

多光子纳米加工中激光扫描条件对金属微纳结构的影响

Effects of Laser Scanning Conditions on Metallic Micro/Nanostructures in Multiphoton Nanofabrication

靳 伟^{1,2}, 董贤子¹, 赵震声¹, 段宣明¹

(1 中国科学院 功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100190)

JIN Wei^{1,2}, DONG Xian-zi¹, ZHAO Zhen-sheng¹, DUAN Xuan-ming¹

(1 Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要: 研究了飞秒激光多光子还原制备银微纳结构技术中激光扫描条件对金属微纳结构与形貌的影响。结果表明: 增加激光扫描点间距 d 可获得较小线宽, 延长曝光时间 t 使线条变宽, 增加扫描次数 N 可使金属微纳结构表面银纳米粒子熔融凝固成较大尺寸颗粒及块状物。

关键词: 多光子纳米加工; 多光子光化学还原; 金属微纳结构

中图分类号: TN203 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)12-0058-05

Abstract: The influences of laser scanning conditions on the silver micro/nanostructures in multiphoton photoreduction of metallic micro/nanostructures and morphology using femtosecond laser were investigated. The results indicated that increasing the distance between scanning points (d) could make the width of lines become smaller and extending the exposure of time (t) could make the lines broadening. Furthermore, the increasing of scanning times (N) led to the formation of large silver particles and lumps on the structures due to the fusion of silver nanoparticles which on the surface of metallic micro/nanostructures.

Key words: multiphoton nanofabrication; multiphoton photoreduction; metallic micro/nanostructure

作为激光直写加工技术之一的多光子加工技术近年来获得了飞速的发展^[1]。多光子加工技术是基于光学非线性效应之一的多光子吸收原理, 利用多光子吸收具有阈值效应这一特点, 通过加工激光功率的控制, 使所加工材料产生多光子吸收的范围控制在亚波长范围, 从而达到实现纳米尺度加工的目的。Kawata S^[2]利用波长为 800nm 的近红外飞秒激光作为加工光源, 以光刻胶作为加工对象材料, 首次突破衍射极限, 实现亚波长尺度加工以来, 多光子纳米加工技术受到广泛重视, 国内外科学家开展了大量的研究工作, 已实现了 50nm 的加工分辨率^[3,4]。与此同时, 多光子纳米加工技术所具备的三维微纳结构加工能力, 使其在三维微纳器件^[5,6], 微纳机电系统^[7,8], 微纳流控系统^[9]等微纳技术领域具有独特的优势与应用前景。

进行功能材料的多光子微纳结构加工是实现功能

性微纳器件的关键所在。目前, 在利用光刻胶制备各种二维及三维微纳结构的同时, 也开展了基于聚合物材料的各种功能性三维微纳结构的多光子加工研究^[10-12], 已制备出了各种光子学器件^[13-15]和微流控系统^[16,17]。利用多光子纳米加工技术制备金属微纳结构的研究也受到了重视, 已利用双光束干涉多光子光化学还原加工技术制备出了金纳米线阵列结构^[18], 利用激光扫描多光子光化学还原加工技术制备出了金属银门形结构和倾斜立圆柱等微尺度三维结构^[19,20]。曹耀宇^[21,22]等在 AgNO_3 水溶液中加入表面活性剂控制金属银纳米粒子尺寸, 通过激光扫描多光子光化学还原加工技术获得了线宽 120nm 的银纳米线结构, 并制备出了直径为 180nm 的银柱和三维金字塔结构。上述金属微纳结构均是由连续的金属纳米粒子所组成, 其松散的结构可能导致微结构力学性能及电学性

能的降低。通过激光加工条件的优化,有可能使金属微纳结构获得进一步的改善,提高其力学及电学等特性。但是,目前尚未对激光扫描多光子光化学还原加工技术中激光扫描条件对金属微结构的尺度与形貌的影响进行详细研究。本工作采用逐点扫描的方式研究了多种激光扫描条件对金属微纳结构的影响,探讨了激光扫描多光子光化学还原加工技术制备金属微纳结构中激光加工条件对金属微纳结构尺寸与形貌的影响与控制。

