飞秒激光快速制备大面积二维微纳结构

高文1,2,郑美玲1*,金峰1,董贤子1,刘洁1

1中国科学院理化技术研究所仿生智能界面科学中心,北京 100190;

2中国科学院大学,北京 101407

摘要 采用数字微镜器件(DMD)无掩模光刻技术,以飞秒激光为光源,结合大面积拼接的方法快速制备了具有较高分辨率和毫米尺寸的大面积微纳结构。提出以单子场投影线扫描的方式进一步改善由于光场能量分布不均匀引起的结构边缘粗糙的问题,极大地降低了线条的边缘粗糙度,有效地控制了结构的精度。本研究以半导体领域常用的正性光刻胶为主要研究对象,实现了面积为 7.4 mm² 的 1 μm 等间距线阵列和面积为 38.7 mm² 的 10 μm 等间距线阵列结构的快速制备。本研究为大面积微纳结构制备提供了一种新方法,所制备结构可应用于气液流动、药物输运及晶体生长等领域。

关键词 激光光学; 微纳结构; 正胶; 大面积; 数字微镜器件无掩模光刻; 边缘粗糙度
 中图分类号 TN305.7 文献标志码 A
 doi: 10.3788/LOP57.111421

Fast Fabrication of Large-Area Two-Dimensional Micro/Nanostructure by Femtosecond Laser

Gao Wen^{1,2}, Zheng Meiling^{1*}, Jin Feng¹, Dong Xianzi¹, Liu Jie¹

¹Key Laboratory of Bio-Inspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101407, China

Abstract In this study, a digital micromirror device (DMD) maskless lithography technique, combined with femtosecond laser source and large-area splicing method, was used to rapidly fabricate a large-area micro/ nanostructure with high resolution and millimeter size. Moreover, the edge roughness of the structure introduced by the uneven distribution of the light field energy is improved by single optical field line scanning. This would greatly decrease the edge roughness of the line and effectively control the accuracy of the structure. In this study, positive photoresist commonly used in the semiconductor field was the main research object, and the rapid fabrications of 1 μ m equidistant line arrays with an area of 7.4 mm² and 10 μ m equidistant line arrays with an area of 38.7 mm² were achieved. This study provides a new method for the fabrication of large-area micro/nanostructures which can be applied in the fields of gas-liquid flow, drug transport, and crystal growth.

Key words laser optics; micro/nanostructure; positive photoresist; large area; digital micromirror device maskless lithography; edge roughness

OCIS codes 140.3390; 100.3960; 350.3850; 230.4000

1引言

随着药物递送技术的快速发展,以及对微纳通 道中气液流体行为研究的深入,科学家们对微纳结 构的尺寸和加工精度提出了更高的要求。大面积微 纳结构在诸多领域具有广泛的运用,在界面微区有 机晶体生长中,微纳流道可以作为晶体生长的调控 模板,利用界面限域诱导实现有机单晶图案化,通过 调控界面微区浸润性实现对流体的分割和输运,同 时对材料进行限域组装,以形成形貌可控的微纳结

收稿日期: 2019-10-31; 修回日期: 2019-11-23; 录用日期: 2019-11-26

基金项目:国家科技部重点研究项目(2017YFB1104300)、国家自然科学基金重点项目(61975213,61475164,91323301)

^{*} E-mail: zhengmeiling@mail.ipc.ac.cn

构阵列^[1]。流体通道可以用于气体和液体等流体在 微纳级通道中的流体行为研究^[2]。微纳流体通道 在生物分子的研究中也有广泛的应用,可以用于 测量单个蛋白质及脱氧核糖核酸(DNA)分子的行 为^[3]。目前,常用的微纳结构加工技术有紫外曝 光^[4]、纳米压印^[5]、飞秒激光直写^[6-8]和电子束曝 光^[9]等。然而,微纳结构加工面临着加工效率、加 工精度、加工复杂性难以兼顾的问题。本文利用 基于飞秒激光的数字微镜器件(DMD)无掩模投影 曝光技术,结合拼接的方法快速制备了大面积二 维微纳结构。

