

含荧光材料微三维阵列的制备及特性研究

胡雪芳¹ 何如双² 陶卫东² 董建峰^{1*}

¹宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211

²宁波大学理学院, 浙江 宁波 315211

摘要 通过将罗丹明6G掺入用光引发剂2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮和季戊四醇三丙烯酸酯混合而成的光刻胶中,基于飞秒激光双光子微加工技术制备出高为39 μm ,底面边长为20 μm ,周期为60 μm 的3×3正六棱锥微阵列。用波长为532 nm的半导体抽运激光照射样品,发现掺有罗丹明6G的微阵列样品与纯光刻胶制备的微阵列样品相比,在550 nm波长处多出一个明显的发射峰。与罗丹明6G的吸收光谱相比,可知该发射峰为微结构中掺入罗丹明6G而产生的发射峰。测试了该样品的衍射图案,由衍射光斑间距推算出来的周期与实际值相差2.3%。

关键词 衍射; 发射峰; 飞秒激光双光子微加工; 微三维阵列

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0626002

Study on the Fabrication and Properties of a Micro Three-Dimension Array Doped with Fluorescent Material

Hu Xuefang¹ He Rushuang² Tao Weidong² Dong Jianfeng¹

¹College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

²Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract Rhodamine 6G is doped into the photoresist which is made by mixing the 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholino-butyroph and Pentaerythritol triacrylate. A 3×3 micro hexagonal pyramid array is fabricated based on the technology of femtosecond two photons by using the above photoresist. The height and length at the bottom of the hexagonal pyramid are 39 μm and 20 μm , respectively, the period of the micro hexagonal pyramid array is 60 μm . When the sample is irradiated by the 532 nm green laser, compared with the sample without Rhodamine 6G, an emission peak is found around the wavelength of 550 nm. When compared with the spectrum of the Rhodamine 6G, it is found that the peak is caused by the microstructure doped with the Rhodamine 6G. The diffraction of the sample is measured, the difference of the period between the prediction from the diffraction of the sample and designed value is 2.3%.

Key words diffraction; emission peak; femtosecond two photons micro-fabrication; micro three-dimension array

OCIS codes 260.1960; 260.2510; 260.2110

1 引言

自从1997年Maruo等^[1]利用双光子聚合原理成功地对微结构进行了三维(3D)加工以后,双光子微加工技术得到了飞快的发展。美国加州理工大学Cumpstom等^[2]于1999年利用飞秒激光双光子技术在树脂上加工出3D光子晶体并在Nature上发表相关成果,使人们开始认识到双光子微加工技术的巨大潜力。2001年,日本大坂大学Kawata等^[3]又在实验室利用飞秒激光双光子激发方法加工出了微米牛,并且搭建了亚微米弹簧振子系统,使得飞秒激光双光子的微加工技术进入了一个研究应用的新时代。由于飞秒激光双光子微加工技术具有加

收稿日期: 2015-02-21; 收到修改稿日期: 2015-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(61475079)

作者简介: 胡雪芳(1991—),男,硕士研究生,主要从事光学微加工方面的研究。E-mail: xuefanghu@sina.cn

导师简介: 董建峰(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事负折射率材料和手征介质波导等方面的研究。

E-mail: dongjianfeng@nbu.edu.cn(通信联系人)

工精度高、热效应小、无掩模、灵活性高,且能真正实现3D微加工等优点而成为了国内外研究的热点,近年来在生物工程、航空航天、国防等领域得到了快速的发展和广泛的应用^[4]。同时,随着荧光材料在生物成像、荧光传感、双光子荧光显微技术、光学存储材料等技术领域的迅猛发展,使得荧光材料的靶向定位研究和应用也成为了一个重要方向^[5-7]。例如,在生物医学领域,生物成像在预防和检测各种疾病的过程中扮演着越来越重要的角色,特别是细胞成像,它不仅要求用作生物标记的荧光染料足够小,而且要能进入细胞中特定的细胞器内,这就需要荧光材料能够靶向地固定在细胞附近,使其被细胞内吞而进入细胞体内^[8]。这就使得荧光材料的靶向定位及荧光特性研究显得尤为重要。本文通过飞秒激光双光子微加工技术制备出了一系列包含有罗丹明6G荧光材料的微型正六棱锥阵列,并对其光学特性进行了研究,实现了掺杂荧光材料的双光子微加工结构,可以为荧光材料在微细加工、高密度存储、医疗和生物工程等领域的应用提供很好的参考^[9]。

