

聚焦離子束製造光學超穎材料

Fabrication of Optical Metamaterials Using Focused Ion Beam

歐俊裕

Jun-Yu Ou

超穎材料已經存在近二十餘年，為光學和奈米光子學帶來了重大進展。儘管有許多基礎研究和多項預測應用，超穎材料直到最近才找到利基應用，並開始應用於消費型產品中。本文回顧、討論相關奈米製程，並提出使用聚焦離子束微影來製造光學超穎材料及基於奈米機械的可重構光學超穎材料。

Metamaterials have been developed over the past two decades, leading to enormous progress in optics and nanophotonics. Most recently, the metamaterial lenses, also known as metalenses, have led the way in applications for consumer electronics and smartphones. In this article, the nanofabrication processes for the manufacturing of metamaterials were reviewed and discussed. The author proposed using the focused ion beam lithography for the fabrication of photonic metamaterial and nanomechanical reconfigurable metamaterial.

一、前言與超穎材料製造方法

光學材料的工程技術帶來了目前的資訊便利，並對我們的經濟與社會產生了巨大影響，例如在光纖通訊領域、網際網路、光學資料儲存與雷射。然而，自然介質正逐漸達到極限（例如繞射極限或折射率極限），影響我們進一步的進展。超穎材料提供了克服部分甚至全部物理限制的解決方案。超穎材料研究的不僅是設計或理論預測超越物理極限的特性，也聚焦於實現這種迷人的結構。最近光學超穎材料研究的進展之所以成為可能，是因為過去二十年來奈米製造技術的進步。製造光學超穎材料極具挑戰性，因為超穎材料單元 (metamaterial unit cell) 的尺寸必須遠小於其操作波長，可見光為數百奈米，見圖 1 中的一個例子。因此，光學超穎材料的製造需要達到深次波長尺度。由於光學超穎材料製造所需的特徵尺寸小於先進的深紫外光微影技術 (DUV lithography) 的解析度，因此二維超穎材料層通常使用複雜的技術製造，例如電子束微影 (electron beam lithography, EBL)、聚焦離子束微影 (focused ion beam, FIB)、奈米壓印 (nanoimprint)、干涉光學微影 (interference lithography)、雙光子雷射直寫等^(1,2)。

在半導體工業中，矽基元件的奈米製造通常依賴於以下組合：極紫外光或深紫外光微影，然後對矽或介電膜 (SiO_2 、 Si_3N_4) 進行等乾式或濕式蝕刻。物理氣相沉積 (physical vapor

deposition, PVD), 化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD), 原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 等方法鍍介電層或金屬。(極) 紫外光或深紫外光微影術是主要的圖樣轉移方法, 可以經濟高效、大量地製造微奈米晶片。然而, 需要精準且昂貴的光罩是其缺點。直寫式微影術也佔有其重要地位, 特別是利用電子束微影術的超高解析度來製造光微影術必須的光罩。CVD 及 ALD 的可用性增強了矽加工的靈活性, 極佳的薄膜成長厚度控制性、覆蓋性與大面積均勻性, 此具有極高的應用價值, 例如在元件越做越小的半導體產業中, ALD 已逐步取代傳統鍍膜製程。例如在鰭狀電晶體 (fin field-effect transistor, FinFET) 外側鍍製厚度均勻的介電層 (dielectric)。

然而, 以傳統半導體製程來開發新穎的光學超穎材料會有一定的困難, 例如在研發過程中, 使用製造價格遠高於數萬美金的高分辨率微影光罩對於製造單一元件來說成本過高。特別是對於光學超穎材料等奈米元件的小量製造和原型元件開發, 對光罩的需求不高且受到限制, 特別是對於光學超穎材料等奈米器件的小量製造和原型元件開發, 其限制顯而易見。另一方面, 其他常用半導體製程 CVD、ALD 沉積金屬膜, 尤其是使用於光學超穎材料的貴金屬膜, 由於 CVD、ALD 前驅材料的污染而降低了超穎材料光學性能。與矽不同, 大多數金屬不適合乾蝕刻。特別是表面電漿子金屬: 金和銀等不容易進行乾式蝕刻, 因為它們的蝕刻副產物是非揮發性的。因此, 通常需要離子束蝕刻等物理蝕刻, 但可能會惡化表面粗糙度並造成引入的離子摻雜污染金屬表面⁽³⁾。

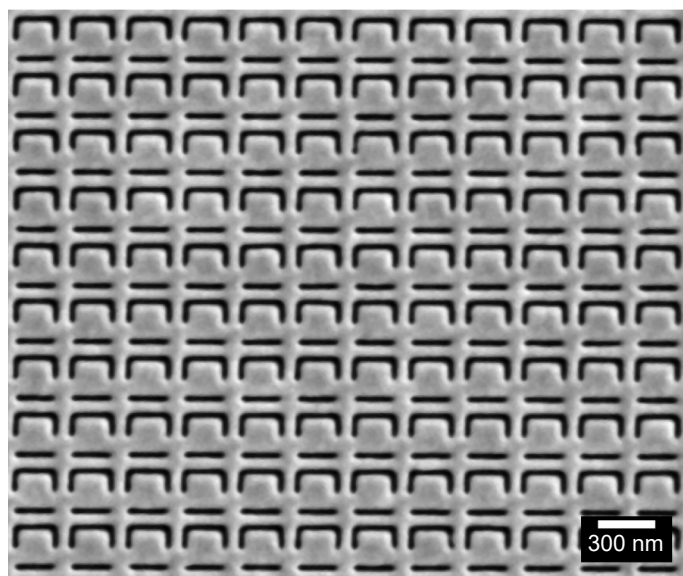


圖 1. 光學超穎材料的 SEM 顯微照片。它是由聚焦離子束在 50 nm 金表面上蝕刻, 此超穎材料的基板為石英玻璃。

由於這些原因, 研究人員時常使用「直接寫入」微影術, 直寫微影術在光罩製造、3D 圖案化和快速工程原型元件製作等多種應用中很常見。雙光子光學直寫微影和電子束微影是直寫微影常的技術之一。還有一種較為鮮為人知, 但用途極為廣泛且功能強大, 就是聚焦離子束微影 (focused ion beam lithography)。

光學直接雷射寫入微影使用可程式空間光調製器 (spatial light modulator, SLM) 加上雷射光源。光學直寫微影具有 500 mm/分鐘的寫入速度和先進的 3D 微影能力，也適用於商業微芯片製造⁽⁴⁾。光阻劑圖樣的最小特征尺寸為 0.5 μm ，一般光學直寫微影不能被視為光學超穎材料的奈米製造方法。然而，在如果把光源換成飛秒脈衝雷射，在光阻劑的雷射聚焦點，會產生特殊的雙光子吸收。非雷射聚焦點處，雷射劑量不足以曝光光阻劑，藉此過程可以在光阻劑內部產生三維圖形。雙光子吸收確保只有極小體積的光阻劑被雷射充分曝光。使用壓電致動載台對焦點和光阻劑進行電腦控制掃描，可以製造幾乎任意的聚合物結構⁽⁵⁻⁷⁾，其橫向特徵小至 100 nm。這個值比最先進的電子束微影大一個數量級。然而，最近使用受激放射耗乏 (stimulated emission depletion, STED) 雷射直寫的工作⁽⁸⁾ 已接近 30–50 nm 的橫向解析度，並具有未來改進的潛力。過去十年中雙光子直接激光微影的進步使得 3D 光子超穎材料的製造成為可能⁽¹⁾。

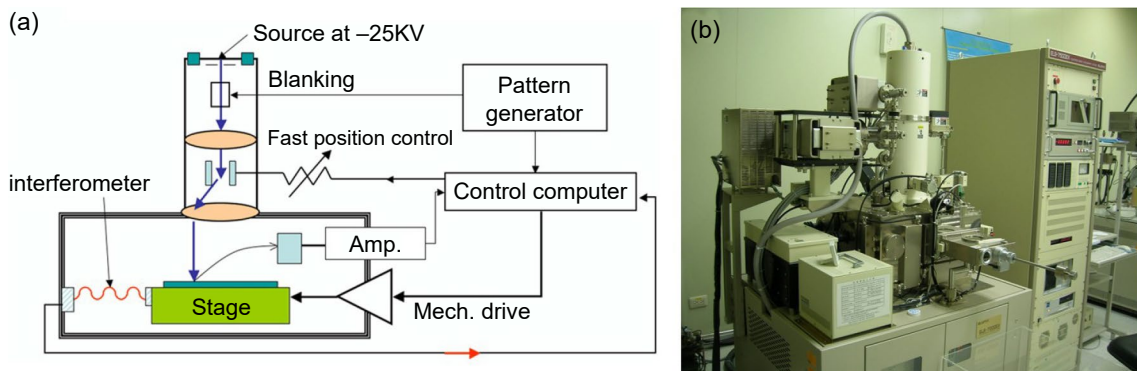


圖 2. 商業電子束微影系統。(a) 典型電子束微影系統架構圖⁽⁹⁾。(b) 商用電子束微影系統 (ELIONIX Ltd. 型號：ELS-7500EX)

