

文章编号 1004-924X(2007)04-0441-06

# 双光子三维微结构快速制备技术

董贤子, 段宣明

(中国科学院理化技术研究所 有机纳米光子学实验室, 北京 100080)

**摘要:**建立了一种利用双光子聚合技术快速制备三维微结构的方法,并对加工分辨率进行了研究。通过对高速扫描原理的研究,提出了采用二维振镜与一维压电微移动台相结合,利用跳跃和扫描协同的运动模式,以段段扫描方式进行三维微结构加工的系统来提高其加工速度。实验制备千里马和具有木堆结构的三维光子晶体结构说明,采用上述扫描方式可使其加工速度较点点扫描方式提高10倍至1000倍。实验结果表明,使用一定的激光功率时,其加工分辨率随曝光时间减小而显著提高,实验得到了50 nm的线宽分辨率,超过文献报道的100 nm的最高值。研究还表明,上述加工方法可实现激光三维微结构的快速制备并具有高分辨率加工的特点。

**关键词:**双光子聚合;快速加工;三维微结构;加工分辨率

**中图分类号:**TN305.7 **文献标识码:**A

## High speed two-photon laser nanofabrication of three-dimensional microstructures

DONG Xian-zi, DUAN Xuan-ming

*(Laboratory of Organic NanoPhotonics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)*

**Abstract:** A high speed fabrication technique based on two-photon polymerization is proposed for fabricating three-dimensional (3D) microstructures and its spatial fabrication resolution is also studied. Based on the study of high speed scanning, a microfabrication system assembled a set of galvano mirrors and 1D PZT stage is established, and the jump and mark moving mode is used in this fabrication system with line by line scanning mode for improving fabrication speed. Two different kind of structures (a microscaled swift horse and a log-pile photonic crystal) are fabricated in experiments. Experimental results indicate that the fabrication speed can be improved 10 or 1000 times than that method based on point by point scanning mode. The experimental results also reveal that the spatial fabrication resolution can be improved efficiently with shortening the exposure time under a fixed laser power, and the highest spatial fabrication resolution is achieved as 50 nm, which is higher than the highest resolution of 100 nm published in literatures. With high speed and excellent spatial resolution of fabrication, this technique is a powerful tool for micro/nano parts used for photonic devices and MEMS.

**Key words:** two-photon polymerization; high speed fabrication; three-dimensional microstructure; fabrication resolution

收稿日期:2006-04-22;修订日期:2006-11-18.

基金项目:中国科学院百人计划及中国科学院科学研究仪器设备创新研制项目(No. Y2004014)

## 1 引言

2001 年,日本科学家 Kawata 等利用超短脉冲激光诱导光刻胶发生双光子聚合反应,利用波长为 780 nm 的近红外飞秒脉冲激光雕刻出了一个红细胞大小(长 10  $\mu\text{m}$ ,高 7  $\mu\text{m}$ )的公牛像(纳米牛)<sup>[1]</sup>,其激光加工分辨率达到了 120 nm,突破了传统光学理论的衍射极限,实现了利用双光子加工技术制造亚微米精度的三维结构。纳米牛的出现引起了人们对双光子加工技术的极大关注,世界各国均广泛开展了相关研究工作,并先后制备出微弹簧<sup>[2]</sup>,螺旋微转子<sup>[3]</sup>,光子晶体<sup>[4-7]</sup>,光波导<sup>[8]</sup>,微型激光器<sup>[9]</sup>等各种功能性微尺度器件。同时,双光子技术也被应用到高分子纳米复合材料<sup>[10]</sup>及金属材料等<sup>[11]</sup>不同材料三维微结构的制备中。由于双光子技术具有高精度、真三维加工等特点,可望不久的将来在光子学器件、微机电系统等领域得到广泛的应用。

要实现双光子加工技术的实际应用,必须提高其加工效率。而双光子加工技术中所存在的加工速度慢、效率低,加工面积小等缺点已成为阻碍双光子三维微纳加工技术实现规模化应用的一个重要瓶颈。为此,日本科学家提出了利用微透镜阵列<sup>[12]</sup>将一束激光分为数百束激光,使其焦点呈阵列分布,从而实现同时并行加工多个微结构,以实现 MEMS 系统的大规模、大批量生产。

