

飞秒激光光镊直写银微纳结构

陈忠贇^{1,2}, 方淦², 曹良成², 付芸¹, 曹洪忠^{2*}, 姜肇国¹, 段宣明²

¹ 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;

² 中国科学院重庆绿色智能技术研究院智能增材制造技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400714

摘要 利用 800 nm 飞秒激光光镊捕获了水中分散的银纳米颗粒, 在玻璃基片表面直写银线, 通过调控激光参数研究了激光功率对银线线宽及表面形貌的影响, 实现了线宽为 378 nm 的银线直写。经过测试, 直写的银线电阻率为固体银的 19.88 倍。此外, 还利用该方法制备了银二维网格结构, 体现了该技术在二维结构直写方面的良好加工能力。

关键词 激光技术; 激光直写; 光镊; 飞秒激光; 银微纳结构

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0402006

Direct Writing of Silver Micro-Nanostructures by Femtosecond Laser Tweezer

Chen Zhongyun^{1,2}, Fang Gan², Cao Liangcheng², Fu Yun¹, Cao Hongzhong²,
Jiang Zhaoguo¹, Duan Xuanming²

¹ College of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China;

² Chongqing Key Laboratory of Additive Manufacturing Technology and Systems, Chongqing Institute of Green and
Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China

Abstract A 800 nm femtosecond laser tweezer can be used to capture the silver nanoparticles dispersed in water and the silver wires are directly written on the glass substrate. The influences of laser power on the silver wire width and surface morphology are investigated by adjusting laser parameters. The direct writing of silver wires with a width of 378 nm is realized. After tests, the electrical resistivity of the fabricated silver wire is 19.88 times that of bulk silver. In addition, a two-dimensional (2D) silver grid structure is fabricated by this technique, which manifests that this technique possesses a good process ability in the field of 2D structure direct writing.

Key words laser technique; laser direct writing; laser tweezers; femtosecond laser; silver micro-nanostructure

OCIS codes 140.3390; 140.7010; 160.3900

1 引 言

随着微纳技术的发展, 具有微纳尺度的金属结构不仅在微纳电子学^[1]、微电子机械系统(MEMS)^[2]等方面获得了重要应用, 而且由于其具有表面等离子激元效应, 可以实现光增强^[3]、光会聚^[4-5]、光传输^[6]、负折射^[7]及非线性响应^[8]等, 被广泛应用于表面增强拉曼光谱(SERS)检测^[9]、高分辨

光刻^[10]、纳米光子集成电路^[11]、光学隐身^[12]、光学频率变换^[13]等方面。金属微纳结构的加工与制备技术已经成为研究热点之一。利用紫外光刻、纳米压印、电子束曝光、飞秒激光多光子光刻等光刻技术在光刻胶上定义结构图形, 通过蒸发、电镀金属等可以实现金属微纳结构的制备^[14-17], 但这些方法面临着工艺过程复杂、效率低等问题。因此, 发展金属微纳结构的直写制备方法是金属微纳结构制备领域的

收稿日期: 2017-10-16; 收到修改稿日期: 2017-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(61405196)、中国科学院“西部之光”人才培养计划

作者简介: 陈忠贇(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光光镊微纳加工方面的研究。E-mail: 1264847250@qq.com

导师简介: 付芸(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要从事光电检测技术及应用方面的研究。E-mail: linda_fy@cust.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: caohongzhong@cigit.ac.cn

