



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102285635 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201110214482. 7

(22) 申请日 2011. 07. 28

(73) 专利权人 中国科学院理化技术研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村东路 29 号

(72) 发明人 段宣明 曹洪忠 贾雁鹏 陈述
董贤子 赵震声

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257
代理人 张雪梅

(51) Int. Cl.
B81C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件
CN 102000912 A, 2011. 04. 06, 权利要求
1-26、说明书第 0006-0120 段、附图 1-10。
CN 1796039 A, 2006. 07. 05, 说明书第 3 页第

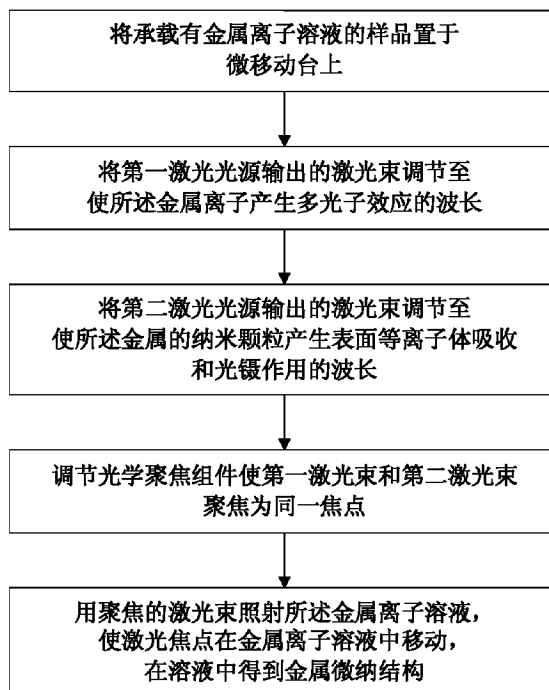
1 段 - 第 11 页最后一段、附图 1-7。
CN 102000912 A, 2011. 04. 06, 权利要求
1-26、说明书第 0006-0120 段、附图 1-10。
CN 1908225 A, 2007. 02. 07, 说明书第 1 页第
3 段 - 第 8 页最后一段、附图 1-5。
US 6809291 B1, 2004. 10. 26, 全文。

审查员 梁玲玲

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称
一种利用激光制作金属微纳结构的系统与方
法

(57) 摘要
本发明涉及一种利用激光制作金属微纳结构的系统与方
法。该系统包括提供第一激光束的脉
冲激光光源, 提供第二激光束的激光光源, 用于将
第一激光束和第二激光束聚焦到同一焦点的光学
聚焦组件, 和计算机控制的微移动台。该方法包括
以下步骤: 将承载有金属离子溶液的样品置于所
述微移动台上, 将第一激光光源输出的激光束调
节至使所述金属离子产生多光子效应的波长, 将
第二激光光源输出的激光束调节至使所述金属的
纳米颗粒产生表面等离子体吸收和光镊作用的波
长, 调节光学聚焦组件使第一激光束和第二激光
束聚焦为同一焦点; 用聚焦的激光束照射所述金
属离子溶液, 使激光焦点在金属离子溶液中移动,
获得金属微纳结构。



1. 一种利用激光系统制作金属微纳结构的方法,该激光系统包括提供第一激光束的第一激光光源,提供第二激光束的第二激光光源,用于将第一激光束和第二激光束聚焦到同一焦点的光学聚焦组件,和计算机控制的微移动台,其特征在于,该方法包括以下步骤:

将承载有金属离子溶液的样品置于所述微移动台上,

将第一激光光源输出的激光束调节至使所述金属离子产生多光子效应以形成金属纳米颗粒的波长,

将第二激光光源输出的激光束调节至使所述金属纳米颗粒产生表面等离子体吸收和光镊作用的波长,

调节光学聚焦组件使第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点;

用聚焦的激光束照射所述金属离子溶液,使激光束焦点在金属离子溶液中移动,得到金属微纳结构。

2. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,承载有金属离子溶液的样品包括基片,施加在基片上的金属离子溶液和放置在所述溶液上的辅助衬底。

3. 如权利要求 2 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,所述基片是玻璃基片,石英基片,陶瓷基片,或半导体基片。

4. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,所述金属离子溶液包括银离子溶液,金离子溶液,铂离子溶液,铜离子溶液,铁离子溶液,镍离子溶液,钴离子溶液或钯离子溶液。

5. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,所述金属离子溶液进一步包括表面活性剂。

6. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,所述金属离子溶液进一步包括 n- 癸酰肌氨酸钠盐,柠檬酸钠,十六烷基溴化铵,十二烷基苯磺酸钠,丁酸钠,戊酸钠,己酸钠,辛酸钠,癸酸钠或两者以上的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,所述调节光学聚焦组件使第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点进一步包括以下步骤,

将所述第一激光束和所述第二激光束调节为沿同一光路行进的叠加光束,

将所述叠加光束聚焦到同一焦点。

8. 如权利要求 1 所述的利用激光系统制作金属微纳结构的方法,其特征在于,金属微纳结构是一维金属微纳结构、二维金属微纳结构或三维金属微纳结构。

一种利用激光制作金属微纳结构的系统与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制作金属微纳结构的系统与方法,尤其涉及一种利用激光直接从金属离子溶液制作金属微纳结构的系统与方法。

背景技术

[0002] 金属微纳结构具有表面等离子体等新颖的物理效应,使其在光学器件、纳米电路及电极、化学生物传感器、医疗检测及生物成像等方面具有极大的应用前景。目前,金属微纳结构的制作方面广泛采用的自组装机法,虽然可以实现纳米尺度的特征尺寸,但是获得的结构难于控制。光学光刻技术和电子束曝光技术虽然可以获得可控的纳米结构,但是仍面临着工艺复杂、设备昂贵,金属材料耗费多,对复杂的三维结构无能为力等缺点。

[0003] 飞秒激光微纳加工技术是 20 世纪 90 年代发展起来的一种新技术,它是利用激光焦点区域内材料对激光的多光子吸收而进行的加工,加工区域可以控制在焦点区域内很小的范围,因此可以实现超衍射极限的三维加工。2001 年, Satoshi Kawata 等利用负性光刻胶 SCR500 获得 120nm 的加工分辨率,并且加工了三维微米级结构,参见 Satoshi Kawata 等, Nature, 2001, 412(6848) :697-698。同样,飞秒激光微纳加工技术也可用于金属离子的多光子还原制作金属微纳结构。2000 年, Pu-Wei Wu 等将飞秒激光聚焦到金属离子掺杂的透明硅胶中,利用硅胶的多光子吸收后所产生的激发态向贵金属离子进行电荷转移的过程,使金属离子还原成金属原子,制作出金属三维微米螺旋结构,参见 Pu-Wei Wu 等, Advanced Materials, 2000, 12(19) :1438-1441。2006 年,日本理化研究所的 Takuo Tanaka 等用飞秒激光直接还原 AgNO_3 水溶液中的银离子,制作了倾斜立柱和碗形结构,并且获得了 400nm 的银线,银线的电阻率是块状银电阻率的 3.3 倍,参见 Takuo Tanaka 等, Applied Physics Letters, 2006, 88 :081107。2008 年, Shoji Maruo 等用飞秒激光还原聚乙烯吡咯烷酮中的银离子,在聚合物中加工银线。通过调节聚合物中银离子的浓度,银线的电阻率可以降到块状银电阻率的 2 倍左右,参见 Shoji Maruo 等, Optics Express, 2008, 16(2) :1174-1179。2009 年,中科院理化所的 Yao-Yu Cao 等通过在银氨溶液中加入表面活性剂 NDSS,控制飞秒激光还原过程中银纳米颗粒的尺寸,获得了表面形貌较光滑的 120nm 的银线,银线的形貌和分辨率都有很大突破,参见 Yao-Yu Cao 等, Small, 2009, 5(10) :1144-1148。2010 年,吉林大学 Bin-Bin Xu 等在银氨溶液中加入柠檬酸钠进行银线加工,获得了 125nm 的银线,其电阻率是块体材料的 10 倍左右,参见 Bin-Bin Xu 等, Small, 2010, 6(16) :1762-1766。现有飞秒激光多光子还原制作金属微纳结构的发展说明,飞秒激光在金属微纳结构制作方面具有强大的生命力。但是现有飞秒激光在金属微纳结构制作方面仅能获得百纳米以上的加工分辨率,难于获得纳米尺度的金属结构。

[0004] 因此,需要一种能够提高金属微纳加工的分辨率以获得纳米尺度的金属结构的方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种成本低、操作简单、分辨率高的制作金属微纳结构的方法。