本文针对上述问题,从分析限制加工速度的因素入手,研究了提高加工速度及加工分辨率的方法,利用自行研制的飞秒激光超细微加工系统实现了高速及高分辨率加工。

## 2 双光子微细加工系统

### 2.1 系统组成

双光子加工系统如图 1。钛宝石飞秒激光(Spectra-Physics, Tsunami, 重复频率 80 MHz, 脉冲宽度 80 fs, 波长 780 nm),经透镜组扩束至 8 mm,由物镜(OLYMPUS, 100 $\times$ 1.4)聚焦到光聚合树脂(SCR500, 日本 JSR 公司产品)内部。用计算机控制压电微移动台(PI, P-622. ZCL)、二维振镜(SCANLAB, HurrySCAN 14)及快门(UNNY, TS8203)协调运动,使光焦点对树脂材

料做相对运动。衰减器用于调节激光能量。照明光源、二向色镜及 CCD 用于加工过程的实时观察。当激光能量达到双光子光聚合阈值条件以下,光焦点处留下固化的聚合物,将未固化材料洗掉即可得到聚合物二维或三维结构。

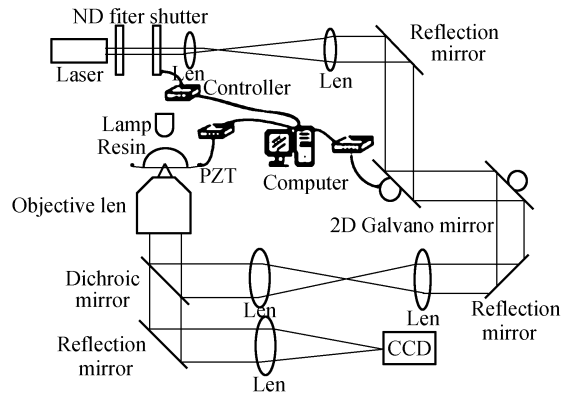


图 1 双光子聚合加工系统原理图

Fig. 1 Two-photon polymerization laser nanofabrication system

### 2.2 高速扫描原理

利用激光加工的任意结构都可被看成由激光焦点直接写出的很多短线段组成,如图 2(a)。实际加工过程中,激光焦点大多数情况下不只是做直线运动,而是需要不断地改变方向。因此,系统中控制激光焦点移动路径的移动台与振镜及控制曝光时间的快门等部件的响应时间成为限制加工速度的主要原因。大位移的三维压电微移动台可单独实现三维扫描,但由于其惯性较大,响应时间需约 30 ms,因此,在采用两点之间连续运动的段段扫描方式的情况下,激光焦点在转弯处的停留时间要远远大于它在两点之间运动的时间,从而造成结构的不光滑,如图 2(b)。为了保持结构的光滑度,需要在每两点之间做点点扫描,如图 2(c)。此时可利用快门控制曝光时间,每次曝光完毕后移动焦点至下一个曝光处。要获得高光滑度的加工表面,需要减小曝光点之间的距离。当点点间距为 50 nm 时,由于机械快门曝光时间至少为 1 ms,运动 1  $\mu\text{m}$  的轨迹需要的时间至少要 600 ms,速度相当于 0.0017  $\mu\text{m}/\text{ms}$ ,因此,利用点点扫描方式进行加工虽然可以获得高光滑度的表面,但其加工速度很慢。