2 实验原理与器件制备

2.1 双光子聚合原理

如图1所示,单光子吸收过程是指:原子在吸收一个能量为 W 的光子后,从基态跃迁到激发态,然后释放出能量为 $(W-dW)$ 的荧光。双光子吸收是指:原子在同时吸收两个能量为 $W/2$ 的光子后,从基态跃迁到激发态,然后释放出能量为 $(W-dW)$ 的荧光。正因为双光子诱导所需的能量仅为单光子诱导所需能量的一半,所以双光子技术可以采用穿透能力强的红外光代替紫外光而达到加工目的^[10]。与单光子吸收不相同的地方是:双光子吸收所释放的荧光正比于光强的平方,是一种非线性效应,单光子吸收是一种线性效应。然而发生双光子反应的几率是非常小的,只有在焦点处样品才能吸收足够的光子而发生反应,这样就有利于实现对于微小结构的精细加工^[10-11]。

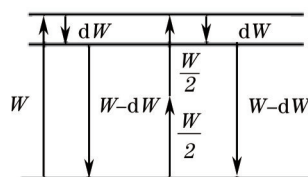


图1 单光子和双光子吸收过程图

Fig.1 Absorbing process of the single photon and two photons

飞秒激光双光子微加工是基于这样一个原理:通过高倍物镜聚焦后,原子或者分子在足够强的激光照射下,发生双光子吸收,且这个吸收只限制在焦点中心处光子流密度极高的地方,从而引起透明材料内部发生光物理反应或光化学反应。焦点以外的其他地方不发生反应,没发生反应的地方就可以用有机溶剂清洗,曝光部分留下,即为所需实体结构。通过改变焦点在样品中的位置,就可以制备出加工分辨率超越衍射极限的微结构。

2.2 飞秒激光微加工装置

本实验中所采用的飞秒激光微加工装置为Newport公司提供的uFAB微加工工作台。其工作原理如图2所示,飞秒激光(Coherent公司,Mira-900f,波长为780 nm)发出的光先经反射镜 M_1 和 M_2 反射后进入微加工台内,

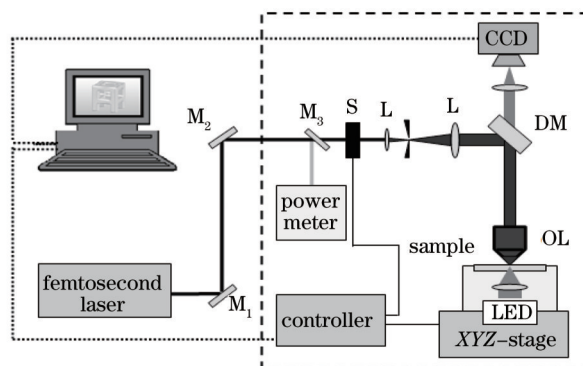


图2 飞秒激光双光子微加工原理图

Fig.2 Schematic diagram of femtosecond laser two-photon micro machining

然后经过微加工台内的透镜组将其扩束成平行光,最后再通过显微物镜将光束聚焦到样品上。其中样品被固定在3D位移台上,通过计算机控制位移台的移动即可实现激光焦点在样品中的相对移动,从而实现3D结构的加工。

2.3 微型正六棱锥阵列的制备

2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮[2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone] (Sigma-Aldrich)是一种紫外光引发剂,在紫外光的照射下吸收一定波长的能量后,能而引发单体产生聚合反应,其分子结构如图3(a)所示。而季戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate) (Sigma-Aldrich)是一种液态的不饱和酯类,分子结构如图3(b)所示,且经诱导可聚合成固态化合物。将2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮和季戊四醇三丙烯酸酯按一定的比例混合均匀,于20℃黑暗环境中静置12h以上,即制得用于飞秒激光双光子微加工技术的光刻胶。

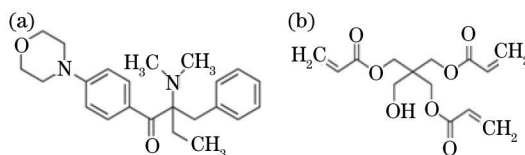


图3 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮(a)和季戊四醇三丙烯酸酯的分子结构(b)

Fig.3 Molecular structure of 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone (a) and pentaerythritol triacrylate (b)

