

基于飞秒激光直写的三维高定向碳纳米管组装

龙婧¹, 熊伟¹, 刘莹², 蒋立佳², 周云申², 李大卫², 姜澜³, 陆永枫^{1,2}

¹华中科技大学武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074;

²美国内布拉斯加林肯大学电子工程系, 林肯 68503, 美国;

³北京理工大学机械与车辆学院, 北京 100081

摘要 介绍了碳纳米管(CNTs)/聚合物复合材料分散性、定向排布和组装方面的研究进展,并利用双光子聚合(TPP)激光直写技术,实现了多壁碳纳米管(MWNTs)在三维空间的定向排布和分子组装。通过加入硫醇分子,提升了MWNTs/聚合物复合材料中CNTs的分散性和掺杂浓度,增强了CNTs/聚合物复合材料在电学、光学、力学方面的性能,并成功实现了三维CNTs功能器件的制造。研究表明,通过将TPP激光直写技术与热退火工艺相结合,可以实现对CNTs簇排列方向和位置的精确控制。

关键词 激光制造; 三维微纳制造; 碳纳米管; 双光子聚合; 飞秒激光直写

中图分类号 TN24

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0102003

3D Assembly of Aligned Carbon Nanotubes via Femtosecond Laser Direct Writing

Long Jing¹, Xiong Wei¹, Liu Ying², Jiang Lijia², Zhou Yunshen²,
Li Dawei², Jiang Lan³, Lu Yongfeng^{1,2}

¹Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan, Hubei 430074, China;

²Department of Electrical and Computer Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln 68503, United States;

³School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The research status of dispersion, alignment and assembly of carbon nanotubes (CNTs)/polymer composite material is reviewed. In addition, the assembly and alignment in the arbitrary 3D space of multi-wall CNTs (MWNTs) are realized via the laser direct writing technique based on two-photon polymerization (TPP). The addition of thiol molecules makes the dispersion and doping concentration of CNTs in MWCNTs/polymer composites improved, and the optical and mechanical performances enhanced, and the fabrication of 3D CNTs functional devices realized. The research results indicate that, under the combination of TPP laser direct writing technique and thermal annealing process, the precise control of the orientation and placement of CNTs clusters can be achieved.

Key words laser manufacturing; 3D micro-nanofabrication; carbon nanotubes; two-photon polymerization; femtosecond laser direct writing

OCIS codes 140.7090; 220.4241; 220.4241; 320.7090

1 引言

多功能三维微纳器件的制造是当今纳米科学技术领域的关键研究课题之一,在微纳机电系统(MEMS/NEMS)^[1]、纳米电子学^[2]、微纳光子学^[3]、生物组织工程^[4]、仿生结构^[5]、微纳流体^[6]等众多新兴领域中起着至关重要的作用。在目前已有的三维微纳制造技术如微立体光刻^[7]、纳米压印光刻^[8]、扫描探针光刻^[9]和软

收稿日期: 2016-09-01; 收到修改稿日期: 2016-09-21

基金项目: 美国国家自然科学基金(1265122)、国家自然科学基金(61378031)、华中科技大学人才引进基金(3004187102)

作者简介: 龙婧(1993—),女,硕士研究生,主要从事双光子三维成型方面的研究。E-mail: M201572547@hust.edu.cn

导师简介: 熊伟(1982—),男,博士,教授,主要从事激光微纳制造方面的研究。

E-mail: weixiong@hust.edu.cn(通信联系人)

光刻^[10]中,基于飞秒激光直写的双光子聚合(TPP)微纳制造技术因具有超高空间分辨率和真三维微纳制造功能而被认为是最有发展前景的技术之一。2015年,美国麻省理工科技评论杂志将基于双光子聚合的激光微纳3D打印技术列为全球十大突破性技术之一,并预测其将会给功能材料和器件领域带来革命性的影响。TPP光刻技术除了能够自由制备常规聚合物三维微纳结构外,还能够处理加工各种多功能聚合物基复合材料,如掺有光异构化染料^[11]、半导体纳米颗粒^[12]、金属颗粒^[13]和磁性颗粒^[14]的复合材料,是一种具有广阔应用前景的构建多功能三维微纳器件的激光制造技术。

碳纳米管(CNTs)具有优异的电学、热学、光学、力学性能,是聚合物基复合材料的理想填充材料之一。目前,CNTs聚合物复合材料可通过溶液混合^[15]、熔融混合^[16]、原位聚合^[17]等方法制得,其中填充材料CNTs的质量比、分散性和线性排布是当前复合材料研究需要解决的关键问题。若要充分发挥CNTs的优异特性,需提高CNTs在聚合物中的掺杂浓度和分散性,并实现CNTs的高定向排布,以及在任意三维空间的精确组装。本文简要回顾了有关CNTs在聚合物中的分散性和定向排布方面的前期研究,分析了传统方法面临的挑战,重点介绍了利用飞秒激光直写技术组装CNTs方面的研究进展,讨论说明了超快激光直写技术能够实现高定向、高精度CNTs的三维组装,为CNTs广泛应用于三维功能器件如三维微电子器件和MEMS/NEMS提供了参考。

2 CNTs的分散性和定向排布研究

1991年,Iijima^[18]在电弧放电的阴极沉积物中发现了CNTs,之后全球掀起了一股研究CNTs的热潮。然而,CNTs间显著的分子间范德瓦耳斯力和其难于溶解于水及有机溶剂的性质,使得制备均匀分散的CNTs/聚合物复合材料成为一大难题^[17],从而限制了其在功能器件制造方面的发展和應用。另外,由于CNTs的物化性能呈各向异性,因此CNTs在复合材料中的空间分布情况是影响复合材料电学、光学和力学性能的关键因素^[19]。

2004年,Thostenson等^[20]指出纳米复合材料研究的挑战主要是纳米复合材料从纳米尺度到微米尺度再到宏观尺度的集成制造,纳米材料的分散性、定向排布、掺杂数量和相对质量密度是需要解决三大难点。为了实现高品质CNTs/复合材料的制备,研究人员针对CNTs在复合材料中的分散性问题进行了研究。2002年,Park等^[17]在超声波环境下,利用原位聚合的方法实现了分散良好、光学透明的单壁碳纳米管(SWNTs)/聚合物纳米复合材料的制备,并对该聚合物复合材料的电学、光学、热学、力学性能进行了测试。实验结果如图1和表1所示,其中CP2表示无色聚酰亚胺。当SWNTs体积分数在0.02%~0.1%范围内时,材料的电导率迅速上升,变为加入SWNTs前的10倍;当SWNTs体积分数大于0.1%时,复合材料的电导率增长缓慢,因此SWNTs的渗透临界点为0.1%(体积分数)。从表1可以看出,在500nm波长光的照射下,随着复合材料中SWNTs体积分数的增大,复合材料的光学透射率逐渐减小,当SWNTs体积分数增大到1.0%时,透射率为32%。作为对比,通过直接混合方法制备的SWNTs-CP2纳米复合材料在相同浓度下的光学透射率小于1%,几乎无光透过。以上结果说明,超声波环境下用原位聚合法制备的纳米复合材料中SWNTs的分散性显著高于用直接混合法制备的。

