

文章编号: 0258-7025(2009)06-1528-07

新型双光子引发剂光聚合行为及微器件制备

郭福全^{1,2} 胡治元¹ 付新建¹ 张其锦² 黄文浩³ 夏安东³

¹洛阳理工学院材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023
²中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽 合肥 230026
³中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026

摘要 针对 800 nm 的激发光源设计合成了 3 种具有 D- π -D 分子构型的新型二苯乙烯衍生物(分别命名为 BPSBP, BESBP 和 BCSBP)作为双光子引发剂。利用飞秒激光研究了该系列双光子引发剂的双光子光聚合行为,着重讨论双光子引发剂浓度对聚合阈值和双光子引发剂浓度、聚合能量及曝光时间对聚合分辨率的影响。综合影响聚合分辨率、系统加工效率和微器件表面质量的因素,以浓度为 32 $\mu\text{mol/g}$ 的 BPSBP 作为双光子引发剂的聚合体系,在 $9 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$ 的聚合能量下制作出了亚微米级的三维周期微结构等微器件,并用电镜(SEM)进行了表征。

关键词 非线性光学; 光聚合; 双光子吸收; 引发剂; 微器件

中图分类号 O437; TN305 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093606.1528

Photopolymerization Behaviors of Novel Two-Photon Absorption Initiators and Fabrication of Microdevices

Guo Fuquan^{1, 2} Hu Zhiyuan¹ Fu Xinjian¹ Zhang Qijing²
Huang Wenhao³ Xia Andong³

¹Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China
²Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China
³Department of Precision Machinery and Precision Instrument, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract Three novel stilbene derivatives (named as BPSBP, BESBP and BCSBP respectively) with D- π -D molecular motif, used as two-photon absorption (TPA) initiators, are designed and synthesized aimed at the excitation source of 800 nm. TPA induced photopolymerization behaviors are studied with the pumping of a femtosecond laser. Effects of the concentrations of TPA initiators on initiation thresholds and effects of the concentrations of TPA initiators, the polymerized energy and the exposure time on the resolution in polymerization are discussed in detail. 3D periodic microstructure with submicrometer resolution is fabricated and characterized by scanning electron microscope (SEM) under optimized conditions using BPSBP as TPA initiators with the concentration of 32 $\mu\text{mol/g}$ and polymerized energy of $9 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$.

Key words nonlinear optics; photopolymerization; two-photon absorption; initiator; microdevices

1 引言

双光子吸收(TPA)是一种重要的三阶非线性

光学效应,指在强光作用下利用近 2 倍于样品的线性吸收波长的光源激发该样品,使其通过一个虚中

收稿日期: 2008-08-08; 收到修改稿日期: 2008-09-22

基金项目: 国家自然科学基金(90201016)、河南省教育厅自然科学基金(2008B430015, 2009B430009)和河南省科技厅科技攻关(082102340026)资助项目。

作者简介: 郭福全(1975-), 男, 副教授, 博士, 主要从事聚合物纳米复合材料和聚合物光电材料方面的研究。

E-mail: fqgzl@ustc.edu

间态直接吸收两个光子跃迁至高能激发态的过程^[1,2]。在双光子吸收材料的诸多应用中,尽管出现相对较晚,双光子吸收引发的聚合尤其引人注目,20世纪90年代以来取得的重要进展表明基于双光子聚合的三维微纳加工技术有巨大应用潜力,尤其在微机电系统(MEMS)和光电子集成器件等方面,是目前双光子技术领域研究热点之一^[3~14]。

双光子吸收引发的聚合反应有两个明显的特征:1) 发生双光子吸收时,电子跃迁几率与入射光强的平方成正比,因而在入射光密聚焦的条件下,聚合仅发生在入射光波长立方(λ^3)范围的微小体积内,聚合部分与非聚合部分之间的物理化学性质存在着明显的差异(荧光、溶解度或折射率等),聚合点或聚合条纹的分辨率可以突破远场光学的衍射极限限制从而达到亚微米级甚至纳米级。2) 双光子聚合的光源是近红外激光(780~1000 nm),其光子能量远低于引发单光子聚合的紫外光能量,因此线性吸收及瑞利散射均比较小,激光在介质中的穿透性高。所以双光子聚合技术具有空间选择"点"聚合的能力,是真三维微纳加工技术。

