

激光与光电子学进展

飞秒激光减材法制备透明材料内部
三维微纳连通结构研究进展燕超月¹, 孙盛芝^{1*}, 刘小峰², 邱建荣³¹宁波大学高等技术研究院, 浙江 宁波 315211;²浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;³浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 随着通信、医学、化学、分析等领域的不断发展,微全分析系统、芯片实验室、微机电系统、高精度微纳器件开始出现并得到应用,这些系统或结构部分通过飞秒激光在透明材料内部制备三维微纳连通结构来实现。为此,本文介绍了飞秒激光制备透明材料内部三维微纳结构的主要技术,列举了三维微纳连通结构的主要应用,分析了当前飞秒激光制备三维微纳连通结构存在的问题,并对该技术未来发展趋势进行了展望。

关键词 飞秒激光; 微流控; 三维结构; 透明材料; 减材制造

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223126

Research Progress on Preparation of Three-Dimensional Micro-Nano
Connected Structures in Transparent Materials by Femtosecond Laser
Material Reduction MethodYan Chaoyue¹, Sun Shengzhi^{1*}, Liu Xiaofeng², Qiu Jianrong³¹Institute of Advanced Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;²State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;³State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract With the continuous development of medicine, optics, chemistry, communication and other fields, various micro total analysis system, lab-on-a-chip, micro electro mechanical systems and high-precision micro-nano devices began to appear and are gradually used. Most of these systems or structures are realized by preparing three-dimensional micro-nano connected structures in transparent materials by femtosecond laser. Therefore, the main technologies of femtosecond laser preparation of three-dimensional micro-nano structures are introduced, the main applications of micro-nano connected structures are summarized, the existing problems of current femtosecond laser preparation of three-dimensional micro-nano connected structures are put forward, and the technology is prospected.

Key words femtosecond laser; microfluidic; three-dimensional structure; transparent material; subtractive manufacturing

1 引言

过去 20 年间,由于实验的需要,化学反应和生物学分析中对于降低样品和试剂的使用体积的需求急剧增长。由三维(3D)微纳结构组成的微流体系统由于能够以非常高的精度操控极微量的液体,实现微观

化的化学和生物分析系统尺寸,并进一步提高集成度的能力,为上述需求的满足提供了可能性,吸引了众多关注,其应用和研究得到了飞速的发展^[1-3]。

目前,可用于制造微流体系统的基底材料主要有半导体(如硅 Si)、聚合物和玻璃等。其中石英玻璃等透明材料由于其优异的光学、化学和热学特性,成为构

收稿日期: 2022-11-22; 修回日期: 2022-12-14; 录用日期: 2022-12-19; 网络首发日期: 2023-01-05

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2802000)、国家自然科学基金(U20A20211)

通信作者: *sunshengzhi@nbu.edu.cn

建大多数微流体系统最为理想的基底材料^[4]。目前常用的制备微纳结构的方法包括平面光刻技术、聚焦电子束、纳米压印、聚焦离子束等微纳米加工技术。利用这些微纳加工技术可以实现复杂结构和器件的高精度制备,加工分辨率已经可以达到几个纳米的量级。这些传统加工方法通常只能加工二维或二维半结构,对于三维结构的制备较为困难^[5]。

在 20 世纪 80 年代,超快飞秒激光技术的出现,为激光加工技术带来了新一轮的革新。与其他脉冲激光及连续激光的不同,飞秒激光脉冲持续时间极短,且单脉冲能量较小。因此,与材料相互作用时热扩散区域较小,可以实现“冷加工”^[6-7]。最重要的是,飞秒激光可以聚焦到透明材料内部,在玻璃等透明材料块体内进行空间选择性的诱导改性,实现真正的三维微纳加工。透明材料通过多光子吸收等非线性过程吸收激光能量,使得聚焦激光焦点中心区域结构发生改变,可以突破光学衍射极限达到亚波长的空间加工精度^[8]。近年来,随着应用场景的不断升级,各领域对三维微纳结构的加工精度和多样性提出了更高的要求,需要在不同的应用场景具备更高的自由度。基于以上优点,近 10 年来,使用飞秒激光加工技术在透明材料内部制备三维微纳结构得到了很大的发展,作为一种直接且无需掩模的加工手段在各领域中都体现出越来越重要的地位。本文主要综述了近年来基于飞秒激光制备三维连通结构的主要方法以及三维结构的应用,分析了当前研究存在的问题,并对该技术未来发展方向进行了展望。

2 飞秒激光减材法制备透明材料内部三维微纳连通结构技术

2.1 液体辅助飞秒激光烧蚀法

飞秒激光直接烧蚀一维微通道是最早出现的激光加工技术之一,是最简单、最直接、最高效、应用最广泛的激光加工技术。然而,利用飞秒激光直接烧蚀加工的微通道中存在锥度。随着不断地加工,碎屑排出越来越困难,使得加工的深度和直径相对较小,无法实现二维或三维加工。液体辅助飞秒激光烧蚀微通道的主要原理是在液体环境中进行飞秒激光烧蚀,使等离子体和碎片被加工区域外的液体溶解,从而保证烧蚀在深度方向上持续进行。该方法的加工过程与普通烧蚀相反,一般是从基底材料的下表面开始,自下而上进行。因为从上表面加工时,液体在激光作用下的电离、气化、振动以及前序列脉冲形成的微通道会对后续脉冲的进一步加工产生巨大的影响,而从下表面加工会使激光能量和光场分布在加工焦点处保持稳定^[9-12]。在目前的文献中,该方法用于微通道加工的辅助液体一般为蒸馏水或者去离子水。Hwang 等^[13]研究了多种辅助液体对加工的影响,发现液体的黏性是一个重要的因素,例如使用黏度较大的异丙醇等液体时,加工

速度较慢,制备的微通道长径比较小,且形状精度较差。

辅助液体的存在除了溶解碎屑之外,相对于在空气中烧蚀,还有如下优势:1)材料烧蚀过程中等离子体的剧烈碰撞会给微通道中的液体一个驱动力,有利于液体带着碎屑排出^[14];2)加工过程中气泡的形成和破裂所产生的压力波和液流的对流也有利于碎屑的排出^[15-16];3)液体环境中更大的压强使得烧蚀产生的碎屑尺寸更小,更容易被排出^[17];4)由于液体环境中氧含量较少,液体辅助环境有利于削弱材料烧蚀的氧化、重铸和再沉积效应。

目前利用该方法进行微通道制备的基底材料主要为石英玻璃材料和一些有机聚合物介质材料。2001 年, Li 等^[19]首次提出了液体辅助飞秒激光烧蚀加工微通道的方法,在石英玻璃基底上加工出了直径 4 μm ,长度大于 200 μm 的微通道,长径比超过了 50,而相同加工参数的激光在空气中进行烧蚀加工的微孔长径比小于 5。该方法同样可以通过“宏观上”改变激光扫描轨迹,加工出矩形波状和螺旋状等各种三维的微通道结构。

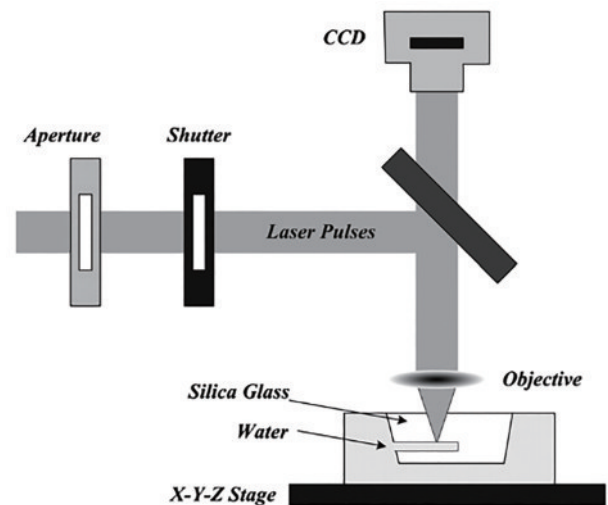


图 1 液体辅助飞秒激光烧蚀加工示意图^[19]

Fig. 1 Schematic diagram of liquid assisted femtosecond laser ablation^[19]

2014 年, Li 等^[20]通过已经自构建的飞秒光学镊子有效地实现了在制造微流体装置中进行细胞分选和操作。通过水辅助飞秒激光烧蚀和随后的热处理在石英玻璃内制造了具有两个微池的微流控装置。热处理后,所制造微通道的直径可以显著减小,并且器件的内表面也可以相对光滑得多(图 2),这对于随后使用飞秒光学镊子进行活细胞操作和细胞分选的实验至关重要。实验结果表明,通过构建的光学镊子可以非常容易地操作细胞,这表明微流控装置和飞秒光学镊子的结合对于显微操作实验(例如,细胞分选和操作)是可行且实用的。

2018 年, Cao 等^[21]系统地研究了液体辅助飞秒激

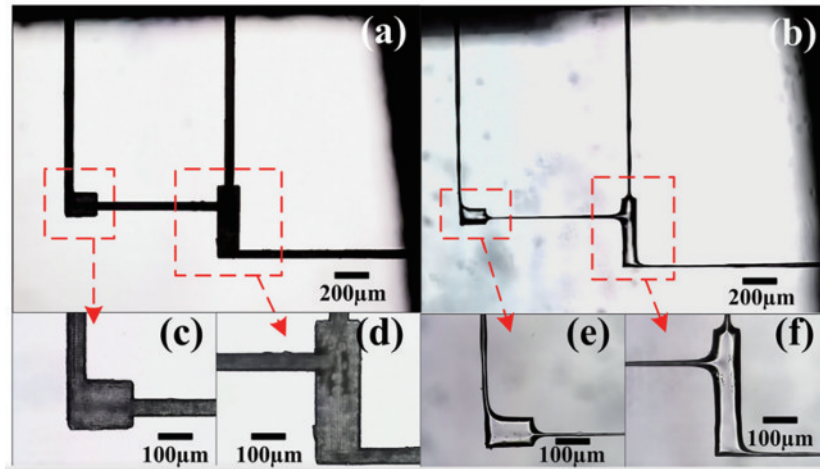


图2 微流控装置图。(a) 在石英玻璃表面以下 $500\ \mu\text{m}$ 处制造的微流控装置;(b) 热处理后的微流控装置;(c) (d) 热处理前的微池;(e) (f) 热处理后的微池^[20]

Fig. 2 Microfluidic device diagram. (a) Fabricated microfluidic device at $500\ \mu\text{m}$ below the surface of silica glass; (b) microfluidic device after heat treatment; (c) (d) micro-pools before heat treatment; (e) (f) micro-pools after heat treatment^[20]

光在空气、水、氢氧化钾(KOH)和氢氟酸(HF)溶液对石英的加工。与在空气中制备的烧蚀特征相比,液体中的烧蚀特征显示出更好的结构质量和更高的分辨率。已经证明,当激光在水溶液中处理时,激光诱导的周期结构较小。氧的重新分布显示出强烈的表面修饰,这与激光照射区域的蚀刻选择性有关。KOH和HF溶液中的激光烧蚀显示出非常不同的形貌,这与激光诱导等离子体在液体中形成微/纳米特征的演化有关。此项工作扩展了硬材料的激光精密制造。

2019年,Sun等^[22]通过液体辅助飞秒激光处理法,将熔融石英的烧蚀阈值从 $2.22\ \text{J}/\text{cm}^2$ (空气中)降低到 $1.43\ \text{J}/\text{cm}^2$ (水中)和 $1.02\ \text{J}/\text{cm}^2$ (乙醇中)。为了了解该处理机理,该团队采用了开孔和闭孔Z扫描方法,发现乙醇比水具有更强的非线性吸收特性。然后利用电离模型分析了熔融石英和液体中自由电子密度的变化,得出结论:熔融石英的击穿阈值高于液体。因此,在液体中加工时,熔融石英的烧蚀阈值可以降低。在液体中形成等离子体后,激光诱导的气泡会膨胀,并对熔融石英表面产生强大的冲击压力。此外,由于水和乙醇的吸收特性不同,乙醇造成的损害比水更大。因此,降低阈值的机理应归功于具有不同特性的液体。

