

3D 飞秒激光纳米打印

刘墨南¹, 李木天², 孙洪波^{2*}

¹吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012;

²吉林大学电子技术与科学学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 现今各个应用领域的器件微型化、功能化和集成化的发展趋势,对微纳加工技术提出了巨大挑战。越来越多器件的核心设计都依赖于高度图案化的三维复杂微纳结构。3D 飞秒激光纳米打印(FsLNP)是一种无掩模的、利用飞秒激光直写进行加工的三维增材加工技术。其高度可设计性和远超光学衍射极限的高加工精度能够充分满足复杂技术需求。基于3D飞秒激光纳米打印独特的双光子聚合机制,只要合理设计所需材料的光聚合方案和微纳结构,可以制备一系列效率高且性能优越的微纳器件。简要介绍了3D飞秒激光纳米打印的技术要点、基本原理和目前所涉及的典型应用。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 3D 纳米打印; 双光子聚合; 三维微纳结构

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP55.011410

3D Femtosecond Laser Nanoprinting

Liu Monan¹, Li Mutian², Sun Hongbo²

¹College of Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

²State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract Devices in a diversity of application scopes are now evolving towards miniaturization, functionalization and integration. Finely-patterned 3D micro-nanostructures are in great demand as core components in more and more devices. This keeps challenging the current micro-nanofabrication techniques. 3D femtosecond laser nanoprinting (FsLNP) is an outstanding mask-free three-dimensional additive fabrication technique with both powerful designability and high accuracy far beyond the optical diffraction limit. Based on the unique two-photon photopolymerization mechanism of 3D FsLNP, a series of highly efficient and well-functioned micro-nanodevices can be fabricated when suitable photopolymerization scheme and structure arrangement are given. In this review, we briefly introduce the technical essentials and physical fundamentals of 3D FsLNP, as well as several typical application examples.

Key words laser technique; femtosecond laser; 3D nanoprinting; two-photon photopolymerization; 3D micro-nanostructures

OCIS codes 140.3390; 320.7160; 220.4000; 220.4241; 320.2250

1 引言

近年来,随着光学、光化学、光电子、纳米光子和仿生等领域中各种微纳器件的广泛开发,与之相应的3D微纳加工技术逐渐成为加工技术中的重要一

环^[1-2]。为了最大限度地使材料功能化并提升器件效率,3D微纳加工对加工技术的精度、维度、尺度和速度等均有较高的要求,这些要求使传统的微纳加工手段面临巨大挑战。以化学合成为主的“自下而上”的加工手段大多利用分子间较弱的非共价作用,

收稿日期: 2017-08-09; **收到修改稿日期:** 2017-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(3A515AW11411)

作者简介: 刘墨南(1984—),女,博士,讲师,主要从事表面等离子体相关的纳米光子学方面的研究。

E-mail: graiel@jlu.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: hbsun@jlu.edu.cn

对其进行组装以获得各种维度的复杂结构^[3-8]。而“自上而下”的加工手段则依据器件设计需求,利用具有较高能量的加工工具(紫外光、电子束、离子束等)对体材料进行剪裁来获得相应结构^[9-12]。由于前者所依赖的化学层面的组装过程受到材料选择、结构调控和加工繁琐度等因素的限制,并不能较好地满足微纳器件的设计、加工和集成的需求。随着半导体工业的迅速发展,各种“自上而下”式加工技术得到了深入、广泛的研发,展现了制备各种复杂微纳结构以及相应功能化器件的巨大潜力。目前,“自上而下”式加工技术主要有光刻和纳米压印(或注入式印刷)2类。光刻技术是利用紫外光、X射线和电子束等高能射线对掩模板进行曝光来实现图案化,而压印类技术是利用模板压制材料或在其中注入不同尺度的液滴或粉体来实现图案化^[13]。这2类加工技术虽然均具有良好的可扩展性和效率,但是均受到加工工具对精度的限制,而且较难将结构扩展到三维。为了满足高精度、高效率的3D微纳加工需求,势必需要一种同时具备超分子自组装水平和高度可设计性的3D加工技术。

在此需求下,3D飞秒激光纳米打印(3D FsLNP)技术应运而生。基于其特有的非线性特性,3D飞秒激光纳米打印技术能够同时充分满足加工水平和加工设计性2个方面的要求,已成为当代最有前景的加工技术之一^[14-23]。具体来讲,3D飞秒激光纳米打印是指利用飞秒激光的高能脉冲直接作用于材料,实现三维的、深纳米尺度分辨率和任意结构设计的无掩模板加工。3D飞秒激光纳米打印的技术特点可概括为“三高”,即高精度、高度设计性和高度功能化。这3个技术特点均源自飞秒激光这种加工工具的高能量脉冲等超快激光特性。以中等大小的激光功率为例,飞秒激光辐射的能量密度高达 $10^{13} \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ^[24]。如此高的脉冲能量使3D飞秒激光打印的加工机制具有区别于以往加工手段的特点,具体表现为2个方面,即热效应抑制和非线性吸收。由于飞秒激光具有十几到上百飞秒的超短脉冲,其能量吸收时间远小于热弛豫等动力学过程所需时间,因此能够有效抑制激光扫描区域的热效应^[25-31]。或者说,飞秒激光可看作一种冷处理工具。飞秒激光的高能脉冲也使其光与物质间的相互作用与连续激光的情形截然不同,具体表现为所作用材料对飞秒激光的吸收表现为非线性,即双光子或多光子吸收^[25-32]。正是由于这种非线性吸收特性,飞秒激光加工不仅可达到远超光学衍射极限的分辨率(10 nm以下),还具有广泛的材料加工能

力,从聚合物软材料^[33-37]到金属、半导体和介电材料等硬材料^[38-43],均可进行加工。与之对应的光物理/光化学过程也涵盖烧蚀、光聚合、光还原和光致异构化等过程,不仅显示了飞秒激光的强大加工能力,还激发了丰富的物理、化学现象与机制^[13]。可见,3D飞秒激光纳米打印以飞秒激光为加工工具,以其独特的非线性特性区别于其他加工手段,因此具有极高的加工精度和图案化能力,是一种具有材料普适性的强大三维加工技术。

本文对3D飞秒激光纳米打印技术进行系统介绍,包括其加工原理、相应发生的光物理/化学过程、可加工材料及应用举例。最后,对3D飞秒激光纳米打印技术进行全面总结与概述,并对其未来的发展和应用前景予以展望。

2 3D飞秒激光纳米打印

2.1 基本原理

双光子聚合(TPP)是指在飞秒激光与物质相互作用时,感光聚合物中的电子在1个量子过程中同时吸收2个红外光子(二者能量和等同于1个紫外光子),从而实现从基态到激发态的跃迁^[24-44]。在此过程中,双光子吸收(TPA)速率正比于光强的平方。因此,只有在光强足够高时,双光子聚合才会发生。双光子聚合是3D飞秒激光纳米打印技术的最典型代表,已被广泛应用于电路加工与集成。双光子聚合具有3D飞秒激光纳米打印的典型技术特点,即高分辨率和强大的3D图案化能力。其分辨率,即所加工结构的最小特征尺寸,约为10 nm。一般在 $\lambda/10 \sim \lambda/50$ (λ 为波长)的最小特征尺寸加工范围内^[45],所用飞秒激光经由高数值孔径透镜聚焦后会聚成1个较小的光点,使得光点处具有很高的光子密度。

