

引用格式: ZHANG Chen, ZHU Jie, ZHANG Yu, *et al.* Advances in Laser Nanofabrication Technology of High-molecular Polymer and Its Application (Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(11):1149009

张琛,朱洁,章裕,等. 激光高分子聚合物纳米制造技术及应用进展(特邀)[J]. 光子学报, 2020, 49(11):1149009

激光高分子聚合物纳米制造技术及应用进展 (特邀)

张琛,朱洁,章裕,王凯歌,赵伟,杨亚平,冯晓强,陈浩伟,白晋涛

(西北大学光子学与光子技术研究所,西部能源光子技术与功能材料省部共建国家重点实验室,国家级光电技术与纳米功能材料国际联合研究中心,陕西省光电子技术重点实验室,西安 710127)

摘 要:激光高分子聚合物纳米制造技术是当前国际精密制造领域研究的热点技术.基于双光子、多光子非线性效应以及光激发-光抑制机制,激光制造技术打破了光学衍射极限的限制,能够实现纳米精度的三维立体复杂结构的无掩模快速制造,有力地和相关领域的纳米结构制造需求提供了解决方案.本文简单回顾了激光高分子聚合物纳米制造技术的发展历程,详细阐述了激光技术实现纳米精度制造的原理及其相应的技术特点,介绍了其在微纳光学、光信息存储、仿生材料、生物医学诊疗等多个领域的新发展及应用情况,展望了激光高分子聚合物纳米制造技术未来面临的主要挑战.

关键词:激光制造技术;高分子聚合物;双/多光子直写;双束激光超分辨直写;光聚合;功能纳米材料;衍射极限

中图分类号:TN249

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204911.1149009

Advances in Laser Nanofabrication Technology of High-molecular Polymer and Its Application (Invited)

ZHANG Chen, ZHU Jie, ZHANG Yu, WANG Kai-ge, ZHAO Wei, YANG Ya-ping,
FENG Xiao-qiang, CHEN Hao-wei, BAI Jin-tao

(State Key Laboratory of Western Energy Photon Technology and Functional Materials Jointly Built by Province and Ministry, National Center for International Research of Photoelectric Technology & Nano-functional Materials and Application, Key Laboratory of Photoelectron Technology of Shaanxi Province, Institute of Photonics and Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Laser nano-fabrication technology of high-molecular polymer is an international research focus in the field of precision manufacturing. Based on the nonlinear effect of two-photon, multi-photon nonlinear effects and photoexcitation-photoinhibition mechanism, laser fabrication technology has broken the limits of optical diffraction, realizing a maskless rapid fabrication of three-dimensional complex nanostructures, which powerfully provides efficient solutions for the nanostructure fabrication demands in relevant fields. In this paper, the development history of laser high-molecular polymer nano-fabrication technology was briefly reviewed, and the principle of realizing nano-precision fabrication through laser and corresponding

基金项目:国家重大科研仪器研制项目(No.51927804),国家自然科学基金(Nos. 61378083,61405159,11504294),国家自然科学基金重大基础研究计划培育项目(No.91123030),陕西省科技创新团队项目(No.S2018-ZC-TD-0061),陕西省教育厅专项科研项目(No.18JK0791)

第一作者:张琛(1984-),男,副研究员,博士,主要研究方向为激光微纳加工、激光超分辨成像. Email:nwuzchen@nwu.edu.cn

共同第一作者:朱洁(1993-),女,博士研究生,主要研究方向为激光微纳加工、生物光子学. Email:201720584@stumail.nwu.edu.cn

导师(通讯作者):王凯歌(1970-),男,研究员,博士,主要研究方向为功能纳米结构研制、纳米生物光子学. Email:wangkg@nwu.edu.cn

白晋涛(1959-),男,教授,博士,主要研究方向为激光技术及器件、瞬态光学、激光与物质相互作用. Email:bajjt@nwu.edu.cn

收稿日期:2020-09-01;录用日期:2020-10-23

<http://www.photon.ac.cn>

technology characteristics were described in details. Moreover, the new development and applications of laser nano-fabrication technology in the fields of micro-nano optics, optical information storage, biomimetic materials, biomedical diagnosis and treatment and so on were summarized. Eventually, challenges in laser nano-fabrication technology of high-molecular polymer and its future development were prospected.

Key words: Laser fabrication technology; High-molecular polymer; Two/multi photon direct writing; Dual-beam super resolution direct writing; Photopolymerization; Functional nanostructure; Diffraction limitation

OCIS Codes: 110.5220; 220.4000; 220.4241; 220.4610; 260.5130

0 引言

激光制造技术具有非接触、无掩模、灵活快速、对象丰富等优点,是当前精细制造领域的关键技术之一。激光制造技术实现的微纳米结构精度高、一致性好,能满足一维、二维、三维功能结构制备需求,在微纳光学^[1-3]、光信息存储^[4-6]、仿生材料^[7-8]、生物医学诊疗^[9-10]等领域有广泛的实用前景,备受瞩目。

传统的激光宏观尺度制造技术主要基于激光的热效应,而微观尺度的激光制造技术则属于“冷加工”范畴,主要基于材料的光聚合反应(Photopolymerization)制备微纳米结构,或者利用高能光子直接等离子体化材料来构建纳米孔道^[11-12]。激光微纳米制造涉及的材料很多,包括高分子聚合物、金属、陶瓷、半导体等材料。其中,高分子聚合物材料,如聚对苯二甲酸乙酯(PET)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、光敏树脂等,具有良好的物理化学性能、机械性能,尤其有优良的生物兼容性,其微纳结构制造耗能低,在相关领域有重要实用价值^[13-15]。

激光高分子聚合物纳米制造技术主要基于材料的双光子吸收效应以及材料的聚合反应抑制机制,可分为激光双光子聚合直写技术(Two Photon Polymerization Direct Laser Writing, TPP-DLW)与激光双束超分辨直写技术(Dual-Beam Super-resolution Direct Laser Writing, DBSR-DLW)技术。最早,人们主要利用高分子聚合物材料对紫外光的线性吸收(单光子吸收)机制,通过掩模板阻挡材料曝光制造出二维图案与结构^[16-17]。20世纪80年代,美国Ultraviolet Products公司HULL C W等利用物镜汇聚紫外光,实现了高分子聚合物三维立体结构的制造,制造精度达到微米量级^[18]。随着超短脉冲激光的研发与激光器单脉冲能量的提高,材料的双光子吸收三阶非线性效应^[19-20]成为可能,最终诞生了激光双光子聚合直写技术(TPP-DLW)。1992年美国康乃尔大学WU E S率先将TPP-DLW技术应用到了微电子制造中,利用620 nm飞秒激光在HiPR-6512与S1400-27光刻胶上制备出了宽度可达300 nm的沟槽^[21]。2001年,日本大阪大学KAWATA S和孙洪波等使用TPP-DLW技术基于SCR500光刻胶成功制备出了精度达120 nm的“纳米牛”立体结构^[22],开启了激光纳米制造的新阶段。北京大学龚旗煌团队曾报道,结合邻近效应,利用飞秒激光TPP-DLW技术,实现了横向特征尺寸优于15 nm的纳米结构^[23]。然而,目前激光双光子制造技术在小于100 nm的结构制备过程中仍然存在诸多限制,主要体现在制造精度与一致性难以保证。与其他技术相结合,将有助于解决激光双光子纳米制造技术中的瓶颈问题。

在激光双光子制造技术中,通过再引入一束激光对高分子材料的聚合反应进行抑制,即激光双束超分辨直写技术(DBSR-DLW),能够稳定地制造尺度小于100 nm的结构,且制造精度和一致性显著提高。2009年,美国马里兰大学LI Lin-jie等在Science报导了基于孔雀石绿甲醇碱(malachite green carbinol base)分子的受激辐射跃迁原理,采用一束飞秒激光激发、另一束连续激光诱导激发的光敏分子受激跃迁的DBSR-DLW技术,获得了特征尺寸小于40 nm的纳米结构^[24];科罗拉多大学SCOTT T F等在同一期Science上报导了基于高分子材料在不同波长激光照射时化学反应不同的机理,用一束激光诱发材料的光聚合反应,另一束激光诱导光聚合反应终止的DBSR-DLW技术,利用光敏剂为TEGDMA(triethylene glycol dimethacrylate)光阻剂为TED(teraethylthiuram disulphide)的光敏树脂制备出了宽度小于100 nm的纳米线结构^[25]。2013年,澳大利亚斯文本大学顾敏课题组利用DBSR-DLW技术在一种光敏剂为BDCC(2,5-bis<p-dimethylaminocinn amyldene>-cyclo-pentanone)光阻剂为TED的新型光敏树脂中进行了三维光刻,成功制备出了特征尺寸为9 nm的悬空纳米线^[26]。2019年,德国卡尔斯鲁厄理工学院的WEGENER M团队利用DBSR-DLW技术,在一种聚合可逆的光刻胶STP(spirothiopyran)中制备了精度为31 nm的悬空3D结构^[27]。

近年来,国内暨南大学李向平团队、华中科技大学甘棕松团队、苏州纳米所张子暘团队等都开展了双束激光纳米制造技术的研究^[26,28].

TPP-DLW 和 DBSR-DLW 这两类激光纳米制造技术均为远场制造技术,在制造立体微纳米结构方面具有天然的优势.激光 TPP-DLW 技术的制造精度通常为 100 nm 量级;DBSR-DLW 技术则是在 TPP-DLW 技术的基础上通过引入抑制光束来压缩聚合反应的区域,从而实现低至 9 nm 的特征尺寸.值得注意的是,虽然 TPP-DLW 技术的精度低于 DBSR-DLW,然而该技术对制造材料的要求较低,只要光子密度达到了材料的双光子聚合阈值就能实现相应结构的制造;DBSR-DLW 技术的精度高,但是需要高分子聚合物材料具备聚合反应可抑制的特性,因此对于制造的材料有较高的要求,应用场合受到了一定的限制.

目前,国内外已有多篇综述性论文对激光纳米制造技术及其应用进行了报导^[29-34],本文主要关注激光高分子聚合物的纳米功能结构制造及应用,对激光如何实现纳米精度的制造机制、相应技术、最新进展进行了总结,并对其在微纳光学、光信息存储、仿生材料、生物医学诊疗等多个领域的最新应用情况进行了介绍.

1 激光与高分子聚合物的作用原理

传统光刻技术受到光学衍射的影响,制造精度仅为微米量级;此外,在传统光刻技术中,材料分子线性的吸收光子引发聚合反应,光子能量无法深入到材料内部,因此仅适用于二维结构制造.激光高分子聚合物纳米制造技术主要基于材料对光子的非线性吸收,以及光激发-光抑制机理,突破了光学衍射极限的限制,同时能够深入到材料内部,制造纳米量级的三维立体功能结构.