2019年,Mačernytė等^[23]同样讨论了材料在不同液体辅助下的烧蚀情况。该项报道采用钠钙玻璃样品在水、KOH和氯化钠(NaCl)水溶液下进行飞秒烧蚀,并与空气中烧蚀进行对比。NaCl水溶液中的玻璃样品,在相同条件下形成的凹槽深度比在干燥样品表面或在水和KOH水溶液下形成的凹槽深度低。最终研究表明,当采用多扫描玻璃切割条件时,KOH水溶液可以提高烧蚀效率,在一定条件下,KOH辅助烧蚀可以有效地用于玻璃应用的激光加工。

2.2 飞秒激光改性辅助的化学刻蚀法

液体辅助飞秒激光烧蚀加工微通道的方法其优势

在于可以一步成形,加工的微通道没有锥度,具有一定的三维加工能力。其缺点是微通道的加工长度取决于烧蚀碎屑能否顺利排出,但是随着加工长度的增加,碎屑排出会变得越来越困难,所以其加工的极限深度要小于飞秒激光改性辅助的化学刻蚀,而且三维加工能力也有所不如。

飞秒激光辅助化学刻蚀加工微通道的方法主要分为两步:1)使用聚焦飞秒激光脉冲辐照在透明材料内部扫描一维、二维或三维的预设微通道形状,诱导扫描区域发生化学改性;2)使用刻蚀溶液对发生了改性的区域进行化学刻蚀,从而得到中空的微通道。对于光敏玻璃基底,在上述两步之间还需要增加一步热处理的步骤。整个加工流程的示意图如图3^[24]所示。

该加工方法的优势在于在特定的材料上可以加工出较大长度的微通道结构,且三维加工能力较强,然而缺点是刻蚀所需时间较长、制备的微通道一般存在着锥度,而且对被加工材料本身会形成一定的刻蚀损伤。目前该方法所应用的材料主要为石英玻璃和光敏玻璃,蓝宝石等其他一些透明介质材料也有所应用^[25-26]。刻蚀溶液一般选择一定浓度的HF或者KOH溶液,虽然具体的刻蚀反应机理不尽相同,但其对上述材料的改性区域均会产生较高的刻蚀率,从而实现较高的刻蚀选择性(改性区域和未改性区域刻蚀率的比率,一定程度上也可认为是微通道刻蚀长度和宽度增加的比率),最终得到较高长径比的微通道结构。

1998,Kondo等^[27]使用非共振波长的飞秒脉冲和多光子工艺照射含银(Ag)和锂(Li)的硅酸盐玻璃,将 Ag^+ 离子进行光还原,然后利用Ag胶体作为晶核,在 $580\ ^\circ\text{C}$ 下热处理2h,沉淀出 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 微晶。同时,该课题组通过实验发现,利用体积分数5% HF水溶液的超音速浴中蚀刻样品,结晶区和非结晶区的蚀刻速率分别约为 $16\ \mu\text{m}/\text{min}$ 和 $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。在以上实验的基

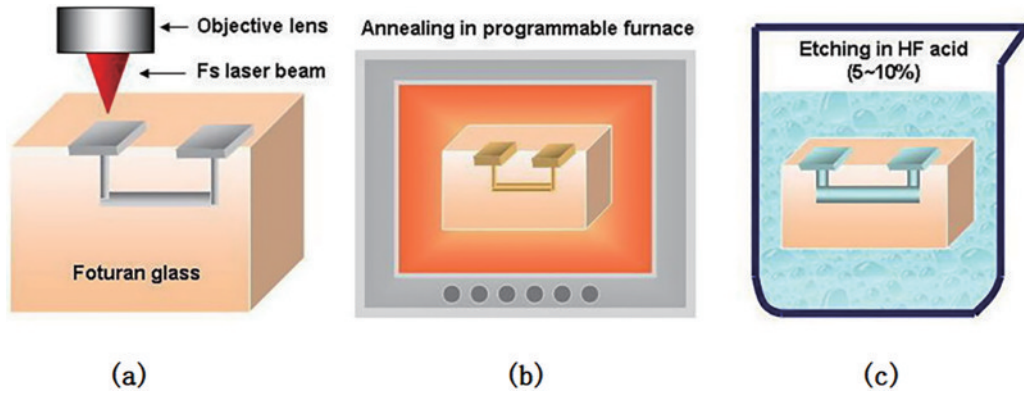


图3 加工流程的示意图。(a) 飞秒激光直写在 Foturan 玻璃中创建 3D 图案;(b) 在后退火步骤中,样品在可编程炉中加热;(c) 稀释的 HF 酸蚀刻样品^[24]

Fig. 3 Schematic diagram of processing flow. (a) Femtosecond laser direct writing creates 3D patterns in Foturan glass; (b) in the post-annealing step, the sample is heated in a programmable furnace; (c) diluted HF acid etches the sample^[24]

基础上,1999年,该课题组首次提出利用飞秒激光改性辅助的化学刻蚀法来实现材料内部三维微通道结构,并在玻璃样品中制作了直孔和Y形支孔。该技术可应用于微光学、微电子和微化学等领域。

2019年,Crespi等^[28]利用铝硼硅酸盐玻璃展示了使用 HF 和 KOH 溶液的激光辅助蚀刻,但该研究采用了非常高的激光辐照扫描速度(50~100 mm/s),这可能会在微小细节的刻字或使用先进的形状控制技术时产生问题。

2022年,Memeo等^[29]在以上工作的基础上研究了康

宁 Eagle XG 玻璃内部的飞秒激光辅助蚀刻。结果表明,在 25 kHz 重复频率下,大约 1 mm/s 的扫描速度即可实现良好的刻蚀情况。低扫描速度有助于按照要求辐照具有紧密曲率的路径,例如,在微流控结构的制造中,实现对蚀刻体积形状的精确控制。该研究还提出 HF、KOH 这两种蚀刻剂具有不同的优点和缺点,根据应用情况,可以采用其中一种。例如,KOH 适合实现具有高纵横比的空心结构(图4)。另一方面,去除大量材料可能受益于 HF 的低选择性和更快的蚀刻速度。这项工作为有效使用 Eagle XG 玻璃制作光流体器件打开了大门。

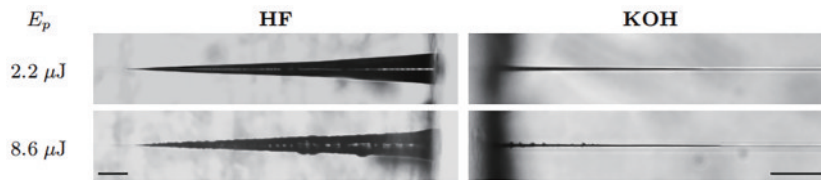


图4 蚀刻圆锥体的示例(俯视显微镜照片),通过两种不同的刻字脉冲能量($E_p=2.2 \mu\text{J}$ 和 $E_p=8.6 \mu\text{J}$)、 $v_t=1 \text{ mm/s}$ 和 25 kHz 重复率进行正交偏振照射的轨迹获得。蚀刻在 HF 溶液中进行 10 min 或在 KOH 中进行 6 h(标尺:50 μm)^[29]

Fig. 4 Examples of etched cones (top-view microscope pictures), obtained from tracks irradiated with orthogonal polarization at two different inscription pulse-energies ($E_p = 2.2 \mu\text{J}$ and $E_p = 8.6 \mu\text{J}$), $v_t = 1 \text{ mm/s}$, and 25 kHz repetition-rate. Etching was performed in HF solution for 10 min or in KOH for 6 h (scale: 50 μm)^[29]

尽管利用飞秒激光在透明介质材料内部加工微通道结构的研究,近年来取得了很大的进展。但在加工制造方面,目前飞秒激光微通道制造面临着如下挑战:达不到某些使用环境下的加工要求、加工效率较低、加工机理仍无法完全解释等。针对于以上情况,人们提出了飞秒激光时空整形的微通道制备新方法。基于飞秒激光超快和超强的优势,通过对其进行时域和空域上的单独或协同整形,调控飞秒激光能量在时间和空间上的分布,实现对电子动态的调控(EDC),从而通过调节超快激光光子与电子相互作用,实现对材料相变等后续一系列过程的调节,最终实现高精度、高效率、高长径比的三维微通道的制造,以满足不断提升的制造要求。

2013年,Liu等^[30]利用时间整形的脉冲序列结合

HF 溶液化学刻蚀的方法在熔融石英玻璃中制备微通道时,观察到刻蚀速率对超快脉冲整形的依赖性。与传统的飞秒脉冲相比,在相同的加工条件下,时间整形的脉冲序列可以极大地增强刻蚀速率。这种增强主要归因于通过整形超快脉冲实现局域瞬态电子动力学控制,得到更高的光子吸收效率和均匀的光修饰区域。研究发现,在相同试验条件下,双脉冲照射区域的刻蚀速率比常规脉冲照射区域的刻蚀速率高 10 倍左右。当辐照脉冲能量为 0.5 μJ 时,如图 5 所示,激光扫描速度为 5~20 $\mu\text{m/s}$,其刻蚀效率达到 120 $\mu\text{J/h}$ 。此外,还研究了双脉冲的脉冲能量分布比与刻蚀速率之间的关系。当第一次脉冲能量与第二次脉冲能量之比为 1:1 时,刻蚀率最佳。

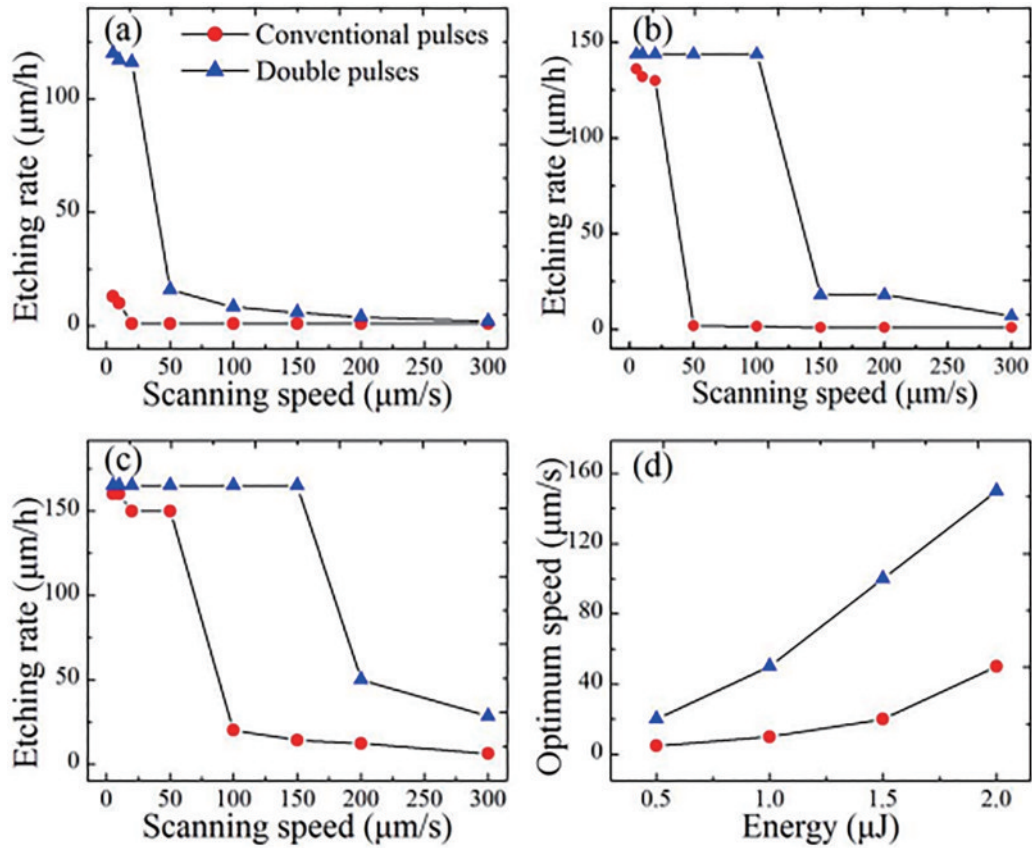


图5 在能量为(a) 0.5 μJ 、(b) 1.5 μJ 和(c) 2 μJ 时,常规脉冲和双脉冲的刻蚀速率随激光扫描速度的变化;(d) 最佳激光扫描速度与辐照能量的关系曲线^[30]

