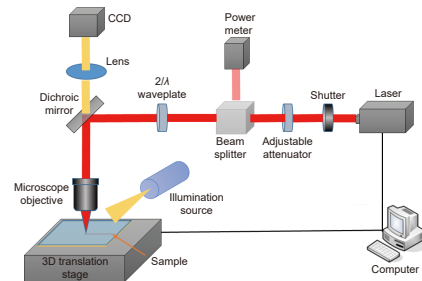


DOI: 10.12086/oe.2022.210330

激光直写制备金属与碳材料 微纳结构与器件研究进展

周伟平^{1*}, 白石², 谢祖武¹, 刘明伟¹, 胡安明³¹湖南科技大学物理与电子科学学院, 智能传感器与新型传感材料湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201;²理化学研究所光子量子工学研究中心先进激光加工研究团队, 埼玉县 351-0198, 日本;³先进制造与纳米工程实验室, 紫罗兰街, 滑铁卢市, 安大略省 N2V 2V6, 加拿大

摘要: 激光直写技术作为一种新兴的低成本、高效、高精度的加工技术, 可以适用于几乎任意自由度的二维或者三维微纳结构快速成型制备。这对光电子以及半导体微纳结构与器件的制备具有重大的意义。金属微纳结构在电子学和光子学中有广泛的应用。本文综述了激光直写制备金属微纳结构相关研究进展。主要包括激光直写制备金、银、铜以及复合材料微纳结构与器件。随后重点综述了激光直写表面增强拉曼光谱微流道芯片相关的研究进展。随着环保要求的不断提高, 功能性碳材料将会在更多领域得到广泛的应用。与传统的热碳化方法相比, 激光直写工艺可以在材料的表面上实现精细的图案化微纳结构的制备。本文进一步综述了激光碳化直写碳功能材料相关研究进展。主要包括激光直写原位还原氧化石墨烯、激光碳化木材、叶子等木质材料。通过对本课题组的研究以及目前相关的研究成果进行综述, 本文可为激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究及应用提供参考。

关键词: 激光直写; 微纳结构与器件; 金属微纳结构; 碳材料; 表面增强拉曼

中图分类号: TN249

文献标志码: A

周伟平, 白石, 谢祖武, 等. 激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究进展 [J]. 光电工程, 2022, 49(1): 210330

Zhou W P, Bai S, Xie Z W, et al. Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(1): 210330

Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices

Zhou Weiping^{1*}, Bai Shi², Xie Zuwu¹, Liu Mingwei¹, Hu Anming³¹Key Laboratory of Intelligent Sensors and Advanced Sensing Materials of Hunan Province, School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China;²Advanced Laser Processing Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan;³Advanced Manufacturing & NanoEngineering Lab, 578 Violet Street, Waterloo, ON N2V 2V6, Canada

收稿日期: 2021-10-17; 收到修改稿日期: 2022-01-05

基金项目: 湖南省教育厅一般项目 (19C0763); 湖南科技大学博士启动基金资助项目 (E52060)

通信作者: 周伟平, joweiping@hnust.edu.cn。

版权所有©2022 中国科学院光电技术研究所

Abstract: As a low-cost, high-efficiency, and high-precision processing technology, laser direct writing can be applied to rapidly prototype two-dimensional or three-dimensional micro/nano-structures with almost arbitrary degrees of freedoms. This is of great significance to the fabrication of optoelectronics and semiconductor micro-nano structures and devices. Metal micro/nano-structures have a wide range of applications in electronics and photonics. This article reviews the research progress of laser direct writing of metal micro/nano-structures, including the preparation of micro/nano-structures and devices using gold, silver, copper and their composite materials. Subsequently, the research progress of laser direct writing on surface-enhanced Raman spectroscopy microfluidic chip is reviewed. With increase of requirements for environmental protection, functional carbon materials are extensively used in many fields. Compared with the traditional thermal carbonization method, the laser direct writing process can realize the fabrication of fine patterned micro/nano-structures on the surface. This article reviews the research progress of laser in-situ reduction of graphene oxide, laser carbonized wood, leaves and other wood materials. By reviewing the research of our research group and other related research results, this article can provide reference for the research and application of laser direct writing of metal and carbon material for micro/nano-structures and devices.

Keywords: laser direct writing; micro/nano structures and devices; metal micro/nano structures; carbon materials; surface-enhanced Raman spectroscopy

1 引言

金属结构与器件由于具有优异的物理和化学性能使得其在人类社会文明的发展中起到了重要的作用。伴随着微纳技术的发展, 金属微纳结构与器件在众多领域得到了广泛的应用^[1]。比如电子学^[2]、微机电系统 (MEMS)^[3]、纳米光子学^[4]、表面增强拉曼散射 (SERS)^[5] 等领域。金属微纳结构与器件的研究与制备也成为研究领域的热点之一。相关的研究能进一步挖掘金属微纳结构与器件的潜在应用价值并具有重要的科学意义。用于金属微纳结构与器件制备相关的技术有聚焦离子束 (FIB)、电子束光刻 (EBL)^[6]、自组装^[7]、墨水直写^[8] 等传统加工技术。这些方法虽然可以实现金属微纳结构的制备, 但是在某些方面存在不足。比如聚焦离子束、电子束光刻设备成本高、加工条件要求高 (比如真空条件), 自组装和墨水直写技术精度较难提升。不能同时满足低成本高效制备金属微纳结构与器件的要求。与上述技术相比, 激光直写技术作为一种新兴的加工技术, 可同时满足低成本、高效、高精度的加工要求^[9]。激光直写被引入时首先用于制造高度复杂聚合物三维微结构^[10]。随后逐渐被用于金属等功能性和智能材料的微纳结构制备^[11]。

随着环保要求的不断提高, 科研工作者开始寻找绿色环保材料用于制备具有优异性能、可生物降解、低环境载荷的新型电子器件。其中碳材料作为

功能材料在许多领域都得到了广泛的应用。碳材料具有价格低廉、来源丰富、无毒、可再生、可生物降解等特点^[12]。然而, 在合成功能性碳材料方法上仍有待进一步的研究^[13]。比如碳同素异形体材料富勒烯、碳纳米管或石墨烯的制备有一个很大的缺点是它们的生产繁琐且昂贵, 并且可重复性通常较低^[14]。而激光碳化技术能比较好地解决该问题。激光碳化可以通过控制激光波长、功率等参数直接在基底上实现原位制备。比如利用激光直写氧化石墨烯原位还原为石墨烯或 3D 石墨烯, 形成具有高比表面积和高导电率的结构^[15]。或者激光碳化聚酰亚胺 (PI) 形成多孔无序的碳膜^[16]。激光直写工艺中利用激光束作为热源, 诱导基底材料局部热解/碳化以制备碳功能材料。与传统的热碳化方法相比, 激光直写工艺可以在材料的表面实现精细图案化微纳结构的制备。此外, 激光直写工艺在能耗和效率方面也优于传统的热碳化工艺^[17]。

本文从金属与碳材料方面综述了激光直写制备微纳结构与器件研究进展。第二部分简要介绍了激光直写工艺。第三部分综述了激光直写制备金属微纳结构与器件相关进展, 比如激光直写制备金、银、铜或金属复合材料结构器件等。第四部分重点综述了激光直写表面增强拉曼光谱微流道芯片方面研究进展。第五部分综述了激光直写碳化含碳材料, 比如研究的热点材料石墨烯和近些年研究较多的激光碳化木质材料。以及激光直写碳材料功能器件等研究进展。

