

文章编号: 1001-3806(2010)03-0395-03

应用飞秒激光双光子吸收还原金属离子

马竞, 朱煜*, 杨开明

(清华大学精密仪器与机械学系 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为了探讨利用有机高分子材料的飞秒激光双光子吸收来引发金属离子还原的可行性, 在自行研制的双光子微细加工系统中, 采用物质的量的比为 1:1 的硝酸银/聚乙烯吡咯烷酮和凝胶进行还原试验, 加工出宽 $25\mu\text{m}$ 的线条以及 $4\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 的测试导线。由 X 射线光电子能谱分析可知, 加工生成物主要元素是银, 通过测试导线电阻, 测算其电阻率范围在 $10^{-3}\Omega \cdot \text{m} \sim 10^{-5}\Omega \cdot \text{m}$ 之间。结果表明, 用双光子吸收还原金属离子, 可以控制反应区域, 这对加工导电金属微结构是有帮助的。

关键词: 非线性光学; 双光子吸收; 飞秒激光; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: TG665; TN249 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.03.031

Metal ion reduction induced by femtolaser two-photon absorption

MA Jing, ZHU Yu, YANG Kai-ming

(State Key Laboratory of Tribology, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: For the feasibility of metal ion reduction induced by the femtosecond laser two-photon absorption of organic polymer material, the experiments were taken in silver nitrate and polyvinylpyrrolidone film mixture at the ratio of the amount of substance of 1:1. In the developed two-photon fabrication system, a single line with the width of $25\mu\text{m}$ and a $4\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ plate were fabricated. The X-ray photoelectron spectrum revealed that the main element in the product was silver, and the range of resistivity from $10^{-3}\Omega \cdot \text{m}$ to $10^{-5}\Omega \cdot \text{m}$ was calculated by measuring the resistance. The result shows that using two-photon induced reduction of metal ions, the reaction region can be controlled well, and it is helpful for the conductive metallic microstructure fabrication.

Key words: nonlinear optics; two-photon absorption; femtolaser; polyvinylpyrrolidone

引言

飞秒激光双光子微细加工技术的原理是通过双光子吸收使双光子吸收材料发生一系列的物理或化学性质的改变。飞秒激光有着更优异的加工特性, 其加工对周围区域热学、力学、化学影响小, 其横向加工精度可达几十纳米, 而深度加工精度甚至可达亚纳米级^[1], 因此, 应用双光子微细加工技术可以加工任意的 3 维微结构。国内外很多研究小组都利用该技术进行了大量研究, 将该技术应用到 3 维微结构的制备上。日本大阪大学的研究组制作出 3 维螺旋结构及红细胞大小 (长 $10\mu\text{m}$ 、高 $7\mu\text{m}$) 的公牛像^[2], 澳大利亚 STRAUB 研究组用该技术制作出悉尼歌剧院模型^[3], 中国科学院理化技术研究所的 DONG 等人也制作出微型千里马造型^[4]。虽然双光子微细加工技术已经

展示出加工真 3 维结构的优越性, 然而受加工材料性质 (强度、导电性等) 等因素的限制, 该技术并未在微机电系统、微光学器件和生物医学等潜在的应用领域得到广泛的运用^[5]。

目前国外的一些研究组已经开展了双光子吸收功能材料的研究, 美国北卡罗来纳大学的研究组将一种有机无机混和陶瓷材料用于双光子加工, 制备出了可用于皮下注射的微型针头, 该针头长约 1mm , 针尖直径约 $20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$, 通过刺入猪的皮下组织和聚四氟乙烯塑料, 验证了该材料的生物相容性和针头的强度均满足人体皮下注射的要求^[6]。日本的 MARUO、美国的 FARRER 等研究小组都报道了利用双光子吸收还原金铂铜等贵金属的方法, 其中 MARUO 的研究组获得了电阻率为 $10^{-6}\Omega \cdot \text{m} \sim 10^{-7}\Omega \cdot \text{m}$ 数量级的含银导线^[7]。这些研究展示出双光子微细加工良好的应用前景。

双光子吸收具有高度的空间选择性, 利用有机高分子材料的双光子吸收引发金属离子还原, 可用于加工导电微结构。作者利用双光子吸收还原金属离子的

作者简介: 马竞 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光双光子加工方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: zhuyu@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2009-05-05; 收到修改稿日期: 2009-05-22

原理,基于 MARUO 提出的方法,在本课题组的双光子加工设备,采用按 1:1 物质的量比配制了硝酸银/聚乙烯吡咯烷酮混和凝胶,进行导电微结构加工的试验研究。本文中用首先描述加工原理,然后介绍试验方法及试验过程,最后给出了加工结果的成分和基本的导电性能试验结论。