電子束微影使用聚焦電子束來曝光電子束阻劑。使用這種方法已成功證明了電子束阻劑圖案的最小特徵尺寸為 5 nm 的分辨率，請參見圖 2 中的商業 EBL 系統和架構圖。然而，電子束微影需要特殊的電子阻劑，需與前向散射、反向散射和二次電子的能量相容。常見電子阻劑是聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate, PMMA)，需要暴露劑量高於 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。無機電子阻劑，例如氫倍半矽氧烷阻劑 (hydrogen silesquioxane, HSQ)。用電子束曝光敏感阻劑是 EBL 過程的核心。電子阻劑通常是溶解在液體溶劑中的聚合物，塗覆在表面上並烘烤形成薄膜。在電子束曝露之後，電子阻劑的化學鍵發生變化。此後，使用液體顯影劑顯影。用電子束微影對電子阻劑層進行圖案化後必須轉移圖形。通過濕蝕刻、乾蝕刻、離子蝕刻、剝離或材料沈積到基板上。圖 3 顯示了 EBL 過程中的一系列步驟。由於速度相對較慢且成本高昂，這種高解析度直寫方法僅用於光微影的光罩製造和有限的高階應用。

聚焦離子束微影與電子束微影類似，但它使用鎵 (Ga^+) 離子或其他離子代替電子。在小批量奈米加工方面 FIB 優於 EBL。本文於圖 3 和圖 4 簡單利用製造同一個金屬奈米線來比較 FIB 與 EBL 流程，如圖所示。當使用 FIB 透過離子的局部物理濺射去除表面材料，以便在基板上形成所需的金屬奈米線時，工藝流程可以簡化為兩個步驟：(a) 金屬沉積和 (b) FIB 局部蝕刻。FIB 微影不涉及任何溶劑與化學製程，因此金屬的表面附著力和化學製程引起的表面張力不再是問題。FIB 微影不僅可以 (i) 通過聚焦點低於 10 nm 直徑的鎵離子束產生奈

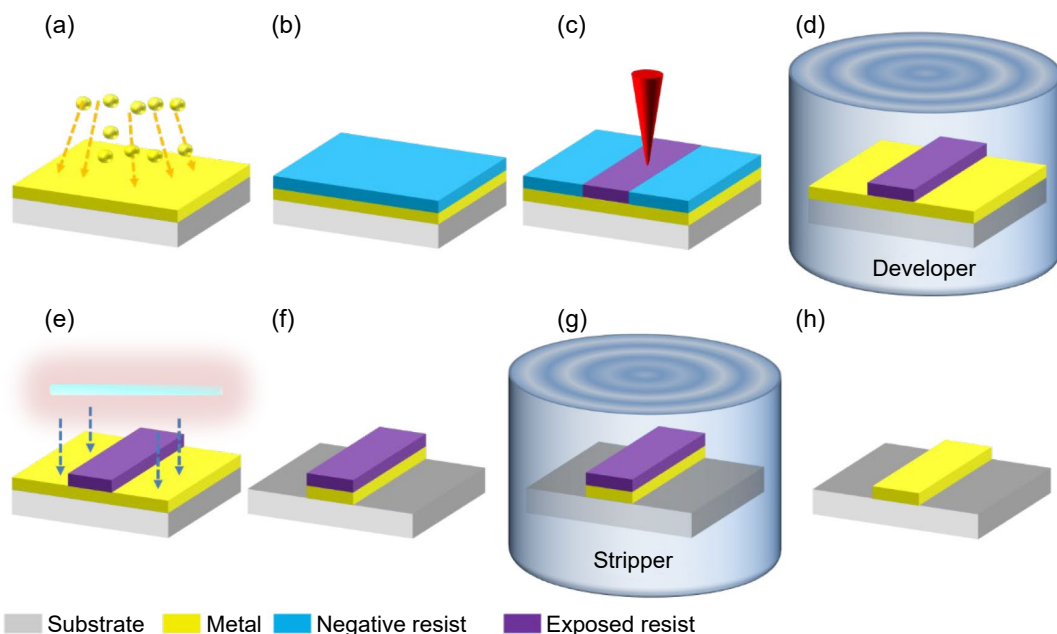


圖 3. 製造金屬奈米線的標準電子束微影流程。(a) 金屬沉積。(b) 旋轉塗布負電子阻劑層。(c) 電子束曝光。(d) 電子阻劑顯影，去除未曝光的電子阻劑。(e) 透過離子蝕刻 (Ar^+ 離子) 或反應性離子蝕刻進行乾式蝕刻。(f) 被裸露電子阻劑覆蓋的金屬圖案。(g) 透過剝離劑溶劑 (濕式製程) 或氧等離子體 (乾式製程) 剝離電子阻劑。(h) 金屬奈米線成果。

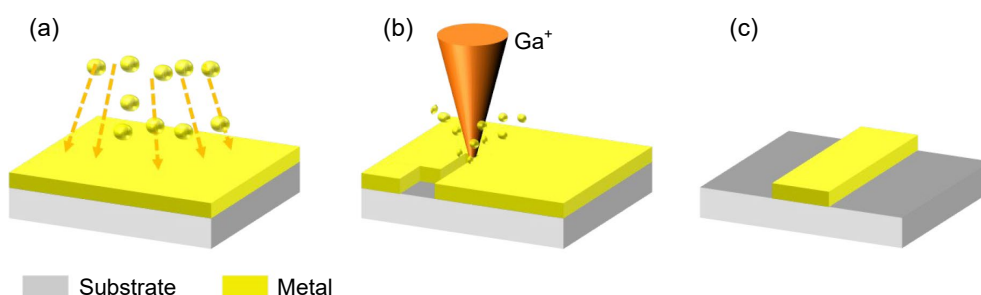


圖 4. 標準聚焦離子束微影流程。(a) 金屬沉積。(b) 通過聚焦離子束去除不需要的材料。(c) 所需的金屬結構。

米尺度物理濺射，局部移除原子，但它也能夠 (ii) 像 EBL 一樣在電子／離子阻劑層中創建圖案，(iii) 局部沉積具有低於 10 nm 解析度的材料 (氣體輔助沉積)，(iv) 微影光罩修補，以及 (v) 通過離子佈置效應直接改變材料特性。FIB 微影將在下一節中詳細討論。

二、聚焦離子束微影術

從歷史上看，FIB 技術主要用於透射電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 的樣品製備、半導體和微機電系統 (micro electro mechanical systems, MEMS) 的故障分析、微影光罩修復和電路編輯。最近，FIB 微影技術已成為一種無阻劑的直接圖案轉移技術。FIB 微影在過去 20 年中不斷發展，並且越來越多的研究人員將 FIB 視為主要的奈米製造技術。

聚焦離子束的工作原理：固體－離子相互作用的物理圖解釋了30 kV (千伏特) Ga^+ 離子撞擊材料後使相關的過程和條件。當離子撞擊固體時，它會透過與樣品原子的相互作用而失去動能。這種從離子到材料組成原子的能量轉移導致了許多不同的過程 (見圖 5：離子反射和背向散射、電子發射、電磁輻射、原子濺射和離子發射、樣品損壞和樣品加熱等過程⁽¹⁰⁾。離子通常停留在固體中，導致離子植入。

