



双光束超分辨激光直写纳米加工技术

曹耀宇*, 谢飞, 张鹏达, 李向平

暨南大学光子技术研究院, 广东省光纤传感与通信技术重点实验室, 广州 510632

摘要: 随着纳米技术的不断发展, 各行业领域对纳米尺寸结构的加工需求与日剧增, 激光直写加工技术作为一项重要的三维微纳结构加工手段, 在现代科学技术领域得到了广泛应用。针对三维微纳结构制备, 双光束超分辨激光加工技术, 结合双光子聚合(TPP)过程与受激发射损耗(STED)纳米显微技术的原理, 实现了超光学衍射极限的加工分辨率, 为三维纳米结构加工技术及其应用提供了新的发展方向。本文将阐述基于双光束超分辨激光加工技术超光学衍射极限的基本原理, 并回顾该技术在改善加工线宽及分辨率等方面的研究进展, 以及在相关领域中的应用。最后就如何实现低成本、高效率、大面积、多功能性材料加工存在的挑战和未来发展方向进行了讨论。

关键词: 激光直写加工; 光聚合; 受激辐射损耗; 超分辨光学技术; 三维纳米结构

中图分类号: TN249

文献标志码: A

Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology

Yaoyu Cao*, Fei Xie, Pengda Zhang and Xiangping Li

Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications, Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: With the development of nanotechnology, emerging nanotechniques compel dramatically increasing demands on nanostructures' fabrication. As an important three-dimensional micro/nanostructures' fabrication method, direct laser writing has been widely applied in various modern scientific technological fields. To realize three dimensional micro/nanostructures, dual-beam super-resolution direct laser writing technique, combined with two-photon polymerization (TPP) method and stimulated emission depletion (STED) principle, has successfully realized resolution beyond optical diffraction limit, and uphold exceptional 3D nanofabrication scheme. The principle of dual-beam super-resolution laser direct writing and recent progress in improving line width and resolution have been demonstrated in the review. We have also summarized emerging applications of dual-beam super-resolution laser direct writing in relevant fields. Eventually, challenges in how to fulfill low-cost, high efficiency, large area and multi-functional materials' fabrication and its future development are discussed.

Keywords: direct laser writing; photo polymerization; stimulated emission depletion; optical super-resolution; 3D nanostructures

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.001

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(12): 1133-1145

1 引言

近年来, 基于非线性光学效应的激光直写技术

(direct laser writing, DLW)以加工精度高、热效应小、损伤阈值低等优点, 在微纳结构加工领域得到了广泛应用。相比较而言, 传统的电子束刻蚀技术虽然可以达到纳米分辨率, 但是无法实现任意形状的三维结构加工^[1]。而基于远场光学显微镜技术的光学加工方法,

收稿日期: 2017-10-09; 收到修改稿日期: 2017-11-05

*E-mail: yaoyucao@hotmail.com

其加工分辨率受 Abbe 衍射极限限制,最小加工尺寸在半个波长左右。由于光学分辨率的物理极限与使用激光波长成正比,传统提高加工分辨率的方法主要采用更短的波长,如将深紫外光源用于平面纳米光刻技术,或借助表面等离子体效应来实现对加工分辨率的改进^[2-4]。

而激光直写技术,特别是飞秒激光直写技术,受益于非线性光学效应,利用可见光到近红外波段的激发光^[5-7],拥有无掩膜、非接触式和极高空间分辨率的优势,可以实现复杂立体结构的真三维加工^[8,9]。飞秒量级超短脉冲能量在空间中被紧聚焦之后,通过材料双光子吸收引发光聚合,可将加工区域限制在焦点中心位置,而超短脉冲与材料作用时间远低于材料热弛豫,避免了光热效应,结合双光子吸收(two photon absorption, TPA)过程的强阈值选择特性,极限情况可将横向线宽降低到 100 nm 左右,成为三维微纳结构加工领域理想的加工手段。但基于单光束激光直写加工的方法本质上受光学衍射极限限制,即便是使用理想的光学透镜,焦点尺寸最小也约为光波长的一半,因而加工空间分辨率也受到限制,无法实现更高精度和更高分辨率的加工^[1]。而对应于各领域的不同应用需求来说,线宽及分辨率达到几十个纳米甚至更高无疑会更具有吸引力。

1994年,德国物理学家 Hell 在远场显微镜成像研究中,提出了受激发射损耗(stimulated emission depletion, STED)荧光显微镜概念^[10],通过对激发光激发区域附加可调制的荧光信号损耗,成功突破了光学衍射极限的限制。该技术不仅在显微成像领域将原有共聚焦显微镜亚微米的分辨率提高到纳米尺度,同时也为纳米激光直写以及超高密度光存储等光学技术应用领域提供了新的超分辨方法^[11-13]。

基于 STED 荧光纳米显微镜超分辨原理,双光束超分辨激光加工技术使用一束高斯型的激发光束引发光聚合加工,同时引入特殊焦斑形状的抑制光束,使抑制光束曝光区域内的激发分子在抑制光的作用下,通过光抑制过程重新回落到稳定态,最终可将发生光聚合的区域限定在更小的局部区域范围内,使加工分辨率突破光学衍射极限。该技术成为利用可见光实现三维纳米加工的重要途径。虽然双光束激光直写技术可大幅度提高三维微结构加工的分辨率,但其特殊的光与物质相互作用要求对于特种光刻胶的发展提出了挑战,一些高效率的光引发剂、阻聚剂、以及特殊的

功能单体材料等也成为双光束加工的研究热点^[14-16]。自 2009 年开始,基于双光子聚合(TPP)及 STED 超分辨原理的激光直写加工技术的研究迅速发展,针对双光束加工方法、新型引发剂材料、单体材料的研究越来越多,在加工结构的线宽、分辨率等方面取得了显著进展。与此同时,随着三维纳米结构超分辨加工技术的不断发展和完善,该技术的优势也在一些应用领域得到体现,如结合光子带隙调控器件、光存储、生物技术等领域的应用研究。

本文将对基于双光束的超分辨激光直写加工技术进行系统介绍,包括加工原理、加工手段的发展、以及其在多个应用领域的概况。最后,对其未来发展和应用前景予以展望。

2 双光束超分辨基本原理

双光束超分辨激光直写技术主要利用材料与光的非线性作用,如受激发射辐射、激发中间态吸收等过程,将光反应限制在光焦点中心极小的区域来实现超衍射极限的三维纳米结构加工,通常需要一束激发光(initiating laser)来引发光反应,一束抑制光(inhibiting laser)来阻止光反应。在基于光聚合反应的激光直写加工中,可利用激发光束引发光聚合,并引入一束焦点具有中空形状(“甜面包圈”形)的抑制光束对激发光束与抑制光束重叠区域内的聚合反应进行限制,通过将聚合反应限制在光强为零的焦点中心,来达到压缩有效点扩散函数的目的^[16]。

对于三维纳米结构加工,该技术通常选择近红外飞秒激光作为激发光光源,波长范围为 600 nm~1000 nm,主要由于在此波长范围内的光子能量低,在材料内部有较好的穿透性。利用双光子吸收过程,使只有在光斑焦点中心处的分子才会被激发,引发剂材料通过吸收两个光子由基态变为激发态,在此过程中引起自由基产生,进而引发单体聚合,当反应度超过聚合阈值完成加工,最终使光聚合区域具有良好的空间选择性,而其有效点扩散函数可达到 $\lambda/(4n \cdot \sin \alpha)$,其中, λ 为加工采用的光波长, n 为物镜与样品之间的介质折射率, α 为物镜孔径角大小的一半。由于双光子吸收过程有效减少了激发光的瑞利散射和介质吸收等功率损耗,激光焦点工作距离可以深入光刻胶内部引发光聚合,从而实现材料内部加工。对于负性光刻胶来说,在加工过程中,激光聚焦点中心发生不可逆的光聚合作用,聚合部分不溶于有机溶剂,可以通过