如图1(a)所示,在利用双光子聚合加工所设计的3D精细结构时,需要将待扫描结构沿其轴向分成一系列层,先对每层结构进行逐点扫描,然后再由下至上进行逐层扫描,直至最终完成整个三维结构的加工。对于传统的加工技术而言,加工精度取决于所用加工工具的尺度,加工工具包括纳米压印中的模具和注射打印中的喷嘴,也包括各种光刻技术中的高能射线束^[45-47]。也就是说,为了获得更高的精确度,人们必须不停地寻找或制备出尺度更小的加工工具,来突破现有的加工能力。于是,光刻技术所用的曝光源经历了紫外-极紫外-X射线-电子束的发展过程。这无疑大大提升了加工成本,限制了加

工技术的发展。

反观 3D 飞秒激光纳米打印中的双光子聚合过程,正是由于其独特的非线性光学特性,才得以打破加工工具尺度限制精度的桎梏。具体来讲,双光子聚合具有 3 个方面的非线性作用,即光学非线性、化学非线性和材料非线性,这 3 个方面的综合作用效果最终决定了此种加工技术的深亚波长分辨率。如前文所述,加工中飞秒激光的高度聚焦使光点处具有极高光强,而双光子吸收速率正比于此光强值的平方,因而光与物质相互作用的空间范围与线性过程(单光子吸收)相比明显缩减,如图 1(b)所示^[48],如图 1(b)所示^[48],其中 P_A 为吸收概率, r 为曝光区域中某个考察点到激光焦点中心的距离。在功率相同的情况下,双光子吸收区域的直径远小于单光子吸收区域的直径,甚至可以控制光强稍高于作用阈值,以此实现远小于衍射光斑的吸收区域;同时,飞秒激光的超短激光脉冲有效抑制了激光加工中的热扩散,也进一步提高了分辨率。双光子聚合所依托的光化学反应往往具有明确的光强阈值,即高于此阈值时光化学反应不可逆。也就是说,只有在光强足够高的曝光区域,双光子吸收诱导的自由基才能够存留并诱发聚合过程。因此,这种光化学特性也对双光子聚合有较强的空间限制和选择性,提高了其分辨率。材料非线性特指树脂类材料。对于此

类材料的光聚合来说,光通量的线性吸收及其叠加远小于二阶或高阶非线性吸收,只有在焦点位置才会产生吸收,在非焦点区域,激光可以无损通过,这就提供了一种通过移动焦点来实现三维任意图形加工的可能方法。同时,可以控制激光功率在阈值附近,从而达到纳米尺度的加工精度。综上所述,飞秒激光与材料间独特的相互作用,使 3D 飞秒激光纳米打印具备上述 3 个方面的非线性。3 种非线性效应共同确保双光子聚合只发生在远小于单光子吸收的激光焦点范围内:即光学非线性使光与物质间的相互作用被限制在非线性吸收区域中,而化学与材料非线性使光聚合反应只发生在焦点处的局域范围内,从而有效降低了加工的最小特征长度,实现了深纳米尺度的加工精度。正是由于这 3 种非线性的协同作用,双光子聚合才能够突破传统加工中线性过程对分辨率的限制,获得远超光学衍射极限的高分辨率^[25]。

表 1 为基于双光子聚合的 3D 飞秒激光纳米打印技术与普通 3D 激光打印技术的对比,其中 3D 激光打印技术以激光选区熔化(SLM)和激光近形制造(LENS)2 种技术为代表。与以往的激光快速成型技术(SLM、LENS 等)相比,3D 飞秒激光纳米打印技术除了双光子聚合的独特加工机制以外,还具有高精度、高加工质量、易功能化和易集成等突出技术特点^[13,25,49]。

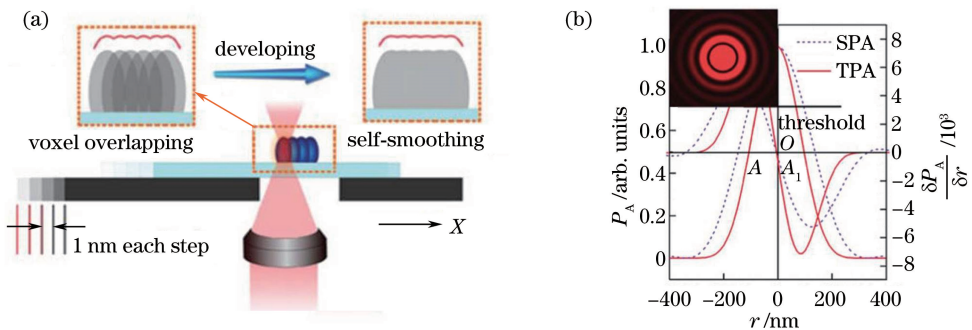


图 1 双光子聚合的基本原理^[48]。(a)双光子聚合加工示意图;

(b)亚衍射极限加工精度的实现[单光子吸收(SPA)和双光子吸收的概率分别用虚线和实线标识,插入图为衍射图样]

Fig. 1 Basics of two-photon photopolymerization (TPP)^[48]. (a) Schematic of TPP fabrication; (b) achievement of sub-diffraction-limit (SDL) fabrication accuracy [the absorption probabilities of single photon absorption (SPA) and TPA are denoted by dashed and solid lines, respectively; the inset is a diffraction pattern]

表 1 3D 飞秒激光纳米打印技术与 3D 激光打印技术的对比

Table 1 Comparison between 3D FsLNP and 3D laser printing

| Technique | Material | Precision | Scale | Mechanism |
|-------------------------|--|-------------------|---------------|--|
| 3D FsLNP | Polymers, metal, metal oxide, silk fibroin, etc. | ~10 nm | μm | Two-photon photopolymerization |
| SLM ^[50-53] | Plastic fine powder, ceramic powder | >10 μm | cm | Selective powder sintering |
| LENS ^[54-55] | Metal powder | >10 μm | mm | Selective laser sintering & laser cladding |

目前,双光子吸收诱导的光聚合已经是一种相当成熟的加工方法,被广泛应用于各种微纳结构的快速成型和制备。以自由基光聚合的树脂材料(由光引发剂、单体/齐聚物和交联剂组成)为例简单说明其光聚合过程:曝光后光刻胶中的光引发剂产生自由基,由单体/齐聚物构成立体结构的骨架部分,经交联剂的作用形成三维的网格结构确保结构不溶于显影液。飞秒激光加工的独特优势在于利用双光子吸收技术保证只有焦点处才可以实现上述过程,从而实现三维高精度加工。在加工对象方面,双光子聚合所能加工的材料也从最初的聚合物类光刻胶逐渐拓展至蛋白质、金属纳米结构、金属氧化物、碳材料以及复合结构等。理论上,只要能够建立1套合适的光化学或光物理机制,很多材料就可以作为双光子聚合的加工对象^[13]。

双光子聚合所用的加工系统如图2所示。这是1个典型的3D飞秒激光纳米打印加工系统,整个系统的核心组件为飞秒激光器和紧聚焦的高数值孔径透镜($NA=1.4$,油浸)。脉冲激光能量的输出稳定性和焦点/样品扫描的准确性则是确保高精度加工的最重要参数。CCD照相机作为整个系统的成像系统,实现了对加工过程的光学调试和实时监控。系统中还使用了其他光学元件,包括中灰密度镜(AD滤镜)、偏振光分束器(PBS)、物镜(OL)、PZT(压电传感器)^[13]。整个加工系统依据其功能可分为4个子系统:激光光源和光束导向系统(左栏)、光束转向和运动平台(右栏)、计算机图像生成和控制系统(图中未包含)和实时监控(中间栏)。在计算机的控制下,置于运动载物台上的材料被聚焦的飞秒激光光点照射并发生局域材料性变,使得该处材料性质与未曝光处截然不同。而这些性变中最为重要的就是相对于某种溶剂的溶解度的变化。据此,材料中无论是未照射还是未曝光部分均会在后