一般的紫外光引发剂如二硫化物、安息香酸和二苯基乙二酮等由于双光子吸收截面很小,对近红外的波长光敏度不高,所以在用作双光子引发剂时需要极高的激发光强,使紫外光引发剂发生双光子吸收而均裂成两个自由基,进而引发单体聚合。而具有 D- π -D 结构的双光子引发剂由于在近红外的波长双光子吸收截面大,所以很低的激发光强(通常比紫外光引发剂低若干数量级)就能发生双光子跃迁,从而引发单体聚合。H. B. Cumpston 等^[4,15]研究了利用 D- π -D 结构的有机分子作为引发剂分别进行单光子和双光子光引发聚合,发现单光子引发时聚合速率正比于入射光强的平方根,而双光子引发时聚合速率正比于入射光强,对比紫外光引发剂进行双光子引发聚合的过程,得出了双光子聚合的自由基机理。

本工作设计了具有 D- π -D 分子构型且对 800 nm 激发光源有较高光敏性的双光子引发剂。要求双光子引发剂在 400 nm 处有较强的单光子吸收,在 800 nm 处有较大的双光子吸收截面。设计合成了二苯乙烯衍生物,按对称端基-R 的不同,3种二苯乙烯衍生物分别命名为 BPSBP, BESBP 和 BCSBP,双光子吸收截面测试结果分别为 892 GM, 617 GM 和 483 GM(1 GM 为厘米⁴·秒/(光子·分子))^[16],具体合成方法参见文献[17]。

这些分子的共同结构特点是具有大的 π 电子共轭体系,两端带有强的电子给体,在受到激发时易发生由分子两端向中心的对称电荷转移,电荷容易富集,从而容易引发具有缺电性的丙烯酸酯类单体聚合。由于双光子聚合是在空气中进行的,空气中的氧分子可认为是自由基,其基态电子构型是三重能量态,双光子引发生成的自由基容易受到氧分子的淬灭,从而产生对单体聚合的竞争作用,竞争的速率在很大程度上受组分的浓度控制。所以双光子聚合总会有一个能量阈值,当在这个聚合能量阈值之上来提高自由基浓度时就会有利于聚合反应的进行。本文主要研究 3 种二苯乙烯衍生物在飞秒激光作用下的双光子光聚合行为,着重讨论双光子引发剂浓度对聚合阈值和双光子引发剂浓度、聚合能量及曝光时间对聚合分辨率的影响,为聚合物或功能微器件的制备和新型双光子引发剂的设计、合成及应用打下基础。

2 实 验

2.1 原料及试样制备

如图 1 所示,双光子聚合的引发剂使用 3 种二苯乙烯衍生物 4,4-双(二苯氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BPSBP),4,4-双(二乙氨基-反式-苯乙烯基)联苯(BESBP)和 4,4-双(9-呋唑基-反式-苯乙烯基)联苯(BCSBP)。单体是具有较高粘度的多功能团季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),在 25 °C 时其粘度为 1100 mPa·s。

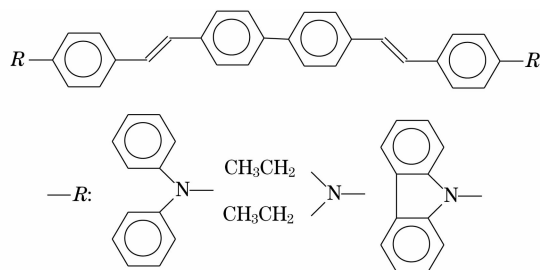


图 1 目标化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of the target compounds

将双光子引发剂和 PETA 按一定比例溶于少量精制过的氯仿中,然后缓慢滴在洁净的盖玻片上,在室温下以 1500 r/min 的速度旋涂成膜,旋涂时间为 1 min,膜厚大约 100 μ m。双光子引发光聚合后,由于单体会发生交联形成网状结构聚合物而难溶,所以制备的三维微结构可用丙酮来显影,以除去未聚合的单体,然后分别用光学显微镜和电镜(SEM)(JSM-6700F)观察。

