

飞秒激光精密微纳加工的研究进展*

朱江峰 魏志义[†]

(中国科学院物理研究所 中国科学院光物理重点实验室 北京 100080)

摘要 飞秒激光由于其超快时间特性和超高峰值功率特性在精密微纳加工领域引起了人们广泛的重视. 在与物质的相互作用中它能快速、准确地将能量作用在特定的区域内, 从而可以获得极高的分辨率和加工精度. 文章综述了飞秒激光精密微纳加工的最新研究进展, 分别就飞秒激光烧蚀微加工和飞秒激光双光子聚合产生三维微纳结构进行了介绍, 阐述了各自的物理机制. 最后对飞秒激光微纳加工的研究前景做了初步探讨.

关键词 飞秒激光, 微纳加工, 烧蚀, 双光子聚合

Femtosecond laser micro-nano fabrication

ZHU Jiang-Feng WEI Zhi-Yi[†]

(Key Laboratory of Optical Physics Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Great interest is focused on femtosecond laser micro-nano fabrication due to the ultra-short time scale and ultra-high peak power density characteristics of the femtosecond lasers. Very high resolution and accuracy can be achieved when working with rigid materials and liquid resin. In this paper We introduce the progress of femtosecond laser precise micro-nano fabrication. Two different fabrication mechanisms are described including laser ablation and two photopolymerization. Finally, the prospect of femtosecond laser fabrication is discussed.

Keywords femtosecond laser, micro-nano fabrication, ablation, two photopolymerization

1 引言

精密微加工(特别是纳米尺度上的加工)研究是现代科学技术的重要内容,许多前沿科学的进步和高新技术的突破来源于微结构加工精度的提高. 一个最明显的例子就是微电子学技术的发展,更高的运算速度和更强大的功能要求大规模集成电路向更微型化的方向发展. 另外,微结构在基础科学研究中也占有举足轻重的地位,例如纳米科技等. 过去微加工研究主要集中在微电子学器件方面,今天在其他领域的研究和应用正迅速发展,它包括化学和生物研究领域的全微分析系统^[1]、微型反应器^[2]、微机电系统(MEMS)^[3]、微型光学器件^[4]等.

由于不同领域对微加工工艺的要求不同,以及不同的材料有不同的加工技术,各种微加工技术应

运而生. 在微米尺度范围内,已经有许多成熟的微加工技术,其中占据最主要地位的就是光刻技术(photolithography)^[5]. 此外还有其他的技术,例如模压加工(embossing or imprinting)^[6]、注射成型(injection molding)^[7]、电气化学微加工(EMM)^[8]和超声波加工(ultrasonic machining)^[9]等. 上述各种微加工技术已经在工业技术等领域得到了广泛的应用,所以我们称之为传统的微加工技术. 尽管传统的微加工技术十分成熟,但是人们仍旧尝试用各种方法来优化和改进微加工工艺,并且研究新的加工手段. 激光的出现为人们提供了新的思路. 由于激光具有高亮度、高相干性和高方向性等特点,在材料加工领域具

* 国家自然科学基金(批准号:60490280,60225005,1022401)、中国科学院知识创新工程(批准号:KJXC-SW-W14)资助项目
2005-12-16 收到初稿 2006-02-02 修回

[†] 通讯联系人. Email: zywei@aphy.iphys.ac.cn

有加工精度高、操作简单、加工速度快等优势,所以很快在加工工业得到了广泛的应用.特别是飞秒脉冲激光出现以来,由于其具有许多新奇的特性,迅速引起了人们广泛的关注和极大的兴趣,飞秒激光精密微纳加工成为当今科学研究的热点之一.

