DOI: 10.3901/JME.2020.09.223

纳米孔阵列加工技术研究进展*

张鹏程¹ 温秋玲¹ 姜 峰¹ 沈少鑫² 陆 静¹

(1. 华侨大学制造工程研究院 厦门 361021;

2. 华侨大学信息科学与工程学院 厦门 361021)

摘要: 纳米孔阵列在生物检测、传感器、发光器件、光学调制和新能源等领域具有重要的应用。综述了目前几种主流的纳米孔阵列加工技术的基本原理、研究进展、加工效率、加工精度、加工质量、适用范围,并比较了这几种加工方法各自的优势及其局限性。最后指出了纳米孔阵列加工技术当前所面临的挑战和今后的发展方向,以期为大面积纳米孔阵列的高效率、高精度、高质量、低成本制造提供新思路。

关键词: 纳米孔阵列; 阳极氧化法; 激光制孔; 聚焦离子束加工; 电子束加工; 图形复制技术

中图分类号: TP212

Research Progress in Machining Technology of Nanohole Arrays

ZHANG Pengcheng¹ WEN Qiuling¹ JIANG Feng¹ SHEN Shaoxin² LU Jing¹

(1. Institute of Manufacturing Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021;

2. College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract: Nanohole arrays have important applications in the fields of biological detection, sensors, light-emitting devices, optical modulation and new energy sources. The basic principles, research status, processing efficiency, accuracy, quality and application range of several mainstream nanohole arrays processing technologies are reviewed, and the advantages and limitations of these processing methods are compared. Finally, the current challenges and future development directions of nanohole arrays processing technology are pointed out in order to provide new processing strategies toward the high efficiency, high precision, high quality and low cost manufacturing of large-area nanohole arrays.

Key words: nanohole arrays; anodic oxidation method; laser drilling; focused ion beam processing; electron beam processing; pattern transfer technology

0 前言

随着科技的发展,纳米孔阵列在生物检测、传感器、发光器件和新能源等领域都有着越来越广泛的应用前景(图 1)^[1-13]。纳米孔阵列用于传感技术中具有高灵敏度、快速便捷等优点^[1]。《Nature》和《Science》共同报道的纳米孔测序技术,能够对人体全基因进行测序^[2],不仅能够预测疾病,还能诊断疾病和药物筛选,对基因进行缺陷修复;同时人类全基因测序有望将现有技术的 1 个月缩短到 1 天,花费从 500 万美元减少到 1 000 美金。人类有 3 000

多种遗传病,因此尽快测出基因序列对认识、治疗疾病有重要意义^[3-4]。人在压力大时会分泌一种叫做皮质醇的激素,一旦经历长期压力,皮质醇水平持续过高,人体的血管、免疫等系统都将受到负面影响,而基于纳米孔阵列的皮质醇传感器可以做到快速激素水平测试,随时监测身体状况(图 1a)^[5]。纳米孔阵列在传感器中的应用使得传感器体积更小,精度更高,对人类健康领域的技术变革将产生巨大的推动作用。纳米孔阵列薄膜可以显著提升光的吸收和光电转换效率(图 1a)^[6]。钙钛矿薄膜的光利用率和晶体质量对于器件效率的提高起到至关重要,在钙钛矿太阳能电池的电子传输层上制作纳米孔阵列能够有效改善器件的光能收集、结晶质量,同时还能释放弯曲时的机械应力^[7-8];在蓝宝石衬底上制作纳米孔阵列图案可以提高 GaN 基 LED 的光提取效率^[9]。纳米孔阵列对光电转化器件性能的提升有

* 国家自然科学基金青年科学基金(51805176)、华侨大学中青年教师科技创新资助计划(ZQN-PY601)、福建省高校新世纪优秀人才支持计划和华侨大学研究生科研创新基金(17013080044)资助项目。20190530 收到初稿,20200119 收到修改稿

革命性的意义,将帮助光电器件突破瓶颈,对人类清洁能源的应用产生巨大的推动作用。此外,在纳米光刻模板^[10]、近场光学调制^[11]、离子逻辑电路和微流控^[12]等方面,纳米孔阵列也有着良好的应用前景。然而,目前固态纳米孔阵列的加工仍然面临着加工精度、加工效率、加工质量、加工成本等方面的挑战。

图1 纳米孔阵列在众多领域的应用

本文综述了纳米孔阵列的几种主要加工方法的加工原理、研究进展、加工优势及存在的问题。最后总结了目前纳米孔阵列加工技术所面临的挑战,并指出了纳米孔阵列加工技术的未来发展方向。

1 电化学加工

阳极氧化法是最常用的电化学加工纳米孔阵列的方法,它是在相应的电解液和专门的工艺下,通过对金属或合金施加电流,电解生成氧化物的过程。将铝放置在相应的电解液下进行电解加工,能够得到竖直排列的纳米孔阵列,如图2所示。作为电化学加工纳米孔阵列的重要方法,阳极氧化法可以通过控制加工材料的前期处理条件^[14],以及加工过程中使用的电解液浓度^[15]、电压^[16]、电流^[17]、反应时间^[18]和温度^[19]等参数来主动控制孔径和孔间距等几何参数。孔径大小可以达到纳米级别,阵列孔的孔径大小均一,排列整齐。图2a为在铝基板上形成的阳极多孔氧化铝和在氧化物/金属界面上形成的纳米孔阵列的示意图模型^[20],图2b为直径90 nm的阳极氧化铝纳米孔阵列模板^[21]。

