

双光子聚合多次快速扫描机制与小线宽研究^{*}

童唯扬, 王正岭

(江苏大学 理学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用自由基浓度起伏理论并考虑光镊集聚效应, 理论研究了飞秒激光双光子聚合多次快速扫描的线宽问题。根据双光子光聚合过程中自由基浓度随时间变化的关系, 考虑光镊力及自由扩散效应对自由基分布的影响, 得到了多次快速扫描加工线宽的表达式。研究了多次扫描过程中产生自由基浓度随扫描次数的变化、双光子聚合加工不同扫描次数下加工线宽随激光功率的变化、多次扫描过程中间隔时间对于加工线宽的影响。多次扫描的线宽表达式可以直接回归至单次扫描的一般公式, 且理论结果与文献中实验加工线宽相吻合, 两者误差在 2%。控制扫描间隔时间, 减少自由基的向外扩散运动以及被树脂材料内大分子猝灭, 使得活性自由基的分布更为集中, 可以获得更小的加工线宽。研究结果为飞秒激光双光子更小线宽加工的研究提供了新的思路, 为飞秒激光多次快速扫描加工提供了理论依据。

关键词: 飞秒激光; 双光子聚合; 快速扫描; 自由基浓度; 光镊效应

中图分类号: TN305

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202032.190089

Linewidth of femtosecond laser two-photon polymerization multiple-rapid-scanning

Tong Weiyang, Wang Zhengling

(Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Using the theory of free radical concentration fluctuation combined with the effect of optical tweezers, this paper studies the linewidth of femtosecond laser two-photon polymerization multiple-fast-scanning processing theoretically. According to the relationship between the change of free radical concentration and time in the two-photon photopolymerization processing, considering the influence of the optical tweezers on the free radical distribution range, it obtains the formula of the linewidth of multiple-rapid-scanning processing. It also presents the relationship between linewidth and scanning speed, laser power, and interval time. The results can be regressed to the general formula of single-scanning and are in good agreement with the experimental results in the literature. The study provides a new idea for studying the femtosecond laser two-photon processing to obtain a smaller processing linewidth, and provides a theoretical basis for the femtosecond laser multiple-rapid-scanning processing.

Key words: femtosecond laser; two-photon polymerization; rapid scanning; free radical density; optical tweezers

目前, 飞秒激光双光子光聚合加工作为较主流的微纳加工技术, 其所展现出来的精度高、速度快、可实现三维空间微纳加工等独特优势, 使其成为各学科、各领域研究的热点。双光子光聚合时光引发剂需要吸收两个红外光子产生自由基, 体现了长波吸收、短波发射的特性, 激发光对介质穿透率高, 可有效减少介质对激发光吸收等的耗散和破坏。由于飞秒激光的非线性效应, 双光子吸收与入射光强度的平方成正比。在紧密聚焦的条件下, 双光子光聚合仅局限在聚焦物镜焦点处空间体积约为 λ^3 (λ 为入射光波长) 的小范围内。根据双光子光聚合加工的物理机制, 科学家在不断尝试将新的工艺、新的样品材料用于双光子聚合加工, 以获得更高的加工分辨率, 实现尺寸更小的微纳加工。2001 年, Kawata 等人采用飞秒激光双光子聚合的方法获得了一个 10 μm 长、7 μm 高的“纳米牛”, 首

* 收稿日期: 2019-06-26; 修订日期: 2019-12-26

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20161342); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目 (GDZB-018); 江苏省高校自然科学研究重大基金项目 (15KJA140001)

作者简介: 童唯扬 (1993—), 男, 硕士研究生, 从事飞秒激光与物质相互作用及双光子加工等研究工作; 434552776@qq.com。

通信作者: 王正岭 (1971—), 男, 博士, 从事微纳米光学与原子光学研究工作; zlwang@ujs.edu.cn。

次从实验上实现了突破光学衍射极限的微纳加工^[1]。2005年, Takada 等人通过在高分子树脂中添加阻聚剂获得了 100 nm 的聚合线条^[2]。2007年, Tan 等人利用双光子聚合的方法在两个支撑物结构之间获得了直径为 30 nm 聚合物悬空线^[3]。同年, 董贤子等人采用高敏感的光引发剂, 将双光子聚合加工的横向分辨率提高至 80 nm^[4]。

