

激光与光电子学进展

柔性电子制造领域的超快激光技术: 机制、特征功用及挑战(特邀)

季凌飞^{1,2,3*}, 孙伟高^{1,2,3}, 林真源^{1,2,3}, 周博昊^{1,2,3}, 程维^{1,2,3}, 温亚楠^{1,2,3}, 王冠强^{1,2,3}¹北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院, 北京 100124;²北京工业大学跨尺度激光成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124;³北京市激光应用技术工程技术研究中心, 北京 100124

摘要 随着智能化时代的到来, 柔性电子由于其极强的共形能力和优异的器件性能, 在进一步推动现代化产业发展中取得越来越重要的地位。超快激光技术以其优异的高精制造能力在柔性电子高分辨无损制备上展示出独特的优势和应用前景。本文从超快激光与物质相互作用基本机制入手, 着重介绍了当前超快激光在柔性电子领域的四种典型特征功用及其研究现状, 并据此总结该领域超快激光应用所面临的挑战和未来发展趋势。

关键词 超快激光; 柔性电子; 微纳加工

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232022

Ultrafast Laser Technology for Fabricating Flexible Electronics: Mechanisms, Functions, and Challenges (Invited)

Ji Lingfei^{1,2,3*}, Sun Weigao^{1,2,3}, Lin Zhenyuan^{1,2,3}, Zhou Bohao^{1,2,3}, Cheng Wei^{1,2,3}, Wen Yanan^{1,2,3}, Wang Guanqiang^{1,2,3}¹Institute of Laser Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;²Key Laboratory of Trans-Scale Laser Manufacturing Technology of Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;³Beijing Engineering Research Center of Laser Applied Technology, Beijing 100124, China

Abstract With the advent of the intelligence age, flexible electronics have been increasing importance in the development of modern industries owing to their extremely strong conformal capability and excellent device performance. Ultrafast laser technology possesses unique advantages and application prospects in the high-resolution non-destructive fabrication of flexible electronics because of its superior capability in high precision manufacturing. In this study, the basic mechanism of ultrafast laser-matter interaction is first introduced. Afterward, the cutting-edge applications and research status of four typical ultrafast laser technologies used in the current field of flexible electronics are presented. Accordingly, the challenges and future development trends in ultrafast laser application in the field are summarized and prospected.

Key words ultrafast laser; flexible electronics; micro-nano fabrication

1 引言

随着科技创新以及智能化时代的到来, 柔性电子虽然仍处于研究初期, 但其高便携、轻量化的本征优势在人工智能、材料科学、泛物联网、生物医学和数据科

学等领域的应用发展已越来越受瞩目^[1-6]。柔性电子器件通常由密封层、导电结构、功能层和柔性基底四部分构成^[7-8]。密封层用以保护器件电路和元件不受环境侵蚀等影响; 导电结构用于电信号的传输; 功能层具有传统的有机、无机半导体特征, 保证了集成器件的高

收稿日期: 2023-09-04; 修回日期: 2023-09-27; 录用日期: 2023-10-09; 网络首发日期: 2023-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51975017)、北京市教委重点科研项目(KZ202110005012)、北京市自然科学基金-海淀联合基金重点(L222011)、国家重点研发计划(2018YFB1107500)

通信作者: *ncltji@bjut.edu.cn

性能和高可靠性;柔性基底则赋予其可拉伸、可弯曲等的变形特点,满足器件形变要求^[9]。柔性电子器件复杂的结构虽然使其在维持传统电子器件优异性能的基础上,还具有好的共形能力,但这也对其制造工艺提出了极高的要求。通常情况下,柔性电子的制备技术包含了物理、化学、生物、电子、材料等二十多个学科,体现出各领域先进技术的高度交叉和融合。

以激光作为加工源在柔性电子器件制造工艺上,已展现出相对简化的制作流程、较高的制作效率和较低的制作成本,成为柔性电子器件制造的新驱动力^[8,10]。研究发现利用长脉冲或连续激光的热效应^[11-14],可以快速实现石墨烯化功能层以及金属纳米线电极的制备,但却不可避免地增加了柔性基底以及部分热敏感功能单元的损伤风险,降低了柔性器件的制备精度和功能可靠性^[15-16]。超快激光的脉冲宽度远小于材料热扩散时间,因而具有抑制加工过程热效应的独特优势,在近几年的研究发展中,其逐步展现出了在柔性电子器件制造领域的巨大潜力,吸引越来越多的研究人员投入研发^[17-19]。借助超快激光超短脉宽和超高峰值功率优势,不仅可以实现微纳结构的去除性制造,还可以实现多维纳米材料的合成与连接。同时,超快激光带来的非线性效应也支持各类光化学、光电

离现象的产生,为柔性电子的改性制备提供了更多具有创新意义的技术方案^[20-22]。本文首先介绍超快激光与物质相互作用的典型机制,并从超快激光在柔性电子领域的 4 种典型特征功用入手,包括超快激光诱导改性、超快激光转移、超快激光纳米连接以及超快激光刻蚀,分别介绍对应柔性电子特征功用下涉及的超快激光加工机理及其前沿性应用,最后基于上述典型特征功用,总结了该领域所面临的挑战,并展望了未来发展趋势。

2 超快激光与物质相互作用过程

自激光诞生以来,更短的脉宽、更高的能量输出是人们不断追求的目标。1962 年第一台调 Q 激光器的出现,激光脉冲宽度迈入 10^{-7} s 量级^[23]。到 20 世纪 80 年代,随着调 Q 技术的不断发展,激光脉宽被压缩至纳秒量级。伴随着主动锁模、被动锁模以及同步泵浦锁模技术的发展,激光脉冲宽度可进一步压缩至 10^{-15} s 量级^[24]。1985 年,Strickland 等^[25]提出的啁啾脉冲放大技术[图 1(a)],成功地解决了超短脉冲激光增益过程中放大饱和等问题,推动了超短脉冲激光工程化应用转化。20 世纪 90 年代,超快激光加工技术开始受到众多研究者的关注,成为各种基础及应用研究中最常用的工具。

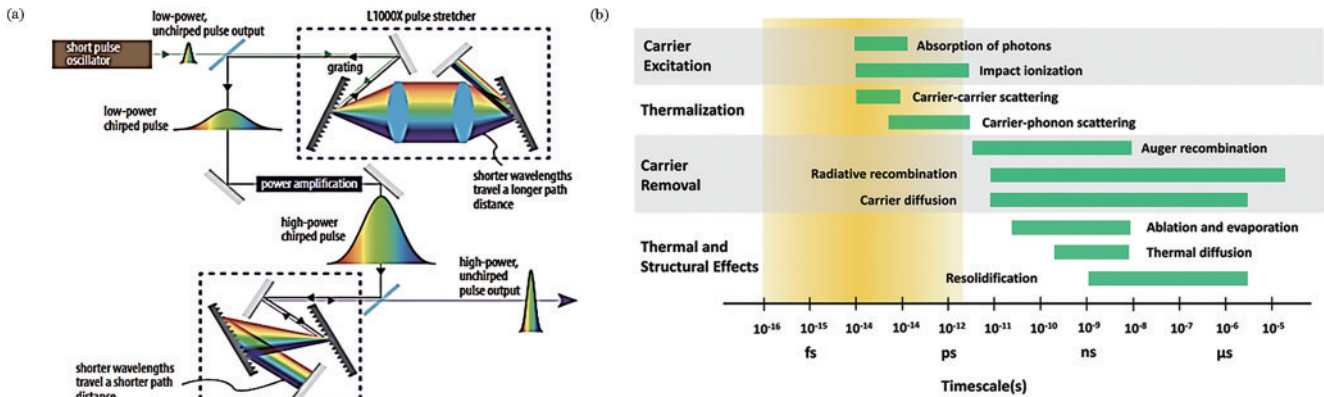


图 1 超快激光的产生及其与材料作用机制。(a)超快激光啁啾脉冲放大技术原理图^[25];(b)激光与材料相互作用中各种机制的时间尺度(绿条表示不同载流子密度的持续时间范围)^[22]

Fig. 1 Generation of ultrafast laser and its mechanism of interaction with material. (a) Schematic diagram of ultrafast laser chirped pulse amplification technology^[25]; (b) time scales of various mechanisms in laser-material interaction (green bars indicate the range of durations for different carrier density)^[22]

超快激光与物质的相互作用过程原则上可以分为光子驱动分子振动反应和电子激发反应^[26]。与长脉宽激光不同,由于超快激光存在非线性吸收效应,当入射光子密度极高时,即使光子能量远小于材料带隙,也可以实现材料内部的电子激发,因此超快激光理论上可以与任何材料相互作用。如果在时间尺度对超快激光进一步细分,又可以将其分为飞秒激光和皮秒激光,二者虽同属于超快激光,但由于其脉冲宽度存在量级差异,因此与物质的作用机制也有所区别(图 1)。从电离模式的角度来看,皮秒激光诱导材料电离的过程

会有更多的碰撞电离参与,使其在加工效率上优于飞秒激光。而在多脉冲作用模式及重复频率达到一定阈值的情况下,两种超快激光均无法忽略相继脉冲作用的热效应积累^[27]。因此,通过对超快激光参数(波长、强度、相互作用时间、入射角、偏振状态、时空相干性等)、加工参数(光斑大小、光束整形、离散焦量、扫描速度、线扫描间距、光斑重叠比等)以及材料的物理化学性质(吸光度、导热率、表面粗糙度等)进行协同设计和调控,理论上可以实现超快激光与物质包括光化学、光热、光机械和光物理效应等多种相互作用机制,从而达

到比长脉宽激光更广泛的制造应用效果。如图 2 所示,在柔性电子超快激光制造领域:光热效应通常与材料在高重复频率超快激光辐照下热积累引起的升温有关;光化学效应与高能光子诱导的化学键直接断裂有关,通常伴随着多光子吸收效应的发生;光机械效应与相爆炸、激波有关,通常会引起材料的机械损伤或诱导材料直接剥落;光物理效应常与材料热分解和键解离

的复合作用相关。通过单一或多种超快激光与材料相互作用机制的结合,可以构建超快激光在柔性电子领域的多种特征功用,如诱导改性、无损转移、微纳连接以及选择性刻蚀等,超快激光丰富的激光-材料相互作用机制为柔性电子领域提供了多维度的制造手段,为各类高性能柔性电子器件的制造开辟了更多创新性的可行道路。

