

玻璃表面嵌入式亚微米金属线的制备

余浩锋, 徐剑*, 张傲东, 程亚

华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241

摘要 提出了一种在玻璃表面制备嵌入式亚微米金属线的方法。首先利用飞秒激光直写技术在玻璃表面烧蚀出亚微米线宽的凹槽, 然后采用连续流化学镀工艺在样品表面沉积金属薄膜, 再经过热处理和机械抛光, 可实现玻璃表面嵌入式亚微米线宽金属结构的可控制备。将飞秒激光烧蚀的阈值效应与连续流化学镀相结合, 可制备出最小线宽约为 $0.66 \mu\text{m}$ 的金属银线。四探针法测试结果表明, 制备的亚微米金属银线具有良好的导电性, 其电阻率约为体积银电阻率的 1.2 倍。

关键词 激光技术; 飞秒激光烧蚀; 石英玻璃; 阈值效应; 连续流化学镀; 亚微米金属线

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0502009

Fabrication of Embedded Submicron Metal Lines on Glass Surfaces

Yu Haofeng, Xu Jian*, Zhang Aodong, Cheng Ya

State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China

Abstract In this study, a method for fabricating embedded submicron metal wires on glass surfaces is demonstrated. First, grooves with submicron linewidths were ablated on glass surfaces using femtosecond laser direct writing. Then, metal films were deposited on the laser-treated glass surfaces using continuous-flow electroless plating. Subsequently, the plated samples were annealed by a thermal treatment process. Finally, an additional mechanical polishing process enabled the controllable fabrication of the embedded submicron metal wires on the glass surfaces. By combining the threshold effects of femtosecond laser ablation and continuous-flow electroless plating, metallic silver lines with a minimum linewidth of approximately $0.66 \mu\text{m}$ can be prepared. Moreover, four-probe measurement results indicate that the resistivity of the fabricated submicron metal wires is only approximately 1.2 higher than that of bulk silver, thus indicating their good electrical conductivity.

Key words laser technique; femtosecond laser ablation; fused silica; threshold effect; continuous-flow electroless plating; submicron metal wires

OCIS codes 140.3390; 160.3900

1 引 言

线宽在亚微米至几十纳米尺度的金属结构具有特殊的物理和化学性能, 在微纳光子学、先进催化等^[1-5]科学与工程领域具有重要应用。目前, 金属微纳结构的制备有很多通用方法, 如平面光刻、电子束和激光束直写、增材打印等^[6-10]。其中, 利用激光作为直写型工具制备金属微纳结构的技术具有空间构型灵活可控等突出优势^[11-17]。Tanaka 等^[11]利用双光子诱导直接还原金属离子技术首次在银离子水溶液中制备出微米级线宽的三维立体导电金属结构。Cao 等^[12]通过在银离子水溶液中添加表面活性剂

N-癸酰基肌氨酸钠盐来控制多光子诱导还原出的银纳米颗粒的尺寸, 制备出最小线宽分别约为 120 nm 和 180 nm 的二维和三维金属银结构。Maruo 等^[13]在内含银离子的聚乙烯吡咯烷酮聚合物薄膜中通过激光直写制备出线宽可控 ($0.2 \sim 1.7 \mu\text{m}$) 且连续的二维和三维金属微结构。Xu 等^[14]通过在以柠檬酸钠为还原剂的化学镀银液中进行飞秒激光直写, 实现了非平面基底上银纳米线的图案化沉积。Son 等^[15]通过飞秒激光直接烧结溶液沉积金属纳米颗粒的方法, 实现了高分辨率金属纳米尺度图案的数字化制备。但需要指出的是, 利用激光在液相、聚合物中直写制备的金属微纳薄

收稿日期: 2019-11-27; 修回日期: 2019-12-24; 录用日期: 2020-01-10

* E-mail: jxu@phy.ecnu.edu.cn

膜通常直接附着在待沉积基底表面。对于一些电介质基底,如玻璃、晶体等材料,上述沉积的金属和基底的本征结合力较弱,从而在很大程度上影响了器件长期工作的稳定性和可靠性。而通过在基底表面制备沟槽并结合后续的选择性金属沉积方法制备出嵌入式金属微纳结构是一种提高金属-电介质基底结合力的途径^[18-21]。本研究组^[18-20]曾利用飞秒激光在多种玻璃、铌酸锂等绝缘体表面烧蚀出了内含催化颗粒的凹槽,然后采用选择性化学镀制备出了具有强附着力的嵌入式二维和三维金属微结构。Berg等^[21]将飞秒激光烧蚀微槽方法与激光诱导前向转移的金属印刷技术相结合,在玻璃基底上制备出了强附着力的嵌入式金属铜微结构。此外,通过激光直写烧蚀光敏玻璃形成改性粗糙表面,然后再进行后续化学镀铜也可以形成具有强附着力的金属铜微结构^[22]。但是上述方法制备出的金属线的最小线宽一般在几微米,目前还没有看到嵌入式亚微米金属线制备的相关报道。