化学手段将未聚合部分溶解掉，从而完成三维微纳结构的显影。

为进一步提高加工分辨率，从单光束双光子加工到双光束加工的发展中，引入了限制过程来抑制光束引起的光聚合。如图 1 所示，当引发剂分子被超短脉冲激光激发到激发态上，另一束具有特定波长和圆环形焦斑形状的抑制光束，使环形区域内激发分子反向跃迁至稳定态，从而抑制环形焦斑内光聚合反应，压缩光聚合点扩散函数，使有效曝光区域减小，达到突破衍射极限限制的目的，其有效点扩散函数可等效为

$$\lambda / (4n \cdot \sin \alpha \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{sat}}}}).$$

考虑到双光束带来的极高功率密度，抑制光束本身可能导致材料中发生单光子或者双光子吸收引入寄生光聚合，出现非受控聚合过程，一般抑制光束可选择与激发光束不同的波长，从而避免抑制光自身引入的寄生光子效应。

在双光束超分辨激光加工中，抑制光束通常需要经过空间相位板调控后再与激发光在焦点处叠加，进而在重叠区域内通过提高抑制光功率，抑制光聚合引

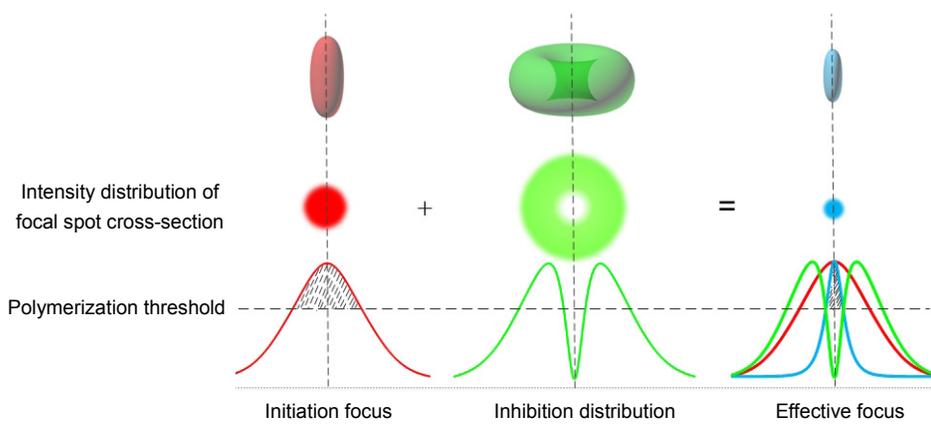


图 1 双光束超分辨加工原理图。

Fig. 1 Schematic diagram of dual-beam super-resolution fabrication.

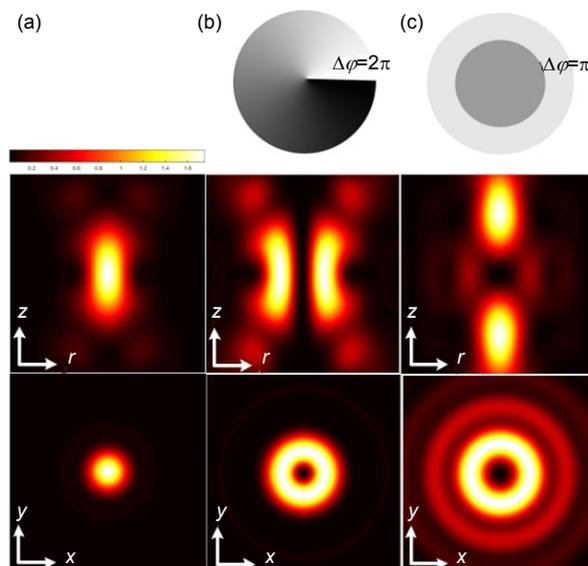


图 2 激光焦点的相位调制点扩散函数仿真。(a) 不添加相位板。(b) 添加 2π 螺旋相位板。(c) 添加环形相位板。

Fig. 2 Simulations of phase modulation point spread functions of laser focus. (a) Without phase-plate. (b) With 2π spiral phase-plate. (c) With annular phase-plate.

发,减小聚合区域。因此,即使两束光单独都会受到衍射极限制,但是叠加后的焦点中间区域不会受限,从而通过改变激发光束和抑制光束的功率比就可改变聚合区域尺寸,最终实现衍射极限的突破。对抑制光束进行相位调控可以通过使用不同类型的相位板来实现^[18]。相位板主要包括两种类型:一种是 2π 螺旋相位板,另一种是 $0-\pi$ 环形相位板,如图2所示。将两者进行有效结合,可同时控制焦点处横向和纵向聚合反应区域,最终控制三维空间超衍射极限的激光加工。

1) 利用螺旋相位板产生一个圆环形状的焦斑,如图2(b)所示,在物镜后焦平面上成像聚焦,这种方式能在横向减少有效曝光区域,从而提高平面内的加工

分辨率。

2) 利用 $0-\pi$ 环形相位板,可以在横向截面及光轴方向上同时产生中间为零的强度分布,如图2(c)所示。事实上,通过光强分布,其沿光轴方向可产生比横向截面更明显的抑制效应,将引起轴向上有效曝光区域压缩,从而提高纵向加工分辨率。

基于光激发-光抑制原理的激光直写加工物理化学反应机制为^[19]:当光引发剂分子被激发后,大部分经过能级跃迁到三重态,产生可引发聚合的自由基引发聚合反应,直到自由基链被终止或单体耗尽,一旦聚合反应超过阈值,充分交联的单体不再溶解于溶剂,从而完成从光激发到引发聚合反应,最后形成固体结

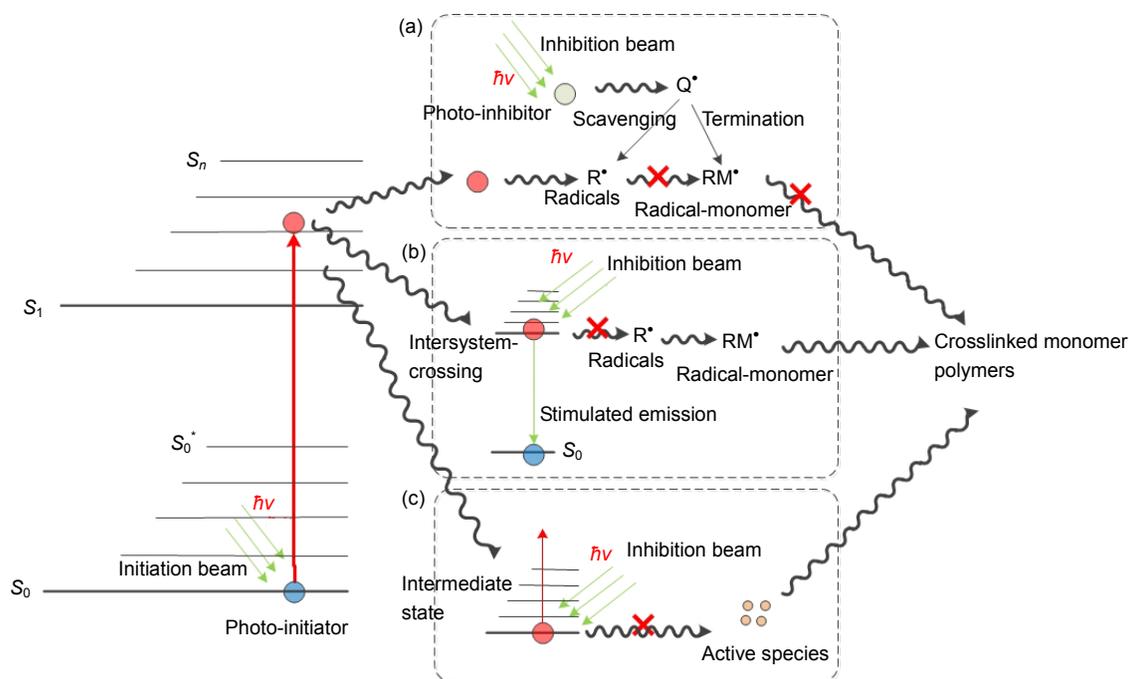


图3 基于光激发-光抑制原理的不同抑制机制的分子状态和转换原理图。(a)链自由基阻聚抑制(PCI)。引发剂分子被激发后,产生可引发单体聚合的自由基(R^*),光阻剂分子被激发后产生可清除(R^*)的自由基(Q^*),终止聚合链(RM^*)的生成。(b)受激发射辐射抑制(PSI)。引发剂分子通过双光子吸收到达激发态,通过系间跨越到达三重态,产生可引发聚合的自由基(R^*),抑制光束通过受激发射辐射,使引发剂分子失活返回基态,抑制自由基产生,抑制聚合物链(RM^*)的生成。(c)中间态光失活抑制(PMI)。引发剂分子通过双光子吸收被激发,到达一个长寿命的中间态,并产生活性物质引发聚合,在抑制光作用下,中间态被关闭,抑制聚合物链(RM^*)的生成^[1,13]。