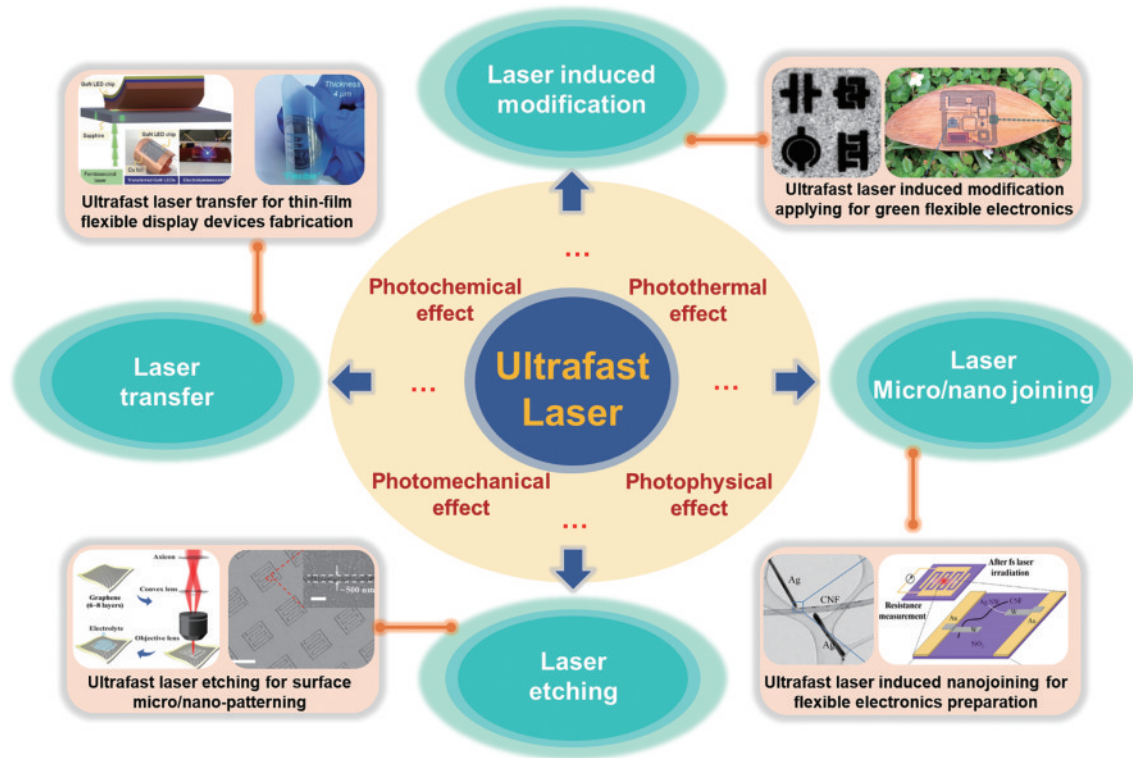


图 2 用于柔性电子领域的超快激光技术概述

Fig. 2 Overview of ultrafast laser techniques for flexible electronics field

3 柔性电子领域的超快激光诱导改性

超快激光诱导改性通常包含了超快激光与材料相互作用的光化学、光热等多种机制,通过超快激光辐照实现材料的氧化、还原、碳化甚至石墨化等过程,被广泛用于柔性电子器件功能层、导电层的制备,从而提升器件光电性能。

石墨烯具有超高的电子迁移率($2000000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、优异的热导率($4840 \sim 5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、极佳的机械强度(1 TPa)以及超大的比表面积($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),备受柔性电子领域研究关注^[28]。激光诱导石墨烯(LIG)最早可追溯到 2014 年, Lin 等^[29]利用 CO_2 连续激光与材料相互作用时的光热反应,将商业柔性聚酰亚胺薄膜(PI)中的 sp^3 碳原子转化为 sp^2 碳原子,实现了柔性 PI 基底上 3D 多孔石墨烯的激光直接制备。适用于该方案衬底材料包括聚二基硅氧烷、聚酰亚胺、聚醚酮等多种合成聚合物,但连续激光的热烧蚀效应严重影响了石墨烯制备质量的可控性。有研究人员尝试采用连续激光辐照木质材料,以期获得低成本、环境友好的柔

性衬底石墨烯的直接制备,但过程中木材的热烧蚀带来制备工艺难题。2019 年, Trusovas 等^[30]采用 1064 nm 纳秒和皮秒激光辐照松木生成石墨烯,虽然在生成过程中需利用 N_2 气来抑制材料的氧化和过度燃烧,但相比于之前以连续激光作为辐照木质材料的实验研究,超快激光可以在更低的激光密度下实现木质材料石墨化转变,这为具有普适性的碳前驱体低能耗绿色 LIG 提供了新策略。同年, Le 等^[31]报道了采用 500 kHz 的 343 nm 紫外(UV)飞秒激光,首次在空气中直接实现木质材料的超快激光诱导石墨烯(FsLIG),如图 3(a)所示。他们认为这种高效的超快激光诱导石墨烯主要得益于两个方面:1)高重复频率的飞秒激光提供了超高瞬时温度,促进了木质材料向中间碳转化;2)紫外激光超高的光子能量($\sim 3.63 \text{ eV}$)诱导产生的非热等离子行为^[32],促进了碳重组过程中的石墨化转变。图 3(b)所示为基于该机制在 $100 \mu\text{m}$ 厚的叶片上所制备的柔性绿色温度传感器,拥有与传统碳基温度传感器相媲美的电阻温度系数($-0.08\% \cdot \text{C}^{-1}$)^[33],在 $25 \sim 50 \text{ C}$ 的温度测试中展现出优异的 7 s 响应时间和 6.2 s 恢复时间

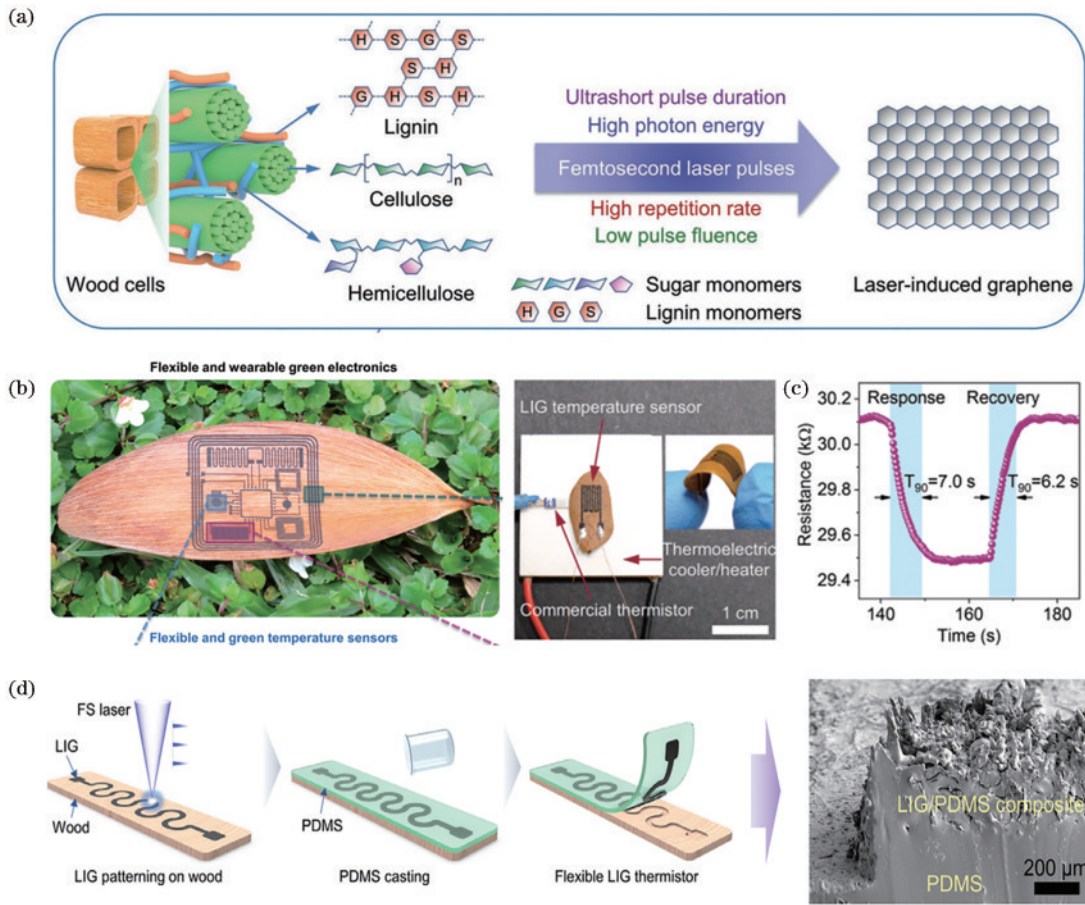


图 3 超快激光诱导改性用于柔性石墨烯器件制备。(a)紫外高重复频率超快激光与木材相互作用机制;(b)FsLIG在树叶上直接制备得到的柔性温度传感器照片;(c)FsLIG制备的叶片柔性温度传感器的响应测试曲线^[31];(d)利用FsLIG技术基于木质材料构建高灵活性柔性传感器流程图及最终制备得到的柔性LIG热敏电阻截面扫描电镜(SEM)图^[35]

Fig. 3 Ultrafast laser-induced modification for graphene device fabrication. (a) Mechanism of interaction between ultraviolet high-frequency ultrafast laser and wood cells; (b) images of the flexible temperature sensor fabricated by FsLIG on leaves; (c) response test curve of the flexible temperature sensor fabricated by FsLIG on leaves^[31]; (d) manufacturing process of the highly flexible sensor constructed based on wood material using FsLIG technology and the final prepared scanning electron microscope (SEM) image of the flexible LIG thermistor cross-section^[35]

[图 3(c)]。虽然通过FsLIG在木质材料上直接构建柔性传感结构具有一定的技术可行性,但由于木材相对较高的杨氏模量(通常为4.4~15 GPa,是典型弹性聚合物的十几倍)^[34],所制备传感器的灵敏度有限。2021年, Kim等^[35]在他们原有工作的基础上进一步引入弹性聚合物剥离,通过灌注聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液对木材上超快激光诱导的石墨化结构进行固化封装并剥离,实现了木质材料上石墨化结构向柔性基底转移,如图3(d)所示,以低碳环保的方式构建了具有更高分辨率和响应速度的LIG/PDMS热敏传感器。

与石墨烯相比,氧化还原石墨烯(rGO)具有与其近似的结构和更加丰富的官能团,同样受到柔性器件领域研究人员的关注^[36-37],激光作用光化学效应和光热效应以及二者的复合作用是激光诱导氧化还原石墨烯的主要作用机制^[38-39]。通常情况下,光子能量等于或大于3.2 eV的激光可以通过光化学还原过程而非

热效应去除氧化石墨烯(GO)中的氧元素,如图4(a)所示,因此,在传统的激光诱导rGO过程中,往往采用短(紫外)波长激光获得所需断键效应的光化学作用。对于超快激光来说,由于极高的峰值功率所致光子作用效应,为氧化还原石墨烯提供了更丰富的解决方案,特别是针对热敏感衬底上rGO的制备更具优势。早在2010年,吉林大学的张永来教授团队^[40]就发现:经790 nm波长飞秒激光辐照后的氧化石墨烯薄膜出现了质量损失和凹陷,通过X射线光电子能谱分析确定了该现象源于氧化石墨烯的光化学还原;通过改变飞秒激光的辐照功率,可以轻松调整还原后的石墨烯电阻特性。该研究作为后续激光还原氧化石墨烯制备柔性电子器件研究打下了基础。2018年,南洋理工大学An等^[41]将氧化石墨烯和二水合醋酸锌进行混合,以波长780 nm飞秒激光光电辐照诱导氧化还原石墨烯-氧化锌(rGO-ZnO),获得了具有纳米片、多孔骨架的不同层次形态的纳米复合结构,同时,ZnO和rGO之

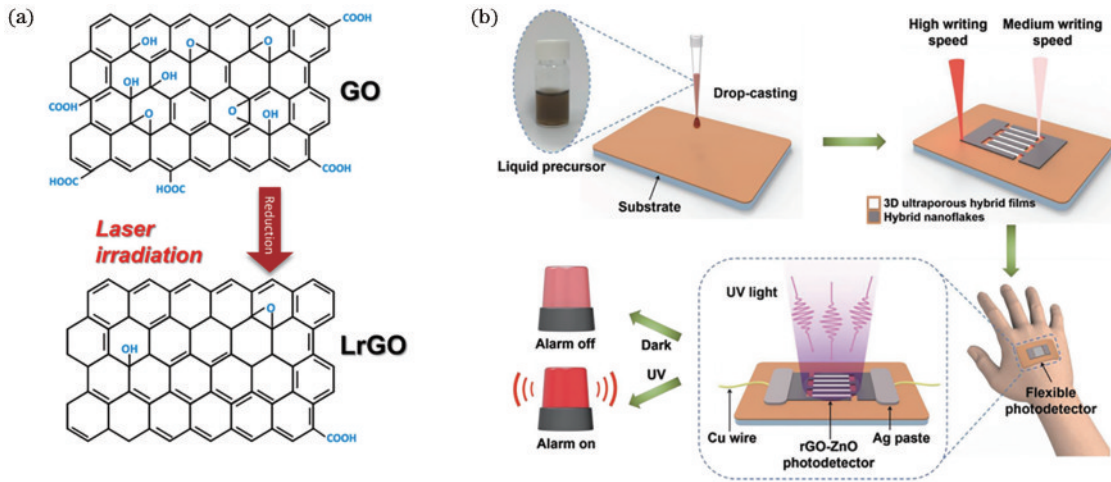


图 4 超快激光诱导改性制备柔性 rGO 器件。(a) 激光诱导氧化石墨烯还原机理^[40]; (b) 超快激光直写 rGO-ZnO 混合基光电探测器流程图^[41]

