文章编号: 1672-8785(2016)08-0007-08

基于纳米压印的超材料近红外 吸收器的制备研究

姜祎祎^{1,2} 张 斌^{1,2} 杜 磊^{1,2} 程纪伟^{1,3} 唐伟伟^{1,2} 陈 刚¹ 郝加明¹ 王兴军¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室,上海 200083;

2. 中国科学院大学,北京 100049;

3. 上海理工大学, 上海 200093)

摘 要: 超材料吸收器的高吸收率源于表面金属颗粒与介质层之间产生的局域等离激 元共振以及由金属颗粒 - 介质层 - 金属反射层构成的微腔所导致的共振吸收。其吸收特 性与金属颗粒的尺寸、形貌和介质层的材料和厚度密切相关。设计优化了一个在近红 外波段 1.2 µm 处具有近完美吸收的超材料吸收器。以该设计为蓝图,利用纳米压印技 术制备了一系列具有不同介质层厚度的器件,并利用红外反射谱定量研究了这些器件 的吸收特性。实验结果证实,用纳米压印技术制备的超材料器件具有工艺可靠性好、 加工精度高等优点。实验测得的吸收率变化趋势与理论预期相符,吸收率较高。 关键词:超材料吸收器,LSPR;纳米压印

中图分类号: TN214 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.08.002

Study of Fabrication of Metamaterial Near-infrared Absorber Based on Nanoimprint Lithography

JIANG Yi-yi ^{1,2}, ZHANG Bin ^{1,2}, DU Lei ^{1,2}, CHENG Ji-wei ^{1,3}, TANG Wei-wei ^{1,2}, CHEN Gang ¹, HAO Jia-ming ¹, WANG Xing-jun ¹

 National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
 University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The high absorptivity of metamaterial absorbers originates from the local surface plasmon resonance (LSPR) in the interface between metal nanoparticles and dielectric medium as well as the resonant absorption induced by the micro-cavity composed of a metal nanoparticle layer, a dielectric medium layer and a metal reflector layer. The absorbance of a metamaterial absorber is closely related to the size and shape of nanoparticles and the material and thickness of dielectric medium. A metamaterial absorber which has nearly perfect absorption at the wavelength of 1.2 μ m in the near infrared waveband is designed and optimized. Taking this design as a blueprint, a series of devices with different dielectric medium thicknesses are prepared by using the nanoimprint lithography (NIL). The absorption properties

收稿日期: 2016-04-13

基金项目:国家自然科学基金项目(61474130)

作者简介:姜**祎祎**(1991-),女,浙江江山人,硕士,主要从事基于纳米压印技术的光电器件制备研究。 E-mail: jiang11@mail.sitp.ac.cn

of these devices are studied quantitatively by using the reflection absorption spectroscopy. The experimental results show that the metamaterial devices prepared by NIL have the advantages of good process reliability and high machining precision. The absorption change trend measured in experiment is consistent with the theoretical expectation and the absorption is high.

Key words: metamaterial absorber; local surface plasmon resonance; nanoimprint lithography

0 引言

超材料的优异性能来源于人工设计的周期 性阵列结构,其结构尺寸一般小于应用波长。 超材料吸收器是超材料的一个典型应用,是利用 有效介电常数和磁导率的损耗来制备的高电磁 波吸收器件,可作用于无线电、微波、太赫兹、 红外,甚至是可见光波段^[1],应用包括光电探 测、太阳能发电、传感器和红外伪装等。

研究表明,基于局域等离激元共振 (Local Surface Plasmon Resonance, LSPR) 的完美红外吸收器与金属的尺寸、形状和其周围的介质层有关^[2]。LSPR 发生在介电常数相反的两种材料的界面处。在入射光的激发下,金属纳米颗粒中的电荷发生集体振荡,这种集体振荡称为局域等离激元共振。在共振频率处,金属纳米颗粒对光的吸收最强,显示近场幅度增强。本工作中,我们设计了一种"Au 纳米颗粒 -SiO₂-Au 反射层"的局域等离激元 - 微腔结构,在某一特定波长处对光有近乎完美的吸收,这种高吸收来源于金颗粒与连续金膜前面的近场等离激元耦合的变化^[3]。

