

重庆大学本科学生毕业设计（论文）

激光加工灰度掩模与机理研究



学 生：周郅璨

学 号：20153045

指导教师：李军超

校外指导教师：刘前

专 业：材料成型及控制工程

重庆大学材料科学与工程学院

2019 年 6 月

Graduation Design(Thesis) of Chongqing University

**Research on laser processing gray
scale mask and mechanism**



Undergraduate: Zhou Zhican

Supervisor: Prof. Li Junchao

Outside School Supervisor : Prof. Liu Qian

Major: Material Forming and Control Engineering

**College of Material Science and Engineering
Chongqing University**

June 2019

摘要

现代高新技术产业的发展离不开微电子产业及微纳科技。其中，光学曝光技术是最常用的一类微纳制造加工方法，目前得到了广泛应用。灰度曝光作为一类特殊的光学曝光技术，由于能用于加工微曲面三维结构，已成为制作各类微光学器件的主要生产手段。灰度掩模是灰度曝光技术的核心元件，研究它的制作工艺及形成过程机理等，将对未来的工业生产起到一定的指导作用。

本文通过激光直写的方式，调控了纳米锡薄膜的光学性质，制备出了不同灰度的新型金属氧化物（Metal and Transparent Metallic Oxide，MTMO）灰度掩模，通过多种表征分析，研究了这一掩模加工的机理。

具体进行了以下工作：

① 确定了超细晶薄膜的间断镀膜工艺方案，并通过实验与拟合分析等确定了最佳镀膜时间为 $4 \times 65\text{s}$ ；

② 通过薄膜透过率实验选定了加工用激光的波长，进行了激光加工 MTMO 灰度掩模实验，并对其灰度进行了光学显微镜观察，结果显示出良好的连续灰度；

③ 对灰度条进行拉曼光谱表征分析，验证了其灰度的不同与区域内所含成分不同有关。同时结合不同温度热氧化后的薄膜 X 射线衍射分析结果，初步探究了 MTMO 灰度掩模的形成机理。

关键词：激光加工，MTMO 灰度掩模，表征分析

ABSTRACT

The development of modern high-tech industries is inseparable from the microelectronics industry and micro-nano technology. Among them, optical exposure technology is one of the most commonly used micro-nano manufacturing and processing methods, and has been widely used. As a special kind of optical exposure technology, grayscale exposure has become the main production method for making all kinds of micro-optical devices because it can be used to process three-dimensional structures of micro-surfaces. The grayscale mask is the core component of the grayscale exposure technology. Studying its fabrication process and formation process mechanism will play a guiding role in future industrial production.

In this paper, the optical properties of nano-tin films were controlled by laser direct writing. Metal and Transparent Metallic Oxide (MTMO) gray masks with different gray scales were prepared and studied by various characterizations. The mechanism of this mask processing.

Specifically, the following work was carried out:

① Determine the intermittent coating process of ultra-fine crystal film, and determine the optimal coating time by experiment and fitting analysis, which is $4 \times 65\text{s}$;

② The wavelength of the processing laser was selected by the film absorbance experiment. The MTMO gray mask experiment was performed by laser processing, and the gray scale of the gray scale was observed. The result showed good continuous gray scale.

③ Raman spectroscopy analysis of gray bars is carried out, and it is verified that the difference in gray scale is related to the different components contained in the region. At the same time, combined with the results of thin film X-ray diffraction analysis after thermal oxidation at different temperatures, the formation mechanism of MTMO gray mask was preliminarily explored.

Keywords: laser direct writing, MTMO grayscale mask, characterization analysis

目 录

中文摘要.....	I
ABSTRACT	III
1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 光学曝光技术与掩模加工	2
1.2.1 光学曝光原理与工艺过程	2
1.2.2 灰度曝光技术	5
1.2.3 激光加工灰度掩模	6
1.3 常用材料分析方法及优缺点	8
1.3.1 扫描电子显微镜	9
1.3.2 X 射线衍射仪	10
1.3.3 拉曼光谱仪	11
1.3.4 各类方法在成分分析中的优缺点	13
1.4 研究的目的、意义及内容	14
1.5 研究路线	14
2 超细晶 Sn 薄膜的制备.....	17
2.1 引言	17
2.2 镀膜工艺探索	17
2.3 超细晶 Sn 薄膜制备	18
2.3.1 基底材料预处理	18
2.3.2 磁控溅射镀膜	19
2.4 薄膜参数优化	21
2.4.1 薄膜厚度	21
2.4.2 晶粒大小	23
2.5 小结	25
3 激光加工 Sn-Sn _x 灰度条.....	27
3.1 引言	27
3.2 激光波长的选择	27
3.3 激光直写加工实验	28
3.4 Sn-Sn _x 灰度条表征分析.....	30
3.5 小结	31

4 灰度掩模形成机理初步探究	33
4. 1 引言	33
4. 2 Sn-SnO _x 灰度条的拉曼光谱分析	33
4. 3 Sn 薄膜热氧化实验	35
4. 4 热处理薄膜 X 射线衍射分析	37
4.4.1 温度对氧化转变的影响	39
4.4.2 膜厚对氧化转变的影响	41
4. 5 结果分析与机理探究	42
5 结论与展望	45
5. 1 全文结论	45
5. 2 研究展望	45
致谢	47
参考文献	49

1 绪论

1.1 引言

进入信息化时代以来，半导体微电子技术以及由其引发的各种微型化加工技术得到了快速的发展，逐渐成为了现代高科技领域的支撑产业。随着集成电路以及微系统（MEMS）等高新技术对于设备小型化、加工精确化的高需求，各种微纳加工技术应运而生^[1-4]。

微纳加工是一种应用广泛的技术，它基于不同的物理或化学原理减小微纳米加工技术的特征尺寸，经人们几十年的研究开发，形成了多种不同的加工方法^[5]。事实上，相同的纳米结构或纳米器件可以通过使用不同的纳米加工方法或多种纳米加工方法的组合来实现。每种纳米加工技术的实际应用范围不同，需根据实际情况灵活选择和组合。随着纳米科技的快速发展，各种新型纳米加工技术及其配套的材料体系的不断出现，极大地弥补了旧技术的不足，使纳米加工的水平不断提高。

本文中所研究的灰度掩模是灰度曝光技术中的重要元件。所谓灰度曝光技术，它是光学曝光技术中的一种，区别于传统曝光加工技术之处在于灰度曝光技术能够用于加工制作准三维浮雕以及曲面结构。其独特地采用了灰度掩模作为曝光模板，因此，制造和设计灰度掩模即成为了该技术的核心问题^[6]。

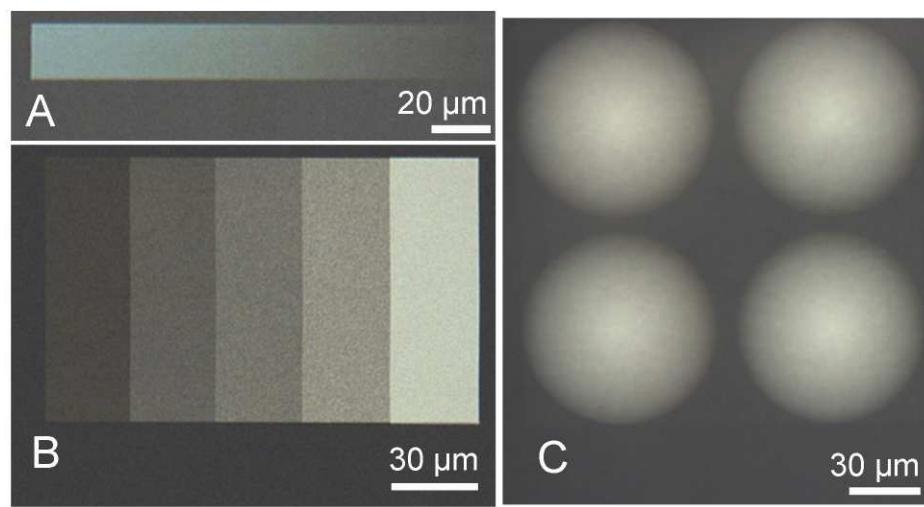


图 1.1 一组典型灰度掩模的光学显微（OM）图像^[7]

通常，灰度掩模的制造是通过调整铬板的亚分辨率开孔密度和尺寸来实现灰度的模拟掩模 COG，或者使用高能电子束在 HEBS 玻璃上直写获得真实灰度。虽

然前者采用的是一种非常简单的材料（玻璃上的 Cr 膜），但其制造需要很多步骤，如膜沉积、光刻、蚀刻、抗剥落等；而后者制作工艺得到了极大的简化，但本身的材料体系过于复杂且为专利控制，此外还必须采用真空环境下的高能电子束。近年来，Guo^[7-8]等人提出了基于金属和透明金属氧化物(Metal and Transparent Metallic Oxide, MTMO) 体系，利用激光直写技术加工灰度掩模的方法。MTMO 掩模的制备工艺过程简单、成本低、灰度丰富且加工分辨率高，是一种应用前景广阔的新型真实灰度掩模^[9-12]，如图 1.1 所示。

由于材料、成分及结构等对于薄膜的光学性质具有重要影响，因此表征灰度掩模的成分对于获取掩模的形成机理、性质和寿命等有重要意义。本文利用激光加工的手段，通过调控激光功率大小，加工出了 MTMO 灰度掩模。之后对其进行了光学显微镜、扫描电镜、拉曼光谱等多种表征分析，并辅以热氧化处理，对宏观薄膜材料进行了 XRD 分析，旨在充分结合以上手段，初步探索激光加工灰度掩模的形成机理。

1.2 光学曝光技术与掩模加工

微纳加工制造技术是指制造微米、纳米量级的三维结构、器件和系统的技术^[13]。这一技术涉及到很多方面的研究，如微机电系统，纳米生物系统，各种新性能（物理、机械、化学）的表面结构，纳米级微传感器和控制技术等。其中，光学曝光技术作为常见的一种微纳加工技术，自上世纪中叶半导体平面工艺问世以来直到今天，一直作为生产超大规模集成电路（very large scale integrated-circuits, VLSI）的主要技术手段，得到了较为广泛的应用。

1.2.1 光学曝光原理与工艺过程

光学曝光技术，又称光刻技术，是指在光照作用下，借助光致抗蚀剂（又名光刻胶）将掩模板上的有效功能性图形转移到基片上的技术。

光刻技术在半导体及电子工业技术的发展下，逐渐成为了一种超精密级别的微纳加工技术。其所能传递的极限图案尺寸已缩小了 2~3 个数量级（从毫米级到亚微米级），同时已不再被限制于传统光学技术，而在各种新技术中得到了广泛的应用，目前可使用的波长已从 400nm 扩展到 0.01nm 数量级范围^[14]。

传统的光学曝光属于一类平面加工技术，基本上可划分为掩模对准式曝光和投影式曝光。掩模对准式曝光又包括接触式曝光和临近式曝光。图 1.2 是接触式、临近式和投影式 3 种曝光方式的基本示意图。

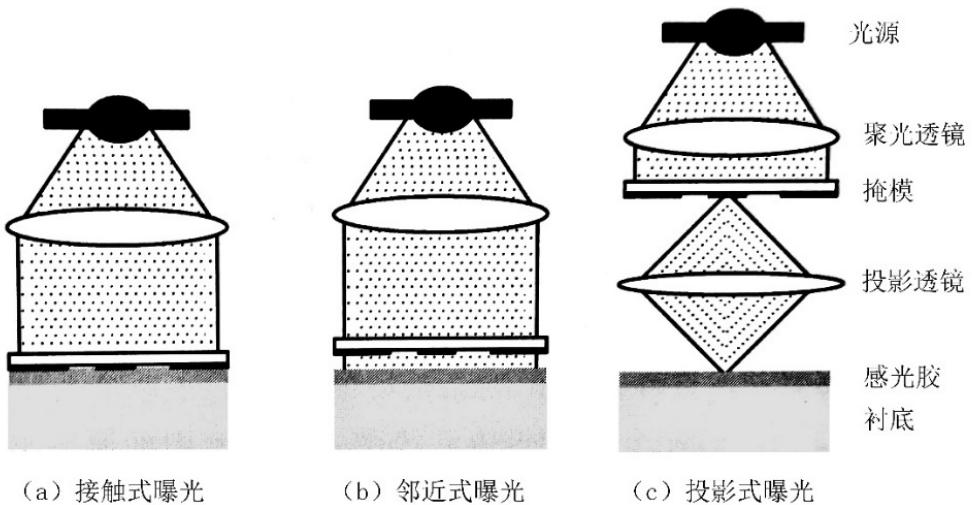


图 1.2 三种典型曝光方式示意图

(1) 掩模对准式曝光

为了得到真实的掩模图案，在从前的集成电路制造中人们选用对准式曝光机 (mask aligner)，这种曝光机要求掩模与光刻胶要相接触。因此这一类制造方式又被称为接触式曝光 (contact printing)。

接触式曝光又可分为硬接触曝光和软接触曝光。二者的区别在于掩模与硅片 (涂胶后) 之间的压力大小。即压力大的，接触完全的为硬接触曝光，相反，压力偏小，并未完全接触的为软接触曝光。对于接触式曝光而言，因为掩模与硅片之间需要接触，所以不可避免容易产生黏附污染，同时还存在使用寿命低，生产效率不足等缺陷。

除了这一类接触式曝光之外，还有一类近似接触的曝光方式——邻近式曝光 (proximity printing)，这一曝光方式要求掩模与硅片之间保持一定的距离。这一间隙距离可以控制在几到几十微米之间，具体的参数需要通过实验及生产调试获得，以此得到能够获得较好成像质量的距离值。虽然邻近式曝光能够解决掩模污染及寿命不长等问题，但是由于存在一定的曝光距离，曝光的分辨率和均匀性都会受到不同程度的影响。

在目前的大规模集成电路生产中，均已不采用以上两种曝光技术，即掩模对准式曝光在大批量生产中已经逐渐被淘汰。但是在一些小批量、科研性质的以及分辨率要求不高的微细加工中，因其具有设备便携，技术简单等优点，故仍得以使用，例如一些微系统元器件的制作。

(2) 投影式曝光

取而代之出现的是投影式曝光 (projection lithography)，这一技术能够在规避掩模对准式曝光的种种缺点的同时，大大降低生产制造成本，因此目前正广泛应用

于大批量集成电路的生产中。这种技术还可以细分为 1:1 投影和缩小投影。

对于 1:1 投影曝光而言，它的图像质量好坏完全取决于光学系统的精确程度。这就能够克服邻近式曝光的缺点，使得到的成像质量较好、分辨率高且均一。其原理是利用光学成像的方法将掩模上的图案通过投影，直接传递到硅片的表面上。

但是 1:1 投影面临的问题是当电路图形越来越小时，制作等大的掩模就越来越困难了，这是在现代电路集成化要求急剧上升的情况下难以避免的。能够解决这一问题的方案即是缩小式投影曝光技术。

缩小式投影曝光技术能够将掩模图案等比例放大 n 倍，再通过光学的手段将图形的原始尺寸还原在硅片上。这样的工艺能够大大降低掩模的制作难度，进而成为了 20 世纪 80 年代以来生产大批量集成电路的主要手段。

把设计好的功能性掩模图形制作到硅片上需要经过一整套复杂的涂胶、曝光、显影、刻蚀的工艺过程。其基本生产工艺流程如图 1.3 所示^[13]。

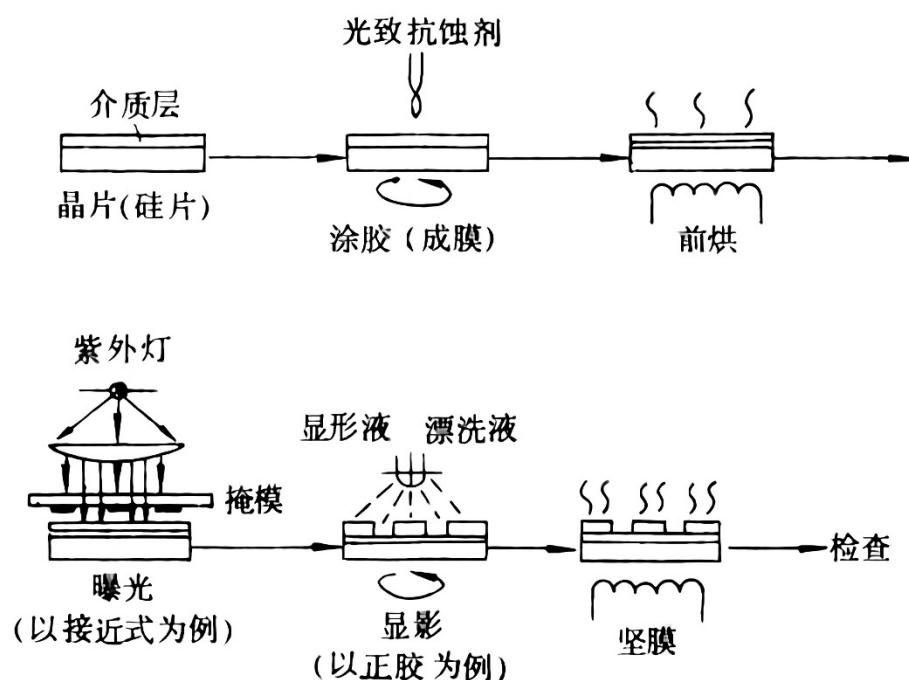


图 1.3 光学曝光技术基本工艺流程

其主要工艺思想即是通过掩模的透光率高与低的部分的组合，在曝光作用下，使接触到光作用的光刻胶发生反应，显影处理后得到目标光刻图形。综上所述，无论在哪一类曝光方式中，掩模都是具有重要意义的一个部分，是光刻工艺中的核心元件之一。