Fig. 4 Ultrafast laser-induced modification for rGO device fabrication. (a) Mechanism of laser-induced graphene oxide reduction^[40]; (b) manufacturing process of ultrafast laser direct writing rGO-ZnO hybrid-based photodetector^[41]

间所形成的异质结保证了更有效的层间电子传递,提高了所制备 rGO-ZnO 混合基光电探测器的光响应水平,制备流程如图 4(b)所示。研究发现,随着超快激光扫描速率的提高,辐照热积累产生的薄膜褶皱会因光热分解效应逐渐占主导地位,成为纳米片层及多孔网络结构产生的主要原因。

北京理工大学姜澜团队^[42]通过空间光调制器(SLM)将波长 800 nm 的高斯飞秒光束调制成具有不同光场能量分布的“光子印章”(图 5),借助飞秒激光

器超高峰值功率($>10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)和超短辐照周期诱导材料产生大量的自由电子及空穴对,使得氧化石墨烯被还原为 rGO。在这一还原过程中,GO 表面附着的 Mn^{2+} 由于其高氧化电位吸收热量被氧化为 MnO_2 颗粒,也促进了 GO 的还原。借助超快激光诱导的光化学还原/氧化以及空域整形策略,可以在 10 min 内构建超过 3 万个尺寸几十微米、间隔 500 nm 的超级电容单元,实现 LIG- MnO_2 柔性超级电容的高通量制造。

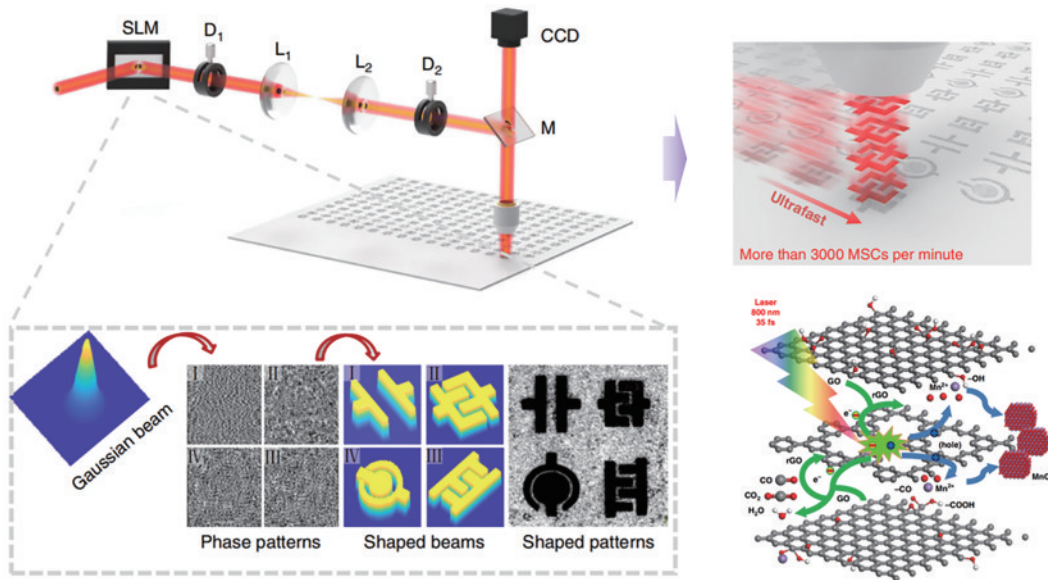


图 5 飞秒激光空域整形快速制备 LIG/ MnO_2 超级电容器及其机理示意图^[42]

Fig. 5 Ultrafast fabrication of LIG/ MnO_2 micro-supercapacitors by spatially shaped femtosecond laser and its mechanism schematic^[42]

基于这种调制超快激光光场以实现各种复杂功能柔性电子器件制备的思路,姜澜团队^[43-44]在后续研究中进一步引入对光场的时域调制,提出时空域整形飞秒激光,并将其用于二维过渡金属碳/氮化物(MXene)

的诱导合成及改性。对于 MXene/1T- MoS_2 杂化薄膜,他们提出利用时空域整形后的飞秒激光可以在其表面直接构建非对称超级微电容(MCS)。通过将编程设计的多个计算机全息图像导入 SLM 进行空间区域聚

焦,可以实现多种不同光场相位、强度、分布的原位叠加^[43]。如图 6(a)所示,光场模式 1 可以轻松构建对称超级微电容,光场模式 2 和模式 3 则可以构建具有差异化的非对称电容。利用 SLM 同时对三种光场模式进行聚焦,则可以一次实现具有多种非对称结构的 MXene/1T-MoS₂ 超级微电容。由于不同光场模式的脉冲能量、脉冲重复次数等参数也可以进行调控,因此这种加工策略理论上可以拥有极高的自由度以实现各种器件结构的自由定制。针对 MXene/rGO 复合溶液,时空域整形飞秒激光也展现出明显优势。通过迈克耳孙干涉仪生成具有特定延迟的飞秒双脉冲,并将脉冲整形为贝塞尔光束,可以有效调控飞秒激光

与 MXene 相互作用过程中的等离子体动态过程 [图 6(b)]^[44]。飞秒双脉冲在皮秒尺度的叠加增强了等离子体的强度,这促进了 MXene 纳米片层的相互分离和均质分散。而贝塞尔光束的空间整形则优化了激光束与复合溶液的相互作用区域,提高了器件制备效率。与其他研究相比,该研究可以选择性构建不同厚度的薄膜,因此可以调控最终制备的 MXene/rGO 电容器的透明度。当电容器透过率为 90% 时,其电容仍保持出色的数值 (10.42 mF·cm⁻²)。与其他已报道的透明电容器相比,利用时空域调制飞秒激光诱导合成的 MXene/rGO 电容器的能量/功率密度比具有明显优势。

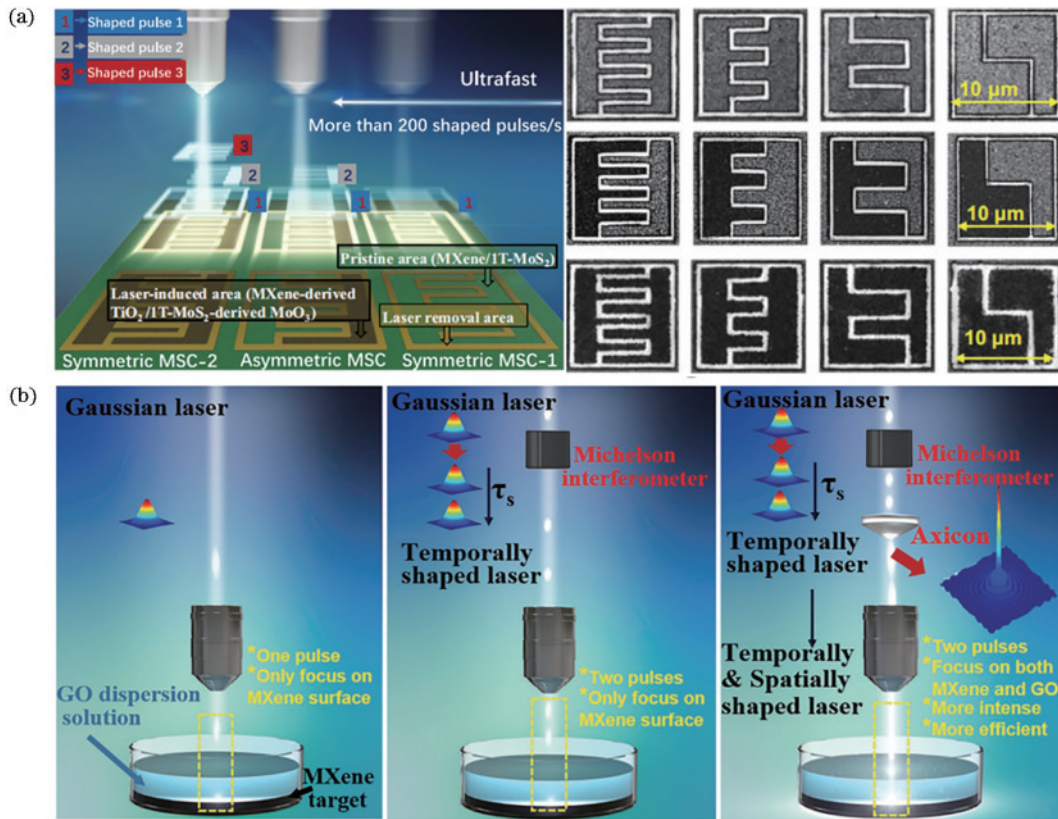


图 6 飞秒激光时空域整形制备 MXene 器件。(a) 飞秒激光时空域整形制备 MXene/1T-MoS₂ 超级微电容示意图^[43]; (b) 飞秒时空域整形制备 MXene 量子点/rGO 超级微电容示意图^[44]

Fig. 6 Temporally and spatially shaped femtosecond laser (TSSF) for MXene device fabrication. (a) Schematic diagram of MXene/1T-MoS₂ MCS prepared by TSSF^[43]; (b) schematic diagram of MXene quantum dots (MQD)/rGO MCS prepared by TSSF^[44]

除此之外,激光辐照贵金属前驱溶液还原制备金属纳米导电结构也有许多研究,早在 2006 年, Tanaka 等^[45]报道了以飞秒激光诱导还原 AgNO₃ 及 HAuCl₄ 水溶液中的金属离子,制备二维金 (Au)/银 (Ag) 图案和三维 Ag 拱门 (silver gate) 结构的研究。实验所获得的纳米 Ag 线的电导率不高,反映了激光对高质量纳米粒子及结构制备的可控性当时还无法满足日益发展的高精度、微型化柔性电子器件需求。中国科学院理化技术研究所段宣明团队^[46]提出在超快激光诱导金属离子

的光还原中加入表面活性剂或稳定剂,以获得更精细化、表面更均匀的金属纳米材料,他们以 HAuCl₄ 离子液体作为激光诱导还原生长 Au 纳米颗粒的稳定剂、抑制剂和光还原促进剂,采用 780 nm 的飞秒激光双光子还原,在降低光还原阈值的情况下实现了线宽超越光学衍射极限 (228 nm)、电阻率 (16.5 × 10⁻⁸ Ω·m) 与块体 Au 相当的 Au 纳米线。超快激光对材料低损伤、高效率及高分辨率的诱导改性优势,为柔性电子器件的高精密无损制备开辟了新途径。

