

激光纳米制造技术的应用

(邀请论文)

钟敏霖 范培迅

(清华大学机械工程系激光加工研究中心先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 纳米制造技术是目前全球关注和研究的重点, 激光纳米制造是其中的主要核心技术之一。从激光远场尤其是近场纳米制造技术的角度, 介绍了表面纳米结构和三维纳米结构/器件的制造, 重点论述了激光纳米制造技术在一些新兴领域的应用, 包括超材料、光子晶体、数据存储、生物医学、传感器以及功能表面等, 以期从应用角度引起对激光纳米制造技术的更多关注和研究。

关键词 激光技术; 纳米制造; 应用; 超材料; 光子晶体; 功能表面

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0601001

Applications of Laser Nano Manufacturing Technologies

Zhong Minlin Fan Peixun

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Laser Processing Research Centre, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Nano manufacturing technologies attract global attention and research, among which laser nano manufacturing is a key focus. Starting with the introduction of laser far-field nano-manufacturing technologies and especially near-field nano-manufacturing techniques for fabrication of surface nano structures and 3D nano structures/devices, the summarizing of emerging applications of these technologies is focused on, including metamaterials, photonic crystals, data storage, biomedical applications, sensors and functional surfaces. The detail summary of the emerging applications of nano-manufacturing technologies is aimed at stimulating the research and development of laser nano manufacturing technologies.

Key words laser technique; nano manufacturing; application; metamaterial; photonic crystals; functional surface

OCIS codes 160.4236; 160.3380; 140.3380

1 引 言

纳米材料具备小尺寸效应、表面效应、量子效应、宏观量子隧道效应以及特殊的光学、磁学、热学、力学、化学性质, 在电子、化工、冶金、宇航、军事、环境保护、医学、生物工程等领域有着广泛的应用发展潜力, 吸引了全球广泛的注意和深入的研究, 人们普遍认为纳米科技的发展将推动众多领域的技术创新, 导致 21 世纪的一次新的技术革命。纳米科技有着十分丰富的研究内涵, 一般认为包括四大领域: 即纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学和纳米制造技术。纳米材料学的发展比较迅速, 已经发展了许多物理的、化学的、物理化学的纳米材料制备方式, 制

备出多种零维纳米颗粒, 一维纳米管、纳米线、纳米棒, 二维纳米薄膜以及三维纳米块体与纳米结构等。纳米制造技术被认为是纳米技术的中心之一, 是当前纳米科学研究的基础, 为纳米科学各个领域的研究和拓展提供强有力的手段, 是支撑纳米科技走向应用的基础, 也是未来纳米产业的支柱。2009 年国家自然科学基金委设立了“纳米制造的基础研究”重大研究计划^[1], 其目标是瞄准学科发展前沿, 面向国家发展的重大战略需求, 针对纳米精度制造、纳米尺度制造和跨尺度制造中的基础科学问题, 探索制造过程由宏观进入微观时能量、运动与物质结构和性能间的作用机理与转换规律, 建立纳米制造理论基

收稿日期: 2011-04-20; 收到修改稿日期: 2011-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(90923021, 50735001)资助课题。

作者简介: 钟敏霖(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光微纳米制造、激光表面工程和激光快速制造等方面的研究。E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn(中国光学学会会员号: Z1009195)

础及工艺与装备原理。

纳米制造指所制造对象的特征尺寸至少有一个维度在 1~100 nm 之间,包括纳米颗粒、纳米线、纳米管等纳米材料的制备,表面纳米结构的制备,以及三维纳米结构/器件的制造等。体积更小、功能更强、效率更高、耗材更少、能耗更低的器件和产品是工业界不断追求的目标。特别是随着制造技术从微米尺度向纳米尺度的发展,对 100 nm 以下特征尺寸的加工能力提出了越来越高的要求。

在现有的纳米制造技术中,激光纳米制造技术展现了众多独特的优势和吸引力,是目前国际研究的热点之一。激光具有高亮度、高方向性、高单色性、高相干性、偏振特性等,在能量、时间、空间方面可选择范围宽,并可精确、协调控制[波长从红外到 X 射线,脉宽从连续到飞秒(乃至阿秒),瞬时功率密度可达 10^{22} W/cm²],这些特性总称为多维性特征^[2]。激光典型的多维性特征使其在制造过程中既可以满足宏观尺度的制造工艺要求,又能够实现微米乃至纳米级别的制造要求,可以多尺度、选择性和非接触地改变材料的结构和性能,实现制造目标。国家自然科学基金委“学科发展战略研究报告(2011~2020)”中已将“微/纳制造中高能束与材料相互作用机制”列入未来 5~10 年的研究前沿与重大科学问题,并将微纳制造作为主要热点和可能突破点^[2]。

激光制造过程所利用的物理效应、作用机理完全不同于传统制造,如非线性(多/双光子等)非平衡(电子间非平衡、电子与晶格间非平衡等)的吸收和非热相变(库仑爆炸、静电剥离等),从而催生新的制造概念、原理、方法和技术,获得前所未有的极端制造效果。在过去的 20 年中,激光诱导的材料表面微成形技术,包括激光刻蚀、激光沉积、激光表面改性等,得到了广泛的研究^[3]。而随着超短脉冲、超短波长、超高强度激光的快速发展,全新概念的激光与物质相互作用新原理不断发现,相应的激光纳米制造方法也不断涌现。如从简单的紫外曝光发展到基于近场效应突破光学衍射极限的纳米制造技术、基于微透镜阵列的纳米制造技术、基于非线性光吸收的飞秒激光微/纳直写技术、基于两束或多束相干激光空间叠加的远场干涉加工技术以及激光诱导纳米制造技术、激光纳米熔覆制造技术等。激光纳米制造的效率和极限分辨率不断刷新,最小制造线宽已经突破 10 nm^[4]。激光纳米制造技术已经成为纳米制造领域极具潜力的一个分支。

目前,激光纳米制造技术研究一般分为远场纳

米制造和近场纳米制造。飞秒激光直写、远场干涉光刻、微透镜阵列技术、激光诱导加工等,都属于激光远场纳米制造技术的范畴。飞秒激光直写技术主要是利用了某些材料与飞秒激光相互作用过程中对光子的非线性吸收机制,使得只有在激光焦点附近很小的体积范围内,材料才能吸收足够的能量,从而大大减小了激光与材料的相互作用范围,提高了加工分辨率^[5]。远场干涉加工技术是通过两束或多束相干激光之间的相互干涉对光强的空间分布进行周期性调制,用于实现周期性纳米结构的无掩模和大面积制备,将加工对象浸没在高折射率的液体中或者采用更短波长的激光可以进一步提高加工分辨率^[6,7]。微透镜阵列(MLA)由一系列尺寸和焦距相同的透镜组成,这些透镜通常呈六边形或正方形排列,一束激光通过 MLA 后可以形成一系列的平行光束,用于大面积周期性纳米结构的制备^[8]。