无掩模投影光刻是基于 DMD 的光刻技术,其 动态图案生成能力具有快速、灵活和高效的特 点^[10]。与紫外曝光技术相比,基于 DMD 的光刻技 术不需要使用实体掩模板,节省了制作掩模板的步 骤,还可以自由设计曝光图案,较之紫外曝光技术和 纳米压印技术,对图案设计的灵活性大幅提高。然 而,基于 DMD 的光刻技术也存在不足之处,传统的 DMD 投影光刻精度受曝光光源和投影镜头数值孔 径及缩放倍数的限制,无法突破衍射极限,加工精度 停留在亚微米级别^[11]。

DMD 无掩模光刻曝光光源的选择主要根据曝 光需求而定,常用的光源主要有高压汞灯、LED和 激光。其中,高压汞灯的成本较低,其发射光谱较 宽,但只有紫外波段可以用于曝光,导致其光谱利用 效率较低。LED 光源能够产生较为纯净的光谱,光 谱利用效率较高,且具有体积小、成本低的特点,在 DMD 无掩模光刻曝光中最为常用。飞秒激光光源 的成本较高,但其脉冲宽度窄、单脉冲能量高,可以 实现较低平均功率下的曝光;且激光光源具有冷加 工的优势,对材料的热影响较小,因而激光光源能够 极大地提高光刻分辨率。本研究使用实验室自主设 计并搭建的基于 DMD 的无掩模光学投影纳米光刻 系统,以飞秒激光代替传统的 LED 光源,采用中心 波长为 400 nm 的飞秒激光(脉冲宽度 100 fs, 重复 频率 80 MHz)作为光源,光经过扩束、准直后进入 DMD,结合高数值孔径油浸物镜,进一步将加工分 辨率推进至百纳米[11],以达到微纳结构对较高精细 度、高分辨率的要求。基于 DMD 的无掩模光刻系 统采用的 DMD 芯片由 1024×768 个微镜组成,每 个微镜的尺寸为13.68 µm×13.68 µm,微镜通过角 度转动反射出携带图案的激光束,激光束通过高数 值孔径油浸物镜后,最终缩小成像在光刻胶中。正 性光刻胶在半导体器件和信息科学领域备受关 注,然而传统方法制备的结构分辨率在300 nm以 上^[12]。本实验采用AZP4620 正性光刻胶,利用 DMD 无掩模光刻系统实现高精细光刻。本研究 工作将为高精细正胶微纳结构及大面积二维微纳 结构的制备提供理论基础和技术手段,在该类微 纳结构在半导体和光电子器件中的应用方面具有 潜在的科学价值。

2 实验方案与装置

2.1 实验试剂与仪器

本研究中用到的试剂主要包括:正性光刻胶 [AZ P4620,安智电子材料(苏州)有限公司,中国], 1,2-丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA,阿法埃莎化学 有限公司,中国);显影液[AZ K400,安智电子材料 (苏州)有限公司,中国]。仪器主要包括:KW-4A 型台式匀胶机;飞秒激光器(Spectra-Physics, MAI TAI HP INSPIRE AUTO 100);无掩模纳米投影 光刻系统(自主搭建);DMD(0.7"XGA型,德州仪器 公司,美国);扫描电子显微镜(HITACHI S-4800, 株式会社日立制作所,日本),原子力显微镜 (ICON2-SYS,Bruker Nano Inc.,美国)。

2.2 正胶微结构制备流程

实验中采用的光刻胶为酚醛树脂/重氮奈醌类 商用正性光刻胶 AZ P4620。曝光时,光刻胶中稳定 的六元环被破坏,遇到显影液后曝光区域的溶解速 率远高于未曝光区域,最终使得曝光区域的光刻胶 溶解,从而形成图案。微纳结构的加工流程如图1 所示,将光刻胶和1,2-丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA)按照 1:3质量比稀释后涂覆在经过超声 波清洁处理的玻璃基底上,在旋涂仪器上以 4000 r/min的速度旋涂 1 min, 使光刻胶均匀地平铺 在玻璃基底上,此时胶厚为182 nm^[13]。在95℃的 热板上前烘1 min,之后进行 DMD 无掩模光刻曝 光,曝光过后需要在 95 ℃热板上后烘 1 min,使光 刻胶充分反应,以保证曝光图形的完整性。随后在 显影液和超纯水按照体积比1:4稀释后的溶液中显 影 1 min,曝光过的区域被显影液溶解后被去除,呈 沟槽状态,未被曝光的区域则因不被显影液溶解而 保留下来,用去离子水冲洗去除残留的显影液后即 得到结构。