2 激光直写技术

直写技术能够以高度定制的方式实现二维和三维图案制备。在直写技术中, 激光直写技术作为一种新兴的加工技术, 可同时满足低成本、高效、高精度的加工要求。同时激光直写技术还能实现无接触加工。激光直写技术可以实现从纳米到毫米的不同数量级长度尺度上的材料结构加工制备^[18]。从而使得激光直写能够制造某些其他制造技术无法制造的结构。此外, 随着激光技术的不断发展, 激光直写技术制造成本逐渐降低, 激光直写技术成为制备新型结构和器件的一种高效且具有竞争力的方法。激光直写系统的关键元件可分为三个部分: 1) 激光光源, 2) 光束传输系统, 3) 运动控制系统(如图1所示)。激光直写工艺的核心是激光光源。目前采用的激光光源包括从超快飞秒脉冲激光到固态、光纤、气体、半导体或其他激光介质的连续激光。在激光光源的选取时, 必须考虑激光与加工材料的相互作用。这需要考虑波长、脉冲持续时间以及其他决定能量吸收和材料响应等相关参数。在光束传输中, 根据需求选择不同的传输器件。主要考虑所需的工作距离、焦点大小或者能量大小。最终用于加

工制造的光束特性由激光光源和光束传输光学系统共同决定。最后, 通过运动控制系统实现不同维度的加工从而实现所需结构的制备。运动控制系统可结合机器人技术和主动反馈控制机构进一步增加该技术的灵活性。

激光直写技术中, 除了激光引导下将材料组装成微结构外, 在激光诱导合成中可根据光子吸收的机制分为: 单光子、多光子和热驱动反应几种类型^[19], 如图2所示。当只需要吸收一个光子就可以使得一个电子激发到更高的能量状态, 从而实现化学反应, 称为单光子反应。在光聚合反应中主要为单光子反应, 比如微立体光刻(μ SLA)^[20]。单光子反应主要由紫外激光照射引起的^[21], 每个光子都有将电子从基态激发到更高能态的能量。同单光子反应不同, 多光子反应是一种非线性过程, 需要至少吸收两个光子才能使一个电子激发到更高的能级状态, 从而引起化学反应。因为必须几乎同时吸收两个(或更多)光子所以多光子反应发生的概率较低。但是在高能脉冲激光加工时会出现该反应^[1]。当激光辐照提供的能量高于某一阈值的热量时, 可发生热驱动反应。吸收激光产生热量, 增加克服势垒的概率, 促进电子转移, 通过材料沉积形

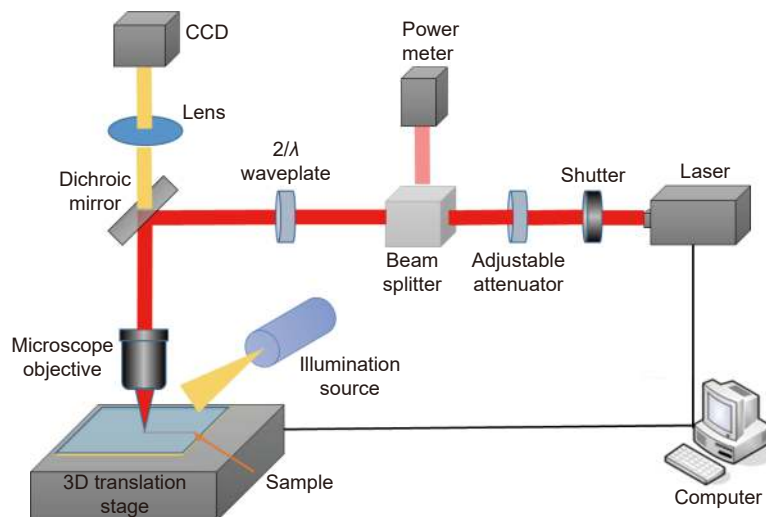


图1 激光直写加工系统的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser direct writing processing system

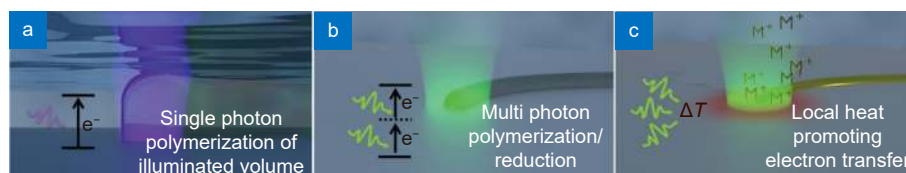


图2 (a) 单光子, (b) 多光子和 (c) 热驱动反应类型示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of (a) single photon, (b) multi-photon and (c) thermally driven reaction

成二维或三维结构。该反应主要出现在激光诱导直接选择性生长^[22]、直写光刻术^[23]等方法中。但是在某些情况下, 根据激光的波长和强度等参数不同, 在某一制备方法中可能有多种机制作用。

3 金属微纳结构与器件直写制备

3.1 金属银微纳结构与器件

金属微纳结构在天线、谐振器等应用中发挥着重要作用。金属微纳结构也是电光调制器或微机电系统 (MEMS) 装置中的主要部件。Tanaka 等^[24] 利用激光诱导还原制备银金属结构。除了直写还原制备了二维的银结构, 还进一步尝试制备了三维的金属银结构。制造的金属结构具有低电阻率, 仅比块状银电阻率大 3.3 倍。大多数激光直写是在基体表面制备二维金属结构。这主要由于在二维结构基体表面有着快速反应和成核动力学, 还原生成的金属结构通过范德华力能很好地附着在表面形成二维结构。而三维结构的制备具有一定的挑战, 需要平衡生成粒子扩散和对流速度和粒子成核和生长直接的关系。Cao 等^[25] 利用多光子诱导还原制造了银三维金字塔结构。所制备的银结构最小特征尺寸小于 200 nm, 实现了纳米尺度上纳米粒子位置的精确控制。随着柔性电子技术的发展, 制备柔性金属微纳结构器件具有一定的挑战。我们开发了一种通过激光直写在透明柔性基板上快速制造具有高粘合强度的导电银电极的方法。首先开发了一种由硝酸银、柠檬酸钠和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 组成的新型直写银前驱液。通过激光直写原位还原银前驱液生成银纳米颗粒, 生成的银纳米颗粒被原位烧结成银金属微纳结构。最终在柔性基体上制备出图案化的银

金属微纳结构。所制备的银金属电极结构的电阻率约为 $4.18 \mu\Omega\text{m}$ 。通过这种方法制造的银电极具有较好的结合强度^[26]。在此基础上, 通过激光直写在柔性基体内制造了防水传感器。该传感器可用于检测手指的弯曲和伸长状态, 手指的高频和低频弯曲信号, 如图 3 所示。此外, 该传感器可以在水下正常工作, 具有良好的防水性能和稳定性。它可以安全地用于监测潮湿条件、雨天和水下环境中的运动。从而实现了激光直写工艺用于制备防水可穿戴金属银材料传感器^[27]。激光直写工艺可以较好地实现金属银材料的微纳结构以及器件的制备, 并且在柔性基体制备上具有明显的优势。

3.2 金属铜微纳结构与器件

近年来, 为实现新一代电子技术, 三维电路的制造引起了人们的极大关注。铜导电结构被认为是构成层的关键之一。铜材料具有较低成本和高导电性的特点优势, 但是在制备铜电路时由于难以抑制不良氧化反应, 且缺乏将铜颗粒转化为器件的适当策略从而限制了其发展。我们开发了一种在 PDMS 衬底上利用激光直接还原制备铜导电电极的新方法。由于激光直写时的热效应, 乙二醇分解成的醛可以将二价铜还原为铜。在 PDMS 基体上制备了约 $96 \mu\Omega\text{cm}$ 的低电阻率铜电极, 如图 4 所示。此外, 利用该方法制备的铜传感器在拉伸和压缩应变下都具有较高灵敏度, 可用于人体运动传感和电气开关。该方法实现了铜离子激光直接还原, 与 PDMS 转印相结合可以用于低成本生产可穿戴电子设备^[28]。