基于近场效应的纳米制造技术主要是利用光在近场以消散波的形式传播,光强随传播距离呈指数级衰减的特点,在此传播过程中不涉及光的衍射问题,因而能够克服光学衍射极限。基于近场效应的纳米制造技术具体又包括基于近场扫描光学显微镜(NSOM)的制造技术^[9]、基于光捕获微球的制造技术^[10]、基于接触式颗粒透镜阵列的制造技术^[11~13]、以及基于近场干涉光刻的制造技术等^[14~16]。

此外,脉冲激光烧蚀液体中的金属可以比较容易地制备纳米颗粒^[17];激光烧蚀、激光辅助物理气相沉积和激光辅助化学气相沉积可以制备纳米线和纳米管^[18~20];激光双光子聚合可以制备三维复杂结构等^[21~23]。

激光纳米制造技术得到了世界各国的普遍关注和深入研究,同时激光纳米制造技术应用的研究也极为重要,制造技术研究从来就是与应用相辅相成、交替发展的。激光纳米制造技术的进步会促进新型纳米结构/器件的开发,同时,新型纳米结构/器件的开发又对激光纳米制造技术的进步具有重要的启发和指导意义。本文重点关注激光纳米制造技术在一些新兴领域的应用情况,主要涉及表面纳米结构和三维纳米结构/器件的制造,具体包括超材料、光子晶体、数据存储、生物医学、传感器以及功能表面等,以期为本领域研究提供参考。

2 新兴领域中的应用

2.1 超材料

超材料是人工形成的二维或三维周期金属图形

结构材料,入射电磁波通过这类周期金属结构时会沿着与传统折射材料相反的方向折射,即具有负折射率,由于折射方向不是经典电磁学所描述的向右,而是向左,因此这类人工超材料又称为“左手材料”^[24]。左手材料改变了传统光线的传播方向,具有极大的应用价值,其中最引人注目的便是有可能使物体“隐形”^[25]。自从超材料的概念被提出以来,超材料已经得到了广泛的研究和关注。在超材料中,周期图形的尺寸与所控制的电磁波长有关,用于可见光波段的超材料需要亚微米甚至纳米尺度的图形结构,这便对纳米加工能力提出了要求。

通过激光直写技术(DLW),Gansel等^[26]研制出了不同种类的超材料,如三维金螺旋光子超材料(如图1所示),三维双手性螺旋光子晶体^[27]以及三维隐形衣结构等^[28]。通过聚合物模板的三维激光直写,以及后续的银化学气相沉积(CVD)或银阴影蒸发技术,该研究小组还研制出了磁性超材料(如图2所示)^[29]以及负指数双各向异性光子超材料等^[30]。考虑到激光直写技术已经走向商业化^[31],并

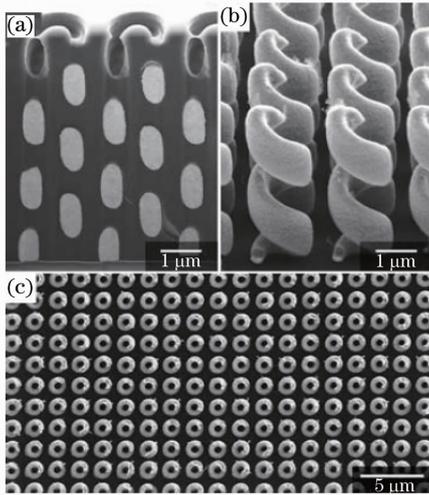


图1 (a) 电镀金后的聚合物结构经聚焦离子束切割所得截面图, (b) 经等离子体刻蚀去除聚合物后所得左手螺旋结构的斜视图, (c) 较大面积均匀分布螺旋结构的俯视图,螺旋结构点阵的点阵常数为 $a=2 \mu\text{m}$

Fig. 1 (a) Focused-ion-beam cut of a polymer structure partially filled with gold by electroplating, (b) oblique view of a left-handed helix structure after removal of the polymer by plasma etching, (c) top-view image revealing the circular cross section of the helices and the homogeneity on a larger scale. The lattice constant of the square lattice is $a=2 \mu\text{m}$

且可以满足 100 nm 以下线宽的加工要求,上述技术将使三维光子超材料的快速原型制备成为可能。

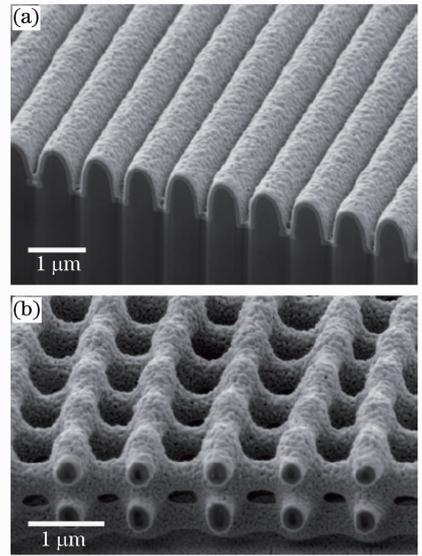


图2 由 DLW 和 silver CVD 技术制备的超材料结构的电子显微图片

Fig. 2 Electron micrographs of metamaterial structures by DLW and silver CVD technologies

通过金属纳米熔滴的激光诱导转移(LIT)技术和双光子聚合(2PP)技术的组合,Kuznetsov等^[32]实现了高质量球形金属纳米颗粒的制备及其在二维或三维聚合物结构中的可控沉积。虽然该方法目前能够得到的金属熔滴尺寸仍在 100 nm 以上,但它仍为超材料的制备提供了独特的可能性。

基于双光子诱导的金属离子还原技术,Kawata等^[33]发展了一种等离子体超材料的制备方法。当激光束照射到金属离子溶液中时,金属离子同时吸收两个光子并被还原为金属原子。由于双光子吸收过程的非线性特征,上述还原反应只能在激光束焦点处发生,生成微小的金属粒子。通过扫描激光束,即可得到预期的三维金属结构。此外,在金属离子溶液中加入表面活性剂,可以抑制金属粒子的长大,从而进一步减小所制备图形的特征尺寸。通过该方法,Cao等^[34]得到了特征尺寸为 180 nm 的三维银结构(如图3所示)以及线宽仅为 120 nm 的银条纹图案。