1 实验

由硝酸银与氨水生成的银氨络离子水溶液作为光化学还原金属银的前驱体,样品中加入乙醇,添加柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)作为表面活性剂以达到对多光子光化学还原反应所获得的金属银纳米粒子尺寸进行控制的目的,加入对-N,N-二甲基苯乙基吡啶对甲苯磺酸盐(trans-4-[4-(dimethylamino)-N-methylstilbazolium] *p*-tosylate, DAST)作为光敏剂以提高样品双光子吸收效率。样品制备中所使用的化学原料均为化学纯试剂,使用前未进行处理。将上述原料按表1所示进行化学计量,混合后获得银氨络离子浓度为0.07mol/L,脂肪酸钠的浓度为0.09mol/L的水溶液作为进行多光子光化学还原制备金属微粒结构的样品。

表1 样品的组成

Table 1 Components of the sample

Compound	AgNO_3	H_2O	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	DAST
Mass/g	0.1818	2.6425	0.2014	1.2835	0.005	0.0004

利用自主研制的《纳米光子学超细微加工系统》进行多光子光化学还原金属微纳结构制备实验^[5]。该系统采用波长为780nm,重复频率为80MHz,脉冲宽度为100fs的钛宝石飞秒激光器(Spectra-Physics, Tsunami)作为多光子激光加工用光源。激光束经显微物镜(100×1.4)聚焦后,入射到盛有上述含有银氨络离子水溶液的玻璃样品池内部,以进行多光子还原反应,制备金属微纳结构。实验中使用二维振镜(Scanlab, HurrySCAN14)及一维Z轴压电微移动台(PI, P-622, ZCL)对激光焦点位置进行控制,采用逐点扫描方式^[3]进行金属微纳结构制备。当入射到样品池中的激光能量超过一定阈值时,激光焦点处出现被还原的银纳米颗粒,在激光焦点位于样品池玻璃表面时,所还原出的银纳米粒子被沉积在样品池玻璃表面,形成金属

银微纳结构。本研究中所使用的激光束在进入显微物镜前的平均功率均为4mW。激光加工实验完成后,用乙醇对样品进行冲洗,去除未反应的样品后即可得到所制备的金属银微纳结构。采用扫描电子显微镜对所制备的金属银微纳结构进行形貌观察,并测量金属银微纳结构的相关数据;利用计算机程序控制激光焦点及扫描条件,以考察激光扫描点间距(d),激光扫描点曝光时间(t)以及激光扫描次数(N)等加工参数对金属银微纳结构的影响。

2 结果与讨论

2.1 逐点扫描点间距 d 对金属银微纳结构的影响

固定每一扫描点的曝光时间 t 为12ms,在扫描点间距 d 为17,20,23,27nm的条件下进行一次激光扫描,以获得金属银线。加工后所获得的金属银线的扫描电镜照片如图1所示。可以看出,所获得的金属银线由尺寸数十纳米的金属银纳米粒子组成,其表面形貌相似。图2为金属银线的线宽与激光扫描点间距 d 的关系图,可以看出,金属银线的平均线宽随激光扫描点间距 d 的增加而呈线性减小,从 $d=17\text{nm}$ 时的507nm,逐步减小到 $d=27\text{nm}$ 时的445nm。在加工相同长度金属银线时,进行单位长度所需激光扫描的总曝光时间随激光扫描点间距 d 不断增大而减小,即曝光量随激光扫描点间距 d 增大而减小,所能够还原出的金属银的原子数亦随之不断减小,导致金属银纳米粒子的沉积量减小。激光束通过多光子光化学还原反应在水溶液中所获得的金属银纳米粒子受到激光束的光压作用而聚集,沉积为金属银线。在激光扫描点间距 d 增大的情况下,溶液中被还原出的金属银纳米粒子数量较少,导致在激光束作用下沉积出的金属银线线宽减小。

