



Research
Precision Engineering—Review

超短脉冲激光制造及表面加工微米器件

于泳超^a, 白石^b, 王树同^c, 胡安明^{a,b,*}

^a Department of Mechanical, Aerospace and Biomedical Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

^b Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

^c College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2018

Revised 21 August 2018

Accepted 25 October 2018

Available online 1 November 2018

关键词

超短脉冲激光加工

微米器件

超级电容器

电子舌

表面增强拉曼光谱

摘要

超短脉冲激光在材料加工方面具有独特的优势。其对焦点之外区域的热影响效应非常有限,使超短脉冲激光可被应用于微米甚至纳米尺寸的精密加工。另外,非线性多光子效应使超短脉冲激光可以加工多种透明材料,包括玻璃以及透明高分子材料。基于这些特点,我们利用激光直写技术在高分子衬底上成功制造出了具有三维(3D)结构的高性能微型超级电容器(MSC),在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下表现出 $42.6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的峰值比电容。同时,也制造出了可用于探测多种“味道”的柔性传感器阵列。对传感器电极表面进行了不同的处理,如镀金、沉降氧化石墨烯(rGO)以及沉积聚苯胺(PANI)。通过对采集的数据进行主成分分析(PCA),这一传感器阵列可以成功地检测出样品内的不同物质。另外,在3D结构玻璃微流体通道内由全飞秒激光加工出了具有2D周期性结构的纳米金属表面,可用于实时表面增强拉曼散射(SERS)的检测。全飞秒激光加工过程包括激光烧蚀、激光还原和激光诱导表面纳米工程。这些工作证明了超短脉冲激光在表面精密加工中的巨大潜力。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

超高速激光脉冲小于纳秒级别, Srinivasan等[1]、Küper和Stuke[2]于1987年首次报道将其应用于材料表面加工。该研究表明,使用飞秒紫外准分子激光器,可以在不形成热影响区的情况下对聚甲基丙烯酸甲酯进行烧蚀。相比于纳秒激光,超短激光的烧蚀阈值明显降低。超短激光加工的一个重要特点是加工周围区域有限的热扩散[3,4],这一特点使得超短激光可以在不同的材料上进行高分辨加工,如生物组织、半导体材料以及绝缘体材料等[5]。在超短脉冲作用中,根据不同材料对电子的束缚力的差异,通常情况下,电子与晶格的热耦合发

生在1~100 ps之间。光子作用在媒介物的时长约为几百飞秒,这个时间尺度不足以对晶格产生作用,因而电子-晶格散射产生的能量传输发生在激光脉冲之后[6,7]。因此,飞秒激光对于焦点之外的材料,其热影响是十分有限的。这也是飞秒激光用于高精度加工的一大特性[8]。在理想状态下,超短激光对材料的激发只发生在焦点,但如果激光脉冲长度为几皮秒或者更长时间,那么对于焦点之外的热扩散效应是不可避免的。

非线性的多光子效应是超短脉冲激光加工中的另一个重要特点。具有较高峰值强度的激光光束在聚焦之后会很大程度地提高触发多光子效应的概率,该概率可以用一个峰值强度的幂函数表示 [9,10]。由超短脉冲

* Corresponding author.

E-mail address: ahu3@utk.edu (A. Hu).

激光所引发的局部非线性多光子效应可以突破光衍射的极限，从而可以应用于超高精度加工。非线性多光子效应诱导的增强吸收效应可以对透明材料进行加工[5,7,11-13]。这一效应不仅保障了超短脉冲激光对物质表面的加工，同时也可用于透明物体，如玻璃和透明高分子材料的内部加工。本文对3个研究课题进行了深入的探讨：激光直写高分子基底材料在能源和传感方面的应用；基于飞秒激光直写技术制造柔性多味觉探测智能传感器阵列；以及全飞秒激光加工微流体表面增强拉曼散射（SERS）芯片。

2. 激光直写高分子基底材料在能源和传感方面的应用

2.1. 3D 激光直写制备高性能 MSC

自20世纪80年代，对激光烧蚀高分子材料的研究就已经开展[14]。从此涌现出越来越多的报道，尤其是在光学领域的应用[15-19]。2014年，Lin等[14]报道了利用激光烧蚀商用聚酰亚胺（PI）材料用以制备激光诱导石墨烯（LIG）结构。聚酰亚胺材料中的C—O、C=O和N—C键在激光辐照下很容易发生断裂，并再重组形成多孔石墨烯结构。在该研究中报道了叉指型LIG MSC在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的充放电速度下具有 $4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的比电容。LIG具有大的比表面积，同时这种多孔结构又保持了良好的导电率。因此，利用激光直写高分子材料成为了一种有效的制备柔性电子器件的方法，如柔性传感、医疗器件、通信设备、光学器件以及能源存储器件等[18,20-27]。In等[24]报道了利用飞秒激光在PI基底材料上诱导多孔碳结构，并制备了约 $800 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ （在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度下）的柔性超级电容器。Li等[28]利用激光直接技术结合还原氧化石墨烯（rGo）与金（Au）纳米颗粒掺杂制造出了MSC，其比电容表现为 $0.46 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 并且拥有 $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高速充放电性能。Cai等[26]利用 405 nm 的半导体激光辐照PI基底制备超级电容器碳电极（CE）。该超级电容器表现出 $31.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ （在 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下）的高比电容，这是由于激光直写过程中形成了分层多孔电极结构。

Wang等[29]报道了一种新型的制造工艺，采用3D激光直接写入技术在PI衬底上通过自下向上的工艺制造多层MSC。图1（a）为3层（3L）超级电容器横截面的扫描电镜（SEM）图像。为了实现稳定的互连，总厚度为 $140 \mu\text{m}$ 的3L-MSC保持部分层间的重叠。首先，飞

