

飞秒激光直写制备内嵌微透镜、能源器件 及生物传感器的研究进展

周伟平¹, 王树同^{2,3}, 于泳超², 郑崇^{1,2,4}, 李若舟², 侯婷琬¹, 白石¹,
马德龙¹, 冯国英³, 胡安明^{1,2}

¹北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124;

²田纳西大学机械航空与生物医疗工程系, 田纳西州 诺克斯维尔 37996 美国;

³四川大学电子信息学院激光微纳工程研究所, 四川 成都 610064;

⁴光学辐射重点实验室, 北京 100854

摘要 飞秒激光具有超短脉宽和极高峰值强度,已广泛应用于精细加工与微纳制造领域。目前,激光直写技术用于柔性器件的制备受到极大的关注。综述了激光直写技术的四个研究方向:1)激光直写微透镜用于广角成像;2)激光制备纳米金/还原氧化石墨烯超级电容器;3)聚酰亚胺基体上多层超级电容器的制备;4)电容生物传感器的激光制备。同时介绍了本课题组开展的相关研究工作,可为激光直写制备微纳结构器件的研究与应用及未来发展方向提供参考。

关键词 激光制造;激光直写;飞秒激光;微透镜;超级电容器;柔性传感器

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0102002

Research Progress in Fabrication of Embedded Microball Lenses, Energy Devices and Biosensors by Femtosecond Laser Direct Writing

Zhou Weiping¹, Wang Shutong^{2,3}, Yu Yongchao², Zheng Chong^{1,2,4}, Li Ruozhou²,
Hou Tingxiu¹, Bai Shi¹, Ma Delong¹, Feng Guoying³, Hu Anming^{1,2}

¹Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

²Department of Mechanical, Aerospace and Biomedical Engineering, University of
Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA;

³Institute of Laser & Micro/Nano Engineering, College of Electronics and Information Engineering,
Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China;

⁴Science and Technology on Optical Radiation Laboratory, Beijing, 100854, China

Abstract Femtosecond laser has been widely used in elaborate processing and micro/nano manufacturing field due to its ultrashort pulse width and extremely high peak intensity. At present, the fabrication of flexible devices by laser direct writing has attracted much attention. The following four research directions based on laser direct writing technology are reviewed: 1) laser direct writing microball lens for wide angle imaging; 2) laser fabrication of Au/reduced graphene oxide micro supercapacitor; 3) preparation of multilayer supercapacitor on polyimide substrate;

收稿日期: 2016-08-03; 收到修改稿日期: 2016-09-15

基金项目: 美国田纳西大学科研启动基金、北京市重点项目(KZ20141000500)、国家自然科学基金面上项目(51575016)、中国国家留学基金委项目(201506240097)、美国能源部橡树岭国家实验室合作基金(R011373616)

作者简介: 周伟平(1987—),男,博士研究生,主要从事激光微纳加工与制造方面的研究。

E-mail: chinaweiping@163.com

导师简介: 胡安明(1968—),男,博士,教授,主要从事激光微纳加工与制造方面的研究。

E-mail: anminghu@bjut.edu.cn(通信联系人)

4) laser fabrication of capacitive biosensor. Relevant research work of our group is introduced at the same time. This paper provides a reference for the research, application and future direction of the micro/nano device fabrication by laser direct writing.

Key words laser manufacturing; laser direct writing; femtosecond laser; microball lenses; supercapacitors; flexible sensors

OCIS codes 140.3390; 140.7090; 130.6010

1 引 言

飞秒激光具有独特的超短脉宽和高峰值强度的特点^[1],在激光加工制造领域具有广泛的应用,目前已经应用于金属、半导体、有机物等材料的加工^[2-4]。飞秒激光热效应低,脉冲极短,聚焦后的光束可以在超短的时间范围和极小的空间范围内对物质进行加工;同时能保证对周围环境有极小的热影响,从而实现无污染高精度加工^[5]。飞秒激光的激光强度呈高斯分布,通过聚焦可以使激光只在焦点处很小区域内刚好达到多光子吸收阈值,利用此特点可以突破衍射极限实现纳米尺度的加工^[6]。日本大阪大学 Kawata 等^[7]利用飞秒激光首次突破衍射极限加工制备出 120 nm 分辨率的三维纳米牛,并证明飞秒激光可以用于复杂结构的加工。随后世界上各个科研单位相继开展了该方面的工作。飞秒激光也被用于电极等结构器件的制备^[8],并朝着三维加工制备方向发展^[9]。目前,激光直写柔性器件的制备受到极大的关注,如用于可穿戴器件、可拉伸传感器件及储能器件的加工与制备^[10]。相比传统的光刻技术、丝网印刷、压印技术、喷墨打印等,激光直写技术具有方便、高精度、快捷等特点,特别适用于廉价的柔性电子产品的制备^[7,11]。

本文综述了飞秒激光制备微纳器件所取得的研究进展及本课题组开展的相关工作。首先介绍利用激光直写技术在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体上制备微透镜用于广角成像的技术;进而对激光直写在纸基上制备高性能金/还原氧化石墨烯(Au/rGO)超级电容器进行阐述;同时介绍在聚酰亚胺(PI)基体上制备柔性超级电容器的技术;接下来聚焦于界面电容传感器的制备以及双酚 A(BPA)的检测。最后,总结了二维及三维材料加工的发展趋势及应用前景。

2 飞秒激光直写系统

图 1 为飞秒激光直写加工系统的示意图。该系统主要包括激光光源、光束控制及整形系统、用于激光聚焦的显微镜物镜以及一套由计算机控制的高精度三维加工平台。飞秒脉冲由一套光纤飞秒激光系统发出(Calmar Laser 公司),该激光光束质量因子 $M^2 < 1.2$,激光中心波长为 1030 nm,脉宽为 400 fs,重复频率为 120 kHz~1 MHz 可调,最大平均功率为 2.5 W。该系统配备 CCD 摄像机及功率计用于加工过程的实时监控以及观察激光能量变动。该系统加工平台分辨率为 500 nm 并由计算机控制,所有的装置放置于空气环境中。该系统中的关键光学元件是显微镜物镜,它决定了聚焦光斑的大小及所能加工的分辨率,即最小加工精度;另一个重要的器件是用于外部调控激光能量的衰减器,该器件能确保飞秒激光的输出能量恒定,从而保证加工过程的稳定性。激光能量的调控是通过偏振片前面的中性密度可变滤波器或者半波片来实现的。