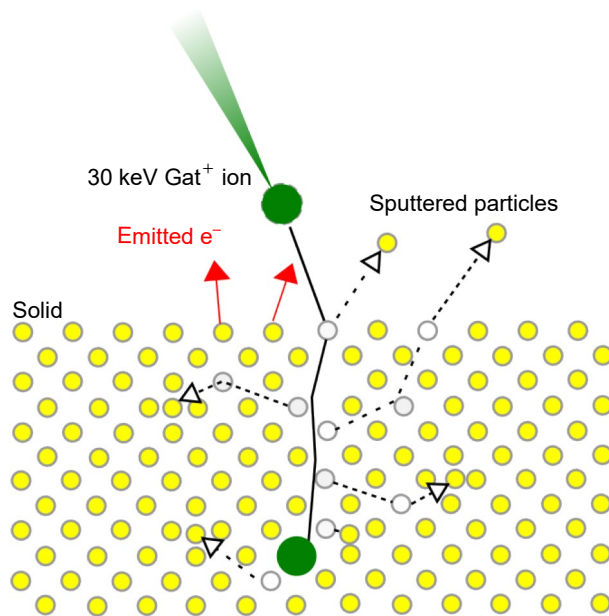


圖 5. 離子－物質相互作用。

離子動能和動量通過非彈性和彈性相互作用傳遞到固體中。在非彈性相互作用中，離子能量損失到樣品中的電子，導致樣品電離、電子發射和電磁輻射。在彈性相互作用中，離子將動能傳遞到目標原子，並可能導致樣品表面的損壞和濺射。離子－固體相互作用中最廣泛接受的概念是碰撞連鎖反應模型 (collision cascade model)⁽¹⁰⁾。對於 5–30 keV Ga^+ 離子轟擊大多數固體的情況，碰撞連鎖反應涉及一系列獨立的多次碰撞。如果在碰撞過程中傳遞到目標原子的能量超過稱為位移能的臨界值，則原子將被撞擊出其原始位置，例如，在晶體樣品中形成間隙－空位對。該一次散射原子可能具有足夠的能量來取代進一步的樣品原子 (二次散射)，從而產生大量具有過多動能的原子。如果在表面附近發生位移碰撞，散射原子可能會從固體中發射出來，導致濺射。位移能 (通常為 20 eV 量級) 遠大於原子的鍵能 (約 1 eV)，反映了由於時間尺度非常短，碰撞是非絕熱過程。大約 10 皮秒 (pico-seconds) 後，5–30 keV Ga^+ 離子在固體中靜止，參與碰撞連鎖反應的所有離子都減少到位移能量以下。至此，碰撞連鎖反應已經結束。剩下的是的粒子發射和輻射，以及離子束造成的損傷，晶格缺陷和熱。

基於 FIB 的離子－固體相互作用，FIB 有三個主要工作原理，即 (1) 成像、(2) 物理蝕刻和 (3) 離子束誘導沉積⁽¹¹⁾，如圖 6。

1. 成像：在掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 中，成像信號可以由電子誘導產生，包括二次電子、背向散射電子、陰極發光、X 射線和歐傑電子，這些信號都攜帶有關目標形貌或化學成分的信息。在聚焦離子束的情況下，成像的信號是二次電子或二次

離子。每個入射離子的次電子產率是 FIB 應用中的重要物理參數。一般來說，離子轟擊產生的二次電子對目標表面結構的細節比 SEM 敏感得多。

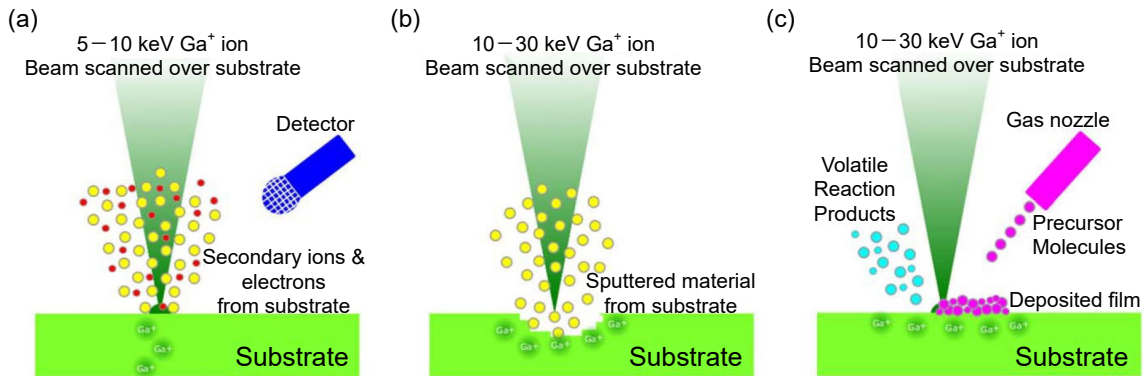


圖 6. FIB 原理。(a) 成像、(b) 物理蝕刻和 (c) 離子束誘導沉積⁽¹¹⁾。

2. 離子蝕刻：離子蝕刻是一種通過物理濺射現象去除材料的方法。濺射過程涉及通過固體目標內的一系列碰撞，將動量從入射離子轉移到表面和近表面原子。如果離子束垂直撞擊目標，則必須有足夠的動量從固體反射才能噴射出一個或多個表面原子。因此，濺射速率定義為噴射原子數與撞擊離子數的比值，是離子束入射角以及離子的質量和能量、目標原子的質量和目標原子結構的性質的函數。FIB 蝕刻是在指定區域上重複掃描來進行的。可以通過控制掃描模式、掃描位置和離子劑量來創建任意表面形貌。通常，對於直徑小於 5 nm 的聚焦 30 keV Ga^+ 離子束，可以製造出小於 30 nm 特徵尺寸的結構。圖 7 顯示了聚焦離子束在人類頭髮上蝕刻出光電研究中心和南安普敦大學的標誌，其中最小蝕刻線寬約為 50 nm。頭髮塗有 10 nm 的金，以消除電荷累積。

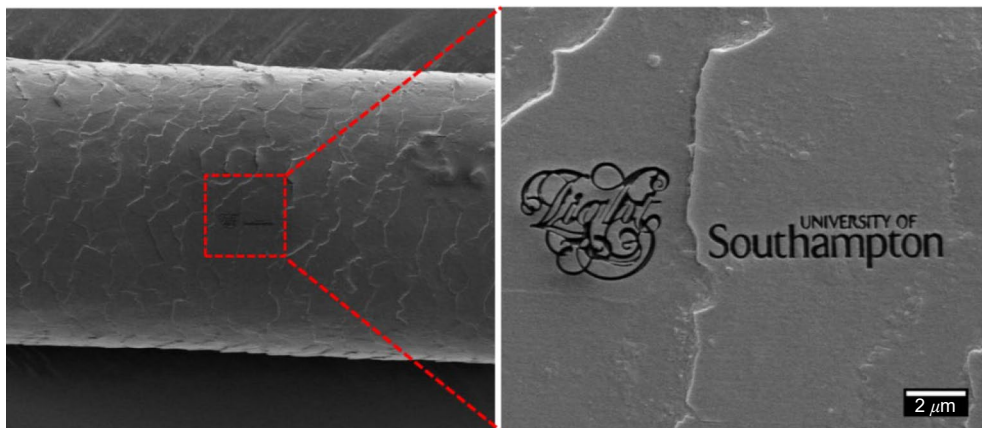


圖 7. 在人類頭髮上用 FIB 蝕刻圖形的 SEM 圖像。放大圖像顯示在右圖。

通過將特定氣體引入工作室，可以進一步增強 FIB 蝕刻過程。它將通過化學促進反應產物的去除來提高蝕刻速率和對不同材料的選擇性。這種技術稱為氣體輔助蝕刻。例如， XeF_2 可以將 SiO_2 的 FIB 蝕刻速率提高 6 至 10 倍⁽¹¹⁾。

3. 離子束誘導沉積：與離子蝕刻相比，離子誘導沉積是一種增加材料的技術，通過離子轟擊分解吸附在基板表面的典型含金屬氣體分子來進行。反應物氣體，通常是一種金屬有機化合物，通過一個細噴嘴輸送，該噴嘴指向離子束入射的表面。離子濺射分解的分子從表面分解，留下金屬原子，在表面形成一層薄薄的金屬膜。前驅氣體的分解僅發生在離子束照射的地方。因此，薄膜的形狀和厚度是由 FIB 掃描圖案和劑量決定的。FIB 誘導沉積的一個例子如圖 8 所示。

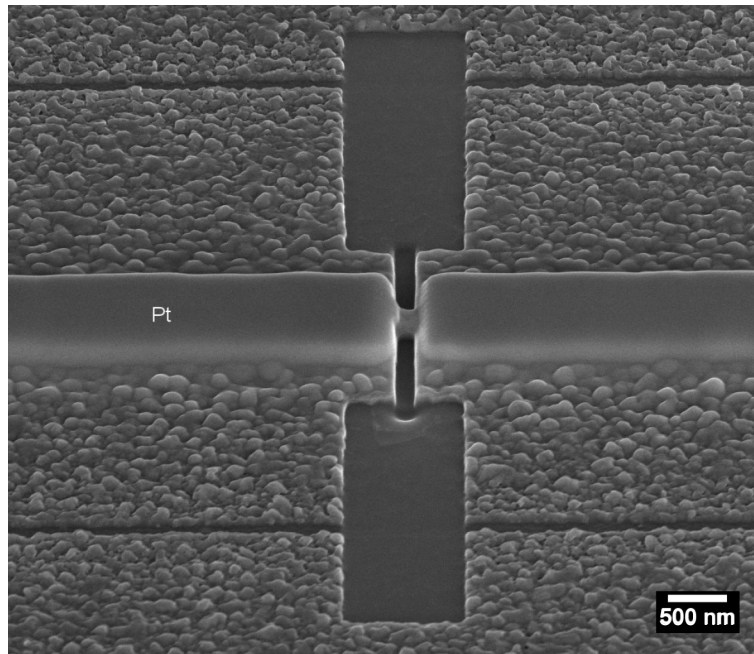


圖 8. 通過離子束誘導沉積沉積的鉑電極的 SEM 圖像。

大多數現代 FIB 設備會一個真空腔體上整合 FIB 離子槍及 SEM 電子槍，使儀器成為多功能的「雙束」平台，如圖 9 所示。離子束和電子束放置在特定角度，使雙束焦點同一個位置，這是大多數操作的最佳位置，包括 FIB 樣品直接寫入。SEM 部分不僅可以用於搜索和成像樣品區域進行 FIB 加工，還可以實時監控 FIB 蝕刻過程。由於 SEM 和 FIB 在 FIB-SEM 配置中共享相同的工作室和氣體注入系統，因此可以實現電子束誘導氣體沈積。此外，通過進一步改動，即使是電子束微影也可以在同一台儀器中完成，換句話說，電子束和離子束微影都可以在一台儀器中實現。