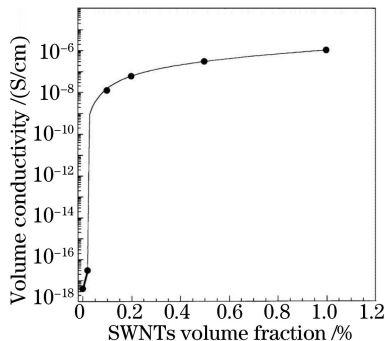


图1 SWNTs-CP2复合材料的单位体积电导率随SWNTs体积分数的变化曲线^[17]

Fig. 1 Variation of volume conductivity of SWNTs-CP2 composite materials with volume fraction of SWNTs^[17]

表 1 SWNTs-CP2 复合材料薄膜的光学和热学性质^[17]

Table 1 Optical and thermal properties of SWNTs-CP2 composite films^[17]

SWNTs volume fraction in CP2 / %	Transmissivity at 500 nm / %	Temperature when mass fraction loss is 5% / °C
0.85	85	444
0.1	68	461
0.2	62	474
0.5	54	481
1.0	32	479

2003 年,郑鸣等^[21]利用脱氧核糖核酸(DNA)辅助法实现了 CNTs 的高效分散和分离。即将团聚的 SWNTs 溶解于含有单链 DNA(ssDNA)分子的水中,在超声波环境下实现 SWNTs 分散。分散原理是利用溶液中 ssDNA 分子螺旋缠绕在 SWNTs 的表面,DNA 分子与 SWNTs 间的结合能使相邻的 SWNT 相互排斥,从而实现了团聚 SWNTs 的分离,如图 2 所示。

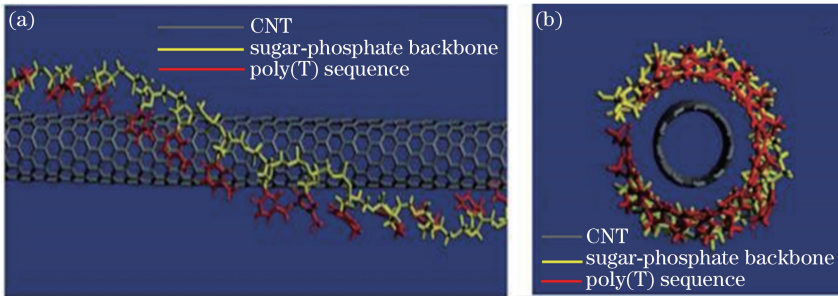


图 2 CNTs 被聚合物序列缠绕的示意图。(a) DNA 缠绕捆绑方式之一——右手螺旋结构;
(b) DNA 缠绕在 CNTs 表面使其转变成水溶性个体^[21]

Fig. 2 Schematic diagram of CNTs entwined by poly (T) sequence. (a) Right-handed helical structure, one of DNA entwining and bundling schemes; (b) DNA entwining at the surface of CNTs which making it convert into water-soluble individuals^[21]

2006 年,Coleman 等^[22]分别测试了用原位聚合法、溶液法、熔融法三种方法制备的 CNTs/纳米复合材料的力学特性。实验结果表明,原位聚合法制备的 CNTs 纳米复合材料表现出最好的力学特性,原因是该方法极大地改善了 CNTs 在纳米复合材料中的分散性。采用溶液法制备的 CNTs 纳米复合材料往往也具有较好的分散性。

以上实验研究表明,通过结合超声波分散作用和化学修饰或引入异种分子链缠绕隔离的办法,能够有效地在溶剂中分散 CNT 分子,实现高分散度、高浓度 CNTs/聚合物复合材料的制备。然而无论是用原位聚合法、溶液法或是熔融法,制备出的 CNTs/聚合物复合材料都难以适用于三维微纳结构的制造,例如溶液法中去除溶液或是熔融法中高温处理的过程,极易导致材料产生形变破裂和团聚。此外,传统的制备方法无法实现高空间分辨率的三维微纳结构的制造。而利用飞秒激光直写的 TPP 光刻技术具有任意三维空间直写制造能力,并且能够突破传统光学的衍射极限,空间分辨率可小于 100 nm。TPP 光刻微纳制造技术是基于飞秒激光双光子吸收(TPA)原理的,即分子同时吸收两个光子从基态跃迁至激发态^[23]。不同于传统基于单光子吸收的微立体光刻技术(SLA),双光子吸收效应仅发生在飞秒激光焦点处,材料仅在焦点附近极小区域内发生双光子聚合;利用光刻胶材料的光聚合阈值效应,其分辨率可突破瑞利判据决定的光学衍射极限,一般可达到 100 nm 以下。通过控制飞秒激光焦点,使其在三维空间上逐点扫描,即可实现高精密三维微纳结构的激光直写成型。TPP 光刻技术正逐渐受到重视,利用 TPP 技术对 CNTs/聚合物复合材料进行三维空间定向组装也取得了一定进展。

3 基于 TPP 技术的 CNTs 三维定向组装研究

2012 年,Guo 等^[24]分别采用单光子和双光子聚合微纳制造技术对 SWNTs/聚合物纳米复合材料结构进行了组装,结果如表 2 所示。实验表明,只有在高浓度和长分散时间下,SWNTs/聚合物复合材料才表现出良好的导电性。经超声波处理的时间越长,SWNTs 在聚合物中的分散性越好。经过抛光 10 μm 后的

SWNTs/聚合物纳米复合材料薄膜的电导率显著提高,说明该复合材料表面是较纯的聚合物,而大部分SWNTs分散在薄膜的内部。另外,该小组还对两种浓度下的SWNTs不同纳米复合材料进行了单光子加工测试实验,结果如图3所示。由图可知,基于低掺杂浓度(质量分数0.01%)复合材料制备的微纳结构表面非常光滑,而基于高掺杂浓度(质量分数3.0%)复合材料制备的结构表面十分粗糙,同样说明了团聚的SWNTs主要分布在结构的表面。因此,无论是单光子聚合过程还是TPP过程,高掺杂浓度的SWNTs在聚合物中的团聚效应均会加剧入射激光的吸收或反射,从而影响光致聚合过程,导致器件结构发生形变,从而难以成型。

表2 室温下,不同SWNTs掺杂浓度的复合材料薄膜在经过超声波处理后的电导率
(105° min表示薄膜经过了10 μm厚度的抛光^[24])

Table 2 Conductivities of composite films with different SWNTs mass fractions at room temperature
(105° min means the films are polished after a removal layer with a thickness of 10 μm)^[24]