为了进一步提升铜电极导电率以及实现三维铜结构的制备, Jo 等^[29] 将直写技术与激光直写工艺相结

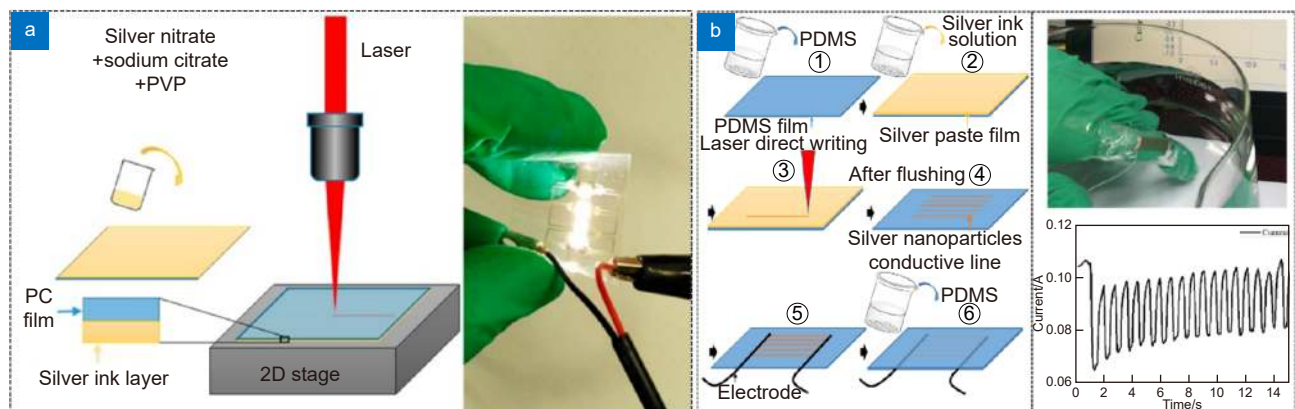


图 3 (a) 激光直写制备银金属微纳结构电极^[26]; (b) 激光直写制备防水力敏传感器^[27]

Fig. 3 (a) Laser direct writing preparation of silver metal micro-nano structure electrode^[26], (b) Laser direct writing preparation of waterproof force-sensitive sensor^[27]

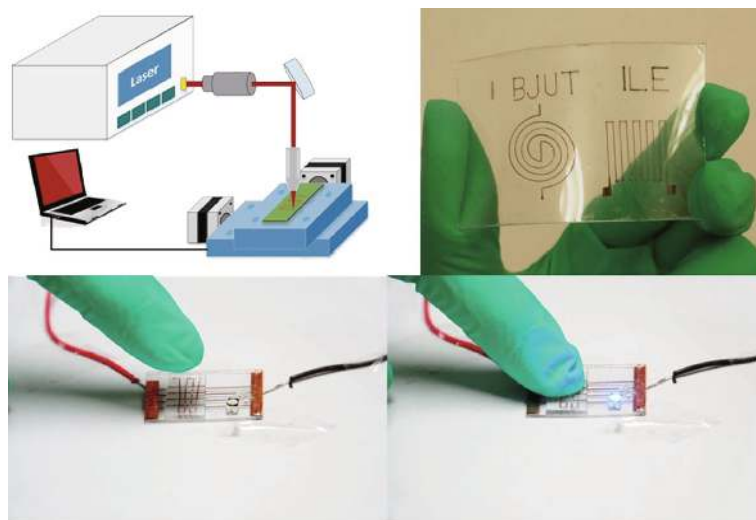


图 4 激光直写实验装置示意图。PET 衬底上的星形和锯齿形铜电极。用于打开和关闭 LED 的触摸开关控制装置的照片^[28]
 Fig. 4 The schematic diagram of the laser direct writing experimental device. Star and zigzag copper electrodes on PET substrate. Photo of the touch switch control device for turning on and off the LED^[28]

合展示了一种 3D surface-conformal 激光写入 (3DLW) 技术制备三维铜电路的方法。该方法主要使用了一种包含微型铜片和表面无氧化物的铜纳米颗粒的粘性流体。其中铜片作为廉价的金属填料加入, 铜纳米颗粒用于提高绿色激光源照射的光子的吸收。选择波长为 532 nm 的绿色激光作为激光光源。在任意形状 of 聚合物结构上制备了电阻率为 $15 \mu\Omega\text{cm}$ 的三维铜电极结构。Peng 等^[30] 通过引入额外的碳源来进一步提高其抗氧化性制备出 Cu@C 复合材料微观结构。利用激光直写辐照引起的固液界面光热反应促使前驱体反应和组装体还原为导电结构。所制备的铜结构被富碳结构覆盖, 其电阻率能达到约 $1.1 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ 。激光直写技术因而能够很好地实现铜导电微纳结构的制备。但激光直写在抑制铜材料氧化反应方面需要辅助材料的结合, 并且激光直写制备铜电极的导电率还具有较大的提升空间。

3.3 激光直写金及复合材料结构器件

金属材料由于其高导电性以及光学特性也备受关注。Duan 等^[31] 报道了利用飞秒激光在 AuCl_4^- 离子水溶液中直接写入亚波长金纳米结构。通过离子水溶液与激光束的功率和扫描速度之间的匹配, 制造出超过光学衍射极限的 228 nm 宽度的金纳米结构。并进一步制造了一种 U 形太赫兹平面超材料, 其光谱响应与理论预期一致。在此基础上, Blasco 等^[32] 利用激光直写制备了三维的导电金纳米结构, 实现了金电极结构真正的三维连接。但是其电导率仅为 $2.2 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。复

合材料能提升电极结构相关的电化学性能。在此, 本课题组^[33] 利用激光直写原位还原氧化石墨烯和氯金酸 (HAuCl_4) 纳米复合材料, 制备了图案化的还原氧化石墨烯和金集流体结构用于微型超级电容器。飞秒激光直写同时将氧化石墨烯和氯金酸还原为还原氧化石墨烯和金纳米颗粒集流体。纳米连接的金纳米颗粒在显著增加了多孔石墨烯电导率的同时提高了其比表面电容。由于金纳米颗粒的作用, 电导率增加到了 $1.1 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 在 1 V^{-1} 速度下其比表面电容可以达到 $4.92 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 5 所示。由此可见, 激光直写同样适用于制备金属材料结构及器件的制备。

3.4 激光直写精度

加工精度一直是激光直写技术的一个主要参数, 如何提高直写精度是该技术努力提升的方向之一。目前有各种方法用于提升激光直写的精度, 比如受激发射损耗激发 (STED) 激光直写技术^[34]、双光子激光直写^[35], 或者浸入式 (dip-in) 直接激光直写^[36] 等。Qin 等报道了一种可以实现约 5 nm 特征尺寸的激光直写光刻技术, 能达到直写系统 (405 nm 波长激光、0.9 NA 物镜) 光学衍射极限的 1/55, 实现了 5 nm 间隙电极的制备。并且具有较高的加工速度, 打破了纳米制造技术中分辨率和加工速度之间的平衡。激光直写加工除了与不同材料具有高度兼容外, 由于激光焦点位置的可调节性, 在非平面表面上各种结构的制备也具有巨大潜力^[37]。目前激光直写精度较难达到电子束、离子束加工工艺的精度。在加工精度上还有待进一步地提

