

# 一文了解激光直写技术在金属微结构制备中的应用

原创 易光电 光电汇OESHOW

金属纳米材料呈现出很多与体材料不同的特殊性质。在微电子器件领域，随着新型半导体材料如石墨烯、碳纳米管的微纳器件的研究快速展开，金属微纳电极或微纳导线等复杂导电功能结构的可控制备技术成为关注的重点之一。

在光电子器件领域，金属材料可以被塑造为纳米尺寸维度的可设计性结构，涉及和光相互作用的新领域，等离子体材料领域例如表面增强拉曼检测（SERS）、等离子体天线和等离子体电路等。在催化领域，金属纳米材料或结构由于比表面积大，被广泛应用于化学催化反应。在柔性电子器件方面，纳米金属（纳米银、铜、镍等）可以很好的与柔性基板结合，实现柔性电子的弯曲、折叠等性能。

激光制造金属微结构技术是利用激光束的光化学、热化学、热物理等作用，在柔性或者硬性基板表面产生预定设计好的金属微结构，从而形成金属器件的一种微加工技术。激光束具有能量密度高、光斑直径、方向和位置容易精确控制等特点，具有可在无掩膜的条件下制备线宽很窄的线路或微结构，结合纳米技术及柔性光电子技术，激光加工金属微结构的技术已经被广泛的应用于科学研究。以下分别介绍激光用于金属微纳制造的几种典型技术和加工系统。

## No.1

### 激光用于金属微纳制造的技术

#### 01 激光直写+无电沉积

利用激光直写金属种子层，将有激光设计出的结构进行化学镀，可以制备出任意复杂的二维金属微纳图案，适用于柔性金属微纳器件的制造，如图1所示，通过激光在聚亚酰胺（PI）膜上直写出PdCl<sub>2</sub>或者Au<sup>3+</sup>种子层图案，然后经过浸入镍金属离子镀液后在PI膜上形成的金属微结构图案，可用于无线通信器件。

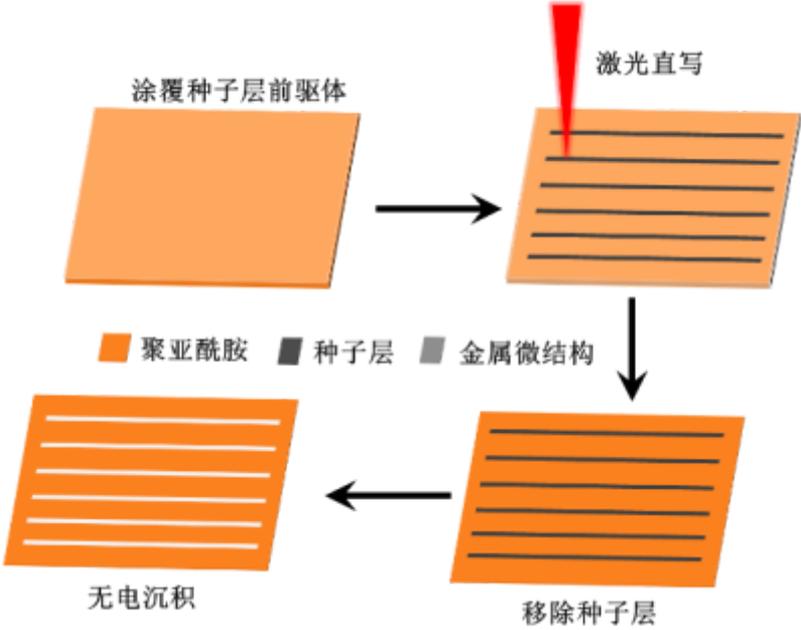


图1 激光直写+无电沉积制备柔性金属微结构

在导电衬底上涂上一层光刻胶，加工出一个空腔结构，进行显影就能得到一个内部中空的光刻胶模板，然后置于电镀液中进行金属的填充沉积来获得这个模板的空腔部分对应的结构（导电衬底作为电镀时的阴极）。之后去除光刻胶，就得到金属的实体结构，具体实验流程如图2所示。该方法得到的金属结构质量较好，机械强度也较高，导电性能也很理想。