Fig. 3 Schematic diagram of the molecular states and transitions for different depletion mechanisms based on photo-initiating and photo-inhibiting principle. (a) Photo-induced chain radical inhibition (PCI). Photoinitiator molecules are excited and generate radicals(R^*) which lead to monomer photopolymerization, photoinhibitor molecules are excited and generate radicals(Q^*) to clear radicals(R^*), thus to terminate propagating polymer chains(RM^*). (b) Photo-induced stimulated emission inhibition(PSI). Photoinitiator molecules are excited to active excitation station by two-photon absorption, via intersystem crossing reaching to triplet state, and generate radicals(R^*) leading to photopolymerization, the inhibition beam deactivates photoinitiator molecules by stimulated emission, thus to inhibit radicals' generation and propagating polymer chains(RM^*). (c) Photo-induced intermediate state inhibition(PMI). Photoinitiator molecules are excited by two-photon absorption to a long-lived intermediate state, with some active species generation, leading to photopolymerization. Under inhibition laser irrigation, the intermediate state is deactivated and inhibit the cross-linking polymerization^[1,13].

构。根据引发剂材料自身参与光反应过程的不同,抑制光束的工作机制也会有所不同^[1],但只要阻止或者干预了激发光的双光子聚合过程,达到抑制目的,都可以实现超分辨加工。目前采用的抑制机制主要有 3 种: 1) 链自由基阻聚抑制(PCI)^[20,21]; 2) 受激发射辐射抑制(PSI)^[22-24]; 3) 中间态光失活抑制(PMI)^[25,26],如图 3 所示。

由于不同光刻胶材料的聚合阈值、光吸收波段不同,因此不同种类光刻胶在光与物质非线性作用中满足的抑制机制也不同,而传统用于单光束加工的光刻胶通常不具备这种作用性质。由此,研制具有光抑制功能的新型光刻胶,成为双光束超分辨激光加工的一个重要挑战,同时也指明了从光刻胶材料上提高加工分辨率到纳米尺度的方向。

3 近年来加工方法的进展

自 2009 年开始,双光束激光直写加工开始在三维微纳结构加工领域得到重视和应用,国内外研发团队针对该技术做了大量的研究工作,在加工材料、加工技术和工艺等方面取得了一系列重要的突破和进展,为未来激光纳米加工技术的发展奠定了基础。下面将对近年来双光束激光加工技术采用的主要方法进行简

单的回顾。

2009 年,美国 Maryland 大学 Fourkas 研究组利用 800 nm 脉冲激光双光子聚合,同时利用相同波长连续激光引起的聚合反应中间态光失活抑制光聚合作用,采用脉冲-连续双光束加工,通过调整抑制光功率大小,得到了轴向最小特征尺寸 40 nm 的聚合物线,实现 $\lambda/20$ 的超衍加工,如图 4 所示^[22]。

同年,美国科罗拉多大学 McLeod 等利用双波长 473 nm(激发光)和 364 nm(抑制光)双光束,加工功率在微瓦量级,通过 PCI 过程,在双颜色单光子双光束加工条件下,实现了最小特征尺寸 110 nm(半高全宽 64 nm)的聚合物线,如图 5 所示^[21]。

2010 年,德国科学家 Wengner 等采用 STED 原理发展了双光束激光直写加工技术,利用 810 nm 波长激发,532 nm 波长通过中间三重态吸收过程抑制自由基产生,实现了最小横向线宽 65 nm 的线条加工,如图 6 所示^[23]。随着抑制光功率的不断增加,所得到的线宽先逐渐减小后逐渐增加,说明有抑制和增强两种机制作用存在于双光束激光直写加工过程中,通过选择抑制作用的加工条件,最终得到了压缩聚合物线宽的加工光功率区间。

2011 年,澳大利亚顾敏研究组甘棕松、曹耀宇等

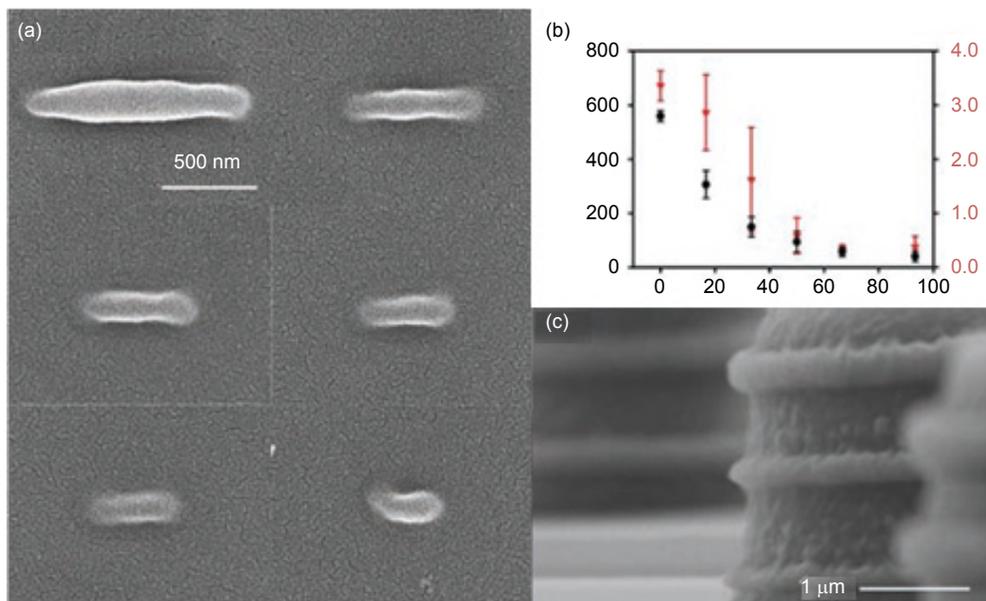


图 4 (a) 聚合物体元的扫描电镜图像,抑制光束功率依次为 0 mW、17 mW、34 mW、50 mW、84 mW 和 100 mW(从左到右,从上到下). (b) 结构体元轴向尺寸、长高比与抑制光功率的依赖关系. (c) 三维“塔”环绕结构^[22].

Fig. 4 (a) SEM images of voxels created with inhibition beam powers of 0 mW, 17 mW, 34 mW, 50 mW, 84 mW and 100 mW (left to right, top to bottom). (b) Dependence of the height and aspect ratio of voxels on the power of the deactivation beam. (c) Three-dimensional tower with rings structure^[22].

