

## 飞秒激光双光子聚合加工微纳结构

孙树峰<sup>1</sup>, 王萍萍<sup>2</sup>

(1. 青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 青岛理工大学 计算机工程学院, 山东 青岛 266520)

**摘要:** 针对微/纳机电系统(MEMS/NEMS)零部件加工制造难题, 研究具有亚衍射极限空间分辨率的飞秒激光双光子聚合加工方法, 搭建钛蓝宝石飞秒激光微纳加工系统, 对液态聚合物材料进行飞秒激光双光子聚合加工工艺试验研究。结果表明: 随着激光功率的降低, 单个固化点的尺寸减小, 加工分辨率提高; 扫描步距减小, 所加工工件的表面粗糙度数值减小, 但加工效率降低。基于 CAD 软件设计出微米墙和纳米线构成的三维微纳结构, 利用飞秒激光双光子聚合加工得到该三维微纳结构实物, 通过优化工艺参数加工出直径小于 100 nm 的纳米线, 从而证明飞秒激光双光子聚合加工方法为微/纳器件的制造提供了一种有效方法。

**关键词:** 飞秒激光; 双光子聚合加工; 微纳结构; 扫描步距; 表面粗糙度

**中图分类号:** TH161 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1206009

## Micro/nano structures fabricated by two-photon photopolymerization of femtosecond laser

Sun Shufeng<sup>1</sup>, Wang Pingping<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

2. School of Computer Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

**Abstract:** It is hard to fabricate parts of Micro/Nano-Electro-Mechanical Systems (MEMS/NEMS). To solve this problem, the method of two-photon photopolymerization of femtosecond laser which had subdiffraction-limited spatial resolution was researched. Micro/nano fabrication system of Ti-sapphire femtosecond laser was set up. Process experiments of femtosecond laser two-photon photopolymerization were carried out using the material of liquid polymer. The experimental results indicate that the size of single solidification point reduces and the fabrication resolution improves with the reduction of laser power. The surface roughness value of the fabricated parts decreases, and the fabrication efficiency reduces with the scanning step reducing. 3D micro/nano structures composed of micro walls and nano wires was designed with CAD software and fabricated with two-photon photopolymerization of femtosecond laser. Nano wire whose diameter was smaller than 100 nm was fabricated after optimizing

收稿日期: 2018-07-10; 修订日期: 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(51775289); 山东省重大关键技术项目(2016ZDJS02A15); 泰山学者工程专项经费(ts201511038)

作者简介: 孙树峰(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事激光精密微纳加工技术、精密机械设计制造技术和 CAD/CAM 方面的研究。Email: shufeng2001@163.com

the process parameters. It is verified that two-photon photopolymerization of femtosecond laser provides an efficient method for micro/nano device.

Key words: femtosecond laser; two-photon photopolymerization; micro/nano structure; scanning step; surface roughness

## 0 引言

激光制造技术是一种具有广阔应用前景的绿色制造技术,国内外专家学者对激光制造技术及其应用进行了大量研究。

齐立涛等<sup>[1]</sup>研究了真空中不同波长固体激光烧蚀单晶硅所需单脉冲能量阈值。范培迅等<sup>[2]</sup>研究利用超快激光在金属表面制备抗反射微纳米结构。程萍等<sup>[3]</sup>进行了飞秒激光精密加工可降解心血管支架方面的研究。董志伟等<sup>[4]</sup>进行了飞秒和纳秒激光加工金刚石方面的研究。姜淑娟等<sup>[5]</sup>研究了激光熔覆宽度的检测,用卡尔曼滤波技术大大提高了检测精度。李睿等<sup>[6]</sup>研究了飞秒激光加工对熔覆层侧壁粗糙度的影响。

在众多激光制造技术中,激光双光子聚合技术由于其自身所固有的三维制造功能和亚衍射极限空间分辨率<sup>[7-8]</sup>而被认为是一种非常重要的微纳米制造技术。即液态聚合物材料在极短时间内同时吸收两个激光光子发生光致聚合反应,从而实现微纳米尺度零部件的双光子聚合制造。

