



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107500245 B

(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201710725202.6

(22)申请日 2017.08.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107500245 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所  
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 汪颖 周玉莹 闫隆 胡钧

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002

代理人 邓琪 宋丽荣

(51)Int.Cl.  
B81C 1/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2004/0067346 A1,2004.04.08,全文.

CN 1896315 A,2007.01.17,全文.

JP 特开2005-59071 A,2005.03.10,全文.

CN 106444271 A,2017.02.22,全文.

CN 105344387 A,2016.02.24,说明书第9-23、71-113段、附图1-9.

审查员 冷林霞

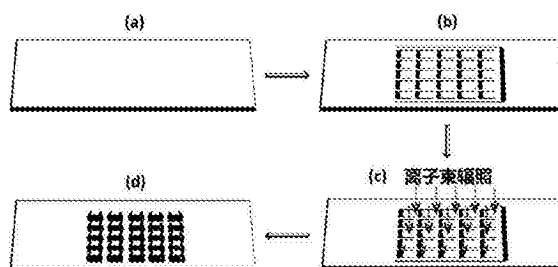
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种三维微纳米加工方法

(57)摘要

本发明涉及一种三维微纳米加工方法,包括如下步骤:S1,提供一种在离子束辐照下可变形的固体材料;S2,提供一种掩模;S3,将掩模固定于固体材料的顶表面上形成样品;S4,利用离子束辐照样以在固体材料的未被掩模覆盖的顶表面上形成肿胀,其中,控制离子的种类、能量和剂量以调控肿胀的垂直于顶表面的高度,通过掩模的形状以调控肿胀在平行于顶表面的平面上的分布。本发明首次将离子束辐照技术应用于三维微纳加工领域,实现了超硬、耐高温、耐腐蚀材料的三维微纳加工。



1. 一种三维微纳米加工方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1,提供一种在离子束辐照下可变形的固体材料;

S2,提供一种掩模;

S3,将掩模固定于固体材料的顶表面上形成样品;

S4,利用离子束辐照样品以在固体材料的未被掩模覆盖的顶表面上形成肿胀,其中,控制离子的种类、能量和剂量以调控肿胀的垂直于顶表面的高度,通过掩模的形状以调控肿胀在平行于顶表面的平面上的分布,所述步骤S4包括:将样品置于离子束真空靶室中进行离子束辐照,在结束辐照后从离子束真空靶室中取出样品,然后去除掩模,离子的能量在10KeV-10MeV之间,离子的剂量在 $1 \times 10^{13}$ ions/cm<sup>2</sup>- $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>之间,所述掩模具有至少一个孔径在几十纳米到几毫米之间的开孔,肿胀容置于掩模的开孔中,所述掩模为透射电镜铜网、氧化铝模板、或铝箔,所述固体材料为单晶硅、锗、碳化硅、砷化镓、氮化镓、铌酸锂、氟化锂、氧化铝、氧化镁、或铁基合金、镍基合金。

2. 根据权利要求1所述的三维微纳米加工方法,其特征在于,离子的剂量在 $1 \times 10^{15}$ ions/cm<sup>2</sup>- $1 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>之间。

3. 根据权利要求2所述的三维微纳米加工方法,其特征在于,离子的种类为元素周期表中从H到Xe的所有元素离子,离子的能量在20KeV-7MeV之间,离子的剂量在 $2.5 \times 10^{15}$ ions/cm<sup>2</sup>- $7.62 \times 10^{16}$ ions/cm<sup>2</sup>之间。

4. 根据权利要求1所述的三维微纳米加工方法,其特征在于,肿胀的高度在1纳米到几百纳米之间。

5. 根据权利要求4所述的三维微纳米加工方法,其特征在于,肿胀的高度在1.1nm-258.4nm之间。

## 一种三维微纳米加工方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种对固体材料表面进行加工的方法,更具体地涉及一种三维微纳米加工方法。

### 背景技术

[0002] 随着科技的发展,现代制造趋向于功能集成化、超精密化发展。微纳加工技术已经在医学、电子、光学、航空航天等诸多领域得到了应用,例如已经被用于制造纳米发动机、微热交换器、超灵敏生物传感器、耐磨传感器、集成电路、纳米马达、集成电路等等。目前三维微纳米结构,尤其是纳米尺度的制备已经成为了国内外的研究热点。三维纳米结构材料是指处于纳米尺度范围的三维实体材料,在微纳尺度精细加工形成的所需要的特定形式。