Chen等^[35]采用飞秒激光微透镜阵列光刻技术,在大于 $10 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的面积上快速制备出了太赫兹超材料。用该方法制备的裂环谐振器(SRR)的边缘粗糙度小于 20 nm,可以产生平滑的透射谱。

2.2 光子晶体

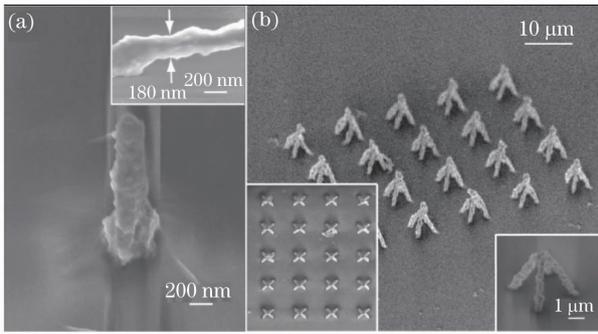


图 3 (a)自由站立的银柱的 SEM 图片。插图是平行于基底银柱的全貌图,可见其最窄部位线宽为 180 nm, (b)银金字塔的 SEM 图片。左侧插图是银金字塔阵列的俯视图,右侧插图是单个银金字塔的全貌图

Fig. 3 (a) SEM image of the free-standing silver pillar. The inset is a close-up view of the silver pillar parallel to the substrate, which demonstrates the line width of the smallest portion of the silver pillar as 180 nm, (b) SEM image of silver pyramids. The inset on the left is a top view of the silver-pyramid array, and the inset on the right is a close-up view of a single silver pyramid

光子晶体(PC)又称为光子带隙材料,是一种人工材料。所谓光子晶体就是在某一种光传输材料中周期性地嵌入另一种折射率的材料^[36]。由于光线在不同介质的界面会产生折射或反射,当在某一种材料中周期地分布着另一种不同折射率的材料时,光线的传播也会受到这种周期结构的折射或反射,使某一能量范围的光线无法通过,从而形成对某一波长范围的光线的阻断或能带间隙^[24]。1987年,贝尔实验室提出了光子晶体的概念^[37]。之后,科学工作者对光子晶体展开了广泛的研究^[38, 39]。然而,从实用的角度来看,该领域目前存在的主要挑战仍是高质量亚微米/纳米三维光子晶体结构的制备。

Jia等^[40]采用径向偏振的超快激光束,通过双光子聚合技术在有机-无机杂化材料中制备出三维光子晶体。与相同阈值条件下线偏振激光的制备结果相比,得到的聚合物棒的横向尺寸从 138 nm 降低到 100 nm,减小了 27.5%,所制备的光子晶体结构表现出更宽的阻止带宽从而有更强的抑制作用。

Farsari等^[41]合成了一种含有非线性光发色团的光敏二氧化硅溶胶-凝胶,并进一步采用双光子聚合技术制备出在近红外波段内具有截止带宽的三维光子晶体,其最高尺寸分辨率达到 250 nm。

同样基于激光诱导的聚合反应,Haske等^[42]采用三维多光子光刻(3D MPL)技术,利用一种在可

见光波长区(520 nm)具有相当大的双光子吸收截面的光敏引发剂,制备出具有纳米级特征尺寸的柴堆状光子晶体结构,其线宽仅为(65±5) nm,如图 4 所示。

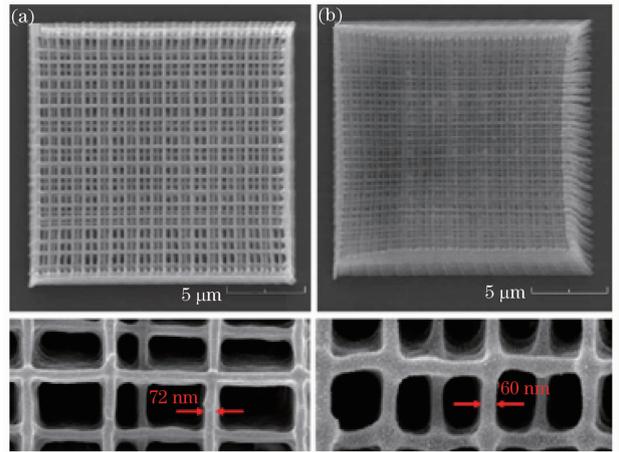


图 4 用 520 nm 激光制备的柴堆状光子晶体结构的 SEM 图片。(a)激光功率 0.60 μW, (b)激光功率 0.45 μW。下方为其放大图片

Fig. 4 SEM overview images of woodpile-type PC structures fabricated with 520 nm excitation at (a) 0.60 μW and at (b) 0.45 μW. Magnified images of the PC structures are shown below their respective overview images

2.3 数据存储

不断追求更大的存储容量,是信息存储领域的一个持续的发展趋势。在过去的 50 年中,每兆字节磁盘的价格约降为原来的两百万分之一倍,而磁盘的数据记录密度则增长了约一亿倍^[43]。所有这些都归功于先进的微纳制造工艺的不断发展,使得功能性微米/纳米结构的低成本制造成为可能。作为一种先进的加工手段,激光纳米制造技术在高密度数据存储领域同样发挥着非常重要的作用。

Leen等^[44]借助“C”形光圈的近场扫描光学显微镜,在 Ge₂Sb₂Te₅ 非晶上实现了比亚波长更短的数据位的全光录制。通过该技术,并采用电压脉动信号分布反馈激光器(λ=980 nm)作为光源,所得到的物理比特最小尺寸达到 53.5 nm×50.2 nm,数据记录密度达到 223 Gb/in²(1 inch=25.4 mm)。

Xie等^[45]通过激光干涉光刻(LIL)技术,并借助抗反射涂层(ARC)和劳埃德镜干涉仪,在厘米尺度的面积上得到了均匀分布的点阵图案。所得图形具有圆形且平滑的边缘,其直径约为 100 nm,如图 5 所示。该技术在高密度数据存储领域具有很好的应用前景。