1.2.2 灰度曝光技术

在目前的制造技术中，常规光学曝光技术均主要用于平面二维结构制造，都要求光刻胶在显影后的剖面上出现近垂直边壁。这样的结构无法有效制造三维的微结构，如微光学元件的制作。这些微光学器件包括折射与衍射微结构，分别是指如微曲面透镜阵列，以及在光学元件表面做成的特定浮雕构图 (topography)，来对入射光进行相位调制，以实现光的聚焦和偏转。这些微光学元件的横向尺寸一般在几十微米到几百微米之间，浮雕起伏高度从几微米到十几微米，如图 1.4 所示。因此，传统的机械加工与平面光刻技术已经不再适用这些结构的制造。

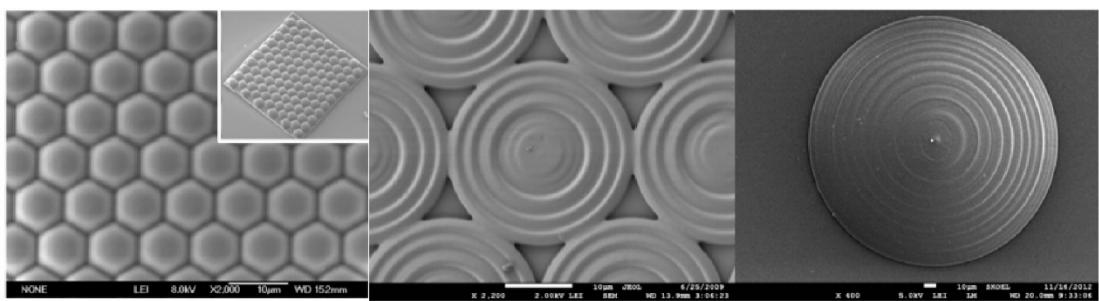


图 1.4 三维微光学透镜结构^[15]

灰度曝光技术 (gray scale lithography) 可以很好地解决这一问题，它是一种可以制作准三维浮雕结构的光学曝光技术，可以产生曲面的光刻胶剖面，是制作微光学元件的重要技术，如表面微透镜的制作。

灰度曝光同样是一种平行式曝光，即掩模上的所有的图形在一次作用中全部转移到基片上，因此可利用灰度掩模 (gray scale mask) 与投影式曝光机组合的使用，以实现大规模制作微光学元件^[16]。光学灰度曝光中最关键的核心技术就是灰度掩模的设计与制作。传统掩模上只有透光区与不透光区，灰度掩模的创新之处即在于引入了灰度梯度的概念。实现灰度的方法是改变掩模的透光点 (pixel) 密度。设计灰度掩模就是根据需要的灰度来设计透光点的密度。

目前，常用的灰度调制方式中，一种是调整玻璃上铬膜 (COG) 的亚分辨率开孔密度或尺寸，即改变透光点的大小或 (和) 数目，如图 1.5。其中，均要求透光点的尺寸 R 必须小于曝光机的临界分辨率 R_C ，其表达式如式 1.1^[17]：

$$R_C = \frac{\lambda}{(1+\sigma)NA} \quad (1.1)$$

式中， λ 是照射波长， σ 是曝光系统的部分相干系数， NA 是数值孔径。当透光点的间距大于或者等于这个临界间距，光刻胶上就会留下这些孔隙的痕迹，图 1.6 所示。这会造成加工出的结构表面不平整，无法完成正常曝光工作。

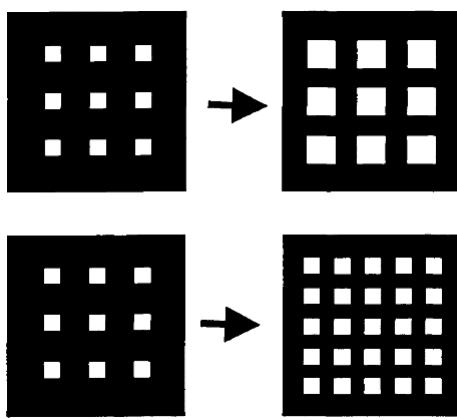


图 1.5 改变透光点尺寸（上）与数目（下）形成灰度掩模

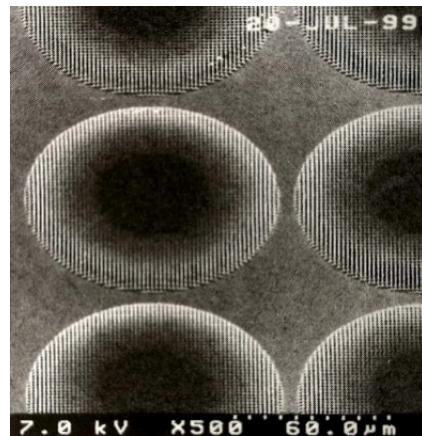


图 1.6 透光点大于曝光分辨率造成透光点自身成像

该种工艺的优点是采用了一种较为简单的材料（玻璃上的 Cr 膜），极大地降低了灰度掩模的制作材料成本，但缺点是它需要很多的步骤来进行加工，加工难度较大，包括如膜沉积、光刻、蚀刻、抗剥落等，制作周期较长，加工精度难于保证。

另一种制造方式是利用一类特殊的玻璃材料制作的。这种玻璃叫做 HEBS 玻璃（high energy beam sensitive）。它的光学密度（或透明度）在高能量电子束的辐射下会降低，因此用电子束以不同能量扫描 HEBS 玻璃表面会产生连续的不同灰度分布。这种加工方式的精度极高，工艺过程仅为两个简单步骤（玻璃制作和电子束直写）且辐射后的玻璃板可以直接作为灰度掩模^[18]。但这种工艺方法由于基底材料的复杂性和专利限制性，加之需要真空环境下的电子束，存在一定的不足之处。

1.2.3 激光加工灰度掩模

一般来说，性能相对优越的灰度掩模应该满足以下的要求：(a) 连续可调的灰度值；(b) 高分辨率；(c) 简单的技术；(d) 材料系统简单、成本低；(e) 光热稳定性好。因此，找到一种加工步骤简单，同时灰度掩模性能优良，成本低廉的掩模加工方法是业界所渴望的。

激光直写技术(Laser direct writing, LDW)具有不需真空环境、加工成本低、无需掩模等优点，现已广泛用于常规光学掩模和衍射光学器件（DOE）的制作^[19-23]。目前，国内主要有长春光机所、中国科学院光电技术研究所、四川大学、浙江大学等单位在进行 LDW 技术方面的研究。2006 年，国家纳米科学中心与中科院上海光机所联合研制出了可以刻写任意图形的新概念超分辨激光直写设备，经多年持续改进该设备已变成功能强大的直写装置^[24]，如图 1.7 与 1.8 所示。

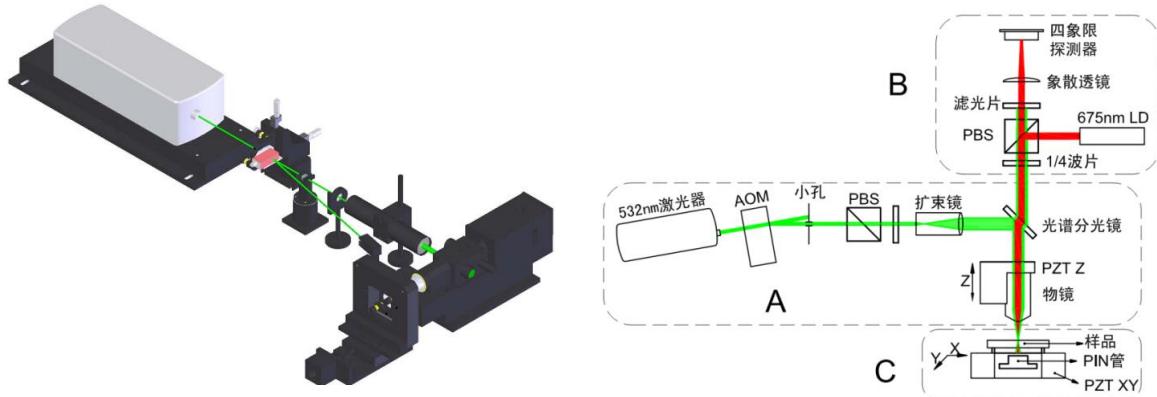
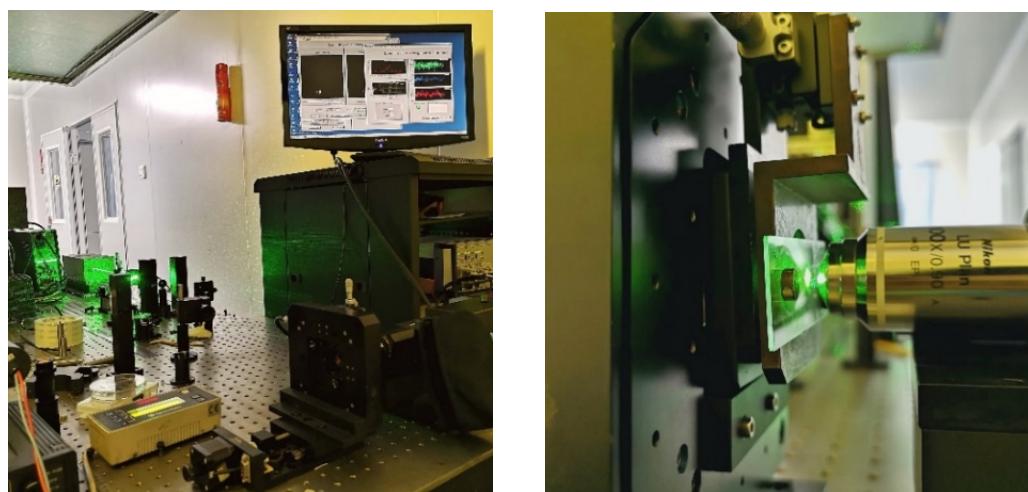
图 1.7 激光直写 LDW-I 系统三维结构图（左）光路结构图（右）^[25]

图 1.8 实际系统结构（左）刻写样品时状态（右）

近年来基于 LDW 技术，产生了一种新型的灰度掩模加工技术，即基于金属和透明金属氧化物（Metal and Transparent Metallic Oxide, MTMO）体系，直接通过激光诱导加工形成的掩模，被称为 MTMO 灰度掩模。

该技术的基本原理是：本身并不透明的 Sn、In、Bi、Al、Zn、Ti 等金属及其组成的合金薄膜，在激光束作用下发生氧化而变得透明，并且通过不同的曝光功率可获得不同的透明度，通过这一现象，可直接制备真实灰度掩模。

该种掩模具有制备工艺过程简单（只需要两步：薄膜沉积和激光加工）、成本低、加工分辨率高、灰度丰富等特点，是一种应用前景广阔的新型真实灰度掩模。图 1.9-(a)(b)(c) 为在金属薄膜上利用激光直写系统加工的各种灰度图案。图 1.9-(e)(f) 为利用 SU-8 光刻胶与 MTMO 灰度掩模曝光加工出的三维微曲面结构。

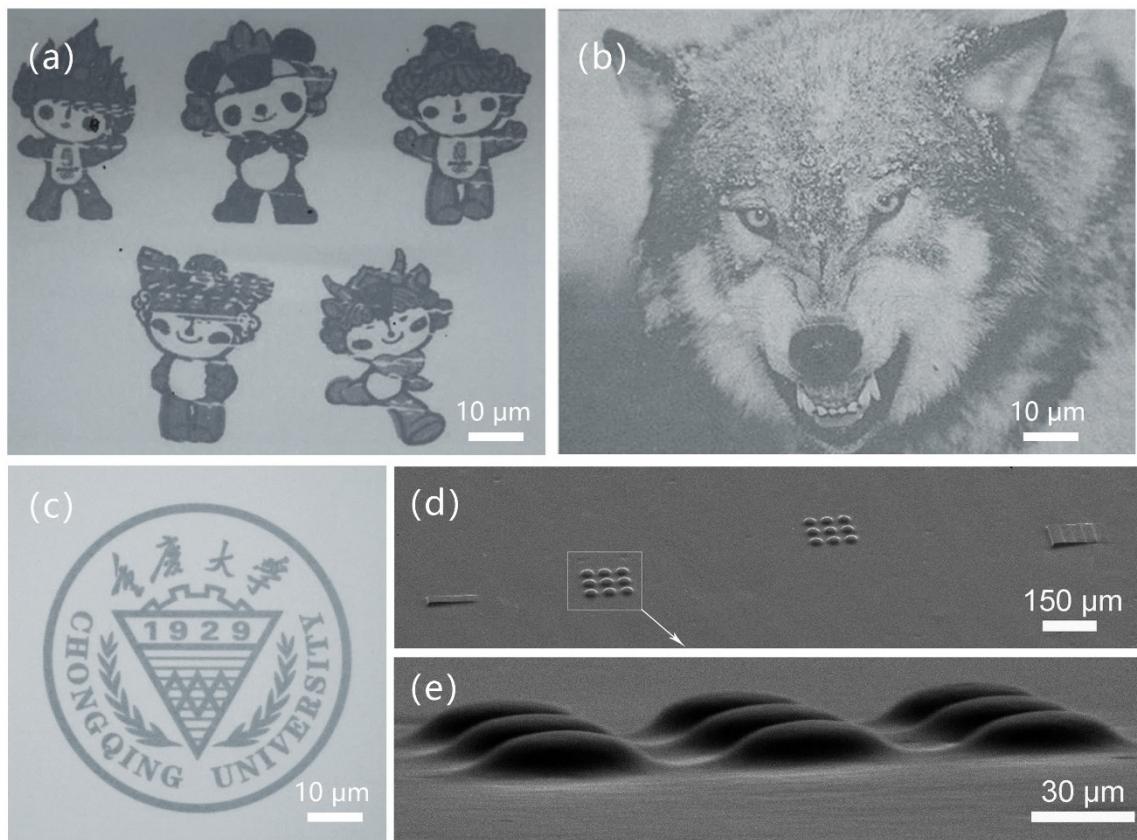


图 1.9 (a) (b) (c) 为加工得到的灰度图案^[24]; (e) (f) 为光刻后的三维微曲面结构，分别以 65° 与 80° 倾斜观察^[12]

MTMO 灰度掩模的制作过程非常简单，成本低廉，不要求真空环境，与 HEBS 灰度掩模相比，其灰度可控度不亚于 HEBS 的掩模，加之 MTMO 灰度掩模的材料就是常见的金属，非常容易获得，因此 MTMO 方法具有一定的优势。金属薄膜制备只需要磁控溅射、电子束沉积等常用方式即可，激光直写加工技术跟电子束相比，成本也低很多，这些表明这种近年来开发的 MTMO 灰度掩模具有很好的应用前景。

1.3 常用材料分析方法及优缺点

在工业生产应用中，灰度掩模的材料性能极大地决定了使用的效果。MTMO 灰度掩模是通过激光加工，使得薄膜材料发生氧化而形成的，故各种氧化物的转变机理及氧化前后材料的性能与质量等需要进行深入的研究。因此，通过对 MTMO 灰度掩模的表征分析，了解其材料成分的组成与变化对于了解其性能特征等具有重要意义。

由于本次课题的特殊性，如激光加工的光场、热场作用复杂，金属的氧化形式

具有多样性等，导致这一分析不能用单一的表征手段完成，需要从宏观和微观上分别对灰度掩模进行表征，才能较完整地了解其氧化成分的转变，进而说明形成灰度掩模的机理。鉴于本次课题对于表征分析的要求，在此对于课题中涉及到的表征手段进行简要介绍。

1.3.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）是常见的广泛使用的表面形貌分析仪器，它的发明对现代的科学技术起到了极大的推进作用^[26-27]。它不仅丰富了人们对于微观物质与结构的理解认识，同时也成为了现代微观分析表征的重要手段之一。目前这一技术已经在诸如材料学、生物学、物理学和医学等中得到了广泛的应用。其组件构成如图 1.10 所示。

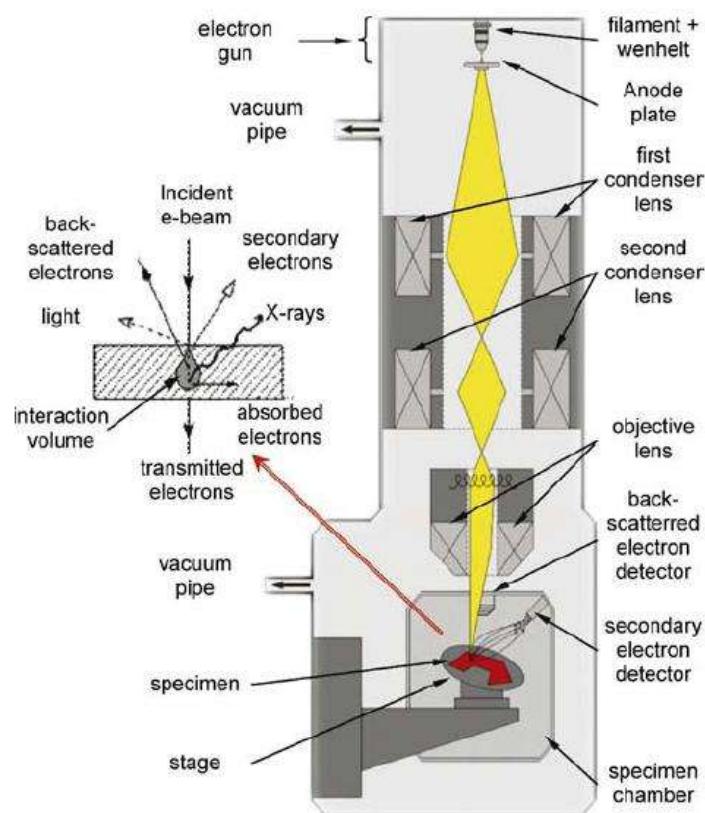


图 1.10 扫描电子显微镜组件图

其基本原理与光学成像的原理基本相近。这种成像方式主要是利用了电子束替换可见光，同时利用电磁透镜代替了光学透镜。固体表面被高速电子束照射时会立

即发生相互作用，进而产生二次电子与被反射电子等信息。这些信号与表面形貌等方面息息相关，因此将这些信号进行解析（检测器接收并放大，再转变成调制信号）就可以获得材料的表面形貌（荧光屏上显示并观察）。

