

引用格式: ZHENG Jiaxin, GAO Bingrong, XUE Yafei, et al. Fabrication of Sapphire Grating by Femtosecond Laser Assisted Etching(invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(6):0650109

郑家鑫,高炳荣,薛亚飞,等.飞秒激光辅助刻蚀制备蓝宝石光栅(特邀)[J].光子学报,2021,50(6):0650109

飞秒激光辅助刻蚀制备蓝宝石光栅(特邀)

郑家鑫^{1,2},高炳荣²,薛亚飞¹,罗子艺¹,韩善果¹,刘学青²,陈岐岱²

(1 广东省科学院中乌焊接研究所 中国—乌克兰材料连接与先进制造“一带一路”联合实验室 广东省现代焊接技术重点实验室,广州 510650)

(2 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子国家重点实验室,长春 130012)

摘要:利用飞秒激光辅助刻蚀技术,在蓝宝石表面实现了周期、占空比及高度可调的光栅结构。解决了飞秒激光加工硬脆材料时表面质量较差、碎屑堆积导致的加工精度降低和难以制备深结构的问题。蓝宝石光栅结构的粗糙度从 78 nm(激光直写后)降低到了 7 nm(干法刻蚀后),实现了周期为 800 nm 光栅,以及深宽比为 4 的蓝宝石微结构的制备。飞秒激光辅助刻蚀技术能够制备蓝宝石表面高平滑光栅,并对光栅各级次衍射效率进行提升。

关键词:飞秒激光;蓝宝石;湿法刻蚀;干法刻蚀;光栅

中图分类号:TN249

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215006.0650109

Fabrication of Sapphire Grating by Femtosecond Laser Assisted Etching (Invited)

ZHENG Jiaxin^{1,2}, GAO Bingrong², XUE Yafei¹, LUO Ziyi¹, HAN Shanguo¹, LIU Xueqing²,
CHEN Qidai²

(1 *China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, China-Ukraine Belt and Road Joint Laboratory on Materials Joining and Advanced Manufacturing, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Guangzhou 510650, China*)

(2 *State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract: By using femtosecond laser assisted etching technology, a grating structure with adjustable period, duty cycle and height is achieved on sapphire surface. It solves the problem of poor surface quality in femtosecond laser processing of hard and brittle materials, such as low processing accuracy caused by debris accumulation, and difficulty in preparing deep structures. The roughness of the sapphire grating structure was reduced from 78 nm (after direct laser writing) to 7 nm (after dry etching), and the sapphire microstructures with a period of 800 nm and a aspect ratio of 4 were fabricated. The femtosecond laser assisted etching technology can prepare a high smoothness grating on sapphire surface, and the result proves that this technology can significantly improve the diffraction efficiency of each diffraction order.

Key words: Femtosecond laser; Sapphire; Wet etching; Dry etching; Grating

OCIS Codes: 140.7090; 140.3390; 160.4670; 050.1950

基金项目:国家重点研发计划(No.2017YFB1104600),广东省基础与应用基础研究基金(No.2019B1515120081),广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项(No.2021GDASYL-20210103085)

第一作者:郑家鑫(1996—),男,硕士研究生,主要研究方向为飞秒激光微纳加工。Email: zhengjx19@163.com

通讯作者:高炳荣(1976—),女,副教授,博士,主要研究方向为飞秒激光微纳加工。Email: brgao@jlu.edu.cn

薛亚飞(1982—),男,高级工程师,博士,主要研究方向为激光焊接、超快激光加工。Email: xueyf@gwi.gd.cn

收稿日期:2021-04-15;录用日期:2021-06-16

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

光栅作为常用的光学元件之一,被广泛应用于光纤通信、光学传感及集成电路等^[1-8]方面。随着微光学领域^[9]的快速发展,为满足高温、高压等特殊领域集成器件的需求,对超硬材料光栅的精度和尺寸提出了更高的要求。且由于光学元件的表面质量大大影响了其光学性能。因而对加工光栅的表面质量要求也越来越高。然而,传统机械加工工艺加工精度低、热效应强,难以实现超硬材料微纳结构的制备。飞秒激光加工技术由于其具有超高的瞬时功率、较高的精度以及冷加工等特点,被广泛应用于多种硬脆材料的微纳加工。蓝宝石晶体具有高硬度、热稳定性强、透过率高(从紫外到中红外区)以及化学稳定性好等优良的物理化学性质,是常用的光学材料之一^[10-14]。飞秒激光直写蓝宝石,表面粗糙度较高,并且由于加工过程碎屑的影响,加工后的光栅衍射效率较低。且纳米级光栅和较深结构光栅的制备也成为一大难题。

