

文章编号 1004-924X(2017)12-3034-07

## 基于柔性纳米压印工艺制备中红外双层金属纳米光栅

褚金奎\*, 康维东, 曾祥伟, 张 然

(大连理工大学 机械工程学院 辽宁省微系统研究中心重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**用纳米压印工艺制备红外金属光栅时,硬模板压印极易造成光栅结构缺陷致使光栅性能下降。本文采用柔性纳米压印工艺作为替代方法制备了适合在 3—5  $\mu\text{m}$  波段工作,高度为 100 nm,上下金属层厚为 40 nm 的双层金属纳米光栅,其光栅结构参数为:周期 200 nm,线宽 100 nm,深宽比 1 : 1。该方法采用热纳米压印工艺将母模板光栅结构复制到 IPS (Intermediate Ploymer Sheet) 材料上,制作出压印所需软模板;随后通过紫外纳米压印工艺将 IPS 软模板压印到 STU-7 压印胶,得到结构完整均匀的介质光栅;最后在介质光栅上垂直热蒸镀金属铝,完成中红外双层金属纳米光栅的制备。对所制备光栅进行了测试,结果表明,所制备光栅在 2.5~5  $\mu\text{m}$  波段的 TM 偏振透射率超过 70%,在 2.7~5  $\mu\text{m}$  波段的消光比超过 30 dB,在 2.72~3.93  $\mu\text{m}$  波段的消光比超过 35 dB,显示了优异的消光比特性和偏振特性。该研究结果在红外偏振探测、红外偏振传感等方面具有潜在应用。

**关键词:**纳米光栅;中红外光栅;金属光栅;柔性纳米压印;IPS(Intermediate PloymerSheet);热蒸镀

**中图分类号:**TN214;O436.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172512.3034

## Fabrication of bilayer metallic nano gratings in mid-infrared region based on flexible nanoimprint lithography

CHU Jin-kui\*, KANG Wei-dong, ZENG Xiang-wei, ZHANG Ran

(Key Laboratory for Micro/Nano Technology and Systems of Liaoning Province, School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

\* Corresponding author, E-mail: chujk@dlut.edu.cn

**Abstract:** In nanoimprint lithography of infrared metallic gratings, the grating structure is easily damaged by hard template nanoimprint lithography and their polarization characteristics would be reduced. This paper proposes a flexible nanoimprint lithography as the alternative method to fabricate the bilayer metallic nano grating with a height of 100 nm and a thickness of 40 nm. The grating is suitable for working at 3—5  $\mu\text{m}$  and its main parameters are the period in 200 nm, line width in 100 nm, and the aspect ratio in 1 : 1. In fabrication, the master template grating structure was copied to the Intermediate PloymerSheet (IPS) material by thermal nanoimprint lithography to obtain IPS soft template for the embossing. Then, the IPS grating structure was transferred to the STU-7 resist by UV-embossing lithography to get the dielectric grating with complete and uniform structure. Finally, Al was deposi-

收稿日期:2017-08-30;修订日期:2017-09-14.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51675076, No. 51505062);国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 51621064);中央高校基本科研业务费(No. DUT17GF109, DUT16TD20);联合基金资助项目(6141B08100303)

ted on this grating by vertical thermal evaporation, and the mid-infrared bilayer metallic nano grating was successfully fabricated. The fabricated grating was tested. The results show that the transverse magnetic transmittance of this mid-infrared bilayer metallic nano grating is greater than 70% in the 2.5–5  $\mu\text{m}$ , and its extinction ratio is more than 30 dB in the 2.7–5  $\mu\text{m}$ , especially it is greater than 35 dB in the 2.72–3.93  $\mu\text{m}$ , showing excellent extinction ratio and polarization characteristics. These results demonstrate that the grating fabricated here has potential applications in infrared polarization detection and infrared polarization sensing.

