

利用双光子聚合在非透明基底上制备微结构

胡绪瑞, 陈 达, 王 刚, 陶卫东*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:在不改变双光子聚合微加工设备结构的基础上, 介绍了利用环绕字母数字螺旋塔, 在以铜片和硅片为代表的2种非透明基底上进行光刻, 根据所光刻的图案, 分别得出在铜片和硅片上的有效光刻距离区间以及最佳光刻距离, 总结出成熟的非透明基底上光刻微结构的方法, 分别在2种不透明基底上光刻二维和三维立体图案, 清晰的图案说明在非透明基底上光刻方法有效可行. 研究结果可为诸多双光子聚合设备在非透明基底上光刻提供参考, 并有助于双光子聚合在光学微器件、微机电系统、生物组织工程等领域发挥更大的作用.

关键词:飞秒激光; 双光子聚合; 非透明基底; 光刻; 微结构

中图分类号: O437

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 05-0085-06

飞秒激光双光子吸收是典型的非线性光学现象. 当光与物质相互作用时如果光足够强, 物质分子可以同时从光场中吸收2个光子, 这种现象称为双光子吸收^[1-3]. 飞秒激光双光子聚合微加工是将激光焦点聚焦到光敏材料的内部, 利用飞秒激光脉冲诱导光聚合形成图案, 通过控制飞秒激光焦点的移动实现微结构的三维立体加工^[4].

现有的飞秒激光双光子聚合平台往往只能在透明基底上光刻微结构^[5], 飞秒双光子聚合微加工技术所用激光多是红色或近红外光, 飞秒激光本身不能作为照明光源, 平台多用红色光源作为照明光从背面提供照明^[6]. 如果在非透明基底上光刻就不能实时看到光刻的像, 然而, 许多用于制备光电器件的基底材料多是非透明的, 比如集成电路、芯片等的生产一般是在非透明的硅片基底上进行; 又如石墨烯材料, 其生长在非透明的铜等金属基底上^[7]. 因此, 利用飞秒激光双光子聚合微加工技术在非透明基底上制备微结构显得尤为重要.

本研究设计了环绕字母数字(每个字母数字表不同的高度)螺旋塔在不同高度上尝试光刻, 光刻后清洗多余的光刻胶查看留下的字母数字, 得到

有效的光刻距离区间, 多次实验得到最佳光刻距离区间. 利用得到的最佳光刻区间光刻无需进行合适焦点位置的寻找, 焦点从基始平面直接移动到最佳光刻距离区间内进行光刻, 所刻图案既精细完美, 又能与不透明基底有效地结合而不被清洗液破坏.

本文解决了一般双光子聚合平台不容易在非透明基底上制备微结构的问题. 选取铜片和硅片2种代表性的非透明基底, 总结分析了这2种基底上光刻图案的差异, 整理出一套简单有效的双光子聚合在非透明基底上制备微结构的方法.

1 飞秒激光双光子聚合原理

双光子聚合实验装置结构如图1所示. 图1中HWP为二分之一玻片, GLP为格兰激光棱镜, M为反射镜, P为棱镜, AC为自动开关, S为快门, L为透镜, SF为空间滤波器, DM为分色镜, F为滤波器.

在普通光敏聚合反应中, 当引发剂或光敏材料获取1个光子, 可产生自由基等活性基团, 从而引起单体聚合^[8-13], 双光子聚合与普通光聚合的机理相同, 不同处在于发生双光子聚合时物质同时

收稿日期: 2018-12-16.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11704204, 61604084); 浙江省新苗人才计划(2018R405065).

第一作者: 胡绪瑞(1993-), 男, 山东潍坊人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 二维材料的制备与应用. E-mail: shandianlight@yahoo.com

*通信作者: 陶卫东(1969-), 男, 浙江宁波人, 博士/教授, 主要研究方向: 飞秒激光微加工等. E-mail: taoweidong@nbu.edu.cn

吸收 2 个波长相同或不同的光子^[14], 如图 2 所示. 光敏引发剂只有在光强最大的焦点处才能产生双光子吸收引发聚合^[15], 是空间上一点的聚合^[16]. 当激光焦点在光刻胶内移动时, 沿焦点的踪迹产生聚合作用, 从而可以用飞秒激光在光刻胶内直接构建由计算机设计的几何三维结构^[17].

