

激光诱导沉积高粘度银浆制备微结构的研究

李洪辉, 黄志刚, 杨青天, 邓宇
(广东工业大学特种能场加工实验室, 广东 广州 510006)

摘要:激光诱导向前转移是近些年来兴起的一种微加工技术,可以用来转移金属材料、生物材料和各向异性材料等。进行了利用纳秒激光诱导沉积高粘度导电银浆的实验研究,并对接收层上沉积的银浆进行观察分析,探讨了激光脉冲能量和与接收层的距离对沉积效果的影响,分析了沉积过程,沉积出连续银浆导线,并分析其导电特性。实验发现,当激光脉冲能量为 $87\ \mu\text{J}$,与接收层的距离为 $40\ \mu\text{m}$ 时,沉积点均匀稳定,直径为一百多微米。通过调节三维平台带动靶材移动,用交叉打点的方法进行沉积,可制备出连续银浆导线,导线的宽度约 $100\ \mu\text{m}$,电阻率达 $6.12 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$,与靶材的电阻率相差不大,可以用于微电路和微传感器等的制备。一维线状连续微结构的成功制备,为以后沉积二维微结构,甚至三维结构奠定了基础。

关键词:激光诱导向前转移;高粘度银浆;微结构;电阻率

中图分类号:TN249 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2017.08.004

High-viscosity silver paste deposited by laser induced forward transfer

LI Hong-hui, HUANG Zhi-gang, YANG Qing-tian, DENG Yu
(Non-traditional Manufacturing Lab, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Laser induced forward transfer (LIFT) is a micro fabrication technology arising in the recent decades, which has been successfully applied in the transfer of materials including metal, biological and anisotropic materials. An experimental research on the LIFT of high-viscosity conductive silver paste was carried out. The deposited silver paste on acceptor was observed and analyzed. And the effect of pulse energy and donor-acceptor distance on experimental results was discussed, and conduction characteristics of silver paste were analyzed. The experimental results show that when laser pulse energy and donor-acceptor distance is $87\ \mu\text{J}$ and $40\ \mu\text{m}$, respectively, the silver paste is uniform, stable and about $100\ \mu\text{m}$ in diameter. By adjusting the three-dimensional platform with moving donor and depositing alternately, a continuous line of silver paste is achieved successfully. The width of line is about $100\ \mu\text{m}$, and the resistivity is $6.12 \times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$. It is expected that the method can be applied in the fabrication of micro-circuit and micro circuits. One dimensional linear continuous micro-structure has been fabricated successfully, which lays the foundation for fabrication of two dimensional micro-structure, even three dimensional micro-structure in the next work.

Key words: laser induced forward transfer; high-viscosity silver paste; micro-structure; resistivity

1 引言

激光诱导向前转移(LIFT)早在19世纪70年代就有学者提出,经过几十年的发展,针对不同靶材,

已有相当多的研究成果。早期的研究关注于印刷行业的应用,有学者利用Nd:YAG脉冲激光和石墨靶材打印出线宽小于 $30\ \mu\text{m}$ 的图案^[1]。Nakata^[2]等研

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 11172072);国家自然科学基金项目(No. 51175091)资助。

作者简介:李洪辉(1992-),男,硕士,主要研究方向为激光诱导加工的研究。E-mail:1067600705@qq.com

通讯作者:邓宇(1986-),男,博士后,主要研究方向为激光诱导向前转移,医疗器械,生物传感器。E-mail:yu.deng@mail2.gdut.edu.cn

收稿日期:2016-11-21

究了小分子有机物的激光诱导向前转移,碳纳米管也可以用 LIFT 技术进行转移^[3-4]。Tomas^[5]等利用纳秒激光器,成功将 PEDOT:PSS 聚合物转移到硅基片上。生物材料的激光诱导向前转移也有学者进行了研究,利用皮秒脉冲激光,沉积出了 DNA 和酶等材料的微细阵列^[6]。在微细电子元器件以及微电路板制备中需要很多的导电微细结构,近年来人们越来越关注金属^[7-8]激光诱导向前转移技术。

