

•特邀•

# 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀在晶体材料 微结构制备中的应用

沈天伦, 司金海\*, 陈涛\*\*, 侯洵

西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院, 陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049

**摘要** 晶体材料微加工技术是制备微电子器件、微机电系统器件的关键技术。飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术不仅可以去除飞秒激光诱导微结构表面缺陷, 提高微结构表面光滑度, 还在制备高纵横比结构、内部通道等方面具有独特的优势, 为晶体加工开辟了新的道路。本文概述了飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术特点、原理和优势, 总结了其在硅、碳化硅、蓝宝石晶体材料微结构制备中的研究进展, 讨论了该技术的不足及其未来发展。

**关键词** 激光光学; 飞秒激光; 湿法腐蚀; 晶体材料; 微纳结构

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111419

## Application of Femtosecond Laser Irradiation and Wet Etching in Fabrication of Microstructures in Crystal Materials

Shen Tianlun, Si Jinhai\*, Chen Tao\*\*, Hou Xun

*Shaanxi Key Laboratory of Information Photonics Technology, School of Electronic Science and Engineering,  
Faculty of Electronic and Information Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China*

**Abstract** Micromachining of crystal materials is a vital technology for fabricating microelectronic device and microelectromechanical system. The technology combined femtosecond laser irradiation and wet etching exhibits advantages in removing femtosecond laser-induced defects and smoothing microstructure surfaces. It also exhibits unique perks in preparing high aspect ratio structures and burying microchannels in materials, thereby facilitating a new approach for micromachining of crystal materials. This study summarizes the technical features, principles, and advantages of femtosecond laser irradiation and wet etching micro-nano processing technique and demonstrates the research progress in fabricating microstructures in crystal materials such as silicon, silicon carbide, and sapphire. The limitations and future advancements of this technology are also discussed.

**Key words** laser optics; femtosecond laser; wet etching; crystal materials; micro-structure

**OCIS codes** 060.3735; 060.2340; 220.4000; 140.3510

## 1 引言

晶体材料如硅、碳化硅、蓝宝石等是集成电路、微机电系统 (MEMS) 的基础材料。硅作为第一代半导体, 成就了今日的集成电路产业, 并且仍然是当今微电子器件、光电子器件以及 MEMS 器件领域的主流材料。碳化硅拥有宽禁带、高电子饱和漂移速度、高热导率、高击穿电压等特点, 主要用于高功率

器件的制造, 是第三代半导体的核心材料<sup>[1]</sup>。蓝宝石材料具有硬度高、耐磨性好、化学稳定性强、透光范围广等优点, 常用于制造抗磨损器件、LED 衬底材料、光学镜片、光学窗口器件等<sup>[2]</sup>。同时在电子器件以及微系统中需要不同的微结构, 例如: 互补金属氧化物半导体 (CMOS) 和 MEMS 器件中需要制备硅基高纵横比狭槽, 用作深隔离槽; 微通道板<sup>[3]</sup>和微通道换热器<sup>[4-5]</sup>中需要制备微通道或者微槽; 蓝宝石

收稿日期: 2020-03-31; 修回日期: 2020-04-23; 录用日期: 2020-04-28

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB1104600)、中央高校基本科研业务费专项资金资助 (XJJ2016016)

\* E-mail: jinhai@mail.xjtu.edu.cn; \*\* E-mail: tchen@mail.xjtu.edu.cn

光学器件中需要精密刻蚀出如微透镜、亚波长微孔阵列等微结构来实现其特殊的光学性能。因此微纳加工技术对微电子、微光机电等领域的重要性不言而喻。晶体材料中微结构的制备技术成为半导体领域乃至信息技术领域的关键技术。

传统的微结构制备方法主要分为干法刻蚀和湿法腐蚀两大类。干法刻蚀主要包括离子束刻蚀(IBE)、反应离子刻蚀(RIE)、感应耦合等离子体刻蚀(ICP)等<sup>[6]</sup>。干法刻蚀精度高、可控能力强、加工能力强,是目前半导体行业最主要的加工工艺。但干法刻蚀多数需要掩模板,工序复杂,设备昂贵,效率低,且大多只能制备二维结构。湿法腐蚀是使用腐蚀性液体与材料发生化学反应,进而去除需要刻蚀的部分,具有均匀性好、成本低、工艺简单、效率高等优点,适用于工业领域<sup>[7]</sup>。但是,湿法腐蚀可控性低、精度不高、加工材料具有局限性,这就限制了其在微纳加工领域的应用范围。

近年来,飞秒激光加工技术迅速发展,成为微结构制备的新选择。飞秒激光有着极短的脉冲时间(几飞秒)和超高的峰值功率( $10^9$  W),经聚焦后材料可在数百飞秒内通过一系列光学非线性作用过程实现结构的变化<sup>[8]</sup>。与其他连续激光和长脉冲激光相比,飞秒激光加工有如下优势<sup>[9]</sup>:1)热扩散影响小,可以实现激光的“冷加工”;2)对材料的加工是基于多光子吸收等非线性光学过程,材料破坏区域局限在光斑中心很小的范围,可以实现精度突破光学衍射极限的加工;3)当加工透明材料时,可以聚焦至材料内部实现三维加工;4)可实现对任何材料的加工。

目前,研究人员对飞秒激光微纳加工技术进行了广泛深入的研究,在各种材料中制备出微孔洞<sup>[10]</sup>、纳米光栅<sup>[11]</sup>、微流体<sup>[12]</sup>、光波导<sup>[13]</sup>等结构。但是利用飞秒激光直接加工微结构还存在一些不足,如:容易出现碎屑沉积;飞秒激光诱导产生表面微结构时通常出现表面粗糙以及产生缺陷;制备复杂结构时加工效率低下;难以制备内部三维通道结构等。此外,利用飞秒激光制备深孔时,烧蚀产物影响激光的深入传输,加工出的微孔存在纵横比低、结构呈锥形等问题<sup>[14]</sup>。这些不足限制了飞秒激光技术在微纳加工领域的应用。由于湿法腐蚀具有可批量处理,对表面实现光滑或粗化以及选择性腐蚀等特性,飞秒激光加工与湿法腐蚀技术相结合,可在微纳加工过程中展现出独特的优势。研究人员利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀在玻璃材料中制备出具有高长径比的微通道结构<sup>[15]</sup>、填充率达100%的透镜

阵列<sup>[16]</sup>、螺旋微通道<sup>[17]</sup>和流体网络器件<sup>[18]</sup>等。同时,研究人员也使用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀在晶体材料中制备出高纵横比微槽、微透镜阵列等结构。与玻璃材料相比,晶体材料具有双折射、结构复杂、高折射率等特点,微结构的制备难度更大。本文首先简要介绍了飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工的技术原理,并分析了其优点;其次展示了目前利用该技术制备晶体材料微结构的现状;最后对该技术未来的应用与发展进行了展望。

## 2 基本原理

### 2.1 湿法腐蚀基本原理

湿法腐蚀技术利用与材料发生化学反应的腐蚀性液体,使材料生成可溶于液体的反应物,从而去除材料形成微结构。大多数的湿法腐蚀为各向同性刻蚀,即在材料纵向和横向的刻蚀速率相同。同时晶体对于有些腐蚀液呈现各向异性的腐蚀特性。各向同性腐蚀溶液可用于集成电路制造工艺中样片的清洗,通过调控浓度、温度等条件,还可以实现材料表面的抛光,降低表面粗糙度。此外,结合抗腐蚀的掩模,各向同性腐蚀可以实现图形结构转移。然而,由于材料纵向和横向均会被刻蚀,很难获得较高的刻蚀分辨率,因此各向同性腐蚀技术主要用于制备尺寸较大的结构<sup>[6]</sup>。利用各向异性腐蚀溶液可以对材料进行选择性的去除,这种方式主要用于晶体材料刻蚀。以硅为例,其不同晶面在氢氧化钾(KOH)等碱性溶液中的腐蚀速度有很大差别,其中硅(111)晶面的腐蚀速率最小<sup>[19]</sup>。根据硅不同晶面在碱性溶液中腐蚀速率不同的特点,可以对材料进行选择性的刻蚀,形成高纵横比微槽等结构。

湿法腐蚀装置简单,成本低,适合进行大批量微结构的制备,但是在制备特定形状或者图案结构时,首先要在材料表面制备掩模,才能对特定区域进行选择性的腐蚀,以形成图案化结构。另外,各向异性腐蚀只能在特定晶面方向进行选择性的刻蚀,很难在其他晶面制备特殊微结构,灵活性受到限制。

### 2.2 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀技术原理

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术一般是利用飞秒激光辐照材料,诱导材料结构发生变化(晶格结构、成分发生改变,生成微孔、微槽等),再用湿法腐蚀去除材料,形成最终需要的结构。根据激光诱导结构变化以及湿法腐蚀作用,可将飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术分为两类:第一类是利用激光辐照诱导材料形成改性结构,再利用腐蚀液对改

性区域进行选择去除,如图 1(a)所示;第二类将激光辐照在材料上形成微结构轮廓,再利用腐蚀液

进行湿法腐蚀,从而降低表面粗糙度,或者促进微结构区域扩大,形成所需要的轮廓,如图 1(b)所示。

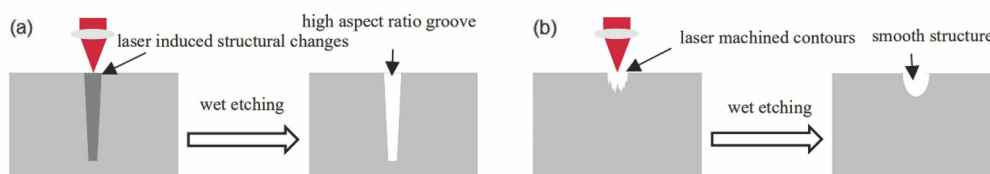


图 1 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工实验流程。(a)飞秒激光结合湿法腐蚀制备高纵横比狭槽;  
(b)飞秒激光结合湿法腐蚀制备微透镜

Fig. 1 Flow chart of femtosecond laser irradiation and wet etching. (a) Fabrication of high aspect ratio groove by femtosecond laser irradiation and wet etching; (b) fabrication of micro-lens by femtosecond laser irradiation and wet etching