**Key words:** nano grating; mid-infrared grating; metallic grating; flexible nanoimprint lithography; IPS(Intermediate PloymerSheet); thermal evaporation

## 1 引言

随着红外光学与纳米制造技术的发展,红外金属纳米光栅因具有独特的光学特性而得到人们越来越多的关注。红外金属纳米光栅周期远小于入射波长,在较宽波段可以呈现良好的偏振特性,能够同时实现 TM 偏振(电矢量垂直于光栅方向)的高透射和 TE 偏振(电矢量平行于光栅方向)的高反射。由于具有偏振敏感性良好,体积小、结构紧凑、易与其他光学器件集成等特点,红外金属纳米光栅成为红外偏振成像<sup>[1]</sup>、红外夜视分析<sup>[2]</sup>、红外光谱分析<sup>[3-4]</sup>等领域的研究热点。然而,由于加工工艺及制作成本的限制,制作具有良好性能的红外金属光栅仍具有一定的难度。

近几年来,红外金属纳米光栅在性能、制备和应用等方面取得了长足的进步和发展。研究人员采用多种微纳加工工艺实现了红外光栅结构的制备。其中,最具有代表性的制备工艺有光刻工艺(如干涉光刻工艺<sup>[5-6]</sup>、电子束光刻工艺<sup>[7]</sup>)和纳米压印工艺<sup>[8-11]</sup>。光刻工艺中,干涉光刻工艺具有较高的加工精度,但大面积光刻时均匀性要求较高;电子束光刻工艺加工精度高,可以制作任意图形结构,但大面积光栅结构制备成本较高。相比之下,纳米压印工艺具有高分辨率、高产量和低成本等特点,已成为纳米结构图形的重要制备手段。通过将模板压印到压印胶上,模板上的纳米结构图形可以直接复制到基底上,极大地降低了光栅制作的工艺难度和成本。2011年,Yamada等<sup>[8]</sup>使用纳米压印工艺制备了周期为 500 nm 的单层金属光栅,该光栅在 5~9  $\mu\text{m}$  红外波段的 TM 偏振透射率超过 60%,在 3.5~11  $\mu\text{m}$  红外波段的消光比超过 20 dB;随后为进一步提高偏振特性,

在原光栅结构参数不变的基础上,通过增加蒸镀金属层厚度,使得光栅在 5.4  $\mu\text{m}$  处的消光比增加到 27 dB<sup>[9]</sup>。2013年,Zheng等<sup>[10]</sup>使用该工艺制备了具有高深宽比的单层金光栅,并研究了它在中红外波段的传感特性,但并未对光栅性能进行分析。2016年,Yamada等<sup>[11]</sup>制备了周期为 400 nm、金属层厚为 100 nm 的单层金属光栅,该光栅在 2~7  $\mu\text{m}$  中红外波段的 TM 偏振透射率超过 50%,消光比超过 20 dB,在 4.3  $\mu\text{m}$  处的 TM 偏振透射率达到 63%,在 5.4  $\mu\text{m}$  处消光比达到 27.5 dB,具有较好的性能。然而,如何进一步提高光栅的偏振特性,仍然值得人们不断去探索和研究。近几年,柔性纳米压印技术在制作纳米结构器件方面表现出强劲的优势,它使用可变形材料制作压印软模板,避免了使用硬模板压印时,模板上光栅图形结构与基底之间的“硬碰硬”接触,减少了由此造成的光栅结构缺陷,因而能够更好地改善光栅制备质量,提高其偏振特性<sup>[11-12]</sup>。

本文结合柔性纳米压印与垂直金属热蒸镀工艺,在高阻硅基底上制作了周期为 200 nm、深宽比为 1:1 的中红外双层金属纳米光栅。通过严格控制工艺步骤,保证了制备质量,提高了偏振特性。

## 2 结构参数

双层金属纳米光栅的偏振性能主要由光栅周期、深宽比、光栅高度及金属层厚度等参数决定。图 1 为双层金属光栅结构示意图,由三层结构构成,包括高阻硅基底,中间 STU-7 压印胶介质层以及双层金属铝。具体参数如下:周期  $P=200$  nm,深宽比  $f=1:1$ , $d_1=2$   $\mu\text{m}$ , $d_2=100$  nm, $d_3=40$  nm。

