

# 光电工程

## Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊  
Scopus CSCD

### 飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术

赵圆圆, 金峰, 董贤子, 郑美玲, 段宣明

#### 引用本文:

赵圆圆, 金峰, 董贤子, 等. 飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术[J]. *光电工程*, 2023, 50(3): 220048.

Zhao Y Y, Jin F, Dong X Z, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220048.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.220048>

收稿日期: 2022-04-13; 修改日期: 2022-06-16; 录用日期: 2022-07-07

### 相关论文

#### Plasmon-enhanced nanosoldering of silver nanoparticles for high-conductive nanowires electrodes

Yuan-Yuan Zhao, Xue-Liang Ren, Mei-Ling Zheng, Feng Jin, Jie Liu, Xian-Zi Dong, Zhen-Sheng Zhao, Xuan-Ming Duan

*Opto-Electronic Advances* 2021, 4(12): 200101 doi: 10.29026/oea.2021.200101

#### Two-photon absorption and stimulated emission in poly-crystalline Zinc Selenide with femtosecond laser excitation

Qianliang Li, Walter Perrie, Zhaoqing Li, Stuart P Edwardson, Geoff Dearden

*Opto-Electronic Advances* 2022, 5(1): 210036 doi: 10.29026/oea.2022.210036

#### Tailoring spatiotemporal dynamics of plasmonic vortices

Xinyao Yuan, Quan Xu, Yuanhao Lang, Xiaohan Jiang, Yuehong Xu, Xieyu Chen, Jie Han, Xueqian Zhang, Jianguang Han, Weili Zhang

*Opto-Electronic Advances* 2023, (): doi: 10.29026/oea.2023.220133

#### 激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究进展

周伟平, 白石, 谢祖武, 刘明伟, 胡安明

*光电工程* 2022, 49(1): 210330 doi: 10.12086/oe.2022.210330

更多相关论文见光电期刊集群网站 



<http://cn.ojournal.org/oe>



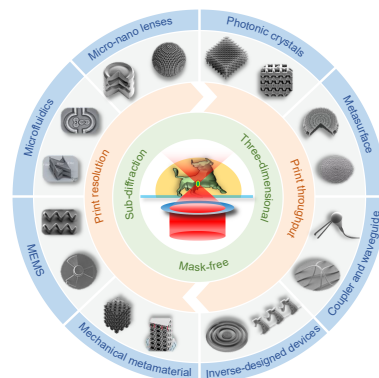
 OE\_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2023.220048

# 飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术

赵圆圆<sup>1</sup>, 金峰<sup>2</sup>, 董贤子<sup>2</sup>, 郑美玲<sup>2</sup>, 段宣明<sup>1\*</sup><sup>1</sup>暨南大学光子技术研究院 广东省光纤传感与通信技术重点实验室, 广东广州 511443;<sup>2</sup>中国科学院理化技术研究所 仿生智能界面科学中心 有机纳米光子学实验室, 北京 100190

**摘要:** 飞秒激光双光子聚合微纳加工技术作为重要的三维微纳结构制备手段, 已成为国际前沿研究热点。该技术利用激光与物质相互作用的双光子非线性吸收效应和阈值效应, 可以突破经典光学理论衍射极限, 实现纳米尺度的激光加工分辨率, 在三维功能性微纳器件制备领域正在发挥着十分重要的作用。本文在介绍飞秒激光双光子聚合三维微纳加工技术的光物理和光化学过程基本原理的基础上, 重点回顾人们在改善加工线宽及分辨率、提高加工效率等方面的研究进展与发展概况。该技术所制备的各种微光学器件、集成光学器件、微机电系统以及生物医学器件, 不仅充分展示了飞秒激光双光子聚合三维微纳加工技术的高空间分辨率和真三维加工特点, 也为其在相关前沿领域的应用提供具有启发性的思路。最后, 对该技术实现高精度、高效率、低成本、大面积、多功能的三维微纳结构加工所存在的挑战和未来发展方向, 进行了讨论和展望。

**关键词:** 飞秒激光; 双光子聚合; 光学衍射极限; 加工分辨率; 加工效率

**中图分类号:** TN249; TN253

**文献标志码:** A

赵圆圆, 金峰, 董贤子, 等. 飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术 [J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220048

Zhao Y Y, Jin F, Dong X Z, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220048

## Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology

Zhao Yuanyuan<sup>1</sup>, Jin Feng<sup>2</sup>, Dong Xianzi<sup>2</sup>, Zheng Meiling<sup>2</sup>, Duan Xuanming<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications, Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 511443, China;<sup>2</sup>Laboratory of Organic NanoPhotonics and CAS Key Laboratory of BioInspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2022-06-16; 录用日期: 2022-07-07

基金项目: 广州市科技计划资助项目 (202007010002); 国家自然科学基金青年基金资助项目 (62005097); 广东省自然科学基金面上资助项目 (2020A1515011529); 广州市基础与应用基础研究资助项目 (202102020999)

\*通信作者: 段宣明, xmduan@jnu.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

**Abstract:** Femtosecond laser two-photon polymerization (TPP) micro-nano fabrication technology, as an important method for the preparation of three-dimensional (3D) micro-nanostructures, has become a hot spot of international frontier research. Using the two-photon absorption effect and the threshold effect of the interaction between laser and matter, this technology can break through the diffraction limit of classical optical theory and achieve nanoscale laser fabrication resolution. It is expected to play an important role in the field of 3D functional micro-nano device fabrication. In this paper, the basic principles of photophysical and photochemical processes in femtosecond pulsed laser TPP fabrication technology will be described, and the research progress and development of this technology in improving line width and fabrication resolution, and improving fabrication efficiency will be reviewed. Then, using the high spatial resolution and true 3D fabrication characteristics of femtosecond laser TPP micro-nano fabrication technology, the researchers prepared various micro-optical devices, integrated optical devices, micro-electromechanical systems, and biomedical devices, fully demonstrating the application prospect of this technology. Finally, how to achieve high-precision, high-efficiency, low-cost, large-area, multi-functional materials and microstructure fabrication, as well as existing challenges and future development directions are discussed and prospected.

**Keywords:** femtosecond laser; two-photon polymerization; optical diffraction limit; resolution; efficiency

## 1 引言

光刻技术是半导体微电子器件与芯片等信息领域开展前沿科学研究不可或缺的关键核心技术之一<sup>[1]</sup>。传统光刻利用紫外光的单光子吸收效应进行平面曝光生成图案化结构, 因此其加工分辨率受到经典光学衍射极限的限制, 最小加工尺寸在半个波长左右<sup>[2]</sup>。为了实现更加精细的极限尺度结构加工, 传统光刻技术使用的光源波长从最开始的 G 线 (436 nm) 向 I 线 (365 nm)、KrF(248 nm)、ArF(193 nm) 以及 EUV (13.5 nm) 波长发展<sup>[3]</sup>, 同时加工方法或者能量源的更新迭代, 也衍生出 X 射线光刻<sup>[4]</sup>、电子束光刻<sup>[5-6]</sup>、离子束刻蚀<sup>[7]</sup>、纳米压印<sup>[8-9]</sup>、导向自组装<sup>[10]</sup>等技术。相比较而言, 虽然这些微纳加工技术可以达到纳米尺度的加工分辨率, 但是无法实现任意可设计的、复杂形状的三维微纳结构加工。

飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术, 是一种集合了非线性光学、超快脉冲激光、显微成像、高精度纳米定位、三维图形 CAD 建模及光化学材料于一体的新型三维光刻技术<sup>[11-12]</sup>。与传统光刻技术缩短波长的技术路线不同, 该技术利用可见光到近红外波段的超快激光作为光刻光源, 利用激光与物质相互作用的非线性光学效应, 突破光学衍射极限, 拥有无掩膜、非接触式和极高空间分辨率的优势, 可实现复杂微纳立体结构的真三维制备<sup>[13-16]</sup>。飞秒脉冲激光经过显微物镜在空间中被紧聚焦之后, 焦点中心位置的光子数密度极高, 可诱发材料发生双光子吸收 (two-

photon absorption, TPA) 效应, 进而引发光聚合反应。而飞秒脉冲激光与材料作用时间远低于热弛豫时间, 可避免光热效应, 再结合双光子聚合过程的凝胶化阈值特性, 可将加工结构线宽降低到 100 nm 以内, 远低于衍射极限, 成为高精度三维微纳结构制备中一个较为理想的加工手段<sup>[17]</sup>。

2001 年, Kawata 团队利用波长 780 nm 的近红外飞秒激光制备出血红细胞大小的“纳米牛”, 充分展示了双光子聚合加工在三维微纳结构制备中的优势, 成为了飞秒激光双光子聚合三维微纳加工技术的标志性成果<sup>[18-19]</sup>。同时在这一研究中加工出了一个尺寸为 120 nm 的聚合点, 仅为激光波长 1/7, 突破了光学衍射极限, 开创了远场超衍射激光加工的先河。虽然双光子聚合微纳加工技术可实现高分辨率的三维微纳结构加工, 但是其要求光与物质之间具有强的非线性相互作用效应, 对于主体加工材料-光刻胶的特性提出了更高的要求, 一些高效率的光引发剂、光敏剂、低聚物、功能单体及阻聚剂等材料也成为双光子聚合加工的研究热点<sup>[20-23]</sup>。其后, 各国一直致力于双光子超衍射加工技术的优化和系统升级研究, 从材料、结构、工艺参数及结构光场调控等方面不断改进, 加工结构的线宽、边缘粗糙度、分辨率、加工效率等方面取得快速突破<sup>[24-25]</sup>。与此同时, 随着双光子三维微纳加工技术的不断发展和完善, 该技术的应用也得到了极大的丰富和拓展, 如微光学器件、集成光学器件、微机电系统以及生物医学器件等领域的应用研究<sup>[26-30]</sup>。

本文首先介绍了飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术的发展历程, 包括加工原理和方法、可加工材料、加工系统配置等。其中, 详细介绍了双光子聚合加工分辨率和加工效率的最新研究进展。其次, 介绍该技术在多个研究领域的独特应用。最后, 对其尚存在的问题以及未来发展方向和应用前景予以讨论和展望。

## 2 双光子吸收与光聚合材料

### 2.1 双光子吸收机理

1931年, 德裔美国物理学家 Göppert-Mayer 首次从理论上预测了强光激发下材料发生“双光子吸收”的可能性<sup>[31]</sup>。直到1961年红宝石激光器发明后, Kaiser 和 Garrett 第一次观测到了 GaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>晶体的双光子吸收所引起的荧光发射现象<sup>[32]</sup>。但是由于常见材料的双光子吸收截面较小, 双光子吸收效应很难直接观测到, 限制了双光子吸收的应用<sup>[33]</sup>。20世纪90年代, 随着飞秒脉冲激光及较大的双光子吸收截面的有机分子的出现, 针对双光子吸收过程及应用的研究有了长足的发展, 如双光子上转换激光<sup>[34]</sup>、双光子三维光存储<sup>[35-38]</sup>、双光子光动力学疗法<sup>[39]</sup>、双光子荧光显微镜<sup>[40]</sup>、双光子聚合微加工<sup>[41-42]</sup>等技术相继出现。随着研究的深入, 人们发现材料不只发生双光子吸收, 也可能发生大于两个光子的多光子吸收, 可统称为多 ( $n \geq 2$ ) 光子吸收<sup>[43-44]</sup>。其中, 双(多)光子聚合加工在三维微纳结构器件制备领域的独特优势受到了人们越来越多的研究和关注。

通常, 光刻胶材料吸收双(多)光子引发聚合反应可以分为两个相对独立的步骤<sup>[45-47]</sup>, 如图1所示。第一步, 光刻胶中的光引发剂提供双(多)光子吸收效应吸收能量被激发, 通过系间窜越 (ISC, intersystem crossing) 形成初始自由基; 第二步, 自由基引发单体进行链增长聚合反应。我们首先考察光吸收光子跃迁产生自由基的过程。通过量子力学分析, 双光子吸收具有不同于单光子吸收 (one-photon absorption, OPA) 的跃迁过程 and 选择规则<sup>[45]</sup>。如图1所示, 在 OPA 中, 光引发剂分子吸收一个紫外光子后由基态跃迁到激发态, 这是一个线性的吸收过程, 分子吸收一个光子的概率与激发光束的强度成正比:

$$n^{(1)} = \sigma_{1PA} \cdot N_g \cdot \left(\frac{I}{\hbar\nu}\right), \quad (1)$$

其中:  $n^{(1)}$  是 OPA 在每单位时间和单位体积中激发的分子数,  $\sigma_{1PA}$  是光频率  $\nu$  处 OPA 吸收截面,  $N_g$  是单位体积内基态分子的密度,  $I$  是激发光源的强度,  $\hbar\nu$  是光子能量。在 TPA 中, 光引发剂分子基态电子通过单个量子事件同时吸收两个近红外光子跃迁至激发态, 其能量对应于光谱的紫外区域, 这是一个非线性的吸收过程, 一个分子吸收两个光子的概率与激发光束强度的平方成正比:

$$n^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{2PA} \cdot N_g \cdot \left(\frac{I}{\hbar\nu}\right)^2, \quad (2)$$

其中:  $n^{(2)}$  是每单位时间单位体积内由 TPA 激发的分子数,  $\sigma_{2PA}$  是光频率  $\nu$  处 TPA 吸收截面。1/2 因子反映了实际上激发一个分子需要两个光子。当发生多

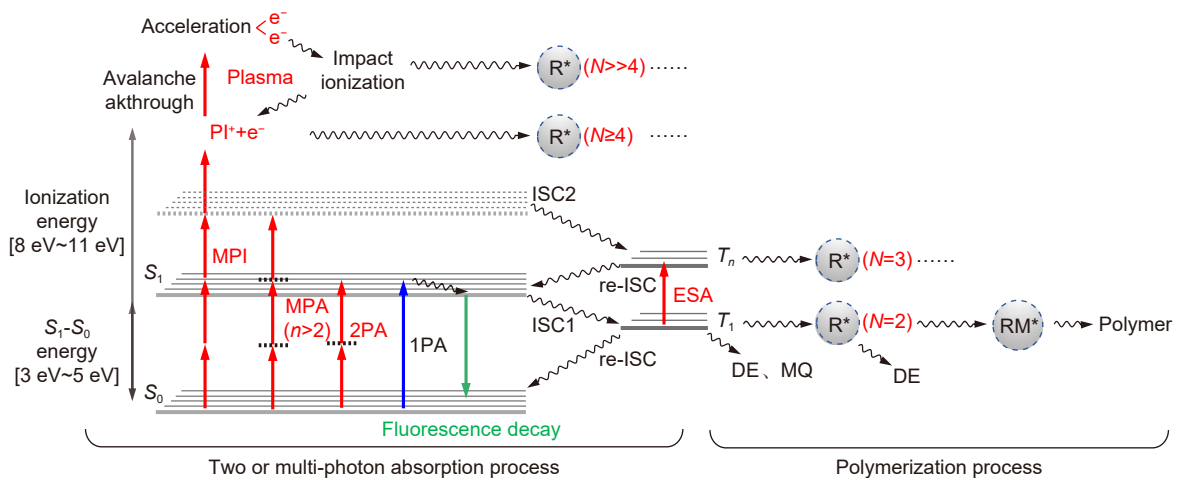


图1 单光子吸收、双(多)光子吸收、多光子电离及引发光聚合过程示意图<sup>[45-47]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of one-photon absorption, two (multi-) photon absorption, multi-photon ionization, and photopolymerization process<sup>[45-47]</sup>

光子 ( $n>2$ ) 吸收时, 分子吸收  $n$  个光子的概率与激发光束的强度  $n$  次方成正比, 式 (2) 中的数字 2 替换为  $n$ 。

在基于双光子吸收的“标准模型”中<sup>[45-47]</sup>, 光引发剂分子同时吸收两个光子  $2h\nu$  后会在  $10^{-13}$  s~ $10^{-15}$  s 内发生电子跃迁, 由基态  $S_0$  跃迁到激发单线态  $S_1$ , 经历系间窜越 ISC 到最低三重态, 并形成活性自由基  $R^*$ 。如果在长寿命三重态的情况下 (例如, 三重态低于解离态或存在势垒), 可能需要从三重态吸收激发态来产生自由基。如果不太可能发生多光子过程 (例如, 不存在光引发剂), 则可能发生多光子电离 (MPI, multiphoton ionization) (如图 1 通过吸收四个及以上光子), 随后可能发生雪崩电离, 在这两种情况下, 自由基可能是由热能或非热能转移以及随后的分子分解产生的。此外, 一些寄生副反应, 如自发光发射或非辐射衰变引起的去激发以及反向系间窜越 (re-ISC, reverse-intersystem crossing) 可能会影响自由基的形成。

根据双光子吸收引发聚合反应的“标准模型”, 光刻胶的主要多光子吸收途径是 2PA。两个光子的同时吸收, 导致分子在不存在中间态的情况下直接激发。因此, 激发概率与光强度的平方成正比。相比之下, 对于“正常”的 1PA, 激发概率将与光强度成正比。为了观察双光子吸收能否产生合理数量的初始自由基, 可做一些简单的估计: 如常用光引发剂 Irgacure 819 双光子吸收截面  $\sigma_{2PA}$  的峰值为  $\sigma_{2PA,peak}=5$  GM (1 GM= $10^{-50}$  cm<sup>4</sup>/s/photon/molecule)<sup>[48]</sup>。假设双光子吸收光谱的形状与半波长处的单光子吸收光谱的形状类似, 我们估计 800 nm 波长处的 2PA 吸收截面为

$$\sigma_{2PA,800\text{ nm}} = \frac{\sigma_{1PA,400\text{ nm}}}{\sigma_{1PA,peak}} \cdot \sigma_{2PA,peak} = 0.375 \text{ GM} \quad (3)$$

在一个激光脉冲时间内, 一个光引发剂分子通过双光子吸收被激发的概率可以估计为

$$p_{abs} = 0.5 \cdot t_p \cdot \sigma_{2PA} \cdot \Phi^2 = 0.0178\%, \quad (4)$$

其中: 光子数密度  $\Phi=E_p/(t_p \cdot A_{focus} \cdot h\nu)$  时, 脉冲持续时间  $t_p=100$  fs, 双光子聚合使用的激发脉冲能量  $E_p \approx 0.03$  nJ (假设焦面处平均功率 2.4 mW), 激光焦点的横截面积  $A_{focus}=\pi \cdot (165 \text{ nm})^2$  (假设激光焦点 FWHM 为 330 nm), 单个光子能量  $h\nu=0.49$  eV。显然, 由此产生的概率  $p_{abs}$  远远小于 1。直观地来看, 这个概率值似乎太小了, 不足以使大部分光引发剂分子形成自由基。然而, 对于双光子聚合加工使用的典型扫描速度  $V=100$   $\mu\text{m/s}$

和重复频率  $R=80$  MHz, 每个光引发剂分子在  $t_{exp}=3$  ms 的曝光时间内接收到了 264000 个脉冲激光照射, 导致每个光引发剂分子总共被激发约 47 次。因此, 足以保证有相当一部分光引发剂分子中在曝光后产生自由基。另一个提出的自由基形成模型是基于 MPI, MPI 由多光子吸收过程引发<sup>[45-47,49]</sup>, 电子不是被激发到激发束缚态, 而是被激发到一个 (或多个) 电子与分子分离的非束缚态。因此, 光刻胶中的单体本身也可以光致电离, MPI 产生自由基不一定需要光引发剂<sup>[50-51]</sup>。如果短脉冲持续时间在 100 fs 范围内, 电离率由直接 MPI 决定<sup>[52]</sup>。如果脉冲持续时间较大, MPI 产生的带电粒子具有高吸收率, 随后可能会发生雪崩电离。然而, 在这两种情况下都需要 MPI 启动, 因此需要较大的脉冲能量。然后, 通过光引发剂或单体分子的光热分解, 在非共振反应中产生自由基。对于许多有机分子来说<sup>[53]</sup>, 这一过程有效的典型强度约为  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>~ $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, 常见于一些低重频超快激光, 如 Yb:KGW 飞秒放大器 (脉冲宽度  $\tau=300$  fs, 中心波长  $\lambda=1030$  nm, 重复频率  $R=200$  kHz)。

总而言之, 多光子吸收的光学非线性阶数  $n$  很大程度上取决于光引发剂和光激发方式<sup>[43]</sup>。而光激发将以何种方式 (MPA 或 MPI) 进行, 取决于光刻胶光敏树脂的带隙, 也可以使用光引发剂进行调控, 以及通过选定的技术参数: 脉冲宽度  $\tau$ 、激光中心波长  $\lambda$ 、重复频率  $R$  和光子束密度  $\Phi$  来调控吸收过程中是否发生雪崩电离。目前, 最常见的光源具有低脉冲能量 (nJ 数量级) 和高重复频率 (大约 80 MHz), 但其他参数也是可能的。还必须注意, 低于 300 fs 的激光器脉冲宽度对波长同样重要, 一般分两种不同的情况, 即低于 100 fs 和数十兆赫兹重复频率, 超过 200 fs 和千赫兹 (或几兆赫兹) 重复频率激光源, 它决定 MPA 或者 MPI 是否占主导地位<sup>[49]</sup>。

## 2.2 双光子聚合过程与光聚合材料

双光子聚合用光刻胶主要包括树脂聚合物单体和光敏引发剂, 其中聚合物单体是光聚合材料的主体, 双光子光聚合材料根据其聚合机理的不同, 可分为自由基聚合和阳离子聚合<sup>[11,54]</sup>。自由基聚合反应速率高, 处理过程简单而且相应的光敏引发剂和单体易得, 所以目前在进行双光子光聚合反应时所采用的材料大多是自由基聚合材料<sup>[11,55-57]</sup>。通常认为具有大的双光子吸收截面、高的自由基产生效率和高的引发速率等特征的光引发剂可以在较低激光能量下有效地推动双

光子光聚合反应的进行<sup>[11]</sup>。如图 1 所示, 光刻胶中的引发剂分子 (PI, photoinitiator) 通过 2PA 或 MPA (multiphoton absorption) 激发后, 经历 ISC 达到三重态 ( $T_1$ ,  $T_n$ ), 然后经历化学键的断裂, 称为光解离。光解离的结果形成不稳定的自由基 ( $R^*$ ) 或阳离子 ( $K^+$ ), 并与单体分子反应, 产生单体自由基 ( $RM^*$ ) 或大阳离子 ( $KM^+X^-$ ) 引发聚合反应。此后  $RM^*$  或  $KM^+X^-$  可以进一步继续与周围单体相互作用, 从而导致链越来越长, 称为链增长反应。随着  $RM^*$  不断增长, 链增长过程通过其他  $RM^*$  的重组或歧化会被终止。自由基聚合和离子聚合的反应终止不同, 具体如表 1 所示。

在光交联反应中, 提高以下任何参数: 光强度、温度或 PI 浓度, 都可以使自由基/阳离子的数量显著增加, 从而提高固化速率和程度。PI 浓度是影响光聚合速率的重要参数之一。然而据报道光聚合速率随着 PI 浓度的增加而增加, 在达到最佳浓度后, 速率迅速下降<sup>[58]</sup>, 这与初级  $R^*$  的高浓度有关, 被称为初级自

由基终止现象<sup>[59]</sup>。另外, 在已报道的无光引发剂体系的光聚合中<sup>[56-57]</sup>, 可使用超短脉冲通过 MPA 或 MPI 过程引发光聚合, 导致单体的乙烯基双键断裂并产生  $R^*$ , 进而引发 (甲基) 丙烯酸基团的反应。由于合成的有机 PI 可能是有毒的, 因此使用无引发剂光刻胶可以实现生物友好型树脂的双光子加工<sup>[60]</sup>。然而, 并非所有系统都能进行无引发剂的光交联反应, 因此光刻胶添加适当的 PI 是必要的。此外, 已知商用光刻胶体系多是使用多官能单体/或低聚物通过多重固化反应进行交联, 从而产生高度光交联的聚合物。

研究光聚合或光交联动力学在双光子聚合加工应用中至关重要, 光刻胶中的单体或者低聚物在聚合反应程度达到某一数值时, 体系的黏度会突然增大, 转变成不溶不熔的大分子交联网状结构, 称为凝胶化, 如图 2(a)。出现凝胶时的反应程度称为凝胶点<sup>[61-62]</sup>。在光聚合过程中, 因为凝胶化程度增加, 随后单体扩散减慢, 链增长反应速率降低<sup>[63-65]</sup>。因此, 聚合反应的一个重要参数是单体转化率 (DOC, degree of

表 1 两种不同聚合机理对比表<sup>[11,46,54]</sup>Table 1 Comparison of two different polymerization mechanisms<sup>[11,46,54]</sup>

聚合类型	自由基聚合	阳离子聚合
光解离	$PI \xrightarrow{2h\nu} PI^* \rightarrow R^*$	$PI \xrightarrow{2h\nu} PI^* \rightarrow K^+$
引发聚合	$R^* + M \rightarrow RM^*$	$K^+X^- + M \rightarrow KM^+X^-$
链增长	$RM^* \rightarrow RMM^* \rightarrow RM_nR$	$KM^+X^- + M \rightarrow KM_n^+X^-$
链终止	Primary radical termination: $RM^* + R^* \rightarrow RM_nR$ Recombination: $RM_n^* + RM_m^* \rightarrow RM_{n+m}R$ Disproportionation: $RM_n^* + RM_m^* \rightarrow RM_n + RM_m$	Ionic rearrangement: $KM_n^+X^- \rightarrow KM_n + H^+X^-$ Chain transfer: $KM_n^+X^- + M \rightarrow KM_n + HM^+X^-$
常见材料	(甲基)丙烯酸酯、乙烯基、硫醇、水凝胶、有机-无机杂化材料	主要是环氧树脂
商用光刻胶	SCR500, IP-L, IP-G, IP-Dip, SZ2080, PEG-DA, PETA, OrmoComp, Ormocer, PDMS	SU-8, SCR-701

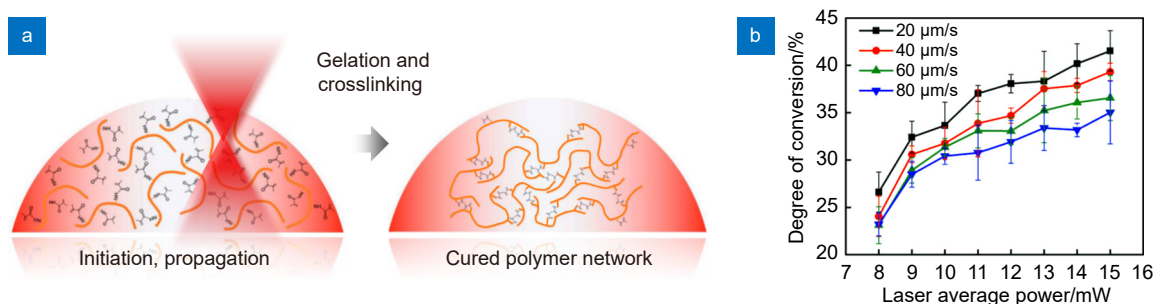


图 2 光聚合交联过程及单体转化率。

(a) 光刻胶中单体分子聚合和交联过程示意图<sup>[64]</sup>;(b) 在商业 (丙烯酸酯基) 光刻胶 IP-L 780 中不同扫描速度下拉曼光谱计算的单体转化率<sup>[67]</sup>

Fig. 2 Cross-linking process and degree of conversion.

