

激光与光电子学进展

激光超衍射光刻原理与技术

梁紫鑫, 赵圆圆, 段宣明*

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, 广东 广州 511443

摘要 现有主流光刻技术与设备变得越来越复杂的原因之一在于其仍然囿于线性光学光刻范畴, 未能突破光学衍射极限, 是衍射极限附近的光刻技术。采用紫外、可见或近红外等长波长光源进行纳米光刻, 必须突破光学衍射极限, 实现超衍射光刻, 研究和发展激光超衍射纳米光刻技术具有十分重要的科学意义和应用价值。本文从光学衍射极限的基本概念出发, 系统阐述各类超衍射光刻原理与方法, 重点回顾激光远场超衍射光刻相关研究成果与最新进展, 并对其现存的问题和发展方向进行评述。

关键词 光刻; 超衍射; 激光直写; 投影光刻; 非线性光学; 光刻分辨率; 光刻效率

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.0922029

Principle and Technology of Laser Super-Diffraction Lithography

Liang Zixin, Zhao Yuanyuan, Duan Xuanming*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications, Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou 511443, Guangdong, China

Abstract The technology and instrument of current photolithography applied in semiconductor industry have been very complex and expensive due to the diffraction limit barrier of linear optics. For achieving nanoscale lithography with visible and near-infrared light, the lithography method is necessary to breaking the diffraction limit. In this article, we introduce the principles and methods of super-diffraction lithography technology, review the progress and current status of laser super-diffraction lithography with problem discussion and prospect of development.

Key words lithography; super-diffraction; laser direct writing; projection lithography; nonlinear optics; lithographic resolution; lithography efficiency

1 引言

光刻是极大规模集成电路制造的核心技术之一^[1-2], 现代半导体产业发展的重要推手。将光刻光源照射到载有集成电路设计图形的掩模版上, 并投影到旋涂有光刻胶的硅晶圆表面, 通过与光刻胶分子的光化学反应, 改变光刻胶分子的结构与特性, 记录下微缩的电路图形, 再通过刻蚀等技术将其转移到硅晶圆上^[3-4]。数十年来, 为满足芯片集成度提

高的需求, 光刻技术不断进化^[5], 一直推动着集成电路的发展。

现有光刻主要利用的是光刻胶中光敏分子的单光子吸收效应所诱导的光化学反应。光敏分子吸收一个能量大于其最低跃迁能级的光子, 从基态跃迁到激发态, 经过电子态之间的转移生成活性种, 诱发光聚合、光分解等化学反应^[6-7], 使光刻胶溶解特性^[8]发生改变。光刻分辨率的物理极限与光源波长和光刻物镜数值孔径呈线性关系, 提高光刻分辨率主要

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-03-21; 录用日期: 2022-03-23

基金项目: 广州市重点领域研发计划项目(202007010002)、国家重点研发计划(2016YFA0200500)

通信作者: *xmduan@jun.edu.cn

通过缩短光刻光源波长来实现。尽管使用的光刻光源波长从可见光(G线, 436 nm)缩短到紫外(I线, 365 nm)、深紫外(KrF, 248 nm; ArF, 193 nm)甚至极紫外(EUV, 13.5 nm)波段^[9], 由于光学衍射极限的限制, 其分辨率极限在半个波长左右。光刻光源波长的缩短不仅增加了光学系统的复杂度, 还使得光学材料和器件制造要求和难度大幅增加。例如, 由于极紫外波长极短, 必须在真空环境中使用, 不仅可被绝大多数材料所吸收, 还不得不使用纳米尺度的 Si/Mo 多层膜以反射方式构成光学系统和光刻物镜, 致使 EUV 光刻设备价格高昂。

光刻的两个关键性指标, 一个是特征尺寸, 另一个就是系统分辨率。对于光栅图案, 特征尺寸是指通常意义上的线宽即分辨率, 系统分辨率是指光栅的周期。采用光刻胶常阈值模型^[8,10-12], 在理论上可以通过精确控制曝光剂量实现任意小的线宽, 但在实际光刻工艺中, 通常需要保持一定的尺寸。而光刻线条的周期, 即系统分辨率, 仍然受到光学衍射极限的限制, 极大地依赖于光刻光源波长。现有主流光刻技术与设备越来越复杂, 环境要求愈来愈高的根本原因在于其仍然囿于线性光学光刻范畴, 未能突破光学衍射极限, 属于衍射极限附近的光刻技术^[5]。

利用紫外、可见或近红外光源进行光刻在光源成本、光学系统复杂度和制造难度上将大幅降低, 但要实现纳米尺度光刻, 必须突破光学衍射极限, 实现超衍射光刻。21 世纪以来, 超衍射光刻技术获得了长足的发展, 结合各类超分辨显微成像技术, 形成了基于近场^[13-17]和远场^[13,18-20]的多种光刻技术。如图 1 所示, 超分辨成像技术通过对分子进行光激

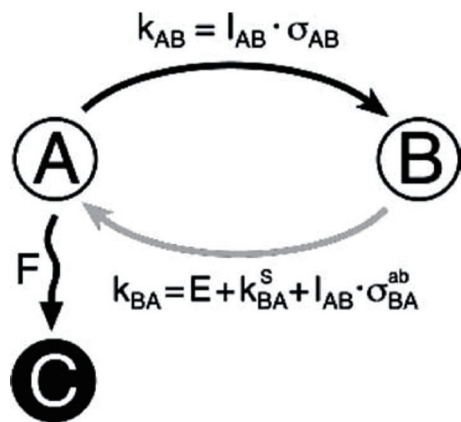


图 1 显微成像与光刻加工中的分子状态示意图^[21]

Fig. 1 Schematic diagram of molecular states in microscopic imaging and lithography^[21]

发将其分子从基态 A 激发到激发态 B, 再通过热、光等途径回到基态 A, 而超衍射光刻将光刻胶中光活性分子从基态 A 激发到激发态 C, 并转化生成化学反应活性种与光刻胶中其他反应性分子进行化学反应, 实现物质结构变化^[21]。其中具有三维(3D)立体光刻能力的远场超衍射光刻技术^[22-24], 可作为微纳 3D 打印技术实现低成本、高分辨、多样化的二维(2D)和三维结构制备^[25-26], 其应用领域已从传统的微电子领域, 拓展到了微纳机械、光子器件^[27-29]、生物医学^[30-31]等新技术领域。

本文从光学衍射极限的基本概念出发, 系统介绍各类超衍射光刻原理与方法, 既有针尖扫描近场光刻^[17]、基于表面等离子激元共振增强效应^[15,32]和干涉效应的近场光刻、小球聚焦光刻^[33]等近场光学方法, 也包括基于双光子吸收(TPA)^[34-35]和受激辐射损耗(STED)原理^[36-37]的激光直写光刻技术、基于数字微镜阵列器件(DMD)面投影的双光子光刻技术^[38]等远场光学方法。在重点回顾激光远场超衍射光刻相关研究成果与最新进展的基础上, 本文对其现存的问题和发展方向进行评述。文中仅涉及部分三维立体光刻的简介, 未做详细介绍和深入讨论, 感兴趣的读者可参考相关文献^[39-41]。

2 超衍射光刻原理与方法

要利用光学方法采用紫外、可见或近红外光实现纳米尺度光刻, 必须突破光学衍射极限的限制, 这一问题是发展新型纳米光刻技术需要解决的核心科学问题, 也是超衍射光刻与超分辨显微成像领域的重大科学问题^[42], 在 2005 年和 2021 年均被《Science》杂志列入 125 个前沿科学问题中^[43-45]。纳米科学与技术的蓬勃发展, 特别是纳米光子学领域的发展, 为光刻技术突破光学衍射极限, 实现纳米尺度与纳米精度加工, 提供了新原理和新方法。目前主要超衍射光刻技术可分为近场超衍射光刻和远场超衍射光刻两种方式^[13]。同时将超分辨率显微镜方法(如受激辐射损耗 STED、双色非简并双光子吸收 ND-TPA 等技术)与超衍射光刻结合, 可以显著提高光刻分辨率。下面在介绍光学衍射极限概念的基础上, 重点阐述超衍射光刻基本原理与方法。

2.1 光学衍射极限与光刻分辨率

当一个理想物点经过光学系统成像时, 按照几何光学, 在没有像差时, 点物成点像。然而, 由于衍

射的限制,不可能得到理想像点,而是一个有限大小的夫琅禾费衍射像^[46]。由于一般光学系统的光瞳大多为圆形,夫琅禾费衍射像就是所谓的艾里斑。当

两个物点过于靠近,相邻两个艾里斑将重叠在一起,无法分辨具体是哪个物点成的像,不可分辨,从而限制了光学系统的分辨率,这就是衍射极限^[47]。

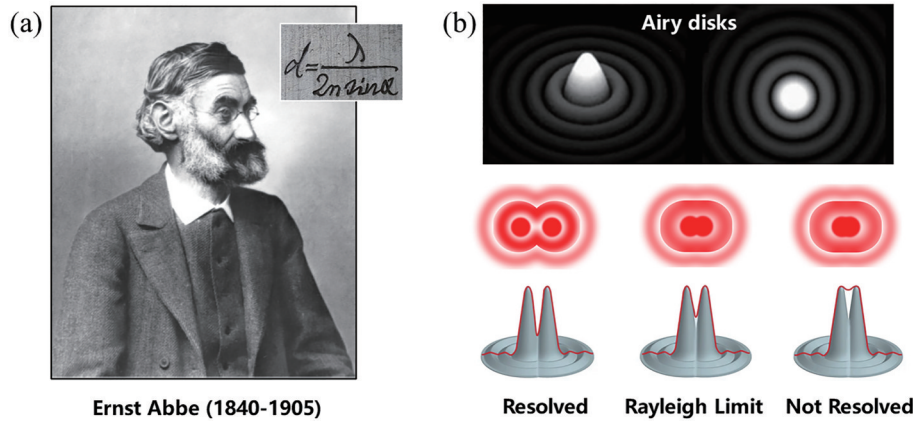


图2 衍射极限的判定。(a)阿贝与阿贝衍射极限公式;(b)基于瑞利判据的衍射极限

Fig. 2 Determination of diffraction limit. (a) Abbe and Abbe diffraction limit formula; (b) diffraction limit based on Rayleigh criterion

要区分成像的究竟是一个点还是两个点需要一个准确的边界值,这就引入了瑞利判据。将一个艾里斑的中央极大与近旁另一个艾里斑的第一极小重合作为光学系统的分辨极限,认为此时系统恰好可以分辨开两个点物,称此分辨标准为瑞利判据。1873年,德国科学家 Abbe^[48]根据衍射理论首次推导出衍射分辨极限,即能够被光学分辨的两点间的距离总是大于波长的一半(图2)。后来,瑞利将阿贝衍射理论归纳为一个公式,即对于由物镜或透镜组成的光学成像系统,其衍射极限分辨率为

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \sin \theta} \quad (1)$$

δ 与入射光在真空中的波长 λ 、物方折射率 n 以及物方的半孔径角有关。 $n \sin \theta$ 通常也被称为数值孔径($n \sin \theta = NA$),式(1)称为光学成像系统的瑞利判据^[49]。

由瑞利判据可知,提高分辨率包括两种方法:1)尽可能选择短的辐射波长,如利用极紫外光、X射线、电子束等^[50-52];2)增大数值孔径,通过减小物镜或透镜的焦距来增大物方孔径角,或使用油浸物镜与固体浸没透镜以增大折射率^[53]。但是,这两种方法均不能突破衍射极限的限制,小的点光源也只能在平面呈现为1/2波长左右的衍射光斑,限制了聚焦尺寸,而且大数值孔径物镜和短波长激光器都已经接近目前技术所能达到的极限,并且成本很高^[54-55]。另外,在激光直写、激光干涉光刻等技术领域,传统光刻最高分辨率一般为1/2~1/4波

长,约为100~200 nm水平^[56],采用电子束光刻、聚焦离子束光刻等技术,加工其分辨率可以提升至亚10 nm以下^[57-58],满足常用微纳加工的器件制备。但随之而来的是系统复杂、效率低下、加工视场小及加工成本昂贵等问题。传统技术路线已经面临着巨大的挑战,亟须探索并发展其他技术路线以突破衍射极限的限制。

光刻分辨力包含两个主要的表征指标,以常见的光栅结构为例,一个是代表光学系统分辨率的线间距^[59](图3中的 a_{xy}),另一个是指光栅线条的宽度(图3中的linewidth),代表了光学系统的最小可分辨能力指标,可用以下光刻分辨率公式 $X_{CD}/R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$ 加以描述。其中, X_{CD} 代表光刻特征尺寸,即线宽; R 代表光刻分辨率,即光刻线条的间距; k_1 为光刻工艺因子,与光刻工艺方法和参数有关,其理论值

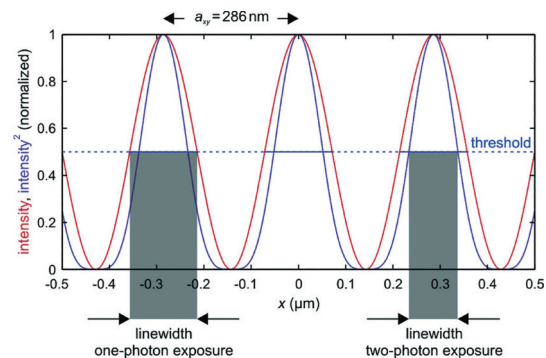


图3 光刻分辨力指标^[59]

Fig. 3 Index of lithographic resolution^[59]