Fig. 5 Etching rate of conventional pulses and double pulses as a function of the laser scanning speed at energy of (a) 0.5 μJ , (b) 1.5 μJ , and (c) 2 μJ ; (d) relation curve between optimal laser scanning speed and irradiation energy^[30]

2014年, Yan等^[31]通过自行搭建的双光束光路改变飞秒激光脉冲能量在时域的分布,可以控制局域瞬态电子动力学和随后的过程,如相位变化,使得飞秒激光微通道制造能力显著提高。在水辅助飞秒激光打孔中,通过将飞秒激光脉冲时间整形为脉冲序列,与未整形飞秒激光加工相比,获得了高达56倍的材料去除率和3倍的最大打孔深度。时间整形的fs激光脉冲序列还可以显著增强熔融石英的刻蚀速率,消除刻蚀速率对激光的依赖。除了调控飞秒激光能量在时间上的分布以外,还可以通过调控飞秒激光能量在空间上的分布来实现高质量的三维通道结构。贝塞尔光束具有抗衍射的特性,在大深宽比微孔加工中具有优势。然而,传统的贝塞尔光束产生方法导致无衍射长度的可调性较差。该课题组提出通过将fs激光脉冲空间整形为零阶无衍射贝塞尔光束(图6),在PMMA中得到了大长径比(300:1)和小直径的(2.0~2.5 μm)孔,其焦点深度比高斯光束产生的瑞利范围大得多。

2019年, Du等^[32]通过脉冲整形,获得更小的脉冲序列。使用减小的脉冲序对熔融石英预辐照区域经过化学刻蚀之后,其刻蚀速率提高了18倍。

2.3 飞秒激光改性辅助的热处理刻蚀法

有机聚合物材料进行微通道加工时,一般来说其

阈值要比石英玻璃低很多,所以也可以利用高重复频率飞秒激光来进行加工,虽然其相对较低的脉冲能量不足以加工石英玻璃,但因为孵化效应(Incubation effects)的存在,其足以利用热效应的累积来加工某些有机聚合物^[33-36]。加工时可以选取小于聚合物材料烧蚀阈值的激光通量,在激光辐照下材料内激发的电子在皮秒量级会重新回到基态,其能量会传递给晶格,持续的脉冲能量沉积会使辐照区域的温度升高,进而减小该区域的材料密度,并且这种温度和密度的变化会逐渐向周围扩散。然后对聚合物材料进行热处理(高于其软化温度),材料不同密度的区域在热处理时产生不同的膨胀量,在材料内部会形成中空的微通道结构。也可以选取大于聚合物材料烧蚀阈值的激光通量,这时在聚合物内部激光的焦点处会直接形成空腔,空腔周围的材料受到挤压密度变大,这类似于石英玻璃中空腔形成的机理,但不同于石英玻璃,由于聚合物材料较低的阈值而且材料膨胀较为容易,可以直接形成均匀而且连续的空腔,得到质量较高的微通道结构。

该方法的优势在于截面的圆度非常好,这是由于使用高频激光加工时的热扩散是各向同性的^[37],但能应用该方法的材料较为有限,目前文献中报道的只有有机玻璃等少数几种有机聚合物材料。微通道的直径、

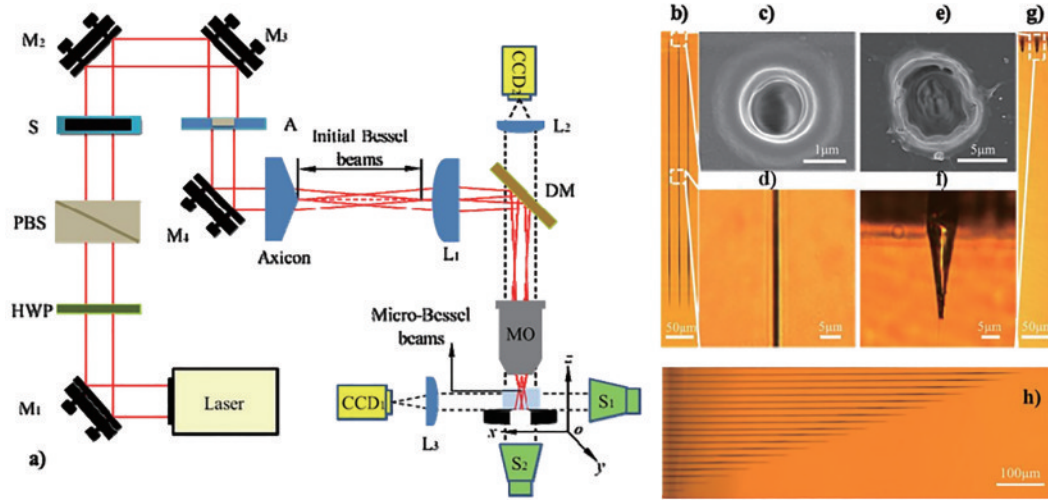


图 6 飞秒激光双脉冲光路加工原理图。(a)单脉冲贝塞尔光束加工飞秒激光微通道的实验装置;(b)单脉冲贝塞尔光束在脉冲能量为 $20 \mu\text{J}$ 的 PMMA 中打孔的微通道的显微图像;(c)微通道入口形貌的 SEM 照片;(d)图(b)中区域的扩大;(e)~(g) 高斯光束对应的结果;(h) $\Delta z = 30 \mu\text{m}$ 不同聚焦深度下制备的微通道显微图像^[31]

Fig. 6 Schematic diagram of femtosecond laser dual pulse optical processing. (a) Experimental setup of the femtosecond laser microchannels drilling using single-pulse Bessel beams; (b) microscopic images of microchannels drilled in PMMA at pulse energy of $20 \mu\text{J}$ by single-pulse Bessel beams; (c) SEM images of the microchannel entrance morphology; (d) enlargement of the region in Fig. (b); (e)–(g) corresponding results by Gaussian beams; (h) microscopic image of microchannels fabricated at different focusing depths with steps of $\Delta z = 30 \mu\text{m}$ ^[31]

内壁表面质量取决于加工时的激光通量和扫描速度。

2005 年,Day 等^[38]研究了在高重复频率、纳米焦耳、飞秒激光脉冲作用下,在水浸聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 衬底上制备的微通道的特性。利用透射光学显微镜,该团队研究了沟道特性对不同制备参数的依赖性。基于该研究介绍的制造方法,可以在直径为 $8\sim 20 \mu\text{m}$ 的 PMMA 中制造圆柱形微流控通道。但该工艺是在水下进行的,而 PMMA 有显著的吸水性,妨碍了实用性,这不利于芯片实验室 (LOC) 应用中的集成微光学元件。

2017 年,Roth 等^[39]报道了利用聚焦飞秒激光脉冲在 PMMA 块体材料内部直接产生用于微流控应用的三维微通道,即直接在 PMMA 基板中形成横截面积在 $100\sim 4400 \mu\text{m}^2$ 之间的内置通道。该报道展示了尺寸为 $20 \text{mm} \times 20 \text{mm} \times 1.1 \text{mm}$ 的基板内 6m 长的通道。微通道的形成基于焦点周围的非线性吸收,从而触发材料修饰。通过后续退火过程选择性地形成通道。通过使用 3D 工作台移动样品,可以轻松实现 3D 通道布局,允许自由选择复杂形状的通道结构。在此项全面的参数研究中,通过改变激光功率、扫描次数、写入速度和写入深度,确定了一种优化工艺,包括可达到的通道高度、宽度和纵横比,以及工艺稳定性和再现性。最后,使用异丙醇中的染料罗丹明 B 溶液,通过荧光显微镜提供了在三维微流控系统中应用的概念证明。

2018 年,该课题组^[40]又报道了利用飞秒激光脉冲聚焦在 PMMA 块体材料中产生垂直微通道的研究。该团队通过研究和演示了环形内部垂直通道的制造,

扩展了制备水平通道的可能性,这是制备多级微流控通道结构和实现真正内部三维微流体结构所必需的。垂直微通道在 1.1mm 厚的 PMMA 样品内生成,长度为 $600 \mu\text{m}$,写入深度为 $200\sim 800 \mu\text{m}$ 。与制备水平微通道相比,完整垂直微通道的最大长度受到样品厚度和物镜工作距离的限制。

2018 年,该课题组^[41]在以上工作的基础上又提出,微通道的纵横比可以通过改变物镜的数值孔径 (NA) 来控制。使用 $0.25\sim 0.75\text{NA}$ 的物镜,可以实现高度在 $20\sim 350 \mu\text{m}$ 之间、相应纵横比在 $1.2\sim 4.5$ 之间的微通道(图 7)。PMMA 是一种常用的光子聚合物材料,能够将内部写入的波导和内部生成的微通道结合起来,形成光流体 LOC 器件。结合该工艺的其他优点,例如,基本上无限的沟道长度和无蚀刻率限制,这些结果可扩展激光微通道生成工艺的可用性,以创建复杂的多维 LOC 器件。

2018 年,Yao 等^[42]利用空间整形的脉冲序列,从理论上描述和实验上演示了利用纯相位空间光调制器 (SLM) 产生无衍射长度可调的类贝塞尔光束 (BLBs),如图 8 所示。在该方法中,通过改变设计的相位轮廓(曲率)可以实现无衍射长度从 $10\sim 35 \text{mm}$ 的变化。通过对飞秒激光光束进行空间整形,可以在 PMMA 内部加工出高质量、高深宽比 ($560:1$)、长度可调的微孔。

2020 年,Roth 等^[43]报道了利用飞秒激光在 PMMA 块体材料内部产生基本无限大通道长度的内部微通道(图 9)。利用空间光调制器对依赖于球差的写入深度

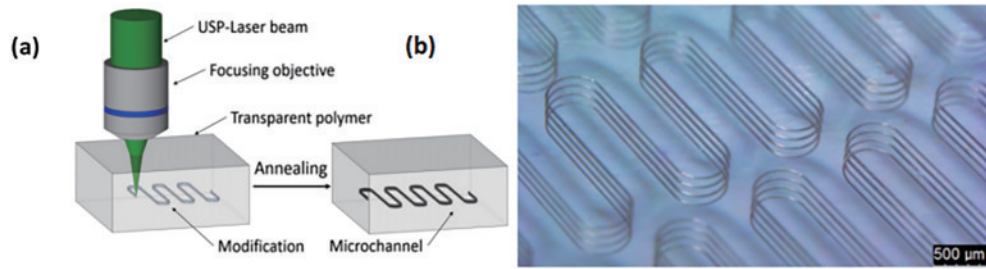


图7 微通道示意图。(a) 大块聚合物内部三维微通道的飞秒激光产生示意图；(b) 四个非间断水平弯曲形通道结构上的倾斜视图，展示了所研究过程的完整三维能力^[38]

Fig. 7 Schematic diagram of microchannel. (a) Femtosecond laser generation schematics of three-dimensional microchannels inside bulk polymers; (b) oblique views on four non-discontinuous horizontal curved channel structures demonstrate the complete three-dimensional capabilities of the studied process^[38]