1.1 双光子、多光子效应

在传统光刻技术中,材料对光子吸收为线性单光子吸收,材料中光敏分子吸收一个紫外波段光子,随后其电子从价带被激发到导带,从而引发后续的光聚合或光解反应^[35].理论上,如果光照射区域足够小,利用单光子吸收可以实现纳米精度的光刻.然而,由于光波的衍射效应,光学系统中无法获得小于衍射极限的光斑,因此传统光刻技术无法实现纳米精度的功能结构制造.

通常情况下,光子能量小于带隙的光子不能直接激发电子,但是当入射光的光子密度极高时,电子可以通过同时或者极短的时间内(小于 0.1 fs)吸收两个光子而从基态跃迁到激发态,这是一种三阶非线性效应,或称作双光子吸收(Two Photon Absorption, TPA)^[19,36-37].材料对双光子的吸收概率可以表示为

$$P = \sigma \frac{I^2}{h\nu} \quad (1)$$

式中, σ 为物质的双光子吸收系数, I 为入射光强度, h 为普朗克常数, ν 为光子频率.由式(1)可知,双光子吸收的发生概率与入射光强的平方成正比.因此,激光脉冲与高分子材料之间的相互作用只发生在光强度足够引起双光子甚至多光子吸收的区域,也就是激光焦斑的中心区域,从而可打破衍射极限的限制,实现纳米精度的制造.在 N 光子吸收中,材料对光子的吸收概率则与光强 I 的 N 次方成正比.单光子、双光子、多光子吸收过程中电子的激发过程如图 1 所示.

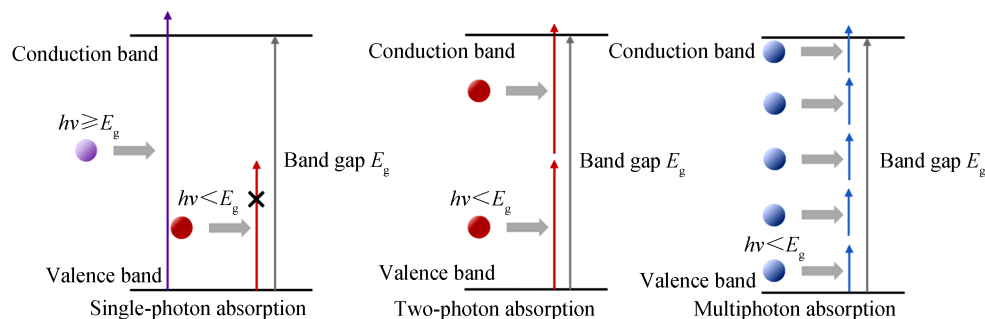


图1 材料中的电子激发过程
Fig. 1 Electron excitation in materials

图2为相同波长下,材料的单光子、双光子、三光子吸收能量空间分布示意.对于单光子吸收,材料对于激光能量的吸收与激光强度分布一致.对于多光子吸收, N 光子吸收的吸收概率正比于激光强度的 N 次方,假设原聚焦光斑的有效宽度为 ω_0 ,则 N 光子对应的光斑有效宽度为

$$\omega = \omega_0 / \sqrt{N} \quad (2)$$

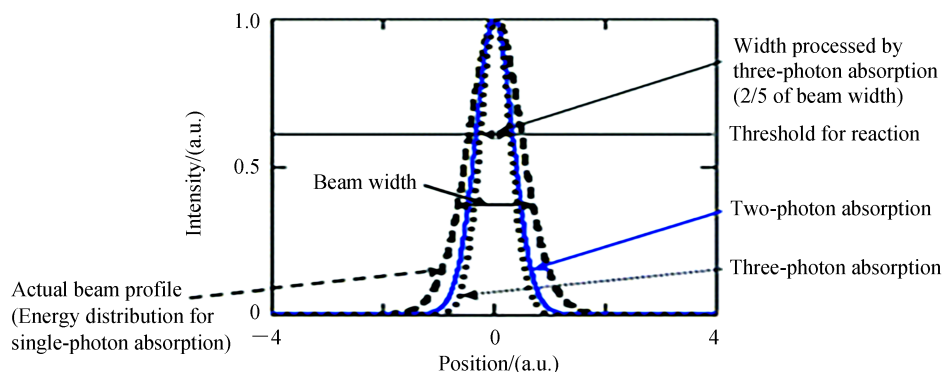


图2 光束实际轮廓以及透明材料通过双光子和三光子吸收的激光能量空间分布^[38]

Fig. 2 Actual beam profile and spatial distributions of laser energy absorbed by transparent materials through two and three photon absorption^[38]

激光制造的尺度大小除与光斑的有效宽度有关外,还与材料的 N 光子吸收阈值有关,只有超过吸收阈值的部分才能发生光聚合反应.

1.2 光激发-光抑制

在光聚合反应中,光敏分子吸收光子后产生能够引发聚合的活性因子,如游离基、阳离子等,最终与材料中其他成分引发链式反应生成大分子物质.通过抑制活性因子的形成,能够有效缩小光聚合范围,从而提高激光纳米制备的精度.双束激光超分辨直写技术DBSR-DLW基于光激发-光抑制原理使用两束激光进行纳米制造:一束激光激发光敏分子,同时使用另一束光选择性地抑制聚合反应,压缩曝光区域实现纳米精度的制造.

光激发-光抑制的机制分为“光致阻聚”、“受激辐射跃迁”、“中间态失活”三种方式.

1.2.1 光致阻聚

光敏剂分子被激发后,产生可以引发单体聚合的游离基A,而光阻剂分子被激发后可以产生清除A的游离基B,从而终止聚合链生成^[39].如图3,TEGDMA很容易在CQ(camphorquinone)/EDAB(ethyl 4- \langle dimethylamino \rangle benzoate)体系(473 nm波段激发)生成的游离基的作用下链生长生成交联的凝胶.而TED激发后(364 nm波段激发)产生的游离基可以清除CQ/EDAB体系生成的游离基,起到抑制TEGDMA聚合链生长的作用^[25].

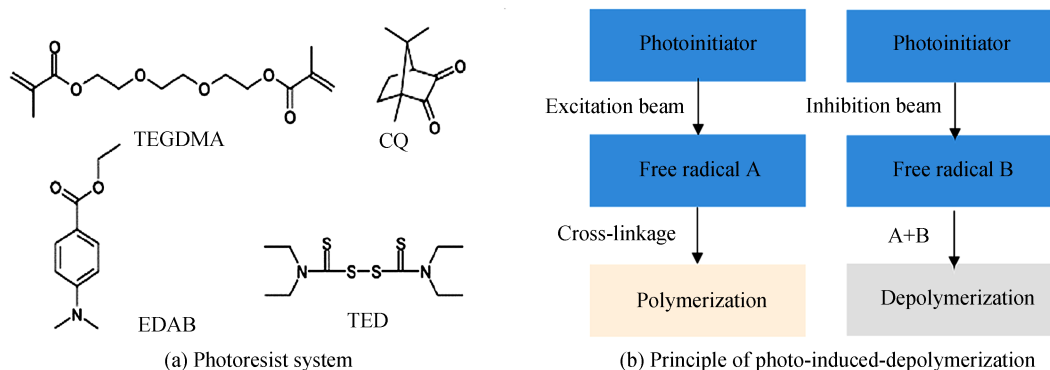


图3 光致阻聚原理

Fig. 3 Schematic diagram of photo-induced-depolymerization

1.2.2 受激辐射跃迁

如图4所示,当ITX(isopropyl thioxanthone)光敏分子被激发后(800 nm波段双光子激发),电子由 S_0 态跃迁到 S_1 态,随后经过快速弛豫、再经过系间窜越到达三重态(T_1)生成游离基;单体PETA(pentaerythritol triacrylate)与游离基相互作用,产生高聚体,最终生成不溶于显影液的结构.如果光敏分子在系间窜越发生之前受到外来光子诱导(532 nm波段),则有可能从激发态 S_1 回到基态 S_0 ,并且释放出与外来光子频率一致的一个光子,即发生受激辐射跃迁.当受激辐射概率增大,导致激发态的光敏分子不再到达三重态产生游离基,材料的光聚合反应被抑制.

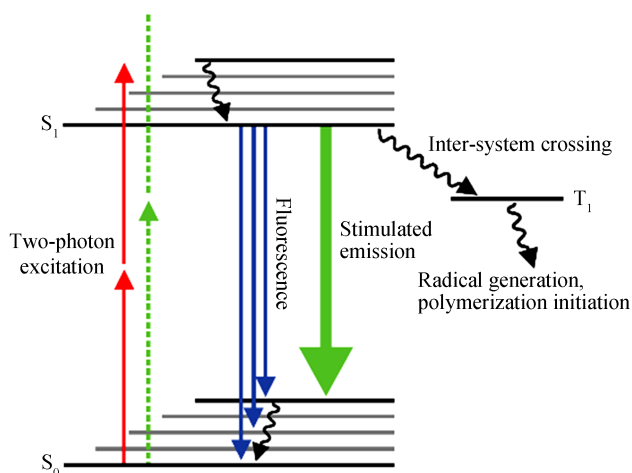


图4 受激辐射跃迁原理^[40-41]

Fig.4 Schematic diagram of stimulated emission transition^[40-41]

1.2.3 中间态失活

在这种情况下,光敏剂分子吸收光子被激发后,到达一个长寿命的中间态,产生活性物质并引发聚合反应^[42].在此阶段中,通过引入一束抑制光关闭中间态,即可阻断聚合物链的生成.如图5,一种含有光色变分子SP(spirothiopyran)的光刻胶,主要通过中间态超分子作用交联聚合^[27].SP可以通过820 nm双光子跃迁到其开放的花青素形态MC(merocyanine);当受到640 nm激光辐照时,又会由MC回到SP形态,从而抑制聚合反应的发生.

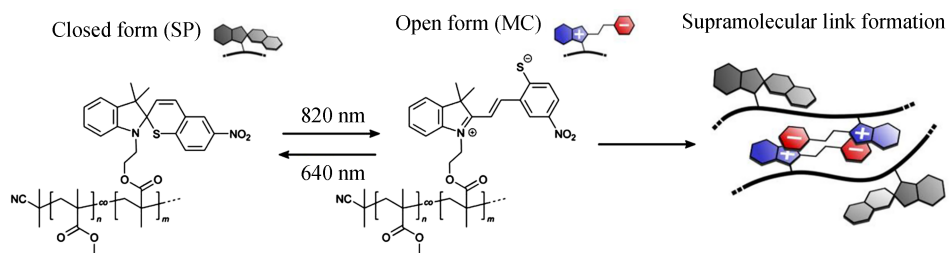


图5 中间态失活原理^[27]

Fig.5 Schematic diagram of photon-induced intermediate state inhibition^[27]

基于材料的双、多光子吸收效应的激光纳米制造技术,其制造效果主要与材料的光子非线性吸收概率以及聚合阈值有关,事实上,许多具有双/多光子吸收特性的材料(如无机材料^[43-44]、有机-无机杂化材料^[45])也可以使用激光双光子直写技术制作纳米结构,因此激光双/多光子纳米制造技术可应用的场合非常广泛.基于光激发-光抑制机制的高分子聚合物纳米制造技术,是在双/多光子高分子聚合物纳米制造技术的基础上,结合材料在不同光波照射下的光聚合与光抑制机制,进一步提高激光制造的精度至几纳米至几十纳米.这种激光制造技术精度极高,但是对材料本身有着特殊的要求,目前适用的高分子聚合物材料种类较少,限制着该技术的广泛使用.