秒激光经过 $50\times$ 物镜聚焦到PI表面以下 $80 \mu\text{m}$ 处诱导碳化底层部分；再将聚焦激光上移到距离PI表面 $65 \mu\text{m}$ 处完成中间碳化层的直写；最后将聚焦激光调整到PI的表面实现表面层碳化。当激光直写完成后，对碳化电极进行等离子体清洗处理 5 min ，使其润湿性由疏水性变为亲水性，这一过程使电解液与CE之间的接触面积增大，有助于电解液有效地渗透到多孔碳电极内部。随后，将聚乙烯醇-硫酸（PVA- H_2SO_4 ）电解液滴加到电极上，再放置 12 h 使电解液充分润湿3L-MSC然后完全干燥，最后再进行电容器性能的测量。图1（b）为通过恒流充放电（GCD）曲线在不同电流密度下计算的一层（1L）、两层（2L）、三层（3L）MSC的比电容。值得注意的是，3L-MSC表现出的比电容高达 $42.6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ （在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下），这远高于2L-MSC的容量，以及其他文献的报道[14,24,26]。这一成果一方面是由于多层直写增加了电极的厚度，另一方面是由于氮（N）原子部分取代了石墨烯框架中的碳（C）原子而提高了比电容的结果。

为了提高MSC的工作电压和电流，我们采用激光直写技术制作了串并联组合的MSC。图1（b）中底部插图显示为不同串并连接方式的MSC的实物照片，显示不同的MSC以并联、串联或组合连接方式被直写在单个PI衬底上。图1（c）显示了不同连接的MSC在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的循环伏安法曲线。与单个MSC相比，两个并联的MSC具有约双倍的输出电流（红色曲线）；两个串联的MSC将电压窗口从 1 V 提升到 2 V （蓝色曲线），而输出电流下降到单个MSC的一半； 2×4 混合连接MSC既可提升操作电压又可提升输出电流（绿色曲线）。这表明，将MSC按照不同的串并联方式连接可以满足不同工作电压和电流的需求。由于碳基MSC具有优良的性能，因此飞秒激光直写技术可以作为一种高效、先进的片上储能器件制造技术。此外，3D激光直写技术已经发展到不仅可以制作多层超级电容器，也可以制备场效应晶体管[30,31]。这对生物传感器和功率应用具有重要意义，这些研究拓展了3D激光直写技术的应用前景。

2.2. 基于飞秒激光直写技术制造柔性多味觉探测智能传感器阵列

生物传感器是激光诱导多孔石墨烯的另一个代表性应用[21,32]。生物纳米传感技术在生物医学诊断[33]、环境污染检测[21,34]以及温度[35]和湿度等物理指标的检测上取得了发展[36-39]。这些传感器在通常情况下都

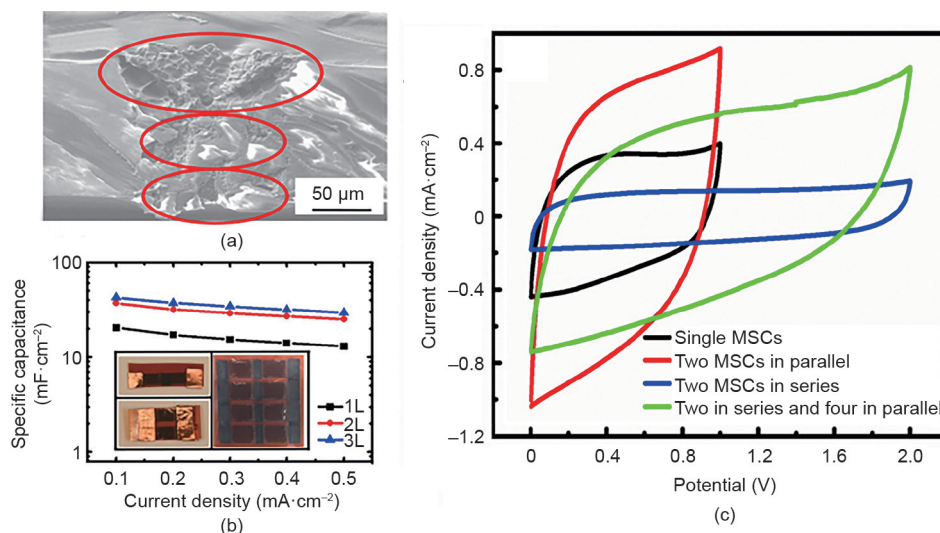


图1. (a) 3L电极的横截面; (b) 根据GCD曲线计算的比电容与放电电流密度的关系。插图为不同串并连接方式的MSC的实物照片; (c) 4种串并联MSC在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的循环伏安曲线 (转载自参考文献[29])。

具有只能对单一目标进行检测这一弊端。而多孔石墨烯有优越的比表面积, 经过适配子的功能化可用于特定目标的检测。但是如果没有适配子的包裹, 这一类传感器的选择性非常有限。

“电子鼻”(electronic nose)这一概念由Persaud和Dodd[40]于1982年首次提出。在该报道中作者使用模式识别的方法(pattern recognition method)模拟和分析了由化学传感器阵列接受到的信号[40]。“电子舌”(electronic tongue)这一名词于1985年被Otto和Thomas[41]提出, 他们报道了基于多个传感器组成的液体检测系统。这一类传感器阵列检测系统在2000年年初取得了突破性进展, 多种检测手段得到了研究并发展, 如光学和酶包裹检测[42–44], 但电化学和伏安法检测依旧是最为主要的检测手段[45]。

近年来利用传感器阵列检测多种物质的研究取得了可喜的结果。Facure等[46]报道了新型的“电子舌”检测系统, 并将其应用于有机磷杀虫剂的检测。其检测系统使用了金电极作为检测单元的基底材料, 并在金表面分别沉淀了rGO和Au纳米颗粒。该系统成功检测出了浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫线磷(cadusafos)和马拉松磷(malation)。Zhao等[47]发表了用于检测挥发有机磷(VOC)的传感器阵列检测系统。每一类VOC被 N_2 气体携带并充气至一个密闭容器内进行检测, VOC的浓度由VOC与 N_2 气体的气压比例所控制。在这个实验中共有7种气体被作为检测目标, 分别是: 乙醇(ethanol)、异丙醇[isopropyl alcohol (IPA)]、丙酮(acetone)、甲烷(methanol)、乙烷(hexane)、环己烷(cyclohexane)以