取10mg罗丹明6G粉末充分溶解于10ml无水乙醇,制成罗丹明6G乙醇溶液。然后该溶液与上述光刻胶按1:1的体积比混合,并充分搅拌使两者混合均匀,并取少量该混合溶液滴于载玻片上。为了能在光刻胶中制备出3D结构,在载玻片两端设有170μm厚的垫片,在光刻胶上盖有载玻片,使光刻胶均匀地分散在载玻片上。利用Newport公司提供的uFAB微加工台配套控制软件设计高为39μm,底面边长为20μm,间距为60μm的微正六棱锥阵列。再利用控制软件控制3D位移台移动,将设计好的微阵列利用双光子微加工技术刻写在载玻片上表面。最后,将样品放到无水乙醇中浸泡约10min,取出晾干即得到飞秒激光双光子微加工的微正六棱锥阵列样品。图4中为制备得到的微正六棱锥阵列的扫描电子显微镜(SEM)图。可以看出正六棱锥分布均匀,大小一致,且每个正六棱锥呈封闭结构。为了使该结构更加固定,测试前先将其置于紫外光下曝光足够长时间。

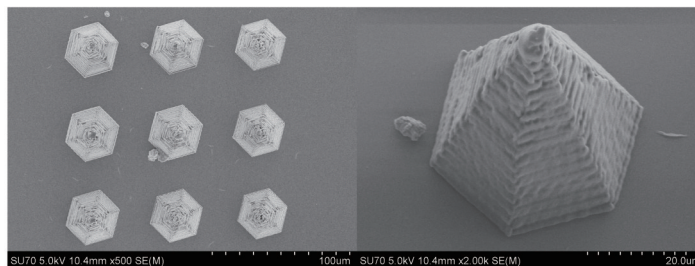


图4 微正六棱锥阵列的SEM图

Fig.4 SEM images of hexagonal pyramid array

3 测试结果与分析

采用图5中所示的实验光路对微正六棱锥阵列的光学光谱特性进行测量。用半导体抽运绿激光(上海大恒光学精密机械有限公司,DHDM-W532-100mW,波长为532nm)作为光源,垂直入射到样品上,并使光斑恰好完全覆盖微正六棱锥阵列内所有正六棱锥。为避免激光功率过大而损坏样品,故通过两个偏振片来调节透射光的强度。同时为了限制光束光斑的大小,将光束通过圆形光阑。在样品背后设置光谱仪(Ocean Optics USB4000)的光纤探头,且光谱仪与计算机连接。

微正六棱锥阵列的光谱如图6(a)所示。在图6(a)中可以明显看到在532nm波长的右侧约550nm处有一个激发光谱产生。为分析其产生原因,实验中将其与没有包裹罗丹明6G的微正六棱锥阵列的光谱进行对比,且测试了含罗丹明6G的光刻胶的光谱。没有包裹罗丹明6G的微正六棱锥阵列的光谱如图6(b)所示。

在同样强度的绿激光照射下,没有包裹罗丹明 6G 的微正六棱锥阵列的透射光谱中只显示有半导体抽运绿激光光源的波长。图 7(a) 为所制备的待飞秒激光双光子微加工的混合液被半导体抽运绿激光光源照射的光谱图,图 7(b) 为该混合液在紫外灯下曝光后被半导体抽运绿激光光源照射的光谱。在图 7 中可见,掺杂罗丹明 6G 的光刻胶在半导体抽运绿激光光源的照射下都会产生 552 nm 的发射峰,该波峰为罗丹明 6G 的特定发射峰。从以上的测试结果可以推定,掺杂罗丹明 6G 的微正六棱锥阵列能产生 552 nm 的波长是因为微正六棱锥被掺入罗丹明 6G 所致。

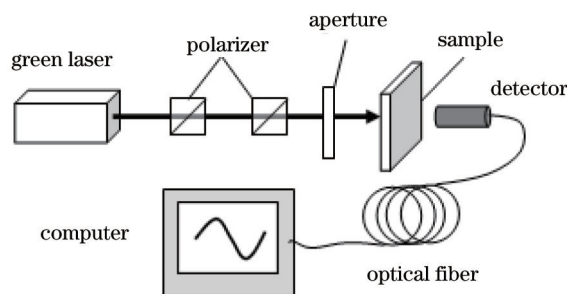


图 5 测试光路

Fig.5 Schematic diagram of experimental light path

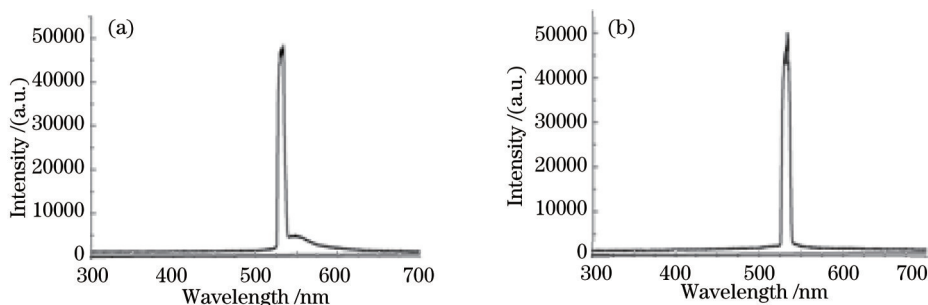


图 6 掺杂有罗丹明 6G 的微正六棱锥阵列的透射光谱(a)和纯光刻胶的微正六棱锥阵列的透射光谱(b)