2009年, Kawata 等人对双光子聚合过程中影响分辨率的因素提出了新的机制^[5]。2011年, 赵震声等人在玻璃基板上获得了分辨率为 35 nm 和 45 nm 的聚合物纳米线条^[6]。2014年, 贾雁鹏等利用飞秒激光双光子微纳加工技术与化学镀相结合的工艺制备了分辨率为 1.17 μm 的三维悬空周期性金属微弹簧结构^[7]。2017年, 林乐等人将径向偏振型飞秒脉冲激光引入双光子吸收模型来讨论分辨率更高的二维微纳加工^[8]。虽然, 双光子光聚合的加工线宽越来越小, 加工的器件越来越复杂, 但是在加工方法上都是基于单次扫描加工技术, 而且没有考虑光镊效应。本文从自由基的浓度变化入手, 结合光镊效应对于固化自由基分布范围的影响, 提出多次扫描理论模型, 探讨了各个加工参数对加工线宽的影响。深入分析了自由基浓度起伏理论和飞秒光镊集聚效应理论在多次扫描加工中所起的作用, 解释了多次快速扫描获得小线宽的原因。为更小线宽的加工方式提供理论依据。

1 双光子聚合单次快速扫描理论

飞秒激光双光子聚合单次扫描理论指出, 在考虑加工线宽时, 飞秒脉冲激光对于每一作用点, 都需要考虑光镊作用于该点的每次脉冲时自由基的产生、期间自由基受到的光镊力的吸附作用以及相邻两次脉冲之间自由基的自由扩散运动^[9]。

产生的活性自由基浓度随时间的变化关系可表示为

$$\rho = \varphi \frac{\sigma_2 \lambda^2}{2(hc)^2} \rho_0 N_{\text{pulse}} \int I^2 dt \quad (1)$$

式中: φ 为自由基的转化效率, σ_2 为有效双光子吸收截面, λ 为飞秒激光波长, h 为普朗克常数, c 为光速, ρ_0 为样品中光引发剂的初始浓度, N_{pulse} 为脉冲数。

每次脉冲作用过程中, 活性自由基自由扩散产生向外的位移 $S_1 = (F_B/6\pi\mu a)t_0$, F_B 为自由基受到的布朗力; 飞秒光镊对自由基产生指向焦点的作用力, 产生位移 $S_2 = (F/6\pi\mu a)\tau$, F 为飞秒激光光镊力^[10]; μ 为溶液的粘滞系数, a 为自由基颗粒的半径, t_0 为扫描间隔。得到最终的加工线宽^[11]

$$D = \omega_0 \sqrt{\ln \frac{N_{\text{pulse}}}{N_{\text{th}}} + N_{\text{th}}(S_1 - S_2)} \quad (2)$$

式中: ω_0 为波束腰, N_{th} 为引发光聚合反应的最少脉冲数。

双光子聚合单次扫描加工的一般规律指出, 当控制扫描速度不变时, 激光功率越大, 加工线宽越大; 当控制激光功率不变时, 扫描速度越大, 加工线宽越小。每一个激光功率都对应一个最大的扫描速度, 大于该扫描速度时, 作用于体积元的脉冲数不足, 分解产生的活性自由基浓度未达到聚合临界浓度, 不足以引发双光子聚合反应, 无法产生固化线宽。在保证达到引发聚合反应的前提下, 扫描速度越小, 作用脉冲数越多, 则会对自由基聚合加工小线宽产生负面影响。足够的飞秒脉冲作用于样品, 中心位置最先达到聚合, 之后多余的脉冲作用则会使得周围位置自由基浓度也逐步达到聚合阈值浓度引发聚合反应, 加工线宽进一步变大。这就解释了功率一定、扫描速度越小、线宽越大的原因。要想获得更小的加工线宽, 必须在这一聚合的临界阈值周围找方法, 通过在聚合阈值附近提高激光扫描速度、减小激光功率的方法, 可以获得更小的加工线宽。