[0006] 在飞秒激光制作金属微纳结构的技术中,用飞秒激光光源输出的激光束对含有待加工金属离子的溶液进行照射时,将激光光源调节为其输出波长能够使待加工的金属离子产生多光子吸收效应并还原为金属纳米颗粒的激光束。激光束并不在其通过的所有区域与溶液发生作用,而仅仅在激光束能量达到可以使溶液产生多光子吸收引发光化学反应的阈值的区域进行。溶液中被激光束的焦点照射的金属离子同时吸收多个光子产生多光子吸收效应引发光化学反应被还原为金属纳米颗粒。在用飞秒激光束照射金属离子溶液的同时,施加第二光束,使刚刚形成的金属纳米颗粒在第二激光束的光镊作用和表面等离子体热作用下,向激光束焦点的中心聚集并发生熔合,得到加工分辨率更为精细的金属纳米结构。通过将激光多光子还原、光镊作用和表面等离子体热作用结合,可以获得高于单独利用激光多光子还原金属离子溶液所达到的加工分辨率和更复杂的金属微纳结构。

[0007] 根据本发明的第一方面,提供一种利用激光制作金属微纳结构的系统,该系统包括:

[0008] 第一激光光源,用于提供脉冲宽度为从纳秒到飞秒范围,重复频率为 1Hz-100MHz,波长调节范围为 157nm-1064nm 的第一激光束;

[0009] 用于调节第一激光束曝光能量的第一光衰减器;

[0010] 第二激光光源,用于提供波长为 300nm 到 1064nm 的第二激光束;

[0011] 用于调节第二激光束曝光能量的第二光衰减器;

[0012] 光学聚焦组件,用于将第一激光束和第二激光束聚焦到同一焦点;和

[0013] 计算机控制的微移动台。

[0014] 优选地,所述第二激光光源是连续波激光器。

[0015] 优选地,所述光学聚焦组件包括分别对第一激光束和第二激光束进行扩束的扩束透镜,用于将第一激光束和第二激光束叠加为沿同一光路行进的叠加激光束的二向色镜和反射镜,和用于将叠加激光束聚焦的物镜。

[0016] 优选地,所述计算机控制的微移动台为三维微移动台,三维微移动台在 x、y 和 z 方向移动范围为 1nm-200mm。

[0017] 根据本发明的第二方面,提供一种利用激光系统制作金属微纳结构的方法,该激光系统包括提供第一激光束的第一激光光源,提供第二激光束的第二激光光源,用于将第一激光束和第二激光束聚焦到同一焦点的光学聚焦组件,和计算机控制的微移动台,该方法包括以下步骤:

[0018] 将承载有金属离子溶液的样品置于所述微移动台上,

[0019] 将第一激光光源输出的激光束调节至使所述金属离子产生多光子效应以形成金属纳米颗粒的波长,

[0020] 将第二激光光源输出的激光束调节至使所述金属纳米颗粒产生表面等离子体吸收和光镊作用的波长,

[0021] 调节光学聚焦组件使第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点;

[0022] 用聚焦的激光束照射所述金属离子溶液,使激光束焦点在金属离子溶液中移动,得到金属微纳结构。

[0023] 优选地,承载有金属离子溶液的样品包括基片,施加在基片上的金属离子溶液和放置在所述溶液上的辅助衬底。

[0024] 优选地,所述基片是玻璃基片,石英基片,陶瓷基片,或半导体基片。

[0025] 优选地,所述金属离子溶液包括银离子溶液,金离子溶液,铂离子溶液,铜离子溶液,铁离子溶液,镍离子溶液,钴离子溶液或钯离子溶液。

[0026] 优选地,所述金属离子溶液进一步包括表面活性剂。

[0027] 优选地,所述金属离子溶液进一步包括 n- 癸酰肌氨酸钠盐,柠檬酸钠,十六烷基溴化铵,十二烷基苯磺酸钠,丁酸钠,戊酸钠,己酸钠,辛酸钠,癸酸钠以及两者以上的混合物。

[0028] 优选地,所述调节光学聚焦组件使第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点进一步包括以下步骤,

[0029] 将所述第一激光束和所述第二激光束调节为沿同一光路行进的叠加光束,

[0030] 将所述叠加光束聚焦到同一焦点。

[0031] 优选地,金属微纳结构是一维金属微纳结构、二维金属微纳结构或三维金属微纳结构。

[0032] 优选地,调节所述第一激光光源输出的激光束和第二激光光源输出的激光束的平均功率分别为 $0.1 \mu\text{W}$ - 1W , 聚焦激光束在金属离子溶液的移动速度为 1mm/ms - 1nm/ms

