飞秒激光直写在玻璃内部制备多功能集成器件

王鹏^{①②}, 乔玲玲^①, 林锦添^①, 何飞^①, 廖洋^{①*}, 程亚^①

① 中国科学院上海光学精密机械研究所, 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;

② 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 200031

* 联系人, E-mail: superliao@vip.sina.com

2015-07-27 收稿, 2015-09-07 修回, 2015-09-07 接受, 2015-10-10 网络版发表

国家重大科学研究计划(2014CB921300)和国家自然科学基金(61275205)资助

摘要 飞秒激光脉冲具有极高的峰值功率和极短的脉冲宽度, 与物质相互作用时呈现出强烈的非线性效应, 使其可以深入透明介质内部, 以超越光学衍射极限的精度对材料进行三维微加工. 除此之外, 飞秒激光三维直写技术具有高度的灵活性, 即可以在单一芯片上制备并集成多种不同功能的微纳结构. 这些特性使该技术迅速发展成为微制造领域的研究热点, 在微流体、微光学、光电子学以及光量子芯片制备与集成等领域表现出广阔的前景. 但还有一些问题限制飞秒激光直写技术的进一步发展, 比如加工通道的尺寸和长度限制、较高的加工表面粗糙度等. 针对这些问题, 本文重点介绍了在玻璃中制备三维微纳流体通道以及高品质光学微腔的最新进展.

关键词 飞秒激光直写, 微流通道, 纳流通道, 微腔

在过去的20年间, 芯片实验室(lab on a chip, LOC)技术经历了迅速的发展, 通过在单一芯片上集成各种功能性微结构, LOC器件能实现生物和化学分析中的各种功能, 如进样、预处理、混合、分离及检测等, 推动生物和化学分析进一步向微型化与自动化迈进^[1-3]. LOC器件通常包含大量的密闭三维微结构, 包括微流通道、微泵、微阀、微储液器、微电极等, 其基底材料通常包括单晶硅、玻璃和高分子聚合物(如聚二甲基硅氧烷PDMS和聚甲基丙烯酸甲酯PMMA)等. 单晶硅有良好的化学惰性和热稳定性, 同时在硅片上可以使用成熟的光刻技术进行高精度加工, 但硅片的绝缘性和透光性较差, 限制了其应用范围; 高分子聚合物易成形, 可以通过复制成型技术实现低成本的大批量生产, 但其表面化学性质不稳定^[4]; 玻璃具有良好的机械强度、光学性能、电学性能和生物兼容性, 且亲水性好, 表面化学性质容易控制, 是制造LOC器件的理想材料^[5]. 在玻璃中加工

LOC器件的传统方法是光学光刻技术, 由于其受光学波长的影响, 难以达到纳米量级的分辨率; 一些新兴的光刻工艺, 如电子束光刻、离子束光刻和X射线光刻等, 虽然分辨率高, 但是成本高昂且效率低下. 此外, 光刻技术本质是一种平面加工技术, 需要采用光刻、刻蚀、键合以及后期多层堆叠等多个工艺步骤才能形成三维通道结构^[6,7], 无法在保证高精度的情况下加工复杂的三维LOC器件, 这在很大程度上限制了LOC器件的进一步发展, 飞秒激光的出现解决了这一难题. 得益于极短的脉宽, 飞秒激光很容易产生极高的峰值功率, 从而使光与物质发生多光子吸收或隧穿电离等非线性作用^[8-10]. 通过飞秒激光直写技术对透明介质进行加工有如下独特的优势^[11]: (1) 飞秒激光与透明材料的相互作用被限制在焦斑的中心区域, 只有在此区域激光光强才能达到多光子吸收的阈值条件, 从而可以实现高精度的三维加工^[12]; (2) 飞秒激光可以精细调节甚至改变材料的物理化

引用格式: 王鹏, 乔玲玲, 林锦添, 等. 飞秒激光直写在玻璃内部制备多功能集成器件. 科学通报, 2016, 61: 567-575

Wang P, Qiao L L, Lin J T, et al. Fabrication of multifunctional components in a glass chip with femtosecond laser direct writing (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 567-575, doi: 10.1360/N972015-00863

学特性,包括材料的折射率、化学腐蚀速率等^[13-16];
(3) 飞秒激光加工是一种无掩膜的单步加工技术,不需要昂贵的超净室和加工设备,适合于器件研发阶段的快速成型. 这些特性使飞秒激光直写技术成为加工LOC器件及其他微型器件的重要工具. 本文重点阐述了利用飞秒激光直写在玻璃内部制备器件的进展,主要讨论了基于多孔玻璃的三维微纳流体器件制备与集成,以及通过飞秒激光直写制备高品质光学微腔的进展.

