

# 飞秒脉冲激光双光子微纳加工技术及其应用

董贤子<sup>\*</sup>, 陈卫强, 赵震声, 段宣明<sup>\*</sup>

中国科学院理化技术研究所有机纳米光子学实验室, 北京 100080;

中国科学院研究生院, 北京 100080

<sup>\*</sup> 联系人, E-mail: [xmduan@mail.ipc.ac.cn](mailto:xmduan@mail.ipc.ac.cn)

2007-08-30 收稿, 2007-11-22 接受

中国科学院百人计划、中国科学院科学仪器设备创新研制项目(编号: Y2004014)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KJCX2-YW-M04)和国家自然科学基金(批准号: 50773091)资助项目

**摘要** 激光加工技术作为重要的先进制造技术之一已广泛应用于众多的工业制造领域. 利用激光直写技术进行材料加工时, 其所能达到的加工分辨率一直受到经典光学理论衍射极限的限制, 难于进行纳米尺度的加工. 飞秒脉冲激光的出现不仅为研究光与物质相互作用的超快过程提供了手段, 也为发展先进的微纳米加工技术提供了不可多得的光源. 近年来, 作为最新的激光加工技术之一的飞秒脉冲激光多光子微纳加工技术已成为国际上研究的热点. 该技术利用多光子效应和激光与物质作用的阈值效应, 成功地实现了纳米尺度的激光直写加工分辨率, 可望在功能性微纳器件制备等纳米技术领域发挥重要作用, 具有广阔的应用前景. 在 2001 年日本科学家利用飞秒脉冲激光双光子聚合技术首次突破衍射极限获得 120 nm 的加工分辨率后, 最近我国科学家实现了 15 nm 线宽的纳米尺度加工分辨率. 在利用多光束并行加工技术进行快速、大批量微纳结构加工的同时, 最新发展的多光束组合技术实现了多部件组合加工、一次成型, 解决了微尺度零部件组装难题, 为微纳尺度器件及微机电系统的开发提供了具有实用化前景的加工方法与途径. 利用飞秒脉冲激光双光子微纳加工技术的高精度、良好的空间分辨率和真三维加工能力的特点, 各国科学家制备出了各种微尺度光子学器件及微机电系统, 充分展示了该技术的应用前景. 随着对飞秒脉冲激光与物质相互作用机理、加工技术及相关材料技术的深入研究, 飞秒脉冲微纳加工技术必将获得快速发展, 并在先进纳米制造领域获得新的突破.

**关键词**

飞秒脉冲激光  
双光子吸收  
光学衍射极限  
纳米加工分辨率  
微光学器件  
微机电系统

50 多年来光刻技术一直占据微纳米加工技术的统治地位. 传统的光刻技术通常为单光子平面曝光, 要想获得三维结构需要将三维结构分割成许多二维结构, 将光束按照二维图形进行扫描, 光束焦点经过的地方产生作用, 可形成相应的二维结构, 用相同方法制备第二层结构, 最终得到需要制作的三维结构. 由于普通光刻技术加工分辨率受到经典光学衍射极限的限制, 为了得到更高的分辨率, 光刻技术使用的光源波长从红外发展到深紫外, 加工方法从普通的激光刻蚀, 发展到X射线刻蚀、电子束刻蚀、离子束刻蚀、纳米图形转印等<sup>[1]</sup>. 这些加工技术通过平面工

艺、探针工艺或模型工艺可以制备二维平面结构或准三维结构. 近年来, 多光束干涉<sup>[2~8]</sup>被用来制备较大面积的周期性的二维及三维结构. 理论计算<sup>[9]</sup>表明, 只要适当选择光束数量、入射角方向及相位等条件, 所有的 14 种布拉伐格子的周期性晶格结构都可以由多光束干涉实现, 但是对于进行纳米尺度任意复杂三维结构的加工, 单光子平面曝光及多光束干涉都无能为力. 飞秒脉冲激光双光子微纳加工技术是集超快激光技术、显微技术、超高精度定位技术、三维图形CAD制作技术及光化学材料技术于一体的新型超微细加工技术, 具有简单、低成本、高分辨率、真

三维等特点. 本文对这一技术的原理、材料、加工方法、分辨率及应用进行综述.

## 1 双光子吸收与光聚合材料

### 1.1 双光子吸收过程

早在 1931 年 Goeppert-Mayer<sup>[10]</sup> 便从理论上预测了介质在强光激发下有发生“双光子吸收”的可能性. 直到激光器发明后的 1961 年, Kaiser 和 Garrett<sup>[11]</sup> 利用红宝石激光器为激发光源, 首次观测到了  $\text{GaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  晶体的双光子吸收所引起的荧光发射现象. 但是由于缺少大的双光子吸收截面材料, 双光子应用受到很大限制. 20 世纪 90 年代初, 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, 针对双光子过程的研究有了长足的发展, 实现了包括双光子上转换激光<sup>[12]</sup>、双光子三维光存储<sup>[13-16]</sup>、双光子光动力学疗法<sup>[17]</sup>、双光子荧光显微镜<sup>[18]</sup>、双光子光聚合微加工<sup>[19-24]</sup>等相关技术.

我们利用图 1 解释单光子吸收与双光子吸收过程的区别. 图 1(a) 为单光子激发过程, 当激发光的光子能量  $h\nu$  等于物质基态与激发态之间的能量差时, 基态电子吸收一个光子跃迁至激发态, 经过一定时间的生命周期后返回基态, 释放出荧光, 这个现象即为单光子激发荧光. 当使用光波长为图 1(a) 中激发光波长两倍的光对相同物质进行激发时, 由于所使用光波的光子能量仅为原来的一半, 无法通过单光子过程使基态电子激发到激发态. 只有在光子密度极高的情况下, 基态的电子可以同时吸收两个光子, 使处于基态的电子跃迁至激发态. 这种现象如图 1(b) 所示, 类似于在基态与激发态之间存在一个虚能态, 通过两个光子的能量进行叠加而使处于基态的电子达到激发态, 这种现象被称为双光子吸收过程. 双光子吸收几率可用下式表示<sup>[25]</sup>:

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

其中  $\sigma^{(2)}$  为材料的双光子吸收系数,  $I$  为入射光强,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为激发光频率. 由(1)式可知, 双光子吸收几率正比于光强的平方. 由于飞秒脉冲可以在极短的时间范围内积聚高密度的光子, 为了获得大的双光子吸收几率, 人们通常使用具有高脉冲能量密度的飞秒脉冲激光作为激发光源. 例如, 当使用平均功率 1 W、重复频率 80 MHz、脉冲宽度 80 fs 的飞秒激光, 并将其通过显微镜聚焦为直径为 1  $\mu\text{m}$

的光斑时, 其焦点处的峰值功率密度可达到 20  $\text{TW}/\text{cm}^2$ , 在如此高的峰值功率密度下极易诱发双光子吸收过程.

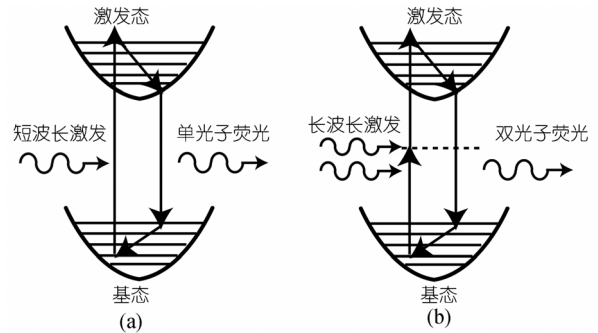


图 1 单光子(a)与双光子(b)激发过程示意图

### 1.2 双光子光聚合材料

虽然使用飞秒脉冲激光可以使双光子吸收几率增大, 但是, 在物质与强激光的相互作用过程中还存在如等离子、自由电子、热电子雪崩等其他的物理过程. 这些过程的发生将可能导致材料损伤, 而很多材料的抗损伤阈值远小于发生双光子吸收的光强度, 因此, 改善材料本身的性质, 降低其发生双光子吸收的阈值, 限制其他可能对材料本身产生损伤的物理过程的发生也是对双光子吸收过程进行应用时所必须解决的问题.