[0003] 目前已报道的微纳加工技术,主要是通过高能束线来实现,如光束、电子束、离子束以及X射线等,加工过程分为两种。一种是在基体表面添加材料,形成三维微纳结构,如纳米三维(3D)打印技术,以数字模型文件为基础,运用特殊蜡材、粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式来构造三维物体[CIRP Annals-Manufacturing Technology 57,601-620(2008)]。又如将大量的纳米颗粒分散在基质表面,用立体光刻法将纳米复合材料聚合,然后采用溶剂去除非聚合材料从而形成三维结构[Nature 544,337-339(2017)]。另一种是将原材料去除部分物质,通过累积热效应使材料产生升温、熔化和汽化形成凹痕来实现加工,从而形成三维纳米结构,比如采用激光直写技术,利用强度可变的激光束对基片表面的抗蚀材料实施变剂量曝光,显影后在抗蚀层表面形成所要求的轮廓[Journal of Electronic Materials,3695-3701(2017)]。又如聚焦离子束进行刻蚀,通过把离子束聚焦到样品表面,精确控制离子束在样品表面扫描,刻写出一定大小和深度的线条来进行材料的微纳米尺度加工[Int J Adv Manuf Technol 47,161-180(2010)]。

[0004] 目前这些技术都对材料具有非常大的限制,尤其对于超硬、耐高温、耐腐蚀材料很难实现微纳尺度的精确加工。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述现有技术存在的无法对超硬、耐高温、耐腐蚀材料实现微纳尺度加工的问题,本发明旨在提供一种三维微纳米加工方法。

[0006] 本发明所述的三维微纳米加工方法,包括如下步骤:S1,提供一种在离子束辐照下可变形的固体材料;S2,提供一种掩模;S3,将掩模固定于固体材料的顶表面上形成样品;S4,利用离子束辐照样品以在固体材料的未被掩模覆盖的顶表面上形成肿胀,其中,控制离子的种类、能量和剂量以调控肿胀的垂直于顶表面的高度,通过掩模的形状以调控肿胀在平行于顶表面的平面上的分布。

[0007] 所述步骤S4包括:将样品置于离子束真空靶室中进行离子束辐照,在结束辐照后从离子束真空靶室中取出样品,然后去除掩模。

[0008] 离子的剂量在 $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>- $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>之间。优选地,离子的能量在

10KeV-10MeV之间,离子的剂量在 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>- $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>之间。离子的种类为元素周期表中从H到Xe的所有元素离子。优选地,离子为Ar离子、He离子、或Xe离子。离子的能量在20KeV-7MeV之间,离子的剂量在 $2.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>- $7.62 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>之间。应该理解,上面所列举的离子的种类、能量和剂量在此仅作为示例而非限制。

[0009] 肿胀的高度在1纳米到几百纳米之间。优选地,肿胀的高度在1nm-300nm之间。优选地,肿胀的高度在1.1nm-258.4nm之间。应该理解,上面所列举的肿胀的高度在此仅作为示例而非限制。

[0010] 所述掩模为透射电镜铜网、氧化铝模板、或铝箔。应该理解,上面所列举的掩模在此仅作为示例而非限制。实际上,所述掩模可以为任意形状,孔径尺寸可以为几十纳米到毫米。

[0011] 所述掩模的厚度可以为几百纳米到几十微米。优选地,掩模厚度为30 $\mu$ m。应该理解,上面所列举的掩模的厚度在此仅作为示例而非限制。

[0012] 所述固体材料为半导体、金属和绝缘体,如单晶硅、锗、碳化硅、砷化镓、氮化镓、铈酸锂、氟化锂、氧化铝、氧化镁、或铁基合金、镍基合金。应该理解,上面所列举的固体材料在此仅作为示例而非限制。实际上,所述固体材料还可以是其他各类合金。优选地,所述固体材料为4H-SiC或Ni-Mo-Cr合金。应该理解,上面所列举的固体材料在此仅作为示例而非限制,例如3C或者6H晶体类型的碳化硅同样可行。

