

文章编号 1004-924X(2017)08-2057-07

毛细力辅助飞秒激光直写制备各向异性及多级结构

苏亚辉^{1,2*}, 范珍珠¹, 汪超炜³, 胡衍雷³, 吴东³

- (1. 安徽大学 电气工程与自动化学院, 安徽 合肥 230601;
2. 安徽大学 计算智能与信号处理教育部重点实验室, 安徽 合肥 230009;
3. 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230022)

摘要:将飞秒激光双光子聚合加工技术和毛细力诱导自组装技术相结合实现了各向异性结构和多级结构的制备。首先, 使用飞秒激光双光子加工技术加工出微柱阵列, 将微柱置于显影液中显影, 然后放置在空气中。在显影液蒸发的过程中, 微柱结构单元受到毛细力的作用而弯曲实现自组装。通过控制微柱的高度和直径的不一致性实现了两种各向异性结构制备方法, 并成功制备了底层微柱直径分别为 $2\ \mu\text{m}$ 和 $6\ \mu\text{m}$ 双层结构。由于毛细力的大小和微柱高度无关, 且同样端部变形量下较高微柱的弹性回复力小于较低微柱的弹性回复力, 更易发生弯曲; 直径较大的微柱具有更强的抗弯曲能力, 从而引导直径较小的微柱向较大的微柱倾斜, 藉此制备了各向异性结构。使用毛细力自组装辅助飞秒激光微纳加工可以实现灵活可控的复杂 3D 结构的加工, 并将在生物医药、化学分析、微流体等领域发挥重要作用。

关键词:激光加工; 飞秒激光; 毛细力自组装; 各向异性结构; 多级结构

中图分类号: TN249 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20172508.2057

Fabrication of anisotropic and hierarchical structures using femtosecond laser printing capillary force assisted self-assembly

SU Ya-hui^{1,2*}, FAN Zhen-zhu¹, WANG Chao-wei³, HU Yan-lei³, WU Dong³

- (1. School of Electrical Engineering and Automation, Anhui University, Hefei 230601, China;
2. Key Laboratory of Intelligent Computing and Signal Processing of the Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230009, China;
3. Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China)

* Corresponding author, E-mail: ustcsyh@ahu.edu.cn

Abstract: A method for preparation of designable anisotropic and hierarchical structures using femtosecond laser printing and capillary force assisted self-assembly was proposed. First, a periodic micro-pillar arrays template was fabricated by localized femtosecond laser polymerization. The micro-pillars were immersed in developed solution for about 40 min and subsequently exposed in the air. During the evaporation of developed solution, micro-pillars was self-assembled into periodic anisotropic architec-

收稿日期: 2017-04-11; 修订日期: 2017-04-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61475149, No. 51405464, No. 61377006, No. 51275502, No. 11204250); 安徽省自然科学基金资助项目 (No. 1408085ME104); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 安徽大学研究生学术创新研究项目

tures with the assistance of capillary force. Two methods to fabricate anisotropic structures were proposed. One was realized via controlling heights of pillars in a cell, the other was achieved via controlling pillar diameters. Furthermore, double-layer structures with underlayer pillar diameters of $2\ \mu\text{m}$ and $6\ \mu\text{m}$ were fabricated respectively. The results indicate that the capillary force is irrespective to the height of pillars, and the elastic restoring force of the higher pillars is stronger than the lower pillars, thus higher pillars are prone to bend and the pillars with larger diameter are more likely to remain upright. Complex 3D structures can be achieved flexibly by combing femtosecond laser fabrication with capillary force self-assembly technology, which will play essential roles in biomedicine, chemistry and microfluidic engineering.

Key words: laser fabrication; femtosecond laser; capillary force self-assembly; anisotropic structure; hierarchical structure

1 引言

飞秒激光双光子聚合加工技术可对任意复杂三维结构进行真三维直写,具有无需光学掩膜,加工分辨率可突破衍射极限等优点^[1]。因此,飞秒激光双光子聚合技术被广泛应用于加工微光学器件^[2-3]、微流体器件^[4-5]、超材料等^[6]。然而,飞秒激光微纳加工作为一种自上而下的加工技术虽然可控性好,但在制备一些 3D 纳米结构时需要较高的加工成本或者无法实现某些结构的制备。