及庚烷(heptane)。 P/P_0 气体浓度范围被设定在0.1~0.8, 其中 P 代表气体分压, P_0 代表VOC在室温标准大气压下的气压值。值得注意的是, 这一类传感器均是由超净间技术所制造, 其制作工艺远比激光直写技术复杂。

本文报道了一项最新研究成果, 即基于飞秒激光直写技术制造了柔性多味觉探测智能传感器阵列[48]。我们将波长为1030 nm的飞秒激光聚焦在PI衬底表面对PI进行碳化, 由一个数控3D平台来控制其碳化轨迹, 从而可以制造出不同样式的碳基底电极。在这次实验中, 激光功率为600 mW, 直写速度为 $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。图2(a)展示了用激光直写技术所制造出的单个碳基底检测单元。图2(b)展示的是由6个检测单元所组成的传感器阵列。通过整合来自不同传感器的检测信号, 该传感器阵列可以有效提高整体的横向灵敏度, 即可以在不对传感器表面进行具有针对性的化学/生物包裹处理的前提下, 有效地检测出某一类特定的检测目标[49]。为了提高传感器阵列的选择性与灵敏性, 在理想状况下, 每一个检测单元对同一个检测目标都应反馈不同的检测信号, 且其差异值越大越好。为了实现这一目的, 我们对每一个检测单元都进行了不同的表面处理。

我们针对6个检测单元进行了不同的表面处理得到了6个不同的电极: 激光直写的碳电极(CE)、进一步镀金碳电极(GCE)、沉降rGO的碳电极(rGO-CE)、沉降rGO的镀金碳电极(rGO-GCE)、沉积聚苯胺的碳电极(PANI-CE)以及沉积聚苯胺的镀金碳电极(PANI-GCE)。图3(a)~(f)展示了各类电极表面的SEM照片。

如图4所展示的, 经过主成分分析(principal com-

ponent analysis, PCA), 不同数据点在图中被分类或者被合并成为不同的数据群。同时根据不同的检测目标浓度, 数据点的分布与浓度形成了一定的线性关系。在图4中, 氯化钠 (NaCl) 样品的数据点多集中在左侧, 随着浓度的降低, 数据点逐渐向右下方移动。食醋的检测

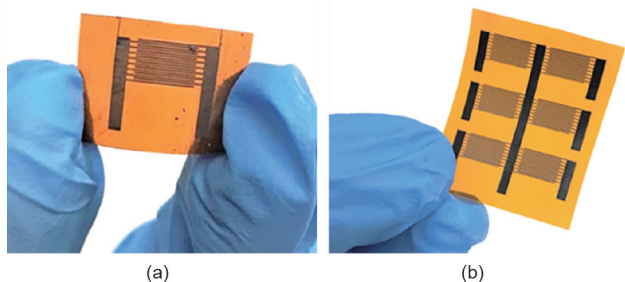


图2. 由激光直写技术加工的 (a) 碳电极检测单元; (b) 传感器阵列 (转载自参考文献[48])。

结果显示, 随着浓度的降低 (从100%~1%), 数据点逐渐向其右上方移动, 并形成了线性关系。同样的现象在蔗糖的检测结果中也能够得到相同的结果, 其数据点主要分布在图中的右侧, 且随着浓度的降低, 数据点的位置向上方以线性关系移动。这个PCA的结果图显示, 该传感器阵列可以对不同的目标进行检测, 本实验我们采用了NaCl、食醋以及蔗糖作为目标物。通过对数据点的分组和分析, 并在图中标记出相应的点位, 用同一个传感器可以成功地检测并区分出不同的目标样品。

3. 用全飞秒激光加工微流体表面增强拉曼散射 (SERS) 芯片

SERS在探测吸附于纳米尺寸金属结构上的超低

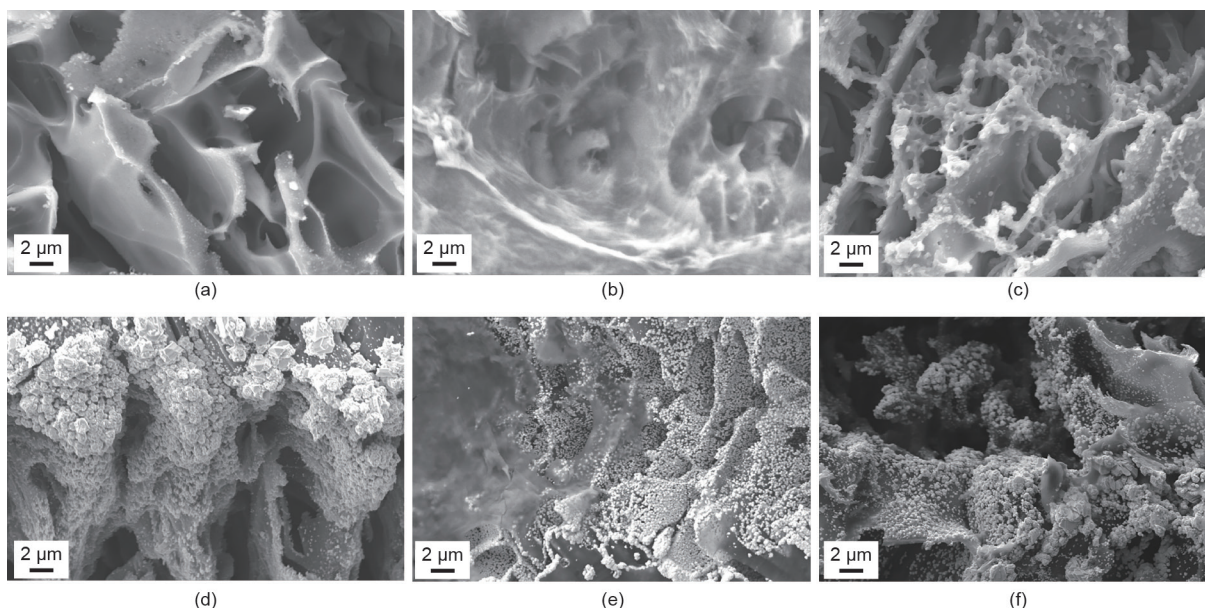


图3. 电极表面的SEM照片: (a) CE; (b) rGO-CE; (c) PANI-CE; (d) GCE (e) rGO-GCE; (f) PANI-GCE (转载自参考文献[48])。