4 柔性电子领域的超快激光转移

超快激光转移是指通过超快激光辐照将刚性衬底上已制备好微结构或功能器件进行剥离并转移至柔性衬底,从而制备具有特定功能的高性能柔性电子器件。传统的激光剥离主要采用准分子激光或纳秒激光实现,借助光热效应诱导器件或结构与原始刚性衬底交界面处的材料分解,从而驱动其向柔性衬底转移^[47-49]。然而,其相对较低的空间分辨率和不可控的热效应不仅限制了柔性器件的结构精度,还极易造成器件损伤^[50]。随着对柔性电子器件质量要求的不断提高,发展更低损伤的激光剥离技术迫在眉睫。与传统激光剥离技术不同,基于超快激光非线性作用的转移策略受到越来越多研究人员的关注[超快激光转移示意图如图 7(a)所示],并在高精度、热敏感的电子器件转移方面展现出其独特优势^[51-54]。2019 年,

Vorononkov 等^[51]首次在任何释放层的情况下,基于超快激光的多光子吸收效应,采用 1030 nm 飞秒激光实现了氮化镓(GaN)薄膜器件从原始基板的分离,验证了超快激光转移的可行性。2020 年,Bornemann 等^[52]借助飞秒激光双光子吸收机制,采用波长 520 nm 的飞秒激光实现 GaN 界面的带间激发,完成了边长 1.2 mm,厚度 5 μm 的独立 GaN 发光二极管从原始蓝宝石衬底的剥离。2021 年 Yulianto 等^[53]研究了 520 nm 波长飞秒激光(350 fs 脉宽)能量和扫描速度对 LED 芯片激光剥离加工过程和结构性能的影响,通过改变激光横向扫描速度改变激光光斑扫描的横向重叠率,改变两次扫描之间的横向间距改变纵向重叠率,随着扫描速度从 1.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 2.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,样品的均方根粗糙度从 130.3 nm 降低到了 67.8 nm,如图 7(b)所示,获得了高质量柔性 LED 器件激光剥离样品。

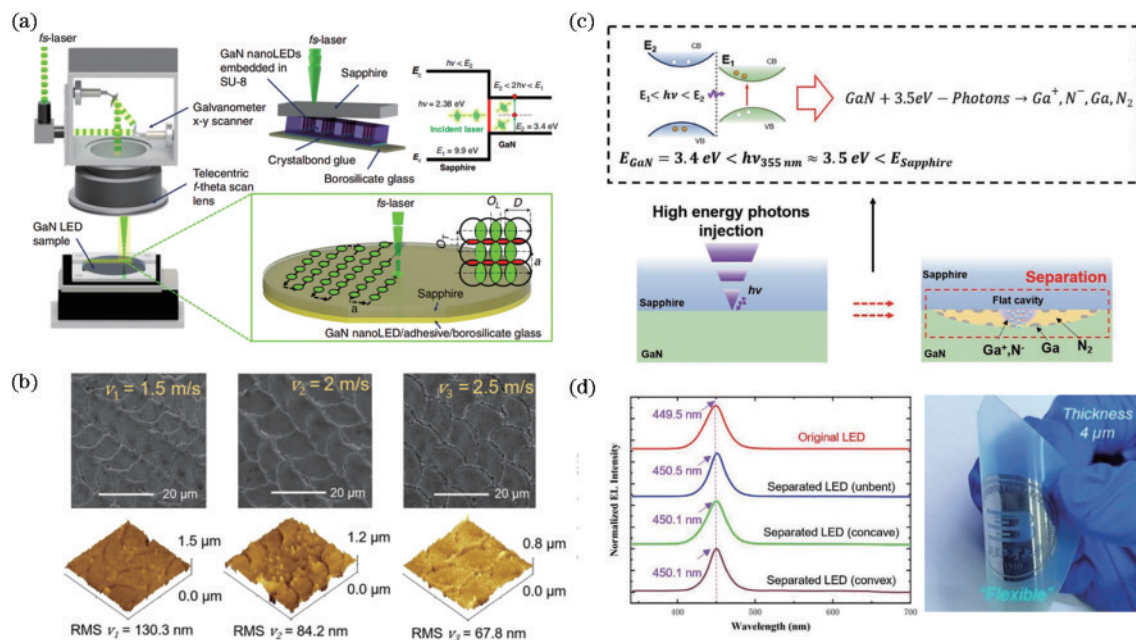


图 7 超快激光转移技术制备柔性无机薄膜器件。(a)超快激光转移功能层器件示意图^[50]; (b)不同激光扫描速度下,转移器件分离面粗糙度图片^[53]; (c)紫外皮秒激光分层策略原理图; (d)基于紫外皮秒激光分层策略制备得到的图案化柔性 GaN LED 图片及不同弯折状态下的发光测试曲线^[54]

Fig. 7 Fabrication of flexible inorganic thin film devices by ultrafast laser transfer technology. (a) Schematic diagram of the ultrafast laser transfer functional device^[50]; (b) images of the roughness of the separation surface of the transfer device under different laser scanning speeds^[53]; (c) schematic diagram of the UV picosecond laser transfer strategy; (d) images of the patterned flexible GaN LEDs fabricated by UV picosecond laser transfer strategy and the luminescence curves under different bending states^[54]

利用超快激光非线性效应实现光电器件剥离转移以制备柔性电子器件的研究,目前仍是该领域的研究热点,但因飞秒激光超高峰值功率所引致光学击穿等问题而影响器件转移良率和精准性的难题,一直困扰该技术的工程化应用转化。2022 年,北京工业大学季凌飞团队^[54]采用紫外皮秒激光,从增强膜层本征吸收和控制脉冲非平衡热扩散的机理出发,通过对激光光子能量与材料带隙合理匹配,诱导温和的光化学反应[图 7(c)],同时以脉冲频域调控实现对转移过程等离

子体行为的动态调控,成功实现了界面应力仅为 0.04 GPa、粗糙度仅为 5 nm 的晶圆级图案化 GaN 膜层器件的一步剥离,获得了大形变下发光稳定的 GaN 基柔性 LED。如图 7(d)所示,该技术很好地优化了超快激光辐照下膜层器件在水平及竖直方向的受力分布,在任意弯曲的器件性能测试下,所制备的柔性 LED 器件均保持稳定的电致发光峰,展示了所制备柔性器件功能的高可靠性。这种稳定可靠、高质高效的超快激光转移技术将助力未来各种光电子器件集成,特别是对于

micro-LED 巨量转移领域有着巨大的应用潜力。

超快激光除了针对上述无机薄膜、半导体器件进行转移,也可以用于二维材料、有机薄膜甚至金属微结构的转移,这为柔性电子器件的制备提供了丰富的解决方案。2021年,Paula等^[55]在透明衬底旋涂GO和对苯乙烯(PPV)制备薄膜材料,并借助飞秒激光的双光子吸收机制成功实现了GO薄膜和PPV薄膜的前向转移,其装置示意图如图8(a)所示。得益于超快激光非线性效应对激光转移分辨率的提升,转移后的GO微谐振器最小线宽仅为6 μm ,转移后PPV结构的最小线宽仅为7 μm ,其形貌分别如图8(b)、(c)所示。虽然这种亚微米结构的转移精度已经远远优于长脉冲激

光,但对于超快激光转移来说仍有优化空间。2023年,上海交通大学的胡永祥团队^[56]提出偏振调控表面等离子体辅助超快激光转移策略,其基本原理如图8(d)、(e)所示。通过预先设计和构建待转移图案阵列结构,并调节激光偏振与表面等离子体共振特性,从而调控入射电场均匀性,最终实现纳米尺度阵列化微结构的超快激光前向转移。图8(f)展示了二氧化硅表面上金薄膜的图案化预处理,处理后的结构尺寸约为260 nm。当入射光偏振与表面等离子体共振方向重合时[图8(g)],待转移图案化阵列内部的电场均匀性得到明显提高,最终实现尺寸约为180 nm,误差小于15 nm的高精度纳米结构阵列转移,如图8(h)所示。

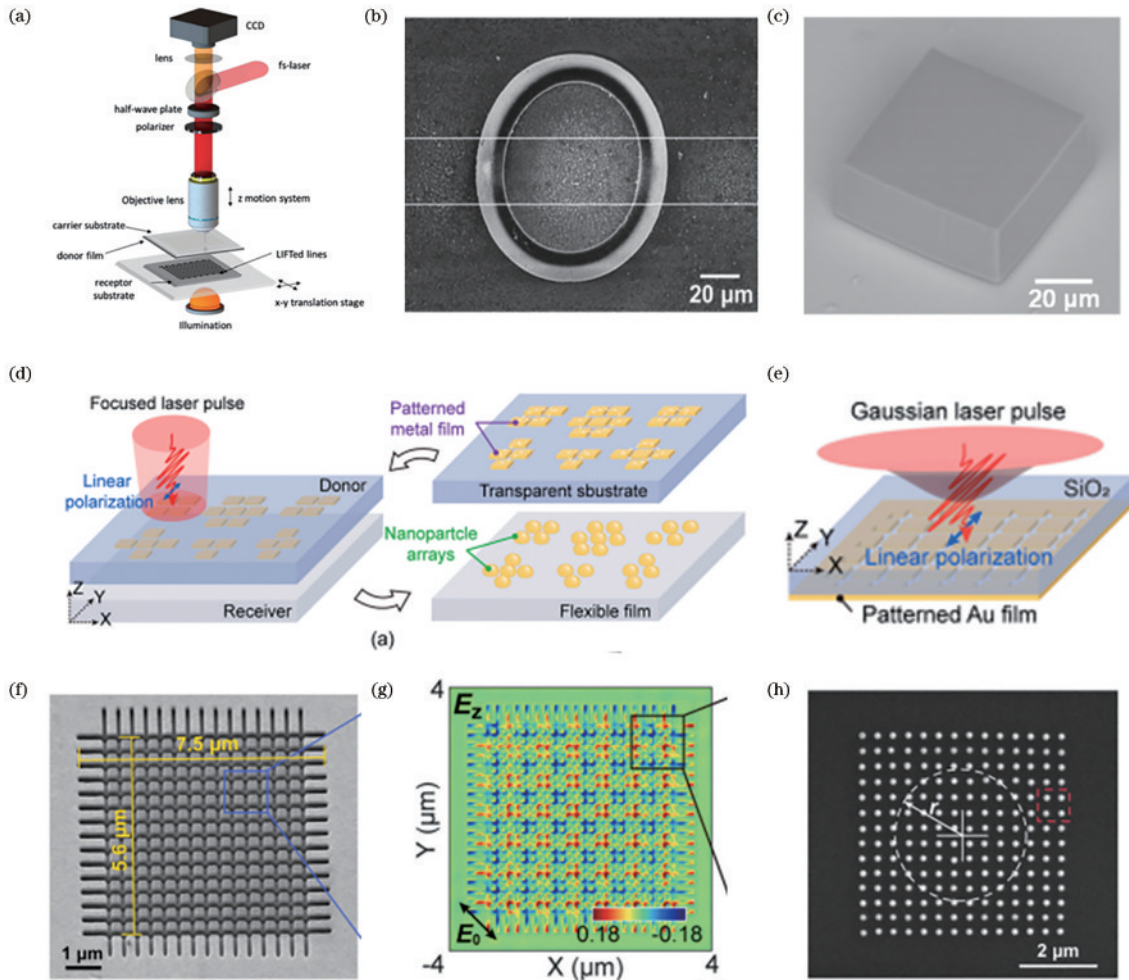


图8 二维材料、有机薄膜及金属微结构的超快激光转移。(a)超快激光前向转移示意图;(b)超快激光转移制备GO微谐振器;(c)超快激光转移制备PPV微结构^[55];(d)柔性衬底上图案化金属纳米结构的超快激光转移制备;(e)超快激光偏振调控转移图案化金属纳米颗粒示意图;(f)预图像化待转移金属纳米结构阵列;(g)45°偏振下, E_z 方向电场分布;(h)超快激光转移金属微阵列结果^[56]