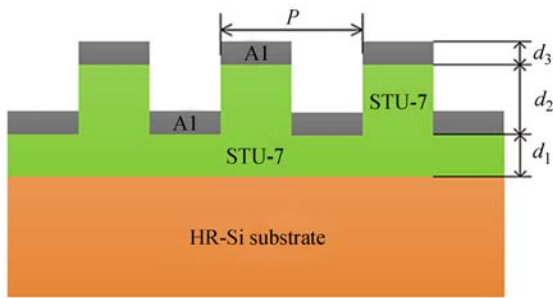


图 1 中红外双层金属纳米光栅示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mid-infrared bilayer metallic nano grating

### 3 实验

中红外双层金属纳米光栅的制备流程如图 2 所示,制备过程可以归纳为以下三步:第一步利用热纳米压印工艺将母模板光栅结构复制到 IPS 材料上,制作压印所需软模板;第二步通过紫外纳米压印工艺将光栅结构转移到 STU-7 压印胶,得到介质光栅;最后在介质光栅上垂直热蒸镀金属铝,制备得到中红外双层金属纳米光栅。

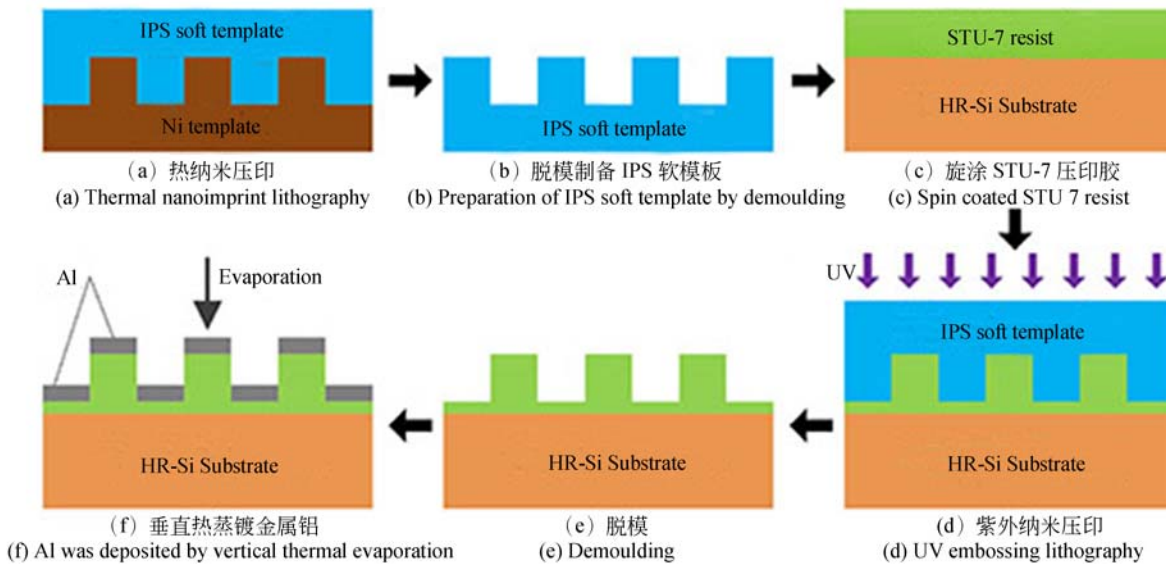


图 2 中红外双层金属纳米光栅制备流程图

Fig. 2 Fabrication process of mid-infrared bilayer metallic nano gratings

#### 3.1 热纳米压印工艺复制 IPS 软模板

IPS(Obducat AB, Sweden)是一种含氟高分子聚合物材料,其表面能低、热塑性良好、机械性能优异,对紫外光透明,抗张模量超过 1.2 GPa,是软模板制作的理想复制材料。软模板复制工艺如下:首先将 IPS 聚合物与母模板接触,并用滚轮轻轻滚压 IPS 一侧,排除两者界面处的空气;然后升高温度至 IPS 聚合物玻璃化转化温度以上 170 °C 处,这时 IPS 软化并处于半熔融状态,具有一定的流动能力;随后采用步进增压方式逐步升压至 35 bar 并保温保压 5 min,使 IPS 聚合物充分填充进母模板光栅图形结构中;最后降低温度至 IPS 聚合物玻璃化转化温度以下 105 °C 处,脱模得到 IPS 软模板。上述压印过程在瑞典 Eitre 6-inch