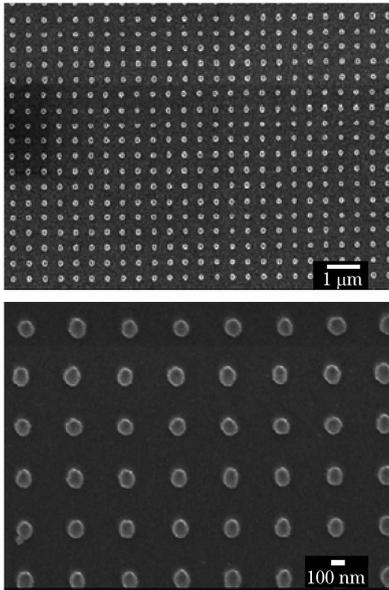


图5 直径100 nm点阵图案的SEM图片

Fig. 5 SEM image of 100 nm dot pattern

相变材料是数据存储领域最有前途的材料之一。它们已被用作可擦重写光存储介质,并且在非可变电子存储器方面也表现出很大的潜力^[46]。通过飞秒激光技术、微透镜阵列技术、湿法腐蚀技术以及相变材料的组合,Lin等^[47, 48]发展了一种相变纳米光刻技术,用来实现二维/三维纳米结构的大面积和高速制备。采用这种方法,得到了半峰全宽(FWHM)为55 nm的特征结构^[47]。该研究小组还通过二倍频飞秒激光与近场扫描光学显微镜的组合,在紫外光刻胶旋涂薄膜上直写了特征线宽为 (20 ± 5) nm的光刻图案^[49],如图6所示。通过以上技术,有望实现超高密度的数据存储。

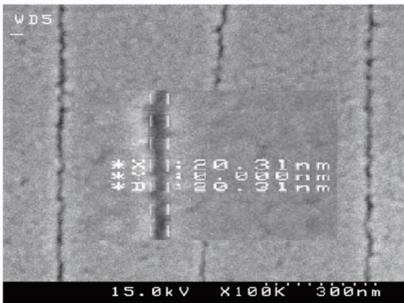
图6 由飞秒激光与NSOM技术在光刻胶薄膜上直写出的 (20 ± 5) nm线形图案的SEM图片

Fig. 6 SEM image of (20 ± 5) nm lines written on the photoresist film by the NSOM combined with the femtosecond laser

Miura等^[50]利用不同激光作用下钐离子价态的改变实现了数据点的记录、读取和擦除过程。通

过飞秒激光诱导的光还原反应(从 Sm^{3+} 到 Sm^{2+}),可以完成直径为200 nm的数据点的记录;通过检测由 Ar^+ 激光(488 nm, 0.5 mW)光源激发的荧光信号,可以完成数据点的读取;通过连续激光[如 Ar^+ 激光(514.5 nm, 10 mW)或半导体激光]诱导的光氧化反应(从 Sm^{2+} 到 Sm^{3+}),可以完成数据点的擦除。用这种方法在尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的玻璃片上实现了高达1 Tb的数据存储。

2.4 生物医学

激光技术在生物医学领域的应用包括生物流体通道,生物芯片(如生物电子芯片、生物流体芯片等),透皮给药用微针,听小骨置换假体,以及组织工程支架等的制备^[51~53]。

生物流体通道的应用包括蛋白质分离、DNA测序、药物传输、生物分子分类以及单分子检测等^[54]。基于双光子聚合技术,Venkatakrishnan等^[53]提出了一种简单、快速且可重复的纳米流体通道的制备方法,并通过控制单脉冲能量和重复率,在SU-8光刻胶上得到了宽度仅为110 nm的流道,如图7所示。

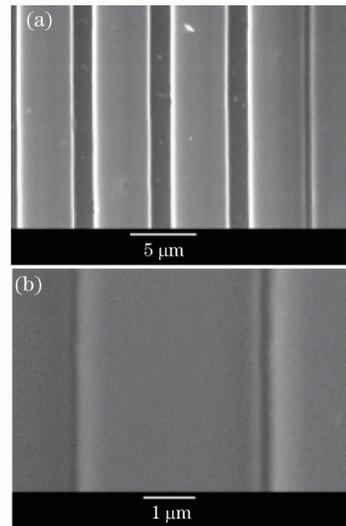


图7 经双光子聚合技术得到的流道。(a)流道尺寸随脉冲能量的变化,从左到右分别为1.23, 0.62, 0.42, 0.69和0.93 μm , (b)从左到右流道尺寸分别为110, 150 nm

Fig. 7 Fluidic channels obtained by 2PP technique. (a) change in channels width due to change of pulse energy, from left to right: 1.23, 0.62, 0.42, 0.69 and 0.93 μm , (b) fluidic channels from left to right: 110, 150 nm

Nicolau等^[55]提出了一种蛋白质固定化的方法,通过对沉积在透明聚合物上的金属薄层进行激

光微烧蚀处理,在聚合物表面制备了微米/纳米结构,其特征尺寸在 100 nm 范围内。与平整且化学上均匀的聚合物表面相比,这种微米/纳米结构化表面的蛋白质吸附能力增强了 3~10 倍,并且可以对表面引发的蛋白质变性进行抑制。该方法为制备更高灵敏度的蛋白质芯片,以及更好地理解蛋白质与纳米结构之间的相互作用机理提供了新的机会。

Rebollar 等^[56]用线偏振 KrF 激光(波长 248 nm)在聚苯乙烯(PS)薄片上制备了周期为 200~430 nm,深度为 30~100 nm 的表面周期性纳米结构。这种纳米结构的存在可以诱导细胞沿着特定的方向排布,而且这种排布只有在纳米结构的周期超过临界值时才会发生。该临界值取决于细胞的类型。

通过对 Ormocer 有机-无机杂化材料进行双光子聚合,Doraiswamy 等^[57]实现了三维微结构医疗器械,如微针、组织工程支架等的制备。借助双光子吸收概率的平方特征和确定的材料聚合阈值可以突破光学衍射极限,使得在聚合得到的结构中实现小于 100 nm 的分辨率成为可能。

Lu 等^[58]报道了一种用于可生物降解聚合物的纳米球光刻技术,通过该技术可以实现约 100 nm 的关键尺寸。该技术在给药装置制造领域具有潜在应用价值。

虽然目前生物组织工程支架等的设计和制备主要还是集中在 100 nm 以上尺度范围内^[59~61],但其未来势必向着微米和纳米结构一体化的方向发展,以更好地模拟天然的细胞外环境。将微米和纳米尺度的特征结构集成到所设计的组织工程支架中,既可以通过增韧机制改善其机械性能,也可以通过改善细胞粘附状态来促进组织再生。在未来生物芯片的制作过程中也存在着类似的需求,即在体积为纳米尺度的高吞吐量工作平台上实现对多种生物材料的精确定位和操纵^[56]。生物元件的小型化,特别是从生物微器械到生物纳器械的转变,是研究人员必将面临的挑战。借助超快激光的近场扫描光学显微镜技术有望成为解决上述挑战的有效手段。

2.5 传感器

传感器是激光纳米制造技术的又一重要应用领域,特别是考虑到传感器同时在其他领域中发挥着不可或缺的作用,如微电子机械系统(MEMS)、生物医学领域等。

将微流道与光学元件进行集成对于发展基于芯片的紧凑和便携式传感器意义重大。在透明材料中进行飞秒激光直写是实现这一思路的有效方法。

Anderson 等^[62]采用飞秒激光直写以及随后的湿法化学刻蚀技术,实现了微流道与光波导的耦合,可用作分子检测的集成传感装置。在该过程中,经不同参数的飞秒激光处理后,材料改性区呈现出几纳米到几十纳米不等的光膨胀。