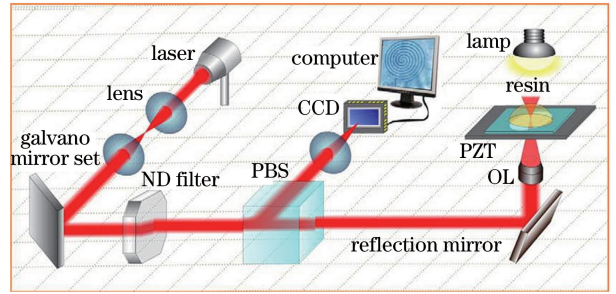


图2 3D飞秒激光纳米打印加工系统示意图
Fig. 2 Schematic of 3D femtosecond laser nanoprining system

续的清洗环节被完全去除(即显影)^[13]。此类加工系统所用的激光光源通常为Ti:蓝宝石激光器,即以Ti掺杂的蓝宝石作为增益介质,波长通常为400 nm或800 nm,脉冲宽度约为200 fs,重复频率为82 MHz或1 kHz,脉冲能量为0.1~1000 nJ。

此外,加工时可对飞秒激光打印的具体扫描方式进行简单的模型设计,即建立1组飞秒激光焦点的三维空间坐标点阵,以控制激光焦点的运动轨迹进行逐点扫描。常见的焦点轨迹模型可依据2种扫描方式来建立,即光栅扫描和表面轮廓扫描。依据不同的材料、结构和功能,选择合理、高效的扫描方式,基于双光子聚合的3D飞秒激光纳米打印能够加工出各种复杂的三维微纳结构(微米牛、微米盆、多层仿生微结构和各种复杂微图案等),如图3所示。以下分别从光子集成、生物传感和仿生3个领域对3D飞秒激光纳米打印的应用进行介绍。

2.2 光子集成

近年来,利用双光子聚合对聚合物类传统光刻胶的3D飞秒激光打印技术已日臻成熟,其高精度、高度可设计性和维度可控性已经在平行技术中遥遥领先。与此同时,如何更有效地将微纳结构功能化,也逐渐成为各种微纳加工技术的研究重点。在现阶段,对于

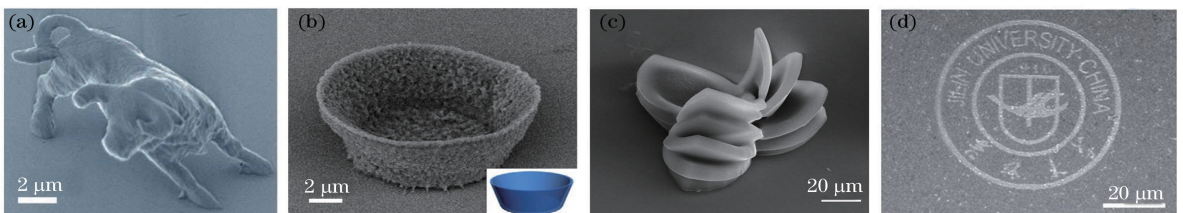


图3 3D飞秒激光纳米打印加工的各种微纳结构。(a)利用光栅扫描加工的微米牛雕塑^[23]; (b)利用生物光刻胶聚合加工的微米盆^[49]; (c)利用动态激光成型加工的仿生三维多层褶皱微结构^[56]; (d)将CdTe量子点图案化后的校徽图样^[57]

Fig. 3 Micro-nanostructures fabricated via 3D FsLNP. (a) Micro-bull sculpture by raster scanning^[23];

(b) micro-basin developed from a bio-photosresist^[49]; (c) 3D biomimetic lamellate wrinkle structure

developed from a hydrogel^[56]; (d) university badge pattern assembled from CdTe quantum dots^[57]

3D 飞秒激光打印技术而言,具体来说就是利用其加工的高度可设计性来实现微纳结构的的功能化和芯片化,并使这些结构能够更好地集成器件,从而达到理想的应用目的。例如,微凹透镜阵列结构是光学器件中的一种常见组件,具有较强的聚焦和成像能力^[58-60]。以往制备此类结构的方法有热回流、灰度光刻、干法刻蚀和注射浇铸等^[61-63]。受加工手段的限制,传统的微透镜阵列往往是在 1 个平板衬底上加工出一系列相同尺寸的凹透镜结构,这样的 1 组微透镜阵列无法将 1 个平面物体聚焦至 1 个像平面上,会产生场曲^[64]。在商业生产中,为了消除场曲这种光学像差,只能在后续光路中引入场镜组来进行校正,从而增加了器件复杂度和成本^[65-66]。如果采用 3D 飞秒激光打印来加工微凹透镜阵列,即可通过设计一系列具有渐变深度的微凹透镜单元直接消除场曲。如图 4 所示,所设计的渐变深度微凹透镜阵列的具体结构如下:位于六边形阵列中心处的微透镜单元深度最深;由中心向外,透镜深度逐个递减。这样排列的 1 组微透镜阵列的焦点呈现为图 4(a)所示曲面,能够直接与场曲抵消,消除场曲带来的相差^[67]。

利用 3D 飞秒激光纳米打印技术的三维加工能力和设计性,同样可以加工出在室温下具有低激光阈值和良好单向性的 3D 耦合型单片微腔激光器。用于双光子聚合的光刻胶为 RhB 染料分子掺杂的 SU-8 负胶,掺杂浓度为 1.4% (质量分数),即以掺杂的染料分子作为增益介质。所用飞秒激光为 Ti:蓝宝石飞秒激光振荡器,激光波长为 800 nm,脉冲宽度为 120 fs,重复频率为 76 MHz^[68]。如图 5 所示,

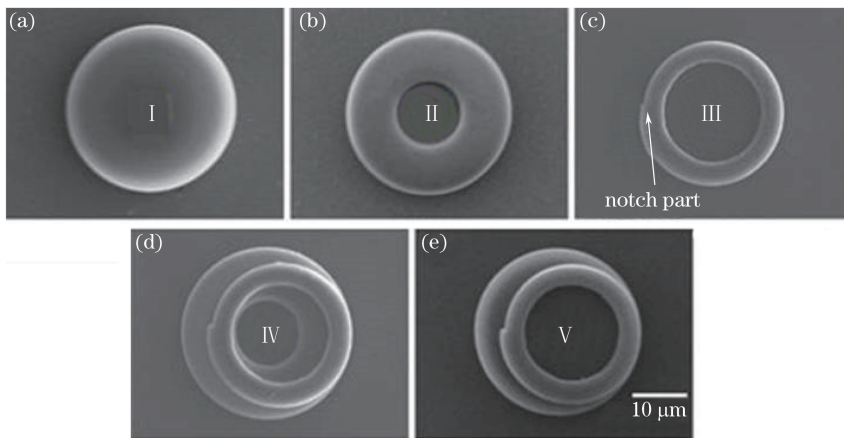


图 5 利用 3D 飞秒激光纳米打印在窄带滤光片衬底上加工的各种形状的微腔激光器的俯视图像^[68]。

(a) 圆盘; (b) 圆环; (c) 螺旋盘; (d) 堆叠于圆环上方的螺旋环; (e) 堆叠于圆盘上方的螺旋环

Fig. 5 Top-view SEM micrographs of the microlasers with different shapes fabricated via 3D FsLNP on the narrow band filter substrate^[68]. (a) Circular disk; (b) circular ring; (c) spiral ring; (d) spiral ring stacked on circular ring; (e) spiral ring stacked on circular disk