[0013] 所述掩模具有至少一个孔径在几十纳米到几毫米之间的开孔,肿胀容置于掩模的开孔中。

[0014] 本发明首次将离子束辐照技术应用于三维微纳加工领域,实现了超硬、耐高温、耐腐蚀材料的三维微纳加工。除了说明书中所列举的材料之外,凡是通过实验表明能够通过离子束辐照产生肿胀的材料,都可以通过本发明的方法进行三维微纳加工。本发明利用离子束辐照技术,通过调控离子的种类,能量和剂量来调控固体材料的肿胀高度;同时通过掩模调控固体材料在辐照区域和未辐照区域具有不同的结构和形貌,从而实现三维微纳米结构的构造。实践表明,本发明的方法在辐照后得到非常均匀的肿胀,辐照区域表面非常平整,能够实现精细加工。而且,本发明的方法在固体材料上直接加工,通过掩模的选择可以实现大面积的微纳米结构一步成型,过程简单、速度快,成本低廉,具有良好的应用前景。进一步地,本发明的方法完全区别于目前传统使用的微纳加工技术,原则上不在固体材料中引入或去除大量材料,而是利用材料本身在辐照下的肿胀性能,在三维尺度调控材料的微纳米结构,具有节省原材料,加工耗能少,制备速度快等特点。

## 附图说明

[0015] 图1是根据本发明的三维微纳米加工方法的工艺流程示意图;

[0016] 图2为4H-SiC表面以圆孔铜网为掩膜,利用Ar离子辐照构造的微纳米结构。(a)为本发明的掩模圆孔透射电镜铜网的OM图片。(b)为4H-SiC以20KeV Ar离子、剂量 $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,以圆孔透射电镜铜网作为掩模辐照后的OM图片。(c)为其AFM表面高度图。(d)为其AFM高度图(c)白线处对应的高度,肿胀高度10.4nm。

[0017] 图3为4H-SiC表面以氧化铝模板为掩膜,利用He离子辐照构造的微纳米结构。(a)为本发明的掩模氧化铝模板的SEM图片。(b)为4H-SiC以20KeV Ar离子、剂量 $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>

$\text{cm}^2$ ,以氧化铝模板为掩模辐照后的SEM图片。(c)为其AFM表面高度图。(d)为其AFM高度图(c)白线处对应的高度,肿胀高度9.8nm。

[0018] 图4为以铝箔为掩模,同种离子和剂量(Ar离子,剂量 $2.5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ ),不同能量调控的4H-SiC表面肿胀高度变化。(a)、(b)、(c)分别为能量70KeV、0.5MeV、1MeV Ar离子辐照后的AFM表面高度图。图(a)中未辐照区域的粗糙度 $R_q=1.74\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=1.50\text{nm}$ 。图(b)中未辐照区域的粗糙度 $R_q=2.30\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=2.23\text{nm}$ 。图(c)中未辐照区域的粗糙度 $R_q=2.41\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=1.72\text{nm}$ 。(d)、(e)、(f)分别为(a)、(b)、(c)白线处对应的高度,肿胀高度分别为1.1nm、33.8nm、89.3nm。(g)为不同能量离子辐照的平均肿胀高度。(h)不同能量离子辐照前后的平均粗糙度。

[0019] 图5为离子辐照技术调控4H-SiC表面的肿胀高度。(a)为4H-SiC以7MeV Xe离子、剂量 $5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ ,以铝箔为掩模辐照后的AFM表面高度图,未辐照区域的粗糙度 $R_q=6.17\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=2.62\text{nm}$ 。(b)为其AFM高度图白线处对应的高度,肿胀高度258.4nm。

[0020] 图6为离子辐照技术调控单晶硅表面的肿胀高度。(a)为单晶Si以20KeV Ar离子、剂量 $5 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$ ,以铝箔为掩模辐照后的AFM表面高度图,未辐照区域的粗糙度 $R_q=1.96\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=0.65\text{nm}$ 。(b)为其AFM高度图白线处对应的高度,肿胀高度12.1nm。

[0021] 图7为离子辐照技术调控Ni-Mo-Cr合金表面的肿胀高度。(a)为Ni-Mo-Cr合金以7MeV Xe离子、剂量 $4 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ ,以铝箔为掩模辐照后的AFM表面高度图,未辐照区域的粗糙度 $R_q=4.58\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q=2.54\text{nm}$ 。(b)为其AFM高度图白线处对应的高度,肿胀高度33.1nm。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合附图,给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述。