为了解决上述问题,本文提出了飞秒激光辅助刻蚀工艺来提升微光学结构的性能。相较于掩膜后刻蚀的工艺,飞秒激光辅助刻蚀可实现高深宽比结构的有效制备,并且由于飞秒激光加工的灵活性,可轻易实现复杂三维结构的有效制备。通过飞秒激光直写出微纳结构,随后利用湿法刻蚀工艺和干法刻蚀工艺进一步提升结构的表面质量,以实现最终光学性能的提升。文中展示了光栅周期、占空比以及高度等参数的灵活调控。并利用飞秒激光改性辅助刻蚀的工艺,实现了纳米光栅和深结构光栅的有效制备。实验结果也表明了经飞秒激光改性辅助刻蚀制备出的光栅较激光直写后光栅的衍射效率得到了大幅提升。

1 工艺流程及原理

实验中使用 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ 的蓝宝石薄片,利用丙酮、乙醇和去离子水分别超声清洗10min,保证加工表面洁净。之后利用波长343 nm,重复频率为200 kHz,脉冲宽度280 fs的飞秒激光(Light Conversion)通过高数值孔径($\text{NA}=0.95, 40\times$)物镜紧聚焦,并配合三维压电位移平台(精度为1 nm, x,y 轴的行程为1.5 mm, z 轴的行程为100 μm),在蓝宝石表面激光直写光栅。利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对结构表面均方根粗糙度 R_q 值进行表征,此时光栅表面粗糙度较高。

研究表明,HF酸与非晶态蓝宝石会发生反应,不与晶态蓝宝石发生反应。而蓝宝石经飞秒激光作用后会由晶态转变为多晶或非晶态。因而可以使用HF酸溶液实现蓝宝石选择性刻蚀^[15-18]。基于此,利用激光直写蓝宝石光栅后结合湿法刻蚀工艺对激光作用区进行平滑处理,将激光直写后的蓝宝石结构置于20%的HF酸溶液中(20%指的是HF酸占总溶液的体积分数为20%),室温下刻蚀2 h。

为进一步消除激光直写过程中诱导出的蓝宝石纳米条纹,最后通过离子束刻蚀(IBED-70,北京瑞德高尔科技开发有限公司)对湿法刻蚀后的蓝宝石光栅进行进一步刻蚀,利用高温胶带将 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的样品粘贴在样品盘上,在离子能量400 eV,离子束流60 mA,氩气流量5 sccm的条件下,刻蚀1 h。最终得到具有较高表面平滑度的蓝宝石光栅结构制备(如图1)。

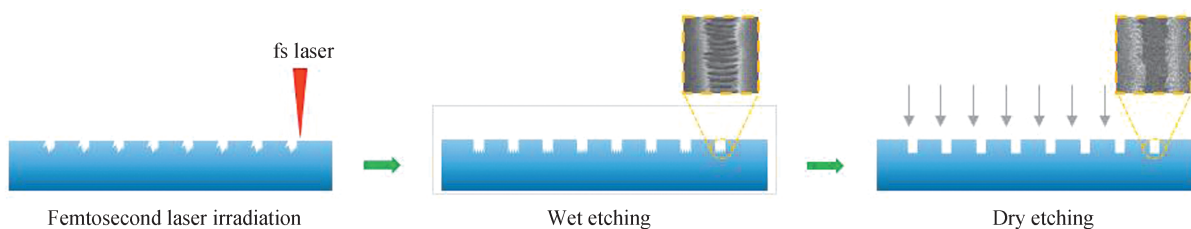


图1 加工过程原理图

Fig.1 Schematic diagram of the fabrication process

2 激光直写辅助刻蚀制备蓝宝石光栅

实验中,分别在蓝宝石表面制备了不同周期以及不同占空比的光栅结构,并对激光直写、湿法刻蚀和干法刻蚀后的结构进行了对比。

2.1 不同周期蓝宝石光栅

光栅为能够使入射光的振幅、相位产生周期性空间调制的光学元件。其最为重要的应用是做分光元件。决定光栅形貌的主要参数有光栅周期、光栅占空比以及光栅高度等。光栅方程可表示为

$$d \sin i + \sin \theta = m\lambda \quad (1)$$

式中, d 为光栅常数,即光栅周期; i 和 θ 分别为光线入射角和衍射角; m 为衍射级次($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$), λ 为入射光波长。从式(1)可知当入射光波长和入射角一定时,光栅周期决定了衍射角的大小。

