

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 超快激光微纳加工： 原理、技术与应用

程亚等著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 超快激光微纳加工：原理、技术与应用

程 亚 等 著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

超快激光微纳加工是指通过皮秒或飞秒激光脉冲与材料相互作用,对材料进行高品质结构加工或改性的一门尖端技术,具有加工精度高、热效应小、独特的三维微纳加工能力以及被加工材料多样性等显著优势,在基础科学与现代工业中均获得了广泛应用。本书重点介绍超快激光微纳加工的背景与原理,超快激光的特性与技术发展现状,超快激光脉冲时空整形,超快激光对材料的表面处理,基于双光子聚合的飞秒激光三维直写,透明介电材料内部的三维光子学集成,飞秒激光直写制备微流控芯片和集成光流器件,以及超快激光加工在现代工业中的应用。

本书可供相关领域的学者、研究生和相关产业的研发人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

超快激光微纳加工:原理、技术与应用/程亚等著. —北京:科学出版社,2016.9

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-049453-5

I. ①超… II. ①程… III. ①激光加工 IV. ①TG665

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 173150 号

责任编辑:郭建宇

责任印制:谭宏宇 / 封面设计:殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2016 年 9 月第一次印刷 印张: 12 1/2 插页: 2

字数: 221 000

定价: 90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 光电子科学与技术前沿丛书

## 专家委员会

主任委员 褚君浩

副主任委员 黄 维 李树深

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

龚旗煌 郝 跃 胡志高 黄志明  
李儒新 罗 毅 杨德仁 张 荣  
朱自强

## 咨询委员会

主任委员 姚建年

副主任委员 高瑞平

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

何 杰 潘 庆 秦玉文 张守著

## Preface | 丛书序

“光电子科学与技术前沿”丛书主要围绕近年来光电子科学与技术发展的前沿领域,阐述国内外学者以及作者本人在该前沿领域的理论和实验方面的研究进展。经过几十年的发展,中国光电子科学与技术水平有了很大程度提高,光电子材料、光电子器件和各种应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上世界水平,并在一些领域走在前头。当前,光电子科学与技术方面研究工作科学规律的发现和学科体系的建设,已经具备系列著书立说的条件。这套丛书的出版将推动光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现、技术发明向现实生产力转化。

光电子科学与技术是研究光与物质相互作用的科学,是光学光子学和电子科学的交叉学科,涉及经典光学、电磁波理论、光量子理论,和材料学科、物理学科、化学学科,以及微纳技术、工程技术等,对于科学技术的整体发展和信息技术与物质科学技术的深度融合发展都具有重要意义。光电子科学技术本质上是关于物质运动形态转换规律的科学,从光电转换的经典描述到量子理论,从宏观光电转换材料到微纳结构材料,人们对光电激发动力学的认识越来越深入。随着人们对光电转换规律的发现和应用日益进入自由王国,发明了多种功能先进的光电转换器件以及智能化光电功能系统,开辟了光电功能技术广泛应用的前景。

本丛书结合当代光电子科学技术的前沿领域,诸如太阳电池、红外光电子、LED光电子、硅基光电子、激光晶体光电子、半导体低维结构光电子、氧化物薄膜

光电子、铁电和多铁材料光器件、纳米光电子、太赫兹光效应、超快光学、自旋光电子、有机光电子、光电子新技术和新方法、飞秒激光微纳加工、新型光电子材料、光纤光电子等领域,阐述基本理论、方法、规律和发现及其应用。本丛书有清晰的基本理论体系的线条,有深入的前沿研究成果的描述,特别是包括了作者团队以及国内国际同行的科研成果,并且与高新技术结合紧密。本丛书将在光电科学技术诸多领域建立光电转换过程的理论体系和研究方法框架,提供光电转换的基本理论和技术应用知识,使读者能够认识和理解光电转换过程的规律,从而了解光电转换材料器件和应用,同时通过理论知识和研究方法的掌握,提高探索新规律、发明新器件、开拓应用新领域的能力。