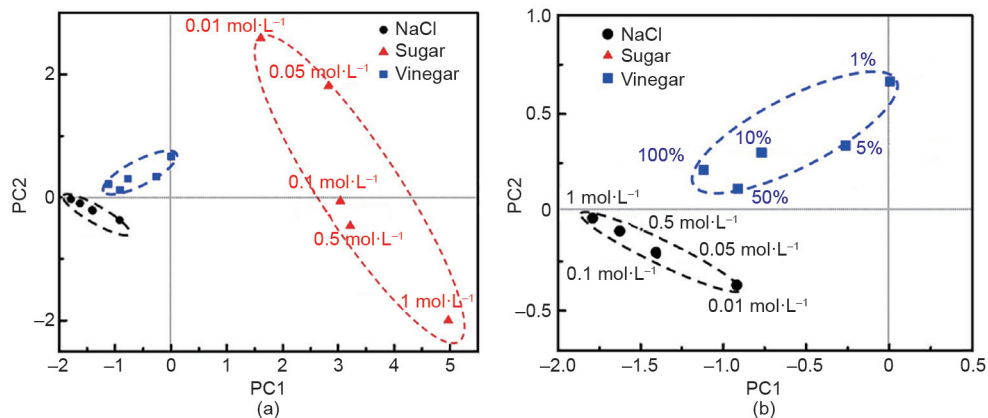


图4. 不同检测目标的主成分因子分布, PC1与PC2分别表示了数据点的主要与次要方向性分布 (转载自参考文献[48])。

浓度的物质具有极高的本领, 目前已被应用在材料学[50-52]、化学[53,54]、生物学[55,56]和环境物质的分析中[57,58]。这一由于粗糙金属表面分子吸附而导致的拉曼散射增强[59]主要来源于局域表面等离子体共振(LSPR)现象[60], 而LSPR是由于金属电子的震荡而激发的近场光学强度的急剧增加造成的[61]。实验结果表明, 增强因子通常处于 $10^6\sim 10^8$ 范围内[62]。SERS基底的电场增强效果也会受到金属纳米结构表面形貌的影响, 包括形状、尺寸和轮廓[50,61,63]。2016年, Lin等[64]报道了一种由Au纳米颗粒包裹六边形硅纳米棒的SERS系统, 该SERS系统对罗丹明6G(R6G)分子的增强因子为 1×10^7 且标准偏差为3.9%~7.2%。该研究通过引入飞秒激光和金属间的作用, 能够加工出更高灵敏度的等离子体器件并应用于SERS分析。2014年, Yang等[65]报道了将具有微沟槽的硅基底用于SERS的应用, 这些沟槽直接由激光刻蚀构造。通过沉积银(Ag)膜后, 该SERS芯片在532 nm激光激发展现出的增强因子为 5.5×10^6 。最近, Bai等[66]发展了一种增强因子为 1×10^8 且相对标准偏差为8.8%的SERS器件, 该SERS芯片是通过全飞秒激光在玻璃基底上加工的微米和纳米结构, 其中并未使用微流体通道制备的黏合连接技术。

众所周知, 在密闭空间内加工可控3D金属纳米结构(高度 $>1\ \mu\text{m}$)是非常具有挑战性的, 这是由于纳米结构必须产生在所期望加工区域内且能够可控生长。在Bai等[66]最近报道的方法中, 他们通过激光诱导周期性表面条纹(LIPSS)技术产生具有线性图案的结构, 实现了纳米结构的可控加工。通常, LIPSS的取向垂直于激光的偏振方向, 将激光的偏振方向转动 90° 后, 诱导具有正交方式的LIPSS能够产生准规则纳米棒阵列, 通过这一全飞秒激光加工设计, 可实现高灵敏度的SERS芯片制造。结合微流体芯片技术能够实现实时SERS在线监控[56]。

加工过程主要分为3步: 第一步, 通过飞秒激光直写和激光辅助化学刻蚀在玻璃基底中制备微流体; 第二步, 在微流体内部激光选区金属化铜(Cu)-银(Ag)层; 第三步, 通过飞秒激光诱导周期性表面条纹产生2D周期性结构。图5说明了这3步全飞秒激光加工过程[66]。

图6给出了SERS芯片中微米结构的详细信息[66]。图6(a)为飞秒激光辅助化学刻蚀(FLAE)法在玻璃内制备的微流体形貌图。用于直写和刻蚀3D玻璃微流道的飞秒激光的脉宽为457 fs, 中心波长为1045 nm, 重频为100 kHz。激光功率和扫描速度分别为25 mW和

$1.5\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。通过对玻璃基底进行热烧结可以得到非常光滑的表面。图6(b)显示了飞秒激光在水中玻璃微流道内壁进行修饰后的形貌。激光辐照时的功率为80 mW。从图中被刻蚀的区域可以清楚看到锯齿状的沟槽, 被刻蚀区域的面积为 $30\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$, 线宽为 $5\ \mu\text{m}$, 表面粗糙度增加到 $0.3\ \mu\text{m}$ 。被用来制备SERS结构的铜银薄膜通过无电镀铜和置换镀银的方式沉积到刻蚀区域, 而这种Cu-Ag微米结构非常适合用于制备SERS增强基底。图6(c)为沉积铜银薄膜后的表面形貌SEM图。薄膜厚度大约600 nm, 且形成粒径为 $6\sim 10\ \mu\text{m}$ 的颗粒。为了降低薄膜的表面粗糙度, 将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加到镀液中, 将粗糙度降低到400 nm左右。