自组装作为一种自下而上的加工技术,其原理是利用静电力、毛细力、氢键、范德华力等化学弱力来实现微纳结构的加工。毛细力自组装最初被认为在光刻制备高分辨率聚合物的过程中产生极大的破坏,但从另一个方面来说也可以将其用于控制纳米结构图案的生成。并且毛细力诱导自组装因具有操作简单、可实现大规模加工等特点而受到广泛关注。例如,碳纳米管可用于增加堆叠密度,形成周期性超结构,使垂直的薄膜结构变为水平结构,或者是多相回路电路,亦可以用于制备复杂 3D 微器械^[7]。同理,这种原理方法可以用于制作 ZnO 花状阵列^[8],聚合物微纳米线^[9],微型镊子等结构^[10-12],还可用于制备生物纤维^[7]。胡等人^[13-14]使用毛细力自组装技术制备了多种图案复杂结构,并将它用于粒子的捕获释放和结晶。

虽然毛细力自组装可以实现特殊 3D 结构的加工,且成本较低,但是可控性不好。为了发挥以上两种加工技术的优势,结合两种加工方法来实现可控复杂 3D 结构的加工,本文参考文献^[13]中提出借助重力作用制备各向异性结构,在对微

柱受力分析后发现,微柱的高度和直径对毛细力和弹性回复力都有影响,因此提出在同一元胞内加工不同高度或不同直径的微柱,元胞内微柱的受力不同,弯曲程度有差异,实现了和各向异性结构的制备。

2 实验步骤

飞秒激光双光子微纳加工与毛细力自组装结合能够简单、快速、可控地实现各向异性结构和多级结构的制备,并将在药物传输、化学分析、复杂各向异性多级结构等领域发挥重要作用。

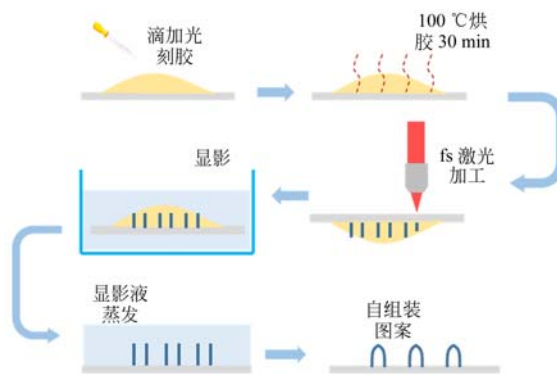


图 1 飞秒激光直写加工微柱结构及微柱在毛细力作用下的自组装过程

Fig. 1 Schematic diagram of femtosecond laser fabrication and micropillar capillary-force self-assembly

飞秒激光加工过程如图 1 所示。在加工前需要准备加工样品,将适量的光刻胶 SZ2080(由 IESL-FORTH, Greece 提供)用滴管滴至玻片上,并在加热板上加热 30 min,加热板温度设定为

100 °C。实验将 Ti:sapphire 飞秒激光器(Chameleon vision-S, Coherent)作为激光光源,激光中心波长为 800 nm,脉冲重复频率为 80 MHz,脉宽 75 fs。加工使用 50×物镜(Olympus, NA = 0.8),激光经物镜聚焦到光刻胶内。实验采用倒置加工,样品放置在 3D 移动平台上以确定微柱的位置和高度。将加工后的样品置于显影液(正丙醇)中大约 40 min,去除未聚合的光刻胶。显影后的样品放置在空气中蒸发样品表面的液体,微柱在溶液蒸发过程中受到毛细力的作用而弯曲,形成自组装结构。

3 结果与讨论

3.1 理论模型分析

以两个微柱作为一个元胞来讨论自组装的情况。如图 2 所示,随着溶液的蒸发,原本完全浸在液体中的微柱部分暴露于空气中,此时微柱受到的毛细力为:

$$F_C \sim \gamma d^2 \cos^2 \theta / s. \quad (1)$$

毛细力与液态-气态表面能 γ ,微柱直径 d 的平方,接触角 θ 的余弦值的平方成正比,与微柱间距 s 成反比。微柱自身的弹性回复力 F_E 与毛细力作用相反,即有:

$$F_E \sim Ed^4 s / h^3, \quad (2)$$

式中: E 为杨氏模量, h 为微柱高度。

当毛细力足够大并且其大小超过微柱自身回复力的时候,即 $F_C > F_E$ 时,微柱会发生弯曲,并且微柱顶部会相互接触;然而如果毛细力与微柱自身回复力不相当时,即 $F_C < F_E$ 时,微柱会保持直立状态。微柱间的毛细力是微柱自组装结构形成的诱导因素。在没有任何特殊黏附物质(例如初始溶解的聚合物分子作为胶黏物质)的情况下,微柱间的范德华力会使弯曲接触的微柱继续维持相互接触的状态。对于弯曲微柱,一旦范德华力小于弹性回复力,溶液完全蒸发之后,微柱将会恢复直立状态;反之,微柱将继续保持原来的状态。