[0033] 本发明的有益效果在于以下几个方面,

[0034] 1. 本发明的方法采用激光在金属离子溶液制作金属微纳结构,工艺简单、原料耗费少、加工成本低。

[0035] 2. 本发明的方法制作金属结构具有分辨率高的优点,可获得 50nm 以内的特征尺寸。

[0036] 3. 本发明的方法能够通过调节激光能量和移动速度,精确控制微纳器件结构的尺寸。

[0037] 4. 本发明的方法可以实现二维或三维等复杂金属微纳结构的加工。

附图说明

[0038] 图 1 示出了本发明的激光制作金属微纳结构的系统的示意图;

[0039] 图 2 示出根据本发明的利用激光制作金属微纳结构的方法的流程图;

[0040] 图 3 示出了根据该发明利用激光对溶液进行照射制作金属微纳结构的示意图;

[0041] 图 4 为根据本发明实例 1 制作的银纳米线的扫描电镜图以及作为对比的利用单一激光光源制作的银线的扫描电镜图;

[0042] 图 5 为根据本发明实例 2 制作的银纳米线阵列的扫描电镜图;

[0043] 图 6 为根据本发明实例 3 制作的银开环谐振环阵列的扫描电镜图。

具体实施方式

[0044] 下面将参照附图结合本发明的优选实施例进行详细说明。应当理解,在下面的说明书中,提供许多具体的细节以便于对本发明实施例的全面了解。然而,本领域普通技术人员应当理解,本发明不仅适用于一个或多个具体的描述,且适用于其它结构元件,波长和材

料等。说明书下文中所列举的实施例是示意性的而非限制性的。

[0045] 根据本发明的优选实施例,将使待加工金属离子产生多光子吸收效应的第一激光束和对该金属离子还原得到的纳米颗粒产生光镊作用和表面等离子体热作用的第二激光束进行叠加并聚焦到同一焦点,用叠加的激光束照射含有该金属离子的溶液,可得到金属微纳结构。第一激光束并不在其通过的所有区域与溶液发生作用,而仅仅在激光束能量达到可以使溶液产生多光子吸收引发光化学反应的阈值的区域进行。溶液中被激光束的焦点照射的金属离子同时吸收多个光子产生多光子吸收效应引发光化学反应被还原为金属纳米颗粒,能量的吸收效率正比于焦点处激光光强的平方。对于仅有第一激光束作用的情况,由还原得到的金属纳米颗粒形成的金属微纳结构的加工分辨率由激光束焦点处的光强分布函数的平方决定。对于第一激光束和第二激光束同时作用的情况,还原的纳米颗粒在第二激光束所产生的光镊和热的作用下,纳米颗粒向激光束焦点的中心聚集,并且发生熔合,由此可以获得高于仅有第一激光束作用所达到的加工分辨率。

[0046] 下面以将结合附图具体说明根据本发明的制作金属微纳结构的系统和方法。

[0047] 图 1 示出了根据本发明实施例的制作金属微纳结构的激光系统的示意图。该系统包括:位于第一光路上的第一激光光源 1,第一光闸 3,包括透镜 5 和 6 的第一透镜组,衰减器 11;位于第二光路上的第二激光光源 2,第二光闸 4,包括透镜 7 和 8 的第二透镜组,和衰减器 12;二向色镜 13 和反射镜 14,物镜 15,和微移动台 16。第一激光光源 1 用于产生纳秒到飞秒脉冲的第一激光束,其脉冲宽度为从纳秒到飞秒范围,重复频率为 1Hz-100MHz,波长调节范围为 157nm-1064nm,平均功率为 0.1 μ W-1W。光闸 3 用于控制第一激光光源输出光路的开启和关闭,透镜 5 和透镜 6 用于第一激光光源 1 的激光束的扩束,衰减器 11 用于控制照射过程中来自第一激光光源的第一激光束入射样品的激光功率。第二激光光源 2 用于输出产生光镊作用和表面等离子体吸收热作用的第二激光束,其可调节范围为波长 300nm 到 1064nm,平均功率为 0.1 μ W-1W。光闸 4 用于控制第二激光光源输出光路的开启和关闭,透镜 7 和透镜 8 用于来自第二激光光源 2 的第二激光束的扩束。衰减器 11 用于控制照射过程中入射样品的第二激光束的激光功率。二向色镜 13 用于将第一激光束反射到物镜中,并且透过第二激光束,反射镜 14 用于将第二激光束反射到物镜中,以将第一激光束和第二激光束叠加为沿同一光路行进的叠加激光束。物镜将叠加的激光束聚焦到置于三维微移动台 16 上的样品 17 中。该系统进一步包括位于第一激光光源光路上的波片 9 和位于第二激光光源光路上的波片 11。所述的波片优选为所在光路激光波长的全波片、半波片和 1/4 波片。该系统所述的透镜 5,6,7,8 优选为焦距为 1mm-500mm 的透镜,该系统所述的物镜 15 优选为干燥物镜、浸水物镜、浸油物镜,数值孔径为 0.75-1.65,放大倍数为 10-100 倍。该系统所述的微移动台由计算机操纵,移动范围为 1nm-200mm。

