



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102730624 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201210209387. 2

(22) 申请日 2012. 06. 25

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

(72) 发明人 张冬仙 王旭龙琦 章海军 谷铖
马毅 毕然

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

B81B 7/02 (2006. 01)

B81B 7/04 (2006. 01)

B81C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011/055566 A1, 2011. 05. 12,

US 4935935 A, 1990. 06. 19,

US 3827002 A, 1974. 07. 30,

JP 4920996 B2, 2012. 04. 18,

CN 101048881 A, 2007. 10. 03,

CN 202657950 U, 2013. 01. 09,

王旭龙琦等. “基于多孔氧化铝和单原子沉积
技术的颜色调控方法研究”. 《物理学报》. 2011,
第 60 卷 (第 5 期),

审查员 郭研岐

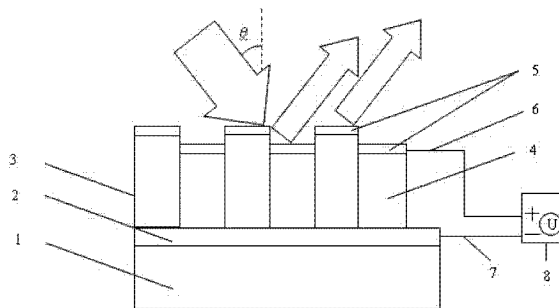
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种实时颜色动态调控微器件及其制备和调
控方法

(57) 摘要

本发明公开了一种实时颜色动态调控微器件
及其制备和调控方法。利用同步辐射光源在铂层
上制备高深宽比的 PMMA 二维微结构阵列, 利用直
流磁控溅射在微结构内部沉积锆钛酸铅薄膜层,
在微结构的顶部沉积高反射率纳米金属铬层, 形
成有高度差的上下两层反射层, 通过改变铂、铬之
间的电压, 实时控制两反射层之间的高度差, 使器
件在自然光条件下呈现出不同的颜色, 实现颜色
的动态调控。本发明突破了传统微结构阵列深度
方向尺寸固定的限制, 利用压电薄膜材料的逆压
电效应, 只需改变外部电压, 即可实时控制微结构
的深度变化, 从而实现无颜料多种色彩的实时动
态调控, 符合绿色环保的主题, 可望在光学、材料
学及印刷业、建筑业等领域获得广泛应用。



1. 一种实时颜色动态调控微器件,其特征在于包括钛基片(1)、铂层(2)、聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)、锆钛酸铅薄膜层(4)、铬纳米层(5)、正电极(6)、负电极(7)、控制电源(8);钛基片(1)上溅射铂层(2);铂层(2)上用同步辐射光源制备聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3);在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)内磁控溅射锆钛酸铅薄膜层(4);在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)和锆钛酸铅薄膜层(4)的上面溅射铬纳米层(5);正电极(6)和负电极(7)分别从铬纳米层(5)和铂层(2)中引出并和控制电源(8)相连;随着控制电源(8)输出的电压变化,锆钛酸铅薄膜层(4)的厚度改变,从聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)上表面和锆钛酸铅薄膜层(4)上表面出来的两束光的光程差发生变化,从而引起颜色的改变。

2. 一种如权利要求 1 所述实时颜色动态调控微器件的制备方法,其特征在于它的步骤如下:

1) 选用钛基片(1)做衬底,采用直流磁控溅射方法在平整的钛基片(1)上沉积 0.3um 的铂层(2)作为锆钛酸铅的底电极,引出一电极作为负电极(7);

2) 在铂层(2)表面附上厚度为 10um 的垫环,倒入有 6 mg 过氧化苯甲酰引发剂的聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯混合溶液中,聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯的重量比为 3:7,并用盖板将混合溶液盖住,加重锤压住,放入烘箱内加热,慢慢加热到 100℃,保持 5 小时以上,使聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯在引发剂的作用下交联和固化,待充分交联后,再将温度缓慢降到室温,将重锤和盖板取下,获得粘附在表面镀铂的钛基片(1)的厚度为 10um 的聚甲基丙烯酸甲酯光刻胶;