实验中,制备了周期分别为 $2\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 的蓝宝石光栅结构。图2(a)~(c)分别对应不同周期蓝宝石光栅激光直写后的电镜照片,从图3可以看出激光直写后的蓝宝石表面碎屑较多,极难清洗,使得激光作用区粗糙度较大。将上述激光直写后的样品置于20%的HF酸溶液中,室温下刻蚀2 h后(图2(d)~(f)),光栅结构表面平滑,基本无碎屑,防止这些碎屑在后续的干法刻蚀过程中起到掩膜的作用而影响表面形貌。然而激光作用后的区域会有亚波长的周期性结构出现,称之为纳米条纹^[19-21]。最后对激光直写以及湿法刻蚀后的样品进行干法刻蚀,在离子能量400 eV,离子束流60 mA,氩气流量5 sccm的条件下,刻蚀1 h,如图2(g)~(i)所示,纳米条纹基本消除,结构较激光直写后基本无高度和形貌变化,且光栅表面质量较激光直写后得到大幅度提升。

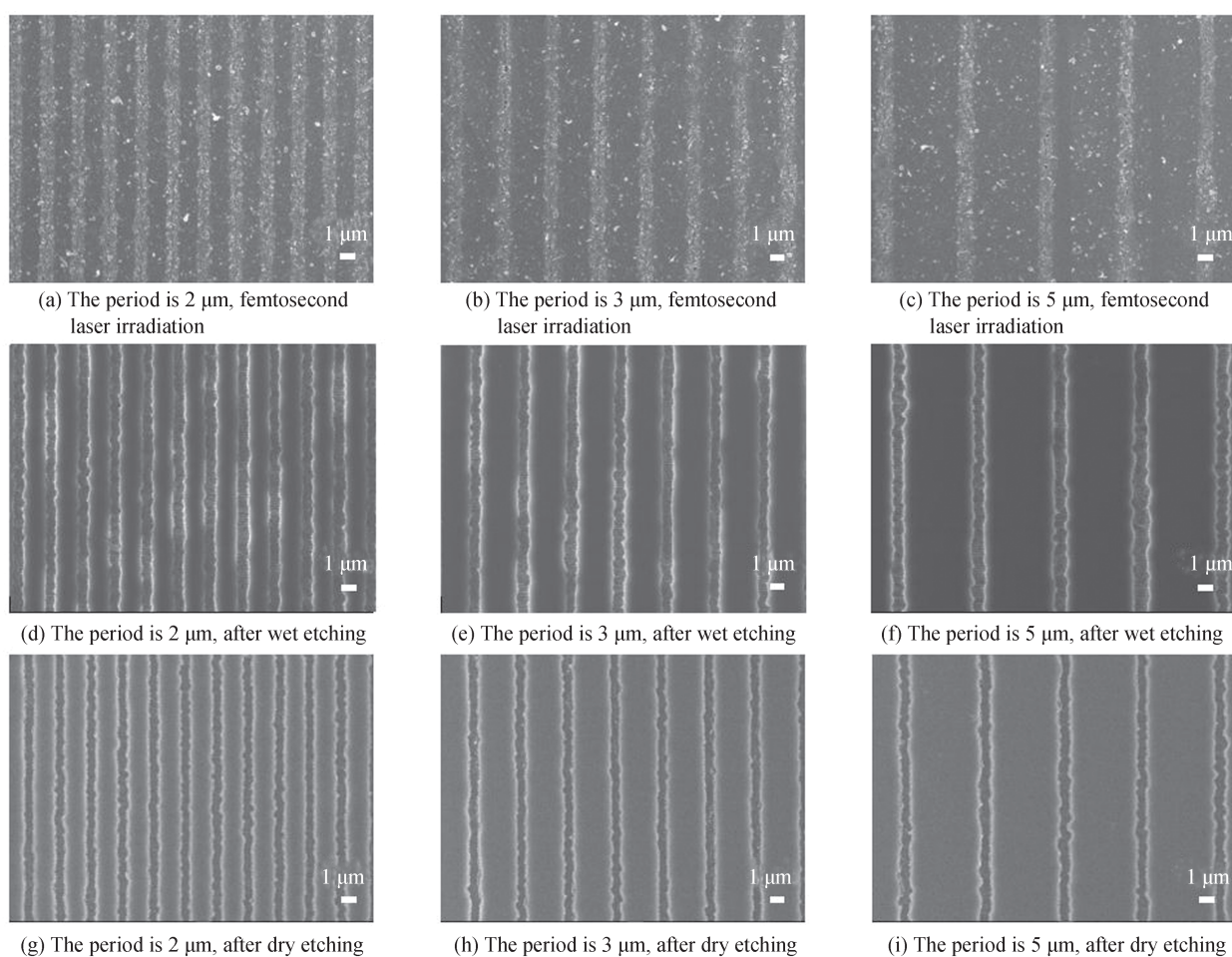


图2 不同周期蓝宝石光栅 SEM 图

Fig.2 SEM images of the sapphire gratings with different period

2.2 不同占空比蓝宝石光栅

影响光栅衍射效率的因素,除了结构表面质量之外,还包括光栅本身的占空比和高度等参数^[22]。其中占空比指的是光栅结构一个周期内光栅的突起宽度与周期宽度的比。光栅各级次衍射效率表示为

$$\begin{cases} \eta_0 = 1 - 2\rho(1 - \rho)(1 - \cos \Delta\phi) \\ \eta_{m \geq 1} = 1 / (m^2 \pi^2) (1 - \cos 2m\pi\rho)(1 - \cos \Delta\phi)' \end{cases} \quad (2)$$

式中, η_0 、 η_m 分别为0级和 m 级次的衍射效率; ρ 为光栅占空比; $\Delta\phi$ 为相位延迟, 表示为

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta n h}{\lambda} \quad (3)$$

式中, Δn 为光栅前后折射率差; h 为光栅的高度。从式(2)、(3)中可见不同占空比和不同高度的光栅其各级次衍射效率是不同的。

实验中, 制备了周期为 $3 \mu\text{m}$, 占空比依次为 $1/3$ 、 $1/2$ 及 $2/3$ 的蓝宝石光栅, 分别实现了未加工区域与加工区域宽度比为 $1/2$ 、 $1/1$ 以及 $2/1$ 光栅结构制备, 如图3(a)~(c)所示。从图中可以看出最终制备出的光栅表面质量较好, 同时说明了此工艺可实现不同占空比蓝宝石光栅的制备。

