

光学学报

基于双光子直写的微纳光学器件研究进展

何敏菲¹, 朱大钊², 王洪庆², 杨振宇¹, 沈凡琪¹, 吴仍茂¹, 匡翠方^{1,2}, 刘旭^{1,2*}

¹浙江大学极端光学技术与仪器全国重点实验室, 浙江 杭州 310027;

²之江实验室, 浙江 杭州 311121

摘要 双光子直写技术凭借其高精度、任意三维结构刻写、高成本效益、材料设计高自由度等特点,已被成功应用到多种微纳光学器件的刻写中。基于双光子直写的微纳光学器件应用不断拓展,对刻写分辨率和通量都提出了更高的要求。超分辨激光纳米直写和高通量激光直写技术使得双光子直写具有 nm 级精度与 cm 级尺寸的跨尺度加工能力,进一步拓展了基于双光子直写的微纳光学器件研究领域。本文首先对双光子直写原理进行概述,介绍本课题组在利用双光子直写技术制造衍射光学器件、光纤集成器件方面的研究进展;然后,介绍本课题组在使用超分辨激光直写技术制备纳米光子器件方面的拓展研究,并展示了高精度、高通量激光直写技术在大面积刻写微纳光学器件上的技术优势。

关键词 激光直写; 双光子直写; 微纳光学器件; 纳米光刻; 高通量刻写

中图分类号 O436; TH74

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231039

1 引言

微纳光学器件是光子学与微纳科技相结合的产物^[1],是新型光电子产业的重要发展方向之一。微纳光学器件可通过结构设计有效灵活地实现光场调制,目前在许多领域中发挥着重要的作用,如光子集成芯片、光通信、光存储、传感成像、显示、固态照明、生物医学、光伏能源等^[2-3]。微纳光学器件应用的不断拓展需要微纳制造技术的发展作为技术支撑,使得理论设计结构得以转化为实际器件。为了满足不同微纳光学器件的刻写需求,器件制备需要采用多种微纳制造技术。这些技术包括激光直写^[4]、干涉光刻^[5]、掩模投影光刻^[6]、纳米压印^[7]、电子束光刻^[8]、离子束刻蚀^[9]等。干涉光刻可通过面曝光实现大面积快速刻写,但不能自由定制刻写图形,适用于光子晶体等周期性结构刻写^[5]。掩模投影光刻和纳米压印都适用于具有高分辨率特征的简单快速制造,但其制造都需要先制造模板,结构刻写灵活性较低^[7]。使用聚焦的带电粒子(离子和电子)进行刻写可以达到 10 nm 以内的精度,但电子束光刻和离子束刻蚀都需要真空环境,系统成本较高且难以刻写三维结构。基于双光子聚合的激光直写(以下简称“双光子直写”)技术凭借其亚微米级分辨率、任意三维结构刻写能力、高成本效益等特点,成为制造微纳光学器件的重要技术之一。双光子聚合具有

非线性的特性,可以将光化学转换的区域局限于激光光的聚焦中心区域^[10]。通过激光焦点与基板之间任意三维位置的相对移动实现复杂的三维结构刻写。光敏材料曝光后的区域会发生聚合,而未曝光区域能溶于显影液,并在显影过程中会被冲洗掉,由此经过曝光与显影后在基板上得到一个独立的微结构^[11]。

基于激光直写的器件主要由聚合物材料组成^[12],且材料的种类主要取决于所使用的光刻胶成分。用作光刻胶的材料可以是液体、凝胶或固体。此外,光刻胶既可以完全由有机分子组成^[13],也可以是有机-无机杂化物^[14]。聚合物种类多,可结合新型材料或活性材料实现设定功能等特点^[15]。聚合物材料设计的高自由度与双光子直写曝光的高灵活性相结合,使得基于双光子直写技术的微纳光学器件应用得到了广泛的研究^[16],并在衍射光学^[17-18]、成像光学^[19]、光纤光学^[20]、彩色光学^[21]、集成光学^[22-23]、光数据存储等领域发挥了重要作用。

基于双光子直写的微纳光学器件应用不断拓展,对双光子直写技术的性能提出了更高的要求。在刻写分辨率方面,双光子直写主要受到光学系统的衍射效应和光刻胶材料中临近效应的限制。为了进一步提升刻写分辨率,受到受激辐射损耗(STED)显微镜技术的启发,研究者们提出了基于边缘光致抑制(PPI)的超分辨直写技术,从而突破衍射效应并减弱临近效

收稿日期: 2023-05-24; 修回日期: 2023-06-28; 录用日期: 2023-06-30; 网络首发日期: 2023-07-18

基金项目: 高集成三维光子器件的超分辨并行激光加工(2021YFF0502700)、浙江省自然科学基金重大项目(LD21F050002)、之江实验室重大科研项目(2020MC0AE01)

通信作者: *liuxu@zju.edu.cn

应^[24]。使用超分辨直写技术可以将双光子直写的加工精度推进至 nm 尺度,并成功应用于光子超材料、光数据存储、生物医学等领域^[24]。在刻写通量方面,双光子直写技术主要受限于单焦点串行的刻写模式,相比于面曝光的投影光刻,其刻写通量较低,难以实现大面积的快速制造。采用多通道的并行刻写可以有效提高双光子直写的刻写通量^[25],但非周期性结构的并行刻写需要对多通道进行灵活快速独立调控,这仍然是一个重要的挑战。

浙江大学极端光学技术与仪器全国重点实验室联合之江实验室,以双光子直写技术为出发点,为实现超分辨和高通量刻写,提出了基于单色 PPI 的超分辨激光直写技术^[26]、双通道 PPI 超分辨激光直写技术^[27]和基于转镜的高速并行直写技术^[28]等双光子直写增强技术,并将这些技术应用到微纳光学器件中。本文主要介绍刘旭团队近年来围绕双光子直写技术、超分辨激光直写技术和高通量激光直写技术开展的系列微纳光

学器件应用研究,详细论述基于激光直写的微纳光学器件研究进展。

2 双光子直写器件

2.1 基于双光子聚合的激光直写技术

基于双光子聚合的激光直写系统结构如图 1 所示,其关键器件主要包括飞秒激光器、功率控制器(如声光调制器等)、振镜扫描仪、物镜、三维位移台。实现双光子聚合主要依靠飞秒激光与光刻胶材料之间的光化学反应。用于双光子直写的光刻胶材料通常包括光敏剂和单体树脂。飞秒脉冲通过双光子激发将光敏剂分子从基态(S_0)激发到激发态(S_1),如图 1 所示。分子被激发到激发态(S_1)后,可通过系间窜越(ISC)到三重态(T_1),并最终产生自由基^[29]。自由基与单体树脂发生交联聚合反应并形成固体聚合物。未形成固体聚合物的部分会溶解于显影液中,而固体聚合物会在显影过程中被保留下来。

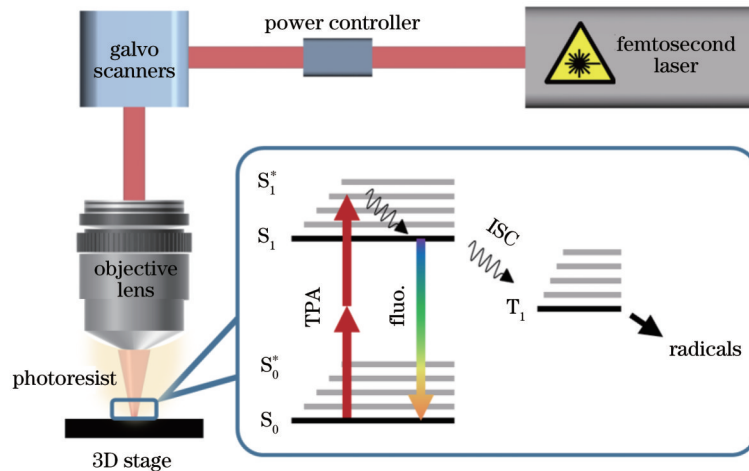


图 1 基于双光子聚合的激光直写技术原理

Fig. 1 Principle of direct laser writing (DLW) technology based on two photon polymerization

双光子直写主要使用的光刻胶材料起初与传统激光直写的相同^[15]。随着双光子直写技术的发展,为了进一步提高光敏剂的非线性吸收能力,科研工作者开发了分子结构中具有大共轭结构及电子给受体的高吸收截面双光子光敏剂,如 D- π -A、D- π -D、A- π -A 等^[30]。电子给体及电子受体的给受电子能力越强,分子的共平面性越好,分子结构的共轭性越好,共轭结构越大,越有利于提升其双光子吸收截面。

双光子直写技术与基于单光子吸收的传统激光直写技术的主要区别可归纳为:1)单光子吸收是一个线性过程,其吸收概率与激发光的强度成正比;双光子吸收是一个非线性过程,其吸收概率与激光强度的平方有关。因此,由双光子吸收引发的聚合被限制在激光焦点的中心区域内^[11],相比于传统激光直写,双光子直写具有更高精度的三维层切刻写能力^[31]。2)单光子吸收选用的激发光波长需要处于材料的吸收带内,多使

用紫外或近紫外的波段;双光子吸收的激发波长一般选择在材料吸收带的二倍波长范围内且在吸收带之外,以避免单光子吸收。3)基于单光子吸收的传统激光直写可以选用连续激光器的出射激光作为激发光,而双光子直写技术中的激发光通常需要使用飞秒激光。飞秒激光通常具有如下特点:平均光功率为 nJ 量级,峰值功率为 MW 量级,脉冲宽度约为 100 fs,以及脉冲间隔约为 10 ns。飞秒激光的高瞬时能量显著提高了双光子激发概率,而低占空比则降低了热损伤^[32-33]。双光子聚合可以刻写任意的三维结构,并且具有亚微米量级的聚合体素^[31],目前已经被广泛应用于激光直写中。

2.2 衍射光学元件

衍射光学元件(DOE)具有衍射效率高、色散性能独特、设计自由度高、体积小且厚度薄、易于多功能集成等特点^[34],已被成功应用于激光加工^[35]、全息照

明^[36]、光通信^[37]和显微成像^[38]等领域。目前,灰度投影光刻、干涉光刻、纳米压印、电子束直写、双光子直写等技术已被应用于衍射光学元件的制造中^[34]。其中双光子直写技术凭借其高精度、高刻写灵活性、低成本等优点成为衍射光学元件的重要制造技术之一^[39-41]。本课题组使用双光子直写技术在盖玻片基底上刻写了具有聚焦功能的衍射光学元件阵列,并利用差分共焦定焦技术对焦面进行高精度定位。刻写系统如图 1 所示,其中使用的激发光波长为 532 nm,脉宽为 140 fs,所使用的功率控制器为声光调制器。刻写及表征结果^[42]如图 2 所示。阵列由 8×10 个相同的衍射光学元件组成,单个元件由一系列同心圆环组成,相邻圆环的半径相差 $1 \mu\text{m}$,最大直径为 $20 \mu\text{m}$,相邻两个衍射光学元件的中心距离为 $21 \mu\text{m}$,刻写功率为 6 mW,如图 2(a)所示。衍射光学元件阵列通过振镜和压电平台组合运动的方式进行刻写,结果如图 2