扫描电镜的特点是有较高的放大倍数，在数十倍到数十万倍范围之间连续可调。同时，成像立体感丰富，景深较大，视野较大。可以直接用于观察材料表面的凹凸及各类复杂立体细微结构。且扫描电镜观察样品的制备也相对简单，因此是微观分析的有效手段之一。

在本次课题中，SEM 的应用主要是在面对光学显微镜分辨率不足时的情况，由于我们加工的微纳米结构的晶粒较小，仅有几十纳米。因此光学显微镜会由于放大倍数不够等原因，无法对样品的细节特征及晶粒大小等进行观察，故需要利用扫描电镜，以获得更高分辨率与放大倍数的图像，更深入地观察微纳米尺度下的材料结构及形貌特征。

1.3.2 X 射线衍射仪

X 射线衍射分析是常量分析方法中的一种，XRD 物相分析基于多晶样品对于 X 射线的衍射效应，进而分析测定样品中各组分的存在物相。主要的测定包括各组分的结晶情况、所属的晶相、晶体结构、各元素的价态以及成键状态等。与普通元素分析不同的是，XRD 物相分析还可以进一步确定各种晶态组分的结构与含量。因此，这一技术在材料分析表征领域中得到了较为广泛的应用^[28-29]。其组成结构示意图如图 1.11 所示。

布拉格定律于 1913 年，由物理学家布拉格父子(W. H. Bragg, W. L Bragg)提出，是 X 射线衍射分析的重要原理。

当一束波长为 λ 的平行 X 射线照射到样品上时，如果遇到排列规则的点阵平面（包括原子或者离子等）则会发生衍射现象。根据衍射条件，某些方向上，光程差必须为波长 λ 的整数倍时，散射波才能互相加强，产生出与晶体结构相对应的衍射现象，如图 1.12。这一衍射 X 射线满足布拉格方程：

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (1.2)$$

式中， hkl 为衍射指标； n 为整数，称为衍射级数，若 $n=1$ ，晶体的衍射成为一级衍射， $n=2$ 则为二级衍射，以此类推； d 是结晶面的间隔； θ 是衍射角； λ 是 X 射线的波长。当 X 射线入射到晶格面间隔为 d 的晶面上时，如果能够满足上式方程，则能够在该方向上得到加强后的衍射线。进而可以依靠这些特定的图线来判断物质结构组成^[28]。

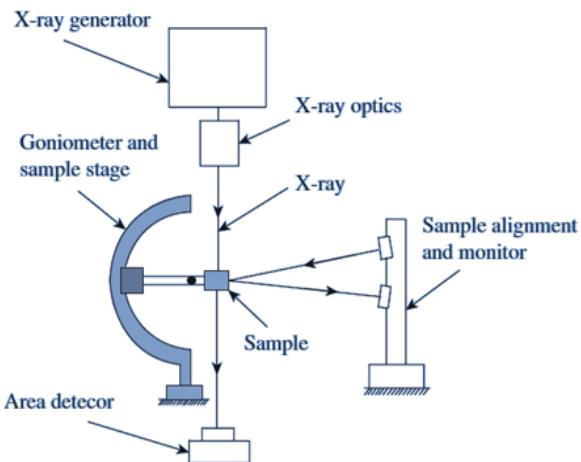


图 1.11 X 射线衍射仪组成结构

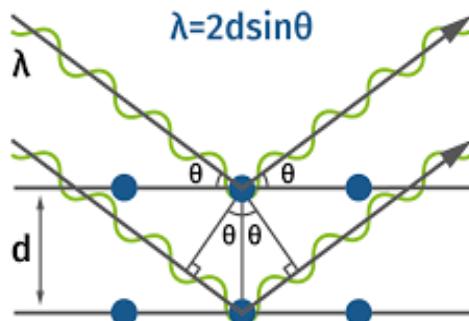


图 1.12 布拉格衍射现象

在本次课题中的检测样品为薄膜样品，因此对于检测需要着重注意薄膜的厚度。XRD 分析中的 X 射线穿透能力较强，一般都在几百微米的数量级，因此比较观测适合较厚的薄膜样品分析。如果薄膜样品的表面粗糙度较低，那么入射光的衍射能力将会更强，即会在较小的角度内引起较大的背景噪声。因此，在薄膜制备的时候要尽量保证平整，且表面光滑，以保证结果具有代表性。

对于 XRD 物相的定性分析，每一种物相都会存在其特征图谱，而混合物的衍射图谱则是组成该混合物的各个物相衍射图的叠加，所以可以通过将实测出来的衍射图谱与标准数据库中的纯相进行比对，进而鉴定样品中存在的物相。

1.3.3 拉曼光谱仪

一定频率的光线照射在试样表面之后，会发生散射，散射光线的频率会在原有的频率范围上下波动，而得到频率为 $\nu_0 \pm \nu$ 的辐射。这一现象被称为拉曼散射，于 1928 年由印度物理学家拉曼发现。具体来讲，即是在光与物质的相互作用后（发生散射之后），会产生一些与原始频率不尽相同的其他频率的光线。我们称原始频率的光为瑞利光，而频率对称分布在瑞利散射光两侧，且强度相对很低的散射光被称为斯托克斯光和反斯托克斯光，他们的频率和传播方向都会与瑞利光有所不同，这一散射现象，被称为拉曼散射^[30]。

拉曼光谱分析法是一类常用的微区成分分析手段，其基本原理是利用拉曼散射光频率与原始瑞利散射光频率之差来判断检测样品的分子振动和转动能级。因为拉曼散射和瑞利光的频率均会随着入射光的频率变化而变化，而二者的差值则是相对固定的，每种分子振动和能级等都会得到不同的振动谱线，因此可以用于成分的检测。

在利用拉曼散射测定成分的检测中，常常使用的是斯托克斯散射光线，因为其强度相对于反斯托克斯散射来讲会相对较强。而这两者的主要区别则是：斯托克斯散射为在拉曼散射过程中频率减少的散射光，而反斯托克斯散射为频率增加的。

不管分子是从基态 E_0 被激发到振动激发态 E_n ，还是发生逆作用。这一过程中，拉曼散射光的光子失去的能量和分子得到的能量是一致的，这也就反映了特定能级的变化。因此，根据这些特征的能级就能够得到特定的光子频率，再根据这一频率的变化等信息就可以进而判断出分子的官能团及化学键类型等信息。对这些信息进行解析后，即可形成谱线，对比特征谱线即可得到相应的物质组成成分等，这就是拉曼光谱可以作为分子结构分析工具的理论依据。

如图 1.13 所示，假设分子原来处于振动基态 E_0 ，当分子内部运动状态发生改变时（激光照射），电子会被激发到虚态。如果虚能级上的电子能够回到基态，那么则存在图 1.13 中的几种情况，散射光中与入射光频率相同得到谱线，成为瑞利线，不同的谱线，成为拉曼线。这两类线都能在散射光中观察到，同时，拉曼散射又可分为斯托克斯线和反斯托克斯线，即通过频率的大小来判断。此外，还会产生一部分红外光与荧光^[31]。

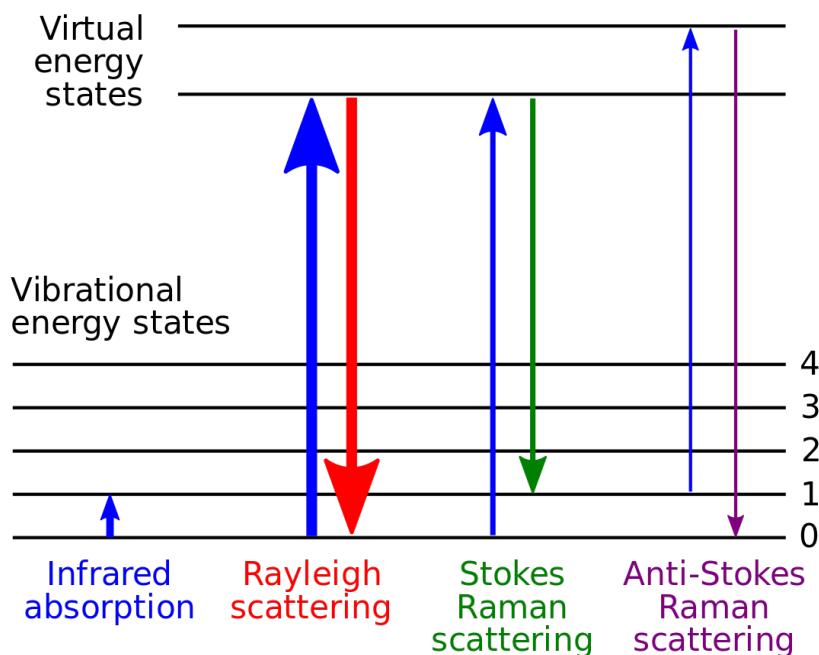


图 1.13 拉曼散射的量子解释示意图

斯托克斯与反斯托克斯散射光的频率与激发光源频率之差 $\Delta\nu$ ，可统称为拉曼位移（Raman Shift），这一参量不随入射光频率变化而变化，与其他因素也无关，仅仅取决于检测样品本身的性质（如分子结构、振动类型等）。在研究中，拉曼光谱可以作为一类依据，用于定性分析分子结构，同时也可以对物质的分子结构和浓

度进行研究。

针对拉曼光谱的应用，国内外的研究领域主要包括：表面增强拉曼、医学生物、超导体、共振拉曼、矿物、高分子、高温高压、纳米材料等^[31-32]。拉曼光谱物相分析的检测区域较小，可以满足本次课题中对于激光加工的 MTMO 灰度掩模检测。

1.3.4 各类方法在成分分析中的优缺点

在本次课题中，由于希望解释 MTMO 灰度掩模的整体形成过程，故需要同时完成对于 MTMO 灰度掩模宏观上与微观上的表征分析。因此实验中会应用到多种的表征检测方式，而这些方法对于本课题的研究又有着不同的优缺点。针对以上对本次实验中涉及到的常用的表征技术的说明介绍，我们还需对这几类表征方法进行优缺点的对比，以找到最合适的表征分析方案。

(1) 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜能够测得薄膜表面形貌，以及薄膜的晶粒大小等参数。所提供的视野范围很大，且能够连续变焦观察，得到的图像信息远远优越于光学显微镜，但是这种表征方法却无法分析测得样品的成分信息。

(2) X 射线衍射 (XRD)

通过对材料进行 X 射线衍射，并分析其衍射图谱，能够获得材料的成分信息，内部的原子或分子的结构或形态等。进一步地就能够用于确定晶体的三维结构信息。但是由于 XRD 分析会有最低测量值的限制，过低的成分含量会使得无法检测形成特征峰。因此每次用于 XRD 分析的样品面积应较大，且薄膜厚度也应比较大。这是无法成功检测课题中的微米级别的灰度条的。

(3) 拉曼光谱仪

拉曼光谱仪的光谱因为光斑较小，因此可以用于实验中尺度较小的 Sn-SnO_x 灰度条的检测，且拉曼光谱特征峰能够部分用于分析灰度条的成分。但是拉曼光谱的特征峰不像 XRD 一样准确，会根据含量及结构等的不同发生较大的变化，且没有一套标准特征峰比对系统，每一类成分都需要查阅文献进行比对，因此无法准确说明所检测材料的组成。

基于以上所提到的各类分析方法技术的优缺点，可以知道任何一种方法都无法单独地成功表征分析灰度掩模。由于我们需要对灰度掩模的成分进行宏观和微观结合的分析，因此本次研究也将结合以上提到的多种表征分析手段，最终解释激光加工灰度掩模的形成过程和机理。

1.4 研究的目的、意义及内容

灰度掩模是三维曲面光刻技术的核心部分之一，而目前的传统制造方法：一是基于在铬板上通过不同大小和密度的开孔来实现灰度的模拟掩模 COG；二是使用电子束在一种成分复杂的 HEBS 玻璃上直写获得真实灰度的掩模。这两类方法均制作难度较大，成本较高。相比之下，基于金属和透明金属氧化物体系，使用激光诱导直写加工成形的 MTMO 灰度掩模制作技术拥有诸多优点。

而 MTMO 灰度掩模的灰度与加工过程紧密相关，因此研究这一过程中的物相转变对于了解灰度掩模的性能、工艺等方面具有重要意义。通过对激光加工出的灰度掩模进行表征分析，能够从薄膜成分的变化中探究灰度掩模的灰度形成过程及机理。但是，由于激光加工的光场、热场作用复杂，金属的氧化形式具有多样性，故需要结合多种表征手段进行分析。

因此，本课题希望通过研究超细晶薄膜，得到更优化的镀膜工艺及参数，以提供更大的灰度范围和更高的加工分辨率，实现高质量的 MTMO 灰度掩模。同时，使用多种材料分析技术，对激光加工得到的灰度掩模进行表征分析。最终通过对薄膜材料进行不同温度的热氧化处理，将得到的热处理后的薄膜进行 XRD 分析，尝试解释激光直写加工灰度掩模的机理，为灰度掩模未来的研究提供新的思路和方法。

1.5 研究路线

本课题是通过对比实验得到合适镀膜工艺参数，再利用激光直写技术加工得到灰度条，对其进行多种方式的表征分析。同时，使用 XRD 分析不同温度热氧化处理后的薄膜材料，利用所得图谱，尝试解释激光直写加工 MTMO 灰度掩模的过程与机理，具体研究路线如图 1.14 所示：

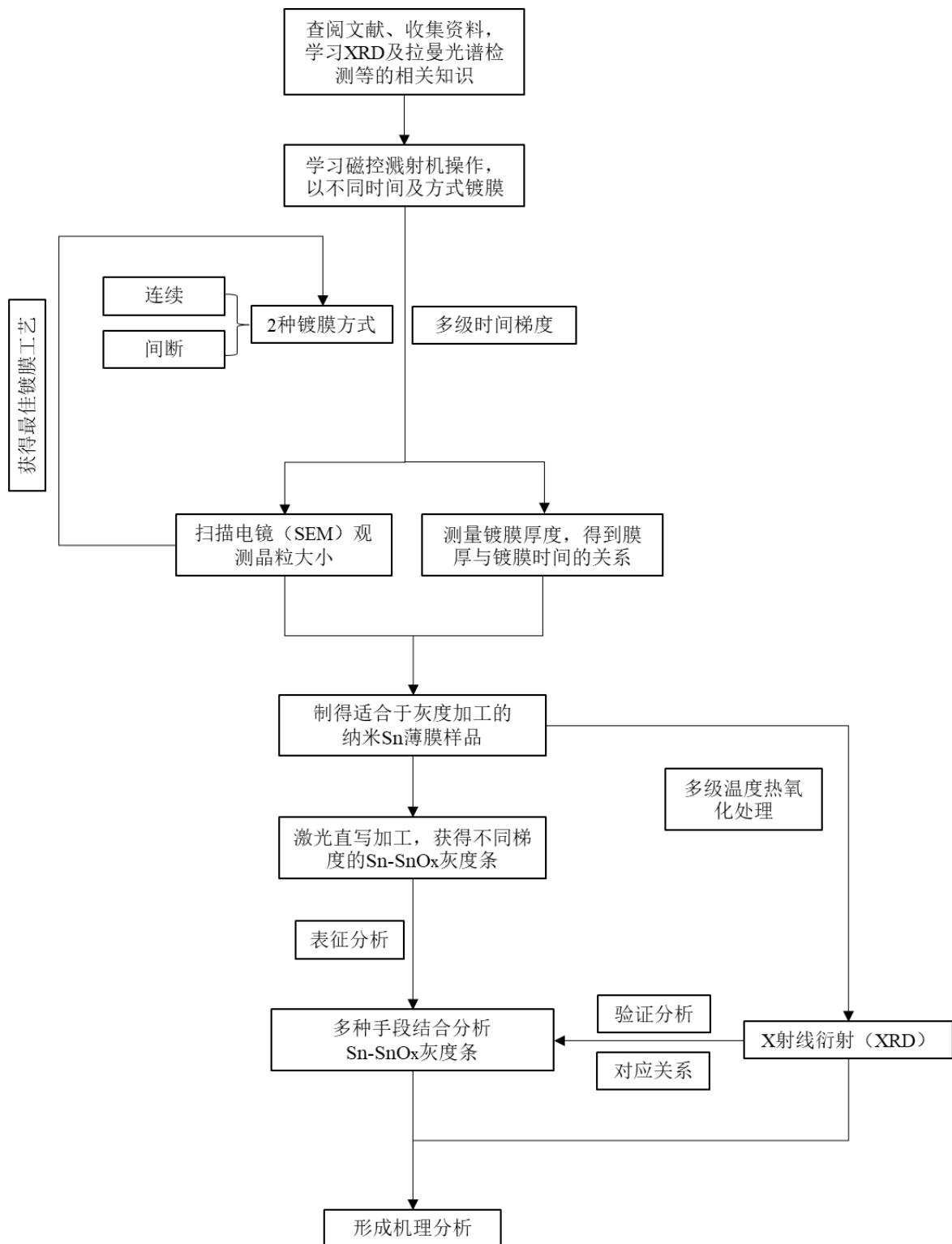


图 1.14 本课题的研究路线图

2 超细晶 Sn 薄膜的制备

2.1 引言

超细晶超薄薄膜近年来在如微电子技术、光（电）学等各种领域中得到了较为广泛的应用^[33-34]。我们在激光加工 MTMO 灰度掩模的研究中发现，使用大晶粒较厚薄膜刻写出来的图像质量较低，会存在烧焦和图像不均匀等现象。