飞秒激光具有脉冲宽度窄(几个到上百个飞秒)、峰值功率高(最高可达到拍瓦量级)的特性.从常规飞秒激光振荡器输出的激光经聚焦后可在焦点处得到 $10^{11}—10^{12} \text{ W/cm}^2$ 量级的功率密度,而从飞秒激光放大器中得到的聚焦峰值功率则可以达到 10^{20} W/cm^2 ,甚至可达到 10^{21} W/cm^2 ,相应的电场远远强于原子内库仑场,如此高的功率密度足以使飞秒激光脉冲在与物质的相互作用过程中产生各种非线性光学效应.由于这些特性,飞秒激光在精密微纳加工领域具有极大的优势以及许多独特之处.一系列材料,诸如玻璃、石英、陶瓷、半导体、绝缘体、塑料、聚合物、树脂等等都可以利用飞秒激光直接进行微纳尺度的加工.许多研究小组已经利用飞秒激光加工了各种微型器件,例如波导、耦合器^[10]、光子带隙晶体^[11,12]、微型凹槽^[13]、纳微米牛^[14]、微型齿轮^[15]等,并且研究了不同脉冲参数对微加工的影响.通常把飞秒激光微纳加工分为两大类型:激光烧蚀(ablation)微加工和双光子聚合(two photopolymerization)制备三维微纳结构.其中激光烧蚀利用了飞秒激光高强度和短脉冲的特点,它具有比长脉冲激光(如调Q的Nd:YAG激光)优秀得多的加工效果^[16,17].双光子聚合制备三维微纳结构是飞秒激光微纳加工中最独特也是最具有应用前景的一种方法,它的原理是利用光与物质相互作用的非线性双光子聚合作用获得远小于衍射极限的加工尺寸,从而实现任意形状的三维微纳结构,在通信技术、微机电工程、纳米技术中具有广泛的应用前景.另外,利用与双光子聚合原理相类似的双光子对光反应变色(two-photon photochromism)作用制备的三维可擦写聚合物材料,为高密度快速信息存储开辟了一个新的可能途径^[18,19].

2 飞秒激光微纳加工

相对于传统的微加工技术和长脉冲激光(例如调Q的Nd:YAG激光)加工技术,飞秒激光的出现和发展为精密微加工提供了一种全新的革命性技术,与上述的传统技术相比,它具有许多明显的优点:如可进行单一步骤处理,机动性高,可直接写入

结构,与加工材料无接触、无污染(这点在医学和生物学中尤其重要),精细聚焦可以获得小于 $1 \mu\text{m}$ 的空间分辨率,无热效应因而加工表面十分平滑.这些优点使得飞秒激光在当今微纳加工领域占据十分重要的位置,飞秒激光微纳加工也成为当前的热门研究课题.

飞秒激光可以和诸如玻璃、石英、陶瓷、半导体、绝缘体、塑料、聚合物、树脂等一系列材料发生作用,其加工方法和作用原理也不尽相同.本节简要讨论一下几种典型的飞秒激光微纳加工过程.

2.1 激光烧蚀(ablation)

飞秒激光烧蚀的对象一般为刚性材料(rigid materials),例如绝缘体(dielectrics)^[20]、半导体材料^[13,21,22]、石英、玻璃材料^[16,23—25]等.一个典型的实验装置如图1所示.

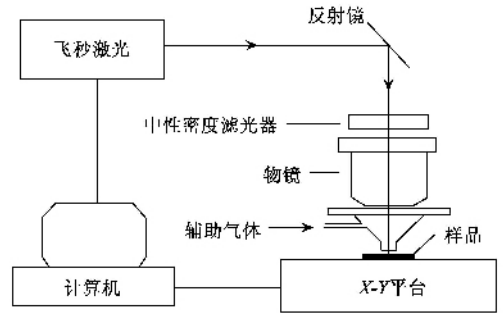


图1 飞秒激光烧蚀实验示意图

在图1中,飞秒激光光源绝大多数是飞秒激光再生放大器,其重复频率从10Hz到100kHz不等,不同文献所报道的中心波长和脉宽等激光参数也各不相同^[11—13,21—24].利用一个中性密度滤光器(ND)控制入射飞秒激光的强度,然后通过显微物镜把飞秒激光聚焦到待加工物体的表面.待加工物体固定在X-Y平台上,平台由压电陶瓷(PZT)控制运动方向和运动速度.整个系统与计算机相连,根据加工的要求编写相应的软件,通过计算机控制整个加工进程.

