

# 飞秒激光诱导金属银纳米布线加工精度的研究

柳 森, 王 欢, 张永来

吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012

**摘要** 对飞秒激光诱导银纳米布线的加工精度进行研究,并将其应用于微纳器件的加工领域。对飞秒激光与银离子前驱体溶液的相互作用进行了实验,通过对飞秒激光功率、曝光时间、前驱体溶液中表面活性剂种类以及浓度的调控,利用扫描电子显微镜对布线结构进行表征,得到 140 nm 宽的银纳米线。利用飞秒激光制备出一组银微纳图案和微型催化反应器。该研究为银微纳结构图案制备以及复杂衬底上金属功能器件集成提供了新的技术。

**关键词** 激光制造; 激光加工; 银纳米布线; 飞秒激光; 图案化

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0102007

## Processing Precision of Femtosecond Laser Induced Silver Nanowiring

Liu Sen, Wang Huan, Zhang Yonglai

College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

**Abstract** We carried out a research on the precision of femtosecond laser induced silver nanowiring and its application in micro-device integration. The precision of the silver nanowires could be controlled by the laser power, exposure duration, surfactant type and their concentrations in the precursor solution. An experiment of interaction between femtosecond laser and Ag precursor solution was conducted. Experimental results show that silver nanowires with high precision (140 nm) could be prepared, which was confirmed by means of scanning electron microscope. Meanwhile, a micro-pattern of silver nanowires and a micro-catalytic-reactor were produced by femtosecond laser direct writing technique. The research may open up a new way to the designable patterning of silver microstructures toward flexible fabrication and integration of silver functional devices.

**Key words** laser manufacturing; laser materials processing; silver nanowiring; femtosecond laser; patterning

**OCIS codes** 140.3390; 140.3450; 320.2250

## 1 引 言

近年来,金属微纳结构在光学<sup>[1-3]</sup>、电子学<sup>[4]</sup>以及生物学<sup>[5]</sup>等领域得到广泛应用。如今,如何实现金属微纳结构的可控制备已经成为研究热点<sup>[6]</sup>。传统微纳制备工艺虽然可以实现金属微纳结构制备,却无法满足不同领域的多样化的制备需求<sup>[7-9]</sup>。例如,用紫外光刻技术进行图案化制备,只能选用平面基底,很难与其他器件集成。目前,金属微纳结构制备中加工精度、分辨率、非平面衬底、真三维结构制备等一系列问题亟待解决。飞秒激光直写技术由于具有可进行非平面衬底加工、高分辨率、无掩模等特点<sup>[10]</sup>,成为金属微纳结构制备的首选技术并已经取得一系列创新成果。例如,Wu 等<sup>[11]</sup>通过飞秒激光诱导银离子双光子还原成功制备出银微米弹簧结构;Tanaka 等<sup>[12]</sup>用飞秒激光还原硝酸银溶液中的银离子,成功获得银的微结构,并通过激光直写技术实现图案化加工,但是分辨率只能达到 1  $\mu\text{m}$ 。后续研究工作中引入香豆素 440 作为表面活性剂,将分辨率提高到 400 nm,但是表面形貌仍然相对粗糙<sup>[13]</sup>。Xu 等<sup>[14]</sup>通过飞秒激光加工在微流控通道内

收稿日期: 2016-08-04; 收到修改稿日期: 2016-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(61522503,61376123)

作者简介: 柳 森(1992—),男,硕士研究生,主要从事飞秒激光加工方面的研究。E-mail: liusen343056178@sohu.com

导师简介: 张永来(1981—),男,博士,教授,主要从事激光微纳加工、微流控芯片、仿生器件制备等方面的研究。

E-mail: yonglaizhang@jlu.edu.cn(通信联系人)

制备出多种银微纳阵列结构;飞秒激光直写选择性烧结纳米粒子技术成功地实现了金属微纳结构的制备。飞秒激光可以选择性烧结旋涂的银纳米粒子薄膜,未被烧结的部分可以被去掉,从而按照预先设计好的图案制备银微纳结构<sup>[15]</sup>;Cao等<sup>[16]</sup>在银溶液中加入表面活性剂N-癸酰基肌氨酸钠,这种活性剂在银离子还原过程中能够抑制金属银的生长,从而制备出150 nm宽的银纳米线。飞秒激光诱导银布线虽然能够实现纳米精度(大于100 nm)加工,但是对其加工精度的核心因素分析仍然不足,相关加工参数如激光功率、曝光时间(飞秒激光聚焦光点在单个点所停留的时间)、表面活性剂以及溶液浓度影响等对加工分辨率的影响没有进行系统的研究。