二维振镜可以进行 XY 平面内扫描,由于其

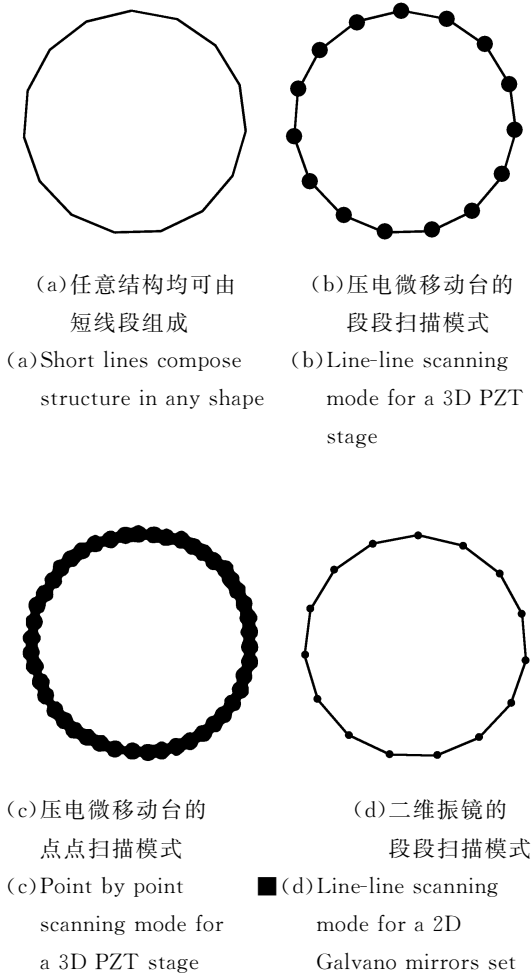


图2 激光加工过程中激光焦点的扫描模式

Fig. 2 Scanning modes used in fabrication systems

转动惯量小,响应时间可 $<0.5$  ms,在点点扫描方式下,其平均扫描速度相当于 $0.1 \mu\text{m}/\text{ms}$ ,是上述移动台扫描速度的60倍。因此,利用二维振镜与一维微移动台结合方式可以达到高速扫描的目的。另外在选择合适功率的情况下, $0.5$  ms的响应时间不会降低结构光滑度,可进行段段扫描方式加工,如图2(d)。二维振镜有两种运动方式:跳跃式和扫描式。在不需曝光的区域利用跳跃式运动,速度固定为 $110 \mu\text{m}/\text{ms}$ ,由于激光焦点的扫描速度极快,树脂不会发生聚合;在需要曝光的区域,控制扫描速度以扫描方式运动(扫描速度可在 $0.010\sim 110 \mu\text{m}/\text{ms}$ 之间连续可调),整个加工过程不需要控制快门进行曝光,节省了仪器在点点运动模式中的响应时间和快门的曝光时间,在激光加工系统中利用跳跃和扫描协同的运动模式,并以段段扫描方式的方法进行加工可实现高

速双光子微结构制备。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 三维结构加工

利用二维振镜与一维微移动台结合方式制作的三维千里马及具有木堆结构的三维光子晶体的

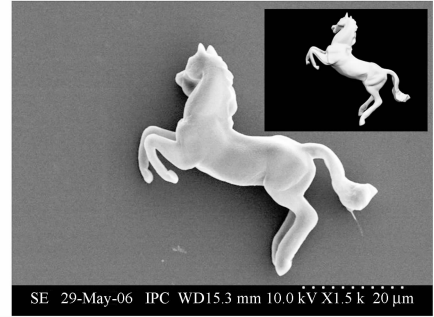


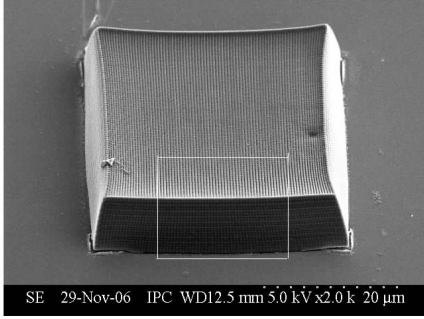
图3 二维振镜与压电微移动台结合制作的千里马 SEM照片,右上角为AUTOCAD制作的千里马模型

Fig. 3 SEM image of microscale swift horse fabricated by high speed scan with 2D Galvano mirror and 1D PZT stage within 20 min. The inset is the 3D model made by AUTOCAD software

扫描电子显微镜分别如图3及图4。在制备过程中使用的飞秒激光平均功率为 $15 \text{ mW}$ ,固定二维振镜扫描速度为 $0.2 \mu\text{m}/\text{ms}$ ,跳跃速度为 $110 \mu\text{m}/\text{ms}$ 。图3中的千里马长 $50 \mu\text{m}$ ,高 $40 \mu\text{m}$ ,宽 $18 \mu\text{m}$ ,其轮廓由 $1.2 \times 10^6$ 条线段组成,加工时间 $20 \text{ min}$ ,与文献[13]中制备的纳米牛轮廓(105条线段组成,长 $10 \mu\text{m}$ ,高 $7 \mu\text{m}$ ,加工时间 $13 \text{ min}$ )相比,速度提高了约10倍。