2.2 实验仪器

双光子聚合实验装置的结构示意图参见文献[18]。飞秒激光器是以激光二极管抽运的固体激光器为超快抽运源,抽运激光为 532 nm 的连续光,超快部分的整体布置为 X 型谐振腔。在 4.5 W 的抽运功率下,系统可输出 650 mW 连续的近红外激光。利用钛宝石晶体的光克尔效应,使连续的红外激光发生自锁模,进而输出稳定的飞秒激光。激光脉冲的周期为 12.5 ns,即 80 MHz,激光器输出激光的脉宽为 80 fs(FWHM),稳定输出功率 450 mW,激光中心波长 800 nm。经过大数值孔径($100\times$, $d_{NA}=1.25$,油浸)的物镜聚焦,由衍射极限公式($\Phi=1.22\lambda/d_{NA}$)可知,该激光的聚焦光斑直径为 0.8 μm 。三维移动平台在系统中可用作光点的三维扫描,在本系统中选用德国 PI 公司的 P-537CL 纳米三维扫描台。它由压电陶瓷(PZT)驱动器驱动,扫描范围 200 $\mu\text{m}\times 200 \mu\text{m}\times 200 \mu\text{m}$,步进式扫描速度为 20 $\mu\text{m/s}$,最小步幅为 0.02 $\mu\text{m/s}$ 。

3 结果与讨论

3.1 引发剂浓度对双光子聚合行为的影响

当激光聚焦点处的光强大于聚合材料所需的聚

表 1 双光子引发剂的浓度对聚合反应的影响

Table 1 Effects of TPA initiators concentrations on polymerization

Concentration of TPA initiator /($\mu\text{mol/g}$)		2	4	8	12	16	32
BPSBP	$\text{Th}_1/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	73	45	23	10.2	4.2	1.7
	$\text{Th}_2/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	75	68.5	61	55	49.5	46
	LED window	1.03	1.5	2.7	5.4	11.8	27.1
BESBP	$\text{Th}_1/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	—	69	38	25	10	5.5
	$\text{Th}_2/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	78	70	67.5	61.5	57.5	55
	LED window	—	1.01	1.8	2.5	5.8	10.0
BCSBP	$\text{Th}_1/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	—	—	67	37	19	9.8
	$\text{Th}_2/(10^5 \text{ mJ/cm}^2)$	83	75	71	67.5	65	61
	LED window	—	—	1.06	1.8	3.4	6.2

合需要的激发光强很高,这是因为在单位体积内双光子引发剂的总数目较少,所以产生的用于引发单体聚合的自由基数目也较少,容易被空气中的氧淬灭。而双光子吸收正比于光强的平方,所以提高激发光强有利于增加双光子吸收,提高产生自由基的数目,从而引发聚合反应。在高浓度时,单位体积内的双光子引发剂的总数目较多,产生的引发单体聚合的自由基数目也较多,所需激发光强较低。对于 BPSBP 而言,当引发剂浓度从 2 $\mu\text{mol/g}$ 提高到 32 $\mu\text{mol/g}$ 时,所需激发光强也从 $73\times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$ 降

合能量阈值时,双光子引发剂就会引发单体聚合,此时的激光光强定义为双光子聚合引发阈值(Th_1)。聚合的部分由于密度变大,与未聚合的部分在折射率上有明显差别,通过 CCD 实时监测,可以很清楚地看到这个变化。当光强增大到某一数值时,双光子吸收达到饱和,由于热效应的积累,聚合材料会遭到破坏直至发生碳化,此时的激光光强定义为双光子聚合极限阈值(Th_2)。

为了确定双光子引发剂的浓度对聚合反应的影响,考察了不同双光子引发剂浓度对应的双光子聚合引发阈值和双光子聚合极限阈值。定义双光子聚合极限阈值与双光子聚合引发阈值之比为双光子聚合能量窗口(LED window)。表 1 给出了 3 种双光子引发剂在 6 种不同浓度下的聚合体系的 Th_1 , Th_2 和 LED window 值,聚合过程中每个点的曝光时间相同,均为 10 ms,这样就可以用聚合能量(mJ/cm^2)来代替激发光强(W/cm^2)。