Fig.6 Transmission spectrum of hexagonal pyramid doped with Rhodamine 6G(a) and transmission spectrum of hexagonal pyramid by pure photoresist(b)

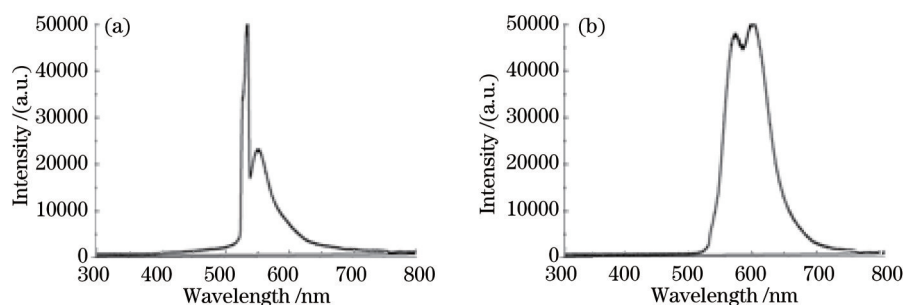


图 7 掺杂罗丹明 6G 的光刻胶曝光前后的光谱

Fig.7 Spectra of photoresist doped with Rhodamine 6G before and after being exposed

4 衍射光谱分析

根据矢量衍射理论推导的光波垂直入射时的光栅方程为^[12]:

$$\theta_{ab} = \arcsin \frac{\lambda}{N} \sqrt{\left(\frac{m}{d_x}\right)^2 + \left(\frac{n}{d_y}\right)^2}, \quad (1)$$

式中 m, n 分别为 x 方向和 y 方向的衍射级次, N 表示介质折射率, λ 表示入射光波长, d_x 为横向周期, d_y 为纵向周期, 根据本实验设计的微结构阵列可知 $d_x=d_y$, 即可知 x 方向和 y 方向的衍射条纹间距相同。取 x 方向衍射, 且反射区为空气层, 其 $N=1$, 因此(1)式可化简为:

$$d \sin \theta = m\lambda, \quad (2)$$

(2)式即为一维光栅散射公式。当取 $m=1$ 时, θ 很小, 有:

$$\sin \theta \approx \tan \theta = \frac{D}{L}, \quad (3)$$

式中 L 为样品离衍射图案所在的屏幕距离, D 为衍射光斑 0 级衍射条纹与 1 级衍射条纹之间的距离。由(2)、(3)式可以推得:

$$d = \frac{L\lambda}{D}. \quad (4)$$

图 8 为封闭微型正六棱锥阵列的 0 级和 1 级衍射图样, 从图中可以看出当衍射距离 $L=37.5$ cm 时, 衍射光斑 0 级衍射条纹与 1 级衍射条纹之间的距离 $D=3.25$ mm, 代入(4)式中可计算出实验中制备的微结构周期为 $61.4 \mu\text{m}$, 与本次实验设计的微结构周期 $60 \mu\text{m}$ 相比, 相差仅为 2.3%。由此可见, 在精度要求不高的情况下, 可以利用简单的实验室测量替代昂贵的 SEM 测量来估算微结构的周期。

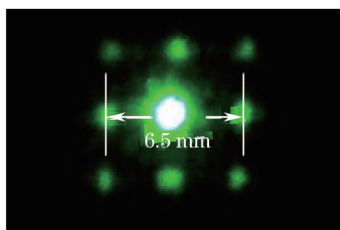


图 8 微型正六棱锥阵列衍射图样

Fig.8 Diffraction of the hexagonal pyramid

为了更加直观清晰地分析微型正六棱锥阵列的衍射光斑特性, 用 MATLAB 分析了其衍射光斑的光强分布, 并画出了微型正六棱锥阵列衍射图样的 3D 空间分布图, 如图 9 所示。图 9 中横坐标 X 和纵坐标 Y 表示平面的相对位置, Z 轴表示衍射图样在对应 XY 位置处的相对光强。在图 9 中可以看出, 该衍射光强符合衍射规律, 中心处光强最大, 两侧呈对称分布。