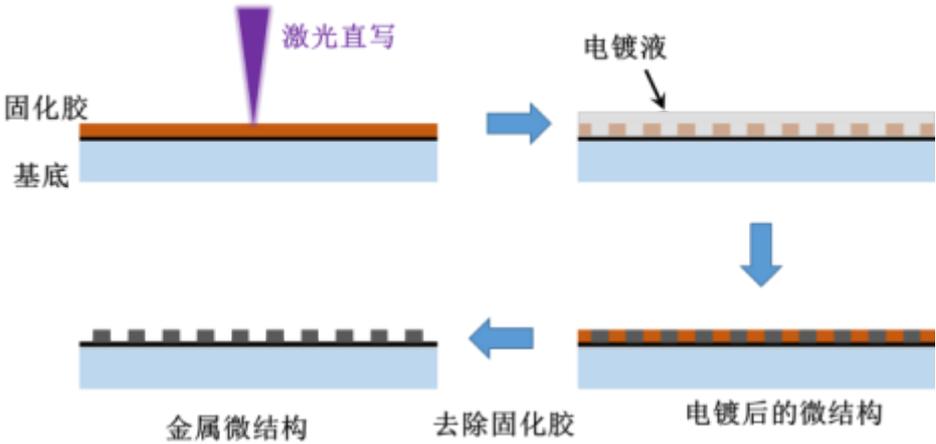


图2. 激光加工模板利用电镀沉积填充金属

利用激光直写加工技术制备的光子晶体和超材料等结构都可以利用化学镀进行金属化。加工过程中光敏的树脂类材料吸收光之后发生了聚合反应从而形成二维或者三维的聚合物结构。通过化学镀进行金属化，加工出的复杂结构将可以制备任意形状的金属微纳结构，如图3所示。

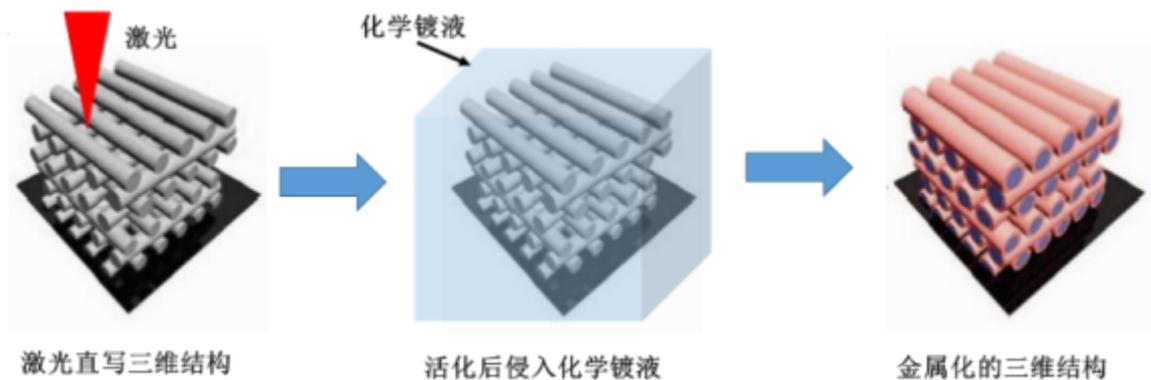


图3. 激光直写三维结构+无电沉积金属化示意图

## 02 激光直写+CVD金属化

利用化学气相沉积法（CVD）在激光直写加工制备的微结构模板上沉积多种金属。通过激光直写的三维微结构经过一定的热处理后，通过CVD在三维结构上沉积一定厚度的纳米金属薄膜，如图4所示。