2 激光纳米制造技术

激光纳米制造系统主要包括激光光源、整形与传输光路、扫描与控制等部分.光源输出的激光束经空间滤波器、准直透镜、空间光调制器等光学元件整形后传输至显微物镜随后汇聚到样品中;激光焦点在三维平台、振镜等、光闸的控制下进行纳米结构制造.目前,根据激光纳米制造系统以及激光光强分布特点,激光纳米制造技术可分为单束直写、双束直写以及多点直写.

2.1 单束直写技术

在单束激光直写技术中,激光通常为780~800 nm波段的飞秒激光^[46],主要基于双光子聚合^[20-22]、激光烧蚀^[47-48]等机制,在高分子材料上直接制备纳米结构.飞秒激光单束直写技术如图6(a)所示,飞秒激光经过扩束准直镜后由高倍物镜汇聚到样品.需要注意的是,入射激光直径需要充满物镜光瞳以确保激光焦斑最小.制造系统中常用60×、100×高数值孔径物镜(NA=1.4)以获得小的汇聚光斑.制造过程中往往采用纳米平台扫描的方式制备纳米结构及其阵列;采用CCD校准激光制造位置并监视制造过程.单束飞秒激光直写系统中激光焦点为实心椭球,如图6(b)所示,单束激光直写技术直接制造精度通常在100 nm量级^[22].

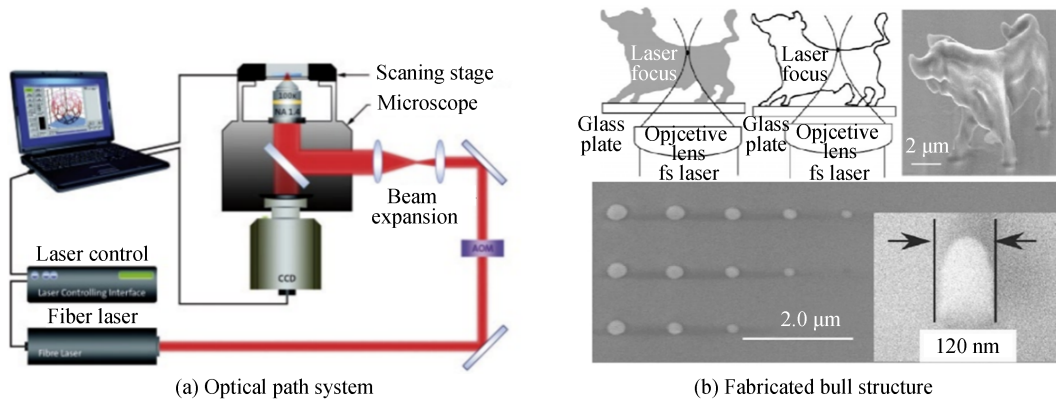


图6 单束直写技术^[22,46]
Fig.6 Single-beam direct writing technology^[22,46]

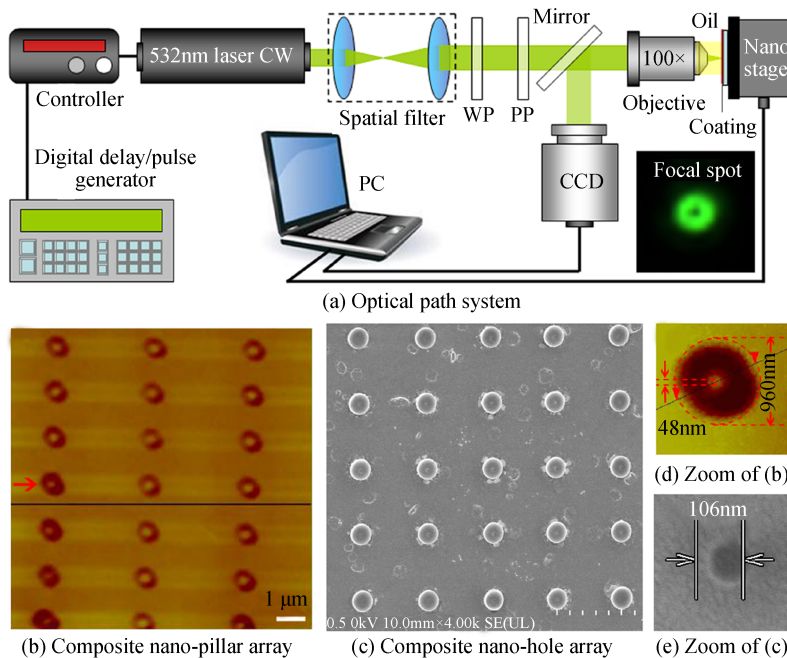


图7 连续激光直写系统^[50-51]
Fig.7 Continuous laser direct writing system^[50-51]

为了降低制造成本,卡尔斯鲁厄理工学院的 THIEL M 等提出了光源为 532 nm 连续激光的单束直写技术,并且在三种商用的光刻胶(SU8,IP-L,IP-G)上成功制备了 woodpile 光子晶体结构^[49]. 西北大学光子所报导了利用 532 nm 连续激光,结合圆环型结构光曝光,制备直径为 $\lambda/11$ 的纳米柱结构,以及纳米孔阵列^[50-51]的工作. 连续激光单束直写系统如图 7(a)所示,激光经过相位板 PP 之后被调制为中心为暗斑的环形光,由于暗斑中心区域不会被曝光,因此可以直接制备出纳米柱及纳米孔;图 7(b)~(e)为基于连续激光直接制造的纳米柱复合结构及纳米孔结构.

2.2 双束直写技术

双束直写技术主要基于光激发-光抑制原理,系统中包含了两束激光,分别用于激发高分子材料聚合反应以及抑制聚合反应. 根据光激发-光抑制机制的不同,可分为双束双色、双束单色两种方式.

双束双色直写技术如图 8 所示,系统包含一束飞秒激光,用于激发材料的聚合反应(简称激发光),以及一束连续波激光用于抑制光聚合(简称抑制光). 激发光为实心光斑,而抑制光为中心光强为零的环形光斑,激发光与抑制光焦点通过准直,在焦点空间重合. 在激光制造过程中,高分子材料在飞秒激光的作用下引发双光子聚合反应,当抑制光照射到样品后,原本激发光外围区域的聚合反应被阻断,只保留了中心暗斑的光聚合区域,因此提升了激光制造的空间精度. 目前,基于光致阻聚、中间态失活机制的双束激光直写需要利用高分子材料中光敏剂与光阻剂工作波段不同的特性,因此系统种包含了两种不同波段的激光^[52-53],顾敏课题组报导的 9 nm 纳米线就是采用双束双色直写技术制造获得.

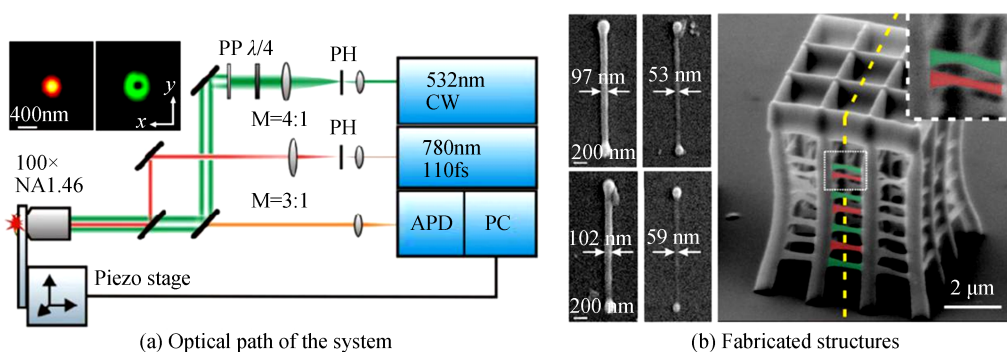


图 8 双束双色激光直写技术^[52]

Fig.8 Two-color dual-beam direct laser writing technology^[52]

双束单色直写技术主要出现在基于受激辐射跃迁机制的激光纳米制造中,激光光源为同波段不同脉宽的激光. 如图 9 所示,LI Lin-jie 等在双束激光制造系统中,采用一束 200 fs, 800 nm 的脉冲光双光子激发孔雀石绿甲醇碱,紧接着采用另一束环形连续 800 nm 激光诱导处于激发光外围的光敏分子回到基态,最终有效压缩了双光子聚合反应区域尺寸,获得了入射波长 1/20 的轴向空间分辨率^[24]. 需要注意的是,基于受激辐射跃迁的双束光直写系统激光光源可以为单色光也可为双色光^[40-41].

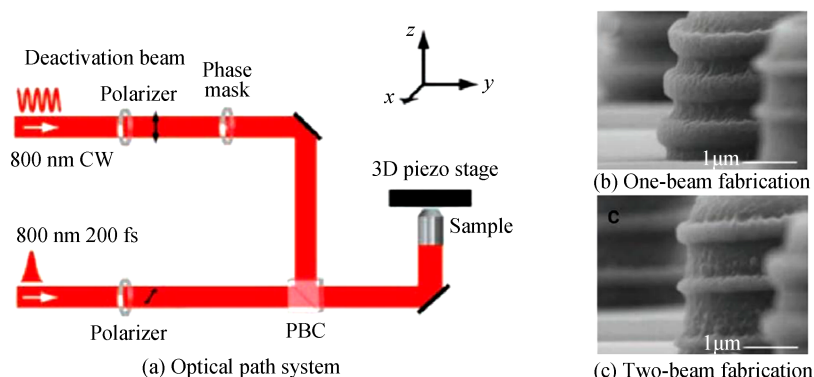


图 9 单色双束激光直写系统^[24]

Fig.9 One-color dual-beam direct laser writing system^[24]

2.3 多点直写技术

双光子以及双束激光直写技术现已广泛地应用于三维微结构的精密制造中,但主要为单点扫描,制造大面积覆盖的微纳米结构耗时长.近年来,空间光调制器(Spatial Light Modulator, SLM)的发展和应用于激光纳米制造技术带来了许多便利,进一步提升了制造的速度以及微纳米结构制造的灵活度.SLM的工作原理如图10所示,SLM上的每个像素为寻址控制的液晶单元LC,通过控制液晶上加载的电压的变化,可以控制液晶单元折射率的变化,从而控制经过液晶的光束的光程变化.SLM每个像素点调控的光程变化通常用灰度图来表示,被称作相位图.通过在SLM上加载不同的相位,能够实现多焦点以及焦点形状的实时调制,并配合位移平台实现三维结构的快速制造成型.