多个微柱自组装的情况可以用基于多米诺的模型来解释。如图 3 所示,溶液挥发会诱导微柱弯曲,如微柱 a,在微柱 a 弯曲的过程中,与周围 3 个微柱 b_1, b_2, b_3 的距离变小。由公式(1)可知,微柱 a 与微柱 b_1, b_2, b_3 之间的毛细力增大,将使微柱 b_1, b_2, b_3 与微柱 a 搭在一起,完成自组装。

同时,由于微柱 a 在弯曲后与微柱 c 之间的距离增大,导致两者之间的毛细力减小,故微柱 c 的弯曲方向与微柱 a 的弯曲方向相反。如此,将连锁诱导微柱 c 与其周围邻近微柱形成自组装结构。

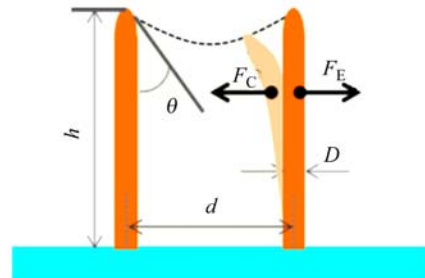


图 2 溶液蒸发过程中微柱受力分析示意图

Fig. 2 Illustration of forces interacting on pillars during liquid evaporation

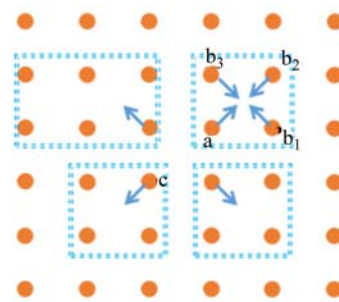


图 3 多个微柱自组装情况分析示意图

Fig. 3 Illustration of four or more pillars self-assemble into one group

基于以上模型,使用毛细力辅助飞秒激光制备了如图 4 所示的六边形复杂结构。和电子束刻蚀相似,曝光量的变化可能会引起微柱直径的变化,进而影响微柱的弹性回复力。图 4(a)和 4(d)为多个微柱自组装的示意图,4(b)~4(c)和 4(e)~4(f)分别为对应加工结构的 SEM 图。微柱高度保持不变,激光能量较大时,微柱直径明显增加,由式(2)可知,随着微柱直径的增大,弹性回复力将以微柱直径 4 次方的趋势增长,因而相同高度的微柱无法像激光能量较小时那样元胞内微柱完全闭合在一起,组装成复杂结构,而是分裂为几个较小的结构。位于六边形对称结构中心的微柱受到的各个方向的毛细力相互独立并且相互平衡。但是,微柱结构的随机缺陷和溶液蒸发过程的不稳定会打破这种微弱的平衡并使微柱的弯曲方向呈现随机性。