为了对加工的纳米孔阵列做到孔径和孔间距连续可调,刘皓等^[22]研究了阳极氧化电压、草酸含量、反应时间对纳米孔阵列尺寸的影响。通过调节草酸含

量、阳极氧化电压,使得孔间距在345~498 nm范围内变化;通过控制反应时间,可以调节孔径在140~400 nm范围内变化。SULKA等^[19]研究了温度对阳极氧化铝薄膜纳米孔的影响,发现10~30℃范围内纳米孔尺寸不受温度影响,但电压对纳米孔尺寸影响较大。学者们利用阳极氧化的纳米孔阵列作为模板,进一步缩小纳米孔的尺寸。XUE等^[21]将SiO₂沉积到孔径90 nm的阳极氧化铝(Anodic aluminum oxide, AAO)模板上,发现随着沉积时间的增加,孔直径呈线性下降,沉积150 s后得到孔径约为8 nm的纳米孔阵列。该技术有望在10 nm孔径范围内获得均匀的纳米孔阵列。GAO等^[23]提出了一种制备金属纳米孔阵列的新方法,该方法包括四个步骤,如图3所示,首先在AAO模板的一侧溅射约50 nm厚的Au导电层,接着电镀增厚Au层,然后利用AAO纳米孔模板对电镀Au层进行电化学刻蚀,最后去除AAO模板得到Au纳米孔阵列。实验表明使用AAO模板进行的电化学蚀刻方法制造出的Au纳米孔阵列,它的结构类似于AAO模板的几何形状。电化学加工纳米孔阵列能够获得较好的表面质量以及较高的精度,但是电化学加工材料必须是导电材料,一般为金属材料。对于面积2 cm²、厚度几百微米的铝片,根据阳极氧化的电解液种类及浓度、氧化电压、反应时间、温度等参数不同,需要电解加工几个小时到十几个小时不等,加工效率较低^[16]。

图2 纳米孔阵列示意图和模板

图3 模板导引电化学蚀刻法制备金属纳米孔阵列流程图

2 激光加工技术

激光加工技术是用高能量密度的激光束使工件

材料表面局部升温, 熔化或直接汽化来逐层移走材料。因此激光加工既可以加工导电材料也可以加工不导电材料, 特别适合加工陶瓷、玻璃、金刚石、碳化硅、蓝宝石等超硬材料。传统的激光加工是一种基于热效应的加工方法, 存在加工质量和加工精度较差的问题^[24]。因此传统的基于热效应的激光加工方式并不能胜任所有材料的微纳加工。因此激光“冷加工”技术逐渐发展起来, 利用紫外、深紫外、极紫外激光加工材料, 高能光子可以直接击断材料的化学键, 生成汽化产物, 而不经过热熔阶段, 可以获得光滑平整的加工表面, 并且边缘几乎没有热影响区。另外, 利用脉冲持续时间极短的飞秒激光加工材料也可以实现材料的微纳加工。但由于单束激光经单个透镜或物镜聚焦后的光斑大小一般是在微米量级, 使得利用单束激光直接加工纳米孔受到限制。目前常用的解决方法有三种: 一是利用纳米探针、纳米小球将光束聚焦到纳米尺寸再进行纳米孔加工^[25]; 二是利用多光束激光干涉技术加工纳米孔阵列^[26]; 三是利用超快贝塞尔无衍射光束加工纳米孔^[27-28]。

将激光聚焦到放置于样品上方的纳米探针尖端, 可以实现对样品的纳米加工, 如图 4 所示^[29]。CHIMMALGI 等^[29]将波长 800 nm 的飞秒激光聚焦到曲率半径 ~ 5.4 nm 的硅探针尖端, 探针垂直放置于样品上方, 通过调节激光能量等参数进行加工, 得到直径约 10 nm, 深度为 10.5 nm 的阵列孔, 平台移动速度达到 1 $\mu\text{m/s}$ 。利用探针虽然可以实现纳米孔阵列的加工, 但是加工耗时长, 并不适合大面积纳米孔阵列加工。

图4 探针辅助激光加工装置示意图

NIKOLAY 等^[30]在硅表面上分别放置直径为 40 nm、80 nm、200 nm 的纳米金球, 用低于硅的烧蚀阈值能量的飞秒激光进行辐照, 利用单晶硅对不同偏振方向的激光和不同波长激光的吸收不一样, 可以在硅的表面加工出不同大小的纳米孔阵列。当激光以不同入射角辐照在纳米颗粒上时, 无论入射方向如何, 粒子与衬底表面之间的接触点处都会形成最强光强^[31], 从而保证了加工的稳定性和可重复性。SAKAI 等^[32]将直径为 790 nm 的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)

纳米颗粒阵列沉积在玻璃衬底上, 用激光(波长 820 nm、脉宽 150 fs)进行辐照, 在 PS 纳米小球与基底接触处形成了纳米孔洞, 如图 5 所示, 且孔径范围为 84~143 nm。随着辐照的激光能量增加, 衬底表面形成的阵列纳米孔的直径也逐渐增大。焦悦等^[33]为了研究飞秒激光的超衍射纳米孔加工机理, 对 TiO_2 球形粒子阵列在硅等材料基底表面的近场强度分布进行了数值模拟, 发现通过 TiO_2 球形粒子的激光场强相比于入射激光提高了 140 倍, 因此可以实现纳米孔阵列的加工。使用自组装的单层纳米颗粒作为激光加工的掩模, 可以大大提高纳米孔阵列的加工效率。进一步, 通过优化小球材质、直径以及激光加工参数, 纳米孔的直径可以缩小到几十纳米^[34]。虽然利用单层纳米球作为激光加工的掩模可以获得纳米孔阵列, 但是如何在待加工基底上制作大面积无缺陷的单层纳米球掩模仍然面临巨大挑战, 另外, 纳米孔的间距和孔径大小均受纳米球直径的限制。