1 基于多孔玻璃的三维微纳结构

1.1 长三维微流通道的制备

三维微流通道是LOC器件的重要组成部分,微流体技术的研究已经引起人们的广泛关注,利用飞秒激光在玻璃中加工微流通道目前主要有2种方法:(1) 液体辅助的飞秒激光直写^[17]; (2) 先通过飞秒激光辐照对玻璃改性,再进行选择性化学刻蚀^[18]. 采用第1种方法时,随着通道长度的增加,气泡排出时受到的黏滞阻力增大,最终导致通道堵塞,水不能进入激光作用区域,碎屑无法及时排出,使得通道的长度受到限制,最长一般为几百微米左右;第2种方法基于化学腐蚀液对飞秒激光辐照区域的腐蚀速率要远高于未辐照区域,加工的微流通道一般为开口粗末端细的锥形,通道的长度也限制在几个毫米左右. 上述2种方法遇到了同样的问题:通道长度的增加阻碍了通道内外的传质过程,从而又反过来影响了通道的形状与长度. 为了解决这一问题,本课题组^[19]提出了一种基于多孔玻璃的长微流通道制备技术(图1),将多孔玻璃浸没在水中,飞秒激光聚焦在其内部并进行三维直写. 加工过程中,液体能够通过多孔玻璃中相互连通的三维孔道渗入焦斑所在区域,有助于碎屑从微通道出口排出,从而能够解决通道内外传质的问题,突破传统三维微流通道制备技术的长度限制. 为了能够得到密闭的微流通道,还需要对多孔玻璃进行高温退火处理. 退火后多孔玻璃中的纳米孔闭合,但尺寸相对较大的通道能够保留下来,并且烧结致密后的玻璃成分和结构接近于纯石英玻璃,原本由于纳米孔的散射而不透明的多孔玻璃在退火后变得透明,这有利于后续的光子器件加工与集成.

对于高长径比(长度与直径比)微流通道的加工,研究发现采用高重复频率的飞秒激光脉冲和高数值

图1 (网络版彩色)(a) 飞秒激光直写微流通道的示意图; (b) 三维微流通道的制备流程图^[19]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic view of experimental setup; (b) flow diagram for the fabrication process^[19]

孔径的物镜聚焦更加有利. 实验中,重复频率为250 kHz、脉冲能量约为2 μJ 的飞秒激光脉冲使用水浸物镜(NA=1.0)聚焦在多孔玻璃中,较高的光强足以诱导非线性光学作用和材料烧蚀. 多孔玻璃的制备方法类似康宁公司Vycor玻璃制备方法^[20],把组分适当的 SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 均匀混合,按照合适的熔制制度,熔化成玻璃^[21,22]. 成型后在一定的温度下进行分相热处理,在热处理的过程中富碱硼相与富硅相分离,分别为连续的网状物,形成了分相的硼硅酸盐玻璃. 把分相的玻璃浸在热酸中,易溶于酸溶液中的碱硼成分被溶出,留下以 SiO_2 骨架为主的多孔的三维连通结构. 制得多孔玻璃的主要成分为95.5% SiO_2 -4% B_2O_3 -0.5% Na_2O (质量百分比),气孔大小约10 nm,均匀分布在玻璃中,占玻璃体积的40%. 由高频飞秒激光产生的热积累效应和强烈的冲击波可以促进水在微孔道中的循环,有助于碎屑从微通道出口排出^[23]. 由于过高的重复率可能导致水被连续激光照射作用抽空,因此使用频率为1 kHz、占空比为50/50的斩波器对飞秒激光脉冲序列进行调整,从而使水总是能够经由多孔网络流通至激光焦斑作用区域^[24].

在多孔玻璃中利用上述方法制备微流通道几乎不受通道长度与几何形状限制,再结合飞秒激光直写技术的三维特性,可为构造复杂的微流控网络提供独特的灵活性与便捷性^[25]. 本课题组^[26]成功加工

了1个长度约1 cm、直径约16 μm 的三维螺旋微通道(长径比>600),螺旋圆半径和螺旋间距分别是100和50 μm .在微通道中充满荧光素溶液,其荧光显微镜图像显示荧光溶液被封闭在通道中,由此可以证明纳米孔已经完全闭合.