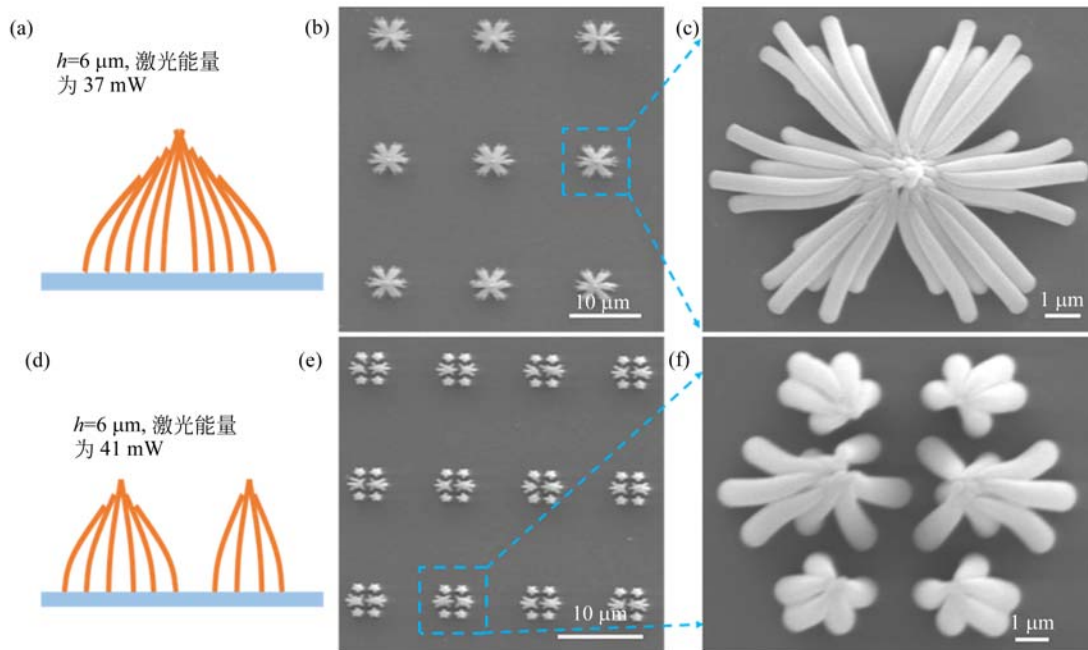


图 4 复杂图案的 SEM 图。图(a)和(d)分别对应激光能量为 37 mW 和 41 mW 时微柱自组装结构示意图,图(b), (c), (e)和(f)分别为对应加工结构的 SEM 图

Fig. 4 Examples of complex structures. (a, d) Schematic diagrams with different exposure powers; (b, c) and (e, f) are SEM pictures for structures fabricated according to (a) and (b) respectively

3.2 各向异性结构制备

可控的各向异性或手性多级结构在生物学和光子学领域的应用备受关注。Aizenberg 等人已经研究并制备出手性结构^[15]。本文介绍了两种各向异性自组装结构的方法。一种方法是将同一元胞内的微柱加工出不同的高度,如图 5(a)和 5(b)所示,图 5(a)是不同高度微柱的自组装示意图,图 5(b)为激光能量为 37 mW 时,微柱各向异性自组装的 SEM 图。图中较高的微柱约为 $6 \mu\text{m}$,另一微柱高度约为 $4 \mu\text{m}$,元胞内的微柱间距约为 $3 \mu\text{m}$ 。由毛细力式(1)和微柱弹性回复力式(2)可知,毛细力与微柱高度无关,而微柱高度越大,弹性回复力越小,微柱越容易弯曲。此外,这里还尝试使用不同直径的微柱制备各向异性结构,如图 5(c)和 5(d)所示,较粗的微柱直径是较细微柱直径的 2 倍左右。由图 5(d)的 SEM 图可以看到,直径较小的微柱更容易弯曲,而直径较大的微柱更倾向于维持原有状态。另外,由式(1)和式(2)可以看出,虽然毛细力和回复力都和微柱直径有关,并且都是力随微柱直径的增大而增大,但是两者随直径增大而增大的速度不同。设较细的微柱直径为 d_1 ,较粗的微柱直径为 d_2 ,两者受到

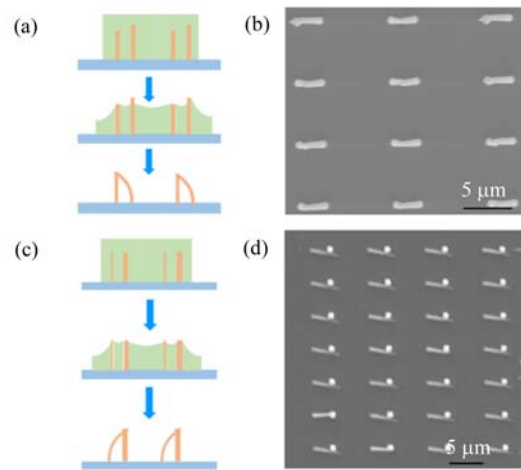


图 5 各向异性结构:不同高度(a)和不同直径(c)微柱的自组装原理图,(b)和(d)分别为对应(a)和(c)的 SEM 图

Fig. 5 Anisotropic structures. Schematic diagrams of different heights (a) and diameters (c) and corresponding assembled results (b) and (d)

的毛细力分别为 F_{C1} 和 F_{C2} ,自身弹性回复力分别为 F_{E1} 和 F_{E2} ,则有 $d_2 = 2d_1$,由式(1)可推出 F_{C2}