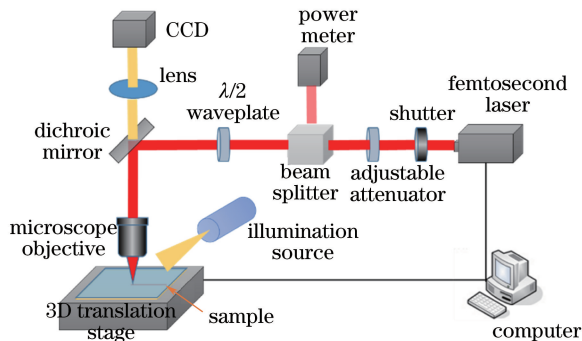


图 1 飞秒激光直写加工系统的示意图

Fig. 1 Schematic of the femtosecond laser direct writing system

3 用于广角成像的微透镜的制备

微透镜的发展起源可追溯到 17 世纪^[12],然而直到 19 世纪 80 年代随着微纳加工技术的发展,微透镜才有了实际的发展应用^[13-14]。微透镜阵列被用于发光二极管(LED)和 CCD 光耦合效率提升^[15-16]、并联微制造^[17]、光束整形^[18]、微机电系统(MEMS)^[19]、生物化学系统^[20]、广角和立体成像^[21-22]等。最近几十年,出现了很多微透镜的制造技术,比如热回流^[23]、喷墨打印^[24]、热压成型^[25]、激光辅助湿法刻蚀^[26]、模板辅助外延生长^[27-28]等。这些方法虽然也都朝着更高效率、更低成本、更好产品性能方向发展,但是都存在一定的不足之处。例如热回流方法虽然能制备高重复性和优良光学性能的微透镜,但是成本比较高,在制备特定的微透镜时比较费时;激光刻蚀在制备定制化样品时比较方便,但是烧蚀获得的光学性能不够理想。而且这些加工方法都是在基体表面加工,不能在基体内部制备微透镜结构。近年来受到广泛关注的飞秒激光内加工技术则被认为是解决这一问题的有效途径。根据现有报道,目前能够采用三维加工方法在透明电介质材料内部制备内嵌式透镜的技术主要分为两种:1)在光敏玻璃内部首先用飞秒激光直写待腐蚀的三维结构,此后再经后续的热处理和化学腐蚀过程即可在光敏玻璃基底上获得微透镜结构^[29-30];2)首先在光敏玻璃内部通过上述“扫描+热处理+腐蚀”的办法制备一个中空微通道,此后向通道内部注入光敏胶并利用飞秒激光双光子聚合技术在通道底部待加工位置直写光学微透镜的三维结构^[31]。同时也有研究者发展了在块体材料内部制备微透镜的技术,比如 Cheng 等^[29]和 Lin 等^[30]首先利用飞秒激光在光敏玻璃内部直写,然后再利用氢氟酸化学刻蚀制备微透镜;Wang 等^[32]也在光敏玻璃内部利用化学刻蚀的方法制备了光系统。但是这些方法都是在成本比较高的光敏玻璃内部制备微透镜系统,而不是在较为经济的塑料基体内制备微透镜系统^[21]。

目前,利用飞秒激光在 PMMA 塑料基体内部成功制备了两种微透镜,凸微透镜(VMBL)和凹微透镜(CMBL),如图 2 所示^[33]。所使用的激光重复频率为 120 kHz,辐照时间为 5 s。显微镜物镜的放大倍率为 50 倍。其具体加工过程如下:1)PMMA 基体放置于三维加工平台之上,该三维平台固定在倒置显微镜的物镜上方。2)通过调节物镜(50×/NA=0.6)与基体的距离使重复频率为 120 kHz 的飞秒激光光束聚焦于 PMMA 内部。利用中性密度镜调节激光能量,可以加工出不同类型的微透镜。比如利用 90 mW 的平均功率辐照 5 s 后,激光聚焦的焦点处产生空气压缩 PMMA 致使其附近折射率略大于 PMMA 基体,该区域同所产生的空腔就形成了一个 VMBL。当激光功率增大到 400 mW~1.5 W 时,激光辐照区域的空心球体明显增大,此时,其周围区域的折射率略低于其基体材料,该区域同所产生的空腔就形成了一个 CMBL^[34]。

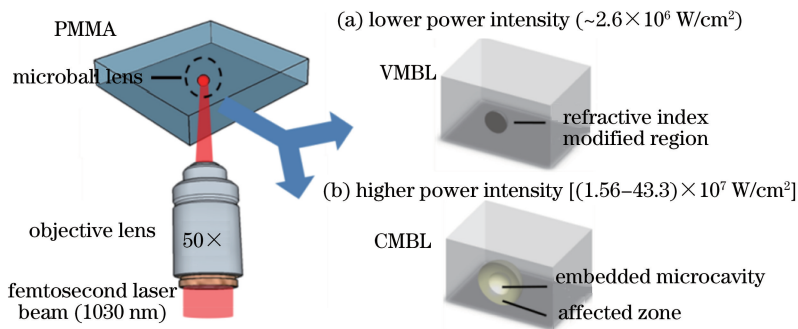


图 2 制备不同类型内嵌式微透镜的实验示意图。(a) 低强度激光条件下,形成 VMBL; (b) 高功率激光条件下,形成 CMBL

Fig. 2 Schematic of the fabrication of different types of embedded micro lenses. (a) VMBL obtained under a lower power intensity; (b) CMBL obtained under a higher power intensity

图 3(a)所示为 CMBL 直径随激光功率的变化曲线,插图为 CMBL 在不同功率强度下呈现的不同形貌。此种变化产生的原理是激光加热产生热积累,PMMA 分子链会发生断链,解聚成小分子气体,产生的气体通过 Marangoni 传送作用使加工区域形成球状空腔结构,周围的壳层结构受到气体的挤压而使其折射率改变。当激光停止作用后逐渐冷却至室温形成稳定结构。图 3(b)所示为 VMBL 透镜以及成像尺寸随冷却时间的变化曲线,插图分别是冷却时间为 0 min 和 80 min 时的图像。

为了验证微透镜的光学特征,设计了一套由内嵌微透镜和显微物镜组成的望远显微成像系统,如图 4 (a)所示。图 4(b)表示 VMBL 作为望远镜系统中的前置镜,可以清晰地记录掩模的形状和细节。然而通过

