

金属微纳结构的飞秒激光投影光刻(特邀)

王鹤鸣¹, 辛晨^{1,2**}, 张莉³, 薛宇航¹, 吴东¹, 胡衍雷^{1*}¹中国科学技术大学工程科学学院, 安徽 合肥 230026;²香港中文大学机械与自动化工程学系, 香港 999077;³安徽庆宇光电科技有限公司, 安徽 合肥 230088

摘要 金属薄膜的精密图案化是构建多种电子微纳器件的关键,然而,直接高效地制造大面积微纳金属图案结构仍极具挑战性。利用数字微镜器件将飞秒激光的光束调制成任意的二维图案化光束,使用面型光场将金属溶液中的离子直接还原成纳米颗粒并且沉积成对应的金属图案,成功实现了金、银两种贵金属的高效、大面积光刻沉积,且加工的结构具有优秀的表面质量和光学性质。这种加工方法速度快,条件温和,使用范围广,并且成本较低,为金属微纳结构的图案化制造提供了一种新的思路。

关键词 飞秒激光; 投影光刻; 增材制造; 光化学沉积; 微纳金属打印

中图分类号 TN249 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL240574

1 引言

近年来,集成电路^[1]、可穿戴柔性电子设备^[2]、生物科学^[3]、传感应用^[4]等领域不断发展,人们对金属微纳结构的加工需求日益增长。目前传统的金属图案化制造工艺,包括掩模加工、材料沉积、光刻与剥离等多个步骤,每个步骤都需要专门的工具和复杂的工艺^[5-6],时间和成本较高,难以满足上述领域在设计阶段需要频繁更换实验样品的需求。为了解决上述问题,研究人员提出了一些简单的金属沉积方法,包括金属墨水直写技术^[7-8]、电化学沉积法^[9]、气溶胶沉积法^[10]等,这些方法无需复杂步骤,被广泛用于小批量加工。但是,加工过程中的高温^[11-12]以及上述方法对基材导电性的要求^[13-14],使得这些方法不适用于大多数有机材料或富水软材料(如水凝胶),进而限制了它们在柔性电子、软体机器人和生物传感器等领域中的应用。飞秒激光直写是一种自上而下的微纳加工技术,具有分辨率高以及适用材料范围广等优点^[15-17]。基于飞秒激光,研究人员提出了激光捕获^[18-19]、光热加工^[20-21]、光化学还原^[22-25]等加工方法以制造高精度、高分辨率的金属结构。但是,飞秒激光直写逐点扫描策略的加工效率低,难以制造大面积金属微纳结构。

为了提高激光直写的加工效率,研究人员提出了数字光投影(DLP)加工技术。该技术通过对光束进行光学调制,从而实现多焦点和面曝光加工^[26-27]。激光

高斯光束被调制成任意的二维图案化光束,从而可实现大尺寸结构的高速曝光加工。基于该策略,可以实现高效的金属薄膜图案化打印。然而,利用动态光投影仪^[28]进行面曝光加工时,金属结构的分辨率被限制在 5 μm 。同时,该方法难以制备连续且光滑的金属结构薄膜,打印的金属结构具有高度多孔性,存在较多的缺陷和严重的光损耗^[29-30]。因此,需要一种高效的直接加工方案来制造高精度的金属微纳结构。

本文将飞秒激光与数字微镜器件(DMD)结合,提出了一种贵金属平面光刻打印方案,实现了高速、高精度的打印,同时保证了优秀的表面成形质量。飞秒激光被 DMD 系统调制后,形成了受程序控制的特定形状的二维光场。在激光的照射下,利用水性前驱体溶液可直接打印出连续的金属结构图案。通过改变前驱体溶液的成分,可以改变加工的金属种类(如金和银)。本文研究了不同飞秒激光光刻参数对平面金属结构形貌的影响规律,并且制备了类似镜面的金属高反结构。这种加工方案可用于微纳光电器件和柔性电子器件的高效率制造。

2 加工系统和原理分析

2.1 加工系统

本文采用的飞秒激光数字投影光刻系统如图 1(a)所示,其中 M1 为反射镜(高反@800 nm),L1 和 L2 为管镜,焦距分别为 200 mm 和 150 mm,DM 为二向色镜(高反@800 nm),60 \times 为 60 倍油镜。实验中使用的飞

收稿日期: 2024-02-02; 修回日期: 2024-03-03; 录用日期: 2024-03-04; 网络首发日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(52122511, 52375582)、安徽省科技重大专项(202203a05020014)

通信作者: *huy1@ustc.edu.cn; **xinc@ustc.edu.cn

秒激光器的光源脉冲宽度为 75 fs, 重复频率为 1 kHz, 平均输出功率为 2.5 W, 波长为 800 nm。使用的显微镜系统的物镜数值孔径(NA)为 1.35。激光经过扩束之后被反射镜反射到 DMD 上, 通过调控 DMD 上面的图案来控制光束形状并通过衰减片来调整能量, 之后光束被物镜聚焦到玻璃基板表面实现金属的还原沉积。玻璃基底被固定在 z 向压电平台上。使用卤素灯照明样品并调整光照强度, 通过移动压电平台, 调整样品的位置, 将激光准确聚焦在玻璃基板表面, 如图 1(b) 所示, 其中 MNP 为金属纳米颗粒。在激光照射的区

域, 还原剂为金属离子提供电子将其还原成纳米颗粒, 生成的纳米颗粒粘附在玻璃基板表面, 并且不断生长直至连接成均匀的图案。同时, 利用电荷耦合元件 (CCD) 对加工的结构进行成像。图 1(c) 和图 1(d) 是使用银前驱体溶液在 3 mW 的激光功率下加工出的“中国激光”图案结构, 图 1(c) 为光学显微镜中的图案, 图 1(d) 为扫描电子显微镜 (SEM) 中的图案。从光学显微镜图可以看到金属图案表面呈现明显的镜面反射效果, 表明利用该方法加工的微纳结构具有良好的表面质量。