(b)所示。将差分共焦定焦技术应用到双光子直写系统中,定焦精度可以达到 5 nm,定焦的重复精度达到 15 nm ^[42]。使用差分共焦定焦技术后,在整个刻写范围内都可以保持较好的刻写效果。图 2(c)为衍射光学元件的扫描电子显微镜(SEM)图像。使用 FDTD 软件对单个衍射光学元件进行建模仿真,并将波长为 520 nm 的圆偏振平行光入射到衍射光学元件阵列,在其最大光强焦点处得到的光强分布如图 2(d)所示。根据表征系统的参数对表征结果进行仿真,得到的截面轮廓如图 2(e)所示。可以看到,曲线主瓣的半峰全宽(FWHM)约为 $0.49 \mu\text{m}$,旁瓣间距约为 $1 \mu\text{m}$ 。对实际刻写的结构进行表征,得到的焦面光强分布的截面轮廓如图 2(f)所示,其 FWHM 约为 $0.47 \mu\text{m}$,且旁瓣间距也约为 $1 \mu\text{m}$ 。实际结构的表征结果与仿真结果具有高度一致性,说明双光子光刻系统可以实现很高的刻写质量。

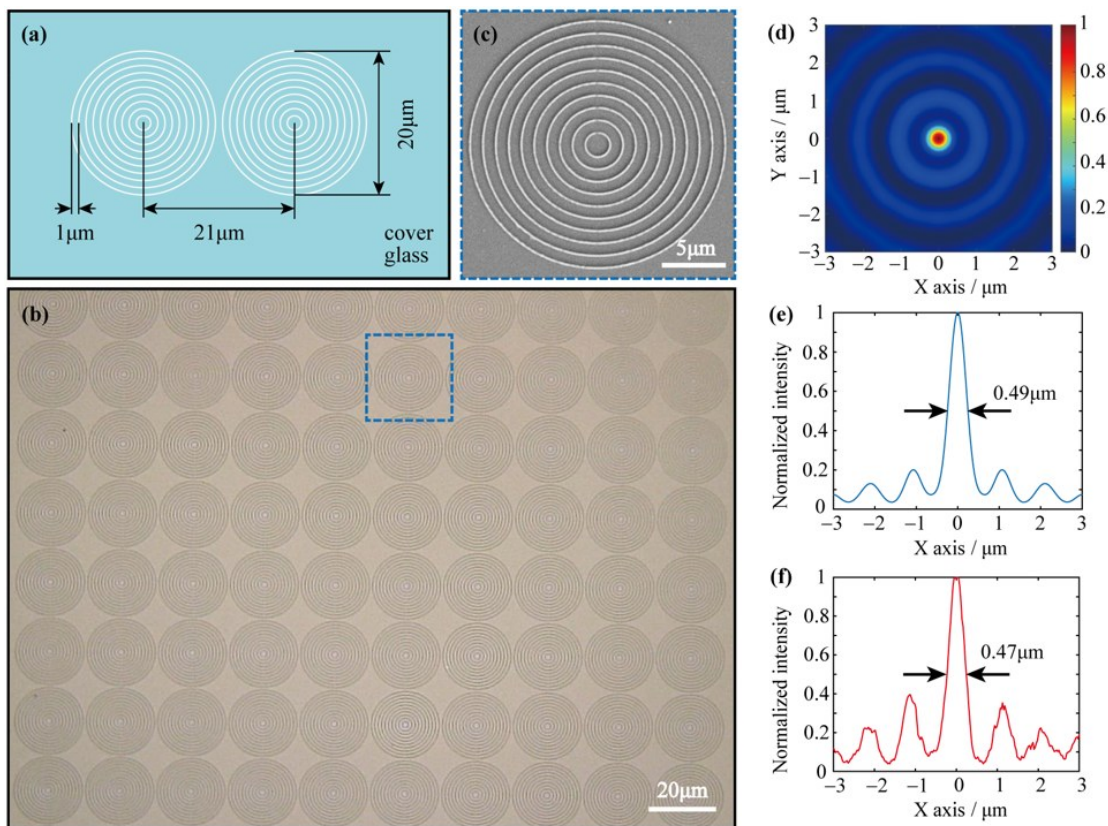


图 2 具有聚焦功能的衍射光学元件阵列刻写及表征结果^[42]。(a)刻写结构参数;(b)结构阵列刻写结果的光镜图;(c)图 2(b)中蓝色矩形虚线框内结构的 SEM 图;(d)设计结构在最大光强焦点处的归一化光强分布仿真结果;光强分布图的(e)仿真强度分布曲线和(f)实测强度分布曲线,二者的半峰全宽分别约为 $0.49 \mu\text{m}$ 和 $0.47 \mu\text{m}$

Fig. 2 Results obtained from the writing and characterization process of a DOE lens array^[42]. (a) Parameters used for writing the structure; (b) an optical microscope image of the resulting written structure array; (c) an SEM image of an individual structure in Fig. 2(b); (d) normalized light intensity distribution at the focal plane as simulated for the proposed structure; (e) simulated intensity distribution curve and (f) experimentally measured intensity distribution curve in the light intensity distribution plot, full width at half maximum for the two curves is approximately $0.49 \mu\text{m}$ and $0.47 \mu\text{m}$, respectively

透镜是成像系统的基础,传统透镜利用折射原理实现光场聚焦。因此,随着数值孔径的增大,透镜的厚度和质量也需要不断增加,以满足聚焦要求^[43]。衍射

透镜作为一种平面光学器件,可以在很薄的厚度下实现甚至超越传统光学元件的性能^[44],有着极大的应用潜力。消色差衍射透镜的孔径被划分为多个环,每一

环的高度是优化变量,评价函数则反映了消色差衍射透镜的调制效率和分辨率,通过优化算法选取每一环的最优高度,可使评价函数达到最大值^[45]。

在制造方面,消色差衍射透镜可以使用折射率较低(约 1.5)的材料,其最小特征尺寸一般在 μm 量级。双光子直写技术采用点扫和层切的方式进行刻写,无需掩模版,结构刻写方式灵活,加工效率高,非常适用于具有不规则轮廓的衍射透镜的刻写。图 3(a)展示了基于双光子直写的消色差衍射透镜,该结构的直径为 $300\ \mu\text{m}$,环宽为 $0.6\ \mu\text{m}$,最大厚度为 $2.7\ \mu\text{m}$,相邻相位阶数的最小高度差为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。3 个代表性波长 $480\ \text{nm}$ 、 $560\ \text{nm}$ 和 $640\ \text{nm}$ 对应的仿真点扩散函数如图 3(b)所示,3 个波长都聚焦在 $z=510\ \mu\text{m}$ 处,对应的

数值孔径 NA 为 0.28 。3 个波长的半峰全宽分别为 $0.933\ \mu\text{m}$ 、 $1.067\ \mu\text{m}$ 和 $1.200\ \mu\text{m}$,与衍射极限($0.5\lambda/NA$)非常接近。仿真的聚焦效率分别为 85.97% 、 73.32% 和 69.19% ,平均效率达到 76.16% 。为满足 $300\ \mu\text{m}$ 直径的透镜刻写要求,本课题组采用 $NA=1.05$ 的 $30\times$ 物镜进行刻写,以扩大光束扫描视场。使用 $10\ \text{mm/s}$ 的速度进行圆周扫描,可在 $7.3\ \text{min}$ 内完成整个结构的刻写。图 3(c)、(d)展示了剖面轮廓的结构细节,双光子直写结合光束圆周扫描和层切刻写的方法可满足消色差衍射透镜最小环宽和最小高度差的精度要求。本课题组实现的消色差衍射透镜具有可见光波段内消色差、 μm 级厚度和近衍射极限的特点,有望进一步应用于光纤内窥、显微成像等领域。

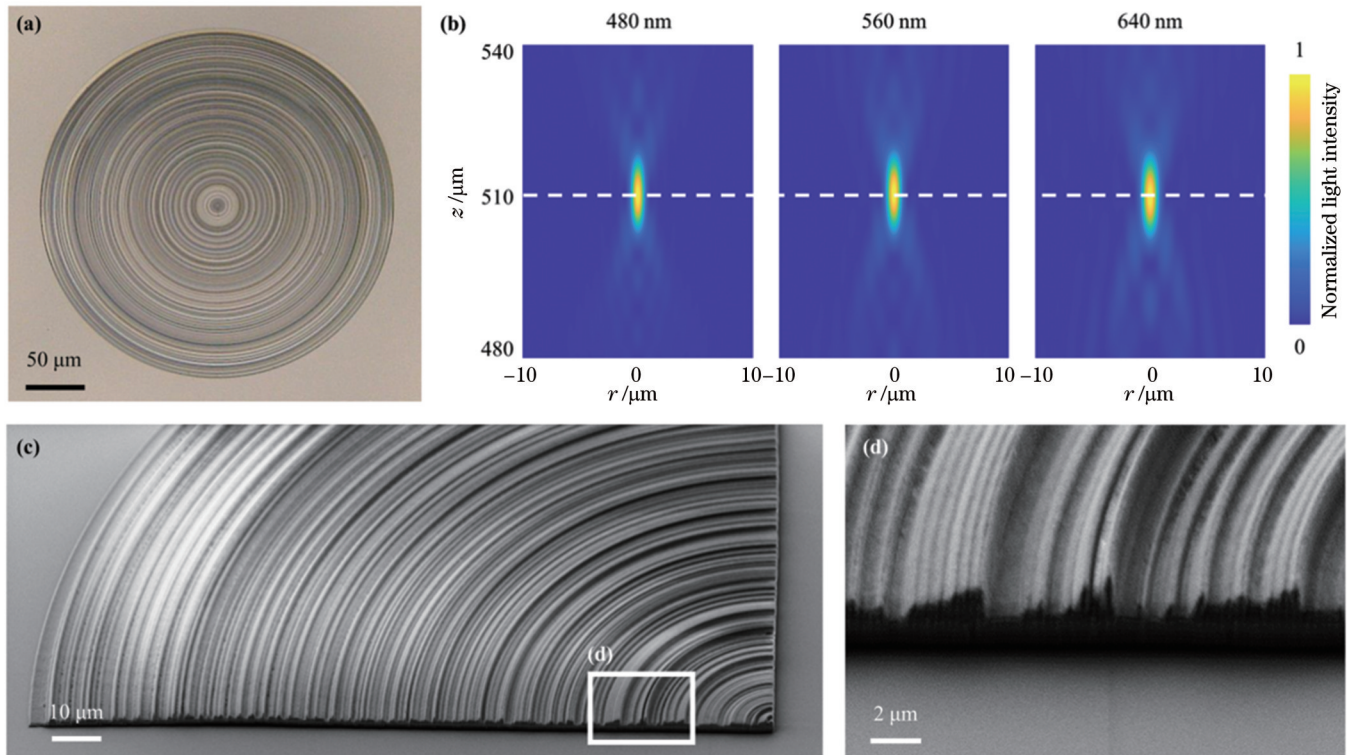


图 3 消色差衍射透镜。(a)光镜图;(b)消色差聚焦在最大光强焦点处的归一化光强分布仿真结果;(c)分块结构的 SEM 图;(d)剖面轮廓放大图

Fig. 3 Achromatic diffractive lens. (a) Optical microscopy image; (b) normalized light intensity distribution at the focal plane as simulated for the achromatic focusing; (c) SEM image of the segmented structure; (d) enlarged profile