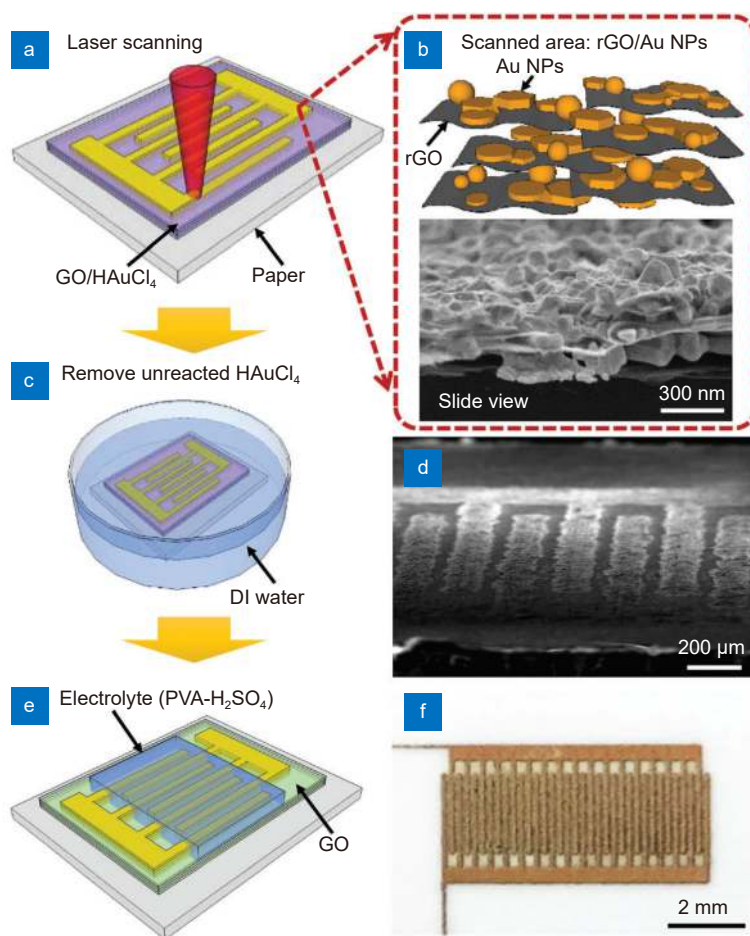


图5 在纸基体上制造还原氧化石墨烯和金集流体结构用于微型超级电容器的示意图和照片^[33]

Fig. 5 A schematic diagram and photograph of manufacturing reduced graphene oxide and gold current collector structure on a paper substrate for use in miniature supercapacitors^[33]

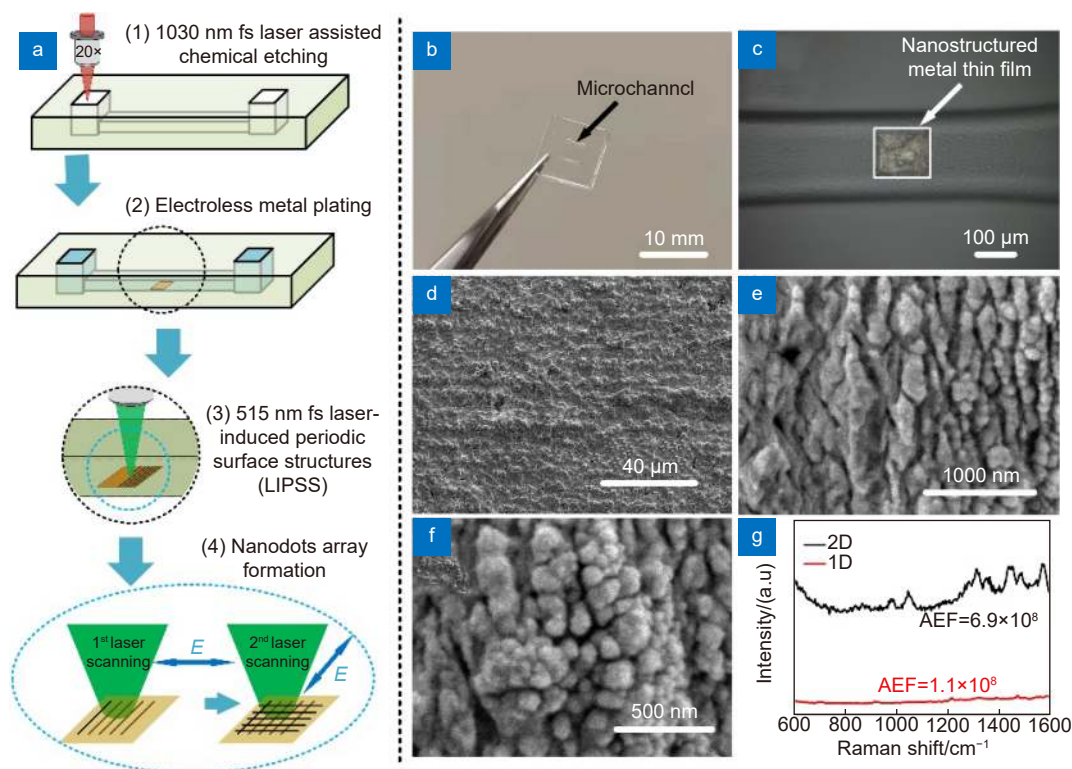
升以适应更高精度要求的加工制备。

4 激光直写表面增强拉曼光谱微流道芯片

表面增强拉曼光谱 (SERS) 是一种基于近场效应对拉曼散射光放大的一种现象, 其对拉曼散射光的增强可达到 10^6 以上, 因此 SERS 技术往往用于超高灵敏探测技术中。基于 SERS 技术的微流道芯片可以进行在线、原位、实时动态对分析物进行检测, 这促使 SERS 技术在环境、生物医学和催化分析等领域受到了广泛的关注, 并且近些年与此相关的研究已经被大量报道。例如在生物医学领域中, SERS 微流道芯片可以实现对癌细胞的快速鉴别、细胞的三维成像、单细胞内生物信息素的追迹、蛋白质和 DNA 的鉴定、体液中生物标记物识别、生物组织病变部位的定向诊疗等^[38-42]。在催化分析领域中, SERS 芯片可帮助解

析电光催化过程中产生的痕量中间产物。从而有助于阐明催化反应的具体机制并进一步优化催化材料的选择和设计。例如 SERS 芯片用于水裂解催化制氢分析、一氧化碳等有害气体处理等方面^[43-45]。针对制备高效灵敏的 SERS 芯片, 往往需要对基底材料进行结构化处理, 特别是需要制备出复杂周期性、大面积的三维贵金属结构。这要求加工方式具有一定灵活性和对材料处理的高效性。激光直写加工的非接触式和高能量束的特性, 使得其在制备 SERS 芯片中具有显著优势, 尤其适合在透明材料内部的空腔或微流道内部进行对材料的加工处理。

图 6 中展示了采用全飞秒混合激光加工方式制备的一种 SERS 芯片。该芯片使用玻璃为基底, 运用飞秒激光辅助化学刻蚀的方法在玻璃基底中制备了三维微流道结构。在微流道内部的选择区域中沉积银金属层后, 采用二倍频激光束在银金属层表面诱导出周期性纳米结构。对罗丹明 6G 分子测试的结果表明, 该

图6 全飞秒混合激光加工超高灵敏 SERS 芯片^[46]Fig. 6 Femtosecond laser processing ultra-sensitive SERS chip^[46]