典型的双光子光聚合材料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, 常用的有自由基聚合材料和阳离子聚合材料.

#### 1.2.1 自由基聚合材料

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. 对于双光子自由基聚合材料来说, 首先是光敏引发剂通过双光子吸收过程激发到激发态, 并经过均裂反应或将能量转移给助引发剂产生自由基, 进而进行聚合反应. 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. 目前最常用的双光子光聚合材料是丙烯酸酯树脂, 已经出现了许多商品化品种, 如日本合成橡胶有限公司推出的 SCR500, Nopocure800; Norland 公司的产品 NOA72 和环氧 Epoxy 科技公司的

EPO-TEK301 等。但是, 由于在上述商品化材料中所使用的引发剂的双光子吸收截面通常在 10~100 GM 范围之内<sup>[26]</sup>, 难以满足日益增长快速加工要求, 因此, 各国科学家对双光子聚合引发剂进行了大量的研究工作。目前研究的双光子光敏引发剂体系大体可以分为两大类:

( ) 采用已有的紫外光敏剂, 通过光敏剂与引发剂的组合和配比来优化双光子光敏引发体系。Bel-field等人<sup>[27]</sup>用H-NU470 和ITX(5,7-二碘-3-正丁氧基-6-荧光酮)作为双光子聚合光敏剂, 用DIDMA(2,6-二异丙基-N, N-二甲基苯胺)作为引发剂, 在 775 nm 的激光波长下H-NU470 或ITX吸收两个光子, 然后与DIDMA发生电子转移反应, 产生自由基, 引发甲基丙烯酸甲酯聚合; Li等人<sup>[28]</sup>将 3-苯并咪唑-7-N,N-二乙基胺香豆素与六氟磷酸二苯基碘鎓盐用于引发甲基丙烯酸甲酯聚合, 在 800 nm 的激光作用下, 扫描速度为 40  $\mu\text{m/s}$ 时, 仅用 0.5 mW 的平均功率即可发生聚合; Campagnola等人<sup>[29]</sup>发现氧杂蒽类光敏剂也可以作为双光子聚合光敏剂, 如四碘四氯荧光素、藻红和四溴荧光素Y(Eosin Y)在引发剂三乙醇胺作用下可以引发丙烯酸酯聚合。

( ) 设计大的双光子吸收截面的引发剂。1998年, Prasad<sup>[30]</sup>小组报道了A-D-A和D- $\pi$ -A (D为N,N-二苯基基团,  $\pi$ 中心为苄、联苯或萘, 有些分子用碳碳双键进行延长, A为吡啶)分子; 1999年美国亚利桑那大学Marder<sup>[23]</sup>研究组(现佐治亚理工学院)通过改变双键的数目调整共轭链的长度, 且对尾端取代基进行改变, 合成了一系列新型对称结构D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, D- $\pi$ -D- $\pi$ -D的苯乙烯衍生物双光子聚合引发剂, 这些分子的双光子吸收截面( $\delta_{\text{TPA}}$ )达 1250 GM。将这些分子作为引发剂用于引发特种丙烯酸酯类单体, 在 800 nm 的飞秒激光作用下, 引发阈值可以达到 0.2 mW。同时, 他们提出了双光子引发剂的分子设计思路: 延长共轭链长度提高双光子吸收截面、引入二己胺基增加引发效率等。此后所报道的大部分工作中, 分子设计的基本思路均按照Marder提出的原理, 以高对称性共轭分子为基本结构, 通过延长共轭体系长度、改变取代基推拉电子能力, 或采用树状分子形式连接多个基本分子单元来获得更大的双光子吸收截面。

山东大学蒋明华<sup>[31-35]</sup>研究小组也报道了大量的关于双光子聚合引发剂合成及其引发性能的研究工作。他们合成的引发剂主要包括非中心对称和中心

对称的苯乙烯类、吩噻嗪、吡啶类和三苯胺类衍生物, 用来引发丙烯酸酯类单体的聚合。一般引发剂在树脂中的重量百分含量为 3%~5%, 最低的也在 0.5%以上。Lu等人<sup>[36]</sup>采用一步法合成了D- $\pi$ -A- $\pi$ -D型系列双光子聚合引发剂, 用于引发特种丙烯酸酯类单体, 在波长为 820 nm 飞秒激光作用下, 扫描速度为 290  $\mu\text{m/s}$ 时, 使用 3 mW 的激光能量即可使树脂发生聚合。Andraud<sup>[37]</sup>小组报道了联苯类和苄类衍生物双光子聚合引发剂和分子中心为吸电子基酮、末端为给电子基二甲胺基、中间通过多个碳碳双键相连的双光子聚合引发剂<sup>[38]</sup>。Wu<sup>[39]</sup>研究组则以三苯胺为核心, 合成了多枝状的香豆素衍生物作为双光子聚合引发剂, 增加了分子的维数, 得到的分子在 810 nm 处的 $\delta_{\text{TPA}}$ 达 1117 GM。在共引发剂HABI存在下, 用 800 nm 的飞秒激光可引发丙烯酸酯类单体聚合, 其引发聚合的最小激光功率可以达到 1 mW, 具有较高的引发活性。

我们采用二维V型低对称性的分子结构设计, 在保证分子的双光子吸收截面的同时, 通过降低分子的荧光量子产率来提高自由基产生效率, 同时通过引入苄基稳定所产生的自由基从而提高局部自由基浓度来达到降低双光子聚合阈值的目的。首先设计合成了具有V型对称结构、以吡啶为核心的离子性双光子聚合引发剂, 对其光学特性的评价表明, 该类分子与具有非对称结构的衍生物相比, 双光子吸收截面增大 6~7 倍达到 1500 GM, 同时具有较低的荧光量子效率, 其双光子聚合阈值降低到 3 mW<sup>[40]</sup>。在此基础上, 通过进一步在吡啶 9-位引进苄基, 因苄胺基团增加了通过双光子所产生的自由基的稳定性, 提高了自由基的局部浓度, 使双光子聚合反应更容易发生, 所设计合成的双光子聚合引发剂的聚合阈值降低到了 0.8 mW<sup>[41]</sup>。同时我们还以性能优良的蒽类紫外光聚合引发剂为核心, 通过延长共轭链长度来增加其双光子吸收截面, 设计合成了具有V型对称结构的蒽类衍生物双光子聚合引发剂, 并对其双光子吸收及聚合特性进行了研究。研究结果表明, 此类引发剂即使在低浓度条件下也可以高效率地引发双光子聚合反应, 其双光子聚合阈值降低到 0.68 mW<sup>[42]</sup>。采用这种类型的光引发剂, 最高加工速度可以提高到 1000  $\mu\text{m/s}$ 。同时, 对其机理进行的初步研究结果表明, 采用具有高引发效率的双光子聚合引发剂可以实现双光子聚合的高加工分辨率, 实验中所获得