针对固体金属靶材难以制备,不便于制备连续微细结构等问题,有学者对导电流体^[9-10]的激光诱导沉积技术进行了研究。Florian^[11]等采用精密控制的飞秒脉冲激光,以低粘度的导电银墨水为靶材,成功沉积出了近百微米宽的导线,但由于导电银墨水的粘度过低,在沉积过程中需停下来加热处理,固化墨水,这样耗时太多,而且其流动性强,导致无法制作一些精密微细结构。Tetsuji Inui^[12]等通过激光诱导向前转移技术,以高粘度的银墨水为靶材,沉积出宽 141 μm 、体积电阻率为 $1.16 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ 的导线。Munoz-Martin^[13]等研究了利用 LIFT 技术沉积高粘度的导电银浆时,在基片上沉积出不同形貌的银浆的机理,并与低粘度的流体沉积作比较。M Morales^[14]等利用 LIFT 技术沉积高粘度银浆制备太阳能电池,在硅片上沉积出金属触头。E Breckenfeld^[15]等通过激光诱导向前转移高粘度纳米银浆制造共平面波导。而国内在利用 LIFT 技术沉积高粘度流体这方面研究相对较少。

虽然国内外对导电流体的激光诱导沉积已经开展了一些研究,但对于利用纳秒激光诱导流体沉积,及控制沉积点的致密性和连续性、连续结构的导电特性鲜有研究。本文对利用纳秒激光沉积高粘度的导电银浆进行了研究,通过精确控制激光脉冲能量以及靶材与接收层之间的距离,成功实现了银浆的精密转移,沉积点均匀致密。通过移动工作平台,利用交叉沉积的方法,在玻璃基片上制备出宽度约 100 μm 的导线,电阻率可达 $6.12 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$,接近靶材自身的电阻率,有望应用于微电路和微传感器等的制备,证实了 LIFT 技术在微制造领域的良好发展前景。

2 实验材料及方法

实验采用的靶材是 3310 补线银浆,电阻率是 $6.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$,粘度是 20~30 ps。接收层采用透光率较高的石英玻璃,尺寸为 25 mm×25 mm×1 mm,接收层采用的是光学玻璃片。利用旋涂仪将导电银浆涂于超声清洗过的石英玻璃上,旋涂仪的工作参

数是:先在 1500 r/min 转速下工作 10 s,后于 6000 r/min 转速下工作 10 s。实验的实现方式如图 1 所示,激光束穿过凸透镜聚焦于靶材(银浆)与透明约束层(石英玻璃)的交界面,诱导产生的冲击力将银浆沉积于接收层上。样品安装在三维微细工作平台上,可精密调整工件位置,靶材与接收层之间的距离。工作台的控制精度为 10 μm 。

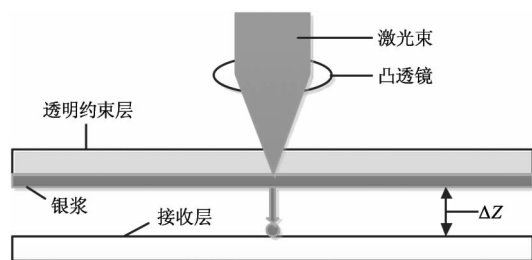


图 1 激光诱导向前转移实验方法示意图

Fig. 1 Scheme of laser induced forward transfer

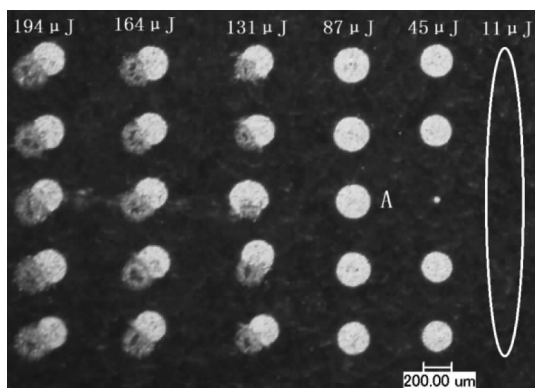
采用 YAG 固体激光器(北京镭宝光电技术有限公司 DAWA 200),激光波长为 532 nm,重复频率为 1~10 Hz,脉宽为 5~7 ns,可进行单脉冲控制。聚焦前激光光束直径为 7 mm。经凸透镜汇聚后的焦点光斑直径为 50 μm ,通过调整输入电压和衰减器,脉冲能量可达微焦级。采用超景深三维显微系统(VHX-600E)对实验样品进行观察,放大倍数为 $20 \times \sim 3000 \times$ 。