针对上述问题,本文基于飞秒激光烧蚀的阈值效应,提出了一种将连续流化学金属镀以及后续的热处理和机械抛光结合起来在玻璃表面制备嵌入式亚微米金属线的方法。首先,将飞秒激光的单脉冲能量控制在烧蚀阈值附近,在玻璃表面制备出烧蚀线宽小于激光波长的表面凹槽;然后通过连续流化学镀在激光处理后的玻璃表面上沉积出全覆盖的金属薄膜。与传统的搅拌式化学镀工艺相比,连续流化学镀可提高溶液在待沉积基底表面的溶质交换速率,进而提高液相中沉积金属的表面质量和均匀度^[23-24]。连续流化学镀之后的热处理可进一步增强金属沉积层的致密度及其与玻璃的结合力。最后的机械抛光处理可有效去除激光烧蚀凹槽区域以外的金属,只保留凹槽内的金属结构,从而实现亚微米级的选择性表面金属化。本文利用此方法制备出了线宽可控(0.6~2.4 μm)、电导率高的金属银导线(电阻率约为 1.83 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$,约为体积银电阻率的 1.2 倍)。

2 实验过程

实验中使用的玻璃样品为六面抛光的石英玻璃(Corning 7980),其尺寸为 10 mm×5 mm×2 mm。所用激光器(Pharos, 20 W)的中心波长为 1030 nm,脉冲宽度为 290 fs,重复频率为 50 kHz。通过旋转光路中的衰减片来动态控制激光的脉冲能量(0.1~1 μJ 连续可调),并在激光进入物镜前利用功率计

进行检测。激光直写加工速度为 0.2 mm/s。所用聚焦物镜(MPLFLN50X)的数值孔径为 0.80,此物镜对所使用激光的透过率约为 25%。图 1(a)、(b)分别为在石英玻璃表面制备的嵌入式亚微米金属线的三维和截面示意图。

如图 1(a)所示,制备流程主要包括以下几个步骤:1)清洁石英玻璃表面;2)利用飞秒激光直写在玻璃表面烧蚀出图案化凹槽结构,通过调控超快激光的脉冲能量实现烧蚀的阈值效应;3)采用连续流化学镀工艺在激光加工的结构上沉积金属薄膜;4)采用热处理和机械抛光法去除激光图案化凹槽结构区域以外的金属薄膜,实现石英玻璃表面亚微米尺度的选择性金属化。图 1(b)为制备流程的侧视图,从制备结构的截面角度可直观地看出激光烧蚀、连续流化学镀银以及机械抛光作用于玻璃表面的结果。为充分清洗激光烧蚀后的样品表面及去除凹槽内可能残留的废屑,将激光图案化的玻璃样品在 1% NaOH 溶液(溶液中 NaOH 的质量分数为 1%)中进行超声处理(10 min),然后再将样品放入蒸馏水中超声处理 5 min,取出后再进行后续连续流化学镀银处理。图 1(c)为连续流化学镀银的实验装置示意图。为使得在包括凹槽在内的样品表面高质量地沉积金属银薄膜,本文先用流速为 80 mL/min 的氯化亚锡溶液对样品进行敏化处理,然后用经过微混合单元混合后的银氨溶液和葡萄糖溶液(流速均为 40 mL/min)对样品进行连续流化学镀处理(10~30 min),再通入空气 20 min 对样品进行干燥处理。为增强金属薄膜和玻璃的结合力,将连续流化学镀银处理后的样品放进氮气保护的 GSL-1500X 型退火炉中进行热处理(温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,处理时间为 2 h)。待样品冷却后,对其进行机械抛光,以除去表面凹槽以外的金属层,最终获得仅存在于凹槽内的嵌入式亚微米金属银线。