种 SERS 芯片的增强因子可达 10^8 以上^[46-47]。运用该 SERS 芯片实现了不同 DNA 分子低聚链的鉴别, 疾病的标识物的早期筛查 (如与帕金森病相关的多巴胺, 阿尔茨海默症相关的 β 淀粉样蛋白) 等。另外, 激光直写可诱导金属离子的还原从而在微流道内原位写出金属纳米结构。通过对激光参数 (包括波长, 能量等) 的控制, 可获得纳米球形、片状、三角形和四面体组成的堆叠结构^[48-49]。再经过逐层扫描的直写加工方式即可构成三维 SERS 体状基底^[50-51]。金属离子的还原也可通过激光直写过程中产生的等离子体实现, 如飞秒激光直写硅基片时所激发的等离子体可诱导银离子的还原, 还原后的银纳米颗粒将自组织成密堆积的纳米结构并沉积于硅基片表面^[52]。需要指出的是, SERS 的增强性能高度取决于纳米结构的尺寸以及相邻纳米结构之间的间隙, 该间隙在小于 10 nm 时所激发的局域电磁场强度将达到峰值。对于一般的激光直写加工方式来讲, 由于光学衍射极限的存在, 其加工分辨率很难达到 10 nm 以下的精度。近些年虽已有报道采用飞秒激光诱导的非线性效应加工, 可以实现远场空气中 10 nm 的加工精度, 但其宽深比无法满足高灵敏 SERS 基底的要求^[53]。另外, 激光直写辅助的近

场加工方式也可实现小于百纳米精度的加工, 但该方法可加工和处理的材料有限, 普适性不足^[54-55]。因而下一阶段的激光直写方式加工 SERS 芯片的挑战主要在于寻找更多能突破光学衍射极限的加工方法与手段。

5 激光碳化直写微纳结构与器件

5.1 碳材料激光直写与碳化

激光碳化技术在碳功能材料的制备领域受到了极大的关注, 它能够实现将小面积的碳材料碳化成石墨烯。当激光束辐照到含碳材料上时, 焦点附近会产生光解和热解等光学和热效应。从而将含碳材料选择性转变为导电石墨烯。除了常见的聚酰胺薄膜材料外, 目前选择更环保低成本的木材或者树叶等木质材料进行碳化。Kim 等^[56]报道了一种利用超快脉冲激光直写技术在天然木材和树叶上一步制备图案化高导电石墨烯的方法。该方法能够在环境条件下将任意木材和树叶转化为绿色石墨烯电子器件。选用高重频的紫外飞秒激光作为激光光源, 在激光脉冲作用下将天然木材成分转化为石墨烯。由于低烧蚀率和热损伤, 飞秒激光直写能够直接在自然薄且热敏感叶子以及木材

上制备石墨烯图案。所制备的石墨烯结构具有良好的导电性 (方块电阻约为 $10 \Omega \text{ sq}^{-1}$) 和较高的精度 (线宽约 $40 \mu\text{m}$)。

除了选用高重频的飞秒脉冲激光用于碳化外, CO_2 激光也可用于激光直写碳化技术。Tour^[57] 报道了利用 CO_2 激光将木材转化为分级多孔石墨烯。研究了木质素含量较高的木材中含有的交联木质纤维素结构更加有利于生成质量较高的石墨烯。在木材表面制备了图案化的石墨烯结构用于高性能器件, 如高容量的超级电容器。该课题组进一步研究了在食品、布料、纸张和纸板, 甚至是天然煤材料表面直写获得了图案化石墨烯, 如图 7 所示。利用激光直写技术可将大范围基体转化为石墨烯。研究得出任何可以转化为无定形碳的碳前体都可以使用该方法转化为石墨烯。在调整激光参数后可获得优异导电性 ($\leq 5 \Omega/\text{sq}$), 并用于制备柔性可生物降解的电子产品^[58]。

为了获得更好的电化学性能, 对材料进行改性是一个有效的途径。Lei 等使用 CO_2 激光直写制造了多路电化学传感器。选用溶解性较好和芳香环比例较高的市售木质素磺酸盐作为主要碳源, 通过添加尿素进行氮掺杂。通过直写将木质素基前体转化为具有多孔 3D 形态和高电子转移速率的氮掺杂激光诱导石墨烯图案。所制备的电极显示出高的电化学活性和快速的非均相电子转移^[59]。Niu 报道了利用木质素磺酸钠 (NaLS) 作为一种绿色碳源, 采用 CO_2 激光直接写入制备了导电石墨多孔图案或阵列。通过适当控制写入参数, 可以很容易地制备各种形式的导电多孔碳图案用于力和湿度传感器^[17]。Morosawa 等^[60] 利用激光石墨化透明纤维素纳米纤维薄膜制备石墨烯。纤维素纳米纤维是一种绿色生物材料, 具有独特的机械强度和光学透明度。在该研究中, 使用激光直写将纤维素纳米纤维薄膜材料碳化成导电率高达 $6.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 导电石

墨碳材料。

5.2 激光直写碳材料功能器件

激光直写碳化生成微纳结构后可进一步用于微纳功能器件。如可为智能制造、医疗保健和物联网提供宝贵信息的高分辨率可实时监测的传感器件。Yu 等^[61] 采用激光碳化直写工艺在聚合物基片上制作一种灵活的传感器阵列电子舌系统, 用于多重荧光检测。电子舌是一种能够对溶液中的一系列不同分析物做出响应的传感系统。采用激光直写系统在聚酰胺表面上碳化形成了多孔石墨烯电极材料制作了六单元柔性传感器阵列, 如图 8 所示。对于不同的测量单元完成了不同的表面处理, 例如镀金、还原氧化石墨烯涂层和聚苯胺涂层。从而实现电子舌式传感功能。该传感器能检测 0.1 mM 浓度的 NaCl 、糖、以及稀释 10^{-4} 倍的高商用食醋溶液。该传感系统对混合的元素具有很高的灵敏度和选择性。

Kim^[62] 利用激光直写将木材转化为石墨烯, 随后将石墨烯转移到柔性聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 基体上制备柔性热敏电阻器。该热敏电阻的分辨率是同类产品的 16 倍。可用于精确监测电机、玻璃杯和手手的温度。Ji 等^[63] 受古代雷霆图案和章鱼光敏皮肤的启发, 将间苯二酚-甲醛气凝胶材料首次用作激光碳化基体。制造了纳米多孔碳气凝胶黑色表面多功能传感器。激光直写制备的气凝胶纳米多孔结构赋予其对应变、温度和红外光的电响应, 并通过对红外光的高吸收和光热转换而增强设计了一种新型的电阻式传感器。可作为可穿戴传感器用于手势感应和呼吸监测。

激光直写碳化技术也被用于储能领域^[64]。Wang 等^[65] 报道了一种利用飞秒激光直写将木质素转化为多孔导电碳结构并用于制备超级电容器。通过将功能材料 MoS_2 混合到木质素/聚丙烯腈 (PAN) 复合聚合物

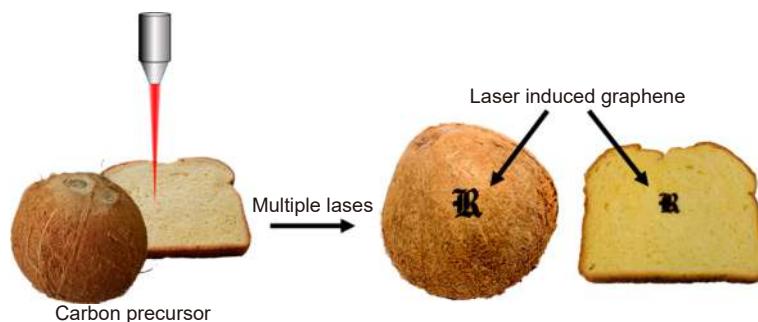


图 7 面包表面激光直写碳化制备石墨烯结构^[58]

Fig. 7 Graphene structure prepared by laser direct writing and carbonization of bread surface^[58]