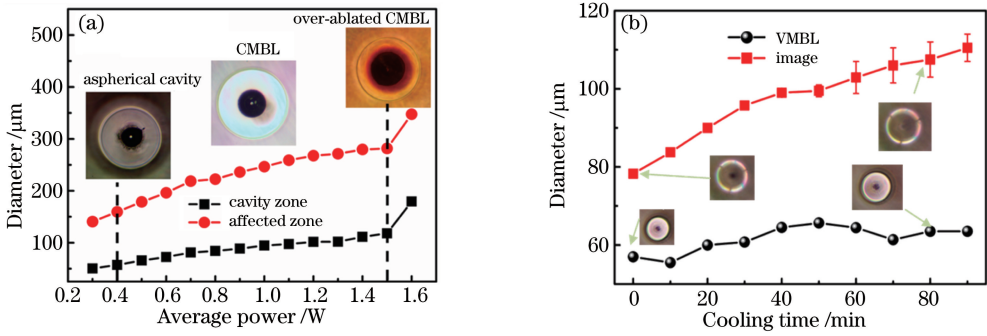


图 3 (a) CMBL 直径随平均激光功率的变化曲线, 插图为不同激光功率强度时呈现不同形貌的 CMBL;
 (b) VMBL 透镜以及成像尺寸随冷却时间的变化曲线, 插图分别是冷却时间为 0 min 和 80 min 时的图像
 Fig. 3 (a) CMBL diameter versus the average laser power. Inserts are the CMBLs under different laser power;
 (b) VMBL and its image size versus the cooling time. Inserts are the images when the cooling time is 0 min and 80 min

CMBL 进行成像时, 掩模的图像变得很小且很模糊, 如图 4(c) 所示。这个结果表明由 VMBL 构成的微望远镜系统具有高的分辨率, 但视角较小; 而 CMBL 可以提供接近于 350° 的视角范围。图 4(d) 展示了由微球凹透镜系统在 CCD 中的超广角成像实验结果, 其中 A~G 为光源。这个成像实验表明, 飞秒激光制备的 VMBL 和 CMBL 具有优良的光学性质以及很大的潜在应用价值。

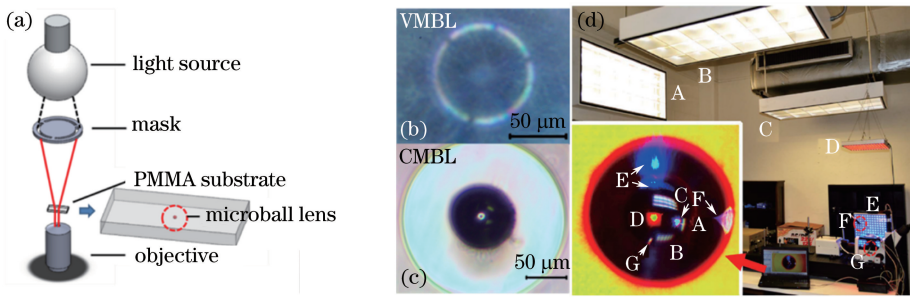


图 4 (a) 微球透镜和显微物镜组成的微望远镜系统; (b) VMBL 作为前置透镜拍摄的掩模图像;
 (c) CMBL 作为前置透镜拍摄的掩模图像; (d) 超广角成像实验

Fig. 4 (a) Micro-telescope system composed of micro lens and microscopic objective; (b) mask image taken as VMBL is the front lens; (c) mask image taken as CMBL is the front lens; (d) super-wide-angle imaging experiment

4 高性能金/还原氧化石墨烯超级电容器

随着可穿戴电子产品的快速发展, 柔性基体上整合储能设备的需求越来越大。超级电容器由于介于电池和传统电容器之间, 具有较好的能量密度和功率密度而受到极大的关注, 并广泛应用在便携式电子产品与仪器中的能量供给。超级电容器具有比电池更高的充放电速率, 但是其活性表面积和电极导电率较低使其储能密度较低。研究表明利用碳纳米管^[35]和石墨烯^[36-37]等材料能制备出高储能密度并且同时具有较高电导率的产品。在这些材料中, 利用石墨烯材料制造超级电容器是能源领域重要的研究方向之一。石墨烯拥有异常高的导电性和大的表面积, 良好的机械强度和电学性能, 在能量储存和释放的过程中展示出异常优异的性能, 被看作是作为电极的理想材料。在各种超级电容的制备技术中, 激光直写技术由于具有简单、快速的优势得到人们的广泛关注。

Gao 等^[38]报道了利用激光还原直写技术成功制备出还原氧化石墨烯微超级电容器。该技术利用商用 CO_2 激光打印机扫描氧化石墨烯薄膜, 经过扫描的氧化石墨烯(GO)被还原成为还原氧化石墨烯(rGO), 成为超级电容电极。同时, 未还原的超级氧化石墨烯可作为电解液, 与 rGO 电极一起组成超级电容结构。实验展示了共面及三明治结构的超级电容。相比三明治结构, 基于共面结构的超级电容表现出最高的比电容。其面电容达到约 0.51 mF/cm^2 , 对应体电容约为 3.1 F/cm^3 。该研究作为超级电容的快速制备提供了新思路。El-Kady 等^[39]随后报道了利用 DVD 光驱中激光还原制备了 rGO 微超级电容器, 并且他们的研究使其

储能性能得到进一步的增强^[29]。在他们的研究中,DVD光驱作为超级电容的打印设备。GO的分散液被均匀涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜衬底,待其干燥后贴在光盘表面。DVD光驱中波长为788 nm的红外激光可对GO薄膜进行有效还原,进而在石墨烯薄膜上形成需要的电极图形。同时,rGO的电导率可以通过改变激光强度以及激光打印次数来精确调节。激光直写技术可较好地实现氧化石墨烯的还原和剥离,并阻止了还原氧化石墨烯的凝聚。经过激光扫描之后,rGO电极的电导率高达1738 S/m,并且具有很大的比表面积(1520 m²/g),非常适合作为超级电容的电极使用。同时,激光直写制备的超级电容还具有强度高、柔韧性好等特点,在柔性电子领域具有一定的应用前景。在此,为了减小共面超级电容电阻,进一步提高超级电容的充放电性能,提出了一种高性能的利用激光原位直写制备还原氧化石墨烯和金(rGO/Au)电极微超级电容器的方法^[40]。