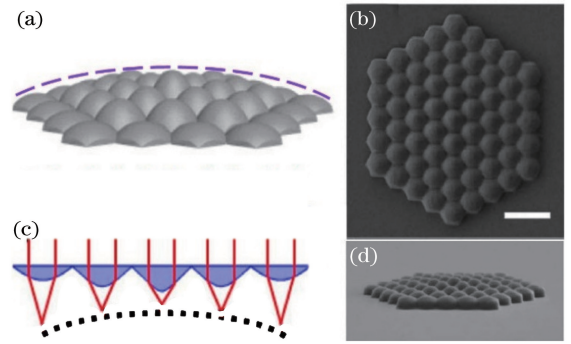


图 4 利用 3D 飞秒激光纳米打印加工的曲率变化的聚合物微透镜阵列 (MLADC) 的示意图和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。(a) 透视图; (b) 截面图和相应的聚焦焦面 (曲面); (c) 俯视 SEM 图像; (d) 侧视 SEM 图像^[67]

Fig. 4 Schematics and SEM images of microlens arrays with different curvature units (MLADC) fabricated via 3D FsLNP. (a) Schematic of perspective view; (b) schematic of cross-section view as well as the focal plane; (c) SEM image shot from top; (d) SEM image shot from side^[67]

利用 CCD 控制飞秒激光对完成前烘的掺杂光刻胶进行扫描,可加工出三维堆叠的耦合型微腔,即螺旋环-圆环耦合和螺旋环-圆盘耦合,其中,圆盘和圆环的尺寸约为 $30.2 \mu\text{m}$,圆环中心孔的尺寸约为 $12.1 \mu\text{m}$,旋转环外径约为 $24.0 \mu\text{m}$,内径约为 $18.1 \mu\text{m}$,槽口宽约为 $1.0 \mu\text{m}$ 。螺旋环-圆环耦合微腔的激射具有显著的单模性。角度依赖测试也表明此种耦合微腔的激射具有较好的单向性。同时,三维耦合微腔的设计有效降低了激射阈值,使其从单片螺旋

环的阈值 $110 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 成功降至 $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。进一步地来讲,利用时域有限差分(FDTD)方法进行理论模拟可以揭示耦合激射中圆环微腔和螺旋环微腔的作用,即圆环微腔充当振荡器来提供回音壁模式激射,而螺旋环微腔兼有波形滤波器和输出端的作用^[68]。

2.3 生物传感

随着 3D 飞秒激光纳米打印技术的迅速发展,双光子聚合的加工对象已从传统的聚合物类光刻胶拓展到生物材料。以蚕丝蛋白为代表的一系列生物材料,具有优越的力学性能、光学性能和化学可修饰性,因此在可移植生物电子^[69-70]、光流体^[71]、有机发光晶体管^[72]、微纳米光电子^[73-75]等前沿领域均有良好的

应用前景。为了推进蚕丝蛋白等生物材料的研发和应用,首先需要实现此类材料的可设计加工,使其结构化、功能化和集成化。目前用于加工这些生物材料的技术有电子束刻蚀^[76]、紫外光刻^[74]、纳米压印^[75]、基于氧气的反应离子束刻蚀等^[77]。利用飞秒激光诱导的双光子聚合,可以对这类生物材料进行精确 3D 纳米打印,满足上述各类器件对其结构化、功能化乃至集成化的要求。蚕丝蛋白具有较高的杨氏模量,也有利于增强 3D 飞秒激光纳米打印所加工结构的力学稳定性。如图 6(a)~(d)所示,依据前文所述光刻胶的基本构成,可选择蚕丝蛋白作为生物光刻胶的齐聚物,调配一种水相的基于可再生蚕丝蛋白

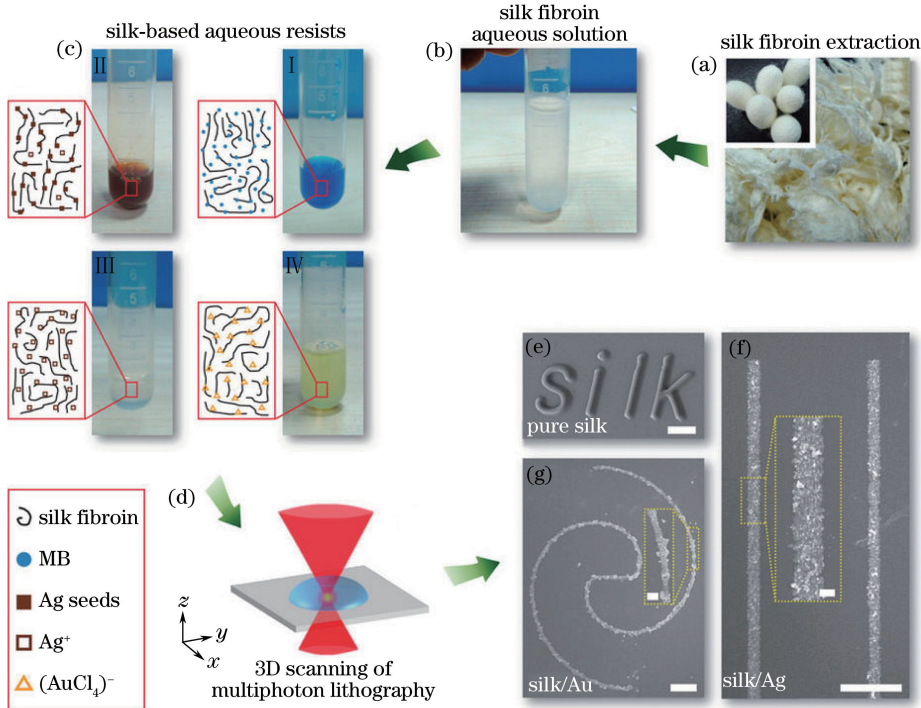


图 6 利用多种蚕丝墨水进行 3D 飞秒激光纳米打印^[49]。(a)提取后的蚕丝蛋白的照片,插图为原材料桑蚕茧;(b)可再生蚕丝蛋白的母液照片(质量分数为 3%);(c)多种蚕丝墨水[(I)可再生蚕丝蛋白/亚甲蓝水溶液,(II)可再生蚕丝蛋白/Ag 纳米种子水溶液,(III)可再生蚕丝蛋白/AgNO₃ 水溶液,(IV)可再生蚕丝蛋白/HAuCl₄ 水溶液];(d) 3D 飞秒激光多光子纳米打印示意图;(e)采用可再生蚕丝蛋白/亚甲蓝墨水所打印的微米单词“silk”的 SEM 图像,比例尺为 10 mm;(f)采用可再生蚕丝蛋白/AgNO₃ 墨水打印的蚕丝/Ag 墨水复合物微米线的 SEM 图像,比例尺为 10 mm(插图比例尺为 1 mm);(g)采用可再生蚕丝蛋白/HAuCl₄ 墨水打印的蚕丝/Au 墨水复合物微米线的 SEM 图像,比例尺为 10 mm(插图比例尺为 2 mm)