三、利用聚焦離子束微影製造光學超穎材料

光學超穎材料通常由兩種主要的材料組成：金屬 (通常是金或其他表面電漿子材料，plasmonic materials) 和介電質。表面電漿子金屬通常通過物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD) 沉積在介電基板或薄膜上。一般製造程序如圖 10 所示。FIB 蝕刻對表面結構和晶體方向非常敏感，因此控制蝕刻過程在光學超穎材料製造中非常重要。圖 11 顯示了在不良和優化的金表面上進行 FIB 微影的超穎材料示例。在兩種情況下，FIB 條件相同，停留時間為 15 毫秒，寫入次數為兩次。在圖中可以清楚地看到黃金的晶界。

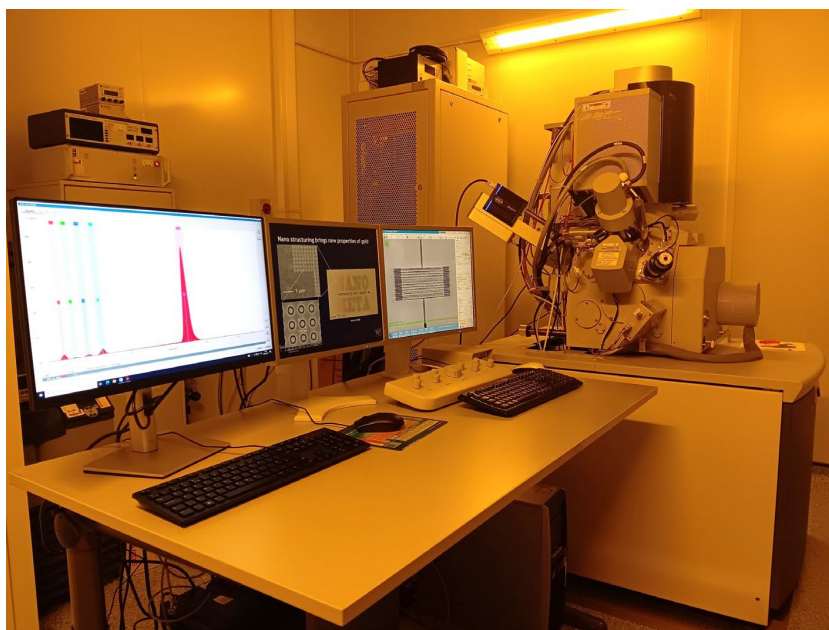


圖 9. FEI Ltd. 的商用雙束 FIB-SEM 系統，Helios 600 DualBeam™。

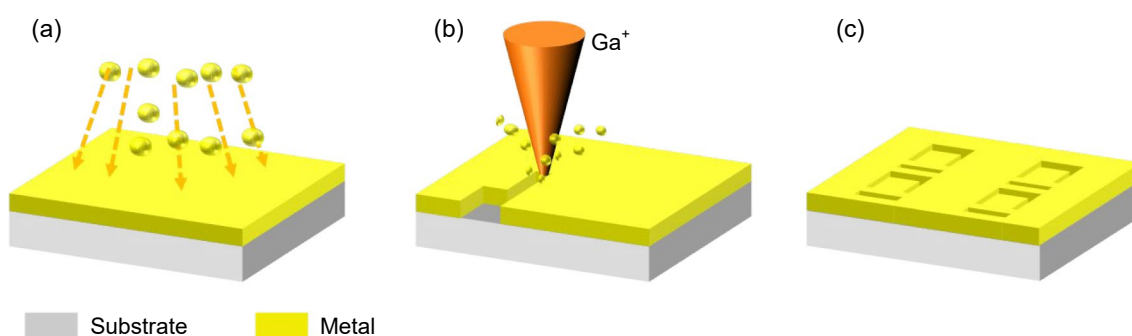


圖 10. 通過 FIB 微影製造光學超穎材料的過程。(a) PVD 工藝沉積的等離子體金屬。(b) 透過聚焦離子束去除不需要的物質。(c) 所需的光子超穎材料結構。

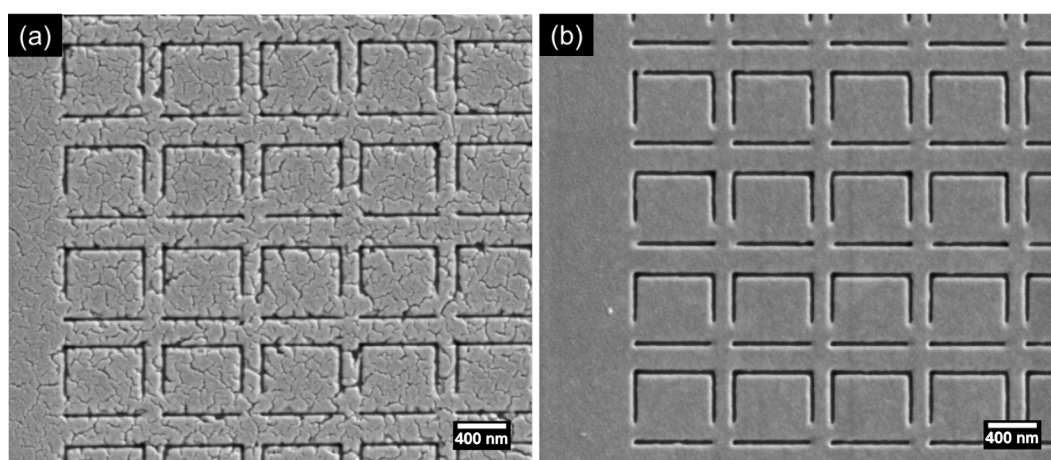


圖 11. 通過 FIB 微影製造的光學超穎材料在 (a) 表面粗糙度較差和 (b) 優化的黃金表面。兩種金屬膜的厚度均為 30 奈米，並通過熱蒸鍍沉積在玻璃基版上。

圖 11(a) 與 (b)，這兩種沉積之間的主要區別在於黃金的沉積速率，最佳沉積速率約為 0.2 nm/sec，質量差的沉積率約為 1 nm/sec。顯然，劣質金膜不能用於高性能光學超穎材料。下面介紹的示例使用優化的金膜來製造高質量的光學超穎材料。

光學超穎材料增強量子點發光⁽¹²⁾：控制損耗是表面電漿子和超穎材料技術面臨的關鍵挑戰。儘管使用超導超穎材料可以在很大程度上消除太赫茲和微波超穎材料的損耗，但光波段下的焦耳損耗是不可避免的，我們可以利用增益材料，例如量子點來補償超穎材料的損耗。在這項工作中，我們通過實驗證明，量子點整合超穎材料可以大大增強量子點的光致發光特性。筆者在本篇文章中的貢獻是各種光學超穎材料的製造和發展量子點塗層技術。

圖 12(b) 為總尺寸為 40 μm × 40 μm 的光學超穎材料陣列，利用聚焦離子束在玻璃基板上熱蒸鍍的 50 nm 厚金膜上蝕刻製造而成。關於 FIB 蝕刻，FIB 蝕刻到任何基板上的單點的輪廓將部分由 FIB 本身的聚焦點大小決定。另一方面，由於 FIB 會濺射掉基板材料，因此當 FIB 繼續在同一位置蝕刻時會形成空隙。因此，離子撞擊形成空隙的傾斜側壁，尤其是在較長的單點停留時間下。由於濺射率取決於入射離子的角度，因此蝕刻速率取決於單像素點停留的時間。另一個需要考慮的方面是蝕刻結構內部濺射材料的重新沉積。這裡的 FIB 蝕刻策略是使用「平行多通道蝕刻」模式來消除超穎材料奈米孔側壁上金的二次沉積。通過使用這種策略，筆者將 FIB 蝕刻光學超穎材料的最小結構寬度推到了 25 nm⁽¹³⁾。