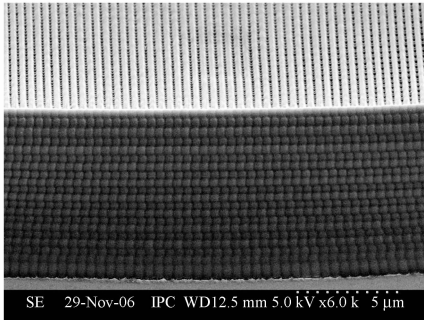
图4为44层的三维木堆结构光子晶体,每层由80根长 $40 \mu\text{m}$ ,间距 $0.5 \mu\text{m}$ 的直线组成,层间距 $0.25 \mu\text{m}$ ,加工时间约 $12 \text{ min}$ 。组成该木堆结构的线段总长度与组成千里马结构轮廓的线段总长度基本相当,但其加工速度比加工千里马的速度提高一倍。其原因为组成千里马结构的每条线段长度约 $100\sim 150 \text{ nm}$ ,二维振镜在每条线段起点及终点的响应时间不能忽略,实际的扫描速度相当于 $0.1 \mu\text{m}/\text{ms}$ 。而木堆结构由很多条长为 $40 \mu\text{m}$ 的线段组成,二维振镜在线段端点的响应时间与扫描线段时间相比可忽略,因此实际的加

工速度就是设置的  $0.2 \mu\text{m}/\text{ms}$ 。如果提高扫描速度,千里马结构的加工时间基本不会变化,而木堆结构的加工速度与实际设置的扫描速度成正比。二维振镜扫描速度可以达到  $110 \mu\text{m}/\text{ms}$ ,因此制作木堆结构的速度可以比制作千里马的速度提高 1 000 倍。



(a) 光子晶体的整体结构

(a) Total view of photonic crystal



(b) 光子晶体的侧面部分放大照片

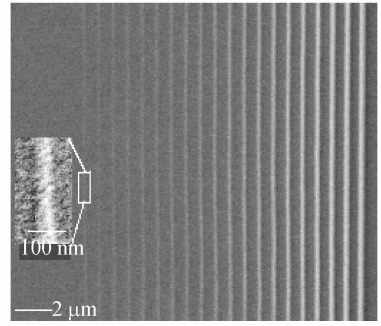
(b) Magnified image of side part of photonic crystal

图 4 具有木堆结构的三维光子晶体结构的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of 3D log-pile photonic crystal

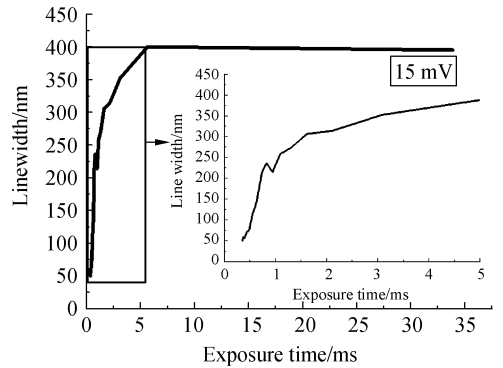
### 3.2 加工分辨率

在保持加工所用飞秒激光的平均功率为  $15 \text{ mW}$  的情况下,调节激光焦点,保证焦点中心稍高于承载光聚合树脂的玻片高度。使激光光束的扫描速度从  $0.01 \mu\text{m}/\text{ms}$  开始,以  $0.05 \mu\text{m}/\text{ms}$  间隔进行改变,直到其扫描速度为  $0.96 \mu\text{m}/\text{ms}$  进行加工线宽实验。通过扫描电子显微镜对所加工的结果进行观察,如图 5(a)。在  $0.2 \mu\text{m}/\text{ms}$  处,所得加工线宽约  $300 \text{ nm}$ ,与图 4 情况一致。当扫描速度达到  $0.96 \mu\text{m}/\text{ms}$  时,如图 5(a)中放



(a) 改变扫描速度制作的线阵列结构的 SEM 照片,得到  $50 \text{ nm}$  线宽分辨率

(a) SEM image of lines formed with different scanning speeds, the inset shows  $50 \text{ nm}$  resolution of linewidth



(b) 曝光时间与线宽关系图

(b) Relationship between exposure time and linewidth

图 5 加工线宽分辨率实验

Fig. 5 Fabrication linewidth

大图形所示,所获得的加工线宽达到了  $50 \text{ nm}$ ,为所用激光波长的  $1/15$ 。将扫描速度转化为曝光时间,线宽随曝光时间变化如图 5(b)所示。当曝光时间  $< 5 \text{ ms}$  时,线宽随曝光时间的减少急剧变窄,而曝光时间  $> 6 \text{ ms}$  后,线宽基本保持在  $400 \text{ nm}$  左右。由此可知,在保持激光功率一定的情况下,只有在一定曝光区间内提高扫描速度才能使加工分辨率显著提高。此时,曝光时间的减少会导致总体曝光量的不足,引发双光子聚合的几率下降,发生双光子聚合的区域变小,获得高加工分辨率。因此,制备类似木堆结构三维光子晶体等时,只要激光功率足够大,采用高速扫描方法不仅能节省加工时间,而且也很容易提高结构的