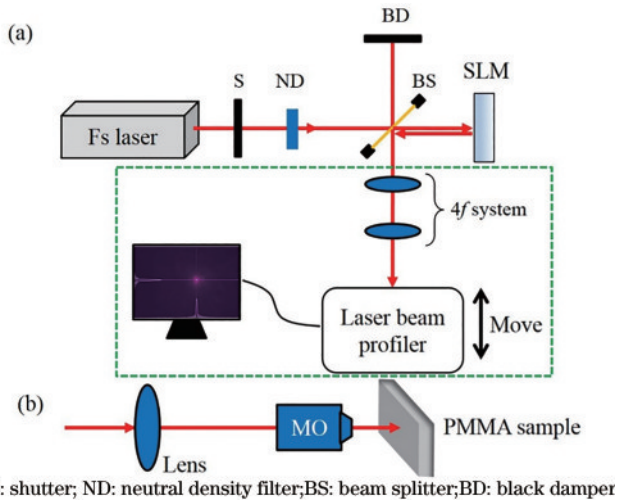


图8 装置图。(a)测量装置；(b)制作装置^[42]

Fig. 8 Device diagram. (a) Measurement setup; (b) fabrication setup^[42]

进行补偿,获得了精确可控且稳定的圆形通道截面。此外,通过自适应光学产生可旋转的椭圆输入光束,保证了光束整形与写入方向的拟合。在这项研究中,该团队报告了输入光束的椭圆率的影响和球差校正对产生的内部微通道的圆形度的影响。此外,还通过在透明标准聚合物内部创建微流控测试结构来演示这种写入技术的应用。与无光束整形的激光生成结构的通道截面形状相比,可以实现从固定的椭圆形到圆形几何形状的转变。

3 透明材料内部三维微纳连通结构的应用

3.1 微流控存储器

微模型可以精确控制和理解微观尺度上的流体传输和相互作用现象,内部尺寸 $5\sim 1000\ \mu\text{m}$ 不等^[44]。小型微流通道具有规则的确定性流动,在帮助理解流体传输或流体相互作用行为方面具有许多优势。此外,微通道通过提供选择特定多孔介质结构/尺寸和流体类型的可能性,得以了解流体在多孔介质中的传输和

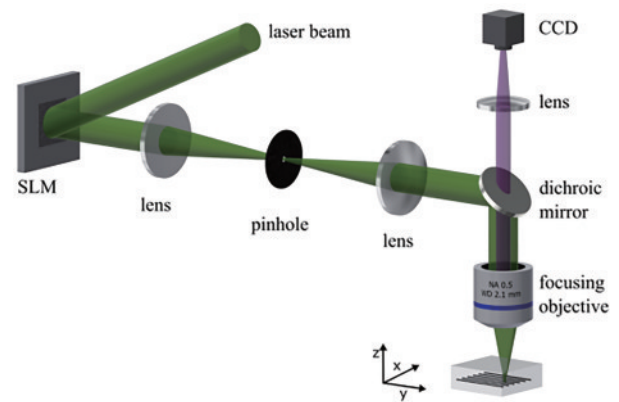


图9 飞秒激光在本地聚合物中产生三维微通道的装置示意图^[43]

Fig. 9 Schematic illustration of the setup for femtosecond laser generation of 3D microchannels inside bulk polymer^[43]

相互作用,从而具有更高的性能和控制能力。文献中的微模型研究类型因应用不同而有所不同^[45]。

飞秒激光材料加工微模型最近的研究包括如何有效控制加工参数,如能量密度、聚焦激光束大小、波长和重复率等。这些加工参数对生成的材料蚀刻参数的特性有显著影响,例如蚀刻轮廓(包括切割边缘的清洁度)、深度、特征尺寸分辨率和表面粗糙度。Kam等^[46]使用飞秒激光材料加工将多深度微通道网络加工到硅衬底上,用作气体交换器。研究发现,加工速度对表面质量和加工时间有显著影响。Hayden等^[47]研究了一种简单的3D计算机模拟工具,以帮助预测飞秒激光材料加工在钠铝玻璃、硼硅酸盐玻璃和硅衬底上的一些最终蚀刻参数。这些研究对于利用飞秒激光材料加工技术的任何潜力很重要。

2020年,Owusu-Ansah等^[48]研究了平均激光注量(LFAV)和计算机数控加工速度(PSCNC)与硼硅酸盐玻璃基板中产生的蚀刻深度的关系。然后,将获得的关系用作模型,制作了具有4种不同深度的硼硅酸盐玻璃基板,用作微储层模型,如图10所示,由于显微镜聚焦在通道底部时深度更深,图10(b)、(e)看起来比图10(c)、(d)更模糊。

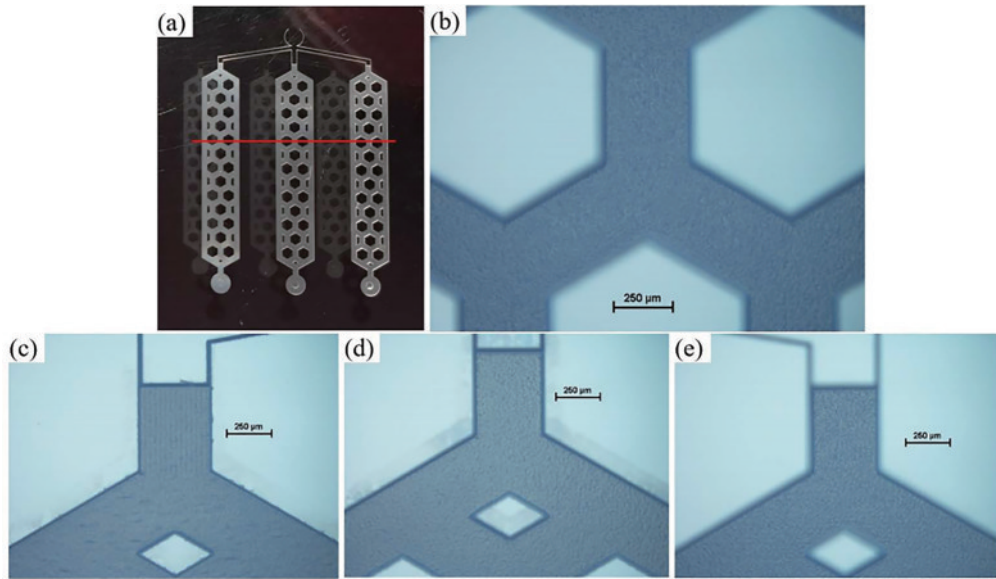


图 10 FLMP 制作的 3D 多深度储层微模型的多个部分的图。(a) 红线为穿过每个储层的三个孔隙空间和两个六角形孔隙体的线轮廓扫描路径;(b) 储层 3 的放大部分,其中图像聚焦在蚀刻表面;(c)~(e)储层 1、2 和 3 的入口部分(标尺: 250 μm)^[43]

Fig. 10 Images of several sections of the FLMP fabricated 3D multi-depth reservoir micromodel. (a) Red line illustrates the line profile scan path which goes through three pore spaces and two hexagonal pore bodies for each reservoir; (b) a zoom-in section of reservoir 3 where the image was focused at the etched surface; (c)~(e) inlet portions of reservoirs 1, 2, and 3, respectively (scale: 250 μm)^[43]

玻璃微模型因其均匀的润湿性、刚性和精确捕捉储层区域非均质性的能力,已被广泛用于模拟和研究原油、盐水和表面相互作用。因此,有必要在更现实的微模型中综合考虑流体-流体和流体-固体的相互作用,对低盐度注水进行全面研究,以获得低盐度效应(LSE)的机理知识,从而有利于以经济高效和环境友好的方式提高石油采收率。但目前大多数微模型是通过二维图案制作的,这意味着尽管宽度不同,但特征深度是恒定的。2021年,Liu等^[49]为了更好地实现储层多孔介质,通过飞秒脉冲激光直写方法制备了玻璃微流控装置和具有三角形横截面的互连通道网络,重新启动了低盐度注水过程。考察了盐水成分对驱油效率的影响,记录并分析了采油过程中相互作用的动力学。该平台已成功地应用于研究采油过程中的低盐度效应,并可进一步用于研究微观模型中的孔隙尺度多相流行为,更好地描述真实多孔介质的孔隙拓扑结构。

3.2 微流控混频器

微流控混频器是微全分析系统(μ -TAS)的重要组成部分,用于各种医疗、生物医学和生化应用,如化学合成、医疗诊断、聚合、蛋白质折叠等。 μ -TAS的整体性能在很大程度上取决于微混合器中实现的混合性能,因此,研究人员一直对在微尺度上增强混合的各种方法非常感兴趣。在“芯片实验室”平台上快速、简单地创建三维微通道混频器是微机械领域的一个重大挑战。因为微尺度混合在很大程度上依赖于分子扩散现象,这需要较长的通道长度和时间来实现所需的混合。

为了实现微流控芯片的复杂混合功能,2018年,

Shan等^[50]利用飞秒激光(中心波长为 800 nm,脉冲宽度为 50 fs,重复频率为 1 kHz)改性辅助的化学刻蚀法在熔融石英中制备了三维微通道混频器,用于同时、分别和按适当顺序混合多种物质,螺旋轴相对于样品表面的圈数、长度、螺距、圆直径和深度分别为 12、1200、100、150、175 μm ,横截面的直径为 $(35 \pm 1) \mu\text{m}$ 。与以往的工作相比,多通道微混合器处理的难点主要在于器件的均匀性、集成度和稳定性。在以前的工作中制造的单个微混合器的通道直径具有几微米的不均匀性。封装过程的缺陷也使得混合过程经常失败。为了解决这些问题,该团队采取了多种方法:采用更精确的动态激光功率调节和两步湿法刻蚀方法实现器件均匀性;采用氧等离子体辅助封装的方法提高器件的稳定性,并针对不同的配合比要求设计制作了两种不同的结构。制备的三维多微通道螺旋混频器具有良好的均匀性和一致性,这将极大地扩展其实用性和应用范围。

目前通过 3D 打印制作悬浮式三维空心微结构在本质上仍然很困难,因为微孔内的未固化材料很难去除,并且在打印过程中部分固化,从而堵塞了微结构。

2018年,Kotz等^[51]提出通过将室温玻璃结构和牺牲模板复制(STR)相结合的方法,可以在熔融石英玻璃内生成几乎任意形状的自由三维通道和空心结构。图 11 在熔融石英中制备了几种复杂微结构,例如, DNA 双螺旋结构[图 11(a)、(b)]交织的微流控螺旋通道[图 11(c)、(d)]和具有平面外几何形状的三维微流控通道结构[图 11(e)、(f)]。该工艺所能达到的特征

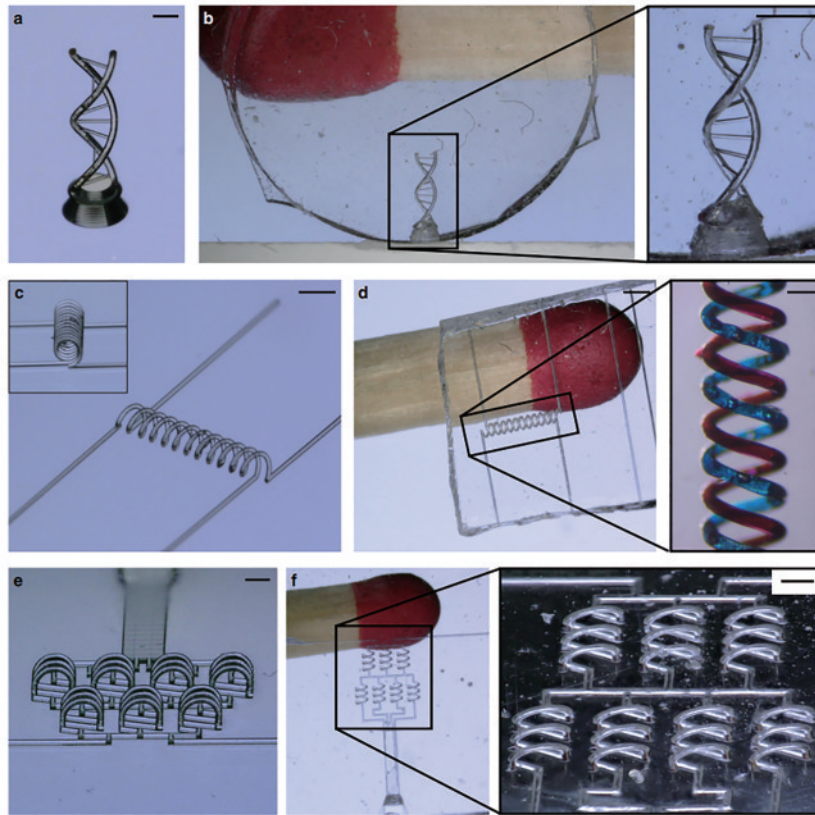


图 11 使用直接激光写入产生的模板的 STR。(a) 聚合物 DNA 双螺旋(比例: $500\ \mu\text{m}$); (b) 熔融石英玻璃中的反向结构(比例: $400\ \mu\text{m}$), 最小通道尺寸为 $20\ \mu\text{m}$; (c) 缠绕的螺旋(比例: $900\ \mu\text{m}$); (d) 在熔融石英玻璃中产生的交错微流控螺旋通道, 通道宽度为 $74\ \mu\text{m}$, 通道充满染料(见插图, 比例: $140\ \mu\text{m}$); (e) 平面外混合器结构的聚合物微观结构(比例: $600\ \mu\text{m}$); (f) 熔融石英玻璃微流控混合器结构, 通道宽度为 $74\ \mu\text{m}$ (比例: $280\ \mu\text{m}$)^[46]