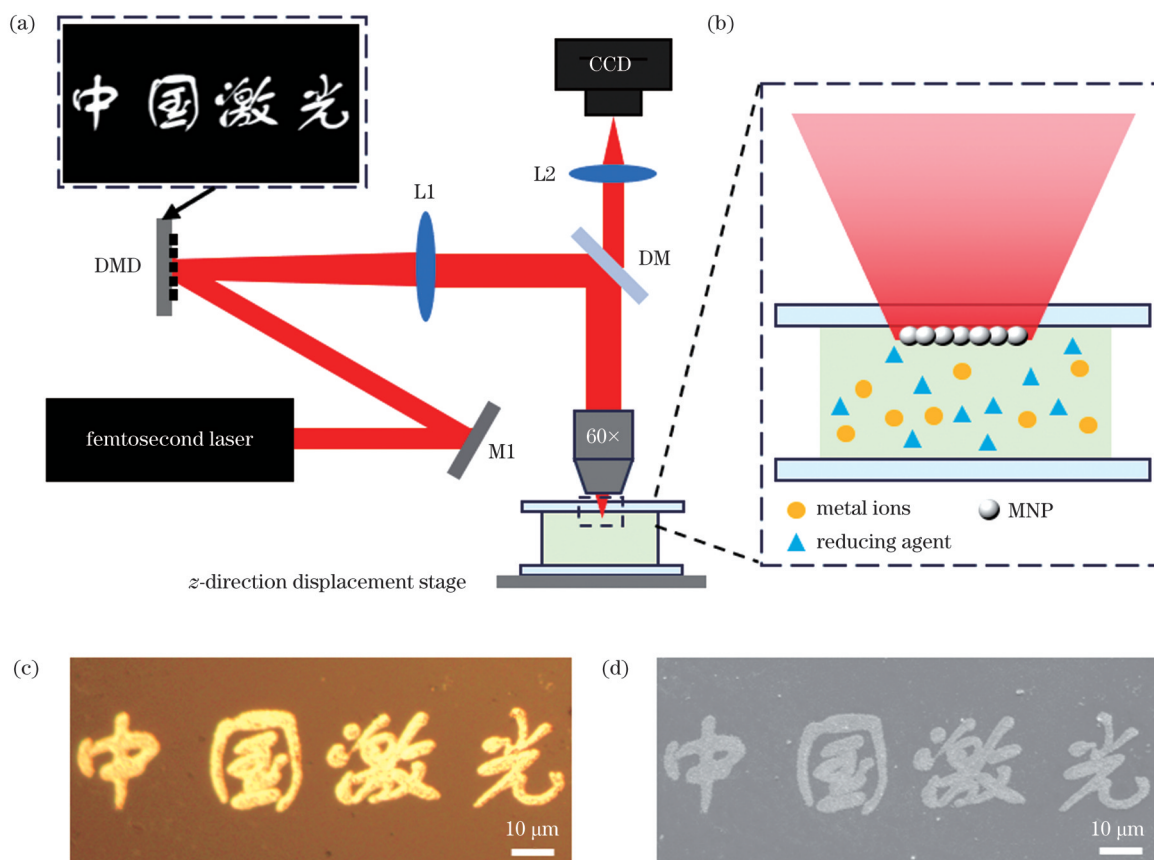


图 1 飞秒激光数字投影光刻系统。(a) 飞秒激光数字投影光刻系统光路示意图; (b) 飞秒激光光还原前驱体溶液生成金属纳米颗粒示意图; (c) 打印的金属银图案光学显微镜图片; (d) 打印的金属银图案的扫描电子显微镜图片

Fig. 1 Femtosecond laser digital projection lithography system. (a) Optical path diagram of femtosecond laser digital projection lithography system; (b) femtosecond laser photoreduction of precursor solution to form metal nanoparticles; (c) optical micrograph of printed metallic silver pattern; (d) scanning electron microscope image of printed metallic silver pattern

2.2 实验材料以及加工原理

本实验中所使用的银前驱体溶液的配置方法为: 将 0.1 mmol 硝酸银、0.05 mmol 的柠檬酸三钠加入到 1 mL 去离子水中; 之后向其中滴入氨水并不断晃动, 直至溶液变澄清; 将溶液放在避光的棕色玻璃瓶中储存。其中银的光还原过程是一个双光子吸收过程, 如图 2(a) 所示, 在波长为 800 nm 的激光的照射下, 银氨络合物中的银离子吸收两个光子进入激发态, 进一步捕获周围溶液里还原剂 (柠檬酸三钠) 的电子, 生成零

价态的银原子并成核。后面生成的银原子围绕着核不断生长, 直到生成连续的结构^[31]。

金溶液的还原剂为甘氨酸离子液体, 该离子液体的合成方法如下: 将过量的甘氨酸加入到质量分数为 46% 的氢氧化胆碱水溶液中, 并在室温下面搅拌 24 h; 之后在 50 °C 的真空下去除溶液里面的水分; 加入体积比为 3:1 的乙腈和甲醇混合溶液, 使得上述混合物中未反应的甘氨酸完全沉淀; 再剧烈搅拌该混合物 24 h 并过滤; 最后将纯化的离子液体放置在 60 °C 的真空环

境中并保持 12 h, 以去除溶剂(乙腈、甲醇)^[32]。本实验中所使用的金前驱体溶液的配置方法如下: 首先分别配置浓度为 0.3 mol/L 的四氯金酸水溶液和浓度为 2.1 mol/L 的甘氨酸离子液体水溶液, 使用时按照体积比 1:1 混合并不断搅拌直至溶液澄清。此时, 甘氨

酸离子液体会和金离子形成络合物, 在飞秒激光的照射下, 络合物吸收多个光子进入激发态, 络合物中的阴离子给出电子将金离子还原, 该过程如图 2(b) 所示, 反应生成零价态的金原子, 在激光的不断照射下形成连续的结构^[33]。