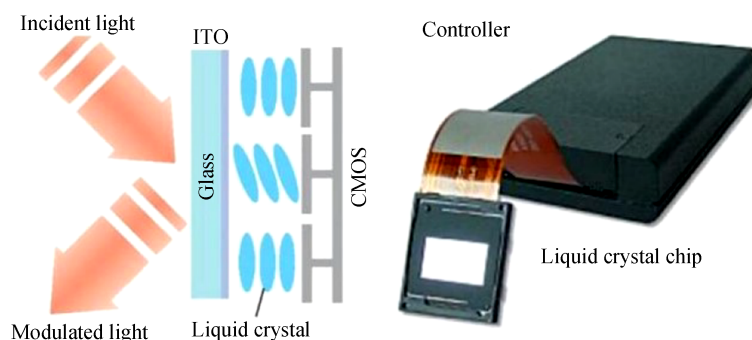


图10 SLM工作原理^[54]

Fig.10 Working mechanism of SLM^[54]

基于SLM的多点直写系统如图11所示,斯文本大学的LIN Han等通过SLM获得了大范围覆盖的激光点阵列,从而实现了样品上200个点位的同时制造^[54].中国科学技术大学褚家如课题组运用SLM调制飞秒激光获得激光点阵,实现了64个非球面微透镜的同时制造^[55];该课题组还报导了通过在SLM上加载动态全息图,控制焦斑的数量及焦斑的尺寸及旋转,最终实现了复杂三维微纳结构的制备^[56].匈牙利科学院的GASZTON V等利用在SLM上加载动态全息图实现了多焦点的独立控制与三维移动,实现了十二面体框架的3D制备^[57].龚旗煌团队将SLM和激光直写技术结合在一起,提供了一种快速制造连续菲涅尔透镜阵列的方法,获得的菲涅尔透镜阵列具有良好的光学性能^[58].吉林大学吴东课题组通过SLM调制涡旋光与平面波同轴干涉,首次在各向同性高分子中通过单次曝光制造出了大面积的三维手性微结构^[59].在多点直写技术中,通常采用反射式相位型SLM作为激光调制元件,激光先经扩束系统扩展到可以覆盖SLM面板的尺寸,对光束波面的每个像素进行编码调制.激光经SLM调制后,再由4f系统投射到高数值孔径物镜入瞳孔.4f系统中间通常设置小孔,用以滤除不需要的衍射阶数.

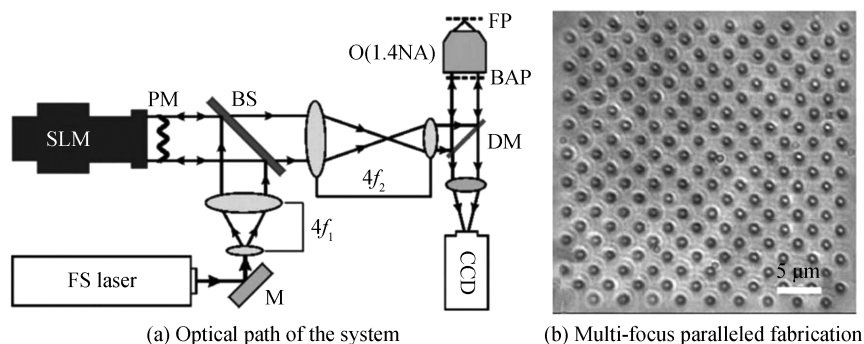


图11 基于SLM的多点直写系统^[54]

Fig.11 Multi-focus direct laser writing system based on SLM^[54]

此外,利用数字微镜阵列(Digital Micromirror Devices, DMD)也可以实现多点激光直写.DMD是一种数字化控制的光学调制器件.在DMD芯片反射面上利用微电子机械工艺集成了几十万至几百万的微米尺寸反射镜,每一个微镜代表一个像素,能够实现独立转动以及可编程控制.与SLM调制方式不同,DMD主

要通过调节每个像素点光线的反射方向,来控制该像素点光路的通断,最终在投影面上获得预期的光斑图案.如图12所示,香港中文大学陈世祈课题组使用DMD扫描同时生成和控制了一到几十个激光焦点,进行了多点并行的纳米制造,其轴向和横向扫描分辨率分别达到了270 nm和130 nm^[60-61].需要注意的是,在DMD多点直写光学系统中,激光制造中仍然使用第一级衍射进行纳米结构的制造;通常需要插入闪耀透射光栅和高反射镜以补偿DMD的角度色散.

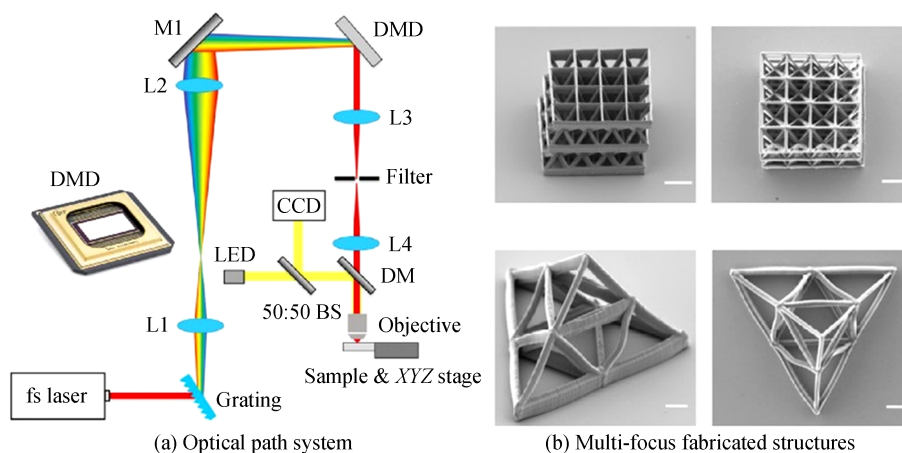


图12 基于数字微镜阵列的多点直写系统^[61]

Fig.12 Multi-focus direct laser writing system based on DMD^[61]

激光光束干涉曝光技术也是一种多点直写技术,如图13所示,美国的斯蒂芬理工学院 CHOI Chang-Hwan 研究小组利用激光干涉装置获得了大规模的激光点阵,结合材料对激光的双光子吸收,可以制备大面积覆盖的纳米孔、纳米柱、纳米线等结构,最高分辨率达到120 nm^[62-63],这种方法适合二维纳米结构阵列的制造.

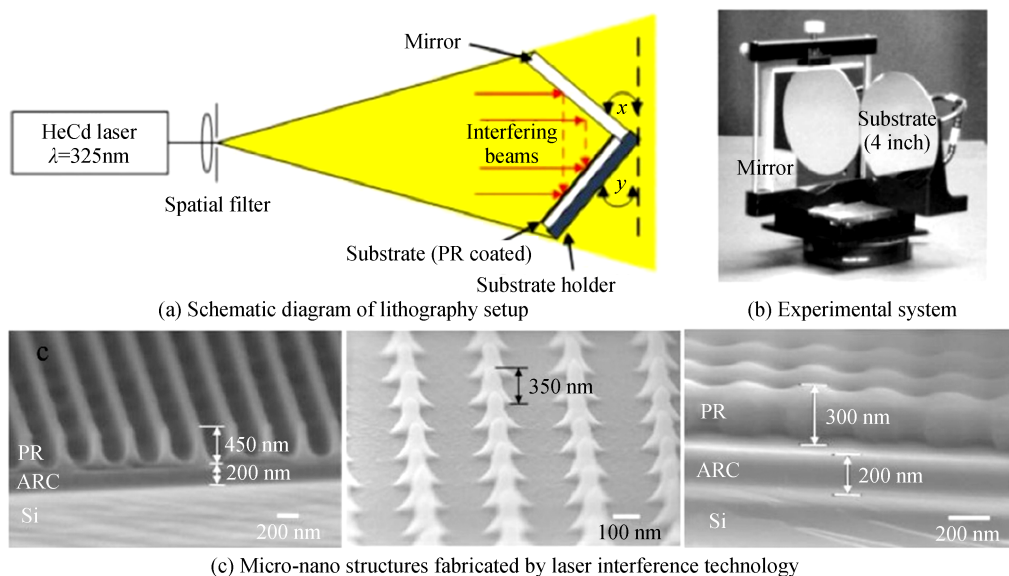


图13 激光干涉制备微纳米阵列^[63]

Fig.13 Micro-nano array fabricated by laser interference technology^[63]

目前,激光单束直写与多点直写技术主要基于双光子聚合效应制造纳米结构,多点直写技术通过光束调制的方式增加了系统焦点的数量、提升了激光并行制造的速度,是单束直写技术的升级;由于涉及到双束激光(特别是不同波段的双束激光)点阵在空间以及时间上的匹配、焦点形状控制、激光点阵能量平均分割等问题,双束直写技术仍然以单点制造方式为主,解决以上光束控制难题是实现激光超分辨多点并行制造

面临的主要挑战.

3 激光纳米制造的应用

3.1 微纳光学元件

在光学领域,激光直写高分子聚合物制备的微透镜,在光通讯、微光学系统、光调制以及生物医学成像等领域应用广泛^[64-68].

高分子聚合物微透镜体积小,便于集成,符合当前光学元件小型化的趋势;由微透镜组成的微镜阵列具有良好的准直、成像、多通道处理等优点,在光的传感、计算、通信等方面有着重要的应用.吴东课题组在SU8光刻胶上采用TPP-DLW制备的非球面微透镜和透镜阵列,填充率为100%,相对误差小于0.2%,制备精度小于20 nm^[69-70],如图14(a)、(b)所示,在能够用于光信号的高通量处理.北京工业大学郑崇等利用飞秒激光在PMMA材料内部成功制备了凸微透镜和凹微透镜^[71],这种内嵌式的微透镜在可用于微流控器件,增强对荧光信号的收集、提高探测成像的能力.吉林大学LU Dong-xiao等报道了利用飞秒激光直写技术制备的焦距可动态调节的PDMS微球面/非球面透镜,如图14(c)、(d)所示,这种基于PDMS材料的微透镜在不同溶解度参数的有机溶剂的刺激下可以动态地在100%~160%范围内进行调节,为柔性制造、新型功能性微透镜集成和光学器件开发提供了新思路^[72].