2.3 光纤集成器件应用

光纤光学凭借其高灵活度、紧凑设计、长距离有效传播等优势,已经成为多个科学研究领域的重要技术手段,如长距离通信^[46]、生物医学成像^[47]、光纤传感^[48]等。近年来,随着光纤光学的飞速发展,多功能光纤的需求迅速增长,光纤端面集成功能性器件的研究与制造进入快速的发展阶段^[49]。基于双光子直写技术,研究者能够开发出全新的光纤集成功能性器件^[20]。双光子直写技术具有高精度和高灵活性,能够在光纤端面上或在光纤内部制造微纳结构。此外,聚合物材料可以突破光纤固有材料的限制,为光纤集成功能性器件

材料提供更多的可能性。目前,双光子直写技术在光纤集成应用中已成功制备出微透镜^[19,23]、衍射光学元件^[18,50]、超表面^[51-53]、相位板^[54-55]、微机械器件^[56]等功能性器件。本课题组目前主要针对光纤集成自由曲面透镜和涡旋相位调制器件展开研究。

在单模光纤端面打印自由曲面透镜,实现对光线出射光束的直接整形,此处自由曲面透镜的入射面为平面,并紧贴光线端面,出射面为自由曲面。首先,将来自激光器的光束耦合到光纤,采用光束质量分析仪测量出光分布,即自由曲面透镜的入射光分布。然后,将光纤出射端面作为点光源,并以该发光点为原点建

立球面坐标系^[57],并结合斯涅耳定律和能量守恒定律建立光束调控 MA 方程^[57],得到

$$\begin{cases} A_1(r_{\theta\theta}r_{\varphi\varphi} - r_{\theta\varphi}^2) + A_2r_{\varphi\varphi} + A_3r_{\theta\theta} + A_4r_{\theta\varphi} + A_5 = 0 \\ \begin{cases} t'_x = t'_x(r_\theta, r_\varphi, r, \theta, \varphi) \\ t'_y = t'_y(r_\theta, r_\varphi, r, \theta, \varphi) \end{cases} \end{cases}, \quad \partial\Omega_1 \rightarrow \partial\Omega_2 \quad (1)$$

式中: θ 和 φ 分别为球坐标系的方位角和极角; r 为光源与自由曲面上离散点的距离;系数 A_i ($i=1, 2, \dots, 5$)为 $r_\varphi, r_\theta, r, \theta$ 和 φ 的函数; Ω_1 和 Ω_2 分别为光纤出射光束

强度 $I(\theta, \varphi)$ 和目标照度 $E(t'_x, t'_y)$ 的分布区域; $\partial\Omega_1$ 和 $\partial\Omega_2$ 分别为区域 Ω_1 和 Ω_2 的边界。最后,采用牛顿迭代法求解式(1),得到自由曲面的面形分布。采用双光子直写技术将所设计的自由曲面透镜打印在光纤端面,如图 4(a)~(c)所示;将来自同一激光器的光束耦合入光纤,自由曲面透镜的出射光束分布如图 4(d)所示,可以看到,光束被整形为方形的照明光斑。在光纤端面直接打印透镜实现光束整形,可进一步推进光束整形系统的小型化,为光纤光束整形带来新的解决方案,得到更紧凑、高效的整形结构,在显微照明、内窥照明、光纤通信等领域具有良好的应用前景。

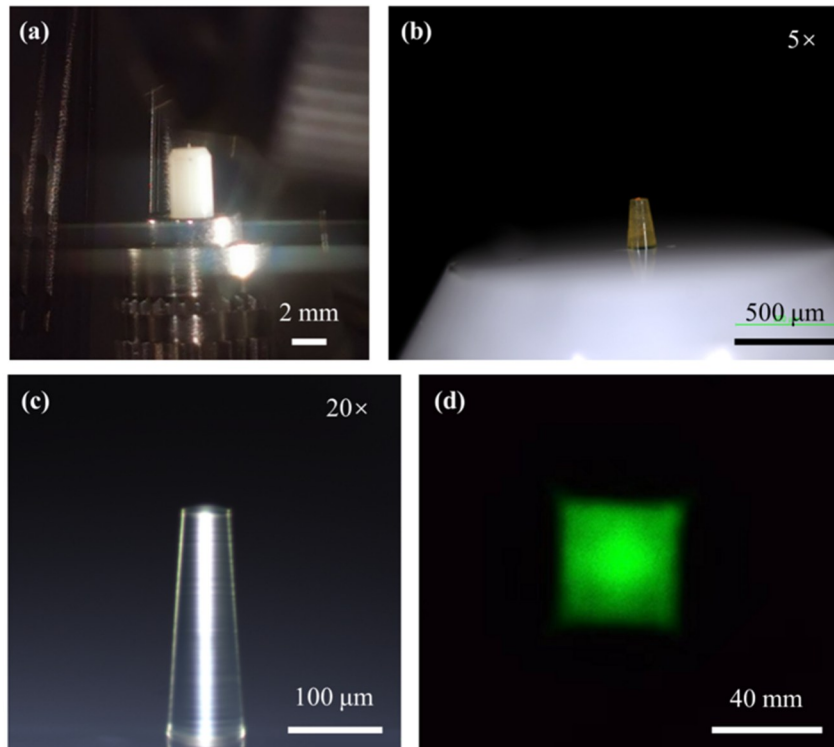


图 4 光纤端面上的自由曲面透镜结构。(a)~(c)光纤集成自由曲面透镜的光镜图;(d)光束整形的实验结果

Fig. 4 A freeform lens structure on the end face of an optical fiber. (a)~(c) Optical images of integrated freeform lens on the optical fiber; (d) experimental result of beam shaping

涡旋光束在受激辐射损耗(STED)显微成像^[58-59]、暗斑单分子定位(MINFLUX)显微成像^[60]、超分辨激光直写^[61-62]等技术中都起着重要作用。在过去的几十年中,研究者们提出了许多技术来产生涡旋光束,例如使用涡旋相位板、基于空间光调制器或数字微镜器件实现相位或振幅调制、使用超表面或基于光束干涉等^[63]。涡旋相位板是一块具有螺旋厚度的相位板,其光学厚度与方位角呈线性关系。使用涡旋相位板产生涡旋光束的一个显著特点是调制效率高,当入射光具有与涡旋相位板相同的旋向时,中心强度可接近于0。涡旋相位板凭借其高调制效率、低成本、易于集成等优点成为产生涡旋光束的常用光学器件之一。相位变化范围为 $[0, 2\pi]$ 的涡旋相位板的相位分布 φ 可表示为 $\varphi(r, \theta) = \theta$,其中 (r, θ) 表示涡旋相位板平面的极坐标。

涡旋相位板对应高度 h 可表示为

$$h(r, \theta) = \frac{\theta}{\Delta n \cdot k}, \quad (2)$$

式中: Δn 表示涡旋相位板材料与空气的折射率差; k 为入射光的波数,可由 $k=2\pi/\lambda$ 计算得到(λ 为激光波长)。由式(2)可知,涡旋相位板的高度分布主要与方位角有关,调制相位为0和 2π 时的高度差为 $\lambda/\Delta n$ 。图 5(a)和(b)展示了使用双光子直写技术刻写的涡旋相位板结构,使用的激光波长为 640 nm,相位板直径为 150 μm 。相位板离光纤端面的高度为 150 μm ,这可以利用光纤端面出射光束的传播特性扩大相位板入射光束的直径。得益于高层切精度和高刻写分辨率,涡旋相位板呈现出光滑的曲面分布。图 5(c)所示为 640 nm 波长的激光从光纤端面出射,经过该涡旋相位

板结构调制后呈现的光强分布。可以看到,出射光束经过光纤集成器件后被调制为涡旋光束,呈现出空心暗斑的强度分布。这有望进一步应用于超紧凑型的超

分辨成像系统或超分辨激光直写系统,可以显著缩小系统体积,降低系统结构复杂度。

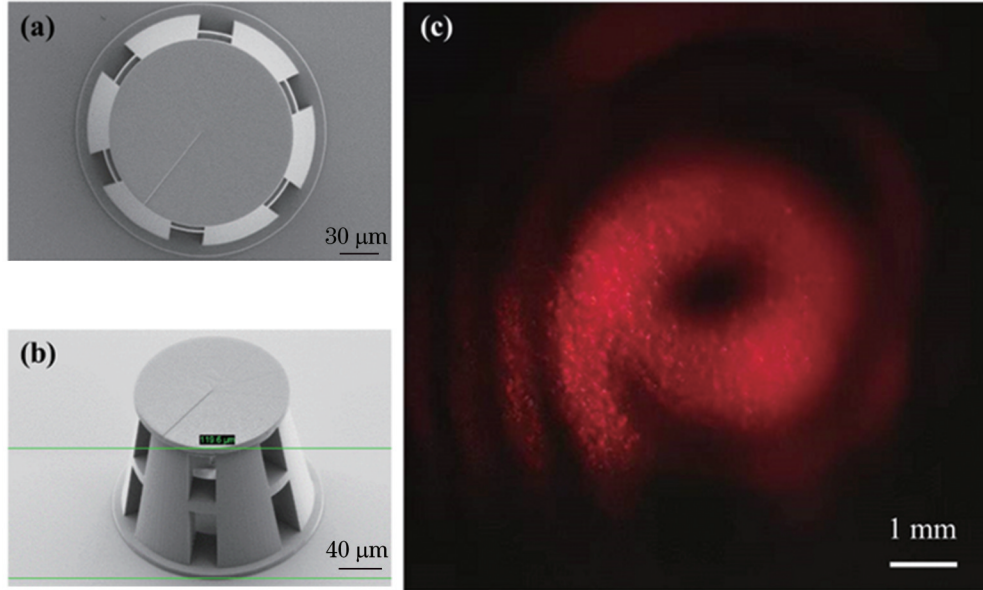


图 5 光纤端面上的涡旋相位板结构。(a)(b)光纤集成涡旋相位板结构的 SEM 图像;(c)实验中经过涡旋相位调制后的光纤出射光斑强度分布

Fig. 5 Vortex phase plate structure on the end face of an optical fiber. (a) (b) SEM images of vortex phase plate structure on the optical fiber; (c) intensity distribution of fiber output beam after vortex phase modulation in the experiment

3 超分辨激光直写器件

双光子直写技术是一种微纳加工技术,具有刻写精度高、可任意三维结构刻写、可加工材料范围广等特点。随着科技的发展和需求的增长,人们对双光子直写分辨率的要求越来越高。双光子直写技术虽然能够制造复杂的微纳结构,但其分辨率受衍射极限和光胶记忆效应的限制,无法满足研究人员在纳米光子器件加工中的要求。为了提高双光子直写技术的分辨率,研究人员开发了基于边缘光致抑制(PPI)的超分辨直写光刻技术^[61,64-65]。该技术能够有效提高分辨率,突破衍射极限,目前已经实现了亚 50 nm 的特征尺寸。超分辨直写光刻技术给生物学、电子信息、新型材料等微纳加工领域带来了新的可能性,为各种应用领域提供了更多选择。本课题组在 2022 年提出基于单色 PPI 的超分辨直写技术,特征尺寸达到 36 nm,最小线间距达到 140 nm^[26]。下面简单介绍基于单色 PPI 的超分辨直写技术(图 6)。