[0023] 图1是根据本发明的三维微纳米加工方法的工艺流程示意图,其中,(a)示出的是具有平整的顶表面的固体材料,(b)示出的是掩模固定于固体材料的顶表面上形成的样品,(c)示出的是利用离子束对样品进行辐照,(d)示出的是辐照后除去掩模后的固体材料,其顶表面上形成有纳米尺度的肿胀。

[0024] 实施例1

[0025] (1) 样品制备:在4H-SiC固体材料的顶表面固定 $30\mu\text{m}$ 厚的透射电镜铜网作为掩模以控制样品的形状和尺寸。其中,透射电镜铜网的光学显微镜(OM)的图片如图2(a)所示,其具有多个孔径在几十微米的均匀分布的圆孔。

[0026] (2) 将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}\text{Pa}$ ,随后用能量为20KeV的Ar离子进行辐照,辐照剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$ 。辐照结束后,取出靶室,除去掩模后采用光学显微镜(OM)观察辐照区域表面轮廓的图片如图2(b)所示,固体材料的顶表面上形成对应于圆孔的多个肿胀。采用原子力显微镜(AFM)观察辐照区域表面轮廓的图片如图2(c)所示,其示出了表面粗糙度和肿胀高度,图2(d)是图2(c)白线处对应的高度10.4nm,其中,表面粗糙度表明辐照后材料表面肿胀均匀,肿胀部分很平整,又由于材料肿胀部分均匀,所以白线处的高度差可以表示辐照与未辐照部分的高度差,即形成肿胀的平均高度为10.4nm。

**[0027] 实施例2**

[0028] (1) 样品制备:在4H-SiC固体材料的顶表面固定30 $\mu\text{m}$ 厚的氧化铝模板作为掩模以控制样品的形状和尺寸。其中,透射电镜铜网的光学显微镜(OM)的图片如图3(a)所示,其具有多个孔径在几百纳米的各种形状的开孔。

[0029] (2) 将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}\text{Pa}$ ,随后用能量为2MeV的He离子进行辐照,辐照剂量为 $7.62 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 。辐照结束后,取出靶室,除去掩模后采用光学显微镜(OM)观察辐照区域表面轮廓的图片如图3(b)所示,固体材料的顶表面上形成对应于开孔的多个肿胀。采用原子力显微镜(AFM)观察辐照区域表面轮廓的图片如图3(c)所示,图3(d)是图3(c)白线处对应的高度9.8nm。

**[0030] 实施例3**

[0031] (1) 样品制备:在4H-SiC固体材料的顶表面将铝箔作为掩模覆盖样品一部分。

[0032] (2) 分别将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}\text{Pa}$ ,随后用分别用能量为70KeV、0.5MeV、1MeV的Ar离子进行辐照,辐照剂量为 $2.5 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 。辐照结束后,取出靶室,除去铝箔后采用原子力显微镜(AFM)测试肿胀高度和表面粗糙度,分别如图4(a)、图4(b)、图4(c)。表面高度差分别为1.1nm、33.8nm、89.3nm,如图4(d)、图4(e)、图4(f)。

[0033] 结果表明,以铝箔为掩模,同种离子和剂量(Ar离子,剂量 $2.5 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ ),不同能量调控的4H-SiC表面肿胀高度不同。图4(a)、图4(b)、图4(c)分别为能量70KeV、0.5MeV、1MeV Ar离子辐照后的AFM表面高度图,其中,图4(a)中未辐照区域的粗糙度 $R_q = 1.74\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q = 1.50\text{nm}$ ;图4(b)中未辐照区域的粗糙度 $R_q = 2.30\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q = 2.23\text{nm}$ ;图4(c)中未辐照区域的粗糙度 $R_q = 2.41\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q = 1.72\text{nm}$ 。图4(d)、图4(e)、图4(f)分别为图4(a)、图4(b)、图4(c)白线处对应的高度,肿胀高度分别为1.1nm、33.8nm、89.3nm。图4(g)为不同能量离子辐照的平均肿胀高度。图4(h)不同能量离子辐照前后的平均粗糙度,辐照前后样品表面粗糙度没有明显变化,辐照后的肿胀部分非常均匀。