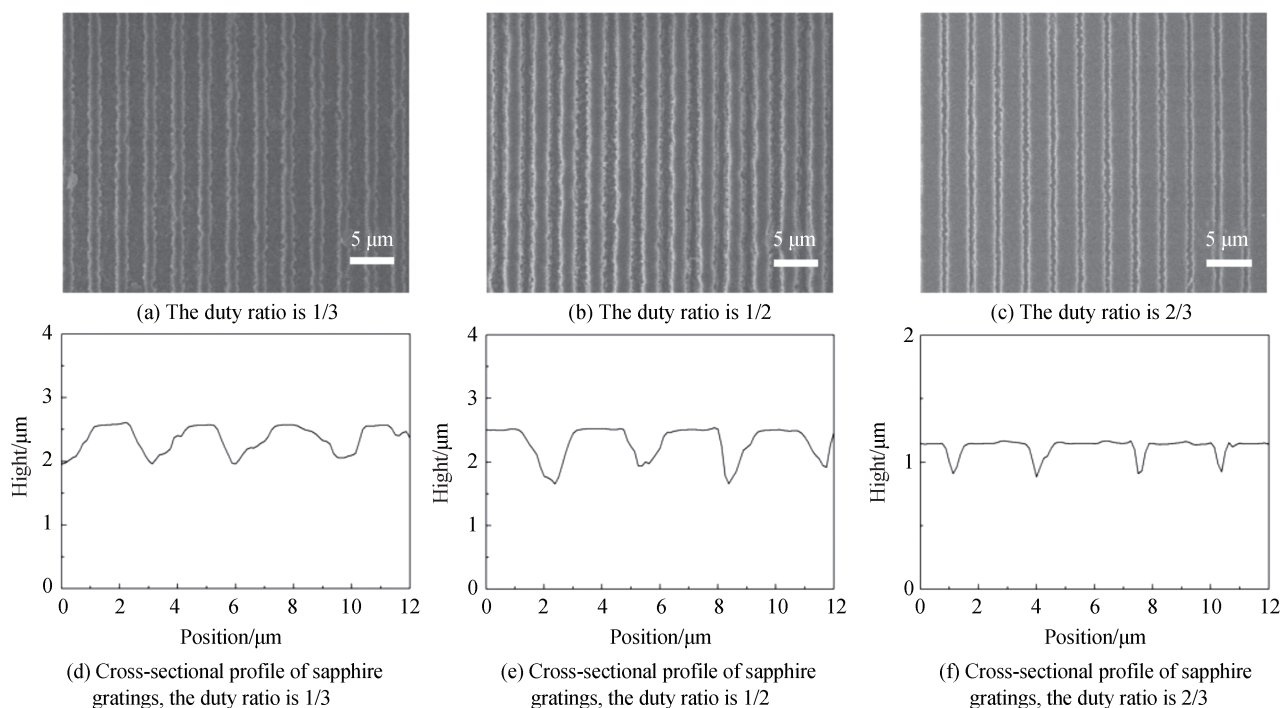


图3 不同占空比蓝宝石光栅SEM图及截面图

Fig.3 SEM images and cross-sectional profile of sapphire gratings with different duty cycles

2.3 蓝宝石纳米光栅及深结构制备

激光加工过程中碎屑的堆积会影响加工的精度和深度, 因而利用常规方法很难实现纳米光栅和较深光栅结构的制备。考虑氢氟酸溶液同激光作用后的非晶态蓝宝石反应, 而与晶态蓝宝石不反应, 本文利用飞秒激光改性辅助刻蚀工艺来解决这一问题。首先使用低于表面损伤阈值的飞秒激光对蓝宝石进行改性处理, 使激光从内部扫到表面, 得到蓝宝石表面改性光栅结构。随后利用湿法刻蚀工艺将改性区去除(40%的HF酸溶液中, 室温下刻蚀10 h。), 进而实现蓝宝石光栅的有效制备。

利用此工艺成功实现了蓝宝石表面纳米光栅和深结构的制备。由图4(a)可知, 制备的纳米光栅周期仅 800 nm , 且由于加工过程使用低功率改性后湿法刻蚀处理, 因而结构的表面较为平滑。纳米光栅的成功制备, 进一步展现了飞秒激光加工辅助刻蚀技术制备不同周期光栅的可行性。由于光栅的高度也是决定光栅衍射效率的因素之一。因而, 实验中实现了蓝宝石表面微结构的高度可调。图4(b)展示了不同高度的蓝宝石微结构, 且实现了深宽比为4的高深宽比结构的制备。借助此方法, 可实现不同高度蓝宝石光栅的制备。

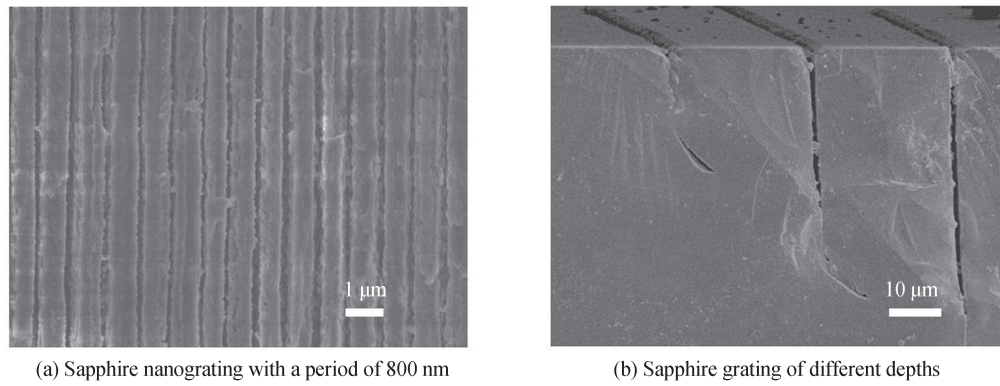


图4 蓝宝石纳米光栅和不同深度蓝宝石微结构的SEM图
Fig.4 SEM images of sapphire nano grating and microstructure of sapphire with different depth