Fig. 6 3D FsLNP using diversiform silk-based aqueous inks^[49]. (a) Image of silk fibroin extracted from *Bombyx mori* silkworm cocoons in the inset; (b) image of renewable silk fibroin (RSF) aqueous mother solution (mass fraction of 3%); (c) diversiform silk-based aqueous inks [(I) RSF/MB aqueous solution, (II) RSF/Ag nanoseed aqueous solution, (III) RSF/AgNO₃ aqueous solution, (IV) RSF/HAuCl₄ aqueous solution]; (d) schematic of 3D scanning of femtosecond laser multiphoton nanoprinting; (e) SEM image of a microscale word of ‘silk’ written with RSF/MB aqueous ink with scale bar of 10 mm; (f) SEM image of silk/Ag composite microwires fabricated from RSF/AgNO₃ aqueous ink with scale bar of 10 mm (the inset is enlarged view image with scale bar of 1 mm); (g) SEM image of silk/Au composite microwires fabricated with RSF/HAuCl₄ aqueous ink with scale bar of 10 mm (the inset is enlarged view image with scale bar of 2 mm)

的功能定制型光刻墨水^[49]。其中,亚甲蓝(MB)充当光引发剂,并在激光功率满足非线性效应的聚焦区域帮助可再生蚕丝蛋白进行交联,进而固化成型。期间发生的光化学反应机理与可氧化蛋白质的多光子光刻机理类似^[78-81],且打印完毕用水即可显影。利用双光子聚合可将蚕丝蛋白加工成任意形状的二维或三维微纳结构,如图 6(e)~(g)所示。基于生物材料突出的力学性能,获得的结构同样具有较好的力学性能,其在空气中和水中的杨氏模量分别为 2.2 GPa 和 0.2 GPa,比传统光刻胶固化得到的结构高 2~3 个数量级^[49]。值得注意的是,加工中所用的可再生蚕丝蛋白是一种纯天然生物材料,无需任何化学修饰。3D 飞秒激光纳米打印支持在加工的同时对生物材料进行功能化。在蚕丝蛋白光刻墨水加入金属离子,进而在激光直写加工的同时诱导光聚合(可再生蚕丝蛋白)和光还原(金属离子),从而获得蚕丝/金属复合材料的微纳结构,由此实现对生物材料结构电学性能的灵活调控。在此过程中,可再生蚕丝蛋白同时充当 2 种角色,即分别为形成结构的可交联双聚合物矩阵和用以还原金属离子的生物还原剂。以 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子为例,对调配好的可再生蚕丝蛋白/ AgNO_3 进行 3D 飞秒激光打印,同样能够制备出可再生蚕丝蛋白/Ag 复合生物材料的二维或三维微纳结构,如图 6(e)~(g)所示。经由金属修饰而功能化的生物材料结构,其电导率得到显著提升,达到 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 量级^[49]。利用双光子聚合对生物材料进行 3D 飞秒激光纳米打印,除了能够实现维度、精度和设计性 3 个方面的高度控制,还可以对结构进行高效的功能化设计,实现生物、光学等多个领域的应用^[80, 82-84]。在生物传感方面,可对探针蛋白进行飞秒激光纳米打印,将其加工成纳米线生物传感器,即各种形状的微纳光波导结构(树形等复杂结构)^[83]。所用生物光刻胶配制过

程如下:采用抗生物素蛋白牛血清白蛋白(BSA)作为固化中心配制生物光刻墨水,同时以亚甲蓝作为光引发剂使其发生光致交联。由于 3D 飞秒激光纳米打印具有强大的加工能力和出色的加工质量,获得的生物光波导结构具有良好的表面平整度(平均表面粗糙度 $\leq 5 \text{ nm}$)和高度可控的传感器尺寸($\geq 150 \text{ nm}$)。因此,所加工的蛋白纳米线光学生物传感器表现出高灵敏度、快速响应和高空间探测分辨率等优势(灵敏度高于 0.2×10^{-9})^[83]。在光学方面,生物材料制备的光波导对光学器件的响应速度^[85-86]、集成性^[86]和便携性^[85-87]等均有显著提升。由于生物纳米光纤具有光学紧束缚性和高组分的倏逝场等光学特性,因此生物纳米光纤之间可以通过倏逝耦合的方式进行耦合,从而显著提高此类光纤的耦合效率乃至提升整个传感器的响应速度^[86]。采用 3D 飞秒激光纳米打印技术制备生物纳米光纤,一方面能够大大提高光纤的表面平滑度进而提高光纤质量,另一方面则能够加工出直径更小的纳米光纤从而获得更好的光学束缚效果^[86-88]。同时,生物材料具有绿色、无污染的安全性和与各种材料的良好兼容性,这使生物纳米光纤更容易被集成至所加工的光学器件中,提高了器件的环境友好度和便携性。据此,可以利用 3D 飞秒激光纳米打印将抗生物素蛋白 BSA 加工成多模干涉微分光器。所用生物光刻胶同样以 BSA 作为固化中心来配制生物光刻墨水,同时以亚甲蓝作为光引发剂使其发生光致交联^[88]。如图 7 所示,基于双光子聚合的 3D 飞秒激光纳米打印的高度可设计性和高加工精度,高质量蛋白质多模干涉微分光器可被准确定制在 MgF_2 衬底上。所用飞秒激光重复频率为 80 MHz,脉冲宽度为 120 fs,激光波长为 790 nm;所用油浸物镜放大倍数为 60,数值孔径为 1.35。在上述参数控制下,加工 1 个蛋白质多模干涉微分光器所用的时

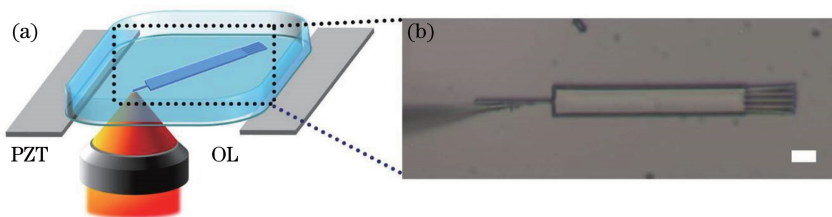


图 7 利用 3D 飞秒激光纳米打印加工的蛋白质多模干涉微分光器^[88]。(a) 3D 飞秒激光打印加工示意图; (b) 在 MgF_2 衬底上加工完毕的蛋白质多模干涉微分光器的光学显微镜照片,比例尺为 $10 \mu\text{m}$

Fig. 7 Protein-based multi-mode interference (MMI) optical micro-splitters via 3D FsLNP^[88]. (a) Schematic of 3D FsLNP of protein-based MMI micro-splitters; (b) optical microscopic image of protein-based MMI micro-splitters prepared on MgF_2 substrate, the scale bar is $10 \mu\text{m}$

间为 15 min。对于 633 nm 的入射光,上述生物分光器的透射损耗约为 $0.0592 \text{ dB}/\mu\text{m}$,能够很好地满足目前对于生物传感器的技术要求。同时,利用小鼠红细胞和破壁红细胞悬浊液进行的溶血测试,也表明这种生物光学器件具有良好的生物兼容性^[88]。

2.4 仿生

在仿生领域,要获得自然界中各种各样神奇的生物功能,需要先模拟加工得到其多样化的三维微纳结构。值得注意的是,这些三维结构往往具有一定的复杂度,具体体现为结构的多级性和周期性等。可见,用于三维仿生微纳结构的加工技术需要同时具备三维加工能力、高精度和高度可设计性。而基于双光子聚合的 3D 飞秒激光纳米打印恰好能满足这样的技术需求。其强大的加工能力和高度可设计性,使打印出的仿生微纳结构对生物结构具有极高的还原度。3D 飞秒激光纳米打印是制备精细三维仿生微纳结构的不二选择。众所周知,3D 飞秒激光打印技术的主要局限来自于加工时间。逐点扫描到逐层扫描的加工方式保证了 3D 加工的精确度和设计性,也使加工时间过长。因此,从技术完善和实际应用角度,可以考虑引入一种辅助技术或过程,与 3D 飞秒激光纳米打印技术协同合作,以提高加工复