研究趋势之一。目前,应用于金属微纳结构直写制备的技术主要包括喷墨打印^[18]、电子束沉积^[19]、双光子聚合含金属纳米颗粒的聚合物结构^[20-21]、多光子还原直写金属微纳结构^[22-26]、激光光镊直写技术^[27-28]等。相较于其他技术,激光光镊直写技术制备机理和工艺较为简单,在高性能、高分辨的金属结构直写方面具有发展潜力。Urban 等^[29]利用 532 nm 激光光镊打印直径为 80 nm 的金纳米颗粒,在玻璃基片直写由离散的金纳米颗粒构成的二维“CENS”和“nim”阵列图案。Bahns 等^[27]利用 488 nm 激光光镊俘获水溶液中的 C 和 Au 纳米颗粒,通过激光扫描在基片上实现了 C-Au 有机-无机杂化连续金属微米线的直写。Xu 等^[28]利用 800 nm 飞秒激光光镊俘获金纳米颗粒,直写了卡通羊等微结构,以及线宽为 560 nm 的金线。为了满足更高分辨率、更高性能金属微纳结构直写的需求,本文利用飞秒激光光镊直写分散在水中的银纳米颗粒,通过调控激光功率研究银线分辨率与激光功率间的关系,最终实现了最高分辨率为 378 nm 的连续银线的加工,其电阻率为固体银的 19.88 倍,并且制备了二维网格结构。

2 实验材料及设置

实验所需银纳米颗粒参考文献^[30],由硝酸银(AgNO_3)、二乙醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)以及表面活性剂聚丙烯酸(PAA)配制而成,具体制备过程如图 1(a)所示。称取超纯水 25 g,二乙醇胺 20 g,质

量分数为 50% 的 PAA 水溶液 1 g,质量分数为 25% 的 PAA 水溶液 0.5 g,混合后用搅拌机搅拌 2 h;配制 20 g 质量分数为 50% 的硝酸银溶液,缓慢滴加到混合液中,继续搅拌 18 h;搅拌后的溶液滴加在装有无水乙醇的烧杯中继续搅拌,待有沉淀物析出后将沉淀物取出;将取出的沉淀物分散于超纯水中,并将其继续滴加在无水乙醇中搅拌,待沉淀物析出后取出,并反复进行该步骤三次;待不再有沉淀物析出时,用离心机离心析出纳米颗粒,将纳米颗粒与超纯水按质量比 1:10 制成银纳米颗粒溶液。反复在无水乙醇中搅拌三次并取其沉淀物,这有利于清洗掉溶液中的 Ag^+ ,消除其对后续直写实验的影响。图 1(b)所示为制备的银纳米颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图,所制备的银纳米颗粒的直径小于 20 nm。

为了实现银纳米颗粒的激光光镊直写,搭建了图 2 所示的飞秒激光光镊直写加工系统:所用的激光光源为 800 nm 的飞秒激光器,由该激光器发出的激光依次经过控制其通断的快门、实现光束扩束的扩束透镜组及实现直写过程中功率控制的衰减器,并最终由高数值孔径物镜聚焦到置于三维压电移动台上的样品中。样品包含玻璃基片及滴于其上的银纳米颗粒溶液。在聚焦激光的作用下,银纳米颗粒向激光焦点附近移动,并被打印在基片上,随着三维移动台的移动实现结构的直写。银微纳结构直写完成后,取下样品,用超纯水冲洗掉多余的银纳米颗粒溶液,得到直写的银微纳结构。