第一种类型中,腐蚀液一般只与改性区材料发生化学反应,或者腐蚀液与改性区材料和未改性区域材料的化学反应速率不同,从而选择性去除飞秒激光诱导改性区材料,形成需要的微结构。在该方法中,飞秒激光在辐照材料时只引起材料改性而未造成强烈破坏,避免了飞秒激光直接烧蚀时烧蚀产物以及已经形成的微结构对激光造成散射等影响。因此,入射激光能量可以传输到更深的地方,常用于制备高纵横比的微结构。例如,利用飞秒激光辐照在材料上产生改性区域,再通过湿法腐蚀的方法去除改性结构,形成高纵横比狭槽或者微孔<sup>[20-23]</sup>。

第二种类型中使用的腐蚀液也可以去除未经飞秒激光辐照改性的材料。飞秒激光辐照的作用是形成待制备微结构的轮廓,而腐蚀液的作用主要是去除飞秒激光诱导产生的烧蚀产物及粗糙结构,形成光滑的表面结构。由于使用的腐蚀液往往对未改性材料也有腐蚀性,因此最终微结构的形貌也会发生变化,例如利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术制备微透镜及微透镜阵列<sup>[24-25]</sup>。除此之外,飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术在制备微结构中也可能是以上两种类型的共同作用,湿法腐蚀既可去除改性区域,又能促进表面光滑。

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术综合了传统的湿法腐蚀技术和飞秒激光直接加工技术的优点,可广泛用于制备高纵横比微孔、微槽、微通道以及特殊的微透镜等光学器件<sup>[20-24,26]</sup>。此外,利用飞秒激光加工材料后进行湿法腐蚀,这在飞秒激光诱导材料表面周期波纹微结构的形成机理研究方面也发挥了重要的作用<sup>[25,27]</sup>。

### 2.3 腐蚀条件的选择

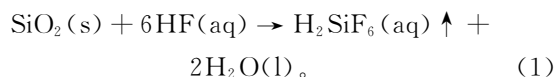
飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工需要根据材料及飞秒激光诱导材料产生的不同变化来选择腐蚀液和腐蚀条件。腐蚀液和腐蚀条件对微结构的形成至

关重要。对于硅、碳化硅和蓝宝石等材料,需要选择不同的腐蚀液。而腐蚀条件不仅要考虑腐蚀液的浓度,还需要考虑温度、超声条件、腐蚀时间等因素。根据材料的应用需要,还可能结合电化学的方法进行湿法腐蚀。

#### 2.3.1 硅的湿法腐蚀

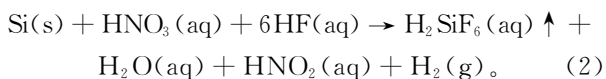
在硅单晶微结构加工中,常用的腐蚀液分为碱性溶液和酸性溶液。碱性溶液以 KOH 溶液或者氢氧化钠(NaOH)溶液为主。酸性溶液中,一类是仅与硅的氧化物反应的溶液,如氢氟酸(HF)溶液,另一类是可以与硅直接反应的溶液,比如 HF 和浓硝酸(HNO<sub>3</sub>)的混合溶液。

飞秒激光在空气中辐照硅诱导其结构发生改变时,常常伴随着氧的掺杂,形成由硅的氧化物构成的结构改变区。这种结构改变可以深达数百微米且具有极高的纵横比。氧的掺入主要是由于硅单晶在超强激光辐照下转变为无定型结构,其表面的悬空键俘获飞秒激光电离后的氧原子<sup>[28-29]</sup>,从而形成硅的氧化物。用 HF 溶液进行腐蚀时,飞秒激光诱导产生的氧化物与 HF 溶液发生如下化学反应<sup>[30-31]</sup>:



硅的氧化物与 HF 溶液反应后生成易挥发液体氟硅酸,在后续超声条件下可以分解成氟化氢和四氟化硅。由于 HF 溶液与硅不发生化学反应,只与飞秒激光辐照后的改性结构发生反应,因此湿法腐蚀方法具有很强的选择性。此外,硅的氧化物杂质在湿法腐蚀后被完全去除,可以制备出全硅基微结构<sup>[20-21]</sup>。

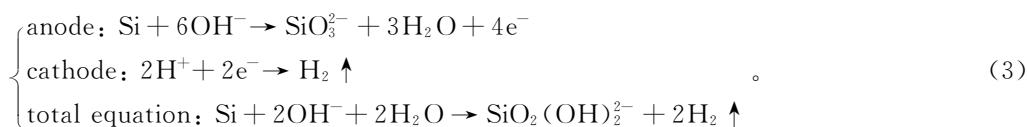
飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工中常使用的另外一种腐蚀液为 HF 和 HNO<sub>3</sub> 的混合溶液。该溶液可与硅直接发生反应:HNO<sub>3</sub> 对硅进行氧化,HF 与硅的氧化物发生反应进行刻蚀,其具体原理为



在上述反应中,常常在 HF 和  $\text{HNO}_3$  混合溶液中加入醋酸作为缓蚀剂,以减慢刻蚀速率。通过调节各种酸的浓度以及反应温度,可以实现对硅光滑作用的调控。

由于酸性腐蚀液中含有 HF 溶液,操作时需要

严格防护。与酸性腐蚀液相比,碱性腐蚀液更安全。KOH 溶液常用于对特定晶面的硅片进行各向异性刻蚀。碱性溶液对硅不同晶面各向异性刻蚀的原理较为复杂,现在较有说服力的是 Seidel<sup>[32]</sup> 提出的电化学模型,此模型认为各向异性腐蚀是由硅表面悬挂键密度、背键结构以及能级不同所引起的,具体的化学反应式为

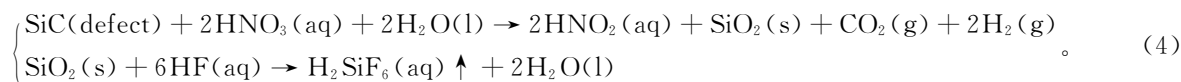


Si 与  $\text{OH}^-$  发生反应,形成 Si—O 键,产生的电子和水中的  $\text{H}^+$  发生反应生成氢气,进一步生成  $\text{OH}^-$ ,使反应不断进行,最后生成的  $\text{Si}(\text{OH})_4$  是可溶解产物<sup>[33]</sup>。

### 2.3.2 碳化硅的腐蚀液选择

碳化硅的化学性能稳定,常温下很难被常见的酸性溶液所腐蚀。但经飞秒激光辐照后,碳化硅的晶格

被破坏并产生缺陷。缺陷中存在一些悬空键,可以俘获空气中的氧元素,从而生成硅的氧化物。虽然碳化硅经飞秒激光辐照后形成硅的氧化物,但是当氧含量较低时,仅使用 HF 溶液只能去除硅的氧化物,未被氧化的硅和碳无法被 HF 溶液去除。由于  $\text{HNO}_3$  溶液具有强氧化性,因此通常采用 HF 和  $\text{HNO}_3$  混合溶液去除改性区域材料。具体化学反应<sup>[34-35]</sup>如下:



### 2.3.3 蓝宝石的腐蚀液选择

蓝宝石的化学式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,常温下不与任何酸进行反应,但经飞秒激光辐照后,蓝宝石晶体经非线性吸收等一系列过程变为非晶体结构,如图 2 所示<sup>[36]</sup>。HF 溶液对非晶态下的蓝宝石具有高度选择性刻蚀,飞秒激光辐照前、后的刻蚀速率比接近  $1 \cdots 10000$ <sup>[37]</sup>。Juodkakis 等<sup>[37]</sup>认为蓝宝石晶体经飞秒激光辐照转为非晶态后,Al—O—Al 键角减小,相当于形成了一种与酸性溶液更易反应的活性物质。具体化学反应式如下<sup>[38]</sup>:

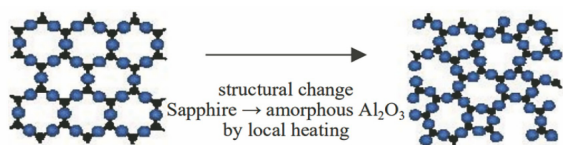


图 2 飞秒激光作用下蓝宝石由晶体结构转变为非晶态结构示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 2 Schematic of sapphire transition from crystal structure to amorphous structure under femtosecond laser<sup>[36]</sup>

在高温条件下,浓硫酸和浓磷酸也可以有效去

除非晶态的蓝宝石<sup>[39]</sup>。此外,非晶态蓝宝石具有两性氧化物的性质,还可利用 KOH 等强碱与其反应生成  $\text{Al}(\text{OH})_4$  络合物进行刻蚀<sup>[40]</sup>。

## 3 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀制备晶体材料微结构

近年来,研究者们对利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术在多种晶体材料上进行微结构制备开展了广泛的研究,主要包括飞秒激光诱导微波纹结构,高纵横比微孔、微槽结构,以及微透镜、达曼光栅和菲涅耳波带片等光学元件,涵盖了飞秒激光与材料相互作用机制、微结构加工技术以及光学元件制备应用三个方面。下面主要阐述该技术在硅、碳化硅和蓝宝石三种晶体材料微纳加工中的应用研究进展。

### 3.1 硅的微结构制备

硅是集成电路、微电子机械系统、太阳能电池、红外光学器件的基本材料。微孔、微槽等微结构在硅基器件中具有重要的应用,比如微电子机械系统隔离槽、芯片的散热通道、黑硅太阳能电池表面微结构。在硅基三维封装中,还需要高纵横比的贯通孔结构。



传统的半导体光刻工艺仅能制备二维结构,在制备高纵横比微孔、微槽等结构时存在着加工时间长、深度浅等问题。飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术为各种硅基微结构的制备提供了新的思路。