3) 随后利用同步辐射光源进行 X 射线光刻,其中掩模板为大小 20mm×20mm,周期为 6um 的棋盘式结构,得到深宽比为 10:3 的聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3);

4) 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)上,使用原有的掩模板并利用 AZ 胶光刻工艺,使沉积在阵列表面的光刻胶曝光,进而用显影液去除沉积在阵列底部的光刻胶;

5) 在不洗去曝光的光刻胶的情况下,再次采用直流磁控溅射方法,在二维微结构阵列上沉积 9.5um 的锆钛酸铅薄膜层(4),靶材按 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 的配方,选用分析纯 PbO , ZrO_2 , TiO_2 为原料,其中 PbO 过量 20%,经球磨混合、压块,在 800℃ 温度下预烧 2 h,然后再粉碎,长时间球磨,掺入聚乙烯醇后冷压成形,在 1200℃ 温度下烧结 2 h 制成陶瓷块状靶,溅射完成后,在 600~700℃ 的高温下迅速退火 20min,退火后用洗胶液浸泡器件,并外加超声去除微结构阵列表面那层底部带有曝光光刻胶的锆钛酸铅膜,从而形成高度差为 500nm 的上下两层反射层,上层反射层为聚甲基丙烯酸甲酯,下层反射层为锆钛酸铅;

6) 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列(3)上表面溅射一层 10nm 厚的高反射率铬纳米层(5)以均衡两反射层的光反射量,并从铬层中引出一电极作为正电极(6)。

一种实时颜色动态调控微器件及其制备和调控方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种实时颜色动态调控微器件及其制备和调控方法。

背景技术

[0002] 为了突破彩色颜料的应用局限,无颜料的色彩调控技术受到了人们的广泛关注,近几年来飞速发展,原理也多种多样。随着微结构,特别是微纳米有序阵列材料的制备工艺日趋成熟,加之其在光学、电学、磁学和力学等方面所展现的独特功能,利用微结构实现色彩调控已成为无颜料色彩调控技术的主流方案。目前,利用微结构实现色彩调控的研究有很多,但在非溶液情况下,由于微结构阵列尺寸不可变,一种尺寸的微结构阵列只能对应一种特定的颜色,要实现多种颜色,必须重复不同尺寸的微结构的加工。这不仅增加了色彩实现的复杂程度,更大大限制了应用领域的范围。锆钛酸铅(PZT)是一种性能优良的压电材料,具有较好的铁电、压电、热释电、声光性能,被广泛应用于非挥发性铁电存储器、微传感器、微执行器、微压电超声成像换能器等方面。作为微传感器或微执行器,PZT 压电薄膜材料以逆压电效应为驱动力,被广泛使用在其明显的优势就在于它的高输出能量密度,即在驱动电压不是很高时,就可以得到较大的功率输出。但对于纳米级尺寸来说,PZT 的形变量微乎其微,直接使用锆钛酸铅材料制备微结构意义并不大。

[0003] 为此,将微纳米结构阵列制备技术和压电材料薄膜制备技术结合起来,在具有较高深宽比的微结构阵列中填充一定厚度的压电材料薄膜。由预期的一种或是几种调控颜色在色品图上所对应的波长,根据模拟结构,分别计算得到与颜色相对应的所需的光程差,进而确定压电薄膜的上表面和微结构上表面之间的距离,通过控制电压薄膜两端电极之间的外部电压,精确调节压电薄膜的伸长量,实现微结构阵列在尺寸上的实时变换,从而完成色彩的动态调控。该技术方法新颖,颜色调控操作性强,有望在不断发展的信息时代,成为制备信息显示和光传输中光学及光电元件的又一新的途径。为我国国民经济和社会发展、科学技术及国防等领域做出贡献。