图5 激光辐射 PS 得到的纳米孔阵列

利用多光束激光干涉刻蚀技术也可以获得纳米孔阵列。沈少鑫等^[35]利用自制的全息光学元件(Holographic optical element, HOE)及多束光干涉相位调制技术在玻璃衬底表面的光刻胶上制备了大面积的三维光子晶体孔洞阵列结构(图 6), 通过调制四束干涉光间的相对相位信息可以对周期性纳米孔阵列的晶格形貌及孔间距进行调制, 并实现在不降低激发光波长的条件下, 有效降低了纳米孔阵列周期(最高可实现周期减半)。

SRISUAI 等^[26]利用激光干涉光刻技术在硅衬底表面的光刻胶上制备了周期性纳米孔阵列图形(图 7), 最小纳米孔径达到 190 nm, 通过控制曝光时间和入射角可以调节纳米孔阵列的形貌与尺寸。激光干涉光刻技术不需要复杂的光学元件, 也不需要模板, 能够进行大面积的周期性纳米图形加工, 并且价格低廉, 具有较大的应用前景。纳米孔的孔径与激光波长成正比, 激光波长越短, 纳米孔的孔径越小。激光干涉刻蚀技术通常用在光敏感或吸光率较高的材料(如有机物薄膜、硅衬底等)上加工二维阵列图案。对于吸光率低材料, 该技术的应用受到限制。

图 6 大面积的三维光子晶体孔洞阵列结构

图 7 周期性纳米孔阵列图形

利用超快贝塞尔-高斯非衍射光束可以将光能量在较长的传输距离内限制在纳米尺度,从而实现大深径比的纳米孔加工。BHUYAN 等^[36]利用零阶贝塞尔光束在石英玻璃里制备了直径 200~400 nm、深径比超过 1 000 的纳米孔。MEYER 等^[37]利用自制的超快光束整形器产生了一种高锥角的贝塞尔光束,这种光束在超过 8 mm 的传输距离内可以维持很高的强度和保持亚波长直径。他们利用这种高强度长距离传输的贝塞尔光束加工出了孔径约为 740 nm、深径比超过 10 000:1 的纳米深孔结构。ZHANG 等^[38]利用单脉冲超快贝塞尔激光束,在块状熔融石英玻璃中加工出了一行等距排列且具有大深径比的纳米孔结构,图 8a 为用皮秒贝塞尔脉冲在块状熔石英玻璃中加工的布拉格光栅波导结构,它由一行等间距排列的高深径比的纳米孔

组成;图 8b 为在块状熔石英玻璃中制作的一个布拉格光栅的横截面的 SEM 图像,光栅截面上纳米孔的直径约为 200 nm。

图 8 单脉冲超快贝塞尔激光束加工纳米孔

3 电子束加工技术

电子束加工是在真空环境中,利用聚焦后具有极高能量密度的电子束以极高的速度冲击到待加工工件表面,在电子束与工件接触的极短时间内,电子束的能量大部分转化为热能,使得待加工区域的瞬间温度达到几千摄氏度以上,从而引起该区域材料的熔化和汽化,达到加工效果。电子束加工是目前比较适合于微纳结构加工的方法,它在电子器件、仪器仪表、航空航天等领域都有着重要应用。目前实验条件下,能够加工出直径小于 10 nm 的孔。YEMINI 等^[39]利用电子束刻蚀氮化硅,通过控制加工时间、真空腔体气压,从而能够将纳米孔的直径精确控制在 17~200 nm 范围内。AHMADI 等^[40]介绍了一种固态纳米孔阵列的晶片级加工方法,通过将高分辨率电子束光刻和原子层沉积结合起来,调节电子剂量等参数可以获得孔径在 16~50 nm 的阵列孔。SPINNEY 等^[41]采用水蒸汽辅助电子束在氮化硅薄膜和氧化铝薄膜上制备纳米孔,加工出孔径范围从 5 nm 到 20 nm 的孔。GILBERT 等^[42]在六边形氮化硼上加工出纳米孔,孔的形状和尺寸能够达到原子级别的精确控制。NIELSEN 等^[43]使用单点曝光的方式,利用电子束光刻来直接加工孔,从而进行大面积的纳米孔阵列加工(图 9),直径为 50 nm,周期为 200 nm 的纳米孔阵列的加工效率能够达到 30 min/cm²,大大缩短了纳米孔阵列的加工时间。电子束加工的材料范围非常广,对脆性材料、导体、半导体材料等都可以加工,电子束加工的孔径尺寸能够达到几纳米,精度较高。但是电子束加工需要在真空环境中,需要整套的专用设备和真空系统,加工设备较昂贵,在应用中受到一定限制。

图9 使用不同电流加工的周期 200 nm 阵列孔 SEM 图像

4 聚焦离子束加工技术

聚焦离子束(Focus ion beam, FIB)是将离子束斑经过电磁场聚焦到亚微米级甚至纳米级尺寸而成的细束。与聚焦电子束不同的是,聚焦离子束的离子质量是电子质量的几千倍,因此聚焦离子束可以凭借较重的粒子质量直接将固体表面的原子溅射剥离。加工材料比较广泛,对脆性、半导体、高分子等材料都可以加工^[44-46],由于加工环境是在真空中,因此更适合加工易氧化的金属、合金等材料。离子束加工是靠微观机械去除,被加工表面层基本不产生热量,不引起机械力和损伤,因此聚焦离子束的加工精度和表面质量都很高。目前离子束斑直径可小至 5 nm^[47],可以选用不同的离子束的束斑直径和能量密度来达到不同的加工要求。在采用聚焦离子束进行纳米孔加工时,电流大小^[48]对纳米孔径也有着重要影响,试验表明在 30 kV 的工作电压下,随着电流的增大,纳米孔径逐渐增加,并趋于定值。加工时间也是影响纳米孔孔径的另一个重要因素^[49],采用 FIB 在氮化硅薄膜上打孔,通过设定不同的加工时间,得到的孔径在十几到几百纳米不等,加工时间越长,孔径越大(图 10),最终趋于一个稳定值。

