

文章编号 1004-924X(2008)01-1959-04

基于原子力显微镜的 PMMA 飞秒激光纳米加工

黄文浩¹, 朱兰芳¹, 陈宇航¹, 言峰², 周明², 王翔¹

(1. 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230027;

2. 江苏大学 材料科学和工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:介绍了一种基于原子力显微镜(AFM)的激光近场增强纳米加工方法。探讨了作为主要影响因素的激光场增强效应,用时域有限差分法对 AFM 探针下光场的空间分布进行了数值分析。研究了飞秒激光入射到 AFM 探针的 PMMA 材料的图形化,在 PMMA 材料表面加工了不同宽度的线条和字母。利用 AFM 对所得纳米图形进行了原位测试。在激光参数未经优化的情况下,其线宽可达 100 nm,超过了实验室飞秒激光远场加工的分辨能力(200 nm)。

关键词: 纳米加工; 局域场增强; PMMA

中图分类号: TN249; TH742.9 **文献标识码:** A

AFM based femto-second laser nanofabrication of PMMA

HUANG Wen-hao¹, ZHU Lan-fang¹, CHEN Yu-hang¹, YAN Feng², ZHOU Ming², WANG Xiang¹

(1. *Department of Precision Machinery and Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*; 2. *School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

Abstract: A new nano-process technique beyond conventional optical lithography was introduced. As the main mechanisms, field enhancement effect was discussed. Using Finite Difference Time Domain method(FDTD), the near-field optical distribution of metallic tips was simulated. Nanofabrication on PMMA surfaces using an Atomic Force Microscope(AFM) tip under femto-second laser irradiation was investigated. Various lines and letters of different widths were processed, then fabricated patterns were tested by the same AFM tip in situ. Without optimization of the laser parameters, 100 nm resolution which is better than far field fabrication of our research group (~200 nm) was obtained.

Key words: nanofabrication; field enhancement; PMMA

1 引言

近年来,在电子等设备小型化、集成化的需求下,进一步减小微光机电器件的尺寸成为研究的

热点。传统的掩模光刻工艺受到半波衍射极限的限制,已不适于纳米尺度表面结构的制造。电子束、离子束、X射线光刻提供了高分辨的纳米加工方法,但设备成本昂贵,技术复杂,影响了这些方法的普遍应用。上世纪末诞生了一种基于扫描探

收稿日期:2007-06-11;修订日期:2007-07-27.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50335050);国家 863 高技术计划资助项目(No. 2006AA04Z311)

针显微镜 (Scanning Probe Microscope, SPM) 的激光近场增强纳米加工方法, 用激光入射到 SPM 探针表面, 在探针下方产生局域增强的光场, 对样品进行刻写^[1-3]。其中, STM 方案对探针和样品导电性的要求及真空工作环境限制了它的应用范围, 而利用 AFM 加工可克服这些缺点。飞秒激光脉冲能量高度集中, 与物质相互作用热扩散范围较小, 能快速、准确地将能量作用在特定区域内^[4-5], 具有连续或长脉冲激光无法比拟的优势, 在微加工及高密度信息存储方面引起了人们的广泛关注^[6-7]。飞秒激光已被证明是微纳加工非常有效的工具。

本文采用 AFM 与飞秒激光结合的方案。AFM 以接触模式工作, 商用的纳米加工软件能够使探针/样品间距保持在 3~5 nm, 加工比较灵活, 可形成点、线、字母等。文中给出了一组线条和字母的加工结果。

对加工机理的解释有两个方面: 一是探针表面出现等离子体极化, 从而形成了局域增强的电场分布; 二是探针和样品受热膨胀, 减小了探针/样品间距, 探针样品相互作用力增大。对探针和样品温度及传热过程的分析比较复杂, 现有的理论分析只能给出一些近似的模型^[8-9]。Geshev 等人^[10]的计算结果表明探针受热尺寸改变仅为 1~3 nm, 这样的尺寸变化不足以在样品表面产生机械划痕。本文主要讨论探针的局域场增强对加工结果的影响。

2 实验装置

纳米加工设备如图 1。AFM 采用商用的 Veeco Aurora III, 激光采用 Quantionix 的放大级飞秒激光, 脉宽 100 fs, 波长 800 nm, 重复频率