图 2(a)和(b)分别表示双光子聚合引发能量阈值和双光子聚合极限能量阈值与引发剂浓度的关系。由图 2(a)可以直观地看出,对于 3 种不同的双光子引发剂,双光子聚合引发阈值随着引发剂浓度的提高都呈现下降的趋势。在低浓度时,双光子聚

到了 $1.7\times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$,降幅达到 43 倍。还可以看出当双光子引发剂浓度提高到一定程度,所需激发光强下降不再明显,而是趋于一个定值,可以把这个定值看成在该聚合体系中发生双光子跃迁并引发聚合的最小激发光强。

不同的双光子引发剂在同样的浓度下具有不同的双光子聚合引发阈值,这与它们发生双光子跃迁的能力是相关的。对于双光子吸收截面最大的 BPSBP 而言,能够实现在更低的引发剂浓度下引发聚合(2 $\mu\text{mol/g}$),而 BESBP 和 BCSBP 发生聚合的

最低的引发剂浓度分别为 $4 \mu\text{mol/g}$ 和 $8 \mu\text{mol/g}$ 。并且在同样的引发剂浓度下双光子聚合引发阈值的大小顺序是 BPSBP, BESBP 和 BCSBP, 这一结果与分子的双光子吸收截面的大小是一致的。

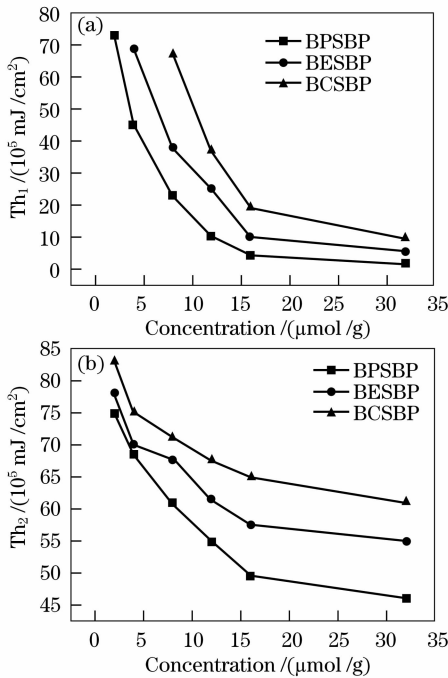


图 2 双光子聚合引发能量阈值(a)和双光子聚合极限阈值(b)与引发剂浓度的关系

Fig. 2 Relationship of TPA polymerised energy thresholds (a) and relationship of TPA limited energy thresholds (b) versus TPA initiators concentrations

由于飞秒激光的峰值功率高,在同一浓度下,如果双光子吸收达到饱和时继续增加激发光强,就会造成聚合材料不可逆的破坏,这也是进行双光子聚合加工的极限阈值。从图 2(b)看出,3 条曲线由上到下,随着双光子吸收截面的增大,双光子聚合极限阈值减小。在同样浓度下,双光子吸收能力越强,在较低的激发光强下就达到饱和,从而材料较容易被破坏。对于同一种双光子引发剂,可以认为达到吸收饱和时所需的激发光强相同,但引发剂浓度高时,会降低聚合体系的热稳定性,从而造成引发剂浓度高时,双光子聚合极限阈值下降。

双光子聚合能量窗口表示聚合体系可以在这个能量范围内实现双光子引发聚合反应,这样可以利用不同的激发光强来调节加工速度和分辨率等以优化加工条件。图 3 所示是双光子聚合能量窗口随引发剂浓度变化的关系。可以看出,在低浓度下,3 种引发剂的聚合能量窗口都很窄;随着浓度的提高,聚

合能量窗口迅速增加。在同一浓度下,随着双光子吸收截面的增大,3 种引发剂的聚合能量窗口依次增加。

当使用双光子吸收截面最大的 BPSBP 作引发剂时,获得了最小的双光子聚合引发阈值为 $1.7 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$,其值远低于使用紫外光引发剂进行双光子聚合加工的材料。例如日本 Synthetic Rubber 公司产品 SCR-500 的 $1.8 \times 10^{12} \text{ mJ/cm}^2$ ^[19]。较小的双光子聚合引发阈值使 BPSBP 作引发剂的聚合反应可能在更常见的皮秒或纳秒等小型激光器上实现,从而扩展双光子聚合技术的使用范围,而不局限于飞秒激光。