图7为由飞秒激光制备的周期性金属纳米结构高分辨SEM图。当激光功率低于20 mW时无法产生纳米结构, 当激光功率增加到30 mW之后将有周期为250 nm的纳米栅状结构产生, 如图7(a)所示。但是当激光功率超过50 mW后, 将不再产生高空间频率周期性表面结构(HSFL), 而是在薄膜表面出现大量因激光刻蚀产生的金属碎屑[图7(b)]。通过一系列激光加工对比实验发现, 30 mW是较优加工功率。与此同时, 对激光扫描速度也进行了实验测试。在较低的扫描速度($0.25\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)下, 会形成清晰的HSFL结构; 而过高的扫描速度将会使激光刻蚀产生的颗粒粒径分部范围更广。最终, 选择了 $1.5\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度和30 mW的激光功率作为加工纳米结构的参数。图7(d)清晰地展示了2D纳米点阵列结构, 每个纳米点的宽度为200 nm, 高度为250 nm。这一结构由前述的飞秒激光纳米加工技术产生。

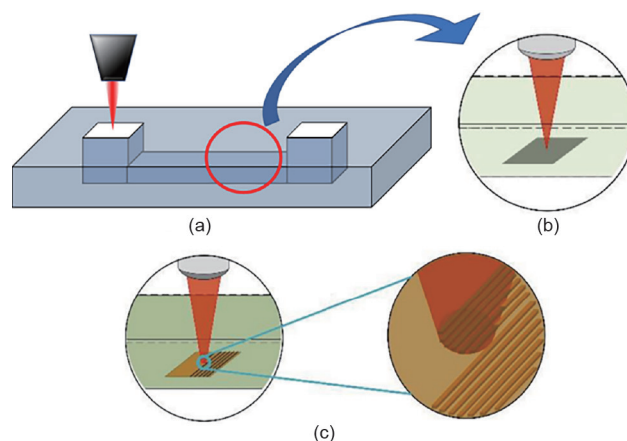


图5. 全飞秒激光加工3D微流体SERS芯片过程。(a) 飞秒激光辅助刻蚀; (b) 飞秒激光选区金属化; (c) 激光诱导周期性表面结构(转载自参考文献[66])。

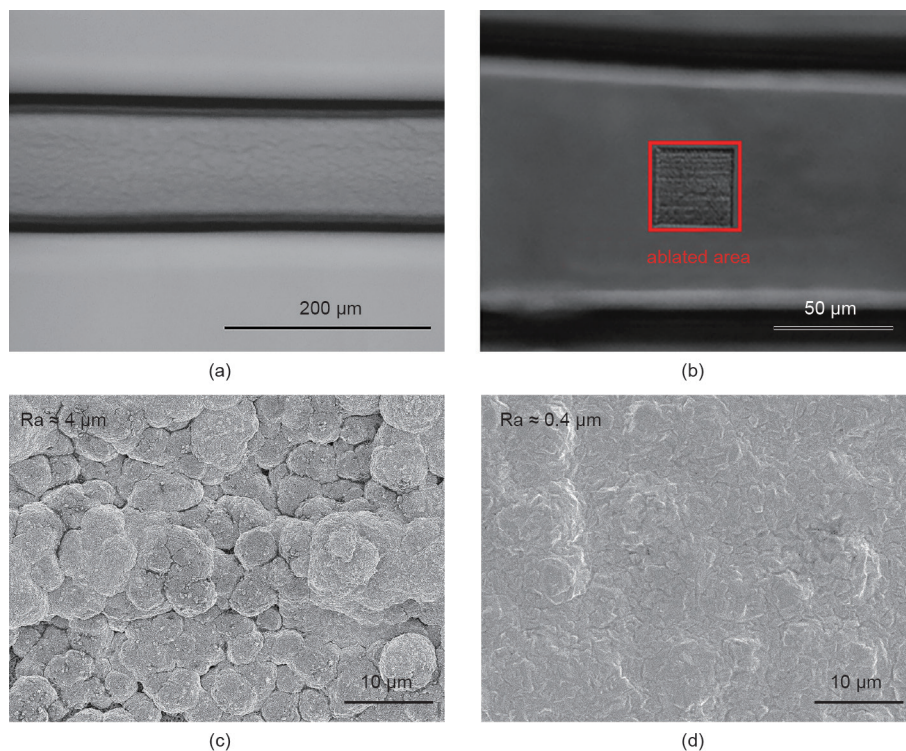


图6. 光学显微图片:(a) 玻璃基底内部微通道;(b) 玻璃微通道底部激光刻蚀区域。Cu膜表面形貌的SEM图:(c) 未添加聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); (d) 添加PVP后 (转载自参考文献[66])。

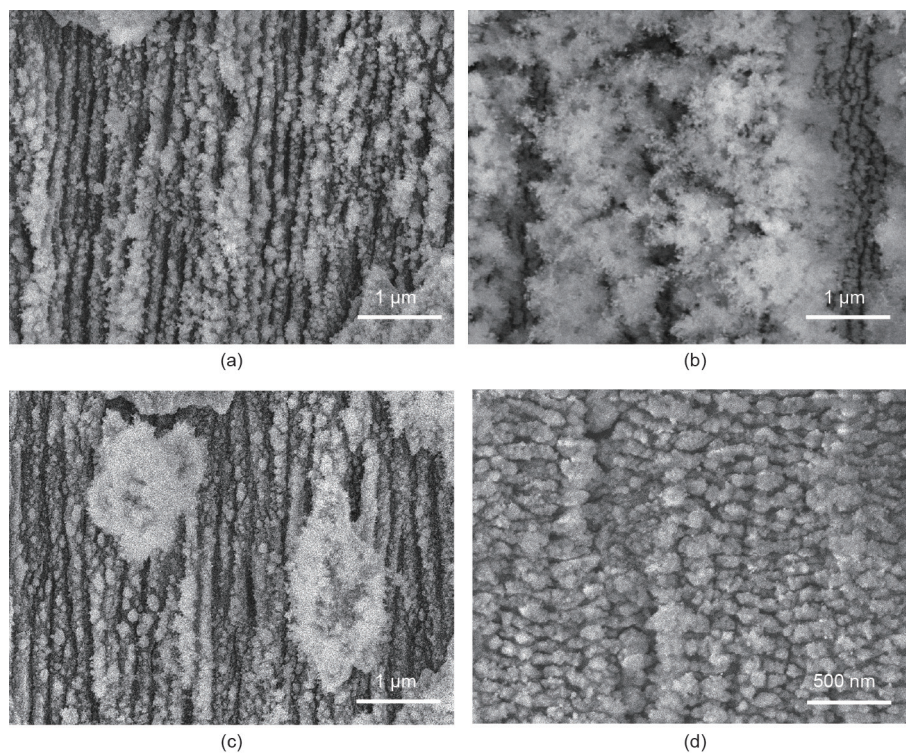


图7. 在 $1.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下由线性偏振飞秒激光产生的周期性金属纳米结构的SEM图, 激光功率分别为:(a) 30 mW; (b) 50 mW。在30 mW激光功率下的SEM图, 扫描速度分别为:(c) $0.25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) $1.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (转载自参考文献[66])。