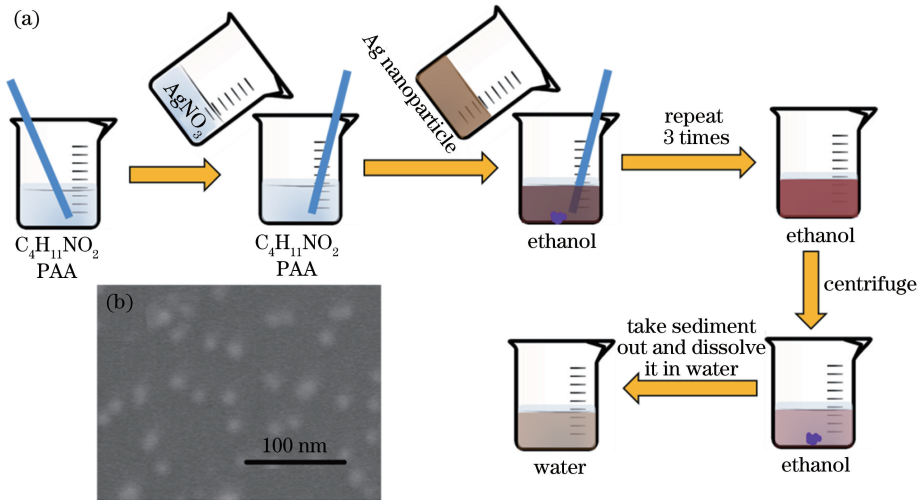


图 1 (a)银纳米颗粒制备过程;(b)制备的银纳米颗粒的 SEM 图
Fig. 1 (a) Preparation process of silver nanoparticles; (b) SEM image of prepared silver nanoparticles

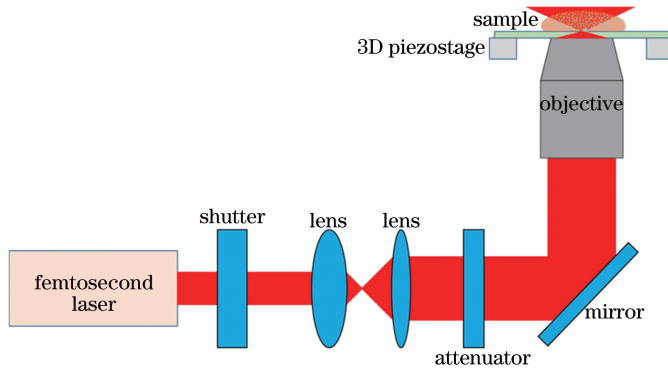


图 2 飞秒激光光镊直写实验装置

Fig. 2 Experimental setup of femtosecond laser tweezer direct writing system

3 实验结果与分析

为了研究直写过程中激光参数对加工线宽及形貌的影响,通过调控激光功率直写了银线。当扫描速度为 $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,激光功率由 1.91 mW 逐渐减小到 0.60 mW 时,所加工的银线的 SEM 图如图 3(a)所示。当功率大于 0.74 mW 时,加工的银线较为连续;当功率小于 0.74 mW 时,只能实现间断的银线段的加工,并且随着功率的减小,所加工的线段也逐渐变短、变少。当功率为 0.74 mW 时,所加工的银线的 SEM 图如图 3(b)所示,其线宽为 378 nm 。银线由纳米颗粒烧结而成,颗粒直径为 $42\sim 117 \text{ nm}$,大于合成的银纳米颗粒直径,这是由于在光镊作用过程中,产生的光热作用引起银纳米颗粒发生了熔化结合。激光光镊直写银线线宽随激光功率的变化曲线如图 3(c)所示,可以发现,随着激光功率的减小,直写的银线的线宽逐渐减小。在激光光镊直写过程中,扫描速度维持不变,即在加工每条线时,激光照射时间相同,激光与纳米颗粒作用时间不变。当激光功率减小时,光阱

力 F 减小,激光焦点附近的纳米颗粒能够在光阱力作用下运动到焦点并被俘获、烧结成线的溶液区域将减小,因此,随着激光功率的减小,所加工的线宽将减小。随着激光功率的继续减小,能够俘获纳米颗粒的溶液区域将继续减小,因此,激光焦点内俘获的纳米颗粒减少。此外,光阱力 F 减小也造成被俘获在焦点的纳米颗粒无法充分靠近、相互结合而被打印在玻璃基片上,被俘获的纳米颗粒将随激光焦点移动,当纳米颗粒积累到一定程度时才被打印在玻璃基片上。猜测这是造成功率减小时所加工银线不连续的主要原因。