的最高加工分辨率达到了 80 nm, 实现了纳米尺度双光子加工分辨率。

### 1.2.2 阳离子聚合材料

与自由基光聚合不同的是, 双光子引发的阳离子聚合过程, 首先是通过光敏引发剂吸收双光子能量产生强的 Brønsted 酸, 这种酸进而引发环氧化物或乙烯基醚的聚合。常见的商品化双光子聚合用阳离子聚合树脂有 SU-8 和 SCR-701。与自由基引发剂不同的是, 阳离子聚合引发剂通常为离子盐, 如二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐是两类已商品化的双光子阳离子聚合引发剂。在阳离子引发剂研究方面主要有香豆素碘鎓盐<sup>[24]</sup>, 以及 Kuebler 等人<sup>[43]</sup>将双(二苯乙烯)苯核心引入硫鎓盐中合成的 BSB-S2, 其双光子吸收截面达 690 GM。

## 2 双光子聚合微结构制备技术

双光子光聚合可以用来实现任意复杂的三维结构制备。1997 年, 日本大阪大学 Kawata 教授<sup>[44]</sup>研究组首次将双光子聚合用到三维结构的制备上, 实现了三维螺旋结构。2001 年, 该小组利用高倍率大数值孔径物镜并配备先进的纳米定位仪器, 制造了一个红细胞大小(10 μm 长, 7 μm 高)的公牛像<sup>[45]</sup>——纳米牛, 成为激光三维微纳加工的标志性符号。同时, 制备出世界上最小的弹簧振子系统, 使飞秒激光双光子的微细加工真正步入了亚微米尺度功能器件的制造阶段。该研究在原理上首次采用飞秒激光直写技术突破了经典光学理论中的衍射极限的限制, 利用波长为 780 nm 的飞秒激光获得了 120 nm 的加工分辨率, 使利用飞秒脉冲激光的微加工技术进入了纳米尺度的新境界。

### 2.1 双光子聚合加工原理与过程

通过单光子过程与双光子过程引发光聚合进行微加工时, 激光与光敏材料的相互作用区域存在较大区别。如图 2 所示, 当入射光经透镜聚焦到材料表面或内部时, 由于单光子吸收过程中所使用的光子能量较高, 光子所到之处均可以进行单光子吸收过程, 其光与物质发生相互作用的最小区域受到光学衍射极限的限制。双光子过程中所使用光子的能量大大低于材料的吸收带隙, 而材料的双光子吸收效率正比于入射光强的平方, 属于光学非线性效应, 其发生双光子过程的作用区域不仅取决于材料的非线性

光学特性大小, 还取决于光与物质发生双光子过程的能量密度的高低, 即引发双光子聚合反应的激光阈值。在进行双光子聚合的过程中, 其光聚合反应并不在光束通过的所有区域发生, 而仅仅在达到一定阈值, 可以使引发剂产生双光子吸收引发聚合反应的区域进行。根据材料的非线性光学特性大小, 通过控制所使用的激光强度, 可以使达到双光子聚合阈值的范围大大小于通过透镜聚焦而得到的光斑直径, 所获得的双光子聚合区域可以远远小于光的衍射极限, 在原理上甚至可以达到单分子尺度。因此, 利用双光子过程以及诱导此过程发生时光与物质相互作用的阈值效应, 突破经典光学衍射极限的限制实现飞秒激光直写技术的纳米尺度加工是完全可行的。由于在进行双光子聚合时所采用的激光仅与材料产生双光子过程, 其仅仅发生在通过透镜聚焦后的光斑中心光强最大处附近的极小范围, 因此激光光束可以直达材料内部, 在材料内部特定位置引发光聚合反应。通过对激光焦点进行控制, 使其沿预先设计的轨迹进行扫描即可进行三维激光直写, 实现三维图形的微加工。

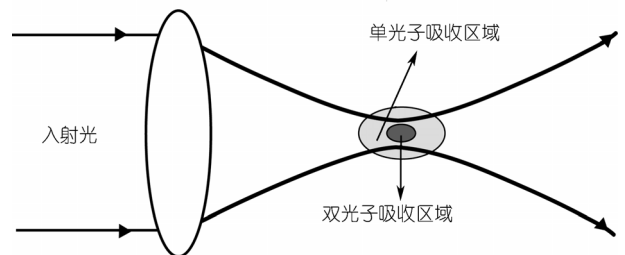


图 2 入射光经物镜聚焦后, 焦点附近处单光子与双光子作用区域示意图

我们建立的双光子聚合加工系统的基本结构如图 3 所示。利用飞秒激光本振级作为激发光源(波长 780 nm, 重复频率 80 MHz, 脉冲宽度 80 fs), 在光路中放置快门及衰减器可分别调节曝光时间及光强。光束经透镜组扩束后, 经由大数值孔径物镜聚焦到材料内部, 利用三维微移动系统(三维移动台或二维振镜与一维移动台组合)控制激光焦点在光刻胶材料中按照预先设计的三维轨迹进行扫描。实验装置中配备照明光源, 二向色镜及 CCD 用于加工过程的实时观察。在三维加工完成后, 将未聚合的液态光刻胶洗去, 即可获得固化的聚合物三维微结构。

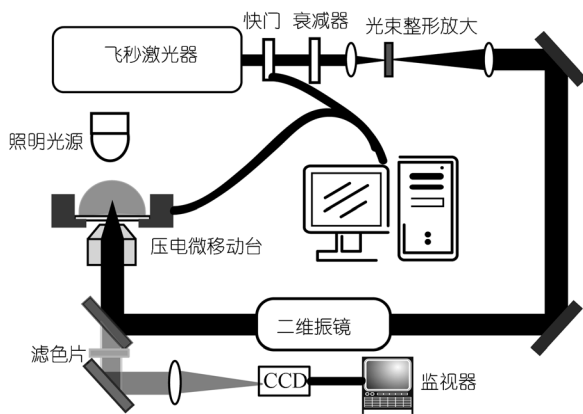


图3 双光子聚合加工系统光路图

### 2.2 双光子聚合微加工中的激光扫描方式

利用双光子聚合技术制备微结构时，控制激光焦点是通过扫描技术来实现的。同时，扫描技术也决定了微结构制备时的加工精度与速度。目前常用的扫描方式有两种：一种为点点扫描，另一种为线段扫描。以圆圈代表扫描途径，以上两种扫描方式分别用图4(a)和(b)来表示。利用三维移动台扫描时通常采用点点运动方式扫描，由于压电微移动台精度可达到1 nm，因此采用点点扫描方式可以获得纳米量级的加工精度，而控制不同方向扫描的点间距可用来提高加工速度<sup>[46]</sup>。但是，通常大位移的三维压电微移动台由于其惯性较大，响应时间慢，通常大于10 ms，而为了保持结构的光滑度，点点之间的距离必须设置得很小(如50 nm)，因此制备任意结构的时间较长，如图5(a)，10 μm长、7 μm高的纳米牛结构，制作时间为3 h。利用二维振镜与一维移动台组合通常采用段段扫描方式，由于二维振镜转动惯量很小，响应时间快，可小于0.5 ms，因此对于任意复杂结构，只要线段长度选择不至影响结构精度，利用段段扫描可快速实现微结构制备。我们采用段段扫描方式制作的二维实验室图标、金刚石光子晶体结构、三维千里马结构<sup>[47]</sup>分别如图5(b)~(d)所示，其平均扫描速度可