图 1 利用正胶制备聚合物微纳结构流程图

Fig. 1 Diagram of fabrication of polymer micro/nanostructure with positive photoresist

3 结果与讨论

3.1 分辨率

在使用 DMD 无掩模光刻进行微纳结构加工时,结构的分辨率主要受到曝光剂量、物镜放大倍率和图案设计中像素宽度的影响。当物镜参数固定时,通过设计合适的图案及选用精确的曝光剂量可以有效地控制结构曝光尺寸。在本实验中,采用放大倍数为100×、数值孔径为1.45的油浸物镜,分别设计了不同像素宽度的线阵列微纳结构用于曝光,探究分辨率与像素宽度之间的关系,并不断优化设计以改善结构的分辨率。

实验分别设计了 66,7,3,2,1 pixel 宽度的线阵 列结构并进行曝光,实验结果如图 2 所示。当宽度 为 66 pixel 和 7 pixel 时,分别得到了 10 μm [图 2(a)]和 1 μm[图 2(b)]的等间距线阵列结构, 且结构完整清晰,较好地还原了设计图案。当像素 宽度逐渐降低至 1 pixel 时,得到 250 nm 最小线宽 [图 2(c)],此时结构的边缘粗糙度较大。随后,在 1~3 pixel宽度下探究了结构分辨率与曝光量之间 的关系。如图 2(d)所示,当设定 1~3 pixel 时,所 得结构的最小线宽分别为 250,300,350 nm。在同 一像素条件下,随着曝光时间的延长,结构的宽度也 逐渐增加,这说明曝光区域附近的光刻胶在曝光



图 2 DMD 无掩模光刻曝光实验结果。(a) 10 μm 等间距线阵列结构扫描电子显微镜图;

(b)1 µm 等间距线阵列结构扫描电子显微镜图;(c)最小宽度为 250 nm;(d)线宽与曝光时长关系图

Fig. 2 Experimental results of DMD based maskless lithography exposure. (a) Scanning electron microscope (SEM) image of 10 μm equidistant line array structure; (b) SEM image of 1 μm equidistant line array structure; (c) minimum line width of 250 nm; (d) line width versus exposure time 时间延长时也受到了一定程度的曝光,使得曝光区 域附近的光刻胶在显影时溶解,导致结构宽度增加。 这种效应在1 pixel 时的影响更为明显。由于激光 能量分布不够均匀,当曝光时长大于1500 ms 时,结 构边缘出现凹凸不平的不规则曲线,结构粗糙度急 剧增加,即随着精度的提高,结构的均匀性有所降 低。当曝光时长小于1300 ms 时,由于曝光剂量较 小而不能得到结构。

3.2 边缘粗糙度

微纳线阵列结构的边缘粗糙度对流体的流动行 为、材料填充生长、光波导及光热传输等均有较大影 响。然而,在使用 DMD 无掩模光刻技术进行微纳 结构加工时,随着分辨率的提高,结构边缘粗糙度的 影响越来越明显。为了改善曝光区域附近曝光量不 均匀而导致边缘粗糙度较大的问题,采用单子场线 扫描加工方式制备边缘光滑的结构。

单子场线扫描加工是在曝光的同时控制承载玻 璃基底的移动台进行匀速往返移动,使各区域受到 均匀的曝光量,从而降低结构的边缘粗糙度。由于 曝光剂量未发生改变,该方法仅使各区域曝光更加

(a)



均匀,结构加工效率不受影响。图 3(a)为单子场线 扫描方式加工示意图,图 3(b)、(c)分别为通过单子 场线扫描加工所得 1 μm 和 500 nm 结构扫描电子 显微镜图,从图中可以看出结构边缘较为光滑,边缘 粗糙度明显改善。实验设计了单子场线扫描和单子 场曝光两种加工方式分别对 1 pixel 宽度的线阵列 结构进行曝光,并采用方差对结构的边缘粗糙度进 行了表征。两种加工方式下结构宽度方差的计算公 式为

$$s^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_{i} - \bar{x})^{2}}{n}, \qquad (1)$$

式中: s^2 是方差;x 是平均值; x_i 是第i 个数据;n 是数据个数。

在单子场曝光和单子场线扫描的结构中间隔 2 μm量取沟槽宽度,共选取了 8 组数据,计算了两 种加工方式下结构的方差,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出:采用单子场线扫描后线阵列的方差从 0.043降到了 0.020,这说明微纳结构的边缘粗糙度 明显降低。