我们猜测这一现象的原因，一是由于晶粒过大，使得激光加工的光斑在一次加工区域内出现晶粒受热不均匀；二是膜厚太高，使得氧气无法充分进入薄膜中间，与所有的金属晶粒发生反应，薄膜内部氧化不充分。除此之外，较大的晶粒也会使得图像的分辨率下降，无法实现细腻的加工。因此，为了加工得到细腻且均匀、结构清晰的灰度掩模，我们就首先需要制得超细晶超薄金属薄膜。

2.2 镀膜工艺探索

在本课题中，我们选用了金属 Sn 纳米薄膜进行制作 MTMO 灰度掩模。在课题研究过程中发现，使用常规方法制备的 Sn 薄膜，在制作厚度接近 20nm 后，将无法保证晶粒大小。

薄膜上将在短时间内出现大量粗化的颗粒，这些晶粒的尺度甚至会超过 100nm，同时，颗粒间的间隙也随之增大，达到了数十纳米，这些现象都使得薄膜完全无法达到激光直写加工的要求。这一现象称为 Ostwald 熟化^[35-37]。受此机制影响形成的金属 Sn 薄膜晶粒尺寸与厚度均较大，在光刻实验中发现，制作的灰度掩模表面质量差，分辨率低且颗粒感强。因此，得到一组优化的适于加工的薄膜工艺参数是完成灰度掩模制作的重要步骤之一。

针对这一现象，我们可以通过在多层沉积、表面氧化的方式下，阻止晶粒长大产生 Ostwald 熟化现象，进而达到制备超细晶超薄薄膜的目的。具体实施步骤如图 2.1 所示。

这种镀膜方法阻止晶粒长大的原理是将镀膜过程分成多步实现，每步之间使薄膜暴露在空气中。这时，晶粒的表层会在接触空气时发生氧化，颗粒表层会被包覆上一层很薄的非晶氧化层，该氧化层能够阻止 Sn 颗粒的进一步长大与氧化。以本次课题中需要制作的 20nm 的金属 Sn 薄膜为例，可以通过计算控制时间，以先制备一层 5nm 的薄膜。之后取出置于空气氛围中，使 Sn 金属纳米颗粒的表层被氧化包覆，然后再重新放置在磁控溅射仪中制备第二层 5nm 薄膜，周而复始直到 20nm。

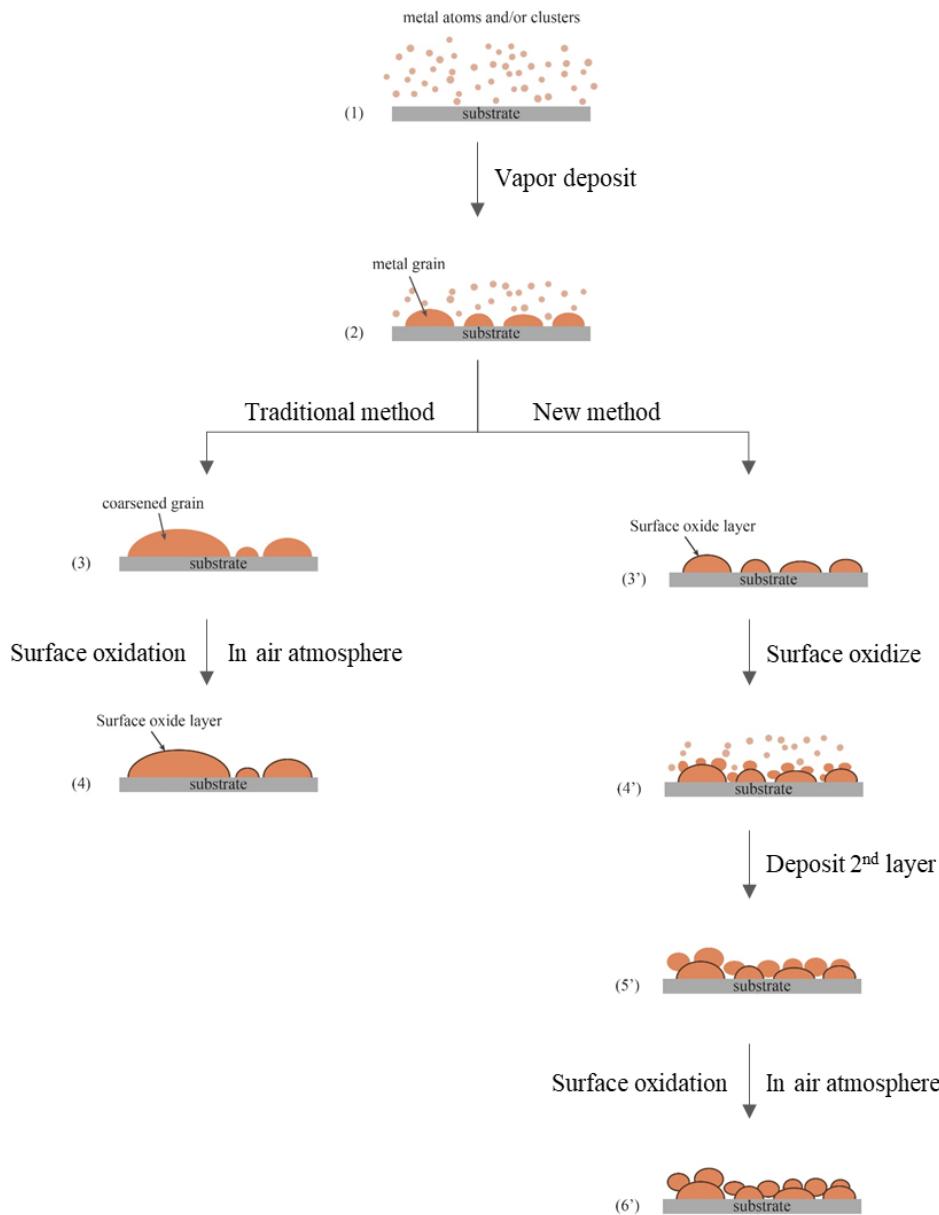


图 2.1 采用常规镀膜方法与新型镀膜方法的对比示意图

2.3 超细晶 Sn 薄膜制备

2.3.1 基底材料预处理

本课题中需将 Sn 薄膜通过磁控溅射的方法镀在基底材料上，在实验中选用的基底材料为硼硅酸盐玻璃片，其表面粗糙度小于 1nm，型号为 P/N80340-1630，生产厂家为 CITOGLAS，玻片尺寸为 24×24mm，厚度为 0.13-0.16mm。

为了能够有更好的刻写效果，我们需要获取表面质量高的金属 Sn 薄膜，因此就必须先在超净间中对玻片进行预处理，即通过超声清洗的方法，除去玻片

上的有机物和灰尘等杂质，获得表面有很高的洁净度的玻片，其清洗过程如下：

- ① 将玻片放到专用清洗槽中，之后将清洗槽放入烧杯中；
- ② 在烧杯中倒入丙酮，直至丙酮没过清洗槽，之后超声处理 10 min，将丙酮倒掉；再向烧杯中依次倒入无水乙醇和去离子水，如上超声处理，后用氮气吹干；
- ③ 将吹干的玻片放入培养皿中，并放入烘箱真空，60°C 烘烤四至五个小时，取出备用。

2.3.2 磁控溅射镀膜

磁控溅射是物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）的一种，在薄膜制备领域有着广泛的应用。它有着制膜速率高，薄膜黏附性好，能大面积沉积等众多优势。

磁控溅射的原理是将某种材料作为“目标”喷射到诸如玻璃这一类的“衬底”上，如图 2.2 所示。即电子基于电场力的作用与背景气氛中的惰性气体（通常使用氩气）进行碰撞，使得氩气发生电离，形成氩离子和电子。这些氩离子得到数量得到稳定之后，将于阴极的靶材发生冲撞，进而使得靶材中电离出相应的离子或者原子。

中性的原子会飞向基片（阳极）成膜。而二次电子将在磁场（靶材周围）的作用下做圆周运动。这时的电子会在靶材周围及表面富集，并剧烈冲撞周围区域，从而在这一区域内电离出大量的氩离子。这能够使薄膜的沉积速率得到极大的提升。在整个过程中真空腔的氩气分压较大，可能会达到 0.1~1 Pa，同时从靶射出的溅射原子也具有宽的能量分布，通常高达数十电子伏特（100,000K）。应注意的是，过低的氩气分压会导致电离的氩离子过少，而过高得氩气分压则会导致靶材原子的自由程太短，都会对成膜速率造成影响^[38]。

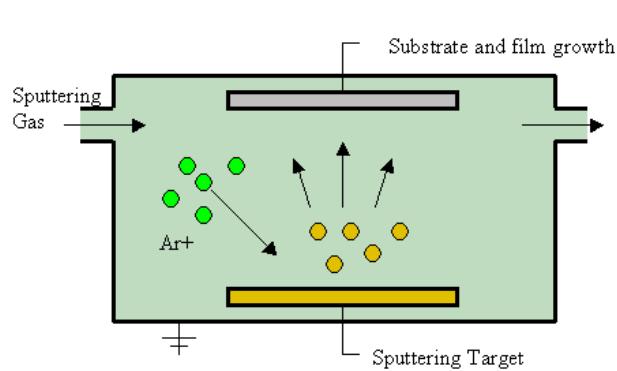


图 2.2 磁控溅射原理示意图

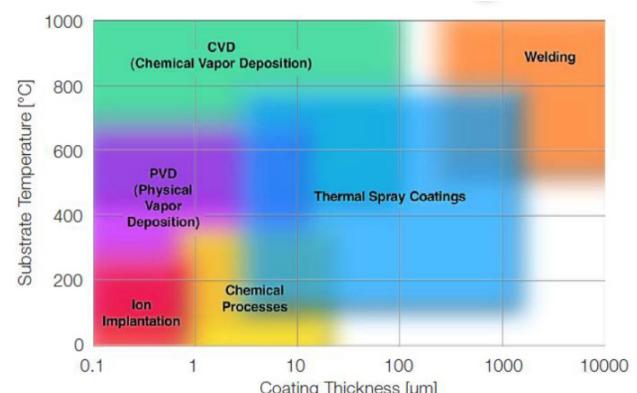


图 2.3 各种镀膜工艺的基底温度和镀层厚度的适用范围

本论文中所镀的金属 Sn 薄膜为 20-1000 nm 厚，根据图 2.3，可以看出采用磁控溅射的方法制备本实验所需薄膜是完全可行的。

根据 Xia F^[10]等人所做的大量对比实验表明，当薄膜厚度在 20nm 时所加工得到的灰度掩模效果最佳，因此需要在后续实验中找到磁控溅射镀膜时间与膜厚的关系，因此设置了多级时间梯度的对比实验。



图 2.4 Kurt J. Lesker, PVD 75 型磁控溅射镀膜机

在实验中使用了 Kurt J. Lesker, PVD 75 型磁控溅射镀膜机（如图 2.4 所示），在清洗好的玻片上溅射沉积 100s, 200s, 300s, 400s 四组不同溅射时间的金属 Sn 薄膜，用以探究薄膜的工艺参数，溅射过程如下：

- ① 打开溅射时所需的氩气与氮气的气阀开关；
- ② 将清洗好的空白玻璃片用高温胶带粘到样品托盘上，破除 LL 腔真空，放入样品托盘，抽 LL 腔真空，之后将样品托盘送入 PC 腔；
- ③ 确认样品托盘在 PC 腔中装载好后，打开 PC High Vac Throttle 阀门使分子泵处于半开状态，打开 FWD 按钮使样品托盘进行旋转；
- ④ 打开气体阀门，通入氩气，设定溅射功率为 50 W，使靶材起辉；
- ⑤ 将气体参数改为溅射所需的参数，根据所镀薄膜厚度设定特定的溅射时间，随后开始溅射；

⑥ 溅射结束后，依次关闭溅射电源，气体阀门，PC High Vac Throttle 阀门，并使样品托盘停止旋转；

⑦ 卸载样品托盘，使样品托盘回到 LL 腔，破除 LL 腔真空，取出样品托盘，抽取 LL 腔真空，关闭气体开关，将已镀好的样品放入样品盒，完成溅射。

在开始进行磁控溅射前，必须要检查气路，确保进气阀门是打开的，防止在进行设备运行时由于无法通入气体造成故障。还要检查压缩空气的压力达到 80 PSI，只有在此压力下，磁控溅射机的阀门才能正常开启。在完成溅射后，需及时关闭气体阀门，检查机械泵和分子泵处于正常运转状态，以保持 PC 腔和 LL 腔的真程度，以防靶材被氧化或污染，影响下一次的实验。

2.4 薄膜参数优化

2.4.1 薄膜厚度

为了得到膜厚与镀膜时间的关系，实验中对 4 级梯度镀膜时间下的膜厚参数，利用原子力显微镜（Atomic Force Microscope）进行了测量。本次课题中用于薄膜厚度检测的设备为美国 Bruker 公司生产的多模式扫描探针显微镜，型号为 Bruker Multimode-8，如图 2.5 所示。

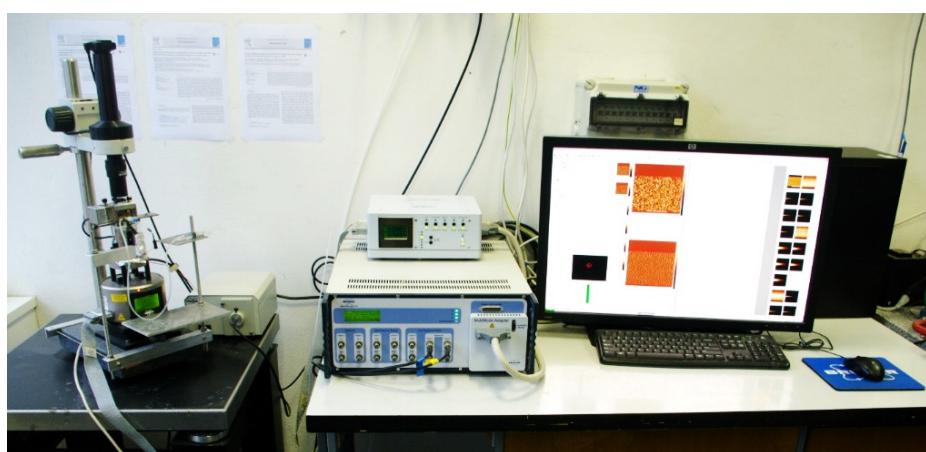


图 2.5 原子力显微镜 Bruker Multimode-8

具体测试方法如下：

- ① 打开仪器和相应的软件，设定所需的参数；
- ② 用镊子在样品表面划一道痕迹，露出玻片基底，制造出台阶，再将样品放置在样品台上；
- ③ 将针尖移动至划痕附近，开始检测，使针尖垂直扫过刻痕，即可在软件中

得到一条有凹陷的高度曲线，测量曲线高低平台的差值，得到台阶的高度即样品的厚度。

测试结果如图 2.6 所示，图为在 AFM 中观察到的划痕图像，图 2.6 为测试中得到的台阶曲线数据。实验中对划痕所在区域取了五条测试线，并对数据进行了平均处理，总结得到表 2.1。