3 蓝宝石光栅衍射效率表征

为了验证蓝宝石光栅的光学性能,对周期为 $3\ \mu\text{m}$ 的结构(图5(a))的衍射效果进行了测试。图5(a)是周期为 $3\ \mu\text{m}$ 激光直写-湿法刻蚀-干法刻蚀后的光栅SEM表征,经过刻蚀后的光栅表面平滑。图5(b)可以看出激光直写后光栅衍射级次较暗,随着后续的湿法、干法刻蚀的进行。光栅的衍射级次逐渐变亮,即光栅的衍射效率得到了提升。经计算得出光栅各级次衍射效率的值,并对工艺前后衍射效率进行比较。图5(c)是湿法以及干法刻蚀前后各级次光栅衍射效率的变化,可以明显看出激光加工辅助改性刻蚀制备出的蓝宝石光栅光学性能得到了大幅提升。同时对工艺过程中,蓝宝石光栅总衍射效率进行测量,计算激光直写后、激光直写-湿法刻蚀以及激光直写-湿法刻蚀-干法刻蚀后的蓝宝石光栅总衍射效率分别为73.3%、80%以及95.5%。因此除了各级次衍射效率有所提升外,其总衍射效率也是随着工艺进行逐步提升的。

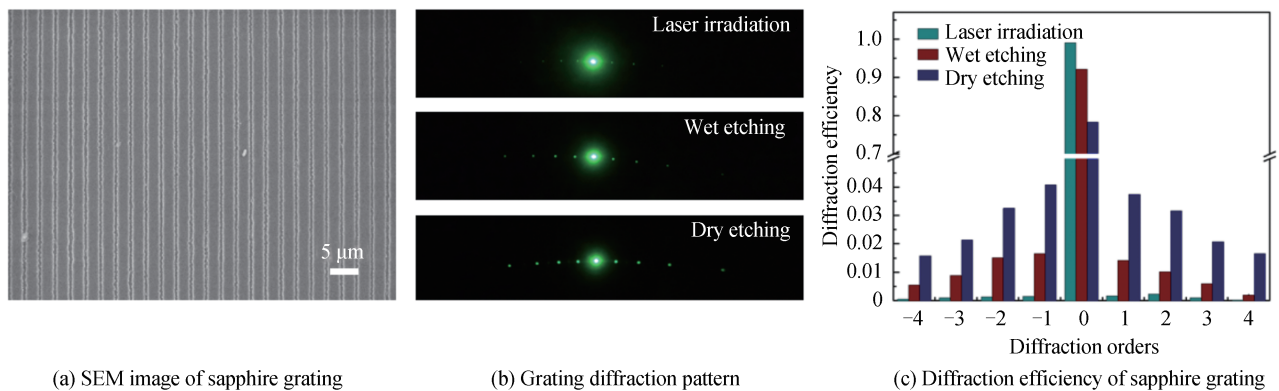


图5 蓝宝石光栅衍射结果测试对比及衍射效率图
Fig.5 Comparison of sapphire grating diffraction results and diffraction efficiency of sapphire grating

随后,利用原子力显微镜(AFM)对周期为 $5\ \mu\text{m}$ 激光直写后和激光直写-湿法刻蚀-干法刻蚀后的光栅结构进行了粗糙度以及高度的表征。在测量光栅粗糙度时,为保证数据准确,仅测量被激光作用区域的粗糙度。如图6(a)和(b)所示,激光直写后蓝宝石光栅粗糙度为78 nm。而激光直写-湿法刻蚀-干法刻蚀后的光栅结构粗糙度仅为7 nm,大大降低了光栅的表面粗糙度。且在实验过程中,光栅的高度基本无变化,如图6(c)和(d)。部分区域存在由于刻蚀过后碎屑的消失导致高度发生变化,但高度微小的变化对衍射效率的影响相较于表面质量的影响可忽略。进一步说明了飞秒激光辅助刻蚀技术制备形貌良好高平滑微光学元件的能力。