发明内容

[0004] 本发明的目的是填补现有技术的空缺,提供一种实时颜色动态调控微器件及其方法。

[0005] 实时颜色动态调控微器件包括钛基片、铂层、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微结构阵列、锆钛酸铅薄膜层、铬纳米层、正电极、负电极、控制电源;钛基片上溅射铂层;铂层上用同步辐射光源制备聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列;在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列内磁控溅射锆钛酸铅薄膜层;在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列和锆钛酸铅薄膜层的上面溅射铬纳米层;正电极和负电极分别从铬纳米层和铂层中引出并和控制电源相连;随着控制电源输出的电压变化,锆钛酸铅薄膜层的厚度改变,从聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列上表面和锆钛酸铅薄膜层上表面出来的两束光的光程差发生变化,从而引起颜色的改变。

[0006] 实时颜色动态调控微器件的制备方法的步骤如下:

[0007] 1) 选用钛基片做衬底,采用直流磁控溅射方法在平整的钛基片上沉积 0.3um 的铂层作为锆钛酸铅的底电极,引出一电极作为负电极;

[0008] 2) 在铂层表面附上厚度为 10um 的垫环,倒入有 6 mg 过氧化苯甲酰引发剂的聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯混合溶液中,聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯的重量比为 3:7,并用盖板将混合溶液盖住,加重锤压住,放入烘箱内加热,慢慢加热到 100℃,保持 5 小时以上,使聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯在引发剂的作用下交联和固化,待充分交联后,再将温度缓慢降到室温,将重锤和压板取下,获得粘附在表面镀铂的钛基片的厚度为 10um 的聚甲基丙烯酸甲酯光刻胶;

[0009] 3) 随后利用同步辐射光源进行 X 射线光刻,其中掩膜板为大小 20mm×20mm,周期为 6um 的棋盘式结构,得到深宽比为 10:3 的聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列;

[0010] 4) 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列上,使用原有的掩膜板并利用 AZ 胶光刻工艺,使沉积在阵列表面的光刻胶曝光,进而用显影液去除沉积在阵列底部的光刻胶;

[0011] 5) 在不洗去曝光的光刻胶的情况下,再次采用直流磁控溅射方法,在二维微结构阵列上沉积 9.5um 的锆钛酸铅薄膜层,靶材按 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 的配方,选用分析纯 PbO , ZrO_2 , TiO_2 为原料,其中 PbO 过量 20%,经球磨混合、压块,在 800℃ 温度下预烧 2 h,然后再粉碎,长时间球磨,掺入聚乙烯醇后冷压成形,在 1200℃ 温度下烧结 2 h 制成陶瓷块状靶,溅射完成后,在 600~700℃ 的高温下迅速退火 20min,退火后用洗胶液浸泡器件,并外加超声去除微结构阵列表面那层底部带有曝光光刻胶的锆钛酸铅膜,从而形成高度差为 500nm 的上下两层反射层,上层反射层为聚甲基丙烯酸甲酯,下层反射层为锆钛酸铅;

[0012] 6) 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列上表面溅射一层 10nm 厚的高反射率铬纳米层以均衡两反射层的光反射量,并从铬层中引出一电极作为正电极。

[0013] 实时颜色动态调控方法是:首先由预期的一种或是几种调控颜色在色品图上所对应的波长进行结构模拟,结合逆压电效应、布拉格反射条件和 Maxwell-Garnett 理论,计算得到与之对应的聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列上表面和锆钛酸铅薄膜层上表面的高度差,进而得到这预期的一种或几种调控颜色所需要的外界控制电压,从而通过改变外加电压,实现颜色的实时动态控制。