线宽分辨率。而采用点点扫描加工方法时,1 ms的开关时间已经达到机械快门的极限值,因此加工线宽分辨率很难突破 100 nm<sup>[14]</sup>。

## 4 结 论

针对双光子三维加工速度慢的缺点,提出了采用二维振镜的跳跃和扫描协同段段扫描方式实现快速制备任意三维微结构的方法。在自制飞秒激光超细微加工系统中,采用上述扫描方式,获得的加工速度比点点扫描方式提高 10~1 000倍。同时,在一定激光功率下,这种快速扫描方式也是提高加工分辨率的主要手段。当激光扫描速度达到 0.96  $\mu\text{m}/\text{ms}$  时,所获得的加工线宽达到了 50 nm,为所用激光波长的 1/15,大大突破了传统的光学衍射极限,获得了纳米尺度的激光直写加工分辨率。本文所提出的飞秒激光双光子三维微结

构制备技术具有快速制备及可进行高分辨加工的特点,可为光子学微器件、微机电系统的激光加工技术走向实用化提供基础。

在飞秒激光双光子超细微加工系统中,其可加工范围主要由物镜的像差及光学元件尺寸限制。在采用 100 $\times$ 1.4 物镜情况下,加工面积可达 150  $\mu\text{m}\times$ 150  $\mu\text{m}$ ,可加工深度由其工作距离决定为 130  $\mu\text{m}$ 。因此,在保持其纳米尺度的加工分辨率的同时扩大其加工范围将是本系统需要进一步解决的重要课题。

## 5 致 谢

感谢日本大阪大学河田聪教授和孙洪波教授(现吉林大学)在本项目的研究过程中给予的指导和帮助。

## 参考文献:

- [1] KAWATA S, SUN H B, TANAKA T, *et al.*. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412: 697-698.
- [2] SUN H B, TAKADA K, KAWATA S. Elastic force analysis of functional polymer submicron oscillators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(19):3173-3175.
- [3] GALAJDA P, ORMOS P. Rotation of microscopic propellers in laser tweezers[J]. *J. Opt. B: Quant. Semiclass. Opt.*, 2002, 4(2):78-81.
- [4] KANEKO K, SUN H B, DUAN X M, *et al.*. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(11):2091-2093.
- [5] SUN H B, SUWA T, TAKADA K, *et al.*. Shape precompensation in two-photon laser nanowriting of photonic lattices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(17):3708-3710.
- [6] GUO R, LI Z Y, JIANG Z W, *et al.*. Log-pile photonic crystal fabricated by two-photon photopolymerization[J]. *J. Opt. A: Pure. Appl. Opt.*, 2005, 7:396-399.
- [7] 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]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(22):2211-2213.
- [8] TATON A, NORRIS D J. Defective promise in photonics[J]. *Nature*, 2002, 416(18): 685-686.
- [9] YOKOYAMA S, NAKAHAMA T, MIKI H, *et al.*. Two-photon-induced polymerization in a laser gain medium for optical microstructure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(19):3221-3223.
- [10] DUAN X M, SUN H B, KANEKO K, *et al.*. Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication[J]. *Thin Solid Film*, 2004, 453-454:518-521.
- [11] WU P W, CHENG W, IGNACIO B, *et al.*. Two-photon photographic production of three-dimensional metallic structures within a dielectric matrix[J]. *Advan. Mater.*, 2000, 12(19):1438-1441.
- [12] KATO J I, TAKEYASU N, ADACHI Y, *et al.*. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication

[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(4):044-102.

- [13] TANAKA T, SUN H B, KAWATA S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(2):312-314.
- [14] TAKADA K, SUN H B, KAWATA S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(7):071122(1-3).

**作者简介:**董贤子(1977—),女,辽宁大连人,中国科学院理化技术研究所研究实习员,主要从事激光微纳加工,光子晶体微器件研究。E-mail: dongxianzi@mail.ipc.ac.cn

段宣明(1963—),男,四川遂宁人,日本东北大学理学博士,入选 2002 年度中国科学院“百人计划”,现为中国科学院理化技术研究所研究员,博士生导师,兼任日本大阪大学特聘教授,从事有机高分子非线性光学材料与器件,纳米光子学加工用材料的功能化和光子学微器件研究。E-mail: xmduan@mail.ipc.ac.cn