为 0.25^[1]。超衍射光刻的内涵在于如何将光刻特征尺度控制在波长的 1/4 以下,并在此基础上使光刻间距小于衍射极限,实现光学衍射极限的突破。

2.2 近场光学超衍射原理与方法

近场光学超衍射方法是利用光与远小于波长的纳米结构相互作用时所产生的亚波长尺度非辐射局域光场的超分辨特性,在离光源(通常为散射源或发射源)半个波长甚至更短范围内的近场光场与材料作用,超越光学衍射极限,实现超衍射纳米成像与光刻^[60-61]。近场光学超衍射方法主要有以下三类:针尖扫描近场光刻^[17,62-64]、基于表面等离子共振增强效应^[32,65]和干涉效应^[66-67]的近场光刻、小球聚焦光刻^[33]。在近场光刻中,光场被局域在半径一个波长的倏逝场内,从而不受衍射极限的限制,可实现超衍射光刻。基于倏逝场的针尖扫描、表面等离子激元(SPP)以及小球聚焦等近场光刻技术为发展超衍射光刻技术提供了新技术途径。

2.2.1 针尖开口

通过在探针尖端制作直径远小于光波长的纳米尺度小孔,光束在探针尖端小孔开口处形成尺寸与纳米小孔相当的倏逝波,可获得纳米分辨能力。1986年,Pohl等^[63]通过在针尖尖端薄膜开孔,形成波长以下尺度的局域光场,能够分辨出 25 nm,波长

1/20 的线条宽度。2008年Murphy-Dubay等^[64]利用纳米领结孔径的针尖开口技术在近场区域形成具有较高的传输效率和受限的纳米尺度辐射,形成一个蝴蝶结形状的增强场,在光刻胶上刻下宽度小至 24 nm 的线条,为波长 800 nm 的 1/33。

2.2.2 针尖增强

针尖增强扫描近场光刻技术,通过激光与拉锥光纤探针耦合作用(从光纤内耦合^[68]或者光纤外照射^[62]),在光纤尖端处产生局域倏逝场,使倏逝场光强超过光刻胶聚合阈值实现超衍射光刻。当光束直接照射到纳米尺度的无开口探针上时,在探针针尖附近可产生纳米尺度的局域光场增强^[17],其尺度远小于光波长度,从而超越衍射极限实现纳米分辨力。1999年Alkaiji等^[62]利用近场横磁波(TM)模式下的强局域增强效果,实现了 70 nm 线宽、70 nm 间距的超衍射光栅结构线条加工(图 4)。同年刘秀梅等^[69]利用扫描近场光学显微镜探针作为亚微米光源和探测器,通过受抑全反射方式探测样品,对全息光栅、脂质体以及沸石粉末等进行了扫描成像,并获得了超衍射极限的光学分辨率,其中最优分辨率可达约 100 nm。2003年Riehn等^[17]利用近场针尖扫描技术在紫外光辐照下,获得了 160 nm 线宽的可溶性前驱体结构。

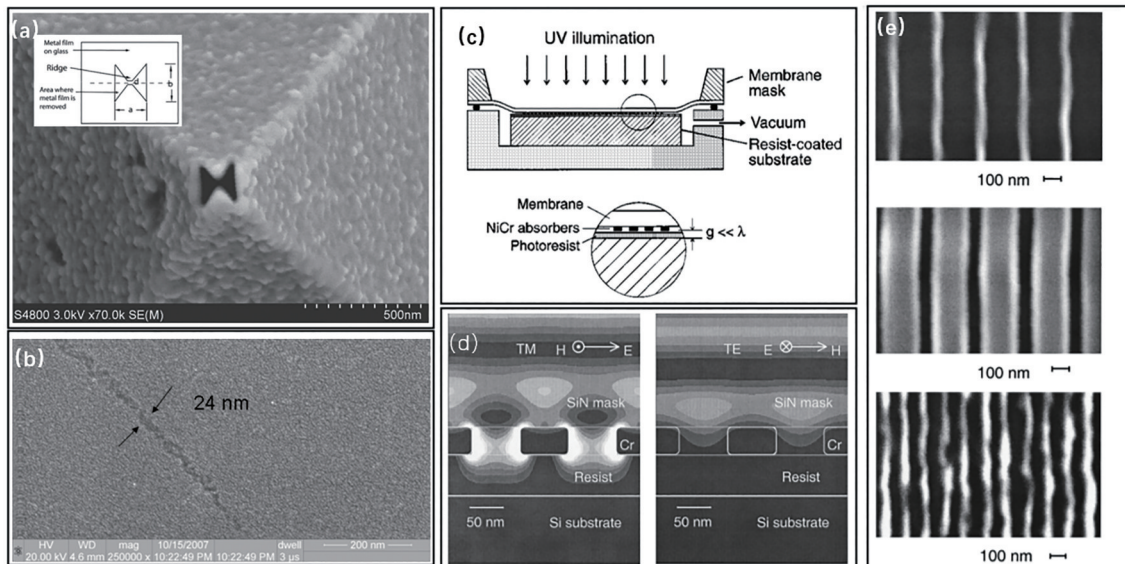


图 4 基于近场针尖增强技术的超衍射光刻。(a)(b)近场针尖开口光刻及 24 nm 超衍射光刻线条^[63];(c)(d)近场针尖增强光刻示意图以及局域增强模拟图^[62];(e)近场针尖增强光刻技术制备的 70 nm 线宽、70 nm 间距及 140 nm 周期的光栅结构^[62]
 Fig. 4 Super-diffraction lithography based on near-field tip enhancement technique. (a)(b) Near-field tip opening photolithography and 24 nm super-diffraction polymerization lines^[63]; (c) (d) near-field tip enhancement lithography diagram and local enhancement simulation diagram^[62]; (e) grating structures with 70 nm line width, 70 nm spacing, and 140 nm period under near-field tip enhanced lithography^[62]

2.2.3 表面等离子激元

表面等离子激元共振近场光刻技术,则是利用金属纳米结构与入射光场耦合,在金属纳米结构表面产生超分辨表面等离子激元倏逝场实现超衍射加工。在电磁学理论中,由于界面两边材料介电常数的实部正负值的不同,引起自由电子在界面处发生集体相干振荡的行为,形成一种特殊的表面波,称为表面等离子激元^[65]。表面等离子激元的电磁场被局域在远小于波长尺度的范围,入射光场的能量能够会聚在深亚波长甚至是纳米尺度的空间范围内,形成能量密度极高的局域光场。表面等离子激元受材料的特性、形貌以及结构的影响,不同材料的共振波长可以覆盖紫外、可见光、近红外到远红外的光波段,为实现超衍射光刻提供了丰富的选择。当光强足够强时,材料的非线性特性也会被激发出来,表面等离子激元可显著的增强非线性光学效应^[70]。Luo等^[66,71]率先提出了表面等离子激元光刻原理,并利用紫外波段的442 nm波长作为光源,突破衍射极限限制,实现了40 nm线宽的超衍射纳米光刻^[72]。

其后,包括美国加州大学伯克利分校、中国科学院光电技术研究所等多个单位开展了该技术研究以及设备研制。如美国加州大学伯克利分校Fang等^[15,73]研究组利用金属纳米光栅激发多个模式表面等离子激元并进行相互干涉,实现了任意图案超衍射光刻。光学超透镜^[74-75]为实现纳米级光学成像和超小型光电器件提供了很好的技术途径。利用银作为光学超透镜,通过激发表面等离子激元来恢复图像中的倏逝波[图5(a)],实现了具有60 nm半间距分辨率^[15](即1/6的照明波长)的亚衍射极限成像。2015年,在解决近场衍射限制成像的短工作距离问题时,利用高空间频谱离轴照明(OAI)的等离子体腔透镜在365 nm波长的I线光照射下,可以清楚地分辨80 nm的较远距离处区分60 nm间距的密集线条,如图5(b)所示^[14]。中国科学院光电技术研究所罗先刚研究团队通过采用激发金属—绝缘体—金属结构奇模式的方法,有效减小了表面等离子激元干涉长度^[71,76],并于2018年成功研制了表面等离子激元超衍射纳米光刻设备,利用365 nm波长高压汞灯作为光

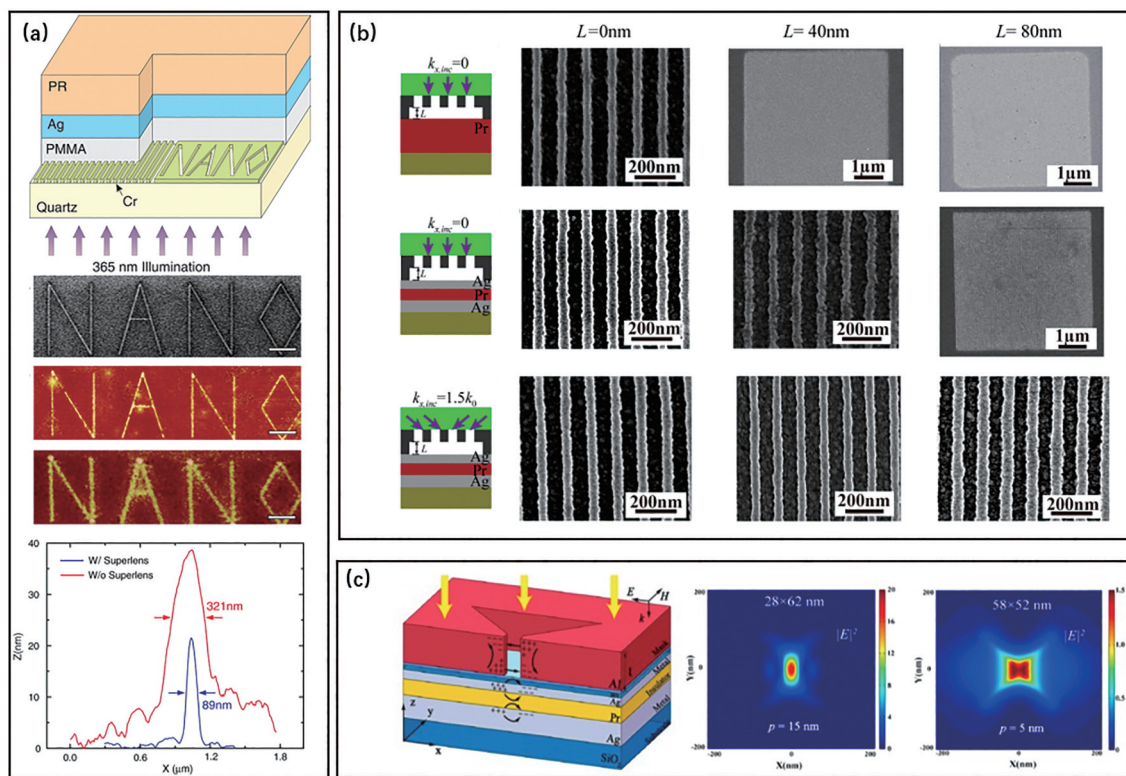


图5 基于表面等离子激元的超衍射光刻。(a)表面等离子激元光刻示意图^[15]; (b)高空间频谱OAI的等离子体腔下制作的60 nm半间距密集线条^[14]; (c)蝴蝶结孔径结构与等离子体腔的结合近场超衍射^[77]

Fig. 5 Super-diffraction lithography based on SPP. (a) Diagram of SPP lithography^[15]; (b) 60 nm half-spaced dense lines fabricated in a plasma chamber with high spatial spectral OAI^[14]; (c) combination of bow-knot aperture structure and plasma cavity near-field super-diffraction^[77]

源实现了 22 nm 光刻分辨率。此外,将能够进一步限制焦点区域和增强曝光深度的领结结构与等离子体腔透镜相结合,可以显著提高透镜的分辨率和聚焦深度,如图 5(c) 所示。利用金属纳米结构表面等离子效应,通过纳米介质膜制备的超材料及超表面,对光进行局域调控形成图案化纳米光场,可突破光学衍射极限限制,实现近场超衍射投影光刻。

2.2.4 小球聚焦

微米尺度的介质球(微球)透镜提供了一种简单、实时、直接获得超分辨成像的方法^[33]。对于微球透镜来说,不能简单地用经典几何光学来解释它的成像特征,应结合近场波动光学来理解,微球可以收集、传递倏逝波,减缓倏逝波的衰减,从而可以在远场实现超分辨成像。Lee 等^[78]通过半球形的微球透镜观察到条纹间距为 250 nm 样品的近场聚焦

和放大现象。Chen 等^[33]认为微球能够实现超分辨成像源于微球的“Photonic Nanojets”效应。Hao 等^[60,79]使局域在近场的光纤在微球表面发生散射,然后耦合进入微球并传播至远场成像。特别是 2011 年, Wang 等^[61]利用直径几微米的光学透明 SiO₂ 微球收集倏逝波,实现了 50 nm ($\lambda/8 \sim \lambda/14$) 的分辨率,引起了很多学者的关注。但值得注意的是,尽管通过小尺寸的微球能够观察到尺度小于衍射极限的物体,但是扫描电镜(SEM)图像不清晰,且视场有限[图 6(a)~(c)]。

基于小球聚焦超衍射原理也被用于光刻技术中,2015 年 Bonakdar 等^[80]报道了一种基于微球透镜的 254 nm 波长单次曝光深紫外投影光刻技术,利用微球透镜产生基于近场表面聚焦效应,获得亚衍射极限焦点,进一步作用于光刻胶,获得了特征尺寸小于 80 nm 的纳米图案[图 6(d)、(e)]。