图 10 FIB 刻蚀得到的纳米孔阵列形貌图^[50],单孔加工时间

随着 FIB 加工设备的不断改进以及加工技术的不断提高,FIB 打孔技术已经逐渐发展为制备直径小于 10 nm 的固态纳米孔的主要技术。法国的 Gierak 团队^[44]采用专用的 FIB 纳米机在 20 nm 厚的 SiC 薄膜上加工出一系列的孔,所制备出的纳米孔

的平均直径为 4.5 nm,最小直径达到了 2.5 nm。YANG 等^[51]提出一种缩小 FIB 加工孔径的新方法,用 Ga 离子束辐照在自收缩介电掩模上,加工出直径约 120 nm 的纳米孔阵列(图 11a),通过材料的自收缩可以将孔径收缩到 7 nm(图 11b)。在用 FIB 进行纳米孔阵列加工时,需要利用聚焦离子束在基底材料上逐个孔加工,加工过程需要耗费大量的时间,例如在氮化硅膜上加工出直径为 35 nm 和 60 nm 的单孔分别需要 3 s 和 4 s^[52],不适合进行大面积阵列孔加工。

图 11 直径不同的纳米孔阵列^[51]

聚焦离子束加工几乎可以适用于任何材料,并且分辨率高,可以通过控制离子束的束斑半径、电流大小和加工时间来达到加工要求,目前可以达到几个纳米的量级;离子束加工在真空条件下进行,因此对环境污染少,也有利于易氧化材料的加工;同时聚焦离子束能够实现无掩模加工。但是它的主要缺点是加工效率低、设备昂贵、对操作人员的技术水平要求较高。

5 图形复制技术

图形复制技术是将模板的图形通过刻蚀、压印等方法转移到衬底材料上,并且能够获得一定的深度和剖面形状。它主要包括模板的制作以及将模板上的图形转移到待加工样件上。纳米球阵列掩模法、纳米压印和扫描探针加工技术是常用的纳米孔阵列模板制作方法。而刻蚀方法主要包括化学湿法腐蚀和离子干法刻蚀。

5.1 纳米孔阵列模板的加工

5.1.1 纳米球阵列掩模法

TSENG 等^[53]在硅片表面沉积一层 Au 并在 Au 表面铺设直径 1 μm 的单层聚苯乙烯小球;以小球为模板,通过等离子体刻蚀 Au 层,得到纳米孔阵列模板;再将硅片进行湿法刻蚀,可以得到孔径为 500 nm 的阵列孔(图 12),孔径的尺寸取决于聚苯乙烯小球的大小。该方法制作过程简单、成本低并且不需要昂贵的曝光设备,但是它的局限性也比较明显,阵列孔的尺寸与小球直径紧密相关。

图 12 Si 基板上制作纳米孔阵列的实验流程示意图

5.1.2 纳米压印

纳米压印技术是将已有的结构形状转移到目标工件上,使工件具备相同的结构形状。纳米压印目前用的比较多的是热压印技术和紫外光固化压印技术。热压印是将基板涂上光刻胶,并加热到一定温度,利用机械力将具有纳米图案的模板压入高温软化的光刻胶层内,直到光刻胶完全填充到模板的纳米结构内。待光刻胶冷却固化后,将模板取出,并对基板进行反应离子刻蚀,即可将模板的纳米图案复制到基板上。HUSSAIN 等^[54]将具有周期性圆柱图案(直径 64 ± 6 nm, 高 90 nm, 周期 300 nm)的纳米压印模板压入硅表面的光刻胶中,得到纳米孔阵列。JAE 等^[55]利用纳米热压印光刻技术在透明导电氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)层上制备出直径 130 nm、间距 520 nm 的阵列孔图案,如图 13 所示。CHANG 等^[56]提出了一种新型热压印技术,通过使用 AAO 模板以及气体辅助热压印,可以得到亚波长纳米孔阵列。该纳米热压印系统可在数分钟内完成微结构的制作,做到了成本低,速度快。热压印相对于传统的纳米加工方法,具有成本低,方法简单的特点,并且可以得到高分辨率的结构图案。然而,热压印需要在高温、高压下进行,有的图案即使在高温高压下也不能完全填充模板的腔体,导致无法精确复制图案。脱模之后压印的图案经常会产生变形现象,因此热压印技术不适合进行多次压印。

图 13 ITO 层上的压印图案的 SEM 显微照片

由 BENDER 和 OTTO^[57]提出的在室温、低压环境下利用紫外光固化高分子的压印光刻技术解决了热压印的图案失真问题。紫外压印通过直接对样品进行挤压变形来压印,最后通过紫外光曝光进行固

化。LEE 等^[58]在衬底上旋涂紫外光刻胶,并将压入模板进行紫外光固化,得到了周期性纳米孔阵列(图 14)。紫外光固化压印在加工精度方面得到了提高,同时模板的成本和损伤大大降低,SI 等^[59]用纳米压印模板连续压印 20 次后,依然能够得到与模板圆柱形貌基本一致的纳米孔阵列。与纳米热压印能够对某些较硬的薄膜压印相比,紫外压印只能对较软的材料压印,模板和衬底其中必须有一个是能够透过紫外光的。