2 多次快速扫描理论

飞秒激光双光子聚合多次快速扫描理论指出, 在扫描过程中, 当光斑运动至某一点时, 使得该点处光引发剂分解产生活性自由基, 这一产生量与光强度的平方成正比, 同样地也与作用的脉冲数成正比。作用于该点的每一次脉冲都需要考虑光镊效应及自由扩散的影响。同时在两次扫描作用之间存在着扫描间隔, 在该间隔时间内, 无飞秒脉冲激光的作用, 只存在着自由基的自由扩散运动。

图 1 为多次扫描过程中产生自由基浓度随扫描次数的变化。扫描速度相同, 决定了每次扫描作用于树脂材料的有效脉冲数相同。因此每次扫描之后产生的活性自由基浓度也就相同。

多次扫描过程自由基随扫描次数堆叠情况

$$\rho' = \varphi \frac{\sigma_2 \rho_0 \tau}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} \left(\frac{\lambda I_0}{hc} \right)^2 N' N_{\text{pulse}} (V) \quad (3)$$

单次扫描加工自由基分布范围 D_1 ，自由基分布范围与光聚合固化线宽一样，区别在于固化时自由基浓度已经达到聚合阈值，而多次扫描时要求自由基浓度未达到聚合阈值，且此时作用于自由基的脉冲数为单次扫描所有的脉冲数。多次扫描次数为 N' ，间隔时间为 t_n ，则多次扫描加工线宽 D_n ：第一次扫描间隔之后 $D_2 = D_1 + (F_B/6\pi\mu a)t_n$ ；之后第二次扫描作用，若第二次扫描之后仍未达到光聚合条件，则第二次扫描所有脉冲数作用于自由基，求得加工线宽

$$D_{N'} = \omega_0 \sqrt{\ln\left(\frac{N'N_{\text{pulse}}(V)}{N_{\text{th}}(P)}\right)} \quad (4)$$

之后考虑光镊力及自由扩散效应对于自由基分布的影响，获得多次扫描最终线宽公式

$$D_N = D_{N'} + N_{\text{th}}(S_1 - S_2) + \frac{(N' - 1)F_B t_n}{6\pi\mu a} \quad (5)$$

选取波长 $\lambda = 780 \text{ nm}$ ，脉宽 $\tau = 80 \text{ fs}$ ，数值孔径 $NA = 1.42$ ，重复频率 $f_q = 80 \text{ MHz}$ 的钛宝石飞秒激光器。与文献[4]中一样，选取吸收截面为 $\sigma_2 = 294 \text{ GM}^{[4]}$ 的一种包含了聚苯乙炔的二米基硼高分子树脂材料(BPDPA)，设置激光功率为 1 mW ，扫描间隔为 0.1 s ，图2(a)是多次扫描过程中加工线宽随扫描速度的变化关系，也是基于单次扫描理论的多次快速扫描加工的一般规律。其中A点为单次扫描作用，选取参数扫描速度 $50 \mu\text{m/s}$ 、激光功率为 0.8 mW ，由公式(5)计算得出线宽为 78 nm ，在文献[4]中实验加工线宽为 80 nm ，两者误差率在2%。在扫描速度较小时，每次扫描过程作用于树脂材料的脉冲数足够多，以致单次扫描过后产生自由基的浓度就足以引发光聚合反应，产生固化线条。随着扫描速度逐渐变大，扫描速度达到了以某一功率加工材料足以引发聚合反应的临界值，此时单次扫描过程中所有的脉冲数作用都无法引发光聚合反应，无固化线条产生。