(a) Schematic diagram of the polymerization and cross-linking process of monomer molecules<sup>[64]</sup>;(b) Degree of conversion calculated from the Raman spectra for TPP with different scanning velocities in the commercial (acrylate-based) photoresist IP-L 780<sup>[67]</sup>

conversion), 即已反应官能团与单体官能团总数的比例, DOC 也被称为聚合度, 即双键转化率, 以 % 为测量单位。DOC 越高, 聚合物分子量越大。在空间  $x$  处, 光辐照  $t$  时刻, 聚合度 DOC 等于起始官能团的浓度  $C_M(x, t=0)$  减去当前官能团的浓度  $C_M(x, t)$  与  $C_M(x, t=0)$  的比例<sup>[45-47,63]</sup>, 可写作:

$$\text{DOC}(x, t) = \frac{C_M(x, t=0) - C_M(x, t)}{C_M(x, t=0)} \times 100\%. \quad (5)$$

已有多种方法可以测量单体转化率 DOC 与光辐照反应时间  $t$  的函数关系, 例如光热量测量<sup>[64]</sup>, 或实时 FTIR 光谱法<sup>[65]</sup>。然而, 双光子聚合反应仅在局部区域发生, 因此需要具有高空间分辨率的检测方法。如拉曼显微光谱法, 即通过碳双键的振动共振检测非弹性光散射。在单体转化形成聚合物过程中, 丙烯酸官能团内的双键 (C=C) 均裂开并转化为单键 (C-C), 因此相应拉曼峰 (C=C) 的相对高度在聚合过程中降低, 而不变的羰基峰 (C=O) 可作为参考<sup>[66]</sup>。因此, 拉曼显微镜检测区域内的局部双键转换可以直接从相应的光谱中计算出来。

对于基于丙烯酸酯的商用光刻胶 IP-L 780 (Nanoscribe), 最终单体转化率约为 25%~40%<sup>[67]</sup> (图 2(b))。然而, 也有其他研究者报告了基于两种三丙烯酸酯混合物的非商业光刻胶, 单体转化率达 60%~75%<sup>[68]</sup> 和有机-无机混合光刻胶, 单体转化率 35%~75%<sup>[67]</sup>。由于上述这些报道实验的光刻胶和仪器都不同, 因此尚不清楚这些结果在多大程度上代表真实的双光子聚合加工过程。在所有情况下, 光刻胶的凝胶点大约为 25%~50% 的转化率。对于多官能团丙烯酸酯的光刻胶, 大致相当于每个单体分子平均有一个反应的丙烯酸酯基团。正如人们所期望的那样, 单体转化率随着较高的激光功率或较低的扫描速度而增加, 并且随着扫描曝光功率的增加而饱和。定量数据分析表明, 在高扫描速度 ( $\geq 50 \mu\text{m/s}$ ) 下, 相似的曝光剂量会导致相同的单体转化率。然而, 在较低的扫描速度下, 一些饱和效应会降低聚合反应的效率, 并导致转化率低于预期。因此, 无法找到针对不同扫描速度, 并覆盖整个单体转换范围的曝光剂量与单体转换的简单数学关系, 也就是说低曝光剂量和高曝光剂量具有不同单体转化率, 这是一个非线性的过程。此外, 在所有情况下, 最终实现的单体转化率都远低于 100%。这可归因于大部分自由基聚合光刻胶都是多官能单体, 因此悬空丙烯酸酯基团是空间受阻的,

且缺乏流动性, 在相对较早的阶段就阻碍了聚合反应的进行。这可能会产生一些负面的影响。首先, 由于聚合网络交联度不高, 最终结构可能缺乏稳定性。其次, 由于聚合反应不充分, 反应后可能在交联网络中还存在剩余的单体分子, 这些未结合的单体分子将因此被显影剂洗掉, 从而导致聚合结构的有效体积减小, 引起结构变形。虽然聚丙烯酸酯网络的密度高于相应单体的密度, 即使可以消除上述影响, 但也会导致聚合过程中的交联网络体积收缩。为了解决这些结构稳定性和体积收缩问题, 可以通过降低光刻胶粘度来增加官能团的迁移率, 或者添加“更小”只有一个或两个官能团的单体。

### 3 双光子聚合三维微纳结构制备技术

利用光与物质相互作用的双(多)光子吸收过程以及光聚合过程凝胶化的阈值效应, 可将双(多)光子作用过程局限在激光聚焦后光斑中心附近的空间体积约为  $\sim \lambda^3$  的微小范围以内<sup>[15]</sup>, 因此可以突破经典光学衍射极限的限制实现纳米尺度三维微纳加工。另外, 由于双(多)光子过程中所用的光源多为红外飞秒激光, 光刻胶材料对该波段光的吸收和散射较小, 因此可将激光聚焦点深入到光刻胶内部进行体扫描加工。以上两个特点使得双光子聚合加工成为了一种较为理想的高分辨率、真三维加工的微纳结构制备方法。

#### 3.1 双光子聚合加工阈值与分辨率模型

在双光子加工系统中, 飞秒脉冲激光器出射的光束强度一般为高斯分布, 高斯光束经过整形扩束后, 再经显微物镜聚焦到光刻胶材料中<sup>[15]</sup>。焦点中心的光子密度较高, 相比于其他区域更容易发生双(多)光子吸收。另外, 光刻胶中光敏分子在吸收双(多)光子后产生自由基到引发聚合形成大分子交联网络聚合物的过程中, 还伴随着淬灭效应<sup>[15]</sup>, 其中自由基淬灭和单体淬灭是主要的, 淬灭会抑制聚合<sup>[69-70]</sup>。在加工过程中需要超过一个特定的曝光剂量(由激光功率和曝光时间决定)让局部空间自由基的产生超过淬灭, 达到凝胶化。因此存在一个激光阈值, 使得焦点中心部分自由基足够多的地方才能发生聚合反应<sup>[15]</sup>。

阈值模型假定聚合反应达到凝胶点, 产生交联网络密度足够承受后续的显影过程, 如果空间局部位  $x$  处的累积曝光剂量  $D_{ac}(x)$  超过某一阈值剂量

$D_{th}$  时, 记作:

$$D_{ac}(x) \geq D_{th}. \quad (6)$$

这里, 累积的曝光剂量  $D_{ac}$  是通过  $n_{pulse}$  个不同的激光脉冲传输的曝光剂量的总和<sup>[47,49]</sup>, 位置  $x$  处的体元受到累积的曝光剂量  $D_{ac}(x) = \sum D_{pulse}(x)$ 。对于一个  $N$  光子的吸收过程, 单脉冲曝光剂量  $D_{ac}(x) \propto \int_{t_{pulse}} I(x,t)^N dt$ , 假定在曝光时间  $t_{exp}$  内光场是平顶光强分布照射, 则累积的曝光剂量  $D_{ac}$  可写作:

$$D_{ac}(x) \propto I(x,t)^N t_{exp}. \quad (7)$$

假设激光扫描速度  $v_s$  恒定时, 飞秒激光重复频率  $R$  和脉冲持续时间  $t_{pulse}$ , 体元内的累积曝光时间可以近似为  $t_{exp} = R t_{pulse} \omega_0 / v_s$ , 因此可以建立激光曝光阈值强度和扫描速度、重复频率、脉冲宽度的定性分析关系:

$$I_{th} \propto \left( \frac{D_{th} v_s}{R t_{pulse} \omega_0} \right)^{1/N}. \quad (8)$$

阈值曝光强度和曝光时间之间的这种反比关系也是在光刻中很容易观察到的, 称为互易反比关系<sup>[45-47]</sup>。如图 3(a)~3(c) 所示, 对于常见的自由基聚合光刻胶体系, 在足够高的激光扫描速度 ( $v_s$  & 500  $\mu\text{m/s}$ ) 下互易律与非线性系数吻合较好。然而, 对于低扫描速度, 偏差较明显。在光刻中这种现象通常被称为互易失败或 Schwarzschild 效应<sup>[71]</sup>(图 3(a))。低于某个阈值功率没有形成自由基, 因此不会引发聚合反应。在这里, 我们指以该阈值功率作为聚合阈值。

光刻胶除了有一个聚合阈值, 还有一个损伤阈值<sup>[72]</sup>。随着加工激光功率提高 (图 3(b) 灰色区域), 存

在一个因材料局部过热而发生微爆炸而损坏的激光功率<sup>[47]</sup>, 称之为损伤阈值 (图 3(b) 红色标\*数据)。标准的双光子或多光子聚合选用的激光参数, 位于聚合阈值 (图 3(b) 黑色°数据) 和损伤阈值之间的蓝色阴影区域。在绿色区域, 可能会形成部分凝胶, 但是整体没有达到凝胶点。虽然该区域存在弱聚合, 但网络形成的程度太低而无法形成稳定的结构, 在显影工艺中被洗掉。通过增加的曝光时间或降低扫描速度, 可以在该区域获得足以承受样品显影的曝光剂量。在图 3(c) 可以看出多次曝光的聚合阈值明显低于单次曝光的聚合阈值。对于单次曝光, 在高扫描速度下保持互易律。对于低扫描速度, 单次和多次曝光的测量写入阈值相似, 表明收敛到阈值激光功率, 低于该阈值不会发生聚合。我们将此假设的阈值功率称为聚合阈值。没有聚合的激光功率区域以黄色突出显示。所描述的效果表明, 在第一次曝光期间存在凝胶形成的区域可以进一步聚合并在重复曝光期间达到足够的 DOC, 而对于低于聚合阈值的激光参数, 预计不会出现这种行为。

由于光化学反应过程中光刻胶具有阈值效应, 因此只有在光强分布 (光子数密度) 足够高的区域, 超过光化学反应的阈值, 才能发生不可逆的光化学反应形成微纳结构<sup>[15]</sup>。实验上, 一般通过控制激光能量和曝光时间, 尽可能地减小发生双光子非线性吸收区域范围, 从而提高加工分辨率。理论上结合更高阶光学非线性效应, 可以进一步提高分辨率<sup>[15,49,72]</sup>。自从 2001 年 Kawata 团队利用双光子聚合实现高分辨率三维

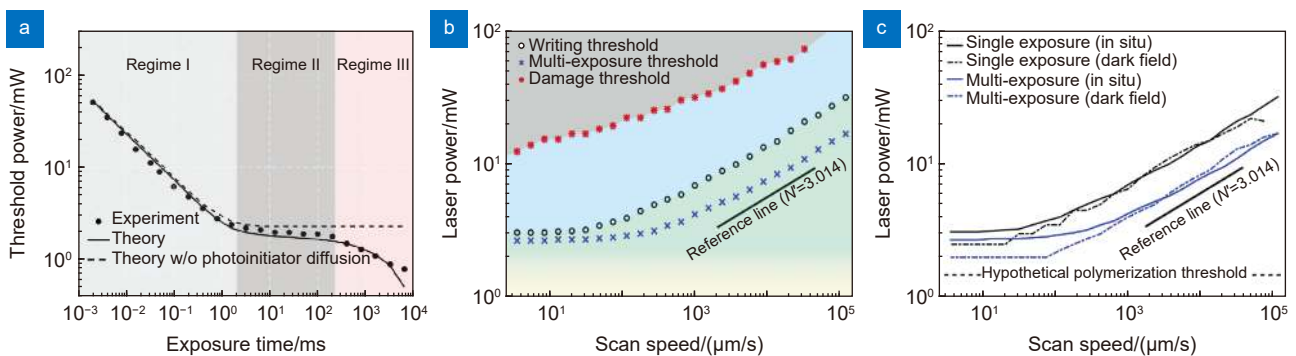


图 3 光聚合阈值和破坏阈值分布图。(a) 激光曝光阈值强度随着曝光时间变化关系<sup>[71]</sup>;

(b) 暗场显微镜测量的不同扫描速度下聚合阈值和破坏阈值激光强度<sup>[47]</sup>;

(c) 暗场和原位显微镜测量单次和多次曝光下阈值激光强度<sup>[47]</sup>

Fig. 3 Distribution of the photopolymerization threshold and the damage threshold.

(a) Laser exposure threshold intensity as a function of exposure time<sup>[71]</sup>;

(b) Laser power threshold at different scan speeds measured by darkfield microscopy<sup>[47]</sup>;

(c) Threshold laser intensities at single and multiple exposures measured by darkfield and in situ microscopy<sup>[47]</sup>



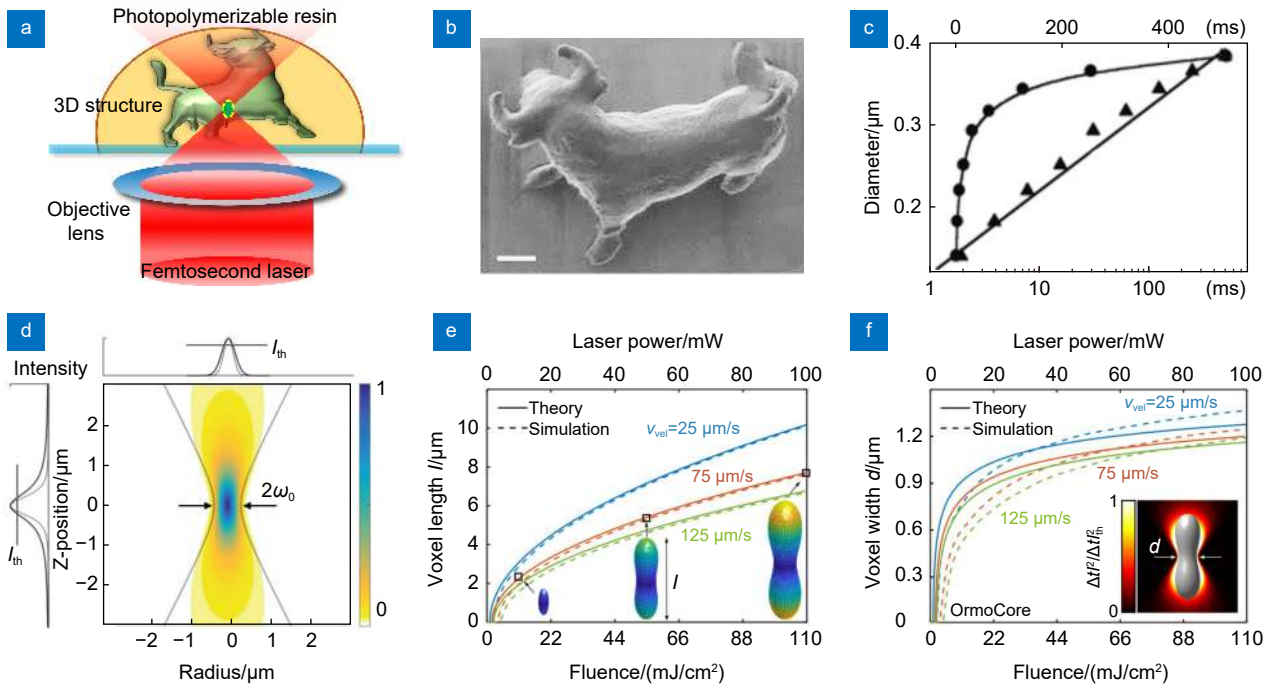


图 4 双光子聚合加工超衍射特征尺寸结构, 以及加工聚合体元 (Voxel) 形貌模型。

- (a) 双光子聚合加工示意图<sup>[15]</sup>; (b) 制备的“纳米牛”<sup>[19]</sup>; (c) 线宽与曝光时间的非线性关系<sup>[19]</sup>;
- (d) 双光子聚合加工焦点处光强度分布, 其中虚线为光强度的平方<sup>[47]</sup>;
- (e) 体元长度与曝光功率关系<sup>[78]</sup>; (f) 体元线宽与曝光功率关系<sup>[78]</sup>

Fig. 4 Sub-diffractive feature-scale structures by TPP and topography models of Voxel.

- (a) Schematic diagram of the TPP<sup>[15]</sup>; (b) The prepared "nano bull"<sup>[19]</sup>; (c) The nonlinear relationship between line width and exposure time<sup>[19]</sup>; (d) Light intensity distribution of the focus, where the dotted line is the square of light intensity<sup>[47]</sup>; (e) The relationship between voxel length and exposure power<sup>[78]</sup>;
- (f) The relationship between voxel linewidth and exposure power<sup>[78]</sup>

“纳米牛”和最小特征尺寸 120 nm 结构的超衍射加工 (如图 4(a)~4(c)), 且加工线宽随曝光时间变化呈现非线性关系 (图 4(c)), 不同于传统的紫外光刻。通过后续的理论 and 工艺深入研究, 双光子加工分辨率得到了不断提升<sup>[73-77]</sup>, 目前能够加工的线条宽度已经低至 10 nm<sup>[73]</sup>, 远超出光学衍射极限。这里光学衍射极限是指光斑尺寸受到瑞利法则限制的  $D=k_1\lambda/NA$  ( $k_1$  是光刻加工的工艺因子,  $\lambda$  是指激光波长,  $NA$  是物镜数值孔径), 激光束在介质 (折射率  $n_0$ ) 内的聚焦光斑尺度可用瑞利模型来描述<sup>[46,76]</sup>, 焦平面处的光斑横向尺寸  $d_r$  和轴向尺寸  $l_z$  可以写为

$$d_r = \frac{1.22\lambda}{NA}, \tag{9}$$

$$l_z = \frac{1.22n_0\lambda}{NA^2}. \tag{10}$$

在双光子聚合中, 双光子吸收几率与光强度的二次方成正比, 而单光子吸收几率光强度的二次方成正

比, 对比如图 4(d), 因此可获得比单光子聚合小的空间分辨率<sup>[45-47,76-77]</sup>。另外, 如图 4(d) 的左侧和顶部数据所示, 当光强度平方超过阈值时, 材料局部聚合达到凝胶点形成固化结构。因此, 焦点附近的激光光强度轮廓线的形状, 类似于不同激光加工条件制备纳米线的横截面<sup>[78]</sup>。在圆柱坐标系中, 焦点附近的光强度分布可以表示为相对于焦点中心的半径  $r$  和轴向位置  $z$  的函数

$$I(r, z) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2(z)} e^{-2r^2/w^2(z)}, \tag{11}$$

其中:  $I_0 = I(r=0; z=0)$  是峰值光强度,  $w(z)$  是位置  $z$  处的光束半径  $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z\lambda/w_0^2\pi)^2}$ 。假定光刻胶的折射率为  $n$ , 物镜数值孔径  $NA$ , 可得焦点处光束半径  $w_0 = \lambda/\pi \tan[\arcsin(NA/n)]$ 。利用式 (11) 对  $z$  平面内光强度分布进行积分, 可得位置  $z$  处半径为  $r$  的圆内传输功率

$$P(r, z) = 2\pi \int_0^r r' I(r', z) dr' = \frac{\pi I_0 w_0^2}{2} [1 - e^{-2r^2/w^2(z)}],$$

由此可得入射激光总功率  $P_0 = \lim_{r \rightarrow \infty} P(r, z = 0) = \frac{1}{2} \pi I_0 w_0^2$ 。因此, 使用该表达式可确定在指定激光功率  $P_0$  照射期间的峰值光强度  $I_0$ 。光束在任意位置  $z$  处的峰值强度通过半径为  $r$  的圆内的发射功率除以对应的面积求得:

$$I(r \rightarrow 0, z) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{P_0 [1 - e^{-2r^2/w^2(z)}]}{\pi r^2} = \frac{2P_0}{\pi w^2(z)}. \quad (12)$$

为了得出双光子聚合加工纳米线横截面的表达式, 考虑局部位置所有  $n_{\text{pulse}}$  个脉冲曝光剂量的累积<sup>[49]</sup>。对于高斯激光强度分布, 累积的曝光剂量可写作:

$$D_{\text{ac}}(x) \propto \sum_{n_{\text{pulse}}} \int_{t_{\text{pulse}}} \left[ I_0 \frac{w_0^2}{w^2(z)} e^{-2r^2/w^2(z)} \right]^N dt. \quad (13)$$

为了确定线的轮廓, 将局部曝光剂量设置为等于相应阈值曝光剂量  $D_{\text{th}} = D_{\text{ac}}(r_{\text{th}}, z)$ 。假定发生了双光子吸收,  $N=2$ , 且脉冲时间内光子数等效均匀分布, 式(12)中的积分可抵消, 累积的阈值曝光剂量可简化为  $D_{\text{th}} = I_{\text{th}}^2 t = [2P_0/\pi w^2(z)]^2 e^{-4r_{\text{th}}^2/w^2(z)} t$ 。此处横向线宽由  $d = 2r_{\text{th}}$  决定。因此, 可求出体元的线宽  $d$  和长度  $l$  与激光入射平均功率  $P_0$ 、曝光时间  $t$  和物镜  $NA$  关系的表达式:

$$d(P_0, t, NA) = \frac{\lambda}{\pi \tan[\arcsin(NA/n)]} \cdot \sqrt{\ln \left\{ \frac{4\pi^2 P_0^2 t [\tan(\arcsin(NA/n))]^4}{D_{\text{th}} \lambda^4} \right\}}, \quad (14)$$

$$l(P_0, t, NA) = \frac{2\lambda}{\pi [\tan(\arcsin(NA/n))]^2} \cdot \left\{ \sqrt{\frac{4\pi^2 P_0^2 t [\tan(\arcsin(NA/n))]^4}{D_{\text{th}} \lambda^4}} - 1 \right\}^{1/2}. \quad (15)$$