**[0034] 实施例4**

[0035] (1) 样品制备:在4H-SiC固体材料的顶表面将铝箔作为掩模覆盖样品一部分。

[0036] (2) 将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}\text{Pa}$ ,随后用能量为7MeV的Ar离子进行辐照,辐照剂量为 $5 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 。辐照结束后,取出靶室,除去铝箔后采用原子力显微镜(AFM)测试肿胀高度和表面粗糙度,如图5(a)。表面高度差为258.4nm,如图5(d)。未辐照区域的粗糙度 $R_q = 6.17\text{nm}$ ,辐照区域的粗糙度 $R_q = 2.62\text{nm}$ 。

**[0037] 实施例5**

[0038] (1) 样品制备:在单晶Si固体材料的顶表面将铝箔作为掩模覆盖样品一部分。

[0039] (2) 将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}\text{Pa}$ ,随后用能量为20KeV的Ar离子进行辐照,辐照剂量为 $5 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 。辐照结束后,取出靶室,除去铝箔后采用原子力显微镜测试肿胀高度和表面粗糙度,如图6(a)。表面高度差12.1nm,如图6(b)。未辐照区域的粗糙度为1.96nm,辐照区域的粗糙度为0.65nm。

**[0040] 实施例6**

[0041] (1) 样品制备:在Ni-Mo-Cr合金固体材料的顶表面将铝箔作为掩模覆盖样品一部分。

[0042] (2) 将样品放置在离子束辐照装置的靶室中,抽真空至 $10^{-4}$ Pa,随后用能量为7MeV的Xe离子进行辐照,辐照剂量为 $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>。辐照结束后,取出靶室,除去铝箔后采用原子力显微镜测试肿胀高度和表面粗糙度,如图7(a)。表面高度差33.1nm,如图7(b)。未辐照区域的粗糙度为4.58nm,辐照区域的粗糙度为2.54nm。

[0043] 以上所述的,仅为本发明的较佳实施例,并非用以限定本发明的范围,本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰,皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