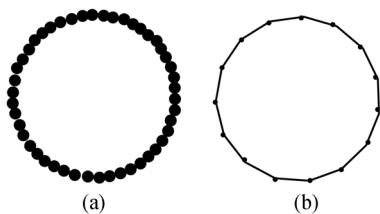


图4 两种不同的扫描方法<sup>[47]</sup>  
(a) 点点扫描方式; (b) 段段扫描方式

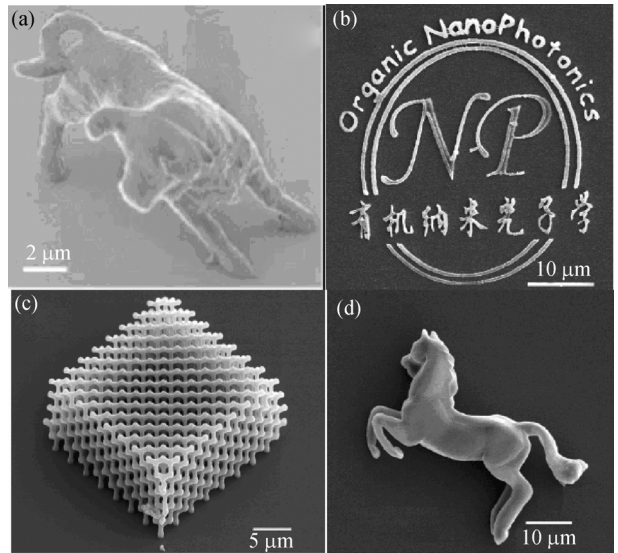


图5 双光子聚合方法制备的各种二维及三维微结构  
(a) 三维“纳米牛”结构<sup>[45]</sup>; (b) 二维图标<sup>[53]</sup>; (c) 金刚石光子晶体结构; (d) 三维千里马<sup>[47]</sup>

达到100 μm/s以上。

### 2.3 双光子聚合加工分辨率

通常双光子加工分辨率采用构成点或线的最小聚合体积分元(voxel)的线宽表示，它受光源波长、偏振特性、聚焦光斑大小、光强度、曝光时间、材料特性等因素的影响。Sun等人<sup>[48,49]</sup>使用“下沉扫描(ascending scan)”方法对激光微纳加工的反应体积分元进行了深入的理论和实验探讨，发现使用线偏振光得到的体积分元呈椭球型，并指出使用非偏振或圆偏振光可得到更高精度的微纳加工。同时，在树脂中引入自由基捕捉剂<sup>[50]</sup>在一定程度上可以抑制自由基扩散，从而限制自由基聚合区域，该方法将双光子聚合分辨率提高到了100 nm。通过对曝光量及分辨率的分析，我们发现，只要曝光量足够小，加工分辨率可以显著提高。利用普通商用光刻胶，我们在玻璃基板表面上实现了50 nm的线宽分辨率<sup>[47]</sup>，如图6(a)所示。由于聚合物附着在基板表面，所获得的上述结果直接反映了发生光聚合反应的区域大小。因此，通过飞秒脉冲与光敏材料的双光子过程，可以有效地将化学反应控制在纳米尺度。

同时，利用聚合物的收缩效应，在预先加工的长方体间利用激光进行高速扫描制备悬空的聚合物线条可以获得更高的加工分辨率<sup>[51]</sup>。我们与北京大学合作利用这种方法已经实现了15 nm线宽的悬空聚合物纳米线<sup>[52]</sup>，是目前飞秒激光双光子加工技术所

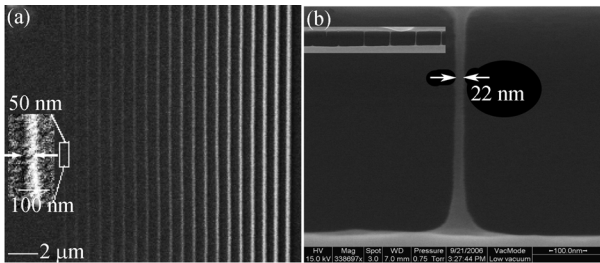


图 6 双光子加工分辨率

(a) 玻璃基板表面上制备出的线宽为 50 nm 的纳米线<sup>[47]</sup>, (b) 制备的线宽为 22 nm 的悬空线<sup>[52]</sup>

获得的最小聚合物特征尺寸。图 6(b)显示了利用这种方法所制备的 22 nm 悬空线。我们认为获得这一结果的主要原因在于,在高速扫描的情况下,由于双光子聚合所引发的聚合反应时间短,聚合反应虽然并未充分进行,但已经形成了较为松散的高分子交联网络结构,在利用溶剂除去未聚合单体与低聚物的过程中,上述高分子网络结构由于分子间力的相互作用产生收缩,最后导致所获得的高分子纳米线的特征尺寸小于真正发生双光子聚合反应的区域尺寸。利用这种技术并进一步通过材料的修饰,可以为制备各种功能性纳米器件提供一条重要途径。

#### 2.4 多焦点阵列加工技术

为了提高双光子聚合技术的加工效率,日本科学家采用重复频率为 1000 Hz 的飞秒激光放大级,并利用微透镜阵列<sup>[53,54]</sup>将一束激光分为数百束,使焦点呈阵列分布,实现了同时并行加工上百个微结构,图 7(a)和(b)为该方法制备的字母及螺旋结构,这种方法为大批量生产 MEMS 零部件提供了途径。但是,由于将激光分束后每束激光的能量大大降低,需要采用放大级激光器才能满足要求,其设备费用将大幅度增加,而且放大级的重复频率只有 1000 Hz,扫描速度较高时将导致所获结构光滑度下降。同时,虽然采用大扩束方式将激光能量分散,但是中心与边缘的结构能量差别仍然较大,所制备结构的一致性不够理想。而且由于结构之间的间距由透镜阵列中微透镜的间距决定,在微透镜分布较密的情况下其所能够制备的结构尺寸较小,只适合制备小尺寸的零部件,不能实现较大结构的并行加工。

将微米或亚微米尺度的各种零部件进行组装以实现微机械时,进行微纳尺度零部件的组装相当困难。为解决这个问题,我们提出了通过多光束组合与

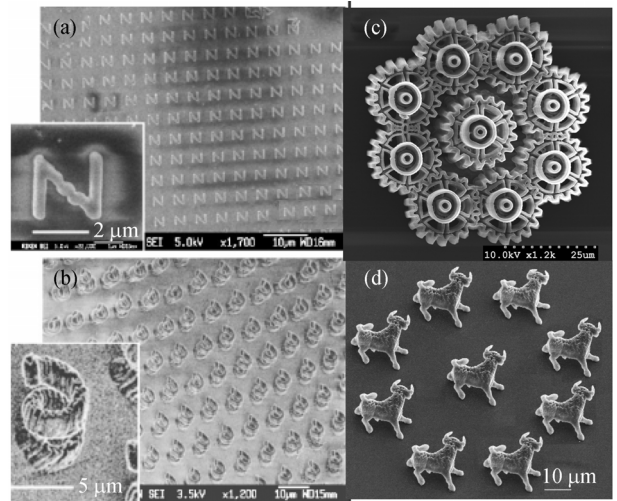


图 7 多焦点并行加工方法制备的三维结构

(a)和(b)为微透镜阵列方法制备的二维及三维微结构<sup>[53]</sup>, (c)和(d)为利用多光束组合方法制备的齿轮绞合结构<sup>[55]</sup>及纳米牛阵列结构

控制将零部件加工制备与组装一次完成的方法。通过衍射元件将一束激光分为 9 束,实现了可组合的多束光并行加工<sup>[55]</sup>,虽然焦点数量较单焦点加工只提高 9 倍,但是这种方法可用来实现由多个零部件组合的 MEMS 快速加工与装配。同时,通过简单的光路元件的适当配置可实现焦点数量和周期的任意调节,为解决 MEMS 的制备与组装问题提供了一条较为实用的途径。图 7(c)和(d)分别为这种方法制备的齿轮组和纳米牛阵列。此外,通过调节各焦点的能量,该方法还可用于快速评价材料的双光子聚合阈值与条件。