激发光源采用波长为 532 nm、重复频率为 80 MHz、脉宽为 140 fs 的飞秒激光器,抑制光源使用与激发光波长相同的 532 nm 连续激光器。激发光和抑制光分别通过声光调制器(AOM)实现曝光功率可调节。激发光和抑制光通过偏振分束器(PBS)进行合束后,分别被空间光调制器(SLM)的右半边和左半边区域调制为实心光斑和空心光斑。系统采用胶浸式刻

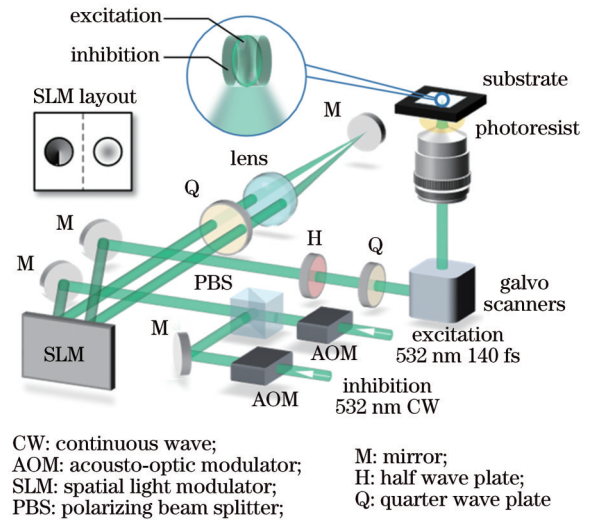


图 6 基于单色 PPI 的超分辨直写系统结构示意图
Fig. 6 Schematic of super-resolution DLW system based on single-color PPI

写,将 $NA=1.4$ 的 $100\times$ 物镜浸没在液态光刻胶中。波长为 532 nm 的飞秒激发光为实心光斑,实现双光子激发;波长为 532 nm 的连续激光为空心光斑,可以通过受激辐射损耗和三重态吸收,抑制实心光斑边缘区域的双光子聚合反应,从而提高刻写分辨率^[26]。

单色 PPI 超分辨直写技术可在亚百纳米特征尺寸的情况下实现快速三维直写,并具有低成本、单步制备

和可刻写任意三维结构等优点^[26]。本课题组将超分辨激光直写技术应用到超表面和光子晶体结构刻写,以展示该光刻技术在纳米光子器件研究和实际应用中的巨大潜力。

3.1 二维超表面

从量子力学角度看,光束携带了自旋角动量和轨道角动量。这些信息为量子信息处理和光通信等领域提供了新的信息维度。因此,检测自旋角动量和轨道角动量是一个重要的光学研究课题。其中,自旋角动量与光偏振态有关。左旋圆偏光和右旋圆偏光对应的自旋角动量值分别为+1和-1。使用超表面设计能以简单的光学设计和多功能集成等特点实现角动量的检测^[66-67]。超表面是一种超薄的光学元件,它能够在亚波长尺度上对光束的相位、振幅或偏振产生突变^[68]。超表面通常由微型各向异性的光散射器(如光学天线)阵列组成,其单元结构间距和尺寸都远小于波长^[69],这需要超高精度的制造技术。本课题组使用单色PPI直写技术制备自旋解耦超表面,并开展了相关设计与表征的研究工作^[26]。

图7(a)为所设计的自旋解耦超表面示意图。自旋态可以根据聚焦位置的坐标来区分。当使用左旋圆偏振(LCP)光束照明时,焦点的位置为 $(-x_0, y_0)$ 。当照明的偏振状态从右旋圆偏振(RCP)转变为LCP时,焦点位置变为 (x_0, y_0) ,可实现自旋态的判别和控制。自旋解耦超表面可以产生与光束自旋态相关的几何相位,其中几何相位也被称为 Pancharatnam-Berry(PB)相位^[70-71]。通过控制单个纳米棒的局部方向角 $\varphi(x, y)$ 可以引入相位变化,其值为 $2\sigma\varphi(x, y)$,其中 $\sigma=+1$ 表示LCP光入射, $\sigma=-1$ 表示RCP光入射。图7(b)展示了自旋解耦超表面对应的纳米棒旋转角度分布计算结果。图7(c)展示了使用单色PPI超分辨激光直写技术制造自旋解耦超表面的结果,该超表面的总尺寸为 $60\ \mu\text{m}\times 60\ \mu\text{m}$,整体结构刻写时长为2.5 min,这证实了利用单色PPI直写技术可以实现从仿真结构到实际器件的快速转换。图7(d)、(e)展示了超表面的形态均匀性,其中纳米棒的宽度为75 nm,长度为250 nm,周期为350 nm。

图7(f)展示了超表面器件的表征实验结果。如图7(a)所示:当LCP光入射时,光束焦点位置在 $(-5\ \mu\text{m}, 42\ \mu\text{m})$;当变为RCP光入射时,焦点则切换到 $(5\ \mu\text{m}, 42\ \mu\text{m})$ 的位置上。根据焦点位置可以分辨出旋向,实验测得的焦点位置和自旋解耦性能都与仿真结果吻合。分别提取LCP和RCP入射光的焦点强度分布曲线作进一步对比,结果如图7(g)所示,实验测得的曲线与仿真结果基本一致。综上,该超表面器件在实时光信号采集探测领域或智能设备探测上有着一定的应用潜力^[72]。

为了验证单色PPI在刻写超表面结构时的超分辨刻写能力,本课题组还对比了边缘抑制光束在开启和

关闭下的刻写结果,如图8所示。结果表明,当开启边缘抑制光束时,纳米棒的宽度可以从100 nm减小到75 nm,并可以有效地减少纳米棒之间的交联(如图8中的箭头所示),从而提高刻写精度和结构保真度。

3.2 光子晶体

三维光子晶体是一种光学微结构,由周期性排列的不同折射率介质构成,可用于禁止、限制或控制特定波长范围的光在光子晶体中传播。光子晶体阻止光传播的频率范围称为光子带隙^[73]。光子带隙是光子晶体的核心特征,它的频率落在带隙中的光入射到光子晶体时,将被强烈反射,几乎无法穿过光子晶体。光子带隙的存在,使得光子晶体具有结构色。基于光子晶体的结构着色具有不褪色、对环境污染小等优点^[21],这在色彩以及相关行业有着较大的应用潜力。

三维刻写方法在光子晶体的研究和实际应用中起着重要的作用,是光子晶体研究和实际应用的重要基础。其中传统激光直写技术无需掩模,可以直接进行三维刻写,是三维光子晶体的一项重要制造技术。激光直写的光子晶体晶格常数通常在 μm 尺度,并在红外光谱区域工作。为了将这些光子晶体的应用波段扩展到可见光谱范围(380~780 nm),光子晶体的晶格常数必须相应地减小。将电子束刻写与沉积、刻蚀等工艺相结合,可以制备出晶格常数为250 nm、宽度为75 nm的柴堆型光子晶体,并将其成功应用到近紫外和可见光波段^[74]。但是这种制造方式需要逐层多步曝光,循环单层制造工艺,制造步骤较多,相应的制造时间较长,成本也更高。使用单色PPI光刻技术可以实现单步制造,极大地简化制造步骤,同时也能满足亚百纳米的特征尺寸。

柴堆型光子晶体三维空间中都是周期性密集光栅,这使得该结构是评估三维刻写能力的重要标准^[75]。图9(b)展示了横向周期为 $a=250\ \text{nm}$ 的柴堆型光子晶体刻写结果。刻写时使用的激发功率为4.9 mW,抑制功率为5 mW,线扫描速度为1 mm/s。柴堆型光子晶体共有6层光栅结构,整体尺寸为 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}$,总刻写时间为10 s。沿 z 方向的逐层扫描由纳米位移台控制,在 xoy 平面上的光栅扫描则通过振镜扫描实现。图9(c)展示了柴堆型光子晶体的光栅交错型结构,其中横向特征尺寸为58 nm。如图9(d)所示,在非偏振白光的照明下,紫色的结构色清楚地展示了柴堆型光子晶体的质量分布均匀性。

表1展示了由多项刻写技术制造的柴堆型光子晶体的性能。目前主要涉及的刻写技术有干涉光刻^[76]、电子束刻写^[74]、双光子直写^[77-79]等技术和分辨率增强的双光子直写技术如双色PPI直写^[80-81]、双步吸收直写^[75]、结合热收缩后处理^[21]等。通过对比不同技术刻写的柴堆型光子晶体,可以发现利用单色PPI直写技术可以达到与电子束刻写相同的晶格周期(250 nm),同时特征宽度也达到了58 nm的超高精度。可见,单

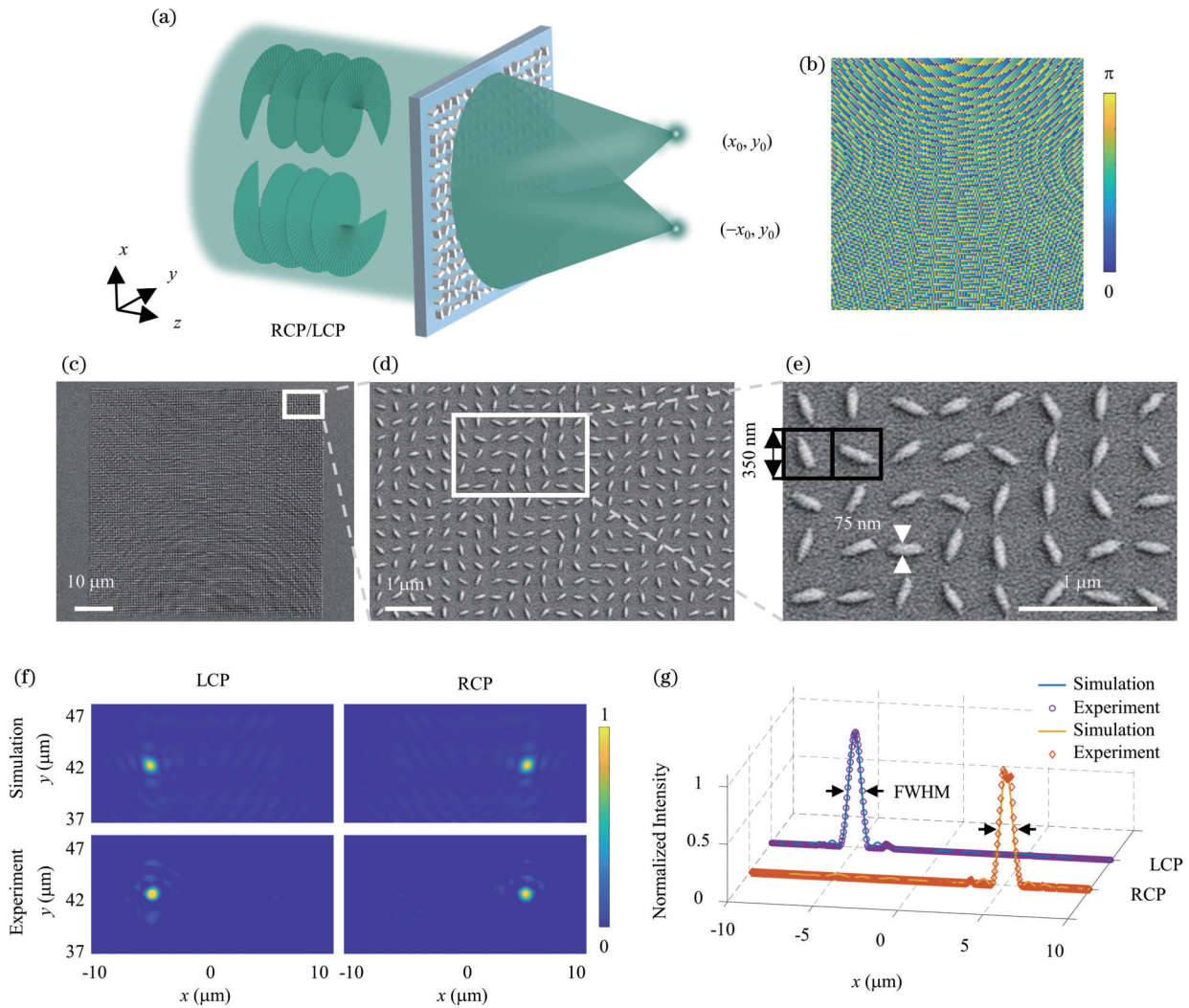


图 7 自旋解耦超表面的设计、制造和表征^[26]。(a)自旋解耦超表面的示意图,不同的自旋态光束被转换成两个分离的焦点;(b)目标自旋解耦超表面的纳米棒方向轮廓;(c)~(e)用单色PPI制造的自旋解耦超表面的SEM图像,以及结构细节图;(f)LCP和RCP入射光在仿真和实验测量下的聚焦情况;(g)LCP和RCP入射光在仿真和实验测量下的强度分布曲线