rGO/Au电极微超级电容器制备过程如下:0.375 mmol/L的氯金酸(HAuCl₄)溶于1 mL质量浓度为7.5 mg/mL氧化石墨烯溶液中,然后沉积于纸张表面,如图5(a)所示;利用长工作距离的20×物镜聚焦激光在其表面直写制备rGO/Au电极,如图5(b)所示;随后洗去多余未参与反应的HAuCl₄试剂,如图5(c)所示。制备的微超级电容器的电极宽度大约为140 μm,间距为60 μm,制备的电容器尺寸为6.9 mm×1.9 mm,图5(e)、(f)展示了所制备的电极形貌图。微结构研究表明这些金纳米颗粒连接形成三维导电网络^[4]。激光诱导的热烧蚀导致了金纳米颗粒连接^[41-42]。完成电容器直写后,将聚乙烯醇硫酸(PVA-H₂SO₄)溶胶电解质滴在电极表面上(含量为10 μL/cm²),如图5(d)所示,并静置过夜,等电解质均匀分布于电极表面后用于测试。同时研究了连续激光器直写以及只有氧化石墨烯电极材料的情况对电容器的特性影响。

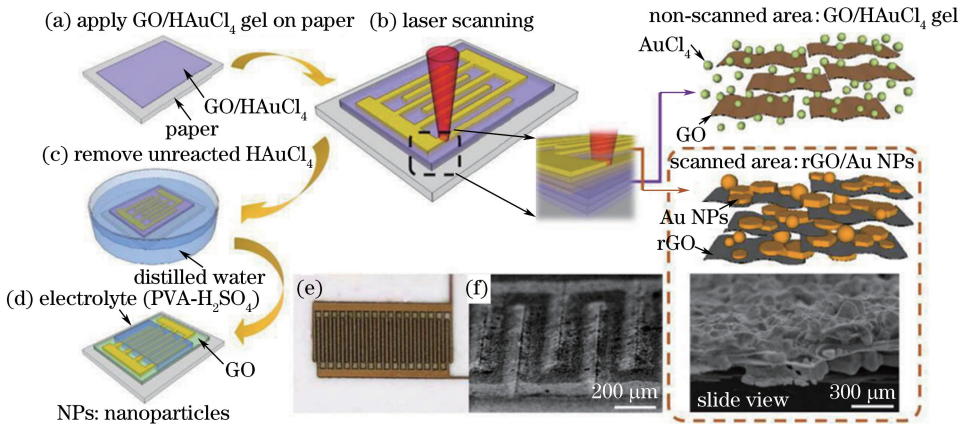


图5 (a)~(d) 飞秒激光直写 rGO/Au 超级电容器制备流程示意图; (e)~(f) 电容器的数码照片和扫描电子显微镜(SEM)照片

Fig. 5 (a)-(d) Schematic of the fabrication process of the rGO/Au super capacitor by femtosecond laser direct writing; (e)-(f) digital photo and scanning electron microscope (SEM) photo of the capacitor

利用循环伏安法测试了不同方法制备的 rGO/Au 超级电容器的性能,如图6(a)、(b)所示。通过实验测量得出,飞秒激光直写(FS)制备的 rGO/Au 超级电容器比 rGO 电容器具有更高的电荷转移率,并且飞秒激光所制备的电容器的电荷转移率高于连续激光(CW)所制备电容器的电荷转移率。当扫描速率较低时(1 V/s),所制备的电容器都具有良好的性能,但是飞秒激光直写制备的 rGO/Au FS 超级电容器性能最优。当扫描速率较高时(100 V/s),只有飞秒激光直写制备的 rGO/Au FS 超级电容器仍然保持良好的电容性能。图6(c)展示了 rGO/Au FS 和 rGO FS 超级电容器的恒流充放电曲线。从图中可以看出,rGO/Au FS 超级电容器几乎没有内阻。而 rGO FS 超级电容器仍有 0.1 V 的内阻变化。从图6(d)可看出 rGO/Au 超级电容器线性放电电流密度能达到 200 V/s。

不同超级电容器的面电容与扫描速率之间的关系曲线如图6(e)所示。其中 rGO FS 与 rGO CW 的变化接近,都是随着扫描速率升高而迅速下降;而 rGO/Au FS 与 rGO/Au CW 的面电容相对更高,当扫描速率从 0.1 V/s 增加到 1000 V/s 时,其面电容只相对下降了一个量级,其中 rGO/Au FS 下降最少。图6(f)、

(g)表示了这四种电容器的阻抗 Nyquist 曲线与 Bode 曲线, Z' 和 Z'' 分别表示电容器阻抗的实部和虚部。从图 6(g)中可以看出,在高频区域四种电容器的纯电容特性都表现相对明显,但在低频区域, rGO FS 与 rGO CW 的等效内阻很明显,都接近于 800Ω , rGO/Au FS 与 rGO/Au CW 的内阻下降非常明显,仍是 rGO/Au FS 表现最优,只有大约 10Ω 。图 6(f)的 Bode 曲线表现了四种电容器的频率响应,可以看出仍然是 rGO/Au FS 型电容器具有最低的响应频率,即最快的响应速度。