Sonication time /min	Conductivity with 2.0% mass fraction of SWNTs /(10^{-8} S/m)	Conductivity with 5.0% mass fraction of SWNTs /(10^{-7} S/m)	Conductivity with 3.0% mass fraction of SWNTs /(10^{-7} S/m)
60	—	—	2.35
90	—	—	8.96
75	—	—	4.15
105	—	—	1.29
105°	3.81	2.53	9.70
300	3.57	9.05	3.03

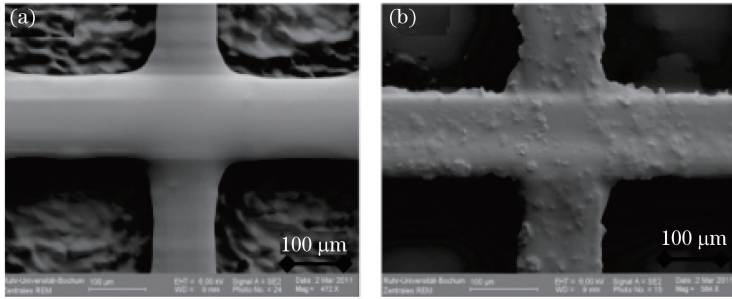


图3 经单光子聚合加工后的SWNTs质量分数为(a)0.01%和(b)3.0%的复合材料结构扫描电镜(SEM)图^[24]

Fig. 3 SEM images of composite structures with SWNTs mass fractions of (a) 0.01% and (b) 3.0% via single photon polymerization^[24]

2013年Ushiba等^[25]同样利用TPP微纳制造技术,将掺杂着SWNTs的聚合物复合光刻胶制成多种三维微纳结构,包括8 μm长的微牛、微壶、微蜥蜴以及悬臂梁结构等,如图4所示。

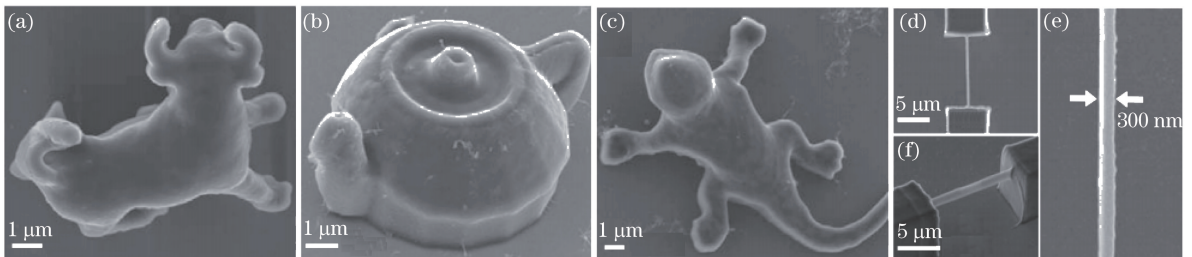


图4 基于SWNTs/聚合物复合材料制备的三维微纳结构SEM图。(a)微牛;(b)微壶;(c)微蜥蜴;(d)(e)(f)悬臂梁结构^[25]

Fig. 4 SEM images of 3D micro-nanostructures fabricated by SWNTs/polymer composite materials.

(a) Micro bull; (b) micro tea pod; (c) micro lizard; (d)(e)(f) cantilever structures^[25]

Ushiba利用激光烧蚀技术使成型结构表面产生裂纹,以研究SWNTs在复合材料中的分布情况,如图5(a)所示。以悬空在两个微型立方体间的500 nm宽的纳米悬臂梁为例,将波长为780 nm、强度为45 GW/cm²的飞秒脉冲激光聚焦到SWNTs/聚合物复合材料表面,可以选择性地去除聚合物基体,而SWNTs与聚合物基体相比具有较高的热稳定性,因而不容易被高功率激光烧蚀破坏。SWNTs在悬臂梁结

构内呈定向排列状态,如图 5(b)所示,表明飞秒激光直写过程导致了 SWNTs 的定向排列。为了进一步确认 SWNTs 在成型结构内的定向排布,采用偏振拉曼光谱检测方法对悬臂梁结构内的 SWNTs 进行了测量。如图 5(c)所示,改变入射激光偏振方向和悬臂梁轴线间的夹角 θ ,观察拉曼光谱的变化趋势。可以看出,G 峰和 D 峰的峰值强度随入射角 θ 的变化都呈函数关系,并且当激光束的偏振方向平行于悬臂梁轴线时 G 峰的峰值强度最大,而当其垂直于轴线方向时 G 峰的峰值强度最小。这可能是由于受到空间限制效应以及聚合物冲洗烘干过程中体积收缩效应的影响。实验证明了 SWNTs 在悬臂梁内呈规则定向排布。作为对比,对微盒中碳纳米管 G 峰的峰值强度随入射角 θ 的变化规律进行了研究,如图 5(d)所示。可以看出,微盒中碳纳米管受到的空间限制效应和聚合物基体体积收缩效应均大幅减弱,导致碳纳米管的定向排布规律不明显,因此其 G 峰强度随 θ 角的变化无明显函数关系,验证了对碳纳米管排列机理的分析的正确性。

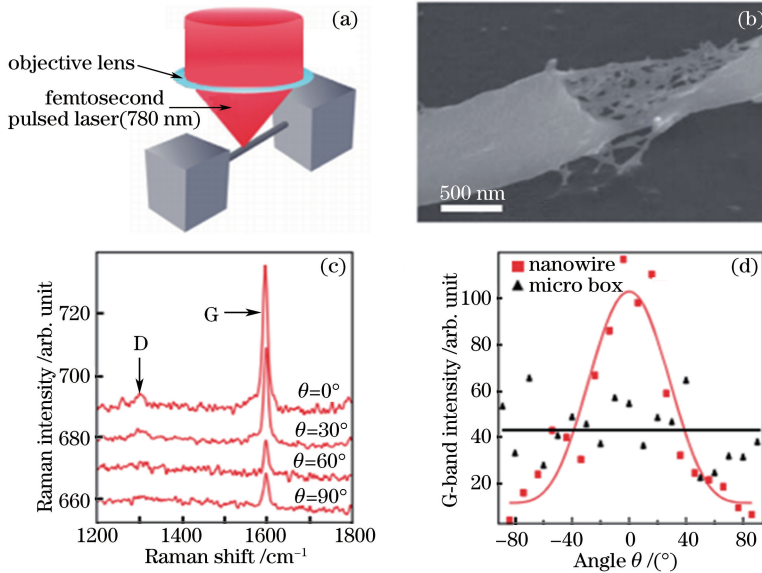


图 5 (a)激光烧蚀实验示意图;(b)激光烧蚀后产生裂纹的 SEM 图像;(c) 460 nm 宽纳米线在不同偏振角度入射激光激发下的拉曼光谱图;(d) G 峰强度随激发光偏振角度的变化曲线^[25]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of laser ablation experiment; (b) SEM image of cracks produced by laser ablation; (c) Raman spectra of a 460 nm-wide-nanowire taken at different incident polarization angles; (d) variation of G-band intensity versus polarization angle of exciting light^[25]