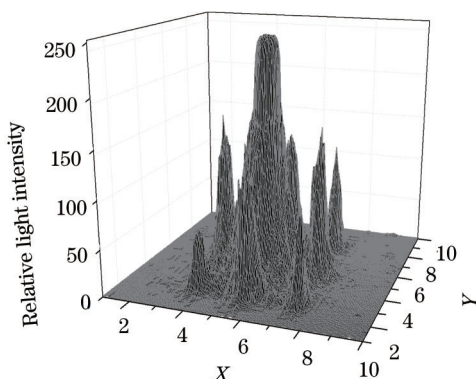


图 9 微型正六棱锥阵列衍射图样的光强分布图

Fig.9 Relative light intensity of the distribution of the hexagonal pyramid

5 结 论

将罗丹明 6G 溶于乙醇溶液, 制成饱和溶液, 并将它与光刻胶以 1:1 的体积比混合, 用飞秒激光做成一个微型正六棱锥阵列图样, 用波长为 532 nm 的绿激光照射, 结果发现, 包裹有罗丹明 6G 的样品可以激发荧光。用光谱仪对其光谱进行测试分析可知, 在波长为 550 nm 的地方有一个发射峰, 通过分析其光谱特性可知, 其发出的荧光属于黄光。关于含荧光材料的微型正六棱锥阵列的制备及特性研究, 可以为荧光材料在靶向定位、微细加工、高密度存储、医疗和生物工程等领域的应用提供很好的参考。

参 考 文 献

- 1 Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. Opt Lett.

- 1997, 22(2): 132-134.
- 2 Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, *et al.*. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication[J]. *Nature*, 1999, 398(6722): 51-54.
- 3 Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.*. Finer features for functional micro-devices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- 4 He Fei, Chen Ya. Femtosecond laser micromachining: Frontier in laser precision micromachining[J]. *Chinese J Laser*, 2007, 34(5): 595-622.
何 飞, 程 亚. 飞秒激光微加工: 激光精密加工领域的新前沿[J]. *中国激光*, 2007, 34(5): 595-622.
- 5 Zhou Qinling, Liu Liying, Xu Lei, *et al.*. Femtosecond laser induced darkening and refractive index change in K9 glass[J]. *Chinese J Lasers*, 2005, 32(1): 119-122.
周秦岭, 刘丽英, 徐 雷, 等. 飞秒激光辐照 K9 玻璃引起的暗化和折射率变化[J]. *中国激光*, 2005, 32(1): 119-122.
- 6 Dunn A K, Wallace V P, Coleno M, *et al.*. Influence of optical properties on two-photon fluorescence imaging in turbid samples[J]. *Appl Opt*, 2000, 39(7): 1194-1201.
- 7 Buehler C, Kim K H, Dong C.Y, *et al.*. Innovations in two-photon deep tissue microscopy[J]. *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE*, 1999, 18(5): 23-30.
- 8 Lymeropoulos K, Kiel A, Seefeld A, *et al.*. Fluorescent probes and delivery methods for single-molecule experiments[J]. *Chem Phys Chem*, 2010, 11(1): 43-53.
- 9 Zhou Ming, Liu Lipeng, Dai Qixun, *et al.*. Fabrication of micro-structures with two-photon absorption induced by femtosecond laser [J]. *Chinese J Lasers*, 2005, 32(10): 1342-1346.
周 明, 刘立鹏, 戴起勋, 等. 飞秒激光双光子微细结构的制备[J]. *中国激光*, 2005, 32(10): 1342-1346.
- 10 Di Jianke, Zhou Ming, Yang Haifeng, *et al.*. Manufacturing micro-biological device and scaffold research with two-photon femtosecond laser technology[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(1): 249-254.
狄建科, 周 明, 杨海峰, 等. 飞秒激光双光子制造生物微器件微支架[J]. *中国激光*, 2009, 36(1): 249-254.
- 11 Chai Lu, Hu Minglie, Fang Xiaohui, *et al.*. Advances in femtosecond laser technologies with photonic crystal fibers[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(1): 0101001.
柴 路, 胡明列, 方晓惠, 等. 光子晶体光纤飞秒激光. 技术研究进展[J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0101001.
- 12 Zhang Bin, Xu Rongxiang, Wang Peiqing, *et al.*. Study on the period length measurement of complex morphology sub-wavelength periodic-arrays based on diffraction optical method [J]. *J Optoelectronics·Laser*, 2013, 24(9): 175-1762.
张 斌, 徐荣祥, 王培卿, 等. 复杂形貌亚波长阵列的周期长度测量研究[J]. *光电子·激光*, 2013, 24(9): 1758-1762.

栏目编辑: 张浩佳