我和丛书专家委员会的所有委员们共同期待这套丛书能在涉及光电子科学与技术知识的深度和广度上达到一个新的高度。让我们共同努力,为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿系列著作,作为对中国光电子科学与技术事业发展的贡献。



2015年8月

## Preface | 序 言

激光发明至今已有五十多年的历史,作为 20 世纪四大发明之一,激光将人类带进了信息社会,日新月异地改变着我们生活的方方面面。同时激光技术自身在研究人员的努力下也得到了长足的进步,发展出多个分支领域,形成了许多新的学科前沿。在现有的激光家族中,超短超强激光是其中最为活跃的一支,它的发展尤其引人注目。超快激光常指激光脉冲宽度小于  $10^{-12}$  s,即亚皮秒量级的超短脉冲激光,由于脉冲时间短,在相同的平均功率条件下,激光的峰值功率远高于连续和长脉冲激光,因而超快激光常又被称为超短超强激光。超快激光有一系列特点,20 世纪 80 年代以来,科学家利用这些特点取得了一批重要的基础研究成果,其中基于超快激光技术逐渐发展起来的飞秒化学和光学频率梳,先后获得了 1999 年诺贝尔化学奖与 2005 年诺贝尔物理学奖。除此以外,超快激光之所以能成为当今激光科学技术最活跃的研究前沿,还得益于它对相关交叉科学与技术领域产生的显著推动作用,近年来它在微纳加工应用方面的快速发展就是一个很好的证明。

不同于连续或纳秒以上的长脉冲激光,脉宽在皮秒与飞秒时间尺度的超短脉冲激光与物质的相互作用规律发生了本质的变化。激光能量在材料中的沉积过程极短,形成了瞬间的材料烧蚀去除,从而有效地阻止了热的扩散,显著降低热影响区的形成。对一些特殊样品,如生物组织等软物质、半导体以及玻璃或晶体等硬脆材料的高质量加工,该特性尤为重要。此外在透明材料中,超快激光能够引发强烈的非线性光吸收,可以在材料内部开展高精度的三维微纳结构制备。这是一种材料内雕的加工技术,迄今为止,还未有其他技术具备类似的能力而取代超快激光。利用聚焦超快激光三维直写技术,人们可以在各种透明材料中,非常自由地构筑三

维光子回路或微流控生化芯片,并方便地对不同类型的功能结构进行集成(例如集成光流控器件)。此外,超快激光也可以在材料表面形成多种功能纳米结构,实现表面性能调控,如摩擦力、黏附力、疏水性、光学吸收或反射等。很难想象,仅仅利用一个单一的光源,就可以同时获得如此多样的微纳结构制备能力,且对材料类型几乎没有限制。

如大家所知,激光长期被用于工业制造,并已形成了巨大的产业。上述超快激光加工的独特能力自然也引起了工业界很大的兴趣。近年来,低成本、高平均功率、高重复频率超快激光器件的快速发展进一步推动着超快激光加工在汽车、航空航天、尖端医疗仪器、微电子、生物芯片等行业中的应用。配合三维打印,这将可能带给整个激光加工产业革命性的变革。作为一门基础物理学科,经过多年的原理探索与开拓,开始逐步走向产业应用,造福于人类,这对该领域中广大研究人员无疑是最好的回报。

本书是在上述背景下产生的具有较高实用性和阅读价值的科学著作。作者很早就开始了在该领域的研究工作,并取得了系统的研究成果,对超快激光加工的机理与技术有着自己独到的理解和认识,对该新兴领域的历史与发展进程有着比较全面的了解。因此通过阅读本书,即使是对激光加工技术比较熟悉的读者,也会有所受益。全书覆盖了超快激光微纳加工的各个重要方面,包括超快激光与物质相互作用的机理、超快激光技术发展现状,以及飞秒激光脉冲的时空特性操控、利用超快激光开展表面处理和透明材料中进行三维原型器件制备等。最后,该书还介绍了超快激光技术当前崭露头角的若干应用。为了方便读者阅读,书的各章节中尽可能地总结了该领域的代表性工作与经典文献,因此,该书对于高等院校与研究机构的教师、科研人员和研究生以及相关产业的研发人员都有一定的参考意义。