2014 年,Ushiba 等^[26]进一步对 SWNTs/聚合物复合材料在 TPP 激光直写过程中的排列机理进行了深入研究,如图 6 所示。通过 TPP 制备一个由两部分组成的立方体结构,在 TPP 激光直写构建过程中,激光

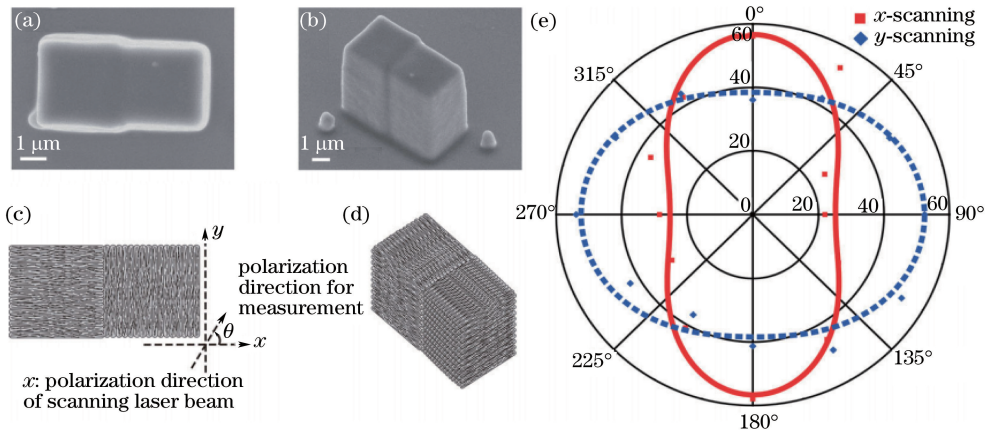


图 6 由(a)沿 x 轴和(b) y 轴方向的纳米线阵列组成的立方体微结构的 SEM 图像;立方体微结构的(c)俯视图和(d)透视图;(e)极坐标下 G 峰相对强度随偏振光入射角 θ 的变化曲线^[26]

Fig. 6 SEM images of cubic microstructure composed of nanowires along (a) x and (b) y directions; (c) top view and (d) perspective view of cubic microstructures; (e) variation of G-band relative intensity with incident angle θ of polarized light^[26]

的扫描方向发生了改变,图 6(c)左边部分的激光扫描方向沿着 x 轴,而右边部分的激光扫描方向沿着 y 轴。通过检测偏振拉曼光谱,证实了结构体内 SWNTs 的排列方向与激光扫描方向一致,进一步说明了碳纳米管的定向排列方向会受到激光扫描方向的影响。

以上研究验证了通过 TPP 激光直写技术能够实现对 CNTs 的定向组装,但该研究不能很好地解决复合光刻胶材料中 CNTs 的分散性问题。Ushiba 等制备的 SWNTs/聚合物复合材料光刻胶,经超声波处理 3 h 后就开始发生团聚现象,因此需在 3 h 内进行加工。Guo 等^[24]对制备的不同掺杂浓度 SWNTs 的复合材料进行了加工研究和测试。实验表明,只有当 SWNTs 处于低掺杂浓度(质量分数为 0.01%)时,该复合材料结构才具有平滑的表面,而当其处于高掺杂浓度(质量分数为 5%)时,团聚的 SWNTs 对光的线性吸收严重影响了 TPP 加工的阈值,从而无法实现高品质三维微纳结构的制备。因此关于利用 TPP 激光直写技术组装 CNTs 的研究还存在以下两个挑战,一是高分散品质和高掺杂浓度 CNTs 光刻胶的制备,二是 CNTs 团聚对激光的线性吸收。

4 三维高定向 CNTs 结构组装和功能测试

CNTs 可以分为 SWNTs 和 MWNTs,其主要区别在于碳纳米管结构中石墨层的数目。SWNTs 可以看作是由一个单层的石墨片卷积而成,而 MWNTs 可以看作是由多个单壁碳纳米管同心叠套形成的。纳米管的结构决定了 CNTs 是具有金属性还是具有半导体性质。SWNTs 可以是半导体性或者金属性,主要取决于其手性结构特征以及管径大小^[27],大约三分之二的 SWNTs 具有半导体性,可应用于纳米半导体器件如场效应晶体管(FET)的制备,另外三分之一的 SWNTs 具有金属性。而 MWNTs 一般为金属性。此外,SWNTs 由于制备过程复杂、要求苛刻,因此产量低、价格昂贵。而 MWNTs 可通过化学气相沉积法(CVD)批量生产,成本较低、应用广泛,且可增强复合材料功能器件的导电性。本文采用具有良好金属性的 MWNTs 制备了 MWNTs/聚合物复合光刻胶,解决了 MWNTs 在光刻胶中的分散性差和掺杂浓度低的问题。然后利用 TPP 激光直写光刻技术对 MWNTs/聚合物复合光刻胶进行了三维微纳结构的制造,并对组装好的该复合材料功能器件的电学、光学和力学性能进行了测试。

4.1 MWNTs/聚合物复合光刻胶分散性对比实验

CNTs 具有表面疏水性和超高表面能,不易溶于各类溶剂,其应用受到了限制,因此需要改善 CNTs 的分散性以提高其应用能力。当前 CNTs 的分散方法主要有共价修饰法和非共价修饰法。共价键改性 CNTs 是利用化合物和 CNTs 形成新的化学键,同时引入新的基团,赋予 CNTs 新的性能,拓宽 CNTs 的应用范围^[28],因此共价键修饰比非共价键修饰的 CNTs 稳定。本实验在制备 MWNTs/聚合物复合光刻胶的过程中,向掺杂有 MWNTs 的光刻胶溶液即多壁碳纳米管/丙烯酸(MA)溶液中加入硫醇分散剂,制成了多壁碳纳米管/硫醇/丙烯酸(MTA)复合树脂,这种改性方法属于共价修饰法。利用硫醇分子能与光刻胶互溶且可与 CNTs 形成稳定共价键的特性,构建了致密的耦合结构,对 CNTs 进行了功能化修饰,从而改善了碳纳米管的分散性。制备过程如图 7(a)所示,将经酸纯化的不同计量 MWNTs 粉末加入到自制的适用于 TPP 激光直写的丙烯酸树脂中,再加入硫醇分散剂,以实现 MTA 复合树脂光刻胶的制备。Ntim 等^[29]曾报道过 MWNTs 的掺杂浓度取决于 MWNTs 的形貌和大小,研究发现短 MWNTs 相比长 MWNTs 会呈现出较小