$=4F_{C1}$,由式(2)可知 $F_{E2} = 16F_{E1}$,弹性回复力随直径增大的速度要快很多,因此,将不同直径的微柱放在一个元胞内,直径较大的微柱更倾向于维持直立状态,从而得到各向异性自组装阵列。将两种方法结合,例如使直径较大的微柱高度小一些,这样微柱的毛细力和回复力对比更加明显。

将各向异性结构不只应用于两个元素的元

胞,还应用于复杂多级结构。其中,图 6(a),(d),(g)为点阵示意图,颜色相同的点表示微柱高度相同,箭头方向表示微柱弯曲方向,图 6(b),(c),(e),(f),(h),(i)分别为按照图(a),(d),(g)设计加工得到的微柱自组装图案,其中图(c),(f),(i)中各 SEM 图为对应的图(b),(e),(h)中各图单个结构的放大图。

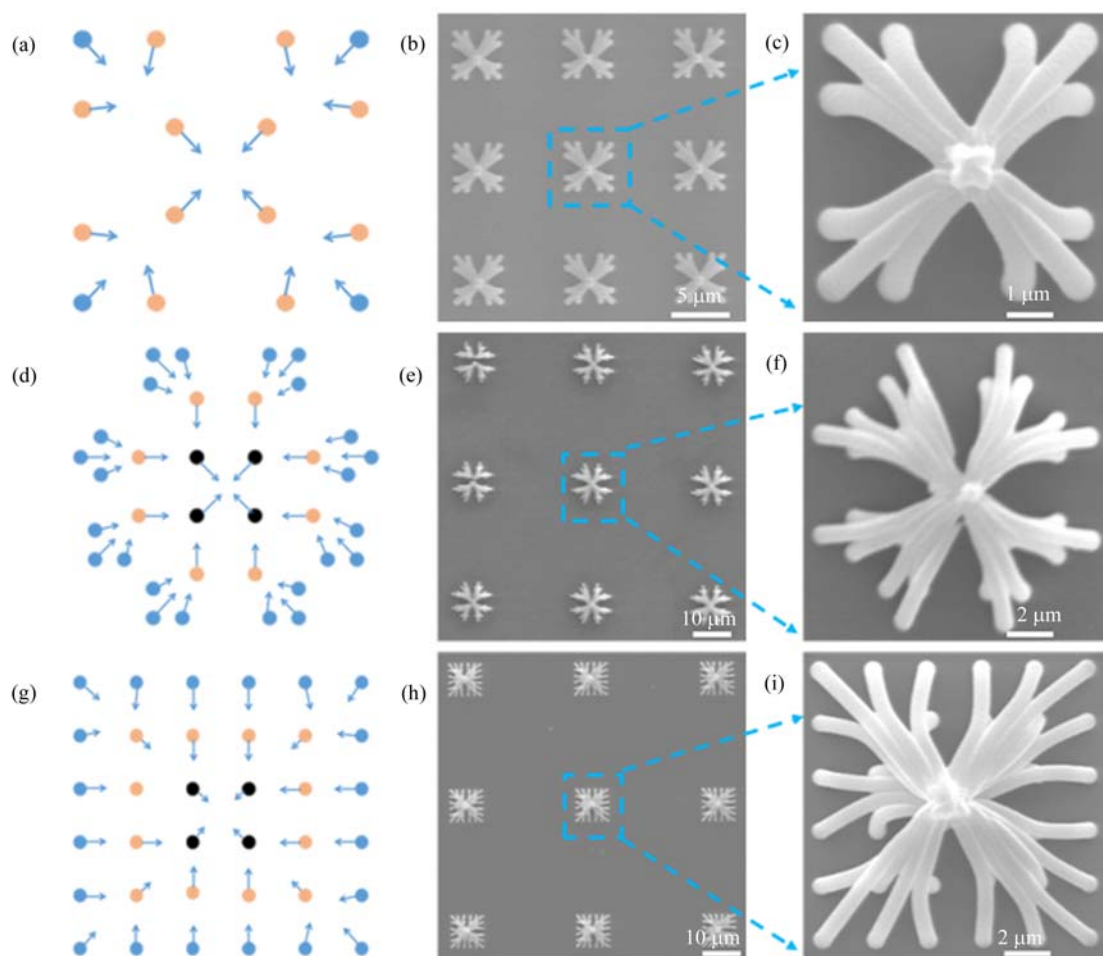


图 6 各向异性复杂结构。(a),(d),(g)为各向异性结构的点阵示意图,(b),(e),(h)和(c),(f),(i)为对应的 SEM 图,其中(c),(f),(i)为(b),(e),(h)图中单个结构的放大图