Fig. 7 Design, fabrication, and characterization of spin-decoupled metasurface^[26]. (a) Schematic of spin-decoupled metasurface, and different spins are transformed into two separated foci; (b) nanorod orientation profile of the spin-decoupled metasurface; (c)–(e) SEM images of the metasurface fabricated by single-color PPI, with magnified views; (f) simulated and measured focusing patterns for LCP and RCP incident light; (g) simulated and measured intensity profiles for LCP and RCP incident light

色PPI直写技术有望应用于光子集成器件或光芯片的制造中。

4 高通量激光直写器件

传统的飞秒激光双光子聚合主要通过点的扫描方式进行加工,加工一个复杂的结构通常需要花费几小时甚至更长的时间;双光子直写的刻写通量较低,仅能勉强满足现象级研究的需求,难以实现大面积或批量化刻写。可见,提高直写效率和刻写通量对批量制备大面积高质量微纳结构器件至关重要。

优化扫描模式可有效提升单通道直写效率,如使用转镜、共振镜或声光偏转器等高速扫描仪。但受制于串行的加工方法,加工效率的提高相对有限。为了突破串行的刻写方式,使用多焦点阵列实现并行直写,

可以成倍地提升刻写通量^[82]。目前,研究者们提出通过生成多焦点的方法来实现并行双光子直写,从而提高刻写效率,如使用衍射光学器件^[83]、微透镜阵列^[84-85]、空间光调制器^[86](SLM)、数字微镜器件^[87](DMD)等。其中,使用SLM或DMD的动态调控方式可以通过刷新全息图的方式实现多焦点独立调控,具有更灵活的控制方式,可以刻写非周期性结构。然而,这种多焦点并行直写技术的刻写速度仍受限于全息图的刷新速率,难以进一步提高刻写速度。本课题组提出并实现了双通道和六通道的双光子直写系统^[27-28],可以实现多通道的独立快速灵活调控,最高刻写速度达到46.62 m/s。此外,基于高通量的双光子直写系统实现了多种微纳光学器件的刻写,展示出高通量高分辨率直写能力及其在微纳光学领域的巨大应用

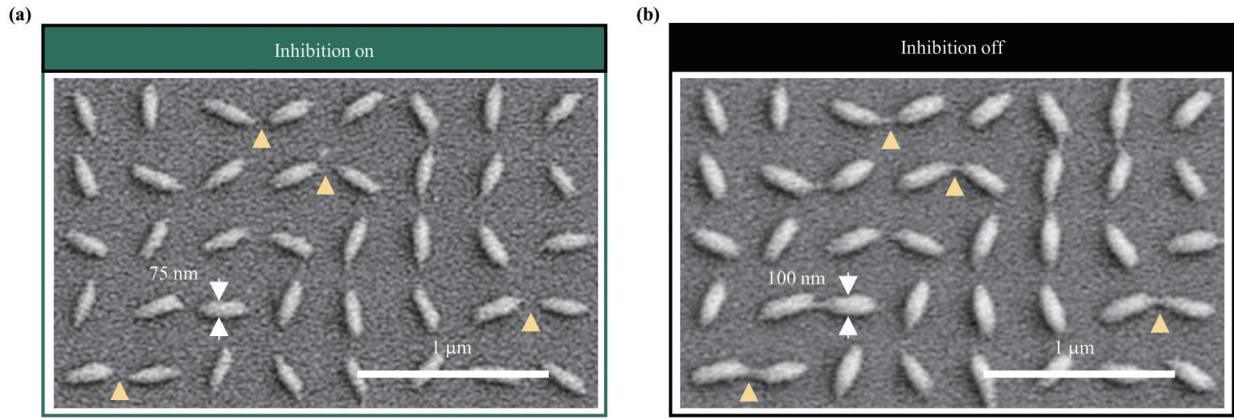


图 8 自旋解耦超表面在开启和关闭边缘抑制光束情况下的直写结果对比^[26]。(a)开启边缘抑制光束;(b)关闭边缘抑制光束
Fig. 8 Comparison of the metasurfaces with the inhibition beam on and with the inhibition beam off^[26]. (a) With inhibition beam on;
(b) with the inhibition beam off

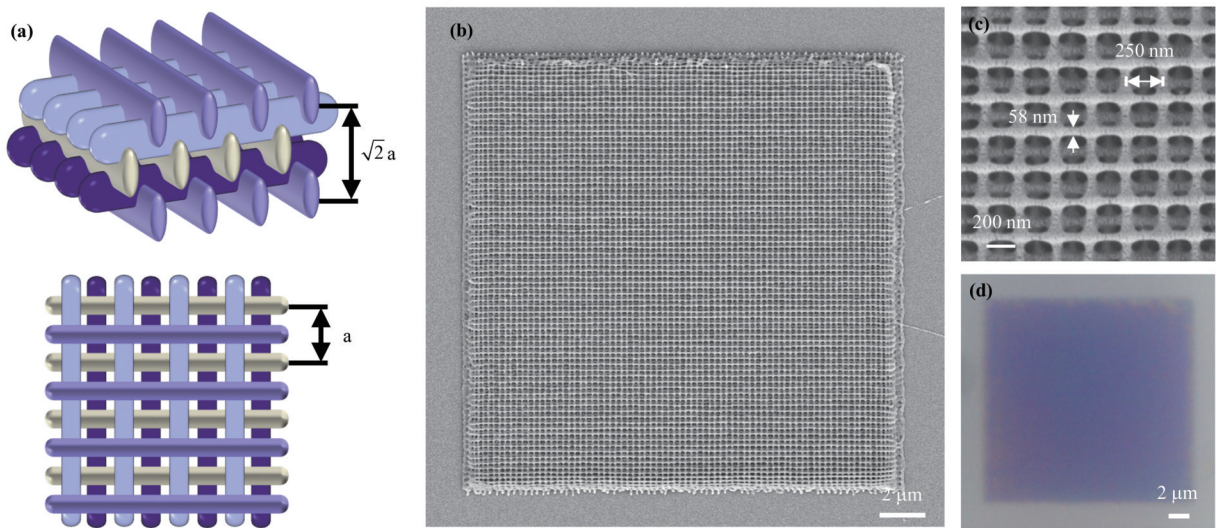


图 9 使用单色 PPI 超分辨直写技术制造 3D 亚波长周期的光子晶体^[26]。(a)3D 柴堆型光子晶体结构示意图,其横向周期为 a ,轴向周期为 $\sqrt{2} a$; (b)(c)由单色 PPI 超分辨直写技术制造的光子晶体结构 SEM 图像,其特征尺寸为 58 nm,横向周期为 $a=250$ nm; (d)柴堆型光子晶体在白光照明下的光镜图

Fig. 9 3D subwavelength structured photonic crystals fabricated by single-color PPI super-resolution DLW lithography^[26].
(a) Schematic of 3D woodpile photonic crystal structure with a lateral period of a and an axial period of $\sqrt{2} a$; (b) (c) SEM images of the photonic crystal structure fabricated by single-color PPI super-resolution DLW technique with a feature size of 58 nm and lateral period of $a=250$ nm; (d) optical microscope image of woodpile photonic crystal under white light illumination

潜力。

4.1 双通道直写器件

针对单通道系统的打印通量较低的问题,同时为了改善当前多焦点的并行系统难以制造非周期性结构的不足,提升多点并行系统对非周期结构的适应性,进而提升 PPI 光刻技术的普适性,本课题组提出并搭建了一套双通道并行 PPI 激光直写系统,该系统结构如图 10(a)所示。其中激发光使用波长为 780 nm 的飞秒激光(激光器型号为 Chameleon Vision II,由 Coherent 公司生产),抑制光使用波长为 532 nm 的连续激光(激光器型号为 Opus 532-5W,由 Laser Quantum 公司生产)。该系统可以获得超衍射极限的特征尺寸并将单

通道系统的刻写效率提升 1 倍。为方便叙述,本文将两个通道命名为通道 1 和通道 2,即图 10(b)的 Channel 1 和 Channel 2。每个通道都包含不同波长的两束光:一束光用来形成可激发光刻胶聚合效应的实心光斑,该光束为激发光(excitation beam);另一束光用来形成可产生 PPI 效应的空心光斑,该光束为抑制光(inhibition beam)。这套系统的一个重要优势在于两个通道的开关是通过 4 个 AOM 分别独立控制的,两个通道可以同时刻写不同的结构。相较于统一控制通道开关的并行系统,该系统的刻写灵活性更高,刻写结构更加多样化。两个焦斑的距离在一定范围内可以连续任意调控,以适应不同的结构特征。此外,本课题组

表 1 柴堆型光子晶体的刻写方式和刻写尺寸对比

Table 1 Comparison of fabrication methods and printed size of woodpile photonic crystals

Lateral period a /nm	Width w /nm	Fabrication method	Ref.
1500	750	Interference lithography	[76]
1000	296	Two-photon DLW	[78]
650	190	Two-photon DLW	[79]
476	171	Two-photon DLW	[77]
310	103	Two-color PPI-DLW	[81]
300	110	Two step absorption DLW	[75]
280	98	DLW+heat-shrinking method	[21]
275	—	Two-color PPI-DLW	[80]
250	75	E-beam lithography+deposition+etching	[74]
250	58	Single-color PPI-DLW	[26](our work)

利用基于PPI的超分辨直写技术制造出 40 nm 的二维特征尺寸和亚 20 nm 线宽的悬浮线^[27]。

本课题组利用双通道的PPI直写系统刻写了两个微透镜阵列模型,结果如图 10(c)、(d)所示。第一个微透镜阵列包含 12×12 个微透镜[图 10(c)],单光斑的能量为 15 mW,扫描速度为 10 mm/s,每个微透镜的直径为 18 μm。使用 100×物镜进行刻写,两个激发光焦点的距离设置为 20 μm。在这个阵列中,每 4×4 个透镜由双通道在单个视场下打印,双通道刻写的区域分别由图 10(c)中红色和蓝色矩形标注。使用 x - y 位