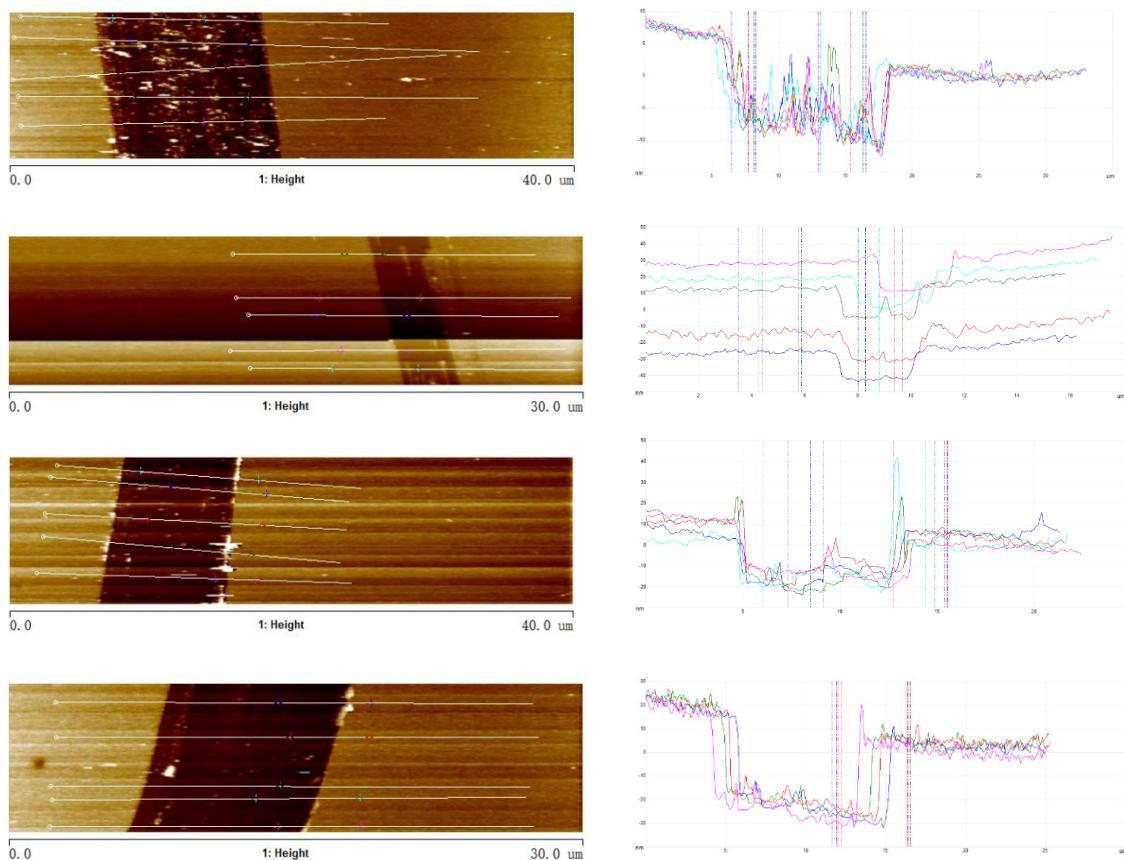


图 2.6 AFM 观测结果（左） 薄膜厚度测试结果（右）

表 2.1 不同镀膜时间下的薄膜厚度统计

Time	Vertical Distance					Average
	1#	2#	3#	4#	5#	
1×100s	6.511	7.612	8.585	7.848	8.706	7.8524
2×100s	14.509	16.016	16.922	14.4	15.08	15.3854
3×100s	22.918	24.378	24.842	18.814	18.767	21.9438
4×100s	30.504	34.069	32.276	32.248	32.511	32.3216

我们将得到的四组膜厚均值，进行拟合分析，拟合结果如图 2.7 所示。

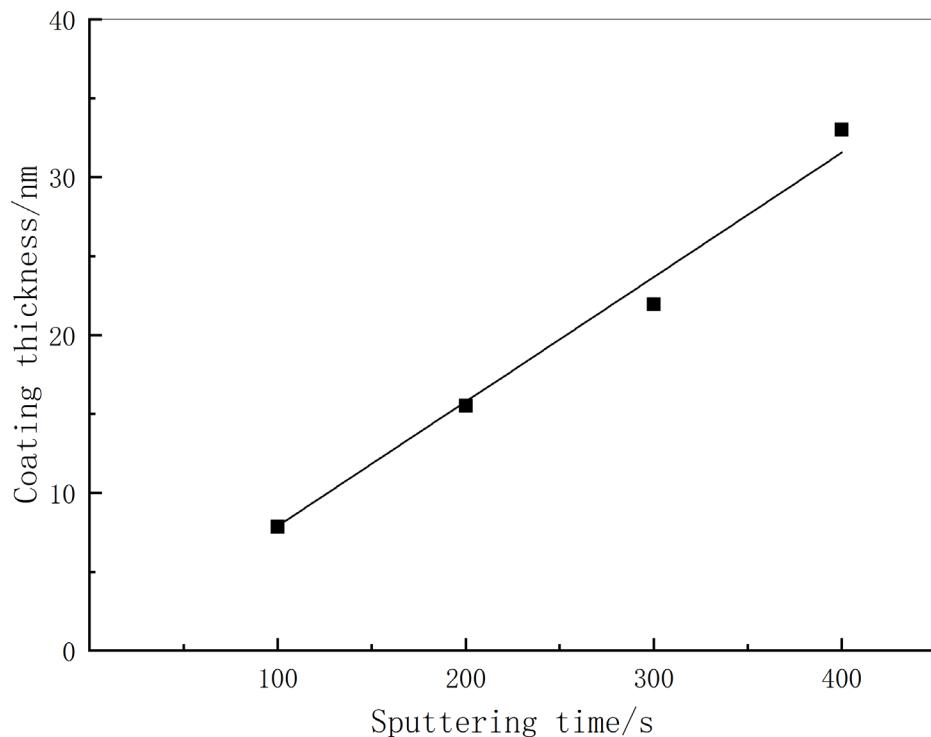


图 2.7 膜厚与镀膜时间拟合关系

模型中，镀膜厚度与镀膜时间的线性拟合方程如下：

$$h = 0.07691t \quad (2.1)$$

该模型中斜率的标准误差为 0.00239，截距固定为 0，因实际实验中在 0s 时不存在薄膜厚度。模型的相关性系数为 0.99635，可见其相关性极高，能够适用于后续膜厚的计算。我们将理想膜厚值 $h = 20\text{nm}$ 代入式 2.1 中，得到镀膜时间 $t=260.04\text{s}$ ，取整为 260s。

2.4.2 晶粒大小

在实验中利用 SEM 观察样品中晶粒的大小，以分析确定镀膜工艺对于晶粒大小的影响。实验中，使用了日本日立公司的 Hitachi S4800+EDS 型冷场发射扫描电子显微镜（如图 2.8 所示）。

进行实验时，需要将样品利用导电胶带粘到样品台上，再固定到样品架上，然后放入样品交换室，待阀门打开后，将样品推入样品腔，撤回送样杆。在实验中，设定电压为 10 KV，电流为 $10\mu\text{A}$ ，找到样品后，边放大边聚焦，为了更加清晰，常常要调节像散，使图像达到完美的状态，调节好后，选择合适的放大倍数进行拍照。由于金属 Sn 薄膜厚度太小，导电性不好，所以要尽量避免长时间高倍数观察，防止薄膜发生烧损，影响图像质量。



图 2.8 Hitachi S4800+EDS 型冷场发射扫描电子显微镜

根据前文所提到的镀膜方式，将计算得到的 260s 的镀膜时间分为一次镀膜与分次镀膜完成。这两种镀膜工艺下的薄膜 SEM 观察结果如图 2.9 所示。

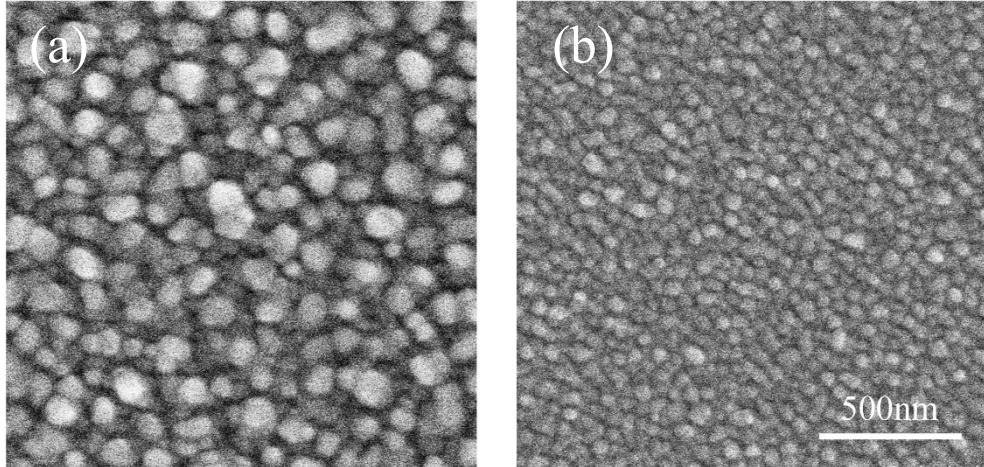


图 2.9 不同工艺下的薄膜 SEM 晶粒大小对比，(a)图为一次镀成，(b)图为分次镀成

从结果中可以明显看出，在相同的镀膜总时长下，分次镀膜工艺能够极大地减小晶粒的尺寸，避免产生 Ostwald 熟化现象。分次镀膜工艺得到的薄膜较之于一次成膜，晶粒更细小，表面更为平整，易于加工。这样的薄膜能够得到更好的灰度加工效果，最终我们选择采用 260s (4×65s) 镀膜时间镀膜工艺，这一工艺参数下得到的金属 Sn 薄膜，其晶粒大小及表面粗糙度等能够满足激光加工要求。激光加工结果对比如图 2.10 所示。

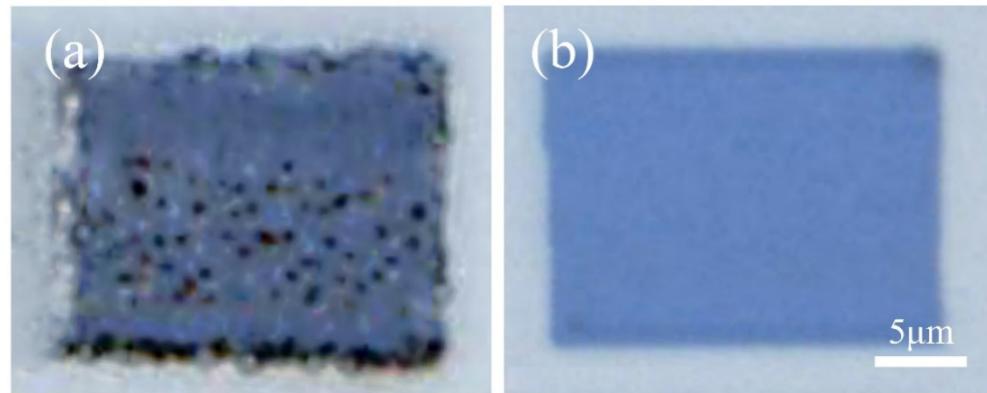


图 2.10 激光加工结果对比, (a)图为原始参数下薄膜样品加工效果, (b)图为参数优化后

刻写结果显示, 经过了优化的镀膜工艺参数 ($4 \times 65\text{s}$) 所得到的激光加工结果远好于原始镀膜参数下的结果。在原始结果中可以明显看到, 由于晶粒过大, 受热不均匀而产生的大颗粒, 这使得灰度不细腻, 同时极大影响了掩模的均匀性。图中看到的黑色颗粒, 会极大地影响地影响灰度掩模的性能, 这会使得灰度不细腻、不连续, 无法完成正常灰度曝光过程。同时, 也会极大地影响后续各类结构及成分表征检测的准确性, 无法得到灰度掩模的真实性能与氧化成分变化过程。

因此, 控制这一现象的出现是十分有必要的。可以看到, 在经过了工艺参数改进之后, 即减小了颗粒与表面粗糙度后, 在加工结果中可以看到, 这一现象得到了极大的改善, 灰度更加细腻, 这样加工得到的掩模将具有较好的性能。

2.5 小结

本章研究了超细晶 Sn 纳米薄膜的制备工艺及方法, 利用原子力显微镜 (AFM) 与扫描电子显微镜 (SEM) 对制备的薄膜进行了表征观察。通过数据拟合与对比分析得到了较适合于激光加工的镀膜工艺参数, 确定了薄膜厚度为 20nm , 工艺为分次镀成。即最终的镀膜时间为 260s , 镀膜工艺为每次镀 65s , 分四次镀膜完成。

至此, 我们完成了激光加工 MTMO 灰度掩模的准备工作。在下一步中, 将把镀制的最适合的纳米 Sn 薄膜进行激光加工, 以得到质量、性能较好的 MTMO 灰度掩模。

3 激光加工 Sn-SnO_x 灰度条

3.1 引言

激光加工掩模版技术，因其具有多种优势，如加工效率高，步骤简单，成本低廉，加工出的产品精度较高等，目前已经在工业界内大量应用。

普通掩模版激光加工技术中，激光功率是不变的，进而仅能加工出透光和不透光的区域。而对于灰度掩模而言，需要加工出连续变化的灰度区域，且灰度越细腻，曝光后得到的结构精度就越高。因此，通过激光功率的连续变化，得到相应的连续灰度区域是制作性能、质量优秀的灰度掩模的重点所在。

在通过优化工艺，得到了合适的纳米薄膜之后，我们在本章中将对其进行不同功率下的激光加工，以在薄膜上得到不同的灰度区域。本次实验中主要着重于对于灰度掩模形成过程及机理的分析，因此我们对灰度掩模图案进行了相应的简化与特殊化。用于实验中加工的图案设计为同一灰度范围面积更大，且绘制、加工、表征难度均较低的一系列 Sn-SnO_x 灰度条。每一个灰度条的激光加工能量设置为逐级增加，并通过光学显微镜的反射图像结果，以验证加工中是否呈现出了灰度随功率增大而变化的趋势。

3.2 激光波长的选择

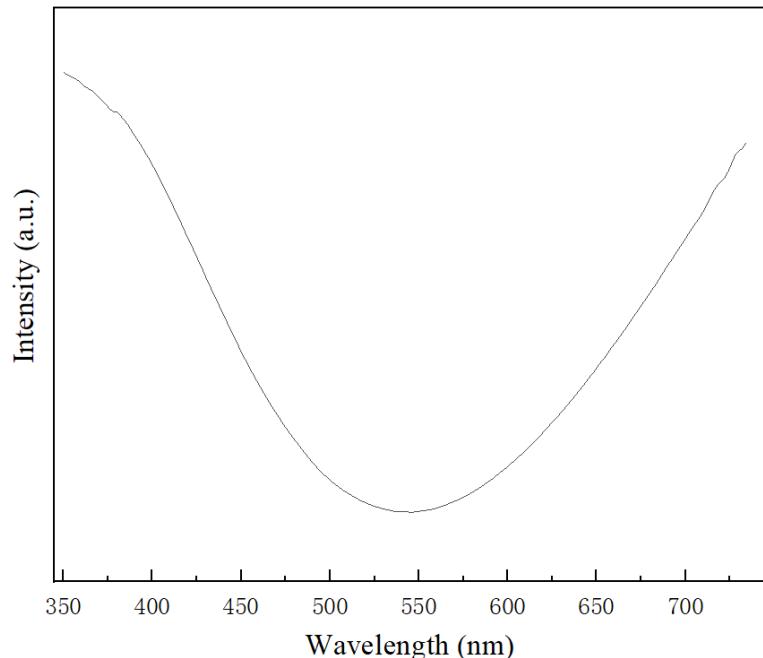


图 3.1 样品薄膜的光透过率

本次实验中所选用的激光直写加工系统中有两套激光可选，分别为蓝光（ $\lambda=405\text{nm}$ ）、绿光（ $\lambda=532\text{nm}$ ）。为了选取适合加工的激光波长，我们对利用最佳工艺镀膜后的薄膜样品进行了紫外-可见光光谱分析（UV-VIS），所选用的测试紫外可见光分光光度计型号为 Thermo Scientific Evolution 300。得到的透过率图谱如图 3.1 所示。

从测试结果中可以看到，该薄膜的光线透过率在光的波长约 530-550nm 时达到了最低值。即在这一波长范围内的光线透过能够薄膜的比例最低，因此这些激光的能量能最大程度地被薄膜吸收，以完成相变过程。因此，在本次课题中我们选用波长为 532nm 的绿光进行激光直写加工。

3.3 激光直写加工实验

实验中的 $\text{Sn}-\text{SnO}_x$ 灰度条将使用实验室自主研制的 Nano LDW-I 型激光直写系统在 Sn 薄膜上通过扫描方式制备。该系统能够通过输入不同的激光功率、脉冲宽度，步长及刻写路径等，可在 X-Y 不同方向上利用扫描的方式刻写出各种类型的图案。同时，系统具有刻写路径绘制功能，能够通过手工输入坐标点，依次绘制成点线，再通过复制与移动等功能，形成较为复杂的面，得到简单的图案路径。

所绘制的每一条线都有对应的固定功率，通过改变步长可以得到复杂的结构。系统在刻写时会进行对这些复杂结构进行分解，以最简单的重复性点线等完成图案的扫描绘制。我们在实验中做了大量的前期工作，进行了各类型的材料、激光脉冲宽度、激光功率的实验。试图得到一组最适合于加工的工艺参数，且能够使得在一次刻写中，完整地出现 Sn 薄膜被氧化，逐渐透明的整个过程。因此，对于工艺参数及刻写步长等的优化十分重要，这将会在很大程度上影响加工结构的分辨率和均一性。

最终经过大量的试验尝试，我们选出了最佳的工艺参数。用于加工灰度条的功率范围为 5-67mw，脉宽为 10^7ns ，聚焦激光点大小约为 350nm，扫描宽度和激光脉冲的移动步长为 150nm。点阵间距、面积以及对应的功率和脉宽可以通过设备配套软件直接设定，并生成刻写路径。加工灰度条的具体操作流程如下：

① 打开设备

接通电源，并按次序打开设备开关，相关设备包括：电脑、激光器、信号发生器、PZT 控制器以及探测光源，等待激光光源稳定之后即可打开电脑中的激光直写控制软件进行系统自检（System Test）；