3 实验结果与讨论

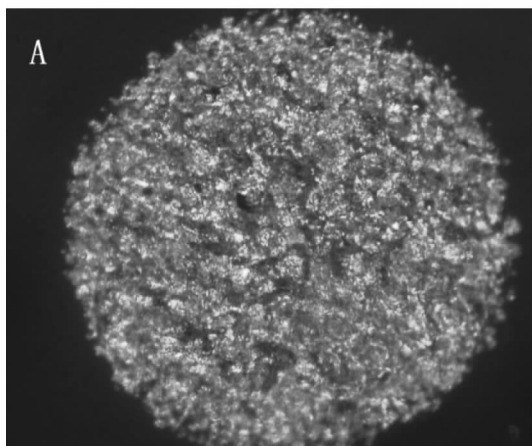
3.1 激光脉冲能量对沉积效果的影响

图 2(a)显示的是不同激光脉冲能量得到的沉积点,从左至右,每一列所用的能量依次为 194 μJ 、164 μJ 、131 μJ 、87 μJ 、45 μJ 、11 μJ 。当激光脉冲能量大于 87 μJ 时,沉积在接收层上的银浆为散开状的银浆,而且随着能量的增大,散开的银浆范围也增大,另外在散开状的银浆右上角还有一个聚集的银浆点;当激光脉冲能量为 11 μJ 时,接收层上对应位置没发现沉积有银浆,即白色椭圆区域;当激光脉冲能量为 87 μJ 时,沉积在接收层上的银浆聚集成一个圆点,沉积材料分布致密、均匀,如图 2(b)所示。沉积点尺寸稳定,可重复性高,直径为 200 μm 左右。

沉积银浆点的直径随激光脉冲能量的变化曲线如图 3 所示,随着激光能量的增大,沉积点的尺寸也逐渐增大,能量在 45 μJ 时,沉积点尺寸最小,但由于其形貌不稳定,而在 87 μJ 时,沉积点形貌稳定,且尺寸也较小,于是在接下来的实验中激光脉冲能量取 87 μJ 。



(a) 不同能量下的沉积点形貌



(b) 87 μJ时单个沉积点的显微形貌

图2 激光脉冲能量对沉积结果的影响

Fig. 2 The effect of laser pulse energy on depositions

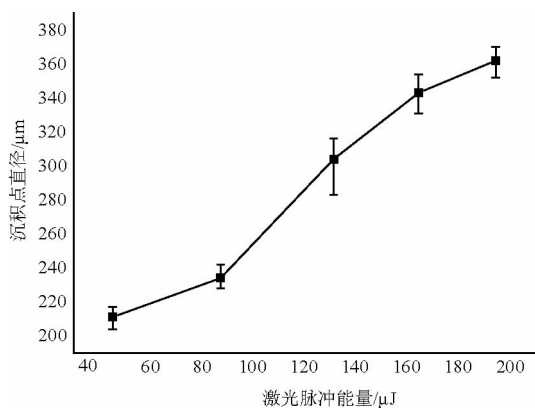


图3 沉积银浆点直径随激光脉冲能量的变化

Fig. 3 Variation of deposition diameter with laser pulse energy

3.2 靶材与接收层距离对沉积效果的影响

由于靶材是高粘度的银浆,使得在控制靶材与接收层的距离时, ΔZ 一旦小于 $30\ \mu\text{m}$,银浆可能会与接收层粘在一起,而三维移动平台的精度为 $10\ \mu\text{m}$,所以采用的最小距离为 $40\ \mu\text{m}$ 。如图4所示的沉积结果,从左至右,距离依次为 $40\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$,激光脉冲能量均为 $87\ \mu\text{J}$ 。当距离为 $40\ \mu\text{m}$ 时,沉积下来的银浆均匀、稳定,聚集成一个圆点,可重复性高。当距离大于 $40\ \mu\text{m}$ 后,沉积下来的银浆虽然尺