通过对 Ormocer 有机-无机杂化材料进行双光子聚合,Woggon 等^[63]制备了周期为 400 nm,高度为 40 nm 的表面光栅结构,如图 8 所示。该光栅可用作分布反馈(DFB)激光器的谐振腔。而相应的激光器可以与传感元件进行集成,作为一个独立的芯片实验室系统。这样基于激光的传感方案将不再需要外部的激光光源以及与激光相关的调准工艺。

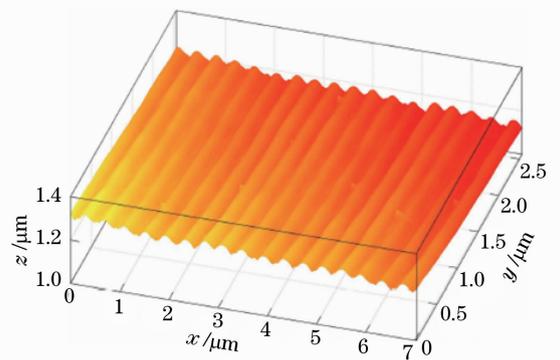


图 8 谐振结构的原子力显微镜测量结果。表面光栅的周期为 400 nm,高度为 40 nm

Fig. 8 Atomic force microscope measurement of the resonator structure, the period of the surface grating is 400 nm, the grating depth is about 40 nm

Ueda 等^[64]采用脉冲激光烧蚀(PLA)方法,在连接有 Pt-电极的 Al_2O_3 基底上制备了直径为 1.2 nm 的单壁碳纳米管(SWCNTs),作为 NO_x 气体的传感器。这种基于 SWCNTs 的传感器对被测试气体(NO 和 NO_2)表现出高的灵敏度和快的响应特性。

Huang 等^[65]通过自组装过程在未掺杂的(100) Si 基底表面制备了直径为 1.0 μm 的聚苯乙烯球阵列,并进一步用 KrF 激光(波长 248 nm,脉宽 23 ns)对其进行单脉冲辐照处理,利用光学近场效应在 Si 基底表面制备了 FWHM 的高度和宽度分别为 42 nm 和 260 nm 的纳米凸起阵列结构。在另一项类似的研究中,Wang 等^[66]通过对 Si 表面自组装形成的二氧化硅微球(直径 1.5 μm)阵列进行 KrF 激光(波长 248 nm,脉宽 23 ns)单脉冲辐照处理,同样在 Si 表面制备出了纳米凸起阵列结构,其 FWHM 的高度和宽度分别为 43 nm 和 162 nm。这种 Si 表面纳米凸起阵列结构在高灵敏度传感器领域具有潜

在应用价值。

2.6 功能表面

材料的表面性能,如光学性能、生物医学性能、润湿性、摩擦学性能等,受到其表面结构和表面形貌的强烈影响。因此,研究人员提出了各种材料表面改性的手段和方法,其中激光技术因其独特的优势而引起了各国研究人员的广泛关注。

Vorobyev 等^[67~75]利用飞秒激光在纳米、微米和亚毫米尺度上进行的表面结构化技术,将高反射率的金属(如 Au, Ag, Pt, Ti, Cu, Al 等)转变成全吸收或者只对某一特定颜色的光进行反射,即制造出了所谓的“黑色金属”或“彩色金属”。图 9^[67],图 10^[71]分别显示了 Au, Pt 表面经飞秒激光处理后得到的一些典型的微米/纳米结构特征。该技术提供了一种从紫外到太赫兹波段对金属表面的光学特性进行可控性调整的思路,在光子学、等离子体光子学、光电子学、隐身技术、热辐射源、辐射传热设备、太阳能吸收器、热光伏器件、红外传感、生物光学器件以及机载/星载设备等领域都具有广阔的应用前景。

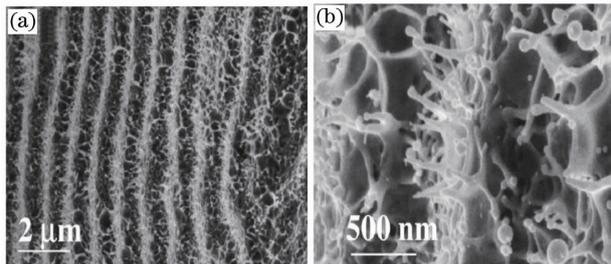


图 9 Au 表面经 20000 个激光脉冲辐照处理后得到的激光诱导周期性表面结构。(a)激光诱导周期性表面结构的 SEM 图片,(b)激光诱导周期性表面结构上的纳米分枝和纳米球形颗粒

Fig. 9 Laser induced periodic surface structure (LIPSS) produced by 20000 shots. (a) SEM micrograph showing the period of LIPSS, (b) nano branches and supported spherical nano particles in LIPSS

进一步,Guo 研究小组^[76]利用飞秒激光表面结构化技术处理白炽灯的钨灯丝,结果发现灯泡变亮了,并且其发光效率增加到接近 100%。该结果与基尔霍夫定律一致,即在热平衡条件下,表面的发射率与其吸收率相等^[77]。在另外一项研究中^[78],该小组利用飞秒激光结构化技术来改变材料表面的润湿性能,使得液体可以在金属表面以一种前所未有的速度(1 cm/s)沿着与重力相反的方向垂直向上流动。