在使用飞秒激光制备高纵横比硅基微孔和微槽时,激光烧蚀产物及已刻蚀出的微结构使飞秒激光能量沿深度传输方向被耗散,因此很难制备出高纵横比的深孔结构。2008年,Chen等<sup>[41]</sup>发现利用在硅吸收带内的800 nm飞秒激光扫描硅表面时,在其内部可诱导出微通道结构。在随后的研究中,Pan等<sup>[42]</sup>发现飞秒激光诱导微通道和硅表面之间存在连续的结构改变区域,该区域中出现了氧掺杂现象。进一步研究发现,飞秒激光诱导产生的氧掺杂区域可以与HF溶液反应,从而被腐蚀去除。HF溶液腐蚀过程是高度的氧依赖过程,腐蚀在有氧处进行,在无氧处停止。Pan等<sup>[42]</sup>基于此提出一种利用HF溶液腐蚀飞秒激光诱导结构改变区域,从而形成高纵横比微槽结构的新方法,在硅上制备出纵横比为16,深度达104.8  $\mu\text{m}$ 的微槽结构。进一步地,Ma等<sup>[20]</sup>通过优化激光参数在p型单晶硅上制备出纵横比最高达44,深度为286  $\mu\text{m}$ ,宽度为6.5  $\mu\text{m}$ 的狭槽结构。飞秒激光加工技术结合HF溶液腐蚀在硅上进行微槽加工时,不仅提高了器件的纵横比,还可去除加工过程中产生的氧化物,形成全硅结构。该技术在硅基器件的三维封装中具有较高的潜在应用价值。

在前述研究中,HF溶液腐蚀速率与氧元素含量密切相关,但是氧元素的掺杂浓度随着深度增加逐渐减少,因此只用HF溶液腐蚀,很难将狭槽底部氧化物彻底去除。Chen等<sup>[43]</sup>将飞秒激光辐照后的硅样品在原有的HF溶液腐蚀过程后,继续在质量分数为20%的KOH溶液中超声刻蚀20 min,彻底去除底部残留物,制备出最大深度为256  $\mu\text{m}$ ,纵横比达26的狭槽结构。此外,该研究发现飞秒激光辐照后的硅样品经HF溶液腐蚀后,制备得到的狭槽内侧出现分别与激光传播方向平行和垂直的两种纳米波纹结构,并将这两种纳米波纹的形成机制分别归因于入射光和反射光的干涉以及飞秒激光在硅内诱导形成的自组织周期纳米平面。同时,经KOH溶液刻蚀后狭槽内侧的纳米波纹结构也被去除,内侧形貌更为光滑。

以上报道中均采用显微物镜对飞秒激光聚焦,鉴于物镜成本高,加工距离短,通光孔径小且很难实现并行加工等因素,李艳娜等<sup>[44]</sup>使用焦距为30 mm的透镜对飞秒激光聚焦来进行狭槽制备。硅片经飞

秒激光扫描加工后,在质量分数为20%的HF溶液中超声120 min,形成了深291  $\mu\text{m}$ ,纵横比为29.3的狭槽,如图3所示。研究表明,在相近数值孔径下,透镜加工与物镜加工所形成的狭槽形貌基本一致,这为实现并行加工技术奠定了基础。

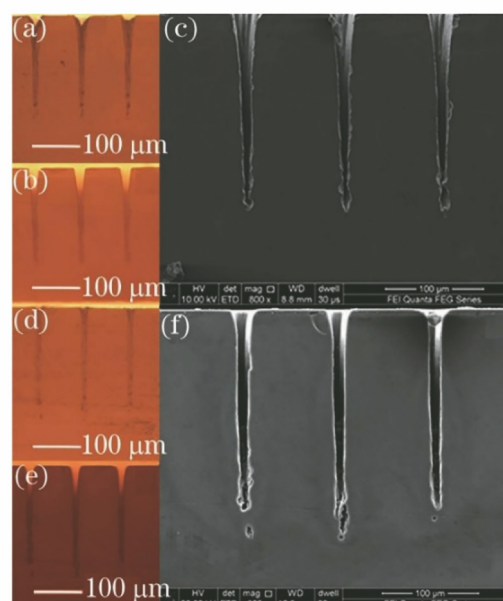


图3 飞秒激光诱导硅结构变化及经化学腐蚀后制备的狭槽形貌<sup>[44]</sup>。(a)(b)透镜加工硅片在HF溶液腐蚀前、后光学显微镜图片;(c)图3(b)相应的SEM图片;(d)(e)物镜加工HF溶液腐蚀前、后形成狭槽的光学显微镜图片;(f)图3(e)相应的SEM图片

Fig. 3 Morphology of structure changes and the chemical selective etching induced grooves<sup>[44]</sup>. (a)(b) Optical microscope images of structure change regions before and after chemical etching induced by lens focused femtosecond laser; (c) SEM image of Fig. 3(b); (d)(e) optical microscope images of structure change regions before and after chemical etching induced by micro-scope objective lens focused femtosecond laser; (f) SEM image of Fig. 3(e)

秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术不仅可用于制备高纵横比狭槽,还用于制备微孔阵列。Gao等<sup>[21]</sup>利用飞秒激光逐点辐照诱导硅产生结构变化阵列,再利用HF溶液腐蚀在280  $\mu\text{m}$ 厚的硅材料上制备出微孔和微孔阵列结构,形貌如图4所示。该方法制备出的微孔纵横比约为15。研究表明,当脉冲数超过200时,孔的直径几乎保持不变,孔深随脉冲数线性增加直至形成通孔。该技术对于全硅基的微孔阵列在硅微通道板和其他硅基先进器件的制备中具有重要意义。

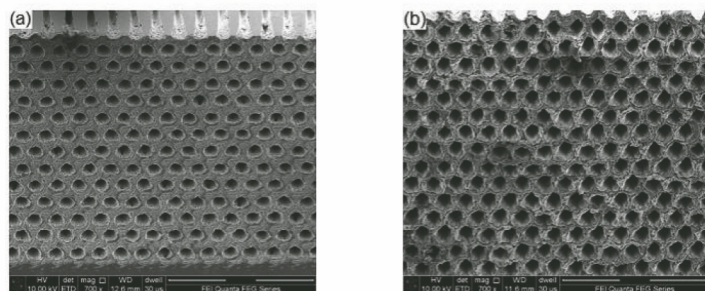


图4 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术制备蜂窝微孔阵列的SEM图像<sup>[21]</sup>。(a)激光功率为30 mW、脉冲数为4000的样品孔入口;(b)激光功率为45 mW、脉冲数为1600的样品的孔入口

Fig. 4 SEM images of honeycomb arrays of micro-holes fabricated by femtosecond laser irradiation and selective chemical etching<sup>[21]</sup>. (a) Hole entrances for the sample fabricated at laser power of 30 mW and pulse number of 4000; (b) hole entrances for the sample fabricated at laser power of 45 mW and pulse number of 1600

吉林大学的孙洪波教授团队根据湿法腐蚀对飞秒激光改性区域选择性刻蚀的特点,成功制备出一系列硅基三维微结构。2016年, Ma等<sup>[45]</sup>发现硅的激光烧蚀区域可以阻碍KOH溶液的刻蚀,基于该特性他们提出一种利用激光扫描的表面二维结构作为柔性掩模,再利用湿法腐蚀制备硅基三维微纳结构的新方法。图5所示为硅经飞秒激光直写后在70℃的质量分数为20%KOH溶液中湿法刻蚀2~5 min形成的中国龙、线条、圆环、环形阵列、三角形、正方形、五边形三维结构。由于飞秒激光加工的灵活性,该方法可以进行复杂掩模结构的快速制备,

且不需要掩模板,增加了结构设计的自由性。同时, Ma等<sup>[45]</sup>观察到KOH溶液沿纵向刻蚀硅的同时,也会沿横向刻蚀柔性掩模下的部分硅。因此他们基于侧向刻蚀对线状掩模结构和面状掩模结构的不同影响,成功制备出各种悬浮结构。图6(a)为在70℃的质量分数为20%KOH溶液中刻蚀7 min,用哑铃模型制作的悬浮直线;图6(b)为相同刻蚀条件下刻蚀10 min的悬浮圆盘;以类似的方式,他们还成功制备了悬浮螺旋线圈和六边形结构,如图6(c)、(d)所示。该硅基悬浮结构制备技术可用于MEMS、微流控等结构的制备。

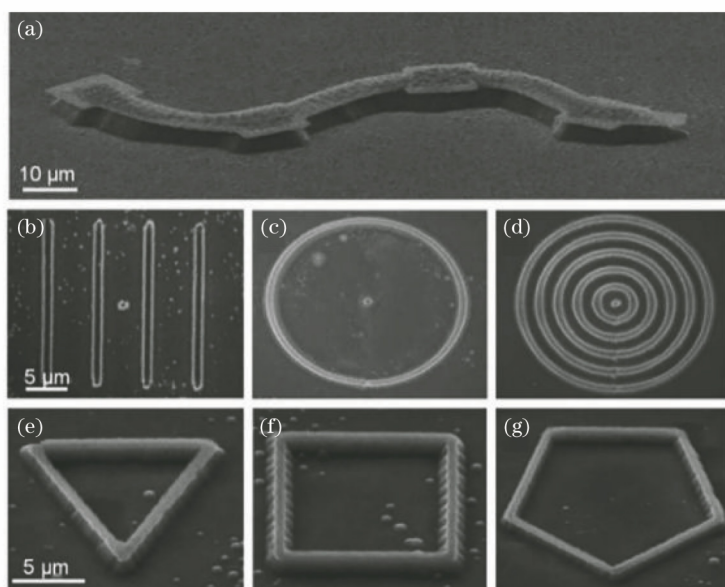


图5 各种结构的SEM图像<sup>[45]</sup>。(a)中国龙;(b)线阵列;(c)圆环结构;(d)环形阵列;(e)三角形;(f)正方形;(g)五边形  
Fig. 5 SEM images of various structures<sup>[45]</sup>. (a) Chinese dragon; (b) line array; (c) circular ring; (d) rings array; (e) triangular; (f) square; (g) pentagon