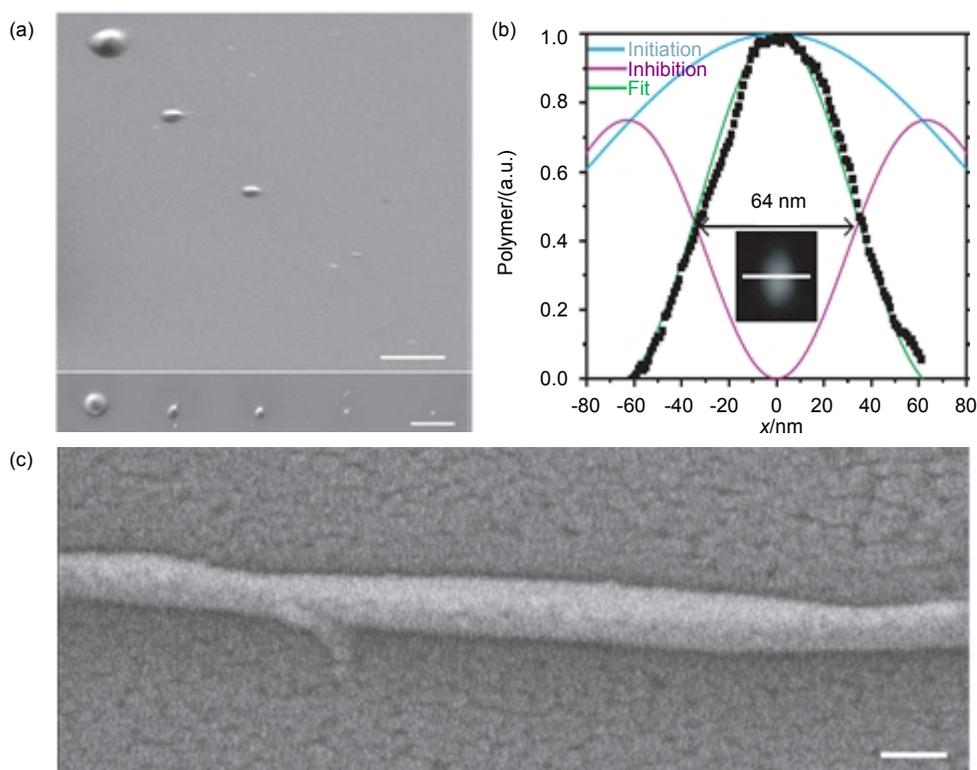


图5 (a) 环形抑制光照射下的聚合物体元大小的扫描电镜图像. 激发光功率 $10 \mu\text{W}$, 抑制光功率不断增加, 从左到右 $0 \mu\text{W}$ 、 $1 \mu\text{W}$ 、 $2.5 \mu\text{W}$ 、 $10 \mu\text{W}$ 和 $100 \mu\text{W}$. (b) 激发功率 $10 \mu\text{W}$, 紫外抑制功率 $110 \mu\text{W}$ 条件下得到的加工结果的拟合曲线. (c) 图 5(b)加工条件下得到的聚合物圆柱, 加工速度 $0.125 \mu\text{m/s}$, 距离 $3 \mu\text{m}^{[21]}$.

Fig. 5 SEM of polymer voxels features with donut-shaped inhibition laser irradiation. The excitation power was held at $10 \mu\text{W}$ while the depletion power was progressively increased, from left to right, $0 \mu\text{W}$, $1 \mu\text{W}$, $2.5 \mu\text{W}$, $10 \mu\text{W}$ and $100 \mu\text{W}$. (b) Fitting curve of voxels fabricated with $10 \mu\text{W}$ of excitation power and $110 \mu\text{W}$ of depletion power. (c) Polymer column fabricated by using the same conditions as Fig. 5(b), at a velocity of $0.125 \mu\text{m/s}$ for $3 \mu\text{m}^{[21]}$.

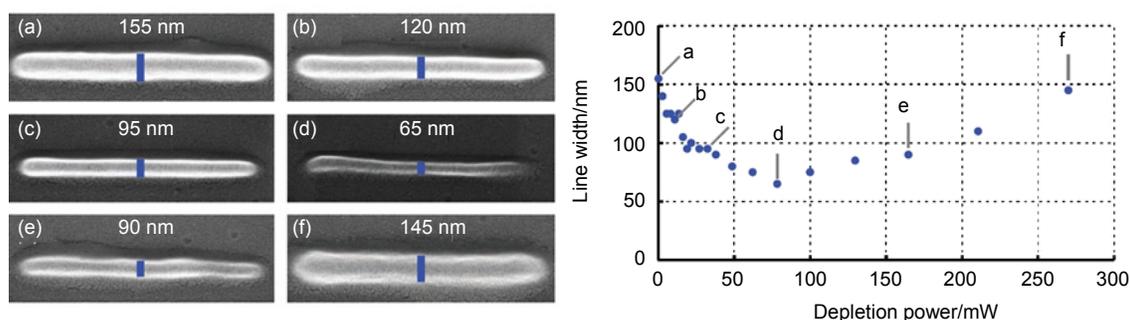


图6 聚合物线宽与 532 nm 连续激光抑制光束功率的关系图. 双光子激发光束 810 nm 波长, 激发功率固定为 13.5 mW . (a)~(f) 为对应点关系图中各数据的原始电子显微图像^[23].

Fig. 6 Polymer linewidth versus power of the continuous-wave 532 nm wavelength depletion beam. The power of the two-photon excitation beam centered around 810 nm wavelength is fixed to 13.5 mW . (a)~(f) Exhibit electron micrographs illustrating the raw data underlying the data points^[23].

利用 488 nm 激光作为激发光束, 375 nm 激光作为抑制光束, 采用单光子吸收自由基阻聚机制, 通过开发基于双官能团单体 BPE-100 新型光刻胶增加材料粘度从而提高光抑制效率, 并降低激光加工功率阈值, 最

终使用微瓦量级的抑制光束功率实现了最小直径 40 nm 聚合物点和最小线宽 130 nm 的线条结构的加工。2013 年该组又用 800 nm 飞秒光作为激发光源, 375 nm 连续光作为抑制光, 结合高斯激发光束引起的双光子

吸收和环形抑制光束控制的光自由基阻聚过程的优势,在新型化学双通道光响应树脂中实现了双线横向分辨率 52 nm 的纳米线,最小特征尺寸 9 nm 的悬空纳米线,图 7 所示为目前文献报道达到的最小的三维线结构。在进一步研究中发现,该技术可以通过提高抑制光束强度,实现非衍射受限的单线条激光直写加

工,随抑制光强度不断增加,线分辨率也逐渐提高^[20]。

2013 年,德国 Wollhofen 等利用 780 nm 飞秒激光束和 532 nm 连续光抑制光束 利用受激发射辐射抑制过程,实现了分辨率 120 nm 双线和最小横向尺寸 55 nm 的聚合物线条加工^[27]。2017 年,该组通过制备新型功能性光刻胶材料,利用与上述具有相同波长的

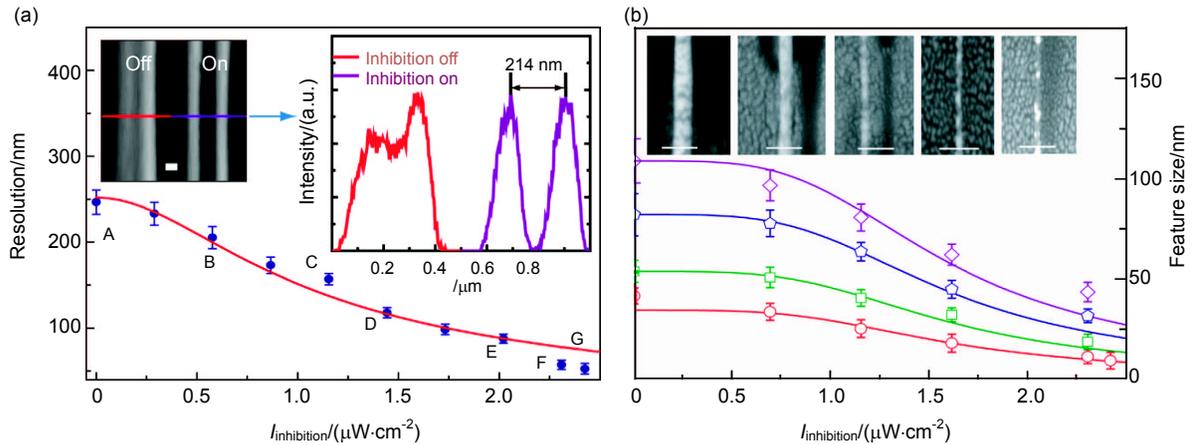


图 7 (a) 线分辨率与抑制光束强度的对应关系,随着抑制光强的增加分辨率逐渐提高,在图中 G 点线分辨率达到 52 nm。(b) 悬空纳米线特征尺寸随抑制光强的对应关系,随着抑制光强的增加,纳米线尺寸逐渐减小,在图中 E 点达到 9 nm^[20]。

Fig. 7 (a) Two-line resolution versus the intensity of the inhibition laser beam, line resolution gradually improved with depletion power increasing, reaching 52 nm in G dot. (b) Feature size of free-standing lines versus the intensity of the inhibition beam, feature size gradually decreased with depletion power increasing, reaching 9 nm in E dot^[20]。