[0014] 本发明结合了同步辐射微结构阵列加工技术和压电材料薄膜制备技术,其优点在于通过巧妙的结构设计,利用压电薄膜材料的逆压电效应,不再通过控制加工过程中工艺本身的参数,而是转为改变加工后的外部电压,实现了微结构阵列在深度方向上的实时控制,突破了传统微结构阵列深度方向尺寸固定的限制,结合布拉格反射和 Maxwell-Garnett 理论,提出了系统完整的无颜料的颜色调控方案,实现了多种色彩的实时动态调控。该方法有望成为制备信息显示和光传输中光学及光电元件的又一新的途径,并在激光器、集成光路、光通信、光学互连、光计算、光学信息处理等相关仪器中的微器件加工中发挥重大作用。

附图说明

[0015] 图 1 可实时动态调控颜色的微器件结构图;

[0016] 图 2 采用同步辐射微结构阵列制备技术和压电材料薄膜加工技术制备微器件的流程图;

[0017] 图 3 实时动态调控颜色方法说明图;

[0018] 图中：钛基片 1、铂层 2、PMMA 微结构阵列 3、锆钛酸铅薄膜层 4、铬纳米层 5、正电极 6、负电极 7、控制电源 8。

具体实施方式

[0019] 本发明结合了微结构阵列加工技术和压电材料薄膜制备技术，制备了一个可通过改变外部控制电压实时调节深度方向尺寸的二维微结构阵列器件，同时根据预期的调控色在色品图上对应的波长，结合逆压电效应、布拉格反射理论和 Maxwell-Garnett 理论，通过计算，将预期的某种或多种调控色与所需外部电压相互对应起来，从而通过改变外加电压，实现颜色的实时动态控制。

[0020] 如图 1 所示，实时颜色动态调控微器件包括钛基片 1、铂层 2、聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3、锆钛酸铅薄膜层 4、铬纳米层 5、正电极 6、负电极 7、控制电源 8；钛基片 1 上溅射铂层 2；铂层 2 上用同步辐射光源制备聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3；在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 内磁控溅射锆钛酸铅薄膜层 4；在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 和锆钛酸铅薄膜层 4 的上面溅射铬纳米层 5；正电极 6 和负电极 7 分别从铬纳米层 5 和铂层 2 中引出并和控制电源 8 相连；随着控制电源 8 输出的电压变化，锆钛酸铅薄膜层 4 的厚度改变，从聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 上表面和锆钛酸铅薄膜层 4 上表面出来的两束光的光程差发生变化，从而引起颜色的改变。

[0021] 图 2 所示为采用同步辐射微结构阵列制备技术和压电材料薄膜加工技术，制备实时颜色动态调控微器件的流程，其具体步骤如下：

[0022] 1) 选用钛基片 1 做衬底，采用直流磁控溅射方法在平整的钛基片 1 上沉积 0.3um 的铂层 2 作为锆钛酸铅的底电极，引出一电极作为负电极 7；

[0023] 2) 在铂层 2 表面附上厚度为 10um 的垫环，倒入有 6 mg 过氧化苯甲酰引发剂的聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯混合溶液中，聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯的重量比为 3:7，并用盖板将混合溶液盖住，加重锤压住，放入烘箱内加热，慢慢加热到 100℃，保持 5 小时以上，使聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯在引发剂的作用下交联和固化，待充分交联后，再将温度缓慢降到室温，将重锤和压板取下，获得粘附在表面镀铂的钛基片 1 的厚度为 10um 的聚甲基丙烯酸甲酯光刻胶；

[0024] 3) 随后采用同步辐射光源进行 X 射线光刻，其中掩膜板为大小 20mm×20mm，周期为 6um 的棋盘式结构，得到深宽比为 10:3 的聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3；

[0025] 4) 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 上，使用原有的掩膜板并利用 AZ 胶光刻工艺，使沉积在阵列表面的光刻胶曝光，进而用显影液去除沉积在阵列底部的光刻胶；