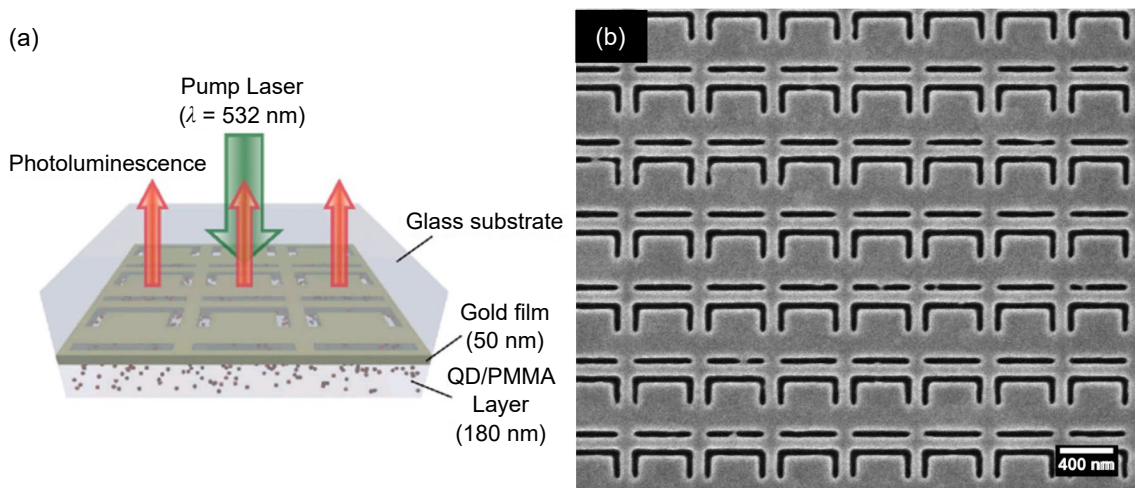


圖 12. 與量子點異質結合的光學超穎材料。(a) 用量子點光學超穎材料示意圖。(b) 單位晶胞 (meta-atom, unit cell) 尺寸為 545 nm 的超穎材料陣列的 SEM 圖像。

為了系統地研究量子節光致發光的中心發光波長和光學超穎材料共振的光譜位置，筆者製造了五個超穎材料陣列，其晶胞尺寸範圍從 545 nm 到 645 nm，狹縫寬度為 65 nm。我們使用了 Evident Technologies 的硫化鉛 (PbS) 半導體量子點 (QD)，發光峰約為 1300 nm，平均核心直徑為 4.6 nm。將這些量子點分散在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中，然後將 QD/PMMA 溶液旋塗在超穎材料上，形成 180 nm 厚的薄層。我們估計陣列上的量子點單位密度為

$1.6 \times 10^5 / \mu\text{m}^2$ ，因此大約 4000 個量子點被侷限在每個晶胞。使用微區光譜儀測量具有量子點的超穎材料的光譜 (透射、反射和吸收) 和光致發光，發現當超穎材料在量子點發射

波長處共振時，光致發光強度顯著增強。在這種情況下，超穎材料狹縫內量子點的 Purcell 增強因子估計約為 100。

筆者挑戰製造 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 的大陣列，如圖 13。晶胞尺寸小且沒有任何拼接，因為離子束寫入場必須大於超穎材料陣列的整體尺寸。此外，在較長的寫入時間內，解析度和穩定性必須保持在可接受的範圍內 (小於幾%)。筆者的解決方案是 (1) 使用 16 位元數位轉類比卡來產生如此精確的離子束寫入模式可克服部分問題。例如，在 $128\ \mu\text{m}$ 水平視場下， $128\ \mu\text{m}$ 可以分為每個像素約 $2\ \text{nm}$ ，這意味著離子束掃描的精度約為 $2\ \text{nm}$ 。(2) 在幾個小時的寫入期內，進行監測和調節離子束的穩定性使其保持在在幾 $\pm 3\%$ 以內。

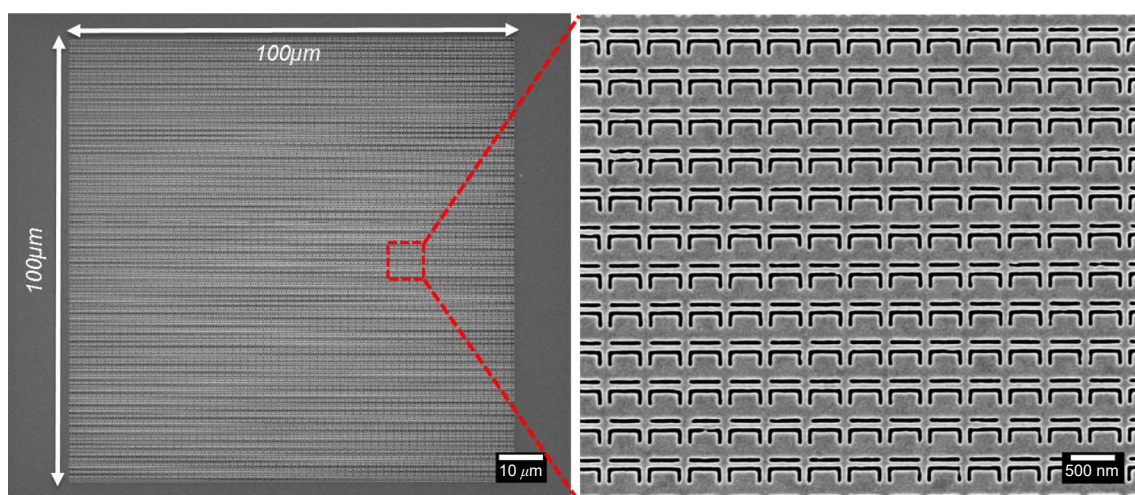


圖 13. 用於非線性測量的光子超穎材料孔徑陣列的 SEM 圖像。左圖顯示了超穎材料陣列的總尺寸為 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 。右邊顯示了擴大的超穎材料區域，其中 $450\ \text{nm}$ 晶胞清晰可見。

超穎材料的共振性質對構成金屬中耗散損耗的存在非常敏感。光學波段的損耗尤其嚴重，阻礙了超穎材料在光波段的應用。目前考慮的主流解決方案清單尤其包括在金屬合金、半導體和導電氧化物中尋找更好的表面電漿子介質，以及通過將超穎材料與各種光學增益介質相結合來直接補償損耗⁽¹²⁾，然而這些解決方案旨在消除或最小化焦耳損耗，而實際上耗散率通常遠高於僅歐姆定律的預期。其他損耗的顯著貢獻來自表面粗糙度、晶界散射和由於蒸發/濺射金屬膜的多晶性質而導致的奈米缺陷。然而，由於多晶金的性質和 FIB 蝕刻的通道效應，由於製造缺陷出現在大多數製造結果中⁽¹⁴⁾，見圖 14。因此，如果改用貴金屬單晶應該可以在減少損耗方面提供可觀的進展。

雖然大型單晶金也可以使用直拉法生長，但它們通常很難以薄膜形式獲得，因此很少可以考慮用於超穎材料和等離子體器件的製造。化學合成過程可以生長面積約為 $100\ \mu\text{m}^2$ 的單金片⁽¹⁴⁾。我們重新審視了單晶生長技術，並發現了基材和沉積條件的組合，可以大大簡化了單晶金的生長過程。我們使用了氟化鋰 (lithium fluoride, LiF) 作為基材。這種晶體具有面心立方晶格，晶格常數為 $4.03\ \text{Å}$ ($0.403\ \text{nm}$)，這意味著與金的晶格常數幾乎匹配 (差異小於 1.5%)。因此，金膜在 LiF 上成膜後容易產生單晶。此外，LiF 是一種高度透明的電介質，具有從紫外線到中紅外 (0.15 至 $6\ \mu\text{m}$) 的極寬透明窗口，這使其為超穎材料的光學元件的理想基板。

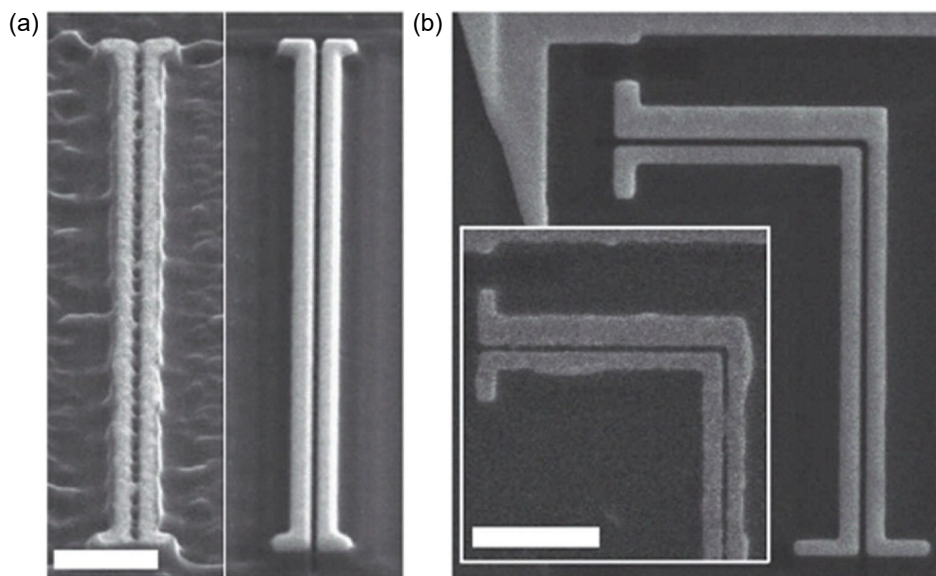


圖 14. 單晶和多晶金奈米結構的 SEM 圖像⁽¹⁴⁾。(a) 在氣相沉積的多晶(左)和沉積在浸塗的 ITO 基板上的單晶金片(右)上使用 FIB 製造的原型光學奈米電路。影像是以 52° 傾斜角度拍攝的。(b) 在多晶金膜上用 FIB 製造的具有 90° 角的光學奈米電路，兩根導線之間有約 28 nm 的間隙(插圖)和濺射 ITO 基板頂部的單晶金片。比例尺表示 500 nm。