Fig. 8 Ultrafast laser transfer of two-dimensional materials, organic thin films, and metal nano-structures. (a) Schematic diagram of the ultrafast laser-induced forward transfer; (b) ultrafast laser transfer fabrication of GO microresonators; (c) ultrafast laser transfer fabrication of PPV structure^[55]; (d) ultrafast laser-induced forward transfer fabrication of patterned metal nano-structures on flexible substrates; (e) schematic of ultrafast laser polarization modulated transfer of patterned metal nano-structures; (f) pre-patterned arrays of metal nano-structures to be transferred; (g) electric field distribution in the E_z direction at 45° polarization; (h) image of metal nano-structures transferred by ultrafast laser^[56]

5 柔性电子领域的超快激光纳米连接

柔性电子器件的导电层需要连接各种纳米级功能组件,用以实现电信号传输^[57]。传统的导电材料通常以高温烧结金属的方式进行构建,分辨率低,热损伤大,严重阻碍了柔性电子器件向微型化、轻量化和高精化方向发展^[58]。近年来,研究人员基于超快激光作用材料高精低热的本征优势,在利用超快激光实现纳米级功能组件高质量连接研究领域不断探索挖掘,超快激光纳米连接作为新型加工技术已逐步获得越来越多的研究关注^[59-60]。

超快激光辐照金属纳米材料,通过诱导材料表面产生等离激元效应(LSPR),促使材料结构的几何不连续处沉积能量,引发局部加热熔化,从而实现微纳材料在亚波长尺度下的高质量连接^[61-63]。2016年Lin等^[64]基于超快激光表面等离激元效应开展了飞秒激光辐照银纳米线原位可控连接研究。通过对已连接Y形纳米线光耦合效应的有限元模拟分析发现,飞秒激光诱导产生的LSPR增强了纳米材料间隙和尖端处的局

域电场,通过局域升温加热发生材料互连。与热纳米连接技术相比,这种超快激光诱导局域场增强的纳米连接,可以在低于银纳米线损伤阈值的能量条件下实现,有效避免对功能层或柔性基底的热损伤^[65-66]。研究同时发现,LSPR的增强对光束偏振性有明显的依赖,如图9(a)所示,通过调节飞秒激光偏振态可以最大化实现特定角度纳米线尖端的局域场增强,甚至在纳米线非接触的状态下实现间隙小于10 nm的纳米线互连。

超快激光激发纳米线连接不仅可以发生在同质材料中,近年来,对异质材料微连接也有了研究报道,极大地拓展了超快激光在微连接领域的应用扩展,也对提升柔性电子器件连接组件性能具有重要的意义^[67-68]。哈尔滨工业大学田艳红研究团队^[69]在飞秒激光连接碳纳米纤维(CNF)和Ag纳米线制备混合纳米线柔性应力传感器的研究中发现,不同激光辐照条件下,纳米线之间会生成两种不同连接,如图9(b)、(c)所示,一类是银纳米线被熔化后与碳纳米纤维结合形成的Ag-CNF连接,另一类是碳软化和流动形成的

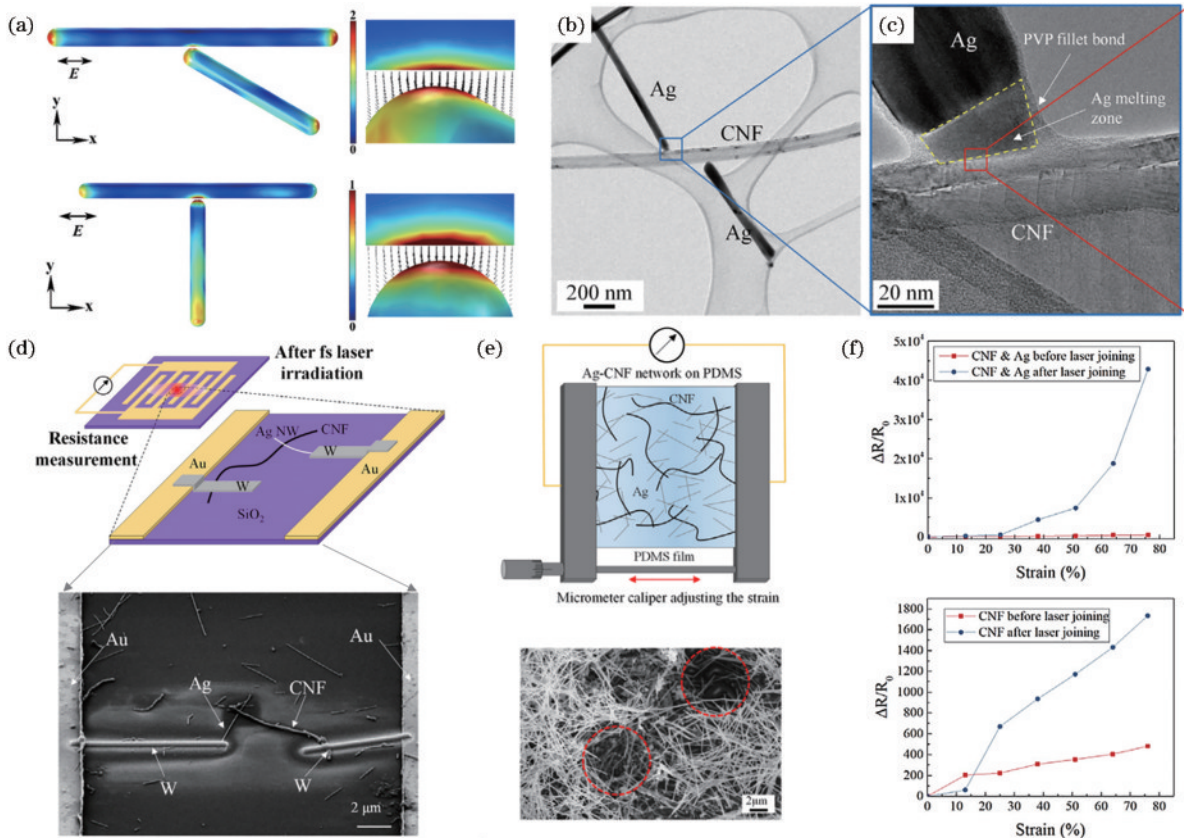


图9 超快激光微纳连接用于柔性电子器件制备。(a)超快激光辐照下不同角度Ag纳米线周围的电场强度模拟^[65];(b)飞秒激光照射下形成的Ag纳米线-CNF异质接口的整体形貌;(c)Ag纳米线-CNF异质接口的HRTEM图像;(d)(e)Ag纳米线-CNF异质连接的柔性应力传感器;(f)Ag-CNF混合纳米线传感器与CNF纳米线传感器相对电阻值随应变变化曲线的对比^[69]

Fig. 9 Ultrafast laser micro/nano joining for flexible electronics fabrication. (a) Simulation of electric field intensity around Ag nanowires at different angles under ultrafast laser irradiation^[65]; (b) overall morphology of Ag-CNF heterogeneous interface formed under femtosecond laser irradiation; (c) HRTEM image of Ag-CNF heterogeneous interface; (d) (e) flexible stress sensor with Ag-CNF heterogeneous connection; (f) comparison of the relative resistance value versus strain curves of Ag-CNF hybrid nanowire sensor and CNF nanowire sensor^[69]

CNF-Ag 连接。异质连接类型取决于激光能量、偏振和异质纳米线连接几何形貌的综合影响,常见的异质连接类型有 T 形和 X 形。对于垂直的 T 形连接来说,飞秒激光诱导局域电场增强面积大,因此产生的温度高,有利于实现银纳米线熔化形成 Ag-CNF 连接;对于 X 形交叉形貌的连接来说,局域场增强相对较弱,由此产生的接口处温度只能通过软化碳纳米纤维促进纳米材料间形成 CNF-Ag 连接。电学测量测得,在功率密度 $8.5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的飞秒激光 30 s 辐照下所得到的 CNF-Ag 异质连接的电阻 ($\sim 10^5 \Omega$) 比纳米材料未连接状态 ($2 \times 10^{11} \Omega$) 小 6 个数量级,基于该连接所构建的混合纳米线应变传感器具有超高的灵敏度,如图 9(d)~(f) 所示。此外,超快激光异质纳米连接还可适用于金属和金属氧化物的微连接,与 CNF 和金属互连机制相比,飞秒辐照在激发等离子体产生局部热场的同时,还会激发金属氧化物电离为离子态,并在充足的电子补充下与氧离子形成缺陷态金属氧化物。这些缺陷态氧化物在激光局域热激发的推动下在金属与金属氧化物界面处迁移,进一步促进微连接的形成。2021 年,清华大学闫剑锋教授团队^[70]基于所发现的这一新机制,成功实现了 Pt/TiO₂、Pd/TiO₂、Pt/Al₂O₃、Pt/SiO₂、Au/

TiO₂ 和 Au/MgO 等金属-金属氧化物纳米材料的异质连接,拓展了高性能柔性电子导电网络的构建以及电极结构与氧化物功能层或衬底的异质连接的研发路径。

6 柔性电子领域的超快激光刻蚀

超快激光刻蚀是一种已被广泛应用于柔性电子领域的特征功用。通过超快激光刻蚀实现材料高精度选择性去除,可以在任意材料表面完成图案化结构制备。由于具备高分辨、灵活可控等特点,超快激光刻蚀在柔性电极、功能层及柔性基底的特性设计方面都展现出了独特优势^[71-72]。

超级电容器作为一种比电池更具优异存储和放电效率的储能器件,逐渐成为柔性可穿戴电子设备系统中必不可少的器件组成。电极材料的选择和电极制作分辨率是影响超级电容器性能的两个重要因素,利用超快激光对电极进行高分辨率图案化刻蚀,可以有效提升电容器的性能。图 10(a) 所示为制作流程^[73],北京理工大学姜澜团队采用 800 nm 飞秒激光通过锥透镜转换成激光中心瓣直径为 30 μm 的贝塞尔光束,之后利用平凸透镜和物镜进一步聚焦光束至光束中心瓣

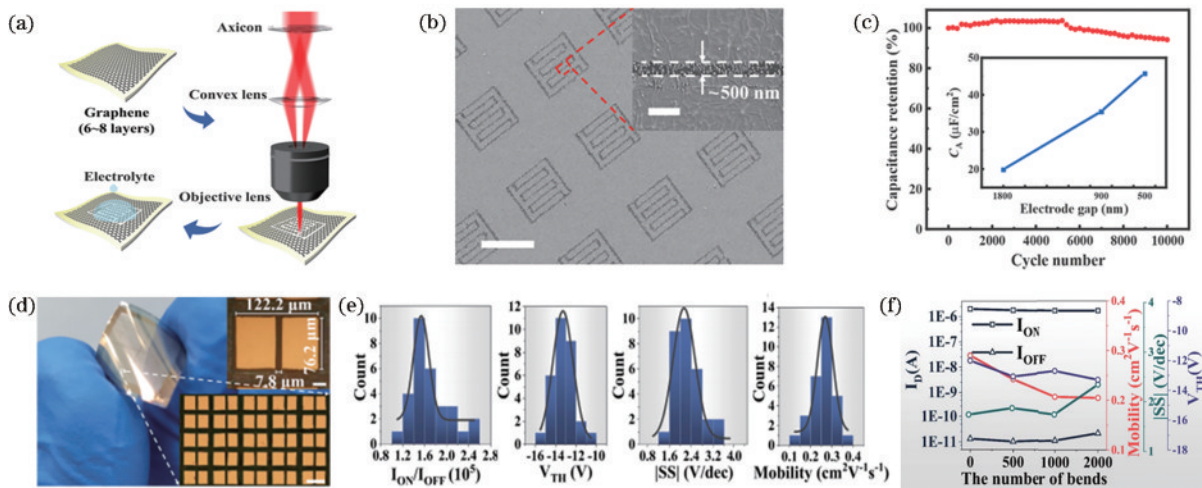


图 10 超快激光高分辨图案化刻蚀构建柔性电子器件。(a) 飞秒激光贝塞尔光束制作石墨烯纳米级超级电容器示意图;(b) 电极间隙为 500 nm 的石墨烯纳米级超级电容器阵列的扫描电子显微镜图像(比例尺: 30 μm) [插图: 电极间隙(比例尺: 1 μm)]; (c) 石墨烯纳米级超级电容器在 10000 次充放电循环中的电池容量保持率(插图: 电化学工作站在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下测试, 获得的不同电极间隙宽度的石墨烯超级电容器的比电容^[73]); (d) 激光烧蚀 OTFT 阵列的图像[插图: 5×5 OTFT 阵列(下方)和单个 OTFT(上方)的显微镜图像, 比例尺分别为 100 μm (下方)和 20 μm (上方)]; (e) 由激光强度为 $11.64 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光烧蚀得到的 OTFT 器件的开关比、阈值电压、亚阈值摆幅、场效应迁移率的统计分布; (f) 激光烧蚀得到的 OTFT 器件在不同弯曲次数下的开关比、阈值电压、亚阈值摆幅、场效应迁移率^[74]