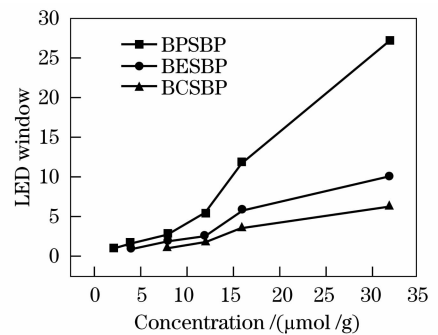


图 3 双光子聚合能量窗口与引发剂浓度的关系

Fig. 3 Relationship of TPA polymerised energy windows versus TPA initiators concentrations

具有大的双光子吸收截面的引发剂是推动双光子聚合技术的关键,也是该领域的研究热点。提高双光子引发剂的浓度也可以大幅度地降低双光子聚合引发阈值,可以达到与大的双光子吸收截面的引发剂有同样的效果。由于 3 种双光子引发剂具有较强的刚性结构,在单体中(质量分数)一般超过 0.5% 就容易析出,无法进一步提高浓度。如果能在 3 种双光子引发剂的结构中适当引入烷基或烷氧基长链来增加其与单体的相容性,会使双光子聚合的效果有较大提高。

3.2 双光子聚合能量对聚合分辨率的影响

在双光子聚合技术的应用过程中,聚合点的尺寸是聚合分辨率的重要指标,聚合点的尺寸越小,则聚合分辨率越高。通过双光子加工得到的器件实际上是由大量聚合点按一定规则叠加而成的,用覆盖率来描述相邻两个聚合点的重叠程度,聚合点的覆盖率直接影响到加工器件表面的形貌、相邻点之间联接的强度、层与层之间联接的强度等特性。提高加工的覆盖率虽然可以改进器件的加工质量,但同时也会成倍地降低系统加工的效率。

在实验过程中,只要能保证相邻两个聚合点之

间有 80% 以上的覆盖率,制作出的聚合线和体就有比较平整的表面和较高的强度,进一步提高覆盖率对提高器件质量的帮助并不明显。图 4 表示浓度为 $32 \mu\text{mol/g}$ 的 BPSBP 作为双光子引发剂的聚合体系在曝光时间为 10 ms,样品水平移动步幅为 $0.1 \mu\text{m/s}$ 下的双光子聚合能量对聚合分辨率的关系图。聚合线条的直径由光学显微镜照明灯的透射光来观察测量。

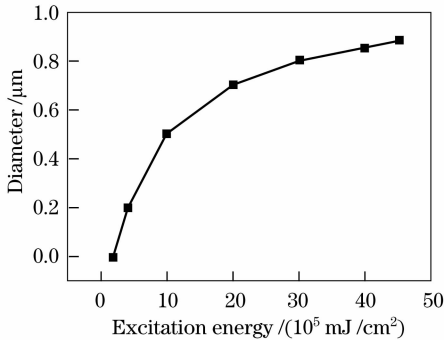


图 4 双光子聚合能量对聚合分辨率的影响

Fig. 4 Effects of TPA polymerised energy on the resolution of polymerization

从图 4 可以看到,在一定的聚合能量范围内,聚合线条的直径随激发光强的提高而迅速增大。这是因为在较高的激发光强下,随着双光子跃迁的增强,聚合体系中产生更多的自由基。由于激光焦点处光强的高斯分布造成了自由基分布中心高而边缘低的浓度梯度,边缘处的自由基浓度则容易受到空气中氧分子的淬灭,使聚合范围缩小;而激发光强的增加有利于聚合范围由中心向边缘进一步扩大,直观表现在聚合线条直径的增大。随着激发光强进一步提高,双光子吸收会发生饱和,使自由基浓度稳定,虽然自由基浓度会向未曝光区有一定迁移,但总体对聚合分辨率影响不大。