图 3 单子场线扫描加工示意图及结果。(a)单子场线扫描加工示意图;(b) 1 μm 等间距线阵列结构扫描电子显微镜图; (c) 500 nm 等间距线阵列结构扫描电子显微镜图

Fig. 3 Diagram of single optical field line scanning and results obtained. (a) Diagram of single optical field line scanning;(b) SEM image of 1 μm equidistant line array structure;(c) SEM image of 500 nm equidistant line array structure

表 1 两种方式加工的沟槽结构宽度统计及方差分析

Table 1 Widths of trench structures fabricated by two processing methods and variance analysis

Processing method	Width of trench $/\mu m$								Variance
Single optical field exposure	0.282	0.238	0.227	0.232	0.254	0.243	0.199	0.127	0.043
Single optical field line scanning	0.540	0.540	0.520	0.500	0.480	0.500	0.480	0.520	0.020

分别用单子场曝光和单子场线扫描两种加工方 式制备了1μm等间距线阵列的沟槽结构,进一步 运用原子力显微镜对结构的表面形貌进行了扫描, 结果如图4所示。其中,图4(a)~(c)为单子场曝 光加工所得结构表面形貌,图 4(d)~(f)为单子场 线扫描加工所得结构表面形貌。从图 4(a)、(b)中 可以看出,结构边缘呈现出明显的锯齿状。 图 4(d)、(e)中结构边缘相对平滑。该结果表明,单 子场线扫描加工所得结构的粗糙度低于单子场曝光 加工。为了定量表征两种加工方式所得结构的粗糙 度,分别在两种结构上间隔 1 μm 量取了沟槽结构 的宽度,结果如图 5 所示。单子场线扫描结构的宽 度在 30 nm 范围内波动,单子场曝光结构的波动范 围为 150 nm,远大于单子场线扫描加工。对图 4 中所示数据点的方差进行了计算,得出单子场曝光 加工时沟槽的宽度方差为0.035,单子场线扫描加工 时沟槽宽度方差为0.010,这表明单子场线扫描方式 能够有效地降低结构的边缘粗糙度,有利于提升结 构的均匀性。图 5 为单子场曝光和单子场线扫描 1 μm等间距线阵结构沟槽宽度变化曲线。



- 图 4 利用原子力显微镜表征单子场曝光和单子场线扫描得到的沟槽结构宽度。(a)(b)单子场曝光加工所得 1 μm 等间距 线阵结构的表面形貌;(c)单子场曝光加工所得 1 μm 等间距线阵结构的高度分布;(d)(e)单子场线扫描加工 所得 1 μm 等间距线阵结构的表面形貌;(f)单子场线扫描加工所得 1 μm 等间距线阵结构高度分布。标尺为 2 μm
- Fig. 4 Characterization of width of trench structures fabricated by single optical field exposure and line scanning using atomic force microscopy. (a) (b) Topography of 1 μm equidistant line array structure fabricated by single optical field exposure; (c) height distribution of 1 μm equidistant line array structure fabricated by single optical field exposure; (d)(e) topography of 1 μm equidistant line array structure fabricated by single optical field line scanning;
 (f) height distribution of 1 μm equidistant line array structure fabricated by single optical field line scanning. Scale

bar is 2 μ m





Fig. 5 Variation in trench width of 1 μ m equidistant line array structures fabricated by single optical field exposure and single optical field line scanning

3.3 大面积结构制备

在加工大面积微纳结构时,飞秒激光直写技术 采用逐点扫描,导致加工效率较低,加工一个百微米 尺寸的结构通常需要耗费数小时^[14-15]。本研究提出 利用拼接的加工方法实现大面积微纳结构的快速加 工。在 DMD 无掩模曝光技术中,每次曝光只能曝 光一个子场的面积,实现大面积结构的加工需要将 单个百微米尺寸的微纳结构作为子场单元,将多个 子场单元有序排布拼接成具有较大面积的大尺度结 构,同时由于单次曝光面积不变,加工精度不会受到 影响。最终可以制备出完整的毫米尺寸的结构,且 加工精度达到百纳米量级。