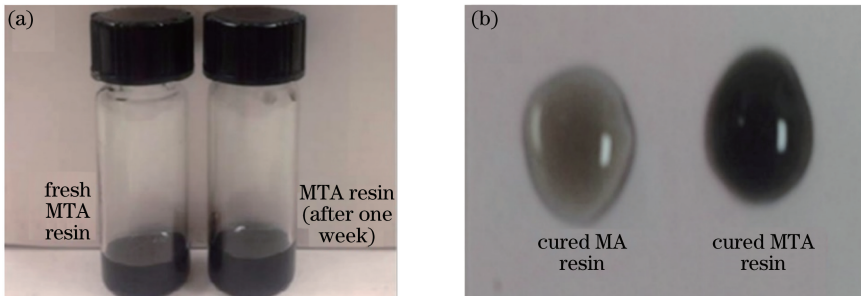


图 7 (a)两个 MTA 树脂样品图像;(b)固化了的 MA 和 MTA 复合树脂的对比图^[32]

Fig. 7 (a) Photos of two MTA resins; (b) comparison between cured MA and MTA resins^[32]

的粒子团聚现象,具有更好的分散特性和更高的掺杂浓度,适用于 TPP 微纳制造。另一方面,在追求高分散品质和高 MWNTs 掺杂浓度的同时,还需考虑到较短 MWNTs 在其形成的导电网络中较低的电导率^[30]。

在制备 MTA 复合树脂光刻胶时,由于季戊四醇四(3-巯基丙酸)(PETMP)和双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(Di-TMPTTA)的易混合性和分子分支结构有利于形成高度交联的网络结构,因此选择它们作为聚合物基体。2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮(BDMP)具有高的引发效率,在 300~400 nm 波段范围内具有较大的光吸收率^[31],适用于 TPP 光刻技术,可作光引发剂。

为了研究硫醇分子在改善 CNTs 分散性过程中起到的作用,进行了如下对比实验,实验结果如图 7 所示。从图 7(b)可以看出,加入了硫醇分子的 MWNTs 在复合树脂中的分散性优良,在大气环境下存放一个星期也不会出现明显的团聚现象,具有较高的稳定性。未添加硫醇分子的 MWNTs 在复合树脂制备完成后的几个小时内就开始发生团聚析出,从而造成复合树脂中 MWNTs 的含量大幅降低。该实验结果表明硫醇分子在改善 CNTs 的分散性和稳定性方面起到重要作用。

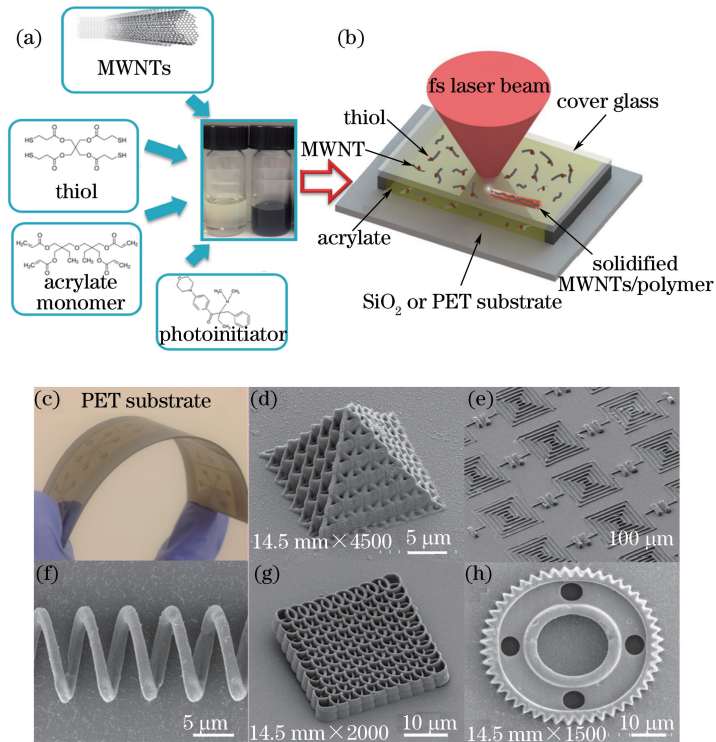


图 8 基于 MTA 复合树脂的 TPP 光刻三维微纳制造。(a) MTA 复合树脂制备实验流程图;(b) TPP 制造实验装置图;(c)用于 TPP 制造的可弯曲聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);(d)~(h)多种三维微纳功能结构器件的 SEM 图像^[32]

Fig. 8 3D micro-nanofabrication based on MTA composite resins by TPP lithography. (a) Experimental flowchart of fabrication of MTA composite resins; (b) experimental setup of TPP fabrication; (c) bendable polyethylene terephthalate (PET) for TPP fabrication; (d)-(h) SEM images of various functional micro-nanostructure devices^[32]

4.2 三维 MWNTs 微纳功能结构和器件的制造

在制备好均匀分散的 MTA 复合树脂后,利用 TPP 光刻技术将飞秒激光光束聚焦到 MTA 树脂内,并根据预先设计好的三维微纳结构模型进行三维动态扫描成型。MTA 复合树脂在光束扫描焦点处固化形成三维结构。经过 TPP 光刻后未固化的树脂被洗掉,即可在衬底上得到 MWNTs 三维微纳功能结构。

以上 TPP 微纳制造过程独立于衬底,因此既可以在柔性衬底[如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料表面],也可以在刚性衬底(包括二氧化硅/硅、二氧化硅和玻璃等材料表面)进行 TPP 三维微纳制造。利用 MTA 复合树脂光刻胶制作出的一些三维微纳结构的实例如图 8 所示,包括微金字塔结构、微电容阵列、微弹簧电感线圈、螺旋状的光子晶体和微型齿轮。实验结果表明,通过 TPP 光刻技术可以方便地制造出各种三维 MWNTs 微纳功能结构。

4.3 MWNTs 功能结构的电学性能、光学性能和力学性能测试

制作了两个 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$ 的 MTA 复合树脂长方体条形通道,连接两对金电极,测试其导电性,结果如图 9 所示。这两个通道有相同的几何形状,但在其结构成型过程中采用了平行扫描和垂直扫描两种不同的激光扫描方式,如图 9(a)所示。图 9(b)为电流-电压(I - V)特性曲线,从中可以看出使用平行扫描方式制造的条形通道的电导率是垂直扫描方式制造的 1000 多倍。这个差异与 CNTs 分子本身电导率的各向异性相关^[19],进一步证实了在聚合物内的 MWNTs 是顺着激光扫描方向形成高定向排列的。图 9(c)为 MTA 复合树脂在不同 MWNTs 掺杂浓度下的电导率,从中可以看出随着 MWNTs 质量分数从 0 变化到 0.2%,MTA 复合树脂的电导率急剧增加。相比未掺 MWNTs 的树脂,加入了质量分数为 0.2% 的 MWNTs 后的丙烯酸树脂的电导率提高了 11 个数量级。分别掺有质量分数为 0.15% 和 0.2% 的 MWNTs 的 MTA 复合树脂的平均电导率分别为 7.54 S/m 和 46.8 S/m。另外,该电导率的测量值比先前报道的采用 CNTs/聚合物复合材料^[24]或导电聚合物^[33]经 TPP 光刻成型后的电导率至少高出一个数量级,并且实验中 CNTs 掺杂浓度比先前 Ushiba 等^[25-26]研究中的最高 CNTs 掺杂浓度还要高一个数量级。提高 MWNTs 的浓度和分散性有助于提高 MWNTs/聚合物复合材料的电导率。通过 MTA 复合光刻胶,可以制备出具有高电导率的 MWNTs 三维微纳功能结构,为传统 TPP 三维微纳制造工艺增添了更多的功能。