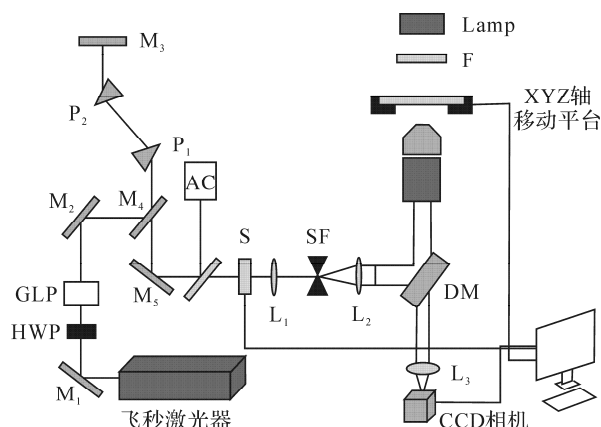


图1 双光子聚合实验装置结构

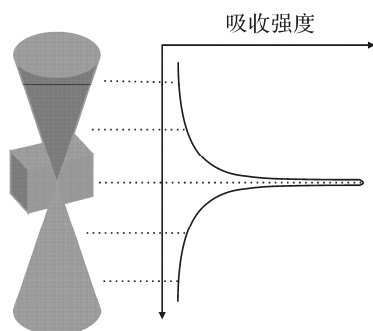
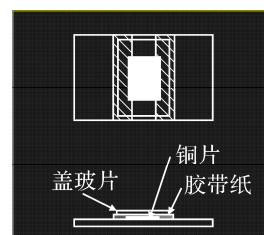


图2 双光子聚合焦点能量分布

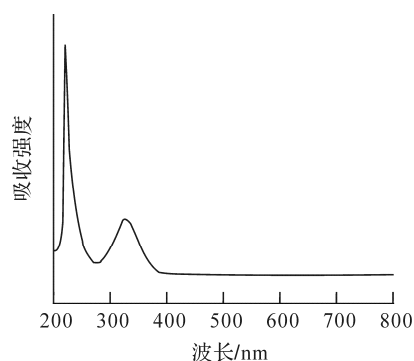
2 实验

实验使用的飞秒激光微加工系统主要包括 2 个部分: (1)飞秒激光器系统; (2)三维加工平台. 实验所用的飞秒激光器为美国相干公司的 mira-900 飞秒激光器, 输出波长为 700~1 000 nm, 输出激光频率为 76 MHz. 三维移动平台是由 Newport 公司提供的 uFAB 微纳加工平台. 实验用 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮作为紫外光引发剂, 而季戊四醇三丙烯酸酯是一种液态的不饱和酯类, 且经诱导可聚合成固态化合物. 将 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮和季戊四醇三丙烯酸酯按一定比例混合均匀, 制备用于实验的负性光刻胶, 并将其制成光刻底板(图 3(a)).

实验所用的飞秒激光波长为 780 nm, 在发生双光子吸收时, 光刻胶会同时吸收 2 个波长为 780 nm 的光子, 相当于吸收了 1 个波长为 390 nm 的光子. 从图 3(b)光刻胶的吸收谱可知, 390 nm 处于光刻胶吸收曲线的边缘, 当焦点中心处的光强达到双光子吸收的阈值时, 光刻胶会发生双光子聚合反应^[18].