寸变小,但不再是一个聚集的银浆圆点,分布不均匀,在中心处的银浆偏少,周围的银浆则呈分散状,在沉积连续多个点的时候不利于串联成一条线。

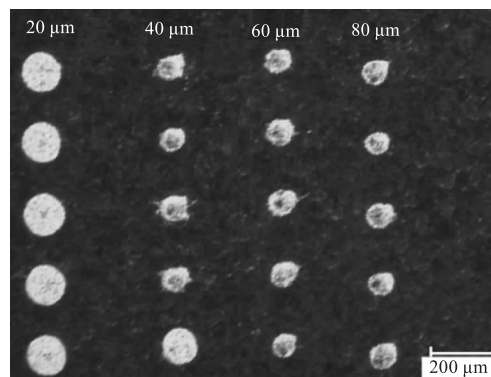


图4 不同接收层距离下的沉积结果

Fig. 4 Depositions under different donor-acceptor distance

3.3 高粘度银浆的沉积机理分析

根据实验结果,对高粘度流体的沉积机理进行了分析。银浆溶剂在激光辐照下会发生气化,形成气泡,而气泡内的压力将推动银浆沉积于接收层。当激光脉冲能量较大时(比如本实验中 $\geq 131\ \mu\text{J}$),气泡的压力会很大,在往下推银浆时,会将银浆冲散开沉积于接收层上,如图5(a)所示。而且能量越大,汽化的溶剂就越多,气泡内的压力也就越大,接收层上沉积的银浆分散范围会越广。由于激光光斑能量分布的不均匀,或者试样安装的不平衡,也可能造成银浆喷散的不平衡,使沉积点偏离正圆的形状。当激光脉冲能量恰当时(比如本实验中 $45 \sim 87\ \mu\text{J}$),激光诱导产生的气泡压力刚好可以将银浆推在接收层上,在表面张力的作用下,沉积在接收层上的银浆会聚集在一起,形成一个均匀的圆点,如图5(b)所示。当激光能量过低(比如本实验中的 $11\ \mu\text{J}$),由于汽化的溶剂较少,诱导产生的气泡压力将不足以将银浆沉积在接收层上,如图5(c)所示。

当靶材与接收层之间的距离较小,银浆在被冲散之前,可以到达接收层,从而更容易聚集成一个均匀的圆点。随着距离的增大,银浆在沉积过程中,受到气泡压力和表面张力的作用下变得稀薄,导致中心处银浆偏少,且形状易受流体扰动的影响,规整度难以保证,如图5(d)所示。

通过上文的分析,在流体靶材的向前沉积过程中,激光诱导气泡的动力学以及流体的多相动力学行为,都将对沉积的精度、均匀性和致密性产生重要影响。要想达到较好的沉积效果,需要对激光参数、流体性能以及接收层的位置进行适当的调整。

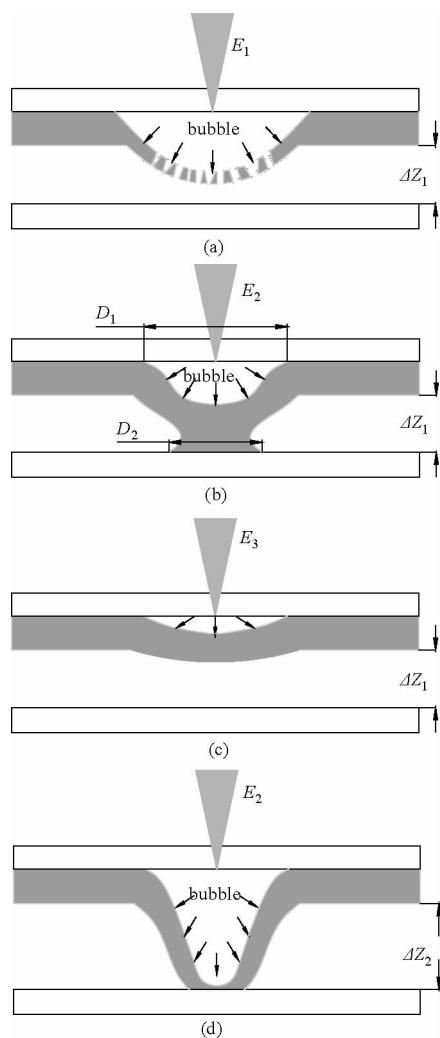


图 5 激光诱导沉积原理示意图,脉冲能量

 $E_1 > E_2 > E_3$, 接收层距离 $\Delta Z_1 < \Delta Z_2$

Fig. 5 Scheme of laser induced forward transfer, laser pulse energy $E_1 > E_2 > E_3$, donor-acceptor distance $\Delta Z_1 < \Delta Z_2$