Fig. 10 Ultrafast laser high-resolution patterned etching for fabricating flexible electronics. (a) Schematic diagram of the femtosecond laser Bessel beam fabrication of graphene nanoscale supercapacitor; (b) scanning electron microscopy image of the GNSC array with 500 nm electrode gap (scale bar: 30 μm) [inset: the electrode gap (scale bar: 1 μm)]; (c) capacitance retention of GNSC during 10000 charge-discharge cycles (inset: specific areal capacitance of graphene supercapacitors with diverse electrode gap widths at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[73]); (d) photograph of the laser-ablated OTFT arrays [insets: microscopy images of 5×5 OTFT arrays (down) and a single OTFT (up), scale bars are 100 μm (down) and 20 μm (up), respectively]; (e) statistical distribution of on-off current ratio ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$), threshold voltage (V_{TH}), subthreshold swing ($|SS|$), and mobility of laser-ablated OTFT devices with a laser intensity of $11.64 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$; (f) $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$, V_{TH} , $|SS|$, and mobility of laser-ablated OTFT devices under different bending cycles^[74]

直径达到 500 nm,在多层石墨烯上制备了间隙宽度最小可达 500 nm 的图案化电极[图 10(b)],完成具有纳米级电极间隙的超级电容器制造。研究中使用贝塞尔光束的焦深可以达到 50 μm ,保证了刻蚀过程的稳定、连续,也有效保证了所制备柔性石墨烯纳米电容器(GNSC)性能的稳定[图 10(c)],循环寿命测试经历 10000 次充放电循环后,电容保持率仍为 90%。柔性有机薄膜晶体管阵列(OTFTs)的集成密度和质量是促进柔性传感器和精细显示器等应用的关键因素。Chen 等^[74]使用飞秒激光制备了 1 cm^2 面积可容纳多达 6250 个单元的柔性有机薄膜晶体管(OTFT)阵列[图 10(d)],晶体管阵列内的通道长度为 7.8 μm ,且阵列排布均匀,刻蚀边缘清晰,证明了刻蚀过程的高精度特点。研究针对 OTFT 器件的主要性能指标(开关比、阈值电压、亚阈值摆幅、场效应迁移率),对 30 个独立单元进行了性能测试,其总体统计分布为高斯分布[图 10(e)],表明该柔性 OTFT 阵列具有足够均匀的电特性,并且在弯曲 2000 次后性能几乎保持不变[图 10(f)],整体迁移特性曲线明显优于传统掩模方法制备的器件性能。由于超快激光脉冲持续时间远小于材料内部受激电子的弛豫时间,可有效抑制辐照热扩散发生,特别适合用于上述有机薄膜晶体管阵列的可控刻蚀制备,有效提高器件性能的可靠性。

利用超快激光高分辨刻蚀的特点^[75],结合特定微沟槽、剪纸^[76-77]、微纳复合等新型结构设计,进行新型柔性器件的制备已受到越来越广泛的关注。清华大学孙洪波教授团队^[75]面向柔性显示领域,使用可控编程飞秒激光在弹性聚合物衬底表面刻蚀周期性均匀分布的高分辨微槽,在预拉伸的具有该周期性微槽表面的弹性聚合物衬底上转移配置有机发光二极管(OLED),通过弹性聚合物衬底的应变释放,带动其表面上的 OLED 形成有序弯曲,构建可拉伸 OLED 结构,制作流程如图 11(a)所示。得益于飞秒激光刻蚀微槽结构的应变加持,所制备 OLED 可在高达 70% 的应变条件下实现 70 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 的电流效率,并且在超过 15000 个拉伸循环中保持了良好的鲁棒性。Biswas 等^[77]则在 PI 薄膜上直接采用飞秒激光刻蚀构建了剪纸结构(Kirigami)应变传感器,并基于对单脉冲飞秒激光辐照下 PI 薄膜烧蚀阈值和碳化阈值的计算比较,设计了不同脉冲能量密度和扫描速度的组合加工方案,实现了激光刻蚀和激光碳化技术的结合。通过数据采集系统测量计算,得到如图 11(b)所示结构的应变系数为 88.56 ± 0.16 ,展示出良好的拉伸和共形能力,附着在膝盖关节处可用于进行步态分析、膝关节健康监测或运动跟踪等人体运动行为[图 11(c)]。

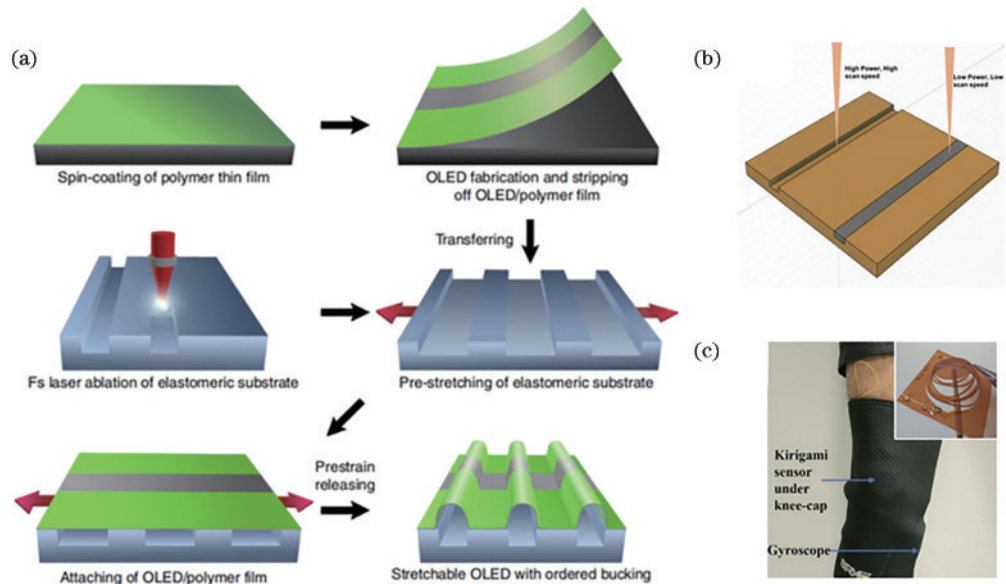


图 11 超快激光刻蚀可拉伸结构用于柔性电子器件制备。(a)可拉伸 OLED 的制作工艺示意图;(b)利用超快激光设计制备 Kirigami 传感器示意图^[75];(c)超快激光制备的 Kirigami 传感器佩戴在膝盖处进行应变测量^[77]

Fig. 11 Ultrafast laser etching of stretchable structures for flexible electronics fabrication. (a) Schematic of the fabrication process of stretchable OLEDs^[75]; (b) schematic of ultrafast laser-prepare Kirigami sensor; (c) ultrafast laser-prepared Kirigami sensor worn at the knee for strain measurement^[77]

微纳复合结构是超快激光扫描辐照材料表面常见的微织构现象,研究人员通常采取两种方案利用这种激光刻蚀表面微织构制备柔性电子器件。第一种方案是对已成型柔性衬底直接进行激光微织构刻蚀,清华

大学冯雪教授团队^[78]先通过固化剥离的方式制备柔性 PDMS 基底,随后经工艺优化,在已成型的 PDMS 表面飞秒激光刻蚀制备形貌和尺寸不同的微纳复合结构[图 12(a)]。复合表面结构中,一阶微结构(顶部长宽

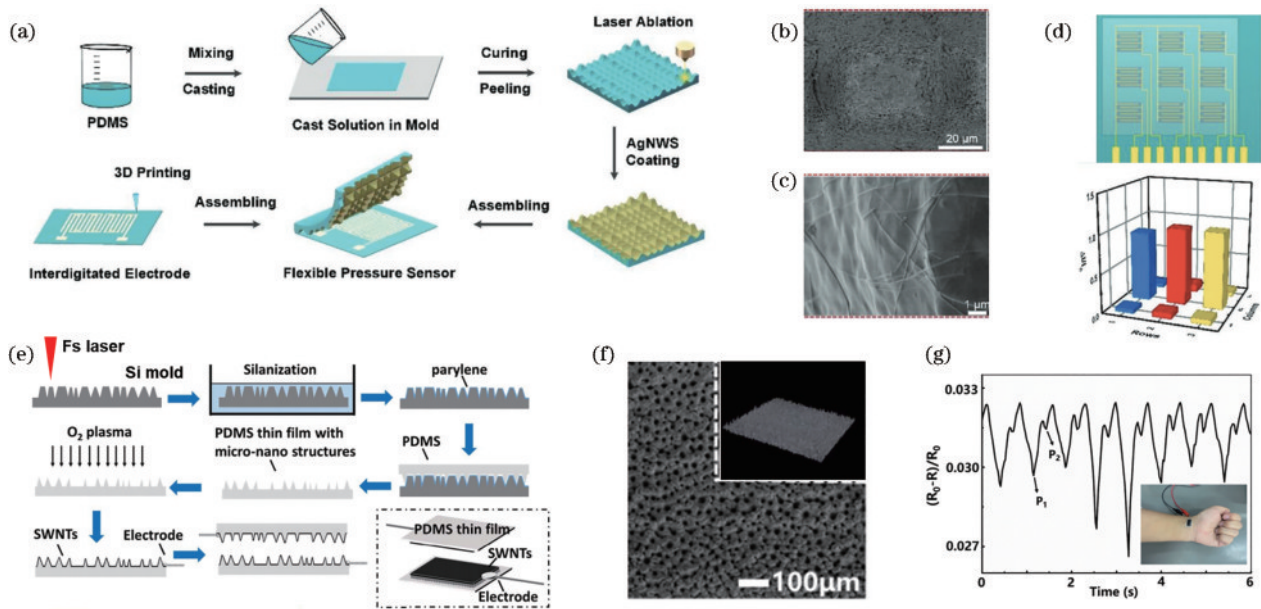


图 12 超快激光刻蚀微纳复合结构用于柔性电子器件制备。(a)超快激光直接刻蚀制备柔性压力传感器流程;(b)超快激光刻蚀后 PDMS 表面形貌的 SEM 图像;(c)刻蚀后 PDMS 覆盖 Ag 纳米线的 SEM 图像;(d)用于压力分布监测的阵列化柔性压力传感器^[78];(e)超快激光刻蚀间接制备柔性压阻式传感器流程(插图:传感器装置结构图);(f)飞秒激光在硅片上制备的微孔结构以及 PDMS 倒模后形成的微锥结构的 SEM 图像;(g)柔性压阻传感器用于血压脉搏监测^[79]