單晶金膜的製造流程：一塊合適的 100 晶向 LiF 晶體放入高真空濺鍍室 (Kurt J. Lesker 濺鍍沉積系統在沉積過程中基板保持在 460 °C。黃金的濺鍍率為 0.22 nm/min，使用直流濺射源的基礎真空壓力為 5×10^{-6} mbar。最後取得 80 nm 厚的金單晶薄膜。筆者在奈米尺度上完整再現了著名的微波裂環超穎材料，縮放比約為 47000 : 1，見圖 15(a)⁽¹⁵⁾。該超穎材料使用 FIB 在單晶金膜中蝕刻，從而產生的裂環由 30 nm 寬的圓形狹縫(孔)組成。環的直徑為 240 nm，間距為 320 nm。圖案的不對稱性經過最佳化，以在 1.3–1.5 μm 的光通信波段內產生共振響應：裂環的兩個弧長為 180° 和 130°，並被 25° 的相等度數分隔。超穎材料樣品包含 5000 個次波長裂環共振單元，覆蓋約 23 μm × 23 μm 的面積。在 SEM 下沒有觀察到由於再沉積或通道化而導致的常見 FIB 加工缺陷，因為整個奈米結構區域是單晶，見圖 15。

四、可重構光學超穎材料的製造

常規光學超穎材料的顯而易見缺點是固定響應波長。可重構超穎材料透過改變超穎晶胞尺寸，方向來達成控制響應波長。然而在光波段，超穎材料的晶胞尺寸只有數百奈米，在此尺度下精確控制數十奈米的機械形變非常困難。在奈米尺度中各種力的平衡為開發新一代空間可重構奈米超穎材料提供了新的機會，其中可利用電磁、庫侖、洛倫茲及安培力，以及熱力與光學力，動態改變其超穎材料的光學性質。筆者提出在在彈性介電膜上製造這些超材料的各個組件、超材料晶胞及其陣列，可以使用以上的力來重構超穎材料晶胞以實現高頻率的光學調變，甚至可能達到 GHz 的頻率。機械與光學共振增強了這些奈米結構內的驅動與光學響應幅度，這些結構可由僅數伏特的電信號或功率僅數毫瓦的光學信號驅動。筆者設想可切換光開關、電光、磁光及非線性超穎材料，在某些關鍵物理參數可上超越天然材料數個數量級。

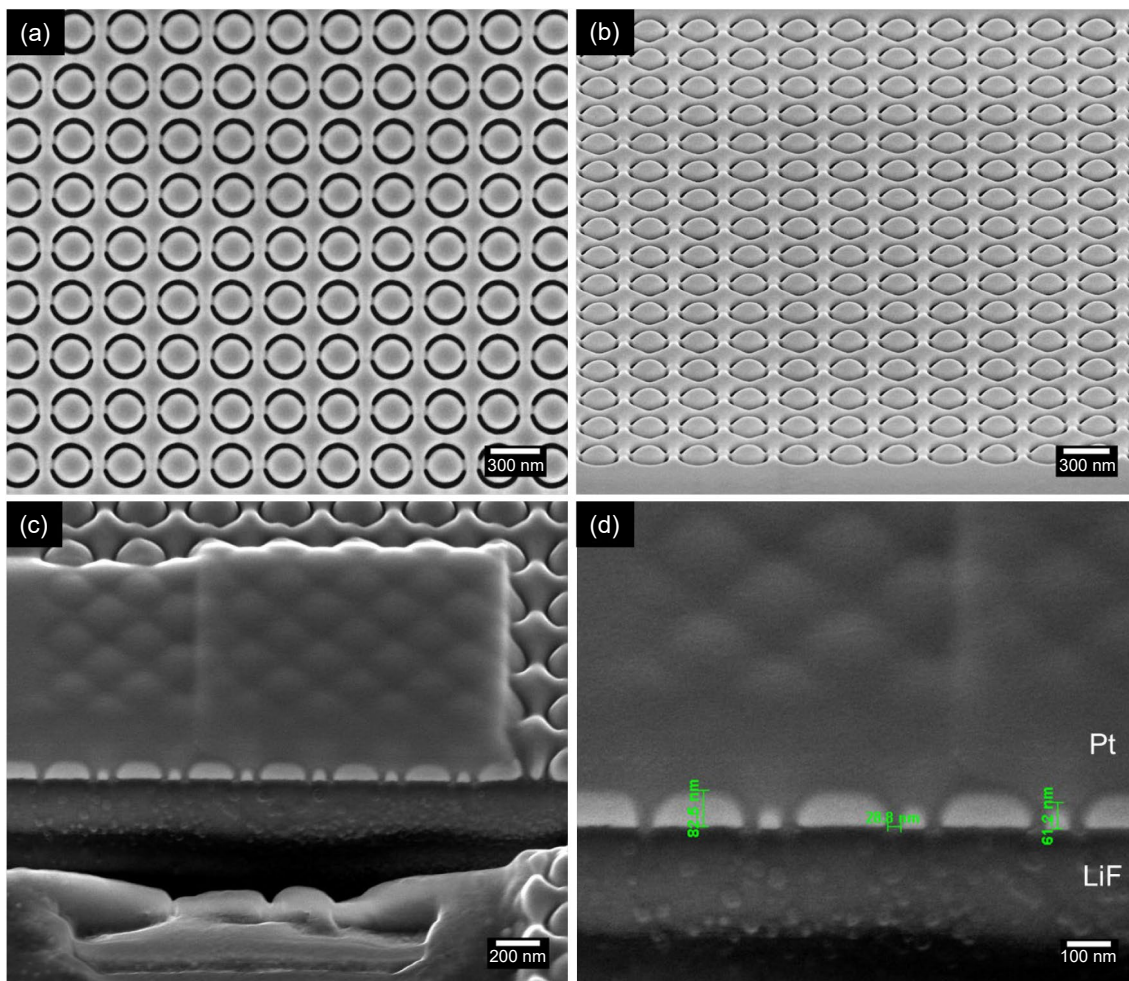


圖 15. 單晶紅外超穎材料。(a) 在單晶金膜中蝕刻的複雜不對稱分體環的 SEM 圖像。(b) 顯示蝕刻結構的 52° 傾斜視圖。(c) 和 (d) 顯示了垂直於不對稱開口環弧線的 FIB 蝕刻的橫截面。鉑 (Pt) 沉積在金層頂部以獲得更好的圖像對比度。

可重構光子超穎材料的調制是根據三種不同類型的控制信號實現的：環境溫度、施加電壓和雷射調制。本節將描述和討論三種類型的可重構光子超穎材料的實現和相關製造技術。介電質薄膜筆者選擇由一般半導體製程製造的氮化矽薄膜，見圖 16。

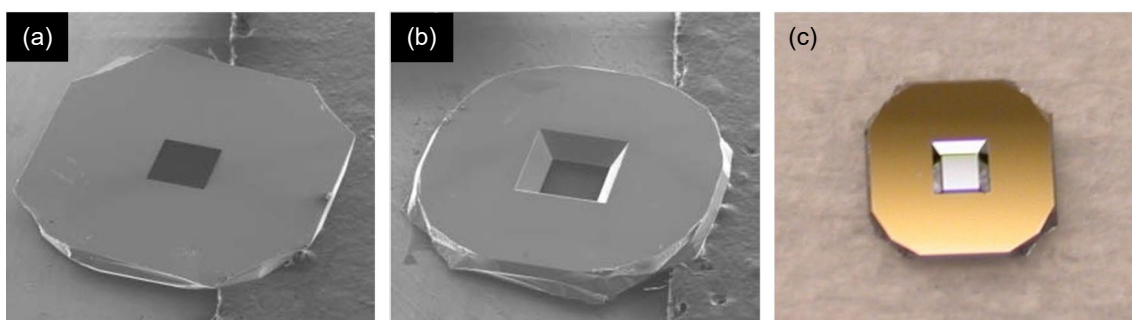


圖 16. 氮化矽薄膜。(a) 俯視圖和 (b) 底視圖 SEM 圖像。(c) 光學圖像。外框尺寸為 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ (來自 Norcada Ltd.)。