② 固定样品

将制备好的 20nm 薄膜样品连带基底（硼硅酸盐玻璃），利用胶带固定在载玻

片上，并通过小型磁铁在保持薄膜面朝向激光侧的同时，将载玻片稳定固定在 X-Y 纳米移动台上；

③ 手动对焦

通过旋转移动台的 Z 轴旋钮，将载玻片移动到距离物镜 2mm 左右的位置。手动调焦，逐渐缩小对焦范围，并通过微调 Z 轴，保证 S 曲线和聚焦峰在正中位置。这时运行软件的自动对焦模块（Auto Focus），保证对焦能够顺利进行后，即可开始刻写加工。

④ 绘制图形路径

运行作图模块（Create the writing paths），绘制目标图案，本次课题中采用 Sn-SnO_x 灰度条进行观察，线宽为 0.1 微米，以不同梯度功率进行绘制。

⑤ 激光直写

运行激光直写模块（Write Samples），调节脉宽至 10000000ns（即 10ms），调节激光器控制面板功率，导入 AOM 衍射曲线文件与刻写路径文件，开始对所绘制的图形路径进行刻写。

⑥ 关闭设备

在完成激光刻写操作之后，旋转 Z 轴远离镜头，安全取下样品，并关闭激光、软件及各种控制设备。

实验中使用的 Nano LDW-I 激光直写系统的最小加工尺度（加工线条的特征尺度）为 200nm。在加工过程中，激光能量是呈现高斯分布的，如图 3.2 是本实验中采用的高斯光束产生的温度场轮廓。我们加工出来的灰度掩模灰度可控性较好，同一灰度级内亮度均匀，分辨率较高，是较为理想的灰度条。

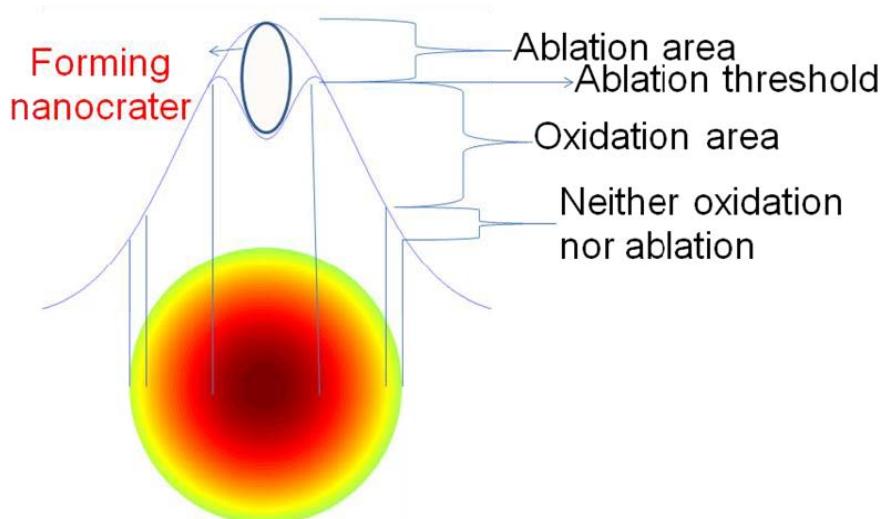


图 3.2 激光光斑内部温度示意图 [24]

3.4 Sn-SnO_x 灰度条表征分析

由于课题中需要对刻写参数进行大量实验比对，因此初步的表征我们选用的是光学显微镜。采用光学显微镜对加工出的 Sn-SnO_x 灰度条进行了表征，观察其在不同功率下透明程度的改变。实验中采用的显微镜为 OLYMPUS 公司生产的 OLS4000 型号的高分辨率共聚焦显微镜，如图 3.3。



图 3.3 OLYMPUS OLS4000 高分辨共聚焦显微镜

在使用光学显微镜时，需等待系统自检正常后再将样品放到载物台上，需注意不能让样品碰到镜头，且样品需保持干燥，表面不能有液体残留，以免在观察时无法看清样品，甚至是污染镜头，对仪器造成损坏。

该光学显微镜的最大放大倍数为 100 倍，因此仅能做简单分析，同时能够判断是否存在肉眼可见的灰度变化。观察结果如图 3.4 所示。

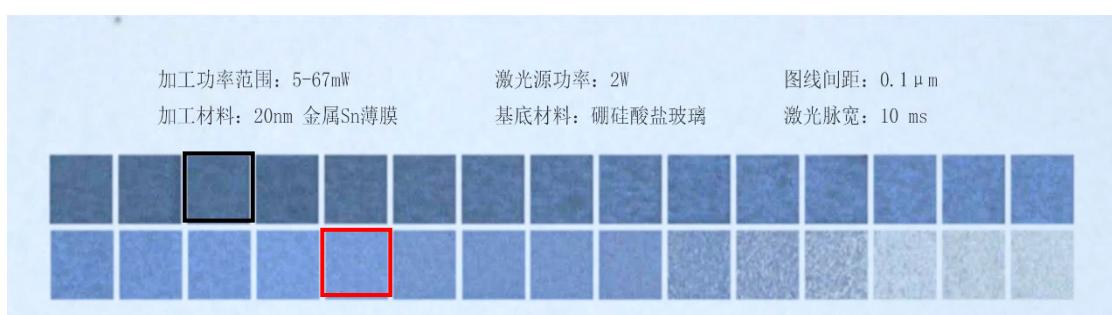


图 3.4 光学显微镜下的 Sn-SnO_x 灰度条，图中黑框内部为 64mw
灰度区域，红框为 25mw

本次实验中，我们所用的加工材料为 20nm 的金属 Sn 薄膜，其基底材料为硼硅酸盐玻璃，绘制图案的线距为 0.1 微米，设置激光脉宽 10⁷ns、激光源功率 2W。

我们所选取的是从 5mw 到 67mw 的这一加工过程，展示了 Sn 被氧化，灰度（透明程度）逐渐增大的全过程。功率梯度最初设置为 5mw。经过反复试验，我们发现在 5-6mw，6-10mw 及 40-67mw 之间存在灰度的突变。因此在这三个范围内设置了更细的功率梯度。

经过光学显微镜的表征结果可以发现，我们所加工的 Sn-SnO_x 灰度条的灰度较为丰富，且刻写区域所呈现效果均匀细腻。

同时，从图中可以看出，随着激光功率的增大，灰度条呈现一个逐渐透明的趋势。我们猜测，这是由于在激光的作用下，不透明的氧化锡薄膜被逐渐氧化成了透明的氧化锡，这使得薄膜的反射越来越弱。而这也进一步说明了，激光的功率不同，会导致光斑区域下 Sn 的氧化程度不同，氧化形成的产物和含量会有所不同，进而表现出不同的透明度（灰度）。

为了验证这一猜想，我们选取了 25mw 与 64mw 下加工出的这两个典型的灰度条进行后续的表征分析。这两个灰度条呈现出明显的灰度梯度，我们希望通过这两个灰度条的单独分析，来判断激光直写加工所得到的透明度改变是否是由于薄膜受光的作用，进而发生成分变化引起的。

3.5 小结

本章进行了纳米 Sn 薄膜的激光加工实验，确定的相关加工参数，包括激光波长选用 532nm，激光加工脉宽 10⁷ns，激光源功率 2w，并选取从 5mw 到 67mw 的实际加工功率。经过优化后，设计 Sn-SnO_x 灰度条为线距 0.1μm，重复扫描 100 条形成的长宽 10μm 的正方形。

将得到的灰度条样品在光学显微镜下观察分析，可以看到不同激光功率的加工区域中出现了明显的灰度区别。从一系列的灰度条中，我们挑选出两个灰度显然不同的灰度条进行后续的表征分析，以验证对于灰度形成与氧化成分不同的猜想，从这些成分信息中尝试说明机理。

4 灰度掩模形成机理初步探究

4.1 引言

在激光加工得到了 Sn-SnO_x 灰度条之后，需要对其进行成分变化的表征分析，才能了解其加工中的整体氧化转变过程。由于激光加工灰度掩模的特殊性，无法在原位对特定灰度点进行表征。因此，我们尝试使用宏观分析与微观分析相结合的方案对灰度掩模的形成机理进行探究。

由于灰度条的尺度较小，仅为微米级别，常量分析方法无法对特定的灰度点进行分析，因此需要使用微观下的表征手段，于是我们考虑使用拉曼光谱仪对灰度条的特定区域进行分析。根据所得到的分析结果，可以判断梯度灰度的形成是否与氧化成分的变化有关。

进一步地，通过对薄膜不同温度下的热氧化处理，以类比激光加工时，因功率不同而能达到的不同的温度范围。对处理后的薄膜进行 XRD 观察，观测是否会出现与拉曼检测类似的结果。综合以上的分析数据与信息，尝试对激光加工灰度掩模的形成过程和机理作出解释。

4.2 Sn-SnO_x 灰度条的拉曼光谱分析

实验中采用的拉曼表征仪器为 Renishaw inVia plus 显微拉曼光谱仪，空间分辨率为横向 0.5 微米、纵向 2 微米，实物图如图 4.1 所示。原理结构如图 4.2。

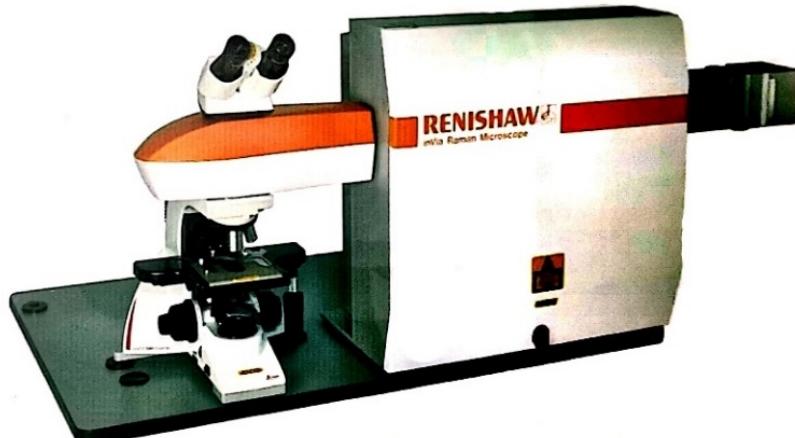


图 4.1 Renishaw in Via plus 显微拉曼光谱仪

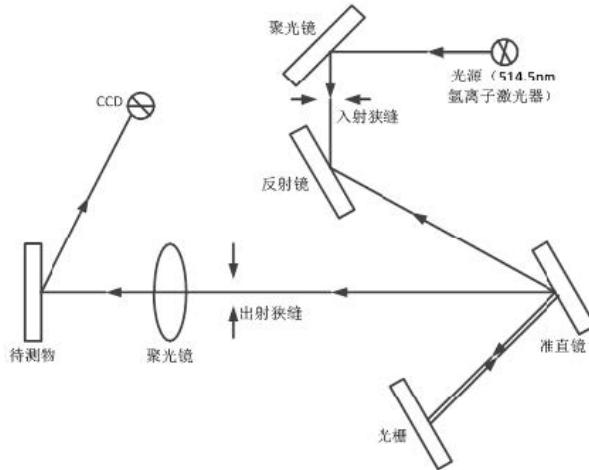


图 4.2 Raman 光谱仪的原理图

图 4.3 分别是激光直写加工出的功率为 25mw 与 64mw 的灰度条在 150cm^{-1} - 900cm^{-1} 区间的拉曼光谱图。可以明显看到，二者的拉曼峰位完全不同，即属于两种不同的物质。

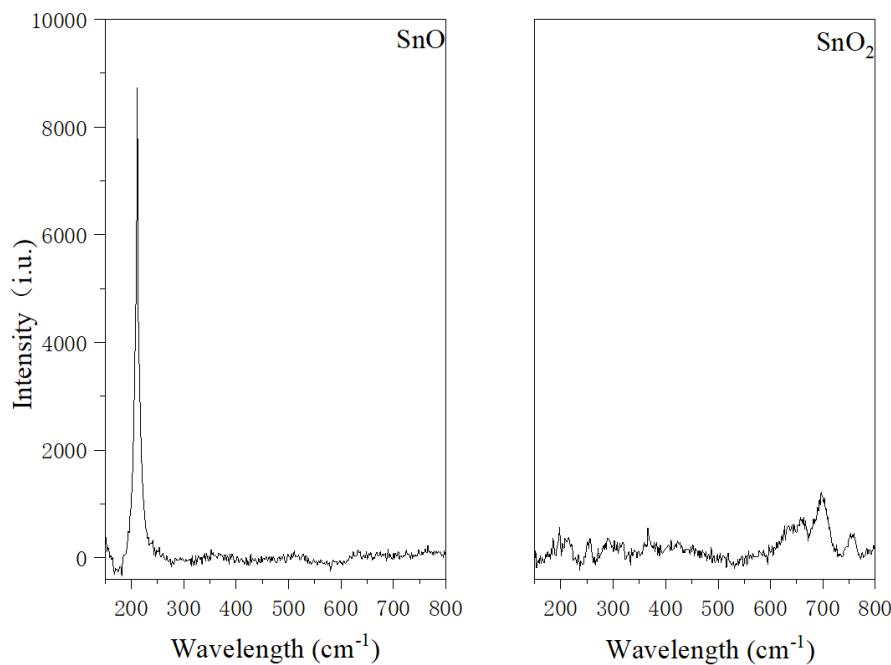


图 4.3 拉曼光谱结果, 左图 25mw 灰度区域(成分为 SnO)，
右图为 64mw 灰度区域 (成分为 SnO_2)

我们知道，四方结构的 SnO 具有两个典型拉曼峰分别在 113cm^{-1} 和 211cm^{-1} 处。在我们的实验测量范围内，观察到了 211cm^{-1} 处的峰，即 25mw 下的灰度条主要成分为 SnO ; (t -) SnO_2 有四个拉曼峰，分别为 123cm^{-1} , 634cm^{-1} , 695cm^{-1} 与 755cm^{-1} ，在 64mw 激光功率加工后的灰度条中，我们可以在测量范围内观察到三个经典峰 634cm^{-1} , 695cm^{-1} 与 755cm^{-1} ，说明此时出现了 SnO_2 的成分。同时， SnO 的峰在 64mw 下几乎完全消失，我们猜测是在高功率激光的作用下，不稳定的 SnO 发生

了分解或转变。

结合光学显微镜下的不同灰度图像及以上拉曼光谱图的分析, 我们猜测在激光加工形成 MTMO 灰度掩模的整个过程为: 随着激光功率的增加, 首先是 Sn 被激光的高温氧化成为 SnO 。当激光功率继续增大时, 一部分 SnO 将继续氧化, 转变成为(t-) SnO_2 , 这时的两种氧化形式共存的状态即为锡的过渡氧化态 Sn_3O_4 。进一步增加激光功率, SnO 的含量会越来越少, 直到几乎完全消失, 而(t-) SnO_2 含量会增加, 最终达到稳定值, 即全部的 Sn 都被氧化成了最终氧化态 SnO_2 。

4.3 Sn 薄膜热氧化实验

激光直写加工对于 Sn 薄膜的影响主要考虑为激光产生的瞬时高温, 在空气氛围中, 将金属锡氧化。当照射在样品表面的激光功率不同时, 所能达到的最高温度也就不同, 这使得 Sn 会发生不同程度的氧化, 进而即形成了不同的灰度梯度, 即实验中加工得到的 $\text{Sn}-\text{SnO}_x$ 灰度条经历了从 Sn 单质氧化到 SnO 再转变为 SnO_2 的过程。

为了验证我们对于激光直写加工 MTMO 灰度掩模形成过程的设想, 在本次课题中, 我们通过将不同厚度的薄膜在不同温度下进行热氧化处理, 以在宏观上得到类似于灰度掩模中的灰度效果, 即得到不同的透明度。再将这些处理后的样品进行 XRD 分析, 并尝试解释随着温度的变化而引起薄膜样品灰度变化机理。

根据 Sn-O 二元相图, 如图 4.4 可知。

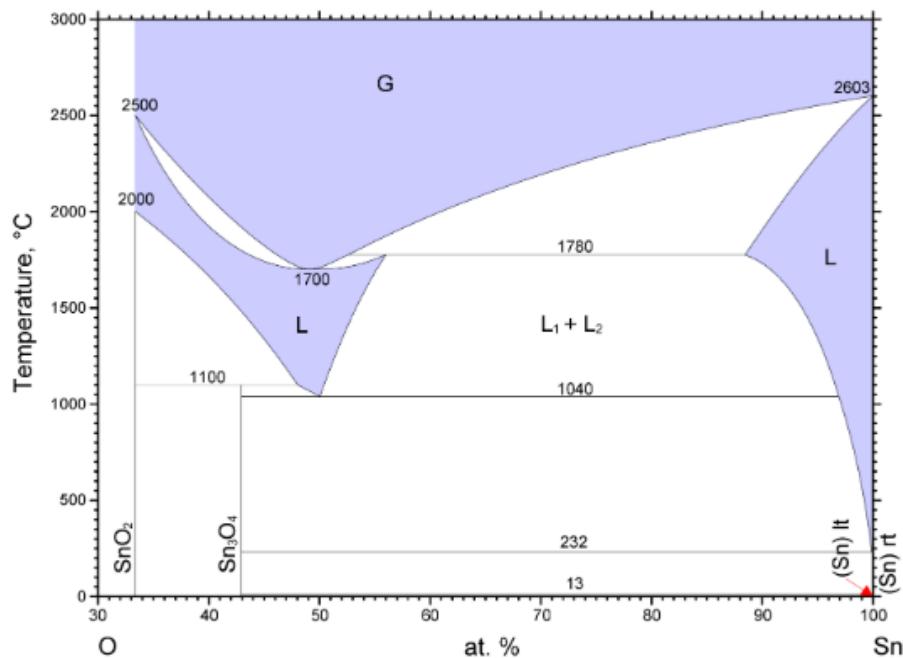


图 4.4 Sn-O 二元相图^[39]