Fig. 6 Complex anisotropic structures. Schematics of anisotropic structure designs (a),(d),(g) and corresponding SEM images

3.3 双层结构制备

除了各向异性结构的制备,本文还制备了双层结构,如图 7(a)所示。当底层微柱直径略大于上层次级微柱直径时,次级微柱如张开的爪子一般;当溶液蒸发完全后,微柱闭合,形成花苞状结构,若微柱闭合前将该结构置于含有粒子的溶液中,则微柱闭合后可将粒子包裹在里面,实现粒子

的捕获。如图 7(b),(c),(d)所示,上层微柱直径约为 $1 \mu\text{m}$,底层微柱直径为 $2 \mu\text{m}$,但这种设计可能会出现底层微柱无法支撑上层微柱而倒下的情况。为了避免上述情况的发生,可以将底层微柱的直径加工得更大一些,上层次级微柱直立于底层微柱的上表面,如图 7(e)所示。此时次级微柱

完成自组装的图案类似笼子状结构,同样可以实现粒子的捕获,此外,由于底层微柱的上表面积较大,溶液在上表面的残留也较多,如果溶液中事先溶解有 NaCl(氯化钠)或 CaCO₃(碳酸钙)等,当溶液完全蒸发后,可能会在上表面自组装微柱结构内形成晶体颗粒。图 7(f)和 7(g)所示,上层微柱

的直径基本不变,底层微柱的直径增大到了 6 μm ,如此,双层结构可以稳定存在。与纳米压印技术(Nano-imprint Lithography, NIL)等其他方法相比,使用飞秒激光及毛细力自组装制备双层结构,加工步骤简单,不需要模板,底层微柱直径可以灵活设计。

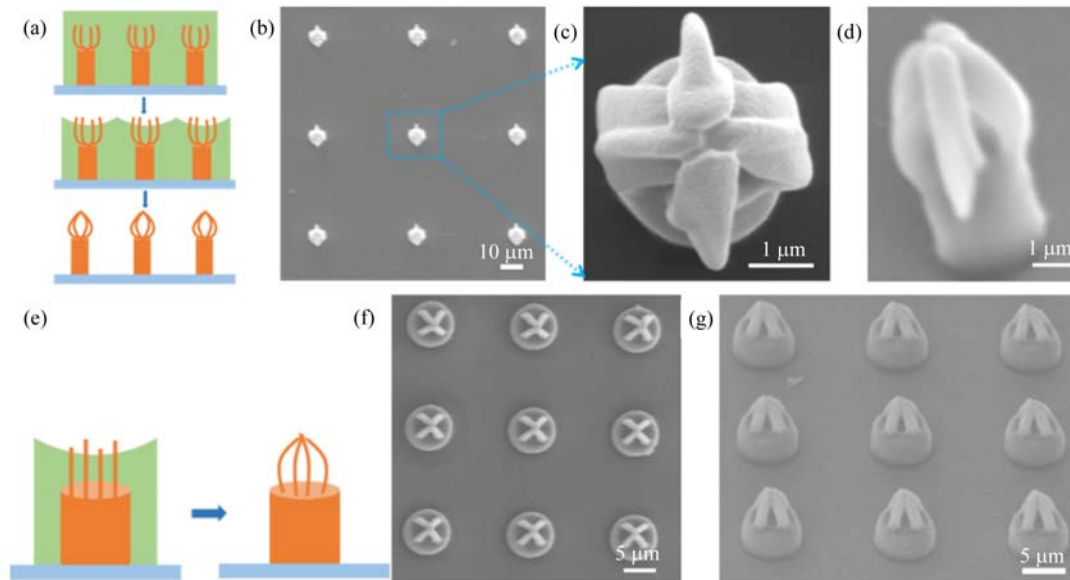


图 7 双层结构。(a-d)底层微柱的直径略大于次级微柱的直径,(a)为示意图,(b-d)为对应的 SEM 图;(e-g)底层微柱直径远大于次级微柱直径,(e)为示意图,(f, g)为对应的自组装结构的 SEM 图