移平台进行视场拼接,刻写了 8 个相同的阵列,得到 12×12 个微透镜。图 10(d)为一个 4×4 的微透镜阵列,采用 40×的物镜来扩大单个写场范围,两个光斑的距离被调整到 50 μm,单个透镜的直径为 47 μm,扫描速度提升至 50 mm/s,单个光斑的功率为 30.4 mW。图 10(e)展示了使用双通道直写的光子引线键合结构^[27]。光子引线键合结构利用三维(3D)双光子光刻技术可以在不同芯片上形成单模连接^[88-89]。光子引线键合的形状可以根据芯片的位置进行调整,无需进行器件间的安装对准,避免由安装误差导致的耦合效率降低。该

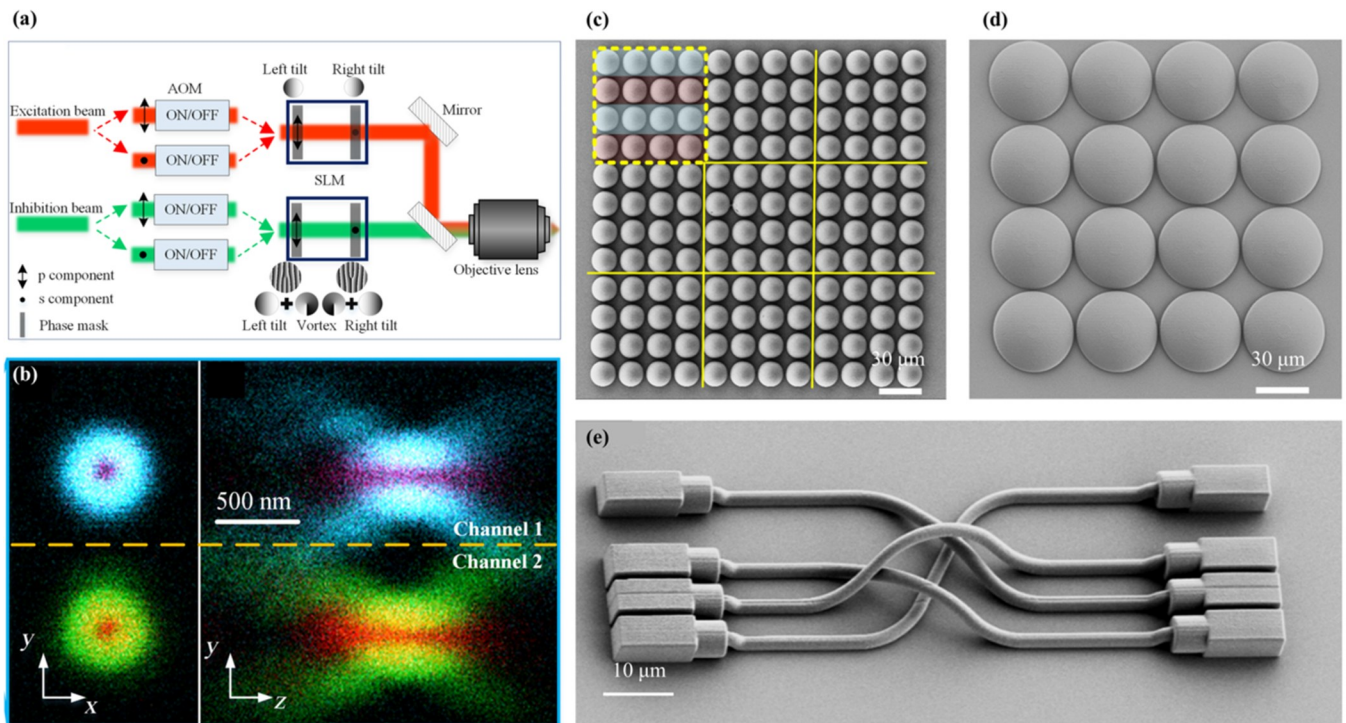


图 10 双通道 PPI 激光直写系统与器件应用^[27]。(a) 双通道 PPI 激光直写系统的示意图; (b) x - y 平面与 y - z 平面的焦点强度分布, 通过 532 nm 的双焦点和 780 nm 的双焦点实现双通道 PPI 激光直写; (c) 双焦点相距 18 μm 时刻写的微透镜阵列; (d) 双焦点相距 50 μm 时刻写的微透镜阵列; (e) 光子引线键合结构

Fig. 10 System and applications of parallel peripheral-photoinhibition lithography (P³L)^[27]. (a) Schematic of P³L system; (b) focal spot intensity distribution on x - y and y - z planes, dual-channel PPI direct writing achieved through 532 nm dual-beams and 780 nm dual-beams; microlens arrays with dual-focal distances of (c) 18 μm and (d) 50 μm; (e) photonic wire bonds

技术使得光子多芯片模块能够结合不同光学集成平台的优势。双通道 PPI 直写系统可以独立调控双焦斑的开关和强度,因此不需要考虑目标结构的周期性,可以实现图 10(e)所示的复杂 3D 结构的刻写^[27]。

4.2 高速大面积直写器件

双通道并行 PPI 激光直写系统可将单通道系统的刻写效率提升 1 倍,但整体的刻写速度仍然在 mm/s 量级。为了进一步提高刻写通量,实现 m/s 量级的扫描速度,本课题组提出了基于无惯性扫描器件的六通道并行双光子刻写系统^[28]。利用 SLM 相位调制产生多光束,并通过多通道声光调制器(AOMC)实现多通道的独立调控,成功地将传统单光束扫描速度提升了 6 倍,同时获得了 MHz 级的调制频率。使用无惯性扫描器件多面体扫描镜(又称“转镜”)可以突破惯性扫描器件(如振镜)引起的速度限制,实验测量得到单光束最高直线刻写速度达到 7.77 m/s,六通道并行刻写时的等效速度可达 46.62 m/s,最小线宽达到 150 nm^[28]。物镜的单个扫描视场有限,为了实现 mm 级的大面积刻写,本课题组提出了转镜与位移台相结合的扫描拼接刻写方式,在并行条件下实现转镜与位移台的同步运动刻写,

解决了多通道之间的相互干扰问题,充分发挥了并行刻写的优越性,大幅提升了刻写速度。为了在高速刻写下实现高精度对准,在整个刻写过程中,位移台始终处于匀速运动状态,相较于每次拼接需要位移台减速停止再加速的传统方法,转镜与位移台相结合的扫描拼接刻写方式实现了更高精度拼接。

在光刻胶研究上,为了实现 m/s 级扫描体系下的高速聚合动力学响应,本课题组提出了多种高灵敏双光子光刻胶。本课题组对液态双光子光敏剂/枝链烷烃柔性侧链进行改性,将刚性共轭双光子光敏剂液态化,获得的衍生光刻胶具有较高的灵敏度,可实现对 m/s 级直写速度的高速响应^[14]。此外,本课题组提出新型固态双光子光刻胶用于大面积刻写,通过引入金属氧化物纳米团簇及有机高分子体系成膜树脂,并将双光子光刻胶固态化,成膜树脂通过额外飞秒吸收或分子间弱键作用来提升光刻胶的灵敏度,实现高速响应。

表 2 对比了目前用于快速双光子直写的多种扫描机制,包括检流式振镜、DMD、共振振镜,以及本课题组使用的转镜。对比发现,本课题组在实现高通量刻写的同时保持了百纳米级的高精度。

表 2 多种扫描机制下双光子直写的刻写速度、特征尺寸、通道数对比

Table 2 Comparison of printing speed, feature size, and number of channels for two-photon direct writing under various scanning mechanisms

Printing speed / (mm·s ⁻¹)	Minimum feature size / μm	Number of channels	Scanning mechanism	Ref.
400	0.5	9	Galvo mirror	[90]
0.1	0.12	9	Galvo mirror	[91]
5	0.5	4	Digital micromirror device	[87]
8200	1	1	Resonant-galvo mirror	[92]
7770	0.15	6	Polygon laser scanner	[28](our work)

基于转镜的高速扫描、多通道高频调制、高速高精度拼接及高灵敏度光刻胶^[14,28],本课题将高速并行激光直写技术应用于 mm 量级尺寸的三维微纳器件,实现了大面积结构的快速刻写,加工结果如图 11 所示。图 11(a)所示为 25 mm×25 mm 的光栅结构,光栅周期为 1 μm ,光栅色散均匀性良好。光栅刻写采用 50 nm 的采样间距,刻写通量最高可达 17.7 mm²/min,在 35 min 左右可以完成图 11(a)所示的 25 mm×25 mm 光栅结构的刻写。图 11(b)的 SEM 图像也展示了光栅线条的均匀性良好。

高速并行激光直写系统可独立调控多个通道,具有高刻写灵活性,不仅可以刻写周期性结构(如光栅等),还适用于任意的非周期性结构刻写,如图 11(c)、(d)所示。图 11(c)为江实验室的标志性建筑与标语,整体尺寸为 14.8 mm×6.6 mm。通过层切三维模型逐层刻写三维结构,可以刻写出图 11(d)所示的非涅耳透镜结构,直径为 15 mm,达到了 cm 量级的尺寸。

5 结束语

双光子直写技术具有 $\lambda/20$ 超分辨率、高精度与高灵活性的复杂 3D 结构刻写能力,在微纳光学器件制造中发挥着重要作用。本课题组将双光子直写技术应用于衍射光学元件、光纤集成器件等器件的刻写中,这些器件在通信、传感和成像等领域都有着良好的应用前景。为进一步提升双光子直写技术的分辨率,本课题组提出了单色 PPI 超分辨激光直写技术,将双光子激光直写的加工尺度拓展到 nm 量级。超分辨激光直写技术能够将刻写特征尺寸压缩至亚百纳米量级,在超表面、光子晶体等纳米光子器件中展现出高分辨率、高保真度、高灵活性的刻写性能。在刻写通量方面,本课题组提出了双通道 PPI 超分辨激光直写、六通道以及 24 通道高速并行激光直写技术。高通量刻写技术极大地提高了刻写效率,缩短了制造时间,其刻写结构的面积可覆盖 μm^2 量级到 cm^2 量级,不仅满足微透镜、大面积光栅等周期性结构的刻写需求,还可以刻写任意