本文利用飞秒激光直写技术诱导银离子还原、组装,得到了高分辨率的银微纳结构,并系统地研究了银线分辨率与激光功率、曝光时间、表面活性剂种类以及溶液浓度的依赖关系,使得金属银布线的分辨率达到140 nm,改善了表面形貌。最后加工出了若干金属银图案以及一个微型银催化反应器,为飞秒激光诱导金属布线的广泛应用奠定基础。

## 2 实验材料与加工条件

### 2.1 实验材料

实验所需溶液由硝酸银、氨水以及表面活性剂配制而成。溶液中银离子与还原剂的物质的量浓度比均为3:5。配制好溶液后,避光保存。溶液配制过程中所用的化学药品均为试剂纯,全部购买自阿拉丁试剂公司。

飞秒激光光束的脉冲宽度为120 fs,中心波长为790 nm,频率为80 MHz。激光光束从一个复杂的光学系统(包括多个转镜与透镜)引入,并通过100倍油浸物镜直接聚焦于盖玻片下的样品溶液中。滴有样品溶液的盖玻片被放置在三轴压电平台上。电脑根据设计的图案来操控压电平台进行移动,使聚焦的激光光点在载玻片与样品溶液分界面处逐点扫描,扫描间隔为50 nm,对实验结果影响较小,可以忽略不计。样品溶液对飞秒激光的吸收属于多光子吸收过程,捕获光子后,溶液中的银离子被还原,表面活性剂分子中间碳位的羟基和羧基转变为羰基并分解释放出一个二氧化碳分子<sup>[17]</sup>,被还原的银离子形成纳米团簇后沉降在载玻片上形成微纳结构。制备结束后,用去离子水清洗,超声15 min后自然烘干。

### 2.2 加工条件

表面活性剂种类、激光功率、曝光时间以及溶液浓度都是影响布线精度及表面形貌的重要因素,因此一共选取了三组对比实验研究这些因素对布线精度的影响。1)在不同表面活性剂中的功率对比实验。选择曝光时间为250  $\mu$ s,样品溶液银离子浓度为0.06 mol/L,将柠檬酸钠、L-甲硫氨酸以及L-谷氨酸钠分别作为表面活性剂的加工条件下,分别选取了4个不同加工功率进行研究。2)曝光时间对比实验。选择银离子浓度为0.06 mol/L,表面活性剂为柠檬酸钠,加工功率为0.26 mW的加工条件下,分别选用曝光时间为100, 250, 500, 750, 1000, 1500  $\mu$ s进行对比实验。3)浓度对比实验。选择曝光时间为250  $\mu$ s,表面活性剂为柠檬酸钠,激光功率为0.26 mW的加工条件下,分别选择样品溶液银离子浓度为0.06, 0.08, 0.10, 0.12 mol/L进行实验。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 对比实验

在表面活性剂为柠檬酸钠,所选功率分别为0.26, 0.37, 0.47, 0.57 mW的加工条件下,加工出来的银线如图1(a)~(d)所示,最细的银线宽为144 nm,银线整体均匀连续。当功率小于0.26 mW时,无法形成纳米银线。在表面活性剂为L-甲硫氨酸,所选功率分别为1.17, 1.27, 1.37, 1.47 mW加工条件下,加工出来的银线如图1(e)~(h)所示,最细的银线宽为148 nm,银线整体连续,但是不均匀,出现较大银纳米颗粒影响布线精度。当功率小于1.17 mW时,无法形成纳米银线。在表面活性剂为L-谷氨酸钠,所选功率分别为1.87, 1.97, 2.07, 2.17 mW的加工条件下,加工出银线如图1(i)~(l)所示,最细的银线宽为150 nm,银线较为均匀,但是整体不连续,出现很多断点,影响布线效果。当功率小于1.87 mW时,无法形成纳米银线。三种表面活性剂的区别是分子碳链的长短不同,柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 碳链长为6个碳原子,L-甲硫氨酸 $\text{C}_5\text{H}_{11}$

$O_2NS$  和  $L$ -谷氨酸钠  $C_5H_8NNaO_4$  碳链长都为 5 个碳原子。表面活性剂能够在还原银离子的过程中抑制银纳米团簇的生成,碳链越长,抑制作用越明显,产生的银纳米团簇越少,微纳结构精度越高,表面形貌越好<sup>[18]</sup>。功率越小,在曝光时间内银离子吸收的能量就越少,发生还原的银离子也就越少,获得的线更细,精度更高,但是功率过小无法获得微纳结构。上述实验结果及分析表明,选取柠檬酸钠作为表面活性剂进行布线,激光功率为 0.26 mW 时,布线精度最高,银线连续性最好。