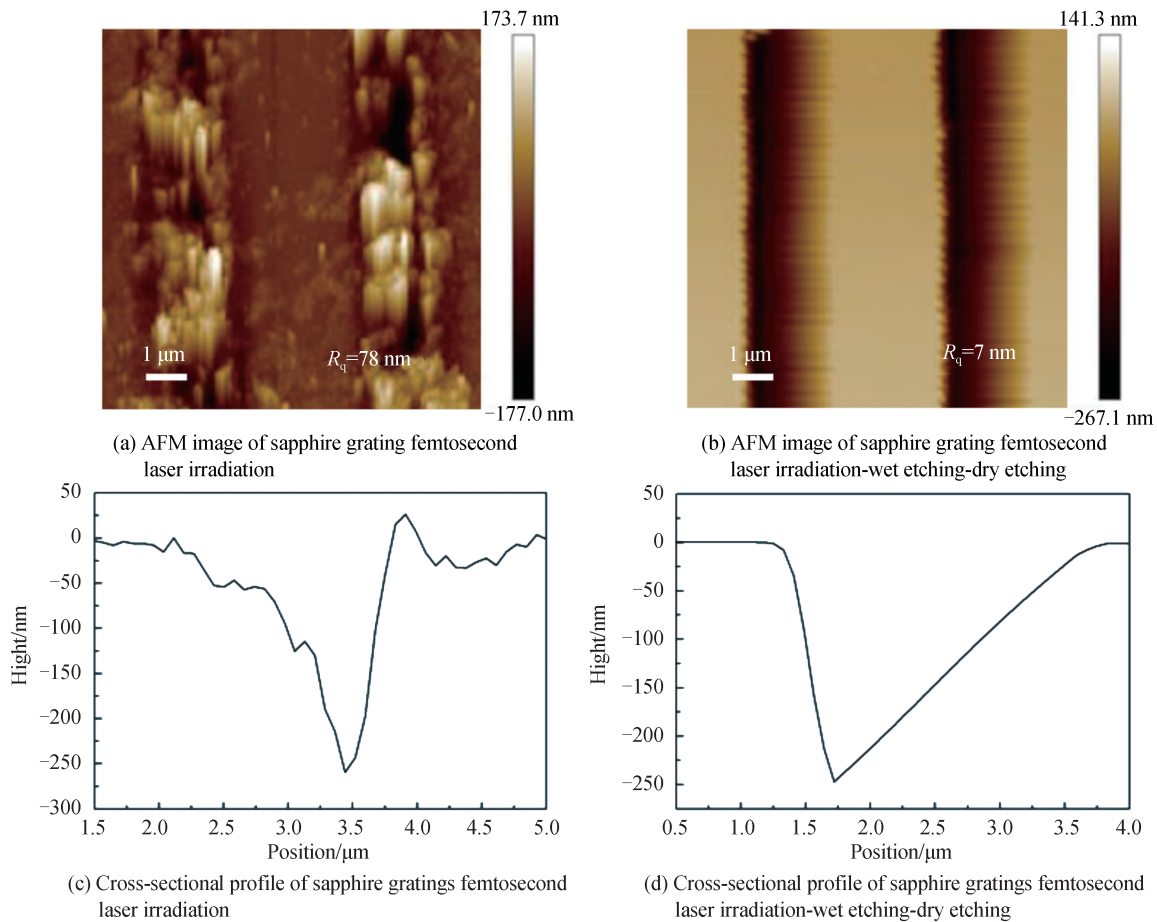


图6 蓝宝石光栅工艺前后粗糙度以及结构高度变化表征

Fig.6 Characterization of sapphire grating roughness and structural height changes before and after processing

4 结论

通过飞秒激光加工辅助刻蚀技术,在蓝宝石表面实现了不同周期、占空比及高度可调的光栅结构。解决了飞秒激光加工后表面质量较差,以及碎屑堆积导致的加工精度降低和难以制备深结构的问题。将蓝宝石光栅结构粗糙度从78 nm(激光直写后)降低到了7 nm(激光直写-湿法刻蚀-干法刻蚀后),制备出了周期为800 nm的光栅,以及深宽比为4的蓝宝石微结构。并通过测试证明了此工艺对光栅各级次衍射效率的大幅提升。本文研究验证了飞秒激光加工辅助刻蚀技术制备蓝宝石表面高平滑光栅的能力,为蓝宝石表面微纳结构的加工提供了一种新途径。