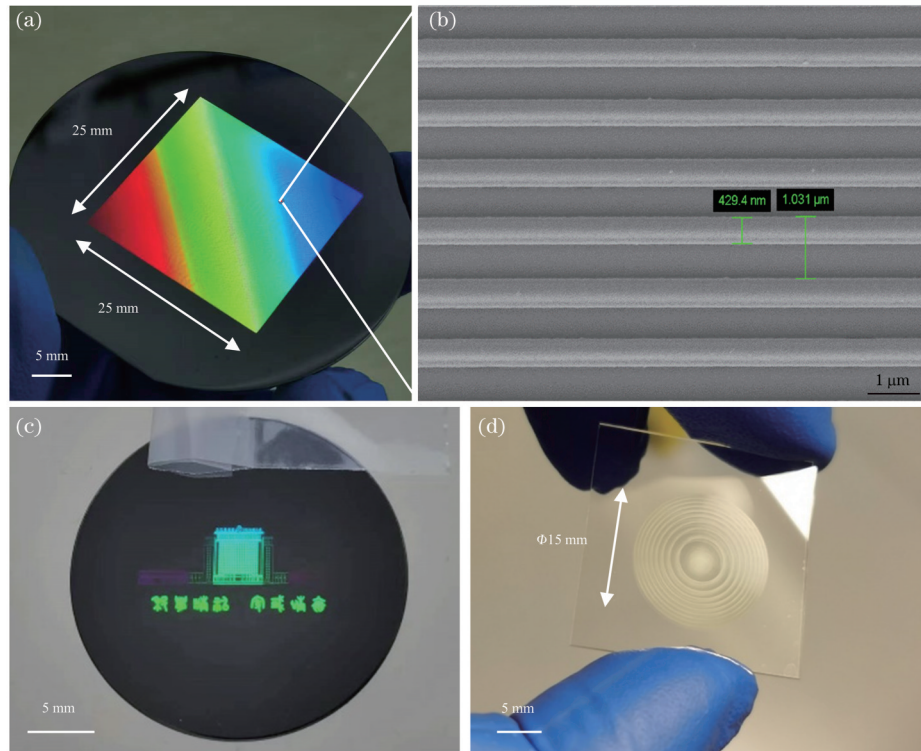


图 11 多通道高速直写的大尺寸结构。(a) 25 mm×25 mm 的光栅结构;(b)光栅结构的 SEM 图像;(c)之江实验室标志性建筑及“科学精神 家国情怀”标语;(d)直径为 15 mm 的菲涅耳透镜

Fig. 11 Large-scale structures fabricated by multi-channel high-speed DLW. (a) Grating structure of 25 mm×25 mm; (b) SEM image of the grating structure; (c) iconic building of Zhejiang Lab and the slogan "Dedication to Science and National Prosperity"; (d) Fresnel lens with a diameter of 15 mm

复杂三维结构。研究表明,本课题组提出与发展的技术具有 nm 级精度与 cm 级尺寸的跨尺度加工能力,目前已成功应用于多种微纳光学器件制备中。本文提到的多种技术仍然存在一定的局限性:在器件材料上,目前使用的均为聚合物材料,材料较为单一,之后可以通过掺杂实现更多功能,或与沉积、刻蚀等工艺相结合,进一步拓展器件的材料,实现更丰富的光学性能;在刻写技术上,实现更高精度和更高通量仍然面临着巨大的挑战,我们仍在不断探索新的技术和方法,以更好地满足微纳光学器件制造的需求。相信在不远的将来,激光直写及其增强技术将继续发挥重要作用,推动微纳光学器件制造领域的发展。

参 考 文 献

- [1] Meyrueis P, Sakoda K, van de Voorde M H. Micro- and nanophotonic technologies[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.
- [2] Wang Y, Yang J, Wang Z W, et al. The development and progression of micro-nano optics[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 916553.
- [3] Cheben P, Halir R, Schmid J H, et al. Subwavelength integrated photonics[J]. *Nature*, 2018, 560(7720): 565-572.
- [4] Anscombe N. Direct laser writing[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(1): 22-23.
- [5] Lu C, Lipson R H. Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(4): 568-580.
- [6] Ito T, Okazaki S. Pushing the limits of lithography[J]. *Nature*, 2000, 406(6799): 1027-1031.
- [7] Guo L J. Nanoimprint lithography: methods and material requirements[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(4): 495-513.
- [8] Vieu C, Carcenac F, Pépin A, et al. Electron beam lithography: resolution limits and applications[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 164(1/2/3/4): 111-117.
- [9] Melngailis J. Focused ion beam lithography[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 1993, 80/81: 1271-1280.
- [10] LaFratta C N, Fourkas J T, Baldacchini T, et al. Multiphoton fabrication[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(33): 6238-6258.
- [11] Fourkas J T. Fundamentals of two-photon fabrication[M]// Baldacchini T. Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization. Amsterdam: Elsevier, 2020: 57-76.
- [12] Jia B H, Li J F, Gu M. Two-photon polymerization for three-dimensional photonic devices in polymers and nanocomposites [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2007, 60(7): 484.
- [13] Cao C, Qiu Y W, Guan L L, et al. Dip-in photoresist for photoinhibited two-photon lithography to realize high-precision direct laser writing on wafer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 31332-31342.
- [14] Cao C, Liu J T, Xia X M, et al. Click chemistry assisted organic-inorganic hybrid photoresist for ultra-fast two-photon lithography[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 51: 102658.
- [15] Wang H, Zhang W, Ladika D, et al. Two-photon polymerization lithography for optics and photonics: fundamentals, materials, technologies, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2214211.
- [16] Varapnickas S, Žukauskas A, Brasselet E, et al. 3D

- microoptics via ultrafast laser writing: miniaturization, integration, and multifunctionalities[M]//Baldacchini T. Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization. Amsterdam: Elsevier, 2020: 445-474.
- [17] Malinauskas M, Žukauskas A, Belazaras K, et al. Laser fabrication of various polymer microoptical components[J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2012, 58(2): 20501.
- [18] Asadollahbaik A, Thiele S, Weber K, et al. Highly efficient dual-fiber optical trapping with 3D printed diffractive Fresnel lenses[J]. ACS Photonics, 2020, 7(1): 88-97.
- [19] Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, et al. Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives[J]. Nature Photonics, 2016, 10(8): 554-560.
- [20] Xiong C, Liao C R, Li Z Y, et al. Optical fiber integrated functional micro-/nanosstructure induced by two-photon polymerization[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 586496.
- [21] Liu Y J, Wang H, Ho J, et al. Structural color three-dimensional printing by shrinking photonic crystals[J]. Nature Communications, 2019, 10: 4340.
- [22] Schumann M, Bückmann T, Gruhler N, et al. Hybrid 2D-3D optical devices for integrated optics by direct laser writing[J]. Light: Science & Applications, 2014, 3(6): e175.
- [23] Dietrich P I, Blaicher M, Reuter I, et al. *In situ* 3D nanoprinting of free-form coupling elements for hybrid photonic integration[J]. Nature Photonics, 2018, 12(4): 241-247.
- [24] He M F, Zhang Z M, Cao C, et al. 3D sub-diffraction printing by multicolor photoinhibition lithography: from optics to chemistry[J]. Laser & Photonics Reviews, 2022, 16(2): 2100229.
- [25] 杨顺华, 丁晨良, 朱大钊, 等. 基于飞秒激光的高速双光子刻写技术[J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220133.
Yang S H, Ding C L, Zhu D Z, et al. High-speed two-photon lithography based on femtosecond laser[J]. Opto-Electronic Engineering, 2023, 50(3): 220133.
- [26] He M F, Zhang Z M, Cao C, et al. Single-color peripheral photoinhibition lithography of nanophotonic structures[J]. Photonix, 2022, 3(1): 1-14.
- [27] Zhu D Z, Xu L, Ding C L, et al. Direct laser writing breaking diffraction barrier based on two-focus parallel peripheral-photoinhibition lithography[J]. Advanced Photonics, 2022, 4(6): 066002.
- [28] 王洪庆, 温积森, 杨臻森, 等. 高速并行双光子激光直写光刻系统[J]. 中国激光, 2022, 49(22): 2202009.
Wang H Q, Wen J S, Yang Z Y, et al. High-speed parallel two-photon laser direct writing lithography system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(22): 2202009.
- [29] Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(4): 605-665.
- [30] 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.
- [31] Kiefer P, Hahn V, Nardi M, et al. Sensitive photoresists for rapid multiphoton 3D laser micro- and nanoprinting[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(19): 2000895.
- [32] Malinauskas M, Žukauskas A, Bičkauskaitė G, et al. Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses[J]. Optics Express, 2010, 18(10): 10209-10221.
- [33] Baldacchini T. Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization[M]//Baldacchini T. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [34] O'Shea D C. Diffractive optics: design, fabrication, and test[M]. Bellingham: SPIE Press, 2004.
- [35] Stankevičius E, Gecys P, Gedvilas M, et al. Laser processing by using diffractive optical laser beam shaping technique[J]. Journal of Laser Micro, 2011, 6(1): 37-43.
- [36] Hsu W F, Chen Y W, Su Y H. Implementation of phase-shift patterns using a holographic projection system with phase-only diffractive optical elements[J]. Applied Optics, 2011, 50(20): 3646-3652.
- [37] Tan L Y, Yu J J, Ma J, et al. Approach to improve beam quality of inter-satellite optical communication system based on diffractive optical elements[J]. Optics Express, 2009, 17(8): 6311-6319.
- [38] Abrahamsson S, Chen J J, Hajj B, et al. Fast multicolor 3D imaging using aberration-corrected multifocus microscopy[J]. Nature Methods, 2013, 10(1): 60-63.
- [39] Sandford O'Neill J, Salter P, Zhao Z M, et al. 3D switchable diffractive optical elements fabricated with two-photon polymerization[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(7): 2102446.
- [40] Yan L Y, Yang D, Gong Q H, et al. Rapid fabrication of continuous surface Fresnel microlens array by femtosecond laser focal field engineering[J]. Micromachines, 2020, 11(2): 112.
- [41] Wang H, Liu Y J, Ruan Q F, et al. Off-axis holography with uniform illumination via 3D printed diffractive optical elements [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(12): 1900068.
- [42] Yang Z Y, He M F, Zhou G Z, et al. An autofocus method based on improved differential confocal microscopy in two-photon lithography[J]. Photonics, 2023, 10(3): 338.
- [43] Banerji S, Meem M, Majumder A, et al. Imaging with flat optics: metalenses or diffractive lenses?[J]. Optica, 2019, 6(6): 805-810.
- [44] Huang K, Qin F, Liu H, et al. Planar diffractive lenses: fundamentals, functionalities, and applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(26): 1704556.
- [45] Engelberg J, Levy U. Achromatic flat lens performance limits [J]. Optica, 2021, 8(6): 834-845.
- [46] Senior J M, Jamro M Y. Optical fiber communications: principles and practice[M]. 3rd ed. Harlow: Financial Times/Prentice Hall, 2009.
- [47] Orth A, Ploschner M, Wilson E R, et al. Optical fiber bundles: ultra-slim light field imaging probes[J]. Science Advances, 2019, 5(4): eaav1555.
- [48] Lu P, Lalam N, Badar M, et al. Distributed optical fiber sensing: review and perspective[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(4): 041302.
- [49] Xiong Y F, Xu F. Multifunctional integration on optical fiber tips: challenges and opportunities[J]. Advanced Photonics, 2020, 2(6): 064001.
- [50] Yu J A, Bai Z Y, Zhu G X, et al. 3D nanoprinted kinoform spiral zone plates on fiber facets for high-efficiency focused vortex beam generation[J]. Optics Express, 2020, 28(25): 38127-38139.
- [51] Hadibrata W, Wei H M, Krishnaswamy S, et al. Inverse design and 3D printing of a metalens on an optical fiber tip for direct laser lithography[J]. Nano Letters, 2021, 21(6): 2422-2428.
- [52] Ren H R, Jang J, Li C H, et al. An achromatic metafiber for focusing and imaging across the entire telecommunication range [J]. Nature Communications, 2022, 13: 4183.
- [53] Plidschun M, Ren H R, Kim J, et al. Ultrahigh numerical aperture meta-fibre for flexible optical trapping[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10: 57.
- [54] Gissibl T, Schmid M, Giessen H. Spatial beam intensity shaping using phase masks on single-mode optical fibers fabricated by femtosecond direct laser writing[J]. Optica, 2016, 3(4): 448-451.
- [55] Weber K, Hütt F, Thiele S, et al. Single mode fiber based delivery of OAM light by 3D direct laser writing[J]. Optics Express, 2017, 25(17): 19672-19679.
- [56] Power M, Thompson A J, Anastasova S, et al. A monolithic force-sensitive 3D microgripper fabricated on the tip of an optical fiber using 2-photon polymerization[J]. Small, 2018, 14(16):