制备的金属线的形貌表征通过光学显微镜(BX53)和扫描电子显微镜(Gemini450)来实现;制备的金属线的电学性能通过四探针测试装置(RCS-80-1)来测试。

3 结果与讨论

首先研究其他条件相同的情形下激光单脉冲能量对直写烧蚀的凹槽线宽以及后续机械抛光后金属线宽的影响。图 2(a)、(b)分别是石英玻璃表面经激光烧蚀后的凹槽以及机械抛光后的金属结构的显微图。从图 2(a)可看出,通过调控单脉冲能量的大

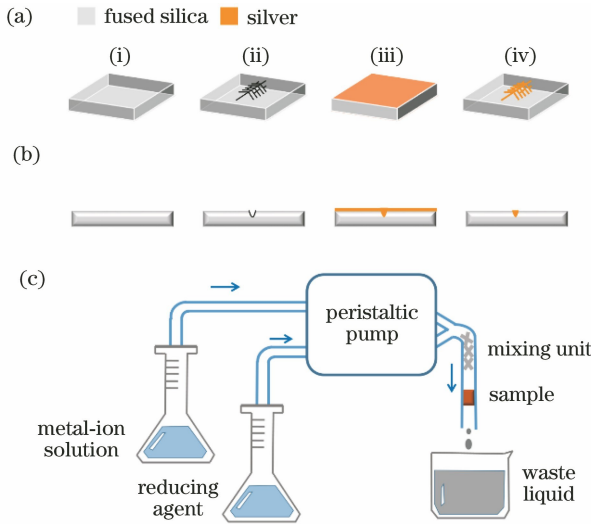


图 1 在石英玻璃表面制备嵌入式亚微米金属线。(a) 制备流程的三维示意图；(b) 制备流程的截面示意图；(c) 连续流化学镀实验装置示意图

Fig. 1 Fabrication of embedded submicron metal lines on fused silica surfaces. (a) Three-dimensional schematic of fabrication procedure; (b) cross-sectional schematic of fabrication procedure; (c) a schematic of experimental setup for continuous-flow electroless plating

小可以实现对烧蚀凹槽线宽的有效控制；当脉冲能量为 $1.0 \mu\text{J}$ 时，可烧蚀出平均线宽尺寸约为 $2.35 \mu\text{m}$ 的凹槽，进而通过连续流化学镀和后续机械抛光可以得到平均线宽约为 $2.43 \mu\text{m}$ 的嵌入式金属线；随着脉冲能量降低，烧蚀凹槽和嵌入式金属线的线宽逐渐减小，当脉冲能量降低至 $0.18 \mu\text{J}$ 时，在玻璃表面可烧蚀出平均线宽尺寸为亚微米级别的凹槽；当脉冲能量进一步降低至 $0.16 \mu\text{J}$ 时，烧蚀凹槽的平均线宽尺寸约为 $0.61 \mu\text{m}$ ，远低于激光的聚焦光斑尺寸（约为 $1.6 \mu\text{m}$ ）。这是因为，当脉冲能量降低到一定程度时（峰值光强临近阈值时），飞秒激光诱导的非线性效应会提升加工精度。之前的研究已证实，当激光能量调节到与阈值强度相匹配时，加工精度可降至光斑尺寸的 40% 左右^[25-27]。利用上述飞秒激光非线性烧蚀的阈值效应，通过调控脉冲能量的大小就可稳定地实现亚微米线宽凹槽的制备。

图 3 给出了更详细的激光脉冲能量与烧蚀凹槽线宽、机械抛光后金属线宽的关系，可以看到随着脉冲能量降低，激光烧蚀凹槽线宽和机械抛光后金属线宽减小的趋势基本一致，而且由于金属在凹槽内及其边界的沉积，金属线宽相对于凹槽本身的线宽有少许增加。线宽增加的可能原因如下：当凹槽及