关于飞秒激光烧蚀的物理机制,目前还没有一个统一的看法,这个问题仍旧是科学家们研究的热点. Dong等人利用飞秒激光研究了烧蚀现象^[21],根据实验结果,他们提出了一个烧蚀机制,认为由于激光能流的作用产生了两种不同的表面形态.一种是在高光子通量情况下,产生普通的加热、熔化、沸腾和汽化,在材料表面形成三个破坏区,可表示为轻微改变区、起波纹区和烧蚀区.第二种是在低光子通量

情况下,非热过程占主要地位,加工剖面非常干净,表面没有纳米尺度的颗粒.另外他们对烧蚀过程中纳米尺度颗粒的产生提出了自己的看法,认为并不是源于浓缩(condensation)或者分解(decomposition)的机制,而是缺陷-激发(defect-activation)的机制.由于晶格存在缺陷,在低通量激光作用下,晶格内缺陷部位吸收更多的热量,导致温度升高,因此在这个局部区域率先发生熔化、沸腾、汽化现象,随后烧蚀现象开始出现.

2.2 双光子聚合产生三维微纳结构

在光与物质相互作用过程中,如果光强足够强,则物质可能同时从光场中吸收两个光子,这个现象称为双光子吸收.双光子吸收是一种典型的三阶非线性光学效应,其产生几率正比于光子通量密度的平方^[26],因此双光子吸收要求相当苛刻的条件,即要求辐射光场有足够强的强度.飞秒激光具有脉冲短、强度高的特点,很容易在材料中实现双光子吸收.由于这一特点,它在飞秒激光微纳加工领域具有非常重要的应用.远远超出衍射极限的分辨本领和真正的三维立体加工,使该方法具有相当的吸引力和巨大的应用潜力.双光子聚合实验装置如图2所示.

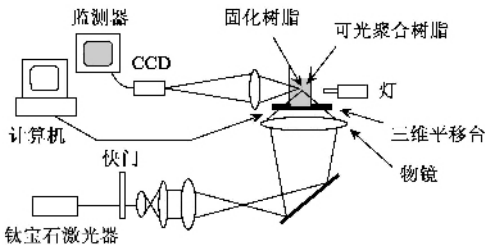


图2 双光子聚合微纳加工的实验装置图

与前面飞秒激光烧蚀的实验示意图相比,两者实验装置基本相同,只是在双光子聚合实验中加工材料由原来的固体材料改换为液体树脂.这种技术的原理很简单,首先将飞秒脉冲聚焦在透明的树脂上,引发双光子聚合效应,液体树脂转变为固体.这一过程被限制在焦点附近的高度局域化区域内,因为双光子吸收率与激光强度存在非线性关系.当激光焦点在树脂内沿三维方向移动时,聚合作用沿焦点的踪迹产生,这使得可以用激光在树脂内直接制造由计算机控制的任何三维结构.未被辐照的液体树脂用有机溶剂洗掉,留下计算机预先编程的图形拷贝.与普通光刻术相比,后者是一种平面过程,而

飞秒激光双光子聚合是一种真正的三维立体微结构制造方法.

这一技术的一个标志性成果是Sun等人利用双光子聚合制造的“纳微米牛”^[14].他们所用的光源为商用的锁模钛宝石飞秒振荡器,脉宽150fs,中心波长780nm,重复频率76MHz.激光由一个数值孔径 $NA=1.4$ 的物镜聚焦.实验所用的树脂(型号为SCR500,由日本的JSR公司生产)成分包含丙烯酸酯单体和光起始剂,该树脂对近红外波长是透明的,允许钛宝石激光入射到树脂深处.图3是“纳微米牛”雕塑的扫描电子显微(SEM)照片.