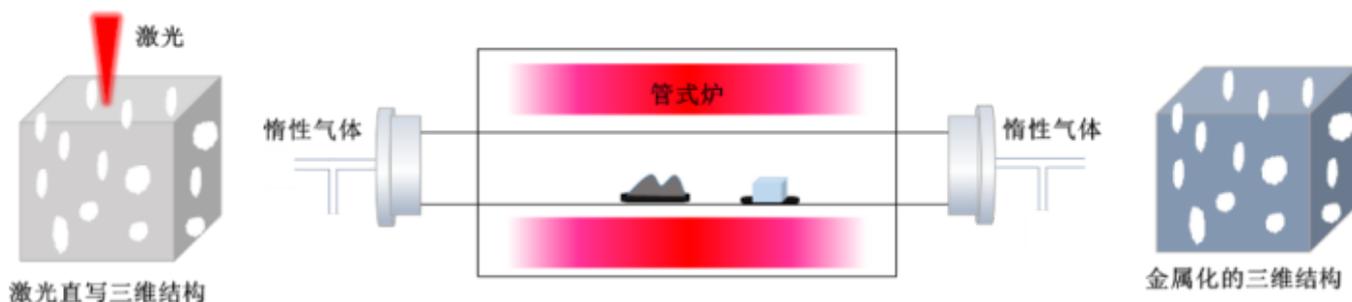
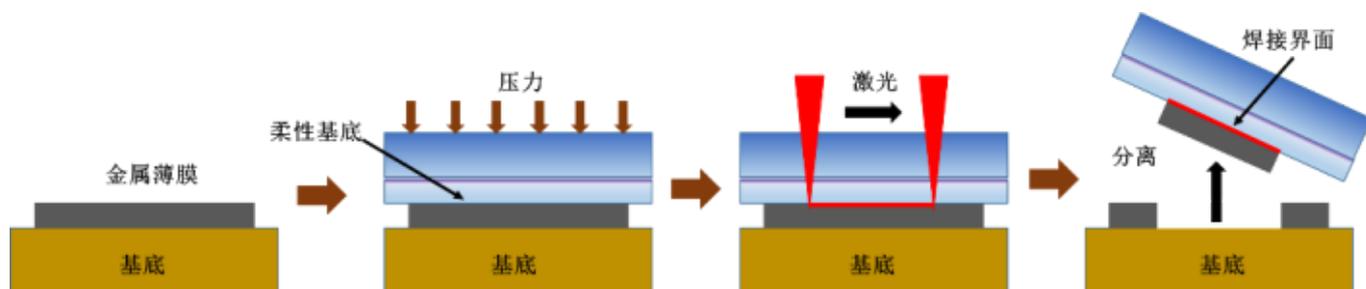


图4. 激光直写三维结构+CVD金属化示意图

## 03 激光直写+界面熔覆转移

利用物质对激光的吸收，在表面会积累一定的热量，该热量会将与物质接触的柔性基板熔化，使其界面有效地结合。作用结束后，激光作用的区域将会被转印到柔性基板上，根据激光的作用路径形成一定的微结构图案，如图5所示。该方法更适用于柔性金属器件的制造，且被转移的材料要有较高的激光吸收率，如碳纳米管、纳米银、纳米铜、石墨烯等。



## 04 激光直写+实时转印

激光转印技术是一种不需要光刻和刻蚀步骤就可以在多种材料衬底上制备出金属微结构器件激光直写技术，它基于合成的纳米金属悬浮液或墨水（如纳米银浆）的非相位变换激光诱导转移，可以从一个供者基底直接转印材料到一个接收基底上，同时材料保持被激光脉冲照亮区域的尺寸和形状，如图6所示。