Fig. 12 Ultrafast laser etching of micro/nano composite structures for flexible electronic device fabrication. (a) Ultrafast laser etching process for the direct fabrication of flexible pressure sensors; (b) SEM image of the surface topography of PDMS after ultrafast laser etching; (c) SEM image of PDMS covered with Ag nanowires after etching; (d) arrayed flexible pressure sensors for pressure distribution monitoring^[78]; (e) ultrafast laser etching process for the indirect fabrication of flexible piezoresistive sensors (inset: the structure of the sensor device); (f) SEM image of microhole structure prepared by femtosecond laser on a silicon wafer and microcone structure formed by PDMS inversion moulding; (g) flexible piezoresistive sensor for blood pressure pulse monitoring^[79]

比较小,微台状)通过网格状的激光扫描制备,其高度由激光功率决定,二阶微结构(顶部长宽比较大,长脊状)通过单方向的激光扫描制备,其高度由线扫描间距决定,如图 12(b)、(c)所示。具有高度差异的复合结构柔性基底在初始压力加载下,一阶微结构会率先产生形变,增大接触面积,产生高灵敏度电流;随着压力持续增大,大尺寸结构形变减弱,二阶微结构开始参与,继续延续器件形变,使得器件在压力加载下可以保持高灵敏度,扩展器件的测量范围和测量精度,更有利于适用大面积压力分布的映射监测[图 12(d)]。第二种常用方案是将超快激光刻蚀所制备的微结构表面作为模板,通过后续倒模方法间接制备具有反结构的柔性衬底。吉林大学徐淮良团队^[79]更是结合超快激光独特的非线性成丝效应,采用 800 nm 波长飞秒激光(脉宽为 35 fs)对硅片进行“成丝”化阵列刻蚀,以期制备比常规光束聚焦更均匀密集的蜂窝状微孔结构,然后通过 PDMS 固化倒模,构建具有微凸结构的柔性 PDMS 基底[图 12(e)]。超快激光的成丝效应可以提高微结构制备的空间分辨率,从而获得具有高密度的微结构模板[图 12(f)],倒模后形成的柔性基底有助于提高最终制备的压阻传感器灵敏度,可用于血压脉搏

等高精度压力信号监测[图 12(g)]。

超快激光的高峰值功率所产生的非线性作用效应,正吸引着越来越多的研究人员实现突破衍射极限的刻蚀^[80-82],以期未来应用于柔性电子制造。如图 13(a)所示,厦门大学洪明辉团队^[83]结合纳米微球的聚焦效应、多光子吸收以及顶端阈值效应,利用 800 nm 高重复频率(76 MHz)飞秒激光在薄膜相变材料硫化锑(Sb_2S_3)表面实现了 $<50 \text{ nm} (\lambda/16)$ 的微纳结构制造。清华大学孙洪波团队^[84]提出了一种光学远场诱发近场击穿(O-FIB)方法,通过对 800 nm 飞秒激光动态的偏振调制,在二氧化钛(TiO_2)薄膜表面制备出了空间分辨率 $<20 \text{ nm} (\lambda/40)$ 的超衍射图案,如图 13(b)所示。中国科学院理化技术研究所段宣明团队^[85]基于无掩模光学投影纳米光刻(MLOP-NL)技术,利用 400 nm 飞秒激光直接制备出了最小特征尺寸达 32 nm ($\lambda/12$)的纳米结构。通过控制曝光条件,还可以制备出尺寸超过数百微米、精度达到数十纳米的多尺度二维微纳杂化结构,如图 13(c)所示。综上所述,基于超快激光实现的超衍射极限刻蚀方法可获得远小于波长的纳米结构,这为柔性电子制造未来的小型化及集成化提供了新思路及新方法。

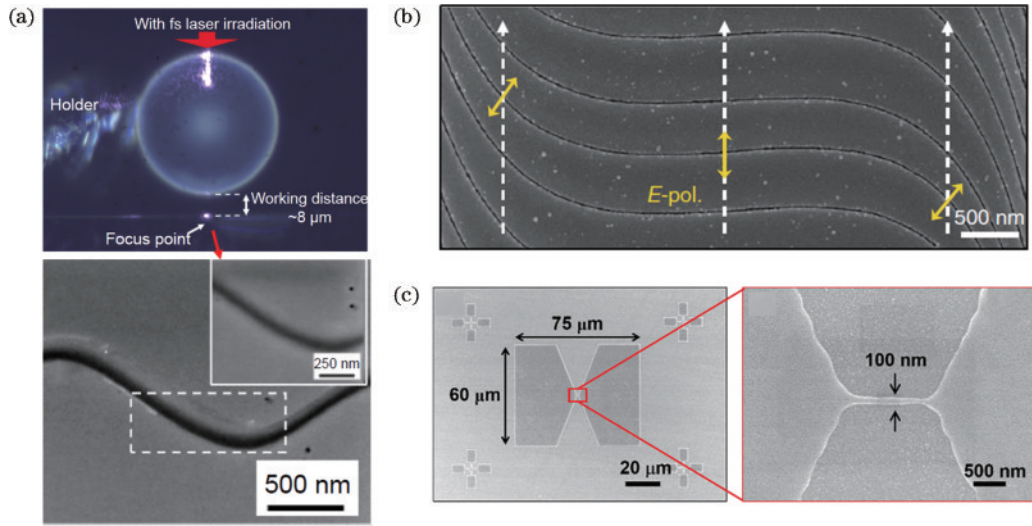


图 13 超快激光的超衍射加工技术。(a) 微球辅助飞秒激光超衍射加工^[83]; (b) 基于 O-FIB 的超衍射加工^[84]; (c) 基于 MLOP-NL 制备的二维微纳米杂化结构^[85]

Fig. 13 Superdiffraction processing techniques of ultrafast laser. (a) Microsphere-assisted femtosecond laser superdiffraction processing^[83]; (b) superdiffraction processing based on O-FIB^[84]; (c) 2D micro-nano hybrid structures prepared by MLOP-NL^[85]

7 结束语

超快激光以分子振动时间尺度的能量输入作用于材料,有效抑制加工过程中的热效应,降低器件的制备损伤,并支持对任意材料的高分辨精密加工,独特的优势必将使其在柔性电子先进制造领域展现出更广泛的应用前景。随着对超快激光多光子吸收、成丝等非线性效应研究认识的不断深入,更多、更新颖的柔性材料超快激光制造技术也层出不穷,为高性能柔性电子器件制备提供了极具潜力的创新研发契机和路线。

虽然超快激光技术对于柔性电子器件的高精制造展现出极大的潜力,但对于该技术的研究目前尚未走出实验室,其应用发展的突破目前仍面临以下挑战:

1) 针对超快激光诱导改性方法实现柔性电子制造,如何实现高性能复合材料的诱导改性是当前所面临的主要挑战。考虑到超快激光对不同材料的改性阈值有所差异,以及复合材料基底的不均匀性,超快激光的直接诱导改性极易导致所制备柔性电子器件性能较差。因此,在设计基于复合材料的柔性电子器件制备时,需考虑使用阈值相近的复合材料,或对复合材料进行预处理分区,以保证超快激光改性的均匀性及有效性。

2) 针对超快激光转移剥离方法实现柔性电子制造,超快激光在薄膜及衬底材料界面处作用的物理机制还需进一步明确。不同于超快激光在材料的表面作用,超快激光在界面处的作用过程需考虑包括光学吸收、热学膨胀、衬底及薄膜应力分布等多种复杂因素。因此,只有建立适当物理模型对不同超快激光辐照下的作用过程进行描述,才能更好地调控超快激光的剥离过程,获得高质量的柔性电子器件。

3) 针对超快激光诱导纳米连接方法实现柔性电子制造,纳米同质和异质材料连接及跨尺度互连行为仍需深入理论支撑和实验探索以及应用拓展。需进一步地提高超快激光能量分布的可操作性,才能实现对特定的纳米材料进行精准定位连接,进而定量分析超快激光与纳米材料的相互作用以及材料的互连机制。

4) 针对超快激光刻蚀方法实现柔性电子制造,虽然超快激光的非线性效应有利于实现超衍射极限的纳米结构,但诱导超快激光非线性效应一般都需要在极高的能量密度下进行,而由于柔性衬底的损伤阈值较低,极大地限制了超快激光在柔性衬底上直写超衍射极限纳米结构的能力。需要进一步明确超快激光非线性效应的作用机制,建立超快激光与柔性基底及各类功能材料的作用机制体系,以期实现大面积的功能性超衍射纳米图案化制备。

总之,在柔性电子器件智能化、小型化、高精化等需求的不断驱动下,超快激光制造技术必将不断发展。只有不断揭示超快激光与各类柔性电子材料间的深层次作用机制,不断发展各类面向工业化应用的高效超快激光解决方案,真正实现超快激光技术为柔性电子领域赋能,使超快激光技术为柔性电子器件的发展提供核心动力。

参 考 文 献

- [1] Li Z Y, Cui Y, Zhong J W. Recent advances in nanogenerators-based flexible electronics for electromechanical biomonitoring[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 186: 113290.
- [2] 尹周平, 黄永安. 柔性电子制造: 材料、器件与工艺[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
Yin Z P, Huang Y A. Flexible electronics manufacturing:

- materials, devices and processes[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [3] Shi Q F, Dong B W, He T Y Y, et al. Progress in wearable electronics/photronics—moving toward the era of artificial intelligence and internet of things[J]. *InfoMat*, 2020, 2(6): 1131-1162.
- [4] Lü T R, Zhang W H, Yang Y Q, et al. Micro/nano-fabrication of flexible poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-based conductive films for high-performance microdevices[J]. *Small*, 2023, 19(30): 2301071.
- [5] Heikenfeld J, Jajack A, Rogers J, et al. Wearable sensors: modalities, challenges, and prospects[J]. *Lab on a Chip*, 2018, 18(2): 217-248.
- [6] 蔡依晨, 黄维, 董晓臣. 可穿戴式柔性电子应变传感器[J]. *科学通报*, 2017, 62(7): 635-649.
Cai Y C, Huang W, Dong X C. Wearable and flexible electronic strain sensor[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(7): 635-649.
- [7] 廖嘉宁, 张东石, 李铸国. 飞秒激光制备柔性电子器件进展[J]. *光电工程*, 2022, 49(2): 210388.
Liao J N, Zhang D S, Li Z G. Advance in femtosecond laser fabrication of flexible electronics[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2022, 49(2): 210388.
- [8] 李昊昱, 张承君, 杨青, 等. 激光制备液态金属基柔性电子及其应用[J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002505.
Li H Y, Zhang C J, Yang Q, et al. Liquid metal based flexible electronics fabricated by laser and its applications[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002505.
- [9] Rogers J A, Someya T, Huang Y G. Materials and mechanics for stretchable electronics[J]. *Science*, 2010, 327(5973): 1603-1607.
- [10] Pease R F, Chou S Y. Lithography and other patterning techniques for future electronics[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2008, 96(2): 248-270.
- [11] Paeng D, Yoo J H, Yeo J, et al. Low-cost facile fabrication of flexible transparent copper electrodes by nanosecond laser ablation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(17): 2762-2767.
- [12] Bian J, Zhou L, Wan X D, et al. Laser transfer, printing, and assembly techniques for flexible electronics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(7): 1800900.
- [13] 刘雨晴, 张嘉芮, 韩冬冬, 等. 激光加工石墨烯传感器和执行器研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(15): 1502003.
Liu Y Q, Zhang J R, Han D D, et al. Recent progress in laser-processed graphene for sensors and actuators[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(15): 1502003.
- [14] 申超, 翁沛希, 王子杰, 等. 激光直写柔性电路的研究进展[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2021, 51(8): 36-51.
Shen C, Weng P X, Wang Z J, et al. Research progress in laser direct writing of flexible circuit[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2021, 51(8): 36-51.
- [15] Joe D J, Kim S, Park J H, et al. Laser-material interactions for flexible applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1606586.
- [16] Kim J, Kim J H, Cho S H, et al. Selective lift-off of GaN light-emitting diode from a sapphire substrate using 266-nm diode-pumped solid-state laser irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(4): 305.
- [17] Xie X Z, Zhou C X, Wei X, et al. Laser machining of transparent brittle materials: from machining strategies to applications[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2019, 2(1): 180017.
- [18] Zhang J Z, Zhang K Y, Yong J L, et al. Femtosecond laser preparing patternable liquid-metal-repellent surface for flexible electronics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 146-154.
- [19] 杜洋, 赵凯, 朱忠良, 等. 超快激光精密制造技术的研究与应用[J]. *激光与红外*, 2020, 50(12): 1419-1425.
Du Y, Zhao K, Zhu Z L, et al. Research and application of ultrafast laser precision manufacturing technology[J]. *Laser & Infrared*, 2020, 50(12): 1419-1425.
- [20] Zhao L L, Liu Z, Chen D, et al. Laser synthesis and microfabrication of micro/nanostructured materials toward energy conversion and storage[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 49.
- [21] Yang Y R, Song Y, Bo X J, et al. A laser-engraved wearable sensor for sensitive detection of uric acid and tyrosine in sweat[J]. *Nature Biotechnology*, 2020, 38(2): 217-224.
- [22] Wang F C, Liu Q, Xia J W, et al. Laser lift-off technologies for ultra-thin emerging electronics: mechanisms, applications, and progress[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(7): 2201186.
- [23] McClung F J, Hellwarth R W. Giant optical pulsations from ruby[J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(3): 828-829.
- [24] Fork R L, Greene B I, Shank C V. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode-locking[J]. *Applied Physics Letters*, 1981, 38: 671-672.
- [25] Strickland D, Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses[J]. *Optics Communications*, 1985, 56(3): 219-221.
- [26] Guo B S, Sun J Y, Lu Y F, et al. Ultrafast dynamics observation during femtosecond laser-material interaction[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(3): 032004.
- [27] Richter S, Zimmermann F, Tünnermann A, et al. Laser welding of glasses at high repetition rates-fundamentals and prospects[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 83: 59-66.
- [28] Le T S D, Phan H P, Kwon S, et al. Recent advances in laser-induced graphene: mechanism, fabrication, properties, and applications in flexible electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(48): 2205158.
- [29] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5714.
- [30] Trusovas R, Ratautas K, Račiukaitis G, et al. Graphene layer formation in pinewood by nanosecond and picosecond laser irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 154-161.