理论上, 根据这两个公式, 可预测体元直径和长度取决于激光剂量, 这意味着双光子聚合中的空间分辨率取决于激光功率  $P_0$  和曝光时间  $t$ 。此外, 物镜的  $NA$  也是影响纵向分辨率的主要因素。然而, 实际上双光子聚合过程极其复杂, 飞秒脉冲激光的频域色散、偏振方向、脉冲宽度和重频、光刻胶的扩散长度和速度、光刻的聚合机制差异、光刻胶聚合前后折射率  $n$

的变化、物镜的像差校正、反应过程产生热量或激光产热等<sup>[79-85]</sup>, 都会影响着光子与光敏分子的相互作用区域, 影响固化体元的形貌。式(14)和式(15)只是给出了一个简化定量分析模型, 在后续的很多实际操作中, 研究者们发现理论和实验都会有一定的偏差, 这就需要根据不同的材料体系、不同的光源参数、不同的成像系统对实际加工模型进行修正。

### 3.2 双光子聚合加工系统

常见的双光子聚合加工系统的基本结构如图 5(a) 所示<sup>[11,49]</sup>。一般选用飞秒激光振荡器作为激发光源(例如: 中心波长 780 nm, 重复频率 80 MHz, 脉冲宽度 100 fs), 在光路中放置快门 (shutter) 及衰减器 (attenuator) 可分别调节曝光时间及光强, 或者加一个声光调制器 (AOM) 作为快门和衰减器。出射的激光束经透镜组整形扩束后, 经由大  $NA$  物镜聚焦到光刻胶材料内部, 利用三维扫描装置 (三维移动台或二维振镜与一维移动台组合) 来控制激光聚焦光斑在光刻胶内部按照计算机设计的三维轨迹扫描。实验装置中加入照明光源及利用少量被加工衬底反射的飞秒激光经过物镜、滤光片、二向色镜、筒镜后被 CCD 接收, 以达到对加工过程的实时观察。另外实验装置中加入检焦系统, 以便于在加工开始精确找到光刻胶与衬底的截面, 以及在大面积结构加工时, 实时补偿因基片不平整而引入不同位置界面偏差。在三维扫描加工完成后, 利用显影液将未聚合的液态光刻胶洗去, 可得固化的聚合物三维微纳结构。根据加工衬底透光性的不同, 可选用“自上而下”或者“自下而上”的扫描加工策略, 如图 5(b)。

为了满足人们对高精度、大面积、高纵深比三维微纳结构制备的需求, 双光子加工技术也衍生出一些其他形式的加工方案<sup>[17,86-96]</sup>, 目前主要有四大类:

1) 振镜扫描系统: 如图 5(c), 传统双光子加工激光聚焦点相对工件台的扫描方式有两种, 一种聚焦点不动, 三维位移台带动光刻胶样品移动, 该系统缺点是三维运动台扫描速度慢, 启停响应慢; 另一种是二维  $XY$  方向扫描振镜和一维  $Z$  向位移台组合作为扫描系统, 具有扫描速度高和动态响应快的优点, 加工效率较高<sup>[86]</sup>。

2) 浸没式扫描系统: 如图 5(d), 在进行一些较高纵深比、大尺寸结构双光子加工时, 可实现的结构加工高度受限于显微镜物镜的工作距离。采用浸没式系统物镜直接进入液态光刻胶中, 不再通过玻璃基

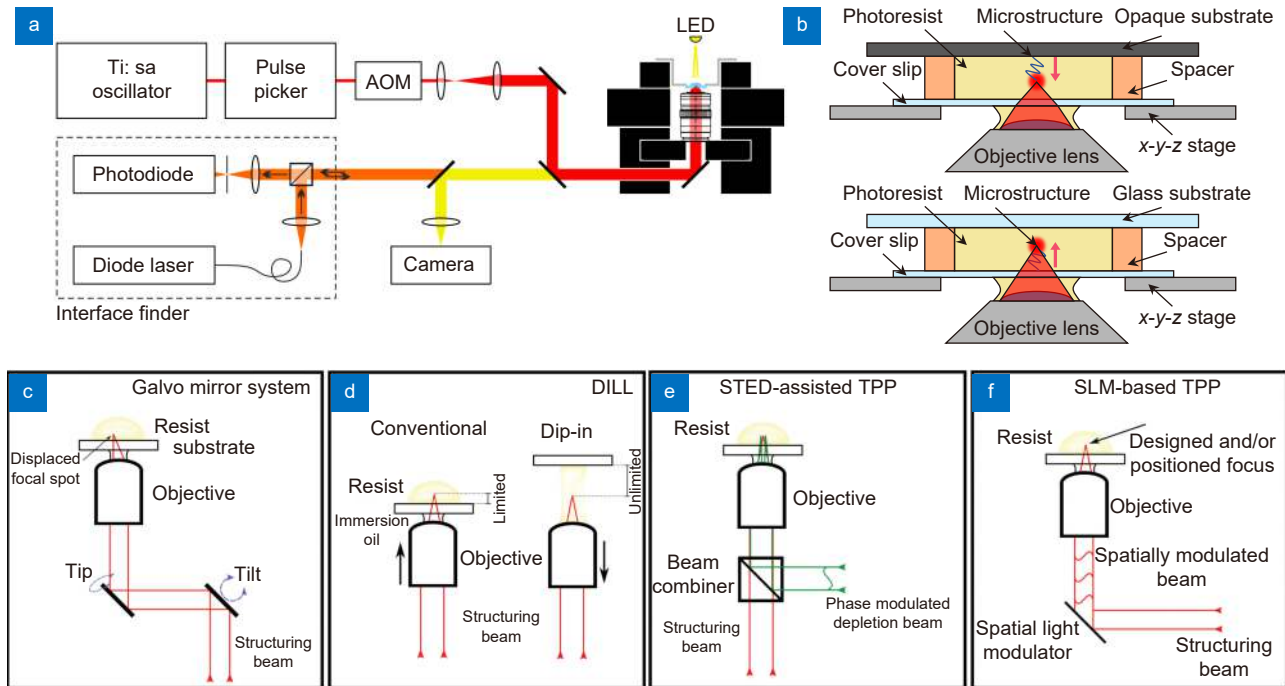


图5 双光子聚合加工系统示意图。

(a) 典型的基于压电位移台扫描的双光子加工系统光路图<sup>[49]</sup>; (b) 不同加工衬底对应不同的扫描策略示意图<sup>[17]</sup>;  
(c) 振镜扫描、(d) 浸入式扫描、(e) 基于 STED 技术和 (f) 基于 SLM 的双光子加工系统示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of the TPP system.

(a) Optical path diagram of a typical TPP based on the piezoelectric stage scanning<sup>[49]</sup>; (b) Schematic diagram of different scanning strategies on different substrates<sup>[17]</sup>; (c) Galvanometer scanning, (d) immersion scanning, (e) STED assisted and (f) SLM based TPP system<sup>[17]</sup>

板聚焦, 利用物镜电动 Z 向驱动的大行程范围, 可实现高达几毫米的结构高度加工。同时也可以避免因选用低倍空气物镜的空气-光刻胶折射率失配导致的加工结构偏差问题<sup>[87]</sup>。

3) STED (Stimulated emission depletion) 辅助的双光子加工系统: 如图 5(e), 该系统特点是在第一束飞秒激光引发聚合的基础上, 引入另一束圆环形焦斑形状的抑制光束, 使环形区域内激发分子反向跃迁至稳定态, 从而抑制环形焦斑内光聚合反应, 压缩光聚合点扩散函数, 使有效聚合加工区域减小, 进一步提高加工分辨率<sup>[88-89]</sup>。

4) 基于 SLM (spatial light modulator) 的双光子加工系统: 如图 5(f), 传统双光子加工都是点扫描直写式, 加工效率普遍不高。利用 SLM (如 DMD, LC-SLM) 的高通量、灵活光场调控能力, 可以实时动态生成任意“数字掩模”图案, 实现高效率、高精度的投影式加工, 以达到提高加工效率的目的<sup>[90-96]</sup>。

### 3.3 双光子聚合加工分辨率

在双光子聚合加工中, 通常用最小聚合体积单元

或者体素 (Voxel) 的线宽, 来表征加工分辨率<sup>[97]</sup>。聚合体元 Voxel 的尺寸及形貌, 除了受到光刻胶本身聚合特性 (如引发剂的敏感度、单体分子量、氧阻聚等) 的影响外, 还会受到光焦点处光子密度分布影响。而光焦点处光子密度主要由入射光源功率、光斑直径、光源波长、偏振、物镜数值孔径 NA 等参数决定。可将 Voxel 线宽依赖关系简单表达为  $W=k\lambda/NA$ ,  $k$  称为工艺因子, 在双光子光刻中  $k$  值可远小于 1/2, 达到 1/10 甚至 1/100。2001 年 Kawata 等人利用波长为 780 nm 的飞秒激光获得了 120 nm 加工分辨率的点阵结构 (图 6(a)), 首次利用双光子聚合加工突破了衍射极限<sup>[19]</sup>。在以自由基为主的双光子加工中, 自由基的淬灭可抑制聚合反应的程度, 减小反应区域。通过降低聚合反应中自由基的浓度, 提高加工分辨率, 2005 年 Takada 等人在光刻胶中引入淬灭剂将直写分辨率降到 100 nm<sup>[98]</sup> (图 6(b))。该方法也被用于高分辨的悬空纳米线制备, 最细线宽可达 65 nm<sup>[99]</sup>, 与粘在基板的聚合物纳米线相比, 悬空线内部未完全聚合的单体很容易被清洗掉<sup>[15]</sup>, 在显影过程中悬空线会发生

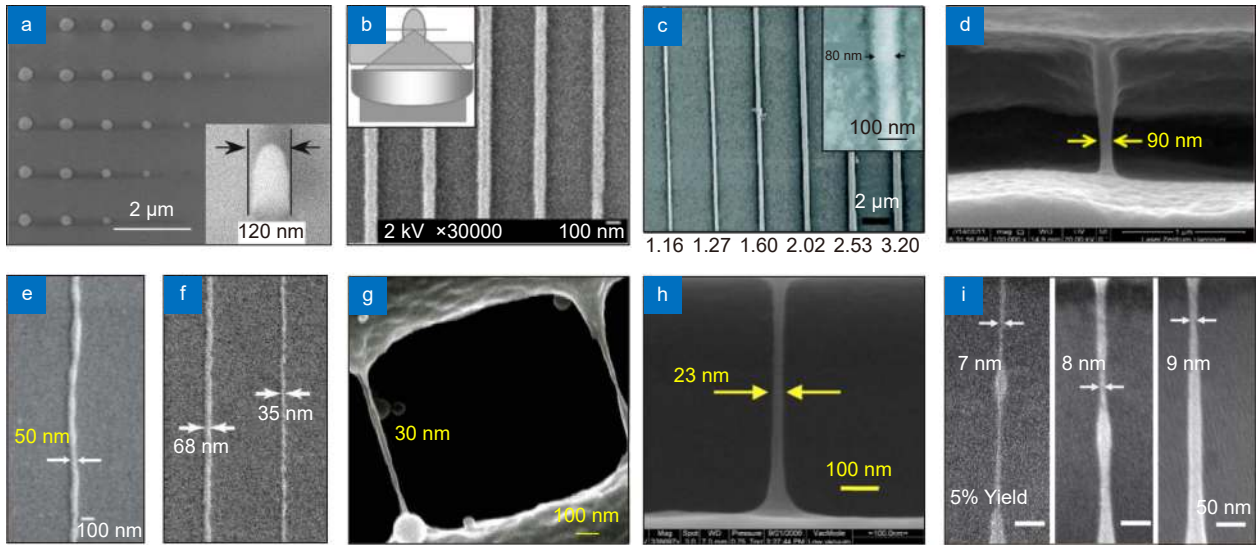


图 6 双光子聚合加工极限尺度纳米点、线结构。

(a) 120 nm<sup>[19]</sup>、(b) 100 nm<sup>[98]</sup>、(c) 80 nm<sup>[100]</sup>、(d) 90 nm<sup>[101]</sup>、(e) 50 nm<sup>[103]</sup>、(f) 35 nm<sup>[74]</sup>、  
(g) 30 nm<sup>[104]</sup>、(h) 23 nm<sup>[105]</sup>、(i) 7 nm、8 nm 和 9 nm<sup>[106]</sup> 特征尺度纳米点、线结构

Fig. 6 The nanodots/wires structures fabricated by TPP.

(a) 120 nm<sup>[19]</sup>, (b) 100 nm<sup>[98]</sup>, (c) 80 nm<sup>[100]</sup>, (d) 90 nm<sup>[101]</sup>, (e) 50 nm<sup>[103]</sup>, (f) 35 nm<sup>[74]</sup>, (g) 30 nm<sup>[104]</sup>,  
(h) 23 nm<sup>[105]</sup>, (i) 7 nm, 8 nm and 9 nm<sup>[106]</sup> feature size in the nanodots/wires structures

收缩, 从而使其线宽较实际聚合区域变小。Xing 等人从提高引发的效率角度进行加工分辨率的研究(图 6(c)), 通过合成高灵敏、高效的光引发剂, 将双光子加工的功率阈值降低至 0.64 mW, 仅为商用引发剂 Benzil 的阈值 (6.37 mW) 的十分之一。因此, 可用更低的曝光功率得到最小线宽 80 nm 的聚合物线条<sup>[100]</sup>。

在双光子加工激光参数优化方面, 通过降低飞秒脉冲宽度, 可提高峰值功率密度, 实现阈值附近更小 Voxel 的精确调控, 从而控制线宽尺寸<sup>[15]</sup>。另一方面也可以缩短激光波长, 减小聚焦光斑的光腰直径, 进而提高加工分辨率。Emons 等人使用 530 nm 飞秒激光 (脉宽 10 fs, 重复频率 1 MHz) 加工的聚合物线条横向线宽最小 90 nm (图 6(d)), 充分表明将双光子激发波长降低至可见的 530 nm, 可制备特征尺度线宽 100 nm 以下的聚合物纳米线条<sup>[101-102]</sup>。双光子聚合体元的尺寸, 同时也受到激光功率、激光偏振、曝光时间和物镜数值孔径等参数的显著影响。理论和实验研究表明, 随着激光功率增高, 聚合点或线的尺寸宽度变大; 随着曝光时间减小, 聚合点或线的尺寸宽度急剧减小<sup>[15]</sup>。线偏振激光加工的聚合物点横向 XOY 面内为类椭圆分布, X 和 Y 方向的线宽不等, 而使用圆偏振光则可避免此问题。聚焦物镜的数值孔径 NA 越

大, 加工分辨率越高<sup>[15]</sup>。可见激发光束参数是影响聚合特性的一个因素。2008 年, Dong 等人通过精确控制曝光剂量, 获得玻璃基板上最小线宽 50 nm 的聚合物线条<sup>[103]</sup>, 之后又将线宽分辨率降低至 35 nm<sup>[74]</sup> (图 6(e)~6(f))。Juodkakis 等人使用商用光刻胶 SU-8 且降低激光功率控制在阈值附近, 得到线宽 30 nm 的悬空线<sup>[104]</sup>(图 6(g))。Tan 等人基于聚合物收缩性质采用高速振镜扫描加工了最小线宽 23 nm 的悬空纳米线<sup>[105]</sup>(图 6(h))。2018 年, Yang 等人使用商用直写系统和商用光刻胶 IP-Dip, 在亚阈值曝光条件下制备出特征尺寸小于 10 nm 的悬空纳米线, 最窄处的线宽度为 7 nm<sup>[73]</sup>(图 6(i))。在无机光刻胶体系中, 2022 年 Jin 等人首次实现了 3D 无机纳米结构与器件的多光子三维超衍射纳米加工, 最小特征尺度 26 nm<sup>[106]</sup>。上述方法在提升双光子聚合加工分辨率方面, 虽然已经将加工结构的线宽控制 100 nm 以内甚至 10 nm 尺度, 但是仍然面临着加工精度、一致性、重复性难以保证的难题。

为了进一步提升双光子加工的分辨率精度及提高加工结构的一致性, 人们将超分辨显微成像受激辐射损耗 (STED) 技术引入双光子聚合加工中<sup>[107]</sup>, 在传统双光子聚合加工光路中引入一束淬灭激光抑制光敏材料的聚合反应区域, 可以稳定地加工线宽小于

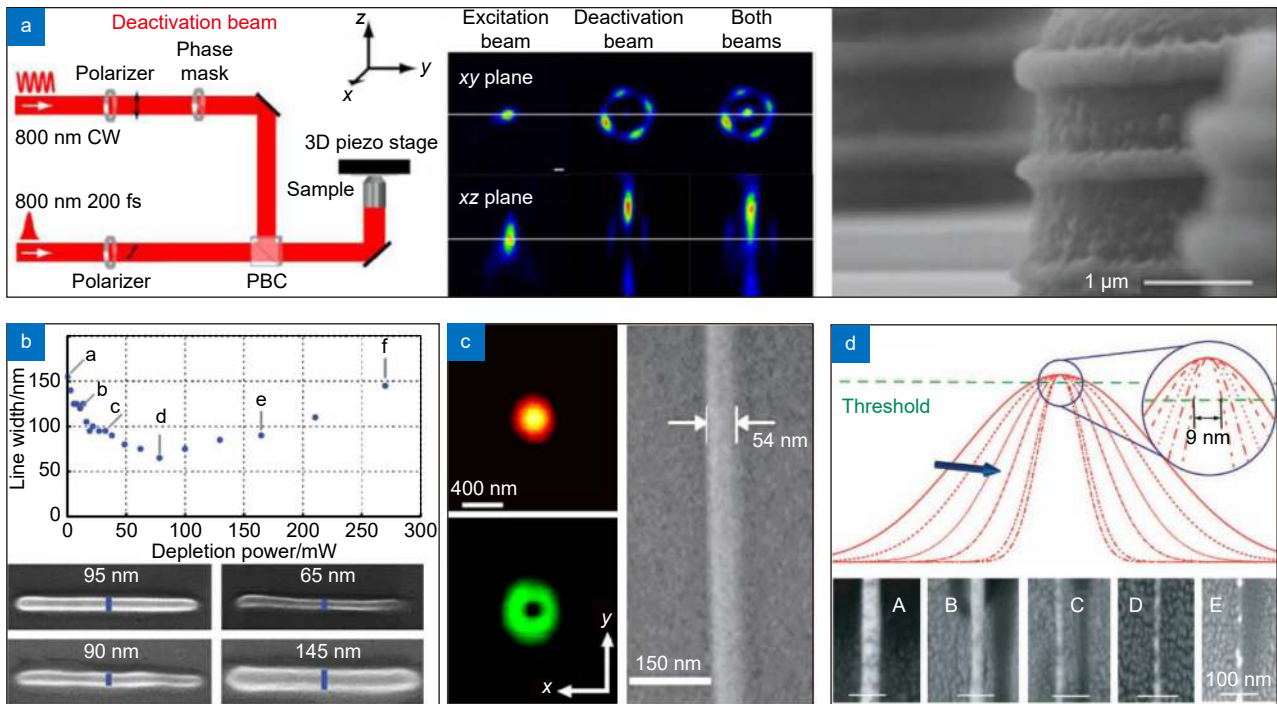


图 7 基于 STED 双光子聚合加工极限尺度纳米线结构。

(a) 基于 STED 双光子加工示意图及制备的结构最小纵向尺寸  $40\text{ nm}$ <sup>[110]</sup>; (b) 纳米线线宽与  $532\text{ nm}$  连续激光抑制光束功率的关系图及制备的  $95\text{ nm}$ 、 $65\text{ nm}$ 、 $90\text{ nm}$  和  $145\text{ nm}$  宽度的纳米线<sup>[111]</sup>; (c) 聚合光束和抑制光束截面强度分布图, 及制备的  $54\text{ nm}$  宽度纳米线<sup>[112]</sup>; (d) 通过增加抑制光强提高分辨率的原理图及加工的  $9\text{ nm}$  特征尺度纳米线结构<sup>[113]</sup>

Fig. 7 The nanowires structures fabricated by STED-TPP.