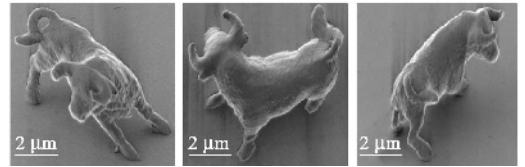


图3 “纳微米牛”的扫描电子显微(SEM)照片

图3所示的“纳微米牛”长 $10\mu\text{m}$,高 $7\mu\text{m}$,最细微部分的尺寸为120nm,是目前世界上人工制作的最小动物模型.它的大小和人体红血球差不多,这么小的尺寸可以在人体内最细的血管里流动,所以有充分的理由相信这种微纳加工技术会在医疗等领域发挥重大的作用.

飞秒激光双光子聚合作用之所以可以加工远小于衍射极限的微结构甚至是纳米结构,其主要原因就在于双光子作用的光强依赖性.首先,双光子聚合具有明显的阈值性;其次,聚焦后的激光强度在空间上呈高斯或类高斯分布,即焦斑中心部位强度最大,越往外强度越小.所以,当激光强度低于阈值时,不发生双光子聚合;当激光强度刚好达到双光子聚合阈值时,在激光的中心也即光强最强的地方发生双光子聚合.随着激光强度的增加,更大范围的区域发生双光子聚合.这样就很容易理解为什么能获得远小于衍射极限的加工精度.虽然瑞利判据决定了衍射极限,进而限制了最小的聚焦尺寸,但是这并不妨碍小于衍射极限的加工尺寸.

一些研究人员对掺杂某些金属离子的物质进行了双光子吸收的研究,制造了一系列的微小结构.Fukushima等^[27]介绍了利用溶胶-凝胶方法产生掺金(Au)离子 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃薄膜,对之进行双光子吸收操作后形成了金纳米颗粒阵列;Duan等^[28]对掺钛(Ti)离子的光聚合树脂(urethane acrylate)进行双光子聚合,在聚合物结构上产生了 TiO_2 纳米颗

粒. 这些微结构也许会在研究光子晶体中发挥作用. 另外 Luo 等^[29]报道直接利用双光子聚合在聚合物中制造光学波导、耦合器、光栅等器件.

利用双光子聚合加工微结构具有相当大的灵活性, 使用不同的聚合物材料可以得到不同的加工效果和应用价值. Konorov 研究小组^[19]使用的加工材料为掺杂 spiropyran 分子的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)样品, 这种材料是一种对光反应变色材料(photochromism). 通过双光子吸收过程在样品中产生折射率的改变, 从而实现高质量的微结构. 对光反应变色材料的最大特点在于其光学可逆性, 利用光学辐照, 可以使反应后的产物重新恢复到反应前的状态, 所以这种材料在可擦写光学信息存储、波导写入等领域具有巨大的应用潜力^[18].

3 可能的研究方向

飞秒激光微纳加工从一出现就引起了人们极大的兴趣, 对它的研究也日益深入. 然而由于它是一个全新的技术, 远远没有达到成熟, 所以仍然有许多需要深入研究的课题. 根据目前飞秒激光微纳加工的现状和发展趋势, 我们认为可以在以下几个方面开展工作, 即: 研究不同的激光参数对微纳加工的影响, 探讨工作环境对微纳加工的影响, 探索激光微纳加工的物理本质和加工极限尺寸.

3.1 研究激光参数的影响

迄今为止, 还没有人系统地研究不同的激光参数, 例如脉宽、重复频率、脉冲能量、偏振方向、中心波长等对微纳加工的影响, 各个实验中所用的飞秒激光器参数不尽相同, 实验结果差别较大. 对于脉宽, 目前多采用飞秒激光, 但也有用皮秒激光的. 一般认为短脉宽比长脉宽的加工效果要好, 因为脉冲宽度越窄, 激光与物质相互作用的时间就越短, 就能更好地避免热效应. 在激光烧蚀实验中, 绝大多数利用的是飞秒激光再生放大器, 重复频率从 10Hz 到 100kHz, 能量较高, 相应地成本就很高, 操作和维护都比较麻烦, 而在双光子聚合实验中, 利用的都是飞秒振荡器, 重复频率可高达 100MHz, 但单脉冲能量较低. 在飞秒激光微纳加工中, 人们还不大清楚激光的偏振对加工的影响, 有报道说偏振不影响加工的速度, 但对加工材料的表面质量有很大的影响, 最好的结果应该是切割方向垂直于激光的偏振方向(针对线性偏振)^[30]. 也有研究认为, 切割某种特定的材

料, 如硅片, 应选择圆偏振光^[31]. 此外还有研究认为, 光的偏振对加工的影响取决于加工材料的性质^[24].