图8 (a) 展示的是 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的R6G溶液的拉曼光谱。拉曼峰强度随着R6G溶液浓度的降低而逐

渐降低。当浓度低于 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 拉曼峰基本不可见, 说明其对R6G的探测极限是 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图8 (a)

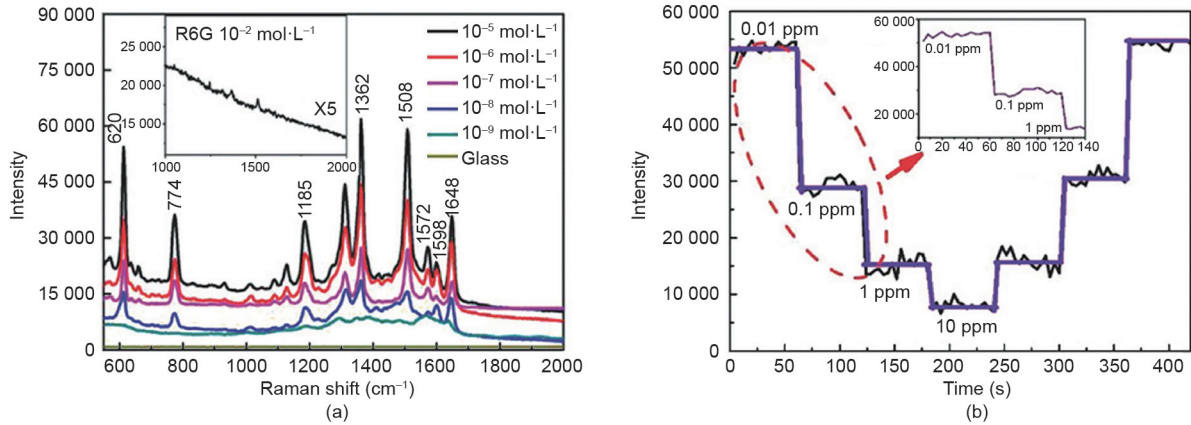


图8. (a) 2D周期性Cu-Ag纳米结构SERS基底上不同浓度R6G分子的SERS光谱, 插图为玻璃基底上强度放大了5倍的 10^{-2} mol·L $^{-1}$ R6G拉曼谱; (b) 不同浓度的Cd $^{2+}$ 对 10^{-5} mol·L $^{-1}$ CV结晶紫溶液的拉曼强度变化曲线。插图为红色虚线部分 (0.01~1 ppm) 放大图 (转载自参考文献[66])。

中的插图为在普通玻璃片上的 10^{-2} mol·L $^{-1}$ R6G的拉曼光谱, 该光谱强度已经被放大了5倍。通过对比两幅图内的拉曼峰强可知, SERS芯片显著提高了拉曼光谱的强度。图8 (b) 给出了对不同浓度镉 (Cd $^{2+}$) 的实时SERS响应图, 其中曲线为将不同浓度的镉离子溶液每隔1.5 min注入到微流道后 (流速为 $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 光谱响应时间为10 s), SERS强度曲线随时间变化的曲线。

为了进一步降低SERS检测极限, 受猪笼草启发, Yang等[67]报道了一种光滑液体注入多孔表面 (SLIPS) 的SERS单元。将纳米织状表面超疏水光滑表面滴入到全氟化液体中即可制备出超疏水光滑衬底。在实验中, 将乙醇作为非水性液体; 将R6G作为目标物来验证探测极限; 将Au纳米颗粒加入到溶液中产生的“热点”用于SERS测量。在各测量中, 将 $50 \mu\text{L}$ 具有不同浓度的R6G乙醇溶液滴加到基底表面。当乙醇全部蒸发后, 将会形成 $150 \mu\text{m}$ 紧密排列的R6G/Au团聚结构并将其作为SERS探测部分。结果表明90%系统量化概率可以探测到 $750 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的R6G分子, 并且有1.4%的概率可以探测到最低 $75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 极限。因此, 随着激光精密加工的进一步发展, 制造仿生纳米结构并用于SERS测量成为新的研究热点。

4. 总结

本文针对激光诱导的超级电容器组、智能传感器阵列以及SERS微米芯片这3个研究结果进行了报道。在这些成果中, 微米器件均为在透明高分子材料或者玻璃材料上加工而成。这证实了超短脉冲激光可以精确地对材料表面以及微型结构进行控制加工, 热传导效应对基体材料的破坏得到极大的限制。通过利用聚焦的超短脉冲

激光对各种材料进行高分辨率加工, 已成功且精准地制造出了高性能的超级电容器和一系列高灵敏度传感器, 实现了在微米和纳米尺寸上对光学、电子以及lab-on-a-chip器件的精准加工和制备。

致谢

作者感谢田纳西大学研究基金会提供的技术成熟基金和国家自然科学基金委员会的资助 (项目编号: 51575016); 同时感谢中国留学生基金委员会和“中央大学基础研究基金”的支持。