Fig. 11 STR of template generated by direct laser writing. (a) Polymer DNA double helix (scale: $500\ \mu\text{m}$); (b) reverse structure in fused silica glass (scale: $400\ \mu\text{m}$) with a minimum channel size of $20\ \mu\text{m}$; (c) spiral wound (scale: $900\ \mu\text{m}$); (d) staggered microfluidic spiral channels produced in fused silica glass, with a channel width of $74\ \mu\text{m}$ and full of dyes (see illustration, scale: $140\ \mu\text{m}$); (e) polymer microstructure of out of plane mixer structure (scale: $600\ \mu\text{m}$); (f) fused silica glass microfluidic mixer structure with channel width of $74\ \mu\text{m}$ (scale: $280\ \mu\text{m}$)^[46]

分辨率极高,且在熔融石英玻璃中从未制造过类似复杂的微结构。

2020年, Qi等^[52]利用飞秒激光诱导湿法刻蚀和氢氧化物催化键合方法在熔融石英衬底上实现了一种高混合效率的微流控混合器。微混合器具有三维几何形状,能够根据贝克变换原理进行有效混合。所制备的微混合器的横截面积为 $0.5\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$,能够显著提高微混合器的吞吐量。通过仿真和将蓝色和黄色墨溶液以高达 $6\ \text{mL}/\text{min}$ 的流速混合实验表明,该装置可以实现高效的微流控混合。这种紧凑高效的三维微混合器可用于从化学/生物分析、材料微流控合成到精细化学微反应等。该技术具有 3D 制造、可控的流体吞吐量和多功能集成的能力,因此,在电泳和其他一些相关应用中也有很好的潜力。

目前,微流控混频器的大多数研究工作侧重于以牛顿流体作为工作流体的混合分析,然而,在医学和生物化学领域的大多数实际应用需要表现出非牛顿行为的工作流体,尤其是血液。2021年, Tokas等^[53]对传统

直通道 T 型微混合器 (STM) 的混合性能进行了数值研究,这是一种针对非牛顿流体血液的三维螺旋被动微混合器 (TDSM),发现在研究中考虑的所有质量流率下,所提出的 TDSM 都比 STM 具有更好的混合性能。此外,还以图形、流线和不同平面上流体浓度等值线的形式进行了对比研究,以了解微通道内流体质量流量对混合性能的影响。当 $m=0.00005\ \text{kg}/\text{h}$ (最低质量流率) 时, STM 和 TDSM 之间的混合效率差异为 62.5% 。而在 $m=0.09\ \text{kg}/\text{h}$ (考虑的最高质量流量) 下, TDSM 仍能提供更好的混合效果,与 STM 的 1.41% 的混合效率相比,混合效率高达 73.6% 。因此,该设计将具有广泛应用。

2020年, Lin等^[54]展示了一种使用混合激光微细加工的方法,来制造封装在 3D 打印玻璃中的 3D 微流控网络。该方法是基于超短脉冲激光辅助玻璃化学蚀刻和 3D 激光减材的组合。该课题组为了制造具有厘米级长度的 3D 均匀玻璃微通道,提出利用沿微流体通道引入一串额外接入端口的方法来确保在化学蚀刻过

程中通道的均匀制造。然后,可控密封的端口使用 CO_2 激光辐照以散焦方式来实现,用于全玻璃结构制造,如图 12 所示。此外,3D 激光减材玻璃打印能够快速制造具有所需形状和高精度的宏观玻璃物体。该方法允许单片制造 3D 自由形式封装微通道,为 3D 大规模制造全玻璃微流体系统提出了新的解决方法。

3.3 微器件

利用超快激光在玻璃和聚合物透明材料内部诱导局部修饰,在微纳米尺度上实现高精度快速成型,是制备生物芯片的一种很有前途的工具。2017 年, Sima 等^[55]开发了一种新技术,将飞秒激光辅助化学蚀刻和双光子聚合相结合,将 3D 玻璃微流体和聚合物微组件集成到单个生物芯片中(图 13)。这种创新的混合“瓶中装运”不仅是一种可以定制 3D 环境的器件,而且是一种在玻璃微流控芯片内制造仿生活体结构的工具。

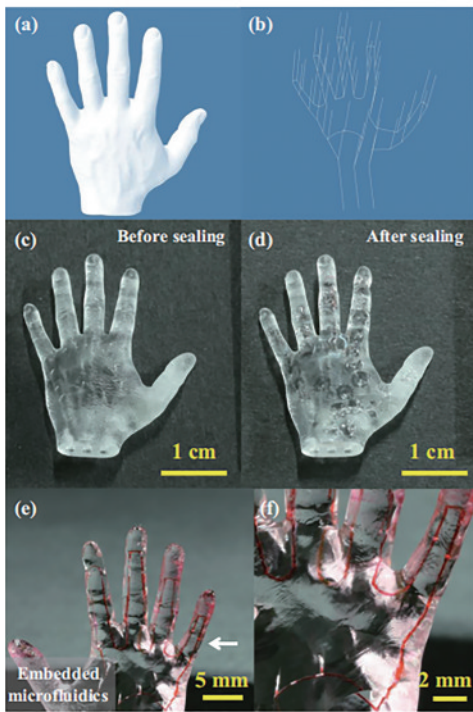


图 12 3D 微流控网络制作流程。(a) 3D 手模型;(b) 用于超短脉冲激光辅助化学蚀刻的嵌入式微通道图案的示意图;在 CO_2 激光(c) 密封之前和(d) 密封之后;(e) 基于 3D 玻璃减材印刷和混合激光微细加工相结合的手部 3D 微流体演示;(f) 手的一部分的特写图像[如图(e)中的白色箭头所示]^[49]

Fig. 12 3D microfluidic network production process. (a) 3D hand model; (b) schematic diagram of embedded microchannel pattern for ultrashort-pulse laser-assisted chemical etching; (c) before and (d) after CO_2 laser sealing; (e) based on a combination of 3D glass subtractive printing and hybrid laser microfabrication 3D microfluidics demonstration of the hand; (f) close-up image of a part of the hand [as indicated by the white arrow in Fig. (e)]^[49]

该器件可以为细胞培养创造合适的环境,例如:癌细胞在生物芯片内培养,进行短期和长期监测。为了解癌细胞在人体内的迁移或侵袭等特定行为,该课题组提出引入不同的几何构型和化学条件。通过飞秒激光辅助化学蚀刻制造的玻璃生物芯片内集成直径为 $2\ \mu\text{m}$ 的双光子聚合的 3D 聚合物通道,发现细胞对营养物浓度梯度有反应。

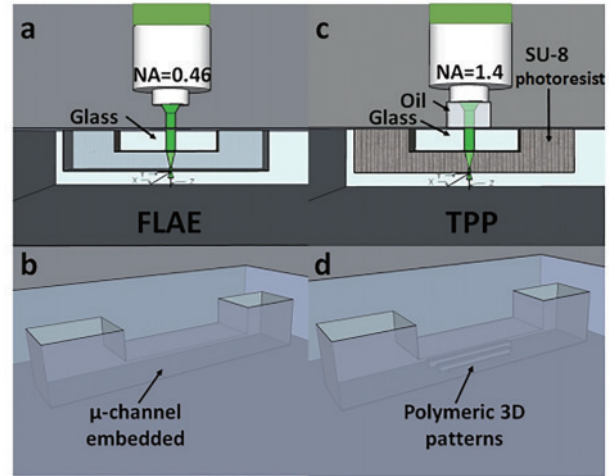


图 13 飞秒激光辅助刻蚀-双光子聚合 (FLAE-TPP) “瓶中装运”聚合物集成示意图。(a) 福图兰的激光辐照;(b) 蚀刻后形成的微通道;(c) 微通道内 SU-8 光刻胶的 TPP;(d) 微通道内形成的 3D 聚合物图案(黑色箭头所示)^[50]

2020 年, Shan 等^[56]在改进飞秒激光湿法刻蚀技术和液态金属注入工艺的基础上,实现了两种小型化变压器。设计了两个无芯变压器模块、一个螺线管微型变压器和一个环形微型变压器,并测试了它们的性能和参数。微通道被嵌入在熔融石英衬底 ($1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm} \times 1\ \text{mm}$) 中。通过以 $100\ \mu\text{m}/\text{s}$ 的速度沿图案路径移动 3D 平台,对通道进行激光蚀刻。通过计算机控制的衰减器将激光功率从 $40\ \text{mW}$ 调节到 $60\ \text{mW}$,并对功率补偿进行时间调制。圆偏振光代替线偏振光用于制造具有高蚀刻率的复杂 3D 微通道。通道的几何形状、螺旋的高度和节圆直径都可以由计算机控制。测试结果表明,微型变压器具有超快的响应速度和良好的高频电信号转换能力。此外,该团队还制作了一个匝数可调的微变压器,可以更灵活地控制微变压器信号。微型变压器由两个交错线圈组成,由 24 匝初级线圈和 12 匝次级线圈组成。理想的电压转换比为 2:1。微通道直径约为 $40\ \mu\text{m}$,微线圈半径为 $150\ \mu\text{m}$ 。初级线圈和次级线圈的长度分别为 $4800\ \mu\text{m}$ 和 $2400\ \mu\text{m}$ 。

镶嵌在熔融石英内部微腔中的三维球形结构有着

广泛的应用。许多新颖的微纳器件已经可以用这种结构制造出来。例如,可以将嵌套的微球制成可移动的塞子,以实现微喷射,从而精确控制注入的液体量。3D 结构也可以通过一些制造方法制造成微传感器,如微陀螺仪和微加速度计。它可以很好地集成到微流控系统中,以提高微流控芯片的小型化和集成性能,并可应用于微卫星或生物芯片领域。

2021 年,Shan 等^[57]展示了一种新的、简便的方法,通过两步飞秒激光改性辅助的化学刻蚀法在熔融石英内部制造嵌套结构。在熔融石英内部,使用 6 mW 飞秒激光以 $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率扫描熔融石英内部的线性微通道,并在超声波环境下用体积分数 5% HF 溶液进行蚀刻。在方形腔室中形成了直径近 $80 \mu\text{m}$ 的球形结构。最后,在本研究的基础上,设计并制备了一种三维微腔结构,它在微腔的右侧添加了一个金字塔结构,以增加腔壁与微球之间的接触,并用三个具有一定角度的过渡微通道连接到左侧。微空洞周围无裂纹结构,形态良好。该结构实现了液体在微通道中的单导向。当液体从左向右流动时,它会将微球结构推进锥形结构,并阻塞右端口,使液体不再向右流动。当液体从右向左流动时,微球结构将移动到微腔的左侧,但其尺寸将不足以同时阻挡三个过渡微通道,这不会影响液体继续向左流动的能力。因此,形成了一个单导微阀结构装置。这种新型微阀结构可以很容易地集成到功能性微流体系统中,并将在 LOC 系统中得到广泛应用。