紫外热纳米压印机(Obducat AB, Sweden)上完成。

这里使用的母模板为 10.16 cm(4 inch)镍模板,其表面具有六个不同方向的光栅单元,每个光栅单元的面积为 1.3 mm×1.3 mm,光栅周期为 200 nm,线宽为 100 nm,深宽比为 1:1。镍模板表面涂覆有一层抗黏层( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_2(\text{OH})_2$ ),用以降低表面能,减小脱模过程中模板与 IPS 之间的黏附力,便于脱模,确保 IPS 软模板上被复制光栅图形结构的完整。图 3 所示为 IPS 软模板热压成型后光栅表面形貌的 SEM 图,从图中可以清晰看到均匀分布的 100 nm 宽纳米沟道,这表明光栅图形结构已成功复制到 IPS 软模板上。

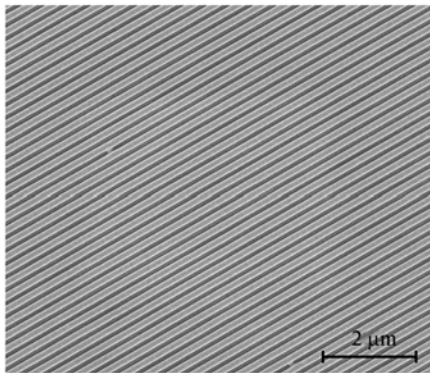


图 3 IPS 软模板表面形貌 SEM 图

Fig. 3 SEM image of IPS soft template surface topography

### 3.2 紫外纳米压印工艺制备压印胶介质光栅

在制备压印胶介质光栅之前,首先对高阻硅片(具体参数:晶向 $\langle 100 \rangle$ ,n型硅,电阻率为 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ ,厚度为 $500 \mu\text{m}$ ,面积为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ )进行预处理。高阻硅片双面机械化学抛光,并采用标准酸洗工艺清洗干净。然后采用氧等离子去胶机轰击硅片表面,改善亲水性,提高压印胶与高阻硅之间的结合力。介质光栅制备工艺如下:首先采用滴胶法将 STU-7 压印胶滴到高阻硅基底表面,并涂覆硅片表面大约四分之三的面积,低速 $500 \text{ r/min}$ 旋转 $5 \text{ s}$ ,高速 $4000 \text{ r/min}$ 旋转 $60 \text{ s}$ 后,放在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 热板上烘烤 $10 \text{ min}$ ,确保溶剂充分蒸发,得到约 $2 \mu\text{m}$ 厚的均匀压印胶介质层。随后将其放入纳米压印机中,将前述制备的 IPS 软模板带有光栅图形结构的一面与压印胶介质层接触,升高温度至压印胶玻璃化转化温度以上 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,这时压印胶软化并处于半熔融状态,具有较好的流动性;随后逐步施加压力至 $35 \text{ bar}$ 并保温保压 $5 \text{ min}$ ,使 IPS 软模板光栅图形结构充分压入压印胶介质层中;待压印胶完全填充进光栅图形结构后,在 IPS 软模板一侧施加紫外曝光 $90 \text{ s}$ ,使压印胶交联固化,得到稳定的光栅图形结构;最后在不降温的状态下,脱模得到压印胶介质光栅。为确保所制备光栅图形结构的完整,这里采用步进升压法,以排除 IPS 软模板与压印胶介质层之间的气泡,同时利用软模板自身的变形能力,转移缓解所压印光栅图形结构部位的局部压力。图 4 所示为在压印胶介质层上制备光栅图形结构后光