除了电学表征,对 MTA 复合树脂的光学性能也进行了表征,MTA 复合树脂薄膜经紫外光单光子聚合固化后的透射率的测量结果如图 9(d)所示。可以看到,在 550 nm 波长下,当 MWNTs 的质量分数从 0 增加至 0.2% 时,MTA 复合树脂薄膜的透射率由 99% 缓慢降至 94%,表明 MTA 复合树脂具有优异的透光性。除了电导率具有各向异性外,激光诱导 MWNTs 定向排列,还可使其呈现各向异性的偏振光学特性^[34]。由于同时具有较高的透射率、电导率和各向异性,MTA 复合树脂具有广阔的光电应用前景,可应用于透明导电薄膜、发光二极管(LED)、偏振控制器、集成光学等领域。

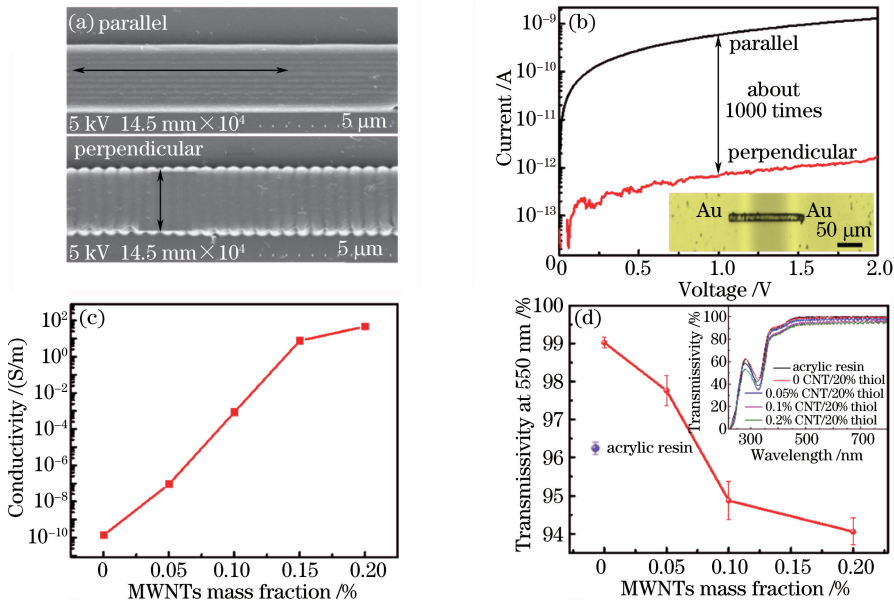


图 9 MTA 复合树脂的电学和光学性能。(a)长方体导电沟道的 SEM 照片;(b)长方体导电沟道的 I - V 特性曲线;
(c) MTA 复合树脂的电导率和(d) MTA 复合树脂薄膜在 550 nm 波长下的透射率随 MWNTs 浓度变化的曲线图^[32]
Fig. 9 Electrical and optical properties of MTA composite resins. (a) SEM images of rectangular conductive channels;
(b) I - V characteristic curves of rectangular conductive channels; variations of (c) electrical conductivity of MTA
composite resins and (d) transmissivity of MTA composite thin films at a wavelength of 550 nm^[32]

在加入 MWNTs 之后,MTA 复合树脂结构除了导电性显著增强外,其力学性能也大幅增强。对 8 层杆状木堆结构(杆杆距离为 $4\ \mu\text{m}$,层间距离为 $1.2\ \mu\text{m}$)的收缩性质进行了研究,该结构采用含有不同掺杂浓度的 MWNTs 的 MTA 复合树脂通过 TPP 光刻技术制造而成,如图 10(a)所示。体积收缩百分比(P_s)由木堆结构的顶层和底层之间的长度差与底层长度的比值来度量,如图 10(b)所示。可以看到, P_s 随着 MWNTs

浓度的增加而逐渐减小,这表明随着 MWNTs 掺入浓度的增加,MTA 复合树脂微悬臂梁结构的力学性能不断增强。进一步,对悬臂梁结构的力学稳定性进行了对比实验,如图 10(c)、(d)所示。两个几何设计完全相同的悬臂梁结构分别使用纯丙烯酸树脂(MWNTs 质量分数为 0)和 MTA(MWNTs 质量分数为 0.1%)树脂材料制造。两个微悬臂梁结构均为 $2\ \mu\text{m}$ 厚、 $5\ \mu\text{m}$ 宽。在相同激光制备工艺条件下(激光功率为 30 mW,扫描速率为 10 mm/s),利用纯丙烯酸树脂制备的悬臂梁结构的强度低,无法维持自身结构形状,产生了严重变形。而由 MTA 复合树脂制造的悬臂梁的强度较高,因此在激光微纳制造过程中始终保持准直,无明显形变。此外,对丙烯酸树脂和 MTA 复合树脂的立方结构进行了纳米压痕测试,实验结果如图 11 所示,两种立方结构表现出了明显不同的力-位移行为。MTA 复合树脂表现出更高的强度,验证了 MWNTs 的引入能显著提高复合材料力学性能的结论。

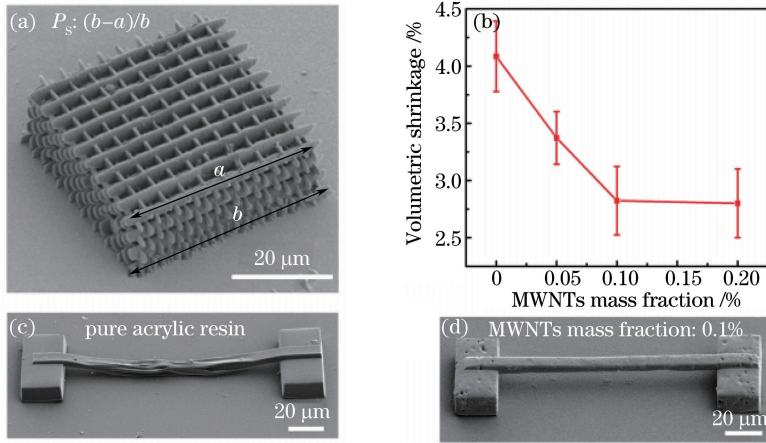


图 10 MTA 复合树脂力学性能表征。(a)利用 MTA 复合树脂制备的杆状木堆结构的 SEM 照片;(b)木堆结构的体积收缩率随 MWNTs 掺入浓度的变化曲线图;用(c)纯丙烯酸树脂和(d)MTA 树脂(MWNTs 质量分数为 0.1%)制造的微悬臂梁结构的 SEM 照片^[32]

