

19. 120.
A28



北京粉体技术协会标准

T/BSPT 001-2018

微纳加工基于激光诱导应变的大 面积表面三维微纳结构加工方法

Micro/nanofabrication Large-area Surface Three-dimensional
Micro/nanostructure Fabrication Method Based on Laser-induced Strain

2018-06-20 发布

2018-07-01 实施

北京粉体技术协会发布

目 次

封面.....	I
目次.....	II
前言.....	IV
引言.....	V
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义、缩略语.....	1
3.1 术语和定义.....	1
3.2 缩略语.....	1
4 原理.....	1
5 材料与设备.....	2
5.1 材料.....	2
5.2 设备.....	2
6 环境条件.....	3
6.1 温度.....	3
6.2 湿度.....	3
6.1 洁净度.....	3
7 加工程序.....	3
7.1 衬底的清洗.....	3
7.2 双层膜材料体系的制备.....	3
7.3 激光刻写二维图案以及三维成形过程.....	4
8 检测及评价指标.....	5
8.1 检测.....	5

8.2 评价指标.....	5
附录 A（资料性附录）激光直写系统.....	6
A.1 设备描述.....	6
A.2 环境要求.....	6
附录 B（资料性附录）样品的表征实例.....	6
B.1 表征设备.....	7
B.2 环境要求.....	7
B.3 典型三维微纳结构的表征.....	7
附录 C 制备结构一致性评价方法.....	9
C.1 表征设备.....	9
C.2 测量评价方法.....	9
参考文献.....	10

全国团体标准信息平台

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由北京粉体技术协会提出并归口。

本标准负责起草单位：国家纳米科学中心，南方科技大学。

本标准主要起草人：刘前、张浩然、郭传飞、葛广路。

全国团体标准信息平台

引 言

表面微纳结构展现出许多独特的光电磁等特性，已在许多领域得到了广泛的应用。随着表面科学与工程技术的快速发展，人们对表面结构的复杂性、多级次性、大面积等提出了愈来愈高的要求，这对现有的常规微纳加工技术在成本、工艺、批量生产、精准设计和可控加工等方面提出了新的挑战。近年来，各种新的非常规加工方法不断被探索和发展以期满足这些新的挑战。基于激光诱导应变的加工方法具有可精确设计、可控大面积制造、可实现复杂多级次结构和大批量低成本制造等特点。本标准提供一种基于激光诱导应变的大面积表面三维微纳结构的加工方法的规范。

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到纳米薄膜制备[7.2 条]具体内容与专利号为 ZL201010033715.9 [一种超细晶金属或合金及其制备方法]内容相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利权人已向本文件的发布机构保障，愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利权人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利权人：国家纳米科学中心

地址：北京市海淀区中关村北一条 11 号

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

全国团体标准信息平台

基于激光诱导应变的大面积表面三维微纳结构加工方法

1 范围

本标准规定了基于激光诱导应变的大面积表面三维微纳结构加工方法。

本标准适用于在晶元级表面上，利用激光诱导调控多层膜体系的应变结构，设计并制备各种表面三维微纳结构。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 30544.6 纳米科技术语第 6 部分:纳米物体表征 (ISO/TS 80004-6:2013,MOD)

GB/T 31227 原子力显微镜测量溅射薄膜表面粗糙度的方法

3 术语、定义和缩略语

3.1 术语、定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

激光诱导 (laser inducing)

激光束对薄膜表面的路径刻画所导致的路径表面模量变化。

3.1.2

表面应变结构 (surface strain structure)

在多层膜中由压应变产生的表面起伏结构。

3.2 缩略语

PS: 聚苯乙烯 (Polystyrene)

LI: 激光诱导 (laser inducing)

LSCM: 激光共聚焦扫描显微镜 (laser scanning confocal microscope)

AFM: 原子力显微镜 (atomic force microscope)

4 原理

对于未经激光处理的金属/高分子双层膜体系，当加热该双层膜，使其温度超过下层高分子材料的玻璃化转变温度时，下层高分子材料会发生膨胀性蠕变，导致该双层膜产生微纳

米尺度的无序应变结构，随着冷却到玻璃化转变温度以下，这样的应变将转变成固定的塑性结构。如果用激光按设计好的路径对上层金属材料进行扫描照射处理，所处理的部分晶粒融化重新结晶成较大颗粒，导致被处理过的部分模量相对变低。当加热双层膜体系到下层材料的玻璃化转变温度之上时，表面塑性应变结构会优先在激光刻写的部分形成。基于此原理，通过激光诱导应变可以实现表面结构的可设计加工与制备，具体涉及如下方法：