[0048] 图 2 示出根据本发明的利用激光制作金属微纳结构的方法的流程图。

[0049] 首先,将承载有金属离子溶液的样品置于所述微移动台上。

[0050] 承载有金属离子溶液的样品包括基片,施加在所述基片上的金属离子溶液。所述的基片通常为玻璃基片,例如普通光学玻璃,ITO 玻璃基片或 FTO 玻璃基片,石英基片,陶瓷基片,氧化物基片,例如氧化锆基片,半导体基片。可根据需要对使用的基片涂覆或淀积薄膜,以便获得良好的金属结构。为防止金属微纳结构制作过程中溶液的蒸发,常采用基片、金属离子溶液和透明辅助衬底组成的三明治结构将溶液密封。例如,可将用于容纳溶液的

样品槽放置于基片上,在槽中加满金属离子溶液后,将透明辅助衬底放置在样品槽上,得到基片、金属离子溶液和透明辅助衬底的三明治结构。对于不透明或厚度超过所用聚焦物镜工作距离的基片,须将激光束从所述三明治结构的透明辅助衬底方向照射所述金属离子溶液,对所述溶液中指定位置进行加工。

[0051] 所述的金属离子溶液通常包括银离子溶液,金离子溶液,铂离子溶液,铜离子溶液,铁离子溶液,镍离子溶液,钴离子溶液,或钯离子溶液。

[0052] 所述的金属离子溶液可以进一步包括表面活性剂成分,如 n- 癸酰肌氨酸钠盐,柠檬酸钠,十六烷基溴化铵,十二烷基苯磺酸钠,丁酸钠,戊酸钠,己酸钠,辛酸钠,癸酸钠以及两者以上的混合物。

[0053] 调节第一激光光源和第二激光光源分别输出第一激光束和第二激光束。

[0054] 将第一激光光源 1 输出的激光束调节至能够使所述溶液中的金属离子产生多光子效应的波长,将第二激光光源 2 输出的激光束调节至能够使还原得到的金属纳米颗粒产生表面等离子体吸收和光镊作用的波长。

[0055] 随后,将第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点。

[0056] 调节如图 1 所示激光加工系统中的各个光学元件,将第一激光束与第二激光束叠加为沿同一光路行进的叠加激光束,并将叠加的激光束经物镜聚焦于焦点。

[0057] 随后,用聚焦的激光束照射所述金属离子溶液,使激光焦点在金属离子溶液中移动,在溶液中得到金属微纳结构。

[0058] 调节激光加工系统中的微移动台,使上述叠加激光束的焦点在溶液中移动以得到预定的金属纳米结构。溶液中的金属离子在第一激光束作用下产生多光子吸收效应被还原为金属纳米颗粒,该金属纳米颗粒在第二激光束的作用下,向激光焦点处聚集熔合,随激光束移动而形成金属微纳结构。

[0059] 下面将参照具体实例对本发明进行进一步的说明。

[0060] 实例 1

[0061] 以下结合图 3 和图 4,以在玻璃基片上加工银纳米线为例对本发明进行详细的说明。

[0062] 首先,将承载有银离子溶液的样品置于所述微移动台上。

[0063] 承载有银离子溶液的样品包括待加工玻璃基片,施加在所述基片上的银离子溶液和透明辅助衬底。银离子溶液中银离子的浓度为 0.01M-0.5M,表面活性剂 n- 癸酰肌氨酸钠盐浓度为 0.01M-0.2M。为防止金属微纳结构制作过程中溶液的蒸发,常采用待加工玻璃基片、银离子溶液和透明辅助衬底组成的三明治结构将溶液密封。