其他研究人员^[79, 80]也观察到了飞秒激光表面

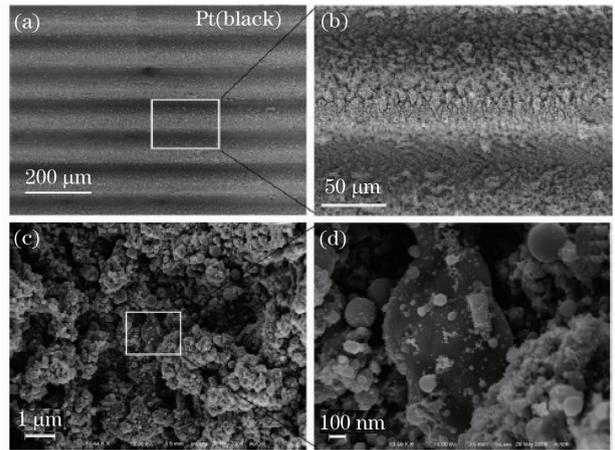


图 10 “黑铂”表面结构特征的 SEM 图片

Fig. 10 SEM images showing surface structural features of the black platinum

结构化处理使金属黑化的现象,并且制备出了 100 nm 以下的特征结构,如图 11 所示^[80]。

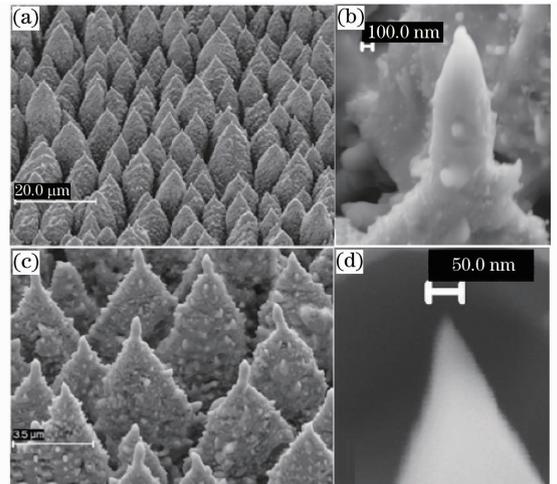


图 11 (a)在 SF₆ 气氛下,经 400 个激光脉冲(130 fs)辐照处理后得到的 Ge(100)表面圆锥结构的 SEM 图片,(b) (a)的高倍放大图片,显示了每个 Ge 圆锥上形成的纳米尖端结构,(c)单个纳米尖端,半径约为 100 nm,高度约为 1.5 μm,(d)经简单的化学处理后形成的纳米针尖

Fig. 11 (a) SEM image of conical microstructures on Ge (100) surface produced by 400 laser pulses of 130 fs duration in SF₆, (b) higher magnification image of (a) showing nanospikes formed on each Ge conical microstructure, (c) a single nanospire of as prepared sample with tip radius 100 nm and height about 1.5 μm, (d) a nanotip formed after brief chemical etching

通过飞秒激光处理技术,Guo 小组^[81, 82]还研究了金属生物材料(如 Ti, Pt, Au 等)表面织构的生物响应特性,并得到了尺寸仅为 10~20 nm 的结构,

以及具有纳米粗糙特征的表面周期性结构,表明飞秒激光处理技术有能力制备出丰富多样的表面结构,用于满足生物医学领域的不同需求。

Yoon 等^[83]通过对聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行飞秒激光辐照处理,在其表面制备了不规则分布的微米级三维乳突结构,上面还生长有尺寸 3~300 nm 的纳米颗粒,如图 12 所示。处理后的表面表现出超疏水性,其接触角大于 170°,滚动角小于 3°。经飞秒激光辐照处理后,金属表面也可以表现出极端的润湿行为:原本亲水的金属合金(随着成分的不同,接触角一般在 60°~85°之间波动)首先表现出超亲水性,随后表现出近超疏水性,并进而发展为超疏水性,显示了对常用工程材料的润湿行为进行调控的可能性^[84]。

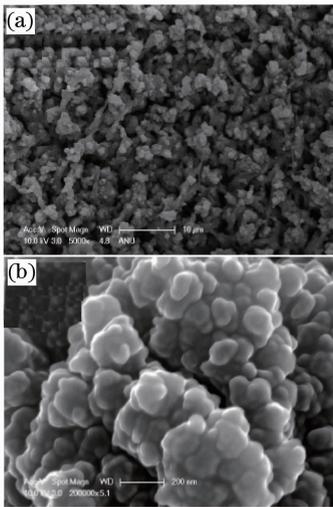


图 12 PDMS 表面经飞秒激光处理后的 SEM 图片。

(a)低倍图片,(b)高倍图片

ig. 12 SEM images of PDMS sheet exposed to femtosecond laser. (a) low magnification, (b) high magnification

此外,通过对预置在 AISI 1050(EN43)中碳钢和 AISI 316L 不锈钢基材上的 B_4C +溶胶-凝胶纳米 TiO_2 粉末混合浆料进行激光熔化处理,Choudhury 等^[85]制备出了纳米硼化物/金属基复合材料涂层,得到的 TiB_2 和 TiB 纳米颗粒的尺寸在 200~500,20 和 5~10 nm 范围内。复合涂层的硬度可达 800~2000 $HV_{0.1}$ 。

3 总结与展望

重点介绍了激光纳米制造技术在一些新兴领域的应用情况,具体包括超材料、光子晶体、数据存储、生物医学、传感器以及功能表面等。激光纳米制造技术是一个前景广阔但远未成熟的研究领域。目

前,由于受到衍射极限的基本限制,常用激光制作小于 100 nm 特征尺寸的能力仍显不足。虽然通过近场原理并结合近场扫描光学显微镜以及原子力显微镜(AFM)等先进工具,可以将特征尺寸降低到所希望的水平,但需要认识到这些先进工具本身也仍处于发展的初期,特别是难以满足对纳米结构和纳米器件的大面积和高效率生产要求。因此,不断突破激光纳米制造的尺度极限,逐步提高加工的可重复性和效率,实现高精度纳米结构的制造以及大尺寸跨尺度结构/构件的制造,仍是激光纳米制造领域存在的主要挑战。

纳米材料所具有的小尺寸效应、表面效应、量子效应以及特殊的光学、磁学、热学、力学、化学性质,使得纳米制造表现出许多完全不同于宏观制造的理论、机理和方法。深入理解激光与材料在纳米尺度范围内相互作用的机理是应用激光纳米制造新原理、新方法的基础,同时也是纳米制造领域面临的需要进一步研究的核心问题。随着对激光与材料的相互作用理解的深入,许多激光与材料相互作用机理的争议将逐步澄清、取得共识,能量的吸收、传递、转化过程将得以较为全面地揭示,对制造中能量过程的掌控将更趋成熟。在此基础上,研究激光纳米制造的新原理、新方法、新技术和新工艺,并进一步研究将激光与控制系统、运动系统、外围保护、安全系统等集成为完整的、功能强大的先进纳米制造系统,实现成套装备的智能、高效、一体化制造,用于制造新产品,甚至形成新的产业,是未来激光纳米制造领域的主要发展趋势。

参 考 文 献

- 1 国家自然科学基金委员会. 重大研究项目“纳米制造的基础研究”2009 年度项目指南[OL]. 2011-05-10, http://www.nsf.gov.cn/nsfc/cen/yjjhnew/20090121_03.htm
- 2 The national natural science foundation of engineering and material science. Mechanical Engineering Discipline Development Strategy Report 2011~2020[M]. Beijing: Science Press, 2010
- 3 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部. 机械工程学科发展战略报告: 2011~2020[M]. 北京: 科学出版社, 2010
- 3 D. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry[M]. 3rd ed., Berlin: Springer, 2000
- 4 A. Chimmalgi, T. Y. Choi, C. P. Grigoropoulos *et al.*. Femtosecond laser aperturless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(8): 1146~1148
- 5 T. Tanaka, H. B. Sun, S. Kawata. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(2): 312~314
- 6 J. D. Boor, D. K. Kim, V. Schmidt. Sub-50 nm patterning by immersion interference lithography using a Littrow prism as a Lloyd's interferometer[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(20): 3450~3452