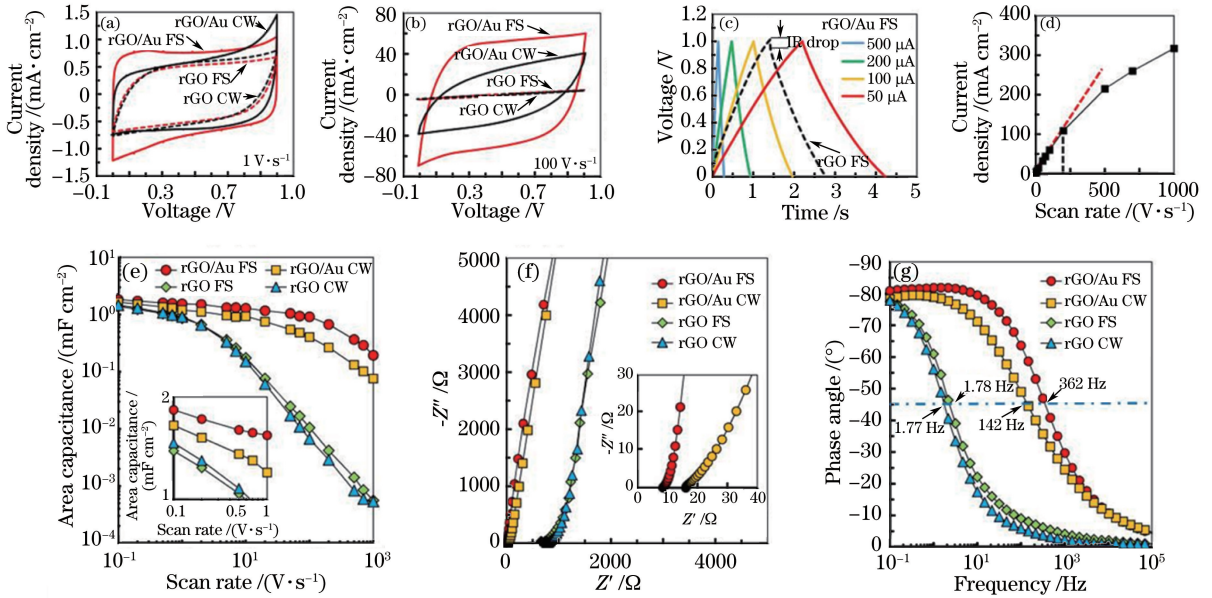


图 6 飞秒激光和连续激光直写制备的 rGO/Au 和 rGO 电容器的特性比较。(a)(b)扫描速率分别为 $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的恒电压测试曲线; (c) 实线表示 rGO/Au FS 超级电容器在放电电流 $50 \mu\text{A}$ 至 $500 \mu\text{A}$ 的恒电流测试曲线, 虚线表示 rGO FS 超级电容器在 $500 \mu\text{A}$ 下的充放电曲线; (d) rGO/Au FS 超级电容器的扫描速率与充电电流之间的关系; (e) 超级电容器的面电容与扫描速率之间的关系(插图为低速扫描区的放大); (f)(g) 分别表示微超级电容器阻抗的 Nyquist 曲线(插图为高频区域的放大)和 Bode 曲线

Fig. 6 Property comparison of the rGO/Au and rGO capacitors fabricated by femtosecond laser and continuous laser.

(a)(b) Constant voltage test curves when the scan rate is $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ and $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively; (c) solid line is the galvanostatic test curve of the rGO/Au FS super capacitor when the discharge current is from $50 \mu\text{A}$ to $500 \mu\text{A}$, and dashed line is the charge-discharge curve of the rGO FS capacitor under $500 \mu\text{A}$; (d) relationship between the scan rate and the charge current of the rGO/Au FS super capacitor; (e) relationship between the scan rate and surface capacitance of the super capacitor (inset shows the magnified low-scan-rate region); (f)(g) Nyquist curve of the micro-super capacitor impedance (insert is the magnified high frequency region) and Bode plot, respectively

5 PI 柔性基底上直写制备 3D 超级电容器

近年来,激光直写技术得到了快速的发展,尤其是利用激光直写进行材料的原位还原与碳化,可以快速方便地制备高导电性、高多孔性的材料,并应用于能源器件、传感器等的制备,尤其是超级电容器。2012 和 2013 年,美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)的 El-Kady 等^[39,43]利用 DVD 光驱对 GO 薄膜直写还原形成 rGO,具有超高的导电性和超大的比表面,并将这种石墨烯制备成柔性的电容器件,其功率密度可以达到 $200 \text{ W}/\text{cm}^3$,随后这种快速有效的激光直写方法得到迅速的发展。2014 年,美国 Rice 大学的 Tour 课题组^[44]利用红外 CO_2 激光器直写 PI 诱导还原成石墨烯(LIG),并制备成平面型超级电容器,其比电容为 $4 \text{ mF}/\text{cm}^2$,接着该课题组又发展了激光直写制备硼掺杂石墨烯,将性能提高到 $16.5 \text{ mF}/\text{m}^2$ ^[45]。2015 年,美国加利福尼亚大学伯克利分校的 In 等^[46]利用 532 nm 的飞秒激光直写 PI 薄膜,一步形成多孔碳结构并制备为全固态平面型超级电容器,其电容为 $0.8 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。Cai 等^[47]利用连续型半导体激光器直写碳化 PI,并辅以空气等离子处理将其性能提高了 13.9% ,在 $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的充放电电流密度下达到 $31.6 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。2016 年, Clerici 等^[48]利用激光直写表面镀有二硫化钼(MoS_2)的 PI 薄膜,形成同时具有 MoS_2 纳米片和多

孔石墨烯的结构,利用这种材料结构制备的超级电容器同时展现出了双电层电容和赝电容的特性,性能得到了很大提高。

最近,有报道表明在空气环境下利用飞秒激光可以将 PI 材料转变成导电的多孔状碳结构^[44,46],且单层表面电容器的单位电容能够达到 10 mF/cm^2 ,这一数值接近双层碳基电化学超级电容器的上限值。为了进一步提升其电容量,采用 3D 激光直写技术开发制备多层超级电容器,图 7(a)为激光 3D 直写电容器的示意图。首先,激光聚焦于厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的 PI 表面以下 $80 \mu\text{m}$ 处,多光子吸收使得飞秒激光辐照区域分子链发生解离从而形成碳化的多孔结构;然后通过上移激光焦点进行再一次扫描,但聚焦位置仍在 PI 薄膜里面;最后将激光聚焦于 PI 薄膜表面对其扫描。通过此方法制备形成电极后,将 PVA- H_2SO_4 凝胶电解质滴入电极表面,然后将该电极在室温下放置过夜以确保电解质分散至电极中。图 7(b)为直写后 PI 基底截面图。

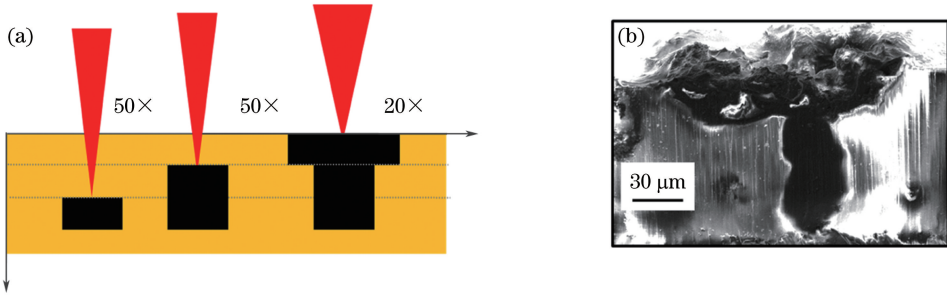


图 7 (a) 3D 激光直写多层电容器示意图; (b) 激光直写后 PI 基底截面图

Fig. 7 (a) Schematic of 3D laser direct writing multilayer capacitor; (b) cross section of the PI substrate after laser direct writing