对于红外超材料吸收器,周期性结构的尺 寸要小于红外波长。目前微纳结构的制备方法 主要有紫外光刻、电子束曝光 (Electron Beam Lithography, EBL)、极紫外光刻 (Extreme Ultraviolet Lithography, EUV)和纳米压印 (Nanoimprint Lithography, NIL)等。紫外光刻的分辨率较低, 无法做到纳米尺度的结构,而 EBL 与 EUV 的成 本颇高,且 EBL 的效率低、耗时。纳米压印作 为使用机械接触来制备结构的微纳加工方法,其 原理是,利用加热或辐照等方法使得模板上的 结构固化到聚合物薄膜上,再通过刻蚀工艺,将 聚合物薄膜上的结构转移到衬底上。它具有高 效率、低成本的特点以及可大面积制备和直接继 承模板的高分辨率优点,因此在制备红外超材 料吸收器方面具有重要的应用前景。所以,我们 选择紫外纳米压印技术 (Ultra Violet Nanoimprint Lithography, UV-NIL)来制备以上的结构。我们制 备了介质层厚度不同的红外超材料吸收器,并 利用反射谱测量了其在近红外波段的吸收率。 最后通过实验验证了数值仿真设计结果,该结 果基本达到了我们所需的分辨率及高效率的要 求。

1 结构设计

所设计的红外超材料吸收器结构如图 1 所 示。顶层为金圆盘周期性阵列,直径为200 nm, 周期为 500 nm, 厚度为 30 nm。中间层金膜的厚 度为 150 nm, 大于入射光的透射深度, 因此透 射率为0,可将其视为反射层。两层金膜之间使 用SiO₂作为电介质层,因为SiO₂在我们所研究 的近红外波段没有吸收,其厚度变化范围设计 在14~44 nm 之间。衬底为石英玻璃。我们使用基 于有限元法 (Finite Element Method) 的 COMSOL MULTIPHYSICS 软件进行二维建模,几何模型 如图 1(b) 所示。实际测量环境是通过添加空气 层来模拟的。波长计算范围为 0.6~1.6 µm, 光线 沿负 z 轴入射。在此需要做准静态近似^[4],设 光与纳米金属颗粒之间的相互作用远小于入射 光波长,这样光的电场可视为常数。金膜和 SiO2 介质层的折射率 n 与消光系数 k 都使用 L. Gao 等人[5,6] 提供的数据。衬底石英玻璃的折射率为 1.4585



图 1 结构设计: (a) 3D 视图; (b) 2D 模型

2 基于紫外纳米压印的样品制备工艺

实验采用苏州光舵公司制备的热压印与紫 外压印一体机的紫外纳米压印模式制备纳米金 圆盘结构,这主要因为是 UV-NIL 易脱模且不需 要加热,可避免热压印中受热受力产生变形的 问题^[7]。具体实验流程如图 2 所示。



图 2 实验流程: (a) 涂胶; (b) PDMS 压印; (c) 紫 外曝光; (d) 脱模; (e) 刻蚀; (f) 沉积 Au; (g) lift-off

(1)模板制备:使用电子束曝光技术在硅片 上制备模板,结构为与图1金圆盘对应的凹圆 柱,圆柱的深度为100 nm,直径为200 nm, 周期为500 nm。由于硅模板不透光并且容易损 坏,因此使用 polydimethylsiloxane(PDMS) 复制硅 模板上的结构以进行下一步的压印^[8]。使用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氯硅烷 (C₁₀H₄Cl₃F₁₇Si) 对硅模板进行抗粘连处理^[9],然后将 PDMS 浇 筑在硅模板上。固化脱模后,即在 PDMS 上复制 硅模板的结构。