1 原理

光化学反应机理中,最重要的环节是物质分子(原子)中基态电子吸收光子的能量而跃迁到激发态。一般来说,只有紫外光波段的光子可以满足基态电子跃迁的能量。而双光子吸收过程则是物质分子(原子)中基态电子同时吸收两个光子的能量跃迁到激发态的过程。相对于吸收一个紫外光子的能量,双光子激发过程则需要吸收两个红外光波段光子的能量。由于引发双光子吸收的概率与某一时刻、某一区域内光子密度的平方成正比^[5],为达到足够高的光子密度,可采用飞秒激光作为激发光源,通过物镜聚焦后在焦点附近区域(一般为波长 λ^3 数量级)则可以发生强烈的双光子吸收,进而引发光化学反应。利用双光子吸收的上述特点,让待加工材料与激光焦点产生相对扫描运动,便可以加工任意的 3 维微结构。

最早用于双光子加工的材料是光刻胶,通常由光引发剂和交联剂按一定比例混合而成。当光刻胶受到激发时,首先由光引发剂产生自由基,进而触发交联剂产生聚合反应,最后利用聚合前后材料对某种溶剂的溶解度不同可以将未反应的材料去除。与之相类似,用于双光子还原的材料由光引发剂(同时充当凝胶介质)和贵金属化合物(如 AgNO_3 , HAuCl_4 等)组成,光引发剂中的电子被激发后向贵金属离子转移,被还原的金属颗粒则附着在由光引发剂组成的凝胶中,未被加工的部分会被溶剂去除。

2 实验

本文中采用的贵金属化合物是硝酸银,而聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)的分子结构中具有较大范围的共轭 π 键,利于双光子吸收,并且分子中羰基的极化作用有利于银的吸附,是较理想的光引发剂和凝胶介质^[8]。若将二者混和,由 PVP 的双光子吸收来引发银离子的还原反应,结合双光子吸收具有高度空间选择性的特点,则可以控制反应区域来加工所需要的微结构。

首先配制 1mol/L 的硝酸银(AgNO_3)水溶液和 1mol/L 的 PVP 乙醇溶液各 10mL,然后将配置好的溶液混和,并在暗室中搅拌 30min 左右,得到透明浅褐色

溶液,用滴管滴 3 滴~5 滴该混和溶液在清洗干净的玻片上,最后将玻片放置于红外灯下烘烤 10min 左右,直至将溶液中的溶剂蒸干,此时玻片上附着直径约 10mm 的深褐色凝胶。

将准备好的玻片固定于 3 维运动平台上(行程 20mm × 20mm × 10mm),飞秒激光(脉宽 70fs,波长 780nm,重复频率 50MHz)通过物镜(100 \times 、数值孔径 0.8)聚焦到玻片上,应用自行开发的软件生成曝光轨迹,并控制 3 维运动平台按照生成的轨迹运动完成曝光,最后将曝光后的玻片浸泡在无水乙醇中,将凝胶中未曝光的部分充分溶解。

在激光功率 50mW 的条件下,以 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的速率扫描一系列直线。图 1 为直线组在扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)下的观察及分析结果。其中,从图 1a 的电镜照片中可以测量出直线的线宽约为 25 μm ;图 1b 则是对图 1a 中白色方框中的区域进行 X 射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)的结果,从中可以看出,加工的生成物主要元素是 Ag。

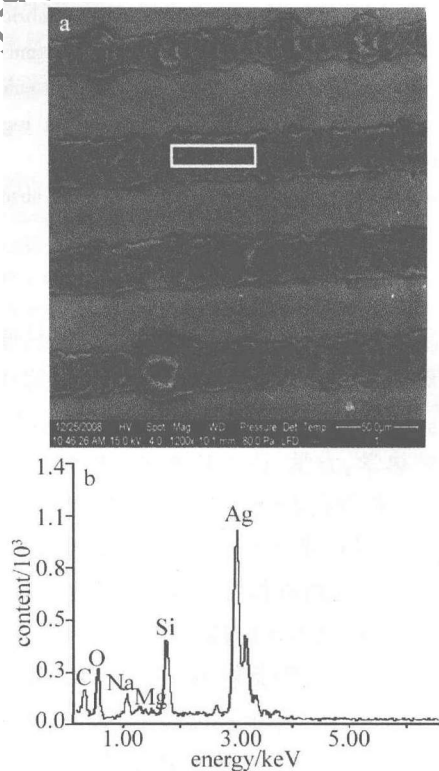


Fig. 1 Result of the line fabrication
a—SEM image of line group b—XPS analysis(the region in white block)

而参考文献[7]中采用 5mW 的功率,线宽则为 1 μm ,可见加工分辨率与激光功率有关,研究激光功率对加工分辨率的影响,将是今后研究的一个方向。图 2 是用 50mW 功率加工的点阵的电镜照片,可以看出,相同功率下加工出各单点的尺寸也有不同,同样在加工的线条中可以发现线条宽度的不一致,这主要与凝