Fig. 10 Characterization of mechanical property of MTA composite resins. (a) SEM images of woodpile structure fabricated by MTA composite resins; (b) variation of volumetric shrinkage of woodpile structures with MWNTs mass fraction; SEM images of nano-cantilever structures fabricated by (c) pure acrylic resin or (d) MTA resin (mass fraction of MWNTs is 0.1%)^[32]

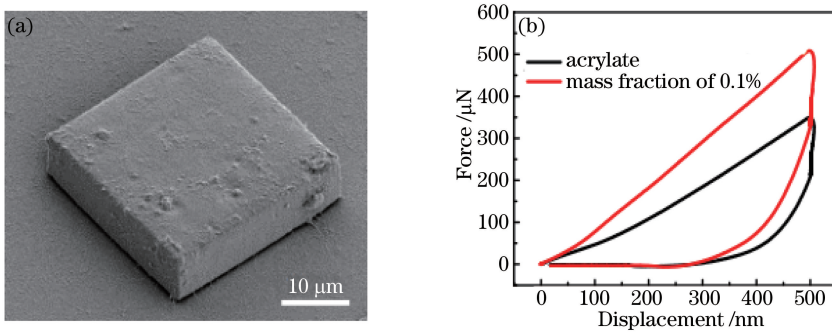


图 11 (a)利用 MTA 树脂(MWNTs 质量分数为 0.1%)制备的微立方结构的 SEM 照片;(b)微立方体纳米压痕实验测量结果^[32]
Fig. 11 (a) SEM image of micro-cubic structure fabricated by MTA resin (mass fraction of MWNTs is 0.1%); (b) measurement results of micro-cubic structure in nano-indentation experiment^[32]

4.4 利用 TPP 光刻技术制造 MWNTs 三维微纳功能器件

为了进一步演示基于 MTA 树脂(MWNTs 的质量分数为 0.1%)的功能器件的性能,制作了一系列的微电子器件,包括电容器阵列[图 12(a)]和电阻阵列[图 12(b)]。将金电极首先溅射沉积在衬底上制作电极图案,然后通过 TPP 光刻技术将 MWNTs 功能结构与电极图案互联形成电子器件,最后通过半导体参数分析仪和阻抗分析仪测定器件的性能指标。典型的电容器阵列的磁滞回线(含 10 个并联的微电容)如图 12(d)

所示。图 12(e)为分别由 MTA 树脂和纯铜制成的传输线的频率响应对比图。从图中可以看出,在低频范围内,当频率从 0 升高至 100 kHz 时,MTA 树脂和铜线都表现出相对稳定的交流阻抗特性,并且阻抗分别约为 90 k Ω (MTA 树脂)和 900 Ω (铜);在高频范围内(频率高于 100 kHz),两个传输线表现出了不同的频率响应特性。对于铜传输线,由于在高频下趋肤效应显著,传输线的阻抗从 100 kHz 时的 900 Ω 增加到 10 MHz 时的 1356 Ω ;与之相比,MTA 树脂传输线的阻抗呈指数下降趋势,从 100 kHz 时的 90 k Ω 降低至 10 MHz 时的 808 Ω ,在电压频率大于 8 MHz 的情况下,阻抗甚至低于铜传输线的阻抗。研究结果表明,MTA 复合树脂在高频条件下具有良好的导电特性,这主要归因于 MWNTs 能有效缓解趋肤效应^[35]。因此,采用 MTA 复合树脂构成的电子器件在高频电子线路如射频电子学领域中具有较好的应用前景。

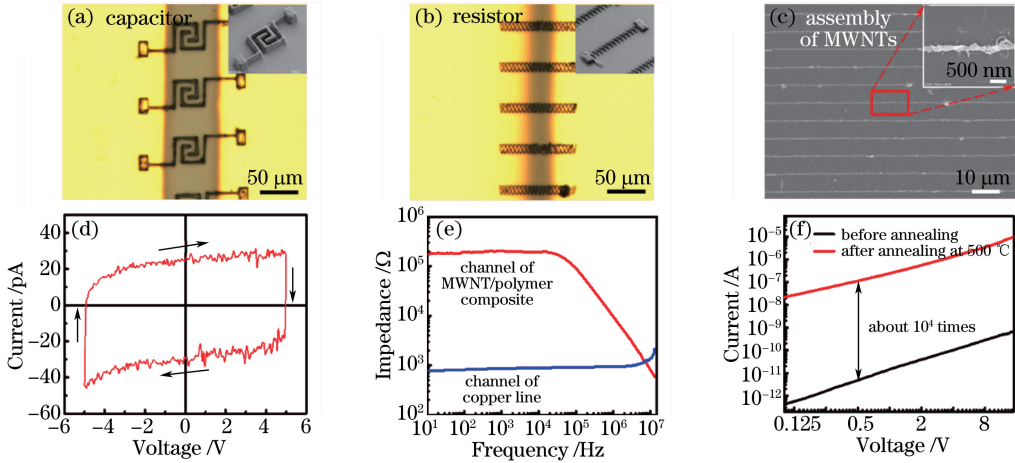


图 12 (a)电容器阵列和(b)锯齿型电阻器阵列的光学显微图像;(c)基于 SiO₂/Si 衬底上的 MWNTs 平行线退火后的 SEM 图像;(d)电容器的磁滞回线(扫描频率为 0.025 Hz);(e) MTA 复合树脂传输线和铜传输线的频率响应曲线图;(f) MTA 复合树脂纳米线在退火前和退火后的 $I-V$ 曲线图^[32]

Fig. 12 Optical images of (a) capacitor array and (b) zigzag resistor array; (c) SEM image of parallel lines of MWNTs assembled on a SiO₂/Si substrate after thermal annealing; (d) hysteresis loop of capacitors (scanning frequency is 0.025 Hz); (e) frequency response of transmission lines made of MTA composite resin or copper; (f) $I-V$ curves of MTA composite resin nano-wires before and after thermal annealing^[32]