祝书序

2016年4月



## Foreword | 前 言

大约两年前，“光电子科学与技术前沿”丛书专家委员会委员、中国科学院上海精密光学机械研究所所长李儒新教授向该丛书专家委员会推荐由我来撰写一本关于超快激光微纳加工的专著。从这个领域近几年的高速发展趋势来看，出版这样一本书，应该是一件重要并迫切的事情。然而，乍闻此事，我仍不免犹豫。背后的压力主要来自两方面：首先是自己才疏学浅，深恐无力完成这样一个重任；其次我当时也承担多项科研任务，工作的负担已接近饱和，因此担心无法保障足够的时间与精力来撰写此书。随着工作的开展，我意识到这本书的撰写，尽管在短时间内会增加我个人的工作量，但是从更长远、更宏观的角度看，及时归纳超快微纳加工领域中的新原理、新发现，系统总结该领域中的新技术与新方法，将有助于培养扶持一批年轻有为的中国学者和活跃在相关产业的研发人员。念及此，在随后的两年中，我和团队的成员利用科研之外的时间，断断续续地进行撰写，直至最近方得以完成全稿。

超快激光微纳加工是基于超快激光与各类物质相互作用的新机理而发展起来的一门高新技术。它的价值大多体现在对一些重要的高技术领域或新兴产业的推动上。因此，超快激光微纳加工的涉及面极宽，如超快激光的原理与超快激光脉冲的操控技术、超快激光脉冲作用于物质后的多种动力学过程以及相关的高新技术或

产业应用的背景知识等。超快激光微纳加工应用领域的极端多样化,使得毫无遗漏地阐述该领域中的所有进展几乎没有可能。此外,该领域的增长势头也非常迅猛,可以预期,在本书出版后很短的时间里,就会有出乎意料的新成果出现。因此,准确地说,本书的价值在于提供了超快激光微纳加工领域的一张“主干线地图”。借助这张“地图”,初入门者可以大致地了解该领域的概貌与现状,然后再针对自己感兴趣的特定问题,从书中所列出的经典文献中进一步获得详尽的知识。即便如此,本书中仍难免存在错误阐述,或遗漏重要文献与事例,一旦读者发现此类问题,非常欢迎向我们及时指出。

本书的撰写获得了许多人的支持与帮助。坦率地说,没有他们的贡献,就没有可能完成这本书。乔玲玲和曾斌分别参与撰写了第1章和第2章,何飞参与撰写了第3章和第8章,王朝晖、方致伟、林锦添和廖洋分别参与撰写了第4~7章。全书由程亚负责统筹和统一定稿。我们这样一支很小但是却高度凝聚的队伍,在本书的撰写过程中充分体现了团队合作的力量。感谢科学出版社对本书出版给予的支持和帮助。我代表所有参与撰写本书的作者,对南京大学祝世宁先生表示深切的感谢和敬意。作为材料科学和激光科学领域的一位大家,他为本书撰写了序言,非常中肯并高度概括地指明了超快激光微纳加工领域的科学意义和应用前景。作为一门新兴科学,能够得到一批前辈科学家的关心和扶持,其未来发展一定会更加健康和充满活力。最后,衷心感谢国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2014CB921300)和国家自然科学基金委员会多项研究项目支持。

程 亚

2016年3月于上海

# Contents | 目 录

丛书序

序言

前言

<b>第 1 章 超快激光加工概述</b> .....	001
1.1 超快激光加工介绍 .....	001
1.2 超快激光加工的特点 .....	002
1.2.1 热影响区的抑制 .....	002
1.2.2 降低等离子体屏蔽 .....	003
1.2.3 多光子吸收 .....	003
1.2.4 材料内部改性 .....	004
1.2.5 电介质中的载流子激发 .....	004
1.2.6 超快激光加工的空间分辨率 .....	004
1.3 超快激光材料处理 .....	005
1.3.1 表面微加工 .....	005
1.3.2 表面微纳结构制备 .....	007
1.3.3 纳米烧蚀 .....	008
1.3.4 双光子聚合 .....	009