中, 随后利用飞秒激光直写制备出 MoS_2 修饰的四面体非晶多孔碳网络材料。制备的超级电容器具有较高的面积比电容(在 10 mV s^{-1} 速度下可达到 6.7 mF cm^{-2}), 如图 9 所示。利用激光进行 3D 直写制备固态三维层叠超级电容器和超级电容器阵列可为高性能电化学储能的制备开辟一条新的途径^[61]。激光直写碳化技术为制备低成本、绿色环保的电子微纳电子器件提供了一

种可选的途径。

6 总结与展望

本文首先综述了激光直写制备金属微纳结构与器件相关研究。激光直写在制备金银铜以及金属复合材料微纳结构与器件方面取得了一定的进展。目前研究主要集中于如何实现新奇材料的激光直写制备, 并通

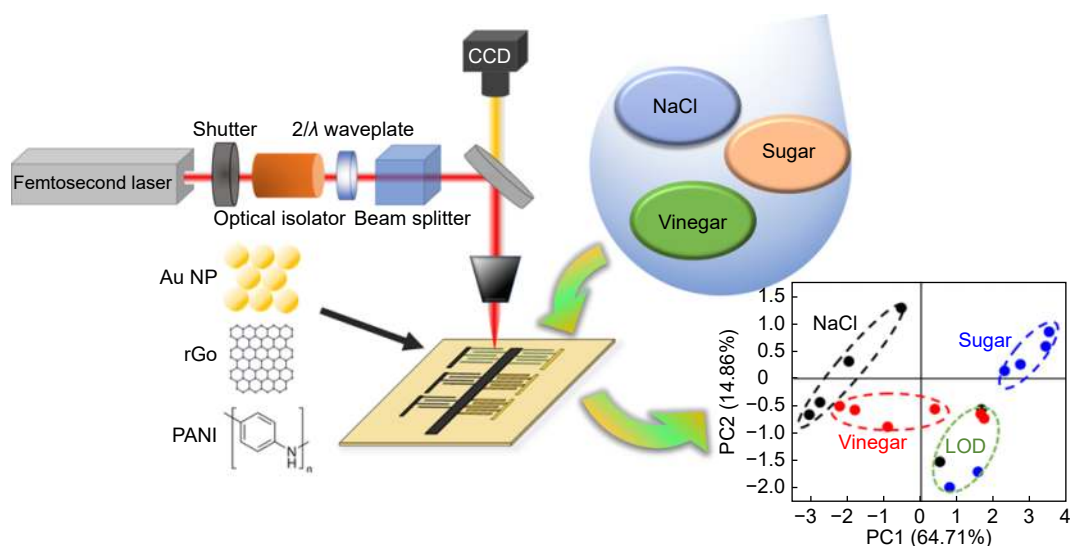


图 8 激光直写在聚合物表面上制作了六个单元的碳传感器阵列的图像^[61]

Fig. 8 Laser direct writing on the surface of the polymer produced an image of a six-unit carbon sensor array^[61]

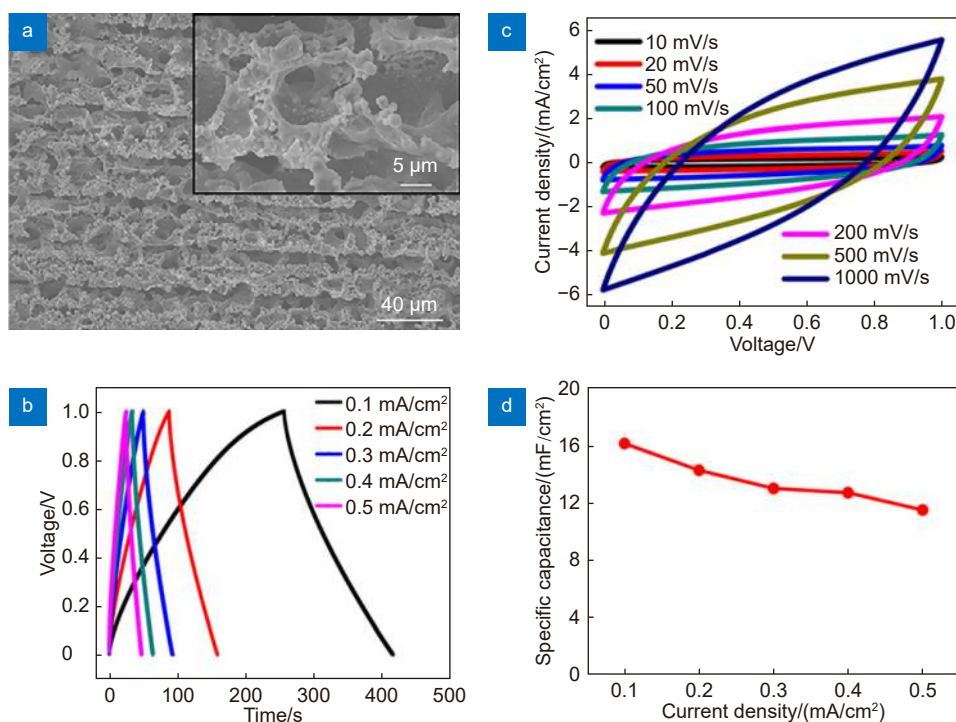


图 9 激光直写碳化 MoS_2 掺杂膜超级电容器的形貌及电化学性能测试结果^[65]

Fig. 9 The morphology and electrical performance test results of laser direct writing carbonized MoS_2 doped film supercapacitor^[65]

过材料的复合实现微纳结构性能的提升, 比如导电及电化学性能。进一步提升激光直写制备微纳结构的精度, 并将所制备的微纳结构应用于功能性器件。在加工精度方面主要通过对激光直写方法的革新进行提升, 比如受激发射损耗激发激光直写技术的加入。在常规金属微纳结构与器件的制备方面, 激光直写技术已经表现出其特有的优势。激光直写由于具有非接触式和高能量束的特性, 使得其在制备 SERS 芯片中具有显著优势, 尤其适合在透明材料内部的空腔或微流道内部进行加工处理。随着柔性电子以及可穿戴设备的发展, 激光直写技术由于具有超快加工以及低热效应的特点, 因而具有其他加工技术不具有的柔性微纳电子器件制备的优势。随着环保要求的不断提高, 功能性碳材料将会得到更广泛的应用。与传统的热碳化方法相比, 激光直写工艺可以在材料的表面实现精细图案化微纳结构的制备。除了氧化石墨烯或者聚酰胺材料外, 目前激光直写可在食品、布料、纸张, 甚至是天然煤材料表面直写获得图案化石墨烯。这些研究进一步拓展了碳基功能器件的材料选择范围。毋庸置疑, 激光碳化直写技术为制备低成本、绿色环保的微纳电子器件, 实现可持续发展的未来提供了一种有效的途径。