4.5 后期热处理对 MWNTs 三维微纳功能器件性能的影响

除了对基于 MTA 复合树脂微电子器件的电学性能进行研究外,进一步利用后期热处理工艺对 MTA 复合树脂的电学性能进行了研究。通过热处理,可以将有机聚合物成分从 MTA 复合树脂中蒸发出来,CNTs 成为主要成分,使得电极间导电通道的电导率明显增加,如图 12(f)所示。从中可以看到,在 500 °C 真空环境中退火 5 min 后,MTA 复合树脂的电导率增大了 4 个数量级,并且退火前后衬底上残留的 MWNTs 沉积在同一位置。因此,在 TPP 制造之后再经过一个简单的热退火过程,可以实现对 CNTs 簇排列方向和位置的精确控制。基于飞秒激光直写和热处理的 MWNTs 组装方法具有许多优势,例如用户可以自定义 CNTs 的位置(实现任意 CNTs 图案的制造),并借助激光扫描方向精确控制 CNTs 的排列方向,而且能够实现 100 nm 级别的高空间分辨率的 CNTs 精确布线。

5 结束语

主要回顾和介绍了飞秒激光加工技术在 CNTs 材料组装和三维功能器件制造方面的研究进展。详细介绍了通过高精密飞秒激光直写技术并结合自主研发的富含碳纳米管制备的非线性光刻胶,实现了 CNTs 在任意三维空间的高定向、高精度的分子组装和三维微电子器件的制造,证实了飞秒激光具有强大的一维纳米材料组装能力,为实现包括 CNTs 在内的一维纳米材料的高定向三维组装提供了解决思路。

尽管飞秒激光加工技术在三维微纳制造领域已取得了诸多进展,但是当前的飞秒激光微纳制造技术,特别是基于 TPP 的三维微纳制造技术仍面临着两大挑战:1) 成型材料主要局限在光敏树脂,材料单一,功能性差;2) 成型效率低,周期长,零件尺寸局限在微米至毫米量级,难以制造具有工程实用价值的跨尺度、多功

能的三维微纳构件。因此拓展 TPP 技术材料的应用范围,提高三维微纳制造的成型效率是今后应重点研究的方向。

参 考 文 献

- [1] Robert B. Recent developments in MEMS sensors: A review of applications, markets and technologies[J]. *Sensor Review*, 2013, 33 (4): 300-304.
- [2] Zhao W S, Yin W Y, Guo Y X, *et al.* Electrical modeling of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-based capacitors for high-density RF integration[C]. 2013 IEEE International Wireless Symposium, 2013.
- [3] Schell A W, Kaschke J, Fischer J, *et al.* Single photon nanophotonics using NV centers in three-dimensional laser-written microstructures[C]. 2013 Conference on and International Quantum Electronics Conference Lasers, 2013: 1.
- [4] Takenaga S, Schneider B, Erbay E, *et al.* Fabrication of biocompatible lab-on-chip devices for biomedical applications by means of a 3D-printing process[J]. *Physica Status Solidi A*, 2015, 212(6): 1347-1352.
- [5] Gou M L, Qu X, Zhu W, *et al.* Bio-inspired detoxification using 3D-printed hydrogel nanocomposites[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 9.
- [6] Cheng Y, Liao Y, Sugioka K, *et al.* Fabrication of functional micro- and nanofluidics embedded in glass using femtosecond laser microprocessing[C]. 2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, 2013: 2.
- [7] Bártolo P J. *Stereolithographic processes*[M]. Boston: Springer, 2011: 1-36.
- [8] Guo L J. Nanoimprint lithography: Methods and material requirements[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (4): 495-513.
- [9] Tseng A A, Notargiacomo A, Chen T P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2005, 23(3): 877-894.
- [10] Xia Y N, Whitesides G M. Soft lithography[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1998, 28 (1): 153-184.
- [11] Ishitobi H, Shoji S, Hiramatsu T, *et al.* Two-photon induced polymer nanomovement[J]. *Optics Express*, 2008, 16(18): 14106-14114.
- [12] Sun Z B, Dong X Z, Chen W Q, *et al.* Multicolor polymer nanocomposites: *In situ* synthesis and fabrication of 3D microstructures[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 914.
- [13] Masui K, Shoji S, Asaba K, *et al.* Laser fabrication of Au nanorod aggregates microstructures assisted by two-photon polymerization[J]. *Optics Express*, 2011, 19(23): 22786-22796.
- [14] Xia H, Wang J A, Tian Y, *et al.* Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(29): 3204.
- [15] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5194-5205.
- [16] Mc Nally T, Pötschke P, Halley P, *et al.* Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites[J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8222-8232.
- [17] Park C, Ounaies Z, Watson K A, *et al.* Dispersion of single wall carbon nanotubes by *in situ* polymerization under sonication[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 364(3-4): 303-308.
- [18] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [19] Gong S, Zhu Z H, Meguid S A. Anisotropic electrical conductivity of polymer composites with aligned carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2015, 56(15): 498-506.
- [20] Thostenson E T, Li C Y, Chou T W. Nanocomposites in context[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(3-4): 491-516.
- [21] Zheng M, Jagota A, Semke E D, *et al.* DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 338-342.
- [22] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 689-706.
- [23] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 22-44.
- [24] Guo Q C, Xiao S Z, Aumann A, *et al.* Using laser microfabrication to write conductive polymer/SWNTs nanocomposites[J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2012, 7(1): 44-48.
- [25] Ushiba S, Shoji S, Masui K, *et al.* 3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-

photon polymerization lithography[J]. Carbon, 2013, 59: 283-288.

- [26] Ushiba S, Shoji S, Masui K, *et al.* Direct laser writing of 3D architectures of aligned carbon nanotubes[J]. Advanced Materials, 2014, 26(32): 5653.
- [27] De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes: Present and future commercial applications [J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [28] Qiu Jiale, Xu Doudou, Zhao Zhenfeng, *et al.* The status of functionalizing carbon nanotubes and relevant applications [J]. Materials Review, 2015, 29(3): 20-24.
邱家乐, 徐豆豆, 赵真凤, 等. 碳纳米管的功能化修饰及应用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(3): 20-24.
- [29] Ntim S A, Sae-Khow O, Desai C, *et al.* Size dependent aqueous dispersibility of carboxylated multiwall carbon nanotubes[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2772-2779.
- [30] Li J, Ma P C, Chow W S, *et al.* Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(16): 3207-3215.
- [31] Nguyen L H, Straub M, Gu M. Acrylate-based photopolymer for two-photon microfabrication and photonic applications[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(2): 209-216.
- [32] Xiong W, Liu Y, Jiang L J, *et al.* Laser-directed assembly of aligned carbon nanotubes in three dimensions for multifunctional device fabrication[J]. Advanced Materials, 2016, 28(10): 2002-2009.
- [33] Kurselis K, Kiyan R, Bagratashvili V N, *et al.* 3D fabrication of all-polymer conductive microstructures by two photon polymerization[J]. Optics Express, 2013, 21(25): 31029-31035.
- [34] Yang H, Fu B, Li D, *et al.* Broadband laser polarization control with aligned carbon nanotubes[J]. Nanoscale, 2015, 7(25): 11199-11205.
- [35] Li H, Banerjee K. High-frequency analysis of carbon nanotube interconnects and implications for on-chip inductor design[J]. IEEE Transaction on Electron Devices, 2009, 56(10): 2202-2214.