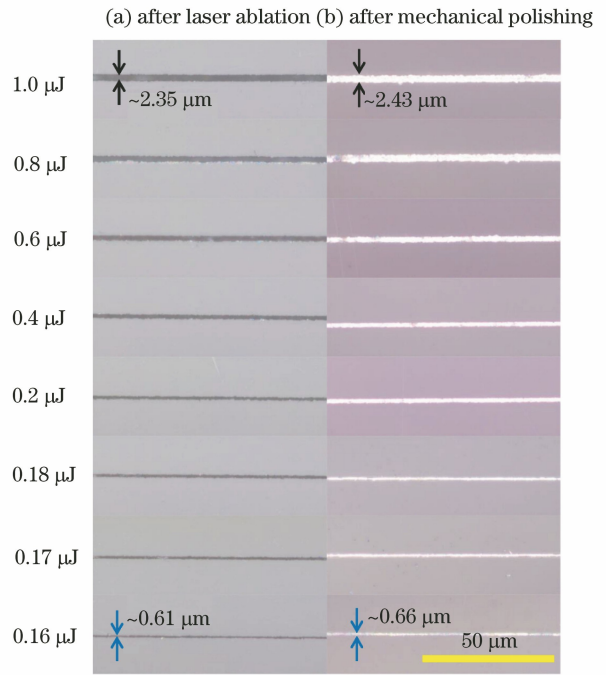


图 2 不同脉冲能量激光烧蚀凹槽及机械抛光后金属线的光学显微镜

Fig. 2 Optical micrographs of grooves ablated by laser with different pulse energies and metal lines after mechanical polishing

其边界沉积的金属结构经热处理后，在后续的机械抛光过程中，由于薄膜附着力增大和抛光精度的限制，靠近凹槽边界的金属仍会有少部分存留下来；另外，当激光能量大大超过破坏阈值时，烧蚀出的凹槽边缘也可能存在不规则的现象，从而导致线宽增大。值得注意的是，如图 3 中插图所示，当脉冲能量降低至 $0.18 \mu\text{J}$ 以下时，凹槽线宽已降低至 $1 \mu\text{m}$ 以下，同时随着脉冲能量的降低，线宽减小的趋势更加明显。由此可见，飞秒激光加工的阈值效应在制备亚微米线宽凹槽及后续金属结构中起到了重要作用。

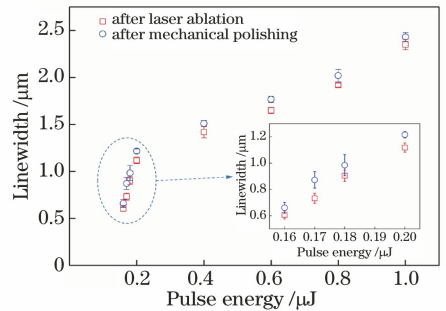


图 3 脉冲能量与烧蚀凹槽线宽、机械抛光后金属线宽的关系

Fig. 3 Pulse energies versus linewidths of laser-ablated grooves and metal lines after mechanical polishing

为了稳定地实现嵌入式亚微米金属线的可控制备,除控制激光烧蚀的脉冲能量外,还需要考虑玻璃表面选择性金属化的实现方式。本文利用了连续流化学镀并结合热处理及后续机械抛光的方式来实现亚微米级别的选择性金属化。需要说明的是,在机械抛光之前的热处理对于后续高电导率和强附着力的亚微米金属结构的制备具有重要作用。四探针法测试结果表明,在同样条件下进行连续流化学镀银热处理(600 °C, 2 h)前后的金属结构的电阻率分别为 $8.58 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $1.83 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 后者约为体积银电阻率 ($1.59 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) 的 1.2 倍。热处理的引入可将制备