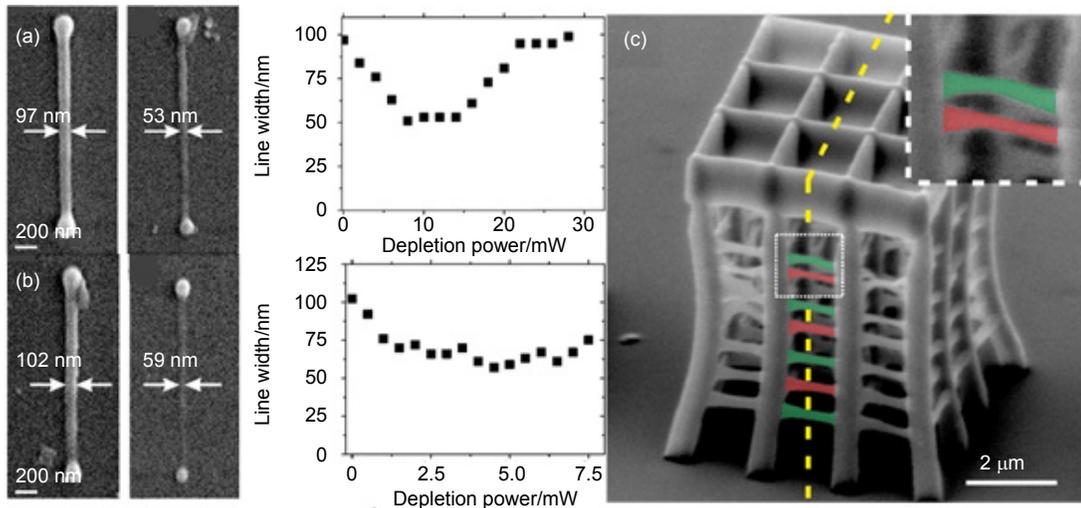


图 8 (a) 利用 MPOEA/PETA 光刻胶得到的无抑制功率和增加抑制功率得到的最小线宽的线条结构 SEM 图,右图为加工线宽随抑制光功率变化的关系图。(b) 利用 CEA/PETA 光刻胶得到的无抑制功率和增加抑制功率得到的最小线宽的线条结构 SEM 图,右图为加工线宽随抑制光功率变化的关系图。(c) 利用双光束加工两种光刻胶得到的三维多层复合结构共聚焦荧光图^[28]。

Fig. 8 (a) SEM images of MPOEA/PETA photoresist linewidth without depletion power and minimum linewidth with depletion power increasing, relationship between linewidth and depletion power increasing (right). (b) SEM images of CEA/PETA photoresist linewidth without depletion power and minimum linewidth with depletion power increasing, relationship between linewidth and depletion power increasing (right). (c) Confocal fluorescence images of the 3D composite multi-layer structure by dual-beam fabricating two different photoresists^[28]。

激发光束和抑制光束,实现了包含有两种功能单体材料的复合纳米结构,组成该结构的最小横向特征尺寸在 50 nm~60 nm 左右,轴向线分辨率为 130 nm^[28],如图 8 所示。

通过对可用光抑制过程的探索以及光学加工系统的优化,双光束超分辨激光直写加工技术自 2009 年出现以来取得了长足进步,如表 1 所示。

4 应用领域

三维纳米结构加工技术在微光学、微电子学、光电子器件、生物技术等领域的快速发展中扮演着不可替代的角色,相关功能性应用也对结构的复杂程度、精细化以及材料的功能化提出了更高要求。到目前为止,双光束激光直写加工技术在纳米科学与技术各领域应用还处于快速发展阶段,结合双光束直写加工纳米三维结构发展新应用领域,主要集中在光子带隙调

控器件^[29-32]、光存储^[33,34]和生物技术^[35,36]方面。

4.1 光子带隙调控器件

近年来,光子晶体在微波、红外波段的研究工作日渐成熟,依靠自身晶格结构即可实现高效率光子带隙调控,而可见光范围内的光子晶体带隙调控研究是未来光子晶体结构发展方向,具有广阔的应用前景。

2013 年, Wegener 研究组利用受激发射辐射抑制双光束激光直写加工技术(STED-DLW),首次在可见光波段实现对完全三维光子带隙的二氧化钛光子晶体的结构制备,如图 9 所示。首先利用双光束激光直写加工出周期性良好的三维 Woodpile 结构,结构内线间距可以达到 275 nm 左右,然后通过对该结构进行一系列化学后处理,最终得到在 695 nm 和 707 nm 波长之间具有完整的光子带隙的微器件^[31]。

2015 年, Johannes 等结合双光束激光技术、电化

表 1 双光束超分辨激光直写加工实验方法汇总。

Table 1 Summary of dual-beam super-resolution direct laser writing experimental approaches.

Year	Initiation wavelength/nm	Inhibition wavelength/nm	Numerical aperture(NA)	Axial feature size/nm	Lateral feature size/nm	Line resolution/nm
2009 ^[23]	800	800	1.45	40	-	-
2009 ^[22]	473	364	1.3	-	110	-
2010 ^[24]	810	532	1.4	-	65	-
2011 ^[20]	488	375	1.4	-	40	130
2013 ^[21]	800	375	1.4	-	9	52
2013 ^[27]	780	532	1.46	-	55	120
2017 ^[28]	780	532	1.46	-	50-60	130

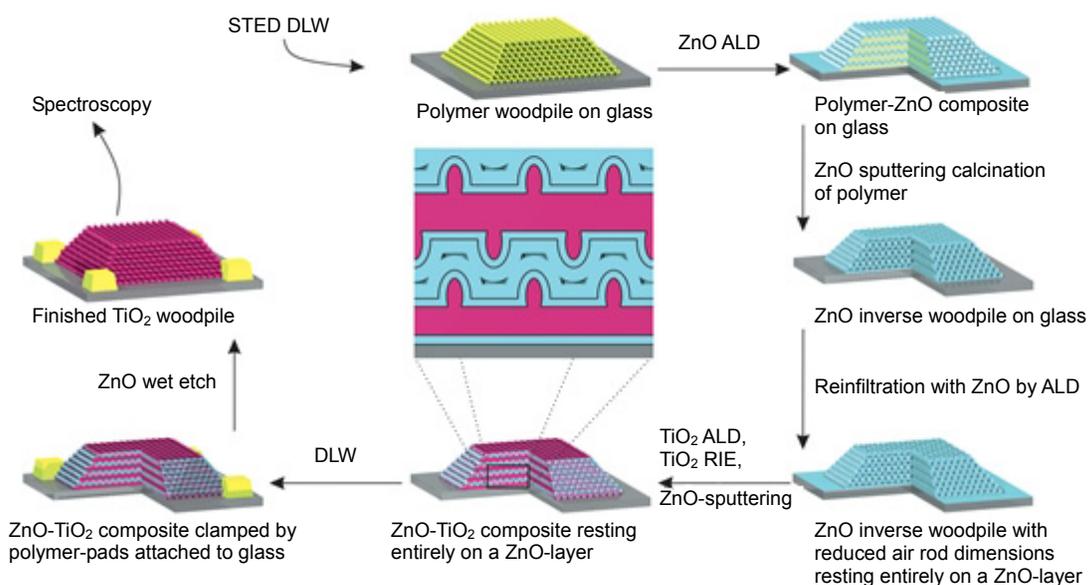


图 9 三维光子带隙晶体结构的加工和处理过程示意图^[31]。

Fig. 9 Schematic diagram of fabrication and processing of three-dimensional photonic bandgap crystals^[31].