溫控可重構光子超穎材料：MEMS/NEMS 懸臂／橋的環境溫度控制驅動原理是，具有不同熱膨脹係數的兩種材料的雙層結構會隨著溫度變化而彎曲。懸臂式可重構超穎材料製造流程如下：50 nm 厚的金利用熱蒸鍍鍍在 100 nm 厚的氮化矽膜上，「C」狹縫表面電漿子共振器圖案從氮化矽側蝕刻穿到背面的金層。接下來，將超穎材料切割成 8 μm 長、525 nm 寬的橋狀機械結構，橋之間間隔為 100 nm。為了製造可重構與不可重構的結構，每隔兩座橋樑的一端就通過 FIB 蝕刻被釋放成單邊固定的橋。SEM 圖像是從氮化矽側拍攝的，由於金和氮化矽之間的熱膨脹差異與張力，懸臂彎曲出平面，見圖 17。

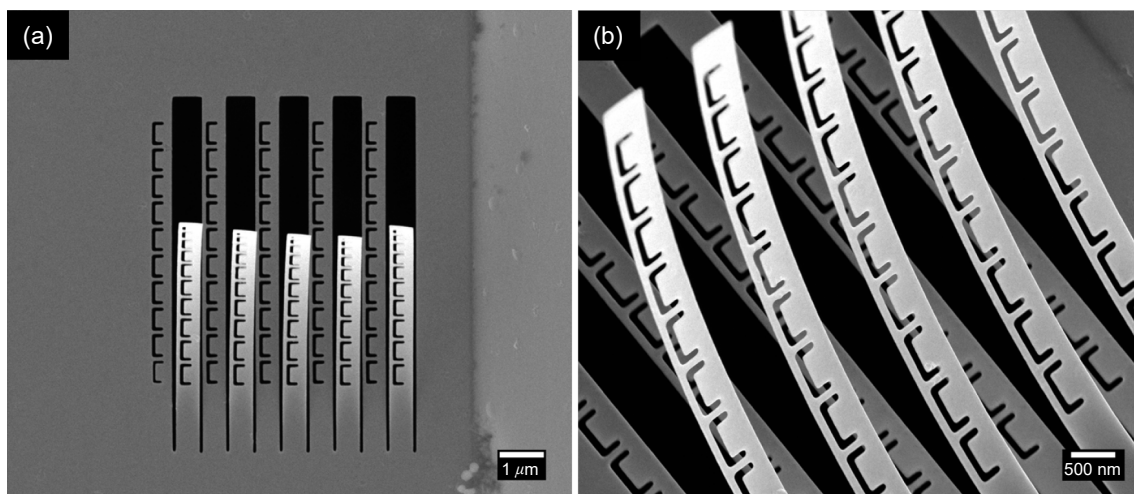


圖 17. 懸臂型熱可重構光子超穎材料的 SEM 圖像。(a) 結構的俯視圖和 (b) 52° 傾斜視圖。圖像是從氮化矽側拍攝的。

第二種溫控可重構光學超穎材料由兩端固定的可重構和不可重構的奈米橋狀結構組成。熱可重構支撐結構可以由兩種具有不同熱膨脹係數的材料組成的雙層製成，例如等表面電漿子金屬和介電質。雙材料結構的彎曲將由組成材料的熱膨脹差異引起。另一方面，不可重構的支撐結構可以由單一材料組成，也可以透過使用對稱的三層結構 (例如金屬－介電－金屬) 來抑制彎曲，製造工藝流程如圖 18 所示。

圖 18，超穎材料由奈米級「C」形孔狀表面電漿子共振器 (裂環) 組成，由交替的熱可重構和不可重構奈米橋支撐。整個結構是通過聚焦離子束微影／蝕刻從 100 nm 厚的氮化矽膜上製造的，該膜兩側首先覆蓋著 50 nm 厚的熱蒸鍍金層，如圖 18(a) 所示。接下來，將「C」字形狹縫表面電漿子共振器圖案蝕刻在正面的金層，圖 18(b)。為了製造可重構與不可重構的支撐結構，每隔兩座橋樑上就會移除金層，此步驟需要對準，對準誤差小於 50 nm 如圖 18(c) 所示。最後，超穎材料膜被切割成 50 μm 長和 390 nm 寬的奈米橋，中間有 110 nm 的間隙，此步驟也需要對準，如圖 18(d) 和 (e)。拍攝 SEM 圖像以確認不可重構的電橋由金／矽／金三層組成，圖 18(f)，而可重構電橋由金／氮化矽雙層組成，如圖 18(g)。

靜電控制的熱可重構超穎材料：如前段所述，基於作用在奈米尺度上的靜電力來實現奈米機電 (NEMS) 調制。由於超穎材料晶胞彈性力隨尺寸而變化，因此系統的機械頻率與其尺寸成反比，對於 10 微米大小的機械結構，其特徵頻率達到 MHz。與距離成反比的靜電力在僅幾伏的電位差下成為奈米尺度的主導力，遠大於結構彈性恢復力，並且可以驅動這種奈米機械結構。靜電力的另一個優點是超低驅動功率。

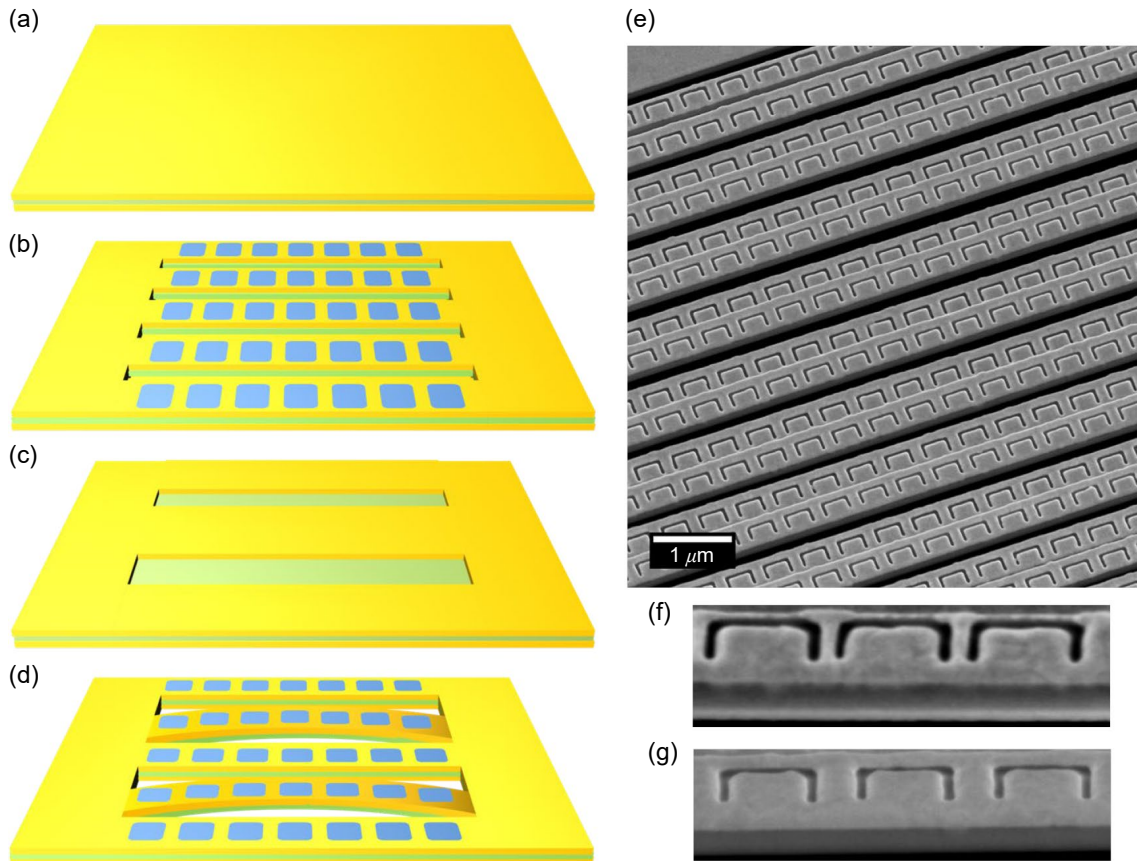


圖 18. 熱控可重構光超穎材料的製造過程。(a) 100 nm 厚的氮化矽膜的兩側沉積了 50 nm 的金。(b) 「C」狹縫表面電漿子共振器被蝕刻在正面的金層。(c) 將樣品翻面並從隔一座橋的位置上去除金層，此步驟需要對準，對準誤差小於 50 nm。(d) 超穎材料被切割成 50 μm 長和 390 nm 寬的橋，中間有 110 nm 的間隙。(e) 結構的 SEM 圖像。(f) 顯示金/氮化矽/金三層結構的不可重構奈米橋的 SEM 圖像。(金色層更亮)(g) 顯示金/氮化矽雙層結構的可重構奈米橋的 SEM 圖像。