Wu EnShinn 等<sup>[9]</sup>研究了双光子聚合技术在微电子器件制造中的应用。Satoshi Kawata 等<sup>[10]</sup>利用飞秒激光双光子聚合制造出三维微公牛(长 10 μm、高 7 μm)。Péter Galajda 等<sup>[11]</sup>用飞秒激光双光子聚合制造微转子系统及其零部件。Shoji Maruo 等<sup>[12]</sup>利用飞秒激光双光子聚合制造出相互啮合的直径 9 μm 微转子和微流量计。Dong Xian-zi 等<sup>[13]</sup>通过双光子聚合并行制造得到具有多个微齿轮组的微机械系统。周明等<sup>[14]</sup>利用飞秒激光双光子聚合制造出齿宽 5 μm 的 ORMOCER 材料微齿轮。孙树峰等<sup>[15-16]</sup>用飞秒激光双光子聚合制造得到多种微齿轮。M. Bieda 等<sup>[17]</sup>用平均功率 105 mW 的激光和 5 mm/s 的运动速度在有机-无机混合聚合物材料(Ormocer)中制造出微结构。R.P.Chaudhary 等<sup>[18]</sup>用双光子聚合制造出金属-聚合物复合材料微结构。J.F. Xing 等<sup>[19]</sup>用双光子聚合在 100 mm/s 以上的最高扫描速度制造出无缺陷的微结

构。苏亚辉等<sup>[20]</sup>利用飞秒激光双光子聚合与毛细力诱导自组装技术相结合制备各向异性结构和多级结构。

目前,国内外研究人员利用飞秒激光聚合制造各种微器件的研究很多,然而随着纳米科学技术的发展,利用飞秒激光聚合制造纳米器件的研究具有重要意义,但目前缺乏深入研究,文中将研究利用飞秒激光双光子聚合技术制造微米墙和纳米线构成的三维微纳结构,以期实现飞秒激光从微米制造技术向纳米制造技术的深入研究。

## 1 飞秒激光双光子聚合加工机理

在双光子吸收过程中,如图 1 所示,一个原子在同时吸收两个激光光子后从基态  $S_0$  跃迁到激发态  $S_1$ ,因此双光子吸收所需激光频率是单光子的两倍,同时双光子吸收是一个非线性过程,非线性理论<sup>[21]</sup>表明:对于波长相同的激光来说,原子跃迁率与光强平方成正比,如公式(1)所示。飞秒激光光强非常高,特别适合作为双光子聚合光源,高光强的飞秒激光在进行双光子聚合时,只有聚焦光斑中心区域发生双光子聚合反应,因此聚合物成型的尺寸远小于光斑尺寸,从而实现超衍射纳米加工。

$$R = \sigma^{(2)} \frac{I^2}{h\omega} \quad (1)$$

式中: $R$  为双光子吸收率; $\sigma^{(2)}$  为双光子吸收系数; $I$  为光强; $h$  为普朗克常数; $\omega$  为激光频率。

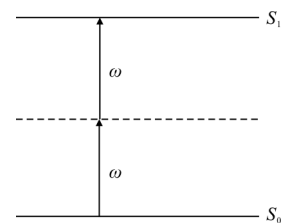


图 1 单双光子吸收与能级跃迁示意图

Fig.1 Sketch of single/two-photon absorption and energy transition

双光子聚合所用材料一般由聚合物单体、交联剂、光敏剂和光敏引发剂按一定比例构成。在光敏剂和光引发剂作用下,聚合物单体和交联剂吸收光子

产生自由基,进而发生交联聚合固化成型。

## 2 飞秒激光加工系统的搭建

为了实现飞秒激光微纳加工,搭建了飞秒激光双光子加工系统,其原理框图如图 2 所示。

该系统主要包括:(1) 钛蓝宝石飞秒激光器装置:主要组成元件是泵浦激光源和飞秒激光谐振腔。平均输出功率为 400 mW,脉冲宽度为 80 fs,重复频率为 80 MHz,中心波长为 780 nm。(2) 光路传输控制装置:主要组成元件是光闸、扩束管、透镜和反光镜等,其功能是滤光调节功率、扩束、传输和聚焦。为了提高加工分辨率,选用大数值孔径( $NA=1.4$ ,油浸)和高放大倍率( $100\times$ )的聚焦物镜对飞秒激光进行聚焦。(3) 共焦实时监视装置:主要组成元件是显微镜和 CCD 摄像头,其功能是激光对焦和加工过程实时监视。(4) 三维移动台:主要组成元件是压电陶瓷驱动器、控制器和载物台,其功能是驱动被加工工件材料在空间进行三维移动,实现三维微纳结构的飞秒激光双光子聚合加工。(5) 控制装置:主要组成元件是计算机及其控制软件,其功能是控制三维移动台根据加工扫描路径轨迹实现空间三维运动,实现三维微纳结构的自动加工制造。