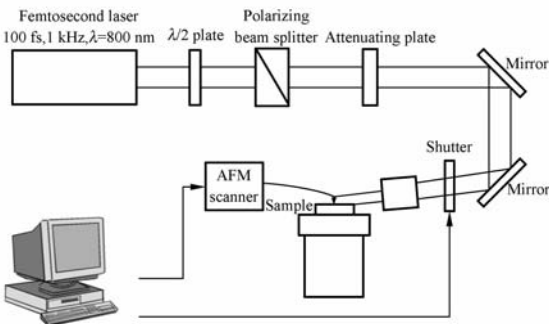


图 1 加工装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for nanofabrication

1 kHz。用半波片和偏振分光棱镜对脉冲能量输出进行精确衰减和偏振控制, 单脉冲能量 0.001~2.5 mJ, 激光 p 偏振输出。用能量衰减片对输出能量进行二次衰减。光斑直径约 7 mm, 用 12× 缩束系统减小光束尺寸, 缩小的光束近乎水平入射到 AFM 探针上。光斑与 AFM 探针的相对位置用 CCD 进行观察调整。商用的 Nanolithography 软件可对样品实现不同图形的加工。

3 场增强的数值模拟

探针附近的光场分布用时域有限差分 (FDTD) 法进行计算。FDTD 法对电磁场 E, H 分量在空间和时间上采取交替抽样的离散方式, 在时间轴上逐步推进地求解麦克斯韦方程^[11]。为了实现对空间电磁场的全三维仿真, 采用了美国 Remcom 公司提供的 XFDTD 仿真软件。电磁波激励下金属的介电常数与频率相关, 文中用 Debye 模型^[12]来模拟金属的复介电常数。在表达式 $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0}$ 中, 金的 $\epsilon_s, \epsilon_\infty, \tau, \sigma$ 值分别为 $-12.987, 9.012, 8.017 \times 10^{-15}, 1.464 \times 10^7$ 。对探针简化的模型如图 2 所示, 激光波长为 800 nm, 沿探针轴方向偏振, 从左向右水平入射到探针表面。将计算的三维空间划分为若干个网格单元, 每个单元格沿坐标轴方向的空间步长 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 均取 3 nm。文中给出了正弦波激励时探针附近的光场分布, 以下的计算均运行 13 000 步以上, 足够达到稳态。

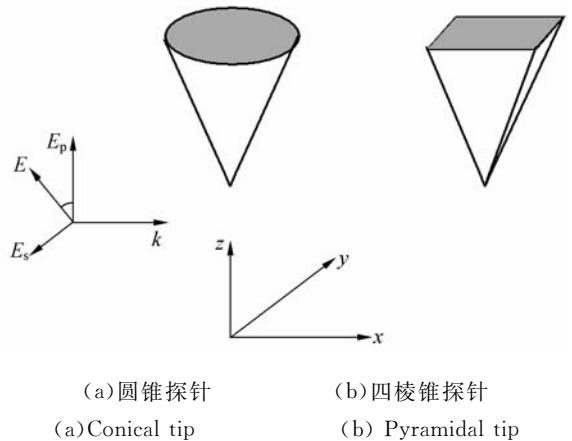
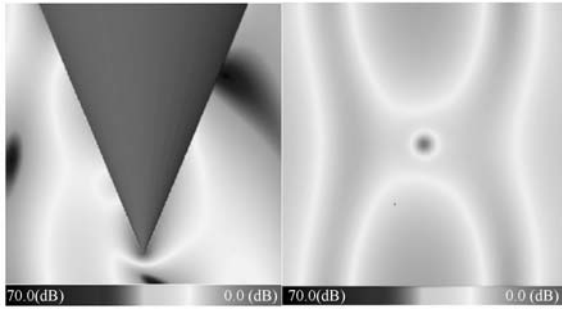


图 2 计算模型

Fig. 2 Simulation models

对圆锥探针的模拟结果如图 3, (a)为探针沿轴线的 XZ 截面上电场的某一瞬时分布,最大场增强 $|E|^2/|E_0|^2$ 为 122。(b)为探针下方 3 nm 水平面上电场的瞬时值,呈现了较好的局域特性。对 s 偏振的计算结果显示场增强为零。