### 3 双光子聚合制备微器件

飞秒脉冲激光双光子聚合技术可以快速地制备任意复杂的三维结构,在制备复杂结构三维器件方面具有其他加工方法所难以比拟的优势。利用双光子聚合可以在三维光子晶体中随意制造缺陷结构,可用于制备基于三维光子晶体的各种微光子学器件,如光波导、滤波器、低损耗分束器等光通信无源器件及微激光器和放大器等微有源器件。孙洪波等人<sup>[56]</sup>首次报道了利用双光子聚合技术制备三维光子晶体结构并观察到明显的光子带隙效应。近年来,各种类型的光子晶体<sup>[57-59]</sup>不断出现,带隙位置也由中远红外波段发展到近红外波段。Haske 等人<sup>[60]</sup>利用多光子技术制备的木堆结构三维光子晶体,其 100 方向的带隙位于 717 nm 处。Cumpston 等人<sup>[23]</sup>在自行合成的

高效引发剂树脂材料中,制作了锥形的光波导结构.双光子聚合还被用来在其他方法制备的光子晶体结构中直写缺陷结构. Lee等人<sup>[61]</sup>在微小球自组装方法制备的蛋白石结构中掺杂含染料的树脂材料,首次利用多光子聚合方式在此结构中直写了字母结构,并利用激光扫描共聚焦显微镜观察到字母的荧光图像,他们指出该方法可用于制备低损耗的光波导器件. 另外,利用光子晶体本身的特性也可以实现特定功能的光子学器件. Serbin和Gu<sup>[62]</sup>用双光子微细加工方法在较低折射率材料中制作了具有面心立方结构的光子晶体,并观察到超棱镜现象,其分光能力比传统棱镜分光能力提高两个数量级(图 8(a)). Yokoyama等人<sup>[63]</sup>利用双光子微细加工技术制作出了微型激光谐振腔,其尺寸为  $200 \times 100 \mu\text{m}$ , 使用波长  $532 \text{ nm}$ 、脉宽  $8 \text{ ns}$  的激光激发谐振腔后,获得了波长为  $606.6 \text{ nm}$ 、单脉冲能量为  $0.05 \mu\text{J}$  的激光输出(图 8(b)),说明这种方法可用于制作无反射镜激光微谐振腔. 我们最近利用荧光素修饰的树状大分子掺杂的光聚合树脂作为发光材料,设计加工了由  $1 \mu\text{m}$  宽、 $4 \mu\text{m}$  高、 $100 \mu\text{m}$  长的长方体单元组成的间距为  $1 \mu\text{m}$  的二维阵列结构,并在其基本结构间制备了直径为  $120 \text{ nm}$  的高分子悬空线<sup>[64]</sup>,采用  $466 \text{ nm}$  的光源(钛宝石激光 OPA,  $1 \text{ kHz}$ )对上述结构进行激发时发现,无高分子悬空线结构时发射光强度仅随激发光强增加而增大,

当含有上述悬空线结构时,在激发单脉冲能量达到  $0.3 \mu\text{J}$  时出现明显的发射峰宽变窄等激射效应的基本特征. 上述结果表明,通过适当的材料与结构设计,可以利用双光子聚合技术制备出低阈值无反射镜的有源微器件,有望在微尺度有源光子集成中获得应用.

飞秒脉冲双光子聚合加工技术也已成功地应用于一些具有特定功能的微结构制作中. 第一个被称为“世界上最小的可工作聚合物微纳机械”是一个直径为  $300 \text{ nm}$  的微弹簧振子系统(图 9(a))<sup>[45]</sup>. 利用光镊推拉效应直接测得该弹簧的弹性系数为  $10^{-6} \text{ N/m}$ , 该工作为纳米力学的研究从理论预期阶段走向实证提供了一个新的方法. 匈牙利 Galajda 等人<sup>[65]</sup>利用双光子加工技术制备了相互啮合的传动齿轮组(图 9(b)),整个齿轮组通过飞秒激光双光子加工系统一次成型. 形状类似风车的主动齿轮在光镊的驱动下以  $10 \text{ r/s}$  的速度转动,并带动与之啮合的齿轮旋转. 该项工作显示了双光子成型技术结合光驱动技术在 MEMS 中的应用前景. Maruo 等人<sup>[66]</sup>通过飞秒激光双光子微加工技术制造了一个前端具有针状结构的三维“操纵器”(图 9(c)),该操纵器可在光镊的驱动下实现对轻小物体的夹持和搬运. 微操纵器的前端形状可以根据夹持对象的不同进行设计和加工,他们希望这种微器件可以在 MEMS 和生物医药的研究中得到应用. 最

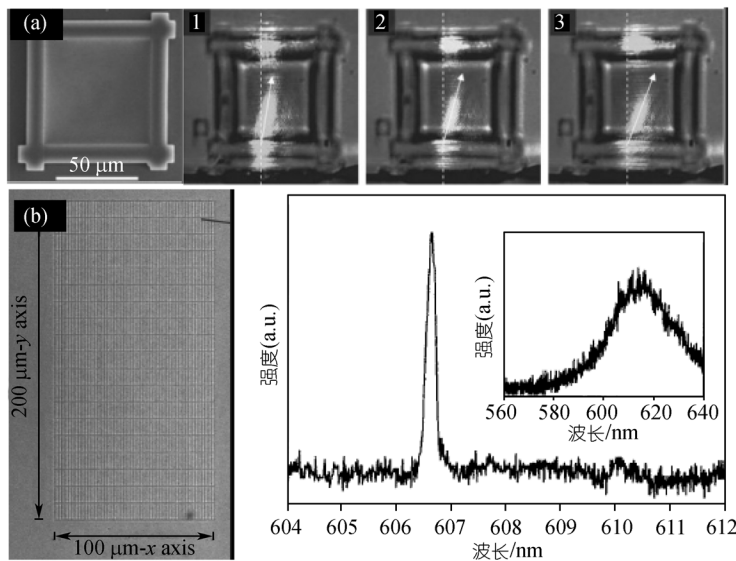


图 8 基于光子晶体的微器件

(a) “超棱镜”现象<sup>[62]</sup>; (b) 微激光器<sup>[63]</sup>

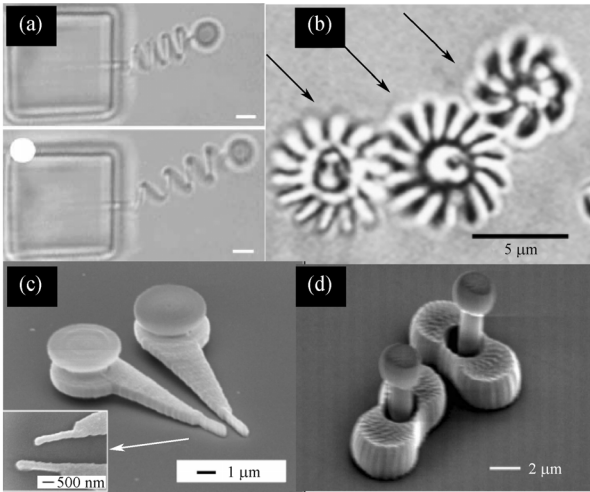


图9 功能性微结构

(a) 微弹簧振子<sup>[45]</sup>, (b) 相互啮合的传动齿轮组<sup>[65]</sup>; (c) 三维“操纵器”<sup>[66]</sup>, (d) 叶轮式微泵<sup>[67]</sup>

近他们又制造了一个叶轮式微泵<sup>[67]</sup>(图 9(d)), 微泵的两个转子的直径为  $9 \mu\text{m}$ , 通过时间分割的激光扫描技术, 两个转子能很好咬合并转动, 微流体中的示踪颗粒在微泵的作用下被运输, 其移动速度在  $0.2\sim 0.7 \mu\text{m/s}$  的范围内正比于微泵转子的旋转速度, 流体的运输流量小于  $1 \text{ pL/min}$ . 这种超低流量的运输过程, 对于设计制造可在生物医学领域应用的微纳流体器件具有重要的理论和实际意义.