[0026] 5) 在不洗去曝光的光刻胶的情况下，再次采用直流磁控溅射方法，在二维微结构阵列上沉积 9.5um 的锆钛酸铅薄膜层 4，靶材按 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 的配方，选用分析纯 PbO ， ZrO_2 ， TiO_2 为原料，其中 PbO 过量 20%，经球磨混合、压块，在 800℃ 温度下预烧 2 h，然后再粉碎，长时间球磨，掺入聚乙烯醇后冷压成形，在 1200℃ 温度下烧结 2 h 制成陶瓷块状靶，溅射完成后，在 600~700℃ 的高温下迅速退火 20min，退火后用洗胶液浸泡器件，并外加超声去除微结构阵列表面那层底部带有曝光光刻胶的锆钛酸铅膜，从而形成高度差为 500nm 的上下两层反射层，上层反射层为聚甲基丙烯酸甲酯，下层反射层为锆钛酸铅；

[0027] 6 在聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 上表面溅射一层 10nm 厚的高反射率铬纳米层

5 以均衡两反射层的光反射量,并从铬层中引出一电极作为正电极 6。

[0028] 实时颜色动态调控方法是:首先由预期的一种或是几种调控颜色在色品图上所对应的波长进行结构模拟,结合逆压电效应、布拉格反射条件和 Maxwell-Garnett 理论,计算得到与之对应的聚甲基丙烯酸甲酯微结构阵列 3 上表面和铅钛酸铅薄膜层 4 上表面的高度差,进而得到这预期的一种或几种调控颜色所需要的外界控制电压,从而通过改变外加电压,实现颜色的实时动态控制。

[0029] 图 3 所示为实时动态调控颜色的示意图。由预期调控色在色品图上所对应的波长,根据模拟结构,如图 1 所示,计算得到与之对应的上下两个表面的高度差。计算公式如下:

$$[0030] \quad 2nd\cos\theta = m\lambda \quad (1)$$

[0031] n 为镀膜膜层与多孔结构膜系的有效折射率, d 为孔深(即上下两个表面的高度差), θ 为入射角, λ 为波长, m 为整数;对于压电材料,加电压后的形变量有以下计算公式:

$$[0032] \quad \Delta t = d_{33} \times U \quad (2)$$

[0033] Δt 为压电材料加电压后在极化方向上的形变量, d_{33} 为逆压电常数, U 为在极化方向上所加的电压,因此上下两个表面的高度差为

$$[0034] \quad d = 500 - \Delta t \quad (3)$$

[0035] 根据上面所列公式可以计算出预期的一种或几种调控颜色所需的外界控制电压,从而通过改变铂、铬之间的电压,控制 PZT 的伸长量,实时调整微结构阵列在深度方向上的尺寸,从而使器件在自然光条件下呈现出不同的颜色,实现基于同步辐射微结构加工技术和压电材料薄膜制备技术的颜色动态调控。