图 14 紫外光固化纳米压印工艺和纳米孔阵列

纳米压印技术不需要复杂的工艺条件,具有分辨率高、大面积、高效率等优点,但是模板昂贵、易损坏、难以得到深宽比较高的结构,因此限制了其发展。

5.1.3 扫描探针加工技术

2010 年, JUNG 等^[60]通过扫描探针制备出纳米孔阵列模板。将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)旋涂在厚度为 70 nm 的 Si 衬底上。通过使用悬臂梁对 PMMA 层进行压印而形成纳米尺寸的孔阵列,通过射频溅射方法在图案化的 PMMA 层上沉积 Ti 金属膜然后剥离得到金属纳米点阵列,如图 15 所示。制备的纳米孔阵列的孔径约 200 nm 和相邻孔间距 500 nm。通过调整压痕过程中的方法和拉出时间,可以控制孔的尺寸、间距和形状。扫描探针加工技术的加工效率较低,且孔径大小受到探针的尺寸影响。

图 15 文献[60]纳米点阵列图形和轮廓

5.2 图形转移技术

图形转移技术是将模板上的图形转移到待加工材料上,使材料也具有该图形。化学湿法腐蚀技术是最早应用于半导体工业的图形转移技术。大多数情况下,化学湿法腐蚀是各向同性的,导致腐蚀图形不可能有很高的分辨率。对硅、蓝宝石、金刚石等各向异性材料,不同晶面有不同的腐蚀速率。DONG 等^[8]利用湿法腐蚀将模板上的纳米孔阵列转移到了蓝宝石衬底上,得到周期 900 nm、孔深约 250 nm、孔径约 500 nm 的纳米孔阵列,如图 16a 所示。邓涛等^[61]提出一种三步纯湿法刻蚀制备锥形硅基纳米孔阵列的方法,依次在 50 °C、70 °C 和 30 °C 下对覆盖有 Cr 掩模板的硅片进行湿法刻蚀,得到的纳米孔尺寸取决于掩模板上阵列孔的大小,同时利用离子电流反馈法和颜色变化反馈法,实现了纳米孔开孔过程的实时化、可视化控制,制备出了特征尺寸小至 18 nm 的纳米孔阵列,如图 16b 所示,利用该方法可以大幅度地降低大面积纳米孔阵列的制造成本。采用化学湿法腐蚀加工纳米孔阵列,成本较低,工艺简单,但对溶液的比例配比、温度、加工时间有着精确的要求,对于不同的加工材料需要选择不同的溶液,普适性较低。不同性能(各向异性/同性等)的材料加工后得到的孔的形状也不同。此外,加工过程中还要做好安全保障,避免强酸、强碱造成的安全事故。

图 16 纳米孔阵列图案的 SEM 图

干法刻蚀从狭义上就是指用等离子体放电产生的物理与化学过程对工件材料进行去除加工^[62]。掩模在刻蚀过程中的作用就是挡住不需要的粒子辐射,只让粒子辐射到设计好的图形上。反应离子刻蚀是干法刻蚀中常见的一种加工方法,它是物理性的离子轰击与化学反应相结合。通过选择合适的反应气体^[63, 64]、气压^[65]、流量^[66]等可以得到较快的刻蚀速率和良好的各向异性。JUNG 等^[67]为了在 GaAs 基底上加工出纳米孔阵列,以多孔氧化铝为模板,通过反应离子刻蚀和感应耦合等离子体刻蚀得到了

平均孔径 65 nm 的孔阵列,如图 17 所示。WU 等^[68]在 SiC 表面镀一层 Al 膜,并通过阳极氧化的方式得到 AAO 模板,最后用反应离子刻蚀的方法将模板图形转移到 SiC 上。刻蚀后的 SiC 表面形成形态均匀,排列有序的纳米孔阵列,孔径小于 50 nm,孔深可达 400 nm(深径比大于 10)。

图 17 GaAs 衬底上的纳米孔阵列的微观形貌

无论是湿法腐蚀还是干法刻蚀,都需要纳米孔阵列掩模板,模板上阵列孔的尺寸基本上决定了待加工材料表面纳米孔阵列的尺寸。利用湿法刻蚀生产效率高、工艺简单、成本低、能有效避免衬底损伤问题,但是图形精度不高,并且腐蚀液对环境有污染,干法刻蚀可以精确控制纳米孔的形状和尺寸,但是工艺复杂、成本较高、容易损伤衬底。

6 结论与展望

综上所述,每一种纳米孔阵列加工技术都有各自的优势和局限性,很难同时兼顾高效率、高精度、高质量和低成本。表 1^[33, 39]比较了电化学加工技术、激光加工技术、电子束加工技术、聚焦离子束加工技术和图形复制技术的加工原理、深径比、最小孔径、适用材料范围、气氛,以及优缺点。

如何进一步同时提高大面积纳米孔阵列的加工效率、加工精度、表面质量以及降低加工成本面临很大的挑战。为此,人们开发了复合加工技术,该技术是将两种或两种以上的加工技术结合起来,不仅可以发挥多种加工技术的优势而且可以弥补单一加工技术的不足。例如,在电解加工中引入超声振动,就能去除电解过程中形成的钝化膜,既能提高生产率又能改善加工质量^[68]。目前,扫描探针结合干法刻蚀复合加工、等离子体-反应离子刻蚀等复合加工技术在纳米孔阵列加工方面有着重要的应用前景^[66, 69]。除了复合加工技术,开发低成本的图形复制技术以及开发新的纳米孔阵列加工方法也将是今后纳米孔阵列加工技术的重点发展方向。