Fig. 7 Two layer structures. (a-d) Diameter of bottom pillars is slightly larger than top pillars; (a) Schematic diagram of (e-g); (e-g) Diameter of bottom pillars is much larger than top pillars; (e) schematic diagram of (f,g)

4 结 论

本文基于对微柱结构单元的受力分析,提出了使用毛细力辅助飞秒激光制备各向异性结构的两种方法:一是在同一元胞内加工不同高度的微柱,通过减小较高微柱的弹性回复力使其更容易弯曲;二是在同一元胞内加工不同直径的微柱,通过调节元胞内微柱所受的毛细力和自身的弹性回复力,微柱直径增大时,毛细力的增加速度更慢,

直径较小的微柱更倾向于弯曲。最后,制备了底部微柱直径分别为 2 μm 和 6 μm 的双层结构,表明飞秒激光制备双层结构可以灵活设计底层微柱直径。

与紫外光刻、电子束刻蚀、多光束干涉等传统方法相比,本文使用的毛细力辅助飞秒激光双光子 3D 微纳加工技术操作简单,并具有高度的灵活性。该技术为 3D 微纳结构的制备开辟了新的道路,在生物医药、化学、微流体等方面有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] 苏亚辉,汪金礼,杨亮,等. 飞秒激光全息并行加工中的多焦点均一性[J]. 光学 精密工程, 2013, 21(8): 1936-1941.
SU Y H, WANG J L, YANG L, *et al.*. Uniformity of multi-foci for holographic femtosecond laser parallel fabrication [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(8): 1936-1941. (in Chinese)
- [2] SUN H B, MATSUO S, MISAWA H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(6): 786-788.
- [3] SCRIMGEOUR J, SHARP D N, BLANFORD C

- F, *et al.*. Three-dimensional optical lithography for photonic microstructures[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(12): 1557-1560.
- [4] WU D, CHEN Q D, NIU L G, *et al.*. Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices [J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(16): 2391-2394.
- [5] XU B, DU W Q, LI J W, *et al.*. High efficiency integration of three-dimensional functional microdevices inside a micro-fluidic chip by using femtosecond laser multifoci parallel microfabrication [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19989.
- [6] ZHENG X Y, LEE H, WEISGRABER T H, *et al.*. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials [J]. *Science*, 2014, 344(6190): 1373-1377.
- [7] DE VOLDER M, HART A J. Engineering hierarchical nanostructures by elastocapillary self-assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(9): 2412-2425.
- [8] HSU J W P, TIAN Z R, SIMMONS N C, *et al.*. Directed spatial organization of zinc oxide nanorods [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1): 83-86.
- [9] XIN Z Q, SU B, WANG J J, *et al.*. Continuous microwire patterns dominated by controllable rupture of liquid films[J]. *Small*, 2013, 9(5): 722-726.
- [10] LEONG T G, RANDALL C L, BENSON B R, *et al.*. Tetherless thermobiochemically actuated microgrippers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(3): 703-708.
- [11] GULTEPE E, RANDHAWA J S, KADAM S, *et al.*. Biopsy with thermally-responsive untethered microtools [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(4): 514-519.
- [12] BREGER J C, YOON C, XIAO R, *et al.*. Self-folding thermo-magnetically responsive soft microgrippers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3398-3405.
- [13] HU Y L, LAO Z X, CUMMING B P, *et al.*. Laser printing hierarchical structures with the aid of controlled capillary-driven self-assembly [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(22): 6876-6881.
- [14] LAO Z X, HU Y L, ZHANG C C, *et al.*. Capillary force driven self-assembly of anisotropic hierarchical structures prepared by femtosecond laser 3D printing and their applications in crystallizing microparticles [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12060-12069.
- [15] POKROY B, KANG S H, MAHADEVAN L, *et al.*. Self-organization of a mesoscale bristle into ordered, hierarchical helical assemblies [J]. *Science*, 2009, 323(5911): 237-240.

作者简介:



苏亚辉(1968—),男,安徽凤台人,博士,副教授,硕士生导师,2007年于中国科学技术大学精密仪器与机械获得博士学位,主要研究方向有超快激光微纳加工技术、计算全息技术、仿生界面设计及制备技术。E-mail: ustcsyh@ahu.edu.cn



范珍珠(1991—),女,安徽宿州人,硕士研究生,2014年于安徽大学获得学士学位,主要从事飞秒激光微纳加工的研究。E-mail: fanzhenzhu@gotion.com.cn