参考文献

- [1] YANG Y F, CAO Y, TONG Z R, et al. Experimental study on etched micro-structured fiber Bragg grating[J]. Applied Mechanics & Materials, 2011, 130-134:4061-4064.
- [2] LIU Kaijun, LUO Binbin, ZOU Xue, et al. Sensitivity-enhanced vibration sensor based on thin-cladding excessively tilted fiber gratings[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(2): 0206004.
刘开俊, 罗彬彬, 邹雪, 等. 基于薄包层极大倾角光纤光栅的灵敏度增强型振动传感器[J]. 光子学报, 2021, 50(2): 0206004.
- [3] JIA Zhenan, YANG Kaiqing, ZHAO Xianfeng, et al. A new FBG thermal liquid flow sensor[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(2): 0206002.
贾振安, 杨凯庆, 赵显锋, 等. 一种新型FBG热式液体流量传感器[J]. 光子学报, 2021, 50(2): 0206002.
- [4] WANG Hongliang, SONG Juan, FENG Dequan, et al. High temperature-pressure FBG sensor applied to special environments[J]. Editorial Office of Optics and Precision Engineering, 2011, 19(3): 545-551.
王宏亮, 宋娟, 冯德全, 等. 应用于特殊环境的光纤光栅温度压力传感器[J]. 光学精密工程, 2011, 19(3): 545-545.
- [5] BONEFACINO J, TAM H Y, GLEN T S, et al. Ultra-fast polymer optical fibre Bragg grating inscription for medical

- devices[J]. *Light Science & Applications*, 2018, 7(3): 17161-17161.
- [6] STIHLER C, JAUREGUI C, TÜNNERMANN A, et al. Modal energy transfer by thermally induced refractive index gratings in Yb-doped fibers[J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(5):563-574.
- [7] CAO Liangcai. Imaging spectral device based on multiple volume holographic gratings[J]. *Optical Engineering*, 2004, 43(9):2009-2016.
- [8] NEE I, BEYER O, MÜLLER M, et al. Multichannel wavelength-division multiplexing with thermally fixed Bragg gratings in photorefractive lithium niobate crystals[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003, 20(8): 1593-1602.
- [9] ZHAO R, HUANG L, WANG Y. Recent advances in multi-dimensional metasurfaces holographic technologies [J]. *Photonix*, 2020, 1(1): 1-24.
- [10] ZOU X, ZHENG G, YUAN Q, et al. Imaging based on metalenses[J]. *Photonix*, 2020, 1(1): 1-24.
- [11] KONG C, PILGER C, HACHMEISTER H, et al. High-contrast, fast chemical imaging by coherent Raman scattering using a self-synchronized two-colour fibre laser[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 1-12.
- [12] LIU X Q, YANG S N, YU L, et al. Rapid engraving of artificial compound eyes from curved sapphire substrate [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(18):1900037.
- [13] LIU X Q, YU L, CHEN Q D, et al. Sapphire concave microlens arrays for high-fluence pulsed laser homogenization[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2019, 31(20):1615-1618.
- [14] LI Q K, YU Y H, WANG L, et al. Sapphire-based fresnel zone plate fabricated by femtosecond laser direct writing and wet etching[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(12): 1290-1293.
- [15] JUODKAZIS S, NISHIMURA K, MISAWA H, et al. Control over the crystalline state of sapphire [J]. *Advanced Materials*, 2010, 18(11):1361-1364.
- [16] CAPUANO, POHL R M, et al. Morphology of single picosecond pulse subsurface laser-induced modifications of sapphire and subsequent selective etching[J]. *Optics Express*, 2018, 26(22): 29283-29295.
- [17] CAO Xiaowen, LU Yiming, FAN Hua, et al. Wet-etching-assisted femtosecond laser holographic processing of a sapphire concave microlens array[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(32):9604-9608.
- [18] JUODKAZIS S, NISHIMURA K, MISAWA H, et al. Control over the crystalline state of sapphire [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1361-1364.
- [19] SHIMOTSUMA Y, KAZANSKY P G, QIU J, et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91:247405.
- [20] WANG L, CHEN Q D, CAO X W, et al. Plasmonic nano-printing: large-area nanoscale energy deposition for efficient surface texturing[J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(12): e17112-e17112.
- [21] LI Z Z, WANG L, FAN H, et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 1-7.
- [22] LI Q K, LU Y M, HUA J G, et al. Multilevel phase-type diffractive lens embedded in sapphire [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(19): 3832-3835.