[0064] 随后,调节第一激光光源和第二激光光源分别输出第一激光束和第二激光束。

[0065] 将第一激光光源 1 钛宝石飞秒脉冲激光器输出的激光束调节至能够使所述溶液中的银离子产生多光子效应的 780nm 波长,进一步调节得到脉冲宽度为 100fs,脉冲重复频率为 82MHz,光束直径为 1.8mm 的第一激光束。将第二激光光源 2 氩镭连续激光器输出的激光束调节至能够使还原得到的金属纳米颗粒产生表面等离子体吸收和光镊作用的 441.6nm 波长。

[0066] 随后,将第一激光束和第二激光束聚焦为同一焦点。

[0067] 调节激光加工系统中的各个光学元件,将第一激光束与第二激光束叠加为沿同一

光路行进的叠加激光束。如图 3 所述,并将叠加的激光束经数值孔径为 1.45、放大倍数为 100 倍的油浸物镜 301 聚焦于焦点。如图 3 所示该叠加激光束通过聚焦于放置在计算机操纵的三维微移动台 302 上的玻璃基片 303 和辅助衬底 305 间的银离子溶液 304 中。

[0068] 随后,用聚焦的激光束照射所述金属离子溶液,使激光焦点在金属离子溶液中移动,在溶液中得到金属微纳结构。

[0069] 调节激光加工系统中的微移动台 302,使上述叠加激光束的焦点从溶液 304 与玻璃基片的表面开始扫描以得到的银纳米线。溶液中的银离子在第一激光束 780nm 激光作用下产生多光子吸收效应被还原为银纳米颗粒,银纳米颗粒在第二激光束 442nm 激光的作用下,向激光焦点处聚集熔合,随激光束扫描而形成银纳米线。可以通过位于钛宝石飞秒脉冲激光光路和氩镉激光光路上的光衰减器调节两束激光的功率分别为 2.0-0.1mW 和 4.0-0.1mW,改变三维微移动台的移动速度为 20nm/ms-2nm/ms,可在玻璃基片上获得 150-50nm 的银纳米线。

[0070] 最后,清洗基片,除去剩余的溶液,获得金属微纳结构。

[0071] 图 4A 为利用本发明所述的利用激光制作金属纳米线的方法,在第一激光光源 780nm 飞秒激光功率为 0.85mW 和 0.51mW,第二激光光源 441.6nm 激光功率为 2.00mW 时制作的银纳米线的扫描电镜图,银纳米线的线宽分别为 117nm 和 77nm;作为对比,图 4B 为单独采用 780nm 飞秒激光的进行制作的银线的电镜图,在功率为 0.85mW 时,银线的线宽为 255nm,功率为 0.51mW 时已无法获得连续的银线。

[0072] 实例 2

[0073] 保持其他条件与实例 1 相同,在第一激光束波长为 780nm,激光功率为 0.484mW,第二激光束波长为 441.6nm,激光功率为 2.47mW 时制作的银纳米线,并通过计算机控制微移动台进行移位,制作银纳米线阵列,扫描电镜图如图 5 所示。

[0074] 实例 3

[0075] 保持其他条件与实例 1 相同,通过预先编程控制第一激光束和第二激光束的叠加激光束在银离子溶液扫描,制作二维开环谐振环阵列,扫描电镜图如图 6 所示。