## 4 功能材料三维结构的制备

### 4.1 高分子纳米复合材料

激光双光子微结构加工中所采用的光聚合树脂通常为高分子材料, 但是普通的高分子材料的折射率低, 导电性差, 限制了其作为功能性器件的应用前景. 因此人们致力于改善材料性能, 希望通过材料与微结构的设计获得一般高分子微结构所不具备的新功能与特性. Duan 等人<sup>[68]</sup>首次提出先制备可聚合金属络合物单体, 将其引入光聚合树脂, 利用激光制备微结构后在高分子微结构中原位合成纳米粒子的方法, 成功地克服了在高黏度光聚合树脂中难于分散纳米粒子所导致的纳米粒子掺杂难的问题, 有效地提高了材料的折射率. 他们制备的含有高分子-二氧化钛纳米复合材料的金刚石结构三维光子晶体(图 10(a)), 其带隙位置的光透过率由普通高分子树脂的 45% 降低至 20%, 显示出高分子纳米复合材料微结构的特异光学特性. 利用相同路线, 我们制备了高分子-

硫化镉纳米复合材料的三维木堆型光子晶体结构(图 10(b)), 并观察到由于纳米粒子生成高分子纳米复合材料后所产生的光子晶体带隙增强效应<sup>[69]</sup>.

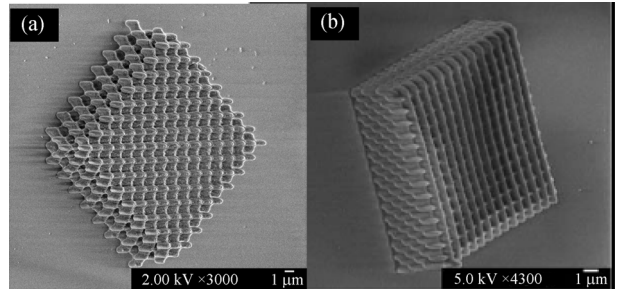


图 10 高分子纳米复合材料制备的光子晶体

(a) 高分子-二氧化钛纳米复合材料的三维金刚石结构光子晶体;  
(b) 高分子-硫化镉纳米复合材料的三维木堆型光子晶体结构<sup>[69]</sup>

### 4.2 金属材料

以金、银为代表的贵金属纳米粒子, 由于其表面等离子吸收效应可以对周围环境变化产生不同的光学响应, 可作为传感器在环境检测、疾病诊断等方面得到应用. 美国科学家利用飞秒激光在金属离子掺杂的凝胶透明介质中双光子吸收后所产生的激发态向贵金属离子进行电荷转移的过程, 使金属离子还原成为金属原子, 制备出了金属三维微米立体结构<sup>[70]</sup>(图 11(a)). 日本理化学研究所的研究小组将飞秒激光聚焦到  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 利用多光子过程直接还原出银金属颗粒<sup>[71,72]</sup>, 并利用这种方法制备了门形结构(图 11(b))、倾斜立圆柱、银碗(图 11(c))和其他三维结构, 这些结构由连续的银粒子组成, 具有较好的导电性. 该小组希望能够进一步减小制备出的金属结构的尺寸, 用来制备近红外及可见光波段的负折射材料. 大阪大学的研究小组利用激光干涉双光子还原掺杂在高分子中的金离子<sup>[73]</sup>, 获得了高分子材料中金纳米粒子呈周期性分布的高分子-金纳米粒子复合材料(图 11(d)), 并进一步利用金纳米粒子的表面等离子吸收效应将高分子加热分解, 制备出了由金纳米粒子组成的线宽数十纳米、周期数百纳米的二维阵列, 这种有序排列的金属纳米粒子图案可作为微纳电子学器件的组成部分. 以上结构都是由不连续的金属纳米粒子组成, 导电性仍然较差. 虽然飞秒激光双光子吸收所产生的光化学还原反应可直接用于制备含金属纳米粒子的微纳结构, 但是结构的分辨率及粗糙度还不理想, 为了保持结构的分辨率及精度等条件, 一些研究组在制备的各种结构上直



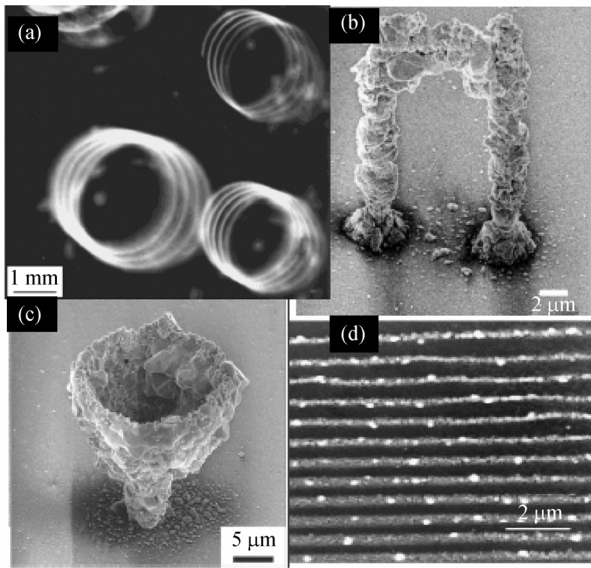


图 11 金属材料微结构

(a) 金属三维螺旋结构<sup>[70]</sup>; (b) 三维微米银门<sup>[71]</sup>; (c) 三维微米银漏斗<sup>[72]</sup>; (d) 金纳米粒子二维线阵列<sup>[74]</sup>

接蒸镀Ag, Au或Cu等金属来达到改善结构功能的目的<sup>[74~76]</sup>.

## 5 飞秒脉冲激光微纳加工存在的问题及发展方向

飞秒脉冲激光微纳加工技术是当今国际相关领域中一个极为引人注目的前沿研究方向, 具有十分诱人的应用前景. 然而飞秒激光微纳加工技术也是一种全新的材料加工与器件制备技术, 远未达到成熟的地步, 尚有许多课题需要研究. 根据目前国际上的研究结果以及我们课题组进行相关研究工作的体会, 我们认为今后的研究重点与发展方向应包含如下几个方面:

### 5.1 物理机制与加工方法的研究

迄今为止, 在飞秒激光微纳加工技术研究中所使用的加工方法仅限于激光烧蚀与多光子过程等少数几种方法. 而且, 对其物理机制尚未有十分明确的认识, 特别是对在纳米尺度下的光与物质相互作用机理的认识还有许多盲区, 需要针对不同加工对象物质的特征系统研究相关机理, 以丰富针对各种具有不同特性的物质的加工方法. 同时, 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, 以获得系统的研究成果, 通过深入的机理研究, 系统地建立飞秒脉冲激光

加工的理论与方法.