2.2 逐点扫描曝光时间 t 对金属银微纳结构的影响

采用固定激光扫描点间距 d ,改变每一扫描点曝光时间 t 的方法,考察了所制备的金属银线的线宽及形貌。图3是在固定激光扫描点间距 d 为23nm时,采用不同曝光时间 t 所获得的金属银线的SEM照片。可以看出,随着每一扫描点曝光时间 t 的延长所还原出的金属纳米粒子的数量有较大幅度的增加,金属银线的线宽亦随之变宽。同时,随着曝光时间 t 的增加,所制备出的金属银线的致密程度增加。图4是金属银线线宽与曝光时间 t 之间的关系。可知,金属银线的线宽随曝光时间 t 的增加呈线性增加趋势。在曝光时间 $t=12\text{ms}$ 时,金属银线的线宽为318nm。而当曝光时间 t 延长到21ms时,金属银线线宽达到479nm。以

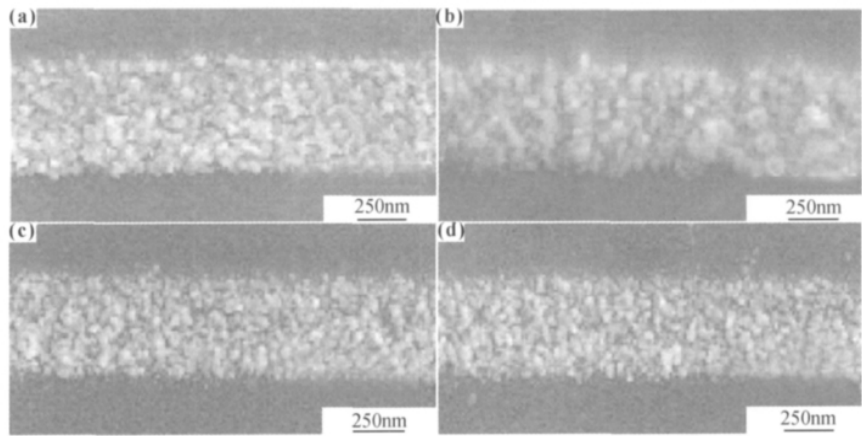


图 1 在激光扫描点间距 d 的影响下得到的金属银线的 SEM 照片

(a) $d=17\text{nm}$; (b) $d=20\text{nm}$; (c) $d=23\text{nm}$; (d) $d=27\text{nm}$

Fig. 1 SEM images of silver lines fabricated with the distance between laser scanning points

(a) $d=17\text{nm}$; (b) $d=20\text{nm}$; (c) $d=23\text{nm}$; (d) $d=27\text{nm}$

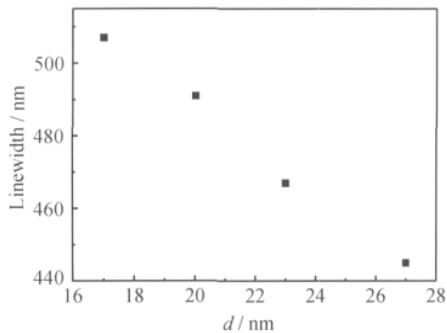


图 2 金属银线线宽与 d 之间的关系

Fig. 2 Relationship between the width and d of silver lines

上结果显示,延长曝光时间有利于制备出致密的金属银线。但是,由于曝光时间变长后所还原出的金属银纳米粒子数量大幅增加,通过延长曝光时间难以获得较小线宽的金属银线,其原因在于初期还原出来并被沉积到基板表面的金属银纳米粒子所构成的金属银线达到一定宽度后,对激光光束中心处的激光光束传输形成妨碍,部分光束能量被转移到原有金属结构边沿,从而使其金属银线边沿处的光化学还原反应更易进行,最终导致金属银线的宽度增加。同时,由于已有金属银纳米粒子可以吸收激光能量而被加热,部分构成金属银线的银纳米粒子产生融合现象,因此,在金属银