3.4 微制造

近二十年前,3D 光子晶体(PC)和光子带隙材料的概念被引入。然而,为光学系统制造高质量的 3D 结构仍然是一个挑战。为了制备三维光子晶体,科学家也发展了许多新的制备工艺,多光束相干全息也是一种比较好的制备方法。多个光束的相干可以形成周期和准周期结构,但是如果要写特定的波导,那么就得通过直写的方法,科研工作者还发现多光子聚合过程可以用来在空间某个特定位置引入缺陷,甚至可以制备光子晶体结构,利用多光子聚合效应已在光敏胶上定义了积木型光子晶体,并通过反演将其转变成硅基光子晶体,在 $1.5 \mu\text{m}$ 处出现了完全光子带隙。2006 年,Wong 等^[58]提出了一种新方法,即全无机高折射率硫属化物玻璃中的飞秒激光直写技术。这种方法将飞秒激光直写的灵活性与直接制造方法的优点相结合,在无机光敏介质三硫化二砷(As_2S_3)上也制备了完整间隙为 3.5% 积木型的光子晶体(图 14),整个过程仅需要不到 2 h。

金属微结构已广泛应用于包括集成电路(IC)、微流控系统和微机电系统(MEMS)在内的微系统中,如电线、微电极、微传感器和微执行器等。这些金属微组件以功耗低、性能好的优点增强了微尺度下的电/电磁传导和操纵。MEMS 和 3D 金属微流控系统是必不可

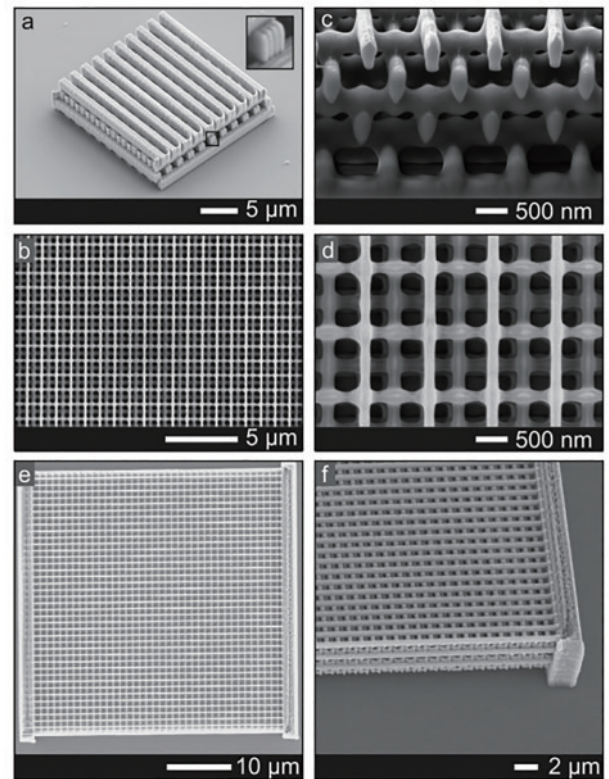


图 14 As_2S_3 木桩的扫描电镜图像^[53]

Fig. 14 Scanning electron microscopy images of As_2S_3 woodpiles^[53]

少的。2013 年,Liu 等^[59]提出了一种将飞秒激光辅助化学刻蚀与低熔点金属的微模塑技术相结合的简便方法,用于在熔融石英中制备任意三维金属导电微元件。通过充分利用改进的飞秒激光直写技术,在熔融石英中实现了作为微模的三维微腔/微通道。采用与微流控兼容的注射装置来完成微模塑过程。通过施加真空,将液态金属镓引入所制备的 3D 微通道中,而固态金属微构件,包括微丝、微电极和微线圈,都是经过冷却处理后获得的。由于改进的 FLICE 技术在理论上可以在熔融石英中自由制造任意 3D 微腔/微通道,因此可以通过基于飞秒激光的微模塑(FLM)方法实现与微流控特别兼容的 3D 金属微制造的灵活快速制造。

2015 年,Meng 等^[60]报告了一种基于飞秒激光湿法蚀刻和微流控系统的简易方法,以制备具有圆形截面的三维螺线管微线圈。在蚀刻过程中,蚀刻从微通道的两个入口开始,因此制造微通道的长度仅限于几毫米,入口宽,通道的中心部分窄。高宽高比、直径均匀的三维微通道的制作比较困难。该研究通过引入额外的接入端口,使蚀刻过程同时进行,并提高微通道的均匀性。液态金属可以注入微通道内,冷却和固化以制备微线圈。该方法可用于二维和三维金属微结构的制备。选择熔点较低(29.76°C)的镓作为导电金属,易于熔化并注入微通道。该方法为微线圈的几何设计提供了灵活性,可广泛用于射频线圈、核磁共振/核磁

共振磁场发生器、三维电子电路、低功耗微流控加热器和温度控制器。

2016年, Xu等^[61]提出了一种基于飞秒激光混合微加工的技术来实现电流体, 将微电元件集成到三维玻璃微流控结构中。首次采用飞秒激光辅助化学湿法刻蚀工艺结合后退火工艺在光敏玻璃中制备了3个具有光滑内壁的三维玻璃微通道。然后, 采用飞秒激光直写烧蚀和化学镀的方法, 对所制备的通道进行空间选择性金属化。这项工作3D电极图形的可控性和灵活性方面进一步推进, 以制造高性能的电流体器件。在激光直写过程中, 将水引入烧蚀部位, 实现了玻璃通道内壁的无碎片微结构, 具有很高的可控性和三维空间激光修改的灵活性。与传统的制造方法相比, 具有3D可设计几何形状的电极可以在封闭微通道中的任何位置方便地制备, 这提供了在通道中产生3D可控电场的能力。所制备的电流体装置用于演示微流控环境中生物样品的三维操作, 例如微尺度空间中细胞的三维电定向(图15)。

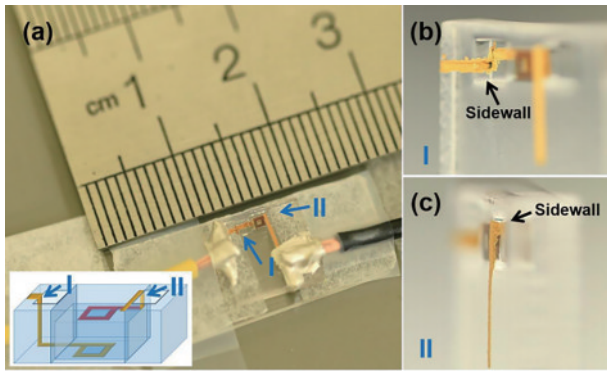


图15 (a)组装式电流体微器件, 包括顶部和底部电极, 具有方形轮廓, 用于微流控通道中电场的 z 方向控制(插图: 设备的三维示意图); (b)(c)图(a)中区域I和II的倾斜视图照片, 显示了从玻璃通道内部到外部的3D金属微布线能力^[56]

Fig. 15 (a) Assembled electro-fluidic microdevice including both top and bottom electrodes with square outlines for z -directional control of the electric field in a microfluidic channel (inset is a 3D schematic view of the device); (b)(c) tilted-view photographs of the region I and II in Fig. (a), showing the ability of 3D metal micro-wiring from the inside to the outside of a glass channel^[56]

2017年, Bian等^[62]提出了一种通过增强飞秒激光湿法蚀刻和微模具注射工艺来制造与3D微流体协调的集成3D微电子器件的方法。作为演示, 该课题组制作了一个原型LOC装置, 结合了一个3D螺旋管型金属微加热器。用红外热像仪测量了其加热特性, 包括电流、温度曲线、最高温度、温度变化和温度分布。结果表明, 该装置加热速度快、响应时间短、温度控制精确、温度分布均匀。由于加热源、螺旋管式微加热器和微流体之间的完美对准, 微流体

中液体样品的温度可以得到均匀而精确的控制, 这对于聚合酶链反应等许多应用非常重要。该技术优势在于在同一基板上同时自由制造任意3D微模具和微流体。

金属微结构的3D打印在许多实际应用中是非常理想的, 例如微电子、太赫兹光子学、微电子、机械系统和电化学等。但对于当前的微加工技术来说, 具有广泛可调特征尺寸、高导电性、高熔点和高度光滑表面的3D金属结构的高分辨率微打印仍然是一个挑战。2018年, Xu等^[63]提供了一种基于玻璃成型的解决方案, 以实现金属微观结构的打印。技术采用飞秒激光在玻璃内部处理, 以产生3D空心微通道。随后, 空心结构被用作微流控化学镀金属结构制造的模具。这项技术的优点包括三维结构的灵活性和飞秒激光直写提供的高制造分辨率, 选择不同金属的可能性, 以及嵌入玻璃或具有独立形式的三维金属微结构的选项。通过在HF的稀释溶液中使用湿化学蚀刻去除玻璃基质, 可以以简单的方式产生独立的3D金属微结构, 图16(a)说明了嵌入熔融石英玻璃中的3D任意金属微结构的制造过程。

聚合酶链反应(PCR)过程是一种典型的生物检测技术, 它利用温度场控制通过聚合酶链反应实现核酸扩增。PCR在冠状病毒疾病、非典型病原体肺炎(SARS)、埃博拉病毒等重大传染病检测中起着重要的作用。实现微型化和集成化PCR仪器是微流控器件制造的一个重要研究方向。其中一项重要任务是将核心单元(温度控制单元和反应单元)集成在同一个芯片上。然而, PCR仪器核心芯片的制作也存在三维结构难以集成在同一芯片上的问题。因此, 2020年, Shan等^[64]提出利用飞秒激光湿法刻蚀和液态金属注射技术制作集成微流控芯片。通过该方法, 制作了一个简单的混合集成结构。它由一个微线圈和一个从微线圈轴向穿过的直微通道组成。对于螺旋微线圈, 圈数、长度、螺距和圆直径分别为10、2000、200、200 μm 。该芯片能为PCR芯片反应单元提供准确、稳定、均匀的温度环境。通过这种方法, 集成微流控芯片有望应用于小型集成PCR仪器的核心单元。

表面增强拉曼光谱(SERS)最初由Fleischmann等^[65]开发, 是分析材料、化学品、生物以及环境样本的强大工具, 因为它可以用于检测吸附在纳米金属结构上的分析物, 浓度极低。2018年, Bai等^[66]利用飞秒激光改性辅助的化学刻蚀法制备3D玻璃微流控结构, 在3D结构制造完成后, 通过飞秒激光直接写入烧蚀在微流控通道内空间选择性地沉积Cu-Ag层状薄膜, 然后进行化学镀金属(也称为飞秒激光选择性金属化)。通过控制激光烧蚀参数、激光扫描方案和金属化时间, 可以调整沉积金属薄膜的位置、尺寸和厚度。随后, 用线偏振激光束辐照金属薄膜, 形成飞秒激光诱导的周期性表面结构。通过改变飞秒激光偏振方向, 成功地在

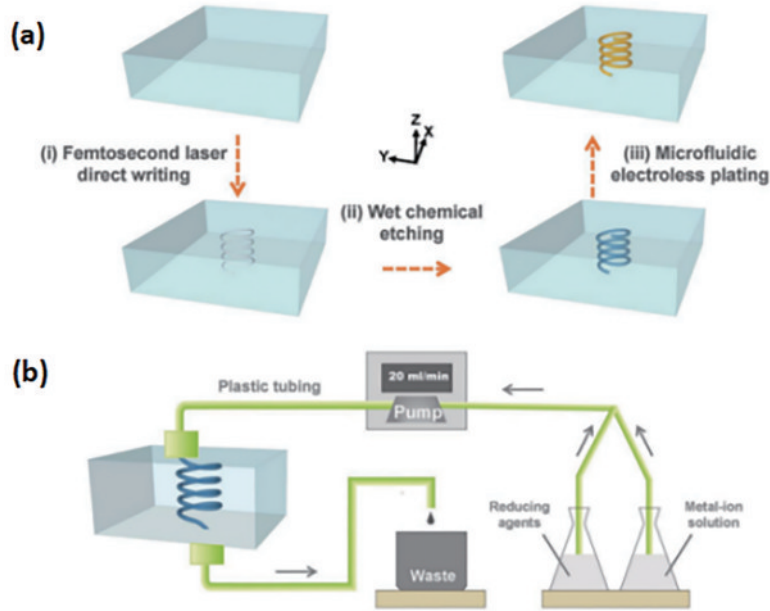


图 16 玻璃中 3D 金属微结构的添加制造。(a) 熔融石英中嵌入的三维金属微结构的制造程序示意图[包括三个主要步骤:(i)熔融石英玻璃的飞秒激光直接写入;(ii)用于制造 3D 玻璃微通道的湿化学蚀刻;(iii)微流控化学镀,用于在通道内沉积金属薄膜];(b) 使用蠕动泵对微通道进行微流体化学镀的示意图(这些溶液包括用于微流控化学镀的金属离子溶液和还原剂)^[58]