(a) 光刻底板示意图



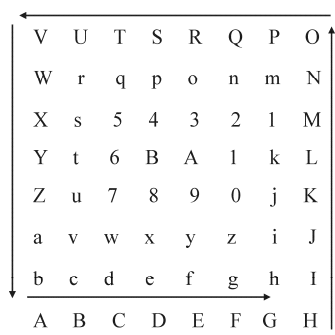
(b) 光刻胶吸收光谱

图3 双光子聚合实验示意图

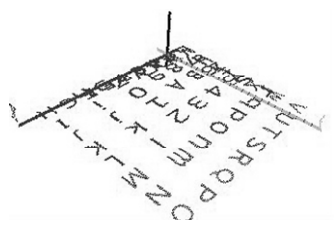
2.1 实验原理

由于双光子聚合光刻所用激光多是红色或近红外光, 即使其他照明光也是红色光源, 在非透明基底上无法起到照明作用, 因此使用该技术制备微结构往往是在透明基底上进行, 以便照明光通过. 为了解决在非透明基底上光刻, 设计了环绕字母数字螺旋塔. 为方便排序辨认, 设计了由外向内环绕排列, 并且用逐步升高字母和数字进行标识, 故称其为环绕字母数字螺旋塔. 本文中该螺旋塔由大小为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 的字母或数字组成, 每个字母或数字间隔 $10\ \mu\text{m}$, 共计 64 个字母或数字, 其排列先后顺序为: A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W、X、Y、Z、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、x、y、z、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、A、B. 螺旋塔是三维锥形结构, 其中排在后面的字母或数字在竖直

方向上比排列在前面的字母或数字高 $1\text{ }\mu\text{m}$, 如图4所示.



(a) 字母数字环绕顺序



(b) 立体螺旋塔

图4 环绕字母数字螺旋塔

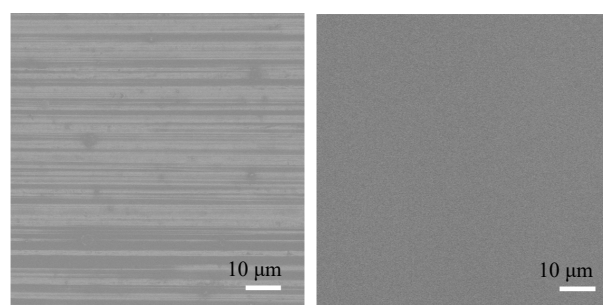
在非透明基底光刻时平台显示器上无法观察是否刻出图案, 即有效的光刻区间未知. 每一个字母或数字上升 $1\text{ }\mu\text{m}$ 是为了在不同高度上尝试刻写, 从基始平面开始刻写, 每刻完前一个字母或数字后双光子汇聚焦点上升 $1\text{ }\mu\text{m}$, 然后开始光刻下一个字母或数字, 飞秒激光双光子汇聚焦点逐渐抬高, 共计抬高 $64\text{ }\mu\text{m}$. 光刻胶只有在焦点处才能发生双光子聚合并固化, 利用无水乙醇将未固化的光刻胶去除, 同时双光子汇聚焦点不在基底表面合适高度上光刻的字母或数字由于与基底没有有效结合, 在无水乙醇清洗时也会被破坏或去除, 此为无效的光刻图案, 清洗后剩余清晰字母或数字图案为有效光刻图案. 计算剩余有效光刻图案距离基始平面的距离, 得出有效光刻区间. 经过多次实验可以探究出在非透明基底上光刻的最佳光刻距离区间, 进而总结出在非透明基底上光刻的常规方法, 即首先找到标定的基始平面, 然后将双光子汇聚焦点移动到最佳有效光刻区间, 调入图案在非透明基底上进行有效光刻.

2.2 实验步骤

制作光刻底板, 载玻片中央放置 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 大小的非透明基底, 黏附胶带纸, 使胶带纸覆

盖基底边缘的部分区域, 这样既固定了基底, 同时又预留了光刻微结构的空间.

在非透明基底中央滴一滴光刻胶, 缓慢附上盖玻片, 使光刻胶均分散在非透明基底和盖玻片之间, 光刻底板制作完成. 打开飞秒激光器和微加工平台, 将飞秒激光器锁模后导入微加工平台中, 通过 uFAB 软件将功率设定为 3%, 即实际功率稳定在 $550\text{ }\mu\text{W}$, 激光扫描速度设定为 $100\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 将制作好的光刻底板横向固定于微加工平台的三维移动平台上. 进行调焦, 使视野中出现清晰的基底表面图像, 对于表面有光泽的铜片首先将光刻平台的照明光点调至铜片基底表面, 即在视窗中看到铜片基底清晰的像, 铜片表面形貌如图 5(a)所示. 以此时双光子汇聚焦点所在平面为基始平面, 对样品表面进行 3 点对焦, 将 uFAB 微加工工作台的位置设定为 $x=0, y=0, z=0$, 利用设计的环绕字母数字螺旋塔逐个进行光刻. 然而对于表面无光泽的硅片, 无论怎样对焦在光刻平台的显示器中始终无法得到硅片表面清晰的像. 对此, 首先寻找硅片清晰的边缘图像, 利用平台底部发射到硅片边缘的照明光进一步调焦, 直到能观察到硅片清晰的边沿, 即照明光焦点落在硅片基底表面, 然后将双光子汇聚焦点水平移动到硅片内部, 硅片表面形貌如图 5(b)所示. 以此时双光子汇聚焦点所在平面为基始平面, 调出预先设计好的图案, 开始刻写.