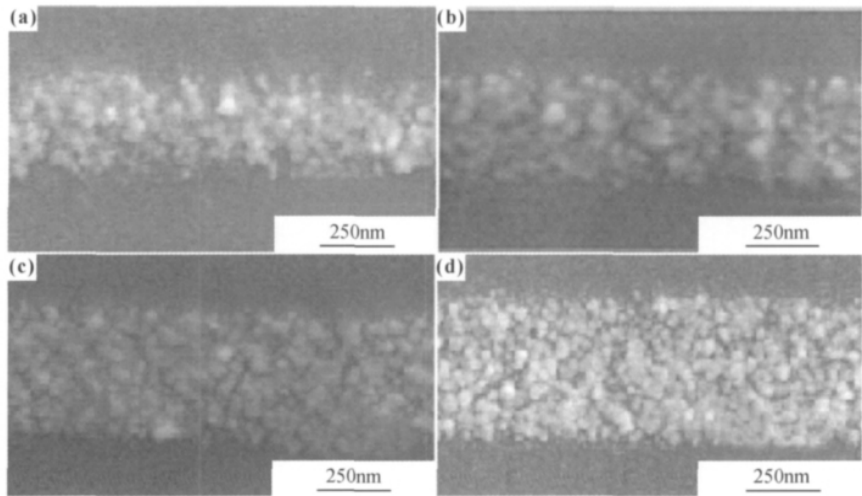


图 3 在激光扫描点曝光时间 t 的影响下得到的金属银线的 SEM 照片 (a) $t=12\text{ms}$; (b) $t=15\text{ms}$; (c) $t=18\text{ms}$; (d) $t=21\text{ms}$

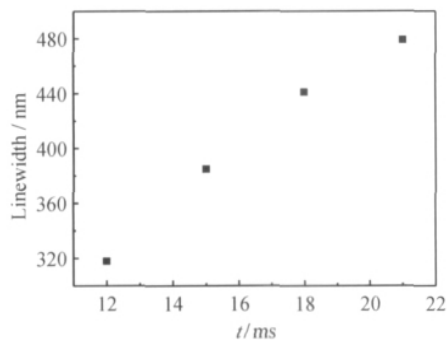
Fig. 3 SEM images of silver lines fabricated with the different exposure times (t) (a) $t=12\text{ms}$; (b) $t=15\text{ms}$; (c) $t=18\text{ms}$; (d) $t=21\text{ms}$

线表面可以观察到银纳米粒子的部分融合现象。

2.3 扫描次数 N 对金属银微纳结构的影响

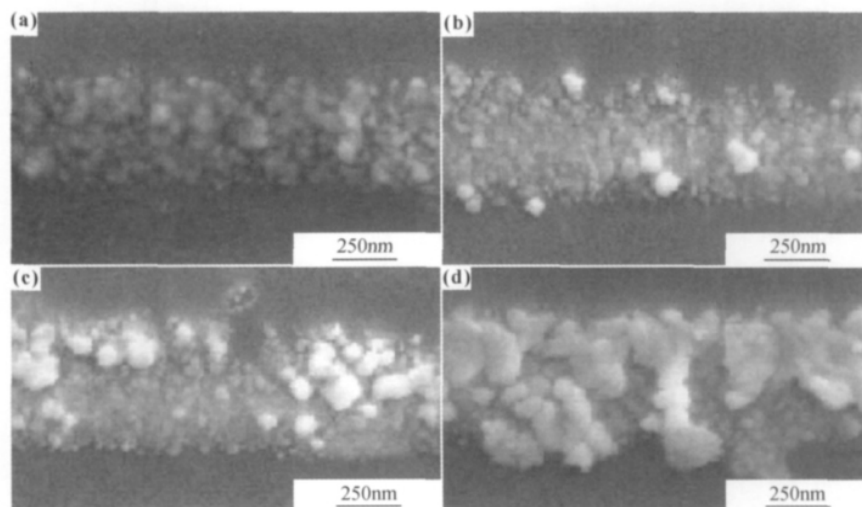
图 5 是在固定激光扫描点间距 $d=23\text{nm}$,每一扫

描点的曝光时间 $t=15\text{ms}$ 的条件下,改变扫描次数 N 所制备的金属银线的 SEM 照片。可以发现,进行第二次扫描($N=2$)后,构成金属银线的银纳米粒子出现