表 1 纳米孔阵列加工方法

加工技术	加工原理	适用材料范围	气氛	最小孔径(nm)	深径比	优缺点
电化学加工	在相应的电解液和专门的工艺下, 对材料施加电流, 电解腐蚀	铝、钛等导电材料	电解液	<100	~100	加工表面质量较好, 成本低但只能加工导电材料, 精度比较差, 电解产物有污染
激光加工	用高能量密度的激光束使工件材料表面局部升温, 熔化或直接汽化来逐层移走材料	所有材料	空气	50~500	~10 000	效率高, 无污染, 无工具损耗, 但有热影响区, 表面质量差, 孔形状精度不高
电子束加工	高能量密度的电子束以高速冲击工件表面, 从而引起该区域材料的熔化和汽化	广泛	真空	<5	<10	孔径可达几纳米, 表面质量好, 精度高, 但设备昂贵, 需要真空环境
聚焦离子束加工	凭借较重的粒子质量直接将固体表面的原子溅射剥离	广泛	真空	<10	~10	精度高, 但设备昂贵, 需要真空环境, 不易操作, 制作大面积纳米孔耗时长
图形复制技术	将模板的图形通过刻蚀、压印等方法转移到衬底材料上, 并且能够获得一定的深度和剖面形状	广泛	空气	<500	~1	快速大面积加工, 但模板制作成本高, 工艺复杂

参 考 文 献

- [1] MAHIGIR A, CHANG T, BEHNAM A, et al. Plasmonic nanohole array for enhancing the SERS signal of a single layer of graphene in water[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 14044.
- [2] RIEDL J, DING Y, FLEMING A M, et al. Identification of DNA lesions using a third base pair for amplification and nanopore sequencing[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8807.
- [3] JAIN M, KOREN S, MIGA K H, et al. Nanopore sequencing and assembly of a human genome with ultra-long reads[J]. Nature Biotechnology, 2018, 36(4): 338-345.
- [4] WADDELL N, PAJIC M, PATCH A, et al. Whole genomes redefine the mutational landscape of pancreatic cancer[J]. Nature, 2015, 518(7540): 495-501.
- [5] PARLAK O, KEENE S T, MARAIS A, et al. Molecularly selective nanoporous membrane-based wearable organic electrochemical device for noninvasive cortisol sensing[J]. Science Advances, 2018, 4(7): 2904.
- [6] LEE H, SUK J, KIM H, et al. Enhanced efficiency of crystalline Si solar cells based on kerfless-thin wafers with nanohole arrays[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 3504.
- [7] KANG S M, JANG S, LEE J, et al. Moth-eye TiO₂ layer for improving light harvesting efficiency in perovskite solar cells[J]. Small, 2016, 12(18): 2443-2449.
- [8] HU X, HUANG Z, ZHOU X, et al. Wearable large-scale perovskite solar-power source via nanocellular scaffold[J]. Advanced Materials, 2017, 29(42): 1703236.
- [9] DONG P, YAN J, ZHANG Y, et al. AlGaN-based deep ultraviolet light-emitting diodes grown on nano-patterned sapphire substrates with significant improvement in internal quantum efficiency[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 395: 9-13.
- [10] WANG Q, HAN W, WANG Y, et al. Tape nanolithography: A rapid and simple method for fabricating flexible, wearable nanophotonic devices[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2018, 4(1): 31.
- [11] DENG T, LI M, CHEN J, et al. Controllable fabrication of pyramidal silicon nanopore arrays and nanoslits for nanostencil lithography[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(31): 18110-18115.
- [12] GENET C, EBBESEN T W. Light in tiny holes[J]. Nature, 2007, 445(7123): 39-46.
- [13] WU P, WEI H, YANG D, et al. Cone-shaped optical beam induced by nanohole array[J]. Optics Communications, 2019, 443: 216-220.
- [14] STĘPNIOWSKI W J, DUREJKO T, MICHALSKA-DOMAŃSKA M, et al. Characterization of nanoporous anodic aluminum oxide formed on laser pre-treated aluminum[J]. Materials Characterization, 2016, 122: 130-136.
- [15] ZARASKA L, GAWLAK K, GURGUL M, et al. Morphology of nanoporous anodic films formed on tin during anodic oxidation in less commonly used acidic and alkaline electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 362: 191-199.
- [16] ZARASKA L, GILEK D, GAWLAK K, et al. Formation