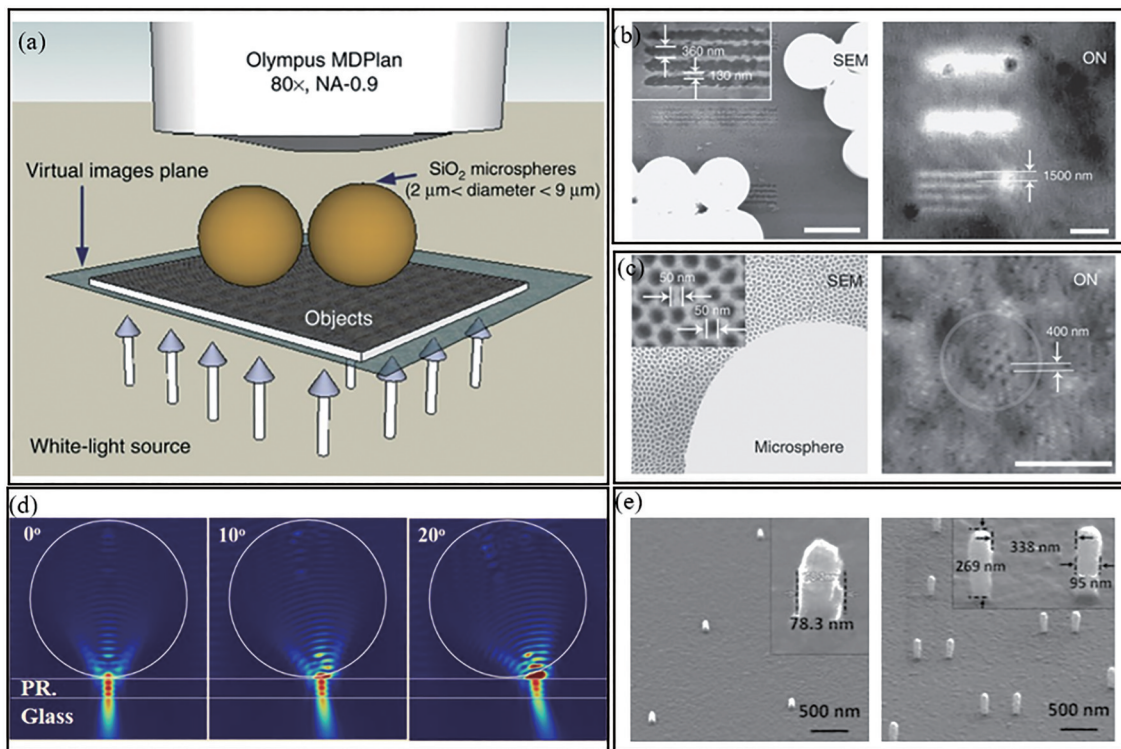


图 6 基于小球聚焦原理的超分辨成像及超衍射光刻。(a)具有 $\lambda/8 \sim \lambda/14$ 成像分辨率的白光微球纳米显微镜的实验配置^[61]; (b)(c)利用微球透镜成像得到的 130 nm 线间距以及 50 nm 直径小孔的超分辨成像^[61]; (d)小球聚焦在光刻胶中的光场分布图^[80]; (e)小球聚焦光刻出的纳米点阵列图案^[80]

Fig. 6 Super-resolution imaging and super-diffraction lithography based on the principle of spherical focusing. (a) Experimental configurations of white microspheres with $\lambda/8 \sim \lambda/14$ imaging resolution^[61]; (b) (c) super-resolution imaging of 130 nm line spacing and 50 nm diameter holes obtained by using microsphere lens imaging^[61]; (d) distribution of the light field when the ball is focused in the photoresist^[80]; (e) nanodot array patterns generated by spherical focus lithography^[80]

2.3 远场光学超衍射原理与方法

2.3.1 线性光学系统:超振荡透镜

21 世纪初提出的超振荡函数的概念^[19]合理地

解释了早先利用光瞳滤波技术实现超分辨的原因^[81]。超振荡是一种局部振荡频率比其主函数的最快傅里叶分量还快的一种现象^[82]。对于光场函

数来说,超振荡光场即指在该函数的局部范围内波数大于其最大波数的部分。利用光场调控对各个衍射结构之间的干涉效应进行调控,将局部区域的超振荡现象中的副瓣推出可视光场^[83-85],仅利用中心小于衍射极限的焦斑,进一步对焦平面上衍射焦斑的横向与纵向进行调控实现超分辨[图 7(a)、(b)]。根据 2014 年 Huang 等^[84]提出的超振荡判据

($0.38\lambda/NA$),理论上聚焦焦斑可以无限缩小,能够超越传统的衍射极限,但其受到旁瓣强度的影响比较大,能量利用率较低。Rogers 等^[86]利用超振荡透镜成功实现了对 112 nm 狭缝宽度及其 137 nm 间距的超分辨成像[图 7(d)~(g)],获得了 1/6 波长的系统分辨率,且不依赖于物体本身发光,成像分辨力相较于传统显微镜[图 7(h)]大幅提高。

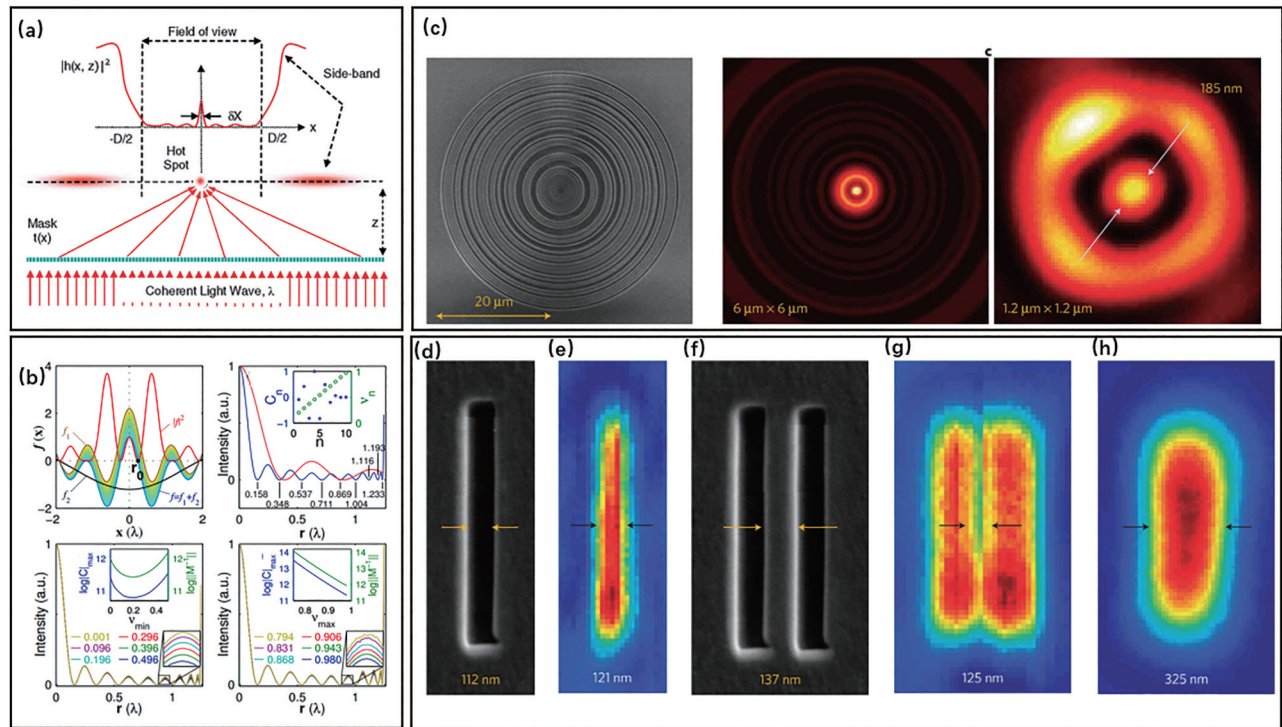


图 7 基于超振荡现象的超分辨成像。(a)(b)超振荡现象超分辨原理^[84-85];(c)超振荡透镜 SEM 图像及成像焦斑计算模拟与实际系统图^[86];(d)~(g)利用超振荡透镜超分辨成像 121 nm 狭缝^[86];(h)常规物镜 $NA=1.4$ 下成像不可分辨狭缝^[86]

Fig. 7 Super resolution imaging based on super oscillation phenomenon. (a)(b) Super-oscillation phenomenon super-resolution principle^[84-85]; (c) SEM image and imaging focal spot calculation simulation and actual system diagram of superoscillating lens^[86]; (d)~(g) 121 nm slits were superresolved by a superoscillating lens^[86]; (h) indiscernible slits under conventional objective lens $NA=1.4$ ^[86]

2.3.2 非线性光学系统:双光子吸收光刻、受激辐射损耗光刻

在远场超衍射光刻方法中,非线性响应导致的吸收作用能够获得“压窄线宽”的效果,利用基于双光子吸收效应^[34-35]的双光子超衍射原理和基于受激辐射损耗原理^[37,87]的双光束超衍射方法,通过激光直写方式或无掩模投影方式可实现二维与三维超衍射光刻。

1931 年, Göppert-Mayer^[34]首次采用量子理论研究并预测了双光子吸收效应,但由于其效应极其微弱,直到激光发明后的 1961 年才通过激光激发的双光子荧光实验获得验证^[88]。双光子吸收效应是

指在光与物质相互作用时,处于基态的材料分子同时吸收两个能量低于其跃迁至最低激发态能级能量的光子,从基态跃迁达到激发态的物理效应。在原理上,只要任意两个光子的能量相加超过材料最低跃迁能级的能量,即可发生双光子吸收,两个光子能量不相同为非简并双光子吸收,而简并双光子吸收是指同时吸收两个相同能量的光子,可以认为是非简并双光子吸收中的特殊情况。非线性光学理论指出,材料中发生简并双光子吸收的概率满足 $P = \sigma^2 \frac{I^2}{h\nu}$,与光强的平方成正比。双光子吸收效应也可认为光敏分子首先吸收一个光子的能量达到与其能量相匹配的一个虚拟的中间态能级,在该

虚拟中间态能级的寿命内再次吸收另一个光子,从而跃迁至激发态,该虚拟中间态能级的寿命遵从海森堡不确定原理^[89-90],约在数飞秒量级^[91-92]。这种双光子非线性吸收效应,使只有在光子密度达到一定阈值的光斑焦点中心处的分子才能被激发继而发生聚合反应。在采用高数值孔径物镜进行紧聚焦时,其有效点扩散函数^[93]可达到 $\lambda/(4n \sin \alpha)$ 。通过改变激光入射功率,压缩双光子吸收有效区域,并通过控制曝光时间,对该区域附近诱发的聚合反应程度进行调节,当聚合物分子量达到凝胶化点^[8]的区域范围时,光刻胶被固化。通过激光功率和曝光时间的精确控制,双光子光刻的尺寸可远小于激光波长及其聚焦焦点尺寸,从而突破光学衍射极限的限制,实现超衍射纳米光刻。如图 8(a)所示,由于发生双光子吸收的概率 P_A 小于单光子吸收(SPA),能够将双光子吸收发生区域压缩在激光焦点的中心区域^[94]。从图 8(b)所示的各种不同吸收效应下

透过率变化可以看出,多光子吸收峰的宽度较单光子吸收更窄,距离依赖度更好,分辨力因此也有很大程度上的提高,同时也能够消除单光子吸收中由于持续的光化学反应所造成超出目标区域的“模糊”效果。这种克服“模糊”的效果在产生三光子吸收(3PA)以及利用双波长激光诱导多光子吸收(DWA)^[20]时能够更好地体现出来。图 8(c)~(e)所示的 SEM 照片为利用 515 nm 和 1030 nm 飞秒激光双波长照射引起的多光子聚合光刻,经过 1020 nm 直径激光点后获得 650 nm(DWA)、780 nm(TPA)以及 910 nm(3PA)^[20]的聚合物线条。使用 DWA 获得的加工尺寸分别比单一波长诱导的双光子吸收和三光子吸收过程减小了约 33% 和 58%,展示了 DWA 和多光子吸收在压缩加工尺寸和克服“模糊”效果的作用^[20]。

STED 超分辨显微成像技术也可作为超衍射光刻技术应用。STED 技术利用一束光在物镜焦点处

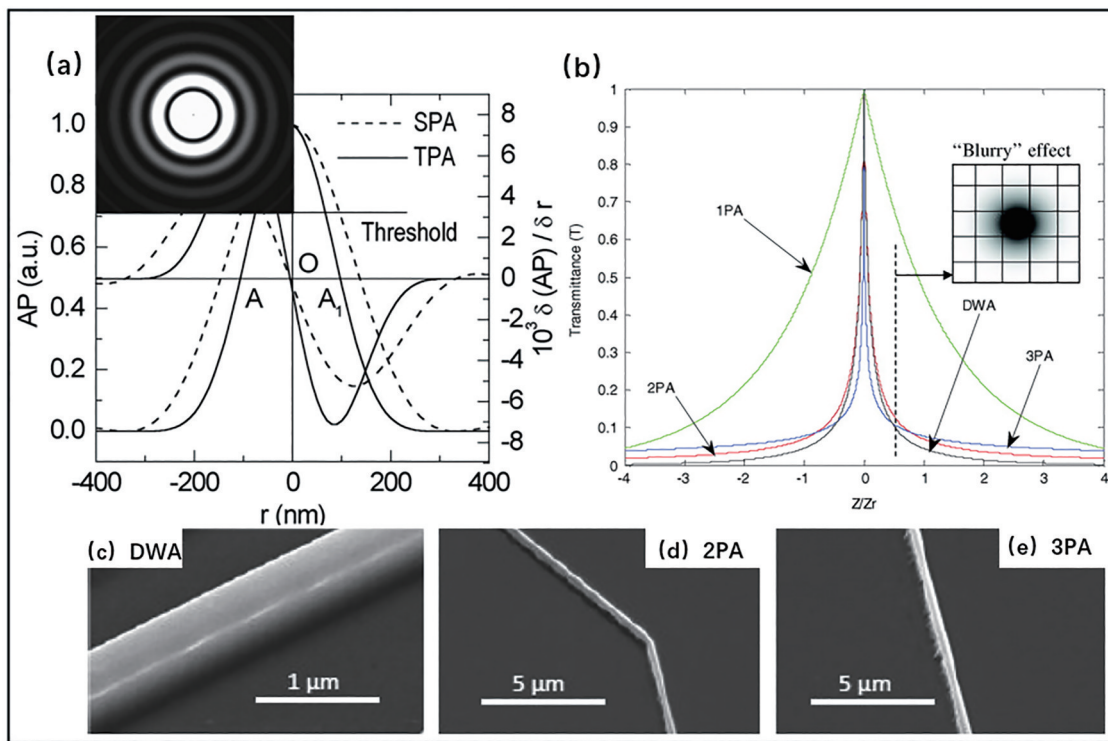


图 8 基于多光子吸收效应的分辨率增强原理。(a)亚衍射极限加工精度图(虚线为单光子吸收概率,实线为双光子吸收概率,插图为光学器件的衍射图案)^[94];(b)多光子吸收产生的去除“模糊”效果^[20];(c)~(e)不同模式下多光子吸收的光刻线条 SEM 图(910 nm、780 nm、650 nm)