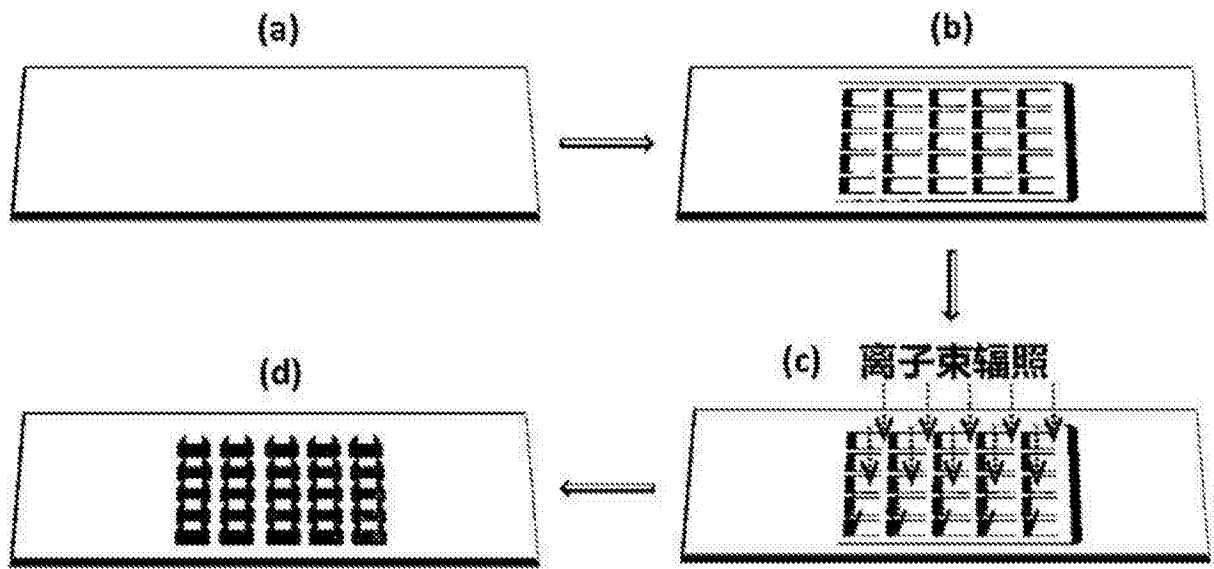


图1

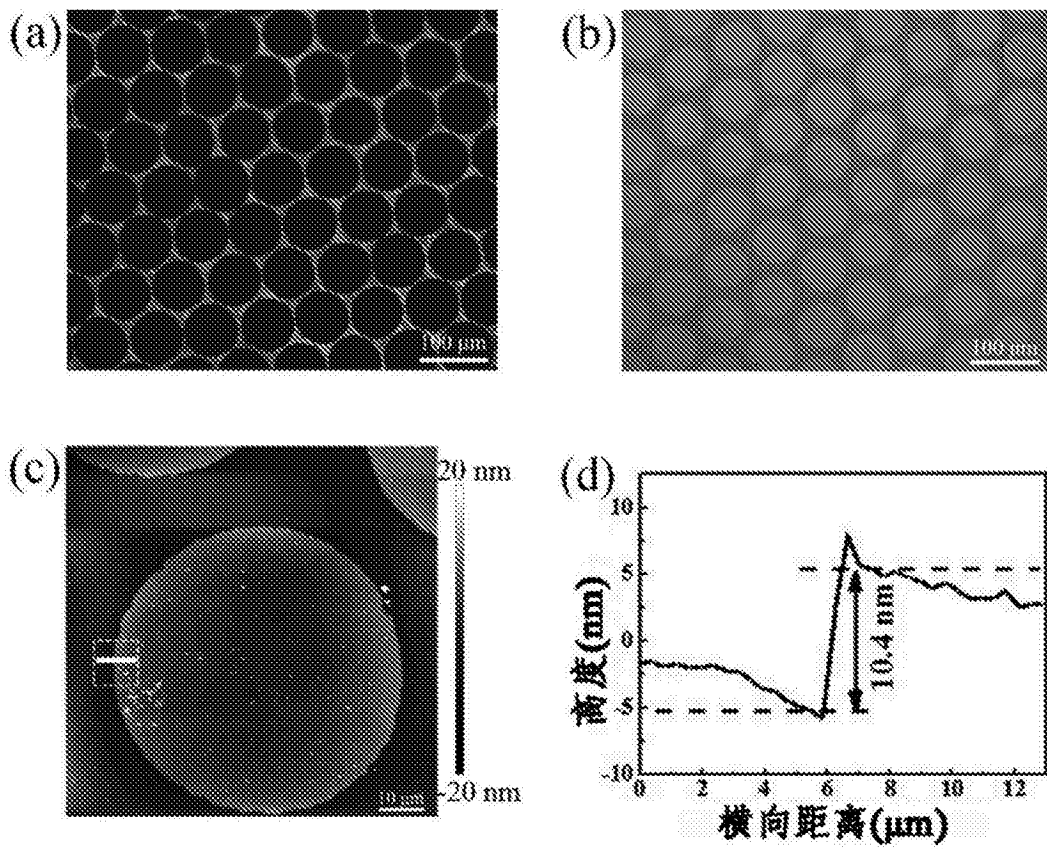


图2