(a) Schematic diagram of the STED-TPP and the minimum longitudinal size of  $40\text{ nm}$ <sup>[110]</sup>; (b) The relationship between the line width and the  $532\text{ nm}$  CW laser and the fabricated nanowires with widths of  $95\text{ nm}$ ,  $65\text{ nm}$ ,  $90\text{ nm}$ , and  $145\text{ nm}$ <sup>[111]</sup>; (c) Cross-sectional intensity distributions of the initiation and inhibition laser beam, and the fabricated nanowires with width of  $54\text{ nm}$ <sup>[112]</sup>; (d) Schematic diagram of improving resolution by increasing inhibition intensity and the fabricated nanowires with the minimum size of  $9\text{ nm}$ <sup>[113]</sup>

$100\text{ nm}$  的纳米线结构, 且加工精度、一致性和可重复性显著提高<sup>[108-109]</sup>。2009 年, 美国 Maryland 大学 Fourkas 团队发展了一种利用具有激发态淬灭特性的材料制备高分辨聚合物结构的方法<sup>[110]</sup>(图 7(a)), 该方法用第一束  $800\text{ nm}$  飞秒脉冲激光引发双光子吸收产生自由基, 而用另一束  $800\text{ nm}$  连续激光钝化自由基, 使焦点中心附近的自由基失去活性, 从而控制焦点中心极小的区域内发生聚合反应。采用双束激光加工, 制备出轴向最小尺寸  $40\text{ nm}$  的聚合物线条。2010 年, Wegener 团队采用波长  $532\text{ nm}$  的连续激光抑制自由基的产生, 加工出最小线宽  $65\text{ nm}$  的线条<sup>[111]</sup>(图 7(b))。2013 年, Wollhofen 等人选用  $780\text{ nm}$  飞秒激光作为激发光束, 以及  $532\text{ nm}$  连续光作为抑制光束, 在玻璃基板上实现了最小  $120\text{ nm}$  线间距和最小  $54\text{ nm}$  线宽的双线加工<sup>[112]</sup>(图 7(c))。同年, Gu 团队等人在一种光敏剂为 BDCC 光阻剂为 TED 的新型光敏树脂中进行了 STED 超分辨双光束直写加工, 可达到媲美

电子束的光刻分辨率, 成功制备出了特征尺寸为  $9\text{ nm}$  ( $\lambda/42$ ) 的悬空纳米线<sup>[113]</sup>(图 7(d))。STED 技术的引入, 将双光子聚合加工的分辨率推进到纳米尺度的水平。

### 3.4 双光子聚合加工效率

采用飞秒激光直写扫描的激光双光子聚合加工技术是一种逐点曝光的加工技术, 进行大面积的宏观结构及微米结构的制备时, 其结构制作速度受到限制。提高加工效率是双光子纳米加工技术实现实际应用的关键问题之一。传统的掩模投影光刻技术作为大规模集成电路生产中的主力手段, 不光是因为其加工分辨率可达  $100\text{ nm}$  以下, 还因为其单次曝光就能形成大规模平面图案, 带来的极高制造生产效率<sup>[15]</sup>。因此, 急需提高双光子聚合加工的效率, 以拓展其实际应用。2001 年, Sun 等人采用结构轮廓扫描的策略, 并结合显影之后二次整体曝光的方式, 显著提高加工效率,

其三维复杂结构加工时间由原来的 180 min 降低至 13 min, 加工效率提升了约 14 倍<sup>[19]</sup>。2005 年, Park 等人提出依据结构的形状特点, 分区域对结构不同部位进行不同密度的切片, 来提高加工效率<sup>[114]</sup>。2019 年, Yang 等人利用实体和轮廓分步优化的灰度扫描策略实现了~1 mm 尺度三维结构高效率、高精度的制备, 该方法制备的结构表面光滑, 且加工的效率提高程度与结构形貌、复杂度、拓扑形态有关<sup>[115]</sup>。

提高加工效率的另一种有效方式是多光束并行加工技术。2003 年, 日本大阪大学 Sun 等人利用激光四光束干涉与双光子聚合结合方式实现了二维棒阵列结构的并行制备, 并利用材料收缩特性实现了三维纳米网络结构一次成型<sup>[116]</sup>。2004 年, 日本筑波大学 Kuroiwa 等利用多级相位型衍射元件将入射飞秒激光分成多个焦点, 实现了多焦点的并行加工方法<sup>[117]</sup>。2005 年, 日本理化学研究所和日本德岛大学研究者几乎同时利用微透镜阵列将一束激光分为上百束, 实现了多达百个微纳结构一次性加工<sup>[118-119]</sup>; 2007 年, Dong 等人采用衍射光学元件进行多束分光实现了 9 光束并行组合式加工 (图 8(a)~8(b)), 与单光束加工相比, 效率提升 9 倍, 可实现多个复杂微纳结构或者零部件的快速一步加工与组合装配<sup>[120]</sup>。为了提高多光束加工的灵活性, 空间光调制器 (如 DMD、液晶 SLM) 被引入双光子加工系统<sup>[121-122]</sup>, 用来制备三维阵列结构 (图 8(c)~8(d))。例如, Yan 等人搭建了基于

SLM 的双光子聚合加工系统, 并展示了一次性加工 16 个抛物面反射镜阵列结构 (图 8(d)), 同时可根据 SLM 设计不同多焦点组合方式, 如 16 和 64 束光焦点, 制备的聚合物沉积金属反射镜阵列结构<sup>[122]</sup>。2020 年, Hahn 等人提出了一种快速多焦点双光子聚合加工技术<sup>[123]</sup>, 加工速率高达  $10^7$  Voxels/s, 并制备三维力学超材料结构 (图 8(e)~8(g))。上述并行加工技术将多光子加工效率提高了上百倍。然而, 上述并行加工技术中均存在一个缺点, 即多焦点之间间距调节范围有限, 只能制作相同形状、相同大小的结构, 结构之间互相独立, 无法实现不同结构的的同时加工。

近些年人们将 DMD 与双光子结构技术结合, 不仅可以解决高效率、大面积结构加工, 同时可实现相比传统单光子聚合的更小特征尺寸, 利用双光子聚合高分辨优势减少特征尺寸并超越衍射极限。利用 DMD 高刷新率, 结合其动态调制任意图案化光场的的能力, 有望成为提高双光子加工效率的主力技术之一<sup>[124]</sup>。2019 年, Chen 等人首次提出了基于 DMD 二元全息飞秒多焦点 3D 纳米制造方法<sup>[125]</sup>。利用 DMD 加载二元全息图产生多个焦点, 全息图可以很容易地控制焦点的数量及其在打印空间中的位置, 实现三维结构加工。图 8 展示了分别使用 21600、10800 和 7200 张全息图产生单焦点、双焦点和三焦点打印木堆结构, 制造时间从 10.8 s 缩小到 3.6 s (图 9(a))。2019 年, Saha 等人提出一种基于 DMD 的

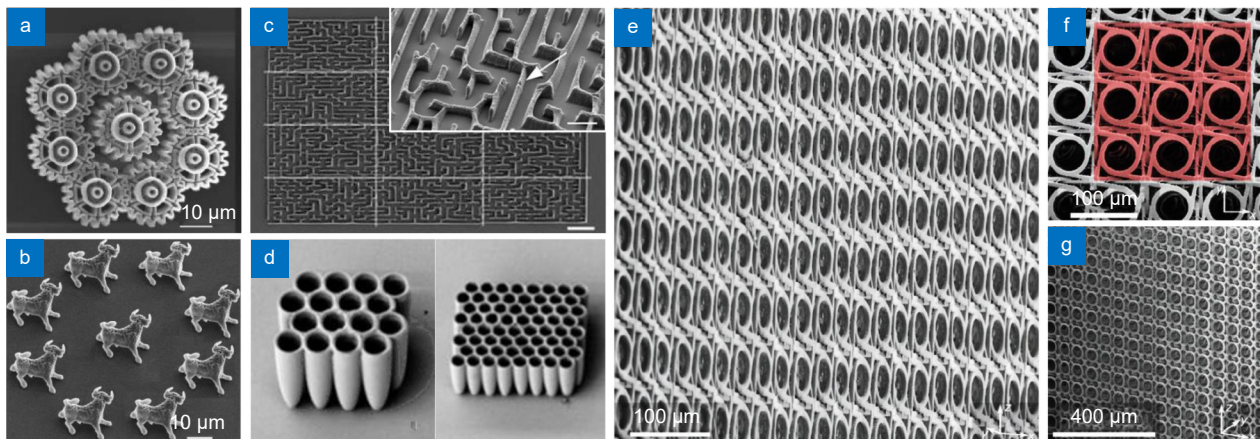


图 8 基于多光束并行加工制备的周期性三维结构。

(a,b) 基于衍射元件直写加工的微齿轮和微米牛组合结构<sup>[120]</sup>; (c) 基于 DMD 投影拼接的二维阵列结构<sup>[121]</sup>;  
(d) 基于 SLM 直写加工的抛物面镜结构<sup>[122]</sup>; (e-g) 基于衍射元件直写加工三维力学超材料<sup>[123]</sup>

Fig. 8 Periodic 3D structures fabricated based on multi-beam parallel fabrication technology.

(a,b) Micro-gear and micro-bull combined structures fabricated by TPP with diffractive elements<sup>[120]</sup>;

(c) 2D array structure fabricated by TPP with DMD projection<sup>[121]</sup>; (d) Parabolic mirror structure based on SLM-TPP<sup>[122]</sup>;

(e-g) 3D mechanical metamaterials fabricated by TPP with diffractive elements<sup>[123]</sup>

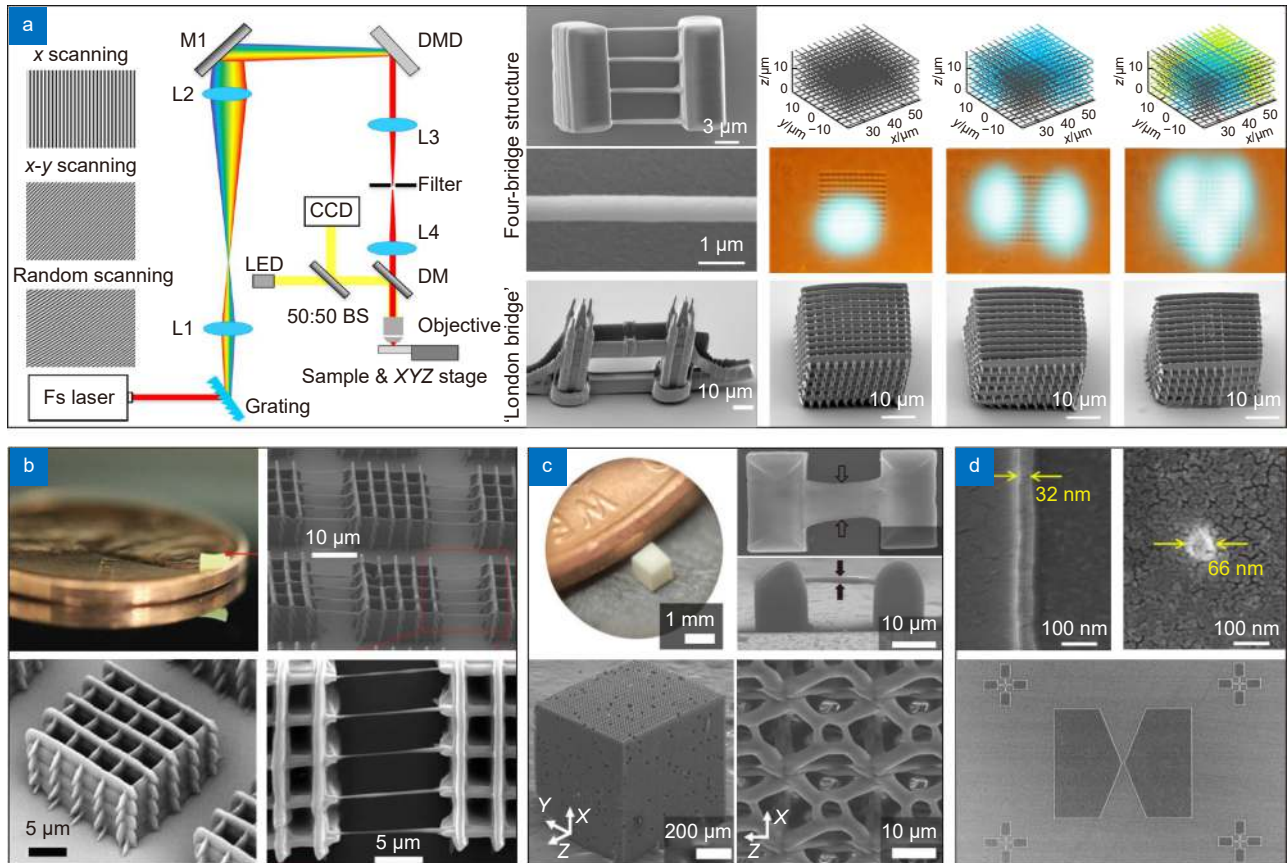


图9 基于DMD双光子加工制备的高精度、大尺寸结构。

- (a) DMD全息多焦点3D双光子打印方法, 及打印的高分辨“桥”结构, 二元全息产生单焦点、双焦点、三焦点制备的木堆结构<sup>[125]</sup>; (b) 基于DMD飞秒投影双光子光刻技术及制备的具有亚微米特征尺度的厘米级三维结构, 微纳悬臂结构<sup>[126]</sup>; (c) 基于时空聚焦DMD投影双光子光刻技术及制备的微纳悬线结构, 宏观超材料结构<sup>[127]</sup>; (d) 基于DMD飞秒面投影纳米光刻技术及制备的纳米线、点结构, 跨尺度微纳结构<sup>[128]</sup>

Fig. 9 High-precision, large-scale structures fabricated by DMD TPP technology.

- (a) DMD holographic multi-focus 3D TPP method and the fabricated high-resolution "bridge" structure, and woodpile structures<sup>[125]</sup>; (b) The prepared Millimeter-scale structure with sub-micrometer features, micro-nano bridge structures by FP-TPL technology<sup>[126]</sup>; (c) The prepared micro-nano suspended lines and micro-metamaterial structures by projection TPP with the spatiotemporal focusing technology<sup>[127]</sup>; (d) The prepared nanowires and nanodots structures, cross-scale structures by femtosecond projection nanolithography technology<sup>[128]</sup>

飞秒投影双光子光刻 (FP-TPL) 技术<sup>[126]</sup>, 可实现时空聚焦的可调控亚微米 3D 加工, 通过将设计图案编程到 DMD 生成待加工 3D 物体的一层。最快加工速率可达  $100 \text{ mm}^3/\text{h}$ , 横向和轴向加工分辨率分别达到  $140 \text{ nm}$  和  $175 \text{ nm}$  (图 9(b))。2021 年, Xu 等人提出了一种双光子加工与时空聚焦技术结合的制备方法<sup>[127]</sup>, 可实现快速、逐层和连续的微米、亚微米三维结构加工。这种面投影双光子加工技术可实现的最小加工高度为  $1 \mu\text{m}$ , 最小线宽为  $0.4 \mu\text{m}$  (图 9(c))。同年, Duan 等人提出了一种基于 DMD 面投影高分辨纳米光刻系统<sup>[128]</sup>, 利用超快激光的非线性光学效应和非

化学放大光刻胶的非线性固化特性, 获得了仅为激光波长十二分之一的  $32 \text{ nm}$  线宽, 高效制备了  $\sim 100 \mu\text{m}$  尺度与  $\sim 100 \text{ nm}$  尺度并存的跨尺度微纳结构 (图 9(d))。上述基于 DMD 高分辨面投影的亚微米双光子加工技术, 非常适合在微纳米光学、生物工程、机电系统、机械工程材料和医疗保健等领域的广泛应用。

#### 4 双光子聚合制备微器件

飞秒激光双光子聚合微纳加工技术具有纳米尺度加工分辨率、真三维加工能力, 已广泛应用于各种各样的微光学器件、集成光学器件、机电系统以及生

物医学器件的制备, 例如光子晶体、准晶结构、超颖材料、超表面器件、微腔结构、光波导、表面等离子体共振与传输器件、变换光学器件等<sup>[15]</sup>。同时, 其应用领域也拓展至微流道芯片、组织工程支架、细胞生物学等生命科学领域, 以及机械超材料、微机电器件、可驱动微机械结构等微小机械装备领域, 这种加工技术独特的建构三维微纳结构能力, 突破了传统平面光刻工艺的加工维度, 拓展了纳米技术的新领域。

#### 4.1 光子晶体与超材料

双光子加工技术因其具有的高分辨率和三维加工优势, 成为加工三维光子晶体和超材料结构的理想制备手段之一, 加工光子禁带位于可见光、近红外通信波段的光子晶体是该技术的主要目标之一。双光子加工技术使用的光刻胶折射率约为 1.5, 制备的光子晶体不具备完全带隙, 只有某些方向有光子带隙。目前在折射率较高的含掺杂金属纳米粒子的聚合物材料或直接在半导体硫化物玻璃中制备光子晶体结构已经获得突破<sup>[11,129-130]</sup>。除了高折射率加工材料上的突破, 通

过结构上的多样化设计也能获得带隙宽度、带隙位置的改善。例如准晶结构、超晶格结构等。2006 年, Ledermann 等人加工出复杂的三维二十面体稳定的准晶结构, 并以此为模板制备了硅材质的反结构, 带隙波长位于近红外波段<sup>[131]</sup>(图 10(a))。2008 年, Ya 等人在含光折变高分子聚合物材料中利用双光子加工技术制备了双周期组合的木堆光子晶体, 带隙波长位于 2.1  $\mu\text{m}$ ~2.4  $\mu\text{m}$  的近红外波段处<sup>[132]</sup>。Dong 等人利用双光子聚合加工制备周期连续变化的准金刚石光子晶体结构<sup>[133]</sup>(图 10(b)), 并发现了周期渐变的光子晶体结构有助于扩展光子禁带宽度, 为低折射率聚合物材料光子晶体结构的应用提供了新思路。2019 年, Liu 等人介绍了一种热收缩的双光子聚合方法<sup>[134]</sup>, 可加工晶格尺寸缩小 5 倍的光子晶体。热收缩法能够很容易地突破双光子聚合的分辨率, 实现可见光范围所有颜色带隙特征的光子晶体结构加工(图 10(c))。因此, 通过复杂的结构设计和高折射率光刻材料的拓展, 获得宽带隙、完全禁带光子晶体是双光子聚合加工技术急需突破方向之一。

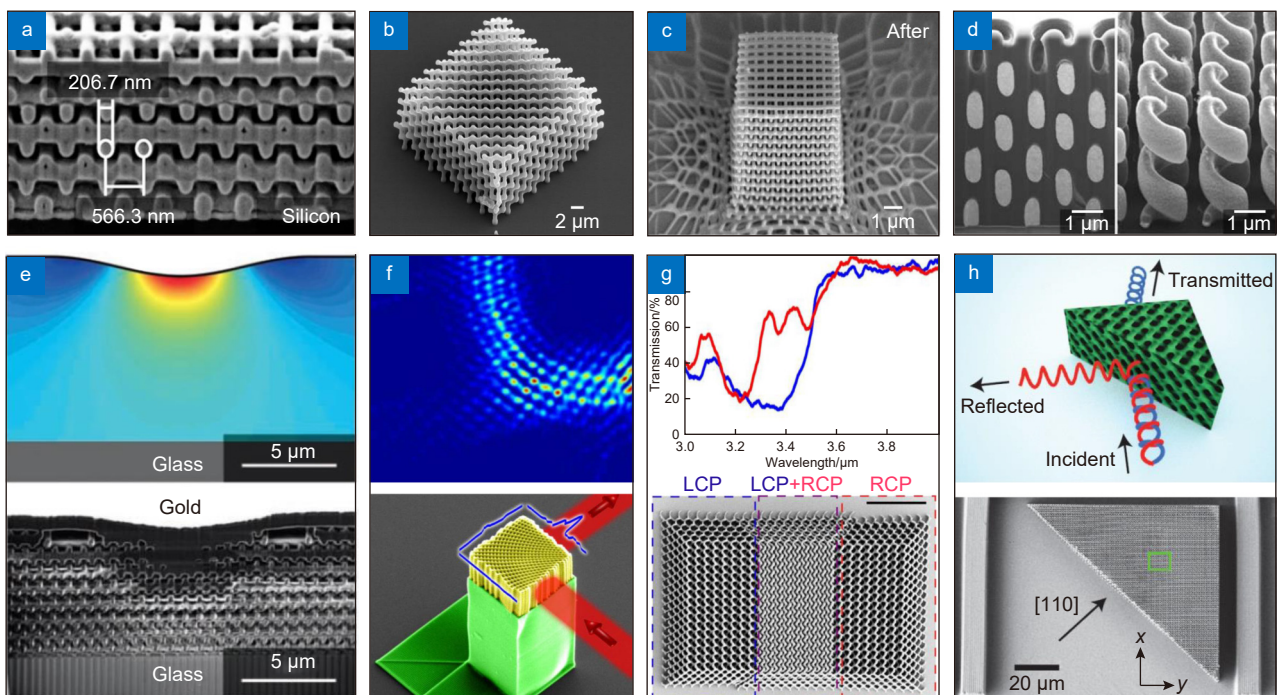


图 10 光子晶体、超材料与器件。

- (a) 木堆结构光子晶体<sup>[131]</sup>; (b) 金刚石结构光子晶体<sup>[133]</sup>; (c) 热收缩的木堆光子晶体<sup>[134]</sup>; (d) 手性螺旋超材料<sup>[135]</sup>; (e) 光波段的三维隐身衣结构<sup>[136]</sup>; (f) 光束偏转器<sup>[137]</sup>; (g) 复合手性光子晶体材料<sup>[138]</sup>; (h) 圆偏振分光器<sup>[139]</sup>

Fig. 10 Photonic crystals, metamaterials, and devices.

- (a) Woodpile photonic crystal<sup>[131]</sup>; (b) Diamond photonic crystal<sup>[133]</sup>; (c) Heat shrinkable woodpile photonic crystal<sup>[134]</sup>; (d) Chiral helical metamaterial<sup>[135]</sup>; (e) 3D invisibility cloak structure in optical band<sup>[136]</sup>; (f) Beam deflector<sup>[137]</sup>; (g) Composite chiral photonic crystal material<sup>[138]</sup>; (h) Circularly polarized beam splitter<sup>[139]</sup>



基于微纳米尺度材料或特征结构开发出的光学器件具有独特的光学效应, 随着双光子加工技术的发展, 越来越多的微纳光子学器件被设计和制造出来。超材料是由人工设计的、尺寸远小于入射电磁波波长的结构单元组合的统称, 超颖材料的性质与组成它的结构单元材料的性质完全不同, 它具有诸多新颖的、奇特的电磁性质, 如负折射、完美透镜、光学隐身等<sup>[11,15]</sup>。在利用双光子加工技术制备三维超颖材料方面, 德国卡尔斯鲁厄大学 Wegener 团队开展了大量开创性的工作。2009 年, 他们利用该技术在正性光刻胶中加工直立螺旋阵列空隙结构, 然后再电镀金属制备了宽带圆偏振光调制器<sup>[135]</sup>, 对波长 3.5  $\mu\text{m}$ ~7.5  $\mu\text{m}$  的圆偏振光具有强的圆二色性(图 10(d))。2010 年, 他们又加工一种渐变参数分布的面心立方型光子晶体结构, 并在结构顶部精心设计了隐藏物体的金属膜凸起结构, 实验上首次观测到工作在近红外光波段的三维隐身效果<sup>[136]</sup>(图 10(e))。2014 年, Digaum 等人利用此技术加工了一个由渐变参数分布的简单立方光子晶体构成光束偏转器<sup>[137]</sup>, 实现 2.94  $\mu\text{m}$  的近红外光束接近 90° 的偏转(图 10(f))。2011 年, Gu 团队采用此技术制备了仿生复合手性光子晶体, 该结构是立方对称互联结构且具有很强圆二色性<sup>[138]</sup>。当两种相反的手性结构复合贯穿形成无手性的复合结构时, 就会导致圆二色性消失(图 10(g))。基于以上工作, 2013 年该团队制备了一种螺旋二十四面体仿生结构<sup>[139]</sup>, 可实现微型光子晶体偏振分束器的功能, 其尺寸小于人类头发丝的宽度(图 10(h))。

#### 4.2 超表面器件

超表面是一种二维超材料结构, 可通过一层亚波长结构单元实现空间光场的相位、偏振及强度等参数局域控制。该结构可有效地调控光波的传播特性, 实现如涡旋光束、光学自旋分离、隐身地毯等功能, 同时又避免了光在块体超材料内部巨大传输损耗, 相比体超材料更具有实际应用价值。超表面厚度通常在波长量级甚至更薄, 其特有的平面结构很容易采用电子束和紫外光刻等平面曝光工艺制备。然而, 为了校正超透镜的成像色差, 提高超表面透镜的视场和 NA, 一些非平面、级联型或者复合型超表面被提出<sup>[140-147]</sup>, 用于新型轻质、灵活和可穿戴的共形超表面的光学功能光子器件设计。但是其特殊的三维、共形平面结构对现有平面微加工技术提出新的挑战。

2020 年, Balli 等人利用双光子聚合加工制备了

一种混合消色差超透镜<sup>[141]</sup>, 通过将相位板和超透镜合并成单个薄元件(图 11(a)~11(c)), 与大多数超透镜相比, 该复合超透镜可以用低折射率的光刻胶介质材料制造, 还可以同时减少色差、提高聚焦效率并保持偏振不敏感。加工的超透镜在宽波长 1000 nm~1800 nm 范围内表现出衍射限制性能、高聚焦效率(最高效率可达 80%)和色差校正特性(图 11(d))。为了进一步增加透镜直径和数值孔径, 通过引入空气间隔的级联超透镜架构, 同时保留了宽带校正和衍射限制聚焦的能力, 但会牺牲一些聚焦效率。2021 年, 该小组又设计和制造了可见光至短波红外(450 nm~1700 nm)的超宽带消色差超透镜<sup>[142]</sup>, 利用纳米孔与相位板相结合的混合三维结构在低折射率材料中实现超透镜(图 11(e),11(f))。加工的数值孔径 0.27 的超透镜在整个带宽上表现出 60% 的平均聚焦效率和 6% 的最大焦距误差, 展示了双光子光刻可以产生在可见波长下工作的超透镜。变焦光学器件在成像系统中有多种应用。超表面使用亚波长工程结构提供对光的相位、传输和偏振的控制。然而, 传统的超表面设计缺乏动态波前整形, 这限制了它们的应用。2021 年, Balli 等人设计和制造了具有可调焦距的 3D 双级联超透镜<sup>[146]</sup>。受莫尔透镜的启发, 所提出的结构由纳米柱和相位板组合的两个全介质超表面(图 11(g)), 两个超透镜元件的相互旋转产生具有二次径向依赖性的不同波前控制, 旋转的球面波前决定着输入平面波的会聚焦距(图 11(h))。该方法有望用于变焦镜头、显微镜和增强现实等一系列应用。2021 年, Sultan 等人利用双光子聚合加工制备一种同时聚焦光和滤光片功能的聚合物超表面器件<sup>[147]</sup>。这种基于超表面结构的新型滤色片的聚焦效率为 50%~55%, 其光谱响应不强烈依赖于入射角。聚焦光斑尺寸小于滤光片本身和常见图像传感器像素尺寸, 可以成为现代相机传感器中滤光片和微透镜层的潜在替代品。