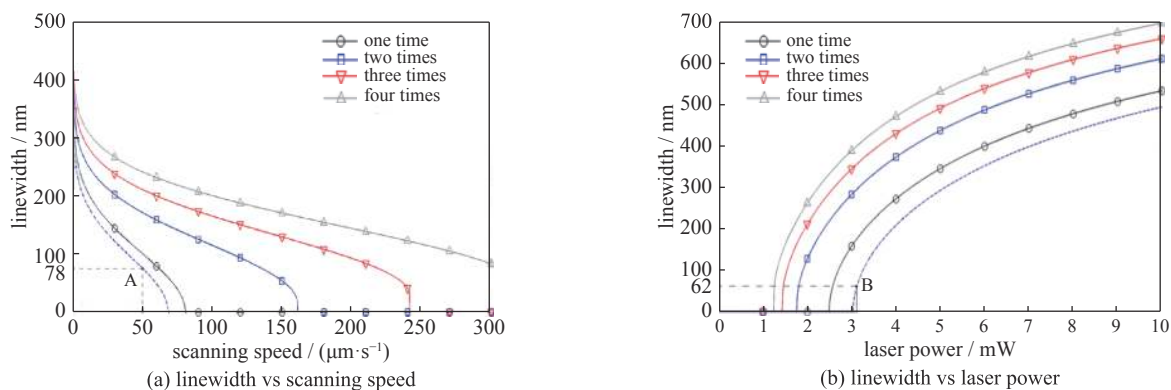


Fig. 2 Linewidth varies with scanning speed and laser power

图2 线宽随扫描速度和激光功率的变化关系

二次扫描相比于单次扫描，可以说是作用于树脂材料的脉冲数多了一倍，因此在单次扫描就能达到聚合条件的速度段，第二次扫描时作用于树脂材料的就是导致加工线宽变大的多余脉冲。由于二次扫描比单次扫描所包含的脉冲数更多，因此其足以引发光聚合反应的临界扫描速度更大一些。同样的，当达到一定的扫描速度时，二次扫描所有的脉冲作用下都无法使自由基浓度达到聚合阈值时，就需要第三次扫描了。

图2(b)说明了双光子聚合加工不同扫描次数下加工线宽随激光功率的变化关系，扫描速度设置为 $500 \mu\text{m/s}$ ，扫描间隔为 0.1 s ，加工线宽随着激光功率变大而变大。当扫描速度一定，每一次扫描脉冲数一定时，扫描的次数越多，总扫描过程中作用于树脂材料的脉冲数越多，因此足以引发聚合反应的最小临界激光功率值越小。其中B点为单次扫描作用，选取参数扫描速度 $600 \mu\text{m/s}$ 、激光功率为 3.1 mW ，由公式(5)计算得出线宽为 62 nm ，文献[6]中实验加工线宽为 68 nm ，两者误差率在8%。

图3(a)单独考虑二次扫描过程中间隔时间对于加工线宽的影响。设置参数扫描功率为 1 mW ，扫描间隔为 $0.2, 0.4, 0.6 \text{ s}$ 。可以看出间隔时间越大，加工线宽越大，之后的虚线部分为无法聚合的区域。当达到聚合临界扫描