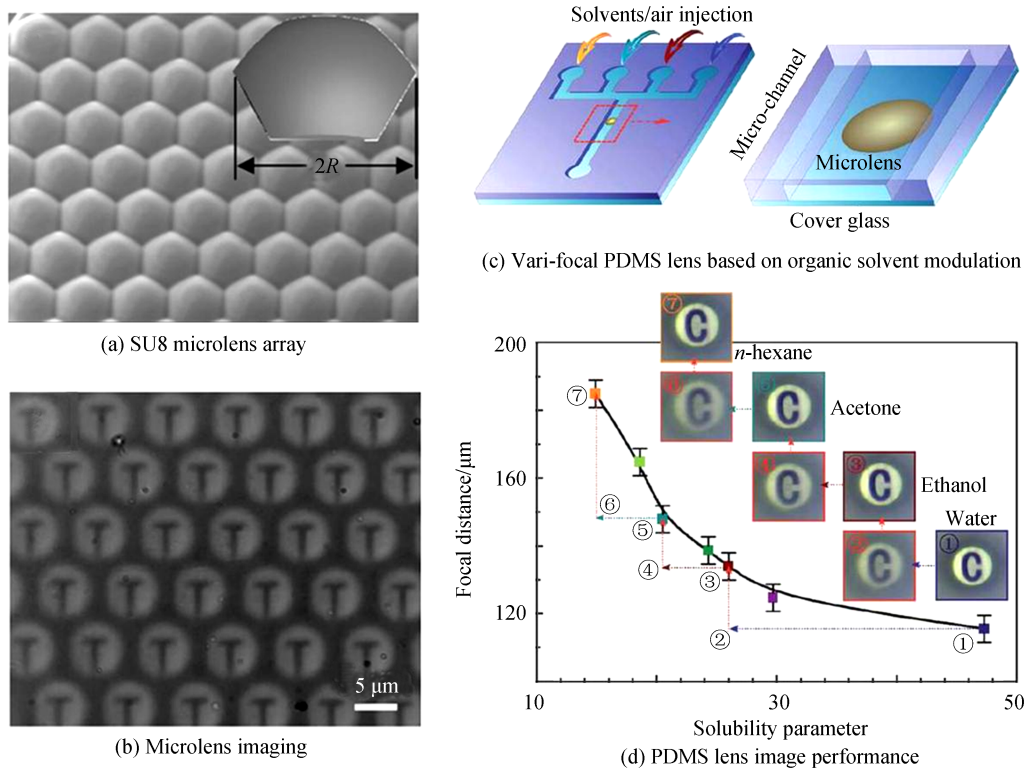
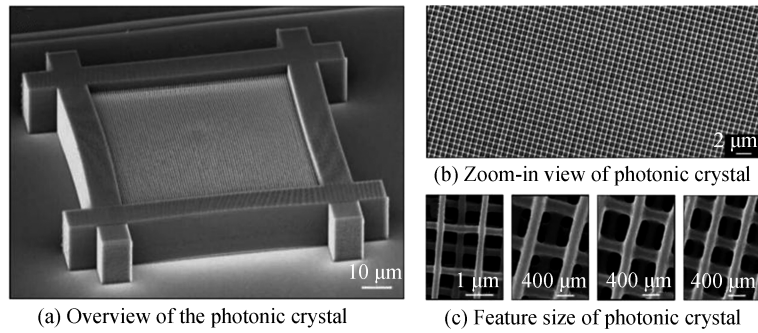


图14 激光直写微透镜及其应用^[69,72]

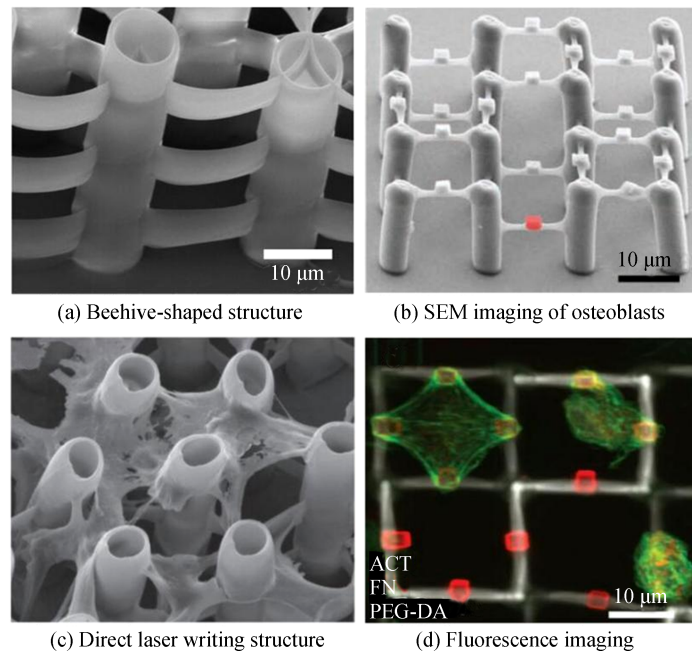
Fig.14 Microlens fabricated by direct laser writing and corresponding applications^[69,72]

光子晶体是不同介电常数在空间周期排列的人工微结构,可用于偏振器件、光纤、光波导器件的制作,在光电集成方面有极广阔的应用前景.孙洪波等最早采用飞秒激光双光子直写技术在SCR500商业光刻胶中制备出了截止带宽为红外波段的层状光子晶体^[73].卡尔斯鲁厄理工学院DEUBEL M等基于SU8光刻胶制备了大尺度层状光子晶体结构,截止带宽为1.3~1.7 μm ,这种光子晶体在光通信方面有着巨大的应用潜力^[74](如图15所示).美国乔治亚理工学院HASKE W等利用可见波段激光,基于SR9008与SR368商业光刻胶制备出了截止带宽在近红外波段的光子晶体.

图15 激光直写制造的近红外波段光子晶体^[74]Fig.15 Photonic crystal with near-infrared bandgap fabricated by direct laser writing^[74]

3.2 生物医学应用

基于激光纳米制造的高分子聚合物微纳米结构能满足生物医学中许多应用需求,如体外组织工程、诊断测试、给药和再生.德国 Laser Zentrum Hannover e.V. 公司 KUFELT O 等采用飞秒 TPP-DLW 技术基于 Hyaluronic Acid(HA)制备了具有不同几何形状的三维 HA 和 HA-peg 支架,并利用成骨细胞测试了支架用作引导骨成型的生物材料时的相容性,这种结构可用于可再生水溶胶环境中三维组织细胞的研究^[75-76].德国卡尔斯鲁厄大学 KLEIN F 等采用 TPP-DLW 直写 Ormocomp 胶,制作了弹性三维细胞培养支架,这些三维支架包含亚微米厚度的柔性单元,可以随单次跳动的心肌细胞节律变形,从而实现细胞收缩力的定量测量,还可以应用到细胞的分化和组织形成研究中,用于研究三维性和弹性对其他细胞功能的影响^[77],如图 16 (b)、(d)所示;KLEIN F 等还通过在商用光刻胶中掺杂高分子的办法,制造出了蛋白质亲和的三维结构,利用细胞粘附的选择性,对细胞生长行为及细胞形态进行三维控制,实现了细胞生长三维微环境的可控模拟^[78].罗马尼亚布加勒斯特理工大学的 PAUN I A 等基于激光直写 IP-L780 光刻胶制备了三维分层蜂窝结构,如图 16(a)、(c),由于 TPP-DLW 技术能够方便地调整结构内部的自由空间,因此为研究成骨细胞在复杂结构内部生长、以及体积迁移提供了便利,这对于研究当前骨组织工程植入中的坏死问题具有重要的意义^[79].芬兰坦佩雷理工大学 TURUNEN S 等利用计算机辅助的 TPP-DLW 技术,设计制造了新型管状微塔三维神经元细胞培养平台,能高效、长期地促进人神经细胞三维培养、支持神经突定位和三维网络形成,实

图16 激光直写微纳结构在成骨细胞培养中的应用^[79-80]Fig.16 The micro-nano structures fabricated by direct laser writing in osteoblasts culturing^[79-80]

现了神经细胞的3D培养探索性研究^[80].

3.3 微纳流控芯片应用

激光纳米制造技术在构建三维功能结构方面具有明显的优势,能够用于制造多样化的微纳流控功能结构.孙洪波团队首次使用飞秒激光在微流控管道中利用SU8光刻胶制造了微过滤器以及可运动的微单向阀等微纳流控功能结构,阀门能够快速实现“开”和“关”的功能,在微分析系统中有巨大的应用潜力^[81],如图17(a)所示.夏虹等基于TPP-DLW技术利用掺杂了磁性纳米颗粒的光敏聚合物制造了远程磁控主动微混合器,其核心部件为飞秒激光直写制造的磁控涡轮机,在旋转的磁场控制下,涡轮能够实现300 r/min的转速,实现了微纳流控芯片中流体的主动混合功能^[82].日本弘前大学NOBUAKI I等,采用飞秒激光直写技术,基于PDMS材料制备出了“微型水族馆”用于研究微生物(如小眼虫^[83]、席藻滑移机理^[84]等).张永来课题组利用TPP-DLW激光直写技术制备了超疏水PDMS光驱动悬浮装置,这些装置可以由多种光源驱动,包括阳光、白炽灯或激光束^[85],为构建新型功能浮动设备和智能光驱动提供了一种快速、有效的制造方法.近期,吴东课题组提出了利用飞秒激光TPP-DLW进行100%颗粒或细胞的实时捕捉技术,其原理如图17(b)所示:在设计的微流控芯片中通入包含有目标微颗粒或细胞的光刻胶,通过图像实时观测筛选目标颗粒,然后使用飞秒激光在目标颗粒或细胞周围制造微柱阵列,最后洗掉光刻胶或水凝胶,得到捕获的微粒或细胞;这种技术可以捕获任意几何尺寸的微粒与细胞,目标的捕获位置、数量实时可调,在单细胞操作与分析等研究中有着重重要的应用价值^[86].

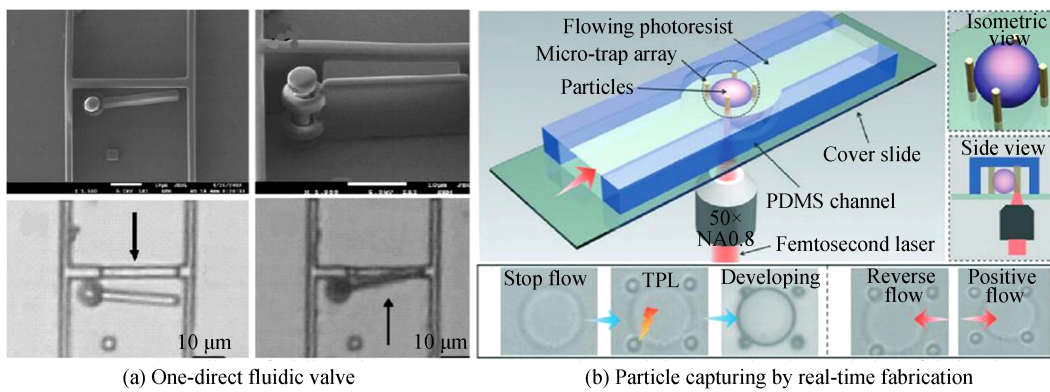


图17 飞秒激光制造微流控器件^[81,86]
Fig.17 Microfluidic devices fabricated by femto-laser^[81,86]

3.4 光存储

近年来,人们对数据信息存储的需求呈指数上升,如图18(a)所示激光超分辨直写技术为进一步提升光存储能力与存储速度提供了可能^[87-88].德国马克普朗研究所的GROTJOHANN T等利用一种可逆切换达上千次的增强绿色荧光蛋白EGFP^[89],结合 Reversible Saturation Fluorescence Transition (RESOLFT) 双束超