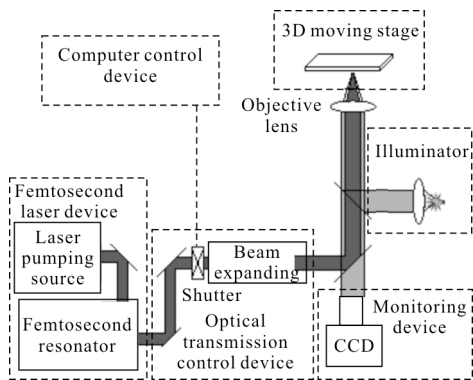


图 2 飞秒激光加工系统框图  
Fig.2 Sketch of femtosecond laser processing system

## 3 飞秒激光加工工艺参数优化

工件材料选用液态聚合物,其成分由甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate)、交联剂(DPE-6A)、光敏引发剂(Benzil)和光敏剂(2-benzil-2-dimethylamino-4-morpholinobutyrophenon)四种成分按照 49:49:1:1 的比例构成。根据飞秒激光双光子的加工机理,在加

工过程中,飞秒激光通过物镜聚焦到液态聚合物内部,在焦点附近的液态聚合物同时吸收两个光子发生光致聚合反应,形成椭球形的固化点,随着工作台的移动,固化点累积成型,由点成线,由线成面,由面成体,从而实现三维微纳器件的制造成型。试验表明,在其他参数不变时,激光输出功率越大,单个固化点的尺寸越大,加工分辨率越低,二者之间的关系曲线如图 3 所示。

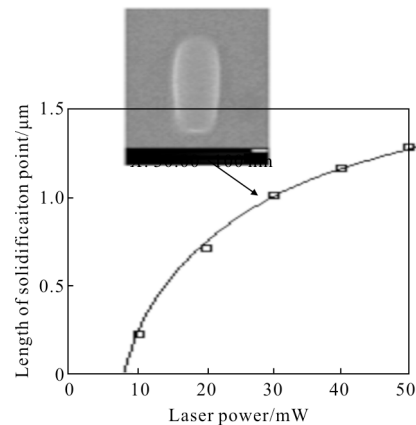


图 3 飞秒激光输出功率与固化点尺寸的关系  
Fig.3 Relationship between femtosecond laser power and the length of solidification point

扫描步距是影响加工效率和表面粗糙度的重要参数,扫描步距分为水平扫描步距(用  $S_h$  表示)和垂直扫描步距(用  $S_v$  表示),如图 4 所示,在其他参数不变时,扫描步距越大,加工效率越高,但表面粗糙度数值越大。

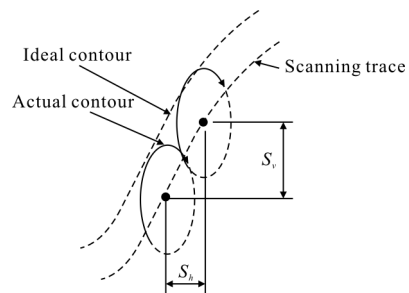


图 4 扫描步距与加工质量的关系

Fig.4 Relationship between scan step and processing quality

飞秒激光双光子聚合加工试验结果表明,扫描步距越小,所加工工件的表面粗糙度数值越大;反之,则表面粗糙度数值越小,扫描步距与所加工工件表面粗糙度的关系如图 5 所示。然而扫描步距与加

工效率近似成正比;另外,当扫描步距比单个固化点直径小得多时,飞秒激光的稳定性、材料的性能、固化点重叠较多导致的膨胀和变形等因素将对加工精度和表面粗糙度产生不可忽视的影响。