杂三维结构的效率^[56,89]。具体加工方案可以从原来的双光子聚合一次成型调整为 2 个分步,即第 1 步先粗加工复杂结构的轮廓,第 2 步进一步精加工完成整个三维结构的精修。

以昆虫复眼为例,其结构分为内部的复杂传感系统和外部成像系统,其中后者由成百上千的六边形微米级小眼密排而成,而且具有 100% 的填充度和较为均匀的 $10\sim 30 \mu\text{m}$ 的微米尺度。这样的精细复杂三维微纳结构使昆虫复眼具有突出的传感和成像功能^[90]。从光学器件的角度来看,复眼独特的微纳结构使其成像具有无损视场。人们尝试制备各种 3D 仿生复眼结构来获取其出色的传感和成像功能,包括硅二极管/阻挡二极管^[91]、自写波导^[90]和仿神经光电探测器^[92]等器件。但目前的仿生复眼的外部成像系统普遍与真实复眼结构差异较大,小眼多是圆形且尺寸过大($400\sim 1000 \mu\text{m}$),且填充因子仅达 $50\%\sim 70\%$ 。这些差异严重影响了仿生复眼结构的成像分辨率和信噪比。采用快速像素调制激光扫描(HVLS)技术与 3D 飞秒激光纳米打印结合的分步扫描方式,可获得与真实复眼具有高度相似性的三维人工复眼结构,进而可获得理想的仿生功能,如图 8(a)~(d)所示^[89]。先对完成前烘的

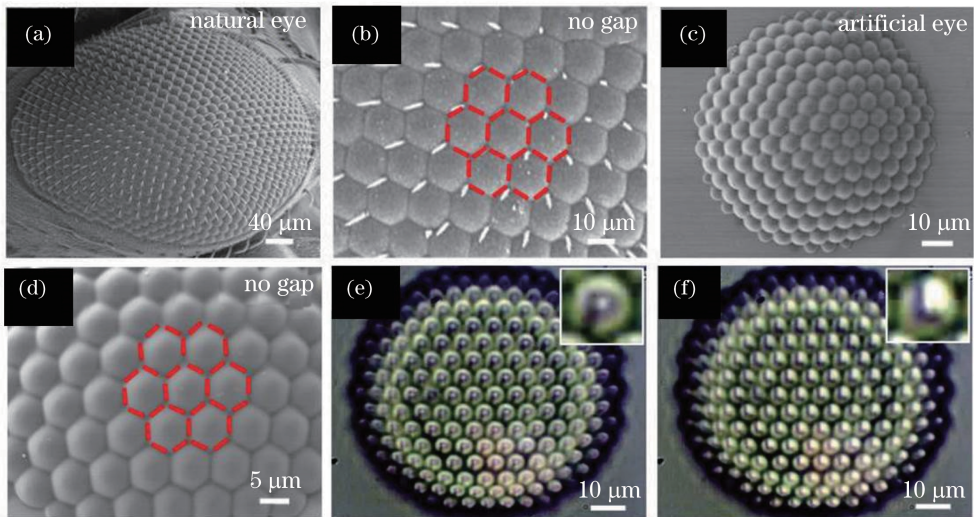


图 8 天然复眼和 3D 飞秒激光纳米打印结合像素扫描技术加工的高质量仿生人工复眼^[89]。天然复眼的(a)俯视和(b)局部放大 SEM 图像,其结构包含 1 个宏观底座和几百个 100% 填充的六边形微型小眼;仿生人工复眼的(c)俯视和(d) 30° 倾角局部放大 SEM 图像,其 100% 的填充度与图 8(b) 中的天然复眼相当;人工复眼的成像表征,即用人工复眼分别对字母(e)“P”和(f)“L”成像

Fig. 8 Natural compound eye and high quality artificial compound eye via 3D FsLNP combined with the high-speed voxel-modulation laser scanning method^[89]. (a) Top-view and (b) magnified SEM images of a natural compound eye showing a macrobase and hundreds of 100% filled hexagonal micro-ommatidia; (c) top-view and (d) 30° -tilted magnified SEM images of the bio-inspired artificial compound eye, the 100% fill factor of hexagonal ommatidia is comparable to that of natural one in Fig. 8(b); characterizations of imaging performance of artificial compound eye, i. e. imaging of the letters (e) "P" and (f) "L" by artificial compound eye

SU-8 光刻胶平膜进行 HVLS, 像素间距为 $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$, 获得复眼的球形大眼轮廓; 然后再依据双光子聚合的扫描方式对复眼上的小眼阵列进行精确扫描, 像素间距为 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 。为了确保结构的准确性, 2 次扫描所用的激光曝光功率有所不同: 快速扫描时需要 15 mW 的高激光功率, 目的是确保相邻像素能够彼此相连; 精确扫描时则采用 6 mW 的较低激光功率, 使激光功率尽量接近 SU-8 光聚合的阈值。同时, 3D 飞秒激光纳米打印的反馈系统和自平滑效应也使所加工的复眼结构具有较高的表面质量, 表面粗糙度约为 2.5 nm ^[89]。通过这样的辅助加工方式, 获得的高质量人工复眼结构与真实昆虫复眼具有极高的相似度, 具有出色的成像效果, 如图 8(e)~(f) 所示^[89]。

3 结束语

通过以上工作和研究, 3D 飞秒激光纳米打印已从聚合物材料拓展到生物材料体系, 加工出一系列高精度、高度设计性和高度功能化的三维微纳结构, 实现了 3D 飞秒激光纳米打印技术在光学、生物传感、仿生器件等多个领域的广泛应用。这些功能化结构的高质量和优越性能表明, 基于双光子聚合的 3D 飞秒激光纳米打印已经成为一种具有强大加工能力和功能化效果的三维微纳加工技术。不同于光刻、电子束刻蚀等快速成型技术, 3D 飞秒激光纳米打印技术具有独特的三维加工和设计能力。通过结构的设计与高质量、高精度和高效功能化的加工过程相结合, 采用 3D 飞秒激光纳米打印技术可以精确加工出光电子、生物、医学领域中各种器件所需的任意复杂结构, 可支持各种器件的芯片化和集成化。虽然 3D 飞秒激光纳米打印技术已在光子集成、生物传感和仿生等领域展现了较大的加工潜力, 但是与实现器件的全面集成和高效应用的目标仍有相当远的距离。例如, 在光子集成方面, 器件的集成并未完善, 所设计加工的光学器件还需与光波导等各种光学元件进行进一步的集成、匹配和系统优化; 在生物传感方面, 器件的效率还需进一步提升; 在仿生方面, 对于复杂三维仿生结构的加工速度还需进一步提高。要解决这些问题, 首先需要在加工方法上寻求新的突破, 优化扫描方式, 或者与其他快速成型方法(动力辅助成型、干法刻蚀等)进行有机结合, 这些都是未来努力的方向。其次, 各种器件的集成还需要大量后续测试、总结和完善。最后, 各种器件的设计和 optimization 往往需要相应交叉学科的研究支持, 比如

通过开发新材料、复合材料和掺杂等手段进行优化, 或者从相关物理、化学过程的动力学角度提供新机制。这样的器件设计与集成方案, 极有可能对器件进行本质上的改进乃至重新定义。尽管还存在加工效率的问题, 但我们有理由相信, 通过辅助技术的引入和进一步的技术革新, 3D 飞秒激光纳米打印必将引领下一代集成器件的加工技术。