Fig. 8 Resolution enhancement principle based on multiphoton absorption effect. (a) Sub-diffraction limit processing accuracy diagram (dotted line is single-photon absorption probability, solid line is two-photon absorption probability, and illustration is diffraction pattern of optical devices)^[94]; (b) removal of "blurry" by multi-photon absorption^[20]; (c)~(e) photolithographic lines SEM images of multi-photon absorption in different modes (910 nm, 780 nm, and 650 nm)

形成类似艾里斑光强分布的点扩散函数激发光将分子激发,另外一束激光经过相位调制后再聚焦形成中空圆环形点扩散函数,并作为受激辐射损耗光使激发态分子失活,两种点扩散函数在空间的叠加使得分子产生有效激发态区域被大大缩小,达到超越衍射极限的目的^[87]。在 STED 光刻技术中,使用一束高斯型的激发光束引发光敏分子激发,同时引入经过调制的特殊形状(“甜甜圈”形)的抑制光,使抑制光束曝光区域内的激发态分子在抑制光的作用下失活^[95],从而有效压制光抑制区的光刻胶聚合反应,将光聚合反应区域限定在更小的局域范围,使加工分辨率突破光学衍射极限,同时由于抑制擦除效果,曝光图形的边缘粗糙度也可得到较大的提升。抑制光通常需要经过空间相位板调控,而后与激发光在焦点处重合,进而抑制重叠区域内的光聚合反

应。通过将聚合反应限制在抑制光光强为零的焦点中心,来达到压缩有效点扩散函数的目的,其有效点扩散函数^[93]可以等效为 $\lambda / (4n \cdot \sin \alpha \sqrt{1 + \frac{1}{I_{\text{sat}}}})$ 。由于抑制光束本身可能会对材料造成的光子吸收从而引发的光聚合,一般抑制光束选取与激发光束不同的波长,从而避免抑制光可能带来的寄生光子效应。科罗拉多大学 McLeo 研究小组利用高分子材料在双色激光照射下的不同反应机制,通过另一束激光降低光敏树脂的凝胶化反应速率,终止光聚合,制备出图 9(b)所示的双光束单光子加工下的 64 nm 加工线条^[96]。在双光子吸收限域效应的基础上,再引入 STED 技术的优势,当用连续光作为抑制光时,由于连续激光的光子密度低不发生双光子吸收,可更好地实现光刻反应区域的控制。

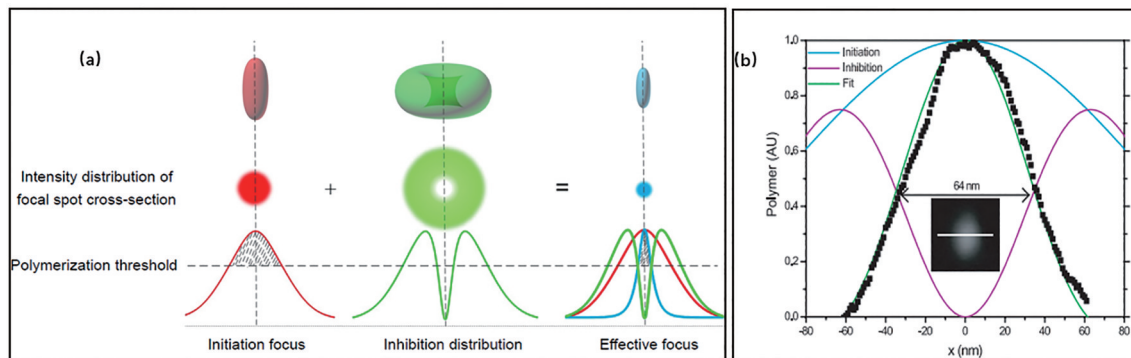


图 9 基于 STED 的超衍射原理及光刻制备。(a) 双光束超分辨加工原理^[93]; (b) 双光束单光子 STED 加工原理图以及 64 nm 半峰全宽线条 SEM 图^[96]

Fig. 9 Super-diffraction photolithography principle based on STED. (a) Principle of double beam super-resolution machining^[93]; (b) dual-beam single-photon STED processing schematic diagram and 64 nm half-height full-width line SEM diagram^[96]

3 激光远场超衍射直写光刻技术

激光直写技术一直以来都是激光加工领域^[97-98]中的重要手段,利用超衍射原理突破光学衍射极限的限制,采用长波长激光直写技术即可实现超衍射纳米光刻。近年来,各种基于激光直写的远场超衍射纳米光刻技术不断涌现,成为国际上前沿研究热点之一。

3.1 双光子直写超衍射光刻

双光子显微镜发明人、美国哥伦比亚大学 Denk 等^[99]在 1990 年首先将双光子吸收效应应用于光刻技术。日本大阪大学 Maruo 等^[100]在 1997 年提出基于双光子聚合的微纳制造技术,利用激光三维扫描直写技术首次制备出微米尺度的三维弹簧。2001 年 Kawata 等^[22]进一步利用波长 780 nm 的近红外飞秒激光,采用激光直写技术,通过精确控制双光子聚

合反应,制造出长 10 μm 、高 7 μm 、精度 150 nm 的纳米牛,以及直径 300 nm 的弹簧振子,并在基板表面获得了最小直径为 120 nm 光刻点,其仅为所使用的激光波长的 1/7,首次突破了传统光学理论的衍射极限限制,利用飞秒激光双光子直写光刻技术实现了亚微米尺度的微纳加工(图 10)。2005 年,该课题组进一步将光刻线宽减小到 100 nm^[101][图 11(a)]。2007 年, Xing 等^[102]利用其设计合成的高效双光子引发剂,使所使用的飞秒激光功率降低到 0.6 mW,在基板表面实现了仅为所使用的激光波长 1/7 的 80 nm 双光子直写光刻线宽[图 11(b)],首次将双光子超衍射光刻技术推进到纳米尺度^[103]。Dong 等^[104]在 2008 年通过精密控制曝光功率和时间,在玻璃基板上获得了 50 nm 线宽的光刻线条[图 11(c)],并在 2011 年实现了 35 nm 线宽的双光子超衍射光刻^[105]。

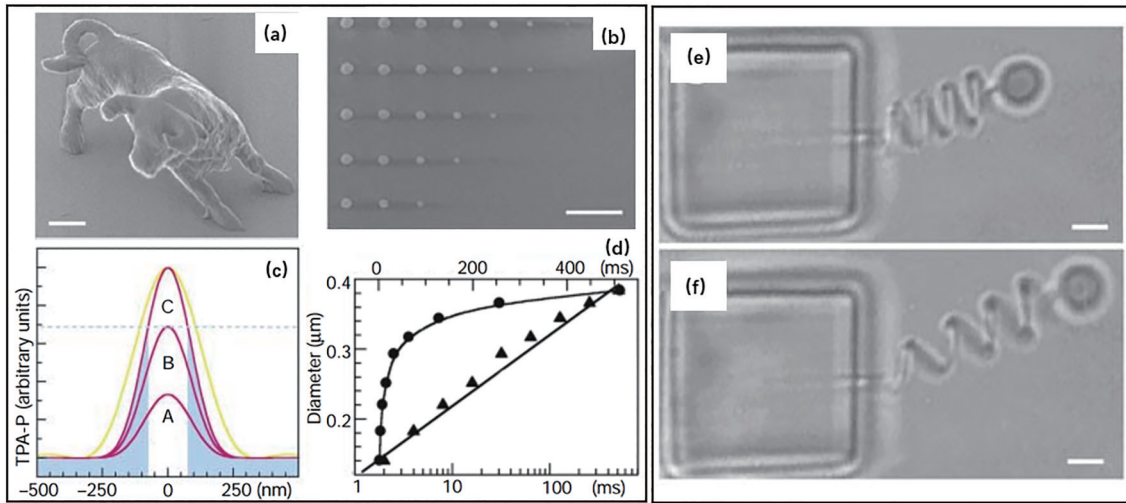


图 10 基于双光子聚合原理的激光直写超衍射光刻。(a)双光子聚合制备的“纳米牛”;(b)~(d)不同加工条件下的聚合物以及不同激光脉冲能量下的双光子吸收概率;(e)~(f)双光子聚合制备的直径 300 nm 的弹簧振子(标尺 2 μm)^[22]
 Fig. 10 Laser direct writing super-diffraction lithography based on two-photon polymerization principle. (a) “Microbull” prepared by two-photon polymerization; (b) - (d) polymer under different processing conditions and two-photon absorption probability under different laser pulse energies; (e)- (f) spring vibrator with diameter of 300 nm prepared by two-photon polymerization (scale bars: 2 μm)^[22]

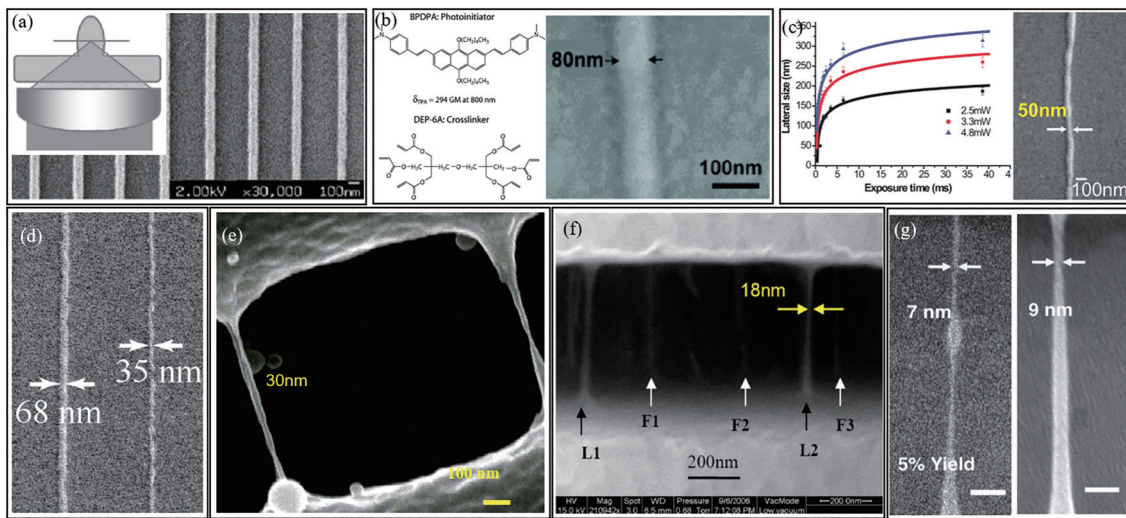


图 11 激光直写双光子超衍射光刻分辨率。(a)玻璃基板上的最小线宽 100 nm 纳米线^[101]; (b)玻璃基板上的最小线宽 80 nm 纳米线^[103]及其所使用的引发剂与交联剂分子结构; (c)玻璃基板上 50 nm 纳米线^[104]; (d)玻璃基板上 35 nm 纳米线^[105]; (e)~(g)最小特征尺寸 30 nm^[106]、18 nm^[107]、7 nm^[108]的三维悬空线
 Fig. 11 Resolution of laser direct writing two-photon super-diffraction lithography. (a) Minimum line width of 100 nm nanowires on the glass substrate^[101]; (b) minimum line width of 80 nm nanowires on the glass substrate and the molecular structure of the used initiator and crosslinking agent^[103]; (c) 50 nm nanowires on glass substrate^[104]; (d) 35 nm nanowires on the glass substrate^[105]; (e)~(g) fabrication of suspension line structures with minimum feature sizes of 30 nm^[106], 18 nm^[107], and 7 nm^[108]

双光子直写光刻线宽可通过改变激光功率和扫描速度进行控制,随着激光功率降低和扫描速度加快,光刻线条的一致性变差,甚至会出现断点。这种现象既来自实验系统的稳定性,也受到激光器输出脉冲的波动性影响,要实现更小尺度、一致性好