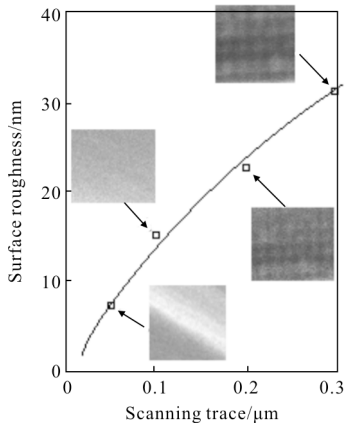


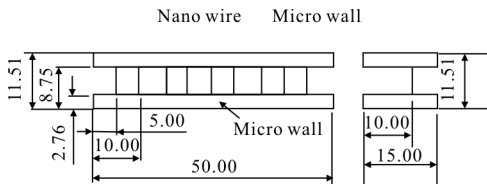
图 5 扫描步距与表面粗糙度的关系

Fig.5 Relationship between scan step and surface roughness

## 4 基于飞秒激光的微纳结构制造

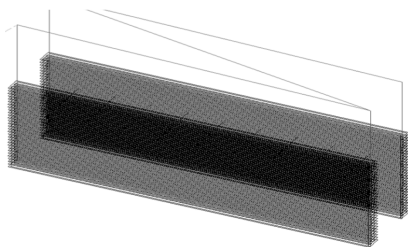
### 4.1 三维微纳结构设计及加工模拟仿真

利用 CAD 软件设计由 2 道微米墙与 9 条纳米线构成的三维微纳结构,如图 6(a)所示。设计时利用毫米作单位,加工时系统软件将自动转换为微米作



(a) 微纳结构的设计

(a) Design of micro-nano structures



(b) 微纳结构的飞秒激光聚合加工仿真

(b) Simulation of femtosecond laser photopolymerization for micro-nano structures

图 6 微纳结构的设计和飞秒激光聚合加工仿真

Fig.6 Design and simulation of femtosecond laser photopolymerization for micro-nano structures

单位。然后利用 CAD 软件进行加工模拟仿真,由于飞秒激光聚合加工形成的单个固化点近似为椭球形结构,因此仿真参数设置如下:椭球短轴  $a=250\text{ nm}$ , 椭球长轴  $b=400\text{ nm}$ , 水平扫描步距  $S_h=480\text{ nm}$ , 垂直扫描步距  $h_v=500\text{ nm}$ 。仿真时先加工 2 道微米墙,再加工 9 条纳米线,仿真生成的飞秒激光聚焦光斑扫描路径轨迹,如图 6(b)所示。

### 4.2 三维微纳结构飞秒激光聚合加工

通过实验优化加工工艺参数后,采用  $780\text{ nm}$  波长的钛蓝宝石飞秒激光聚合加工液态聚合物材料,曝光时间为  $28\text{ ms}$ ,油浸物镜放大倍数为  $100\times$ ,数值孔径为  $NA=1.4$ ,物镜前输出功率为  $25\text{ mW}$ ,XY 轴扫描步距设置为  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ,Z 轴层间扫描步距设置为  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ,加工得到的微米墙和纳米线的 SEM 照片如图 7 所示,可以看出:加工得到的纳米线的直径约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。为了加工得到更细的纳米线,保持其他参数不变,将飞秒激光物镜前输出功率减小到  $18\text{ mW}$ ,加工得到直径小于  $100\text{ nm}$  的纳米线如图 8 所示。

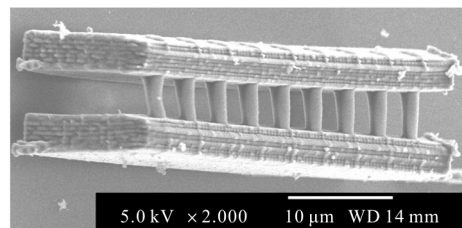


图 7 飞秒激光双光子聚合加工三维微纳结构

Fig.7 3D micro/nano structures fabricated by two-photon photopolymerization of femtosecond laser

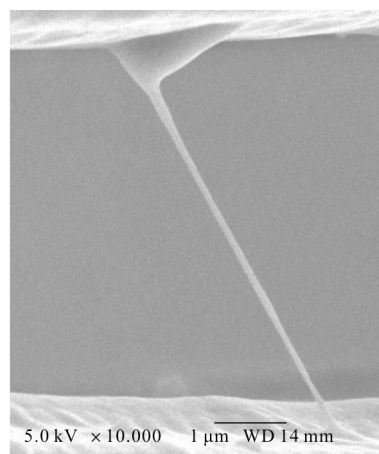


图 8 飞秒激光双光子聚合加工纳米线

Fig.8 Nano wire fabricated by two-photon photopolymerization of femtosecond laser