学沉积、等离子刻蚀技术实现了中红外金属材料三螺旋结构制备,如图 10 所示。该方法首先利用双光束超分辨激光加工实现带空隙的三螺旋聚合物结构,然后利用电化学沉积的方法将聚合物空隙中充满金,最后将聚合物结构在氧等离子体中刻蚀去除,获得全金属三维微纳结构,该结构体现了良好的圆二向色性^[32]。对比图 10(c)和 10(d)可以看出,与传统激光直写加工方法相比,双光束超分辨激光加工技术对结构的加工分辨率和一致性有明显的改善。

2016 年,顾敏研究组利用双光束超分辨激光加工方法,模仿卡灰蝶翅膀结构完成了三维仿生生物晶格微结构加工,其尺寸、可控性和均匀性与原生物结构一致性较高,相比单光束激光直写加工,该方法可以将加工晶格尺寸缩小到生物结构匹配的 300 nm 左右,最小特征尺寸达到 90 nm^[33]。

4.2 光存储

全球数据量呈现的爆炸式增长,对于云计算、大数据提出了更高的要求,光存储领域对于超高容量、

超高读取速度的需求也在不断增加,而基于双光束的超分辨激光加工技术以其超高分辨率的加工精度和多焦点阵列加工特点,可以满足光存储领域对于超高容量和超快存储的迫切需求。

2015 年,李向平、曹耀宇等人将双光束超分辨光激发-抑制技术应用在了超大容量超快光存储领域,如图 11 所示。通过高斯激发光束与环形抑制光束在空间的重叠,可在改变抑制光束功率的条件下,将数据记录区域控制在焦点中心,通过激发光诱发的光聚合反应,完成 1 和 0 的二进制信息记录,从而实现数据记录点大小从光波长尺度到超分辨纳米尺度的压缩。该研究组将 800 nm 飞秒超快光源作为记录光束,连续 375 nm 激光作为抑制光束,在玻璃基板上实现了最小 33 nm 的记录点,与目前蓝光存储技术单点信息记录尺寸 300 nm 相比,可将单光盘单面信息记录密度提高 100 倍,再结合飞秒光源的三维位元数据记录能力,可进一步将单光盘容量提升到 30 TB。在此基础上,他们通过利用空间光调制器对记录光束和抑制光束进行精确的相位调控,在空间中可同时产生多层多焦点

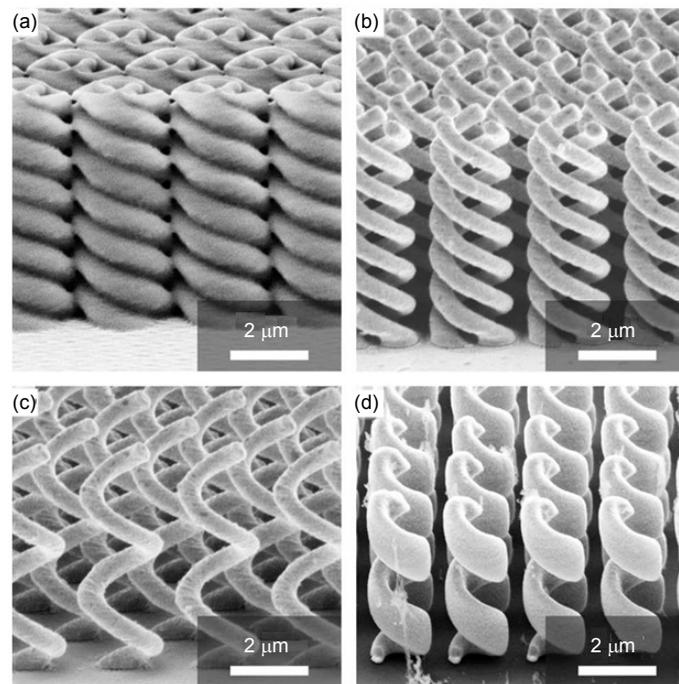


图 10 (a) 聚合物螺旋结构的扫描电镜图像。(b) 最终金螺旋结构的扫描电镜图像。(c) 相同加工过程在相同基底上得到的单螺旋结构阵列。(d) 利用传统激光直写技术加工的单螺旋结构扫描电镜图像^[32]。

Fig. 10 (a) Scanning electron micrographs of the polymer helices structures. (b) Scanning electron micrographs of the final gold helices structures. (c) Arrays of single helices fabricated on the same substrate and employing the same fabrication process. (d) Scanning electron micrograph of single helices as previously fabricated by conventional direct laser writing^[32].

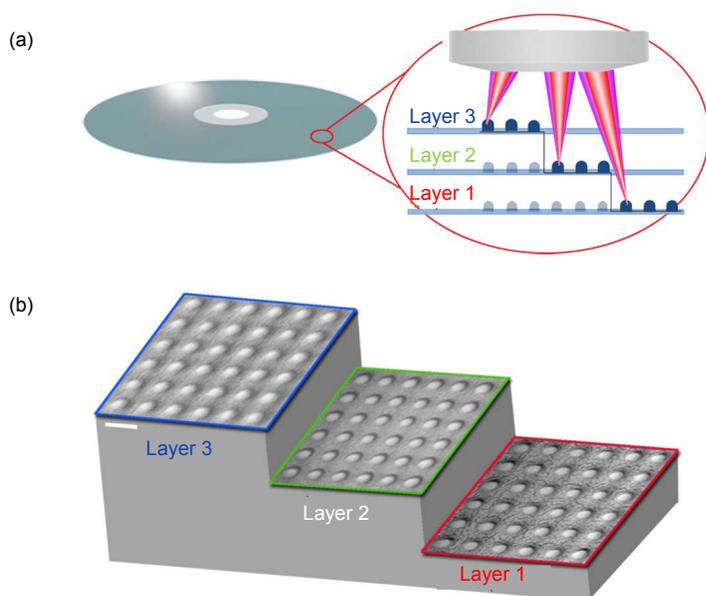


图 11 通过一个立体超分辨多焦点阵列展示三维平行存储。(a) 在预制层分离 $1.5\ \mu\text{m}$ 多层结构进行 3D 平行存储。(b) 超分辨多焦阵列所存储的三层数据点阵列, 位间距 $200\ \text{nm}$, 均匀数据点尺寸 $80\ \text{nm}$ ^[35]。

Fig. 11 Demonstration of 3D parallelized recording through a volumetric superresolved multifocal array. (a) Scheme of 3D parallelized recording on the prefabricated multilayered structure with a layer separation of $1.5\ \mu\text{m}$. (b) SEM images of three layers of bit arrays recorded by superresolved multifocal array with a bit separation of $200\ \text{nm}$ and uniform bit size of $80\ \text{nm}$ ^[35].

阵列, 实现数据并行读写, 将数据记录速率提升两个数量级以上, 达到 Gb/s, 以实现大容量超快光存储技术, 最终解决大数据时代的信息存储容量瓶颈问题以及信息存储保存能耗问题^[34,35]。

4.3 生物技术

基于双光束超分辨的激光加工技术, 在生物领域中的应用具有很大的发展空间, 可以实现无掩膜、非接触式、复杂生物仿生结构的真三维加工, 而且利用激发光源飞秒短脉冲冷加工优势结合多光子吸收过程的强阈值选择特性, 可以更大程度地降低加工过程引起的高附带损伤, 避免材料的物理、化学和生物特性遭到破坏, 尤其是蛋白质等易受外界环境刺激变性的功能性生物材料。

2013 年, 奥地利约翰开普勒林兹大学 Wollhofen 研究组利用双光束受激发射辐射抑制方法, 制备了超衍射尺寸的聚合物纳米“锚”, 如图 12 所示。对加工出的纳米阵列结构进行 CD59 IgG 抗体装载, 并利用荧光进行标记, 通过调整纳米结构的尺寸大小调整装载的抗体数量, 利用随机光学重建显微成像, 荧光统计分布、定量荧光读取等手段, 证实了 80% 的特征尺寸 $65\ \text{nm}$ 的纳米“锚”点具有单个抗体携带能力。目前

该吸附还不具有特异性, 可以用于任何在单分子层面上吸附各种各样的蛋白质分子^[36]。

2015 年, 该组利用对生物素亲和性良好的链霉素 (SA), 结合双光子聚合及受激辐射发射抑制方法, 加工出具有高链霉素亲和性的聚合物纳米点, 如图 13 所示, 通过控制聚合物点的大小可以限制 SA 分子结合数量, 直径为 $100\ \text{nm}$ 聚合点的链霉素装载量可以达到 100%, 借助荧光成像检测表明, 大多数纳米点平均装载量为 1~2 个链霉素分子, 结合后的链霉素分子仍然保持了活性, 平均可以结合 0.7 个生物素分子。利用其选择性, 可以作为其他生物素-生物分子的连接器, 也可以在生物体外传感中得到应用, 例如有限的表面区域内的生物芯片实验室^[37]。