图4 金属银线线宽与 t 之间的关系Fig. 4 Relationship between the width and t of silver lines

明显的熔融凝固后所形成金属银颗粒,其尺寸较原有银纳米粒子大,可达到 100nm 左右。在第三次扫描 ($N=3$) 后的金属银线上的金属银颗粒变多,尺寸也进一步增大,部分达到 200nm 以上。第四次扫描 ($N=4$) 后的金属银线表面进一步呈现出大量的尺寸达 300nm 以上的金属银颗粒,以及这些金属银颗粒之间发生熔融后所生成的尺寸为数百纳米的金属银块状

物。显而易见,这些大尺度金属银颗粒及块状物的出现是由于在激光重复扫描时部分被激光还原出来的金属银纳米粒子吸收激光能量后被加热并产生融化,致使多个银纳米粒子消融后凝固成为一个较大的颗粒及块状物所致。这一现象可以被用于金属纳米粒子聚集体的激光后处理,获得微纳尺度的连续金属结构,以提高其力学及电学性能。图 6 是在重复扫描条件下的金属银线的线宽与扫描次数 N 的关系。可以看出,进行第二次激光扫描 ($N=2$) 仅使金属银线的线宽从 469nm 增加到 480nm。而第三次 ($N=3$) 和第四次扫描 ($N=4$) 后,金属银线的线宽迅速增加为 556nm 和 646nm。这是由于重复扫描时已有的金属银纳米粒子提高了激光光化学还原反应的效率,使还原获得的金属银纳米粒子量有所增加的结果。已有金属银纳米粒子或金属颗粒可以增强溶液样品对激光的吸收作用,促使溶液中金属离子的光化学还原反应。同时,重复扫描时,已有金属纳米粒子或金属颗粒吸收激光能量后使其自身温度升高也会促进上述光化学还原反应的进行,有利于制备出致密的金属微纳结构。

图5 在激光重复扫描次数 N 的影响下得到的金属银线的 SEM 照片(a) $N=1$; (b) $N=2$; (c) $N=3$; (d) $N=4$ Fig. 5 SEM images of silver lines fabricated with the different laser scanning times (N)(a) $N=1$; (b) $N=2$; (c) $N=3$; (d) $N=4$

3 结论

(1) 在含有金属银离子的水溶液中利用多光子光化学还原微纳加工技术制备出了微纳尺度金属银线结构,该结构由尺寸为数十纳米的金属银纳米粒子为主组成。

(2) 金属银线的线宽随激光扫描点间距 d 增大而

降低,随每一扫描点的激光曝光时间 t 和扫描次数 N 的增加而变宽。对所制备出的金属银微纳结构进行多次激光重复扫描时,原有金属银纳米粒子加速了溶液中金属银离子的多光子光化学还原反应,可制备出更致密的金属银微纳结构。