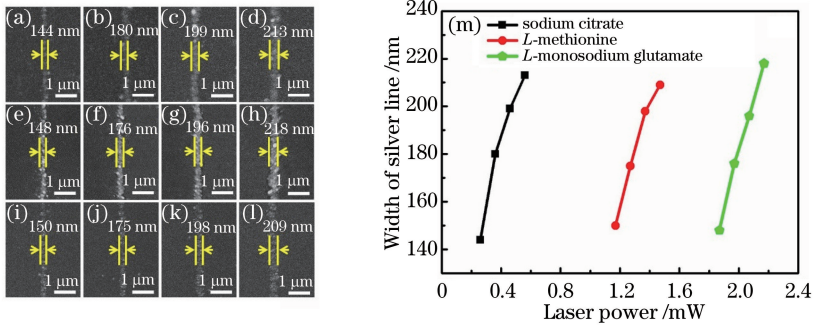


图 1 不同功率下三种表面活性剂布线的(a)~(l)SEM 照片和(m)线宽变化图

Fig. 1 (a)~(l) SEM images and (m) width of silver line prepared with three surfactants under different laser power

在表面活性剂为柠檬酸钠,激光功率为 0.26 mW,曝光时间分别为 100,250,500,750,1000,1500  $\mu s$  的加工条件下,布线的宽度如图 2(a)~(f)所示,从 94 nm 增加至 375 nm。但曝光时间在 100  $\mu s$  下的银线不连续,出现很多断点。曝光时间越短,激光与样品溶液作用时间越短,发生还原的银离子越少,获得的线更细,精度更高。但是当曝光时间过小时,还原的银离子过少,使得形成的银线不连续。

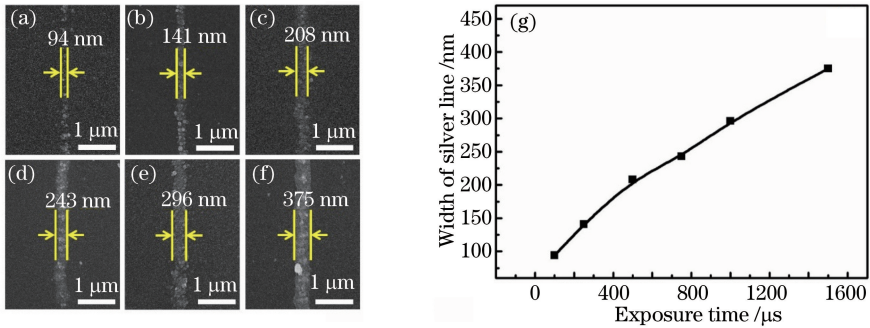


图 2 不同曝光时间下柠檬酸钠布线的(a)~(f)SEM 照片和(g)线宽变化图

Fig. 2 (a)~(f) SEM images and (g) width of silver line prepared with sodium citrate under different exposure time

在表面活性剂为柠檬酸钠,激光功率为 0.26 mW,曝光时间为 250  $\mu s$ ,银离子浓度分别为 0.06,0.08,0.1,0.12 mol/L 的加工条件下,银线宽度如图 3(a)~(d)所示,从 144 nm 增加至 279 nm。样品溶液浓度越小,激光聚焦光点与样品溶液接触的银离子越少,被还原的银离子也就越少,形成的银线宽度越小,精度越

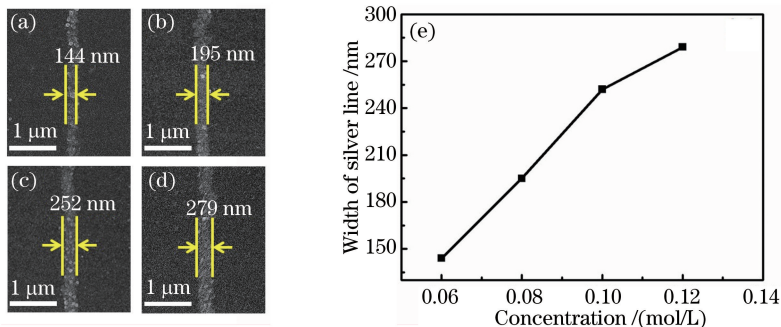


图 3 不同浓度下柠檬酸钠布线的(a)~(d)SEM 照片和(e)线宽变化图

Fig. 3 (a)~(d) SEM images and (e) width of silver line prepared with sodium citrate under different concentration