的光刻,需要在对现有双光子吸收效应的物理机制进行深入研究的基础上,提升激光脉冲的稳定性,优化光刻工艺优化与实验环境。

与其他光刻工艺相比,由于双光子吸收仅发生在激光焦点中心处,利用双光子光刻技术实现三维

立体光刻具有天然的优势,能够更加便捷高效地加工更高分辨率的三维微纳结构。2005年 Juodkazis 等^[106]利用飞秒激光直写技术在 SU8 光刻胶上加工出三维悬空纳米线,其最小特征尺寸达到 30 nm。2007年 Tan 等^[107]利用 SCR500 光刻胶获得了 18 nm 直径的悬空线结构。Wang 等^[108]在 2018 年利用商用直写系统在亚阈值曝光条件下制备出特征尺寸小于 10 nm 的悬空纳米线,最窄处的线宽度为 7 nm [图 11(g)]。利用三维悬空线结构获得的结构尺寸并不代表双光子吸收诱导的聚合反应尺度。由于在获得极小尺度时使用的曝光条件难以使光刻胶充分反应,通常其凝胶化三维聚合物网络较为疏松,内部含有一定量的单体和低聚物分子,在显影时残存的单体和低聚物分子溶于显影液中,产生结构收缩现象,从而获得比双光子吸收诱导聚合反应区域更小的结构尺寸。与之相比,在基板表面获得的聚合物结构紧密粘附在基板表面,其尺寸更能准确反映双光子吸收诱导的聚合反应尺度范围。

经过 20 年的研究,双光子直写光刻技术的分辨力已经远远超出衍射极限,其特征尺度一般在波长的 $1/10 \sim 1/50$,最小可达亚 10 nm^[13,108-111]级别。相比于电子束直写技术^[112],由于双光子直写光刻技术所具备的三维特性,在制备具有百纳米尺度特征的三维微纳结构^[110]方面具有独特的优势,有望在三维器件光刻制造方面获得广泛应用。

无机材料氢倍半硅氧烷(HSQ)^[113-115]具有优异的光学透明、热稳定、低介电常数等特性,是典型的电子束光刻胶,可利用电子束光刻实现亚 10 nm 结构光刻,被广泛应用于微纳器件的图形化^[116-117]。由于其本征吸收波长短(< 200 nm),仅有使用真空紫外 157 nm 波长可实现 HSQ 光学光刻,传统的深紫外(193 nm)光刻以及可见光波长的激光难以对其进行光刻^[113]。2022 年 Jin 等^[118]首次利用飞秒激光与物质的非线性相互作用——多光子吸收效应,通过多光子吸收引起的“雪崩电离”效应,实现了 HSQ 的飞秒激光超衍射纳米光刻,突破了前人提出的 HSQ 无法使用可见和近红外光进行光刻微加工的局限。使用波长 780 nm 的近红外飞秒激光,通过激光直写方式,成功制备了自支撑的 33 nm 和 26 nm HSQ 纳米结构,实现了特征尺寸仅为波长 $1/30$ 的无机光刻胶 HSQ 的超衍射纳米光刻。

3.2 STED 超分辨直写光刻技术

STED 超分辨成像技术的出现无疑为远场超衍

射光刻提供了一个崭新的思路,在一束聚焦激光束激发光刻胶中光引发剂分子的同时,利用另一束“甜甜圈”抑制光将激发光束中心周边的激发态反应活性分子“灭活”,可有效提升光刻分辨力和光刻一致性^[119-120]。

基于上述原理,美国马里兰大学 Li 等^[37]在 2009 年发展了光抑制超分辨(RAPID)加工方法[图 12(a)],利用 800 nm 飞秒激光诱导光刻胶中光敏分子的双光子吸收效应,同时使用另一束 800 nm 的连续激光通过相位调控形成“甜甜圈”型光场,对激光焦点外围的引发剂分子自由基进行猝灭,抑制聚合反应范围的扩大,与双光子聚合相比,大幅减小了超衍射光刻结构的轴向尺寸[图 12(b)、(c)]。图 12(d)、(e)分别展示了利用常规双光子吸收聚合以及使用 STED 双光束抑制聚合作用下的塔及覆盖其上的环结构,表明了这种结合 STED 超分辨技术的直写加工在三维结构中也可以实现分辨率和宽高比的提高。所加工像元的高径比从通常双光子加工的大于 3 压缩到了 0.5,得到了轴向最小特征尺寸 40 nm 的聚合物结构,实现了轴向分辨率为激光波长 $\lambda/20$ 的超衍射加工,相对于单光束双光子聚合加工时 700 nm 的像元高度,纵向分辨率提高了近 18 倍。2010 年,德国 Wegener 研究小组采用一种基于三重态吸收耗损机理的聚焦双光束加工技术,通过猝灭处于激发态的引发剂分子,实现最小横向线宽 65 nm 的聚合物纳米线,成功加工出三维聚合物堆栈型光子晶体结构^[121]。2013 年,澳大利亚顾敏研究组发展了光激发-光阻聚双光束加工方法,同时猝灭初级自由基生成和链式自由基反应两个过程,实现了 9 nm 聚合物三维悬空线光刻,双线间距可达 56 nm,证明了双光束激光直写方法可实现非衍射受限激光直写加工^[122]。

2009 年,美国科罗拉多大学 McLeo 研究小组发展了另一种双色光阻聚超分辨加工方法,通过猝灭聚合过程中的链增长反应,实现了最小特征尺寸 110 nm(半峰全宽为 64 nm)的线条加工^[96]。同时,麻省理工学院 Menon 研究小组在光刻胶上方涂覆一层热稳定的含有光致变色分子的聚合物膜,利用光致变色分子的特性,在使用 325 nm 激发光源照射,并对光刻胶曝光的同时,使用 633 nm 的波长照射聚合物膜并改变含有光致变色分子的构型,使其被 633 nm 的波长照射部分对 325 nm 产生吸收,阻止其达到光刻胶^[123]。并通过对两束不同波长照射区

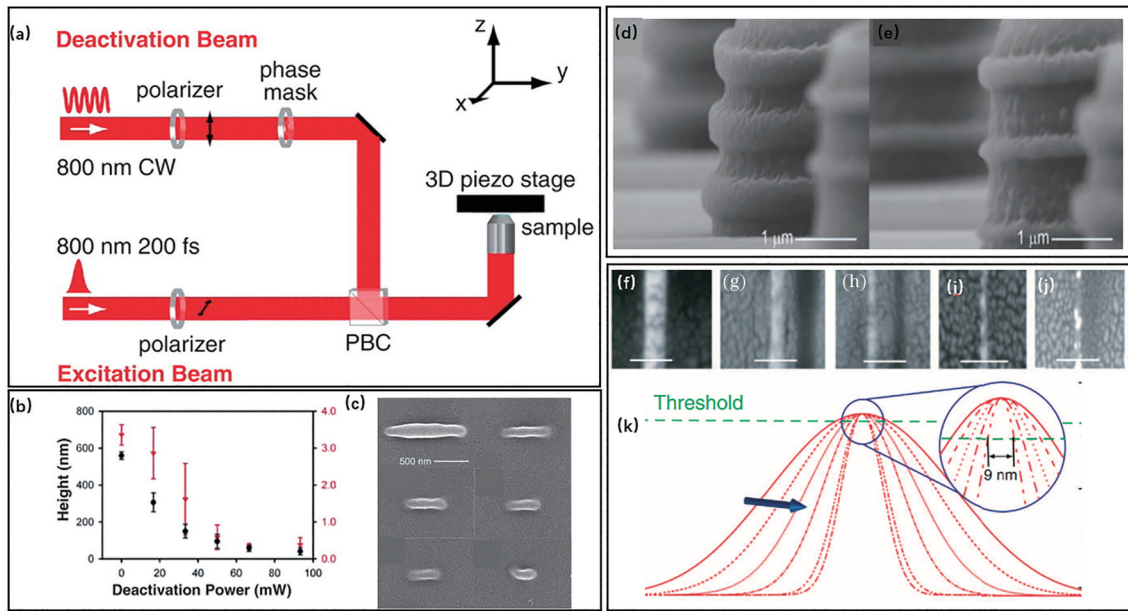


图 12 基于 STED 原理的激光直写超衍射光刻技术。(a) 利用脉冲激励光束和相位连续波灭活光束快速光刻的原理图实验装置^[37]; (b) (c) SETD 直写光刻技术下获得 40 nm 聚合物线条^[37]; (d) (e) 不同吸收机制下的聚合物对比^[37]; (f)~(k) STED 直写技术下制备的 9 nm 悬空线条^[122]

Fig. 12 Laser direct writing super-diffraction lithography based on STED principle. (a) Schematic experimental apparatus for fast lithography using pulse excitation beam and phase continuous wave inactivation beam^[37]; (b) (c) 40 nm polymer lines obtained by SETD direct write lithography^[37]; (d) (e) comparison of polymers under different absorption mechanisms^[37]; (f)~(k) 9 nm suspended lines prepared by STED direct writing technique^[122]

域和激光强度进行设计,实现了平均宽度 36 nm 的光刻线条。2013 年,德国 Wollhofen 等^[124]基于受激发射损耗抑制过程,在基板表面上实现了双线分辨率 120 nm,最小特征尺寸 55 nm 的聚合物线光刻。2017 年,进一步通过优化材料体系,实现了包含两种功能单体材料的三维复杂纳米结构加工,最小横向特征尺寸在 50~60 nm 左右,轴向分辨率达到 130 nm^[125]。2022 年,周国尊等^[126]通过对抑制光与激发光能量的精确控制,利用搭建的三维激光直写系统实现了 30 nm 悬浮线的稳定加工。基于 STED 的双光束超衍射纳米光刻技术在三维微纳结构加工方面具有优势,对于双光子光刻聚合像元固有的较大高径比有较大的改善。由于该技术所获得的光刻线宽不完全依赖于降低激光功率或增加扫描速度,即使是纳米尺度线条加工也可获得较高聚合度,可以有效避免显影时由于聚合不充分所带来的尺寸收缩效应,可获得精度更高的微纳结构。但是,该技术不仅需要设计特殊的同时具备高效激发和高效淬灭功能的光引发剂分子,为进一步提高分辨率,还需要使用高能量的抑制光束,而采用低功率的抑制光束实现高分辨

率加工是其需要解决的问题。同时,利用该技术在基板表面进行加工时,特别是强反射基板表面对激发光和抑制光束的反射及驻波效应的影响尚需进一步明确。

3.3 光热限域相变超衍射光刻

除了上述激光诱导光化学反应的直接超衍射直写光刻方法,基于光盘存储原理,利用激光与相变材料相互作用时产生的光热效应导致的相变或氧化反应亦可实现超衍射纳米光刻^[127-128]。无机相变材料在激光照射下会产生温度随焦点激光功率密度分布变化的局域热场,通过激光功率和照射时间的控制,可将局域热场所诱导的相变或化学反应限制在纳米尺度,实现激光超衍射纳米光刻。Qin 等^[129]利用两束波长为 405 nm 的连续激光,通过调节光斑之间的距离、激光功率和扫描速度,在无机钛膜上将 Ti 金属薄膜氧化为 TiO₂,然后将未氧化部分去除,获得了尺寸仅为 5 nm 的纳米狭缝,并可实现每小时 5×10^5 个纳米间隙电极的生产(图 13),相较于其他技术[例如聚焦离子束(FIB)技术]刻写速度有了数量级程度的提升。该技术亦可使用其他光热材料制备出三层微纳结构^[128]。

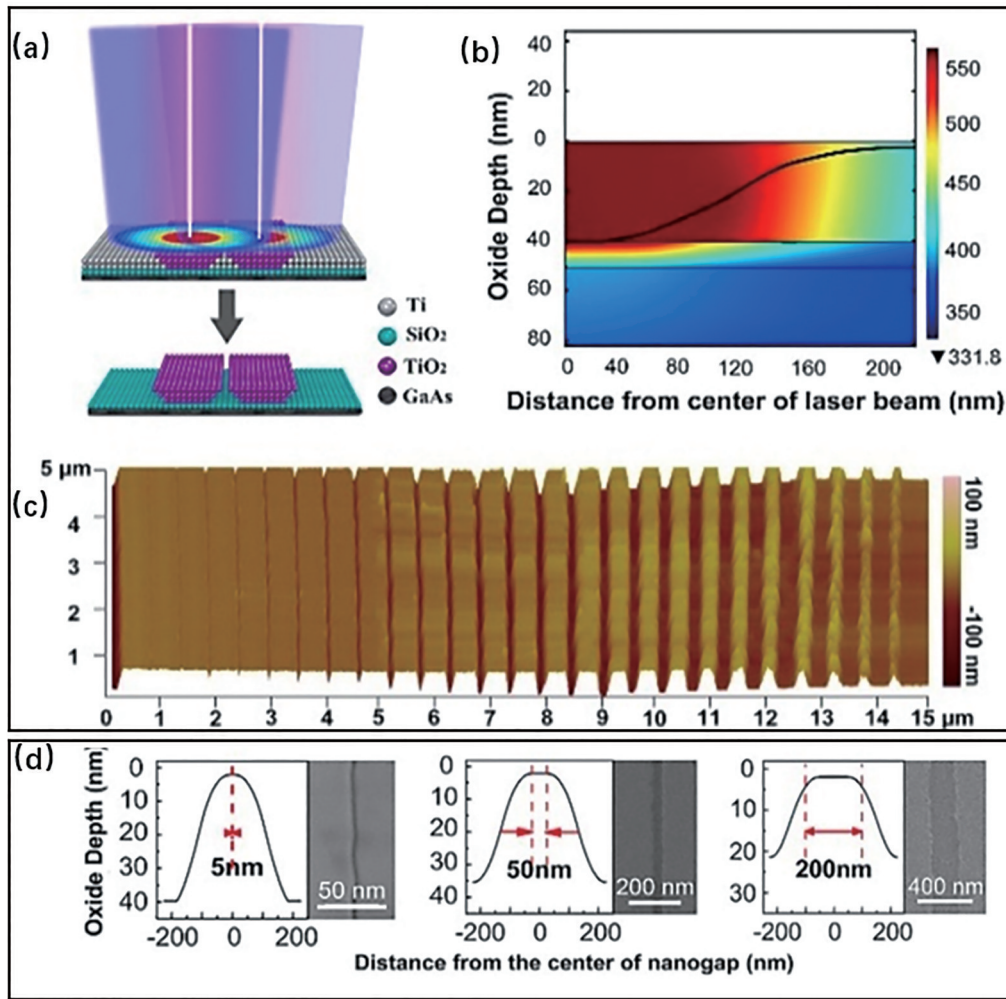


图 13 基于光热限域相变原理的激光直写加工方法与 5 nm 间隙制备方法^[129]。(a)两束激光重叠制作纳米狭缝;(b)激光辐照对于双层 Ti/SiO₂结构的加热分布模拟结果;(c)狭缝宽度随激光功率变化的 AFM 图像;(d)不同条件下的氧化深度计算及制作的狭缝 SEM 图像