参考文献

- [1] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond-laser direct writing of metallic micro/nanostructures: from fabrication strategies to future applications[J]. *Small Methods*, 2018, 2(7): 1700413.
- [2] Kim N Y, Adhikari K K, Dhakal R, et al. Rapid, sensitive, and reusable detection of glucose by a robust radiofrequency integrated passive device biosensor chip[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 7807.
- [3] Imboden M, Han H, Chang J, et al. Atomic calligraphy: the direct writing of nanoscale structures using a microelectromechanical system[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(7): 3379–3384.
- [4] Li Z P, Bao K, Fang Y R, et al. Correlation between incident and emission polarization in nanowire surface plasmon waveguides[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(5): 1831–1835.
- [5] Zhou W P, Hu A M, Bai S, et al. Anisotropic optical properties of large-scale aligned silver nanowire films via controlled coffee ring effects[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(49): 39103–39109.
- [6] Radha B, Kulkarni G U. An electrical rectifier based on Au nanoparticle array fabricated using direct - write electron beam lithography[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(13): 2837–2845.
- [7] Zhou W P, Hu A M, Bai S, et al. Surface-enhanced Raman spectra of medicines with large-scale self-assembled silver nanoparticle films based on the modified coffee ring effect[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(1): 87.
- [8] Lewis J A. Direct ink writing of 3D functional materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(17): 2193–2204.
- [9] Zhang C Y, Zhou W, Geng D, et al. Laser direct writing and characterizations of flexible piezoresistive sensors with microstructures[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, 4(4): 200061.
- [10] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. *Opt Lett*, 1997, 22(2): 132–134.
- [11] Waller E H, Dix S, Gutsche J, et al. Functional metallic microcomponents via liquid-phase multiphoton direct laser writing: a review[J]. *Micromachines*, 2019, 10(12): 827.
- [12] Ji C Y, Li X G, Liu K R, et al. Nanocellulose paper fabrication and application in green electronics: a review[J]. *Sci Technol Rev*, 2019, 37(11): 82–91.
季春燕, 李新国, 刘恺然, 等. 纳米纸在绿色电子器件中的研究进展[J]. *科技导报*, 2019, 37(11): 82–91.
- [13] Sakaushi K, Antonietti M. Carbon- and nitrogen-based porous solids: a recently emerging class of materials[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2015, 88(3): 386–398.
- [14] Wang H Z, Delacroix S, Osswald O, et al. Laser-carbonization: peering into the formation of micro-thermally produced (N-doped) carbons[J]. *Carbon*, 2021, 176: 500–510.
- [15] Wan Z F, Streed E W, Lobino M, et al. Laser - reduced graphene: synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, 3(4): 1700315.
- [16] Huang L B, Su J J, Song Y, et al. Laser-induced graphene: en route to smart sensing[J]. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12(1): 157.
- [17] Niu M C, Yao Y B, Shi Y L, et al. Multifunctional green sensor prepared by direct laser writing of modified wood component[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(24): 10364–10372.
- [18] Arnold C B, Piqué A. Laser direct-write processing[J]. *MRS Bull*, 2007, 32(1): 9–15.
- [19] Armon N, Greenberg E, Edri E, et al. Laser-based printing: from liquids to microstructures[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(13): 2008547.
- [20] Stampfl J, Baudis S, Heller C, et al. Photopolymers with tunable mechanical properties processed by laser-based high-resolution stereolithography[J]. *J Micromechan Microeng*, 2008, 18(12): 125014.
- [21] Sun C, Fang N, Wu D M, et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask[J]. *Sens Actuators A Phys*, 2005, 121(1): 113–120.
- [22] Palneedi H, Park J H, Maurya D, et al. Laser irradiation of metal oxide films and nanostructures: applications and advances[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(14): 1705148.
- [23] Lachish-Zalait A, Zbaida D, Klein E, et al. Direct surface patterning from solutions: localized microchemistry using a focused laser[J]. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(3): 218–223.
- [24] Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(8): 081107.
- [25] 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.
- [26] Zhou W P, Bai S, Ma Y, et al. Laser-direct writing of silver metal electrodes on transparent flexible substrates with high-bonding strength[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(37): 24887–24892.
- [27] Zhou W P, Yu Y C, Bai S, et al. Laser direct writing of waterproof sensors inside flexible substrates for wearable electronics[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, 135(11): 106694.
- [28] Bai S, Zhang S G, Zhou W P, et al. Laser-assisted reduction of highly conductive circuits based on copper nitrate for flexible printed sensors[J]. *Nano-Micro Lett*, 2017, 9(4): 49–61.
- [29] Jo Y, Park H J, Kim Y B, et al. Form - factor free 3D copper circuits by surface - conformal direct printing and laser writing[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(45): 2004659.

- [30] Zhou X W, Guo W, Zhu Y, et al. The laser writing of highly conductive and anti-oxidative copper structures in liquid[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(2): 563–571.
- [31] 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]. *Opt Mater Express*, 2013, **3**(10): 1660–1673.
- [32] Blasco E, Müller J, Müller P, et al. Fabrication of conductive 3D gold - containing microstructures via direct laser writing[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(18): 3592–3595.
- [33] Li R Z, Peng R, Kihm K D, et al. High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using *in situ* femtosecond-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(4): 1458–1467.
- [34] Fischer J, Wegener M. Three - dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. *Laser Photonics Rev*, 2013, **7**(1): 22–44.
- [35] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, **412**(6848): 697–698.
- [36] Bückmann T, Stenger N, Kadic M, et al. Tailored 3D mechanical metamaterials made by dip-in direct-laser-writing optical lithography[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(20): 2710–2714.
- [37] Qin L, Huang Y Q, Xia F, et al. 5 nm Nanogap electrodes and arrays by super-resolution laser lithography[J]. *Nano Lett*, 2020, **20**(7): 4916–4923.
- [38] Pallaoro A, Hoonejani M R, Braun B B, et al. Rapid identification by surface-enhanced Raman spectroscopy of cancer cells at low concentrations flowing in a microfluidic channel[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(4): 4328–4336.
- [39] Wu L, Garrido-Maestu A, Guerreiro J R L, et al. Amplification-free SERS analysis of DNA mutation in cancer cells with single-base sensitivity[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(16): 7781–7789.
- [40] Kim S, Kim T G, Lee S H, et al. Label-free surface-enhanced Raman spectroscopy biosensor for on-site breast cancer detection using human tears[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(7): 7897–7904.
- [41] Eom G, Kim H, Hwang A, et al. Nanogap-Rich Au nanowire SERS sensor for ultrasensitive telomerase activity detection: application to gastric and breast cancer tissues diagnosis[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, **27**(37): 1701832.
- [42] Liebel M, Pazos-Perez N, van Hulst N F, et al. Surface-enhanced Raman scattering holography[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, **15**(12): 1005–1011.
- [43] Wei J, Qin S N, Liu J L, et al. In situ Raman monitoring and manipulating of interfacial hydrogen spillover by precise fabrication of Au/TiO₂/Pt sandwich structures[J]. *Angew Chem*, 2020, **132**(26): 10429–10433.
- [44] Jeong H, Jongwon K. Insights into the electrooxidation mechanism of formic acid on Pt layers on Au examined by electrochemical SERS[J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(42): 24271–24278.
- [45] Shan W Y, Liu R, Zhao H C, et al. *In situ* surface-enhanced Raman spectroscopic evidence on the origin of selectivity in CO₂ electrocatalytic reduction[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(9): 11363–11372.
- [46] Bai S, Serien D, Hu A M, et al. 3D microfluidic surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) chips fabricated by all-femtosecond-laser-processing for real-time sensing of toxic substances[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(23): 1706262.
- [47] Bai S, Serien D, Ma Y, et al. Attomolar sensing based on liquid interface-assisted surface-enhanced Raman scattering in microfluidic chip by femtosecond laser processing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(37): 42328–42338.
- [48] Yoshikawa H, Hironou A, Shen Z J, et al. Versatile micropatterning of plasmonic nanostructures by visible light induced electroless silver plating on gold nanoseeds[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(36): 23932–23940.
- [49] Xu B B, Ma Z C, Wang L, et al. Localized flexible integration of high-efficiency surface enhanced Raman scattering (SERS) monitors into microfluidic channels[J]. *Lab Chip*, 2011, **11**(19): 3347–3351.
- [50] MacKenzie M, Chi H N, Varma M, et al. Femtosecond laser fabrication of silver nanostructures on glass for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Sci Rep*, 2019, **9**(1): 17058.
- [51] Izquierdo-Lorenzo I, Jradi S, Adam P M. Direct laser writing of random Au nanoparticle three-dimensional structures for highly reproducible micro-SERS measurements[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(8): 4128–4133.
- [52] Ran P, Jiang L, Li X, et al. Femtosecond Photon-mediated plasma enhances photosynthesis of plasmonic nanostructures and their SERS applications[J]. *Small*, 2019, **15**(11): 1804899.
- [53] 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 Lett*, 2020, **20**(7): 4947–4952.
- [54] Plech A, Leiderer P, Boneberg J. Femtosecond laser near field ablation[J]. *Laser Photonics Rev*, 2009, **3**(5): 435–451.
- [55] Feng D, Weng D, Wang B, et al. Laser pulse number dependent nanostructure evolution by illuminating self-assembled microsphere array[J]. *J Appl Phys*, 2017, **122**(24): 243102.
- [56] 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]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(33): 1902771.
- [57] Ye R Q, Chyan Y, Zhang J B, et al. Laser - induced graphene formation on wood[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(37): 1702211.
- [58] Chyan Y, Ye R Q, Li Y L, et al. Laser-induced graphene by multiple lasing: toward electronics on cloth, paper, and food[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(3): 2176–2183.
- [59] Lei Y J, Alshareef A H, Zhao W L, et al. Laser-scribed graphene electrodes derived from lignin for biochemical sensing[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(2): 1166–1174.
- [60] Morosawa F, Hayashi S, Terakawa M. Femtosecond laser-induced graphitization of transparent cellulose nanofiber films[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, **9**(7): 2955–2961.
- [61] Yu Y C, Joshi P C, Wu J, et al. Laser-induced carbon-based smart flexible sensor array for multiflavors detection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**(40): 34005–34012.
- [62] 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 Ann*, 2021, **70**(1): 443–446.
- [63] Ji X J, Zhong Y, Li C Y, et al. Nanoporous carbon aerogels for laser-printed wearable sensors[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, **4**(7): 6796–6804.
- [64] Wan Z F, Chen X, Gu M. Laser scribed graphene for supercapacitors[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(7): 200079.
- [65] Wang S T, Yu Y C, Luo S, et al. All-solid-state supercapacitors from natural lignin-based composite film by laser direct writing[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, **115**(8): 083904.
- [66] Wang S T, Yu Y C, Li R Z, et al. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets[J]. *Electrochim Acta*, 2017, **241**: 153–161.