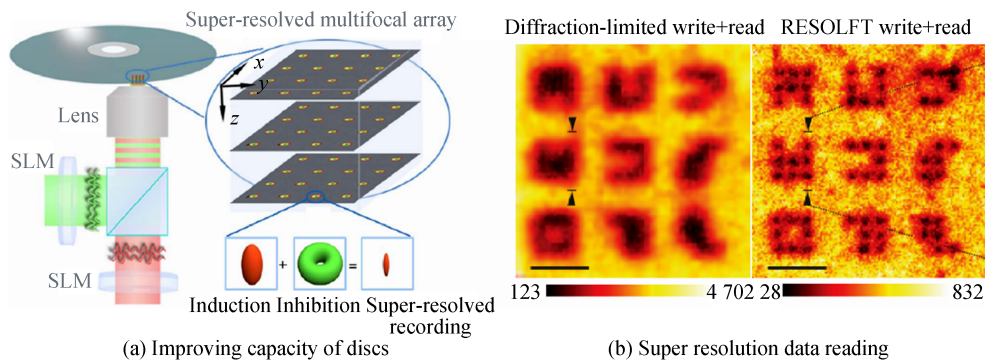


图18 激光超分辨技术在光存储方面的应用^[90-91]
Fig.18 Applications of laser super-resolution technology in optical information storage^[90-91]

分辨系统,实现了小于衍射极限尺寸的数据记录,记录点之间距离达到 250 nm,这种技术能将单光盘容量提升到 TB 量级.李向平、曹耀宇等基于光致阻聚机制,采用 DBSR-DLW 技术,通过控制抑制光束功率获得了 33 nm 的记录点制造,实现了 1 和 0 的二进制信息记录.相比于目前蓝光存储技术,该技术可将单光盘单面信息记录密度提高两个数量级.在此基础上,进一步结合立体存储技术,单光盘记录容量能提升到 30 TB 以上^[90-91],如图 18(b)所示.近年来,光致变色材料发展迅速,在光存储方面有巨大的应用前景,双束超分辨制造与光致变色材料结合,可以实现光信号的双模式存储和擦除,有望发展出新型光学存储技术以进一步提高光存储容量^[92].

3.5 仿生学应用

利用激光处理高分子材料,能够制备出具有超疏水、抗生物附着、浸润性可调的仿生功能表面.西安交通大学陈烽课题组利用飞秒激光器烧蚀 PET、PMMA、PE 等多种高分子材料表面,获得了直径为百纳米的多孔网络结构,最终成功地制备了具有良好的拒液能力的超疏水表面^[47];课题组还发现激光制造原多孔 PET 表面能够促进 C6 胶质瘤细胞的生长,而光滑的 PET 表面完全抑制了 C6 胶质瘤细胞的生长,如图 19(a)所示,研究结果具有潜在的生物研究应用前景.吉林大学张永来课题组报导了基于激光直写 PDMS 弹性材料制备的一种具有可调润湿性的柔性智能皮肤^[48].课题组采用飞秒激光直写技术,在弹性体基体上制造了具有皮肤纹理的柔性“智能皮肤”.未拉伸状态下该“皮肤”的微观结构间距小,“皮肤”为“荷叶”(疏水)模式;而拉伸状态下其微观结构间距增大,“皮肤”切换为“玫瑰花瓣”(亲水)模式,如图 19(b)所示.通过机械复位与拉伸,这两种模式能动态和可逆地切换,从而实现表面润湿性在疏水与亲水状态的转变.该技术在可穿戴液滴机械手、便携式致动器、自适应附着控制、拒液皮肤和智能服装等领域有巨大的应用潜力.

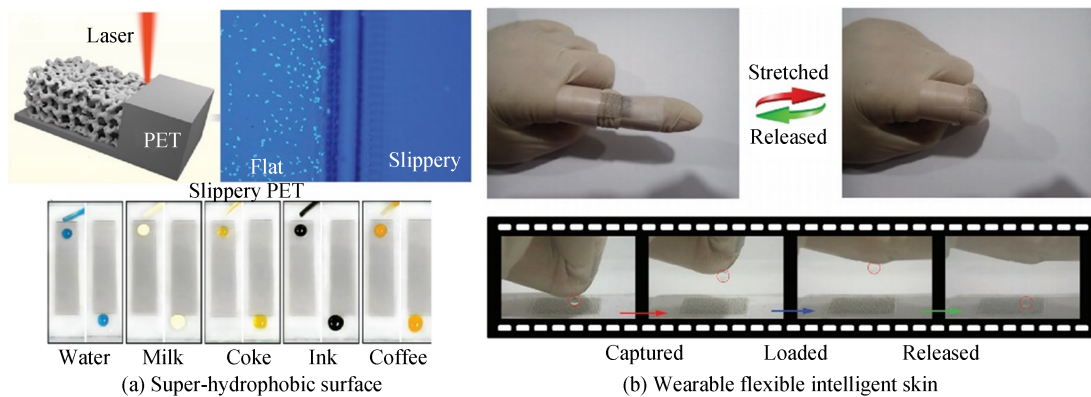


图 19 激光制造功能表面及其应用^[47-48]

Fig.19 Laser fabrication of functional surfaces and corresponding applications^[47-48]

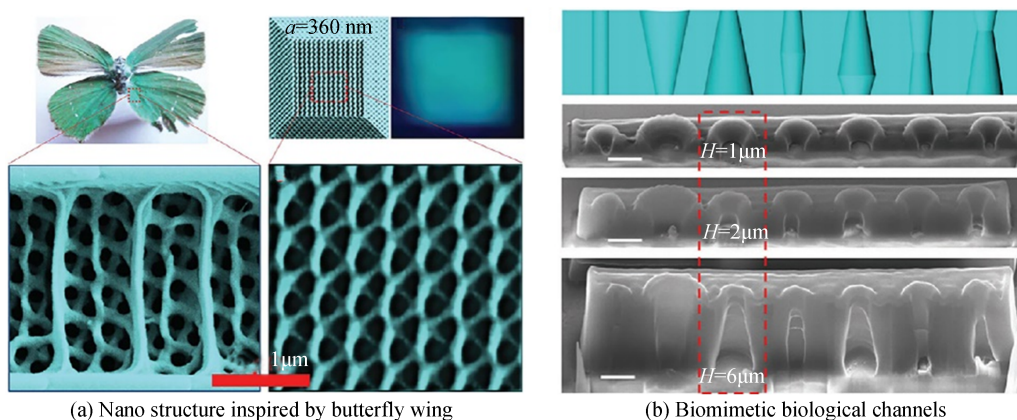


图 20 激光纳米制造的仿生应用^[93-94]

Fig.20 Application of laser nano-fabrication in biomimetic materials^[93-94]

激光纳米制造技术的高精度、三维制造能力有利于研究者复制生物微纳功能结构.如:卡灰蝶翅膀表面的螺旋二十四面体结构是一种具有立体对称性的手性周期结构,由于其特殊的几何特性在光子晶体、超材料及复杂拓扑光学材料等领域引起了研究者们浓烈的兴趣.顾敏课题组以卡灰蝶翅膀为原型,通过DBSR-DLW技术制备出尺寸为 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}\times 4\ \mu\text{m}$ 、晶格常数为 $360\ \text{nm}$ 的螺旋二十四面体光子纳米结构,如图20(a)所示,该结构表现出与原型蝴蝶翅膀一致的结构色,并且具备原结构没有的手性特征,结构中单独纳米线的弹性杨氏模量比原型增强了20%,在近紫外波段具有圆二色像性,可应用于手性光分束器^[93].受生物学模型的启发,该课题组的DING Hai-bo等在固态膜中利用DLW技术,制造了具有不对称结构的固态纳米孔人工纳米通道,如图20(b)所示,将为设计开发人工仿生纳米通道体系、体外模拟生命过程提供有效的研究平台^[94].

3.6 其他应用

超材料是一种具有超常物理性质的人工复合材料,在航空航天、国防、通讯等领域有广泛的应用前景^[95].目前,研究者们利用激光纳米制造技术,成功研制出了“隐身衣”、负折射率等超材料,激光纳米制造技术在超材料制造方面有着巨大的应用潜力.如图21(a)所示,卡尔斯鲁厄理工学院ERGIN T等基于TPP-DLW技术制备了woodpile三维结构,随后利用设计的聚合物填充分数,实现了对一枚金反射器上凸起的“隐身”,成功制备出工作在 $1.4\sim 2.7\ \mu\text{m}$ 波段的“隐形超材料”^[96];KERN C等在激光直写制作的高分子聚合物链甲结构上沉积n型ZnO制备出一种超材料,通过后续的实验证明了p型半导体的电学性质可以仅由n型半导体制成的超材料来模拟^[97].如图21(b)所示,卡尔斯鲁厄大学RILL M S等基于激光直写制备的SU8三维模板结合银化学气相沉积,制备了 $3.85\ \mu\text{m}$ 波段的负折射率超材料^[98];GANSEL J K等利用激光直写光刻胶结合电化学沉积制备了具有螺旋结构的单轴光子超材料,当光束沿着螺旋轴行进时,螺旋线能以相同的手性阻断圆偏振光的通过,具有巨大的圆偏振二向色性的特点^[99].

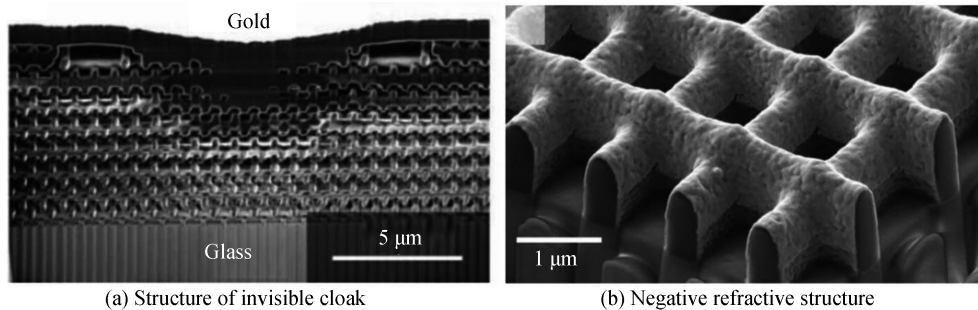


图21 激光制造超材料^[96,98]
Fig.21 Laser fabrication in metamaterials^[96,98]

纵观激光高分子聚合物纳米制造技术发展历程,以双光子聚合直写技术的应用最为广泛,其精度通常为 $100\ \text{nm}$ 量级,制造材料丰富,能够构建复杂立体功能结构,在微纳光学、仿生材料、生物医学诊疗、微纳流控等多个领域得到了广泛的应用;超分辨直写技术制造精度高达 $9\ \text{nm}$,在光存储领域具有巨大的应用,该技术也有望为生命过程研究中构建仿生纳米通道提供有效的解决方案.激光高分子聚合物纳米制造技术都处于不断完善与发展的过程中,进一步提高制造精度至几个纳米的量级、提高制造一致性、提升超分辨制造速度、丰富超分辨制造材料的种类对当前的激光高分子聚合物制造技术的发展至关重要.