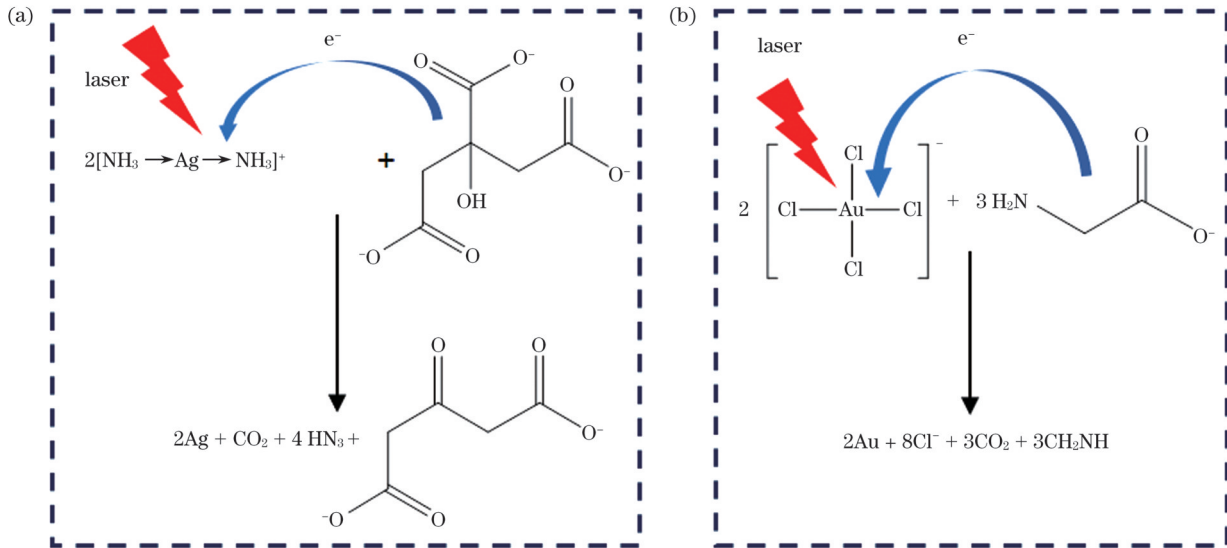


图 2 飞秒激光光还原原理。(a) 银前驱体溶液的还原过程; (b) 金前驱体溶液的还原过程

Fig. 2 Principle of femtosecond laser photoreduction. (a) Reduction process of silver precursor solution; (b) reduction process of gold precursor solution

3 实验过程和结果分析

本实验通过使用 DMD 系统调制飞秒激光光场形状, 直接从前驱体溶液里还原出金属纳米颗粒, 其在基底表面上沉积生长成特定的二维图案结构。为防止加工过程中前驱体溶液挥发导致的加工失败, 在加工之前需要提前制备密封槽。在盖玻片上贴上一层 600 μm 厚的硅胶膜, 并在中间部分加工出一个尺寸为 5 mm \times 5 mm 的镂空凹槽, 将前驱体溶液滴入其中, 再用另一片盖玻片将其密封。加工完成后, 将盖玻片上的硅胶膜去除, 并用流水冲洗以去除未反应的前驱体溶液, 从而得到加工的结构。

图 3(a) 展示了加工时间对加工金属银结构厚度的影响(激光功率固定为 6 mW)。在 35 s 之前, 厚度以 3.5 nm/s 的速度匀速增加, 此时是光化学沉积阶段, 厚度匀速增长。而当厚度到达 120 nm 时, 厚度将不再随着时间继续增长。因为加工出的金属结构是不透光结构, 当形成一个完整的平面结构时, 已经加工出的金属结构会阻止激光照射前驱体溶液, 从而反应中断, 结构的厚度停止增长。当功率不同时, 加工结构的厚度基本相同, 但是加工所需要的时间不同。在图 3(b) 中我们展示了激光加工的功率对最大厚度银结构加工时间的影响。银结构的成型时间随着功率的增加先减后增, 在 9 mW 的激光功率下达到最高加工速度, 26 s 即

可沉积到最大厚度。而当功率大于 9 mW 时, 加工的速度反而降低。这是因为当功率较高时, 加工产生的热量也会增加, 此时已经沉积在基底的金属纳米颗粒作为热源导致周围的液体产生对流, 从而阻碍纳米颗粒的聚沉, 减慢加工速度。当加工功率超过 21 mW 时, 在加工的过程中会产生大量气泡, 金属纳米颗粒无法聚沉, 从而导致加工无法完成。而当功率低于 3 mW 时, 激光能量不足以激发金属离子吸收电子, 无法实现光还原。

通过向 DMD 中导入不同的图片, 将飞秒激光的光束调制成特定的形状, 便可以加工出多种银结构。图 3(c)、(d) 展示了 3 mW 功率下加工的太极、原子核图案的扫描电镜图。图 3(c) 的插图为 DMD 导入的太极图片, 加工出的结构形状和导入图片完全一致。图 3(d) 的插图则为反射式显微镜拍摄的图片, 在外界光的照射下银结构表面发生反射, 使得结构表面的亮度高于周围, 说明加工的结构具有较低的表面粗糙度和优异的光学性能。值得注意的是, 当功率增加时, 加工出的结构的表面粗糙度随之增加, 在外界光的照射下会发生漫反射, 在显微镜下就会呈现出黑色。出现上述现象的原因是: 当功率增加时, 已生成的纳米颗粒周围的液体对流的速度增加, 从而使得新产生的纳米颗粒更难以聚沉, 只能依附在已经沉积的纳米颗粒周围, 使得加工结构表面颗粒的粒径增大, 表面粗糙度升