参 考 文 献

- [1] Gratton S E A, Williams S S, Napier M E, *et al.* The pursuit of a scalable nanofabrication platform for use in material and life science applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41 (12): 1685-1695.
- [2] Gates B D, Xu Q B, Stewart M, *et al.* New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1171-1196.
- [3] Ariga K, Hill J P, Ji Q M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(19): 2319-2340.
- [4] Shimizu T. Bottom-up synthesis and morphological control of high-axial-ratio nanostructures through molecular self-assembly [J]. *Polymer Journal*, 2003, 34(32): 1-22.
- [5] Shimomura M, Sawadaishi T. Bottom-up strategy of materials fabrication: A new trend in nanotechnology of soft materials [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6(1): 11-16.
- [6] Wu N, Russel W B. Micro- and nano-patterns created via electrohydrodynamic instabilities [J]. *Nano Today*, 2009, 4(2): 180-192.
- [7] Hayden O, Agarwal R, Lu W. Semiconductor nanowire devices [J]. *Nano Today*, 2008, 3(5/6): 12-22.
- [8] Li Y F, Zhang J H, Yang B. Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays [J]. *Nano Today*, 2010, 5(2): 117-127.
- [9] Kitayaporn S, Hoo J H, Boehringer K F, *et al.* Orchestrated structure evolution: Accelerating direct-write nanomanufacturing by combining top-down patterning with bottom-up growth [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(19): 195306.
- [10] Yan Y D, Hu Z J, Zhao X S, *et al.* Top-down nanomechanical machining of three-dimensional

- nanostructures by atomic force microscopy [J]. *Small*, 2010, 6(6): 724-728.
- [11] Chen S Y, Bommer J G, van der Wiel W G, *et al.* Top-down fabrication of sub-30 nm monocrystalline silicon nanowires using conventional microfabrication [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(11): 3485-3492.
- [12] Cheng J Y, Ross C A, Smith H I, *et al.* Templated self-assembly of block copolymers: Top-down helps bottom-up[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(19): 2505-2521.
- [13] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, *et al.* Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing [J]. *Nano Today*, 2010, 5(5): 435-448.
- [14] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [15] Li L J, Fourkas J T. Multiphoton polymerization[J]. *Materials Today*, 2007, 10(6): 30-37.
- [16] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, 398(6722): 51-54.
- [17] Li L J, Gattass R R, Gershgoren E, *et al.* Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization [J]. *Science*, 2009, 324(5929): 910-913.
- [18] Malinauskas M, Zukauskas A, Bickauskaite G, *et al.* Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2010, 18(10): 10209-10221.
- [19] Park S H, Yang D Y, Lee K S. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2009, 3(1/2): 1-11.
- [20] Lee K S, Yang D Y, Park S H, *et al.* Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(2): 72-82.
- [21] Lee K S, Kim R H, Yang D Y, *et al.* Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(6): 631-681.
- [22] Chong T C, Hong M H, Shi L P. Laser precision engineering: From microfabrication to nanoprocessing [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(1): 123-143.
- [23] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices: micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [24] Sun H B, Kawata S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication [J]. *Cheminform*, 2005, 36(10): 169-273.
- [25] Xu B B, Zhang Y L, Xia H, *et al.* Fabrication and multifunction integration of microfluidic chips by femtosecond laser direct writing [J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(9): 1677-1690.
- [26] Wei D, Chen P, Chen X D, *et al.* Study on femtosecond laser processing of nonmetal vascular stent[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(9): 091403.
位迪, 程萍, 陈向东, 等. 基于飞秒激光加工非金属材料血管支架的工艺研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(9): 091403.
- [27] Jia Y C, Chen F. Advances in dielectric crystal waveguides produced by direct femtosecond laser writing [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 53(1): 010001.
贾曰辰, 陈峰. 飞秒激光直写介电晶体光波导的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 53(1): 010001.
- [28] Chen A M, He X M, Fei D H, *et al.* Theoretical study on femtosecond laser heating of two-layer metal Films[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 051402.
陈安民, 何喜明, 费德厚, 等. 飞秒激光加热双层金属薄膜的理论研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 051402.
- [29] Meng A H, Cui D Y, Zhang X Y, *et al.* Femtosecond laser fabrication and sensing performance of birefringence fiber Bragg gratings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(6): 061406.
孟爱华, 崔丁元, 张轩宇, 等. 双折射光纤布拉格光栅的飞秒激光制备与传感性能 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(6): 061406.
- [30] Jing C R, Wang Z H, Cheng Y. Three-dimensional micro-and nano-machining based on spatiotemporal focusing technique of femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(4): 040005.
井晨睿, 王朝晖, 程亚. 基于飞秒激光时空聚焦技术的三维微纳加工 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(4): 040005.
- [31] Pang B, Scully P, Taranu A, *et al.* Effect of

- annealing on optical structures fabricated by femtosecond laser irradiation inside polymethyl methacrylate [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 051403.
- 庞博, Scully P, Taranu A, 等. 退火对有机玻璃内飞秒激光制备的光学结构的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 051403.
- [32] Dewhurst R J. Measurement science and technology: A historical perspective[J]. *Measurement Science & Technology*, 2013, 24(1): 012006.
- [33] Lim T W, Son Y, Jeong Y J, *et al.* Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(1): 100-103.
- [34] Deepak K L N, Rao S V, Rao D N. Femtosecond laser-fabricated microstructures in bulk poly (methylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) at 800 nm towards lab-on-a-chip applications [J]. *Pramana*, 2010, 75(6): 1221-1232.
- [35] Farson D F, Choi H W, Lu C M, *et al.* Femtosecond laser bulk micromachining of microfluid channels in poly (methylmethacrylate)[J]. *Journal of Laser Applications*, 2006, 18(3): 210-215.
- [36] Wochnowski C, Cheng Y, Hanada Y, *et al.* Fs-laser-induced fabrication of polymeric optical and fluidic microstructures [J]. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2006, 1(3): 195-200.
- [37] Pflöging W, Adamietz R, Brueckner H J, *et al.* Laser-assisted modification of polymers for microfluidic, micro-optics and cell culture applications[C]. *SPIE*, 2007, 6459: 645907.
- [38] Kumi G, Yanez C O, Belfield K D, *et al.* High-speed multiphoton absorption polymerization: Fabrication of microfluidic channels with arbitrary cross-sections and high aspect ratios [J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(8): 1057-1060.
- [39] Zhu X, Naumov A Y, Villeneuve D M, *et al.* Influence of laser parameters and material properties on micro drilling with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 1999, 69(1): S367-S371.
- [40] Hwang D J, Choi T Y, Grigoropoulos C P. Liquid-assisted femtosecond laser drilling of straight and three-dimensional microchannels in glass[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(3): 605-612.
- [41] Shah L, Tawney J, Richardson M, *et al.* Femtosecond laser deep hole drilling of silicate glasses in air[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 183(3/4): 151-164.
- [42] Lee J T, George M C, Moore J S, *et al.* Multiphoton writing of three-Dimensional fluidic channels within a porous matrix[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(32): 11294-11295.
- [43] Sugioka K, Cheng Y, Midorikawa K. Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture[J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(1): 1-10.
- [44] Maruo S, Fourkas J T. Recent progress in multiphoton microfabrication[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2008, 2(1/2): 100-111.
- [45] Zhang Y L, Guo L, Wei S, *et al.* Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 15-20.
- [46] Cerrina F. X-ray imaging: Applications to patterning and lithography[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33(12): R103-R116.
- [47] Grigorescu A E, Hagen C W. Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ:State of the art [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(29): 292001.
- [48] Tanaka T, Sun H B, Kawata S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(2): 312-314.
- [49] Sun Y L, Li Q, Sun S M, *et al.* Aqueous multiphoton lithography with multifunctional silk-centred bio-resists [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8612.
- [50] Sun H B, Tanaka T, Kawata S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(20): 3673-3675.
- [51] Chua C K, Leong K F, Sudarmadji N, *et al.* Selective laser sintering of functionally graded tissue scaffolds[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(12): 1006-1014.
- [52] Liu Z H, Zhang D Q, Sing S L, *et al.* Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy[J]. *Materials Characterization*, 2014, 94(8): 116-125.
- [53] Yeong W Y, Sudarmadji N, Yu H Y, *et al.* Porous polycaprolactone scaffold for cardiac tissue engineering fabricated by selective laser sintering[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(6): 2028-2034.
- [54] Durejko T, Zietala M, Polkowski W, *et al.* Thin