### 5.2 加工对象材料的扩展与性能研究

目前, 利用飞秒脉冲激光微纳加工技术进行材料加工时使用最多的是光聚合树脂类及玻璃等透明介质材料. 从MEMS、微光子学器件等功能性微尺度器件对材料要求的角度来看, 必须开发和寻求新的适合于飞秒激光加工的功能材料, 例如开发适合激光微纳加工的导电金属材料、功能性陶瓷材料等. 由于加工材料的复杂多样性, 人们可以根据不同应用目的选择不同的加工材料. 但不同材料与飞秒激光的相互作用机理会有所不同, 所以研究飞秒激光与材料的相互作用机理可以帮助我们基础理论上认识飞秒脉冲激光微纳加工的机理, 并开发新的可加工的功能材料. 同时, 尽管加工材料自身的, 如光学、电学、磁学以及机械特性等各类性能将在相关微器件及微机电系统中起重要作用, 目前对微尺度下的特性研究尚少, 仅有部分研究小组最近进行了包括力学性能<sup>[77]</sup>和光学性能<sup>[78]</sup>在内的研究工作. 如在微尺度下的微尺度弹簧的弹性系数与材料本身的弹性系数有较大变化, 以及发光材料中发光强度与尺度有关等. 要想使利用飞秒脉冲激光加工获得的微器件和微机电系统得到实际应用, 须加强材料在微尺度下的性能研究, 建立系统的材料和微结构与性能的关系.

### 5.3 飞秒激光微纳加工的应用

要使飞秒脉冲激光微纳加工技术获得实际应用, 需要根据其特点寻找相应的突破口, 展示其优越性与实用性. 与超大规模集成电路为代表的微电子技术相对应, 以三维集成光路为代表的集成光子学技术将成为未来光通讯技术的核心技术. 飞秒激光微纳加工技术的特征之一——真三维加工技术可望在三维集成光路的研究开发中发挥关键作用, 因此开展基于三维光子晶体的功能性光子学器件及其集成技术的研究是飞秒激光微纳加工技术的重要研究内容之一. 此外, 利用飞秒激光微纳加工技术开展在光电子产业中的应用技术研究开发也是十分迫切的工作, 如高密度海量三维光存储技术、低反射纳米结构制备技术、高密度布线技术等. 同时, 开展应用于生物医学领域的微纳结构与微机械及微器件的设计、制备与应用, 也是一个具有十分诱人应用前景的研究开发领域.

#### 5.4 微纳结构的大面积快速制备技术

要实现飞秒脉冲激光微纳加工技术的应用与实用化,发展微纳结构的大面积快速制备技术是关键。目前,利用飞秒激光微纳加工技术制备微纳结构及器件的尺度大多数限于微米量级,要实现与现有技术的结合,需要制备相对大尺寸的功能性结构与器件。同时,采用平行加工技术等快速制备技术实现器

件或部件的大规模制备,是飞秒激光微纳加工技术获得实际应用必不可少的条件。

总之,作为进行微纳加工新技术之一的飞秒脉冲激光微纳加工技术,尽管出现时间尚短却已经展示出其无穷的魅力,通过进一步深入的研究及开发工作必将焕发出更大的活力,在材料加工、先进制造及纳米技术与生物医学等高新技术领域获得实际应用。

致谢 感谢日本大阪大学河田聪教授和吉林大学孙洪波教授在本研究工作中给予的指导和帮助。

#### 参考文献

- 1 崔铮. 微纳米加工技术及其应用. 北京: 高等教育出版社, 2005. 11—250
- 2 Shoji S, Kawata S. Photofabrication of three-dimensional photonic crystals by multibeam laser interference into a photopolymerizable resin. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(19): 2668—2670[DOI]
- 3 Kondo T, Matsuo S, Juodkazis S, et al. Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(6): 725—727[DOI]
- 4 Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 2000, 404(6773): 53—56[DOI]
- 5 Shoji S, Sun H B, Kawata S. Photofabrication of wood-pile three-dimensional photonic crystals using four-beam laser interference. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(4): 608—610[DOI]
- 6 Shoji S, Zaccaria R P, Sun H B, et al. Multi-step multi-beam laser interference patterning of three-dimensional photonic lattices. *Opt Express*, 2006, 14(6): 2309—2316[DOI]
- 7 Sun H B, Nakamura A, Shoji S, et al. Three-dimensional nanonetwork assembled in a photopolymerized rod array. *Adv Mater*, 2003, 15(23): 2011—2014[DOI]
- 8 Fernandez A, Phillion D W. Effects of phase shifts on four-beam interference patterns. *Appl Opt*, 1998, 37(3): 473—478
- 9 Cai L Z, Yang X L, Wang Y R. All fourteen Bravais lattices can be formed by interference of four noncoplanar beams. *Opt Lett*, 2002, 27(11): 900—902[DOI]
- 10 Goepfert-Mayer M. Ueber elementarakte mit zwei quantensprungen. *Ann Physik*, 1931, 9(1): 273—294
- 11 Kaiser W, Garrett C G B. Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . *Phys Rev Lett*, 1961, 7: 229—231
- 12 Mukherjee A. Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(26): 3423—3425[DOI]
- 13 Watanabe M, Juodkazis S, Sun H B, et al. Two-photon readout of three-dimensional memory in silica. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(1): 13—15[DOI]
- 14 Yamasaki K, Juodkazis S, Watanabe M, et al. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 1000—1002[DOI]
- 15 Kirkpatrick S M, Baur J W, Clark C M, et al. Holographic recording using two-photon-induced photopolymerization. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 1999, 69(4): 461—464[DOI]
- 16 Strickler J H, Webb W W. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt Lett*, 1991, 16(22): 1780—1782
- 17 Sun H B, Tanaka T, Takada K, et al. Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(10): 1411—1413[DOI]
- 18 Diaspro A, Robello M. Two-photon excitation of fluorescence for three-dimensional optical imaging of biological structures. *J Photochem Photobiol B-Biol*, 2000, 55(1): 1—8[DOI]
- 19 Kuebler S M, Rumi M, Watanabe T, et al. Optimizing two-photon initiators and exposure conditions for three-dimensional lithographic microfabrication. *J Photopolym Sci Tech*, 2001, 14: 657—668
- 20 Sun H B, Kawata S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems. *J Lightw Tech*, 2003, 21(3): 624—633[DOI]
- 21 Wu S H, Serbin J, Gu M. Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2006, 181(1): 1—11[DOI]