Fig. 16 Additive manufacturing of 3D metallic microstructures in glass. (a) Schematic of the fabrication procedure for 3D metallic microstructures embedded in fused silica [consists of three main steps: (i) fs laser direct writing of fused silica glass; (ii) wet chemical etching for fabrication of a 3D glass microchannel; (iii) microfluidic electroless plating for thin metal film deposition inside the channel]; (b) schematic of the microfluidic electroless plating of a microchannel using a peristaltic pump (solutions include the metal ion solution and reducing agents for microfluidic electroless plating)^[58]

3D 玻璃微流控通道内生成了直径为 200 nm、间隙为 50 nm 的二维周期性金属纳米点阵列(图 17)。此工作制备的微流控 SERS 器件的增强因子高达 7.3×10^8 , 相对标准偏差为 8.88%, 表明具有合适的再现性。还展示了在低至 10^{-8} 的水平下对镉进行高灵敏度实时 SERS 检测。这项技术显然是一种很有前途的方法, 可以制作高性能的微流体 SERS 平台, 用于实时或现

场检测环境中的有毒物质。目前, 飞秒激光逐点直写在微流控芯片中制备较大面积 SERS 基底仍存在的效率低下等问题, 为此, 人们提出了一个较为理想的解决方案: 双光束干涉制造方法^[67]。该方案的重点是光路的搭建, 需要实现多光束同时作用于样品表面, 从而得到周期性纳米结构^[68]。该方案可以在短时间内制备出大面积的周期性结构, 而且操作简单。

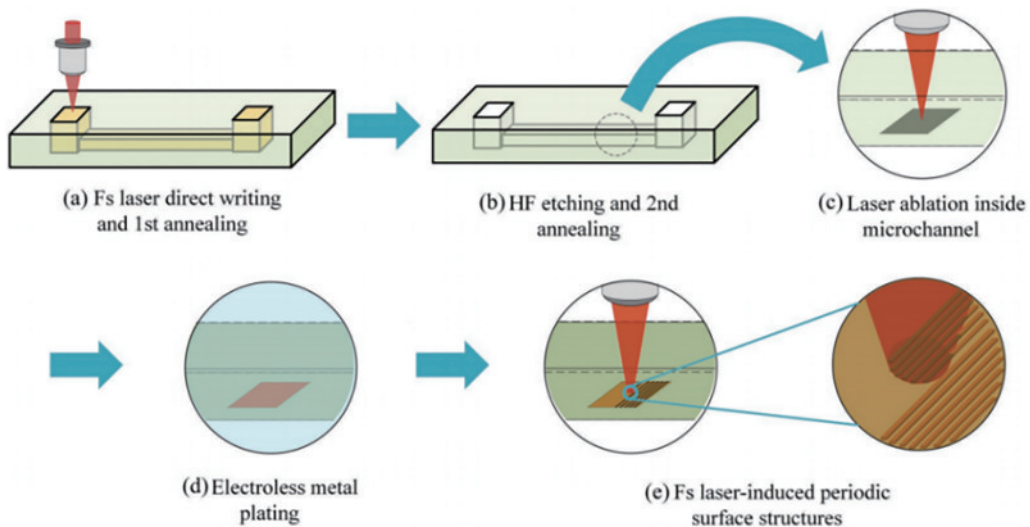


图 17 全飞秒激光加工 3D 微流控 SERS 芯片^[61]

Fig. 17 3D microfluidic SERS chip by all-femtosecond-laser-processing^[61]

3.5 工业界的微流控芯片

工业界微流控芯片主要有三个核心应用:1)微流控检测分析芯片,其中之一是微流控检测分析芯片,这种芯片是新一代即时诊断(POCT)的主流技术;2)微流控反应筛选芯片;3)微流控细胞/器官芯片^[69]。

微化工产业用的芯片兼具高精度的微观特征尺度和较大的宏观器件尺寸,并具有无法通过传统平面光刻实现的三维构型。美国康宁公司的 Mini-lab 微反应系统是一个集成的模块化装置,包括了混合、反应、换热等功能模块,所有模块均由玻璃制造。微反应器的优点主要有:精确控制反应温度、精确控制反应时间、无缝对接研发和生产、可以实现生产的本质安全、可以实现按需生产、促进化工绿色智能发展。Lin 等^[54]利用超快激光微加工技术制造微化工芯片,开拓了这种芯片在微化工产业中的应用。对液滴技术的研究则更

为广泛。方群^[70]提出了一种基于序控液滴阵列技术的微流控液滴操控新方法(SODA),能自动完成对超微量液滴的生成、融合、分裂、定位、迁移和分选等,SODA 技术具有微量自动、操控灵活、通用性强、应用面广等特点,适合于超微量样品和试剂消耗下多种类、大规模的分析和筛选。Lin 等^[71]致力于和质谱的联用。Hou 等^[72]则提出利用低压交流电场实现双乳内核融合,释放等精准操控的新方法(图 18)。曲玥阳等^[73]构建了肝、肾和心脏芯片并成功地把它们作为药物毒效学评价平台。Fu 等^[74]利用微流控技术制备了一系列结构功能特异的生物材料,解决器官芯片构建所遇到的瓶颈问题。微流控芯片正处于一个重要的发展阶段,这一阶段的发展具有战略性,已经置身于其中的学术界、产业界人士宜抓住机遇,承担起我们的社会责任。

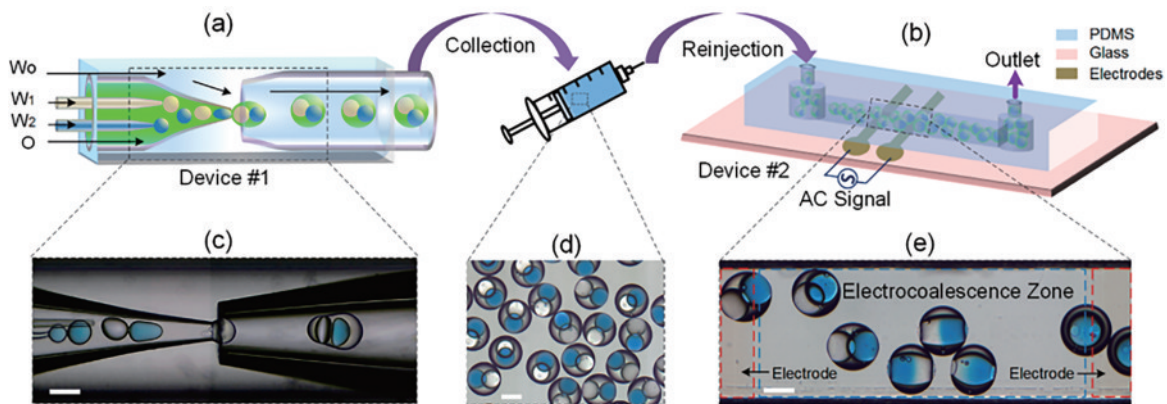


图 18 双乳液滴核聚结的微流控平台。(a) 用于生成双乳液液滴的玻璃毛细管装置(装置编号#1)示意图(乳滴收集在装有低盐浓度悬浮介质的注射器中);(b) 微流控芯片(装置编号#2)的核心聚结示意图;(c)~(e) 芯片中双乳液液滴的生成、悬浮和核心聚结的光学显微快照(标尺: 200 μm)^[72]

Fig. 18 Microfluidic platform for core coalescence of double-emulsion drops. (a) Schematic of the glass capillary device (device No. 1) for generating double-emulsion drops (emulsion drops are collected in a syringe filled with a suspending medium with low salt concentration); (b) schematic of the microfluidic chip (device No. 2) for core coalescence; (c)–(e) optical microscopy snapshots for generation, suspending, and core coalescence of the double-emulsion drops in the chips, respectively (scale: 200 μm)^[72]

4 结束语

本文总结了近年来利用飞秒激光直写技术在不同透明材料中制备的三维微纳结构,目前基于飞秒激光的三维微纳结构制备及其应用研究已大量开展,并且不断出现新的研究成果,但是,这一方向的研究在原理探究、过程监测、质量保证、可重复性以及生产效率等方面仍存在许多尚待解决的问题。在原理探究方面,由于飞秒激光与透明材料的相互作用是一个超快、非线性、非平衡的复杂过程,涉及众多学科的交叉,到目前为止,还没有一个完备的理论模型可以全面地进行描述。而且,飞秒激光烧蚀过程中的相变机理取决于许多参数,如能量密度、脉宽、波长、脉冲重复频率、脉冲数目和材料的光学、化学性质等,多种相变机理时常共存且可以互相转变,目前各种不同的解释和观点之

间仍存在很大分歧。在加工制造方面,例如基于飞秒激光的微通道面临着诸多挑战:制造精度、长径比以及通道表面粗糙度等品质达不到应用要求。

针对以上问题,基于飞秒激光的三维微纳制造技术未来的研究重点和发展趋势将集中在以下方面:继续深入研究飞秒激光与物质相互作用的机理,通过不同学科交叉合作研究,力求建立一个完备的体系;在建立完备的理论体系的基础上,结合各种纳米加工手段,进一步提高加工的分辨率和制造精度;深入研究提高加工效率的技术;推进飞秒激光制备的三维微纳结构与其他微型光电元器件集成技术的发展,丰富其功能,推广应用范围。相对于传统光刻而言,基于飞秒激光的三维微纳结构的制造灵活性较高且可以在透明材料内部实现任意形状的三维加工。近几十年来,该方向的研究被应用到越来越多的材料加工中,对于激光光

束的整形以及多种辅助技术的应用都使加工的精度和质量得到很大改善,各种不同形态和功能的三维结构层出不穷。通过对加工过程中深层机理的不断探索和研究,以及对激光在时间和空间分布上更有效的控制,将有助于加工出满足更高功能要求的三维结构,有望将这项技术推向产业化。