1.3.5	透明材料的内部改性 .....	010
1.3.6	生物医学应用 .....	012
1.3.7	工业和商业应用 .....	013
	参考文献 .....	014
<b>第2章</b>	<b>超快激光技术简介 .....</b>	<b>021</b>
2.1	超快激光技术 .....	021
2.1.1	掺钛蓝宝石激光器 .....	021
2.1.2	啁啾脉冲放大技术 .....	022
2.1.3	飞秒光纤激光器 .....	023
2.1.4	薄片激光器 .....	024
2.2	飞秒激光脉冲诊断技术 .....	024
2.2.1	飞秒脉冲的自相关测量 .....	025
2.2.2	频率分辨光学开关法 .....	025
2.2.3	自参考光谱相位相干电场重建法 .....	026
2.3	飞秒激光材料加工技术 .....	028
2.3.1	飞秒激光直写技术 .....	028
2.3.2	飞秒激光并行微纳加工技术 .....	029
2.4	飞秒激光脉冲整形技术 .....	031
2.4.1	飞秒激光脉冲的时域整形技术 .....	031
2.4.2	飞秒激光脉冲的空间整形技术 .....	032
2.4.3	飞秒激光脉冲的时空整形技术 .....	033
2.4.4	飞秒激光脉冲的偏振整形 .....	033
	参考文献 .....	034
<b>第3章</b>	<b>超快激光脉冲时空整形 .....</b>	<b>039</b>
3.1	飞秒脉冲时域整形 .....	039
3.1.1	飞秒脉冲整形简介 .....	039
3.1.2	双/多脉冲加工 .....	044
3.1.3	脉冲时域自适应控制 .....	045
3.2	飞秒光束空间整形 .....	047
3.2.1	激光直写截面控制 .....	047

3.2.2	多光束并行处理 .....	049
3.2.3	自适应光束空间整形 .....	050
3.3	飞秒激光时空聚焦 .....	051
3.3.1	时空聚焦原理简介 .....	051
3.3.2	时空聚焦三维各向同性直写 .....	052
3.3.3	时空聚焦三维光刻 .....	054
3.3.4	脉冲前沿倾斜和焦面强度倾斜 .....	055
3.4	光束整形加工应用举例 .....	056
3.4.1	无衍射光束加工 .....	056
3.4.2	脉冲偏振整形加工 .....	058
3.4.3	飞秒激光超分辨加工 .....	059
	参考文献 .....	060
<b>第4章</b>	<b>超快激光对材料的表面处理 .....</b>	<b>065</b>
4.1	飞秒激光加工薄膜材料 .....	065
4.1.1	飞秒激光对薄膜材料的烧蚀 .....	065
4.1.2	薄膜表面的微凸起结构 .....	067
4.2	材料表面的钻孔与切割 .....	068
4.2.1	表面钻孔 .....	068
4.2.2	表面切割 .....	069
4.3	飞秒激光诱导表面周期结构 .....	070
4.3.1	飞秒激光诱导表面周期结构的特点 .....	070
4.3.2	飞秒激光诱导表面周期性结构的形成机理 .....	073
4.4	硅表面微锥结构 .....	074
4.5	飞秒激光诱导表面微纳米结构的应用 .....	076
4.5.1	材料表面光学特性调控 .....	076
4.5.2	表面浸润特性调控 .....	080
4.5.3	生物化学应用 .....	082
	参考文献 .....	083
<b>第5章</b>	<b>基于双光子聚合的飞秒激光三维直写 .....</b>	<b>089</b>
5.1	双光子聚合的原理 .....	089