#### 4.3 集成光学器件(波导、连接器、微环、耦合器等)

随着光电子集成和各种平面波导、微纳器件的集成度和复杂度越来越高, 光器件的结构越来越精密, 集成光学芯片得到了迅猛的发展, 在光学仪器等经典光学中已获得广泛应用。传统的硅基集成光子学器件及芯片大多采用的是平面工艺集成, 很大程度上限制了其功能的多样性以及应用拓展。人们利用双光子聚合加工技术已制备了各种形态的二维和三维集成光子学器件。由于目前大多数基体材料为高分子聚合物,

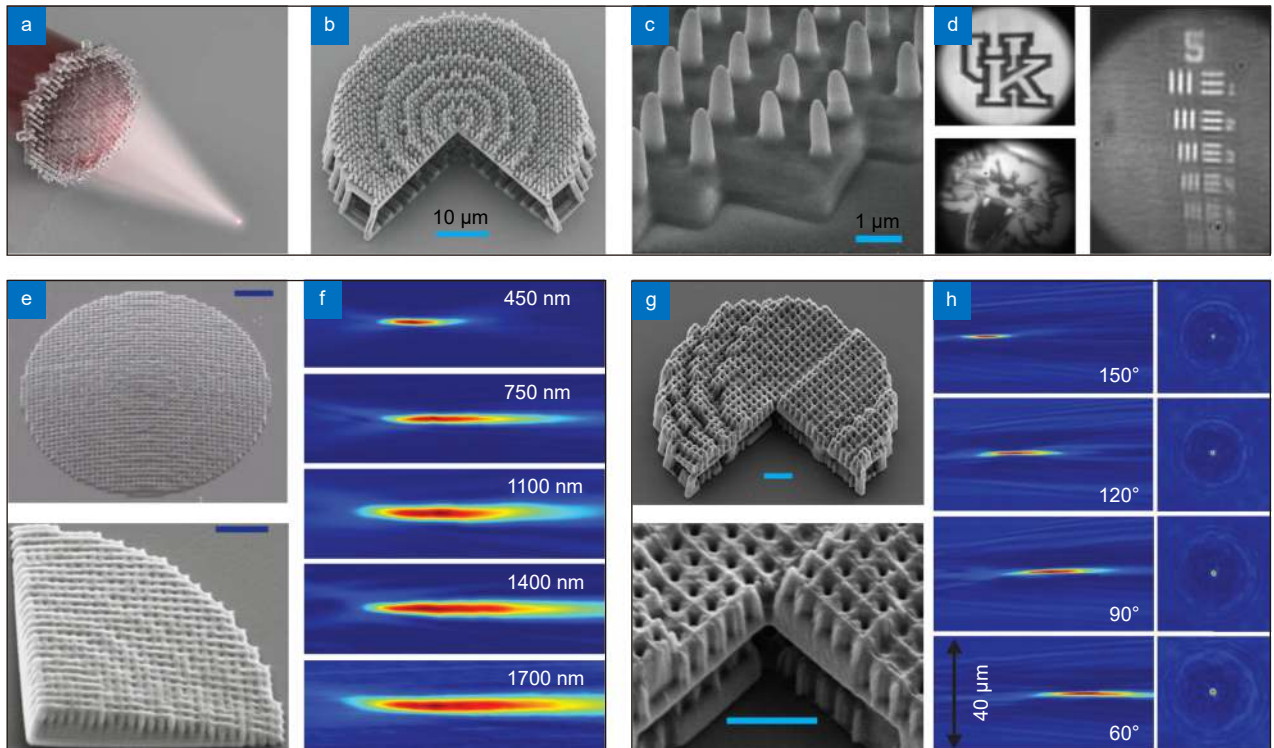


图 11 超表面透镜器件。

(a) 混合消色差超透镜宽带聚焦示意图<sup>[141]</sup>; (b) 混合消色差超透镜的结构图<sup>[141]</sup>; (c) 局部放大图<sup>[141]</sup>; (d) 宽带近红外光成像效果<sup>[141]</sup>; (e) 基于纳米孔相位板的宽带超透镜<sup>[142]</sup>; (f) 测量的宽带聚焦光斑<sup>[142]</sup>; (g) 可调焦距的 3D 双级联超透镜<sup>[146]</sup>; (h) 测量的变焦距聚焦光斑<sup>[146]</sup>

Fig. 11 Metasurface device.

(a) Schematic diagram of the broadband focusing of the hybrid achromatic metasurfaces<sup>[141]</sup>; (b) The structure of the hybrid achromatic metasurfaces<sup>[141]</sup>; (c) The partial enlarged view<sup>[141]</sup>; (d) The imaging of the broadband near-infrared light<sup>[141]</sup>; (e) The broadband metasurfaces, which combines nanoholes with a phase plate<sup>[142]</sup>; (f) Measured broadband focusing spot<sup>[142]</sup>; (g) The tunable multifocal 3D metasurfaces<sup>[146]</sup>; (h) Measured zoom focusing spot<sup>[146]</sup>

一般仅由器件几何结构来实现一些基本原型功能, 因此常见于定制集成光子芯片中起到基础作用的功能化波导、连接器、微环、耦合器及微腔器件制备<sup>[148-155]</sup>。

集成光子学的主要问题之一是将自由空间或光纤辐射耦合到光子芯片表面上的波导中。传统方案采用端面耦合和光栅耦合, 理想的耦合器是微型的、高效的, 并且是可寻址的。2022年, Safronov 等人提出一种垂直入射的 3D 面外耦合器新概念<sup>[148]</sup>, 它是一种利用受抑全内反射来激发表面电磁波或近表面波导模式的聚合物微棱镜(图 12(a)), 可使用双光子光刻技术制备, 耦合效率高达 80%, 使所提出的概念成为集成光子学中实际耦合概念的替代方案。2018年, Gehring 利用双光子聚合加工一种从顶部到波导器件的宽带和低损耗 3D 耦合器<sup>[149]</sup>, 在 1480 nm~1620 nm 之间的耦合损耗小于 -1.8 dB。这种 3D 耦合器允许

光纤进行轻松的机械对准, 在  $x$  和  $y$  方向上约  $5 \mu\text{m}$  范围内对准公差  $-1 \text{ dB}$ (图 12(b))。Schumann 等人制备出能够调控波导中传输光束偏振的聚合物光波导器件<sup>[150]</sup>, 该矩形波导结构通过沿轴向扭曲  $90^\circ$  来实现偏振的正交改变(图 12(c))。进一步地, 他们基于双光子加工技术完成了三维光学微腔与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  波导的耦合集成制备工作。早在 2012 年, Koos 等人提出一个器件-器件连接线 (chip-to-chip interconnects) 的概念<sup>[153]</sup>, 就是利用双光子加工任意形状的三维聚合物波导, 实现三维空间中不同位置点两个器件之间的互联(图 12(d)~12(f))。实验结果表明该器件在近红外  $1.55 \mu\text{m}$  通讯波段展现出较低的损耗, 能够实现  $5 \text{ Tbit/s}$  的数据传输速率。

光学微腔是一种尺寸在微米或者亚微米量级的光学谐振腔结构, 它利用光在折射率不连续界面上的反射、全反射、散射或者衍射等效效应, 将光限制在一个

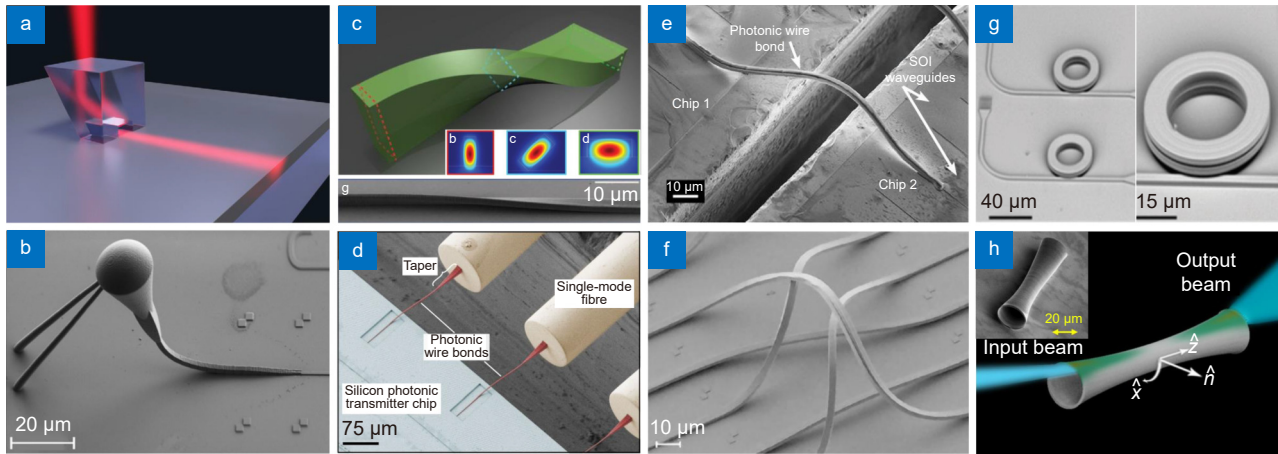


图 12 集成光子学器件。

- (a) 微型棱镜耦合器<sup>[148]</sup>; (b) 低损耗光纤-片上耦合器<sup>[149]</sup>; (c) 偏振旋转的聚合物矩形波导<sup>[150]</sup>;  
 (d) 光纤-片上连接器<sup>[153]</sup>; (e) 芯片-芯片光连接器<sup>[153]</sup>; (f) 片上器件-器件光连接器<sup>[153]</sup>;  
 (g) 微盘腔结构和光互联波导结构<sup>[154]</sup>; (h) 三维弯曲表面光子微腔结构<sup>[155]</sup>

Fig. 12 Integrated photonics device.

- (a) Miniature prism coupler<sup>[148]</sup>; (b) Low-loss fiber-on-chip coupler<sup>[149]</sup>; (c) Polarization-rotated polymer rectangular waveguide<sup>[150]</sup>;  
 (d) Fiber-on-chip connector<sup>[153]</sup>; (e) Chip-on-chip optical connector<sup>[153]</sup>; (f) On-chip device-device optical connector<sup>[153]</sup>; (g) Microdisk cavity structure and optical interconnect waveguide structure<sup>[154]</sup>; (h) 3D curved surface photonic microcavity structure<sup>[155]</sup>

微小的空间内<sup>[15]</sup>。回音壁模式 (Whispering gallery mode, WGM) 的光学微腔是近年来研究的热点, 它作为一种尺寸可比拟光波长的光学谐振腔, 可以研究凝聚态中的一些量子电动力学现象。2013 年, Schell 等人利用双光子加工技术在一种混合纳米金刚石的光刻胶中制备出一类量子光学器件, 该器件包含光学微盘腔结构和光互联波导结构 (图 12(g)), 可以实现单个光子的收集和发送<sup>[154]</sup>。2017 年, Bekenstein 等人利用双光子聚合加工一种具有复杂设计的三维新型纳米光子微腔结构<sup>[155]</sup>, 通过介质的空间曲率来控制光束在弯曲空间结构内传播的波包的轨迹、衍射特性以及相位和群速度 (图 12(h))。该结构通过将导模转换为辐射模式并返回来展示穿过电磁瓶颈的隧道效应。这个通用概念可以作为弯曲微腔纳米光子学的基础, 并且可以用于未来集成光子电路。

#### 4.4 微纳光学透镜

随着现代光学成像仪器逐渐向微型化、集成化方向发展, 具有宏观尺度传统透镜难以满足人们对器件便携性、小型化的需求。迫切需要将光学元器件微型化, 微纳光学透镜应运而生。该类型透镜通常是指孔径在数个微米到数个毫米之间的透镜, 相比于传统光学透镜, 微纳光学透镜具有体积小、重量轻、便于与 COMS 集成的优点。目前已报道微型相机成像系

统, 利用特殊的几何曲面实现对光束大视场无像差的汇聚, 例如复眼曲面微透镜阵列<sup>[156]</sup>、复合多片微透镜组<sup>[157]</sup>, 这种特殊优化的形状设计给传统加工制作带来了很大难度。双光子聚合加工技术有望用于解决微型投影特殊结构加工制备问题。

2020 年, Bogucki 等人使用 IP-Dip 光刻胶制备了椭圆形微透镜 (类似于固体浸没透镜)<sup>[158]</sup>, 可以在很宽的可见光谱范围内工作 (500 nm 到 800 nm) (图 13(a))。该微透镜可以在各种样品上制造, 包括半导体量子点和由新型二维材料制成的易碎范德华异质结构, 用作高效的光发射器/检测器, 很容易将收集到的光形成超低发散光束 (半角发散度低于 1°), 非常适合超长工作距离光学测量。2016 年, Gissibl 等人展示使用双光子聚合加工制备各种超紧凑型复合微透镜系统<sup>[159]</sup>, 其具有多个折射面 (图 13(b))。该镜头展现出高品质的成像性能, 分辨率高达 500 lp·mm<sup>-1</sup>。该方法加工的亚微米精度、具有多个表面的、复杂自由曲面光学透镜器件, 显示出高光学性能和巨大的功能紧凑性, 尺寸比现有器件至少小一个数量级, 有望作为全新一代超紧凑型光学元件用于内窥镜仪器和微型显微镜。平面透镜 (如超透镜和衍射透镜) 表现出严重的场依赖性, 对具有高数值孔径的扩展对象进行成像时产生严重的像差。这个问题可以通过将至少两个这样的设备彼此堆叠来克服。2019 年, Thiele 等人提出了基于

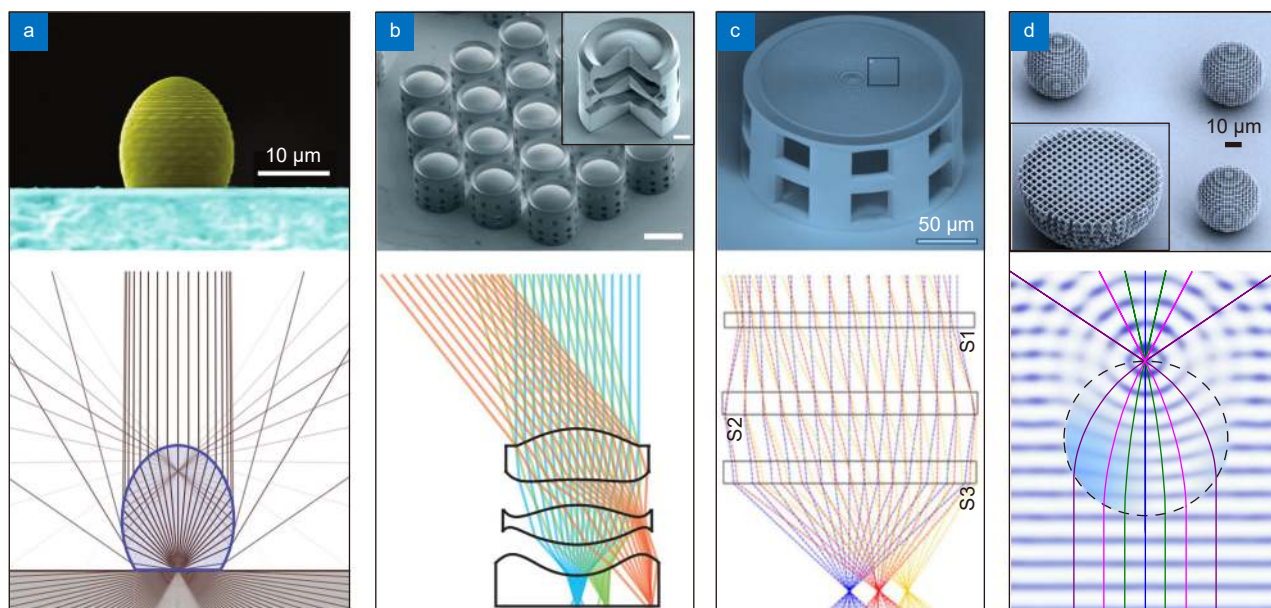


图 13 微纳光学透镜。(a) 非球面固体浸没微透镜<sup>[158]</sup>; (b) 超紧凑型多镜头物镜<sup>[159]</sup>;  
(c) 堆叠衍射微透镜<sup>[160]</sup>; (d) 渐变折射率龙伯透镜<sup>[161]</sup>

Fig. 13 Micro-nano optical lens. (a) Aspherical solid immersion microlenses<sup>[158]</sup>; (b) Ultracompact multi-lens objectives<sup>[159]</sup>;  
(c) Stacked diffractive microlenses<sup>[160]</sup>; (d) Graded index Lumberg lenses<sup>[161]</sup>

衍射光学元件的双联体和三联体堆叠成像系统<sup>[160]</sup>, 两个表面允许校正主要的一阶像差, 三个表面有助于进一步提高在高数值孔径或高视场角下的性能。该镜头直径小于 200  $\mu\text{m}$ , 高度小于 100  $\mu\text{m}$ , 可通过飞秒直写激光一步成型且无需多片结构对齐装调(图 13(c)), 该镜头在可见波段具备亚微米分辨率成像, 且视场角高达 60°。为了能够广视场、无像差理想成像, Zhao 等人首次利用双光子聚合加工技术, 制备了渐变结构光波段球形龙伯透镜结构<sup>[161]</sup>(图 13(d)), 并观察到透镜三维理想聚焦特性, 该工作首次将三维龙伯透镜的工作波段从微波降低至光波段, 对后续其他 GRIN 器件制备有重要指导意义<sup>[162]</sup>, 将促进变换光学和微小光学的进一步发展。上述方法开启了在小尺寸尺度上进行高分辨率成像的可能性, 特别适用于内窥镜检查、小型监控摄像头视觉或安全性, 以及智能手机、成像传感器和增强/虚拟现实显示器。如果反向使用, 这些透镜可以作为小型显微镜物镜, 获得衍射限制的成像质量。

#### 4.5 逆向光子学器件

逆向设计是实现超紧凑、高性能、新功能集成光子器件极具吸引力的新兴方法, 该技术依靠智能算法, 输入预期达到的器件参数, 逆向求解出器件的结构。逆向设计的集成光子器件通常分为“模拟型”和“数字

型”两类亚波长结构。前者的单元结构(像素)尺寸精细, 通常具有“任意”弯曲的复杂边界, 逆向设计自由度高, 理论可实现高质量的设计目标, 但器件性能受工艺误差影响较大。后者的像素尺寸一般大一个数量级左右, 结构的轮廓较为规则, 如矩形、圆形或椭圆。可采用较为简单的优化算法获取高性能的器件设计, 且制造工艺容差较大。结合双光子聚合加工高精度和三维优势, 可为三维形态光子学器件的拓扑优化/逆向求解模型进行高保真验证和实现。目前, 逆向光子学器件通常采用暴力算法进行结构优化设计, 然而该方法中 3D 性能仿真的次数, 会随着结构中的像素个数呈指数递增, 这将极大地限制光子器件的逆向设计能力。若将集成光电子器件设计和人工智能、深度学习交叉融合, 必将成为未来光子学器件的一大研究热点。

2019 年, Wei 等人设计了一种逆向设计的 3D 聚合物基宽带近红外的偏振分束器<sup>[163]</sup>。该结构由薄的自由形式光栅构成(图 14(a)), 工作于 1.3  $\mu\text{m}$  和 1.55  $\mu\text{m}$  波段, 可将具有不同偏振的法向入射光分成不同的衍射级次, 一个朝向上边的一阶, 一个朝向下边的一阶。这种方法为片上-自由空间光操纵铺平了道路, 可望实现集成多宽带、多种光子结构的复杂的器件功能。此外, 这里使用的聚合物材料从可见光到近红外波段

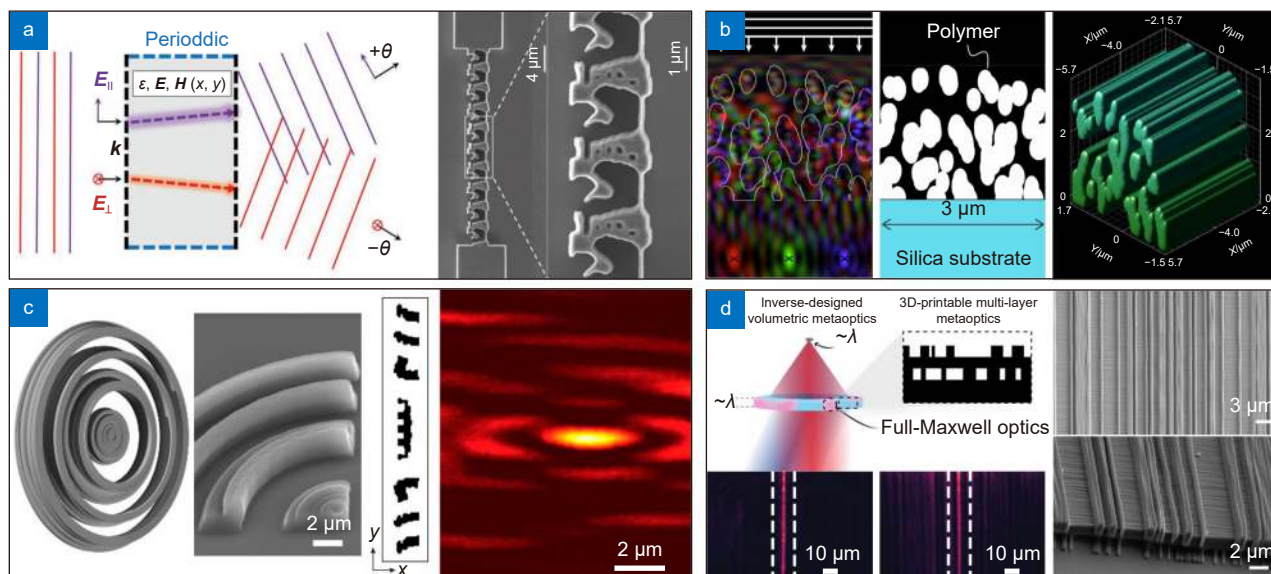


图 14 逆向设计微纳光学器件。

(a) 自由形式近红外偏振分束器<sup>[163]</sup>; (b) 光谱分离超表面透镜<sup>[164]</sup>; (c) 3D 圆对称超透镜<sup>[165]</sup>; (d) 多层超透镜<sup>[166]</sup>

Fig. 14 Inverse-designed micro-nano optics devices. (a) Free-form NIR polarizing beamsplitter<sup>[163]</sup>; (b) Spectral splitting metalens<sup>[164]</sup>; (c) 3D circularly symmetric metalens<sup>[165]</sup>; (d) Multilayer metalens<sup>[166]</sup>

的吸收率低, 进一步提高双光子聚合加工分辨率可以扩展到更短的波长。2018 年, Camayd-Muñoz 等人构建了一个可将可见光聚焦到三个不同焦点的 3D 光子器件<sup>[164]</sup>, 通过采用伴随变量方法结合梯度下降算法, 迭代生成实现目标函数的光子器件面型结构, 结构单元与双光子聚合的标准三维微纳结构加工方法兼容, 该器件可用作低功率图像传感器的滤色器(图 14(b))。2021 年 Hadibrata 等人基于目标优先算法方法设计了一个基于薄圆形光栅的聚焦透镜结构<sup>[165]</sup>, 可将平行波前转换为近红外范围的球面波前。将该器件加工在光纤端面处, 可实现最高 73% 聚焦效率, 数值孔径可达 0.82, 在 980 nm 波长处焦距约为 8 μm, 这种方法适用设计和制造任何应用场景的各种光纤尖端光学元件(图 14(c))。2022 年, Roques-Carme 设计加工一种逆向设计的两层光学聚光器<sup>[166]</sup>, 利用几个波长厚度的聚合物层结构, 可实现多角度聚光和平面消色差功能, 将入射光以五个不同的角度聚焦到相同的波长尺度光斑(图 14(d))。研究表明, 与单层超表面相比, 多层设计中高的设计自由度提升器件的多功能性。