- 在耐温基底上制备下软上硬双层薄膜；
- 用激光按照设计的图案对制备好的双层膜进行激光诱导；
- 对激光诱导过的双层膜加热到下层材料的玻璃化转变温度之上；
- 冷却后即可获得所设计表面三维结构。

5 材料与设备

5.1 材料

制备时应选用下列材料：

- 1) 玻璃衬底：粗糙度(RMS)<20 nm；Si 衬底：规格为原子级平整；
- 2) PS：分子量为 100000 ± 100 ；
- 3) 甲苯：分析纯，纯度 $\geq 99.5\%$ ；
- 4) 丙酮：分析纯；
- 5) 乙醇：分析纯；
- 6) 超纯水：GB/T 6682-2008 中一级水；
- 7) 氮气：纯度 99.9%；

5.2 设备

制备时应选用下列仪器设备：

- 1) 电子天平：量程 ≥ 40 g，精确度 ≤ 1 mg；
- 2) 旋涂机：可装载上述尺寸的玻璃衬底(硅衬底)，转速范围(500~5000) rpm；
- 3) 离子溅射仪：装有 Au 靶，真空度 ≤ 7 Pa；
- 4) 热板：加热温度调节范围室温-200℃，精度 ≤ 1 ℃；
- 5) 光学显微镜：最大放大倍数 1000x 的光学显微镜；
- 6) 激光直写系统(LDW)：可由计算机控制的激光束在薄膜材料上刻写任意图形的系统，系统参数参见附录 A。

6 环境条件

6.1 温度

温度：(20~30) °C；

6.2 湿度

湿度：相对湿度 40-60%；

6.3 洁净度

洁净度：万级或优于万级。

7 加工程序

7.1 衬底的清洗

在超净工作条件下，清洗衬底（玻璃衬底、Si 衬底等），依次采用丙酮-乙醇-超纯水对衬底进行超声处理，再用氮气吹干，然后在热板上 120°C 干燥 20min。要求清洗的衬底表面无污染物，1000X 光学显微镜下观测不到颗粒存在。

7.2 双层膜材料体系的制备

7.2.1 制备高分子溶液，以 PS 为例，其它高分子材料可参照此例。用电子天平称量一定量的 PS 颗粒，然后倒入一定量的甲苯，充分搅拌均匀。待 PS 完全溶于甲苯，对溶液进行过滤。按此步骤配置 PS 甲苯溶液，质量分数一般为 2~10 %。

7.2.2 旋涂高分子薄膜。用滴管将按 7.2.1 制备好的 PS 甲苯溶液滴在洗净的玻璃衬底（硅衬底或其他基片）上，然后利用旋涂机的旋转将胶液均匀甩开，旋涂平铺到玻璃衬底（硅衬底或其他基片）表面。PS 薄膜的厚度受 PS 甲苯溶液的浓度影响，以及旋涂机的旋转速度影响。根据制膜厚度不同，转速控制在 500rpm 到 5000 rpm 之间，PS 厚度从 100 nm 到 1 μm 不等。

7.2.3 旋涂完毕之后，涂覆有 PS 薄膜的玻璃衬底（硅衬底或其他基片）需要再次放在热板上慢烘，推荐 60 °C 烘 6h，以确保残存甲苯溶剂彻底挥发，并充分释放旋涂时在薄膜内部产生的残余应力。

7.2.4 溅射表层金属膜，以 Au 为例，其它金属材料薄膜制备可参照 Au 薄膜制备。将按上述步骤制备好的带有 PS 膜的玻璃衬底（硅或其他材料衬底）置于带有纯 Au 靶的离子溅射仪真空腔内。抽真空保证腔内真空度优于 7 Pa 后，放电起辉并开始溅射，溅射电流约为 15 mA。Au 膜的厚度受溅射时间的调控。溅射时间控制在 30 s 到 150 s，Au 膜厚度为 5 nm 到 25 nm 不等。制备好的玻璃衬底上的 PS/Au 双层膜体系如图 1 所示。



图 1 玻璃衬底上 PS/Au 双层膜体系示意图

7.3 激光诱导二维图案以及三维成形过程

7.3.1 诱导图案可设计为任意的点线组合图形，可由计算机画图软件绘制成灰度像素图以供激光刻写，每一个像素点代表一个激光刻写点，像素的灰度对应为该点激光刻写的功率大小。