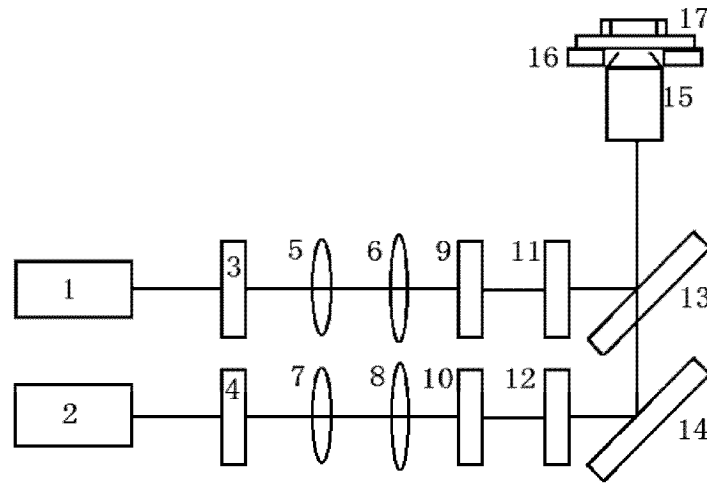


图 1

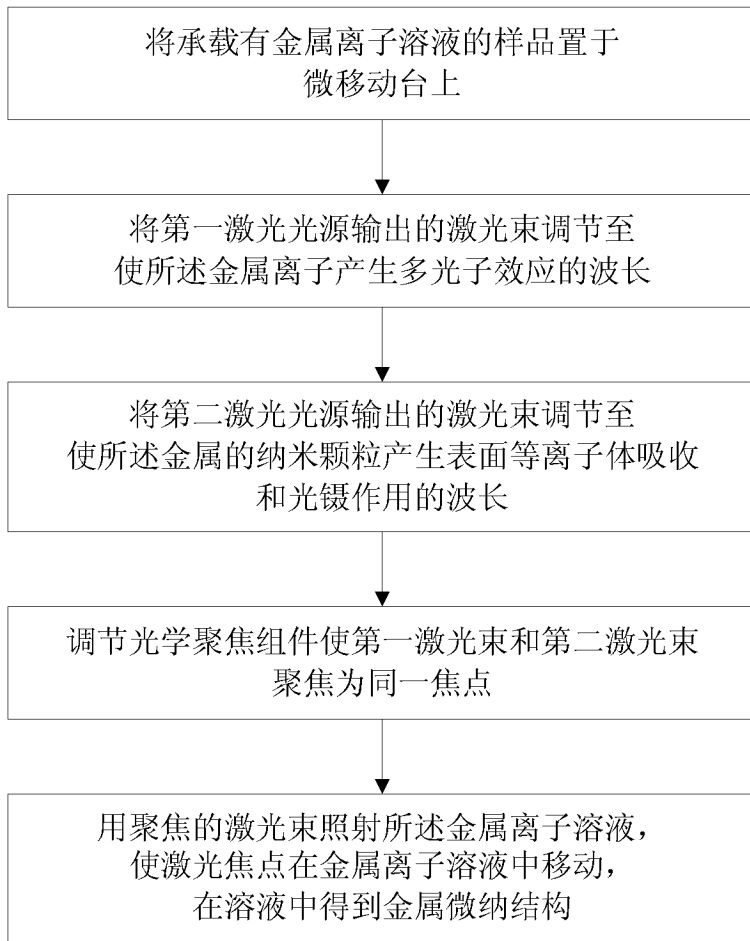


图 2

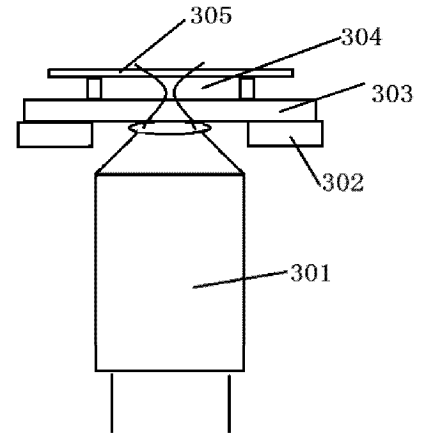


图 3