Fig. 13 Method of laser direct writing process based on photothermal phase transformation principle for 5 nm gap fabrication^[129]. (a) Fabrication of nanoslits by overlapping two laser beams; (b) simulation results of laser irradiation on the heating distribution of the two-layer Ti/SiO₂ structure; (c) AFM image of slit width varying with laser power; (d) calculation of oxidation depth under different conditions and slit SEM images

4 激光超衍射投影光刻技术

尽管采用激光直写加工方式的远场超衍射纳米光刻技术,可实现纳米级加工,但由于激光直写加工固有的串行加工特性,其光刻效率低、面积小、一致性和重复性较差,难以满足结构光刻对于大面积、一致性、重复性和高效率的需求。作为一种高效远场光刻技术,采用数字微镜阵列器件等空间光调制器^[130-136]对激光光场进行图案化调制^[137],实现大面积图形光刻的无掩模投影^[130,133,138]光刻技术近年来有了长足进步。DMD 由上百万个可翻转的微镜组成,能够通过加载二值化的图案对光场进行精

确调控,并可通过编程对光场图案进行快速切换,实现最高 22.7 kHz 的刷新速率。利用 DMD 进行投影的光刻方式包括多焦点点线并行^[139]投影和面投影等光刻方式。其光场调制原理是基于空间光场调制的全息技术^[56],通过空间光场调制形成与利用微透镜阵列^[140]或衍射元件^[110,141]所得到的多激光焦点并行加工类似的可调谐多焦点,进行微纳结构制备时可大幅度提高激光光刻效率。2020 年 Jeon 研究组在采用 405 nm 波长 LED 光源的 DMD 光刻系统中,使用 200 倍缩小投影成像物镜,实现最小特征尺度 180 nm 结构的高效率、高精度投影光刻(图 14)^[142]。

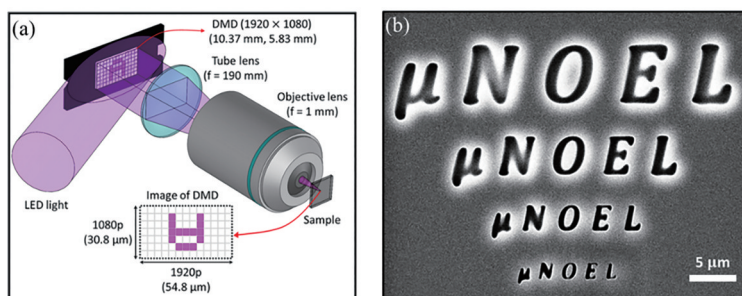


图 14 超衍射投影光刻系统及加工图案。(a) 基于 405 nm LED 光源的 DMD 投影光刻系统^[142]；(b) μ NOEL logos 光刻图案 SEM 照片 (最小特征尺寸 180 nm)^[142]

Fig. 14 Super-diffraction projection lithography system and fabricated patterns. (a) DMD projection lithography system based on 405 nm LED light source^[142]; (b) SEM photograph of μ NOEL Logos lithographic pattern (minimum critical dimension is 180 nm)^[142]

4.1 DMD 点、线投影超衍射光刻

基于双光子吸收的面投影光刻技术,兼具了双光子直写光刻的高加工精度和面投影光刻的高效率特性,受到人们的广泛关注和研究,但其光刻分辨率一直仅能达到亚微米尺度^[133]。2019 年, Geng 等^[139]提出了一种基于 DMD 二元全息的双光子多焦

点 3D 纳米光刻方法,通过引入光栅消除数字微镜 DMD 的角色散的同时,利用数字微镜 DMD 加载多辐点图产生多个焦点,进行多焦点的并行点扫描,能够在数十秒内实现 500 nm 精度、上万平方微米的三维堆栈光子晶体结构(图 15)。将三维立体光刻工艺制备时间提升了几个数量级,被认为是一种具

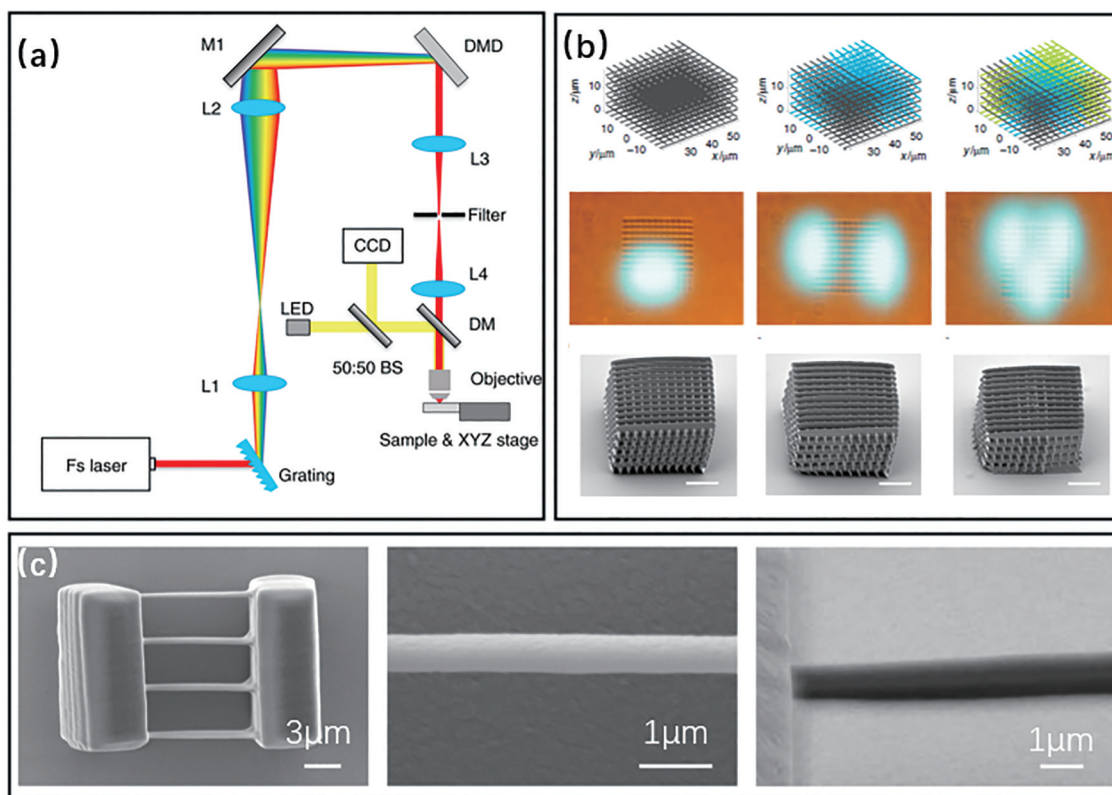


图 15 基于 DMD 的多焦点扫描投影双光子光刻。(a) 双光子聚合多焦点扫描光刻系统；(b) 单焦点、双焦点、多焦点扫描过程；(c) DMD 多焦点扫描光刻出的 500 nm 悬空线^[139]

Fig. 15 Multi-focus scanning two-photon lithography based on DMD. (a) Multi-focus scanning two-photon polymerization lithography system; (b) single focus, double focus, and multi-focus scanning process; (c) 500 nm suspended lines from DMD multi-focus scanning lithography^[139]

有革新性的基于双光子光刻的数字微镜 DMD 面投影激光三维微纳加工技术。

4.2 DMD 面投影超衍射光刻

2019 年 Saha 等^[143]提出一种基于 DMD 的飞秒激光投影双光子光刻(FP-TPL)技术,使用 DMD 充当闪耀光栅和数字化掩模,通过控制飞秒激光在前驱体液态聚合物材料中产生在空间和时间上聚焦

的 2D 光刻图案,引发聚合反应得到高分辨率图案化的层,如此重复逐层光刻,就可以在保持亚微米分辨率的情况下快速形成复杂 3D 结构,产品尺寸可达毫米级。图 16 展示了可编程 DMD 掩模图案的形成和 FP-TPL 实现的分层扫描原理,并实现了横向 130~140 nm 宽度,轴向 175 nm 宽度的三维聚合物悬空纳米线结构制备。

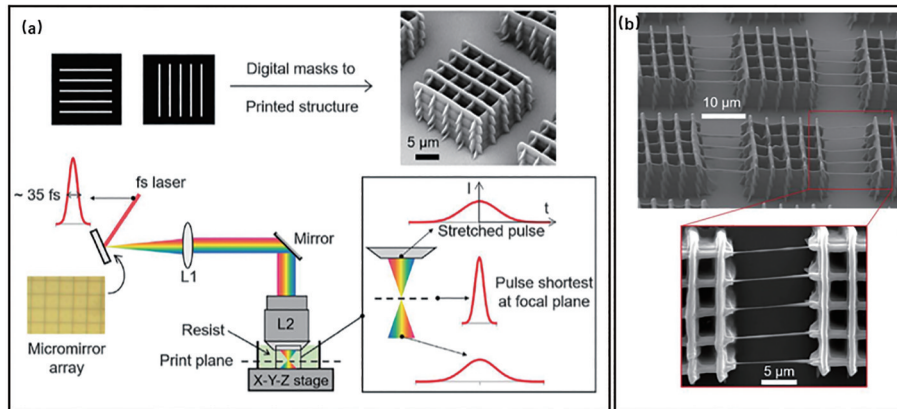


图 16 基于时空聚焦的飞秒激光双光子投影光刻。(a)基于时空聚焦技术纳米光刻示意图;(b)时空聚焦技术制备的横向宽度 139~140 nm,轴向 175 nm 线宽聚合物^[143]

Fig. 16 Femtosecond laser two-photon projection lithography based on spatial and temporal focusing. (a) Schematic diagram of nano-lithography based on space-time focusing technology; (b) polymers with transverse widths of 139–140 nm and axial linewidths of 175 nm fabricated by spatio-temporal focusing techniques^[143]

2021 年, Somers 等^[144]提出了一种多光子光刻与时空聚焦^[145]相结合的方法,实现了快速、逐层、连续的亚微米级三维结构高效光刻制备(图 17)。其

基本原理是将 DMD 微镜阵列作为光栅来实现再生放大宽光谱飞秒脉冲的色散,将激光脉冲中不同波长的光束分离,这些不同波长的光束经过物镜重新

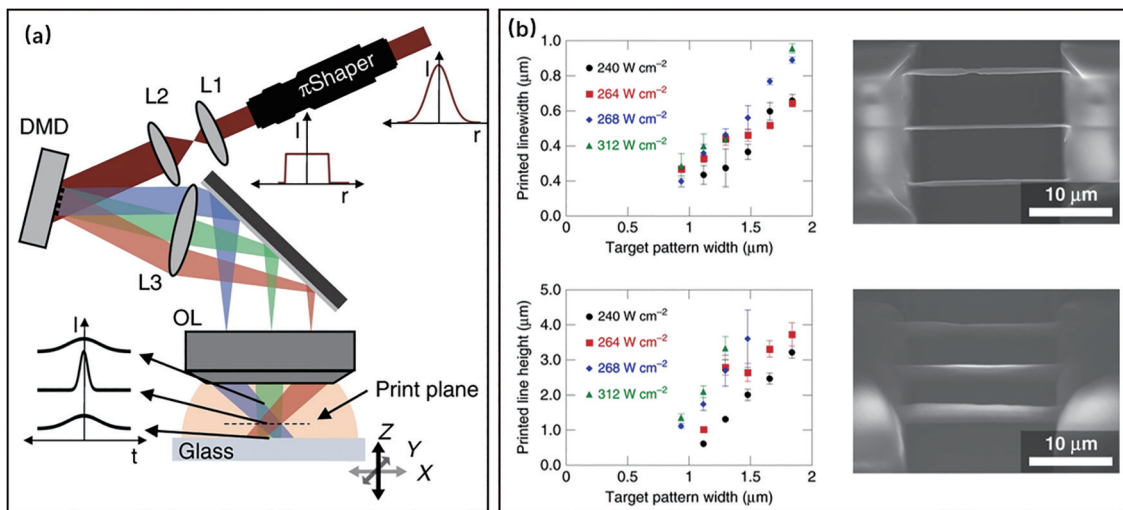


图 17 时空聚焦多光子光刻。(a)多光子光刻与时空聚焦相结合投影光刻系统光路图;(b)时空聚焦技术下 Z 轴压缩的纳米线结构印制(悬空线高度最小 1 μm)^[144]

Fig. 17 Multiphoton lithography using spatiotemporal focusing. (a) Multi-photon photolithography combined with space-time focusing projection photolithography system optical path diagram; (b) printing of suspended line structures with Z-axis compression under spatiotemporal focusing technology (minimum height of suspended line is 1 μm)^[144]

会聚时会组合成高强度的脉冲,而偏离焦面将导致脉冲的强度降低,即便照射光刻胶也无法使其聚合,因此只在焦平面处的光刻胶发生聚合,从而使 Z 轴光固化反应区域进一步压窄,在实现 200 nm 线宽,高度小于 1 μm 的悬空线加工的同时,复杂三维结构的制作速度能够达到 $10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2021 年 Liu 等^[38]采用波长为 400 nm 的飞秒激光作为光源,利用 DMD 生成任意设计的光刻图形,选用非化学放大胶,实现了从纳米至微米跨尺度结构的高效光刻,光刻效率较激光直写光刻提高了