5.2	双光子聚合的分辨率 .....	091
5.3	材料的功能化 .....	093
5.4	光学元件的加工 .....	095
5.5	微纳机械的加工 .....	097
5.6	微流体器件的加工 .....	098
5.7	医学和生物组织工程中的应用 .....	099
5.8	三维金属微纳结构的加工 .....	101
	参考文献 .....	102
<b>第6章</b>	<b>透明介电材料内部的三维光子学集成</b> .....	<b>106</b>
6.1	利用飞秒激光实现透明介电材料内部改性的原理概述 .....	106
6.2	透明材料内部中三维光波导的制备 .....	107
6.2.1	制作波导的影响因素 .....	108
6.2.2	波导的制作方式 .....	110
6.2.3	不同材料 .....	110
6.3	光子器件的制备 .....	114
6.3.1	分束器 .....	114
6.3.2	定向耦合器 .....	115
6.3.3	马赫-曾德尔干涉仪 .....	115
6.3.4	频率转换器 .....	117
6.3.5	有源光子器件 .....	117
6.3.6	集成量子光子回路 .....	118
6.3.7	其他微光学器件 .....	120
6.4	高品质光学微腔 .....	121
6.4.1	在玻璃上制备高品质的光学微腔 .....	122
6.4.2	制备高品质的晶体微腔 .....	123
	参考文献 .....	125
<b>第7章</b>	<b>飞秒激光直写制备微流控芯片和集成光流器件</b> .....	<b>134</b>
7.1	飞秒激光辅助湿法化学刻蚀制备微流结构 .....	135
7.2	水辅助飞秒激光直写制备微流结构 .....	139
7.3	水辅助飞秒激光直写制备纳流结构 .....	144

7.4	飞秒激光直写实现光流控集成 .....	146
7.4.1	自由空间微光学元件和微流控系统的集成 .....	146
7.4.2	光波导和微流控系统的集成 .....	149
7.4.3	集成芯片在生物医学研究中的应用 .....	150
	参考文献 .....	152
<b>第8章</b>	<b>超快激光加工在现代工业中的应用</b> .....	<b>158</b>
8.1	表面处理 .....	158
8.1.1	抗摩擦损耗结构 .....	158
8.1.2	浮雕和成型模具 .....	159
8.1.3	光电子功能性修饰 .....	161
8.2	高精度钻孔 .....	162
8.3	精密切割 .....	165
8.3.1	透明介质 .....	165
8.3.2	半导体和金属 .....	165
8.3.3	危险化学品物品 .....	167
8.4	透明材料三维加工应用 .....	169
8.4.1	激光三维标记与光存储 .....	169
8.4.2	激光玻璃焊接 .....	170
8.5	医疗应用举例 .....	172
8.5.1	医用支架加工 .....	172
8.5.2	激光手术 .....	173
	参考文献 .....	175
	索引 .....	177

# 第 1 章

## 超快激光加工概述

超快激光(即皮秒和飞秒激光)在材料加工中具有加工精度高、热效应小、可实现三维微加工等诸多优点,因此已经被广泛应用于基础研究和实际应用中。本章介绍超快激光加工的特点,并概述各种超快激光加工技术,包括表面微加工、微纳结构制备、双光子聚合、透明材料内部改性,以及生物医学和工业应用。

### 1.1 超快激光加工介绍

超快激光通常指脉冲宽度短于百皮秒的激光,包括飞秒激光和皮秒激光。1987年,Srinivasan等<sup>[1]</sup>和 Küper等<sup>[2]</sup>率先开展了利用超快激光进行材料加工的工作。他们利用紫外超快激光在PMMA衬底上获得了非常干净的激光打孔,在孔的周边几乎没有热影响区形成。他们发现与纳秒激光相比,利用超快激光进行材料加工时,烧蚀阈值可以大大降低。随后,进一步的研究表明超快激光因其极高的峰值光强可以通过多光子吸收效应在透明材料(如氯化钠、PTFE等)衬底上实现干净的烧蚀<sup>[3,4]</sup>。这些早期的工作对该领域的发展产生了巨大的影响,并在20世纪90年代获得了迅猛的发展。由于超快激光加工所能够提供的不可取代的独特优越性,同时也得益于高性能超快激光技术的持续发展,目前超快激光在基础研究和多种应用研究中已成为常用的工具。