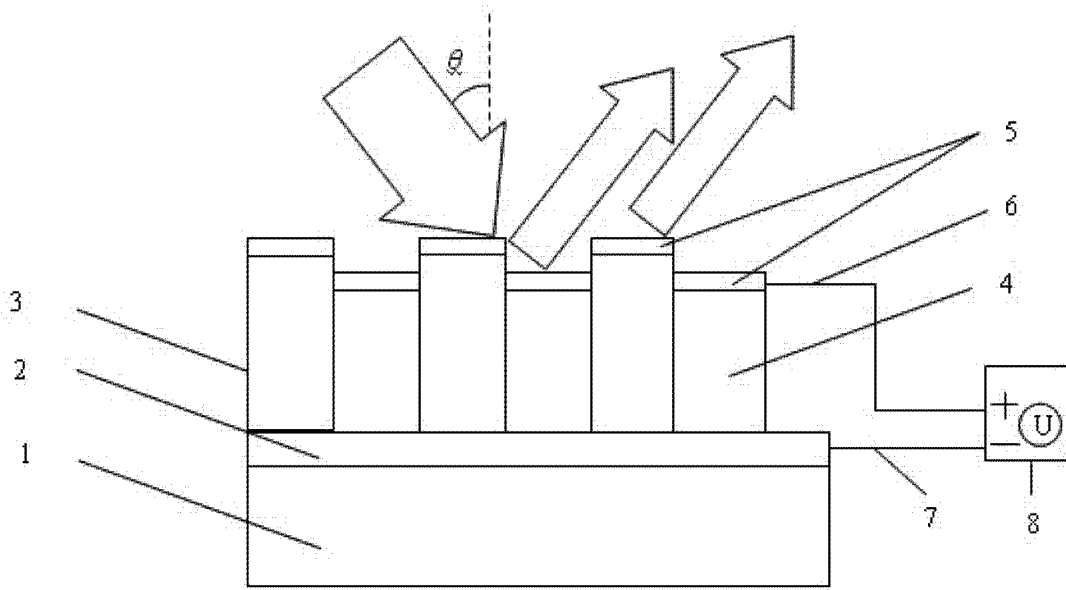


图 1

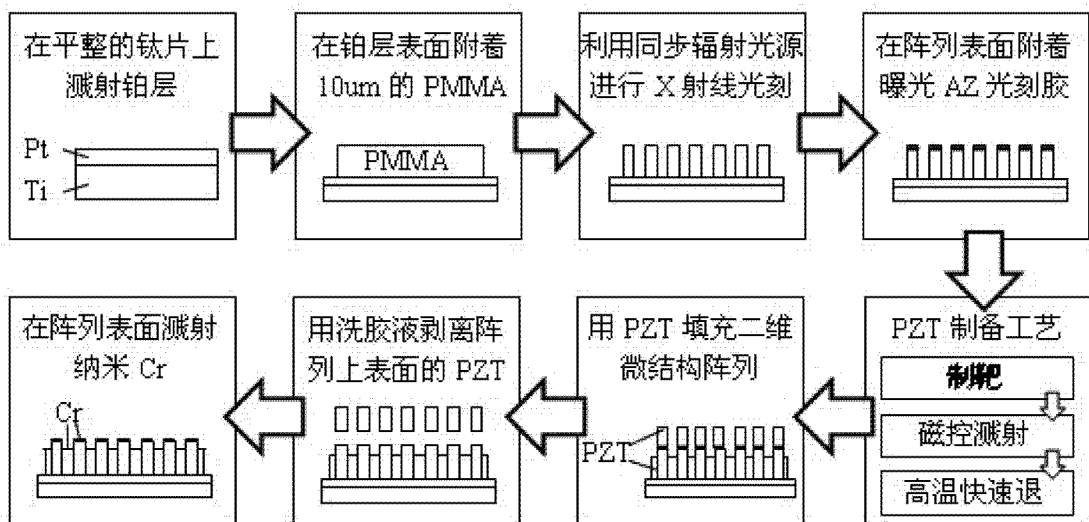


图 2

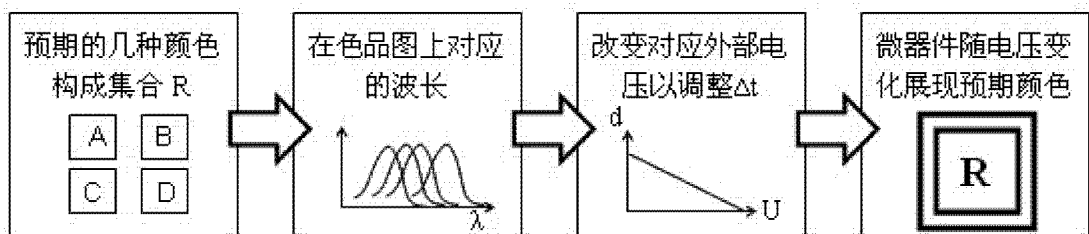


图 3