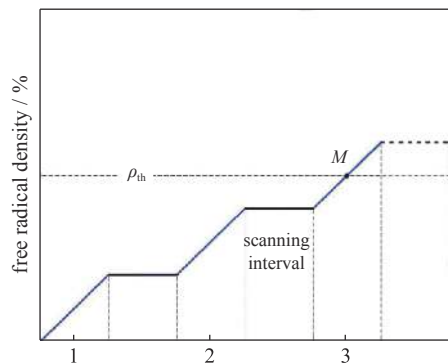


Fig. 1 Free radical density changed during multiple scans

图1 多次扫描时自由基浓度变化

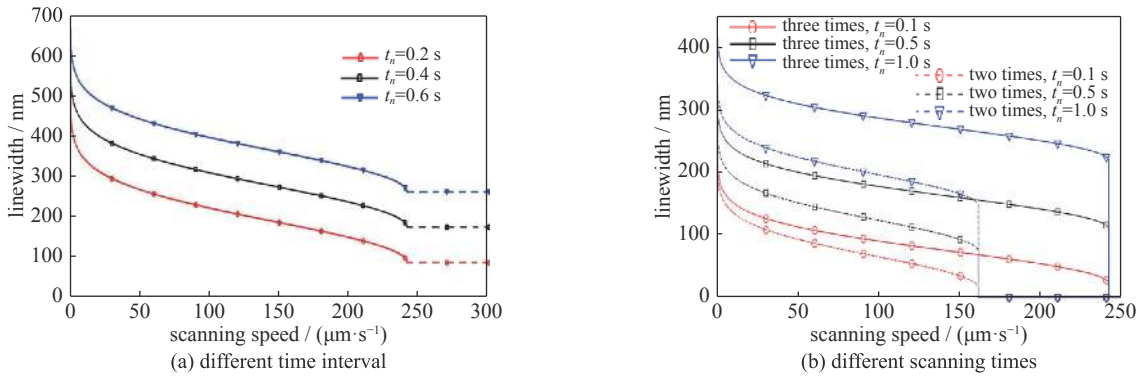


Fig. 3 Linewidth varies with time interval

图 3 线宽随间隔时间的变化关系

速度时,扫描间隔越长,聚合所能达到的最小线宽越大。这是因为在扫描间隔内,由于自由基未达到聚合所需的临界浓度,游离的活性自由基因为布朗运动会随机自由扩散,而扫描之后自由基浓度呈高斯分布,因此自由基浓度截面分布会表现为向外塌陷,使得自由基的分布更为均匀,因此在下一次扫描作用时,自由基浓度同步增长,达到聚合条件时的自由基分布范围较之前更广,加工线宽更大。

图 3(b)中,选用两次扫描和三次扫描做比较。随着扫描速度的不断变大,作用脉冲数逐渐变少,直至增加至能完成聚合的最大扫描速度时。虚线为两次扫描的数据,可以看出,第一次扫描和第二次扫描之间存在一次扫描间隔,当控制该扫描间隔为 0.1、0.5 和 1 s 时,扫描间隔越大,加工线宽随之增加。同样的情况,三次扫描最终加工线宽也会随扫描间隔的变大而变大,但是三次扫描之间包含了两次扫描间隔在内,因此两次的影响使得其最终加工线宽增大程度较两次扫描而言更加明显。

飞秒激光双光子聚合单次扫描加工的特点是在扫描速度较小时加工线宽变化较缓慢,但是在临近自由基聚合的临界阈值处,加工线宽从有到无再到变大,期间变化极为迅速,想要获得临近聚合条件附近的小加工线宽,就需要通过控制单一变量的方法不断使得加工条件临界聚合阈值条件,这样一来费时费料,无法完成快速高效的聚合加工。但是多次扫描解决了这一问题,控制扫描速度,使得每次扫描作用的脉冲数,一方面保证光镊作用对于活性自由基的吸引作用,另一方面利用扫描间隔来对周围低浓度分布的自由基进行猝灭,使自由基在树脂样品中的分布尽可能的在焦点中心附近。多次扫描使自由基不断逼近聚合临界浓度,最终达到较集中的自由基分布,获得更小的加工线宽。由图 3 可以看出,在多次快速扫描加工中,当扫描间隔为 0.1 s 时,选择合适的扫描速度,加工线宽可以突破 50 nm 以下,甚至可以达到 25 nm 左右。

3 COMSOL 模拟

本文通过 COMSOL Multiphysics 软件中的流体粒子追踪模块,更加直观地展现飞秒激光双光子聚合加工过程以及最终固化线条的横向宽度问题。由公式(3)积分得每次作用产生自由基的总量为: $\rho = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) dr$; 释放粒子分布是按中心轴线分布呈 $[\exp(-2r^2/\omega_0^2)]^2$ 分布, r 是距离扫描路径中心轴线的距离。

图 4 显示了多次扫描过程中单个作用点处自由基的产生与运动,我们设置以 350 nm/s 的扫描速度,单次扫描单个点的作用时间 2 s。作用于该点的脉冲为 2 次,激光功率设置为 0.1 mW。设置了 0~2 s 为第一次扫描作用,设