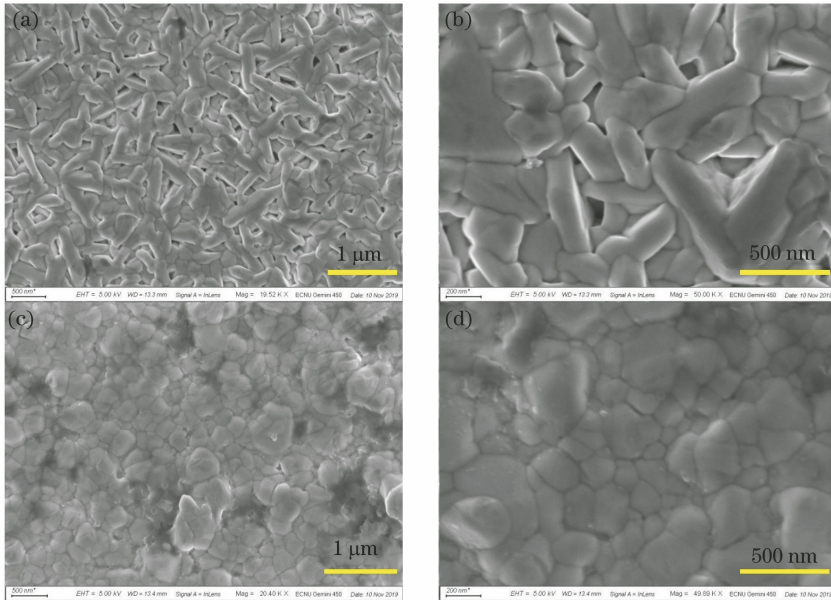


图 4 连续流化学镀沉积金属银微结构在热处理前后的 SEM 图。(a)(b)热处理前;(c)(d)热处理后
Fig. 4 SEM images of silver microstructures deposited by continuous-flow electroless plating before and after thermal treatment. (a)(b) Before thermal treatment; (c)(d) after thermal treatment

为演示此法制备嵌入式亚微米金属结构的任意构型能力,本文在石英玻璃表面制备了一系列不同形状的金属线图案。如图 5 所示,网格状、螺旋状、方波状和汉字图案均可被稳定地制备出来,且所有金属线的线宽都可控制在 $0.8 \mu\text{m}$ 左右,如图 5(d)插图所示。

4 结 论

本文提出了一种将飞秒激光烧蚀与连续流化学镀及后续热处理和机械抛光结合起来实现玻璃表面嵌入式亚微米金属线的制备方法。利用此方法可制备出空间构型和线宽可控、电导率高、附着力强的嵌入式亚微米金属线结构。值得说明的是,通过进一步优化连续流化学镀反应体系以及将其与激光烧

蚀的金属结构的电阻率降低为未热处理的 $1/4.7$, 其原因主要在于热处理促进了金属颗粒和颗粒间的熔融结合和互连,提高了沉积金属银膜的致密度,这可从图 4 所示的金属银表面的形貌变化得到证实。由图 4(a)、(b)可看出:尽管连续流化学镀可以实现金属银层的大范围均匀沉积,但是沉积的金属颗粒和相邻颗粒间仍存在不少孔隙;而经过热处理后,如图 4(c)、(d)所示金属银层表面的颗粒与颗粒间的孔隙显著减少,银层的致密度得到明显提升。同时,热处理可以强化金属银和玻璃之间的附着力,特别是进一步提升凹槽内嵌入式沉积金属的附着力,使其在机械抛光过程中不脱落。

蚀、机械抛光结合起来,有望在同一块基底上同时集成多种类型的金属。嵌入式亚微米金属结构的可控制备,对于发展新型微纳结构表面电学互连与控制,以及提高微纳连接的稳定性具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] El-Sayed M A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes[J]. Accounts of Chemical Research, 2001, 34 (4): 257-264.
- [2] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. Nature, 2003, 424(6950): 824-830.
- [3] Henzie J, Lee M H, Odom T W. Multiscale patterning of plasmonic metamaterials [J]. Nature

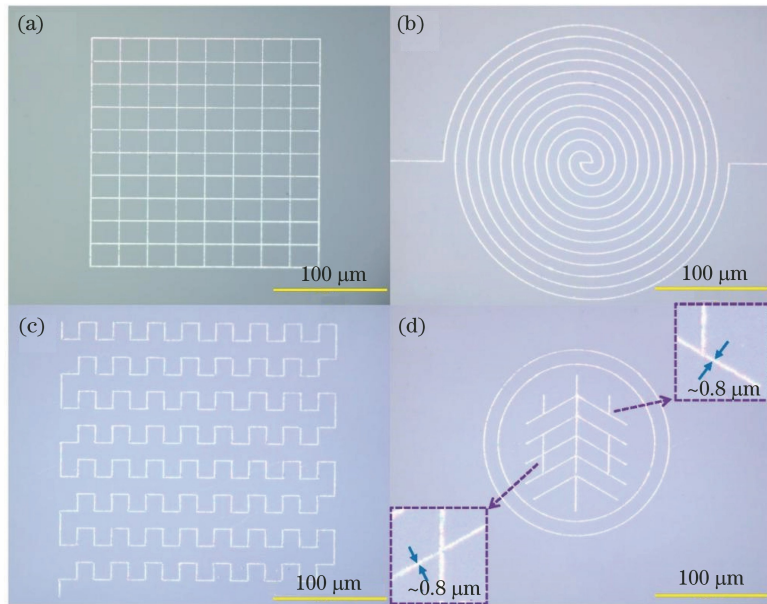


图 5 不同形状的嵌入式亚微米金属线(线宽约为 $0.8 \mu\text{m}$)。 (a) 网格状; (b) 螺旋状; (c) 方波状; (d) 汉字图案
 Fig. 5 Embedded submicron metal lines with various shapes (linewidths of metal lines are about $0.8 \mu\text{m}$).