## 5 结 论

(1) 利用搭建的飞秒激光双光子聚合加工系统对液态聚合物材料进行加工试验研究, 结果表明, 减小激光功率可以减小单个固化点的尺寸, 从而提高加工分辨率, 制造微纳器件; 减小扫描步距可以减小工件的表面粗糙度数值, 但会降低加工效率。

(2) 基于 CAD 软件设计出微米墙和纳米线构成的三维微纳结构, 基于微纳结构的 3D-CAD 图形自动生成飞秒激光双光子聚合加工程序。

(3) 利用飞秒激光双光子聚合加工制造出三维微纳结构实物, 通过优化工艺参数, 加工得到直径小于 100 nm 的纳米线, 证明飞秒激光双光子聚合加工技术为微纳器件的制造提供了一种有效方法。

### 参考文献:

- [1] Qi Litao. Different wavelength solid-state laser ablation of silicon wafer in vacuum [J]. Chinese Optics, 2014, 7(3): 443-448. (in Chinese)
- [2] Fan Peixun, Zhong Minlin. Progress on ultrafast laser fabricating metal surface micro-nano antireflection structures [J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(6): 0621001. (in Chinese)
- [3] Cheng Ping, Wei Di, Wu Benke, et al. Femtosecond laser precision machining of biodegradable hear stent[J]. Optics and Precision Engineering, 2014, 22(1): 63-68. (in Chinese)
- [4] Dong Zhiwei, Zhang Weibin, Zheng Liwei, et al. Processing of diamond applying femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(3): 893-896. (in Chinese)
- [5] Jiang Shujuan, Wang Ke. Application of Kalman filter in laser molten pool width detection [J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(12): 1206003. (in Chinese)
- [6] Li Rui, Yang Xiaojun, Zhao Wei, et al. Effect of femtosecond laser micromachining on the roughness of cladding sidewalls [J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(11): 3244-3249. (in Chinese)
- [7] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional micro devices[J]. Nature, 2001, 412: 697-698.
- [8] Tomokazu Tanaka. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(2): 312-314.
- [9] Wu Enshinn, Strickler James H, Harrell W R, et al. Two-photon lithography for microelectronic application [J]. Proc SPIE, 1992, 1674: 776-782.
- [10] Satoshi Kawata, Sun Hongbo, Tomokazu Tanaka, et al. Finer features for functional microdevices [J]. Nature, 2001, 412(6848): 697-698.
- [11] Péter Galajda, Pál Ormos. Complex micromachines produced and driven by light[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(2): 249-251.
- [12] Shoji Maruo, Hiroyuki Inoue. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon micro-fabrication[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 144101.
- [13] Dong Xianzi, Zhao Zhensheng, Duan Xuanming. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 124103.
- [14] Zhou Ming, Liu Lipeng, Dai Qixun, et al. Fabrication of micro-structures with two-photon absorption induced by femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2005, 32(10): 1342-1346. (in Chinese)
- [15] Sun Shufeng, Wang Pingping, Xue Wei. Fabrication technique research of micro gear based on two-photon of femtosecond laser [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(23): 193-198. (in Chinese)
- [16] Sun Shufeng. Fabrication technology of involute micro gear based on two-photon of femtosecond laser [J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 44-47: 670-674.
- [17] Bieda M, Bouchard F, Lasagni A F. Two-photon polymerization of a branched hollow fiber structure with predefined circular pores[J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2016, 319-320: 1-7.
- [18] Chaudhary R P, Ummethala G, Jaiswal A, et al. One-step subwavelength patterning of plasmonic gratings in metal-polymer composites[J]. RSC Adv, 2016, 6: 113457-113462.
- [19] Xing J F, Zheng M L, Duan X M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44: 5031-5039.
- [20] Su Yahui, Fan Zhenzhu, Wang Chaowei, et al. Fabrication of anisotropic and hierarchical structures using femtosecond laser printing capillary force assisted self-assembly[J]. Optics and Precision Engineering, 2017, 25(8): 2057-2063. (in Chinese)
- [21] Robert W Boyd. Nonlinear Optics [M]. Boston: Academic Press, 1992: 16.