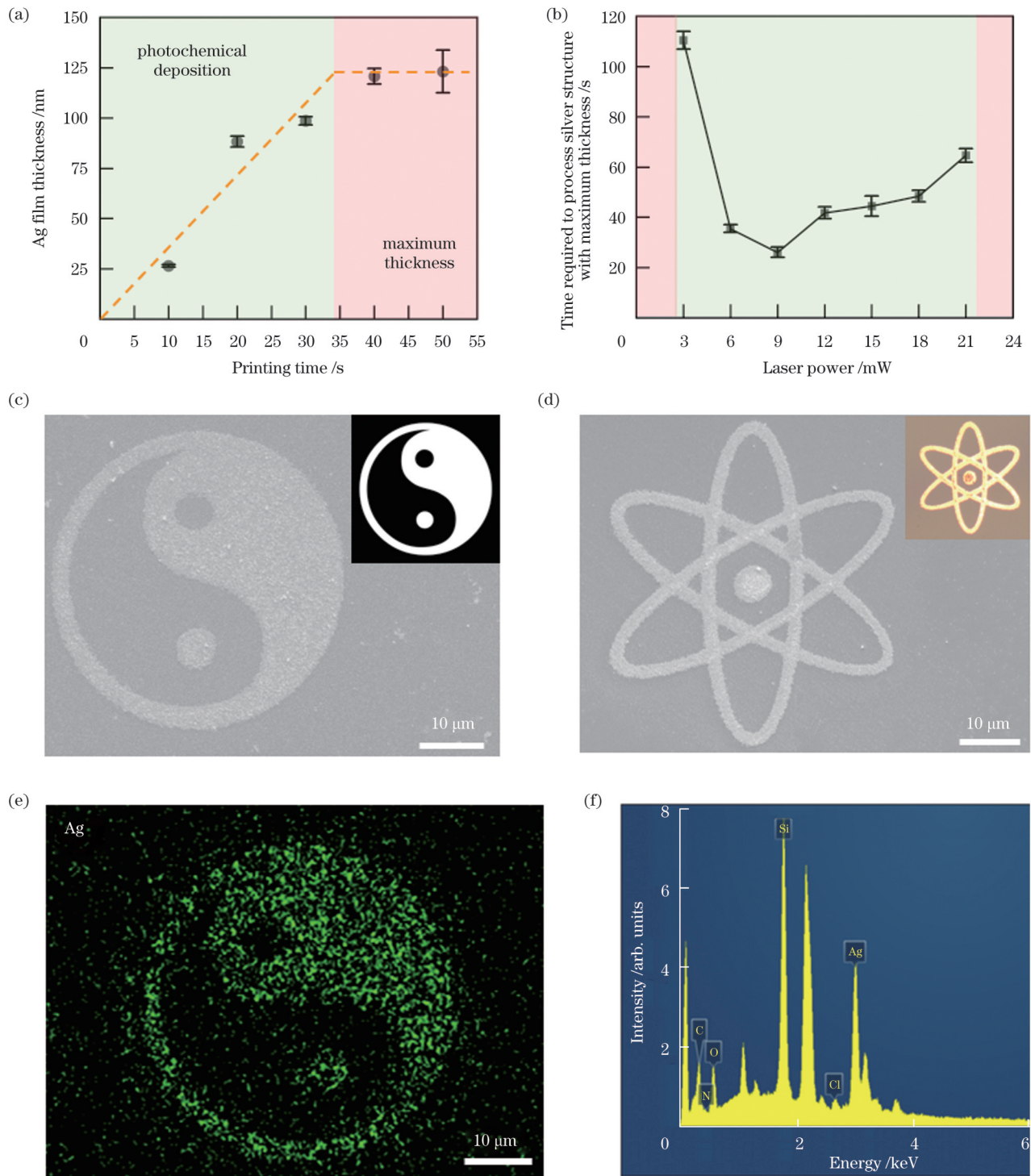


图 3 不同参数对加工银结构的影响以及元素分析结果。(a)银图案厚度随打印时间的变化;(b)加工最大厚度银结构所需的时间随激光功率的变化;(c)银太极图案的 SEM 图,插图为 DMD 中导入的图片;(d)银原子核图案的 SEM 图,插图为对应的光学显微镜图片;(e)银结构元素分布图片;(f)元素组成

Fig. 3 Sliver structures under different parameters and elemental analysis results. (a) Relationship between sliver pattern thickness and printing time; (b) relationship between time required to process silver structure with maximum thickness and laser power; (c) SEM image of sliver Taiji pattern with imported picture in DMD shown in inset; (d) SEM image of sliver nucleus pattern with corresponding optical micrograph shown in inset; (e) element mapping in sliver structure; (f) element composition

高。同时,我们也对加工的银结构进行了元素分析,图 3(e)为加工出的银结构的能谱仪(EDS)图,亮点代表银元素,主要集中在加工出的结构上。图 3(f)则为

加工结构的元素组成图。除银外 Si、O 元素较多,其主要来自玻璃基底,C、N 元素较少,主要来自银结构中残留的柠檬酸三钠。

之后,我们以同样的方法探究了激光加工的参数对金加工结果的影响[图 4(a)]。加工的金结构能达到的最大厚度相对于银结构更大,在 3 mW 的激

光功率下,7 min 以前厚度以 0.93 nm/s 的速度匀速增加,厚度达到 390 nm 时停止增长。同时,激光加工金结构所需要的时间更长,如图 4(b)所示,在加