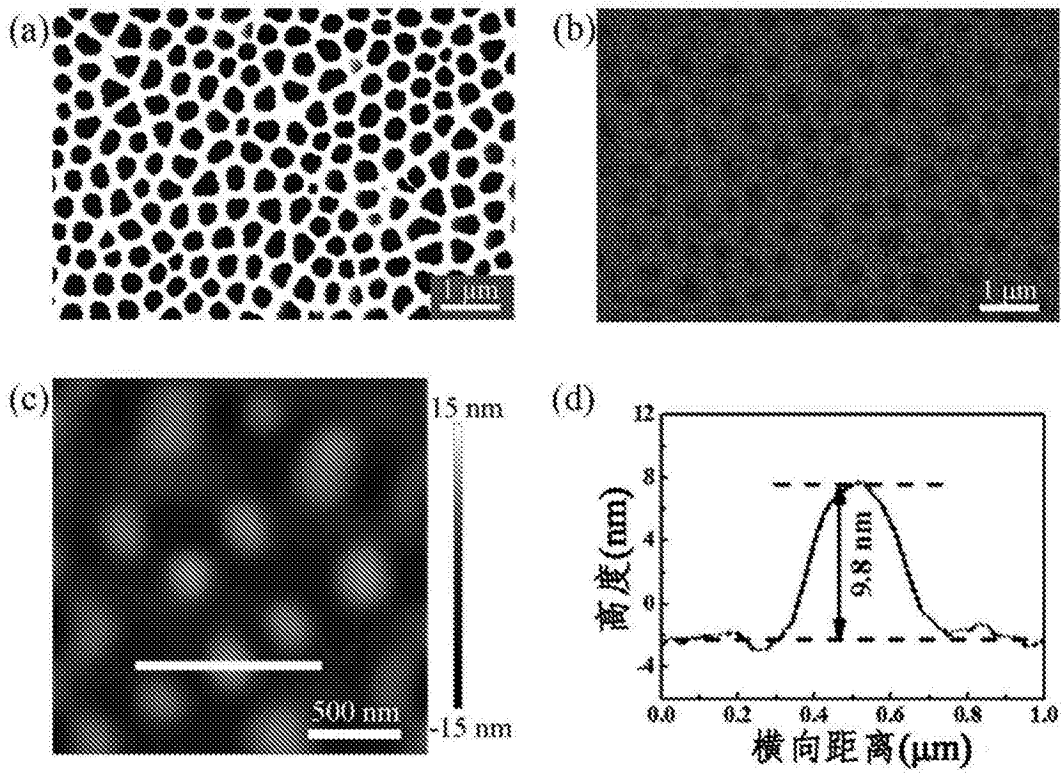


图3

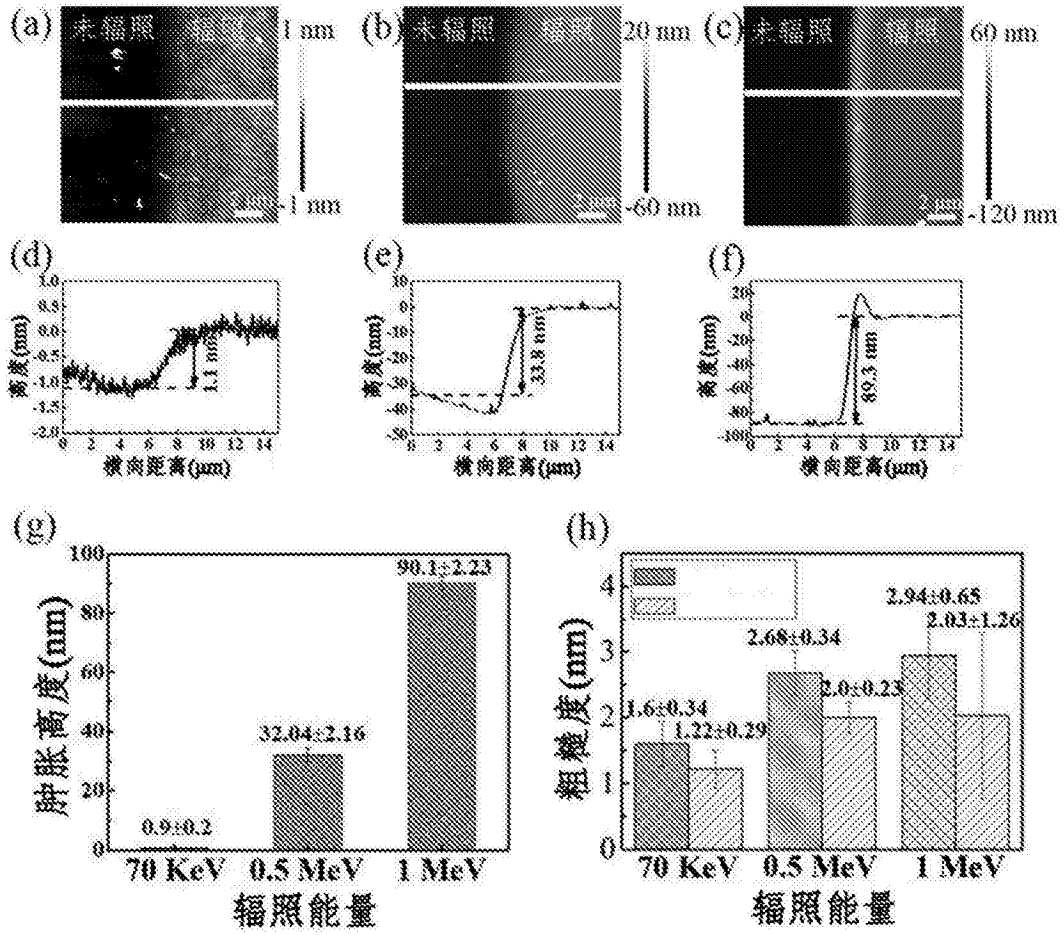


图4

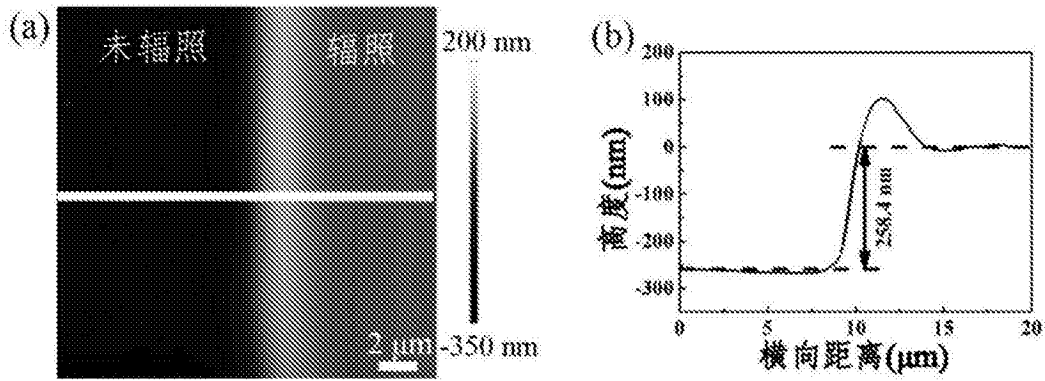