金属微纳结构的导电能力是影响结构性能的关键参数之一。图 4(a)所示为利用激光光镊直写的银线的导电能力测试示意图。为了简化测试样品制备工艺流程,首先在玻璃基片上用飞秒激光光镊直写技术制备待测银线,再用该技术在银线两端直写 $50 \mu\text{m}\times 50 \mu\text{m}$ 的两个测试电极。在测试过程中,利用探针直接连接两个电极进行测试。图 4(b)所示为所直写银线的 SEM 图,银线宽度为 $1.78 \mu\text{m}$,线宽较为均匀。用原子力显微镜(AFM)获得的银

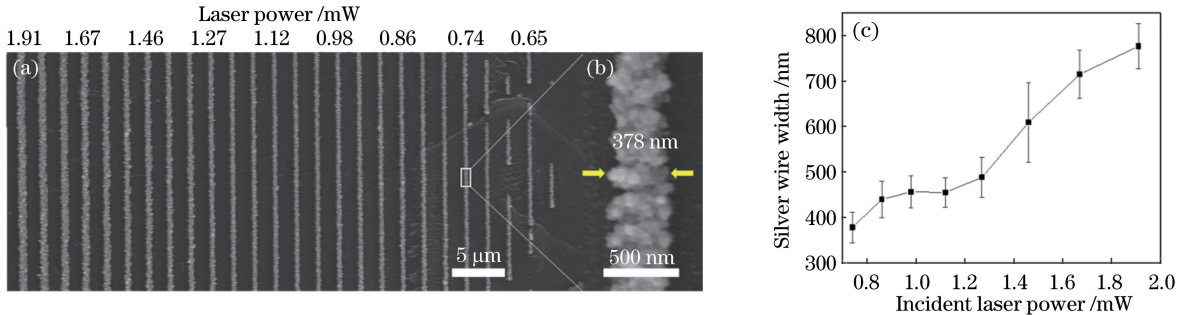


图 3 (a)所加工的银线的 SEM 照片;(b)激光功率为 0.74 mW 时所加工的银线的高分辨 SEM 照片;
(c)银线宽度随激光功率的变化曲线

Fig. 3 (a) SEM images of processed silver wires; (b) high-resolution SEM image of silver wire fabricated when laser power is 0.74 mW ; (c) silver wire width versus incident laser power

线的三维形貌图如图 4(c) 所示,银线截面为小半圆结构,表面有烧结的纳米颗粒。经测量,银线高度为 330 nm。银线的伏安曲线如图 4(d) 所示,银线电阻 R 为 40.59 Ω 。如上所述,将银线截面等效为小半圆结构,计算得到银线截面面积 S 为 0.40 μm^2 。经测量,两测试电极间银线长度 L 为 49.50 μm 。因此,所加工银线的电阻率 ρ 为

$$\rho = \frac{RS}{L} = 3.28 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}. \quad (1)$$