不同于Ma等<sup>[45]</sup>使用的激光扫描方式, Li等<sup>[46]</sup>采用飞秒激光单脉冲辐照结合KOH溶液刻蚀在硅

表面进行微结构制备。研究发现改变激光功率可以形成不同的表面微纳结构,低功率下结合湿法刻蚀

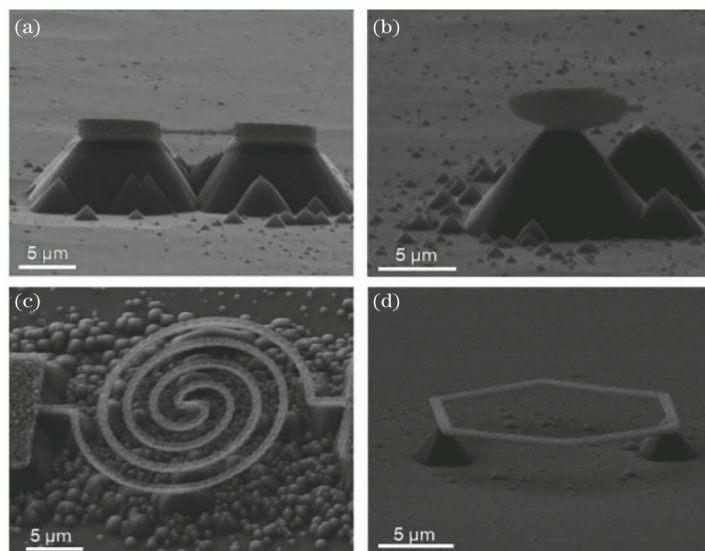


图6 各种悬浮结构的 SEM 图像<sup>[45]</sup>。(a)悬浮直线;(b)悬浮圆盘;(c)悬浮螺旋线圈;(d)悬浮六边形

Fig. 6 SEM images of various designed suspended structures<sup>[45]</sup>. (a) Suspended line; (b) suspended disk; (c) suspended helix; (d) suspended hexagon

形成平顶柱状和尖状纳米微结构,功率增大时形成中空的环境微结构。该方法使用单脉冲加工,提高了加工效率。2019年,Wang等<sup>[47]</sup>采用飞秒激光辐照结合 KOH 溶液刻蚀,在硅表面形成了由许多水平和垂直线条组成的凸状网格微结构,如图 7 所示。通过调节激光功率、扫描速度、刻蚀时间和温度等实验参数,可以控制网格状微结构的宽度和高度。利用这种方法制得的大面积凸状组织结构具有良好的疏水性,在传感、微电子、光吸收等领域具有较高的潜在应用价值。

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术也被应用于光学元件的加工。Pan 等<sup>[26]</sup>利用飞秒激光辐照在硅表面形成凹坑结构,再使用质量分数分别为 40%、69%和 99%的 HF、HNO<sub>3</sub> 和醋酸混合溶液进行湿法腐蚀(三者的体积比为 3...12...10),在硅表面制备出填充率最高接近 100%的四边形微透镜阵列。进一步利用制备的硅基微透镜进行阵列成像演示,微透镜阵列呈现出正立的、缩小的实像,如图 8 所示。Meng 等<sup>[24]</sup>使用类似的方法在硅上制备六边形和长方形微透镜及其阵列,通过优化工艺,使用体积比为 6...10...9 的 HF、HNO<sub>3</sub> 和醋酸混合溶液制备出表面粗糙度仅 56 nm 的凹面微透镜。进一步地,Han 等<sup>[48]</sup>发现激光照射在硅表面形成的凹坑结构圆对称性与光偏振有关:在线偏振条件下,激光辐照后形成的凹坑结构呈椭圆形,并且长轴方向与偏振方向一致;在圆偏振条件下,凹坑结构呈圆形。通过改变激光偏振条件可灵活控制凹坑形状,结合湿法

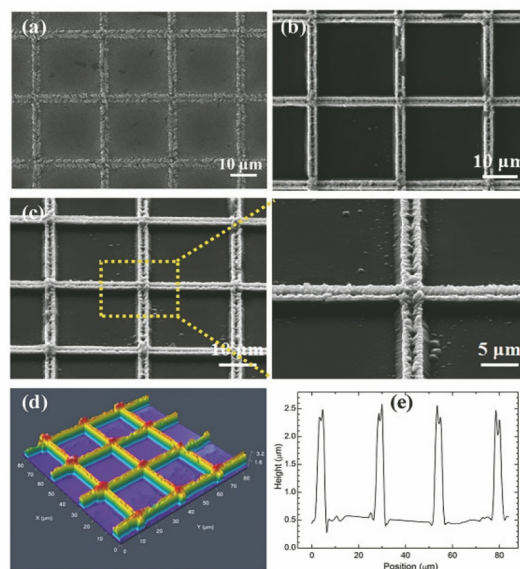


图7 飞秒激光辐照结合湿法刻蚀制备凸状网格结构<sup>[47]</sup>。

(a)飞秒激光辐照后 Si 样品的 SEM 图像;(b)(c)获得的凸微观结构的垂直和倾斜图像;(d) LCM 获得的微观结构形态;(e)不同位置的微观结构高度

Fig. 7 Convex grid-patterned microstructures induced by wet etching assisted femtosecond laser<sup>[47]</sup>. (a) SEM image of Si sample after femtosecond laser irradiation; (b)(c) perpendicular and sloping images of the obtained convex microstructures; (d) morphology of the microstructures achieved by LCM; (e) height of the microstructures in different position



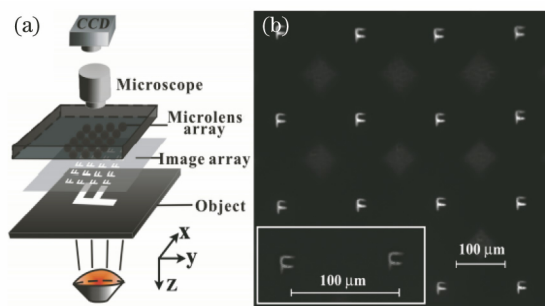


图 8 填充系数为 96.6% 的 MLA 成像过程<sup>[26]</sup>。

(a) 成像装置; (b) 图像阵列

Fig. 8 Process of imaging MLA with a fill factor of 96.6%<sup>[26]</sup>. (a) Imaging device; (b) image array

刻蚀可实现对微透镜形貌进行调控。飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术在制备微透镜结构中克服了传统光刻结合化学湿法腐蚀技术制备微透镜中存在的曲面轮廓差、填充率不高等缺点。这种在硅表面进行高精度、高填充系数微透镜制备的技术在红外

传感和微光学领域有着重要作用。

以上研究使用飞秒激光进行加工时,主要采用逐点(线)扫描的方法进行加工,这就限制了飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术的效率。为进一步提高加工效率,Li 等<sup>[49]</sup>利用衍射光学元件将一束激光分成 5 束,将其经一个透镜进行聚焦后扫描,可同时在硅上形成 5 个平行的激光诱导结构变化区;然后用 HF 溶液腐蚀激光改性区材料,形成沟槽阵列。利用这种方法,他们得到了纵横比达 39.4 的全硅沟槽,同时加工效率比单束激光照射提高了 5 倍,如图 9(a)所示。Pan 等<sup>[50]</sup>同样利用衍射光束元件将光束分为 5 束,同时在硅表面辐照形成 5 个凹坑结构,再透过混合酸刻蚀,从而显著提高了微透镜制备效率,如图 9(b)所示。此外,Pan 等<sup>[25]</sup>利用微透镜阵列将飞秒激光聚焦在样品表面进行扫描加工,再利用 HF 溶液腐蚀,制备出兼具微米和纳米二维周期结构的表面波纹。因此,将湿法腐蚀和并行加工技术相结合是未来高效率制备周期性结构的关键技术。

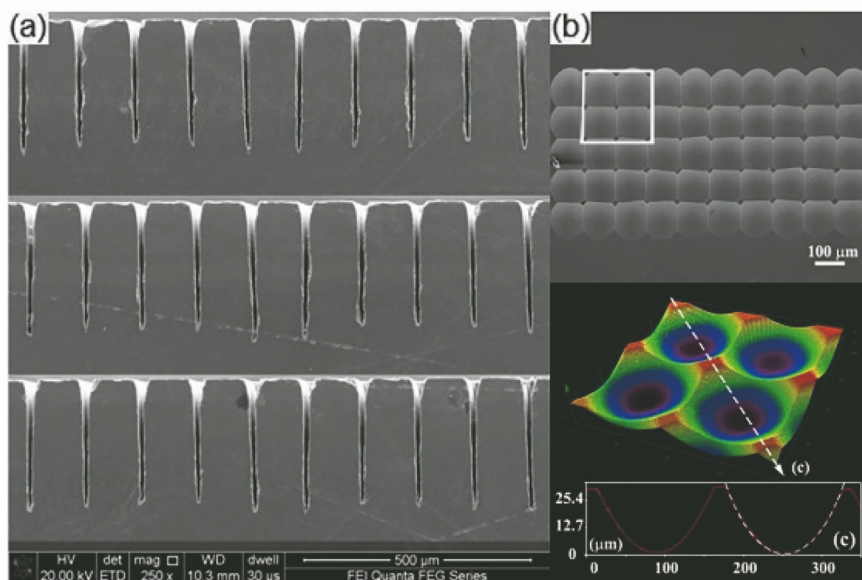


图 9 飞秒激光并行加工结合湿法腐蚀的实验结果。(a)高纵横比狭槽<sup>[49]</sup>; (b)微透镜阵列<sup>[50]</sup>

Fig. 9 Experimental results by parallel fabrication of femtosecond laser irradiation assisted wet etching. (a) Groove with high aspect ratio<sup>[49]</sup>; (b) micro-lens array<sup>[50]</sup>

### 3.2 碳化硅的微结构制备

碳化硅是第三代半导体的核心材料,具有独特的电学性能、力学性能及化学性能。它在微电子机械系统和半导体领域有着良好的应用前景,尤其适用于高温高压等极端环境。然而,由于碳化硅的禁带宽度大、硬度高、化学稳定性好,传统的湿法腐蚀很难用于碳化硅器件的制备。目前主要使用反应离子刻蚀(RIE)对碳化硅进行有效的刻蚀去除来制备

器件。这种技术虽然具有高精度和加工结构纵横比高的优点,但存在刻蚀速率慢、需要掩模板且难以制备三维结构等问题。

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术在碳化硅高纵横比狭槽和通孔结构制备中发挥了重要作用。2014 年,Khuat 等<sup>[22]</sup>使用飞秒激光辐照结合  $\text{HNO}_3$  和 HF 的混合溶液在 6H-SiC 中制备出纵横比达 40 的狭槽,如图 10(a)所示。激光诱导的结构改性区