5 个数量级,并可方便高效实现微电子、微光学、微流控器件的图案化。基于超快激光的双光子非线性光学效应和非化学放大光刻胶的非线性固化特性,不仅成功实现了仅为激光波长 $\lambda/12$ 的 32 nm [图 18(b)]线宽的超衍射面投影纳米光刻^[38],首次将 DMD 面投影光刻线宽压缩至纳米量级,还通过步进光刻方式实现了 4 inch (1 inch = 2.54 cm) 晶圆的大面积高效光刻,并在 SOI 基板上实现了图形转移,为实现高效双光子超衍射纳米光刻及其在微电子纳米器件制备中的应用提供了新的技术途径。

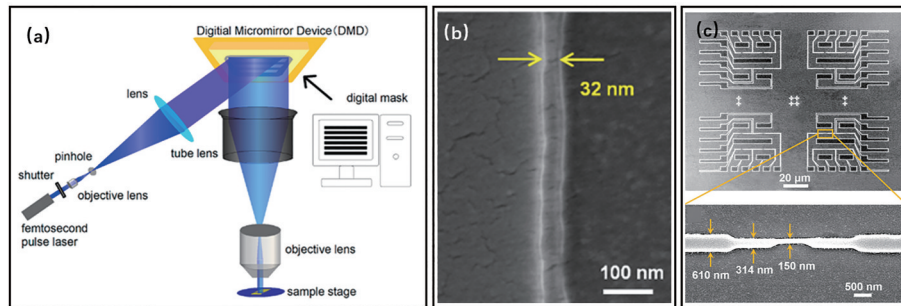


图 18 飞秒激光双光子无掩模投影超衍射纳米光刻^[38]。(a)基于 400 nm 飞秒激光的 DMD 投影纳米光刻系统;(b)最小宽度 32 nm 的聚合物线条;(c)包含 150 nm 等线宽的多尺度可控的微电路图案 SEM 照片

Fig. 18 Femtosecond laser two-photon maskless projection super-diffraction nanolithography^[38]. (a) DMD projection nanolithography system based on 400 nm femtosecond laser; (b) SEM image of polymer lines with a minimum width of 32 nm; (c) SEM images of microcircuit patterns with multiscale controllable feature sizes including the equal line width of 150 nm

5 结束语

各种不同的超衍射原理为实现激光远场超衍射光刻提供了全新的思路 and 选择,多种方法均可利用近红外或可见波段的激光实现超越光学衍射极限的纳米特征尺度结构光刻。以双光子和 STED 为代表的非线性光刻技术可以实现微米尺度二维、三维结构制备。虽然可以采用长波长光源实现亚 10 nm 结构光刻,但现有技术在光刻效率、结构一致性和稳定性方面尚有诸多难题有待解决。STED 技术实现了超越衍射极限的光刻分辨率(线间距),但有碍于其直写技术的特点,在效率上虽优于电子束直写技术,但难以实现面投影技术的高效率。相对激光直写技术而言,面投影超衍射光刻技术的研究工作较少,大部分研究工作实现的光刻特征尺度尚处于亚微米范围。在 DMD 投影光刻中利用双光子吸收效应的非线性光学和光交联反应的化学非线性特点,我们突破了远场投影光刻难以获得纳米尺度特征尺寸的难题,实现了超越衍射极限的纳米尺

度光刻线宽,为利用激光实现高效率超衍射投影光刻提供了新的可能性。DMD 微镜阵列所构成的闪耀光栅的衍射效应将影响光刻光源的能量利用率,需要在光学系统设计中根据所选用的 DMD 器件的像元尺寸和光源波长进行光束入射角的优化,以提高光源能量利用率^[146]。基于空间光调制器的光场调控技术在显微成像领域已有广泛的应用,但在光刻技术中尚有待进一步推广。利用光场调控技术^[147]要实现高效超衍射面投影纳米光刻仍然面临困难,需要从原理、方法和技术等多方面开展研究。需要注意的是,当超衍射面投影纳米光刻技术推进到光刻线宽及间距超越衍射极限尺度时,需要更精确的控制光刻图形的系统分辨率与精确度,传统光刻中光学临近效应修正(OPC)^[148]与计算光刻^[149-151]等现有光刻分辨率增强技术将成为超衍射光刻技术必不可少的组成部分。通过模型修正由于光的衍射所导致的光学临近效应,来达到对图形精确度的控制。要实现远场亚 10 nm 超衍射结构光刻,需要从光与物质相互作用的基本原理出发,研究其在

光刻过程中物理效应的本质,建立全新的超衍射光刻理论,并基于此发展高效的光刻光场调控方法,并研发与之相匹配的光刻胶材料及其光刻工艺。通过从机理到技术的积累,激光远场超衍射光刻技术可望广泛应用于微纳制造领域^[152-153]及生物医学领域^[154]。

参 考 文 献

- [1] 韦亚一. 超大规模集成电路先进光刻理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
Wei Y Y. Advanced lithography theory and application of VLSI[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [2] 姚汉民, 胡松, 邢廷文. 光学投影曝光微纳加工技术[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2006.
Yao H M, Hu S, Xing T W. Optical projection exposure micro-nano machining technology[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2006.
- [3] 丁奎岭, 肖文精, 吴骊珠. 有机光化学: 辉煌之路[J]. 化学学报, 2017, 75(1): 5-6.
Ding K L, Xiao W J, Wu L Z. Organic photochemistry: the road to glory[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(1): 5-6.
- [4] Okoroanyanwu U. Chemistry and lithography[M]. Bellingham: SPIE, 2010.
- [5] 伍强. 衍射极限附近的光刻工艺[M]. 北京: 清华大学出版社, 2020.
Wu Q. Photolithography process near the diffraction limit[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2020.
- [6] Kim W S, Jeong Y C, Park J K. Nanoparticle-induced refractive index modulation of organic-inorganic hybrid photopolymer[J]. Optics Express, 2006, 14(20): 8967-8973.
- [7] Oliveira P W, Krug H, Müller P, et al. Fabrication of GRIN-materials by photopolymerization of diffusion-controlled organic-inorganic nanocomposite materials[J]. MRS Proceedings, 1996, 435: 553-558.
- [8] Pikulin A, Bityurin N. Spatial resolution in polymerization of sample features at nanoscale[J]. Physical Review B, 2007, 75(19): 195430.
- [9] Wu B Q, Kumar A. Extreme ultraviolet lithography: a review[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2007, 25(6): 1743-1761.
- [10] Poonawala A, Milanfar P. OPC and PSM design using inverse lithography: a nonlinear optimization approach[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6154: 61543H.
- [11] Granik Y. Fast pixel-based mask optimization for inverse lithography[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2006, 5(4): 043002.
- [12] Huang W C, Lin C H, Kuo C C, et al. Two threshold resist models for optical proximity correction[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5377: 1536-1543.
- [13] 张心正, 夏峰, 许京军. 激光超衍射加工机理与研究进展[J]. 物理学报, 2017, 66(14): 144207.
Zhang X Z, Xia F, Xu J J. The mechanisms and research progress of laser fabrication technologies beyond diffraction limit[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(14): 144207.
- [14] Zhao Z, Luo Y, Zhang W, et al. Going far beyond the near-field diffraction limit via plasmonic cavity lens with high spatial frequency spectrum off-axis illumination[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15320.
- [15] Fang N, Lee H, Sun C, et al. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens[J]. Science, 2005, 308(5721): 534-537.
- [16] Boriskina S V, Cooper T A, Zeng L P, et al. Losses in plasmonics: from mitigating energy dissipation to embracing loss-enabled functionalities[J]. Advances in Optics and Photonics, 2017, 9(4): 775.
- [17] Riehn R, Charas A, Morgado J, et al. Near-field optical lithography of a conjugated polymer[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(4): 526-528.
- [18] Gustafsson M G L. Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2000, 198(2): 82-87.
- [19] Berry M V, Popescu S. Evolution of quantum superoscillations and optical superresolution without evanescent waves[J]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2006, 39(22): 6965-6977.
- [20] Alubaidy A, Venkatakrishnan K, Tan B. Dual wavelength multiphoton absorption[J]. Designed Monomers and Polymers, 2014, 17(2): 126-131.
- [21] Hell S W. Strategy for far-field optical imaging and writing without diffraction limit[J]. Physics Letters A, 2004, 326(1/2): 140-145.
- [22] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. Nature, 2001, 412(6848): 697-698.
- [23] 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.

- [24] 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.
- [25] Vaezi M, Seitz H, Yang S F. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67(5/6/7/8): 1721-1754.
- [26] Maruo S, Fourkas J T. Recent progress in multiphoton microfabrication[J]. Laser & Photonics Reviews, 2008, 2(1/2): 100-111.
- [27] Yablonovitch E. Photonic band-gap structures[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1993, 10(2): 283-295.
- [28] Russell P. Photonic crystal fibers[J]. Science, 2003, 299(5605): 358-362.
- [29] Aguirre C I, Reguera E, Stein A. Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(11): 3257-3262.
- [30] Larson D R, Zipfel W R, Williams R M, et al. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging *in vivo*[J]. Science, 2003, 300(5624): 1434-1436.
- [31] Williams R M, Zipfel W R, Webb W W. Multiphoton microscopy in biological research[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2001, 5(5): 603-608.
- [32] Stockman M I, Kneipp K, Bozhevolnyi S I, et al. Roadmap on plasmonics[J]. Journal of Optics, 2018, 20(4): 043001.
- [33] Chen L W, Zhou Y, Li Y, et al. Microsphere enhanced optical imaging and patterning: from physics to applications[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(2): 021304.
- [34] Göppert-Mayer M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen[J]. Annalen Der Physik, 1931, 401(3): 273-294.
- [35] Wang Z M, Wang X M, Zhao J F, et al. Cooperative enhancement of two-photon absorption based on electron coupling in triphenylamine-branching chromophore[J]. Dyes and Pigments, 2008, 79(2): 145-152.
- [36] Hell S W, Wichmann J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy[J]. Optics Letters, 1994, 19(11): 780-782.
- [37] 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.
- [38] Liu Y H, Zhao Y Y, Jin F, et al. $\lambda/12$ super resolution achieved in maskless optical projection nanolithography for efficient cross-scale patterning [J]. Nano Letters, 2021, 21(9): 3915-3921.
- [39] 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(9): 919-940.
Lan H B, Li D C, Lu B H. Micro-and nanoscale 3D printing[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2015, 45(9): 919-940.
- [40] 刘墨南, 李木天, 孙洪波. 3D 飞秒激光纳米打印[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011410.
Liu M N, Li M T, Sun H B. 3D femtosecond laser nanoprinting[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011410.
- [41] Oakdale J S, Smith R F, Forien J B, et al. Direct laser writing of low-density interdigitated foams for plasma drive shaping[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(43): 1702425.
- [42] 干福熹, 王阳. 突破光学衍射极限, 发展纳米光学和光子学[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900104.
Gan F X, Wang Y. Breaking through the optical diffraction limits, developing the nano-optics and photonics[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900104.
- [43] Kennedy D. 125[J]. Science, 2005, 309(5731): 19.
- [44] Kennedy D, Norman C. What don't we know? [J]. Science, 2005, 309(5731): 75.
- [45] Alaina G L. 125 questions: exploration and discovery [EB/OL]. (2021-05-14) [2022-02-13]. <https://www.science.org/content/resource/125-questions-exploration-and-discovery>.
- [46] Stamnes J J. Waves in focal regions. Propagation, diffraction and focusing of light, sound and water waves[M]. New York: Routledge, 1986: 1-603.
- [47] Debye P. Das verhalten von lichtwellen in der nähe eines brennpunktes Oder einer brennlinie[J]. Annalen Der Physik, 1909, 335(14): 755-776.
- [48] Abbe E. Beiträge zur theorie des mikroskops und der mikroskopischen wahrnehmung[J]. Archiv Für Mikroskopische Anatomie, 1873, 9(1): 413-468.
- [49] Rayleigh L. XII. On the manufacture and theory of diffraction-gratings[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1874, 47(310): 81-93.
- [50] Groves T R. Electron beam lithography[M]//Feldman M. Nanolithography. The art of fabricating nanoelectronic and nanophotonic devices and systems. Amsterdam: Elsevier, 2014: 80-115.