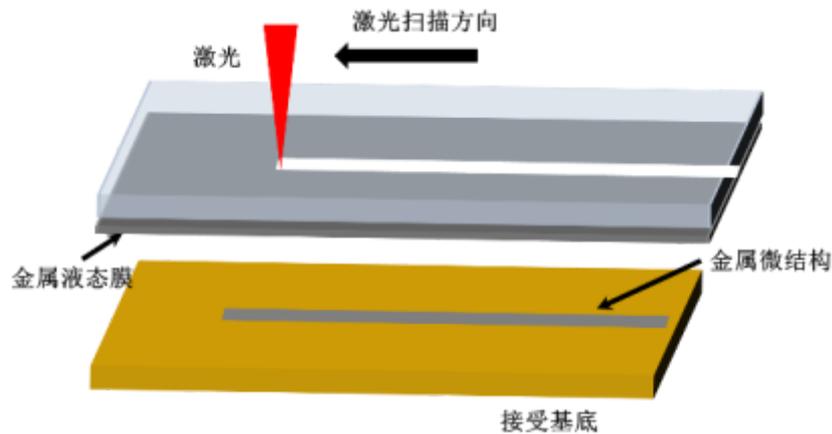


图6. 激光实时转印高浓度金属液相薄膜示意图[ACS Applied Materials & Interfaces 9 (35), 29412-29417(2017).]

## 05 激光直写+选择性转印

基于激光图案化和选择性转印的柔性电子加工工艺，包括激光图案化技术和选择性转印技术，激光图案化主要利用激光按照预设的图形切割金属薄膜，然后将硅橡胶（一般是PDMS）铺展在切割完的金属结构表面，待胶固化后利用适当的力度将胶揭下，即将金属结构转移到硅橡胶表面，如图7所示。

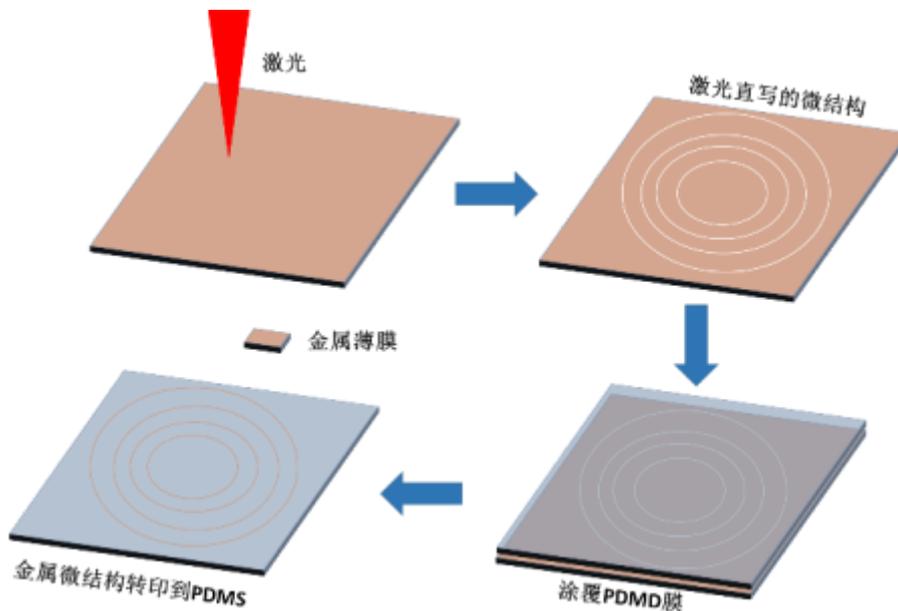


图7. 激光直写金属膜+转印示意图

## 06 激光直写+图案化沉积

双光子吸收工艺可以在温和的环境当中一步成型制作导电的金属微纳结构，选择合适的盐做前驱体溶液加入光敏分子或光引发剂，通过双光子吸收光化学反应即可制作银线或其他复杂的结构，如图8所示。