7.3.2 激光诱导时，使用 LDW 系统将绘制的二维图案刻写在金属/高分子双层膜之前，需要进行装载样品、聚焦、调平、导入图片、设置刻写参数等步骤，刻写时激光刻写能量，功率约为 3~5 mw，激光脉宽约为 100-200 ns，刻写中单帧刻写面积为 200 um x 200 um，大面积刻写可通过多个单帧刻写图形拼接完成。

7.3.3 三维成形过程时，先将刻写完的样品取出，放入干燥箱中，在 105~120℃加热 10-30 min。在加热过程中，表面应变结构会逐渐生长成形，如图 2 所示。其中主应变结构严格沿着激光刻写的路径生长，主结构之间还会存在叠加产生的次级结构。主结构与次级结构共同构成丰富的多级次表面三维应变结构。两个应变结构之间的距离由材料体系和激光诱导路径间距决定，而应变结构的起伏高度则受激光功率与加热温度共同调控。

7.3.4 样品取用时，应在加热样品自然冷却至室温后，用洁净夹具夹住基片侧面拿起，注意切勿碰触带有结构的表面。

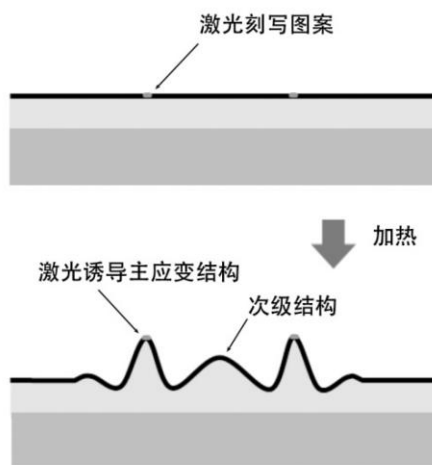


图 2 激光刻写以及三维成形的示意图。

8 检测及评价指标

8.1 检测

制备好的表面三维微纳结构可用 LSCM 或 AFM 等进行表征与检测。典型的样品检测方法可以参见附录 B。

8.2 评价指标

样品的检测结果应满足下列指标时，则评价该样品合格：

- a) 样品的结构特征尺寸在微纳米尺度范围内；
- b) 样品的形貌规则且完整；
- c) 大面积结构一致性大于等于 95%（评价方法见附录 C）；
- d) 尺寸控制精度小于等于特征尺度的 10%（制作线宽 300nm 的光栅，任意两条光栅线宽差小于等于 30 nm）；

附录 A
(资料性附录)
激光直写系统

A.1 设备描述

激光直写装置原则上无限制，但考虑结构制备的需要，优先推荐同时具有超衍射加工能力和多种受体材料适用的新型无掩膜纳米激光直写系统，主要需求参数如下：

- a) 刻写激光器：405 nm;
- b) 刻写范围可选 ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$): 1500x1500,1000x1000,500x500,200x200, 100000x100000;
- c) 刻写方式：标量或矢量智能选择
- d) 加工特征尺度：金属<100 nm, 有机光刻胶<200 nm;
- e) 刻写网格精度：最小刻写点间隔 75 nm, 可自定义调整;
- f) 刻写速度： $1.5 \times 10^4 \mu\text{m} / \text{s}$ 。

A.2 环境要求

检测环境的相对湿度控制在 40-60%左右，温度控制在 20°C-30°C范围，万级以上洁净环境。

附录 B (资料性附录) 样品的表征实例

B.1 表征设备

激光扫描共聚焦显微镜 (LSCM) 或原子力显微镜 (AFM)

B.1.1 用于观察制备的三维微米结构, LSCM 主要的技术要求如下:

- a) 放大倍数能达到 10000X 或以上;
- b) 横向分辨率: $\leq 500 \text{ nm}$;
- c) 纵向分辨率: $\leq 50 \text{ nm}$ 。

B.1.2 用于观察制备的三维纳米结构, AFM 主要的技术要求如下:

- a) 横向分辨率: $\leq 5 \text{ nm}$;
- b) 纵向分辨率: $\leq 0.5 \text{ nm}$;

B.2 环境要求

检测环境的相对湿度控制在 40-60%左右, 温度控制在 20°C - 30°C 范围。

B.3 典型三维微纳结构的表征

B.3.1 基于激光诱导应变制备的三维微米结构的实验结果及评价如下:

- a) 三维微米“井”字形结构的 LSCM 图像见图 B.1;
- b) 线间距为 $4 \mu\text{m}$;
- c) 线宽约为 $2 \mu\text{m}$;
- d) 主结构的起伏高度约 60 nm ;
- e) 次级结构的起伏高度约为 35 nm ;
- f) 样品结构的整体形貌与激光刻写图案及其理论计算的结果一致。

SEM 检测结果满足微纳米结构样品的评价指标。

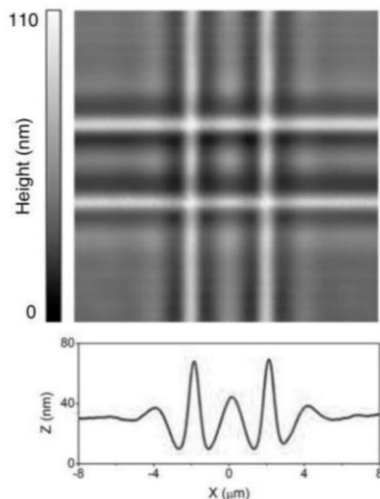


图 B.1 三维微米“井”字形结构的 LSCM 形貌图以及截面图。

B.3.2 基于激光诱导应变制备的三维纳米结构的实验结果及评价如下：

- a) 三维微米网格结构的 AFM 图像见图 B.2；
- b) 线间距为 $10\ \mu\text{m}$ ，
- c) 半高宽约为 $275\ \text{nm}$ ；
- d) 起伏高度约为 $110\ \text{nm}$ ；
- e) 样品结构的整体形貌与激光刻写图案及其理论计算的结果一致。

SEM 检测结果满足微纳米结构样品的评价指标。

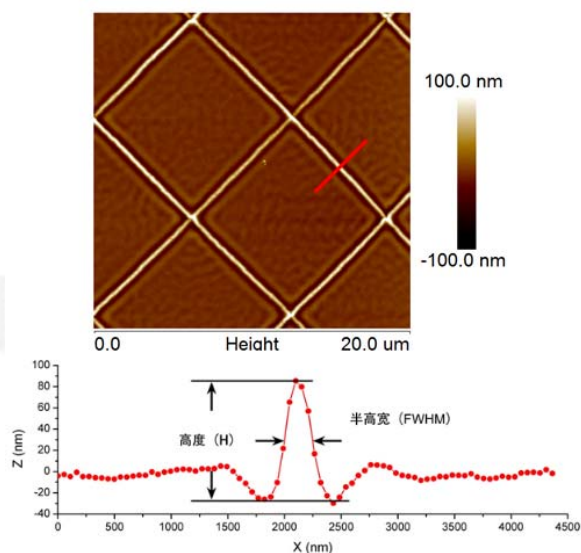


图 B.2 三维纳米网格结构的 AFM 形貌图以及截面图。

附录 C
(资料性附录)
制备结构一致性评价方法

C.1 表征设备

激光扫描共聚焦显微镜 (LSCM) 或原子力显微镜 (AFM)

C.2 测量评价方法

- a) 数据检测。在 10cm 的范围内，随机抽取 5 个 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的小区域，并在每个小区域随机选取 60 个位置，测量选定的应变结构宽度 w 。当样品面积小于 10 厘米时，测量位置可根据制备具体面积按上述方法成比例减少。如 1cm 时，随机抽取 5 个 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的小区域，并在每个小区域随机选取 6 个位置进行测量。
- b) 数据处理。对所获数据进行统计，获得平均宽度和误差值。所获测量结果： W (平均值) $\pm \Delta W$ (标准差)。
- c) 一致性。当 $\Delta W/W \leq 5\%$ 时，便认为一致性好于 95%。

参考文献

- 【1】 Zhang H, Yang F, Dong J, et al. Kaleidoscopic imaging patterns of complex structures fabricated by laser-induced deformation[J]. Nature communications, 2016, 7: 13743.
 - 【2】 Guo C F, Nayyar V, Zhang Z, et al. Path - Guided Wrinkling of Nanoscale Metal Films[J]. Advanced Materials, 2012, 24(22): 3010-3014.
 - 【3】 Liu Q, Duan X, Peng C. Novel optical technologies for nanofabrication[M]. Springer, 2016.
-

全国团体标准信息平台