- of crack-free nanoporous tin oxide layers via simple one-step anodic oxidation in NaOH at low applied voltages[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 31-37.
- [17] ZHU K, QI H, SUN X, et al. Anodic oxidation of diuron using Co_3O_4 /graphite composite electrode at low applied current[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 853-862.
- [18] ATEŞ S, BARAN E, YAZICI B. The nanoporous anodic alumina oxide formed by two-step anodization[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 648: 94-102.
- [19] SULKA G D, KAPUSTA-KOŁODZIEJ J, BRZÓZKA A, et al. Anodic growth of TiO_2 nanopore arrays at various temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 526-535.
- [20] NISHINAGA O, KIKUCHI T, NATSUI S, et al. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing[J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 2748.
- [21] XUE T, XU Q, LI Y, et al. A method of controlling the hole size of nanopores array on anodic aluminum oxide[J]. *Materials Letters*, 2018, 215: 183-186.
- [22] 刘皓, 朱丽丽, 徐艳芳, 等. 孔间距和孔径连续可调的 PAA 模板的制备[J]. *化学工程*, 2017(2): 12-16.
LIU Hao, ZHU Lili, XU Yanfeng, et al. Fabrication of PAA templates with continuously adjustable inter-pore distance and pore diameter[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2017(2):12-16
- [23] GAO Y, HAN A, MIAO F, et al. Preparation of metallic nanopore arrays using template-guided electrochemical etching[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(9): 1028-1030.
- [24] WANG Z, FENG G, WANG S, et al. Improving the quality of femtosecond laser processing micro-hole array by coated with aluminum film on fused silica sheet[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2017, 128: 178-184.
- [25] CHEN L, ZHOU Y, LI Y, et al. Microsphere enhanced optical imaging and patterning: From physics to applications[J]. *Applied Physics Reviews*. 2019, 6(2): 21304.
- [26] SRISUAI N, HORPRATHUM M, EIAMCHAI P, et al. Development of nanohole array patterned by laser interference lithography technique[J]. *Key Engineering Materials*, 2016, 675-676: 41-44.
- [27] STOIAN R, BHUYAN M K, ZHANG G, et al. Ultrafast Bessel beams; advanced tools for laser materials processing[J]. *Advanced Optical Technologies*. 2018, 3(7): 165-174.
- [28] FALCÓN CASAS I, KAUTEK W. Subwavelength nanostructuring of gold films by apertureless scanning probe lithography assisted by a femtosecond fiber laser oscillator[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 536.
- [29] CHIMMALGI A, CHOI T Y, GRIGOROPOULOS C P, et al. Femtosecond laser apertureless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(8): 1146-1148.
- [30] NEDYALKOV N, MIYANISHI T, OBARA M. Enhanced near field mediated nanohole fabrication on silicon substrate by femtosecond laser pulse[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(15): 6558-6562.
- [31] MIYANISHI T, SAKAI T, NEDYALKOV N, et al. Femtosecond-laser nanofabrication onto silicon surface with near-field localization generated by plasmon polaritons in gold nanoparticles with oblique irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2009, 96(4): 843-850.
- [32] SAKAI T, NEDYALKOV N, OBARA M. Positive and negative nanohole-fabrication on glass surface by femtosecond laser with template of polystyrene particle array[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(7): 2102-2107.
- [33] 焦悦, 陶海岩, 季博宇, 等. 用于飞秒激光纳米加工的 TiO_2 粒子阵列诱导多种基底表面近场增强[J]. *物理学报*, 2017(14): 370-379.
JIAO Yue, TAO Haiyan, JI Boyu, et al. Near field enhancement of TiO_2 nanoparticle array on different substrates for femtosecond laser processing[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2017(14): 370-379.
- [34] SAKAI T, NEDYALKOV N, OBARA M. Friction characteristics of submicrometre-structured surfaces fabricated by particle-assisted near-field enhancement with femtosecond laser[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(23): 7485-7491.
- [35] SHEN S, REN X, LIU S, et al. Fabrication of large-scale photonic phased array using a holographic lithography system[J]. *Optical Engineering*, 2013, 52(9): 095103.
- [36] BHUYAN M K, VELPULA P K, COLOMBIER J P, et al. Single-shot high aspect ratio bulk nanostructuring of fused silica using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams[J]. *Applied Physics Letters*. 2014, 104(2): 21107.
- [37] MEYER R, FROEHLI L, GIUST R, et al. Extremely high-aspect-ratio ultrafast Bessel beam generation and stealth dicing of multi-millimeter thick glass[J]. *Applied Physics Letters*. 2019, 114(20): 201105.