(3) 在激光重复扫描加工时,银纳米粒子通过吸收激光能量可使金属银纳米粒子发生消融凝固现象,成

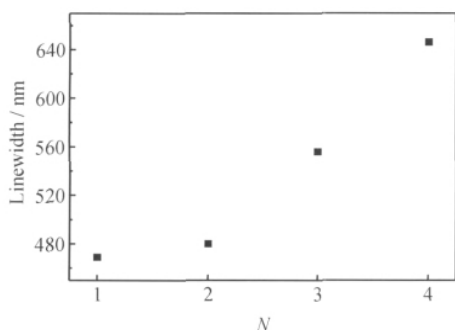


图 6 金属银线线宽与 N 之间的关系

Fig. 6 Relationship between the width and N of silver lines

为较大的颗粒及块状物。可作为金属纳米粒子聚集体的激光后处理技术进行应用,获得微纳尺度连续金属结构,以提高其强度和导电性等性能。

参考文献

- [1] 董贤子,陈卫强,赵震声,等. 飞秒脉冲激光双光子微纳加工技术及其应用[J]. 科学通报,2008,53(1):1-13.
- [2] KAWATA S, SUN H B, TANAKA T, et al. Finer features for functional microdevices-micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption [J]. Nature, 2001, 412 (6848): 697-698.
- [3] 董贤子,段宣明. 双光子三维微结构快速制备技术[J]. 光学精密工程,2007,15(4):441-446.
- [4] DONG X Z, ZHAO Z S, DUAN X M. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92 (9): 091113 - 091113. 3.
- [5] GUO H C, JIANG H B, YANG HONG, et al. Micrograting polymerization fabrication with a single femtosecond laser pulse at 400nm wavelength [J]. Chinese Physics Letters, 2003, 20(5): 682 - 684.
- [6] 潘恩亚,蒲念文,董玉平,等. 双光子吸收光致聚合技术应用于微元件制作之研究[J]. 中正领学报,2005,34(1):57-74.
- [7] DONG X Z, ZHAO Z S, DUAN X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 124103-124103. 3.
- [8] MARUO S, IKUTA K, KOROGI H. Submicron manipulation tools driven by light in a liquid[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(1): 133-135.
- [9] COENJARTS C A, OBER C K. Two-photon three-dimensional microfabrication of poly(dimethylsiloxane) elastomers[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(26): 5556-5558.
- [10] SUN Z B, DONG X Z, CHEN W Q, et al. Multicolor polymer nanocomposites; in situ synthesis and fabrication of 3D microstructures[J]. Advance Materials, 2008, 20(5): 914-919.
- [11] YA Q, CHEN W Q, DONG X-Z, et al. Dual photonic band gap and reversible tuning of 3D photonic crystal fabricated by multiphoton polymerization with photoresponsive polymer[J]. Applied Physics A, 2008, 93(2): 393-398.
- [12] XIONG Z, DONG X Z, CHEN W Q, et al. Fast solvent-driven micropump fabricated by two-photon microfabrication[J]. Applied Physics A, 2008, 93(2): 447-452.
- [13] SUN Z B, DONG X Z, NAKANISHI I S, et al. Log-pile photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and in situ synthesis[J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2007, 86(4): 427-431.
- [14] KANEKO K, SUN H B, DUAN X M, et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83 (11): 2091 - 2093.
- [15] SEET K K, MIZEIKIS V, JUODKAZIS S, et al. Three-dimensional horizontal circular spiral photonic crystals with stop gaps below $1\mu\text{m}$ [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(22): 221101 - 221101. 3.
- [16] MARUO S, INOUE H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(14): 144101-144101. 3.
- [17] GALAJDA P, ORMAOS P. Complex micromachines produced and driven by light[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(2): 249-251.
- [18] KANEKO K, SUN H B, DUAN X M, et al. Two-photon photo-reduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(7): 1426-1428.
- [19] ISHIKAWA A, TANAKA T, KAWATA S. Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(11): 113102 - 113102. 3.
- [20] 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): 081107-081107. 3.
- [21] 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.
- [22] CAO Y Y, DONG X Z, TAKEYASU N, et al. Morphology and size dependence of silver microstructures in fatty salts-assisted multiphoton photoreduction microfabrication[J]. Applied Physics A, 2009, 96(2): 453-458.

基金项目: 973 计划资助项目(2010CB934103); 国家自然科学基金资助项目(50773091, 60907019, 50973126, 61077028)

收稿日期: 2011-02-28; 修订日期: 2011-08-11

作者简介: 靳伟(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事激光微纳加工和金属纳米结构研究, 联系地址: 北京市海淀区中关村东路 29 号北京市 2711 信箱 54 分箱(100190), E-mail: jinwei@mail.ipc.ac.cn