Compliance with ethics guidelines

Yongchao Yu, Shi Bai, Shutong Wang, and Anming Hu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Srinivasan R, Sutcliffe E, Braren B. Ablation and etching of polymethylmethacrylate by very short (160 fs) ultraviolet (308 nm) laser pulses. *Appl Phys Lett* 1987;51(16):1285–7.
- [2] Küper S, Stuke M. Femtosecond UV excimer laser ablation. *Appl Phys B* 1987;44(4):199–204.
- [3] Yanik MF, Cinar H, Cinar HN, Chisholm AD, Jin Y, Ben-Yakar A. Functional regeneration after laser axotomy. *Nature* 2004;432(7019):822.
- [4] Momma C, Chichkov BN, Nolte S, Von Alvensleben F, Tünnermann A, Welling H, et al. Short-pulse laser ablation of solid targets. *Opt Commun* 1996;129(1–2):134–42.
- [5] Bärsch N, Körber K, Ostendorf A, Tönshoff KH. Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses. *Appl Phys A* 2003;77(2):237–42.
- [6] Wellershoff SS, Hohlfeld J, Gütde J, Matthias E. The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals. *Appl Phys A* 1999;69(1): S99–107.
- [7] Gattass RR, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nat Photonics* 2008;2(4):219–25.
- [8] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials

- processing. *Light Sci Appl* 2014;3(4):e149.
- [9] Hu A, Rybachuk M, Lu QB, Duley WW. Direct synthesis of sp-bonded carbon chains on graphite surface by femtosecond laser irradiation. *Appl Phys Lett* 2007;91(13):131906.
- [10] Zheng C, Hu A, Chen T, Oakes KD, Liu S. Femtosecond laser internal manufacturing of three-dimensional microstructure devices. *Appl Phys A* 2015;121(1):163–77.
- [11] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit. *Laser Photonics Rev* 2013;7(1):22–44.
- [12] Zhou W, Bridges D, Li R, Bai S, Ma Y, Hou T, et al. Recent progress of laser micro- and nano-manufacturing. *Sci Lett J* 2016;5:228.
- [13] Küper S, Stuke M. Ablation of UV-transparent materials with femtosecond UV excimer laser pulses. *Microelectro Eng* 1989;9(1–4):475–80.
- [14] Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel ELG, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat Commun* 2014;5(1):5714.
- [15] Watanabe W, Sowa S, Tamaki T, Itoh K, Nishii J. Three-dimensional waveguides fabricated in poly(methyl methacrylate) by a femtosecond laser. *Jpn J Appl Phys* 2006;45(29):L765–7.
- [16] Yamasaki K, Juodkazis S, Watanabe M, Sun HB, Matsuo S, Misawa H. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films. *Appl Phys Lett* 2000;76(8):1000–2.
- [17] Sowa S, Watanabe W, Tamaki T, Nishii J, Itoh K. Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses. *Opt Express* 2006;14(1):291–7.
- [18] Zheng C, Hu A, Li R, Bridges D, Chen T. Fabrication of embedded microball lens in PMMA with high repetition rate femtosecond fiber laser. *Opt Express* 2015;23(13):17584–98.
- [19] Zheng C, Hu A, Kihm KD, Ma Q, Li R, Chen T, et al. Femtosecond laser fabrication of cavity microball lens (CMBL) inside a PMMA substrate for superwide angle imaging. *Small* 2015;11(25):3007–16.
- [20] Beidaghi M, Wang C. Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance. *Adv Funct Mater* 2012;22(21):4501–10.
- [21] Cheng C, Wang S, Wu J, Yu Y, Li R, Eda S, et al. Bisphenol a sensors on polyimide fabricated by laser direct writing for onsite river water monitoring at attomolar concentration. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(28):17784–92.
- [22] Deubel M, Von Freymann G, Wegener M, Pereira S, Busch K, Soukoulis CM. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nat Mater* 2004;3(7):444–7.
- [23] Gittard SD, Narayan RJ. Laser direct writing of micro- and nano-scale medical devices. *Expert Rev Med Devices* 2010;7(3):343–56.
- [24] In JB, Hsia B, Yoo JH, Hyun S, Carraro C, Maboudian R, et al. Facile fabrication of flexible all-solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide. *Carbon* 2015;83:144–51.
- [25] Luo S, Hoang PT, Liu T. Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays. *Carbon* 2016;96:522–31.
- [26] Cai J, Lv C, Watanabe A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2016;4(5):1671–9.
- [27] Hou T, Zheng C, Bai S, Ma Q, Bridges D, Hu A, et al. Fabrication, characterization, and applications of microlenses. *Appl Opt* 2015;54(24):7366–76.
- [28] Li RZ, Peng R, Kihm KD, Bai S, Bridges D, Tumuluri U, et al. High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in situ femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes. *Energy Environ Sci* 2016;9(4):1458–67.
- [29] Wang S, Yu Y, Li R, Feng G, Wu Z, Compagnini G, et al. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets. *Electrochim Acta* 2017;241:153–61.
- [30] Tran TT, Mulchandani A. Carbon nanotubes and graphene nano field-effect transistor-based biosensors. *TrAC Trends Analyt Chem* 2016;79:222–32.
- [31] Zhan B, Li C, Yang J, Huang W, Dong X. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing. *Small* 2014;10(20):4042–65.
- [32] Piqué A, Chrisey DB, Fitz-Gerald JM, McGill RA, Auyeung RCY, Wu HD, et al. Direct writing of electronic and sensor materials using a laser transfer technique. *J Mater Res* 2000;15(9):1872–5.
- [33] Yu Y, Al Mamun KA, Shanta AS, Islam SK, McFarlane N. Vertically aligned carbon nanofibers as a cell impedance sensor. *IEEE Trans NanoTechnol* 2016;15(6):856–61.
- [34] Malzahn K, Windmiller JR, Valdés-Ramírez G, Schöning MJ, Wang J. Wearable electrochemical sensors for in situ analysis in marine environments. *Analyst* 2011;136(14):2912–7.
- [35] Bakker A, Huijsing JH. Micropower CMOS temperature sensor with digital output. *IEEE J Solid-State Circuits* 1996;31(7):933–7.
- [36] Kuang Q, Lao C, Wang ZL, Xie Z, Zheng L. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *J Am Chem Soc* 2007;129(19):6070–1.
- [37] Sikarwar S, Yadav B. Opto-electronic humidity sensor: a review. *Sens Actuators A Phys* 2015;233:54–70.
- [38] Mukhopadhyay SC. Wearable sensors for human activity monitoring: a review. *IEEE Sens J* 2015;15(3):1321–30.
- [39] Li L, Zhang J, Peng Z, Li Y, Gao C, Ji Y, et al. High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene. *Adv Mater* 2016;28(5):838–45.
- [40] Persaud K, Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 1982;299(5881):352–5.
- [41] Otto M, Thomas J. Model studies on multiple channel analysis of free magnesium, calcium, sodium, and potassium at physiological concentration levels with ion-selective electrodes. *Anal Chem* 1985;57(13):2647–51.
- [42] Premanode B, Toumazou C. A novel, low power biosensor for real time monitoring of creatinine and urea in peritoneal dialysis. *Sens Actuators B* 2007;120(2):732–5.
- [43] Lvova L, Pudi R, Galloni P, Lippolis V, Di Natale C, Lundström I, et al. Multi-transduction sensing films for electronic tongue applications. *Sens Actuators B* 2015;207:1076–86.
- [44] Gutiérrez A, Ibáñez AB, Del Valle M, Céspedes F. Automated SIA e-tongue employing a voltammetric biosensor array for the simultaneous determination of glucose and ascorbic acid. *Electroanalysis* 2006;18(1):82–8.
- [45] Ciosek P, Wroblewski W. Sensor arrays for liquid sensing—electronic tongue systems. *Analyst* 2007;132(10):963–78.
- [46] Facure MH, Mercante LA, Mattoso LHC, Correa DS. Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites. *Talanta* 2017;167:59–66.
- [47] Zhao Y, Yang Q, Chang Y, Qu H, Pang W, Zhang H, et al. Detection and discrimination of volatile organic compounds using a single multi-resonance mode piezotransduced silicon bulk acoustic wave resonator (PSBAR) as virtual sensor array. *Sens Actuators B* 2018;254:1191–9.
- [48] Yu Y, Joshi PC, Wu J, Hu A. Laser-induced carbon base smart flexible sensor array for multi flavors detection. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018 [Internet] [cited 2018 Sep 29]. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.8b12626>.
- [49] Riul Jr A, Dantas CAR, Miyazaki CM, Oliveira Jr ON. Recent advances in electronic tongues. *Analyst* 2010;135(10):2481–95.
- [50] Bae Y, Kim NH, Kim M, Lee KY, Han SW. Anisotropic assembly of Ag nanoprism. *J Am Chem Soc* 2008;130(16):5432–3.
- [51] Hu A, Duley W. Surface enhanced Raman spectroscopic characterization of molecular structures in diamond-like carbon films. *Chem Phys Lett* 2008;450(4–6):375–8.
- [52] Hu A, Lu QB, Duley WW, Rybachuk M. Spectroscopic characterization of carbon chains in nanostructured tetrahedral carbon films synthesized by femtosecond pulsed laser deposition. *J Chem Phys* 2007;126(15):154705.
- [53] Phan-Quang GC, Wee EHZ, Yang F, Lee HK, Phang IY, Feng X, et al. Online flowing colloidosomes for sequential multi-analyte high-throughput SERS Analysis. *Angew Chem Int Ed* 2017;56(20):5565–9.
- [54] Hu A, Sanderson J, Zaidi AA, Wang C, Zhang T, Zhou Y, et al. Direct synthesis of polyene molecules in acetone by dissociation using femtosecond laser irradiation. *Carbon* 2008;46(13):1823–5.
- [55] Pallaoro A, Hoonejani MR, Braun GB, Meinhart CD, Moskovits M. Rapid identification by surface-enhanced Raman spectroscopy of cancer cells at low concentrations flowing in a microfluidic channel. *ACS Nano* 2015;9(4):4328–36.
- [56] Lu G, De Keersmaecker H, Su L, Kenens B, Rocha S, Fron E, et al. Live-cell SERS endoscopy using plasmonic nanowire waveguides. *Adv Mater* 2014;26(30):5124–8.
- [57] Yin J, Wu T, Song J, Zhang Q, Liu S, Xu R, et al. SERS-active nanoparticles for sensitive and selective detection of cadmium ion (Cd²⁺). *Chem Mater* 2011;23(21):4756–64.
- [58] Bai S, Lin YH, Zhang XP, Zhou WP, Chen T, Ma Y, et al. Two-step photonic reduction of controlled periodic silver nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Plasmonics* 2015;10(6):1675–85.
- [59] Blackie EJ, Le Ru EC, Etchegoin PG. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules. *J Am Chem Soc* 2009;131(40):14466–72.
- [60] Bai S, Zhou W, Tao C, Oakes K, Hu A. Laser-processed nanostructures of metallic substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Curr Nanosci* 2014;10(4):486–96.
- [61] Zhang XY, Hu A, Zhang T, Lei W, Xue XJ, Zhou Y, et al. Self-assembly of large-scale and ultrathin silver nanoplate films with tunable plasmon resonance properties. *ACS Nano* 2011;5(11):9082–92.
- [62] Kneipp K, Kneipp H, Manoharan R, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. Surface-enhanced Raman scattering (SERS)—a new tool for single molecule detection and identification. *Bioimaging* 1998;6(2):104–10.
- [63] Bai S, Zhou W, Lin Y, Zhao Y, Chen T, Hu A, et al. Ultraviolet pulsed laser interference lithography and application of periodic structured Ag nanoparticle films for surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Nanopart Res* 2014;16(7):2470.
- [64] Lin D, Wu Z, Li S, Zhao W, Ma C, Wang J, et al. Large-area Au-nanoparticle-functionalized Si nanorod arrays for spatially uniform surface-enhanced Raman spectroscopy. *ACS Nano* 2017;11(2):1478–87.
- [65] Yang J, Li J, Du Z, Gong Q, Teng J, Hong M. Laser hybrid micro/nano-structuring of Si surfaces in air and its applications for SERS detection. *Sci Rep* 2014;4(1):6657.
- [66] Bai S, Serien D, Hu A, Sugioka K. 3D microfluidic surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) chips fabricated by all-femtosecond-laser-processing for real-time sensing of toxic substances. *Adv Funct Mater* 2018;28(23):1706262.
- [67] Yang S, Dai X, Stogin BB, Wong TS. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(2):268–73.