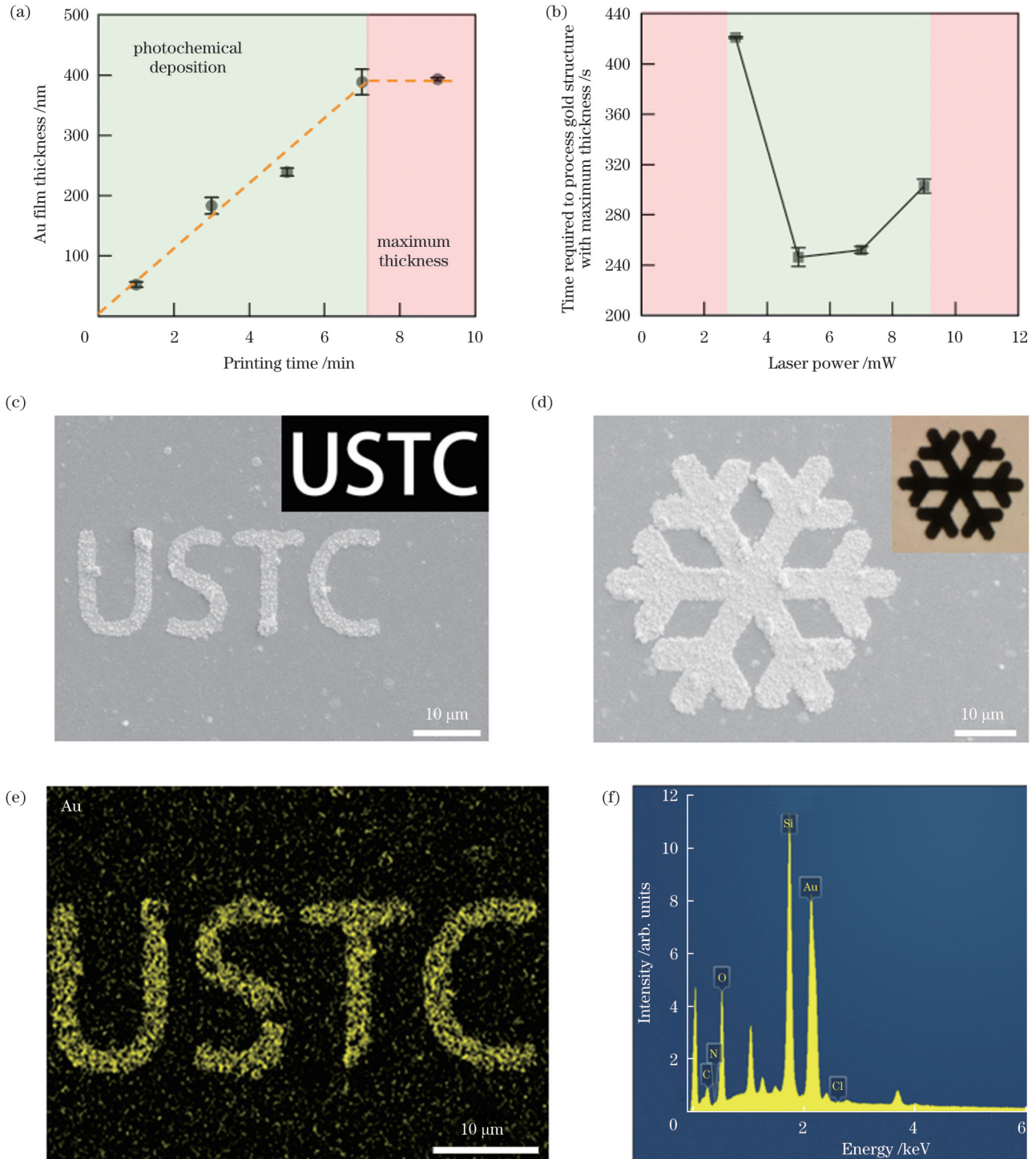


图 4 不同参数对金结构的加工影响以及元素分析结果。(a)金图案厚度随打印时间的变化;(b)加工最大厚度金结构所需的时间随激光功率的变化;(c)金“USTC”图案的 SEM 图,插图为 DMD 中导入的图片;(d)金雪花图案的 SEM 图,插图为对应的光学显微镜图片;(e)金结构元素分布图片;(f)元素组成

Fig. 4 Gold structures under different parameters and elemental analysis results. (a) Relationship between gold pattern thickness and printing time; (b) relationship between time required to process gold structure with maximum thickness and laser power; (c) SEM image of gold “USTC” pattern with imported picture in DMD shown in inset; (d) SEM image of gold snowflake pattern with corresponding optical micrograph shown in inset; (e) element mapping in gold structure; (f) element composition

工功率为 5 mW 时加工速度最快,加工时间为 246 s。图 4(c)~(f) 则分别展示了金加工图案的 SEM 图和元素组成分析图。与银不同的是,金结构在显微镜下是黑色的,说明加工的金结构较为粗糙,难以反射入射光。

研究发现,面曝光加工金属的分辨率要稍差于点扫描加工金属[图 5(a)]。实验结果表明,金和银的极限分辨率分别约为 1.0 μm 和 1.6 μm 。DMD 上一个像素大小为 7.6 μm ,光学系统将其缩小 197/200,对应 114 nm,此时已经低于物镜的衍射极限,本文在测量金属的极限加工分辨率时,向 DMD 中导入宽度为 4 pixel 的线条图案,对应系统成像面宽度为 456 nm,稍大于物镜的衍射极限。同时可以得到不同功率下的极

限分辨率。图 5(b)~(e) 展示了不同功率下加工的线宽图案。在低功率下,加工产生的颗粒较小,能较为均匀地分布在玻璃基板表面;随着功率的增加,表面的大颗粒逐渐增多。功率增加后金属纳米颗粒产生和团簇的速度增加,更容易产生大颗粒,同时已沉积纳米颗粒周围的液体因温度上升而对流速度增加,产生的较小金属纳米颗粒被推走,只留下大颗粒。此外,面曝光投影光刻的加工速率远高于飞秒激光直写(FsDLW),在同样加工 50 μm 边长的正方形结构时,面曝光投影光刻仅需要 26 s,而单点直写需要 15 min。该系统的极限加工范围为 120 μm 边长的方形,在加工更大的结构时,面曝光投影光刻和单点直写的加工时间的差距会更大。