4 结论与展望

激光高分子聚合物纳米制造技术主要基于材料的非线性吸收效应与材料的光激发-光抑制机制,属于远场制造技术,在制造三维立体结构方面比其他纳米制造技术如电子束直写、聚焦离子束、原子力显微镜等加工技术等具有明显的优势.

激光双/多光子制造技术精度突破了衍射极限尺寸,通常能实现 $100\ \text{nm}$ 量级的高精度制造.得益于材料的非线性吸收效应,激光双光子聚合直写技术制造材料种类丰富,能够实现高分子聚合物材料、无机材料、有机-无机杂化材料的制造,在微纳光学、仿生材料、生物医学诊疗、微纳流控等领域已得到了广泛的应用.

传统的激光双/多光子制造技术采用逐点、逐层串行的形式进行三维立体结构的制造,制造时间较长导致制造效率较低。目前,激光双/多光子制造技术的研究,主要集中在如何有效地提高激光制造的效率,如:利用SLM、DMD以及干涉等光学手段进行光束调制,将光源分裂为多个光点提高并行制造速度,利用特殊空间结构光来实现结构的一体成型制造等。

双束激光超分辨直写制造技术则是在双/多光子制造技术的基础上,结合材料的特殊性能,进一步提升光学制造的精度,实现了10 nm以下的制造精度,在光存储领域有巨大的应用潜力。然而,激光超分辨直写技术对材料有特殊的要求,材料需要具备优良的光激发-光抑制机制,才能够实现超分辨制造,有限的材料种类限制了该技术的推广与应用。因此,对于激光超分辨技术的研究,主要聚焦在研发具有较高量子产率、能快速响应光信号实现“开、关”效果、快速固化、固化结构物理化学性能稳定的新型高分子聚合物材料方面。此外,激光超分辨多点并行制造技术由于涉及到双束激光(特别是不同波段的双束激光)点阵匹配,因此,亟待开发相应的空间光点阵的匹配技术,来提升双束激光超分辨并行制造的速度。

激光高分子聚合物纳米制造技术仍然处于继续探索和不断发展的阶段,特别是基于光激发-光抑制机制的激光超分辨直写加工技术,在并行制造速度提升、大面积一致性可控、新材料开发等方面仍然面临着许多挑战;激光高分子聚合物纳米制造技术如何做到进一步提高制造精度的同时兼顾速度,以及实现高通量跨尺度的制备等,是当今激光制造技术需要迫切解决的主要问题。

参考文献

- [1] SUGIOKA K, CHENG Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, **3**(4): e149.
- [2] POLESHCHUK A G, KOROLLOV V P, VEIKO V P, *et al.* Laser technologies in micro-optics. Part 2. Fabrication of elements with a three-dimensional profile[J]. *Optoelectronics Instrumentation and Data Processing*, 2018, **54**(2): 113-126.
- [3] HUANG He, CHEN Shi-jie, ZOU Hong-mei, *et al.* Fabrication of micro-axicons using direct-laser writing[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(9): 11035-11042.
- [4] ZHANG Jing-yu, GECEVIČIUS M, BERESNA M, *et al.* Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass[J]. *Physical Review Letters*, 2014, **112**(3): 033901.
- [5] KAZANSKY P, CERKAUSKAITE A, BERESNA M, *et al.* Eternal 5D data storage by ultrafast laser writing in glass [C]. SPIE, 2016, **9736**: 97360U.
- [6] CAI Jian-wen, HU Yan-lei, HUANG Wen-hao. Three dimension optical storage of femtosecond laser base on micro explosion material[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, **47**(11): 79-83.
蔡建文, 胡衍雷, 黄文浩. 微爆材料的飞秒激光三维光存储[J]. *红外与激光工程*, 2018, **47**(11): 79-83
- [7] BALDACCHINIA T, CAREY J E, ZHOU Ming, *et al.* Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2006, **22**(11): 4917-4919.
- [8] VOROBYEV A Y, GUO C. Laser turns silicon superwicking[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(7): 6455-6460.
- [9] DUMAS V, GUIGNANDON A, VICO L, *et al.* Femtosecond laser nano/micro patterning of titanium influences mesenchymal stem cell adhesion and commitment[J]. *Biomedical Materials*, 2015, **10**(5): 055002.
- [10] LU Li-bin, WANG Hai-peng, GUAN Ying-chun, *et al.* Laser microfabrication of biomedical devices [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2017, **44**(1): 0102005.
卢立斌, 王海鹏, 管迎春, 等. 激光微加工技术制备生物医用器械的现状与进展[J]. *中国激光*, 2017, **44**(1): 0102005.
- [11] 曹凤国. 激光加工技术[M]. 北京科学技术出版社, 2007.
- [12] 程亚. 超快激光微纳加工:原理,技术与应用[M]. 科学出版社, 2019.
- [13] MUKAIBO H, HORNE L P, PARK D, *et al.* Controlling the length of conical pores etched in ion-tracked poly(ethylene terephthalate) membranes[J]. *Small*, 2009, **5**(21): 2474-2479.
- [14] HARRELL C C, SIWY Z S, MARTIN C R. Conical nanopore membranes: controlling the nanopore shape[J]. *Small*, 2006, **2**(2): 194-198.
- [15] MARTIN C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1995, **266**(5193): 1961-1966.
- [16] ROGERS J A, PAUL K E, JACKMAN R J, *et al.* Using an elastomeric phase mask for sub-100 nm photolithography in the optical near field[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(20): 2658-2660.
- [17] ROTH S, DELLMANN L, RACINE G A, *et al.* High aspect ratio UV photolithography for electroplated structures[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1999, **9**(105): 105-108.
- [18] HULL C W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography: US,4575330[P].1986-3-11.
- [19] KAISER W, GARRETT C. Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺ [J]. *Physical Review Letters*, 1961, **7**(6): 229-231.
- [20] MARUO S, NAKAMURA O, KAWATA S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. *Optics Letters*, 1997, **22**(2): 132-134.
- [21] WU E S, STRICKLER J H, HARRELL W R, *et al.* Two-photon lithography for microelectronic application [C].

- SPIE, 1992, **1674**: 776-782.
- [22] KAWATA S, SUN Hong-bo, TANAKA T, *et al.* Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, **412** (6848): 697-698.
- [23] TAN Deng-feng, LI Yan, QI Feng-jie, *et al.* Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(7): 071106.
- [24] LI Lin-jie, GATTASS R R, GERSHGORIN E, *et al.* Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 910-913.
- [25] 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.
- [26] GAN Zong-song, CAO Yao-yu, EVANS R A, *et al.* Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nature Communications*, 2012, **4**(6): 2061.
- [27] MULLER P, MULLER R, HAMMER L, *et al.* STED-inspired laser lithography based on photoswitchable spirothiopyran moieties[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(6): 1966-1972.
- [28] QIN Liang, HUANG Yuan-qing, XIA Feng, *et al.* 5 nm nanogap electrodes and arrays by super-resolution laser lithography[J]. *Nano Letters*, 2020, **20**(7): 4916-4923.
- [29] ZHONG Min-lin, FAN Pei-xun. Applications of laser nano manufacturing technologies[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2011, **38**(6): 0601001
钟敏霖, 范培讯. 激光纳米制造技术与应用[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0601001
- [30] YANG Dong, LIU Li-pu, YANG Hong, *et al.* Laser micro-nano three-dimensional printing[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, **55**(1): 011411
杨栋, 刘力谱, 杨宏等. 激光微纳三维打印[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, **55**(1): 011411
- [31] YANG Liang-liang, WEI Jiang-tao, MA Zhe, *et al.* The fabrication of micro/nano structures by laser machining[J]. *Nanomaterials*, 2019, **9**(12): 1789.
- [32] XING Jin-feng, ZHENG Mei-ling, DUAN Xuan-ming. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(15): 5031-5039.
- [33] HO C M B, MISHRA A, HU Kan, *et al.* Review: femtosecond-laser-based 3D printing for tissue engineering and cell biology applications[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2017, **3**(10): 2198-2214.
- [34] POLESHCHUK A G, KUTANOV A A, BESSMELTSEV V P, *et al.* Microstructuring of optical surfaces: technology and device for direct laser writing of diffractive structures[J]. *Optoelectronics Instrumentation and Data Processing*, 2010, **46**(2): 86-96.
- [35] SUGIOKA K, CHENG Ya. A tutorial on optics for ultrafast laser materials processing: basic microprocessing system to beam shaping and advanced focusing methods[J]. *Advanced Optical Technologies*, 2012, **1**(5): 353-364.
- [36] GRZYBOWSKI A, PIETRZAK K. Maria Goeppert-Mayer. (1906-1972) : Two-photon effect on dermatology [J]. *Clinics in Dermatology*, 2013, **31**(2): 221-225.
- [37] MIZEIKIS V, SUN Hong-bo, MARCINKEVICIUS A, *et al.* Femtosecond laser micro-fabrication for tailoring photonic crystals in resins and silica[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2001, **145**(1-2): 41-47.
- [38] SUGIOKA K, CHENG Yan. Femtosecond laser 3D micromachining for microfluidic and optofluidic applications [M]. London: Springer, 2013.
- [39] CAO Yao-yu, GAN Zong-song, JIA Bao-hua, *et al.* High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization[J]. *Optics Express*, 2011, **19**(20): 19486-19494.
- [40] WESTPHAL V, HELL S W. Nanoscale resolution in the focal plane of an optical microscope [J]. *Physical Review Letters*, 2005, **94**: 143903.
- [41] FISCHER J, FREYMAN G V, WEGENER M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(32): 3578-3582.
- [42] MUELLER P, ZIEGER M M, RICHTER B, *et al.* A molecular switch for sub-diffraction laser lithography by photoenol intermediate-state Cis-Trans isomerization[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(6): 6396-6403.
- [43] HASKE W, CHEN V W, HALES J M, *et al.* 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography [J]. *Optics Express*, 2007, **15**(6): 3426-3436.
- [44] WEI Dun-zhao, WANG Chao-wei, XU Xiao-yi, *et al.* Efficient nonlinear beam shaping in three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystals[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 4193.
- [45] WOGGON T, KLEINER T, PUNKE M, *et al.* Nanostructuring of organic-inorganic hybrid materials for distributed feedback laser resonators by two-photon polymerization[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(4): 2500-2507.
- [46] THIEL M, HEMATSCHWEILER M, *et al.* Three-dimensional laser lithography: A new degree of freedom for science and industry[J]. *Optik & Photonik*, 2011, **6**(4): 36-39.
- [47] YONG Jia-le, HUO Jing-lan, YANG Qing, *et al.* Femtosecond laser direct writing of porous network microstructures for fabricating super-slippery surfaces with excellent liquid repellence and anti-cell proliferation [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5**(7): 1701479.