如相图所示，锡会在高温下发生氧化，其氧化物会在一定温度的条件下发生晶化与相变。而本次实验中由于使用的是纳米级的薄膜材料，与连续固体材料的性质有所不同，纳米薄膜的表面活性较高。经过大量的前期实验探索，同时联系到实验的可行性，我们最终选择设置了 250°C, 300°C, 400°C, 500°C, 700°C 五个温度梯度，本实验中使用了 3000s, 2000s, 1000s, 500s, 260s 五个梯度镀膜时间的样品，来探究热处理温度对金属 Sn 薄膜氧化晶化以及组织转变的影响，进而探究不同灰度成分的形成过程。

实验使用了合肥科晶材料技术有限公司生产的 OTF 1200X-II型管式炉（如图 4.5 所示）对样品进行加热处理。具体流程如下：

- ① 制作试验样品，即将整块的薄膜及玻璃基底使用硅刀切割成符合 XRD 分析要求的尺寸；
- ② 设定加热所需的升温时间，加热时间以及加热温度；
- ③ 将不同镀膜时间的 Sn 薄膜样品依次置于陶瓷开口管中，并放入加热玻璃管中，用塞子封住玻璃管一端，保持另一端与空气相通，开始加热并计时；
- ④ 待温度达到设定温度时，保温 20 分钟后迅速拿出样品，在空气中冷却，关闭管式炉，待样品冷却到室温后，将样品放入样品盒保存，以便进一步观察分析。



图 4.5 OTF 1200X-II 型管式炉

在热处理过程中，须严格控制加热温度和加热时间，以防止因为操作失误给实验结果造成影响，并且在对比实验中引入更多的变量，使分析的科学可靠性降低。通过对不同厚度的薄膜进行不同温度的正火处理，可以获得“同一厚度，不同温度”

和“不同厚度，同一温度”的对比实验组，再通过 XRD 分析，得到较完整的氧化转变过程的成分变化。

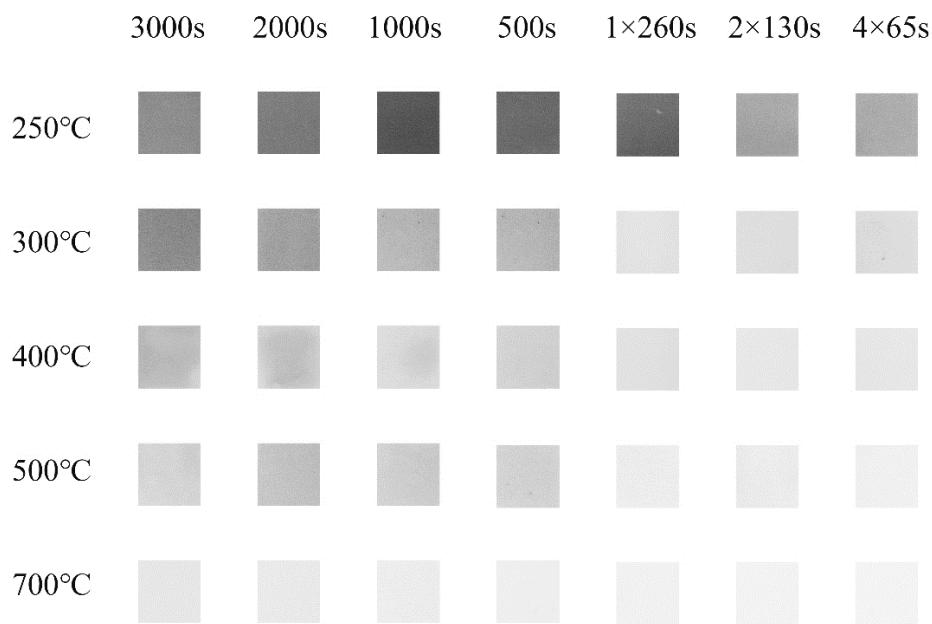


图 4.6 原始薄膜氧化热处理结果

图 4.6 为金属 Sn 薄膜氧化热处理结果（背景为白色）。经过处理后，可以从图中明显看出，薄膜发生了肉眼可见的透明度改变。

排除实验过程中的误差及干扰因素后，我们可以看到，当薄膜的镀膜时间越长，厚度越大，就越难完全被氧化，即在较长镀膜时间下镀出的薄膜均未达到完全氧化，没有出现明显的透明度梯度的效果。而当薄膜厚度较薄时（500s 镀膜时间以下），在较低的温度下就已能实现相变，而呈现完全透明的状态。

这也进一步说明了，前期试验中，在较薄的薄膜上刻写加工结果更好的原因。同时，热处理温度对于氧化转变的影响极大，在五个温度梯度中薄膜呈现出了不同的透明度梯度，这一结果与激光加工产生的灰度梯度类似，说明二者属于同一类的转变。

4.4 热处理薄膜 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析能够广泛用于晶体鉴定，物相分析，精细结构研究及晶体取向测定等方面，但由于其对于样品的面积及含量要求较高，故无法分析实验中加工的微米级别的灰度条。

而宏观上的经过不同温度热氧化处理后的薄膜，可达到要求，直接整体用于 XRD 分析。根据 XRD 图谱中薄膜成分的变化，可以了解到 Sn 被逐渐氧化的整个

过程，以进一步验证灰度条在拉曼分析中出现的 SnO 及 SnO_2 峰的结果，以及这一成分变化是否会带来理论上的灰度变化。

本次实验中，使用了德国 Bruker 公司生产的 D8 focus 型 X 射线衍射仪（如图 4.7 所示），小角度衍射，角度范围：0-130 度。



图 4.7 Bruker D8 focus 型 X 射线衍射仪

在实验中，选定 X 射线衍射检测的角度为 5° - 80° ，步长为每 0.1° 扫描一个点，在测试结束后，需将数据保留为 raw 和 txt 两个类型的文件，前一个用于在 Jade 软件中分析，后一个用于在 Origin 软件中根据需要作图。

在装样时，需要让样品表面不高于样品底座，防止在检测时仪器触碰到样品，影响实验结果。在使用仪器时，必须注意在按下开门按钮后必须立即开门，在关门时必须在门合拢后立即将把手按下，否则 X 射线衍射仪的高压会掉，不仅会影响后续实验，还会对设备造成损伤。

由于 XRD 对于薄膜的厚度要求较高，较薄的薄膜可能会信号不好，无法得到能用于成分分析的特征峰。因此，根据热氧化处理后的结果，我们选用了镀膜时间为 3000s，2000s，1000s 组的较厚薄膜以及相对较薄的 500s 组，其中，500s 组薄膜与激光加工实验中所选用的镀膜时间为 $4 \times 65\text{s}$ 薄膜的灰度变化趋势相似。同时，我们还选用了一个空白对照组，即未经热氧化处理的薄膜直接用于 XRD 分析。

4.4.1 温度对氧化转变的影响

我们知道，当薄膜厚度越大时，所得到的 XRD 结果更明显。因此，为了得到薄膜在不同温度的热氧化处理后成分的变化趋势，我们先以 3000s 镀膜时间的样品为例进行分析。如图 4.8 所示。

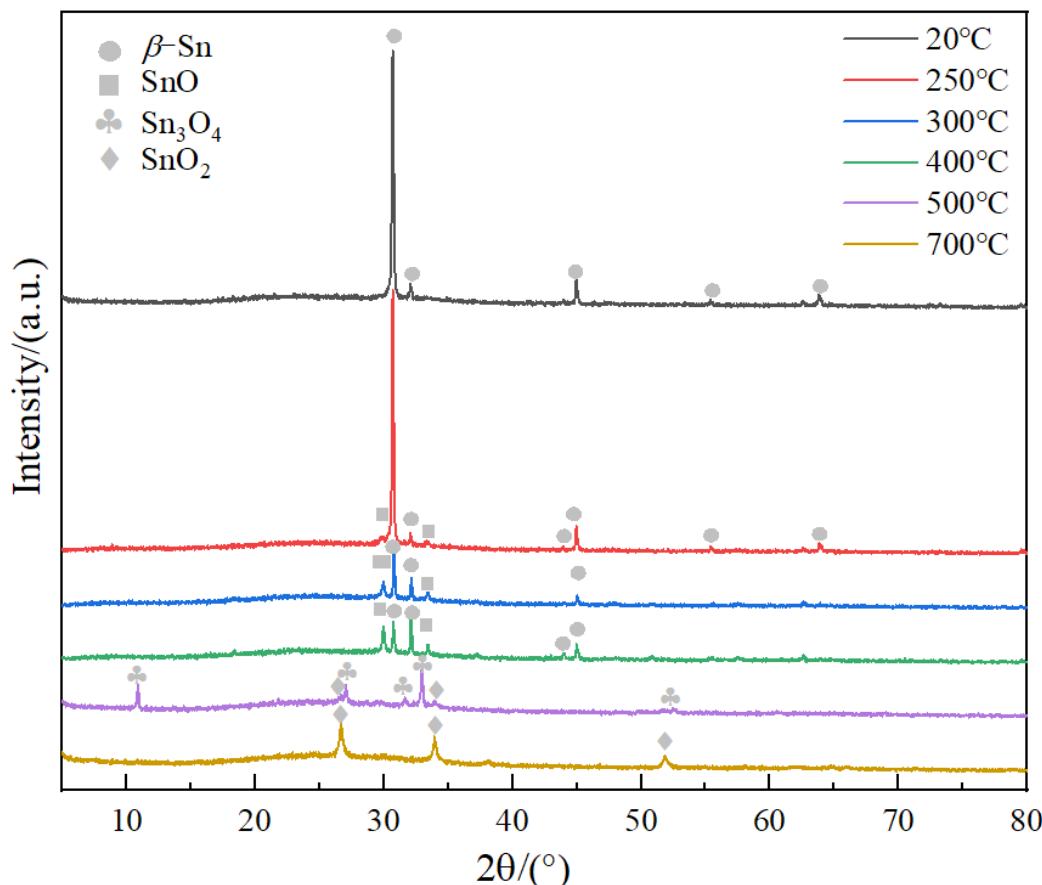


图 4.8 不同温度下 3000s 组薄膜 XRD 成分分析结果

可以看到，该样品的成分呈现出较为明显的一个变化过程。常温下薄膜的成分均为 β -Sn，经过 250℃ 热氧化处理之后， β -Sn 的特征峰有所下降，而出现了较弱的 SnO 特征峰。随着处理温度的攀升，300℃ 和 400℃ 的图谱中，SnO 特征峰有所增强，同时 β -Sn 特征峰逐渐下降。直到 500℃ 时，薄膜样品中 SnO 成分完全消失，取而代之的是出现了新的 Sn_3O_4 成分，以及极其微弱的 SnO_2 的特征峰。最终在 700℃ 的处理条件下， Sn_3O_4 这一过渡氧化态消失，此时的薄膜中仅存在稳定的最终氧化态 SnO_2 。

同理，我们可以在镀膜时间为 1000s 和 500s 的图谱中看到同样的变化趋势。如图 4.9-(a)(b)所示。

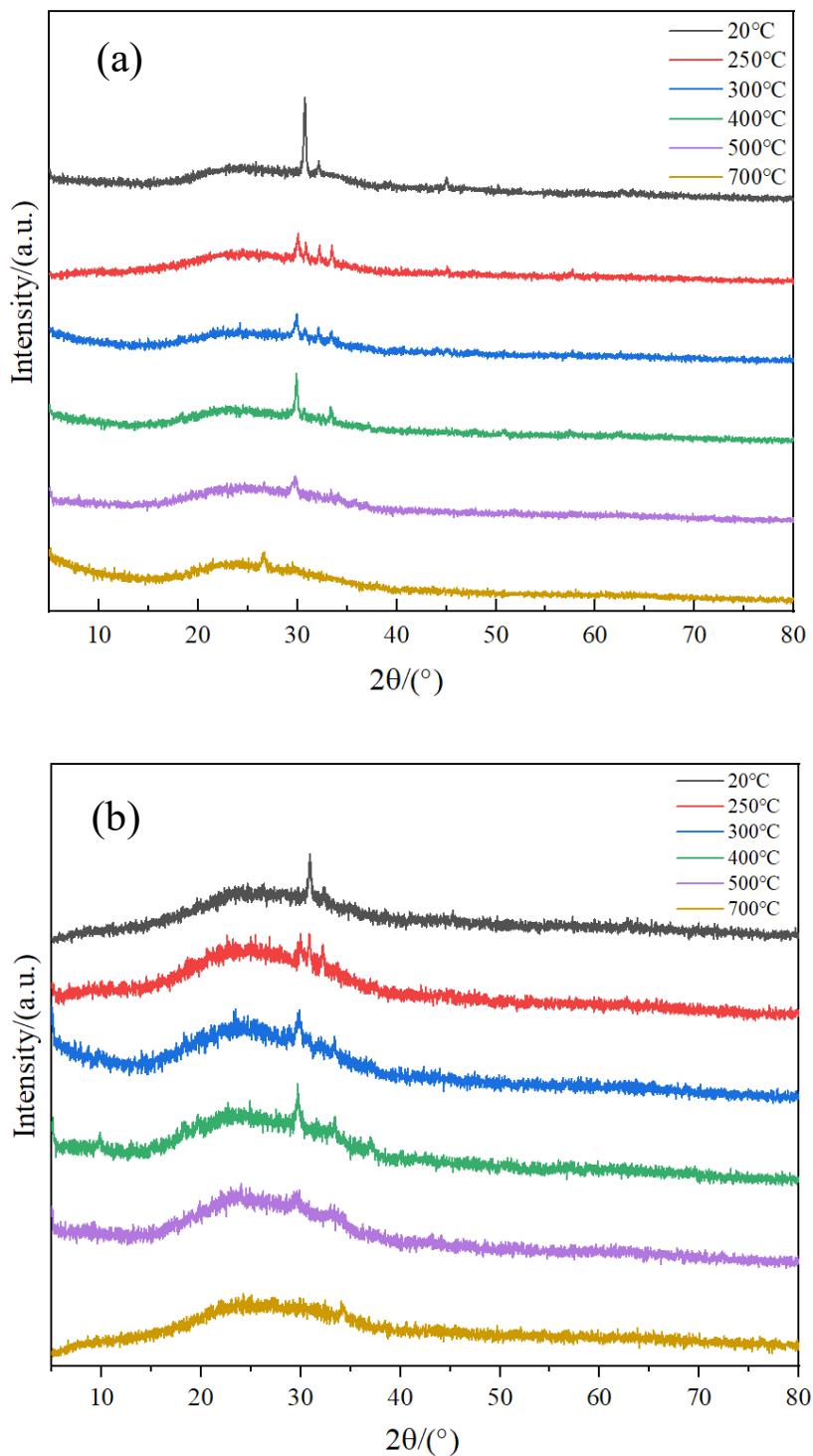


图 4.9 图(a)为 1000s 组薄膜 XRD 分析结果, 图(b)为 500s 组

与之不同的地方在于, 由于薄膜厚度的降低, X 射线会直接穿透薄膜, 进而造成信号较弱的现象。于是, 二者的所有特征峰值都有所下降, 特别是在 500s 组中, 由于信号较弱的缘故, 玻璃基底的信号会部分影响特征峰的观测。但是我们仍然能从中得到与较厚薄膜相同的成分变化趋势。