3.3 双光子引发剂浓度对聚合分辨率的影响

图 5 表示聚合能量在 $30 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$,曝光时间为 10 ms 时,样品 BPSBP 作为双光子引发剂的聚合体系的双光子引发剂浓度与聚合分辨率的关系图,样品水平移动步幅为 $0.1 \mu\text{m/s}$ 。

从图 5 可以看出,双光子引发剂浓度对聚合分辨率有较大的影响,随着引发剂浓度从 $8 \mu\text{mol/g}$ 增加至 $32 \mu\text{mol/g}$,相应的聚合线条的直径从 0.4 nm 增加至 0.8 nm 。因为引发剂浓度的增加,更多自由基的生成以抵消空气中氧分子的淬灭作用,有利于聚合范围由高斯光束中心向边缘进一步扩大,这样聚合线条的直径就会相应增加。

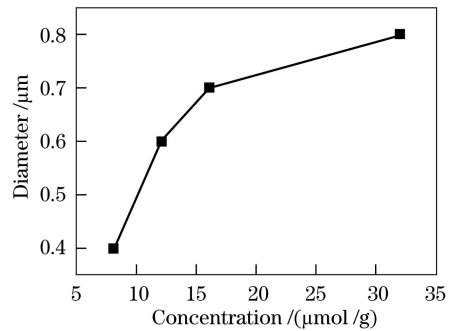


图 5 双光子引发剂浓度对聚合分辨率的影响

Fig. 5 Effects of TPA initiator concentrations on the resolution of polymerization

3.4 曝光时间对聚合分辨率的影响

曝光是激光光强对处于激光焦点处的聚合材料的作用时间,图 6 是浓度为 $32 \mu\text{mol/g}$ 的 BPSBP 作为双光子引发剂的聚合体系,在激发功率保持不变的条件下,不同曝光时间内的聚合分辨率情况,样品水平移动步幅为 $0.1 \mu\text{m/s}$ 。

从图 6 可以看出,曝光时间在 40 ms 以下时,随着曝光时间的增加,聚合线条的直径迅速增加。因为辐照时间的增加,有利于更多自由基的生成,使高斯光束边缘处的自由基浓度迅速增加以抵消空气中氧分子的淬灭作用,这样聚合线条的直径就会相应增加。当曝光时间提高到 50 ms 以上时,聚合线条的直径随着曝光时间的增加变化不明显。这是因为在相同的激发功率下,可以认为发生双光子跃迁激光焦点处的区域大小不变,但空气中氧分子的浓度视为定值,这样尽管曝光时间继续增加,但聚合线条的直径逐渐趋向稳定。

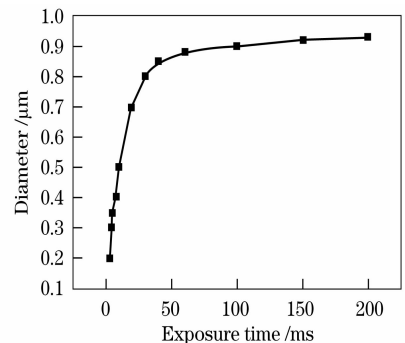


图 6 曝光时间对聚合分辨率的影响

Fig. 6 Effects of exposure time on the resolution of polymerization

3.5 双光子聚合制作三维微器件

综合影响聚合分辨率的因素,虽然降低双光子引发剂浓度、激发光强和曝光时间有利于分辨率的提高,但往往由于聚合反应不完全,得到的微器件有

可能出现表面不完整,所以双光子聚合制作微器件要综合考虑这些因素,让曝光点充分聚合。针对不同的聚合体系选取合适的双光子引发剂浓度、激发光强和曝光时间,以提高系统加工效率和微器件表面质量。

利用合成的双光子引发剂诱导双光子聚合,成功地制作了一系列亚微米尺寸的结构器件。由于是在聚合体系内用聚焦光束直接扫描完成的,这种方法被称为一次写入型。图 7 是浓度为 $32 \mu\text{mol/g}$ 的 BPSBP 作为双光子引发剂的聚合体系,曝光时间为 10 ms 时,样品水平移动步幅为 $0.1 \mu\text{m/s}$ 时,在 $9 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$ 的聚合能量下得到的低于衍射极限的亚微米条纹的电镜照片。图 7(a) 中聚合线条的直径约为 500 nm ,远低于受衍射极限控制的分辨率(约为 800 nm),图 7(b) 是组成该直线的聚合点的