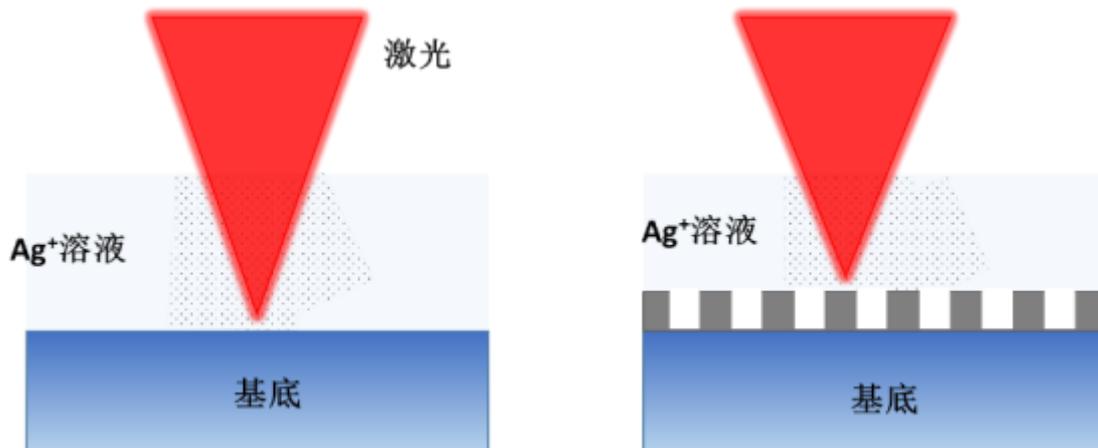


图8. 激光直接诱导金属前驱体沉积示意图

光还原法，飞秒激光或紫外连续激光器可以直接从金属离子的前驱体溶液中通过多光子吸收过程还原出金属，从而制备金属微纳结构，如图9所示。也可通过连续或纳米激光器的热效应还原出金属微结构，但是制备出的微结构比较粗糙，且对基底具有一定的破坏性，所以在该技术对柔性电子的制造是“不友好”的。



图9. 激光直写诱导还原纳米铜柔性电路

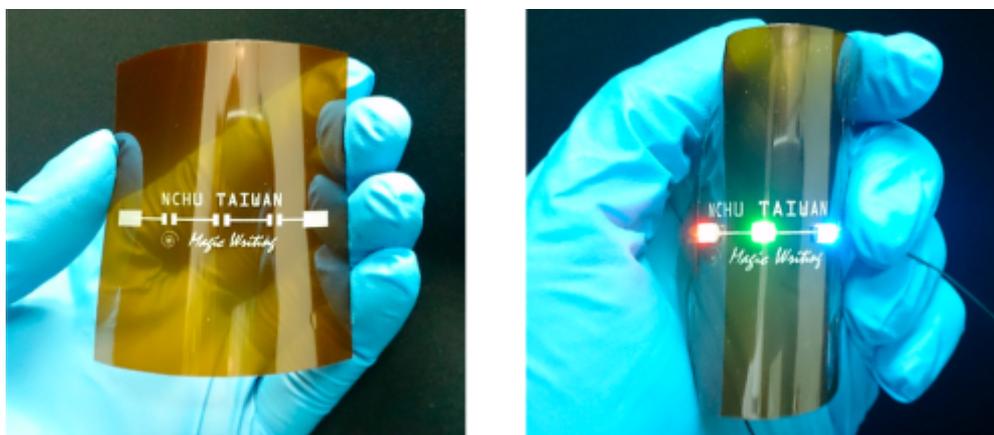


图10. 激光直写诱导还原纳米银柔性电路[ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 16, 14576-14582 (2014).]