製造靜電可重構超穎材料從市售的 50 nm 厚低應力氮化矽膜開始，接觸電極是通過金屬遮罩及熱蒸鍍 50 nm 厚金層定義。超穎材料採用 FIB 微影製成，首先蝕刻「靠近直線的蜿蜒線」圖案，以提供支持表面電漿子共振的連續導電圖案。然後將膜切割成具有錐形末端的懸浮氮化矽橋，最後通過去除選定區域的金膜來做電絕緣並定義圖形至接觸電極。接觸電極通過真空接頭連接 FIB 腔外的源測量單元 (Source Measure Unit, Keithley 2636)，以進行即時電學測量。見圖 19⁽¹⁶⁾。此可重構材料近來應用於非線性奈米機電。

光控可重構超穎材料：光控可重構光子超穎材料的製造與靜電控制的超穎材料非常相似，但沒有電接觸點。在這種情況下，無需考慮電接觸。這裡研究的光機械光子超穎材料基於表現出表面電漿誘導透明度而聞名的形共振器設計見圖 20。為了允許超穎材料晶胞發生機械變形，水平金屬塊和垂直金屬塊由不同的柔性介電質奈米橋支撐。奈米結構是通過 FIB 微影從 50 nm 厚的氮化矽膜上製造的，該膜覆蓋著 50 nm 厚的熱蒸鍍金層。晶胞尺寸為 700 nm \times 700 nm，支撐氮化矽橋長 28 μm 。最近發展的時間晶體也使用此結構及製造方法⁽¹⁷⁾。

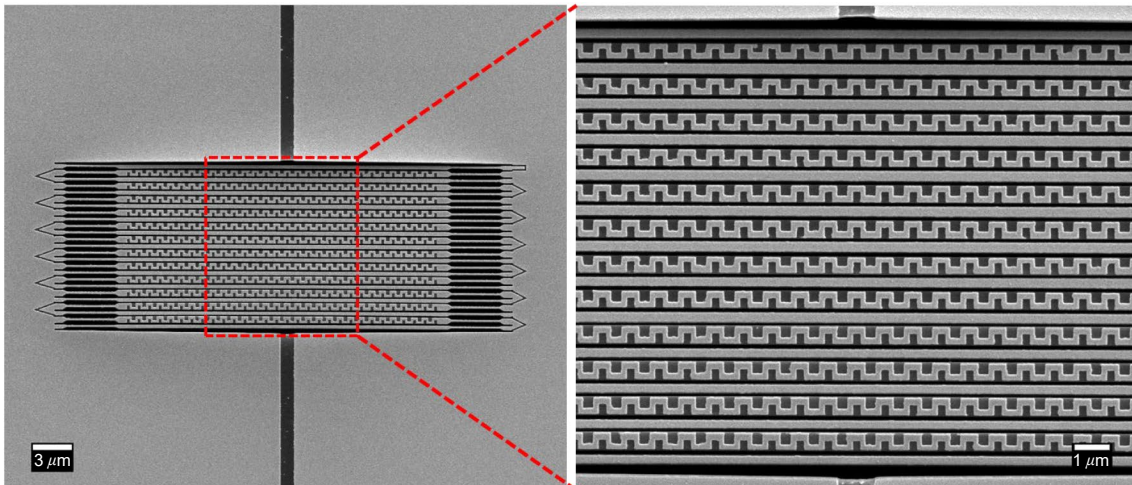


圖 19. 靜電控制可重構光子超穎材料的 SEM 圖像。右圖顯示了超穎材料的中心部分。最亮的區域對應於金層，深灰色區域為氮化矽。

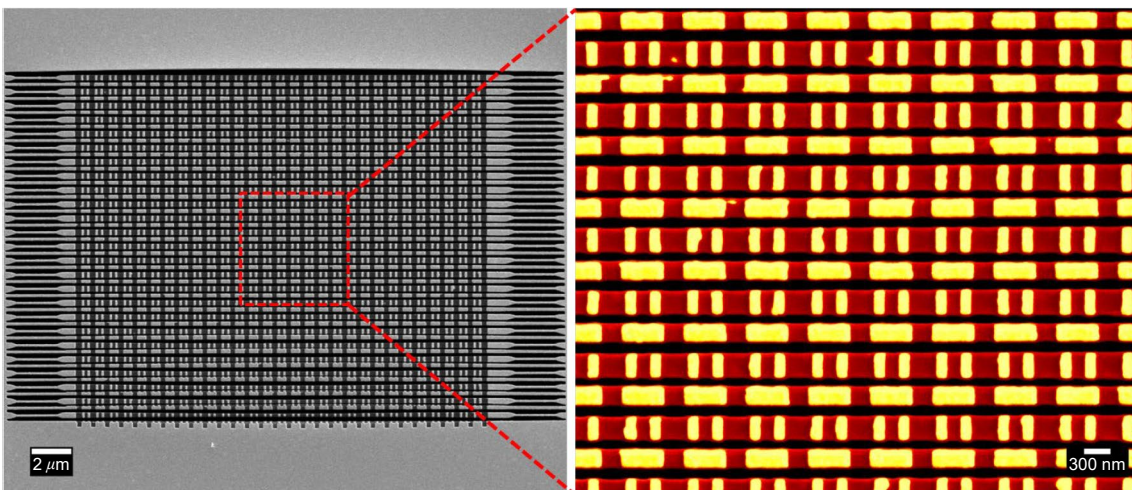


圖 20. 光學控制可重構光子超穎材料的 SEM 圖像。放大圖像中使用假色來識別材料 (金為黃色和氮化矽為深紅色)。

五、結論與展望

本文介紹 FIB 於快速製造原形原件及研究上的優勢，並介紹數種光學超穎材料及可重構光學超穎材料的製造方法。筆者所使用的 FIB 系統是 FIB-SEM 配置。由於 SEM 和 FIB 在 FIB-SEM 配置中共享相同的工作腔室和氣體注入系統，因此電子／離子束氣體化學沉積，電子束微影及離子束微影即時電性及光學測量可以在同一台儀器中實現。筆者希望 FIB 及相關奈米製程與超穎材料能被更廣泛的使用於前瞻奈米光子學與量子光學。

參考文獻

1. C. M. Soukoulis and M. Wegener, *Nature Photonics*, **5** (9), 523 (2011).
2. A. Boltasseva and V. M. Shalaev, *Metamaterials*, **2** (1), 1 (2008).

3. N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, D. J. Norris, and S.-H. Oh, *Reports on Progress in Physics*, **75** (3), 036501 (2012).
4. B. Cui, Ed., *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*. InTech, (2011).
5. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412** (6848) 697 (2001).
6. M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis, *Nature Materials*, **3** (7), 444 (2004).
7. J. Li, M. M. Hossain, B. Jia, D. Buso, and M. Gu, *Optics Express*, **18** (5), 4491 (2010).
8. J. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, *Advanced Materials*, **22** (32), 3578 (2010),
9. R. F. Pease and S. Y. Chou, *Proceedings of the IEEE*, **96** (2), 248 (2008).
10. O. Jon, Ed., *Handbook of Charged Particle Optics*. CRC Press, (2017).
11. S. Reynjtens and R. Puers, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **11** (4), 287 (2001).
12. K. Tanaka, E. Plum, J. Y. Ou, T. Uchino, and N. I. Zheludev, *Physical Review Letters*, **105** (22), 227403 (2010).
13. T. Kao, E. Rogers, J. Ou, and N. Zheludev, *Nano Letters*, **12**, 2728 (2012).
14. J.-S. Huang *et al.*, *Nature Communications*, **1**, 150 (2010).
15. V. Fedotov, T. Uchino, and J. Ou, *Optics Express*, **20** (9), 9545 (2012).
16. J.-Y. Ou, E. Plum, J. Zhang, and N. I. Zheludev, *Nat Nanotechnol*, **8** (4), 252 (2013).
17. T. Liu, J. Y. Ou, K. F. MacDonald, and N. I. Zheludev, *Nature Physics*, **19** (7), 986 (2023).

作者簡介

歐俊裕先生為南安普頓大學光電子學博士，現為南安普頓大學物理與天文學院副教授兼任學院國際長。

Dr. Jun-Yu Ou known as Bruce Ou, received his Ph.D. in Optoelectronics at the University of Southampton. He is an Associate Professor and the Director of Internationalization at the School of Physics and Astronomy at the University of Southampton.