(a) 铜片基始平面

(b) 硅片基始平面

图5 铜片与硅片上的基始平面 SEM 图

刻写完成后, 将光刻底板放入无水乙醇中浸泡 10 min , 然后将盖玻片缓缓推开, 缓慢倾斜光刻底板, 将多余的光刻胶清洗干净. 将光刻底板放到显微镜下观察, 观察到某一段的字母或数字呈现清晰的像, 记录该段高度作为飞秒激光双光子汇聚焦点能够在非透明基底的有效光刻范围.

之一. 图 8(b)是在硅片表面光刻的立体棱锥, 立体图案清晰可见. 图 8(c)和(d)分别是在铜片和硅片上光刻的二维网格, 线条清晰可见, 说明该方法是可行的. 对比硅片与铜片上的二维方格可发现, 硅片上的图案更为清晰圆润, 铜片上的图案则相对粗糙. 其原因主要是铜片表面粗糙引起激光焦点处不均匀的反射光, 在焦点附近不均匀的焦点反射光使得光刻胶固化, 致使二维方格变粗糙.

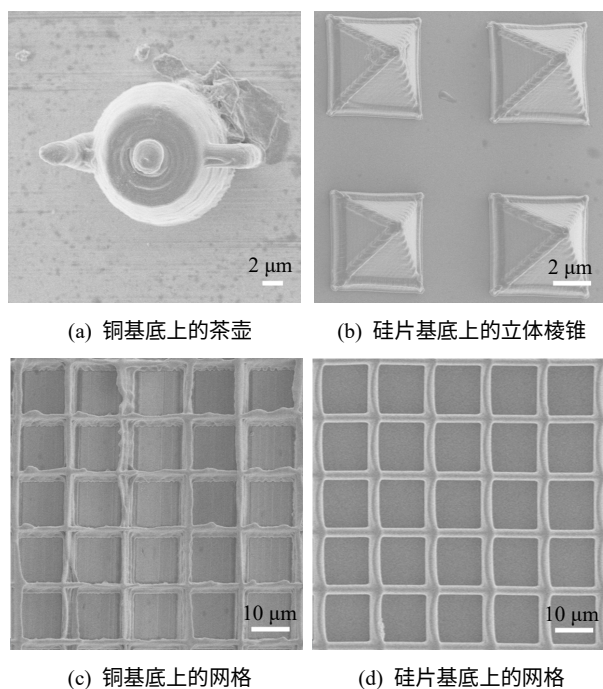


图 8 光刻的二维和三维图像

4 结论

利用双光子聚合在非透明基底上制备微结构, 实验结果表明, 该方法有效可行.

对于铜片双光子汇聚焦点从基始平面向上移动 22~24 μm 为最佳有效光刻区间, 对于硅片双光子汇聚焦点从基始平面向上移动 21~23 μm 为最佳有效光刻区间. 不同型号的同类双光子聚合平台亦或其他非透明基底, 其有效光刻距离会有差异, 但利用环绕字母数字螺旋塔进行光刻, 经多次实验都可得到最佳光刻区间.