虽然该方法能够实现各种金属微纳结构，但由于前驱体溶液的浓度是固定的，在激光聚焦区域的金属离子数量有限，一旦耗尽，周围的离子难以快速迁移，所以基于前驱体溶液制备金属微纳结构时形成的纳米银层较薄。要提高激光扫描制备出的银层厚度，就得利用物质浓度较高的金属纳米胶体作为加工前驱体，增加银薄膜的厚度，这样可以获得高质量的微结构器件，如图10所示。

## 激光制备金属微结构在功能芯片方向的部分应

### 07 用

激光直写结合沉积与转印微结构器件等技术可实现兼容性和高灵敏度的SERS检测基底，是制备多功能性芯片非常有潜力的技术，如图11所示。此外，柔性集成技术制备这种银基底的不仅局限于玻璃芯片，也适用于PDMS等聚合物芯片的多功能化。

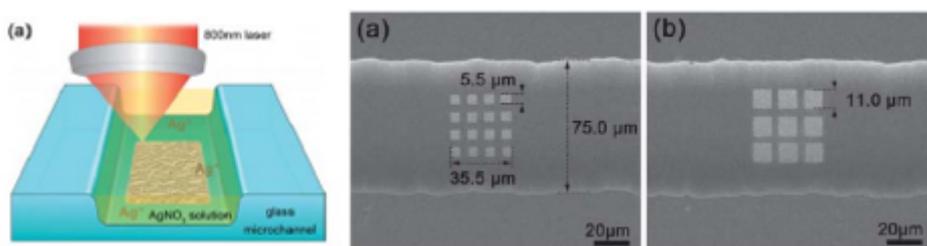


图11. 在微流控通道内飞秒激光制备银SERS衬底示意图，微流控芯片内集成的不同形状和尺寸的银SERS衬底[功能金属微纳结构的飞秒激光制备与集成技术研究[D]. 吉林大学, 2013.]

在芯片中采用飞秒激光柔性集成技术制备银微纳结构阵列作为催化剂。且银结构具有很高的SERS增强效果，可以用于原位SERS检测。运用双光子吸收诱导光还原银先驱液在微流控沟道内制备银微花阵列，用于微流通道中的催化反应。并基于此技术在微流路芯片内集成了微加热器，如图12所示。

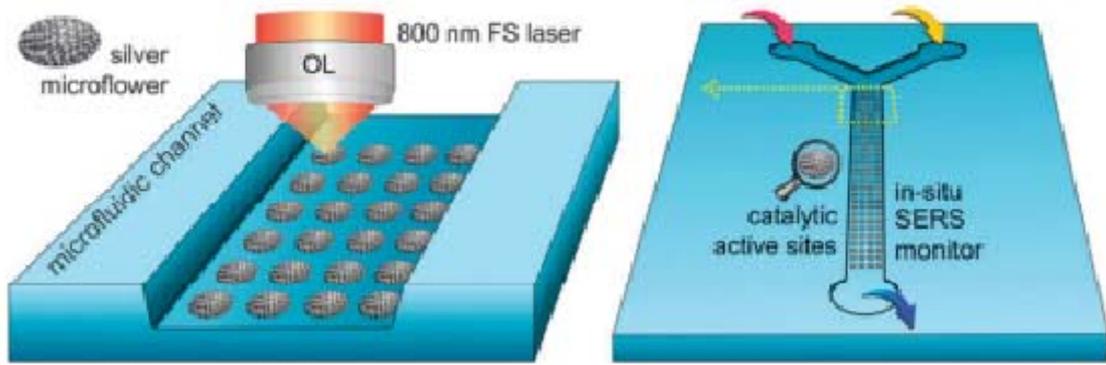


图 2.26 在微流控通道内飞秒激光柔性集成银微米花阵列示意图

图12. 在微流控通道内飞秒激光柔性集成银微米花阵列示意图，微型加热器[功能金属微纳结构的飞秒激光制备与集成技术研究[D]. 吉林大学, 2013.]