#### 4.6 力学超材料

近年来, 超材料的概念被引入到力学领域, 成为新型机械功能材料的研究热点。力学超材料一般是由人工设计的机械结构单元构成, 通过在三维空间中构

建特定的人工微结构, 可呈现出一系列奇异的力学特性, 如轻质、高刚度、可控刚度、削弱剪切模量、负体积压缩、负泊松比等<sup>[167]</sup>。这种与常规力学性质相悖的属性, 源于微结构单元的几何结构而不是它们的各个组份。借助最新跨尺度微纳双光子聚合制造工艺, 突破传统材料和设计的“极限”, 研发整体化、轻量化、低成本的高性能新结构力学超材料已成为新一代重大/高端装备与结构研制的迫切需求。

2012 年, Kadic 等人利用双光子聚合打印一种五模式反胀力学超材料<sup>[168-169]</sup>, 该结构的剪切模量远小于杨氏模量数值, 且等效剪切模量无限趋近于零, 这就意味着结构很难压缩但易于通过剪切使超材料变形。五模式超材料结构单元是由两个圆锥体对接而形成的双锥结构单元, 也衍生出一些其他不同几何构型, 如不同直径、外径的非对称双锥结构, 以及其他正三角形、正方形、五边形、六边形和圆形等截面形状<sup>[168-169]</sup>(图 15(a)), 五模式反胀力学超材料可用于设计无触感的弹性波隐藏设备<sup>[170]</sup>(图 15(b))。轻质超强度力学超材料, 是指质量密度一般低于 10 mg/cm<sup>3</sup>, 且刚度、强度和韧性等诸多力学参数强耦合的一种人工机械结构。2017 年 Meza 等人利用双光子加工技术制备出轻质超强仿晶格力学超材料结构, 可获得任意刚性和非刚性纳米晶格拓扑结构, 如四面体结构、八面体桁架结构、三维 Kagome 三角结构和立方八面体

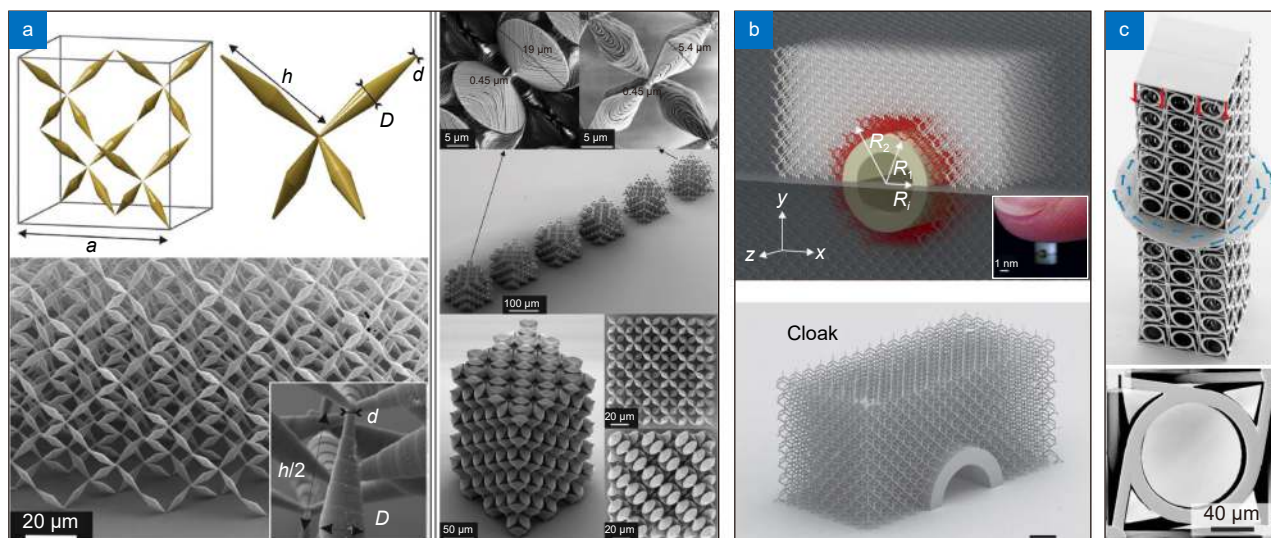


图 15 力学超材料结构与器件。(a) 剪切模量消隐的五模式反膨胀力学超材料及上下两个直径不同相连接的双圆锥结构单元<sup>[168]</sup>; (b) 无触感的弹性机械波斗篷<sup>[170]</sup>; (c) 扭转机械超材料<sup>[171]</sup>

Fig. 15 Mechanical metamaterial structures and devices.

(a) Pentamode metamaterials and structural unit of two connected truncated cones<sup>[168]</sup>; (b) An elasto-mechanical unfeeling cloak made of metamaterials<sup>[170]</sup>; (c) A twist mechanical metamaterials<sup>[171]</sup>

结构, 研究表明实心梁和空心梁力学超材料的强度和刚度与拓扑无关, 而是由几何和结构参数的复杂组合决定。具有不同拓扑结构的力学超材料在相同的相对密度下可以具有几乎相同的强度和刚度, 而具有相同拓扑结构和相对密度的空心纳米晶格可以具有很大不同的刚度。2017年, 德国卡尔斯鲁厄理工学院 Wegener 团队在 *Science* 以封面文章的形式报道了一种新的力学超材料<sup>[171]</sup>, 这种超材料在外力压缩下会产生扭转 (图 15(c))。通过设计手性的结构单元, 非中心对称结构可以在外力作用下产生扭曲的效果, 每个轴向的扭曲度高达 2°/‰。将这类结构单元进行堆叠之后, 研究者惊奇地发现, 形成的宏观材料仍然展现出了受力旋转的特性。

#### 4.7 微机械结构

可驱动的微机械结构是 MEMS 器件研究领域的热点, 通过研究微纳器件的可控运动, 可实现微尺度空间中的物质传输与运送<sup>[15,172]</sup>。微机械的制备与驱动很大程度上依赖 MEMS 工艺和技术的发展, 随着 MEMS 工艺的不断成熟, 微米级甚至纳米级微机械相继出现。然而, 微机械尺寸的缩小为其驱动带来不便, 传统的微机械制备和驱动技术已显得有些力不从心。利用双光子聚合加工技术这一强大的三维微加工平台, 可设计、制作任意复杂结构、特定功能性材料的微机械。同时, 开发三维微机械的磁力遥控驱动、

溶剂响应驱动、光异构响应驱动、光热驱动、光镊等新型的驱动方式, 将进一步拓展三维微机械的应用和发展<sup>[173-175]</sup>。

最早引入双光子加工的驱动方案基于磁性材料驱动运动<sup>[176-178]</sup>, 如图 16(a) 所示。2010年, Sun 团队将表面修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒掺入光刻胶中, 制备了可磁力驱动控制的微转子结构, 并通过磁铁精密地远程控制了转子转动, 这种可控的微型转子有望用在医学领域清理血管中凝结血块<sup>[176]</sup>。2011年, Duan 团队报道一种双光子加工与选择性无电极电镀相结合的复合制备技术, 可加工具有磁驱动的镍磷/聚合物微纳盾构机结构, 可使用外部磁场驱动其运动, 有望在智能微纳机器及远程操控领域获得应用<sup>[177]</sup>。2012年, Nelson 等人首先制备了三维螺旋形聚合物微结构, 然后在微结构表面蒸发一层 Ni-Ti 金属, 从而可驱动微结构运动, 并提升了结构的生物相容性<sup>[178]</sup>。2020年, Sun 团队利用双光子聚合加工制备了基于人工肌肉骨骼的 3D 微型机器人, 使用相对较硬的 SU-8 作为骨架和 pH 响应牛血清白蛋白作为智能肌肉。展示了一个 pH 响应蜘蛛微型机器人和一个 3D 智能微型抓手 (图 16(b)), 可实现可控抓取和释放<sup>[179]</sup>。2015年, Zeng 在液晶弹性体光聚合体系加工出光驱动微型的机器人, 通过在光照下液晶弹性体展现出类似人体肌肉的伸缩效应, 再和倾斜的四条腿结合, 可实现微小

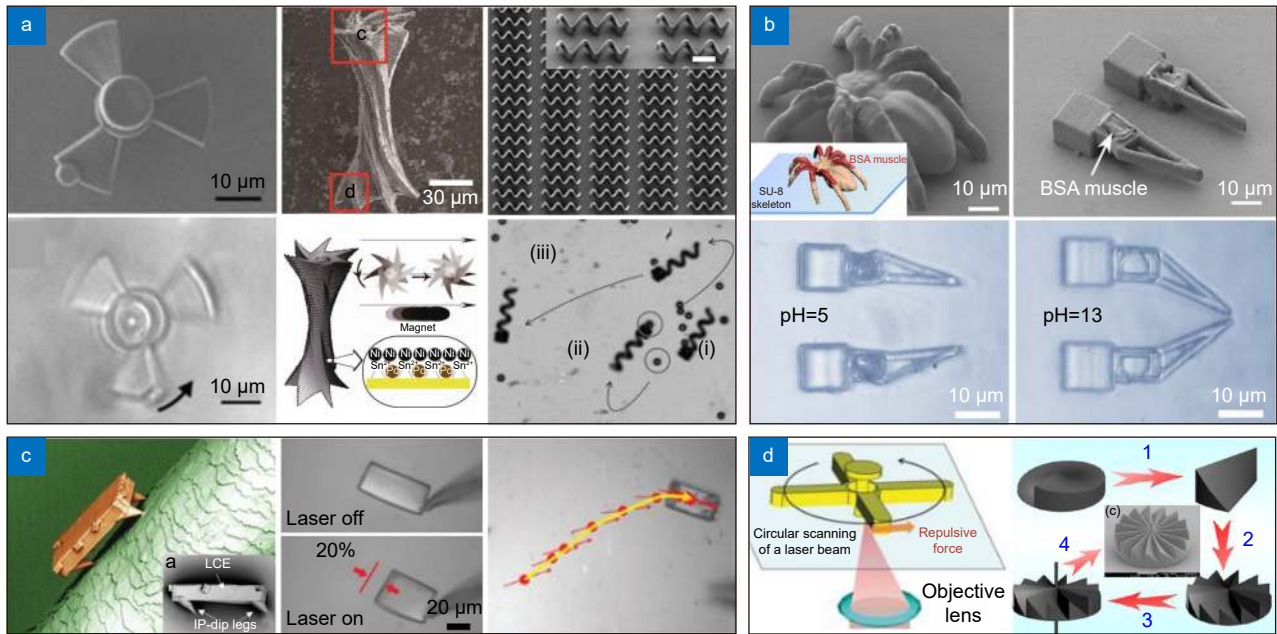


图 16 可驱动的微机械器件。(a) 可远程磁驱动的微转子、微型盾构机和三维螺旋推进器<sup>[176]</sup>；  
(b) pH 响应蜘蛛微型机器人和智能微型抓手<sup>[179]</sup>；(c) 基于液晶弹性体的微型步行者<sup>[180]</sup>；  
(d) 基于光镊驱动的微机械转子<sup>[181-182]</sup>

Fig. 16 Drivable micromechanical devices. (a) Remote magnetically actuated micro-rotor, micro-shield machine and 3D helical thruster<sup>[176]</sup>;  
(b) The pH-responsive spider micro-robot and smart micro-gripper<sup>[179]</sup>; (c) The liquid crystal elastomer-based micro-walker<sup>[180]</sup>;  
(d) Optical tweezers-driven micromechanical rotor<sup>[181-182]</sup>

机器人在粘性表面的运动 (图 16(c))。通过优化机器人的几何形状和腿的倾斜角度, 可提升其运动性能, 实现随机移动、定向移动、旋转和跳跃等动作<sup>[180]</sup>。

利用光镊效应也可以实现对微型机械系统的光学捕获与操纵, 这种新型的驱动方式具有无接触、驱动精准度高、响应快等特点。2013 年, Ikegami 等人利用双光子聚合加工出“十”字型微型转子, 并利用单光束光阱在激光束可控的圆形扫描轨迹下, 实现了微型转子的旋转的光驱动效果<sup>[181]</sup>。2012 年, Lin 等人使用双光子聚合加工制备了一种光驱动的涡轮状对称微型转子 (螺旋相位板, 图 16(d)), 当平面波通过螺旋相位板后可以转换成螺旋波, 此时会给螺旋相位板一个反角动量, 可以施加扭矩来驱动螺旋相位板的旋转<sup>[182]</sup>, 旋转速度可超过  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。光驱动微型转子是一种无机械接触的、可精确远程驱动的遥控装置, 光捕获和光的角动量都极大地为微型器件的操作带来了一系列独特的优势。

#### 4.8 微流道器件

微流道器件, 是一种能够将整个生物或化学实验室集成在一个芯片中的微系统 (LOC, lab on chip), 如微过滤器、微混合器、微泵和微阀等<sup>[183-192]</sup>。微流道

器件因其具有低材料损耗、高灵敏和高通量的优势, 广泛应用于化学、生物和医学检测及传感等领域, 因此很有必要丰富器件性能、扩展新功能, 从而改进其应用范围。飞秒激光双光子聚合是制造三维微流控器件结构的理想技术之一<sup>[183-184]</sup>, 因为其制造精度高达数百至数十纳米, 可以在不同材料和衬底中直接快速地加工任意设计的三维结构。

2006 年, Maruo 等人首次利用双光子加工技术在一个微通道中集成了一个光驱动微泵<sup>[185]</sup>, 该泵有两个波瓣转子围绕固定轴自由旋转 (图 17(a)), 调整两转子相对位置可避免泄漏, 迫使液体在其周围流动, 以实现液体的有效泵送。2009 年, 该团队又利用双光子聚合加工在 U 形微流道中加工双螺旋微转子 (图 17(b)), 使微泵性能得到了显著改善<sup>[186]</sup>。2010 年, Wang 等人在 T 形微通道中加工微孔结构来实现流体中颗粒的过滤功能, 筛分前后微粒的统计结果表明微粒分离效率很高<sup>[187]</sup>。随后, Wu 等人也使用相同的环氧基光聚合物 SU-8 2075, 在飞秒激光辅助湿法蚀刻制作的 3D 玻璃微流控芯片中制作了 3D 过滤器<sup>[188]</sup>, 如图 17(c) 所示。2012 年 Amato 等人加工一种具有更强稳定性的多孔 3D 过滤器<sup>[189]</sup>, 并将该过滤器集成在

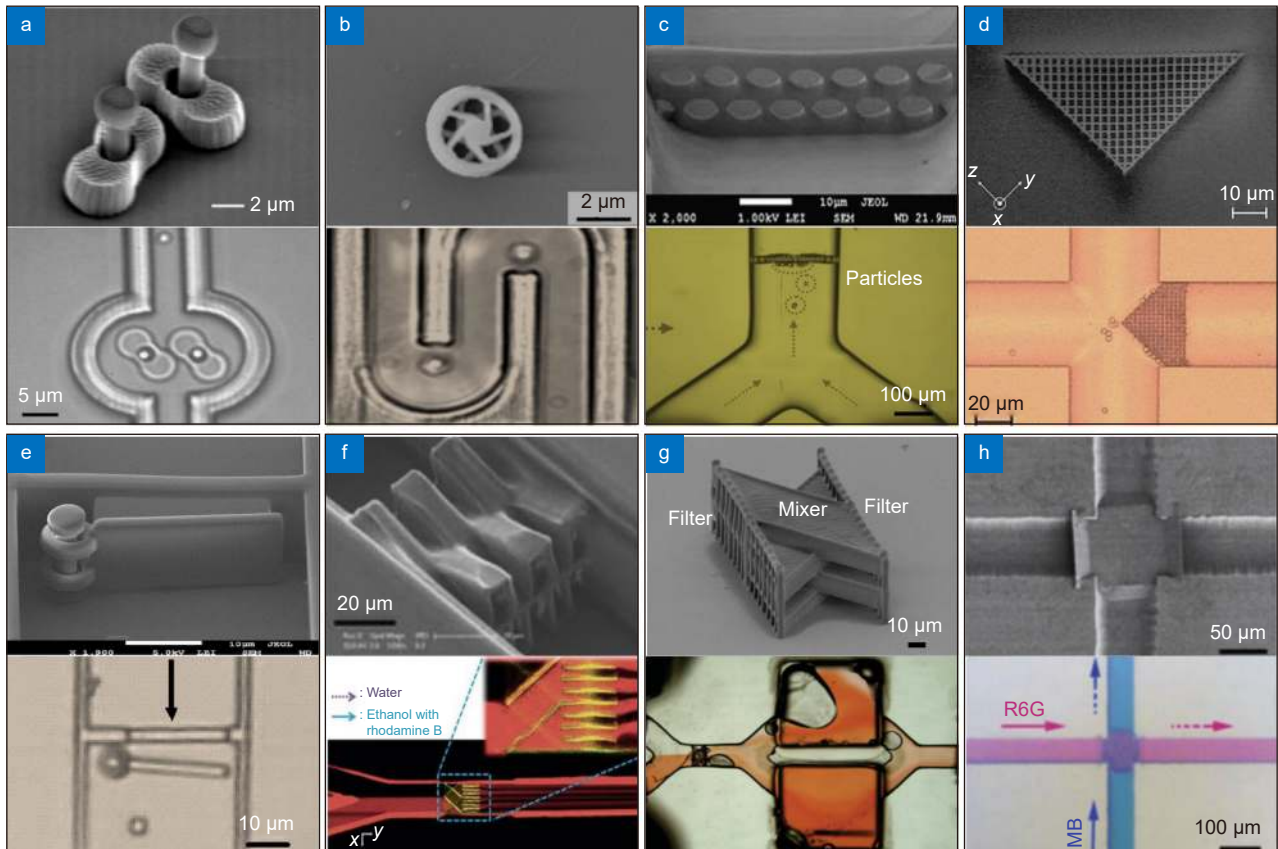


图 17 微流体器件。(a) 微泵<sup>[185]</sup>; (b) 微涡轮<sup>[186]</sup>; (c) 微筛<sup>[188]</sup>; (d) 微过滤器<sup>[189]</sup>; (e) 微阀门<sup>[190]</sup>; (f) 微混合器<sup>[191]</sup>; (g) 微混合器和过滤器<sup>[191]</sup>; (h) 微立交桥器件<sup>[192]</sup>

Fig. 17 Microfluidic device. (a) Micropump<sup>[185]</sup>; (b) Microturbines<sup>[186]</sup>; (c) Microsieves<sup>[188]</sup>; (d) Microfilters<sup>[189]</sup>; (e) Microvalve<sup>[190]</sup>; (f) Micromixer<sup>[191]</sup>; (g) Micromixer and filters<sup>[191]</sup>; (h) Micro-overpass devices<sup>[192]</sup>

一种商用交叉通道的 LOC 中, 用于分离微尺度和纳米尺度的颗粒(图 17(d))。2009 年, Wu 等人使用双光子聚合加工一种微流控阀<sup>[190]</sup>, 可以在微通道中实现液体单向流动, 如图 17(e) 所示。2011 年, Lim 等人在微流道中实现了一种有效的被动交叉混合器<sup>[191]</sup>, 该结构可在空间上倒置液体的相对流量方向, 从而提高流体横截面中输出流量的均匀性(如图 17(f))。这种交叉混合器的最新版本还包括在器件输入和输出端添加两个物理过滤器(如图 17(g))。使用这些被动微混合器, 在距离混合装置不到 300  $\mu\text{m}$  的范围内, 混合效率达到 90% 左右。在微流体器件中除了需要对流体进行混合, 也需要对两种流体进行无交叉输运, 因为越来越复杂的二维微流控芯片可能需要在没有干扰的情况下跨越两个通道。2012 年, He 等人利用双光子聚合在微流道连接处加工一种微型立交桥 3D 结构<sup>[192]</sup>, 可引导上层和下层的液体交叉流动(图 17(h))。使用不同的荧光溶液组合验证了微型立交桥在进行液体输运时没有交叉污染。

## 5 存在的问题及发展方向

飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术具有低成本、高分辨率、真三维、任意结构加工的特点, 但其采用的激光直写方式, 难以同时满足微纳光电子器件与芯片结构的高精度与大面积、跨尺度微纳结构高效加工的需求。而现有基于紫外光固化的微立体光刻技术虽然可以制备大面积微纳三维结构, 但其最高加工分辨率在亚微米量级, 难以突破光学衍射极限, 实现高精度三维结构制备。由于飞秒激光双光子聚合加工技术装备成本低, 无需制作掩模, 可实现各种复杂微光学器件、集成光学器件、微机电系统以及生物医学器件的高效、低成本加工, 在高度定制化的器件研究方面具有成本低、快速响应的优势。但是, 与传统的光刻技术相比, 其还处于应用基础研究、关键技术研发阶段, 还没有在工业界、产业界得到广泛的应用, 尚需在基本原理、关键技术、核心装备研制、工艺研发等方面攻克一系列难题。结合近 20 年来国内



上的有关双光子聚合加工的研究成果, 我们针对其未来的研究重点与发展方向, 总结如下。

### 5.1 新原理和新方法的研究

在飞秒激光双光子加工技术研究中, 相关物理机制和作用过程虽然在学术上已达成共识。但是在纳米尺度下的飞秒脉冲激光与物质相互作用机理的认识是不全面的, 需要针对不同加工对象研究其对应的吸收机理, 如有机光刻胶体系、金属盐离子体系、无机材料体系等。同时, 通过本综述我们发现现有关于双光子、多光子吸收的光聚合机制的研究, 已经对光激发和聚合交联过程进行了一致和全面的总结, 但是对引发剂和单体扩散机制、温度累积对加工结果的影响还有待加强。为了能够全面认识飞秒脉冲激光与不同特性的加工材料的作用机制和方法, 需要对不同激光参数, 如脉宽、重复频率、脉冲能量、偏振方向、中心波长等进行详尽的研究, 以获得系统地建立飞秒脉冲激光加工的新理论与新方法。例如, 2021年德国卡尔斯鲁厄理工学院和德国海德堡大学的研究团队提出一种基于光化学的两步吸收法来实现类似双光子吸收的非线性光学过程, 仅使用价格低廉的半导体连续激光器就可以制备特征尺寸只有几百纳米的3D结构<sup>[193]</sup>。成本和尺寸的大幅降低, 可能会推动双光子3D纳米加工在未来工业应用的推广和传播<sup>[194-196]</sup>。由于双光子激发过程中极低的光吸收量子效率, 特别是在曝光阈值附近加工时, 一定是极弱光强下极少光子最终参与的光量子-电子的相互作用, 因此探索极少光子状态下光量子激发机制, 提升光子吸收激发的概率分布, 可为双光子三维加工实现极端结构制备一致性和可控性提供关键科学与技术依据。

### 5.2 新加工材料的扩展与性能研究

用于双光子聚合加工的功能性材料种类较少, 尤其是既能满足高精度、高效率微纳结构加工工艺要求, 又能满足可设计的功能需求(如低损耗、高折射率、极低光学吸收率、生物相容性、高导电性、高力学强度等)的材料。目前飞秒激光双光子聚合加工技术使用最多的是光敏树脂聚合物材料, 从微光子学器件、微电子学、微机电系统等功能性微纳器件对材料要求的角度来看, 必须开发和拓展适合于双光子聚合加工的功能性新材料、新体系, 例如开发功能性陶瓷材料、玻璃材料、导电金属材料、抗刻蚀无机材料等<sup>[197-209]</sup>。对于微纳光电器件、力学超材料、生物器官和组织、

复合结构和材料等应用领域, 现有的双光子加工应用的还是单材料体系, 亟需开发多材料制备工艺以丰富加工结构和器件性能。但是, 考虑到双光子加工材料的复杂性和多样性, 以及不同材料体系与飞秒激光作用机理的差异, 可依据器件应用需求选择不同的加工材料, 并探索其特有的材料与飞秒激光作用机理。尽管加工材料本身的力学、热学、光学、电学以及磁学等特性, 在功能性微纳光电子器件、微机电系统中起重要作用, 目前人们对微观尺度下的结构与物理场耦合特性研究尚少<sup>[109]</sup>, 如人造微纳结构的力学参数与材料本体的弹性系数有较大差异, 以及光学功能结构材料的折射率与聚合度、结构尺度、组分变化有关等<sup>[210-211]</sup>, 但是仅有少部分研究小组开展了与微纳结构力学性能、电学性能和光学性能相关的研究工作。