本实验室采用的DMD芯片由1024×768个像

素组成,每个曝光图形不能超过 1024×768 个像素, 待曝光图案需要被分割成多个不大于 1024×768 个 像素的子图形单元。依次对多个子图形单元进行曝 光后可以得到完整的设计图案^[16]。由于拼接曝光时 主要依赖于承载基底的移动台的移动实现不同位置 的曝光,移动台移动的精确度成为了结构能否实现完 整拼接的决定性因素。当移动台移动位置较大时,其 Z 轴方向产生较大位移,使得曝光焦面离开光刻胶内 部,这一特点将结构的边长限制在毫米尺度内。移动 台在 X 轴和 Y 轴方向的移动偏差也影响了结构的拼 接精度。当结构分辨率较高时,移动偏差不可忽略, 难以实现百纳米以下分辨率结构的无缝拼接。

图 6(a)、(b)为拼接示意图,其中图 6(a)为完整 的大面积微纳结构,图 6(b)为一个子场单元。通过 对子场单元的图案设计,可以实现任意的二维微纳 结构的大面积加工。本实验分别设计加工了面积为 7.4 mm² 的 1 μ m 等间距线阵列结构[图 6(c)]和面 积为 38.7 mm² 的 10 μ m 等 间 距线 阵 列 结 构 [图 6(d)],加工时间分别缩短至 10 min 和 16 min, 加工效率明显提高。



图 6 拼接示意图和等间距线阵列结构。(a)完整结构示意图;(b)局部结构示意图;

(c) 1 μm 等间距线阵列结构的扫描电子显微镜图;(d) 10 μm 等间距线阵列结构的扫描电子显微镜图

Fig. 6 Diagrams of splicing and equidistant line array structures. (a) Diagram of complete structure; (b) diagram of partial structure; (c) SEM image of 1 μ m equidistant line array structure; (d) SEM image of 10 μ m equidistant line array structure

3.4 浸润性能表征

大面积微纳结构的浸润特性在微纳流道及晶体生长等应用中对结构性能具有重要的意义,因此对不同宽度的等间距线阵列结构的接触角(CA)进行了测试。首先对水滴与玻璃基底和光刻胶薄膜的接触角进行了测试。如图 7 所示,玻璃基底和光刻胶薄膜与 1 μ L水滴的接触角分别为 23.6°和 76.1°。图 7 为部分不同等间距线阵列结构与 1 μ L水滴的接触角,从图中可以看出,接触角数值在与结构平行方向和垂直方向表现出明显差异。图 8 为500 nm~15 μ m 间距线阵列结构接触角的变化趋势,从平行于线条方向[图 6(b)中 Y 方向]观察,当线间距小于 1 μ m 时,接触角主要受光刻 胶膜的影响,略大于光刻胶与水滴的接触角。随着线间距的逐渐增大,线阵列结构对接触角的影

响增大,使接触角逐渐增大。当线阵列间距大于 5 μm后,水滴与基底的接触面积增大,玻璃基底对 接触角的影响开始显现,使接触角逐渐减小。即 随着线阵列结构间距的增大,接触角逐渐减小。即 随着线阵列结构间距的增大,接触角表现为先增 大后减小的趋势。从垂直于线条方向[图 6(b)中 X 方向]观察,可以发现:垂直方向水滴与玻璃基 底的接触较大,接触角受基底的影响大于光刻胶 膜,使垂直方向接触角整体小于平行方向。在不 同线阵列间距时,影响接触角的主要因素在光刻 胶膜、结构和玻璃基底之间变化,这使其整体变化 趋势与平行方向相同。结果表明,微纳线阵列结 构能够有效改变水滴的接触角,通过对结构间距 的控制可以实现对结构浸润性的调控,使微纳结 构有望应用于流体分割和运输、对材料进行限域 组装等领域。



图 7 等间距线阵列结构与 1 μL 水滴的接触角以及光刻胶和基底接触角。(a) 1 μm、(b) 3 μm 和

(c) 5 μm 等间距线阵列结构与 1 μL 水滴的接触角在与结构平行和垂直方向的变化;(d)光刻胶和基底接触角
 Fig. 7 Contact angle between equidistant line array structure and water drop, and contact angle between photoresist film and glass substrate. Variation in contact angle between 1 μL water drop and (a) 1 μm, (b) 3 μm, and (c) 5 μm

equidistant line array structures in parallel and vertical directions relative to structure; (d) contact angle between photoresist film and glass substrate