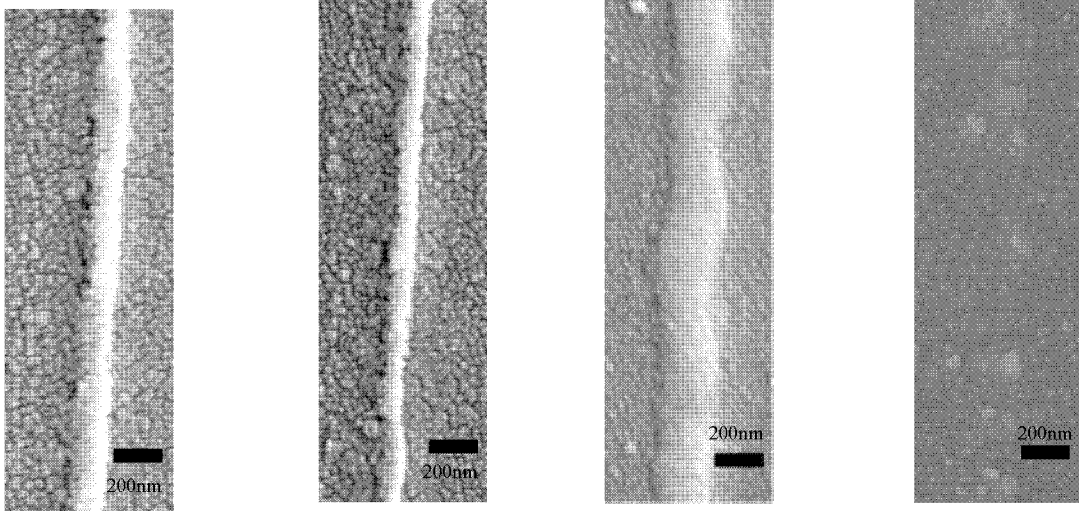


图 4A

图 4B

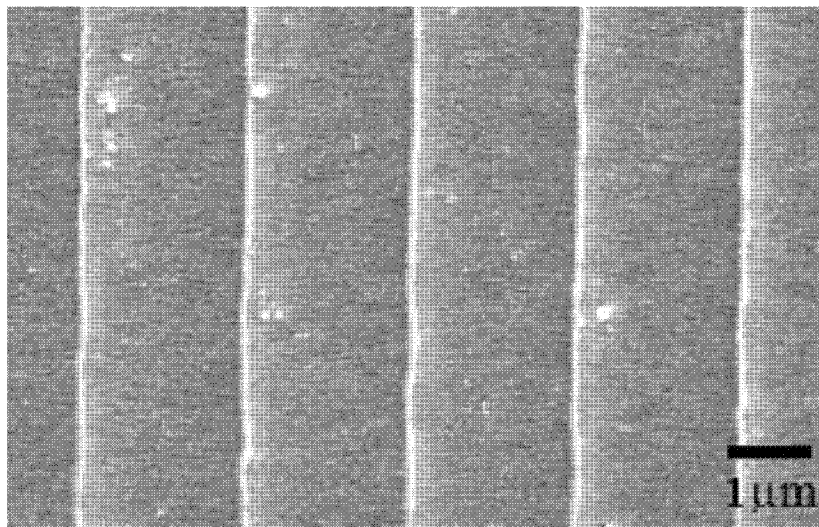


图 5

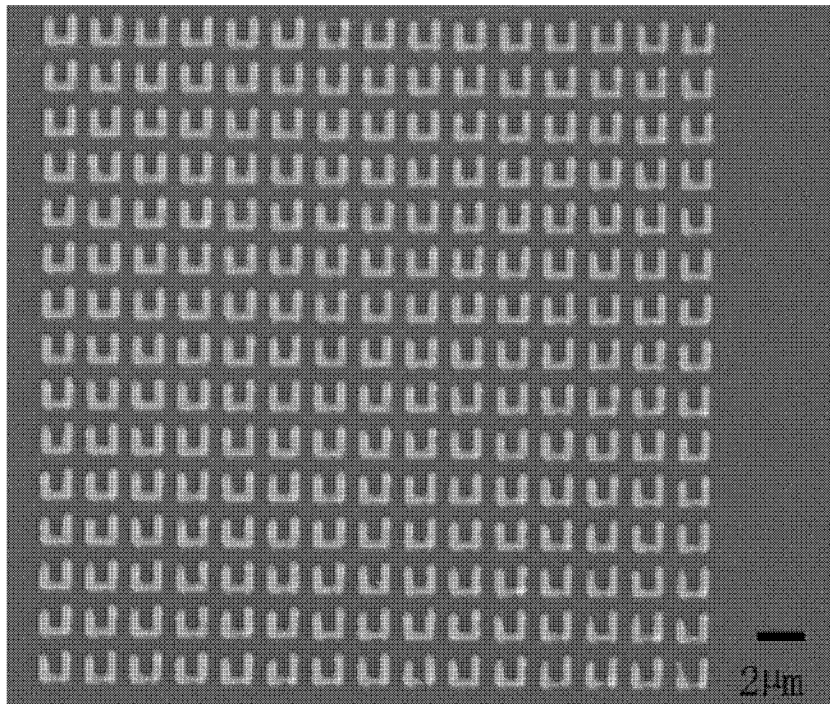


图 6