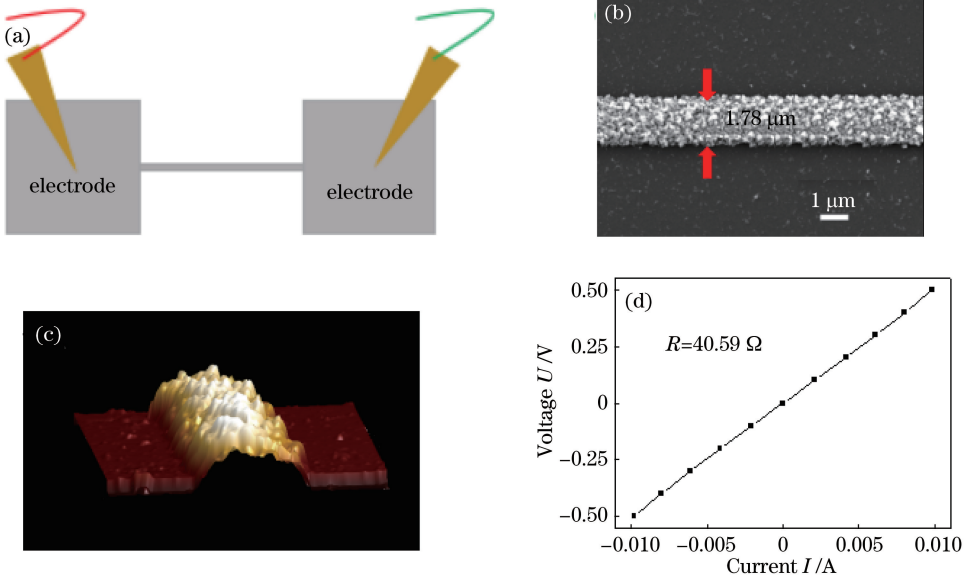


图 4 (a)银线电阻测试示意图;待测银线的(b) SEM图和(c)三维 AFM图;(d)银线伏安曲线

Fig. 4 (a) Schematic of resistance measurement of silver wires; (b) SEM image and (c) three-dimensional AFM image of silver wire to be measured; (d) voltage-current curve of silver wire

二维金属微纳结构在超颖材料结构、SERS 等方面有着重要应用。二维结构加工也是微纳加工技术加工能力的重要体现。图 5(a) 所示为利用飞秒激光光镊直写的二维金属网格结构的 SEM 图。网格结构横向直写的激光功率为 3.42 mW,纵向直写

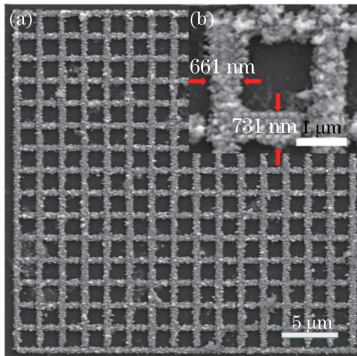


图 5 银网格结构。(a) SEM 照片;(b)高分辨率 SEM 照片

Fig. 5 Silver grid microstructure. (a) SEM image; (b) high-resolution SEM image

该值约为固体银电阻率 ($1.65 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) 的 19.88 倍,因此所加工银线具有较好的导电性。如前所述,所用的银测试电极也由激光光镊直写而成。直写的银电极的导电性能和测试过程中探针与银电极间的接触电阻,都会增大所测银线电阻率。此外,通过去除银纳米颗粒的表面活性剂并减小颗粒间的间隙,可使颗粒更好地熔化结合,这将有助于进一步减小银线的电阻率。

的激光功率为 4.09 mW,扫描速度为 $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所加工的网格结构周期为 2 μm 。如图 5(b) 所示,网格结构的横向线宽为 731 nm,纵向线宽为 661 nm。横向的网格线在交叉点存在不连续现象,这是由于光由底部照射加工基片,先行直写的纵向银线会遮蔽后续横向直写银线时交叉点处的激光光场。