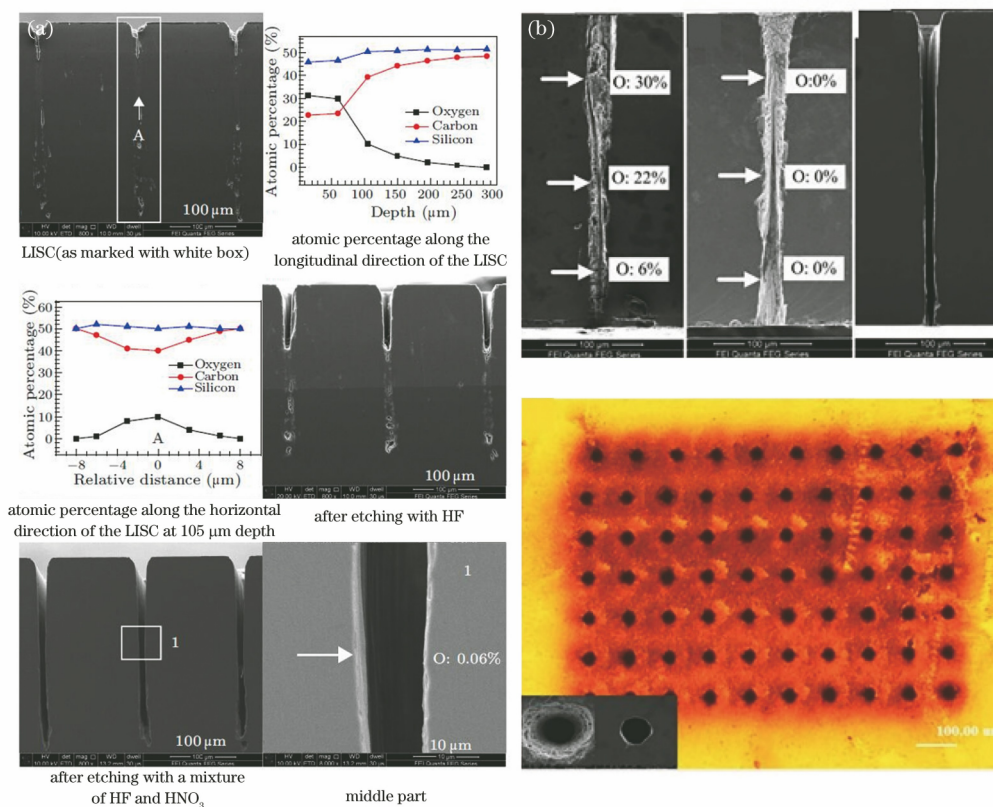


图 10 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工碳化硅。(a)高纵横比狭槽结构<sup>[22]</sup>;(b)通孔结构<sup>[23]</sup>  
Fig. 10 Silicon carbide processed by femtosecond laser irradiation and wet etching. (a) Groove with high aspect ratio<sup>[22]</sup>; (b) through hole structure<sup>[23]</sup>

材料经湿法腐蚀后被完全去除。除高纵横比狭槽外,Khuat 等<sup>[23]</sup>在 350  $\mu\text{m}$  厚的 6H-SiC 上制备了通孔结构,如图 10(b)所示。碳化硅在飞秒激光照射后经  $\text{HNO}_3$  和 HF 的混合溶液刻蚀 10 min,形成的通孔侧壁相当光滑,表面粗糙度小于 0.5,通孔的形状接近圆形。与传统方法相比,该方法具有去除速率快、无需掩模、灵活性强等优点。

贝塞尔光束具有无衍射传输特性,相比于高斯光束,其可以制备出长度更长、纵横比更大的微结构。Bhuyan 等<sup>[51]</sup>使用亚 3  $\mu\text{J}$  脉冲能量的飞秒贝塞尔光束在玻璃中制备出直径在 200~800 nm 范围的纳米通道,其最大纵横比超过了 100。为在碳化硅上制备更高纵横比的结构,2015 年 Zhao 等<sup>[52]</sup>采用飞秒贝塞尔光束在碳化硅上制备了纵横比高达 206 的均匀改性结构,结合贝塞尔光束无衍射的特性,其改性区域的长度最长能达 330  $\mu\text{m}$ 。然而经质量分数分别为 20%和 60%的 HF 和  $\text{HNO}_3$  混合溶液腐蚀 30 min,改性区没有明显的变化。这主要是因为贝塞尔光束的能量均匀分布在较长的传播区域,虽然加工区域变长,但是没有诱导碳化硅产生较大的改性结构,改性区无法通过湿法腐蚀刻蚀。通过增大激光能量或者

缩小贝塞尔光束的传播区域,飞秒激光诱导产生更大的结构改变,有望实现更高纵横比的碳化硅基微槽等结构,提高碳化硅表面微槽以及隐形切割加工效率。

碳化硅内部流道结构是碳化硅散热器以及微流控器件基本结构。Li 等<sup>[53]</sup>利用液体辅助飞秒激光加工技术在碳化硅内部制备了三维微流道,但是深度较浅,这主要是因为碳化硅硬度大、折射率高,像差效应使飞秒激光难以在碳化硅内部产生强的聚焦。2015 年,Khuat 等<sup>[54]</sup>对 6H-SiC 进行激光辐照后,发现在 100  $\mu\text{m}$  深度处形成强的破坏区域,且该区域存在氧掺杂。在质量分数为 40% HF 溶液中超声腐蚀 1 h 后,破坏区域被刻蚀,形成了半径约为 1.5  $\mu\text{m}$  的圆形通道,如图 11 所示。通过改变激光平均功率和扫描速度,可以控制微通道的位置,激光平均功率增大,扫描速率减小,微通道深度也会随之增大。

飞秒激光加工形成微结构轮廓后进行湿法腐蚀,可以有效改善飞秒激光加工碳化硅后表面粗糙的问题,制备出高质量的碳化硅光学元件。2016 年,Gao 等<sup>[55]</sup>利用飞秒激光辐照形成与诱导结构变化相对应的周期线,湿法腐蚀去除改性结构后,在 SiC 中形成纵横比约为 25、周期为 20  $\mu\text{m}$  的光栅沟

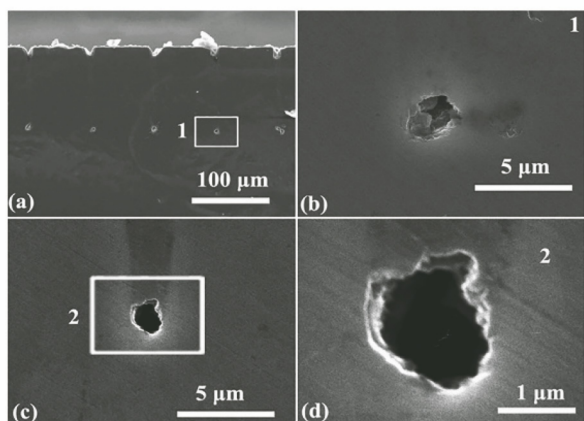


图 11 碳化硅微通道形貌的 SEM 图像。(a)激光辐照后的 SEM 图像;(b)激光辐照改性区域 1 的放大图;(c) HF 溶液湿法腐蚀形成的微通道;(d)微通道的放大图<sup>[54]</sup>

Fig. 11 SEM images of micro-channel morphology of silicon carbide. (a) SEM image after laser irradiation; (b) magnified view of the laser irradiation modified area marked with rectangle 1 in Fig. 1 (a); (c) micro-channel after treatment with HF; (d) magnified view of the micro-channel<sup>[54]</sup>

槽结构。为获得小周期的光栅结构,Gao 等<sup>[55]</sup>继续使用飞秒激光相位掩模曝光,再结合湿法腐蚀成功制备出周期为  $1.07 \mu\text{m}$  的碳化硅小周期光栅结构,如图 12(a)所示。利用 633 nm 的激光对样品的衍射效应进行表征,如图 12(b)所示,可以清楚地看到 0 级和 1 级衍射光束,但几乎没有观察到散射光。

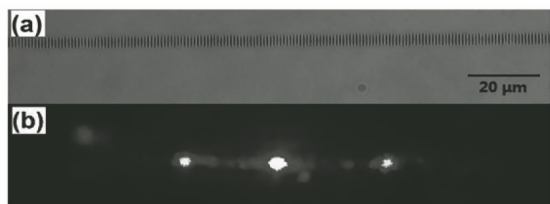


图 12 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀制备光栅结构<sup>[55]</sup>。(a) SiC 光栅结构 ( $100\times$ ); (b) 摄像机拍摄到的 SiC 光栅结构的衍射图样

Fig. 12 Grating structure processed by femtosecond laser irradiation and wet etching<sup>[55]</sup>. (a) SiC grating structure ( $100\times$ ); (b) diffraction pattern of SiC grating structure captured by camera

飞秒激光诱导材料表面纳米波纹结构对调控材料表面浸润性、制备纳米光栅以及研究超快激光与材料相互作用机制均有重要意义<sup>[56-57]</sup>。2013 年, Kim 等<sup>[58]</sup>使用飞秒激光在厚度为  $270 \mu\text{m}$  的 6H-SiC 材料表面制备出周期性波纹结构,但是当激光

能量过高时,形成的波纹结构粗糙,并有纳米颗粒产生。2013 年,马云灿<sup>[59]</sup>利用飞秒激光在 6H-SiC 表面扫描后,再使用质量分数分别为 40% 和 60% 的 HF 和  $\text{HNO}_3$  混合溶液超声腐蚀 5 min,制备出周期为 150 nm 的平滑纳米波纹结构,如图 13 所示。研究发现,腐蚀后纳米波纹平滑,杂质氧元素被完全去除,获得了准周期排布的全碳化硅纳米波纹结构。

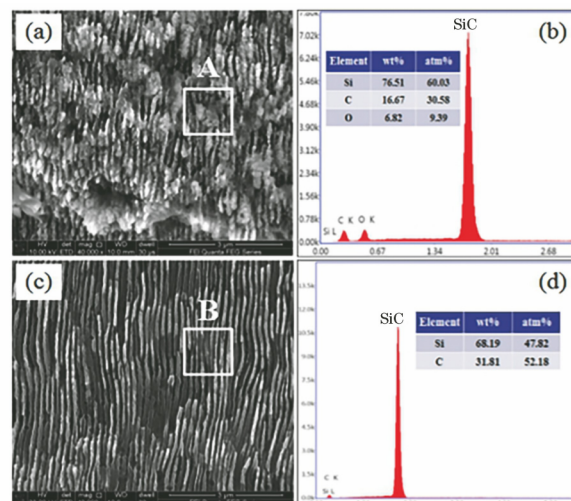


图 13 碳化硅光栅结构在化学腐蚀前、后的形貌及化学成分<sup>[59]</sup>。(a)腐蚀前形貌;(b)区域 A 化学成分;(c)腐蚀后形貌;(d)区域 B 化学成分