(2) 基底制备:使用电子束蒸发的方法在 JGS1 石英玻璃上沉积厚度为 150 nm 的 Au, 使用磁控溅射在 Au 上沉积 6 种不同厚度的 SiO₂ 薄膜。经椭偏仪测量, SiO₂ 的厚度分别为 16.5 nm、 20.3 nm、 26.9 nm、 31.1 nm、 32.8 nm 和 40.4 nm。

(3) 在清洗过并烘干的衬底上旋涂 200 nm 厚 的 LOR 胶 (lift-off resist), 经 95 ℃热板烘烤 5 min 后,再旋涂一层 UV 胶,如图 2(a) 所示。根据模 板的几何结构计算,当残胶最薄(也就是0,实 际上不可能为 0) 时, UV 胶的旋涂厚度为 78 nm 左右。 UV 胶是一种掺有 Si 的紫外固化纳米压 印胶, 其特点是耐刻蚀, 不溶于有机溶剂。因此 我们采用两层胶工艺^[10],以LOR胶作为转换 层。由于 LOR 易溶于丙酮等有机溶剂,这种工 艺适合做金属剥离 (lift-off)。 随后将 PDMS 模板 贴于涂胶的基底上(图 2(b)),置于紫外灯下照 射 5 min(图 2(c))。脱模后得到了图 2(d) 所示的 结构,但 UV 胶底部剩余了一些残胶,这是纳米 压印工艺的一个缺点。图 3 为压印后胶的 AFM 形貌图,可以看出孔径与模板相同,只是孔深稍 变浅,这是因为 PDMS 较软, 压印时容易变形。



图 3 压印后的 AFM 图

(4) UV 残胶会阻碍下一步工艺,必须去除。 由于残胶含硅,非常耐 O₂ 刻蚀,因此我们使用 氟化气体进行干法刻蚀将其去除。仪器为 Trion 公司的 Phantom III 反应离子刻蚀 (RIE) 机,经过 多次实验,最终选择 CHF₃ 和 O₂ 作为反应气体 来去除 UV 残胶。刻蚀条件为: CHF₃ 2 sccm, O₂ 10 sccm,功率为 20 W,压强为 50 mT。刻蚀 速率约为 0.8 nm/s。随后以 UV 胶作为掩膜,以 O₂ 作为反应气体来刻蚀 LOR 胶,条件为: O₂ 20 sccm,功率为 50 W,压强为 50 mT。刻蚀速 率约为 3 nm/s。LOR 胶的刻蚀时间稍微加长以 形成 undercut 的结构,如图 2(e) 所示。

(5) 使用 Kurt J. Lesker PVD 75 电子束蒸发 设备沉积 30 nm 厚的 Au(图 2(f)),随后使用丙酮 进行超声剥离 (图 2(g)),基底上就留下了 Au 圆 盘阵列。

3 仿真设计与实验验证

3.1 仿真设计

10

使用 COMSOL 计算了厚度范围为 14~44 nm、步长为 3 nm 的 SiO₂ 的反射与透射谱, 其吸收谱如图 4 所示。高吸收来自于金颗粒与介 质层之间的局域表面等离激元共振,吸收最大处 的频率即为等离激元共振频率。SiO₂ 对 0.6~1.6 µm 波长的光没有吸收。可以看出,随着介质层厚 度的增加,其吸收峰向短波方向移动,如图 5 所 示。该结果与前人的研究结果一致^[11]。当 SiO₂ 的厚度为 20 nm 时,吸收达到最大(大于 99%), 可实现光的近乎完美的吸收,此时吸收波长为 1.181 µm。

图 6(a) 显示了在该波长处的电场分布与极 化,表面的颜色分布表示电场的振幅,箭头表示 极化矢量^[11]。可以看出,金颗粒表面的电场增 强,并沿着金属 – 介质层的界面迅速减小,这就 是局域等离激元的特点。图 6(b) 显示了该波长 处的平均电阻热,损耗为欧姆损耗,且大部分产 生在金颗粒与金膜中。该结果与以前的研究一 致^[3]。