图 8 与结构平行和垂直方向上的接触角数值 随线间距的变化

Fig. 8 Contact angle varies with line space in parallel and vertical directions relative to structure

4 结 论

DMD 无掩模光刻技术结合大面积拼接的方法,兼顾了加工效率和结构精度,实现了大面积二维 微纳结构的快速加工。提出以单子场线扫描代替单 子场曝光的加工方法,将 500 nm 线阵列微纳结构 的边缘粗糙度方差从 0.035 降到了 0.010,有效控制 和提高了结构的精度。制备了面积为 7.4 mm² 的 1 µm等间距线阵列结构,加工时长为 10 min,极大 地提高了加工效率。进一步测试了大面积微纳线阵 列结构的浸润性,发现通过改变线间距可以有效地 调控结构浸润性。本研究为大面积的微纳结构的制 备提供了一种新方法,所制备结构可应用于气液流 动、药物输运及晶体生长等领域。

参考文献

[1] Jiang X Y, Gao H F, Zhang X Q, et al. Highly-

sensitive optical organic vapor sensor through polymeric swelling induced variation of fluorescent intensity[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3799.

- [2] Li L, Wang Q G. Thermoelectricity in heterogeneous nanofluidic channels [J]. Small, 2018, 14 (21): 1800369.
- [3] Fontana M, Fijen C, Lemay S G, et al. Highthroughput, non-equilibrium studies of single biomolecules using glass-made nanofluidic devices [J]. Lab on a Chip, 2019, 19(1): 79-86.
- [4] Chuang Y J, Tseng F G, Lin W K. Reduction of diffraction effect of UV exposure on SU-8 negative thick photoresist by air gap elimination [J]. Microsystem Technologies, 2002, 8(4/5): 308-313.
- [5] Malloy M. Technology review and assessment of nanoimprint lithography for semiconductor and patterned media manufacturing[J]. Journal of Micro/ Nanolithography MEMS and MOEMS, 2011, 10(3): 032001.
- [6] Xing J F, Zheng M L, Duan X M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5031-5039.
- [7] Sun S M, Sun Y L, Liu D X, et al. Protein functional devices manufactured by femtosecond laser direct writing[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080003.
 孙思明,孙允陆,刘东旭,等. 飞秒激光直写制备蛋 白质功能化器件[I] 激光与光电子尝进展 2013

白质功能化器件[J].激光与光电子学进展,2013,50(8):080003.

- [8] Zhao Q Z, Qiu J R, Jiang X W, et al. Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond laser [J]. Optics Express, 2005, 13(6): 2089-2092.
- [9] Manfrinato V R, Zhang L H, Su D, et al. Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1555-1558.
- [10] Yan W, Hu S, Tang X P, et al. The method and equipment of maskless step digital lithography based on DMD [J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2008, 37(10): 14-19.
 严伟,胡松,唐小萍,等.基于 DMD 的步进式无掩 模数字曝光方法及装置[J].电子工业专用设备, 2008, 37(10): 14-19.
- Liu Y H, Zhao Y Y, Dong X Z, et al. Limit resolution of digital mask projection lithography[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2019, 36 (3): 354-359.
- [12] Sohn I B. Direct femtosecond laser lithography for photoresist patterning [J]. Optical Engineering, 2009, 48(2): 024301.

- [13] Cao H Z, Zheng M L, Dong X Z, et al. Two-photon nanolithography of positive photoresist thin film with ultrafast laser directwriting [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(20): 201108.
- [14] Zheng Y C, Zhao Y Y, Zheng M L, et al. Cucurbit [7] uril-carbazole two-photon photoinitiators for the fabrication of biocompatible three-dimensional hydrogel scaffolds by laser direct writing in aqueous solutions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(2): 1782-1789.
- [15] Wei S X, Liu J, Zhao Y Y, et al. Protein-based 3D microstructures with controllable morphology and pH-responsive properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(48): 42247-42257.
- [16] Zhu J P, Hu S, Yu J S, et al. A graphic matching method for digital micromirror device maskless photolithography [J]. Chinese Journal of Lasers, 2012, 39(6): 0616002.
 朱江平,胡松,于军胜,等.一种适用于数字微镜无 掩模光刻的图形拼接方法[J].中国激光, 2012, 39 (6): 0616002.