## No.2

### 激光金属微结构加工系统

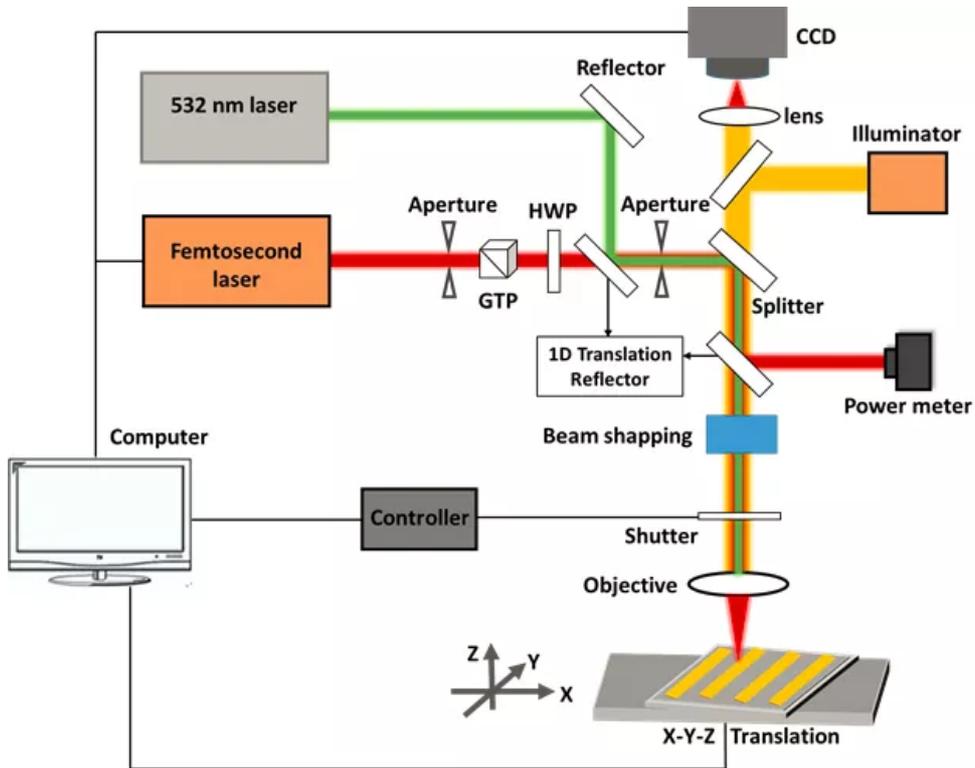


图13.激光直写金属微纳结构器件的光路系统示意图

金属微结构激光加工系统可以利用飞秒激光器，在某种情况下也可使用皮秒、纳秒或连续激光器（如连续紫外激光器还原纳米银），可根据实验的需求选择。

系统由激光聚焦系统、实时监视系统和三维精密定位及调节系统三部分组成（如图13所示）。激光依次经过准直光阑、电控高速快门和扩束系统，最后经显微物镜聚焦到样品上。

出射的激光束先后通过半波片和偏振分光棱镜，电控高速快门用来控制激光曝光时间，利用 Labview编程可以实现对快门的控制。成像观测系统由LED照明系统、变焦透镜组、显微物镜和 CCD相机组成。运动系统为三维移动平台，移动平台通过控制器与计算机相连接，通过 Labview编程可实现移动平台的高速高精度三维定位和移动的控制。

### No.3

## 总结

基于上述的激光直写结合传统技术的加工制造方法，可以制备各种金属微结构光电子器件，尤其是用于光场调控的贵金属纳米材料的光子学器件。

与传统的光刻、喷墨打印、电化学微喷微制造技术相比，激光直写技术获得的金属微结构的布线质量高，且在一定程度上加工出的线宽可突破衍射极限，使其光学调控与电子传输性能更优越。

目前，需要解决的问题是如何提高制造效率，这对激光器和控制系统提出了新的要求。例如提高振镜的扫描速度、增大扫描视场，同时在保持单脉冲能量的情况下，提高飞秒激光器的重复频率等。



☆ END ☆