超快激光加工的一个重要特点是大大减少了热能向加工区域的扩散<sup>[5]</sup>,显著降低了热影响区的形成,从而可以对生物组织等软物质<sup>[6]</sup>以及半导体、绝缘体等硬或脆的材料<sup>[7]</sup>进行高质量的微加工。同时,抑制热能向周围区域的扩散也为获得纳米尺度加工的空间分辨率提供了必要的前提<sup>[8]</sup>。此外,如果超快激光辐照的强度接近烧蚀阈值,会在各种材料上形成纳米条纹,条纹的周期可远小于辐照激光波长<sup>[9-12]</sup>。超快激光加工的另一个重要特点是能够引发非线性吸收(即多光子吸



收),可以使原本对光透明的材料发生强烈的光吸收<sup>[3,4]</sup>。多光子吸收过程使得超快激光不仅可以对透明材料(如玻璃、聚合物等)的表面进行加工,还可以对其内部进行三维(3D)微加工<sup>[13-16]</sup>。同时,多光子吸收的非线性过程天然地提供了超越衍射极限的激光加工精度<sup>[17]</sup>。

另一方面,超快激光系统性能的快速提高也显著地促进了超快激光加工研究的发展。20世纪80年代飞秒激光加工的早期研究中使用的是飞秒紫外(UV)准分子激光。20世纪90年代,钛宝石再生放大器中的啁啾脉冲放大(CPA)技术<sup>[18]</sup>的产生开启了超快激光加工基础研究的新局面。21世纪初,稳定可靠且紧凑的光纤啁啾脉冲放大器(FCPA)的发展<sup>[19]</sup>促进了应用方面的研究。最近,利用掺有稀土元素的激光介质,经半导体激光泵浦可以实现紧凑的高功率超快激光系统<sup>[20]</sup>。目前,这类可用于工业领域的皮秒激光器已商业化。

本章首先描述超快激光加工的特点,然后概述各种用于制造光子器件和生物微芯片以及生物医学和工业应用的加工技术,包括表面微加工、表面微纳结构制备、纳米烧蚀、双光子光聚合、透明材料的内部改性、生物医学和工业应用等。

## 1.2 超快激光加工的特点

### 1.2.1 热影响区的抑制

超快激光脉冲加工通常被认为是一个非热过程。由于超快激光脉冲脉宽仅为几十飞秒到几个皮秒,可以抑制激光作用区周围的热影响区的形成,从而可以实现高质量的微加工。以高热导率的金属为例,我们比较一下在飞秒和纳秒激光脉冲辐照条件下金属中的热扩散长度。当激光脉宽短于激光与物质相互作用中电子声子耦合时间(1~100 ps),大部分激光能量被电子吸收,并迅速被转移给晶格,而无热扩散损耗<sup>[5]</sup>。所以,激光辐照区域周围的热扩散可以忽略。对于大多数金属,电子声子耦合时间为皮秒量级<sup>[21]</sup>,比超快激光脉宽长很多。在这个区域,当金属被超快激光辐照加热到接近熔点  $T_{im}$  时,热扩散长度  $l_d$  为

$$l_d = \left( \frac{128}{\pi} \right)^{1/8} \left( \frac{DC_i}{T_{im} \gamma^2 C'_e} \right)^{1/4} \quad (1.1)$$

其中, $D$ 为热导率, $C_i$ 为晶格热容, $C'_e$ 为  $C_e/T_e$  ( $C_e$ 是电子热容, $T_e$ 是电子温度), $\gamma$ 是电子声子耦合常数<sup>[22]</sup>。例如,当铜被超快激光加热到其熔点  $T_{im}=1\,356\text{ K}$  时, $l_d$ 的计算值为  $329\text{ nm}$ <sup>[23]</sup>。