高。当溶液浓度低于 0.06 mol/L 时,无法形成微纳结构。

### 3.2 导电性测试

为了表征其导电特性,在两个电极之间加工出一条宽 800 nm、长 16.7  $\mu\text{m}$  的银线。共聚焦显微镜测量出银线的高度剖面如图 4(b)所示,其剖面面积  $S$  拟合为 0.083  $\mu\text{m}^2$ 。电流-电压曲线如图 4(c)所示,根据欧姆定律,计算出银线电阻约为 50  $\Omega$ ,银线电阻率约为  $2.48 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ,约为固体银( $1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ )的 15 倍。纳米银线中的银部分被氧化以及纳米银颗粒之间存在的间隙都会增加纳米银线的电阻率。

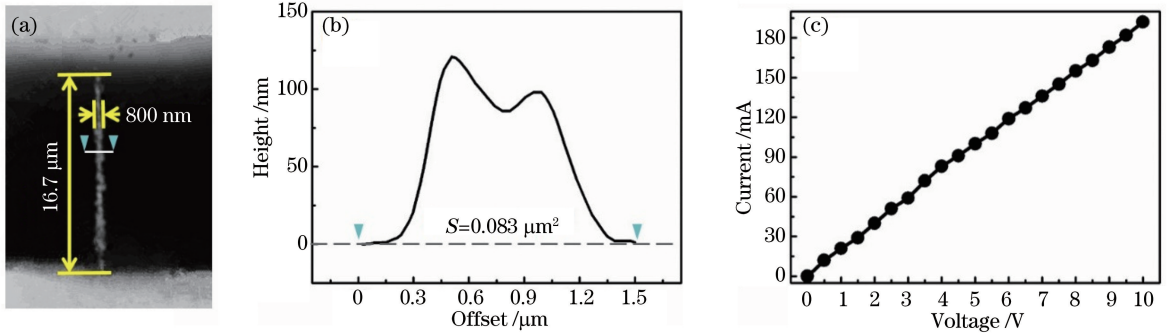


图 4 银线电导率测试。(a) 两个电极之间银线的共聚焦显微镜照片;(b) 银线的高度;(c) 银线的电压-电流曲线  
Fig. 4 Resistivity characterization of patterned silver microwire. (a) Confocal laser scanning microscope image of silver microwire between two electrodes; (b) height profile of the silver microwire; (c) current-voltage curve of the silver microwire

### 3.3 加工微结构

根据上述对比实验,总结得到了最佳的加工参数为:表面活性剂为柠檬酸钠,激光功率为 0.26 mW,曝光时间为 250  $\mu\text{s}$ ,样品溶液银离子浓度为 0.06 mol/L,在此基础上加工出四种金属银微结构图案。如图 5(a)~(d)所示,分别为卡通大象、羊、兔子和鲨鱼的金属银微结构,从照片中可以看出这些微结构具有高的分辨率。通过飞秒激光直写出的银纳米线图案与基底具有良好的粘附性,超声处理 15 min 后,银纳米线图案可以完好保存。

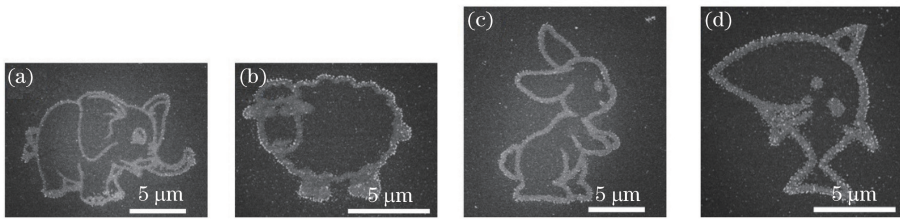


图 5 银微结构的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of silver microstructures

为了更好地将这项技术应用到实际中,利用飞秒激光加工技术制备出一种银的微催化反应器,如图 6(a)~(f)所示。常温常压下,当低浓度的双氧水与银接触时,银会作为催化剂,加速双氧水自身的分解。因此,将质量分数为 30% 的双氧水滴加到银的微催化反应器上时,在银纳米颗粒的催化作用下会产生如下反应: $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Ag}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ ,迅速产生大量氧气,在反应器周围及表面上形成气泡。这样的催化反应器将