4 银浆导线的沉积

通过调节移动平台重复打点的方法,进行了连续导线的沉积实验。根据单点实验结果,将激光脉冲能量调成 $87 \mu\text{J}$,靶材与接收层之间的距离设置为 $40 \mu\text{m}$ 。每隔 $500 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 沉积一次,得到的沉积图案分别如图 6 所示。当间隔为 $500 \mu\text{m}$ 和 $200 \mu\text{m}$ 时,沉积银浆均匀一致,可重复性高,直径小于 $200 \mu\text{m}$;而当间隔为 $100 \mu\text{m}$ 时,沉积的银浆点没有连在一起,不能串联成一条导线,虽然奇数点处的银浆聚集成一个圆点,但偶数点处鲜有银浆。这是因为靶材被激光影响范围 D_1 大于沉积在接收层上的银浆面积 D_2 (见图 5(b)),即诱导产生的气泡比沉积点的面积大,这样当奇数点处靶材被激光冲击过后,伴随着偶数点处的靶材也冲击下来,偶数点处再次进行沉积时,只有些许靶材被冲击下来。

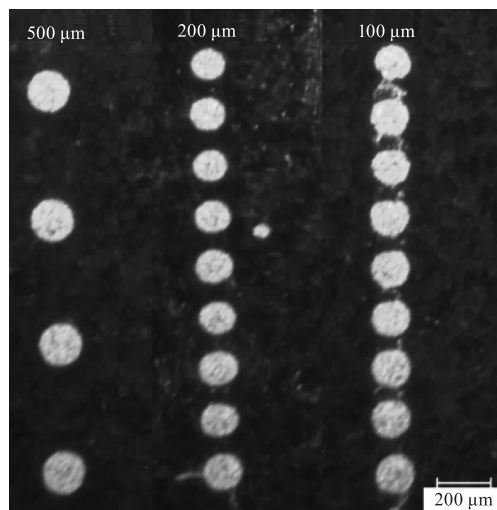


图 6 不同移动间隔下的沉积结果

Fig. 6 Depositions under different intervals between adjacent dots

为了解决这种问题,采取一种新的方法进行激光诱导沉积,如图 7(a)所示,白色点为奇数点,黑色点为偶数点。先沿 Y 轴方向按 $200 \mu\text{m}$ 的间隔沉积奇数点的银浆,奇数点沉积完后,将靶材往 X 轴正方向移动 $500 \mu\text{m}$, Y 轴方向移动 $100 \mu\text{m}$,接收层保持位置不变,然后再沉积偶数点的银浆,间隔仍然是 $200 \mu\text{m}$ 。通过这种方法,奇数点银浆和偶数点银浆能够重叠在一起,沉积出一条连续的银浆导线,如图 7(b)所示。沉积出的银浆导线宽度约 $100 \mu\text{m}$,连续性好,看不出奇数与偶数位置银浆的连接点。而且,沉积的银浆导线致密均匀,周围没有浆体杂质,可以用来制备高精度和致密的微细结构。一维线状连续微结构的成功制备,也为以后沉积二维微结构,甚至三维结构奠定了基础。

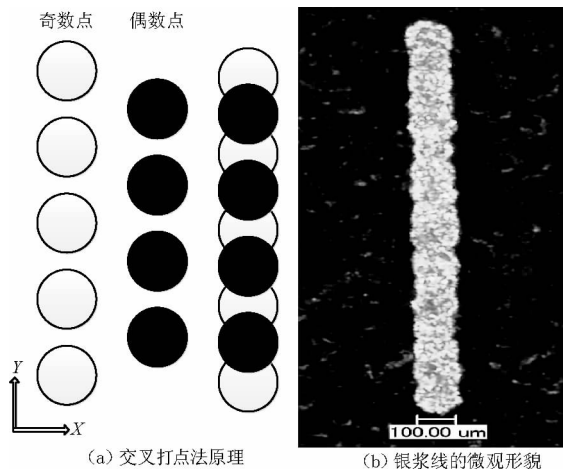


图 7 连续银浆线的沉积

Fig. 7 Continuous paste line deposited

将沉积有一条银浆导线的接收层(玻璃)放置在恒温箱里,经 150°C 加热 0.5 h ,用 3M 胶带粘在

银浆导线表面,轻压后再撕开,几乎没有银浆掉下来,表明银浆导线的结合强度高。并且测量其电阻率为 $6.12 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$,与纯银的电阻率相差不大,证实了用激光诱导向前转移技术沉积高粘度的导电银浆的过程中,银浆的导电特性并没有受到很大影响,证实了激光诱导向前转移技术在微电子制造领域的应用前景。