众所周知, 由于衍射效应, 物体的最小可分辨极限由光的波长决定, 波长越短, 最小可分辨极限越小, 这就是为什么在光刻技术中甚至利用了电子束、离子束和 X 射线束的原因. 目前大多数微纳加工实验利用的飞秒激光的波长都是 800nm 左右的近红外光. 已经有文献报道, 利用 BBO 晶体倍频钛宝石飞秒激光系统(波长 387nm)加工 Si-SiO₂ 光子带隙晶体的实验^[11, 12], 国内也有利用倍频钛宝石飞秒激光系统(波长 400nm)加工微光栅的实验报道^[32]. 用非线性晶体二倍频、三倍频钛宝石激光获取直到紫外波长的飞秒激光, 然后用来进行飞秒激光微纳加工, 是一个十分新颖的想法, 据我们了解, 目前尚未见文献报道.

3.2 探讨工作环境的影响

由于激光烧蚀过程中, 激光与物质相互作用会产生大量的等离子体, 而这些等离子体会影响以后的加工进程, 可能造成加工精度的下降, 所以在许多激光烧蚀实验中, 都采取了各种措施来降低等离子体的影响, 例如制造真空环境、填充惰性气体等. 我们认为, 一个可能有意义的研究内容就是研究飞秒激光微纳加工中等离子体的行为. 如果能够采取某种措施, 使得在正常大气环境条件下就能够克服等离子体的影响, 那么飞秒激光微纳加工的成本将会降低很多.

3.3 探索最深层的物理本质

无论是激光烧蚀还是双光子聚合反应, 激光焦点处到底发生了什么物理现象, 这个问题还没有定论, 所以无论是在技术层面上, 还是在物理层面上, 研究这个问题都是一件十分有意义的事情. 目前飞秒激光微纳加工的精度已经到了 100nm 量级, 每个人都会问: 还有没有可能获得更加精细的分辨率? 毫无疑问, 随着飞秒激光微纳加工技术的进步, 分辨率将会进一步提高.

4 结束语

目前飞秒激光微纳加工还处于实验室阶段, 加工技术远远没有达到成熟, 摆在科技工作者面前还有许多技术和物理层面上的问题, 但是可以肯定的

是,飞秒激光以其独特的特点和优异的表现,必将在精密微纳加工领域得到重要的应用。随着工业需求的扩大和技术进步要求的提高,飞秒激光微纳加工技术将会变得越来越成熟,同时也将推动相关学科和领域的进步。

致谢 十分感谢日本大阪大学应用物理系孙洪波博士与作者的有益讨论。

参 考 文 献

[1] Jacobson S C , Hergenroder R , Koutny L B *et al.* Anal. Chem. ,1994 66 :1107
 [2] Ananchenko G S , Bagryanskaya E G , Tarasov V F *et al.* Chem. Phys. Lett. ,1996 255 267
 [3] Kovacs G T A , Petersen K , Albin M. Anal. Chem. ,1996 68 : 407
 [4] Lee S S , Lin L Y , Wu M C. Appl. Phys. Lett. ,1995 67 : 2135
 [5] Qin D , Xia Y N , Rogers J A *et al.* Topics in Current Chemistry ,1998 ,194 :1
 [6] Chou S Y , Krauss P R , Renstrom P J. Science ,1996 272 85
 [7] Emmelius M , Pawlowski G , Vollmann H W. Angrew. Chem. Int. Ed. Engl ,1989 28 :1445
 [8] Datta M. J. Electrochem. Soc. ,1995 ,142 3801
 [9] Technical Report , Bullen Ultrasonics Inc. , Eaton , Ohio ,1995
 [10] Minoshima K , Kowalevich A M , Hartl I *et al.* Optics&Photonics News ,2003 44—49
 [11] Li M , Liu X B. Jpn. J. Appl. Phys. ,2001 40 3476
 [12] Li M , Ishizuka M , Liu X B *et al.* Opt. Commu. ,2002 212 : 159
 [13] Borowiec A , Haugen H K. Appl. Phys. A 2004 79 521
 [14] Kawata S , Sun H B , Tanaka T *et al.* Nature ,2001 412 697