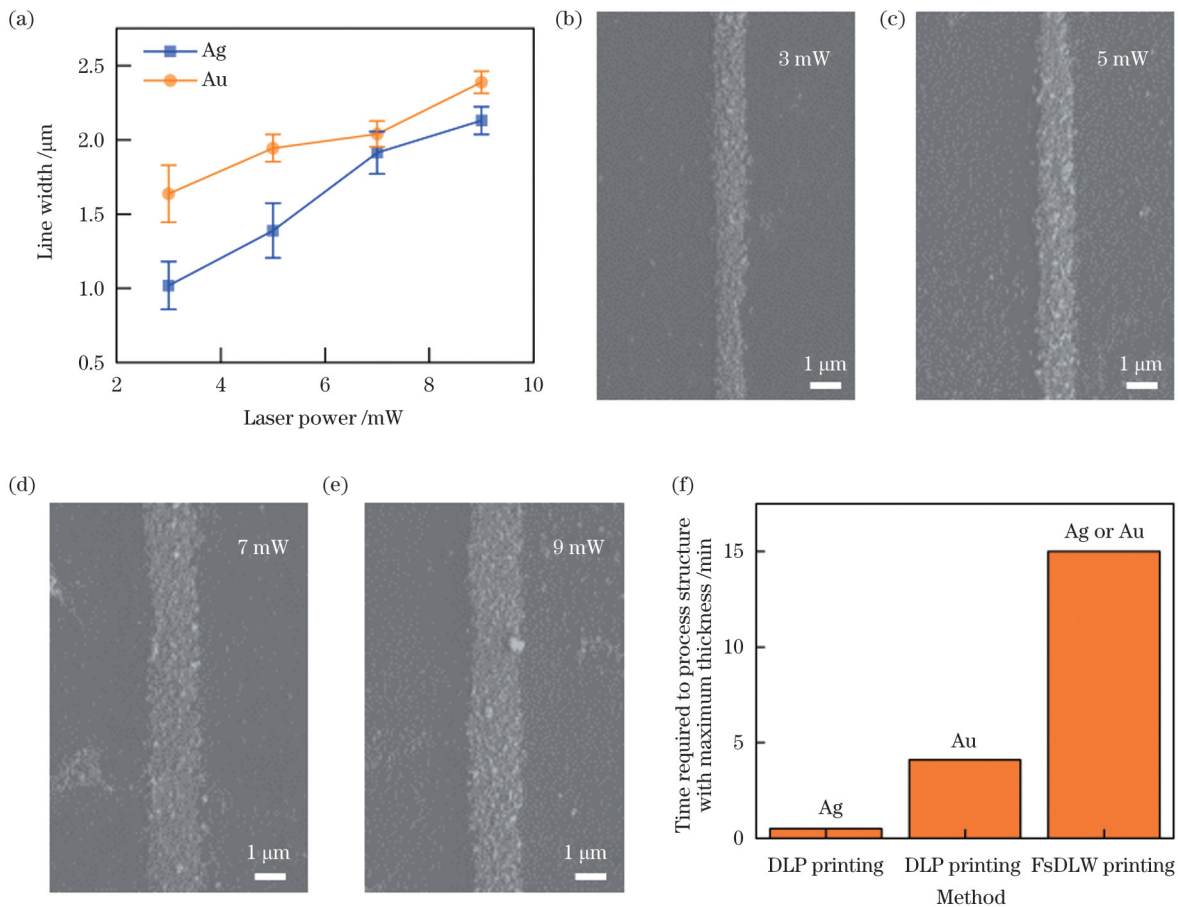


图 5 加工分辨率以及时间对比。(a) 激光功率对金银加工分辨率的影响;(b)~(e) 不同激光功率下的银加工分辨率;(f) 不同加工方法下的材料加工耗时

Fig. 5 Processing resolution and time comparison. (a) Effects of laser power on processing resolutions of gold and silver; (b)~(e) processing resolutions of silver under different laser powers; (f) material processing time under different processing methods

最后,我们研究了银结构的表面形貌。图 6(a) 为投影光刻制作的心形银平面结构,加工功率为 3 mW。可以看出,即使在最小的功率下进行加工,仍会有部分较大的颗粒遗留在表面,这些颗粒因为对流而移动,部分区域的颗粒因为碰撞而产生大颗粒,它们难以移动

而沉积到基底上,从而导致表面零散地分布着几百纳米乃至微米级银颗粒。图 6(b) 为局部放大后的图片。为了定量研究加工结构的表面起伏,对结构进行了原子力显微镜(AFM)测试[图 6(c)]。测试得到的结构表面粗糙度为 11.6 nm,表面起伏图像如图 6(d) 所示。