Fig. 13 Morphology and chemical composition of silicon carbide grating structure before and after chemical corrosion<sup>[59]</sup>. (a) Morphology before corrosion; (b) chemical composition in zone A; (c) morphology after corrosion; (d) chemical composition in zone B

Khuat 等<sup>[27]</sup>利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工碳化硅,在微孔侧壁发现了清晰的周期在 300 nm 以上和周期为 145 nm 的两类纳米周期波纹结构。两类纳米波纹的形成与激光偏振方向密切相关,如图 14(a)所示。当激光偏振方向垂直于孔壁表面时,形成周期大于 300 nm 的均匀波纹,方向与孔的 Z 轴方向垂直,波纹周期随着功率的增加而增大。随着偏振角的改变,孔壁形成了周期约为 145 nm 的纳米波纹,波纹方向与孔的 Z 轴方向平行,如图 14(b)、(c)所示。文献<sup>[27]</sup>中提出的 145 nm 周期波纹结构与文献<sup>[11]</sup>报道的飞秒激光在石英玻璃内部形成的纳米波纹机制类似,通常认为是入射光场与电子等离子体相互干涉或者飞秒激光诱导产生纳米等离子体<sup>[56]</sup>。周期大于 300 nm 的波纹结构是由入射波和界面反射波干涉在孔 Z 轴方向形成驻波引起的。



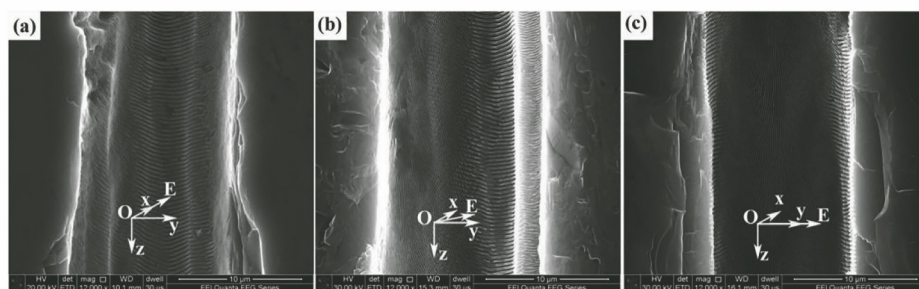


图 14 偏振对纳米波纹的影响<sup>[27]</sup>。(a)  $E$  垂直于孔壁表面;(b)  $E$  与孔壁表面的夹角为  $45^\circ$ ;(c)  $E$  平行于孔壁表面

Fig. 14 Influence of polarization on nano-ripples<sup>[27]</sup>. (a)  $E$  perpendicular to the hole-wall surface; (b) the angle of  $E$  and the hole-wall surface is  $45^\circ$ ; (c)  $E$  is parallel to the hole-wall surface

### 3.3 蓝宝石的微结构制备

蓝宝石具有熔点高、硬度大、耐腐蚀等特性,广泛应用于电光学、航空宇宙、生物制药等领域;其在紫外到近红外波段均有良好的透光性,是良好的宽带窗口材料。蓝宝石不仅可以作为聚合物微透镜阵列的模板,还是适用于高压、高真空或高腐蚀等苛刻环境光学元件的理想材料。然而,蓝宝石硬度高,传统微纳加工技术对其加工难度大。飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术在蓝宝石表面微纳结构、内部微通道和微孔以及各类光学元件制备中体现出独特的优势。

2006 年, Juodkakis 等<sup>[37]</sup> 使用飞秒激光辐照蓝宝石时,通过控制激光脉冲数观察到蓝宝石的晶体 $\rightarrow$ 非晶和非晶 $\rightarrow$ 多晶的相态变化。研究发现蓝宝石晶体在 HF 溶液中腐蚀速率 $<0.01 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,而经辐照后的非晶态蓝宝石在 HF 溶液下最高腐蚀速率约为  $83 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。Juodkakis 等<sup>[37]</sup> 基于晶态和非晶态蓝宝石腐蚀速率显著差异(腐蚀速率之比为  $1 \cdots 10^4$ )的特性,利用飞秒激光辐照结合质量分数为 10% 的 HF 溶液,成功在蓝宝石内部制备出通道直径为  $0.5 \mu\text{m}$ 、长宽比为 104 的三维通道结构,如图 15(a)所示。考虑到 HF 溶液具有较强的毒性, Juodkakis 等<sup>[40]</sup> 根据飞秒激光辐照后非晶态蓝宝石具有两性的性质,使用 KOH 溶液腐蚀,在蓝宝石内部制备出孔径约  $1 \mu\text{m}$  的内部微通道结构,如图 15(b)所示。2019 年, Ródenas 等<sup>[60]</sup> 使用飞秒激光多光子加工技术在蓝宝石晶体内部形成纳米孔结构,并在  $34^\circ\text{C}$  超声环境下使用质量分数为 20% 的 HF 溶液腐蚀,纳米孔长度达  $1 \text{ mm}$ ,如图 15(c)所示。该技术为在晶体内部制备大尺寸的孔状结构提供了可能。同时,在他们的实验条件下,蓝宝石激光辐照前、后腐蚀速率之比为  $1 \cdots 10^5$ ,其速率差异比之前报道<sup>[37]</sup> 的高出了一个数量级。

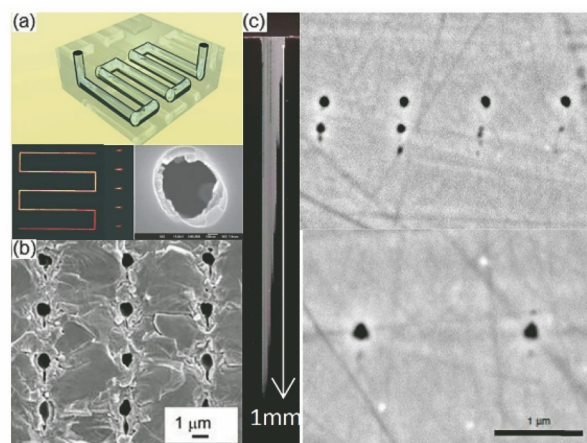


图 15 飞秒激光加工蓝宝石。(a) 三维通道结构<sup>[37]</sup>;(b) 深孔结构<sup>[40]</sup>;(c) 纳米孔结构<sup>[60]</sup>

Fig. 15 Sapphire processed by femtosecond laser. (a) 3D channel structure<sup>[37]</sup>; (b) deep hole structure<sup>[40]</sup>; (c) nanopore structure<sup>[60]</sup>

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术也被用于蓝宝石表面微结构的制备。2019 年, Xie 等<sup>[61]</sup> 利用飞秒激光结合浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )腐蚀在蓝宝石表面制备了金字塔状微结构和四面体状纳米结构,发现两种不同类型的表面结构与入射激光的功率和浓硫酸腐蚀温度有关。他们认为微结构的形成是因为激光扫描导致蓝宝石纳米颗粒浸入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液后形成方型  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  结晶,从而作为掩膜阻碍下方蓝宝石化学腐蚀。激光功率较小时,飞秒激光造成的蓝宝石纳米颗粒形成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  的速度越快,同时在腐蚀温度较低时,结晶下方蓝宝石侧面腐蚀速率较小,两种情况结合更容易形成金字塔状微结构;反之,易形成四面体纳米结构。同时, Xie 等<sup>[61]</sup> 发现蓝宝石表面存在的四面体纳米结构可以增强蓝宝石表面的拉曼散射,而且还把蓝宝石表面润湿性能从亲水性改为疏水性。

飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术常用于光

学器件的制备。2016年, Li等<sup>[62]</sup>使用飞秒激光辐照结合 230 °C 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  混合溶液(体积比为 3:1)进行刻蚀, 在蓝宝石表面制备了表面粗糙度小于  $(1/25)\lambda$  ( $\lambda$  为波长) 的菲涅耳波带片, 结构如图 16(a) 所示。该波带片在 300 nm 波段的衍射效率为 37.5%, 接近二阶菲涅耳波带片的理论值。Li等<sup>[63]</sup>利用飞秒激光微加工技术在蓝宝石表面加工出达曼光栅结构, 再使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  混合溶液进行腐蚀, 改善了光栅结构的粗糙度。该光栅结构在 266 nm 波长下的衍射效率可达 55.37%, 结

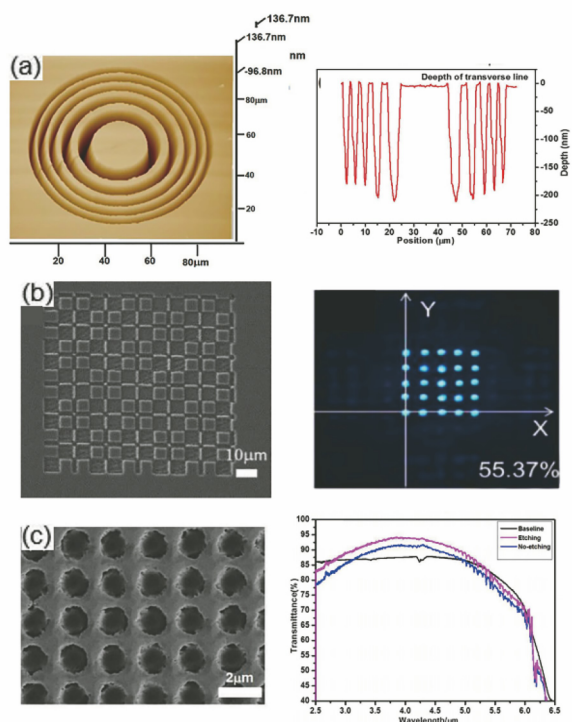


图 16 利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术制备的蓝宝石微光学元件。(a)菲涅耳波带片的 AFM 图以及横截面曲线<sup>[62]</sup>; (b)能量分束比为  $5 \times 5$  的达曼光栅的 SEM 图和紫外分光效果<sup>[63]</sup>; (c)经湿法腐蚀后的蓝宝石蛾眼结构及湿法腐蚀前后蓝宝石蛾眼结构的红外透过率曲线<sup>[64]</sup>