4 结 论

利用 800 nm 飞秒激光俘获了水溶液中的银纳米颗粒,通过调控激光功率直写银线,在功率为 0.74 mW 时实现了线宽为 378 nm 的银线的直写。利用该技术直写的银线的电阻率为固体银的 19.88 倍,具有较好的导电性。在此基础上,成功实现了二维网格的加工,显示了激光光镊对银二维结构的良好加工制备能力。飞秒激光光镊直写银微纳结构在柔性电子学、超颖材料结构、SERS 等方面具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Lee K S, Kim Y S, Lee K T, *et al.* Process for 20 nm T gate on $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ epilayer using two-step lithography and zigzag foot [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2006, 24(4): 1869-1872.
- [2] Yoon J B, Choi Y S, Kim B I, *et al.* CMOS-compatible surface-micromachined suspended-spiral inductors for multi-GHz silicon RF ICs[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2002, 23(10): 591-593.
- [3] Kim S, Jin J, Kim Y J, *et al.* High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement [J]. *Nature*, 2008, 453(7196): 757-760.
- [4] Fang Z, Peng Q, Song W, *et al.* Plasmonic focusing in symmetry broken nanocorrals [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 893-897.
- [5] Jiao J, Luo X G, Zhao Q. Design and preparation of planar lens based on v-shaped nanoantennas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(7): 0724001
焦蛟, 罗先刚, 赵青. 基于 V 形纳米天线的平面透镜设计与制备 [J]. *光学学报*, 2017, 37(7): 0724001.
- [6] Li Z, Bao K, Fang Y, *et al.* Correlation between incident and emission polarization in nanowire surface plasmon waveguides[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1831-1835.
- [7] Porsons J, Hendry E, Sambles J R, *et al.* Localized surface-plasmon resonances and negative refractive index in nanostructured electromagnetic metamaterials[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(24): 308-310.
- [8] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 737-748.
- [9] Xu B B, Zhang Y L, Zhang W Y, *et al.* Silver-coated rose petal: Green, facile, low-cost and sustainable fabrication of a SERS substrate with unique superhydrophobicity and high efficiency[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(1): 56-60.
- [10] Ueno K, Takabatake S, Onishi K, *et al.* Homogeneous nano-patterning using plasmon-assisted photolithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(1): 011107.
- [11] Fu Y, Hu X, Lu C, *et al.* All-optical logic gates based on nanoscale plasmonic slot waveguides[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5784-5790.
- [12] Ni X, Zi J W, Wang Y, *et al.* Three-dimensional metasurface carpet cloak [C]. *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2015: FW4E.5.
- [13] Hentschel M, Utikal T, Giessen H, *et al.* Quantitative modeling of the third harmonic emission spectrum of plasmonic nanoantennas[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3778-3782.
- [14] Liu N, Guo H, Fu L, *et al.* Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(1): 31-37.
- [15] Chen W T, Chen C J, Wu P C, *et al.* Optical magnetic response in three-dimensional metamaterial of upright plasmonic meta-molecules[J]. *Optics Express*, 2011, 19(13): 12837-12842.
- [16] Radke A, Gissibl T, Klotzbücher T, *et al.* Three-dimensional bichiral plasmonic crystals fabricated by direct laser writing and electroless silver plating[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(27): 3018-3021.
- [17] Xie C Q, Zhu X L, Niu J B, *et al.* Micro-and nano-metal structures fabrication technology and applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(9): 0900128.
谢常青, 朱效立, 牛洁斌, 等. 微纳金属光学结构制备技术及应用 [J]. *光学学报*, 2011, 31(9): 0900128.
- [18] Ko S H, Chung J, Hotz N, *et al.* Metal nanoparticle direct inkjet printing for low-temperature 3D micro metal structure fabrication[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, 20(12): 125010.
- [19] Höflich K, Yang R B, Berger A, *et al.* The direct writing of plasmonic gold nanostructures by electron-beam-induced deposition[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(22/23): 2657-2661.
- [20] Kuo W S, Lien C H, Cho K C, *et al.* Multiphoton fabrication of freeform polymer microstructures with gold nanorods[J]. *Optics Express*, 2010, 18(26): 27550-27559.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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, 6(16): 1762-1766.
- [25] Lu W E, Zhang Y L, Zheng M L, *et al.* Femtosecond direct laser writing of gold

- nanostructures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction[J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(10): 1660-1673.
- [26] Liu S, Wang H, Zhang Y L. Processing precision of femtosecond laser induced silver nanowiring [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102007.
柳森, 王欢, 张永来. 飞秒激光诱导金属银纳米布线加工精度的研究 [J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102007.
- [27] Bahns J T, Giebink N C, Xiong H, *et al.* Optically directed mesoscale assembly and patterning of electrically conductive organic-inorganic hybrid structures[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(35): OP242-OP246.
- [28] Xu B B, Zhang R, Wang H, *et al.* Laser patterning of conductive gold micronanostructures from nanodots[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6955-6958.
- [29] Urban A S, Lutich A A, Stefani F D, *et al.* Laser printing single gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4794-4798.
- [30] Ahn B Y, Duoss E B, Motala M J, *et al.* Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes[J]. *Science*, 2009, 323(5921): 1590-1593.