栅断面结构的 SEM 图。

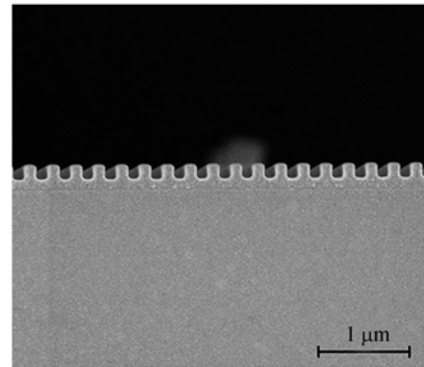


图 4 介质光栅断面结构 SEM 图

Fig. 4 SEM image of dielectric grating

### 3.3 热蒸镀金属铝制备中红外双层金属纳米光栅

金属铝在红外波段具有较高的消光系数,是一种良好的金属光栅制备材料<sup>[13-15]</sup>,因此本文选取铝作为红外双层金属纳米光栅线栅结构的制作材料。双层金属光栅制备流程如下:首先将压印胶介质光栅放入金属热蒸镀机中,并调整光栅图形表面的方向,使其垂直于金属蒸镀靶源,封闭蒸镀腔室,抽真空到 $10^{-3} \text{ Pa}$ ,排除空气中杂质的影响,确保铝蒸气在无干扰状态下以垂直于介质光栅表面的方向蒸镀到光栅图形上。为获得高 TM 偏振透射率并同时获得高消光比,综合考虑光栅结构参数及蒸镀过程中金属的自遮蔽效应,最终优选确定蒸镀金属铝为 $40 \text{ nm}$ 。这里选取蒸镀电流为 $56 \text{ A}$ ,通过控制蒸镀时间,在精确控制蒸镀膜厚的同时获得致密金属层,以提高光栅的偏振特性。图 5 所示为蒸镀金属铝后双层金属纳米光栅断面结构的 SEM 图,图中白线为 STU-7 压印胶紫外曝光与未曝光部分的分界线。从图中可以看到,光栅结构凸起与沟道底部分别沉积了约 $40 \text{ nm}$ 的金属铝,且结构侧壁几乎无金属。

垂直蒸镀金属铝后,基于高阻硅基底的中红外双层金属纳米光栅被成功制作出来,其整体结构如图 6 所示。光栅单元分为上下两排,上排分别为 $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ 方向的光栅单元,下排分别为 $90^\circ, 150^\circ, 210^\circ$ 方向的光栅单元。从各光栅单元表面形貌 SEM 图可以看出,各光栅单元表面沟道分布均匀,结构清晰,无大面积损伤,具有良好的形貌特征。

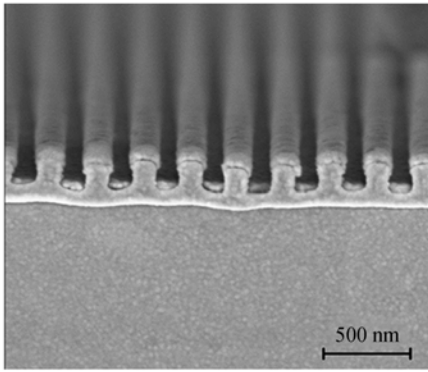


图 5 双层金属纳米光栅断面结构 SEM 图

Fig. 5 SEM image of bilayer metallic nano grating

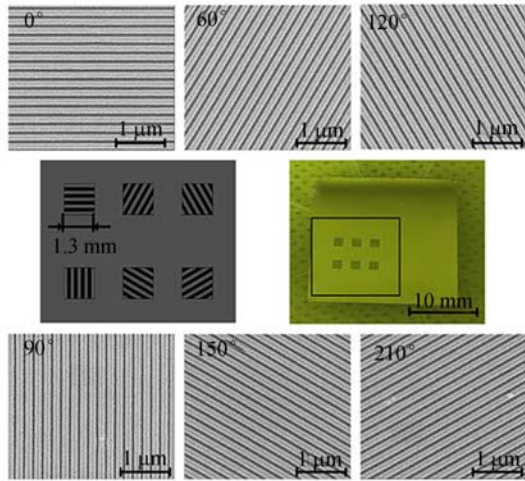


图 6 光栅及 6 个方向光栅单元表面形貌 SEM 图

Fig. 6 Image of grating and SEM images of 6 grating element surface topography with different directions