(a) Grid; (b) spiral; (c) square-wave; (d) Chinese character patterns

- Nanotechnology, 2007, 2(9): 549-554.
- [4] Hossain M M, Gu M. Fabrication methods of 3D periodic metallic nano/microstructures for photonics applications[J]. Laser & Photonics Reviews, 2014, 8(2): 233-249.
- [5] Zarzar L D, Swartzentruber B S, Harper J C, et al. Multiphoton lithography of nanocrystalline platinum and palladium for site-specific catalysis in 3D microenvironments [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(9): 4007-4010.
- [6] Geissler M, Xia Y. Patterning: principles and some new developments[J]. Advanced Materials, 2004, 16(15): 1249-1269.
- [7] Stellacci F, Bauer C A, Meyer-Friedrichsen T, et al. Laser and electron-beam induced growth of nanoparticles for 2D and 3D metal patterning [J]. Advanced Materials, 2002, 14(3): 194-198.
- [8] Shukla S, Furlani E P, Vidal X, et al. Two-photon lithography of sub-wavelength metallic structures in a polymer matrix [J]. Advanced Materials, 2010, 22(33): 3695-3699.
- [9] Hirt L, Reiser A, Spolenak R, et al. Additive manufacturing of metal structures at the micrometer scale [J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1604211.
- [10] Moran C E, Radloff C, Halas N J. Benchtop fabrication of submicrometer metal line and island arrays using passive microcontact printing and electroless plating[J]. Advanced Materials, 2003, 15(10): 804-807.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Maruo S, Saeki T. Femtosecond laser direct writing of metallic microstructures by photoreduction of silver nitrate in a polymer matrix [J]. Optics Express, 2008, 16(2): 1174-1179.
- [14] 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.
- [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] Chen Z Y, Fang G, Cao L C, et al. Direct writing of silver micro-nanostructures by femtosecond laser tweezer[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(4): 0402006.
 陈忠贇, 方淦, 曹良成, 等. 飞秒激光光镊直写银微纳结构[J]. 中国激光, 2018, 45(4): 0402006.
- [17] Liao J N, Wang X D, Zhou X W, et al. Femtosecond laser direct writing of copper microelectrodes [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1002013.

- 廖嘉宁, 王欣达, 周兴汶, 等. 飞秒激光直写铜微电极研究[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1002013.
- [18] Xu J, Liao Y, Zeng H D, et al. Selective metallization on insulator surfaces with femtosecond laser pulses [J]. Optics Express, 2007, 15 (20): 12743-12748.
- [19] Liao Y, Xu J, Sun H Y, et al. Fabrication of microelectrodes deeply embedded in LiNbO₃ using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(21): 7018-7021.
- [20] Song J X, Liao Y, Liu C, et al. Fabrication of gold microelectrodes on a glass substrate by femtosecond-laser-assisted electroless plating[J]. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2012, 7(3): 334-338.
- [21] Berg Y, Winter S, Kotler Z. Embedded metal microstructures in glass substrates by a combined laser trenching and printing process [J]. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2018, 13 (2): 131-134.
- [22] Hanada Y, Sugioka K, Midorikawa K. Selective metallization of photostructurable glass by femtosecond laser direct writing for biochip application [J]. Applied Physics A, 2008, 90 (4): 603-607.
- [23] Goluch E D, Shaikh K A, Ryu K, et al. Microfluidic method for *in-situ* deposition and precision patterning of thin-film metals on curved surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(16): 3629-3631.
- [24] Xu J, Li X L, Zhong Y, et al. Glass-channel molding assisted 3D printing of metallic microstructures enabled by femtosecond laser internal processing and microfluidic electroless plating [J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(12): 1800372.
- [25] Lenzner M, Krüger J, Sartania S, et al. Femtosecond optical breakdown in dielectrics [J]. Physical Review Letters, 1998, 80(18): 4076-4079.
- [26] Joglekar A P, Liu H, Meyhofer E, et al. Optics at critical intensity: applications to nanomorphing [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(16): 5856-5861.
- [27] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers: reliable tools for advanced materials processing [J]. Light: Science & Applications, 2014, 3(4): e149.