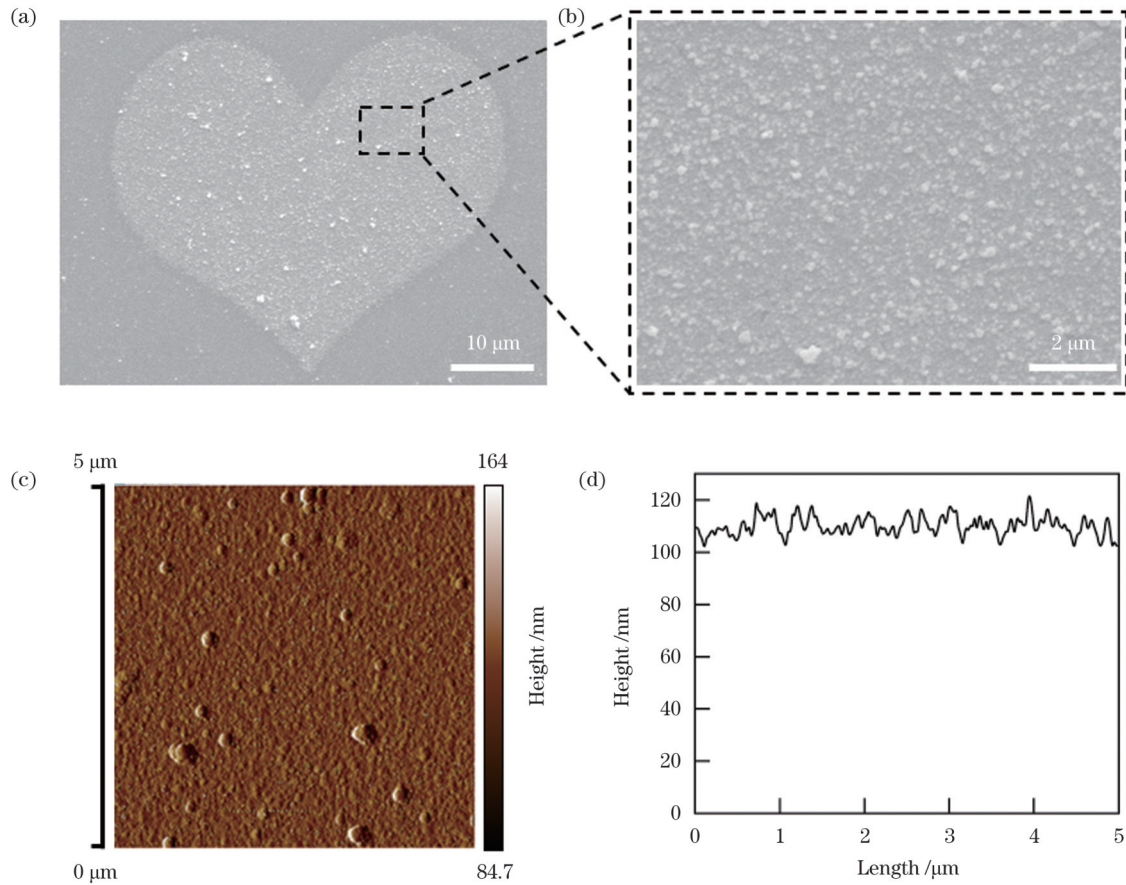


图 6 银图案表面形貌的分析结果。(a)心形银图案的 SEM 图;(b)图 6(a)的局部放大图;(c)银图案表面的 AFM 图;(d)AFM 线扫描结果

Fig. 6 Surface topography analysis results of silver patterns. (a) SEM image of silver heart-shaped pattern; (b) local magnification of Fig. 6(a); (c) AFM image of silver pattern surface; (d) AFM line scanning result

4 结 论

将飞秒激光加工与 DMD 系统结合,通过面曝光投影光刻的方式高效加工了高精度的金属结构,解决了以往技术难以高速加工具有优秀表面质量的贵金属二维结构的问题。使用飞秒激光进行加工,充分利用了飞秒激光脉冲宽度极短、脉冲峰值功率极高的特性,将光还原加工所需的功率大幅降低,从而减少加工时纳米颗粒的过度团聚,提升了二维结构的表面质量。上述方法能以较快的加工速度和较低的成本加工出具有优异表面质量的高精度金属结构,在微纳光电器件以及柔性电子器件的高精度制造方面具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Tee B C K, Chortos A, Berndt A, et al. *A skin-inspired organic digital mechanoreceptor*[J]. *Science*, 2015, 350(6258): 313-316.
- [2] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. *Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array*[J]. *Nature*, 2018, 555(7694): 83-88.
- [3] Chen C Y, Wang C M, Chen P S, et al. *Self-standing aptamers by an artificial defect-rich matrix*[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(7): 3191-3197.
- [4] Andrews A M, Liao W S, Weiss P S. *Double-sided opportunities using chemical lift-off lithography*[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(8): 1449-1457.
- [5] Nagpal P, Lindquist N C, Oh S H, et al. *Ultrasmooth patterned metals for plasmonics and metamaterials*[J]. *Science*, 2009, 325(5940): 594-597.
- [6] Nemiroski A, Gonidec M, Fox J M, et al. *Engineering shadows to fabricate optical metasurfaces*[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11061-11070.
- [7] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M, et al. *3D printing of high-strength aluminium alloys*[J]. *Nature*, 2017, 549(7672): 365-369.
- [8] Valentine A D, Busbee T A, Boley J W, et al. *Hybrid 3D printing of soft electronics*[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): 1703817.
- [9] Reiser A, Lindén M, Rohner P, et al. *Multi-metal electrohydrodynamic redox 3D printing at the submicron scale*[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1853.
- [10] Shin J, Jung Y H, Pikhitsa P V, et al. *Three-dimensional nanoprinting with charged aerosol focusing via an electrified mask* [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 60: 103206.
- [11] 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.
- [12] Skylar-Scott M A, Gunasekaran S, Lewis J A. *Laser-assisted direct ink writing of planar and 3D metal architectures*[J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2016, 113(22): 6137-6142.
- [13] Chen T, Zhao P P, Li K D, et al. *Fabrication of three-dimensional metal structures embedded in hydrogel by using femtosecond laser*