图 8 展示了利用该三次扫描过程制备的超级电容器的性能测试结果。图 8(a)展示了其恒流充放电测试结果,充放电流密度为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 。从图 8 中可以看出其恒流充放电曲线基本上为对称三角形结构,没有出现明显内阻损耗,这主要是由于激光辐照形成类石墨烯的孔状碳结构具有较高的导电性。图 8 (b)展示了不同放电电流密度下的比电容曲线,其在电流密度为 0.1 mA/cm^2 时的比电容可以达到 37 mF/cm^2 ,这一结果远高于其他文献报道的数值^[39,43],利用 3D 激光直写技术可以制备高性能的三维结构超级电容器。

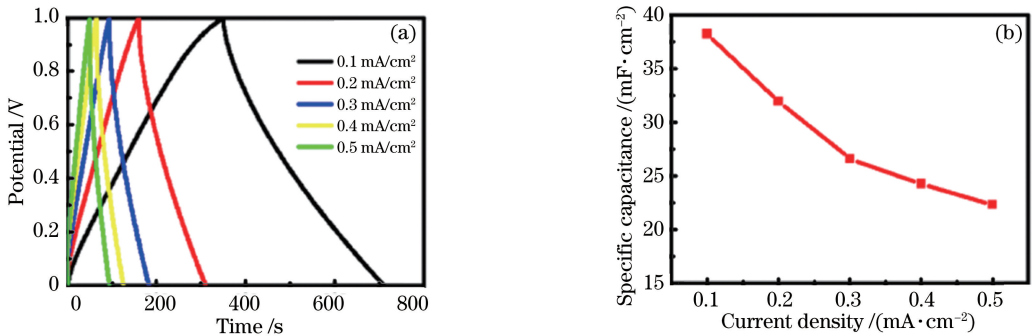


图 8 多层 3D 超级电容器 (a) 充放电性能测试图以及 (b) 比电容

Fig. 8 (a) Charge and discharge performance test results and (b) specific capacitance of the multilayer 3D super capacitor

6 生物医学传感器

很多文献关注于纳米材料的生物医学传感器的制备研究。如何开发制备简单、灵敏、稳定的可用于环境微量检测的电子传感器件具有很大的意义。BPA 是一种能对雌激素、抗雄激素和甲状腺功能起破坏作用的干扰素,被检测出存在于水生环境、河流沉积物和鱼类肌肉中^[49-50],所以检测水中 BPA 浓度对保护人类健康环境意义重大。对此,已经有一些生物传感器可用于 BPA 含量的检测,比如电化学电池基的芯片传感器^[51]、表面等离子激元传感器^[52]、碳纳米管传感器^[53]和壳聚糖基电化学传感器^[54]。但是这些传感器只能

检测到微摩尔每升或者纳摩尔每升数量级浓度,而 BPA 存在的量往往在皮摩尔每升或者更低浓度量级^[55]。基于氧化石墨烯和抗 BPA 适体及场效应晶体管(FET)的传感器可以达到皮摩尔甚至飞摩尔每升量级的检测浓度^[56-57]。Ragavan 等^[58]报道了一种基于核酸适体的传感器,荧光和淬灭分子修饰于适体上,当与 BPA 结合后引起构象的变化从而导致其荧光信号变化。该方法能达到的检测限为43.8 fmol/L。虽然这些方法能达到皮摩尔量级的检测浓度,但是都需要标记分子。目前,一种基于交流电热效应(ACET)开发的无标记电容传感方法可用于小分子检测,比如 BPA。该方法具有灵敏度高,响应时间短,操作简单,可用于现场检测的优点^[59-60]。

目前 BPA 传感器受限于感应区域小,从而限制了其所能吸附的 BPA 分子量,最终会影响传感性能以及检测精度,制备孔状纳米结构表面是提高 BPA 吸附量的有效途径。利用激光直写技术可以在制备电极的同时制备出孔状结构。图 9(a)为利用飞秒激光和连续激光在空气环境下辐照 PI 薄膜制备的界面电容传感器的示意图,图 9(b)、(d)分别为其照片和装配后的传感器照片。图 9(c)为其多孔片状结构的 SEM 形貌图。形成多孔结构的原理是飞秒激光辐照区域的多光子吸收效应使 PI 分子发生解离,同时连续激光加热使得 PI 材料碳化,两者共同作用从而产生了多孔片状结构的形貌。

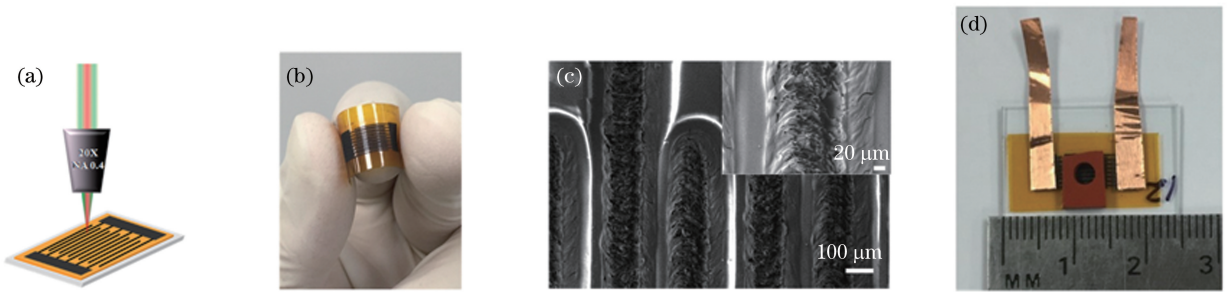


图 9 激光直写 PI 电极(a)示意图,(b)照片,(c) SEM 图及(d)装配后传感器照片

Fig. 9 (a) Schematic, (b) photo, and (c) SEM image of the laser direct writing PI electrode; (d) photo of the assembled sensor

图 10(a)所示为从 0.1 fmol/L~1 pmol/L 范围内不同 BPA 浓度下界面电容 C 的变化率和时间比值的检测结果,通过拟合曲线可以得出其极限值可达到 58.28 amol/L。由于交流电渗透效应(AECO)的影响,在电容检测时 BPA 颗粒受流体运动的影响会吸附于电极表面。沉积在电极表面的适体只吸附 BPA 分子,吸附分子后其界面电容降低。通过表面纳米结构处理可以增加适体的接触面积,从而显著提高检测灵敏度,原理如图 10(b)所示。