### 5.3 新应用场景的探索与研究

双光子聚合加工技术在微光子学器件、微机电系统、生物医学等领域的应用极具潜力。然而, 要使双光子聚合加工技术获得工业界和产业界的实际应用, 需要根据现有平面加工技术的瓶颈问题寻求突破, 来彰显该技术的优越性与实用性。一方面, 以超大规模集成电路为代表的微电子器件和芯片目前已经接近或者达到物理极限性能, 后摩尔时代的研究关注点是突破平面架构的新结构、以二维材料为主新材料晶体管器件, 双光子加工技术能否替代现有光刻技术, 来推进光刻工艺节点持续推进, 需要更多地探索和研究。另一方面, 以三维集成光路为代表的集成光子器件和芯片将成为未来光信息采集、调制、处理、存储等核心终极技术手段之一。因此, 低成本、高精度、真三维的双光子加工技术可望在三维集成光子器件和芯片的研究中发挥重要作用, 开展基于三维光子晶体和超材料的功能性微纳光电子器件及其集成技术的研究是双光子聚合加工技术的重要研究方向之一。同时, 将双光子加工应用于生物医学领域的组织工程支架、药物载体、微机械及微流道器件的设计与制备, 也是一个极具开发和应用前景的研究领域。现有传统3D打印技术加工的高度定制化牙齿、植入式假体(骨替代物、关节等)、血管扩张支架、组织支架等已经被用于临床, 然而具有极大需求的活性生物组织和器官加工距离临床实际应用还有很长的道路要走<sup>[109]</sup>。目前, 最大的制约因素就是活性组织器件的精细结构(如毛细血管、神经细胞、复杂组织支架等)还无法直接制造, 且免于排斥反应、具有生物活性组织器官材

料技术还未完全突破<sup>[109]</sup>。因此, 未来微纳尺度双光子聚合加工技术将在轻量化材料、新型超材料、微纳光子学、柔性电子、复杂三维金属构件及生物组织器官等制造领域大展身手。

#### 5.4 新型高效率大面积微纳结构制备技术研究

虽然传统的飞秒激光双光子聚合加工技术已经应用在众多加工领域, 主要通过点点的扫描方式来加工一个复杂的高精度、大尺寸三维结构, 需要几十小时甚至更长的时间。这种加工效率在科学研究中是可接受的, 但在实际工业生产中, 满足功能需求的微纳结构一般具有多种尺度特征。以集成光子芯片为例, 其微观尺度需要在微米甚至亚波长纳米尺度, 而宏观尺度要达到毫米至厘米量级以便于传统电子逻辑器件集成, 这就要求双光子聚合加工技术具备覆盖宏-微-纳的跨尺度工作范围。同时, 打破传统双光子加工技术的加工尺度、加工效率界限, 发展大面积快速制备技术也是双光子加工能否从小批量微纳加工走向大批量、大规模应用的关键所在。近几年来国内外的前沿研究表明, 将空间光调制技术应用于飞秒激光双光子聚合加工成为了提高加工效率的主流技术手段之一。传统的双光子聚合加工技术加工效率低, 且利用多光束/多焦点的加工方法相对比较固定, 不能够有效且灵活地加工出多样化的微结构。结合空间光调制、动态化数字光场生成与计算全息技术, 在加工过程中飞秒激光可实现灵活可控的光调制和面投影曝光, 实现高效率、大面积的加工的同时, 且加工分辨率可媲美于单焦点双光子加工。该方法是制造高精度、高功能化、高度集中与高质量的三维大面积微纳结构以及多样化微纳结构器件的重要途径, 使光子学行业中的集成化微纳光子学器件、微纳机械器件和生物医学器件等的工业化制造成为可能。

## 6 结束语

综上所述, 飞秒激光双光子聚合三维微纳结构加工技术作为一种低成本、快速、高精度的三维结构制备技术, 可以突破光学衍射极限的限制, 将光反应区域局限于焦点中心极小的范围内。与其他平面光刻制备技术相比, 双光子聚合加工技术在制备三维复杂结构方面具有独一无二的优势, 已经实现了多种功能性三维微纳结构的制备。随着人们对双(多)光子吸收过程以及光聚合机理的研究不断地完善和深入, 利用该技术所制备的三维微纳结构的复杂程度、精细化程度

也得到了不断的提升, 特别该技术与超分辨显微成像 STED 技术结合加工分辨率已达到亚 10 nm 尺度。通过对加工材料、结构、工艺及光场调控等方面不断改进, 双光子聚合加工技术正在日益成熟和完善, 已经展现出与传统紫外、电子束光刻相媲美的独特优势。另一方面, 人们也在不断探索改进和提升加工效率, 基于 SLM 和 DMD 面投影型双光子聚合加工系统有效地改善了宏观尺度三维结构对高分辨、高效率制备的需求。其次, 通过梳理双光子加工技术在微光学器件、集成光学器件、微机电系统以及生物医学器件等领域的应用案例, 充分展现了这种三维制备技术在制备具有独特光学性能、力学性能、电磁性能等特性结构及器件方面的巨大优势。最后, 对未来双光子聚合微加工技术所面临的问题和挑战进行了展望, 可望推动双光子加工技术在新原理、新技术、新装备、新工艺、新应用方面的研究不断得到丰富和发展。

## 参考文献

- [1] Pimpin A, Srituravanich W. Review on micro- and nanolithography techniques and their applications[J]. *Eng J*, 2012, 16(1): 37-56.
- [2] Rothschild M. Projection optical lithography[J]. *Mater Today*, 2005, 8(2): 18-24.
- [3] Fay B. Advanced optical lithography development, from UV to EUV[J]. *Microelectron Eng*, 2002, 61-62: 11-24.
- [4] Silverman J P. Challenges and progress in x-ray lithography[J]. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process, Meas, Phenom*, 1998, 16(6): 3137-3141.
- [5] Vieu C, Carcenac F, Pépin A, et al. Electron beam lithography: resolution limits and applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 164(1-4): 111-117.
- [6] Manfrinato V R, Zhang L H, Su D, et al. Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(4): 1555-1558.
- [7] Watt F, Bettiol A A, Van Kan J A, et al. Ion beam lithography and nanofabrication: a review[J]. *Int J Nanosci*, 2005, 4(3): 269-286.
- [8] Guo L J. Nanoimprint lithography: methods and material requirements[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(4): 495-513.
- [9] Cox L M, Martinez A M, Blevins A K, et al. Nanoimprint lithography: emergent materials and methods of actuation[J]. *Nano Today*, 2020, 31: 100838.
- [10] Pan D Z. Directed self-assembly for advanced chips[J]. *Nat Electron*, 2018, 1(10): 530-531.
- [11] Dong X Z, Chen W Q, Zhao Z S, et al. Femtosecond laser two-photon micro-/nano-fabrication and its applications[J]. *Chin Sci Bull*, 2008, 53(1): 2-13.  
董贤子, 陈卫强, 赵震声, 等. 飞秒脉冲激光双光子微纳加工技术及其应用[J]. *科学通报*, 2008, 53(1): 2-13.
- [12] Sun S F, Wang P P. Micro/nano structures fabricated by two-photon photopolymerization of femtosecond laser[J]. *Infrared Laser Eng*, 2018, 47(12): 1206009.  
孙树峰, 王萍萍. 飞秒激光双光子聚合加工微纳结构[J]. *红外与*

- 激光工程, 2018, **47**(12): 1206009.
- [13] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, et al. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing[J]. *Nano Today*, 2010, **5**(5): 435–448.
- [14] Fourkas J T. Nanoscale photolithography with visible light[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, **1**(8): 1221–1227.
- [15] Zhao Y Y. Research on functionalization of microscale structures and their integrated fabrication technology[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016. 赵圆圆. 微尺度结构的功能化及其集成制备技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [16] Zheng M L, Jin F, Dong X Z, et al. Two-photon photopolymerization and functional micro/nanostructure fabrication[J]. *Imag Sci Photochem*, 2017, **35**(4): 413–428. 郑美玲, 金峰, 董贤子, 等. 双光子光聚合与功能微纳结构制备[J]. *影像科学与光化学*, 2017, **35**(4): 413–428.
- [17] Hohmann J K, Renner M, Waller E H, et al. Three-dimensional  $\mu$ -printing: an enabling technology[J]. *Adv Opt Mater*, 2015, **3**(11): 1488–1507.
- [18] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. *Opt Lett*, 1997, **22**(2): 132–134.
- [19] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, **412**(6848): 697–698.
- [20] Li L J, Fourkas J T. Multiphoton polymerization[J]. *Mater Today*, 2007, **10**(6): 30–37.
- [21] Lu W E, Dong X Z, Chen W Q, et al. Novel photoinitiator with a radical quenching moiety for confining radical diffusion in two-photon induced photopolymerization[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(15): 5650–5659.
- [22] Layani M, Wang X F, Magdassi S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(41): 1706344.
- [23] Arnoux C, Konishi T, Van Elslande E, et al. Polymerization photoinitiators with near-resonance enhanced two-photon absorption cross-Section: toward high-resolution photoresist with improved sensitivity[J]. *Macromolecules*, 2020, **53**(21): 9264–9278.
- [24] Cónsoli P M, Otuka A J G, Balogh D T, et al. Feature size reduction in two - photon polymerization by optimizing resin composition[J]. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2018, **56**(16): 1158–1163.
- [25] Malinauskas M, Žukauskas A, Bičkauskaitė G, et al. Mechanisms of three-dimensional structuring of photopolymers by tightly focussed femtosecond laser pulses[J]. *Opt Express*, 2010, **18**(10): 10209–10221.
- [26] Jeong H Y, Lee E, An S C, et al. 3D and 4D printing for optics and metaphotonics[J]. *Nanophotonics*, 2020, **9**(5): 1139–1160.
- [27] Xiong C, Liao C R, Li Z Y, et al. Optical fiber integrated functional micro-/nanostructure induced by two-Photon polymerization[J]. *Front Mater*, 2020, **7**: 586496.
- [28] Koo S. Advanced micro-actuator/robot fabrication using ultrafast laser direct writing and its remote control[J]. *Appl Sci*, 2020, **10**(23): 8563.
- [29] Harinarayana V, Shin Y C. Two-photon lithography for three-dimensional fabrication in micro/nanoscale regime: a comprehensive review[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, **142**: 107180.
- [30] Otuka A J G, Tomazio N B, Paula K T, et al. Two-photon polymerization: functionalized microstructures, micro-resonators, and bio-scaffolds[J]. *Polymers*, 2021, **13**(12): 1994.
- [31] Göppert-Mayer M. Elementary processes with two quantum transitions[J]. *Ann Phys*, 2009, **521**(7–8): 466–479.
- [32] Kaiser W, Garrett C G B. Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1961, **7**(6): 229–231.
- [33] Wloka T, Gottschaldt M, Schubert U S. From light to structure: photo initiators for radical two - photon polymerization[J]. *Chem-Eur J*, 2022, **28**(32): e202104191.
- [34] Mukherjee A. Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **62**(26): 3423–3425.
- [35] Watanabe M, Juodkakis S, Sun H B, et al. Two-photon readout of three-dimensional memory in silica[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**(1): 13–15.
- [36] Yamasaki K, Juodkakis S, Watanabe M, et al. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(8): 1000–1002.
- [37] Kirkpatrick S M, Baur J W, Clark C M, et al. Holographic recording using two-photon-induced photopolymerization[J]. *Appl Phys A*, 1999, **69**(4): 461–464.
- [38] Strickler J H, Webb W W. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation[J]. *Opt Lett*, 1991, **16**(22): 1780–1782.
- [39] Sun H B, Tanaka T, Takada K, et al. Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(10): 1411–1413.
- [40] Diaspro A, Robello M. Two-photon excitation of fluorescence for three-dimensional optical imaging of biological structures[J]. *J Photochem Photobiol B Biol*, 2000, **55**(1): 1–8.
- [41] Kuebler S M, Rumi M, Watanabe T, et al. Optimizing two-photon initiators and exposure conditions for three-dimensional lithographic microfabrication[J]. *J Photopolym Sci Technol*, 2001, **14**(4): 657–668.
- [42] Sun H B, Kawata S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems[J]. *J Lightw Technol*, 2003, **21**(3): 624–633.
- [43] Liaros N, Fourkas J T. The characterization of absorptive nonlinearities[J]. *Laser Photonics Rev*, 2017, **11**(5): 1700106.
- [44] Liaros N, Fourkas J T. Methods for determining the effective order of absorption in radical multiphoton photoresists: a critical analysis[J]. *Laser Photonics Rev*, 2021, **15**(1): 2000203.
- [45] Baldacchini T. *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Technology, and Applications*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [46] Skliutas E, Lebedevaite M, Kabouraki E, et al. Polymerization mechanisms initiated by spatio-temporally confined light[J]. *Nanophotonics*, 2021, **10**(4): 1211–1242.
- [47] Bauhofer A. Multiscale effects of photochemical shrinkage in direct laser writing[D]. Zurich: ETH Zurich, 2019.
- [48] Schafer K J, Hales J M, Balu M, et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2004, **162**(2–3): 497–502.
- [49] Fischer J, Mueller J B, Kaschke J, et al. Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate[J]. *Opt Express*, 2013, **21**(22): 26244–26260.
- [50] Parkatzidis K, Kabouraki E, Selimis A, et al. Initiator-free, multiphoton polymerization of gelatin methacrylamide[J].

- Macromol Mater Eng*, 2018, **303**(12): 1800458.
- [51] Lebedevaite M, Ostrauskaite J, Skliutas E, et al. Photoinitiator free resins composed of plant-derived monomers for the optical  $\mu$ -3D printing of thermosets[J]. *Polymers*, 2019, **11**(1): 116.
- [52] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics[J]. *Phys Rev B*, 1996, **53**(4): 1749–1761.
- [53] Hankin S M, Villeneuve D M, Corkum P B, et al. Nonlinear ionization of organic molecules in high intensity laser fields[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **84**(22): 5082–5085.
- [54] Ma W C, Qiu Y X. Mechanisms and future direction of 3D printing using photopolymerization[J]. *Guangdong Chem Ind*, 2019, **46**(10): 91–92.  
马文超, 邱迎昕. 基于光聚合技术的3D打印材料及未来发展方向[J]. *广东化工*, 2019, **46**(10): 91–92.
- [55] Kiefer P, Hahn V, Nardi M, et al. Sensitive photoresists for rapid multiphoton 3D laser micro-and nanoprinting[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, **8**(19): 2000895.
- [56] Carlotti M, Mattoli V. Functional materials for two - photon polymerization in microfabrication[J]. *Small*, 2019, **15**(40): 1902687.
- [57] Serbin J, Egbert A, Ostendorf A, et al. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics[J]. *Opt Lett*, 2003, **28**(5): 301–303.
- [58] Doğruyol Z, Arsu N, Doğruyol S K, et al. Producing critical exponents from gelation for various photoinitiator concentrations; a photo differential scanning calorimetric study[J]. *Prog Org Coat*, 2012, **74**(1): 181–185.
- [59] Goodner M D, Bowman C N. Modeling primary radical termination and its effects on autoacceleration in photopolymerization kinetics[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(20): 6552–6559.
- [60] Williams C G, Malik A N, Kim T K, et al. Variable cytocompatibility of six cell lines with photoinitiators used for polymerizing hydrogels and cell encapsulation[J]. *Biomaterials*, 2005, **26**(11): 1211–1218.
- [61] Winter H H, Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point[J]. *J Rheol*, 1986, **30**(2): 367–382.
- [62] Friedrich C, Heymann L. Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point[J]. *J Rheol*, 1988, **32**(3): 235–241.
- [63] Schwärzle D, Hou X, Prucker O, et al. Polymer microstructures through two - photon crosslinking[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(39): 1703469.
- [64] Anseth K S, Bowman C N, Peppas N A. Polymerization kinetics and volume relaxation behavior of photopolymerized multifunctional monomers producing highly crosslinked networks[J]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1994, **32**(1): 139–147.
- [65] Decker C, Jenkins A D. Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet-and laser-induced polymerizations[J]. *Macromolecules*, 1985, **18**(6): 1241–1244.
- [66] Cicha K, Li Z Q, Stadlmann K, et al. Evaluation of 3D structures fabricated with two-photon-photopolymerization by using FTIR spectroscopy[J]. *J Appl Phys*, 2011, **110**(6): 064911.
- [67] Jiang L J, Zhou Y S, Xiong W, et al. Two-photon polymerization: investigation of chemical and mechanical properties of resins using Raman microspectroscopy[J]. *Opt Lett*, 2014, **39**(10): 3034–3037.
- [68] Burmeister F, Steenhusen S, Houbertz R, et al. Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100 nm feature sizes by two-photon polymerization[J]. *J Laser Appl*, 2012, **24**(4): 042014.
- [69] Tanaka T, Sun H B, Kawata S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(2): 312–314.
- [70] Odian G. *Principles of Polymerization*[M]. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- [71] Yang L, Münchinger A, Kadic M, et al. On the schwarzschild effect in 3D two-photon laser lithography[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, **7**(22): 1901040.
- [72] Muller J B. Exploring the mechanisms of Three-Dimensional direct laser writing by multi-photon polymerization[D]. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [73] Wang S H, Yu Y, Liu H L, et al. Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing[J]. *Nano Futures*, 2018, **2**(2): 025006.
- [74] Song Y, Dong X Z, Zhao Z S, et al. Investigation into ultimate resolution by femtosecond laser two-photon fabrication technique[J]. *High Power Laser Part Beams*, 2011, **23**(7): 1780–1784.  
宋咏, 董贤子, 赵震声, 等. 飞秒激光双光子加工的极限分辨率[J]. *强激光与粒子束*, 2011, **23**(7): 1780–1784.
- [75] Zhang X Z, Xia F, Xu J J. The mechanisms and research progress of laser fabrication technologies beyond diffraction limit[J]. *Acta Phys Sin*, 2017, **66**(4): 144207.  
张心正, 夏峰, 许京军. 激光超衍射加工机理与研究进展[J]. *物理学报*, 2017, **66**(4): 144207.
- [76] Zhou X Q, Hou Y H, Lin J Q. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization[J]. *AIP Adv*, 2015, **5**(3): 030701.
- [77] Fischer J. Three-dimensional optical lithography beyond the diffraction limit[D]. Verlag Nicht Ermittlbar, 2012.
- [78] Adão R M R, Alves T L, Maibohm C, et al. Two-photon polymerization simulation and fabrication of 3D microprinted suspended waveguides for on-chip optical interconnects[J]. *Opt Express*, 2022, **30**(6): 9623–9642.
- [79] Pikulin A, Bityurin N. Spatial resolution in polymerization of sample features at nanoscale[J]. *Phys Rev B*, 2007, **75**(19): 195430.
- [80] Li W, Cao T X, Zhai Z H, et al. Influence of evanescent waves on the voxel profile in multipulse multiphoton polymerization nanofabrication[J]. *Nanotechnology*, 2013, **24**(21): 215301.
- [81] He Z Q, Lee Y H, Gou F W, et al. Polarization-independent phase modulators enabled by two-photon polymerization[J]. *Opt Express*, 2017, **25**(26): 33688–33694.
- [82] Zandrini T, Liaros N, Jiang L J, et al. Effect of the resin viscosity on the writing properties of two-photon polymerization[J]. *Opt Mater Express*, 2019, **9**(6): 2601–2616.
- [83] Cao D Z, Ge G J, Wang K G. Two-photon subwavelength lithography with thermal light[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, **97**(5): 051105.
- [84] Mueller J B, Fischer J, Mange Y J, et al. *In-situ* local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, **103**(12): 123107.
- [85] Hu Z Y, Sun Y L, Hua J G, et al. Femtosecond laser nanofabrication with extended processing range[J]. *IEEE*

- Photonics Technol Lett*, 2019, **31**(2): 133–136.
- [86] Obata K, El-Tamer A, Koch L, et al. High-aspect 3D two-photon polymerization structuring with widened objective working range (WOW-2PP)[J]. *Light Sci Appl*, 2013, **2**(12): e116.
- [87] Chu W, Tan Y X, Wang P, et al. Centimeter - height 3D printing with femtosecond laser two-photon polymerization[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, **3**(5): 1700396.
- [88] Klar T A, Wollhofen R, Jacak J. Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography[J]. *Phys Scr*, 2014, **2014**(T162): 014049.
- [89] Fischer J, Mueller J B, Quick A S, et al. Exploring the mechanisms in STED-enhanced direct laser writing[J]. *Adv Opt Mater*, 2015, **3**(2): 221–232.
- [90] Cheng H, Golvari P, Xia C, et al. High-throughput microfabrication of axially tunable helices[J]. *Photonics Res*, 2022, **10**(2): 303–315.
- [91] Yang L, Qian D D, Xin C, et al. Two-photon polymerization of microstructures by a non-diffraction multifoci pattern generated from a superposed Bessel beam[J]. *Opt Lett*, 2017, **42**(4): 743–746.
- [92] Vizsnyczai G, Kelemen L, Ormos P. Holographic multi-focus 3D two-photon polymerization with real-time calculated holograms[J]. *Opt Express*, 2014, **22**(20): 24217–24223.
- [93] Manousidaki M, Papazoglou D G, Farsari M, et al. 3D holographic light shaping for advanced multiphoton polymerization[J]. *Opt Lett*, 2020, **45**(1): 85–88.
- [94] Jenness N J, Wulff K D, Johannes M S, et al. Three-dimensional parallel holographic micropatterning using a spatial light modulator[J]. *Opt Express*, 2008, **16**(20): 15942–15948.
- [95] Lin H, Jia B H, Gu M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication[J]. *Opt Lett*, 2011, **36**(3): 406–408.
- [96] Obata K, Koch J, Hinze U, et al. Multi-focus two-photon polymerization technique based on individually controlled phase modulation[J]. *Opt Express*, 2010, **18**(16): 17193–17200.
- [97] Sun H B, Tanaka T, Kawata S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(20): 3673–3675.
- [98] Takada K, Sun H B, Kawata S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(7): 071122.
- [99] Takada K, Sun H B, Kawata S. The study on spatial resolution in two-photon induced polymerization[J]. *Proc SPIE*, 2006, **6110**: 61100A.
- [100] Xing J F, Dong X Z, Chen W Q, et al. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(13): 131106.
- [101] Emons M, Obata K, Binhammer T, et al. Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses[J]. *Opt Mater Express*, 2012, **2**(7): 942–947.
- [102] Haske W, Chen V W, Hales J M, et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography[J]. *Opt Express*, 2007, **15**(6): 3426–3436.
- [103] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(9): 091113.
- [104] Juodkazis S, Mizeikis V, Seet K K, et al. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist[J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**(6): 846–849.
- [105] Tan D F, Li Y, Qi F J, et al. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(7): 071106.
- [106] Jin F, Liu J, Zhao Y Y, et al.  $\lambda/30$  inorganic features achieved by multi-photon 3D lithography[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 1357.
- [107] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited] [J]. *Opt Mater Express*, 2011, **1**(4): 614–624.
- [108] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit[J]. *Laser Photonics Rev*, 2013, **7**(1): 22–44.
- [109] Cao Y Y, Xie F, Zhang P D, et al. Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 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.
- [110] 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.
- [111] Fischer J, Von Freymann G, Wegener M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(32): 3578–3582.
- [112] Wollhofen R, Katzmann J, Hrelescu C, et al. 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography[J]. *Opt Express*, 2013, **21**(9): 10831–10840.
- [113] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nat Commun*, 2013, **4**(1): 2061.
- [114] Park S H, Lee S H, Yang D Y, et al. Subregional slicing method to increase three-dimensional nanofabrication efficiency in two-photon polymerization[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(15): 154108.
- [115] Yang H, Zhao Y Y, Zheng M L, et al. Stepwise optimized 3D printing of arbitrary 3D structures at millimeter scale with high precision surface[J]. *Macromol Mater Eng*, 2019, **304**(11): 1900400.
- [116] Sun H B, Nakamura A, Shoji S, et al. Three-dimensional nanonetwork assembled in a photopolymerized rod array[J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(23): 2011–2014.
- [117] Kuroiwa Y, Takeshima N, Narita Y, et al. Arbitrary micropatterning method in femtosecond laser microprocessing using diffractive optical elements[J]. *Opt Express*, 2004, **12**(9): 1908–1915.
- [118] Kato J I, Takeyasu N, Adachi Y, et al. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(4): 044102.
- [119] Matsuo S, Juodkazis S, Misawa H. Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array[J]. *Appl Phys A*, 2005, **80**(4): 683–685.
- [120] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(12): 124103.
- [121] Ritschdorff E T, Nielson R, Shear J B. Multi-focal multiphoton lithography[J]. *Lab Chip*, 2012, **12**(5): 867–871.
- [122] Yan W S, Cumming B P, Gu M. High-throughput fabrication of micrometer-sized compound parabolic mirror arrays by using parallel laser direct-write processing[J]. *J Opt*, 2015,