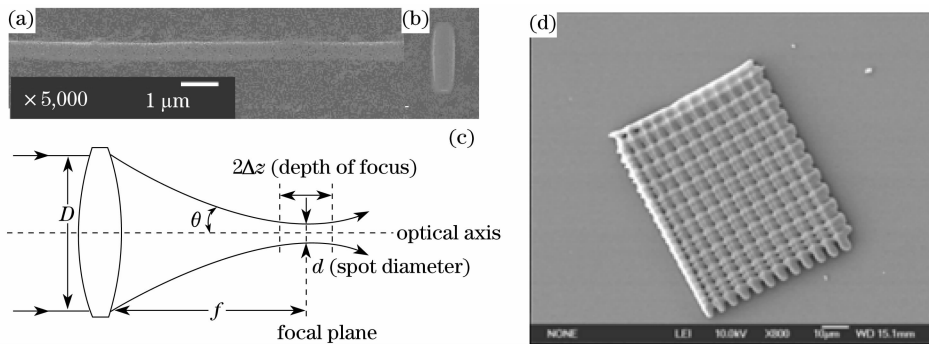


图 7 双光子聚合制作亚微米分辨率的线条侧面(a),正面(b),焦深(c)示意图和三维周期微结构(d)

Fig. 7 Lines fabricated by TPA polymerization with submicron resolution side view (a), front view (b), illustration of depth of focus (c) and 3D periodic microstructure (d)

4 结 论

利用设计合成的 3 种二苯乙烯衍生物作为双光子引发剂引发丙烯酸酯类单体进行双光子聚合,系统地研究了双光子引发剂浓度对聚合引发阈值、聚合极限阈值和聚合能量窗口的影响。通过研究双光子引发剂浓度、聚合能量及曝光时间对聚合分辨率的影响比较了 3 种双光子引发剂引发聚合的能力。获得最小的双光子聚合引发阈值为 $1.7 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$,远低于使用紫外光引发剂进行双光子加工的材料。研究发现降低双光子引发剂浓度、激发光强和曝光时间有利于分辨率的提高,而提高双光子引发剂浓度、激发光强和曝光时间得到的聚合线条尺寸较大。在对双光子聚合行为研究的基础上,成功制作出了亚微米级的微齿轮和周期微结构等三维微器件,并用电镜进行了表征。

侧面视图。由于聚焦激光束还有一定的焦深分布,见图 7(c),所以聚合点在 z 轴上有高度,但与直径一样有相同的影响因素^[20]。

采用制作聚合条纹的条件,制作了三维周期微结构(图 7(d))等三维微器件。在制作三维微器件时,首先完成的是 $x-y$ 平面上的聚合操作步骤,然后沿着 z 轴上升到邻近的平面。在 z 轴上采用的是切片扫描方式, z 方向上移动步幅为 $0.2 \mu\text{m/s}$ 。图 7(d) 中三维周期微结构的长宽高尺寸为 $70 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$,一个周期的长度为 $4 \mu\text{m}$ 。如果聚合部分和空气之间的折射率差值达到 1.9 以上^[21],该周期微结构有望作为光子晶体实现完全光子带隙^[22~25]。但 PETA 聚合交联后的折射率仅为 1.53 左右,当前的高分子材料还很难实现完全光子带隙。

参 考 文 献

- Goppert-Mayer Maria. Uber elementarakte mit zwei quantensprungen[J]. *Ann. Phys.*, 1931, **401**(3):273~295
- W. Kaiser, C. G. B. Garrett. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**(6):229~231
- Sun Hongbo, Matsuo Shigeki, Misawa Hiroaki *et al.*. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(6):786~788
- Cumpston H. Brian, Ananthavel P. Sundaravel, Barlow Stephen *et al.*. Two-photon polymerization initiators for threedimensional optical data storage and microfabrication[J]. *Nature*, 1999, **398**(6722):51~54
- Kawata Satoshi, Sun Hongbo, Tanaka Tomokazu *et al.*. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, **412**(6848):697~698
- Sun Hongbo, Takada Kenji, Kawata Satoshi. Elastic force analysis of functional polymer submicron oscillators[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(34):3173~3175
- Guo Rui, Xiao Shizhou, Zhai Xiaomin *et al.*. Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization[J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(2), 810~816
- Tian Yupeng, Li Lin, Zhang Juzhou *et al.*. Investigations and facile synthesis of a series of novel multi-functional two-photon