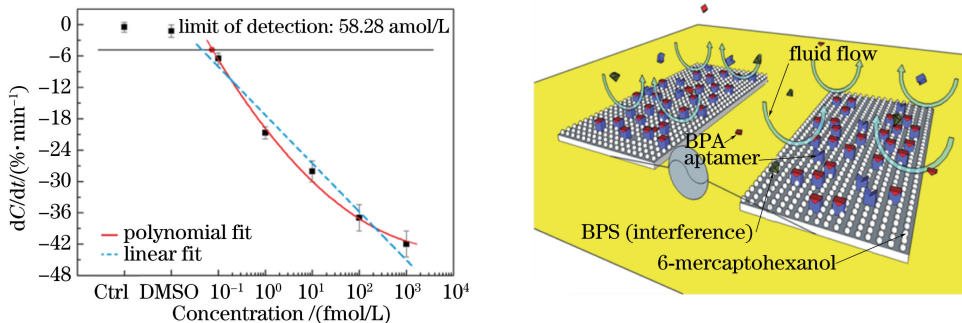


图 10 (a) BPA 样品检测结果;(b) 电容型传感器的 ACEO 原理示意图

Fig. 10 (a) Detection result of the BPA samples; (b) schematic of the ACEO principle of the capacitive-type sensor

7 结束语

综述了飞秒激光直写技术制备出的各种柔性微纳器件。利用飞秒激光在 PMMA 基体上成功制备了 VMBL 和 CMBL 两种微透镜。飞秒激光直写制备高性能的 Au/rGO 微超级电容器。为进一步提高能量密

度,利用 3D 直写技术在 PI 薄膜上制备了多层超级电容器。该超级电容器可用于 BPA 分子的检测,检测上限能达到 58.28 amol/L。

目前激光直写技术已经取得了一定的研究进展,该领域的进一步开发研究将有助于可穿戴能源器件及传感器件的发展。同时,高性能高储能密度的器件也迫切需要高精度 3D 激光加工技术的进一步发展,这会促使微纳制造领域如柔性储能器件及传感器件等都朝着 3D 制造方向发展。同时 3D 尺度微纳加工制备技术也是未来几年亟待突破的关键所在。结合激光直写技术的优势,低制造成本、复合型材料以及生物兼容材料将会是 3D 微纳制备研究的热点。目前微纳尺度 3D 制造还处于发展初期,但蕴含巨大应用潜力。通过更深入的研究其反应机理、微结构及性能控制,振镜光学加工系统及大功率光纤飞秒激光器,3D 激光微纳制造技术将有望成为微纳加工与制备最强有力的工具。

参 考 文 献

- [1] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, *et al.* Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. Applied Physics A, 1996, 63(2): 109-115.
- [2] Vorobyev A Y, Guo C L. Colorizing metals with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(4): 041914.
- [3] Sundaram S K, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses[J]. Nature Materials, 2002, 1(4): 217-224.
- [4] Hu A, Rybachuk M, Lu Q B, *et al.* Direct synthesis of sp-bonded carbon chains on graphite surface by femtosecond laser irradiation[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(13): 131906.
- [5] Hu A, Peng P, Alarifi H, *et al.* Femtosecond laser welded nanostructures and plasmonic devices[J]. Journal of Laser Applications, 2012, 24(4): 042001.
- [6] Zheng C, Hu A M, Chen T, *et al.* Femtosecond laser internal manufacturing of three-dimensional microstructure devices[J]. Applied Physics A, 2015, 121(1): 163-177.
- [7] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices[J]. Nature, 2001, 412(6848): 697-698.
- [8] Zhao Y Y, Zheng M L, Dong X Z, *et al.* Tailored silver grid as transparent electrodes directly written by femtosecond laser[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(22): 221104.
- [9] Blasco E, Müller J, Müller P, *et al.* Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing[J]. Advanced Materials, 2016, 28(18): 3592-3595.
- [10] Hu A, Li R, Bridges D, *et al.* Photonic nanomanufacturing of high performance energy devices on flexible substrates [J]. Journal of Laser Applications, 2016, 28(2): 022602.
- [11] Zhou W, Bai S, Ma Y, *et al.* Laser direct writing of silver metal electrodes on transparent flexible substrates with high bonding strength[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(37): 24887-24892.
- [12] Hooke R. Micrographia[M]. London: J. Martyn and J. Allestry, 1665: 81-82.
- [13] Fujita T, Nishihara H, Koyama J. Fabrication of micro lenses using electron-beam lithography[J]. Optics Letters, 1981, 6(12): 613-615.
- [14] Liao Z L, Diadiuk V, Walpole J N, *et al.* Gallium phosphide microlenses by mass transport [J]. Applied Physics Letters, 1989, 55(2): 97-99.
- [15] Ma N, Ashok P C, Stevenson D J, *et al.* Integrated optical transfection system using a microlens fiber combined with microfluidic gene delivery[J]. Biomedical Optics Express, 2010, 1(2): 694-705.
- [16] Wrzesniewski E, Eom S H, Cao W, *et al.* Enhancing light extraction in top-emitting organic light-emitting devices using molded transparent polymer microlens arrays[J]. Small, 2012, 8(17): 2647-2651.
- [17] Kato J I, Takeyasu N, Adachi Y, *et al.* Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(4): 044102.
- [18] Buettner A, Zeitner U D. Wave optical analysis of light-emitting diode beam shaping using microlens arrays[J]. Optical Engineering, 2002, 41(10): 2393-2401.
- [19] Siu C P B, Zeng H S, Chiao M. Magnetically actuated MEMS microlens scanner for in vivo medical imaging[J]. Optics Express, 2007, 15(18): 11154-11166.
- [20] Roulet J C, Völkel R, Herzog H P, *et al.* Performance of an integrated microoptical system for fluorescence detection in