- [48] WANG Jian-nan, LIU Yu-qing, ZHANG Yong-lai, *et al.* Wearable superhydrophobic elastomer skin with switchable wettability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(23): 1800625.
- [49] THIEL M, FISCHER J, VON REYMANN G, *et al.* Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(22): 221102.
- [50] ZHANG Chen, WANG Kai-ge, BAI Jin-tao, *et al.* Nanopillar array with a $\lambda/11$ diameter fabricated by a kind of visible CW laser direct lithography system[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1): 280.
- [51] FAN Lian-bin, ZHANG Chen, LI Hong-fu, *et al.* Direct CW-laser writing sub-diffraction-limit nanopore array based on the low one-photon absorption of polymer[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, **47**(1): 75-81.
- [52] RICHARD W, BIANCA B, CHRISTINE E, *et al.* Functional photoresists for sub-diffraction stimulated emission depletion lithography[J]. *Optical Materials Express*, 2017, **7**(7): 2538-2559.
- [53] WOLLHOFEN R, KATZMANN J, HRELESCU C, *et al.* 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(9): 10831-10840.
- [54] JIA Bao-hua, LIN Han, GU Min. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication[J]. *Optics Letters*, 2011, **36**(3): 406-408.
- [55] HU Yan-lei, CHEN Yu-hang, MA Jian-qiang, *et al.* High-efficiency fabrication of aspheric microlens arrays by holographic femtosecond laser-induced photopolymerization[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(14): 270-276.
- [56] YANG Liang, QIAN Dong-dong, XING Chen, *et al.* Two-photon polymerization of microstructures by a non-diffraction multifoci pattern generated from a superposed Bessel beam[J]. *Optics Letters*, 2017, **42**(4): 743-746.
- [57] GASZTON V, LORAND K, PAL O. Holographic multi-focus 3D two-photon polymerization with real-time calculated holograms[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(20): 24217-24223.
- [58] YAN Lin-yu, YANG Dong, GONG Qi-huang, *et al.* Rapid fabrication of continuous surface Fresnel microlens array by femtosecond laser focal field engineering[J]. *Micromachines*, 2020, **11**(2): 112-120.
- [59] NI Jin-cheng, WANG Zhong-yu, LI Zi-qin, *et al.* Multifurcate assembly of slanted micropillars fabricated by superposition of optical vortices and application in high-efficiency trapping microparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(45): 1701939.
- [60] LI Han. Creation of Debye diffraction-limited multifocal arrays and their application in laser nanofabrication [D]. Melbourne, Australia: Centre for Micro-Photonics Faculty of Engineering and Industrial Sciences Swinburne University of Technology, 2013.
- [61] GENG Qiang, WANG Di-en, CHEN Peng-fei, *et al.* Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**(1):2179.
- [62] DU Ke, WATHUTHANTHRI I, LIU Yu-yang, *et al.* Wafer-scale pattern transfer of metal nanostructures on polydimethylsiloxane (PDMS) substrates via holographic nanopatterns[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(10): 5505-5514.
- [63] DU Ke, LIU Yu-yang, WATHUTHANTHRI I, *et al.* Dual applications of free-standing holographic nanopatterns for lift-off and stencil lithography[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics & Nanometer Structures*, 2012, **30**(6): 06FF04.
- [64] QUAN C, WANG Shi-hua, TAY C J, *et al.* Integrated optical inspection on surface geometry and refractive index distribution of a microlens array[J]. *Optics Communications*, 2003, **225**(4-6): 223-231.
- [65] KUIPER S, HENDRIKS B H W. Variable-focus liquid lens for miniature cameras[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(7): 1128-1130.
- [66] SOODBISWAS N, SEKH M A, SARKAR S, *et al.* Anamorphic gradient index (GRIN) lens for beam shaping[J]. *Optics Communications*, 2012, **285**(10-11): 2607-2610.
- [67] MOGI T, HATAKEYAMA K, TAGUCHI T, *et al.* Real-time detection of DNA hybridization on microarray using a CCD-based imaging system equipped with a rotated microlens array disk[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(5): 1942-1946.
- [68] ŽUKAUSKAS A, TIKUISIS K. K, ŠCIUKA M, *et al.* Single-step direct laser fabrication of complex shaped microoptical components[M]. SPIE Photonics Europe, 2012.
- [69] WU Dong, CHEN Qi-dai, NIU Li-gang, *et al.* 100% fill-factor aspheric microlens arrays (AMLA) with sub-20-nm precision[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2009, **21**(20): 1535-1537.
- [70] WU Dong, WU Si-zhu, NIU Li-gang, *et al.* High numerical aperture microlens arrays of close packing [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(3): 031109.
- [71] ZHENG Chong, HU An-ming, BRIDGES D, *et al.* Fabrication of embedded microball lens in PMMA with high repetition rate femtosecond fiber laser[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(13): 17584-17598.
- [72] LU Dong-xiao, ZHANG Yong-lai, HAN Dong-dong, *et al.* Solvent-tunable PDMS microlens fabricated by femtosecond laser direct writing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **3**(8):1751-1756
- [73] SUN Hong-bo, SHIGEKI M, HIROAKI M. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **74**(6): 786-788.
- [74] DEUBEL M, FREYMANN G V, WEGENER M, *et al.* Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal

- templates for telecommunications[J]. *Nature Materials*, 2004, **3**(7): 444-447.
- [75] KUFELT O, EI-TAMER A, SEHRING C, *et al.* Water-soluble photopolymerizable chitosan hydrogels for biofabrication via two-photon polymerization[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, **18**(1): 186-195.
- [76] KUFELT O, EI-TAMER A, SEHRING C, *et al.* Hyaluronic acid based materials for scaffolding via two-photon polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2014, **15**(2): 650-659.
- [77] KLEIN F, STRIEBEL T, FISCHER J, *et al.* Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(8): 868-871.
- [78] KLEIN F, RICHTER B, STRIEBEL T, *et al.* Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(11): 1341-1345.
- [79] PAUN I A, POPESCU R C, MUSTACIOSU C C, *et al.* Laser-direct writing by two-photon polymerization of 3D honeycomb-like structures for bone regeneration[J]. *Biofabrication*, 2018, **10**(2): 025009.
- [80] TURUNEN S, JOKI T, HILTUNEN M L, *et al.* Direct laser writing of tubular microtowers for 3D culture of human pluripotent stem cell-derived neuronal cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(31): 25717 - 25730.
- [81] WU Dong, CHEN Qi-dai, NIU Li-gang, *et al.* Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices[J]. *Lab on a Chip*, 2009, **9**(16): 2391-2394.
- [82] XIA Hong, WANG Juan, TIAN Ye, *et al.* Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(29): 3204-3207.
- [83] NOBUAKI I, YASUTAKA H, IKUKO I, *et al.* Femtosecond laser-fabricated biochip for studying symbiosis between *Phormidium* and seedling root[J]. *Applied Physics B*, 2015, **119**: 503-508.
- [84] YASUTAKA H, KOJI S, IKUKO S I, *et al.* 3D microfluidic chips with integrated functional microelements fabricated by a femtosecond laser for studying the gliding mechanism of cyanobacteria[J]. *Lab on a Chip*, 2011, **11**: 2109-2115.
- [85] WANG Wei, LIU Yun-qing, LIU Yan, *et al.* Direct laser writing of superhydrophobic PDMS elastomers for controllable manipulation via Marangoni effect[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(44): 1702946.
- [86] XU Bing, SHI Yang, LAO Zhao-xin, *et al.* Real-time two-photon lithography in controlled flow to create a single-microparticle array and particle-cluster array for optofluidic imaging[J]. *Lab on a Chip*, 2017, **18**(3): 442-450.
- [87] CAO Yao-yu, XIE Fei, ZHANG Peng-da, *et al.* Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(12): 1133-1145.
曹耀宇, 谢飞, 张鹏达, 等. 双光束超分辨激光直写纳米加工技术[J]. 光电工程, 2017, **44**(12): 1133-1145.
- [88] JIANG Mei-ling, ZHANG Ming-si, LI Xiang-ping, *et al.* Research progress of super-resolution optical data storage[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, **46**(3): 79-90.
姜美玲, 张明思, 李向平, 等. 超分辨光存储研究进展[J]. 光电工程, 2019, **46**(3): 79-90.
- [89] GROTHJOHANN T, TESTA I, LEUTENEGGER M, *et al.* Diffraction-unlimited all-optical imaging and writing with a photochromic GFP[J]. *Nature*, 2011, **478**(7368): 204-208.
- [90] GU Min, LI Xiang-ping, CAO Yao-yu. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, **3**(5): e177.
- [91] LI Xiang-ping, CAO Yao-yu, TIAN Ni-an, *et al.* Multifocal optical nanoscopy for big data recording at 30 TB capacity and gigabits/second data rate[J]. *Optica*, 2015, **2**(6): 567-570.
- [92] REN You-tao, YANG Zheng-wen, WANG Yue-hui, *et al.* Reversible multiplexing for optical information recording, erasing, and reading-out in photochromic BaMgSiO₄:Bi³⁺ luminescence ceramics[J]. *Science China Materials*, 2020, **63**(4): 582-592.
- [93] GAN Zong-song, TURNER M D, GU Min. Biomimetic gyroid nanostructures exceeding their natural origins[J]. *Science Advances*, 2016, **2**(5): e1600084.
- [94] DING Hai-bo, ZHANG Qi-ming, GU Ming, *et al.* 3D computer-aided nanoprinting for solid-state nanopores[J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, **3**(3): 312-316.
- [95] KOSCHNY T, SOUKOULIS C M, WEGNER M. Metamaterials in microwaves, optics, mechanics, thermodynamics, and transport[J]. *Journal of Optics*, 2017, **19**(8): 084005.
- [96] ERGIN T, STENGER N, BRENNER P, *et al.* Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths[J]. *Science*, 2010, **328**(5976): 337-339.
- [97] KERN C, KADIC M, WEGENER M. Experimental evidence for sign reversal of the hall coefficient in three-dimensional metamaterials[J]. *Physical Review Letters*, 2017, **118**(1): 016601.
- [98] RILL M S, KRIEGLER C E, THIEL M, *et al.* Negative-index bi-anisotropic photonic metamaterial fabricated by direct laser writing and silver shadow evaporation[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(1): 19-21.
- [99] GANSEL J K, THIEL M, RILL M S, *et al.* Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer[J]. *Science*, 2009, **325**(5947): 1513-1515.

Foundation item: National Major Scientific Research Instrument Development Project (No.51927804), National Natural Science Foundation of China (Nos. 61378083, 61405159, 11504294), Major Basic Research Program of the National Natural Science Foundation of China (No. 91123030), Science and Technology Innovation Team Project of Shaanxi Province (No. S2018-ZC-TD-0061), Natural Science Foundation of Education Department of Shaanxi Provincial Government (No.18JK0791)