[15] Jiang Z W , Zhou Y J , Yuan D J *et al.* Chin. Phys. Lett. , 2003 20 2126
 [16] Varel H , Ashkenasi D , Rorenfeld A *et al.* Appl. Phys. A , 1997 65 367
 [17] Zeng D W , Li K , Yung K C *et al.* Appl. Phys. A 2004 78 : 415
 [18] Lecomte S , Gubler U , Jager M *et al.* Appl. Phys. Lett. 2000 , 77 921
 [19] Konorov S O , Fedotov A B , Zheltikov A M. Appl. Phys. B , 2003 76 :707
 [20] Lenzner M , Kruger J , Kautek W *et al.* Appl. Phys. A ,1999 , 68 369
 [21] Dong Y , Molian P. Appl. Phys. A 2003 77 839
 [22] Ozono K , Obara M , Usui A *et al.* Opt Commu. ,2001 ,189 : 103
 [23] Taylor R S , Hnatovsky C , Simova E *et al.* Opt. Lett. 2003 , 28 :1043
 [24] Zheng H Y , Zhou W , Qian H X *et al.* Appl. Surface. Science , 2004 236 :114
 [25] Ran A , Li Y , Gong Q H *et al.* Chin. Phys. Lett. ,2004 21 : 2465
 [26] Demtroder W. Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation. Springer - Verlag ,1982. 333
 [27] Fukushima M , Yanagi H , Hayashi S *et al.* Physica. E. ,2004 , 21 #56
 [28] Duan X M , Sun H B , Kaneko Koshiro *et al.* Thin Solid Films , 2004 453 518
 [29] Luo L , Li C D , Wang S F *et al.* J. Opt. A :Pure. Appl. Opt. , 2001 3 #89
 [30] Ostendorf A , Kulik C , Barsch N. Proceedings of the ICALEO. Jacksonville , USA ,October 13—16 ,2003. p. A20—A28
 [31] Tonshoff H K , Ostendorf A , Wnager T. SPIE Proc. ,2001 , 4274 88
 [32] Guo H C , Jiang H B , Yang H *et al.* Chin. Phys. Lett. ,2003 , 20 682





北京欧普特科技有限公司

光学元件库—欧普特科技 欢迎访问: www.goldway.com.cn

北京欧普特科技有限公司严格参照国际通常规格及技术指标,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校、科研机构、实验室随时选用,我公司同时可为您的应用提供技术咨询。我公司可以提供美国及欧洲产的优质红外光学材料,如硒化锌、硫化锌、多光谱硫化锌等。



- 光学透镜:平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等。
- 光学棱镜:各种规格直角棱镜及其他常用棱镜。
- 光学反射镜:各种尺寸规格的镀铝、镀银、镀金及介质反射镜,直径5mm—200mm。
- 光学窗口:各种尺寸规格、材料的光学平面窗口,平晶,直径5mm—200mm。
- 各种有色玻璃滤光片:规格为直径5mm—200mm(紫外、可见、红外)及窄带干涉滤片。
- 紫外石英光纤:进口紫外石英光纤,SMA接口光纤探头,紫外石英聚焦探头。

地址 北京市海淀区知春路49号希格玛大厦B座306室

电话 010-88096218/88096217 传真 010-88096216 网址 www.goldway.com.cn

联系人 徐勇小姐 陈锵先生 施楠小姐

Email xuyong@goldway.com.cn kevinchen@goldway.com.cn shinan@goldway.com.cn