- microfluidic systems[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(14): 3400-3407.
- [21] Nussbaum P, Völkel R, Herzig H P, *et al.* Design, fabrication and testing of microlens arrays for sensors and microsystems[J]. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, 1997, 6(6): 617-636.
- [22] Zheng G A, Horstmeyer R, Yang C. Wide-field, high-resolution Fourier ptychographic microscopy [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(9): 739-745.
- [23] Byun M, Han W, Li B, *et al.* Guided organization of λ -DNA into microring arrays from liquid capillary bridges[J]. *Small*, 2011, 7(12): 1641-1646.
- [24] Ishii Y, Koike S, Arai Y, *et al.* Ink-jet fabrication of polymer microlens for optical-I/O chip packaging[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39(3B): 1490-1493.
- [25] Chang C Y, Yang S Y, Huang L S, *et al.* Fabrication of plastic microlens array using gas-assisted micro-hot-embossing with a silicon mold[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, 48(2): 163-173.
- [26] Chen F, Liu H W, Yang Q, *et al.* Maskless fabrication of concave microlens arrays on silica glasses by a femtosecond-laser-enhanced local wet etching method[J]. *Optics Express*, 2010, 18(19): 20334-20343.
- [27] Ye X Z, Zhang F, Ma Y R, *et al.* Brittle star-inspired microlens arrays made of calcite single crystals[J]. *Small*, 2015, 11(14): 1677-1682.
- [28] Hou T X, Zheng C, Bai S, *et al.* Fabrication, characterization, and applications of microlenses[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(24): 7366-7376.
- [29] Cheng Y, Tsai H L, Sugioka K, *et al.* Fabrication of 3D microoptical lenses in photosensitive glass using femtosecond laser micromachining[J]. *Applied Physics A*, 2006, 85(1): 11-14.
- [30] Lin C H, Jiang L, Chai Y H, *et al.* Fabrication of microlens arrays in photosensitive glass by femtosecond laser direct writing[J]. *Applied Physics A*, 2009, 97(4): 751-757.
- [31] Wu D, Xu J, Niu L G, *et al.* In-channel integration of designable microoptical devices using flat scaffold-supported femtosecond-laser microfabrication for coupling-free optofluidic cell counting[J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(1): e228.
- [32] Wang Z K, Sugioka K, Midorikawa K. Three-dimensional integration of microoptical components buried inside photosensitive glass by femtosecond laser direct writing[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(4): 951-955.
- [33] Zheng C, Hu A M, Li R Z, *et al.* Fabrication of embedded microball lens in PMMA with high repetition rate femtosecond fiber laser[J]. *Optics Express*, 2015, 23(13): 17584-17598.
- [34] Zheng C, Hu A M, Kihm K D, *et al.* Femtosecond laser fabrication of cavity microball lens (CMBL) inside a PMMA substrate for super-wide angle imaging[J]. *Small*, 2015, 11(25): 3007-3016.
- [35] Futaba D N, Hata K, Yamada T, *et al.* Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(12): 987-994.
- [36] Wu Z S, Parvez K, Feng X L, *et al.* Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2487.
- [37] El-Kady M F, Kaner R B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1475.
- [38] Gao W, Singh N, Song L, *et al.* Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(8): 496-500.
- [39] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, *et al.* Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1326-1330.
- [40] Li R Z, Peng R, Kihm K D, *et al.* High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using *in situ* femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1458-1467.
- [41] Bai S, Zhou W P, Lin Y H, *et al.* Ultraviolet pulsed laser interference lithography and application of periodic structured Ag-nanoparticle films for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(7): 2470-2477.
- [42] Li R Z, Hu A, Bridges D, *et al.* Robust Ag nanoplate ink for flexible electronics packaging[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7368-7377.
- [43] El-Kady M F, Kaner R B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1475.
- [44] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, *et al.* Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. *Nature*

Communications, 2014, 5: 5714.

- [45] Peng Z, Ye R, Mann J A, *et al.* Flexible boron-doped laser-induced graphene microsupercapacitors[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5868-5875.
- [46] In J B, Hsia B, Yoo J H, *et al.* Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide[J]. Carbon, 2015, 83: 144-151.
- [47] Cai J G, Lv C, Watanabe A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(5): 1671-1679.
- [48] Clerici F, Fontana M, Bianco S, *et al.* *In situ* MoS₂ decoration of laser-induced graphene as flexible supercapacitor electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(16): 10459-10465.
- [49] Hugo E R, Brandebourg T D, Woo J G, *et al.* Bisphenol A at environmentally relevant doses inhibits adiponectin release from human adipose tissue explants and adipocytes[J]. Environmental Health Perspectives, 2008, 116(12): 1642-1647.
- [50] Newbold R R, Jefferson W N, Padilla-Banks E. Prenatal exposure to bisphenol A at environmentally relevant doses adversely affects the murine female reproductive tract later in life[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(6): 879-885.
- [51] Kafi M A, Kim T H, An J H, *et al.* Electrochemical cell-based chip for the detection of toxic effects of bisphenol-A on neuroblastoma cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(7): 3371-3375.
- [52] Soh N, Watanabe T, Asano Y, *et al.* Indirect competitive immunoassay for bisphenol A, based on a surface plasmon resonance sensor[J]. Sensors and Materials, 2003, 15(8): 423-438.
- [53] Rather J A, de Wael K. Fullerene-C₆₀ sensor for ultra-high sensitive detection of bisphenol-A and its treatment by green technology[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 110-117.
- [54] Fan H X, Li Y, Wu D, *et al.* Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 711(20): 24-28.
- [55] Santhi V A, Sakai N, Ahmad E D, *et al.* Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water[J]. Science of the Total Environment, 2012, 427-428(15): 332-338.
- [56] Zhu Y Y, Cai Y L, Xu L G, *et al.* Building an aptamer/graphene oxide FRET biosensor for one-step detection of bisphenol A[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(14): 7492-7496.
- [57] Kim S G, Lee J S, Jun J, *et al.* Ultrasensitive bisphenol A field-effect transistor sensor using an aptamer-modified multichannel carbon nanofiber transducer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(10): 6602-6610.
- [58] Ragavan K V, Selvakumar L S, Thakur M S. Functionalized aptamers as nano-bioprobes for ultrasensitive detection of bisphenol-A[J]. Chemical Communications, 2013, 49(53): 5960-5962.
- [59] Cui H C, Cheng C, Lin X G, *et al.* Rapid and sensitive detection of small biomolecule by capacitive sensing and low field AC electrothermal effect[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 226: 245-253.
- [60] Cheng C, Wang S, Wu J, *et al.* Bisphenol-A sensors on polyimide fabricated by laser direct writing for on-site river water monitoring at attomolar concentration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces. 2016, 8(28): 17784-17792.