- 7 M. C. Marconi, P. C. Wachulak. Extreme ultraviolet lithography with table top lasers [J]. *Progress Quantum Electron.*, 2010, **34**(4): 173~190
- 8 C. S. Lim, M. H. Hong, Y. Lin *et al.*. Microlens array fabrication by laser interference lithography for superresolution nano patterning[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(19): 191125
- 9 S. C. Lo, H. N. Wang. Near-field photolithography by a fibre probe [C]. Maui: Proceedings of 1st IEEE Conference on Nanotechnology, 2001. 36~39
- 10 E. McLeod, C. B. Arnold. Subwavelength direct-write nanopatterning using optically trapped microspheres[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(7): 413~417
- 11 Y. F. Lu, W. D. Song, Y. W. Zheng *et al.*. Laser writing of a sub-wavelength structure on silicon (100) surfaces with particle enhanced optical irradiation[J]. *JETP Lett.*, 2000, **72**(9): 457~459
- 12 W. Guo, Z. B. Wang, L. Li *et al.*. Near-field laser parallel nanofabrication of arbitrary-shaped patterns[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(24): 243101
- 13 W. Guo, Z. B. Wang, L. Li *et al.*. Laser parallel nanopatterning of lines and curves by microparticle lens arrays [J]. *J. Laser Micro/Nanoengineering*, 2007, **2**(3): 212~215
- 14 J. C. Martinez-Anton. Surface relief subwavelength gratings by means of total internal reflection evanescent wave interference lithography[J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2006, **8**(4): S213~S218
- 15 W. Srituranvanich, N. Fang, C. Sun *et al.*. Plasmonic nanolithography[J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**(6): 1085~1088
- 16 X. Luo, T. Ishihara. Subwavelength photolithography based on surface plasmon polariton resonance[J]. *Opt. Express*, 2004, **12**(14): 3055~3065
- 17 C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov *et al.*. Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid [J]. *J. Phys. Chem.*, 2009, **114**(6): 2421~2427
- 18 W. P. Jiang, P. Molian, H. Ferkel. Rapid production of carbon nanotubes by high power laser ablation[J]. *Trans. ASME J. Manuf. Sci. Engng.*, 2005, **127**(3): 703~707
- 19 N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares *et al.*. A novel route to aligned nanotubes and nanofibres using laser patterned substrates[J]. *Appl. Phys. A*, 2000, **70**(2): 175~183
- 20 H. Kanzow, A. Schmalz, A. Ding. Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **295**(5-6): 525~530
- 21 S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka *et al.*. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, **412**(6848): 697~698
- 22 F. Formaneka, N. Takeyasua, T. Tanaka *et al.*. Three-dimensional fabrication of metallic micro/nanostructures by two-photon polymerization for metal materials [C]. *SPIE*, 2006, **6324**: 63240T
- 23 K. S. Lee, R. H. Kim, D. Y. Yang *et al.*. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization [J]. *Progress Polymer Sci.*, 2008, **33**(6): 631~681
- 24 Cui Zheng. Micro-Nanofabrication Technologies and Applications [M]. 2nd ed., Beijing: Higher Education Press, 2009
- 崔铮. 微纳米加工技术及其应用 [M]. 第2版, 北京: 高等教育出版社, 2009
- 25 P. Ball. Reversing the prism [OL]. [2008-08-11] <http://www.nature.com/news/2008/080811/full/news.2008.1033.html>
- 26 Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill *et al.*. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer[J]. *Science*, 2009, **325**(5947): 1513~1515
- 27 Michael Thiel, Michael S. Rill, Georg von Freymann *et al.*. Three-dimensional bi-chiral photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(46): 4680~4682
- 28 Tolga Ergin, Nicolas Stenger, Patrice Brenner *et al.*. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths[J]. *Science*, 2010, **328**(5976): 337~339
- 29 Michael S. Rill, Christine Plet, Michael Thiel *et al.*. Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2008, **7**(7): 543~546
- 30 Michael S. Rill, Christine E. Kriegler, Michael Thiel *et al.*. Negative-index bianisotropic photonic metamaterial fabricated by direct laser writing and silver shadow evaporation [J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(1): 19~21
- 31 Nanoscribe. Impressum [OL]. 2010. <http://www.nanoscribe.de/>
- 32 Arseniy I. Kuznetsov, Andrey B. Evlyukhin, Carsten Reinhardt *et al.*. Laser-induced transfer of metallic nanodroplets for plasmonics and metamaterial applications[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, **26**(12): B130~B138
- 33 Satoshi Kawata, Takuo Tanaka, Nobuyuki Takeyasu. Two-photon fabrication of three-dimensional metamaterials [C]. Baltimore: International Quantum Electronics Conference, 2009, IThL1
- 34 Yaoyu Cao, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka *et al.*. 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction[J]. *Small*, 2009, **5**(10): 1144~1148
- 35 Z. C. Chen, M. H. Hong, H. Dong *et al.*. Parallel laser microfabrication of terahertz metamaterials and its polarization-dependent transmission property [J]. *Appl. Phys. A*, 2010, **101**(1): 33~36
- 36 G. Parker, M. Charlton. Photonic crystals[J]. *Physics World*, 2000, **13**(8): 29
- 37 E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059~2062
- 38 J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. H. Fan. Photonics crystals: putting a new twist on light [J]. *Nature*, 1997, **386**(6621): 143~147
- 39 S. Noda, M. Fujita, T. Asano. Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities[J]. *Nat. Photon.*, 2007, **1**(8): 449~458
- 40 Baohua Jia, Hong Kang, Jiafang Li *et al.*. Use of radially polarized beams in three-dimensional photonic crystal fabrication with the two-photon polymerization method [J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(13): 1918~1920
- 41 M. Farsari, A. Ovsianikov, M. Vamvakaki *et al.*. Fabrication of three-dimensional photonic crystal structures containing an active nonlinear optical chromophore[J]. *Appl. Phys. A*, 2008, **93**(1): 11~15
- 42 Wojciech Haske, Vincent W. Chen, Joel M. Hales *et al.*. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography[J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(6): 3426~3436
- 43 M. H. Hong, Z. Q. Huang, Y. Lin *et al.*. Laser precision engineering from microfabrication to nanoprocessing [C]. San Jose: Lasers and Electro-Optics, 2008 and 2008 Conference on Quantum Electronics and Laser Science, 2008. 1~2
- 44 J. Brian Leen, Paul Hansen, Yao-Te Cheng *et al.*. Near-field optical data storage using C-apertures[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(7): 073111
- 45 Q. Xie, M. H. Hong, H. L. Tan *et al.*. Fabrication of nanostructures with laser interference lithography[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **449**(1-2): 261~264
- 46 Matthias Wuttig, Noboru Yamada. Phase-change materials for rewriteable data storage[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(11): 824~832
- 47 Y. Lin, M. H. Hong, G. X. Chen *et al.*. Hybrid laser micro/nanofabrication of phase change materials with combination of chemical processing[J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, **192-193**: 340~345