4.4.2 膜厚对氧化转变的影响

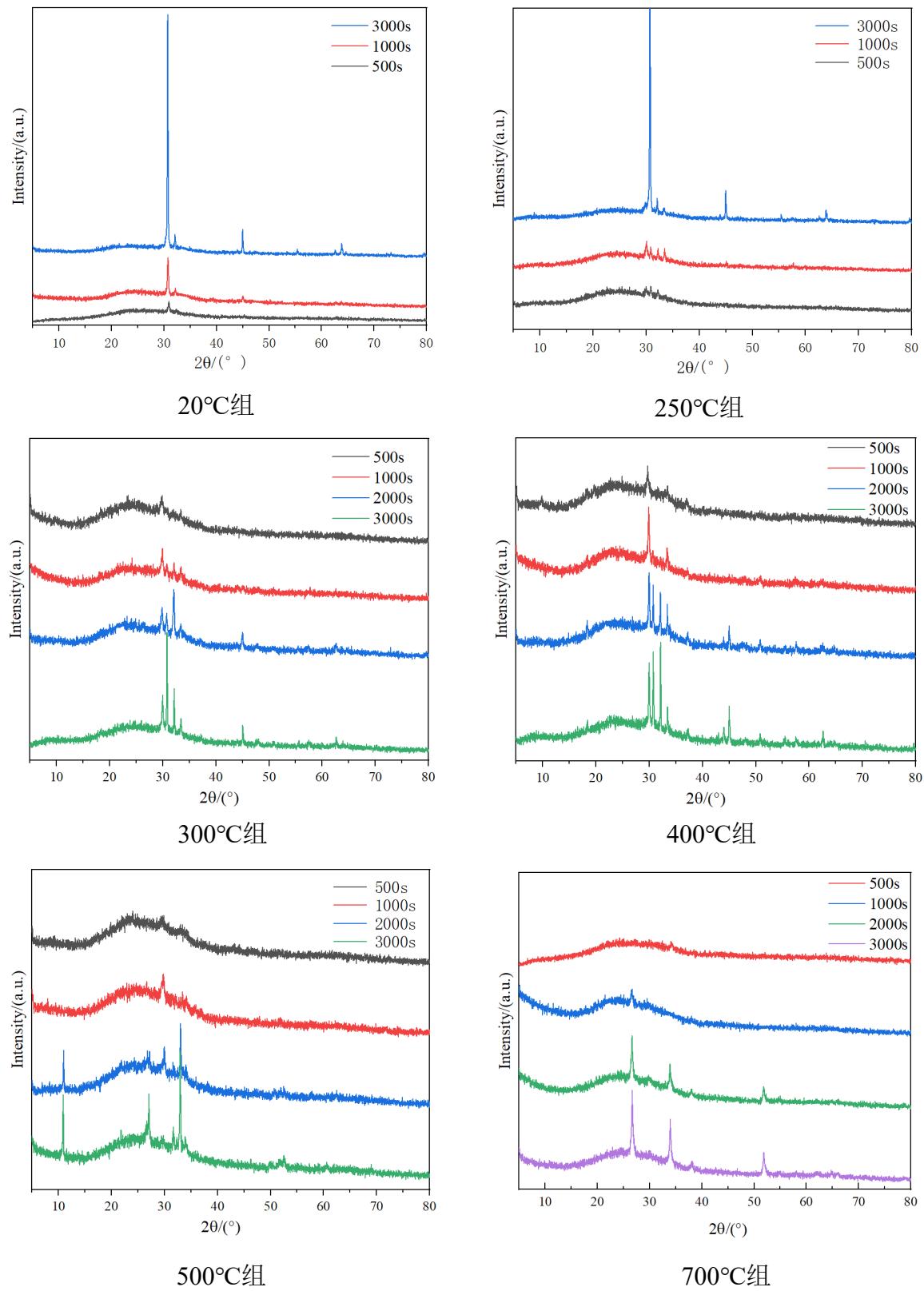


图 4.10 不同膜厚对于薄膜氧化热处理成分转变的影响

为了让每一种温度下的薄膜成分更为清晰，同时验证膜厚对于成分变化的影响。我们选取了常温到 700℃ 处理后的六组薄膜样品进行了分析。对于不同厚度的薄膜，经过数据整理后得到的图谱如图 4.10 所示。

我们可以发现薄膜的 XRD 信号强弱与膜厚关系极大，但其成分的组成和转变往往不会因膜厚不同而发生太大的变化。通过这一组 XRD 图谱，能从特征峰的峰强对比中，更清晰地看到薄膜成分的整体变化过程。即 β -Sn 随着处理温度的增高而逐渐减少，同时逐渐氧化出现 SnO 的成分。随着温度的进一步升高，SnO 减少，相应出现过渡氧化态 Sn_3O_4 与稳定氧化态 SnO_2 ，直到 SnO 与 Sn_3O_4 成分完全消失，只剩下最终的稳定 SnO_2 成分。

值得注意的一点是，在热氧化温度为 300℃ 与 400℃ 时，可以明显看到，当薄膜厚度较大时，白锡的特征峰与较薄的薄膜相比会较高，这与我们在室温下观测到的结果相同。而膜厚减薄后，在其他特征峰信号均能正常出现的情况下，白锡的特征峰消失，其成分迅速下降。

对于这一现象，考虑是因为膜厚过厚会导致薄膜受热不均匀，这会使得薄膜无法完全发生氧化反应，进而就会在 XRD 图谱中出现较多的未被氧化的白锡成分。当膜厚降低之后，这一现象会得到明显的改善，说明较薄的薄膜能够被氧化得更均匀。这与热氧化处理中的结论一致，即较薄的薄膜更容易出现较明显的灰度，同时这也与我们在激光直写加工实验中得到的结论一致，更薄的薄膜的加工效果，包括灰度掩模的细腻度与灰度范围等均明显优于较厚的薄膜。

4.5 结果分析与机理探究

通过以上对于灰度条的拉曼分析，以及对薄膜样品进行了不同温度热氧化处理后的 XRD 分析，我们可以尝试初步解释激光加工 MTMO 灰度掩模的形成过程与机理，如图所示。

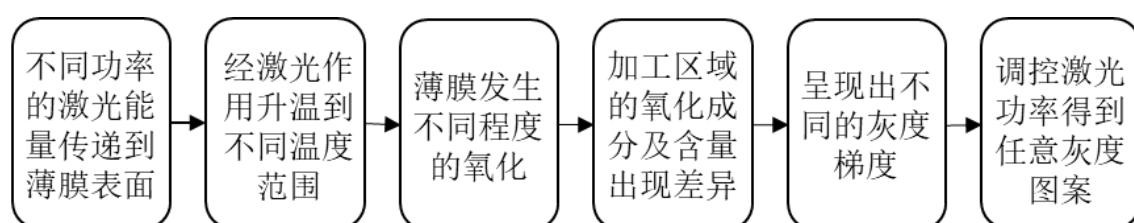


图 4.11 激光加工 MTMO 灰度掩模的形成机理

MTMO 灰度掩模的形成是由于激光光束对于薄膜材料的扫描，进而使薄膜表面成为高温状态，相当于对薄膜进行了极其迅速的热氧化处理。根据激光到达薄膜

表面的功率的不同，所能达到的最高温度就不同，薄膜被加工区域的氧化程度也会随之变化。

通过光学显微镜的表征发现，因为激光功率不同而导致的薄膜表面不同的氧化程度，会直接改变薄膜的透明程度，即出现不同程度的灰度。根据拉曼分析的结果进一步得知，激光加工后不同灰度的区域中，所组成的成分也有所不同，即出现了不同的氧化态。

在热氧化处理的结果中可以看到，当管式炉中的梯度高温处理促使原始薄膜出现不同程度的氧化之后，其透明度也会呈现出梯度的变化，这与激光直写加工后在光学显微镜下看到的灰度变化相同。

对呈现出这一变化的不同薄膜进行了更深入的 XRD 分析后，可以得知出现这一灰度是由于薄膜中成分的氧化转变和含量变化引起的。具体来说，原本薄膜中不透明的 Sn 单质，在高温下被氧化形成了不同形态的氧化物。且温度越高，氧化得越彻底，就越趋向于最透明的氧化态 SnO_2 。而(t -) SnO_2 为透明晶体，其含量越多，薄膜越透明。因此薄膜在不同的氧化程度下，就会显示出不同的透明度（灰度）。

激光加工灰度掩模时，通过激光功率的大小来调控薄膜表面的温度范围，进而使之发生不同程度氧化，得到不同的氧化成分与含量。利用这一原理，即可连续地改变薄膜的透明度，进而加工形成任意图形的灰度掩模。

5 结论与展望

5.1 全文结论

本实验利用磁控溅射进行沉积镀膜，得到了纳米金属薄膜后，采用激光直写加工的方式加工出了金属氧化物（MTMO）灰度条。通过光学显微镜，扫描电子显微镜，拉曼光谱分析及 X 射线衍射分析仪等手段对 Sn-SnO_x 灰度条进行了表征分析。通过了解其成分的变化趋势，结合以加工出的不同灰度，探索了 MTMO 灰度条经由激光直写加工的最优工艺参数及形成过程。主要研究进展和结论包括：

① 研究了磁控溅射沉积镀膜制作超细晶 Sn 薄膜的最优工艺参数。根据厚度测试和实验对比，最终确定在 4×65s 下镀出的 20nm 的纳米 Sn 薄膜，在用作加工 MTMO 灰度掩模时，能够得到更大的灰度范围和更高的加工分辨率。同时，证明了超细晶对于薄膜的光学性质有相当影响。

② 选定了加工激光器的激光波长，并通过大量实验得到了能够加工出较好灰度的激光直写参数，最终确定为激光功率，加工脉冲宽度，图案加工功率，在光学显微镜下进行了表征分析。

③ 利用拉曼光谱对 MTMO 灰度条特定灰度区域进行了表征分析，通过特征峰确认了特定功率下某一灰度条的成分。

④ 确定了用于辅助分析的薄膜材料氧化热处理温度梯度，通过分析和实验后确定以 250℃，300℃，400℃，500℃，700℃ 下保温 20min，之后自然冷却，作为热处理条件。最后，得到了肉眼可见的灰度变化。

⑤ 对氧化热处理后的薄膜进行了 XRD 分析，通过峰位比对确定了薄膜材料热处理后的成分。与拉曼光谱结果对比分析后，说明了我们对于激光直写加工过程中 Sn 薄膜的氧化过程的猜想基本正确。进一步地，通过表征的数据信息，较为完整地解释了激光加工灰度掩模的形成过程与机理。

5.2 研究展望

在本次课题研究之后，我们还希望从以下几个方面，对于 MTMO 灰度掩模的加工机理和成分检测等方面做更深入的钻研：

① 除了 Sn 这种金属以外，同样还有许多其他的金属薄膜能够用于微纳加工领域中。利用相对成熟的多次沉积-表面氧化的镀膜工艺，我们能够得到更多不同种类的超细晶薄膜。将这一技术应用延伸到制备其他的金属薄膜上，减小薄膜的粗

糙度，减小晶粒及间隙，就能够得到更多不同的性质的细晶薄膜，适用于更多的加工情形之中。

② 我们目前对于激光直写加工 MTMO 灰度掩模的形成过程的解释还不够深入，后续我们希望能够做到更细化的热氧化温度梯度。以得到更完整的成分转变过程 XRD 图谱。这样可以更完整、细致地反应转变过程以及过程中的结构变化等。

③ 在后续的研究中，我们希望能够找到适合于微区分析的 XRD，以克服在实验中遇到的 XRD 分析无法用于单个微米级灰度条的情况。微区 XRD 分析的光斑只要足够小，就能够满足实验中的要求。且 XRD 图谱能够更清晰地反映出材料的成分组成及结构关系等，因此是用于灰度掩模成分分析的有潜力的手段之一。

致 谢

毕业设计短短的三个月转瞬即逝，我的大学生涯也即将画上句号。在我这次不普通的毕业设计过程中，十分感谢我的导师李军超副教授，如果没有军超老师的支 持与帮助，我是无法顺利完成这次毕业设计的。军超老师治学态度十分严谨，帮我修 订了很多的错误，给我很多指导，十分耐心地解答我的问题，在我遇到困难时也 会给我许多的鼓励。这些都让我很难忘，同时也获益匪浅。

同时，我也很感谢国家纳米科学中心能够给我这一次校外毕设的机会。同时也 很感谢我的协作指导老师刘前研究员，刘老师也是我研究生阶段的导师。这一次的 毕业设计机会，让我提前接触到了我未来可能会研究的课题内容，让我能够更快地 适应科研生活。刘老师博学多识，平易近人，在与刘老师的交流中我获取到了很多 不光是科研方面的知识，更甚至是为人处世的道理。对于我的毕业论文和研究方向， 刘老师都亲自修订和指导，给我了很多建议。无比期待未来三年在刘老师课题组中 的研究生活，希望自己能够在科研的领域里有一点小小的成就。

十分感谢课题组里的王晓丰师兄，整个课题研究过程中，师兄帮助了我很多， 教会了我很多实验设备的使用方法，以及一些软件及数据处理的知识。师兄总是能 够耐心地指导我，并十分愿意将他所会的技能都传授给我。同时，师兄也是一个对 科研抱有极大热情的人，即使数据结果不理想，他也始终不气馁，始终坚持在自己 的领域之中。可以说遇到这样优秀的师兄带我学习，是我的荣幸，也是我的幸运。

也十分感谢，课题组内所有的师兄师姐。对于我这样什么都不懂，初来乍到的 新人，师兄师姐都很友善地对待我，大家能够一起去春游，一起学习。对我给予 了很多的关心与帮助，让我能够在这个异乡感受到大家庭的温暖。

同时我也很感谢我的父母以及重庆大学的朋友们，他们能够跟我交流每天的 生活，让我在孤独无助的实验生活中也能得到安慰，我也能毫无顾虑地分享自己 的难过与快乐，这都让我繁忙的研究生活中能够有些许慰藉。

最后，再次感谢李军超老师，刘前老师，课题组里的师兄师姐们以及所有关心 我帮助我的同学们、朋友们！

参 考 文 献

- [1] 张倩.关于我国集成电路装备国产化问题的研究[J].电子测量技术,2019,42(02):28-32.
- [2] 叶镇. 多光束全息光刻制作纳米阵列图形的研究[D].长春理工大学,2016.
- [3] Zhao X M, Xia Y N, Whitesides G M. Soft lithographic methods for nano-fabrication[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997(7): 1069-1074.
- [4] Cao H, Yu Z N, Wang J, et al. Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels[J]. Applied Physics Letters, 2002(81): 174-176.
- [5] 冯美荣,高配彬.微纳制造技术综述[J].科技创新与生产力,2012(12):26-28.
- [6] 陆欣男.激光光刻技术的研究与前景[J].科学技术创新,2018(33):192-193.
- [7] Guo C F, Cao S H, Jiang P, et al. Grayscale photomask fabricated by laser direct writing in metallic nano-films[J]. Optics Express, 2009(17): 19981-19987.
- [8] Guo C F, Zhang J M, Miao J J, et al. MTMO grayscale photomask[J]. Optics Express, 2010(18): 2621-2631.
- [9] Waits C M, Modafe A, Ghodssi R. Investigation of gray-scale technology for large area 3D silicon MEMS structures[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2003(13): 170.
- [10] Xia F, Zhang X, Wang M, et al. Numerical analysis of the sub-wavelength fabrication of MTMO grayscale photomasks by direct laser writing[J]. Optics Express, 2014(22): 16889-16896.
- [11] Christophersen M, Philips B F. Gray-tone lithography using an optical diffuser and a contact aligner[J]. Applied Physics Letters, 2008(92): 194102.
- [12] Guo C F, Zhang J, Miao J, et al. MTMO grayscale photomask[J]. Optics express, 2010(18): 2621-2631.
- [13] 崔铮.微纳米加工技术及其应用(第二版) [M].北京:高等教育出版社,2005
- [14] 罗先刚, 姚汉民. 纳米光刻技术[J]. 物理, 2000, 29(6):358-360.
- [15] 姜瞳. 基于飞秒激光直写微光学元件的制备及性能表征[D].吉林大学,2014.
- [16] Cui Z, Du J, and Guo Y. Overview of grey-scale photolithography for micro optical elements fabrication. Proc. SPIE, 2003, 4984:111.
- [17] Henke W, Hoppe W, and Quenzer H J. Simulation and process design of grey-tone lithography for the fabrication of arbitrarily shaped surfaces. Jpn. J. Appl. Phys. ,1994, 33:6809.
- [18] Wu C. Investigation of design issues for comb-drive microactuators. In Proc. Micromechanics Europe Workshop. 2000.
- [19] Guo C F, Zhang Z, Cao S, et al. Laser direct writing of nanorelief in Sn nanofilms[J].

- Optics letters, 2009(34): 2820-2822.
- [20] Deubel M, Von Freymann G, Wegener M, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications[J]. Nature Materials, 2004(3): 444-447.
- [21] Gao W, Singh N, Song L, et al. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films[J]. Nature Nanotechnology, 2011(6): 496-500.
- [22] Rill M S, Plet C, Thiel M, et al. Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2008(7): 543-546.
- [23] Zoubir A, Richardson M, Rivero C, et al. Direct femtosecond laser writing of waveguides in As₂S₃ thin films[J]. Optics Letters, 2004(29): 748-750.
- [24] 王萌. 基于拉曼检测的MTMO灰度掩模成分分析方法研究[D]. 南开大学, 2015.
- [25] 范永涛. 无掩模激光直写纳米光刻机[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2009.
- [26] Von Ardenne M. The scanning electron microscope[J]. Z. Phys., 1938(109): 553-572.
- [27] McMullan D, Thewlis J, Agar A W, et al. An improved scanning electron microscope for opaque specimens[J]. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers-London, 1953(100): 245-259.
- [28] 王黎明. 四氧化三钴纳米材料的制备及其电化学性能研究[D]. 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 2013,(06):-
- [29] Rodriguez M A, Bell N S, Griego J J M, et al. In-situ monitoring of vanadium dioxide formation using high-temperature XRD[J]. Powder Diffraction, 2014(29): 97-101.
- [30] 朱永法. 纳米材料的表征与测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [31] 李帅鲜, 高启楠. 激光拉曼光谱的发展历史、原理以及在催化领域的应用[J]. 科技资讯, 2008,(18): 212-213.
- [32] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquilla. Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974(26): 163-166.
- [33] Aspnes D E. Optical-properties of thin-films[J]. Thin Solid Films, 1982(89): 249-262.
- [34] Hoffman R L, ZnO-based transparent thin-film transistors[J]. Applied Physics Letters, 2003(82).
- [35] Marqusee J A, Ross J. Theory of oswald ripening - competitive growth and its dependence on volume fraction[J]. J. Chem. Phys., 1984(80): 536-543.
- [36] Li J, Zeng H C. Hollowing Sn-doped TiO₂ nanospheres via Ostwald ripening[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007(129): 15839-15847.
- [37] Liu B, Zeng H C. Symmetric and asymmetric Ostwald ripening in the fabrication of homogeneous core-shell semiconductors[J]. Small, 2005(1): 566-571.
- [38] 赵嘉学, 童洪辉. 磁控溅射原理的深入探讨[J]. 真空, 2004, 41(4): 74-79.
- [39] Isomaki I., Hamalainen M., Gierlotka W., Onderka B., Fitzner K.: Thermodynamic evaluation of the In-Sn-O system. Journal of Alloys and Compounds 422 (2006) 173-177