- absorption materials[J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(34):3646~3654
- 9 Peter Galajda, Pal Ormos. Rotors produced and driven in laser tweezers with reversed direction of rotation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(24):4653~4655
- 10 Ren Yan, Yu Xiaoqiang, Zhang Dongju *et al.*. Synthesis, structure and properties of a new two-photon photopolymerization initiator[J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(12):3431~3437.
- 11 Xing Jinfeng, Chen Weiqiang, Gu Jie *et al.*. Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator; combination of radical stabilization and large two-photon cross-section achieved by N-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl)carbazole derivatives[J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(34):1433~1438
- 12 Dong Xianzi, Zhao Zhensheng, Duan Xuanming. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(9): 091113
- 13 Chen Qidai, Wu Dong, Niu Ligang *et al.*. Phase lenses and mirrors created by laser micromanufacturing via two-photon photopolymerization[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(17): 171105
- 14 Zhou Ming, Liu Lipeng, Dai Qixun *et al.*. Fabrication of microstructures with two-photon absorption induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(10):1342~1346
周 明, 刘立鹏, 戴起勋 等. 飞秒激光双光子微细结构的制备[J]. *中国激光*, 2005, **32**(10):1342~1346
- 15 E. Zojer, D. Beljonne, T. Kogej *et al.*. Tuning the two-photon absorption response of quadrupolar organic molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(9):3646~3658
- 16 Guo Fuquan, Sun Xiaolao, Liang Hao *et al.*. Effects of symmetric intramolecular charge transfer and molecular coplanarity on two-photon polymerization[J]. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2008, **10**(8):2181~2185
- 17 Guo Fuquan, Yang Jun, Zhang Qijin *et al.*. Synthesis and three-photon induced nonlinear properties of a novel organic chromophore[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2005, **16**(8):1093~1096
- 18 Jiang Zhongwei, Zhou Yongjun, Yuan Dajun *et al.*. A two-photon femtosecond laser system for three-dimensional microfabrication and data storage[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(12):2126~2129
- 19 Maruo Shoji, Nakamura Osamu, Kawata Satoshi. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(2):132~134
- 20 Sun Hongbo, Kawata Satoshi. Two-photon photopolymerization and 3D Lithographic microfabrication [J]. *Adv. Poly. Sci.*, 2004, **170**:169~273
- 21 K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis *et al.*. Photonic band gaps in three dimensions; New layer-by-layer periodic structures [J]. *Solid State Commun.*, 1994, **89**(5):413~416
- 22 Wu Yinzong, Liu Bowen, Song Youjian *et al.*. Micromachining system based on photonic crystal fiber femtosecond laser amplifier [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7): 1078~1082
巫殷忠, 刘博文, 宋有建 等. 基于光子晶体光纤飞秒激光放大器的微纳加工系统[J]. *中国激光*, 2008, **35**(7): 1078~1082
- 23 Gong Taorong, Yan Fengping, Wang Lin, *et al.*. Analysis of properties of high birefringence photonic crystal fibers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 559~562
龚桃荣, 延凤平, 王 琳 等. 高双折射光子晶体光纤特性分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 559~562
- 24 Tan Chunhua, Huang Xuguang, Fan Guanghan. Effect of growth cycle on SiO₂-InP fabricated by MOCVD[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 482~486
谭春华, 黄旭光, 范广涵. 生长周期对有机金属化学气相沉积法制备 SiO₂-InP 光子晶体的影响[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3):482~486
- 25 Chen Libai, Guo Zhenning, Lin Jieben. Study on application of one-dimensional photonic crystal microcavity to luminescence of silicon-based material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1793~1797
陈丽白, 郭震宁, 林介本. 一维光子晶体微腔在硅基材料发光中的应用研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9):1793~1797