Fig. 16 Sapphire micro-optical devices prepared by femtosecond laser irradiation and wet etching. (a) AFM characterization exhibiting 3D morphology and the cross section at the central line of the FZP<sup>[62]</sup>; (b) SEM images and the diffraction efficiency of the Damann gratings that generate  $5 \times 5$  spot sources<sup>[63]</sup>; (c) SEM image of SWs on sapphire after etching and measured transmittance of fabricated SWs on sapphire with wet etching and without etching<sup>[64]</sup>

果如图 16(b) 所示。上述研究大大推动了蓝宝石在紫外微光学器件中的应用。

基于蓝宝石在中红外波段具有良好透过率的特点, 2017 年, Li等<sup>[64]</sup>在蓝宝石表面利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术制备出周期为 2  $\mu\text{m}$ 、深度为 900 nm 的亚波长阵列减反结构, 使窗口透过率从 85% 提高到 92.5%, 实现了高透过率蓝宝石中红外窗口的制备, 结果如图 16(c) 所示。相比于传统通过镀膜提高蓝宝石透过率的方式, 亚波长微孔阵列结构和蓝宝石本体材料一致, 可以克服镀膜产生的失配问题以及薄膜损坏脱落问题, 特别适用于外太空等环境苛刻、需要长寿命光学器件的领域。

2018 年, Cao等<sup>[65]</sup>采用飞秒激光 (10 Hz) 单脉冲辐照结合湿法腐蚀加工, 在蓝宝石表面制备凹面微透镜阵列。为进一步提高加工效率, 他们采用了飞秒激光全息并行加工, 每分钟可在蓝宝石表面形成 9600 个凹坑阵列, 使用 300 °C 的磷酸(质量分数大于 85%)和浓硫酸(质量分数为 95%~98%)混合溶液腐蚀后, 从而得到表面光滑的微透镜阵列。通过改变凹坑之间的距离和刻蚀时间, 分别制备出间距分别为 25  $\mu\text{m}$  和 40  $\mu\text{m}$  的微透镜阵列, 且这两个阵列均具有良好的成像性能, 如图 17(c)、(d) 所示。Zhang等<sup>[66]</sup>使用飞秒激光 (1 kHz) 单脉冲加工技术, 每分钟可在蓝宝石表面制备超过 6 万个凹坑阵列, 使用 KOH 溶液腐蚀后形成微透镜阵列并用于液体折射率变化的检测。单脉冲与全息并行加工技术使高效制备蓝宝石基光学器件成为可能。

## 4 结 语

综述了近年来利用湿法腐蚀结合飞秒激光加工技术在硅、碳化硅和蓝宝石上进行微结构制备的研究现状。该技术在高纵横比微结构制备、内部微通道加工、表面粗糙度的改善等方面发挥了重要作用, 并实现了适用于各种苛刻环境的微电子、微光学器件制备。相比于飞秒激光直接加工技术, 飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术不仅可以提高深孔、深槽结构的纵横比, 改善微结构表面的粗糙度, 在制备大范围阵列结构时湿法刻蚀的引入还可以提高加工效率。飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术也拓展了飞秒激光加工技术的应用范围, 成为在晶体材料表面或内部制备微透镜阵列、内部通道及悬浮结构等复杂三维结构的新方法。此外, 经湿法腐蚀后可以更加清晰地观察到飞秒激光辐照造成的各种纳米波纹等结构, 有助于研究飞秒激光加工物质的机制。



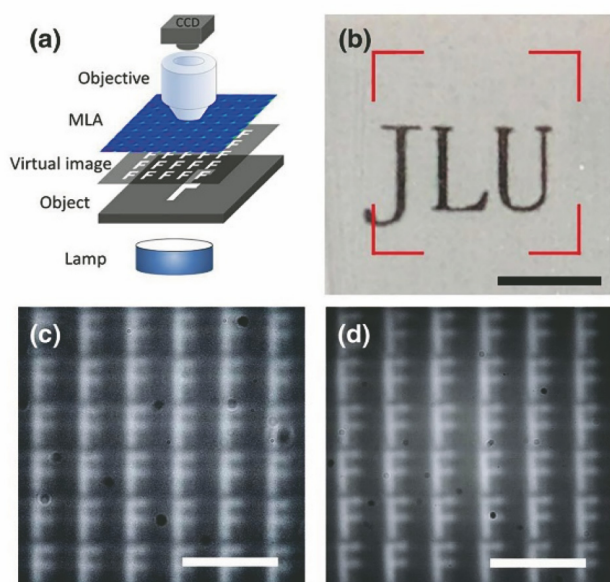


图 17 凹面微透镜阵列的成像性能<sup>[65]</sup>。(a)成像系统示意图;(b)凹面微透镜阵列在印有 JLU 的纸上的光学图像,正方形区域是凹面微透镜阵列;(c)(d)使用间距分别为  $25\ \mu\text{m}$  和  $40\ \mu\text{m}$  的凹面微透镜阵列对字母“F”的成像阵列,其比例尺分别为  $50\ \mu\text{m}$  和  $80\ \mu\text{m}$

Fig. 17 Imaging performance of the concave micro-lens array<sup>[65]</sup>. (a) Schematic illustration of the imaging system; (b) optical images of the concave micro-lens array on a paper printed with JLU, the square region is the concave micro-lens array; (c)(d) image array of letter “F” using the concave micro-lens arrays with spacing of  $25\ \mu\text{m}$  and  $40\ \mu\text{m}$ , and the corresponding scale bars are  $50\ \mu\text{m}$  and  $80\ \mu\text{m}$ , respectively

然而,该技术的推广与应用仍需解决以下问题:

1) 提高加工效率。飞秒激光辐照加工效率是飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术加工效率的主要影响因素。并行加工技术、光束整形技术如贝塞尔光束以及结合扫描路径优化技术成为未来提高加工效率的关键技术。

2) 加工精度有待提升。利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工晶体材料时,飞秒激光诱导微结构的形貌以及物性是影响最终加工结果的关键因素。晶体材料具有晶格结构及光学各向异性等特性,这就增加了飞秒激光诱导晶体材料形成微结构的控制难度,需要对飞秒激光诱导晶体材料微纳结构形成机制进行深入研究。在此基础上探索通过控制飞秒激光加工参数调控飞秒激光诱导微结构形成的关键技术;探索基于其他辅助加工方式,如气体辅助、液

体辅助加工对飞秒激光诱导微结构精度的影响。此外,湿法腐蚀中也面临侧向刻蚀、可控性差等问题,需对所用的刻蚀液进行不断优化,以提高湿法腐蚀的可控性。

3) 硅、碳化硅、蓝宝石等晶体材料往往都属于高折射率晶体,具有较强的像差效应,超快激光很难在材料内部强聚焦,导致飞秒激光制备晶体内部微通道等微纳结构的难度增大。基于脉冲空间波前整形的像差补偿技术、双脉冲加工技术等时空整形加工技术,为晶体材料内部的微纳加工提供了强有力的技术支持,未来基于时空整形脉冲加工结合湿法选择性刻蚀可望实现内部微结构的制备<sup>[67-68]</sup>。

随着飞秒激光辐照结合湿法腐蚀加工技术的发展,其工艺不断完善,未来基于硅、碳化硅、蓝宝石等难加工晶体材料的特殊结构制备将走向实用化。

## 参 考 文 献

- [1] Hao Y. New progress in wide and ultra-wide bandgap semiconductor devices [J]. Science & Technology Review, 2019, 37(3): 58-61.  
郝跃. 宽禁带与超宽禁带半导体器件新进展[J]. 科技导报, 2019, 37(3): 58-61.
- [2] Nie H, Lu B Z. Sapphire window and its application in military electro-optical equipment [J]. Ship Electronic Engineering, 2005, 25(2): 131-133, 142.  
聂辉, 陆炳哲. 蓝宝石及其在军用光电设备上的应用[J]. 舰船电子工程, 2005, 25(2): 131-133, 142.
- [3] Chen X M, Lin J L, Yuan D, et al. Obtaining a high area ratio free-standing silicon microchannel plate via a modified electrochemical procedure[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008, 18(3): 037003.
- [4] Colgan E G, Furman B K, Gaynes M A, et al. High performance and subambient silicon microchannel cooling[J]. Journal of Heat Transfer, 2007, 129(8): 1046-1051.
- [5] Agostini B, Fabbri M, Park J E, et al. State of the art of high heat flux cooling technologies[J]. Heat Transfer Engineering, 2007, 28(4): 258-281.
- [6] Cui Z. Micro-nanofabrication technologies and applications[M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2013.  
崔铮. 微纳米加工技术及其应用[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [7] Duan C L, Shu F Z, Song W F, et al. Wet etch and its uniformity technical discuss[J]. Cleaning World, 2012, 28(11): 33-36.