- 1703964.
- [57] 沈凡琪, 杨琳, 吴仍茂, 等. 自由曲面光束调控 Monge-Ampère 方法研究进展[J]. 光学学报, 2023, 43(8): 0822010.
Shen F Q, Yang L, Wu R M, et al. Research progress on Monge-Ampère equation method for designing freeform beam-shaping optics[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(8): 0822010.
- [58] Vicidomini G, Bianchini P, Diaspro A. STED super-resolved microscopy[J]. Nature Methods, 2018, 15(3): 173-182.
- [59] Donnert G, Keller J, Medda R, et al. Macromolecular-scale resolution in biological fluorescence microscopy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(31): 11440-11445.
- [60] Balzarotti F, Eilers Y, Gwosch K C, et al. Nanometer resolution imaging and tracking of fluorescent molecules with minimal photon fluxes[J]. Science, 2017, 355(6325): 606-612.
- [61] 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.
- [62] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(1): 22-44.
- [63] Bai Y H, Lü H R, Fu X, et al. Vortex beam: generation and detection of orbital angular momentum[J]. Chinese Optics Letters, 2022, 20(1): 012601.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] Zhang S, Huo P C, Zhu W Q, et al. Broadband detection of multiple spin and orbital angular momenta via dielectric metasurface[J]. Laser & Photonics Reviews, 2020, 14(9): 2000062.
- [67] Guo Y H, Zhang S C, Pu M B, et al. Spin-decoupled metasurface for simultaneous detection of spin and orbital angular momenta via momentum transformation[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10: 63.
- [68] Yu N F, Capasso F. Flat optics with designer metasurfaces[J]. Nature Materials, 2014, 13(2): 139-150.
- [69] Chen W T, Zhu A Y, Capasso F. Flat optics with dispersion-engineered metasurfaces[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(8): 604-620.
- [70] Qiu Y C, Tang S W, Cai T, et al. Fundamentals and applications of spin-decoupled Pancharatnam-Berry metasurfaces[J]. Frontiers of Optoelectronics, 2021, 14(2): 134-147.
- [71] Wang S, Wang X K, Kan Q A, et al. Spin-selected focusing and imaging based on metasurface lens[J]. Optics Express, 2015, 23(20): 26434-26441.
- [72] Li Q T, Dong F L, Wang B, et al. Free-space optical beam tapping with an all-silica metasurface[J]. ACS Photonics, 2017, 4(10): 2544-2549.
- [73] Gong Q H, Hu X Y. Photonic crystals: principles and applications[M]. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014.
- [74] Subramania G, Lee Y J, Fischer A J, et al. Log-pile TiO_2 photonic crystal for light control at near-UV and visible wavelengths[J]. Advanced Materials, 2010, 22(4): 487-491.
- [75] Hahn V, Messer T, Bojanowski N M, et al. Two-step absorption instead of two-photon absorption in 3D nanoprinting[J]. Nature Photonics, 2021, 15(12): 932-938.
- [76] Feigel A, Veinger M, Sfez B, et al. Three-dimensional simple cubic woodpile photonic crystals made from chalcogenide glasses[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(22): 4480-4482.
- [77] Urbancová P, Pudiš D, Kuzma A, et al. IP-dip-based woodpile structures for VIS and NIR spectral range: complex PBG analysis[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(11): 4307-4317.
- [78] Liu B R, Dong B, Xin C, et al. 4D direct laser writing of submerged structural colors at the microscale[J]. Small, 2023, 19(2): 2204630.
- [79] Deubel M, von Freymann G, Wegener M, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications[J]. Nature Materials, 2004, 3(7): 444-447.
- [80] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy[J]. Optical Materials Express, 2011, 1(4): 614-624.
- [81] Frölich A, Fischer J, Zebrowski T, et al. Titania woodpiles with complete three-dimensional photonic bandgaps in the visible[J]. Advanced Materials, 2013, 25(26): 3588-3592.
- [82] Yang S H, Ding C L, Zhu D Z, et al. High-speed two-photon lithography based on femtosecond laser[J]. Opto-Electronic Engineering, 2023, 50(3): 220133.
- [83] Kondo T, Matsuo S, Juodkazis S, et al. Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(17): 2758-2760.
- [84] Kato J I, Takeyasu N, Adachi Y, et al. Multiple-spot parallel processing for laser micromanufacturing[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(4): 044102.
- [85] Formanek F, Takeyasu N, Tanaka T, et al. Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization[J]. Optics Express, 2006, 14(2): 800-809.
- [86] Lin H, Jia B H, Gu M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication[J]. Optics Letters, 2011, 36(3): 406-408.
- [87] Geng Q, Wang D E, Chen P F, et al. Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2179.
- [88] Lindenmann N, Balthasar G, Hillerkuss D, et al. Photonic wire bonding: a novel concept for chip-scale interconnects[J]. Optics Express, 2012, 20(16): 17667-17677.
- [89] Blaicher M, Billah M R, Kemal J, et al. Hybrid multi-chip assembly of optical communication engines by *in situ* 3D nanolithography[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 71.
- [90] Hahn V, Kiefer P, Frenzel T, et al. Rapid assembly of small materials building blocks (voxels) into large functional 3D metamaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(26): 1907795.
- [91] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micromanufacturing of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 124103.
- [92] Pearce B W, Michas C, Tsang J M, et al. Fast micron-scale 3D printing with a resonant-scanning two-photon microscope[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100887.

Advancements in Micro-Nano Optical Device Based on Two-Photon Direct Writing

He Minfei¹, Zhu Dazhao², Wang Hongqing², Yang Zhenyu¹, Shen Fanqi¹, Wu Rengmao¹,
Kuang Cuifang^{1,2}, Liu Xu^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027,
Zhejiang, China;

²Zhejiang Laboratory, Hangzhou 311121, Zhejiang, China

Abstract

Significance Micro-nano optical devices, resulting from the integration of photonics and micro-nano technology, are rapidly growing within the optoelectronics industry. These devices can effectively modulate light fields according to their design and have been widely used in fields such as photonic integrated chips, optical communications, optical storage, sensing imaging, display, solid-state lighting, biomedicine, and photovoltaic energy. As the applications for micro-nano optical devices continue to expand, there is an increasing demand for the development of micro-nano manufacturing technologies to support their production.

A range of micro-nano manufacturing techniques is required to meet the writing requirements of different micro-nano optical devices. These techniques include direct laser writing (DLW), interference lithography, mask projection lithography, nanoimprint lithography, electron beam lithography, and ion beam lithography. Interference lithography can achieve rapid large-area writing through interference exposure but is limited in its ability to customize writing patterns, and it is difficult for writing aperiodic structures. Both mask projection lithography and nanoimprinting are well-suited for the fast fabrication of high-resolution features but require the prior fabrication of templates and offer limited flexibility in structure writing. Writing with focused charged particles (ions and electrons) can achieve resolution below 10 nm, but both electron beam lithography and ion beam lithography require a vacuum environment. They have high system costs and are not well-suited for writing three-dimensional structures.

DLW technology based on two-photon polymerization (also known as two-photon direct writing) has emerged as an important technology for manufacturing micro-nano optical devices due to its submicron resolution, ability to write arbitrary three-dimensional structures, and cost-effectiveness. Two-photon polymerization exhibits nonlinear characteristics that can confine photochemical conversion to the central region where excitation light is focused. Complex three-dimensional structure writing can be achieved through the relative movement of any three-dimensional position between the laser focus and substrate. The exposed area of photosensitive material will undergo polymerization while unexposed areas can be dissolved in the developer and washed away during development, resulting in a microstructure on the substrate after exposure and development.

Devices fabricated using two-photon direct writing primarily consist of polymer materials, with their composition largely dependent on the photoresist used. Photoresists can be liquid, gel, or solid and can be composed of organic molecules or organic-inorganic hybrids. Many types of polymers can be combined with new or active materials to achieve specific functions. The high degree of freedom in polymer material design and the flexibility of two-photon direct writing exposure have led to a widespread study of micro-nano optical devices based on two-photon direct writing. These devices have played an important role in diffractive optics, imaging optics, fiber optics, color optics, integrated optics, and optical data storage.

As the applications for micro-nano optical devices based on two-photon direct writing continue to expand, there are increasing demands for improved performance from two-photon direct writing technology. In terms of writing resolution, two-photon direct writing is primarily limited by the diffraction effect of the optical system and the proximity effect in photoresist material. To further improve writing resolution, researchers have proposed a super-resolution DLW technology based on peripheral photoinhibition (PPI) inspired by stimulated emission depletion (STED) microscopy. This technology can overcome the diffraction effect and reduce the proximity effect. Super-resolution DLW technology can advance the fabrication dimension of two-photon direct writing to the nanometer scale and has been successfully applied in fields such as photonic metamaterials, optical data storage, and biological applications. In terms of writing throughput, two-photon direct writing is primarily limited by its single-focus serial writing mode. Compared with that of projection lithography, the throughput of two-photon direct writing is lower, and two-photon direct writing is not well-suited for large-area rapid manufacturing. Utilizing multi-channel parallel writing techniques can significantly enhance the writing

throughput of two-photon direct writing processes. This advancement facilitates large-scale printing capabilities for micro-nano optical devices. The ability to achieve cross-scale fabrication with nanometric resolution and centimetric size is crucial for the mass production of large-area and high-quality micro-nanostructure devices.

Progress Building upon two-photon direct writing technology, the State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation of Zhejiang University along with Zhejiang Laboratory have developed several advanced techniques to achieve super-resolution and high-throughput writing in two-photon direct writing. These techniques include single-color PPI lithography, two-focus parallel PPI lithography, and high-speed parallel two-photon direct laser writing lithography. We focus on the applications of these techniques in the fabrication of micro-nano optical devices. First, we provide an overview of the principles of two-photon direct writing (Fig. 1) and its applications in diffractive optical devices (Figs. 2-3) and optical fiber integrated devices (Figs. 4-5). We then introduce the principles of single-color PPI lithography (Fig. 6) and discuss our research on the applications of super-resolution direct laser writing in nanophotonic devices, including metasurfaces (Figs. 7-8) and photonic crystals (Fig. 9). We also summarize the current fabrication methods and printed sizes of photonic crystals (Table 1), indicating the extremely high resolution of single-color PPI lithography. Finally, we present the technical advantages of high-precision and high-throughput DLW technology for manufacturing centimeter-scale micro-nano optical devices.

Conclusions and Prospects The technology proposed and developed by our group exhibits nanoscale resolution and centimeter-scale cross-scale processing capabilities. This technology has been successfully applied to manufacture various micro-nano optical devices. We continue to explore new technologies and methods to better meet the demands of micro-nano optical device manufacturing. We anticipate that DLW and its enhancement technologies will play a crucial role in advancing the field of micro-nano optical device fabrication in the near future.

Key words direct laser writing; two-photon direct writing; micro-nano optical devices; nanolithography; high-throughput writing