- [51] Rice B J. Extreme ultraviolet (EUV) lithography [M]//Feldman M. Nanolithography. The art of fabricating nanoelectronic and nanophotonic devices and systems. Amsterdam: Elsevier, 2014: 42-79.
- [52] Seisyan R P. Nanolithography in microelectronics: a review[J]. Technical Physics, 2011, 56(8): 1061-1073.
- [53] Owa S, Nagasaka H. Immersion lithography: its potential performance and issues[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5040: 724-733.
- [54] Levenson M D. Wavefront engineering for photolithography[J]. Physics Today, 1993, 46(7): 28-36.
- [55] Saavedra H M, Mullen T J, Zhang P P, et al. Hybrid strategies in nanolithography[J]. Reports on Progress in Physics, 2010, 73(3): 036501.
- [56] Lu C, Lipson R H. Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures[J]. Laser & Photonics Reviews, 2010, 4(4): 568-580.
- [57] Chen Y F. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 135: 57-72.
- [58] Watt F, Bettiol A A, van Kan J A, et al. Ion beam lithography and nanofabrication: a review[J]. International Journal of Nanoscience, 2005, 4(3): 269-286.
- [59] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(1): 22-44.
- [60] Hao X, Kuang C F, Li Y H, et al. Hydrophilic microsphere based mesoscopic-lens microscope (MMM)[J]. Optics Communications, 2012, 285(20): 4130-4133.
- [61] Wang Z, Guo W, Li L, et al. Optical virtual imaging at 50 nm lateral resolution with a white-light nanoscope[J]. Nature Communications, 2011, 2: 218.
- [62] Alkaisi M M, Blaikie R J, McNab S J, et al. Sub-diffraction-limited patterning using evanescent near-field optical lithography[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(22): 3560-3562.
- [63] Pohl D W, Denk W, Duerig U. Optical stethoscopy: imaging with $\lambda/20$ [J]. Applied Physics Letters, 1986, 44: 651-653.
- [64] Murphy-Dubay N, Wang L, Kinzel E C, et al. Nanopatterning using NSOM probes integrated with high transmission nanoscale bowtie aperture[J]. Optics Express, 2008, 16(4): 2584-2589.
- [65] Stern E A, Ferrell R A. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas[J]. Physical Review, 1960, 120(1): 130-136.
- [66] Luo X G, Ishihara T. Surface plasmon resonant interference nanolithography technique[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(23): 4780-4782.
- [67] Luo X G, Ishihara T. Subwavelength photolithography based on surface-plasmon polariton resonance[J]. Optics Express, 2004, 12(14): 3055-3065.
- [68] Ohtsu M, Kobayashi K, Ito H, et al. Nanofabrication and atom manipulation by optical near-field and relevant quantum optical theory[J]. Proceedings of the IEEE, 2000, 88(9): 1499-1518.
- [69] 刘秀梅, 王佳, 李达成. 扫描近场光学显微镜及其初步应用[J]. 中国激光, 1999, 26(9): 793-798.
Liu X M, Wang J, Li D C. Scanning near-field optical microscope and application[J]. Chinese Journal of Lasers, 1999, 26(9): 793-798.
- [70] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. Nature Photonics, 2012, 6(11): 737-748.
- [71] 王长涛, 赵泽宇, 高平, 等. 表面等离子体超衍射光学光刻[J]. 科学通报, 2016, 61(6): 585-599.
Wang C T, Zhao Z Y, Gao P, et al. Surface plasmon lithography beyond the diffraction limit[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(6): 585-599.
- [72] Xu T, Zhao Y H, Ma J X, et al. Sub-diffraction-limited interference photolithography with metamaterials[J]. Optics Express, 2008, 16(18): 13579-13584.
- [73] Liu Y M, Zentgraf T, Bartal G, et al. Transformational plasmon optics[J]. Nano Letters, 2010, 10(6): 1991-1997.
- [74] Xiong Y, Liu Z W, Durant S, et al. Tuning the far-field superlens: from UV to visible[J]. Optics Express, 2007, 15(12): 7095-7102.
- [75] Smith D R. How to build a superlens[J]. Science, 2005, 308(5721): 502-503.
- [76] Gao P, Yao N, Wang C T, 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.
- [77] Wang C T, Zhang W, Zhao Z Y, et al. Plasmonic structures, materials and lenses for optical lithography beyond the diffraction limit: a review[J]. Micromachines, 2016, 7(7): 118.
- [78] Lee J Y, Hong B H, Kim W Y, et al. Near-field focusing and magnification through self-assembled nanoscale spherical lenses[J]. Nature, 2009, 460(7254): 498-501.
- [79] Hao X, Kuang C F, Liu X, et al. Microsphere based microscope with optical super-resolution capability

- [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 203102.
- [80] Bonakdar A, Rezaei M, Brown R L, et al. Deep-UV microsphere projection lithography[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(11): 2537-2540.
- [81] de Juana D M, Oti J E, Canales V F, et al. Design of superresolving continuous phase filters[J]. *Optics Letters*, 2003, 28(8): 607.
- [82] Ferreira P J S G, Kempf A. Superoscillations: faster than the Nyquist rate[J]. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 2006, 54(10): 3732-3740.
- [83] Rogers E T F, Zheludev N I. Optical superoscillations: sub-wavelength light focusing and super-resolution imaging[J]. *Journal of Optics*, 2013, 15(9): 094008.
- [84] Huang K, Ye H P, Teng J H, et al. Optimization-free superoscillatory lens using phase and amplitude masks[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(1): 152-157.
- [85] Huang F M, Zheludev N I. Super-resolution without evanescent waves[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1249-1254.
- [86] Rogers E T F, Lindberg J, Roy T, et al. A superoscillatory lens optical microscope for subwavelength imaging[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(5): 432-435.
- [87] 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.
- [88] Kaiser W, Garrett C G B. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ [J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(6): 229-231.
- [89] 邓文基, 许运华, 刘平. 测不准关系和最小不确定态[J]. *物理学报*, 2003, 52(12): 2961-2964.
Deng W J, Xu Y H, Liu P. The uncertainty relations and minimum uncertainty states[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(12): 2961-2964.
- [90] Duan K M, Li C F. Entanglement-assisted entropic uncertainty principle[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(3): 259-260.
- [91] Birge R R, Pierce B M. Semiclassical time-dependent theory of two-photon spectroscopy. The effect of dephasing in the virtual level on the two-photon excitation spectrum of isotachysterol[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1986, 29(4): 639-656.
- [92] Pawlicki M, Collins H A, Denning R G, et al. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(18): 3244-3266.
- [93] 曹耀宇, 谢飞, 张鹏达, 等. 双光束超分辨激光直写纳米加工技术[J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.
Cao Y Y, Xie F, Zhang P D, et al. Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.
- [94] 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.
- [95] Klar T A, Wollhofen R, Jacak J. Sub-abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography[J]. *Physica Scripta*, 2014, T162: 014049.
- [96] 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.
- [97] 熊贤伟, 陈胜平, 朱宏田, 等. 飞秒激光直写高反射率中红外光纤布拉格光栅[J]. *中国激光*, 2022, 49(1): 0101014.
Xiong X W, Chen S P, Zhu H T, et al. High reflectivity mid-infrared fiber Bragg grating by femtosecond laser direct inscription method[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(1): 0101014.
- [98] 李民康, 向显嵩, 周常河, 等. 基于超精密激光直写系统制作二维光栅[J]. *光学学报*, 2019, 39(9): 0905001.
Li M K, Xiang X S, Zhou C H, et al. Two-dimensional grating fabrication based on ultra-precision laser direct writing system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(9): 0905001.
- [99] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy[J]. *Science*, 1990, 248(4951): 73-76.
- [100] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(2): 132-134.
- [101] Takada K, Sun H B, Kawata S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071122.
- [102] Xing J F, Chen W Q, Gu J, 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]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(14): 1433-1438.
- [103] Xing J F, Dong X Z, Chen W Q, et al. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(13): 131106.
- [104] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(9): 091113.
- [105] 宋暘, 董贤子, 赵震声, 等. 飞秒激光双光子加工的极限分辨率[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(7): 1780-1784.
- Song Y, Dong X Z, Zhao Z S, et al. Investigation into ultimate resolution by femtosecond laser two-photon fabrication technique[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(7): 1780-1784.
- [106] Juodkakis S, Mizeikis V, Seet K K, et al. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(6): 846-849.
- [107] Tan D F, Li Y, Qi F J, et al. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 071106.
- [108] Wang S H, Yu Y, Liu H L, et al. Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing [J]. *Nano Futures*, 2018, 2(2): 025006.
- [109] Cao H Z, Zheng M L, Dong X Z, et al. Two-photon nanolithography of positive photoresist thin film with ultrafast laser direct writing[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(20): 201108.
- [110] Xiong Z, Dong X Z, Chen W Q, et al. Fast solvent-driven micropump fabricated by two-photon microfabrication[J]. *Applied Physics A*, 2008, 93(2): 447-452.
- [111] 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-e16133.
- [112] Altissimo M. E-beam lithography for micro-nanofabrication[J]. *Biomicrofluidics*, 2010, 4(2): 026503.
- [113] Peuker M, Lim M H, Smith H I, et al. Hydrogen SilsesQuioxane, a high-resolution negative tone e-beam resist, investigated for its applicability in photon-based lithographies[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 61/62: 803-809.
- [114] Volksen W, Miller R D, Dubois G. Low dielectric constant materials[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 56-110.
- [115] Gangnaik A S, Georgiev Y M, Holmes J D. New generation electron beam resists: a review[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 1898-1917.
- [116] Choi S, Word M J, Kumar V, et al. Comparative study of thermally cured and electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resists[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2008, 26(5): 1654-1659.
- [117] Namatsu H, Takahashi Y, Yamazaki K, et al. Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, 16(1): 69-76.
- [118] Jin F, Liu J, Zhao Y Y, et al. $\lambda/30$ inorganic features achieved by multi-photon 3D lithography[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1357.
- [119] Scott T F, Kloxin C J, Forman D L, et al. Principles of voxel refinement in optical direct write lithography[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(37): 14150-14155.
- [120] Fischer J, Mueller J B, Quick A S, et al. Exploring the mechanisms in STED-enhanced direct laser writing[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(2): 221-232.
- [121] 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.
- [122] Gan Z, Cao Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.
- [123] 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.
- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] 周国尊, 何敏菲, 杨臻垚, 等. 基于边缘光抑制技术的双光束激光直写纳米光刻系统[J]. *中国激光*, 2022, 49(2): 0202001.
- Zhou G Z, He M F, Yang Z Y, et al. Dual-beam laser direct writing nano-lithography system based on

- peripheral photoinhibition technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202001.
- [127] Tong Q C, Nguyen D T T, Do M T, et al. Direct laser writing of polymeric nanostructures via optically induced local thermal effect[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(18): 183104.
- [128] Wang Y S, Guo C F, Cao S H, et al. Controllable fabrication of super-resolution nanocrater arrays by laser direct writing[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(11): 7134-7137.
- [129] Qin L, Huang Y Q, Xia F, et al. 5 nm nanogap electrodes and arrays by super-resolution laser lithography[J]. Nano Letters, 2020, 20(7): 4916-4923.
- [130] Zhang Z M, Meng Q W, Luo N N. A DMD based UV lithography method with improved dynamical modulation range for the fabrication of curved microstructures[J]. AIP Advances, 2021, 11(4): 045008.
- [131] Kim J B, Jeong K H. Batch fabrication of functional optical elements on a fiber facet using DMD based maskless lithography[J]. Optics Express, 2017, 25(14): 16854-16859.
- [132] Zhang Z M, Gao Y Q, Luo N N, et al. Fast fabrication of curved microlens array using DMD-based lithography[J]. AIP Advances, 2016, 6(1): 015319.
- [133] Zheng Q, Zhou J Y, Chen Q M, et al. Rapid prototyping of a Damman grating in DMD-based maskless lithography[J]. IEEE Photonics Journal, 2019, 11(6): 19178293.
- [134] Martinsson H, Sandstrom T, Bleeker A J, et al. Current status of optical maskless lithography[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2005, 4(1): 011003.
- [135] Waldbaur A, Waterkotte B, Schmitz K, et al. Maskless projection lithography for the fast and flexible generation of grayscale protein patterns[J]. Small, 2012, 8(10): 1570-1578.
- [136] Liu Y H, Zhao Y Y, Dong X Z, et al. Multi-scale structure patterning by digital-mask projective lithography with an alterable projective scaling system [J]. AIP Advances, 2018, 8(6): 065317.
- [137] Sun C, Fang N, Wu D M, et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2005, 121(1): 113-120.
- [138] Kim K, Han S, Yoon J, et al. Lithographic resolution enhancement of a maskless lithography system based on a wobulation technique for flow lithography[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(23): 234101.
- [139] Geng Q, Wang D, Chen P, et al. Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2179.
- [140] Kato J I, Takeyasu N, Adachi Y, et al. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(4): 044102.
- [141] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 124103.
- [142] Kang M S, Han C, Jeon H. Submicrometer-scale pattern generation via maskless digital photolithography [J]. Optica, 2020, 7(12): 1788-1795.
- [143] Saha S K, Wang D E, Nguyen V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing[J]. Science, 2019, 366(6461): 105-109.
- [144] Somers P, Liang Z, Johnson J E, et al. Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10: 199.
- [145] Li Y C, Cheng L C, Chang C Y, et al. Fast multiphoton microfabrication of freeform polymer microstructures by spatiotemporal focusing and patterned excitation[J]. Optics Express, 2012, 20(17): 19030-19038.
- [146] Deng M J, Zhao Y Y, Liang Z X, et al. Maximizing energy utilization in DMD-based projection lithography [J]. Optics Express, 2022, 30(4): 4692-4705.
- [147] Levenson M D, Viswanathan N S, Simpson R A. Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1982, 29(12): 1828-1836.
- [148] Ma X, Jiang S L, Wang J, et al. A fast and manufacture-friendly optical proximity correction based on machine learning[J]. Microelectronic Engineering, 2017, 168: 15-26.
- [149] Hooker K, Kuechler B, Kazarian A, et al. ILT optimization of EUV masks for sub-7 nm lithography [J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10446: 1044604.
- [150] Ma X, Arce G R. Computational lithography[M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [151] Jiang B T, Liu L X, Ma Y Z, et al. Neural-ILT: migrating ILT to neural networks for mask

- printability and complexity co-optimization[C]// ICCAD '20: Proceedings of the 39th International Conference on Computer-Aided Design, November 2-5, 2020, San Diego, CA, USA. New York: IEEE Press, 2020.
- [152] Li L, Wang Q G. Thermoelectricity in heterogeneous nanofluidic channels[J]. *Small*, 2018, 14(21): e1800369.
- [153] Fontana M, Fijen C, Lemay S G, et al. High-throughput, non-equilibrium studies of single biomolecules using glass-made nanofluidic devices[J]. *Lab on a Chip*, 2018, 19(1): 79-86.
- [154] 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.