5 结 论

本文对高粘度的导电银浆的激光诱导沉积过程进行了一系列研究,分析了激光脉冲能量和接收层之间距离对沉积效果的影响。通过调整这两种参数可以沉积出均匀、致密的银浆点,直径达到 100 多微米。根据实验结果,对流体靶材的沉积机理进行了分析,发现激光诱导气泡动力学以及靶材流体动力学也是影响沉积效果的主要因素。在单点实验的基础上,探索了 LIFT 技术沉积连续银浆导线的方法,通过调节三维移动平台,利用交叉打点的方法,可沉积出比较均匀的连续导线。对导线进行热处理后测量得宽度约 $100 \mu\text{m}$,电阻率可达 $6.12 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$,接近于靶材自身的电阻率,证实了沉积的银浆导线的导电性能没有受到很大影响,有望应用于微电路和微传感器等的制备。

参考文献:

- [1] Levene M L, Scott R D, Stryj B W. Material transfer recording[J]. *Applied Optics*, 1970, 9(10): 2260 – 2265.
- [2] Nakata Y, Okada T, Maeda M. Transfer of Laser Dye by Laser-Induced Forward Transfer[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41(41): L839 – L841.
- [3] Changjian S K, Ho J R, Cheng J W J, et al. Fabrication of carbon nanotube field emission cathodes in patterns by a laser transfer method[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(5): 1184 – 1187.
- [4] Boutopoulos C, Pandis C, Giannakopoulos K, et al. Polymer/carbon nanotube composite patterns via laser induced forward transfer[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(4): 041104 – 041104 – 3.
- [5] Alloncle A P, Delaporte P, Sentis M. Experimental investigations of laser-induced forward transfer process of organic thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 1206 – 1210.
- [6] Zergioti I, Karaiskou A, Papazoglou D G, et al. Time resolved schlieren study of sub-pecosecond and nanosecond laser transfer of biomaterials[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 247(1 – 4): 584 – 589.
- [7] Veiko V P, Shakhno E A, Smirnov V N, et al. Laser-induced film deposition by LIFT: Physical mechanisms and applications[J]. *Laser & Particle Beams*, 2006, 24(2): 203 – 209.
- [8] Claeysens F, Klini A, Mourka A, et al. Laser patterning of Zn for ZnO nanostructure growth: Comparison between laser induced forward transfer in air and in vacuum[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(24 SPEC. ISS.): 8529 – 8533.
- [9] Piqué A, Kim H, Auyeung R C Y, et al. Laser forward transfer of functional materials for Digital Fabrication of Microelectronics[J]. *Journal of Imaging Science & Technology*, 2013, 57(4): 1 – 8.
- [10] Mathews S A, Charipar N A, Auyeung R C, et al. Laser forward transfer of solder paste for microelectronics fabrication[J]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2015, 9351: 93510Y – 93510Y – 9.
- [11] Florian C, Caballero-Lucas F, Fernández-Pradas J M, et al. Conductive silver ink printing through the laser-induced forward transfer technique[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 336: 304 – 308.
- [12] Inui T. Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver precursor ink for non-contact printed electronics[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(95): 77942 – 77947.
- [13] Munoz-Martin D, Brasz C F, Chen Y, et al. Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver pastes[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 389 – 396.
- [14] Morales M, Chen Y, Munoz-Martin D, et al. High volume transfer of high viscosity silver pastes using laser direct-write processing for screen printing of c-Si cells[J]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2015, 9351: 93510B – 93510B – 7.
- [15] Breckenfeld E, Kim H, Auyeung R C Y, et al. Laser-induced forward transfer of silver nanopaste for microwave interconnects[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 254 – 261.