- 22 Lee K S, Yang D Y, Park S H, et al. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications. *Polym Adv Tech*, 2006, 17(2): 72—82[DOI]
- 23 Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 1999, 398(6722): 51—54[DOI]
- 24 LaFratta C N, Fourkas J T, Baldacchini T, et al. Multiphoton Fabrication. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6238—6258[DOI]
- 25 Boyd R W. *Nonlinear Optics*. Boston: Academic Press, 1992. 16
- 26 Schafer K J, Hales J M, Balu M, et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2004, 162(2-3): 497—502[DOI]
- 27 Belfield K D, Ren X B, Van Stryland E W, et al. Near-IR two-photon photoinitiated polymerization using a fluorone/amine initiating system. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(6): 1217—1218[DOI]
- 28 Li C D, Luo L, Wang S F, et al. Two-photon microstructure-polymerization initiated by a coumarin derivative/iodonium salt system. *Chem Phys Lett*, 2001, 340(5-6): 444—448[DOI]
- 29 Campagnola P J, Delguidice D M, Epling G A, et al. 3-dimensional submicron polymerization of acrylamide by multiphoton excitation of xanthene dyes. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1511—1513[DOI]
- 30 Reinhardt B A, Brott L L, Clarson S J, et al. Highly active two-photon dyes: Design, synthesis, and characterization toward application. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1863—1874[DOI]
- 31 Ren Y, Yu X Q, Zhang D J, et al. Synthesis, structure and properties of a new two-photon photopolymerization initiator. *J Mater Chem*, 2002, 12(12): 3431—3437[DOI]
- 32 Yan Y X, Tao X T, Sun Y H, et al. Synthesis, nonlinear optical properties and the possible mechanism of photopolymerization of two new two-photon absorption chromophores. *J Solid State Chem*, 2004, 177(9): 3007—3013[DOI]
- 33 Yan Y X, Tao X T, Sun Y H, et al. Synthesis, structures, and properties of two new two-photon photopolymerization initiators. *Bull Chem Soc Jpn*, 2005, 78(2): 300—306[DOI]
- 34 Tian Y P, Zhang M L, Yu X Q, et al. Two novel two-photon polymerization initiators with extensive application prospects. *Chem Phys Lett*, 2004, 388(4-6): 325—329[DOI]
- 35 Zhou H P, Li D M, Zhang J Z, et al. Crystal structures, optical properties and theoretical calculation of novel two-photon polymerization initiators. *Chem Phys*, 2006, 322(3): 459—470[DOI]
- 36 Lu Y M, Hasegawa F, Goto T, et al. Highly sensitive two-photon chromophores applied to three-dimensional lithographic microfabrication: design, synthesis and characterization towards two-photon absorption cross section. *J Mater Chem*, 2004, 14(1): 75—80[DOI]
- 37 Martineau C, Anemian R, Andraud C, et al. Efficient initiators for two-photon induced polymerization in the visible range. *Chem Phys Lett*, 2002, 362(3-4): 291—295[DOI]
- 38 Martineau C, Lemerrier G, Andraud C, et al. New initiator for two-photon absorption induced polymerization with a microlaser at 1.06  $\mu\text{m}$ . *Synth Met*, 2003, 138(1-2): 353—356[DOI]
- 39 Zhao Y X, Li X, Wu F P, et al. Novel multi-branched two-photon polymerization initiators of ketocoumarin derivatives. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2006, 177(1): 12—16[DOI]
- 40 Gu J, Yulan W, Chen W Q, et al. Carbazole-based 1D and 2D hemicyanines: synthesis, two-photon absorption properties and application for two-photon photopolymerization 3D lithography. *New J Chem*, 2007, 31(1): 63—68[DOI]
- 41 Xing J F, Chen W Q, Gu J, et al. Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator: combination of radical stabilization and large two-photon cross-section achieved by N-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl)carbazole derivatives. *J Mater Chem*, 2007, 17(14): 1433—1438[DOI]
- 42 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. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(13): 131106[DOI]
- 43 Kuebler S M, Braun K L, Zhou W H, et al. Design and application of high-sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2003, 158(2-3): 163—170[DOI]
- 44 Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Opt Lett*, 1997, 22: 132—134
- 45 Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices—Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. *Nature*, 2001, 412(6848): 697—698[DOI]
- 46 Liao C Y, Bouriauand M, Baldeck P L, et al. Two-dimensional slicing method to speed up the fabrication of micro-objects based on two-photon polymerization. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 033108[DOI]
- 47 董贤子, 段宣明. 双光子三维微结构快速制备技术. *光学精密工程*, 2007, 15(4): 441—446
- 48 Sun H B, Tanaka T, Kawata S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(20): 3673—3675[DOI]
- 49 Tanaka T, Sun H B, Kawata S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(2): 312—314[DOI]

- 50 Takada K, Sun H B, Kawata S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(7): 71122 [\[DOI\]](#)
- 51 Juodkazis S, Mizeikis V, Seet K K, et al. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist. *Nanotechnology*, 2005, 16(6): 846—849 [\[DOI\]](#)
- 52 Tan D F, Li Y, Qi F J, et al. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(7): 71106 [\[DOI\]](#)
- 53 Kato J, Takeyasu N, Adachi Y, et al. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(4): 44102 [\[DOI\]](#)
- 54 Matsuo S, Juodkazis S, Misawa H. Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 2005, 80(4): 683—685 [\[DOI\]](#)
- 55 Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(12): 124103 [\[DOI\]](#)
- 56 Sun H B, Matsuo S, Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(6): 786—788 [\[DOI\]](#)
- 57 Kaneko K, Sun H B, Duan X M, et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(11): 2091—2093 [\[DOI\]](#)
- 58 Guo R, Li Z Y, Jiang Z W, et al. Log-pile photonic crystal fabricated by two-photon photopolymerization. *J Optics A-Pure Appl Optics*, 2005, 7(8): 396—399 [\[DOI\]](#)
- 59 Seet K K, Mizeikis V, Juodkazis S, et al. Three-dimensional horizontal circular spiral photonic crystals with stop gaps below 1  $\mu\text{m}$ . *Appl Phys Lett*, 2006, 88(22): 21101 [\[DOI\]](#)
- 60 Haske W, Chen V W, Hales J M, et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. *Opt Express*, 2007, 15(6): 3426—3436 [\[DOI\]](#)
- 61 Lee W M, Pruzinsky S A, Braun P V. Multi-photon polymerization of waveguide structures within three-dimensional photonic crystals. *Adv Mater*, 2002, 14(4): 271—274 [\[DOI\]](#)
- 62 Serbin J, Gu M. Experimental evidence for superprism effects in three-dimensional polymer photonic crystals. *Adv Mater*, 2006, 18(2): 224—228 [\[DOI\]](#)
- 63 Yokoyama S, Nakahama T, Miki H, et al. Two-photon-induced polymerization in a laser gain medium for optical microstructure. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(19): 3221—3223 [\[DOI\]](#)
- 64 Li C F, Dong X Z, Jin F, et al. Polymeric distributed-feedback resonator with sub-micrometer fibers fabricated by two-photon induced photopolymerization. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 2007, 89(1): 145—148 [\[DOI\]](#)
- 65 Galajda P, Ormos P. Complex micromachines produced and driven by light. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(2): 249—251 [\[DOI\]](#)
- 66 Maruo S, Ikuta K, Korogi H. Submicron manipulation tools driven by light in a liquid. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(1): 133—135 [\[DOI\]](#)
- 67 Maruo S, Inoue H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(14): 44101 [\[DOI\]](#)
- 68 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. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 518—521 [\[DOI\]](#)
- 69 Sun Z B, Dong X Z, Nakanishi S, et al. Log-pile photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and in situ synthesis. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 2007, 86(4): 427—431 [\[DOI\]](#)
- 70 Wu P W, Cheng W, Martini I B, et al. Two-photon photographic production of three-dimensional metallic structures within a dielectric matrix. *Adv Mater*, 2000, 12(19): 1438—1441 [\[DOI\]](#)
- 71 Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(8): 81107 [\[DOI\]](#)
- 72 Ishikawa A, Tanaka T, Kawata S. Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(11): 13102 [\[DOI\]](#)
- 73 Kaneko K, Sun H B, Duan X M, et al. Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(7): 1426—1428 [\[DOI\]](#)
- 74 Formanek F, Takeyasu N, Tanaka T, et al. Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro/nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(8): 83110 [\[DOI\]](#)
- 75 Farrer R A, LaFratta C N, Li L J, et al. Selective functionalization of 3-D polymer microstructures. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(6): 1796—1797 [\[DOI\]](#)
- 76 Chen Y S, Tal A, Torrance D B, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional silver-coated polymeric microstructures. *Adv Mater*, 2006, 16(13): 1739—1744 [\[DOI\]](#)
- 77 Nakanishi S, Shoji S, Kawata S, et al. Giant elasticity of photopolymer nanowires. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(6): 063112 [\[DOI\]](#)
- 78 Sun Z B, Dong X Z, Chen W Q, et al. Multicolor polymer nanocomposites in situ synthesis and three-dimensional microstructures fabrication. *Adv Mater*, 2007, doi: 10.1002/adma.200702035