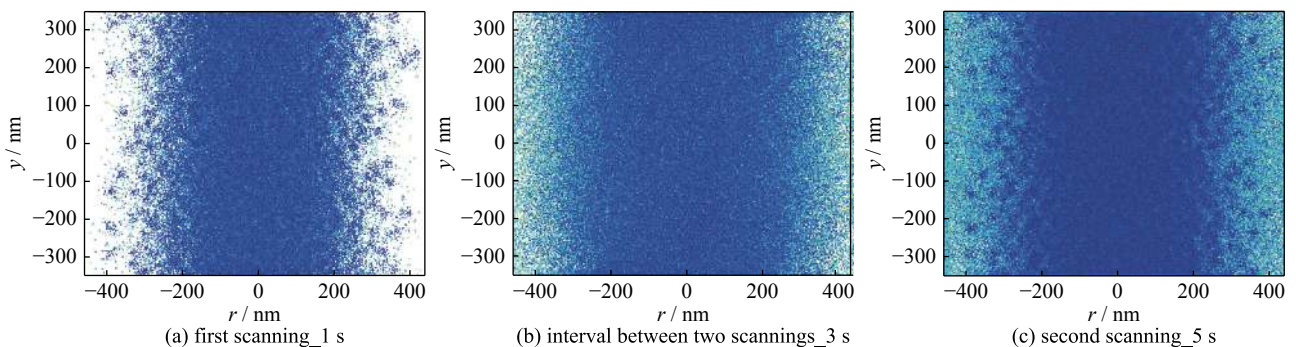


Fig. 4 Free radical production and movement in a single action point during multiple scans

图 4 多次扫描过程中单个作用点处自由基的产生与运动

置了2~3 s为第一次与第二次扫描之间的扫描间隔,该时间段内无双光子吸收反应,设置了3~5 s为第二次扫描作用。由于飞秒激光功率设置得较小,单次扫描产生的自由基很少,未能达到聚合条件,需要二次扫描。在模拟整个多次扫描的过程中,可以看出,0~2 s自由基的堆积情况与单次扫描并无差别,产生自由基的数量随着中心焦点位置的增大而不断变少,图4(a)作用时间为1 s;2~3 s时间段属于两次扫描作用的间隔时间,期间无自由基的产生,也无光镊效应作用,只存在自由基在树脂材料中的自由扩散运动,自由基数量并未增加,自由扩散效果使得中心位置自由基浓度较高区域内自由基基团向两边扩散,自由基分布更均匀,图4(b)作用时间为3 s;3~5 s为第二次扫描作用,自由基再次产生,新产生的自由基覆盖在前一次扫描产生的自由基上,图4(c)作用时间为5 s。

图5(a)显示了以700 nm/s扫描速度及0.1 mW激光功率的激光参数二次扫描作用下单个光斑自由基的产生及分布, y 方向距离为700 nm(-350~350 nm), r 方向距离为0~1 000 nm,单个作用点作用时间为1 s,扫描间隔0.5 s。图5(b)为距离中心轴线(即中心焦点)不同距离处体积元内自由基数随时间变化的关系。当作用时间为1 s时,对该作用点的第一次扫描作用过程结束,间隔时间内不再产生自由基,1.5~2.5 s为第二次扫描作用,C框为临近聚合条件时自由基数变化的放大图。可以看出在2.5 s时距离中心处80~90 nm之间位置时,体积元内自由基浓度大致在0.25%左右,刚好达到发生双光子聚合反应的条件。而由公式(5)可以计算出二次扫描在 V 为700 nm/s、 P 为0.1 mW时的线宽为170 nm,则单侧线宽为其一半,为85 nm,即图(a)中虚线位置。两者对比误差并不大,也证明了COMSOL模拟双光子聚合过程的可行性。