为了扩展并创造新的生物技术应用, 需要通过多种途径和手段对加工的聚合物材料进行功能化处理, 例如研制支持简单共价修饰的光刻胶材料^[38], 与蛋白质、DNA 或者抗原抗体等共价结合进行细胞行为研究, 实现对 2D 或 3D 结构的物理、化学表面特性的精确调控等。功能化处理后, 可以使纳米结构更好地适应机体环境, 在充分考虑生物相容性及毒性的情况下, 维持自身生物活性, 构建出多种多样的功能化纳米生物器件甚至系统, 进而被应用在生物光子电子学、生

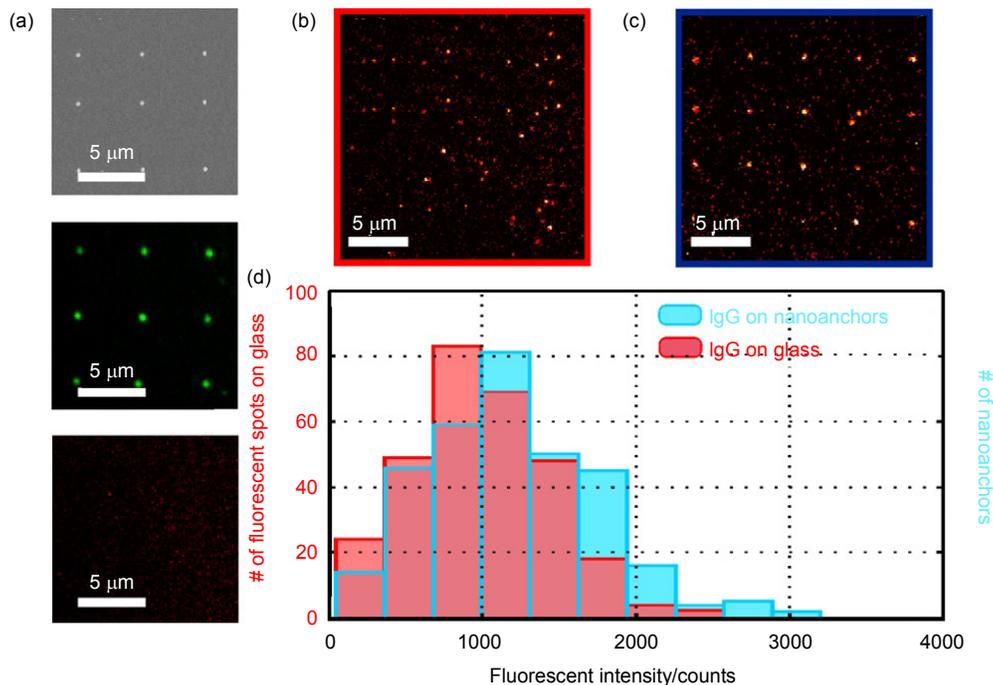


图 12 (a) 双光束超分辨加工出的纳米“锚”阵列。上图：扫描电镜图像。中图：纳米“锚”的自荧光现象。下图：647 nm 光激发时无自荧光现象产生。(b), (c)为 647 nm 激发光条件下, Atto655 标记后未清洗和经过清洗后的荧光分布情况。(d) 5 ms 采集时间内, 每个荧光点荧光强度的统计分布: 红色随机稀疏分布的抗体和蓝色纳米“锚”携带的抗体^[36]。

Fig. 12 (a) Nanoanchors fabricated by dual-beam super-resolution fabrication. Top: SEM image. Middle: auto fluorescence of the nanoanchors. Bottom: no auto fluorescence is detectable using 647 nm excitation. (b), (c) Under 647 nm excitation, fluorescence distribution of Atto655-labeled antibodies in nanoanchors array before washing and after washing. (d) Statistical distribution of fluorescence intensity counts per fluorescent spot during 5 ms collection time, obtained from: red sparsely and randomly distributed antibodies and blue from nanoanchors loaded with antibodies^[36].

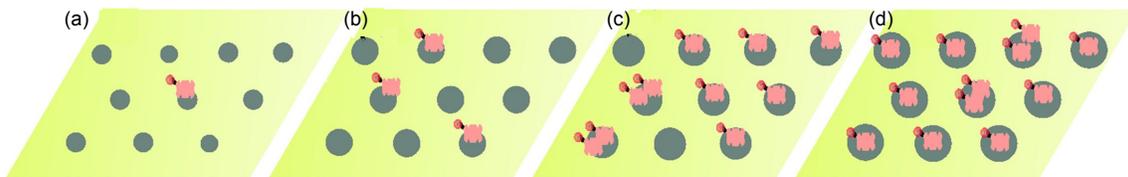


图 13 (a) 链霉素荧光孵育后, 纳米结构点示意图, 只有 10% 的点被蛋白质覆盖。(b) 30% 的单个纳米点携带链霉素示意图。(c), (d) 加工尺寸最大的纳米点分别有超过 80% 和 100% 的链霉素覆盖量^[37]。

Fig. 13 (a) Sketch of nanostructured dots (nanoanchors) incubated with fluorescent streptavidin. Only 10% of all dots were covered with proteins. (b) Sketch of fabricated dots having ~30% average streptavidin loading per dot. (c), (d) are sketches of the largest fabricated dots with over 80% and 100% streptavidin coverage^[37].

物传感检测、组织工程、生物酶(如 DNA 或蛋白质芯片)、微流通道和微生物反应器等重要领域^[39-49]。

5 双光束超分辨激光加工发展方向探讨

为了扩展双光束超分辨激光加工在各个领域内的应用, 需要满足各应用领域对加工材料、结构性能的

新要求、传统加工手段采用的逐点扫描、逐层扫描形式, 虽然在一定程度上确保加工结构的准确性, 但是加工时间过长, 导致效率相对较低, 尤其是在需要大面积一致性结构、大量重复性结构时, 比如大量纳米金属颗粒结构、纳米生物药物的加工等, 需要新的方法来提高加工效率。

为了有效提高激光直写加工效率, 可以通过对光

刻胶材料进行改良,提高引发剂效率,减少双光束的照射剂量;利用光学手段对加工光束进行调制,或者利用数字全息技术,将原有光源分裂产生多束平行的筒并激光束^[35,50],再经过透镜后产生一致性良好的多焦点加工系统,可同时大批量加工成千上百个结构^[51],将极大提升双光束激光直写加工微结构的输出速度。

另外,双光束超分辨激光直写加工应用的单体材料大多用丙烯酸酯类单体,不同分子结构的聚合物单体对光抑制作用以至后续功能性应用有极大影响,对与未做化学修饰的聚合物单体材料,将严重限制改性材料与其他分子(如蛋白质分子)的共价连接或结构金属化等处理。因此,新型加工树脂的研发在双光束超分辨加工中是非常必要的,但也存在以下限制:1) 单体聚合后交联结构需具备一定的机械强度,确保聚合物纳米结构的稳定性,防止加工及处理过程中结构的塌陷;2) 在激发光和抑制光波长范围内,光激发和光抑制过程不体现出交叉吸收性^[16]。

6 总结和展望

随着激光直写加工技术在微光学、光波导、微机械、生物医学等领域应用的不断发展,该技术所加工的三维纳米结构的复杂程度、精细化程度以及功能化也变得尤为重要。基于双光束的超分辨激光加工技术,经过加工方法上的改进及在应用领域的不断发展,正在日益成熟和完善,并已体现出可与电子束加工分辨率相媲美的独特三维纳米结构加工优势。为进一步提高加工技术本身的适用性,一些具有光激发/光抑制功能的新型光刻胶的研制,可以有效解决因材料自身光反应特点导致可选用加工材料匮乏上的瓶颈。而如何将该加工技术在各个领域根据不同的需求更加有效地融合,将其所制备的三维纳米结构性能与光-化学、光-物理、电磁性能、生物特征等应用进行高效整合,甚至多功能化处理,是未来该加工技术发展面临的艰巨挑战。