- ablation and electroplating[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(22): 6286-6289.
- [14] Dai N W, Liu S L, Ren Z G, et al. Robust helical dichroism on microadditively manufactured copper helices via photonic orbital angular momentum[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(2): 1541-1549.
- [15] 孙锐, 王重宇, 胡衍雷, 等. 飞秒激光加工水凝胶双面神微柱及其应用[J]. *中国激光*, 2019, 46(9): 0902001.
Sun R, Wang Z Y, Hu Y L, et al. Processing and application of hydrogel Janus micropillars based on femtosecond laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(9): 0902001.
- [16] 倪才鼎, 劳召欣, 任中国, 等. 温度驱动飞秒激光打印微结构的可逆自组装[J]. *中国激光*, 2023, 50(20): 2002401.
Ni C D, Lao Z X, Ren Z G, et al. Reversible self-assembly of temperature-driven femtosecond laser printed microstructures[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(20): 2002401.
- [17] 胡昕宇, 马卓晨, 韩冰, 等. 飞秒激光制备蛋白质智能软体执行器[J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402001.
Hu X Y, Ma Z C, Han B, et al. Femtosecond laser fabrication of protein-based smart soft actuators[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402001.
- [18] Oran D, Rodrigues S G, Gao R X, et al. 3D nanofabrication by volumetric deposition and controlled shrinkage of patterned scaffolds[J]. *Science*, 2018, 362(6420): 1281-1285.
- [19] Han F, Gu S Y, Klimas A, et al. Three-dimensional nanofabrication via ultrafast laser patterning and kinetically regulated material assembly[J]. *Science*, 2022, 378(6626): 1325-1331.
- [20] Zarzar L D, Swartzentruber B S, Donovan B F, et al. Using laser-induced thermal voxels to pattern diverse materials at the solid-liquid interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21134-21139.
- [21] Chen Y F, Hung S F, Lo W K, et al. A universal method for depositing patterned materials in situ[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 5334.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Ren X L, Zheng M L, Jin F, et al. Laser direct writing of silver nanowire with amino acids-assisted multiphoton photoreduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(46): 26532-26538.
- [25] Xin C, Ren Z G, Zhang L R, et al. Light-triggered multi-joint microactuator fabricated by two-in-one femtosecond laser writing[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4273.
- [26] Xu B, Du W Q, Li J W, et al. High efficiency integration of three-dimensional functional microdevices inside a microfluidic chip by using femtosecond laser multifoci parallel microfabrication[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19989.
- [27] Saha S K, Wang D E, Nguyen V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing[J]. *Science*, 2019, 366(6461): 105-109.
- [28] Zhao Z, Bai J, Yao Y, et al. Printing continuous metal structures via polymer-assisted photochemical deposition[J]. *Materials Today*, 2020, 37: 10-17.
- [29] Zhang Y X, Zhang Q, Ouyang X, et al. Ultrafast light-controlled growth of silver nanoparticles for direct plasmonic color printing[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 9913-9921.
- [30] Yang X Y, Sun M, Bian Y X, et al. A room-temperature high-conductivity metal printing paradigm with visible-light projection lithography[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1807615.
- [31] Ma Z C, Chen Q D, Han B, et al. Measurement of two-photon absorption cross section of metal ions by a mass sedimentation approach[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 17712.
- [32] Moriel P, García-Suárez E J, Martínez M, et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources[J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(37): 4877-4881.
- [33] 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.

Metal Micro-Nano Structures by Femtosecond Laser Projection Lithography (Invited)

Wang Heming¹, Xin Chen^{1,2**}, Zhang Li³, Xue Yuhang¹, Wu Dong¹, Hu Yanlei^{1*}

¹*School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;*

²*Department of Mechanical and Automation Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China;*

³*Anhui Qingyu Photoelectric Technology Co., Ltd., Hefei 230088, Anhui, China*

Abstract

Objective Nanopatterned metal thin films are key functional elements of various nano-enabled devices for a variety of applications. However, the efficient fabrication of large-area micro-nano metal structures remains extremely challenging. In this study, a digital micromirror device is used to modulate the beam of a femtosecond laser into an arbitrary two-dimensional patterned beam, and the ions in the metal solution are reduced to nanoparticles and deposited onto the corresponding metal pattern using the projection of a patterned femtosecond laser. We succeed in the high-speed large-area deposition of gold and silver precious metals, where the processed structures exhibit excellent surface quality and optical properties. This processing method is fast, mild, widely used, and inexpensive, and provides a new means of conducting metal micro-nano patterned manufacturing.

Methods A silver ion precursor solution is prepared by adding a suitable amount of aqueous ammonia to an aqueous mixture of silver nitrate (0.1 mol/L) and trisodium citrate (0.05 mol/L) under stirring until a clear solution is formed. The gold-ion precursor solution is prepared by an aqueous mixture of ionic liquid (2.1 mol/L) and tetrachloroauric acid (0.3 mol/L) under stirring until a clear

solution is formed. The ionic liquid is prepared slightly differently from that previously reported. Specifically, an excess of glycine (73.2 mmol) is added to an aqueous solution of choline hydroxide (mass fraction of 46%, 61 mmol), and the mixture is stirred at room temperature for 24 h. Water is then removed under vacuum at 50 °C. Acetonitrile (60 mL) and methanol (20 mL) are then added to precipitate the unreacted amino acids. The mixture is stirred vigorously overnight and filtered through a Celite filter. The solvents are evaporated under reduced pressure and, if necessary, the residue is redissolved in acetonitrile/methanol. Finally, the purified ionic liquid is dried under vacuum overnight at 60 °C and stored under moisture-free conditions until use.

Results and Discussions Images are projected onto a commercially available digital micromirror device (DMD), which acts as a digital mask to pattern the femtosecond laser beam into dark and bright regions. Patterning is achieved by switching the individual micromirrors on the DMD to either on or off. Accordingly, the metal structures can be rapidly deposited (Fig. 1). The deposition time required for the gold and silver materials and the thickness of the deposition structure are studied, and the maximum thicknesses of the silver and gold materials are 120 nm and 380 nm, respectively. The time required to reach the maximum thickness is different when the power is changed (Figs. 3 and 4). It is found that gold and silver reach their shortest deposition time of 170 s and 26 s under 6 mW and 9 mW, respectively. Under a laser power of 3 mW, the pattern exhibits excellent optical properties and its surface is flat (Fig. 6).

Conclusions We present a projection-based photoreduction technique that can rapidly and photochemically deposit metal structures with smooth planes, solving the difficulty in depositing two-dimensional structures of precious metals with excellent surface quality at high speed. A femtosecond laser is innovatively used as a light source for deposition, making full use of its characteristics, where the power required for light reduction processing is greatly reduced. More specifically, the laser enables reduction of the excessive agglomeration of nanoparticles during deposition and improvement in surface quality. This photoreduction technique is not only simple to operate but also has wide applicability in the fields of microelectromechanical systems, wearable electronics, and bioscience.

Key words femtosecond laser; projection lithography; additive manufacturing; photochemical deposition; micro/nano metal printing