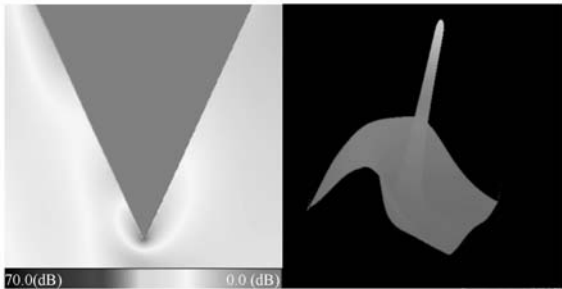


(a) $y=0$ nm 平面 (b) $z=-3$ nm 平面
(a) Plane of $y=0$ nm (b) Plane of $z=-3$ nm

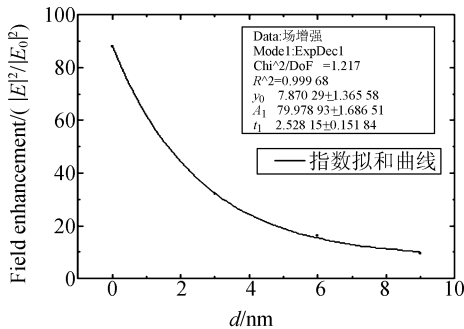
图 3 圆锥探针的瞬态电场分布

Fig. 3 Instantaneous electric field magnitude distribution for conical tip

图 4 是四棱锥探针的计算结果, (a)为 XZ 截面上的最大场增强为 272,比圆锥探针大得多。



(a) $y=0$ nm 平面 (b) $z=-3$ nm 平面
(a) Plane of $y=0$ nm (b) Plane of $z=-3$ nm



(c) 场增强沿轴向的变化曲线

(c) Dependence of $|E|^2/|E_0|^2$ on distance from the tip

图 4 四棱锥探针的稳态场强分布

Fig. 4 Total field intensity when illuminating pyramidal tip

(b)是探针下 3 nm 水平面上电场分布的 3D 显示。由(c)可看出随着与探针顶点距离的增大,光场强度以指数方式迅速衰减。四棱锥探针显示了更显著的场增强效应和更优越的局域性能。

4 加工实验结果

本文在 PMMA 材料表面进行了基于 AFM 的高分辨飞秒激光加工。AFM 探针选用 Olympus OMCL-RC800PSA 系列 Si_3N_4 探针,上镀一层约 40 nm 厚的 Au 薄膜。加工完毕,对样品进行原位图像扫描。由加工结果可见,对 PMMA 的加工形成了凸起结构。图 5 为脉冲能量 6 nJ,扫描速度 $0.2 \mu\text{m/s}$ 时得到的一组线条,平均半高宽约为 100 nm,线高约为 4 nm。全部线条加工完毕不超过 3 min。加工过程中增大能量密度,PMMA 线条的高度和宽度均变大。图 6 为脉冲能量 15 nJ,扫描速度 $0.2 \mu\text{m/s}$ 时加工出的“NANO”字符,半高宽约 190 nm。

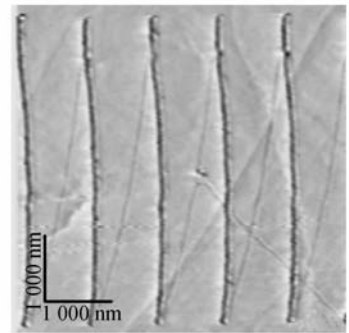


图 5 利用飞秒激光纳米加工系统得到的 PMMA 直线图形

Fig. 5 Multilines of PMMA patterned with femto-second laser nanofabrication system

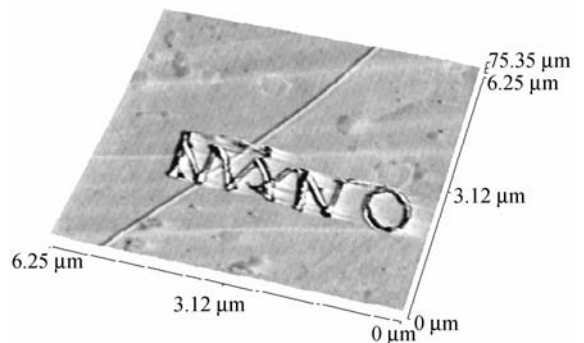


图 6 PMMA 表面加工的纳米字母

Fig. 6 Nanoletters fabricated on PMMA surface

加工和形貌测试完成后,对 Olympus 探针进行了扫描电镜 SEM 分析,探针没有发生明显的损坏。将激光 s 偏振输出,其它加工参数的设置不变,没有发现样品发生明显的变化。由此可见,探针的热膨胀对基于 AFM 的飞秒激光加工影响不大,样品表面的变化主要是由于局域增强的电场与样品的相互作用。

