10^{18}$  ions  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>)时,随离子轰击时间继续增加,纳米波纹形貌的表面粗糙度值和波长都基本保持稳定,这表明纳米波纹形貌进入

了一个相对稳定的饱和状态。

本文使用的光刻胶样品的初始厚度相同,约 1000 nm,且实验结果表明,在相同的离子轰击条件下,初始光刻胶的厚度对离子轰击诱导的光刻胶表面形貌几乎没有影响。此外,在总的离子通量和其他实验参数保持不变时,离子束流密度基本不影响光刻胶表面波纹形貌的特征,但是增加离子束流密度能够减少纳米波纹结构形成的时间,提高图形的生成效率。

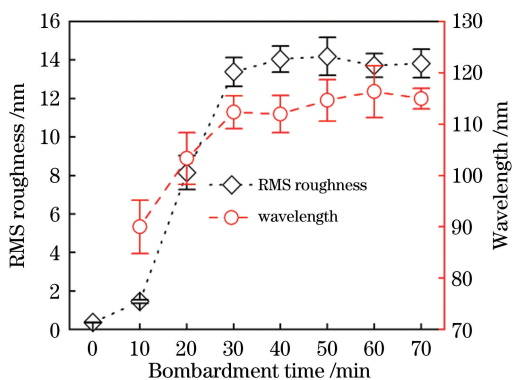


图 3 光刻胶表面纳米波纹形貌的表面粗糙度值和波长随离子轰击时间的变化曲线

Fig. 3 RMS roughness and wavelength of nanoripple morphologies on photoresist surface versus ion bombardment time

以光刻胶表面处于稳定状态的纳米波纹结构为掩模,结合 RIBE 技术将图形转移至熔石英表面,图 4 是各关键环节后的样品表面的 AFM 观察结果。初始光刻胶薄膜经能量为 400 eV,离子束流密度为

280  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的 Ar 离子束以  $50^\circ$  的入射角轰击 20 min 后,在其表面产生自组织纳米波纹结构,如图 4(a)所示,光刻胶波纹的平均周期为  $105\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ ,振幅为  $26\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$ ,图形高宽比为 0.25。为了获得较好的图形转移效果,使用氧等离子体刻蚀对光刻胶纳米波纹结构进行修饰,即在不改变光刻胶纳米波纹结构特征的同时去除波纹底部的光刻胶,如图 4(b)所示,修饰后的波纹结构平均周期为  $100\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$ ,振幅约为  $30\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$ ,图形高宽比约 0.3。最后利用 RIBE(工作气体为 Ar 和  $\text{CHF}_3$ ,气体体积比为 2:3)对熔石英和光刻胶刻蚀的高选择比特性(可达 5:1),将光刻胶表面纳米波纹结构转移至熔石英表面,显著提高了亚波长纳米结构的振幅和高宽比,如图 4(c)所示,与光刻胶表面的自组织纳米波纹结构相比,熔石英表面纳米结构的周期展宽至  $160\text{ nm} \pm 30\text{ nm}$ ,同时振幅增加至  $120\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ ,比光刻胶波纹结构的周期和振幅分别提高了约 1.6 倍和 4 倍,熔石英表面亚波长纳米结构的高宽比达到约 0.75,提高了近 3 倍。

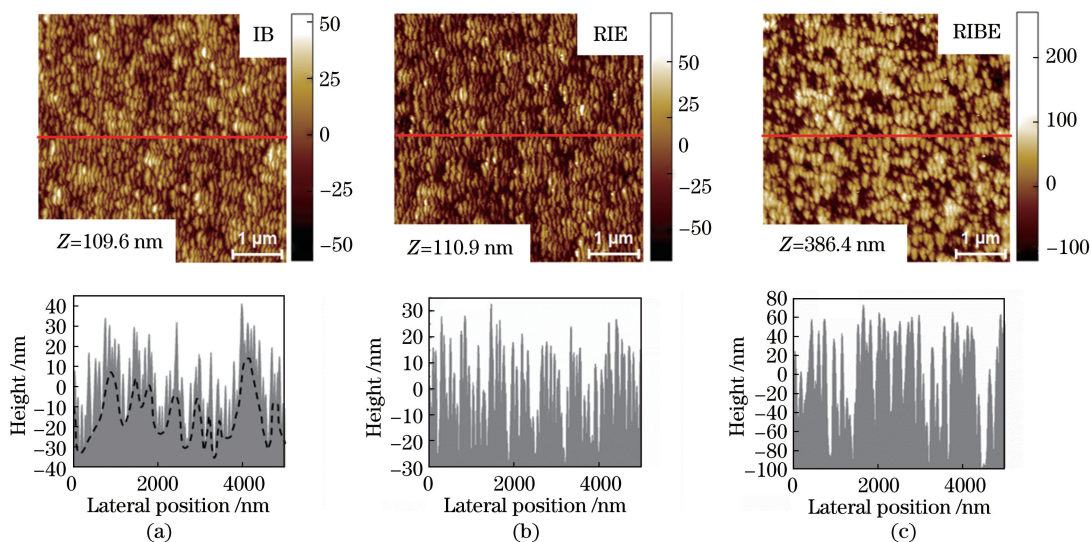


图 4 各关键工艺处理后样品的原子力显微镜观察结果。(a) IB;(b) RIE;(c) RIBE

Fig. 4 AFM pictures of sample after different processes treatment. (a) IB; (b) RIE; (c) RIBE