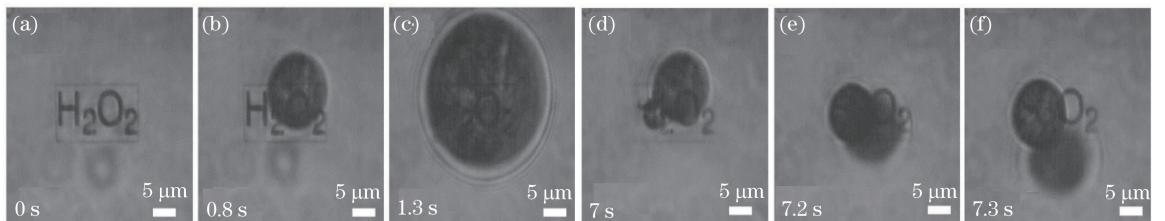


图 6 银微反应器催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解  
Fig. 6 Catalytic decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  inside a silver microreactor

来可能会应用到微流控芯片中,例如,微反应器所产生的氧气气泡可作为动力来推动或引导流体流动。

## 4 结 论

飞秒激光诱导金属银纳米布线加工的精度取决于表面活性剂的种类、激光功率、曝光时间及溶液浓度,而且这些因素对结构表面平滑度和整体连续性也有影响。当选用柠檬酸钠作为表面活性剂时,在功率为 0.26 mW,曝光时间为 250  $\mu$ s,溶液浓度为 0.06 mol/L 条件下,加工出了宽度为 140 nm 的银线,远远小于光的衍射极限,并对银线的导电性进行了表征,计算出银线电阻率约为  $2.48 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ,约为固体银的 15 倍。在此基础上,成功地实现了银纳米微结构的加工,并加工出了几种精密银微纳结构。此外,成功制得一种银的微催化反应器,并进行了催化测试。飞秒激光诱导金属银纳米布线技术在制备复杂的高集成器件,例如微电极阵列、微流控催化反应器等方面均展现出其潜在的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Sun Q, Ueno K, Yu H, *et al.* Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy[J]. *Light: Science & Applications*, 2013, 2: e118.
- [2] Lee Y B, Lee S H, Park S Y, *et al.* Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Forster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 187: 130-135.
- [3] Shrestha L K, Sathish M, Hill J P, *et al.* Alcohol-induced decomposition of Olmstead's crystalline Ag(I)-fullerene heteronanostructure yields 'bucky cubes'[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1: 1174-1181.
- [4] Farrer R A, La Fratta C N, Li L J, *et al.* Selective functionalization of 3-D polymer microstructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(6): 1796-1797.
- [5] Kaehr B, Shear J B. Multiphoton fabrication of chemically responsive protein hydrogels for microactuation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(26): 8850-8854.
- [6] Xu B B, Xia H, Niu L G, *et al.* Flexible nanowiring of metal on nonplanar substrates by femtosecond-laser-induced electroless plating[J]. *Small*, 2010, 16(6): 1762-1766.
- [7] Tan D F, Li Y, Qi F J, *et al.* Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500 [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 071106.
- [8] Xing J F, Dong X Z, Chen W Q, *et al.* Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(13): 131106.
- [9] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M, *et al.* Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(9): 091113.
- [10] Wang H, Liu S, Zhang Y L, *et al.* Controllable assembly of silver nanoparticles induced by femtosecond laser direct writing[J]. *Science Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(2): 024805.
- [11] Wu P W, Cheng W, Martini I B, *et al.* Two-photon photographic production of three-dimensional metallic structures within a dielectric matrix[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(19): 1438-1441.
- [12] Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 081107.
- [13] Ishikawa A, Tanaka T, Kawata S. Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(11): 113102.
- [14] Xu B B, Ma Z C, Liu X Q, *et al.* Localized flexible integration of high-efficiency surface enhanced Raman scattering (SERS) monitors into microfluidic channels[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(19): 3347-3351.
- [15] Son Y, Yeo J, Moon H, *et al.* Nanoscale electronics: digital fabrication by direct femtosecond laser processing of metal nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(28): 3176-3181.
- [16] Cao Y Y, Takeyasu N, Tanaka T, *et al.* 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction[J]. *Small*, 2009, 5(10): 1144-1148.
- [17] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, *et al.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3669-3712.
- [18] Cao Y Y, Dong X Z, Takeyasu N, *et al.* Morphology and size dependence of silver microstructures in fatty salts-assisted multiphoton photoreduction microfabrication[J]. *Applied Physics A*, 2009, 96(2): 453-458.