参考文献:

- [1] Sun Y L, Dong W F, Niu L G, et al. Protein-based soft micro-optics fabricated by femtosecond laser direct writing[EB/OL]. [2018-10-12]. <https://www.nature.com/articles/lsa201410.pdf>.
- [2] Tian Z N, Yao W G, Xu J J, et al. Focal varying microlens array[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(18):4222-4225.
- [3] Li Q K, Yu Y H, Wang L, et al. Sapphire-based Fresnel zone plate fabricated by femtosecond laser direct writing and wet etching[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(12):1290-1293.
- [4] Xing J F, Zheng M L, Duan X M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: An advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15):5031-5039.
- [5] Zheng X, Cheng K, Zhou X, et al. An adaptive direct slicing method based on tilted voxel of two-photon polymerization[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96(1):1-10.
- [6] Ci L, Song L, Jin C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(5):430-435.
- [7] Wang W, Liu Y, Liu Y, et al. Direct laser writing of superhydrophobic PDMS elastomers for controllable manipulation via marangoni effect[EB/OL]. [2018-10-12]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201702946>.
- [8] Scarpa E, Lemma E D, Fiammengio R, et al. Micro-fabrication of pH-responsive 3D hydrogel structures via two-photon polymerization of high-molecular-weight poly (ethylene glycol) diacrylates[J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2019, 279:418-426.
- [9] 胡雪芳, 何如双, 陶卫东, 等. 含荧光材料微三维阵列的制备及特性研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(6):316-321.
- [10] Ricci D, Nava M M, Zandrini T, et al. Scaling-up techniques for the nanofabrication of cell culture substrates via two-photon polymerization for industrial-scale expansion of stem cells[EB/OL]. [2018-10-12]. <https://www.mdpi.com/1996-1944/10/1/66>.
- [11] Gou X, Zheng M, Zhao Y, et al. Mechanical property of PEG hydrogel and the 3D red blood cell microstructures fabricated by two-photon polymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416:273-280.
- [12] Zabidi A Z, Li S, Felfel R M, et al. Computational mechanical characterization of geometrically transformed Schwarz P lattice tissue scaffolds fabricated via two photon polymerization (2PP)[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25:399-411.
- [13] Xu C, Zipfel W, Shear J B, et al. Multiphoton fluorescence excitation: New spectral windows for

- biological nonlinear microscopy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996, 93(20):10763-10768.
- [14] Koroleva A, Deiwick A, Nguyen A, et al. Osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in 3D Zr-Si organic-inorganic scaffolds produced by two-photon polymerization technique[EB/OL]. [2018-10-12]. <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0118164>.
- [15] Van H J, Gruber P, Markovic M, et al. Cross-linkable gelatins with superior mechanical properties through carboxylic acid modification: Increasing the two-photon polymerization potential[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(10):3260-3272.
- [16] Vizsnyiczai G, Kelemen L, Ormos P. Holographic multi-focus 3D two-photon polymerization with real-time calculated holograms[J]. Optics Express, 2014, 22(20): 24217-24223.
- [17] Chu W, Tan Y, Wang P, et al. Centimeter-height 3D printing with femtosecond laser two-photon polymerization[EB/OL]. [2018-10-12]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admt.201700396>.
- [18] Lu S, Sui L, Liu J, et al. Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence [EB/OL]. [2018-10-12]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201603443>.

Fabrication of microstructures on non-transparent substrates by two-photon polymerization

HU Xurui, CHEN Da, WANG Gang, TAO Weidong*

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The technology of femtosecond laser two-photon polymerization micromachining plays an important role in the micro-nano-processing-related fields. However, in many cases, the equipment for femtosecond laser two-photon polymerization processing cannot prepare microstructures on non-transparent substrates due to the problems rising from optical path. Based on the structure of the non-changing two-photon polymerization micromachining equipment, the authors introduce the use of a surrounding alphanumeric spiral tower for lithography on two non-transparent substrates represented by copper and silicon wafers. By observing the lithographic pattern, the effective lithographic distance interval and the optimal lithography distance on the copper and silicon wafers are respectively obtained. The two-dimensional and three-dimensional patterns are lithographically etched on two non-transparent substrates respectively. The clearly obtained pattern indicates that the lithography method is effective and feasible for the non-transparent substrate. In this research, supported by the results, the methods are summarized for lithography of two-photon polymerization equipment on non-transparent substrates, which facilitates two-photon polymerization in optical micro-devices, MEMS, and biological tissue engineering.

Key words: femtosecond laser; two-photon polymerization; non-transparent substrate; photolithography; micro-structure

(责任编辑 史小丽)