图 5 共振波长对应的 SiO₂ 厚度

3.2 实验结果

图 7 为在上述六种厚度的 SiO₂ 基底上制备 的金圆盘周期性阵列的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图。直径稍有不 同,这是因为在使用 RIE 进行刻蚀的时候, 腔体 中不同位置的刻蚀速率有差异, 导致 LOR 胶的 孔径不同。介质层的厚度与金的直径的对应关 系分别为 16.8 nm~204 nm 、 20.3 nm~195 nm 、 26.9 nm~190 nm 、 31.1 nm~204 nm 、 32.8 nm~194 nm 、 40.4 nm~204 nm 。



图 6 在介质层厚度为 20 nm、波长为 1.181 μm 处的 (a) 电场分布与极化,表面颜色分布表 示电场的振幅,箭头表示极化矢量和 (b) 平均电阻热

红外

在进行反射谱测试时,使用溴钨灯作为白 光光源。用 Mitutoyo 公司产的 100 倍近红外远场 校正物镜将光聚焦到样品表面,并通过该物镜 收集信号,然后通过单色仪分析光谱。分别使用 Si 探测器和 InGaAs 探测器测量了 0.6~1.1 µm 和 1~1.6 µm 波长范围的反射谱,计算处理后的吸 收谱如图 8(a) 所示。为了分析测试结果,我们按 实际金圆盘的直径使用 COMSOL 模拟计算了其 吸收,结果如图 8(b) 所示。图 8(c) 分别画出了 图 8(a) 与图 8(b) 的共振波长与介质层厚度的关 系。通过比较可以发现,两者吸收峰的移动规律 比较一致,实验中的吸收峰相比计算结果产生



图 7 金圆盘的 SEM 图



图 8 (a) 实验吸收谱数据; (b) 仿真计算结果, 金盘的直径为 SEM 测量数据; (c) (a) 和 (b) 中 吸收峰处波长与介质层厚度的关系; (d) 仿真计算结果, 金盘的孔径为 200 nm

了蓝移,这可能是由于 COMSOL 中使用的金与 二氧化硅的介电常数与我们制备的有偏差所造 成的。另外,实验中的吸收率较低,可能是因为 金圆盘的形状并不是完美的圆柱形。这两种差异 都在可接受的误差范围内。对比理想的情况(每 个金盘的孔径都为 200 nm),如图 8(d)所示,可 以发现,该结构对金属颗粒的尺寸非常敏感。当 金盘的直径减小时如 26.9 nm~190 nm 基片,吸 收峰会蓝移,反之如 31.1 nm~204 nm 基片,则会 红移。这也与以前的研究一致^[3]。

4 总结

对于材料或器件的研究,大部分集中于减 小其损耗,如光子晶体等。但利用超材料的损耗 部分可以吸收入射电磁波这一点可以制造超材 料强吸收器。超材料吸收器的结构大部分是金属 膜-介质层-金属微纳颗粒,其吸收的原理基于 局域等离激元共振。在共振频率处,吸收达到最 大,可接近100%。结合颗粒的形状尺寸和介质层 参数,可调节吸收器,以达到最佳性能。本文根 据以前科研人员的研究结果,使用 COMSOL 软 件模拟计算了一种超材料近红外完美吸收器。其 吸收峰会随着介质层厚度的增加而蓝移,在 20 nm 介质层厚度处,吸收达到最大,接近完美吸 收,其吸收波长为 1.181 μm。