为研究表面亚波长纳米结构的光学特性,使用紫外-可见-近红外分光光度计(SOLID3700)测试了样品的透过率,结果如图 5 所示。结果表明具有单面亚波长纳米结构的三个熔石英样品在  $600 \sim 1300\text{ nm}$  波段范围内的透过率达到了约 94%,与未处理的熔石英相比提高了约 1%。但是在  $400\text{ nm}$  以下的紫外波段透过率反而降低,这主要与离子轰击诱导光刻胶纳米波纹的周期偏大有关。为了提高  $400\text{ nm}$  以下波段的透过率,可通过降低 Ar 离子束

能量来降低光刻胶纳米波纹周期。此外,离子轰击诱导产生自组织纳米波纹结构时,还在光刻胶表面产生了低频起伏,如图 4(b)曲线图中的黑色虚线所示,这种低频起伏是导致光刻胶波纹结构底部不能均匀到达熔石英表面的主要原因,也是影响熔石英表面亚波长纳米结构均匀性的主要因素。

综上所述,以低能离子轰击在光刻胶表面诱导产生的自组织纳米波纹结构为掩模,通过反应离子束刻蚀技术获得了高宽比显著提高的熔石英亚波长

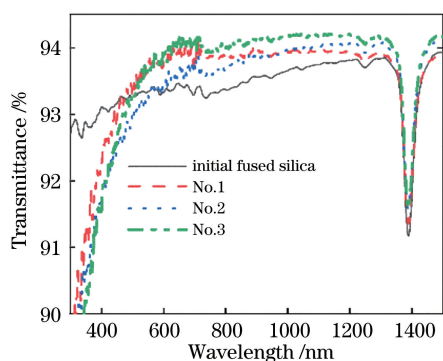


图5 初始熔石英和单面具有纳米结构的熔石英透过程测试结果

Fig. 5 Measured spectral transmittance of initial and single-sided fused silica nanostructures

纳米结构。初步的实验结果表明,在600~1300 nm的波段范围内,这种亚波长纳米结构将透过率提高约1%。下一步将研究如何抑制光刻胶表面纳米波纹形貌的低频起伏,进一步提高自组织纳米结构的均匀性,以及熔石英表面亚波长结构的光学特性。

### 参 考 文 献

- [1] Yang G Y, Hirsch D, Li J Y, et al. Energy dependence of morphologies on photoresist surfaces under  $\text{Ar}^+$  ion bombardment with normal incidence [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 523: 146510.
- [2] Zhou J, Lu M. Mechanism of Fe impurity motivated ion-nanopatterning of Si (100) surfaces [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(12): 125404.
- [3] Facsko S. Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering [J]. *Science*, 1999, 285(5433): 1551-1553.
- [4] Liao W L, Dai Y F, Nie X T, et al. Nanostructure formation and regulation during low-energy ion beam sputtering of fused silica surfaces [J]. *Optical Engineering*, 2017, 56(12): 125102.
- [5] Fei M M, Chen Z L, Liu W G, et al. Experimental research on sapphire crystal induced by low energy  $\text{Kr}^+$  ion beam [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(6): 0616004.  
费芒芒, 陈智利, 刘卫国, 等. 低能  $\text{Kr}^+$  离子束诱导蓝宝石晶体实验研究 [J]. *光子学报*, 2019, 48(6): 0616004.
- [6] Bradley R M, Harper J M E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, 6(4): 2390-2395.
- [7] Carter G, Vishnyakov V. Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded Si [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(24): 17647-17653.
- [8] Song C, Tian Y, Shi F, et al. Process optimization for cylindrical single-crystal silicon mirror with a tilted incident ion beam figuring [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(12): 1222001.  
宋辞, 田野, 石峰, 等. 单晶硅柱面反射镜离子束倾斜入射加工工艺优化 [J]. *光学学报*, 2020, 40(12): 1222001.
- [9] Liu Y, Xu D Q, Xu X D, et al. Reactive ion beam etching of large-aperture multilayer diffraction gratings by radio frequency ion beam source [J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6724: 67240K.
- [10] Huang Q S, Jia Q, Feng J T, et al. Realization of wafer-scale nanogratings with sub-50 nm period through vacancy epitaxy [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2437.
- [11] Lai S M, Huang Z W, Wang Y J, et al. Simulation and analysis of local surface plasmon resonance of Ag nanostructures [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 122601.  
赖淑妹, 黄志伟, 王仰江, 等. Ag 纳米结构局域表面等离激元共振模拟与分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(12): 122601.
- [12] Chen D K, Yang G Y, Li J Y, et al. Terrace morphology on fused silica surfaces by  $\text{Ar}^+$  ion bombardment with Mo co-deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(3): 033102.
- [13] Ye X, Shao T, Sun L X, et al. Plasma-induced, self-masking, one-step approach to an ultrabroadband antireflective and superhydrophilic subwavelength nanostructured fused silica surface [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(16): 13851-13859.
- [14] Pi D, Shan Z H, Wu X K. Nanostructured antireflection micro-optics in the optical fiber communication band [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 0622002.  
皮顿, 单子豪, 吴兴坤. 光纤通信波段微光学元件的抗反射纳米结构 [J]. *光学学报*, 2020, 40(6): 0622002.
- [15] Yao Y, Shen Y, Hao J M, et al. Antireflection coatings based on subwavelength artificial engineering microstructures [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14): 147802.  
姚尧, 沈悦, 郝加明, 等. 基于亚波长人工微结构的电磁波减反增透研究进展 [J]. *物理学报*, 2019, 68(14): 147802.
- [16] Chiappe D, Toma A, Zhang Z, et al. Amplified nanopatterning by self-organized shadow mask ion lithography [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(5): 053102.