基金项目

国家自然科学基金项目(61605061);广东省自然科学基金(2016A030313088)。

参考文献

- Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 22–44.
- Liu Liqin, Zhang Xiaohu, Zhao Zeyu, et al. Batch fabrication of metasurface holograms enabled by plasmonic cavity lithography[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(21): 1700429.
- Luo Xiangang. Principles of electromagnetic waves in metasurfaces[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2015, 58(9): 594201.
- Gao Ping, Yao Na, Wang Changtao, et al. Enhancing aspect profile of half-pitch 32 nm and 22 nm lithography with plasmonic cavity lens[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(9): 093110.
- Andrew T L, Tsai H Y, Menon R. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning[J]. *Science*, 2009, 324(5929): 917–921.
- Liu Lipeng, Zhou Ming, Dai Qixun, et al. Three-dimensional micro-fabrication by femtosecond laser[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2005, 32(4): 93–96.
刘立鹏, 周明, 戴起勋, 等. 飞秒激光三维微细加工技术[J]. *光电工程*, 2005, 32(4): 93–96.
- Tian Xiaoyong, Yin Lixian, Li Dichen. Current situation and trend of fabrication technologies for three-dimensional metamaterials[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(1): 69–76.
田小永, 尹丽仙, 李涤尘. 三维超材料制造技术现状与趋势[J]. *光电工程*, 2017, 44(1): 69–76.
- de Miguel G, Duocastella M, Vicidomini G, et al. $\lambda/20$ axial control in 2.5D polymerized structures fabricated with DLW lithography[J]. *Optics Express*, 2015, 23(19): 24850–24858.
- Kawata S, Sun Hongbo, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697–698.
- Hell S W, Wichmann J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy[J]. *Optics Letters*, 1994, 19: 780–782.
- Elmeranta M, Vicidomini G, Duocastella M, et al. Characterization of nanostructures fabricated with two-beam DLW lithography using STED microscopy[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(10): 3169–3179.
- Harke B, Keller J, Ullal C K, et al. Resolution scaling in STED microscopy[J]. *Optics Express*, 2008, 16(6): 4154–4162.
- Klar T A, Wollhofen R, Jacak J. Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography[J]. *Physica Scripta*, 2014, 162: 014049.
- Barner-Kowollik C, Bastmeyer M, Blasco E, et al. 3D laser micro- and nanoprinting: challenges for chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(50): 15828–15845.
- Malinauskas M, Žukauskas A, Hasegawa S, et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry[J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(8): e16133.
- Glubokov D A, Sychev V V, Vitukhnovsky A G, et al. Photonic crystal fibre-based light source for STED lithography[J]. *Quantum Electronics*, 2013, 43(6): 588–590.
- Mueller J B, Fischer J, Mayer F, et al. Polymerization kinetics in three-dimensional direct laser writing[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(38): 6566–6571.
- Harke B, Bianchini P, Brandi F, et al. Photopolymerization inhibition dynamics for sub-diffraction direct laser writing lithography[J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(6): 1429–1434.
- Gan Zongsong, Cao Yaoyu, Jia Baohua, et al. Dynamic modeling of superresolution photoinduced-inhibition nanolithography[J]. *Optics Express*, 2012, 20(15): 16871–16879.
- Cao Yaoyu, Gan Zongsong, Jia Baohua, et al. High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization[J]. *Optics Express*, 2011, 19(20): 19486–19494.
- Gan Zongsong, Cao Yaoyu, Evans R A, et al. Three-dimensional

- deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nature Communication*, 2013, **4**: 2061.
- 22 Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, *et al.* Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 913–917.
- 23 Li Linjie, Gattass R R, Gershoren E, *et al.* Achieving $\lambda/20$ Resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 910–913.
- 24 Fischer J, von Freymann G, Wegener M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(32): 3578–3582.
- 25 Fischer J, Wegener M. Ultrafast polymerization inhibition by stimulated emission depletion for three-dimensional nanolithography[J]. *Advanced Materials*, 2012, **24**(10): OP65–OP69.
- 26 Mueller P, Zieger M M, Richter B, *et al.* Molecular switch for sub-diffraction laser lithography by photoenol intermediate-state cis-trans isomerization[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(6): 6396–6403.
- 27 Wollhofen R, Katzmann J, Hrelescu C, *et al.* 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(9): 10831–10840.
- 28 Wollhofen R, Buchegger B, Eder C, *et al.* Functional photoresists for sub-diffraction stimulated emission depletion lithography[J]. *Optical Materials Express*, 2017, **7**(7): 2538–2559.
- 29 He Xiaolong, Datta A, Nam W, *et al.* Sub-diffraction limited writing based on laser induced periodic surface structures (LIPSS)[J]. *Science Report*, 2016, **6**: 35035.
- 30 Yang Liang, Qian Dongdong, Xin Chen, *et al.* Direct laser writing of complex microtubes using femtosecond vortex beams[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(22): 221103.
- 31 Frölich A, Fischer J, Zebrowski T, *et al.* Titania woodpiles with complete three-dimensional photonic bandgaps in the visible[J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(26): 3588–3592.
- 32 Kaschke J, Wegener M. Gold triple-helix mid-infrared metamaterial by STED-inspired laser lithography[J]. *Optics Letters*, 2015, **40**(17): 3986–3989.
- 33 Gan Zongsong, Turner M D, Gu Min. Biomimetic gyroid nanostructures exceeding their natural origins[J]. *Science Advances*, 2016, **2**(5): e1600084.
- 34 Gu Min, Li Xiangping, Cao Yaoyu. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, **3**(5): e177.
- 35 Li Xiangping, Cao Yaoyu, Tian Nian, *et al.* Multifocal optical nanoscopy for big data recording at 30 TB capacity and gigabits/second data rate[J]. *Optica*, 2015, **2**(6): 567–570.
- 36 Wiesbauer M, Wollhofen R, Vasic B, *et al.* Nano-anchors with single protein capacity produced with STED lithography[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(11): 5672–5678.
- 37 Wolfesberger C, Wollhofen R, Buchegger B, *et al.* Streptavidin functionalized polymer nanodots fabricated by visible light lithography[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2015, **13**: 27.
- 38 Buchegger B, Kreutzer J, Plochberger B, *et al.* Stimulated emission depletion lithography with mercapto-functional polymers[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 1954–1959.
- 39 Vasilantonakis N, Terzaki K, Sakellari I, *et al.* Three-dimensional metallic photonic crystals with optical bandgaps[J]. *Advanced Materials*, 2012, **24**(8): 1101–1105.
- 40 Ovsianikov A, Mironov V, Stampfl J, *et al.* Engineering 3D cell-culture matrices: multiphoton processing technologies for biological and tissue engineering applications[J]. *Expert Review of Medical Devices*, 2012, **9**(6): 613–633.
- 41 Selimović S, Oh J, Bae H, *et al.* Microscale strategies for generating cell-encapsulating hydrogels[J]. *Polymers*, 2012, **4**(3): 1554–1579.
- 42 Klein F, Richter B, Striebel T, *et al.* Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(11): 1341–1345.
- 43 Scheiwe A C, Frank S C, Autenrieth T J, *et al.* Subcellular stretch-induced cytoskeletal response of single fibroblasts within 3D designer scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2015, **44**: 186–194.
- 44 Wickberg A, Mueller J B, Mange Y J, *et al.* Three-dimensional micro-printing of temperature sensors based on up-conversion luminescence[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(13): 133103.
- 45 Farahani R D, Dubé M, Therriault D. Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites: manufacturing techniques and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(28): 5794–5821.
- 46 Malinauskas M, Baltrikiene D, Kraniauskas A, *et al.* In vitro and in vivo biocompatibility study on laser 3D microstructurable polymers[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2012, **108**(3): 751–759.
- 47 Kumpfmüller J, Stadlmann K, Li Zhiquan, *et al.* Two-photon-induced thiol-ene polymerization as a fabrication tool for flexible optical waveguides[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, **17**(4): 390–400.
- 48 Quick A S, Fischer J, Richter B, *et al.* Preparation of reactive three-dimensional microstructures via direct laser writing and thiol-ene chemistry[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, **34**(4): 335–340.
- 49 Terzaki K, Vasilantonakis N, Gaidukeviciute A, *et al.* 3D conducting nanostructures fabricated using direct laser writing[J]. *Optics Materials Express*, 2011, **1**(4): 586–597.
- 50 Jin Jinjin, Pu Mingbo, Wang Yanqin, *et al.* Multi-channel vortex beam generation by simultaneous amplitude and phase modulation with two-dimensional metamaterial[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, **2**(2): 1600201.
- 51 Formanek F, Takeyasu N, Tanaka T. Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(2): 800–809.