#### 4 光学性能测试与结果

采用红外傅里叶光谱仪<sup>[16]</sup>(FTIR, VERTEX 70 德国)对本文制备的中红外双层金属纳米光栅的光学特性进行了研究,这里采用自制红外偏振片提供测试所用的标准红外偏振光(消光比大于 20 dB)。偏振透射率测试结果如图 7 所示,所制备光栅在 2.5~5 μm 整个入射波段的 TM 偏振透射率超过 70%,TE 偏振透射率低于 0.17%,具有良好的偏振透射性能。图 8 为消光比与入射光波长之间的关系曲线,其计算公式为  $10\lg(T_{TM}/T_{TE})$ ,  $T_{TM}$ ,  $T_{TE}$  分别代表 TM 偏振和 TE 偏振的透射率,可以看到,光栅在 2.7~5 μm

波段的消光比超过 30 dB,在 2.72~3.93 μm 波段的消光比超过 35 dB,具有良好的消光比特性。

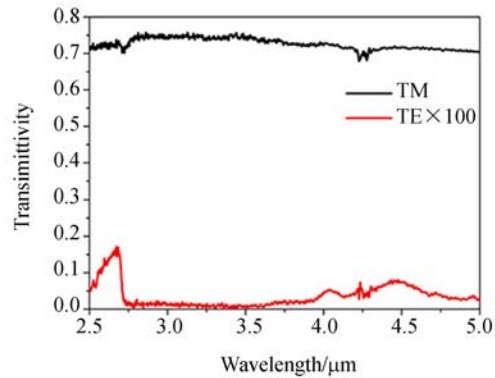


图 7 TM,TE 透射率与波长之间的关系

Fig. 7 TM,TE transmission coefficient versus wavelength

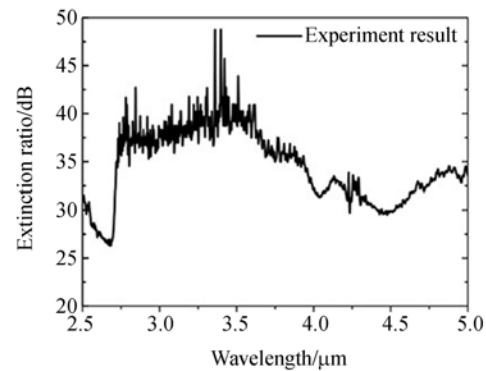


图 8 消光比与波长之间的关系

Fig. 8 Extinction ratio versus wavelength

#### 5 结 论

本文结合柔性纳米压印与垂直金属热蒸镀工艺,制备了结构完整、具有高消光比性能的中红外双层金属纳米光栅。为避免硬模板压印造成光栅区结构缺陷,进而提高光栅偏振特性,本文首先采用热纳米压印工艺将母模板光栅结构复制到 IPS 软模板,再通过采用 IPS 软模板压印 STU-7 压印胶,得到结构完整均匀、表面及断面形貌良好的介质光栅,最后通过垂直热蒸镀金属铝,在高阻硅基底上制备了周期为 200 nm、金属层厚为 40 nm、深宽比为 1:1 的双层金属纳米光栅。随后对所制备光栅进行了测试,结果表明,该光栅在 2.5~5 μm 波段的 TM 偏振透射率超过 70%,TE 偏振透射率低于 0.17%;在 2.7~5 μm 波段的消光比