- wall tubes with $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{SS316L}$ graded structure obtained by using laser engineered net shaping technology[J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 766-774.
- [55] Jia A, Teoh J E M, Suntornnond R, *et al.* Design and 3D printing of scaffolds and tissues [J]. *Engineering*, 2015, 1(2): 261-268.
- [56] Liu D X, Sun Y L, Dong W F, *et al.* Dynamic laser prototyping for biomimetic nanofabrication[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(6): 882-888.
- [57] Xu B B, Zhang Y L, Zhang R, *et al.* Programmable assembly of CdTe quantum dots into microstructures by femtosecond laser direct writing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(31): 4699-4704.
- [58] Deng Z F, Yang Q, Chen F, *et al.* Fabrication of large-area concave microlens array on silicon by femtosecond laser micromachining [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(9): 1928-1931.
- [59] Lee K, Wagermaier W, Masic A, *et al.* Self-assembly of amorphous calcium carbonate microlens arrays[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(2): 725.
- [60] Akatay A, Ataman C, Urey H. High-resolution beam steering using microlens arrays [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(19): 2861-2863.
- [61] Lin C P, Yang H S, Chao C K. Hexagonal microlens array modeling and fabrication using a thermal reflow process [J]. *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2003, 13(5): 775-781.
- [62] Wu M H, Park C, Whitesides G M. Fabrication of arrays of microlenses with controlled profiles using gray-scale microlens projection photolithography[J]. *Langmuir*, 2002, 18(24): 9312-9318.
- [63] Lee B K, Kim D S, Kwon T H. Replication of microlens arrays by injection molding [J]. *Microsystem Technologies*, 2004, 10(6/7): 531-535.
- [64] Zhuang Z F, Chen Y T, Yu F H, *et al.* Field curvature correction method for ultrashort throw ratio projection optics design using an odd polynomial mirror surface[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(22): E69-E76.
- [65] Dumas D, Fendler M, Berger F, *et al.* Infrared camera based on a curved retina[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(4): 653-655.
- [66] Wang J, Guo B H, Sun Q, *et al.* Third-order aberration fields of pupil decentered optical systems [J]. *Optics Express*, 2012, 20(11): 11652-11658.
- [67] Tian Z N, Yao W G, Xu J J, *et al.* Focal varying microlens array[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(18): 4222-4225.
- [68] Zhan X P, Xu Y X, Xu H L, *et al.* Toward on-chip unidirectional and single-mode polymer microlaser [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(11): 2331-2336.
- [69] Hwang S W, Tao H, Kim D H, *et al.* A physically transient form of silicon electronics [J]. *Science*, 2012, 337(6102): 1640-1644.
- [70] Kim D H, Viventi J, Amsden J J, *et al.* Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(6): 511-517.
- [71] Tsioris K, Tilburey G E, Murphy A R, *et al.* Functionalized-silk-based active optofluidic devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(7): 1083-1089.
- [72] Capelli R, Amsden J J, Generali G, *et al.* Integration of silk protein in organic and light-emitting transistors [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(7): 1146-1151.
- [73] Omenetto F G, Kaplan D L. New opportunities for an ancient material[J]. *Science*, 2010, 329(5991): 528-531.
- [74] Kim S, Marelli B, Brenckle M A, *et al.* All-water-based electron-beam lithography using silk as a resist [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 306-310.
- [75] Mondia J P, Amsden J J, Lin D M, *et al.* Rapid nanoimprinting of doped silk films for enhanced fluorescent emission[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(41): 4596-4599.
- [76] Kurland N E, Dey T, Kundu S C, *et al.* Precise patterning of silk microstructures using photolithography[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(43): 6207-6212.
- [77] Tsioris K, Tao H, Liu M K, *et al.* Rapid transfer-based micropatterning and dry etching of silk microstructures[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(17): 2015-2019.
- [78] Engelhardt S, Hoch E, Borchers K, *et al.* Fabrication of 2D protein microstructures and 3D polymer-protein hybrid microstructures by two-photon polymerization [J]. *Biofabrication*, 2011, 3(2): 025003.
- [79] Qin X H, Gruber P, Markovic M, *et al.* Enzymatic synthesis of hyaluronic acid vinyl esters for two-photon microfabrication of biocompatible and

- biodegradable hydrogel constructs [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5 (22): 6523-6533.
- [80] Sun Y L, Dong W F, Niu L G, *et al.* Protein-based soft micro-optics fabricated by femtosecond laser direct writing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(1): e129.
- [81] Khripin C Y, Brinker C J, Kaehr B. Mechanically tunable multiphoton fabricated protein hydrogels investigated using atomic force microscopy [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2842-2848.
- [82] Sun Y L, Liu D X, Dong W F, *et al.* Tunable protein harmonic diffractive micro-optical elements [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(14): 2973-2975.
- [83] Sun Y L, Sun S M, Wang P, *et al.* Customization of protein single nanowires for optical biosensing [J]. *Small*, 2015, 11(24): 2869-2876.
- [84] Sun Y L, Hou Z S, Sun S M, *et al.* Protein-based three-dimensional whispering-gallery-mode micro-lasers with stimulus-responsiveness [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12852.
- [85] Manocchi A K, Domachuk P, Omenetto F G, *et al.* Facile fabrication of gelatin-based biopolymeric optical waveguides [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 103(4): 725-732.
- [86] Wang P, Wang Y P, Tong L M. Functionalized polymer nanofibers: A versatile platform for manipulating light at the nanoscale [J]. *Light: Science and Applications*, 2013, 2(10): e102.
- [87] Choi H W, Bong S, Farson D F, *et al.* Femtosecond laser micromachining and application of hot embossing molds for microfluid device fabrication [J]. *Journal of Laser Applications*, 2009, 21 (4): 196-204.
- [88] Sun Y L, Sun S M, Zheng B Y, *et al.* Protein-based multi-mode interference optical micro-splitters [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(6): 629-632.
- [89] Wu D, Wang J N, Niu L G, *et al.* Bioinspired fabrication of high-quality 3D artificial compound eyes by voxel-modulation femtosecond laser writing for distortion-free wide-field-of-view imaging [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(8): 751-758.
- [90] Jeong K H, Kim J, Lee L P. Biologically inspired artificial compound eyes [J]. *Science*, 2006, 312 (5773): 557-561.
- [91] Song Y M, Xie Y Z, Malyarchuk V, *et al.* Digital cameras with designs inspired by the arthropod eye [J]. *Nature*, 2013, 497(7447): 95-99.
- [92] Floreano D, Pericet C R, Viollet S, *et al.* Miniature curved artificial compound eyes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(23): 9267-9272.