图5

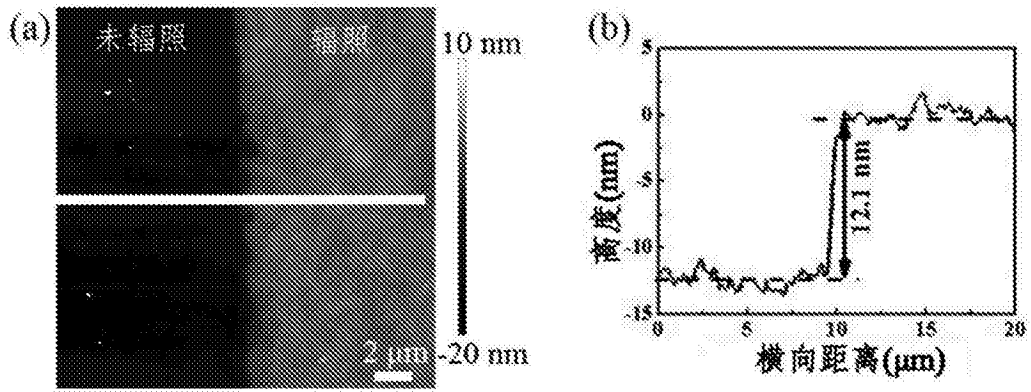


图6

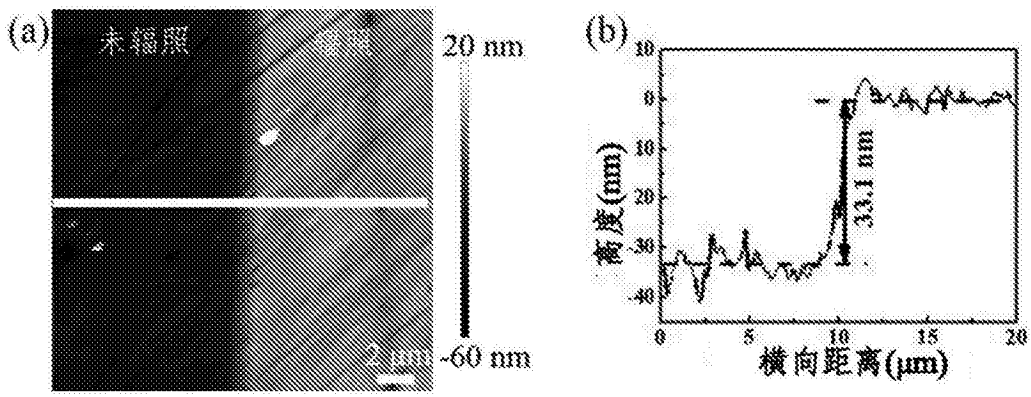


图7