参 考 文 献

- [1] Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [2] Psaltis D, Quake S R, Yang C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics [J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 381-386.
- [3] Craighead H. Future lab-on-a-chip technologies for interrogating individual molecules[J]. *Nature*, 2006, 442 (7101): 387-393.
- [4] Bellouard Y, Said A, Dugan M, et al. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching[J]. *Optics Express*, 2004, 12(10): 2120-2129.
- [5] 刘学青. 干法刻蚀辅助飞秒激光加工技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Liu X Q. Dry etching assisted femtosecond laser fabrication[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [6] Tönshoff H K, Momma C, Ostendorf A, et al. Microdrilling of metals with ultrashort laser pulses[J]. *Journal of Laser Applications*, 2000, 12(1): 23-27.
- [7] Gamaly E G, Rode A V, Luther-Davies B, et al. Ablation of solids by femtosecond lasers: ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics[J]. *Physics of Plasmas*, 2002, 9(3): 949-957.
- [8] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [9] Salleo A, Génin F Y, Feit M D, et al. Energy deposition at front and rear surfaces during picosecond laser interaction with fused silica[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(19): 2840-2842.
- [10] Wu Z X, Jiang H B, Zhang Z H, et al. Morphological investigation at the front and rear surfaces of fused silica processed with femtosecond laser pulses in air[J]. *Optics Express*, 2002, 10(22): 1244-1249.
- [11] An R, Li Y, Dou Y P, et al. Laser micro-hole drilling of soda-lime glass with femtosecond pulses[J]. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21(12): 2465-2468.
- [12] An R, Hoffman M D, Donoghue M A, et al. Water-assisted femtosecond laser machining of electro-spray nozzles on glass microfluidic devices[J]. *Optics Express*, 2008, 16(19): 15206-15211.
- [13] 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.
- [14] Zhu S, Lu Y F, Hong M H, et al. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(4): 2400-2403.
- [15] Ohl C D, Lindau O, Lauterborn W. Luminescence from spherically and aspherically collapsing laser induced bubbles[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(2): 393-396.
- [16] Baghdassarian O, Chu H C, Tabbert B, et al. Spectrum of luminescence from laser-created bubbles in water[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(21): 4934-4937.
- [17] Vogel A, Lauterborn W, Timm R. Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1989, 206: 299-338.
- [18] Ren J, Kelly M, Hesselink L. Laser ablation of silicon in water with nanosecond and femtosecond pulses[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(13): 1740-1742.
- [19] Li Y, Itoh K, Watanabe W, et al. Three-dimensional hole drilling of silica glass from the rear surface with femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2001, 26 (23): 1912-1914.
- [20] Li Y, Guo Z, Qu S. Living cell manipulation in a microfluidic device by femtosecond optical tweezers[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, 55: 150-154.
- [21] Cao X W, Chen Q D, Fan H, et al. Liquid-assisted femtosecond laser precision-machining of silica[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(5): 287.
- [22] Sun X Y, Yu J L, Hu Y W, et al. Study on ablation threshold of fused silica by liquid-assisted femtosecond laser processing[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(33): 9027-9032.
- [23] Mačernytė L, Skruibis J, Vaičaitis V, et al. Femtosecond laser micromachining of soda-lime glass in ambient air and under various aqueous solutions[J]. *Micromachines*, 2019, 10(6): 354.
- [24] Cheng Y, Sugioka K, Midorikawa K, et al. Integrating 3D photonics and microfluidics using ultrashort laser pulses[EB/OL]. (2006-12-14) [2022-10-12]. <https://www.spie.org/news/0484-integrating-3d-photonics-and-microfluidics-using-ultrashort-laser-pulses?SSO=1>.
- [25] Wortmann D, Gottmann J, Brandt N, et al. Micro- and nanostructures inside sapphire by fs-laser irradiation and selective etching[J]. *Optics Express*, 2008, 16(3): 1517-1522.
- [26] Nakashima S, Sugioka K, Midorikawa K. Fabrication of microchannels in single-crystal GaN by wet-chemical-assisted femtosecond-laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9770-9774.
- [27] Kondo Y, Qiu J R, Mitsuyu T, et al. Three-dimensional microdrilling of glass by multiphoton process and chemical etching[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(10A): L1146.
- [28] Crespi A, Osellame R, Bragheri F. Femtosecond-laser-written optofluidics in alumino-borosilicate glass[J]. *Optical Materials: X*, 2019, 4: 100042.
- [29] Memeo R, Bertaso M, Osellame R, et al. Laser-assisted etching of EagleXG glass by irradiation at low pulse-repetition rate[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(3): 948.
- [30] Liu P J, Jiang L, Hu J, et al. Etching rate enhancement

- by shaped femtosecond pulse train electron dynamics control for microchannels fabrication in fused silica glass [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(22): 4613-4616.
- [31] Yan X L, Hu J, Li X W, et al. Femtosecond laser microchannels fabrication based on electrons dynamics control using temporally or spatially shaped pulses[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9266: 92660T.
- [32] Du K, Jiang L, Li X W, et al. Chemical etching mechanisms and crater morphologies pre-irradiated by temporally decreasing pulse trains of femtosecond laser [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 44-49.
- [33] Baudach S, Bonse J, Kautek W. Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(1): S395-S398.
- [34] Baudach S, Bonse J, Krüger J, et al. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 154/155: 555-560.
- [35] Lee C Y, Chang T C, Wang S C, et al. Using femtosecond laser to fabricate highly precise interior three-dimensional microstructures in polymeric flow chip[J]. *Biomicrofluidics*, 2010, 4(4): 046502.
- [36] Suriano R, Kuznetsov A, Eaton S M, et al. Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(14): 6243-6250.
- [37] Eaton S M, Zhang H B, Herman P R, et al. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. *Optics Express*, 2005, 13(12): 4708-4716.
- [38] Day D, Gu M. Microchannel fabrication in PMMA based on localized heating by nanojoule high repetition rate femtosecond pulses[J]. *Optics Express*, 2005, 13(16): 5939-5946.
- [39] Roth G L, Esen C, Hellmann R. Femtosecond laser direct generation of 3D-microfluidic channels inside bulk PMMA[J]. *Optics Express*, 2017, 25(15): 18442-18450.
- [40] Roth G L, Esen C, Hellmann R. Vertical microchannels for microfluidic multilayer interconnections in PMMA[J]. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2018, 13(3): 155-159.
- [41] Roth G L, Esen C, Hellmann R. Control of femtosecond laser generated microfluidic channels inside poly(methyl methacrylate)[J]. *Journal of Laser Applications*, 2018, 30(3): 032016.
- [42] Yao Z L, Jiang L, Li X W, et al. Non-diffraction-length, tunable, Bessel-like beams generation by spatially shaping a femtosecond laser beam for high-aspect-ratio micro-hole drilling[J]. *Optics Express*, 2018, 26(17): 21960-21968.
- [43] Roth G L, Rung S, Esen C, et al. Microchannels inside bulk PMMA generated by femtosecond laser using adaptive beam shaping[J]. *Optics Express*, 2020, 28(4): 5801-5811.
- [44] Bao B, Riordon J, Mostowfi F, et al. Microfluidic and nanofluidic phase behaviour characterization for industrial CO₂, oil and gas[J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17(16): 2740-2759.
- [45] Anbari A, Chien H T, Datta S S, et al. Microfluidic model porous media: fabrication and applications[J]. *Small*, 2018, 14(18): 1703575.
- [46] Kam D H, Shah L, Mazumder J. Femtosecond laser machining of multi-depth microchannel networks onto silicon[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011, 21(4): 045027.
- [47] Hayden C J. A simple three-dimensional computer simulation tool for predicting femtosecond laser micromachined structures[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, 20(2): 025010.
- [48] Owusu-Ansah E, Dalton C. Fabrication of a 3D multi-depth reservoir micromodel in borosilicate glass using femtosecond laser material processing[J]. *Micromachines*, 2020, 11(12): 1082.
- [49] Liu Y F, Block E, Squier J, et al. Investigating low salinity waterflooding via glass micromodels with triangular pore-throat architectures[J]. *Fuel*, 2021, 283: 119264.
- [50] Shan C, Chen F, Yang Q, et al. 3D multi-microchannel helical mixer fabricated by femtosecond laser inside fused silica[J]. *Micromachines*, 2018, 9(1): 29.
- [51] Kotz F, Risch P, Arnold K, et al. Sacrificial template replication: fabrication of arbitrary three-dimensional suspended hollow microstructures in transparent fused silica glass[EB/OL]. (2018-07-24)[2022-08-09]. <https://arxiv.org/abs/1807.09054>.
- [52] Qi J, Li W B, Chu W, et al. A microfluidic mixer of high throughput fabricated in glass using femtosecond laser micromachining combined with glass bonding[J]. *Micromachines*, 2020, 11(2): 213.
- [53] Tokas S, Zunaid M, Ansari M A. Non-Newtonian fluid mixing in a three-dimensional spiral passive micromixer [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47: 3947-3952.
- [54] Lin Z J, Xu J, Song Y P, et al. Freeform microfluidic networks encapsulated in laser-printed 3D macroscale glass objects[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(2): 1900989.
- [55] Sima F, Serien D, Wu D, et al. Micro and nano-biomimetic structures for cell migration study fabricated by hybrid subtractive and additive 3D femtosecond laser processing[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10092: 1009207.
- [56] Shan C, Zhang C J, Liang J, et al. 3D integrated coreless microtransformer processed by femtosecond laser micro/nano fabrication[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2020, 30(10): 105002.
- [57] Shan C, Yang Q, Bian H, et al. Fabrication of three-dimensional microvalves of internal nested structures inside fused silica[J]. *Micromachines*, 2021, 12(1): 43.
- [58] Wong S, Deubel M, Pérez-Willard F, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals with a complete photonic bandgap in chalcogenide glasses[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(3): 265-269.
- [59] Liu K Y, Zhao Y L, Yang Q, et al. Fabrication of three-dimensional metallic microcomponents in fused silica by a femtosecond laser & micromoulding (FLM) method[C]//

- The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, April 7-10, 2013, Suzhou. New York: IEEE Press, 2013: 677-680.
- [60] Meng X W, Yang Q, Chen F, et al. Fabrication of 3D solenoid microcoils in silica glass by femtosecond laser wet etch and microsolidics[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9449: 94493N.
- [61] Xu J, Midorikawa K, Sugioka K. Femtosecond laser fabricated electrofluidic devices in glass for 3D manipulation of biological samples[J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9735: 97350B.
- [62] Bian H, Shan C, Chen F, et al. Miniaturized 3-D solenoid-type micro-heaters in coordination with 3-D microfluidics[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2017, 26(3): 588-592.
- [63] Xu J, Li X L, Zhong Y, et al. Glass-channel molding assisted 3D printing of metallic microstructures enabled by femtosecond laser internal processing and microfluidic electroless plating[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(12): 1800372.
- [64] Shan C, Zhang C J, Liang J, et al. Femtosecond laser hybrid fabrication of a 3D microfluidic chip for PCR application[J]. Optics Express, 2020, 28(18): 25716-25722.
- [65] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [66] Bai S, Serien D, Hu A M, et al. 3D microfluidic surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) chips fabricated by all-femtosecond-laser-processing for real-time sensing of toxic substances[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(23): 1706262.
- [67] Wu D, Wang J N, Wu S Z, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(15): 2927-2932.
- [68] Guo L, Hao Y W, Li P L, et al. Improved NO₂ gas sensing properties of graphene oxide reduced by two-beam-laser interference[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 4918.
- [69] 林炳承, 秦建华. 微流控芯片实验室[J]. 色谱, 2005, 23(5): 456-463.
Lin B C, Qin J H. Laboratory on a microfluidic chip[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2005, 23(5): 456-463.
- [70] 方群. 基于顺序操作液滴阵列技术的微流控分析和筛选[C]//第十届全国生物医药色谱及相关技术学术交流会议论文集. 北京: 中国化学会, 2014: 20.
Fang Q. Microfluidic analysis and screening based on sequential droplet array technology [C]//Proceedings of the 10th National Symposium on Biomedical Chromatography and Related Technologies. Beijing: Chinese Chemical Society, 2014: 20.
- [71] Lin J M. Cell Analysis on microfluidics[M]. Cham: Springer, 2017.
- [72] Hou L K, Ren Y K, Jia Y K, et al. Continuously electrotriggered core coalescence of double-emulsion drops for microreactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12282-12289.
- [73] 曲玥阳, 邓九, 王帅, 等. 基于肾、肝和心脏芯片的药物毒性鉴定新方法[C]//中国毒理学会中药与天然药物毒理专业委员会第二次(2017年)学术交流大会论文集. 北京: 中国毒理学会, 2017: 55.
Qu Y Y, Deng J, Wang S, et al. New method for drug toxicity identification based on kidney, liver and heart chips[C]//Chinese Society of Toxicology Chinese Medicine and Natural Medicine Toxicology Committee 2nd (2017) Academic Conference. Beijing: Chinese Society of Toxicology, 2017: 55.
- [74] Fu F F, Shang L R, Chen Z Y, et al. Bioinspired living structural color hydrogels[J]. Science Robotics, 2018, 3(16): eaar8580.