- 48 Y. Lin, M. H. Hong, T. C. Chong *et al.*. Ultrafast-laser-induced parallel phase-change nanolithography[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(4): 041108
- 49 Y. Lin, M. H. Hong, W. J. Wang *et al.*. Sub-30 nm lithography with near-field scanning optical microscope combined with femtosecond laser[J]. *Appl. Phys. A*, 2005, **80**(3): 461~465
- 50 K. Miura, Jianrong Qiu, S. Fujiwara *et al.*. Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(13): 2263~2265
- 51 E. Stratakis, A. Ranella, M. Farsari *et al.*. Laser-based micro/nanoengineering for biological applications[J]. *Progress Quantum Electron.*, 2009, **33**(5): 127~163
- 52 Boris Chichkov. Two-photon polymerization enhances rapid prototyping of medical devices[OL]. 2007 <http://spie.org/x13541.xml?ArticleID=x13541>
- 53 K. Venkatakrishnan, S. Jariwala, B. Tan. Maskless fabrication of nano-fluidic channels by two-photon absorption (TPA) polymerization of SU-8 on glass substrate[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(4): 2756~2672
- 54 B. Ilic, D. Czaplewski, M. Zalalutdinov *et al.*. Fabrication of flexible polymer tubes for micro and nanofluidic applications[J]. *H. G. J. Vac. Sci. Technol. B*, 2002, **20**(6): 2459~2465
- 55 Dan V. Nicolau, Elena P. Ivanova, Florin Fulga *et al.*. Protein immobilisation on micro/nanostructures fabricated by laser microablation[J]. *Biosensors Bioelectron.*, 2010, **7**(44): 1337~1345
- 56 Esther Rebollar, Irene Frischauf, Michael Olbrich *et al.*. Proliferation of aligned mammalian cells on laser-nanostructured polystyrene[J]. *Biomaterials*, 2008: 1796~1806
- 57 A. Doraiswamy, C. Jin, R. J. Narayan *et al.*. Two photon induced polymerization of organic-inorganic hybrid biomaterials for microstructured medical devices[J]. *Acta Biomater.*, 2006, **2**(3): 267~275
- 58 Y. Lu, S. C. Chen. Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery[J]. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2004, **56**(11): 1621~1633
- 59 Scott J. Hollister. Porous scaffold design for tissue engineering[J]. *Nature Materials*, 2005, **4**(7): 518~524
- 60 E. Stratakis, A. Ranella, M. Farsari *et al.*. Laser-based micro/nanoengineering for biological applications[J]. *Progress Quantum Electron.*, 2009, **33**(5): 127~163
- 61 Wai-Yee Yeong, Chee-Kai Chua, Kah-Fai Leong *et al.*. Rapid prototyping in tissue engineering; challenges and potential[J]. *Trends Biotechnol.*, 2004, **22**(12): 643~652
- 62 T. Anderson, J. Hu, M. Ramme *et al.*. Integrating optics and micro-fluidic channels using femtosecond laser irradiation[C]. *SPIE*, 2009, **7203**: 720301
- 63 Thomas Woggon, Thomas Kleiner, Martin Punke *et al.*. Nanostructuring of organic-inorganic hybrid materials for distributed feedback laser resonators by two-photon polymerization[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(4): 2500~2507
- 64 T. Ueda, S. Katsuki, K. Takahashi *et al.*. Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17**(7-10): 1586~1589
- 65 S. M. Huang, Z. Sun, B. S. Luk'yanchuk *et al.*. Nanobump arrays fabricated by laser irradiation of polystyrene particle layers on silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(16): 161911
- 66 X. C. Wang, H. Y. Zheng, C. W. Tan *et al.*. Fabrication of silicon nanobump arrays by near-field enhanced laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(8): 084101
- 67 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(19): 195422
- 68 Anatoliy Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Change in absorptance of metals following multi-pulse femtosecond laser ablation[J]. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 2007, **59**(59): 579~584
- 69 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals[J]. *Appl. Phys. A*, 2007, **86**(3): 321~324
- 70 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Colorizing metals with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 041914
- 71 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(5): 053516
- 72 Anatoliy Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Metal colorization with femtosecond laser pulses[C]. *SPIE*, 2008, **7005**: 70051T
- 73 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Spectral and polarization responses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(4): 043513
- 74 Anatoliy Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Metallic light absorbers produced by femtosecond laser pulses [J]. *Adv. Mechanical Engng.*, 2010, **2010**: 452749
- 75 Anatoliy Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Solar absorber surfaces treated by femtosecond laser [C]. Cancun: International Conference on Biosciences, 2010: 135~138
- 76 A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, Chunlei Guo. Brighter light sources from black metal; significant increase in emission efficiency of incandescent light sources[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(23): 234301
- 77 J. Agassi. The kirchhoff-planck radiation law[J]. *Science*, 1967, **156**(3771): 30~37
- 78 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Metal pumps liquid uphill[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(22): 224102
- 79 Barada K. Nayak, Mool C. Gupta. Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation[J]. *Opt. Lasers Engng.*, 2010, **48**(10): 940~949
- 80 Barada K. Nayak, Mool C. Gupta, Kurt W. Kolasinski. Spontaneous formation of nanospiked microstructures in germanium by femtosecond laser irradiation[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(19): 195302
- 81 A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Femtosecond laser structuring of titanium implants [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(17): 7272~7280
- 82 Anatoliy Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Femtosecond laser surface structuring of biocompatible metals [C]. *SPIE*, 2009, **7203**: 720300
- 83 Tae Oh Yoon, Hyun Joo Shin, Sae Chae Jeoung *et al.*. Formation of superhydrophobic poly (dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(17): 12715~12725
- 84 Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos, Peter Englezos. Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(8): 4821~4827
- 85 A. Roy Choudhury, Tamer Ezz, Satyajit Chatterjee *et al.*. Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol-gel technology[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(13): 2817~2829