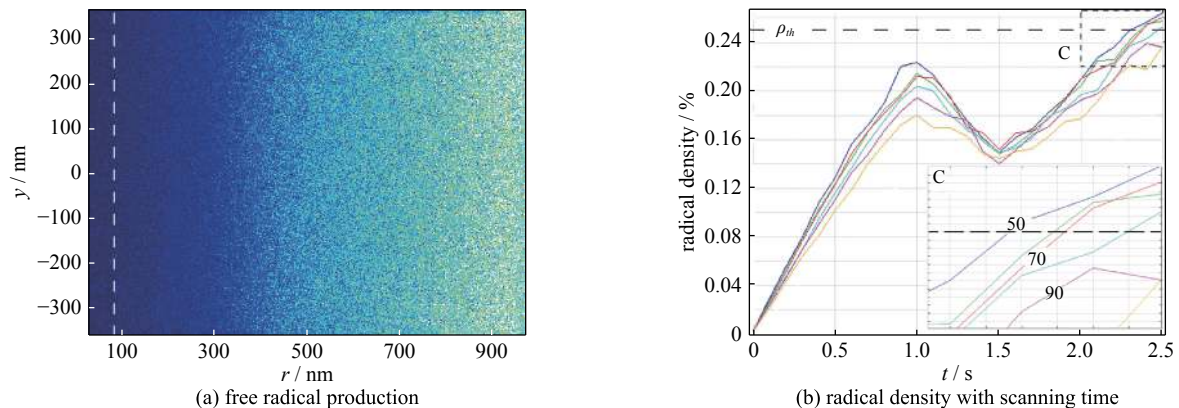


Fig. 5 Distribution of free radicals

图5 自由基分布情况

4 结论

在飞秒激光双光子加工单次扫描方法的基础上,提出了多次快速扫描的飞秒激光加工方案。给出了多次快速扫描加工线宽的一般公式,分析了加工过程中各个参数对加工线宽的影响,得到了多次扫描的加工机理,即在加工过程中自由基浓度未达到聚合条件之前,缩小自由基的分布范围,以减小双光子聚合加工的线宽。采用COMSOL软件模拟双光子聚合加工过程中自由基的分布情况,发现自由基在达到聚合条件时,其位置分布与公式得出的加工线宽结果基本吻合。研究结果表明,在多次快速扫描参数设置时,应尽量控制扫描间隔时间,即在加工设备允许的情况下,尽可能缩短扫描间隔时间,减少该时间段内自由基的向外扩散运动以及被树脂材料内大分子猝灭的机会,使得活性自由基的分布更为集中,以获得更小的加工线宽。在多次快速扫描加工中,选择合适的扫描间隔和扫描速度,加工线宽可以突破50 nm以下,甚至可以达到25 nm。研究结果为将来双光子加工的实验研究提供了新的理论依据。

参考文献:

- [1] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412: 697-698.
- [2] Takada K, Sun H B, Kawata S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 071122.
- [3] Tan Dengfeng, Li Yan. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 071106.
- [4] Jin Fengxing, Dong Xianzi. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 131106.
- [5] Takada K, Kawata S. Size-dependent behaviors of femtosecond laser-prototyped polymer micronanowires[J]. *Optics Letters*, 2009, 340: 566-568.

- [6] 宋旸, 董贤子, 赵震声, 等. 飞秒激光双光子加工的极限分辨力[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(7): 1780-1784. (Song Yang, Dong Xianzi, Zhao Zhensheng, et al. Investigation into ultimate resolution by femtosecond laser two-photon fabrication technique[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(7): 1780-1784)
- [7] 贾雁鹏, 郑美玲, 董贤子, 等. 双光子微纳加工技术结合化学镀工艺制备三维金属微弹簧结构[J]. *影像科学与光化学*, 2014, 32(6): 542-549. (Jia Yanpeng, Zheng Meiling, Dong Xianzi, et al. 3D metallic micro-spring fabrication based on two-photon micro/nano fabrication method and electroless plating technique[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2014, 32(6): 542-549)
- [8] 林乐, 郑美玲, 董贤子, 等. 径向偏振光对微纳尺度聚合物结构纵向分辨率的改善[J]. *量子电子学报*, 2017, 34(1): 76-80. (Lin Le, Zheng Meiling, Dong Xianzi, et al. Improvement of longitudinal resolution of micro/nano scale polymer structure with radially polarized beam[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2017, 34(1): 76-80)
- [9] 宋旸, 董贤子, 赵震声, 等. SU-8胶双光子微加工分辨率与工艺条件研究[J]. *微纳电子技术*, 2011, 48(1): 40-45. (Song Yang, Dong Xianzi, Zhao Zhensheng, et al. Resolution of SU-8 photoresist in two-photon polymerization microfabrication and research of fabrication conditions[J]. *MEMS and Sensors*, 2011, 48(1): 40-45)
- [10] Xu Shenghua, Li Yinmei, Lou Liren. Systematical study of the trapping forces of optical tweezers formed by different types of optical ring beams[J]. *Chinese Physics B*, 2006, 15(6): 1391-1397.
- [11] 童唯扬, 王正岭. 考虑光镊效应的飞秒激光双光子加工线宽[J]. *强激光与粒子束*, 2018, 30: 034102. (Tong Weiyang, Wang Zhengling. Linewidth of femtosecond laser two-photon processing considering optical tweezers[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2018, 30: 034102)