- 17(7): 075803.
- [123] Hahn V, Kiefer P, Frenzel T, et al. Rapid assembly of small materials building blocks (voxels) into large functional 3D metamaterials[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, **30**(26): 1907795.
- [124] Lin W, Chen D H, Chen S C. Emerging micro-additive manufacturing technologies enabled by novel optical methods[J]. *Photonics Res*, 2020, **8**(12): 1827–1842.
- [125] Geng Q, Wang D E, Chen P F, et al. Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 2179.
- [126] Saha S K, Wang D E, Nguyen V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing[J]. *Science*, 2019, **366**(6461): 105–109.
- [127] Somers P, Liang Z H, Johnson J E, et al. Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses[J]. *Light Sci Appl*, 2021, **10**(1): 199.
- [128] Liu Y H, Zhao Y Y, Jin F, et al.  $M/12$  super resolution achieved in maskless optical projection nanolithography for efficient cross-scale patterning[J]. *Nano Lett*, 2021, **21**(9): 3915–3921.
- [129] Duan X M, Sun H B, Kaneko K, et al. Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453-454**: 518–521.
- [130] Wong S, Deubel M, Pérez-Willard F, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals with a complete photonic bandgap in chalcogenide glasses[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(3): 265–269.
- [131] Ledermann A, Cademartiri L, Hermatschweiler M, et al. Three-dimensional silicon inverse photonic quasicrystals for infrared wavelengths[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(12): 942–945.
- [132] Ya Q, Chen W Q, Dong X Z, et al. Dual photonic band gap and reversible tuning of 3D photonic crystal fabricated by multiphoton polymerization with photoresponsive polymer[J]. *Appl Phys A*, 2008, **93**(2): 393–398.
- [133] Dong X Z, Ya Q, Sheng X Z, et al. Photonic bandgap of gradient quasicrystal lattice photonic crystal[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(23): 231103.
- [134] Liu Y J, Wang H, Ho J, et al. Structural color three-dimensional printing by shrinking photonic crystals[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 4340.
- [135] 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.
- [136] Ergin T, Stenger N, Brenner P, et al. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths[J]. *Science*, 2010, **328**(5976): 337–339.
- [137] Digaum J L, Pazos J J, Chiles J, et al. Tight control of light beams in photonic crystals with spatially-variant lattice orientation[J]. *Opt Express*, 2014, **22**(21): 25788–25804.
- [138] Turner M D, Schröder-Turk G E, Gu M. Fabrication and characterization of three-dimensional biomimetic chiral composites[J]. *Opt Express*, 2011, **19**(10): 10001–10008.
- [139] Turner M D, Saba M, Zhang Q M, et al. Miniature chiral beamsplitter based on gyroid photonic crystals[J]. *Nat Photonics*, 2013, **7**(10): 801–805.
- [140] Li H L, Lee W B, Zhou C Y, et al. Flat retroreflector based on a metasurface doublet enabling reliable and angle-tolerant free-space optical link[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, **9**(21): 2100796.
- [141] Balli F, Sultan M, Lami S K, et al. A hybrid achromatic metalens[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 3892.
- [142] Balli F, Sultan M A, Ozdemir A, et al. An ultrabroadband 3D achromatic metalens[J]. *Nanophotonics*, 2021, **10**(4): 1259–1264.
- [143] McLamb M, Li Y Z, Stinson P, et al. Metasurfaces for the infrared spectral range fabricated using two-photon polymerization[J]. *Thin Solid Films*, 2021, **721**: 138548.
- [144] Arbabi A, Arbabi E, Kamali S M, et al. Miniature optical planar camera based on a wide-angle metasurface doublet corrected for monochromatic aberrations[J]. *Nat Commun*, 2016, **7**(1): 13682.
- [145] Hu Z Y, Jiang T, Tian Z N, et al. Broad-bandwidth micro-diffractive optical elements[J]. *Laser Photonics Rev*, 2022, **16**(3): 2100537.
- [146] Balli F. Optical metasurfaces[D]. Lexington: University of Kentucky, 2021.
- [147] Sultan M A, Balli F, Lau D L, et al. Hybrid metasurfaces for simultaneous focusing and filtering[J]. *Opt Lett*, 2021, **46**(2): 214–217.
- [148] Safronov K R, Bessonov V O, Akhremenkov D V, et al. Miniature otto prism coupler for integrated photonics[J]. *Laser Photonics Rev*, 2022, **16**(4): 2100542.
- [149] Gehring H, Blaicher M, Hartmann W, et al. Low-loss fiber-to-chip couplers with ultrawide optical bandwidth[J]. *APL Photonics*, 2019, **4**(1): 010801.
- [150] Hou Z S, Xiong X, Cao J J, et al. On-chip polarization rotators[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, **7**(10): 1900129.
- [151] Blaicher M, Billah M R, Kemal J, et al. Hybrid multi-chip assembly of optical communication engines by in situ 3D nanolithography[J]. *Light Sci Appl*, 2020, **9**(1): 71.
- [152] Schumann M, Bückmann T, Grubler N, et al. Hybrid 2D–3D optical devices for integrated optics by direct laser writing[J]. *Light Sci Appl*, 2014, **3**(6): e175.
- [153] Lindenmann N, Balthasar G, Hillerkuss D, et al. Photonic wire bonding: a novel concept for chip-scale interconnects[J]. *Opt Express*, 2012, **20**(16): 17667–17677.
- [154] Nocentini S, Riboli F, Burrelli M, et al. Three-dimensional photonic circuits in rigid and soft polymers tunable by light[J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(8): 3222–3230.
- [155] Bekenstein R, Kabessa Y, Sharabi Y, et al. Control of light by curved space in nanophotonic structures[J]. *Nat Photonics*, 2017, **11**(10): 664–670.
- [156] Keum D, Jang K W, Jeon D S, et al. Xenos peckii vision inspires an ultrathin digital camera[J]. *Light Sci Appl*, 2018, **7**(1): 80.
- [157] Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, et al. Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives[J]. *Nat Photonics*, 2016, **10**(8): 554–560.
- [158] Bogucki A, Zinkiewicz Ł, Grzeszczyk M, et al. Ultra-long-working-distance spectroscopy of single nanostructures with aspherical solid immersion microlenses[J]. *Light Sci Appl*, 2020, **9**(1): 48.
- [159] Thiele S, Arzenbacher K, Gissibl T, et al. 3D-printed eagle eye: compound microlens system for foveated imaging[J]. *Sci Adv*, 2017, **3**(2): e1602655.
- [160] Thiele S, Pruss C, Herkommer A M, et al. 3D printed stacked diffractive microlenses[J]. *Opt Express*, 2019, **27**(24): 35621–35630.
- [161] Zhao Y Y, Zhang Y L, Zheng M L, et al. Three-dimensional Luneburg lens at optical frequencies[J]. *Laser Photonics Rev*,

- 2016, **10**(4): 665–672.
- [162] Xia C, Gutierrez J J, Kuebler S M, et al. Cylindrical-lens-embedded photonic crystal based on self-collimation[J]. *Opt Express*, 2022, **30**(6): 9165–9180.
- [163] Wei H M, Callewaert F, Hadibrata W, et al. Two-photon direct laser writing of inverse-designed free-form near-infrared polarization beamsplitter[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, **7**(21): 1900513.
- [164] Camayd-Muñoz P, Faraon A. Scaling laws for inverse-designed metadevices[C]//CLEO: QELS\_Fundamental Science 2018, 2018: FF3C. 7.
- [165] 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 Lett*, 2021, **21**(6): 2422–2428.
- [166] Roques-Carmes C, Lin Z, Christiansen R E, et al. Toward 3D-printed inverse-designed metaoptics[J]. *ACS Photonics*, 2022, **9**(1): 43–51.
- [167] Surjadi J U, Gao L B, Du H F, et al. Mechanical metamaterials and their engineering applications[J]. *Adv Eng Mater*, 2019, **21**(3): 1800864.
- [168] Kadic M, Bückmann T, Stenger N, et al. On the practicability of pentamode mechanical metamaterials[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, **100**(19): 191901.
- [169] Kadic M, Bückmann T, Schittny R, et al. Pentamode metamaterials with independently tailored bulk modulus and mass density[J]. *Phys Rev Appl*, 2014, **2**(5): 054007.
- [170] Bückmann T, Thiel M, Kadic M, et al. An elasto-mechanical unfeeleability cloak made of pentamode metamaterials[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**(1): 4130.
- [171] Frenzel T, Kadic M, Wegener M. Three-dimensional mechanical metamaterials with a twist[J]. *Science*, 2017, **358**(6366): 1072–1074.
- [172] Williams G, Hunt M, Boehm B, et al. Two-photon lithography for 3D magnetic nanostructure fabrication[J]. *Nano Res*, 2018, **11**(2): 845–854.
- [173] Lao Z X, Xia N, Wang S J, et al. Tethered and untethered 3D microactuators fabricated by two-photon polymerization: a review[J]. *Micromachines*, 2021, **12**(4): 465.
- [174] He Z Q, Tan G J, Chanda D, et al. Novel liquid crystal photonic devices enabled by two-photon polymerization [Invited][J]. *Opt Express*, 2019, **27**(8): 11472–11491.
- [175] Zheng C L, Jin F, Zhao Y Y, et al. Light-driven micron-scale 3D hydrogel actuator produced by two-photon polymerization microfabrication[J]. *Sensor Actuat B Chem*, 2020, **304**: 127345.
- [176] Xia H, Wang J, Tian Y, et al. Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(29): 3204–3207.
- [177] Wang W K, Sun Z B, Zheng M L, et al. Magnetic nickel–phosphorus/polymer composite and remotely driven three-dimensional micromachine fabricated by nanoplating and two-photon polymerization[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(22): 11275–11281.
- [178] Tottori S, Zhang L, Qiu F M, et al. Magnetic helical micromachines: fabrication, controlled swimming, and cargo transport[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(6): 811–816.
- [179] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond laser programmed artificial musculoskeletal systems[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 4536.
- [180] Zeng H, Wasylczyk P, Parmeggiani C, et al. Light-fueled microscopic walkers[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(26): 3883–3887.
- [181] Lin X F, Hu G Q, Chen Q D, et al. A light-driven turbine-like micro-rotor and study on its light-to-mechanical power conversion efficiency[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, **101**(11): 113901.
- [182] Ikegami T, Ozawa R, Stocker M P, et al. Development of optically-driven metallic microrotors using two-photon microfabrication[J]. *J Laser Micro Nanoen*, 2013, **8**(1): 6–10.
- [183] Zhou W H, Kuebler S M, Braun K L, et al. An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication[J]. *Science*, 2002, **296**(5570): 1106–1109.
- [184] Baldacchini T. *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*[M]. 2nd ed. Oxford: William Andrew, 2019.
- [185] Maruo S, Inoue H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(14): 144101.
- [186] Maruo S, Takaura A, Saito Y. Optically driven micropump with a twin spiral microrotor[J]. *Opt Express*, 2009, **17**(21): 18525–18532.
- [187] Wang J, He Y, Xia H, et al. Embellishment of microfluidic devices via femtosecond laser micromanufacturing for chip functionalization[J]. *Lab Chip*, 2010, **10**(15): 1993–1996.
- [188] Amato L, Gu Y, Bellini N, et al. Integrated three-dimensional filter separates nanoscale from microscale elements in a microfluidic chip[J]. *Lab Chip*, 2012, **12**(6): 1135–1142.
- [189] Wu D, Chen Q D, Niu L G, et al. Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices[J]. *Lab Chip*, 2009, **9**(16): 2391–2394.
- [190] Lim T W, Son Y, Jeong Y J, et al. Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length[J]. *Lab Chip*, 2011, **11**(1): 100–103.
- [191] Wu D, Wu S Z, Xu J, et al. Hybrid femtosecond laser microfabrication to achieve true 3D glass/polymer composite biochips with multiscale features and high performance: the concept of ship-in-a-bottle biochip[J]. *Laser Photonics Rev*, 2014, **8**(3): 458–467.
- [192] He Y, Huang B L, Lu D X, et al. “Overpass” at the junction of a crossed microchannel: An enabler for 3D microfluidic chips[J]. *Lab Chip*, 2012, **12**(20): 3866–3869.
- [193] Hahn V, Messer T, Bojanowski N M, et al. Two-step absorption instead of two-photon absorption in 3D nanoprinting[J]. *Nat Photonics*, 2021, **15**(12): 932–938.
- [194] Ueno K, Juodkazis S, Shibuya T, et al. Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(22): 6928–6929.
- [195] Thiel M, Fischer J, Von Freymann G, et al. Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, **97**(22): 221102.
- [196] Mueller P, Thiel M, Wegener M. 3D direct laser writing using a 405 nm diode laser[J]. *Opt Lett*, 2014, **39**(24): 6847–6850.
- [197] Yu H Y, Ding H B, Zhang Q M, et al. Three-dimensional direct laser writing of PEGDa hydrogel microstructures with low threshold power using a green laser beam[J]. *Light Adv Manuf*, 2021, **2**(1): 31–38.
- [198] Gräfe D, Wickberg A, Zieger M M, et al. Adding chemically selective subtraction to multi-material 3D additive manufacturing[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 2788.
- [199] Fang G, Cao H Z, Cao L C, et al. Femtosecond laser direct

- writing of 3D silica-like microstructure from hybrid epoxy cyclohexyl POSS[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, **3**(3): 1700271.
- [200] Hirt L, Reiser A, Spolenak R, et al. Additive manufacturing of metal structures at the micrometer scale[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(17): 1604211.
- [201] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond-laser direct writing of metallic micro/nanostructures: from fabrication strategies to future applications[J]. *Small Methods*, 2018, **2**(7): 1700413.
- [202] Cao Y Y, Takeyasu N, Tanaka T, et al. 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction[J]. *Small*, 2009, **5**(10): 1144–1148.
- [203] Zhao Y Y, Ren X L, Zheng M L, et al. Plasmon-enhanced nanosoldering of silver nanoparticles for high-conductive nanowires electrodes[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(12): 200101.
- [204] Zhou W P, Bai S, Xie Z W, et al. Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210330.  
周伟平, 白石, 谢祖武, 等. 激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究进展[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210330.
- [205] Merkininkaitė G, Aleksandravičius E, Malinauskas M, et al. Laser additive manufacturing of Si/ZrO<sub>2</sub> tunable crystalline phase 3D nanostructures[J]. *Opto-Electron Adv*, 2022, **5**(5): 210077.
- [206] Li Y, Chen L W, Kong F, et al. Functional micro-concrete 3D hybrid structures fabricated by two-photon polymerization[J]. *Opto-Electron Eng*, 2017, **44**(4): 393–399.
- [207] Kotz F, Quick A S, Risch P, et al. Two-photon polymerization of nanocomposites for the fabrication of transparent fused silica glass microstructures[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(9): 2006341.
- [208] Doualle T, André J C, Gallais L. 3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process[J]. *Opt Lett*, 2021, **46**(2): 364–367.
- [209] Wen X W, Zhang B Y, Wang W P, et al. 3D-printed silica with nanoscale resolution[J]. *Nat Mater*, 2021, **20**(11): 1506–1511.
- [210] Ocier C R, Richards C A, Bacon-Brown D A, et al. Direct laser writing of volumetric gradient index lenses and waveguides[J]. *Light Sci Appl*, 2020, **9**(1): 196.
- [211] Dottermusch S, Busko D, Langenhorst M, et al. Exposure-dependent refractive index of Nanoscribe IP-Dip photoresist layers[J]. *Opt Lett*, 2019, **44**(1): 29–32.

## 作者简介



赵圆圆 (1989-), 男, 博士, 暨南大学光子技术研究院讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为飞秒激光微纳加工新原理、新技术的研究, 宏-微-纳跨尺度加工方法及器件应用研究。目前主持多项国家级和省部级科研项目。

E-mail: yyzhao@jnu.edu.cn



金峰 (1979-), 男, 博士, 中国科学院理化技术研究所高级工程师, 硕士生导师。研究方向为新型光刻胶的制备和飞秒激光直写加工微结构和微器件, 主持 2 项国家自然科学基金面上项目和 1 项北京市自然科学基金面上项目, 在 *Nat Commun* 等期刊上发表论文 60 余篇。

E-mail: jinfeng@mail.ipc.ac.cn



董贤子 (1977-), 性别, 女, 博士, 中国科学院理化技术研究所副研究员, 硕士生导师。研究方向为激光微纳加工、光子晶体微器件。作为项目 (或课题) 负责人主持多项科技部重点研发计划和基金委项目。

E-mail: dongxianzi@mail.ipc.ac.cn



郑美玲 (1981-), 女, 博士, 中国科学院理化技术研究所研究员, 有机纳米光子学实验室负责人, 博士生导师, 长期致力于光功能材料与激光多尺度微纳结构构筑研究。作为项目负责人主持多项科技部、基金委、中科院、北京市科委项目。已在 *Nat Commun*, *Nano Lett*, *LPR*, *ACS AMI*, *CSR* 等发表论文 100 余篇。

E-mail: zhengmeiling@mail.ipc.ac.cn



【通信作者】段宣明 (1963-), 男, 博士, 暨南大学光子技术研究院教授, 博士生导师。作为首席科学家与项目负责人主持国家重大研究计划 (973) 项目、国家重点研发计划项目等, 长期从事飞秒激光微纳结构加工原理与技术、超衍射纳米光刻原理与技术、激光微纳加工装备、激光 3D 打印技术与装备等方面的研究工作。

E-mail: xmduan@jnu.edu.cn



扫描二维码, 获取PDF全文



## 团队介绍

暨南大学光子技术研究院纳米光刻技术实验室成立于2018年8月, 由973首席科学家、科技部重点研发计划项目负责人段宣明教授领衔, 团队以突破光学衍射极限这一重大科学问题为核心, 围绕超快激光超衍射纳米光刻原理、关键技术、装备研制与器件应用, 从科学原理、关键技术、装备研制、微纳光电器件应用形成系统的研究体系, 开展物理、光学与光子学、材料、化学、器件、控制与装备技术等跨学科领域的前沿科学与关键技术研究。团队拥有300平米超净实验室和160平米材料实验室及各类科学仪器设备, 先后承担国家重点研发计划项目、国家自然科学基金重大研究项目、国家自然科学基金面上项目和青年基金等国家级项目等, 在*Adv.Mater.*、*Nat. Commun.*、*Nano Lett.*、*Laser Photonics Rev.*、*Opto-Electron. Adv.*等国际权威期刊发表SCI论文200多篇, 获批授权国内外专利10余项。

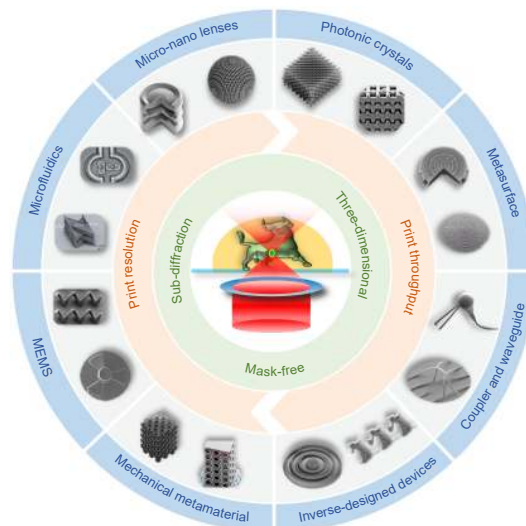


中国科学院理化技术研究所有机纳米光子学课题组主要以化学、材料、光学、物理等学科为基础, 重点开展有机光功能材料、激光微纳加工技术、功能结构与器件制备及应用等方面的研究。现有固定人员4名, 含正高级1名, 副高级2名, 中级1名, 10余名在读研究生。已建成材料合成实验室和含千级超净间的光学实验室, 拥有世界先进水平的飞秒激光器及放大级、纳秒激光器、连续激光器、飞秒激光双光子微纳结构加工平台、激光共聚焦显微镜、激光拉曼显微镜、傅里叶红外光谱仪等材料与结构加工与表征平台。承担国家科技部、基金委、中科院、北京市等多项重大项目, 取得了一系列具有国际领先水平的成果, 已在*Adv. Funct. Mater.*、*Nano Lett.*、*Chem. Soc. Rev.*、*Laser Photonics Rev.*等国内外期刊发表100多篇论文, 并获20多项授权专利。



# Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology

Zhao Yuanyuan<sup>1</sup>, Jin Feng<sup>2</sup>, Dong Xianzi<sup>2</sup>, Zheng Meiling<sup>2</sup>, Duan Xuanming<sup>1\*</sup>



Schematic diagram of two-photon polymerization fabrication and applications

**Overview:** Femtosecond laser two-photon polymerization (TPP) micro-nanofabrication technology is a new type of three-dimensional lithography technology that integrates nonlinear optics, ultra-fast pulsed laser, microscopic imaging, ultra-high-precision positioning, three-dimensional (3D) graphics CAD modeling, and photochemical materials. It has the characteristics of simplicity, low cost, high resolution, true 3D, and so on. Different from the technical route of shortening the wavelength of the traditional lithography, this TPP technology breaks through the optical diffraction limit using the ultrafast laser in the near-infrared and the nonlinear optical effect of the interaction between the laser and the material. TPP can achieve true 3D fabrication of complex 3D structures. After the femtosecond pulse laser is tightly focused in space, photopolymerization is initiated by the two-photon absorption (TPA), which can limit the fabrication area in the center of the focus. The interaction time of the ultrashort pulse with the material is much lower than the thermal relaxation of the material, avoiding the photothermal effect. The lateral linewidth can be reduced to about 100 nm due to the strong threshold characteristics of the two-photon absorption process. Thus, TPP is an ideal fabrication method in the field of 3D micro-nanostructure. Since 2001, Kawata's team has used a near-infrared femtosecond laser with a wavelength of 780 nm to fabricate a "nanobull" with the size of red blood cells. It fully demonstrated the advantages of TPP in the preparation of three-dimensional micro-nano structures. At the same time, a polymer nanodot with a size of 120 nm was fabricated, which was only 1/7 of the laser wavelength, breaking the optical diffraction limit in this study. Since then, scientists from various countries have improved the line width, resolution, and other parameters of 3D structure by continuously improving the materials, structure, processing technology and light field control, and other aspects. At the same time, with the continuous development and improvement of the 3D nanostructure fabrication technology, the advantages of TPP technology are also reflected in some application fields, such as micro-optical devices, integrated optical devices, micro-electromechanical systems, and biomedical devices. This paper will systematically introduce the femtosecond laser TPP micro-nanofabrication technology, including the fabricating principle, the development of fabricating methods, and its research overview in many application fields. Finally, its existing problems and future development and application prospects are discussed.

Zhao Y Y, Jin F, Dong X Z, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220048; DOI: 10.12086/oe.2023.220048

Foundation item: the Science and Technology Planning Project of Guangzhou (202007010002), National Natural Science Foundation of China (62005097), the Natural Science Foundation of Guangdong Province (2020A1515011529), and the Guangzhou Basic and Applied Basic Research Project (202102020999)

<sup>1</sup>Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications, Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 511443, China; <sup>2</sup>Laboratory of Organic NanoPhotonics and CAS Key Laboratory of BioInspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

\* E-mail: xmduan@jnu.edu.cn