- [38] ZHANG G, CHENG G, BHUYAN M, et al. Efficient point-by-point Bragg gratings fabricated in embedded laser-written silica waveguides using ultrafast Bessel beams[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(9): 2161-2164.
- [39] YEMINI M, HADAD B, LIEBES Y, et al. The controlled fabrication of nanopores by focused electron-beam-induced etching[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(24): 245302.
- [40] AHMADI A G, PENG Z, HESKETH P J, et al. Wafer-scale process for fabricating arrays of nanopore devices[J]. *Journal of Micro Nanolithography MEMS and MOEMS*, 2010, 9(2): 33011.
- [41] SPINNEY P S, HOWITT D G, SMITH R L, et al. Nanopore formation by low-energy focused electron beam machining[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(37): 375301.
- [42] GILBERT S M, DUNN G, AZIZI A, et al. Fabrication of subnanometer-precision nanopores in hexagonal boron nitride[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15096.
- [43] HØJLUND-NIELSEN E, GREIBE T, MORTENSEN N A, et al. Single-spot e-beam lithography for defining large arrays of nano-holes[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 121: 104-107.
- [44] GIERAK J, MADOURI A, BIANCE A L, et al. Sub-5nm FIB direct patterning of nanodevices[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(5-8): 779-783.
- [45] MORIN A, LUCOT D, OUEGRHI A, et al. FIB carving of nanopores into suspended graphene films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2012, 97: 311-316.
- [46] BIANCE A L, GIERAK J, BOURHIS É, et al. Focused ion beam sculpted membranes for nanoscience tooling[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(4-9): 1474-1477.
- [47] 林枫, 徐宗伟, 申雪岑. 微粒检测用微孔的聚焦离子束加工及其验证平台搭建[J]. *纳米技术与精密工程*, 2015(6): 443-447.
- LIN Feng, XU Zongwei, SHEN Xuecen. Micropore fabrication by focused ion beam for particle detection and development of its verification platform[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2015(6): 443-447.
- [48] 袁志山, 蔺卡宾, 杨浩杰, 等. SiN 薄膜纳米孔芯片制造工艺实验研究[J]. *东南大学学报*, 2016(5): 977-981.
- YUAN Zhishan, LIN Kabin, YANG Haojie, et al. Experimental research on fabrication of silicon nitride film nanopore device[J]. *Journal of Southeast University*, 2016(5): 977-981.
- [49] 武灵芝, 吴宏文, 刘丽萍, 等. 基于聚焦离子束的氮化硅纳米孔的制备和表征[J]. *生物物理学报*, 2013(03): 203-212.
- WU Lingzhi, WU Hongwen, LIU Liping, et al. Fabrication and characterization of solid nanopores with silicon nitride membranes by focus ion beam[J]. *Acta Biophysica Sinica*, 2013(03): 203-212.
- [50] 徐雪峰, 颜莎, 王克明, 等. 用聚焦离子束气体辅助刻蚀在 LiNbO_3 上制备亚微米圆孔点阵[J]. *北京大学学报*, 2009(6): 937-940.
- XUE Xuefeng, YAN Sha, WANG Keming, et al. Gas-assisted etching of micro-hole lattice array on lithium niobate with focused ion beam[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2009(6): 937-940.
- [51] YANG P, CHENG P, KAO C R, et al. Novel self-shrinking mask for sub-3nm pattern fabrication[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 29625.
- [52] FÜRJES P, FEKETE Z, ILLÉS L, et al. Effects of the focused ion beam parameters on nanopore milling in solid state membranes[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 47: 684-687.
- [53] TSENG Y M, GU R Y, CHANG C W, et al. Facile fabrication of periodic arrays of vertical Si nanoholes on (001) Si substrate with broadband light absorption properties[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 131-137.
- [54] HUSSAIN S, POZZATO A, TORMEN M, et al. III-V site-controlled quantum dots on Si patterned by nanoimprint lithography[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 437: 59-62.
- [55] BYEON K, HWANG S, LEE H. Fabrication of nano-hole array patterns on transparent conducting oxide layer using thermally curable nanoimprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(5-6): 830-833.
- [56] CHANG W, WU J, LIN K, et al. Fabrication of gold sub-wavelength pore array using gas-assisted hot embossing with anodic aluminum oxide (AAO) template[J]. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88(6): 909-913.
- [57] BENDER M, OTTO M. Fabrication of nanostructures using a UV-based imprint technique[J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, 53(1-4): 233-236.
- [58] LEE J, CHEON S, CHOI J, et al. Shape-controlled fabrication of nanopatterned samarium-doped cerium oxide thin films using ultraviolet nanoimprint lithography[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 552-557.
- [59] SI S, HOFFMANN M. Consecutive imprinting performance of large area UV nanoimprint lithography using Bi-layer soft stamps in ambient atmosphere[J]. *Microelectronic*

- Engineering, 2017, 176: 62-70.
- [60] JUNG B, JO W, GWON M J, et al. Scanning probe lithography for fabrication of Ti metal nanodot arrays[J]. Ultramicroscopy, 2010, 110(6): 737-740.
- [61] DENG T, WANG Y, CHEN Q, et al. Massive fabrication of silicon nanopore arrays with tunable shapes[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 681-688.
- [62] 崔铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- CUI Zheng. Nanofabrication technologies and applications[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005.
- [63] SUNG H, QIANG T, YAO Z, et al. Vertical and bevel-structured SiC etching techniques incorporating different gas mixture plasmas for various microelectronic applications[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 3915.
- [64] GODOY A, CARLUCCI F G, LEITE D M G, et al. Plasma nanotexturing of amorphous carbon films by reactive ion etching[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 354: 153-160.
- [65] XUE X, ZHOU K, CAI J, et al. Reactive ion etching of poly (cyclohexene carbonate) in oxygen plasma[J]. Microelectronic Engineering, 2018, 191: 1-9.
- [66] JENNI L V, KUMAR L, HIEROLD C. Hybrid lithography based fabrication of 3D patterns by deep reactive ion etching[J]. Microelectronic Engineering, 2019, 209: 10-15.
- [67] JUNG M, LEE S, BYUN Y T, et al. Fabrication of size controlled nanohole array on III-V semiconductor substrate by icp-rie using nanoporous alumina mask[J]. Solid State Phenomena, 2007, 124-126: 1301-1304.
- [68] WU S, BAMMATTER M O, TANG W, et al. High aspect ratio etching of nanopores in PECVD SiC through AAO mask[C]//The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. IEEE, 2013: 986-989.
- [68] ZHAO Q, DENG Z, YANG D, et al. Study on multi-effect synergy mechanism of the ultrasonic compound electro-discharged and electrochemical machining and real time optimal controlling of on-line parameters[J]. Procedia CIRP, 2018, 68: 150-155.
- [69] LISUNOVA Y, SPIESER M, JUTTIN R D D, et al. High-aspect ratio nanopatterning via combined thermal scanning probe lithography and dry etching[J]. Micro-electronic Engineering, 2017, 180: 20-24.
-
- 作者简介: 张鹏程, 男, 1994 年出生。主要研究方向为激光微纳加工。
E-mail: 17013080044@stu.hqu.edu.cn
- 温秋玲(通信作者), 女, 1986 出生, 博士, 讲师。主要研究方向为微纳制造及脆性材料的特种加工。
E-mail: qlwen@hqu.edu.cn
- 姜峰, 男, 1981 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为先进制造技术。
E-mail: jiangfeng@hqu.edu.cn
- 沈少鑫, 男, 1988 年出生, 博士, 讲师。主要研究方向为全息光刻制备二维、三维微纳结构。
E-mail: sxshen@hqu.edu.cn
- 陆静, 女, 1981 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为硬脆材料的高效精密加工。
E-mail: lujing26@hqu.edu.cn