- 段成龙, 舒福璋, 宋伟峰, 等. 湿法刻蚀及其均匀性技术探讨[J]. 清洗世界, 2012, 28(11): 33-36.
- [8] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. Nature Photonics, 2008, 2(4): 219-225.
- [9] Qiu J R. Femtosecond laser processing technology-foundation and application [M]. Beijing: Science Press, 2018: 257-258.
- 邱建荣. 飞秒激光加工技术: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 257-258.
- [10] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. Applied Physics A, 1996, 63(2): 109-115.
- [11] Bhardwaj V R, Simova E, Rajeev P P, et al. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(5): 057404.
- [12] Maselli V, Osellame R, Cerullo G, et al. Fabrication of long microchannels with circular cross section using astigmatically shaped femtosecond laser pulses and chemical etching[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(19): 191107-191109.
- [13] Ho S, Herman P R, Aitchison J S. Single- and multi-scan femtosecond laser writing for selective chemical etching of cross section patternable glass micro-channels[J]. Applied Physics A, 2012, 106(1): 5-13.
- [14] Weck A, Crawford T H R, Wilkinson D S, et al. Laser drilling of high aspect ratio holes in copper with femtosecond, picosecond and nanosecond pulses[J]. Applied Physics A, 2008, 90(3): 537-543.
- [15] Bellouard Y, Said A, Dugan M, et al. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching [J]. Optics Express, 2004, 12(10): 2120-2129.
- [16] Chen F, Yang Q, Bian H, et al. Micro-nano fabrication of femtosecond laser wet etch[J]. Journal of Applied Optics, 2014, 35(1): 150-154.
- 陈烽, 杨青, 边浩, 等. 飞秒激光湿法刻蚀微纳制造[J]. 应用光学, 2014, 35(1): 150-154.
- [17] He S G, Chen F, Liu K Y, et al. Fabrication of three-dimensional helical microchannels with arbitrary length and uniform diameter inside fused silica[J]. Optics Letters, 2012, 37(18): 3825-3827.
- [18] Paiè P, Bragheri F, Vazquez R M, et al. Straight forward 3D hydrodynamic focusing in femtosecond laser fabricated microfluidic channels[J]. Lab on a Chip, 2014, 14(11): 1826-1833.
- [19] Tang B, Yuan M Q, Peng B, et al. Development of the anisotropic wet etching on the single-crystalline silicon[J]. Micronanoelectronic Technology, 2013, 50(5): 327-333.
- 唐彬, 袁明权, 彭勃, 等. 单晶硅各向异性湿法刻蚀的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2013, 50(5): 327-333.
- [20] Ma Y C, Pan A, Si J H, et al. A simple method for fabrication of high-aspect-ratio all-silicon grooves[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 372-378.
- [21] Gao B, Chen T, Chen Y, et al. Fabrication of through micro-hole arrays in silicon using femtosecond laser irradiation and selective chemical etching[J]. Chinese Physics Letters, 2015, 32(10): 107901.
- [22] Khuat V, Ma Y C, Si J H, et al. Fabrication of micro-grooves in silicon carbide using femtosecond laser irradiation and acid etching[J]. Chinese Physics Letters, 2014, 31(3): 037901.
- [23] Khuat V, Ma Y C, Si J H, et al. Fabrication of through holes in silicon carbide using femtosecond laser irradiation and acid etching[J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 529-532.
- [24] Meng X W, Chen F, Yang Q, et al. Simple fabrication of closed-packed IR microlens arrays on silicon by femtosecond laser wet etching[J]. Applied Physics A, 2015, 121(1): 157-162.
- [25] Pan A, Si J H, Chen T, et al. Fabrication of two-dimensional periodic structures on silicon after scanning irradiation with femtosecond laser multi-beams[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 443-448.
- [26] Pan A, Gao B, Chen T, et al. Fabrication of concave spherical microlenses on silicon by femtosecond laser irradiation and mixed acid etching [J]. Optics Express, 2014, 22(12): 15245-15250.
- [27] Khuat V, Chen T, Gao B, et al. Uniform nano-ripples on the sidewall of silicon carbide micro-hole fabricated by femtosecond laser irradiation and acid etching [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(24): 241907.
- [28] Izawa Y, Izawa Y, Setsuhara Y, et al. Ultrathin amorphous Si layer formation by femtosecond laser pulse irradiation[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(4): 044107.
- [29] Crawford T H R, Yamanaka J, Botton G A, et al. High-resolution observations of an amorphous layer

- and subsurface damage formed by femtosecond laser irradiation of silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(5): 053104.
- [30] Somashekhar A, Obrien S C. Etching SiO<sub>2</sub> films in aqueous 0.49% HF [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143(9): 2885-2891.
- [31] Pande A A, Mui D S L, Hess D W. SiO<sub>2</sub> etching with aqueous HF: design and development of a laboratory-scale integrated wet etch/dry reactor[J]. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2011, 24(1): 104-116.
- [32] Seidel H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(11): 3612-3626.
- [33] Wang K X. Study of micro-structure on Mc-Si surface textured by alkaline solution[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.  
王坤霞. 碱腐蚀多晶硅表面微结构研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [34] Steinert M, Acker J, Oswald S, et al. Study on the mechanism of silicon etching in HNO<sub>3</sub>-rich HF/HNO<sub>3</sub> mixtures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2133-2140.
- [35] Zhu J, Liu Z T, Wu X, et al. Luminescent small-diameter 3C-SiC nanocrystals fabricated via a simple chemical etching method[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(36): 365603.
- [36] Hörstmann-Jungemann M, Gottmann J, Keggenhoff M, et al. 3D-microstructuring of sapphire using fs-laser irradiation and selective etching[J]. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2010, 5(2): 145-149.
- [37] Juodkakis S, Nishimura K, Misawa H, et al. Control over the crystalline state of sapphire[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1361-1364.
- [38] Yan W X, Zhang Z F, Guo X H, et al. The effect of pH on sapphire chemical mechanical polishing[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2015, 4(3): 108-111.
- [39] Li Q K. Research on sapphire micro-optical elements fabricated by femtosecond laser[D]. Changchun: Jilin University, 2017.  
李乾坤. 蓝宝石微光学元件的飞秒激光制备技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [40] Juodkakis S, Nishi Y, Misawa H. Femtosecond laser-assisted formation of channels in sapphire using KOH solution [J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2008, 2(6): 275-277.
- [41] Chen T, Si J H, Hou X, et al. Photoinduced microchannels inside silicon by femtosecond pulses [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(5): 051112.
- [42] Pan A, Si J H, Chen T, et al. Fabrication of high-aspect-ratio grooves in silicon using femtosecond laser irradiation and oxygen-dependent acid etching [J]. *Optics Express*, 2013, 21(14): 16657-16662.
- [43] Chen T, Pan A, Li C X, et al. Study on morphology of high-aspect-ratio grooves fabricated by using femtosecond laser irradiation and wet etching [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 325: 145-150.
- [44] Li Y N, Chen T, Pan A, et al. Fabrication of high-aspect-ratio all-silicon grooves using femtosecond laser irradiation and wet etching[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(1): 0103007.  
李艳娜, 陈涛, 潘安, 等. 利用飞秒激光辐照结合湿法腐蚀方法制备高纵横比全硅槽的研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0103007.
- [45] Ma Y C, Wang L, Guan K M, et al. Silicon-based suspended structure fabricated by femtosecond laser direct writing and wet etching [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(15): 1605-1608.
- [46] Li X W, Xie Q, Jiang L, et al. Controllable Si (100) micro/nanostructures by chemical-etching-assisted femtosecond laser single-pulse irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(18): 181907.
- [47] Wang C, Tian Y X, Luo Z, et al. Convex grid-patterned microstructures on silicon induced by femtosecond laser assisted with chemical etching[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 119: 105663.
- [48] Han W N, Han Z H, Yuan Y P, et al. Continuous control of microlens morphology on Si based on the polarization-dependent femtosecond laser induced periodic surface structures modulation[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 119: 105629.
- [49] Li Y N, Chen T, Pan A, et al. Parallel fabrication of high-aspect-ratio all-silicon grooves using femtosecond laser irradiation and wet etching [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2015, 25(11): 115001.
- [50] Pan A, Chen T, Li C X, et al. Parallel fabrication of silicon concave microlens array by femtosecond laser irradiation and mixed acid etching[J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, 14(5): 052201.
- [51] Bhuyan M K, Courvoisier F, Lacourt P, et al. High aspect ratio nanochannel machining using single shot femtosecond Bessel beams [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(8): 081102.
- [52] Zhao L L, Wang F, Xie J, et al. Fabrication of high-

- aspect-ratio structural change microregions in silicon carbide by femtosecond Bessel beams[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1102: 143-147.
- [53] Li C X, Shi X, Si J H, et al. Alcohol-assisted photoetching of silicon carbide with a femtosecond laser[J]. *Optics Communications*, 2009, 282(1): 78-80.
- [54] Khuat V, Si J H, Chen T, et al. Simple method for fabrication of microchannels in silicon carbide[J]. *Journal of Laser Applications*, 2015, 27(2): 022002.
- [55] Gao B, Chen T, Khuat V, et al. Fabrication of grating structures on silicon carbide by femtosecond laser irradiation and wet etching[J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, 14(2): 021407.
- [56] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J R, et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(24): 247405.
- [57] Taylor R S, Simova E, Hnatovsky C. Creation of chiral structures inside fused silica glass[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(12): 1312-1314.
- [58] Kim S H, Byun K H, Sohn I B, et al. Progressive formation of fine and coarse ripples on SiC surface by repeated irradiation of femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics B*, 2013, 113(3): 395-402.
- [59] Ma Y C. Study on femtosecond laser fabrication of silicon-based high-aspect-ratio grooves and micro/nano structures [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2013.
- 马云灿. 硅基高纵横比狭槽和微纳结构的飞秒激光制备研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2013.
- [60] Ródenas A, Gu M, Corrielli G, et al. Three-dimensional femtosecond laser nanolithography of crystals[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(2): 105-109.
- [61] Xie H B, Joshya R S, Yang J J, et al. Controllable fabrication of polygonal micro and nanostructures on sapphire surfaces by chemical etching after femtosecond laser irradiation[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(7): 2994-3005.
- [62] 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.
- [63] Li Q K, Chen Q D, Niu L G, et al. Sapphire-based Dammann gratings for UV beam splitting[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2016, 8(6): 2500208.
- [64] Li Q K, Cao J J, Yu Y H, et al. Fabrication of an anti-reflective microstructure on sapphire by femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(3): 543-546.
- [65] Cao X W, Lu Y M, Fan H, et al. Wet-etching-assisted femtosecond laser holographic processing of a sapphire concave microlens array[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(32): 9604-9608.
- [66] Zhang F, Wang C, Yin K, et al. Quasi-periodic concave microlens array for liquid refractive index sensing fabricated by femtosecond laser assisted with chemical etching[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2419.
- [67] He F, Xu H, Cheng Y, et al. Fabrication of microfluidic channels with a circular cross section using spatiotemporally focused femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(7): 1106-1108.
- [68] Jiang L, Liu P J, Yan X L, et al. High-throughput rear-surface drilling of microchannels in glass based on electron dynamics control using femtosecond pulse trains[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(14): 2781-2783.