目前,大部分有关超材料吸收器的制备工 作都是针对某一特定介质层的厚度进行的。我们 利用紫外纳米压印技术制备了一系列不同介质 层厚度的吸收器。在实验中验证了吸收峰随介 质层厚度的变化规律。UV-NIL 法由于具有高分 辨率、低成本和高效率的优点,被选择作为制备 超材料吸收器的方法。实验结果基本与模拟计算 一致,随着介质层厚度的增加,共振波长蓝移。 共振频率和最大吸收率与理论计算没有完全吻 合,但也在可接受的误差范围内。不能完全吻合 的原因是金属及介质层的参数与我们实验中的 有些差别以及金属纳米颗粒的形状不是完美的 圆柱。

致谢

本工作得到了国家自然科学基金 (61474130)、中科院百人计划以及科技部"973" 计划 (2012CB619200)的支持。并衷心感谢颜全 同学在刻蚀工艺中提供的帮助。特此鸣谢。

参考文献

- Landy N I, Sjuyigbe S, Mock J J, et al. Perfect Metamaterial Absorber[J].*Physical Review Letters*, 2008,100(20):1586–1594.
- [2] Liu N, Mesch M, Weiss T, et al. Infrared Perfect Absorber and Its Application as Plasmonic Sensor[J]. Nano Lett., 2010,10(7):2342–2348.
- [3] Hao J, Wang J, Liu X, et al. High Performance Optical Absorber Based on a Plasmonic Metamaterial[J]. Applied Physics Letters, 2010,96(25):251104– 251104.
- [4] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence

of Size, Shape, and Dielectric Environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(3):668–677.

- [5] Gao L, Fabien L. Exploitation of Multiple Incidences Spectrometric Measurements for Thin Film Reverse Engineering[J]. Optics Express, 2012,20(14):15734– 15751.
- [6] Gao L, Lemarchand F, Lequime M. Comparison of Different Dispersion Models for Single Layer Optical Thin Film Index Determination[J]. *Thin Solid Films*,2011,**520**(1):501–509.
- [7] 魏玉平,丁玉成,李长河.纳米压印光刻技术综述
 [J]. 制造技术与机床, 2012,15(8):87-94.
- [8] Choi W. A Soft-imprint Technique for Submicronscale Patterns Using a PDMS Mold[J]. Microelectronic Engineering, 2004,73-74:178–183.
- [9] Farshchian B. 3D Integration of Micro and Nanostructures into Bioanalytical Devices [D]. Baton Rouge: Louisiana State University, 2013.
- [10] Bergmair I, Hackl W, Losurdo M, et al. Nanoand Microstructuring of Graphene Using UV-NIL[J].Nanotechnology,2012,23(33):4583-4586.
- [11] Lvque G, Martin O J F. Tunable composite nanoparticle for plasmonics[J].Optics Letters, 2006,31(18):2750-2752.

新闻动态 News

美国洛克希德·马丁公司研制出 新式微型制冷机

据 www.lockheedmartin.com 网站报道,

美国洛克希德·马丁公司最近研制出了一种用 于帮助红外传感器快速启动的新式微型制冷机 (见图1)。在从空间观测到武器瞄准的众多红外 传感平台上,制冷机都是一种标准构件。该公司 此次推出的这种新的高度紧凑型产品则可实现 更短的响应时间和更小的封装体积。

相关人员表示,这种具有快速制冷性能的微型制冷机可以确保军方配备从导弹到被动传感器的快速反应系统。与目前的同类系统(12~15min)相比,该制冷机对红外传感器的制冷时间只需3min,这在命悬一线之时是至关重要的。

诸如星载传感器和相机之类的尖端装置需 要被冷却到低温(甚至低至-195℃)下来对相应 目标进行探测。与标准的微型制冷机相比,这种 制冷机虽然采用了相同的小型压缩机,但是其 冷头仅有54mm长,这比先前模型缩短了一半 多。另外,该制冷机的重量也只有320g,即使 在用于紧凑的手持式武器系统以及立方体卫星 等小型卫星时,其性能表现依然非常强劲,而且 设计寿命均可达到十年之久。



图1 新式微型制冷机的实物图 □ 岳桢干