作者简介



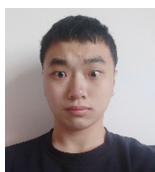
【通信作者】周伟平 (1987-), 男, 博士, 助理研究员, 激光微纳加工。

E-mail: joweiping@hnust.edu.cn



白石, 男, 博士, 激光微纳加工与制造。

E-mail: shi.bai@riken.jp



谢祖武, 男, 学士, 主要从事激光直写相关研究。

E-mail: 1195968435@qq.com



刘明伟, 男, 博士, 教授, 主要从事激光物理与量子精密测量研究和课程教学研究。

E-mail: mwliu@hnust.edu.cn



胡安明, 男, 博士, 教授, 从事超快激光微纳加工及相关领域工作, 对于纳米材料的光还原合成与应用, 超快激光纳米连接已经开展了深层次的研究, 并在国际上首次提出了采用飞秒激光非热熔化机制进行纳米材料的连接, 证实了其可行性。

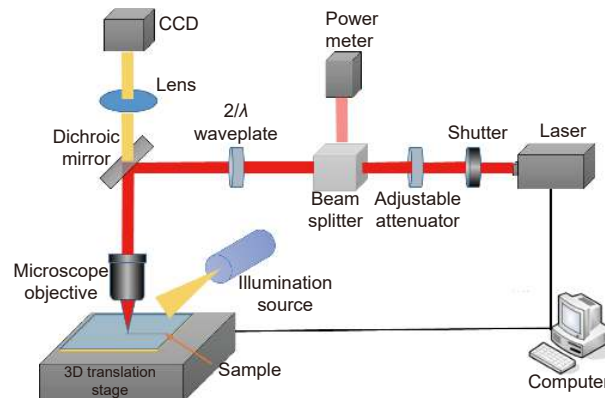
E-mail: a2hu@uwaterloo.ca

团队介绍

课题组主要从事激光微纳加工与制备相关方向研究。拥有多年飞秒激光、纳米制造、激光与物质相互作用、激光合成新材料、激光光谱分析及检测、超快物理研究的经验, 在多项研究领域处于国际领先地位, 并取得了一系列国际前沿的创新性成果, 获得国内外同行的认同。迄今为止, 已经在各种学术期刊上, 包括 *ACS Nano* (IF: 11.421), *ACS Applied Materials & Interfaces* (IF: 9.2), *Astrophysical Journal* (IF: 6.024), *Journal of Materials Chemistry* (IF: 5.97), *Carbon* (IF: 5.378), *Applied Physics Letters* (IF: 3.8), *RSC Advances* (IF: 3.3) 等顶尖期刊上发表学术论文 90 多篇。

Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices

Zhou Weiping^{1*}, Bai Shi², Xie Zuwu¹, Liu Mingwei¹, Hu Anming³



Schematic diagram of laser direct writing processing system

Overview: As a low-cost, high-efficiency, and high-precision processing technology, laser direct writing can be applied to rapidly prototype two-dimensional or three-dimensional micro/nano-structures of almost arbitrary degrees of freedoms. This is of great significance to the fabrication of optoelectronics and semiconductor micro/nano-structures and devices. Metal micro/nano-structures have a wide range of applications in electronics and photonics. This article reviews the research on the fabrication of metal micro/nano-structures and device by laser direct writing. Laser direct writing has made progress in the preparation of gold, silver, copper and metal composite based micro/nano-structures and devices. The current research mainly focuses on how to realize the laser direct writing preparation of novel materials and the improvement of performance, such as electrical conductivity. The improvement on laser processing precision mainly relies on the innovation of laser direct writing methods, such as stimulated emission depletion laser direct writing technology. In the preparation of conventional metal micro/nano-structures and devices, laser direct writing technology has shown its unique advantages. Due to the non-contact and high-energy characteristics of laser direct writing, it has significant advantages in the preparation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) chips, and is especially suitable for processing materials in cavities or micro-channels inside transparent materials. With the development of flexible electronics and wearable devices, laser direct writing technology has advantages in the preparation of flexible electronic devices due to its ultra-fast processing and low thermal effects. With the improvement of environmental protection requirements, functional carbon materials will be widely used. Compared with the traditional thermal carbonization methods, the laser direct writing process can realize the preparation of fine patterned micro/nano-structures on the surface of material. In addition to graphene oxide or polyamide materials, laser direct writing can directly write patterned graphene on the surface of food, cloth, paper, and even natural coal materials. These studies can further expand the range of material selections for carbon-based functional devices. In short, the laser direct writing technology provides an effective method to prepare low-cost, green and environmentally friendly devices.

Zhou W P, Bai S, Xie Z W, et al. Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(1): 210330; DOI: [10.12086/oe.2022.210330](https://doi.org/10.12086/oe.2022.210330)

Foundation item: Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (19C0763) and PhD Research Startup Foundation of Hunan University of Science and Technology (E52060)

¹Key Laboratory of Intelligent Sensors and Advanced Sensing Materials of Hunan Province, School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China; ²Advanced Laser Processing Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan; ³Advanced Manufacturing & NanoEngineering Lab, 578 Violet Street, Waterloo, ON N2V 2V6, Canada

* E-mail: wphsci@uestc.edu.cn