- [31] Le T S D, Park S, An J N, et al. Ultrafast laser pulses enable one-step graphene patterning on woods and leaves for green electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1902771.
- [32] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. *Applied Physics A*, 1996, 63(2): 109-115.
- [33] Honda W, Harada S, Arie T, et al. Wearable, human-interactive, health-monitoring, wireless devices fabricated by macroscale printing techniques[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(22): 3299-3304.
- [34] Ross R. Wood handbook: wood as an engineering material[EB/OL]. [2023-04-05]. <https://www.fs.usda.gov/research/treesearch/62200>.
- [35] Kim Y J, Le T S D, Nam H K, et al. Wood-based flexible graphene thermistor with an ultra-high sensitivity enabled by ultraviolet femtosecond laser pulses[J]. *CIRP Annals*, 2021, 70(1): 443-446.
- [36] Soni M, Kumar P, Pandey J, et al. Scalable and site specific functionalization of reduced graphene oxide for circuit elements and flexible electronics[J]. *Carbon*, 2018, 128: 172-178.
- [37] 陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 等. 激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 371-385.
- Chen Z D, Li J C, Xiao S L, et al. Laser reduced graphene oxide for thin film flexible electronic devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 371-385.
- [38] Li X P, Ren H R, Chen X, et al. Athermally photoreduced graphene oxides for three-dimensional holographic images[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6984.
- [39] Sharif A, Farid N, Collins A, et al. Extensive reduction of graphene oxide on thin polymer substrates by ultrafast laser for robust flexible sensor applications[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 156067.
- [40] Zhang Y L, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 15-20.
- [41] An J N, Le T S D, Lim C H J, et al. Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(8): 1800496.
- [42] Yuan Y J, Jiang L, Li X, et al. Laser photonic-reduction stamping for graphene-based micro-supercapacitors ultrafast fabrication[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6185.
- [43] Yuan Y J, Li X, Jiang L, et al. Laser maskless fast patterning for multitype microsupercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 3967.
- [44] Yuan Y J, Jiang L, Li X, et al. Ultrafast shaped laser induced synthesis of MXene quantum dots/graphene for transparent supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(12): 2110013.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Iida D, Kawai S, Ema N, et al. Laser lift-off technique for freestanding GaN substrate using an in droplet formed by thermal decomposition of GaInN and its application to light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(7): 072101.
- [48] 季凌飞, 马瑞, 张熙民, 等. 激光剥离技术在柔性电子制造领域的应用研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0100001.
- Ji L F, Ma R, Zhang X M, et al. Application of laser lift-off technique in flexible electronics manufacturing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(1): 0100001.
- [49] Park K I, Son J H, Hwang G T, et al. Highly-efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrates[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(16): 2514-2520.
- [50] Yulianto N, Refino A D, Syring A, et al. Wafer-scale transfer route for top-down III-nitride nanowire LED arrays based on the femtosecond laser lift-off technique[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2021, 7: 32.
- [51] Voronenkov V, Bochkareva N, Gorbunov R, et al. Laser slicing: a thin film lift-off method for GaN-on-GaN technology[J]. *Results in Physics*, 2019, 13: 102233.
- [52] Bornemann S, Yulianto N, Spende H, et al. Femtosecond laser lift-off with sub-bandgap excitation for production of free-standing GaN light-emitting diode chips[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(2): 1901192.
- [53] Yulianto N, Kadja G T M, Bornemann S, et al. Ultrashort pulse laser lift-off processing of InGaN/GaN light-emitting diode chips[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(2): 778-788.
- [54] Sun W G, Ji L F, Lin Z Y, et al. Low-energy UV ultrafast laser controlled lift-off for high-quality flexible GaN-based device[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2111920.
- [55] Paula K T, Tomazio N B, Salas O I A, et al. Femtosecond-laser selective printing of graphene oxide and PPV on polymeric microstructures[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(19): 11569-11577.
- [56] Zhou Y, Luo G H, Hu Y X, et al. Femtosecond laser printing patterned nanoparticles on flexible substrate by tuning plasmon resonances via polarization modulation[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2023, 189: 104040.
- [57] Patil J J, Chae W H, Trebach A, et al. Failing forward: stability of transparent electrodes based on metal nanowire networks[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(5): 2004356.
- [58] Abdolmaleki H, Kidmose P, Agarwala S. Droplet-based techniques for printing of functional inks for flexible physical sensors[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(20):

- 2006792.
- [59] Yu Y C, Deng Y B, Al Hasan M A, et al. Femtosecond laser-induced non-thermal welding for a single Cu nanowire glucose sensor[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(3): 1195-1205.
- [60] Ha J, Lee B J, Hwang D J, et al. Femtosecond laser nanowelding of silver nanowires for transparent conductive electrodes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(89): 86232-86239.
- [61] Hu A M, Zhou Y X, Duley W W. Femtosecond laser-induced nanowelding: fundamentals and applications[J]. *The Open Surface Science Journal*, 2011, 3(1): 42-49.
- [62] Kuppe C, Rusimova K R, Ohnoutek L, et al. "Hot" in plasmonics: temperature-related concepts and applications of metal nanostructures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(1): 1901166.
- [63] Ren X Y, Li X, Wei F Q, et al. Thermal field simulation of Ag nanoparticles induced by femtosecond laser[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 208(1): 128-137.
- [64] Lin L C, Liu L, Peng P, et al. In situ nanojoining of Y- and T-shaped silver nanowires structures using femtosecond laser radiation[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(12): 125201.
- [65] 王联甫, 丁焯, 王根旺, 等. 激光诱导微纳连接技术研究进展[J]. *机械工程学报*, 2022, 58(2): 88-99.
Wang L F, Ding Y, Wang G W, et al. Research advances of laser-induced micro-nano joining technology [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2022, 58(2): 88-99.
- [66] 邹贵生, 林路禅, 肖宇, 等. 超快激光纳米连接及其在微纳器件制造中的应用[J]. *中国激光*, 2021, 48(15): 1502001.
Zou G S, Lin L S, Xiao Y, et al. Ultrafast laser nano joining and its applications in the manufacturing of micro-nano devices[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(15): 1502001.
- [67] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Two-photon absorption induced nanowelding for assembling ZnO nanowires with enhanced photoelectrical properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 103101.
- [68] Xiao M, Lin L, Xing S, et al. Nanojoining and tailoring of current-voltage characteristics of metal-P type semiconductor nanowire heterojunction by femtosecond laser irradiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18): 184901.
- [69] Feng J Y, Tian Y H, Wang S M, et al. Femtosecond laser irradiation induced heterojunctions between carbon nanofibers and silver nanowires for a flexible strain sensor [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 84: 139-146.
- [70] Zhang J, Zhu D Z, Yan J F, et al. Strong metal-support interactions induced by an ultrafast laser[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6665.
- [71] Acuautila M, Bernardini S, Bendahan M, et al. Ammonia sensing properties of ZnO nanoparticles on flexible substrate[J]. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, 2014, 7(5): 1-4.
- [72] Kalita G, Qi L T, Namba Y, et al. Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(11): 1569-1572.
- [73] Guo H, Yan J F, Jiang L, et al. Femtosecond laser Bessel beam fabrication of a supercapacitor with a nanoscale electrode gap for high specific volumetric capacitance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(34): 39220-39229.
- [74] Chen G X, Yu W J, Hao Y X, et al. Micron-scale resolution image sensor based on flexible organic thin film transistor arrays via femtosecond laser processing[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2022, 43(2): 248-251.
- [75] Yin D, Feng J, Ma R, et al. Efficient and mechanically robust stretchable organic light-emitting devices by a laser-programmable buckling process[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11573.
- [76] You H S, Zhang Y C, Hu Y L, et al. Kirigami structures of shape memory polymer by femtosecond laser scribing and constrained heating[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(7): 2100200.
- [77] Biswas R K, Farid N, Bhatt B B, et al. Femtosecond infra-red laser carbonization and ablation of polyimide for fabrication of Kirigami inspired strain sensor[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(8): 085101.
- [78] Du Q F, Liu L L, Tang R T, et al. High-performance flexible pressure sensor based on controllable hierarchical microstructures by laser scribing for wearable electronics [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(9): 2100122.
- [79] Su Y, Zhang W, Chen S M, et al. Piezoresistive electronic-skin sensors produced with self-channeling laser microstructured silicon molds[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2021, 68(2): 786-792.
- [80] Lin Z Y, Liu H G, Ji L F, et al. Realization of ~ 10 nm features on semiconductor surfaces via femtosecond laser direct patterning in far field and in ambient air[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 4947-4952.
- [81] Jin F, Liu J, Zhao Y Y, et al. $\lambda/30$ inorganic features achieved by multi-photon 3D lithography[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1357.
- [82] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(4): e149.
- [83] Lin Z Y, Liu K, Cao T, et al. Microsphere femtosecond laser sub-50 nm structuring in far field via non-linear absorption[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2023, 6(6): 230029.
- [84] Li Z Z, Wang L, Fan H, et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 41.
- [85] Liu Y H, Zhao Y Y, Jin F, et al. $\lambda/12$ super resolution achieved in maskless optical projection nanolithography for efficient cross-scale patterning[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 3915-3921.