超过 30 dB,在 2.72~3.93  $\mu\text{m}$  波段的消光比超过 35 dB,消光比具有一定的提升,表现出优异的

偏振特性。该研究结果在红外偏振探测、红外偏振传感等方面具有重要的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 柏财勋,李建欣,周建强,等. 基于微偏振阵列的干涉型高光谱偏振成像方法[J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(1): 0138003.
- BAI C X, LI J X, ZHOU J Q, *et al.*. Interferometric hyperspectral polarization imaging method based on micro-polarization array[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(1): 0138003. (in Chinese)
- [2] NORDIN G P, MEIER J T, DEGUZMAN P C, *et al.*. Micropolarizer array for infrared imaging polarimetry[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1999, 16(5): 1168-1174.
- [3] 孙佳音,李淳,刘英,等. 不同光栅常数下同心长波红外成像光谱仪对比[J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(7): 0720002.
- SUN J Y, LI CH, LIU Y, *et al.*. Comparison of long-wave infrared imaging spectrometers with concentric under different grating constants[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(7): 0720002. (in Chinese)
- [4] KORTE E H, ROSELER A. Infrared spectroscopic ellipsometry: a tool for characterizing nanometer layers[J]. *Analyst*, 1998, 123(4): 647-651.
- [5] 杜立群,鲍其雷,赵明,等. 在金属基底上制作高深宽比金属微光栅的方法[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(3): 700-707.
- DU L Q, BAO Q L, ZHAO M, *et al.*. Fabrication of metal micro-grating with high aspect ratio on metal substrate[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(3): 700-707. (in Chinese)
- [6] 胡进,董晓轩,浦东林,等. 基于闪耀光栅图形化实现高分辨率干涉光刻[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(12): 3335-3342.
- HU J, DONG X X, PU D L, *et al.*. High resolution pattern-integrated interference lithography based on blazed grating[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(12): 3335-3342. (in Chinese)
- [7] PRAMITHA V, GAYATHRI M S, BHATTACHARYA S. Electron beam written subwavelength gratings for polarization separation in the infrared[J]. *SPIE*, 2015, 9374: 937412.
- [8] YAMADA I, YAMASHITA N, TANI K, *et al.*. Fabrication of a mid-IR wire-grid polarizer by direct imprinting on chalcogenide glass[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(19): 3882-3884.
- [9] YAMADA I, YAMASHITA N, TANI K, *et al.*. Infrared polarizer fabrication by imprinting on Sb-Ge-Sn-S chalcogenide glass[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 51(1): 012201.
- [10] 郑改革,陈云云,徐林华,等. 高深宽比金属光栅制备及中红外波段传感特性[J]. *红外与毫米波学报*, 2013, 32(2): 154-159.
- ZHENG G G, CHEN Y Y, XU L H, *et al.*. Fabrication and application of high aspect ratio metallic gratings for sensing in the mid-infrared region[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2013, 32(2): 154-159. (in Chinese)
- [11] YAMADA I, ISHIHARA Y. Fabrication of infrared wire-grid polarizer by sol-gel method and soft imprint lithography[J]. *Applied Physics Express*, 2016, 9(5): 052202.
- [12] 王志文. 基于金属纳米光栅的集成偏振导航传感器研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- WANG ZH W. *Research of Integrated Polarization Navigation Sensor Based on Nanowire Gratings*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [13] PALIK E D. *Handbook of Optical Constants of Solids II*[M]. Boston: Academic Press, 1991: 189-190.
- [14] ORDAL M A, LONG L L, BELL R J, *et al.*. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infra-

- red and far infrared[J]. *Applied Optics*, 1983, 22(7): 1099-1119.
- [15] ORDAL M A, BELL R J, ALEXANDER R W, *et al.*. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W[J]. *Applied Optics*, 1985, 24(24): 4493-4499.
- [16] 张磊, 杨敏珠, 邹曜璞, 等. 红外傅里叶光谱仪的仪器线形函数及工程应用[J]. *光学 精密工程*, 2015, 23(12): 3322-3328.
- ZHANG L, YANG M ZH, ZOU Y P, *et al.*. Instrument line shape of infrared Fourier transform spectrometer and its engineer applications[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(12): 3322-3328. (in Chinese)

#### 作者简介:



褚金奎(1965—),男,河南平顶山人,博士,教授,博士生导师,1986年于杭州电子科技大学获得学士学位,1989年于西安科技大学获得硕士学位,1992年于北京航空航天大学获得博士学位,主要从事智能机器人、仿生传感器和微机电测试技术等方面的研究。E-mail: chujk@dlut.edu.cn



康维东(1994—),男,内蒙古乌兰察布人,硕士研究生,2016年于内蒙古工业大学获得学士学位,主要从事红外偏振光栅及红外偏振探测器的集成工艺研究。E-mail: kwd2016@mail.dlut.edu.cn