5 结 论

对激光入射 AFM 探针的光场进行了数值仿

真,圆锥和四棱锥探针的场增强数值分别达到 122 和 272。进行了飞秒激光与原子力结合的 PMMA 近场加工实验,光场分布的局域性与加工结果的高分辨率吻合。s 偏振光的入射没有对样品造成明显的改变,且探针在几十至上百次的加工及样品形貌测试后没有发生明显的损坏,排除了由探针热膨胀引起的对样品表面的机械力加工。基于 AFM 的飞秒激光纳米加工作为一种高分辨的先进技术,在纳米光刻、超高密度信息存储、纳米光子学及纳米生物学等领域将得到应用。

参考文献:

- [1] JERSCH J, DEMMING F, DICKMANN K. Nanostructuring with laser radiation in the near field of a tip from a scanning force microscope[J]. *Appl. Phys. A*, 1997, 64(1): 29-32.
- [2] LU Y F, HU B, MAI Z H, *et al.*. Laser-SPM based nano-processing of electronics materials[J]. *Appl. Phys.*, 2001, 40: 4395-4398.
- [3] YIN X B, FANG N, ZHANG X. Near-field two photon nanolithography using an apertureless optical probe[J]. *APL*, 2002, 81(19): 3663-3665.
- [4] 蒋中伟,袁大军,祝安定,等. 双光子三维微细加工技术及实验系统的开发[J]. *光学精密工程*, 2003, 11(3): 234-238. JIANG ZH W, YUAN D J, ZHU A D, *et al.*. 2-photon 3-D microfabrication technology and its experimental system [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11 (3): 234-238. (in Chinese)
- [5] 朱江峰,魏志义. 飞秒激光精密微纳加工的研究进展[J]. *物理*, 2006, 35(8): 679-683. ZHU J F, WEI ZH Y. Femtosecond laser micro-nano fabrication[J]. *Phys.*, 2006, 35(8): 679-683. (in Chinese)
- [6] 龚小竞,褚家如,杨建军,等. 改进的飞秒激光加工微型光波导方法[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(1): 27-32. GONG X J, CHU J R, YANG J J, *et al.*. An improved way for fabricating micro-waveguide by femtosecond laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(1): 27-32. (in Chinese)
- [7] 董贤子,段宣明. 双光子三维微结构快速制备技术[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(4): 441-446. DONG X Z, DUAN X M. High speed two-photon laser nanofabrication of three-dimensional microstructures [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(4): 441-446. (in Chinese)
- [8] MISKOVSKY N M, PARK S H, HE J, *et al.*. Energy exchange processes in field emission from atomically sharp metallic emitters[J]. *J. Vac. Sci. Technol B*, 1993, 11(2): 366-370.
- [9] HUANG S M, HONG M H, LU Y F, *et al.*. Pulsed-laser assisted nanopatterning of metallic layers combined with atomic microscopy[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(5): 3268-3274.
- [10] GESHEV P I, KLEIN S, DICKMANN K. Calculation of the temperature and thermal expansion of a STM tip heated by a short laser pulse[J]. *Appl. Phys. B*, 2003, 76(3): 313-317.
- [11] 葛德彪,闫玉波. 电磁波时域有限差分法[M]. 西安:西安电子科技大学出版社, 2002. GE D B, YAN Y B. *Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetic Wave Computation*[M]. XI AN: XI DIAN University Press, 2002. (in Chinese)
- [12] KUNZ K, LUBBERS R. *The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics*[M]. Boca Raton, CRC Press, 1993.

作者简介:黄文浩(1944—),男,中国科学技术大学教授,博士生导师,主要研究领域为精密测量技术、科学仪器技术、纳米技术、语音识别与控制技术。E-mail: whuang@ustc.edu.cn

朱兰芳(1981—),女,中国科学技术大学硕士研究生,主要从事激光微纳加工等方面的研究。E-mail: zhu-lanf@mail.ustc.edu.cn