流体混合是大多数微流体系统所需要的基本功能,然而,由于低雷诺数条件下的层流特性,在微通道中快速而有效的流体混合通常是难以实现的.最近,通过使用三维几何结构,各种各样的无源混合器已经被开发出来,以诱导扰动流体实现有效的混合.然而,此类混合器通常具有复杂的三维几何形状,很难通过传统的平面制造工艺制备.利用基于多孔玻璃的飞秒激光直写技术,演示了一个由复杂三维微

流通道构成的无源微混合器^[26](图2),其中包含的对称三维单元曾由Carrière^[27]在理论上提出.图2(a)和(b)是设计的三维混合器示意图,其中包含了1个Y型微流体通道和一串混合单元,它们与2个进口和1个出口相连.图2(c)是1个包含有6个混合单元的三维微混合器光学显微图,每个混合单元的长度为150 μm ;通道的横截面为椭圆状,其宽度约50 μm ,高度约75 μm (图2(d)).为了验证混合器的混合效果,将2种颜色的荧光染料溶液(荧光素钠与罗丹明B)注入其中,并与一维混合器进行对比,实验结果与仿真结果一致.在一维微混合器中,经过约1300 μm 的传送距离后,2种染料溶液并没有被有效混合;而在三维混合器中,经过4个混合单元阵列后,2种溶液混合在一起,

图2 (网络版彩色)(a) 三维无源微流混合器的示意图; (b) 局部放大示意图; (c) 微流混合器的光学显微图; (d) 混合单元的侧视图; 一维(e)和三维(f)微流混合器的混合实验结果, 插图分别为对应的数值模拟结果^[26]

Figure 2 (Color online) The overview (a) and close-up view (b) images of schematic diagrams of the 3D passive microfluidic mixer; (c) overview optical micrograph of the microfluidic mixer; (d) cross sectional optical micrograph of the 3D microchannels; fluorescence microscopy images of the 1D (e) and 3D (f) microfluidic mixing experiments; insets, numerical simulations results^[26]

完成混合的时间约10 ms, 表明制备的微混合器可以实现预期的混合效果.

1.2 纳流通道的制备

随着微流体技术的迅猛发展, 纳流体(流体通道的特征尺度至少有一维小于100 nm)技术的研究也逐渐走入人们的视野, 当通道的尺度为纳米级时, 由于与生物大分子的大小相近, 会产生新的分子行为, 可应用于单分子的检测、控制和分离等^[28-30]. 以多孔玻璃作为基底材料, 运用线偏振激光束直写, 在玻璃中可以形成一系列与激光传播方向垂直的椭圆中空结构组成的纳米光栅^[31]; 当激光脉冲峰值强度降至阈值附近时, 可以在多孔玻璃中诱导出单个中空纳米结构, 并可以将其作为玻璃内部三维纳流器件的基本单元. 为形成纳米光栅, 使用脉冲周期约100 fs, 中心波长800 nm, 重复频率为250 kHz的高重复频率钛宝石激光器, 采用高数值孔径的水浸物镜(NA=1.10)将光束紧聚焦在浸于水中的多孔玻璃中(图3(a)). 脉冲能量对于光栅结构影响很大, 脉冲能量分别为90, 70, 60 nJ时直写得到的纳米光栅截面如图3(b)~(d)所示, 其中纳米结构的变化清楚地显示了阈值效应的重要作用. 当脉冲能量减少到60 nJ时, 只产生1条狭窄的纳米中空结构, 宽约37 nm, 高1.5 μm , 进一步将飞秒激光沿纳米空腔直写, 可以使产生的单个纳米中空结构连接成连续的纳米通道. 加工得到的纳流通道的横截面扫描电子显微镜(SEM)图中可以观察到宽约40 nm, 长约1.5 μm 的狭缝型横截面, 周围分布着大小在5~10 nm的纳米小孔. 经过激

光直写后, 用1120 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火处理样品2 h, 后退火处理使玻璃中的所有纳米孔隙闭合, 否则纳米通道会因为纳米孔隙形成的相连网络而渗漏. 为检测纳米通道是否堵塞, 将荧光染料溶液注入与纳米通道相连的微流通道, 并观察到整个纳米通道充满了染料溶液.

微流体与纳流通道相结合, 可用于制备三维微纳流控芯片, 在处理和探测生物分子方面有巨大的应用潜力^[32]. 通过飞秒激光直写技术, 本课题组^[33]已成功在玻璃中构造了集成微纳流体系统. 图4(a)是集成微纳流结构示意图, 2层纳流通道阵列连接了2条微流通道, 直写之后进行退火处理, 使纳米孔闭合, 形成封闭的通道. 受退火影响, 通道的尺寸在3个维度上同时减少约14%, 最终所得纳流通道总长约40 μm , 宽度为30~50 nm, 高度为1~1.5 μm (图4(c)和(d)). 为了验证制备的纳流通道应用于单分子研究的可行性, 本课题组^[33]制备了1个集成的三维微纳流控芯片, 该芯片中包含2种不同宽度的纳流通道阵列(50和200 nm). 染色的 λ -DNA分子被注入制备好的纳流通道阵列, DNA分子在2种纳流通道中的荧光显微图片显示了该系统中DNA分子被不同程度伸展, 同时也表明制备的纳流通道有很好的连续性和均匀性.

2 在玻璃上制备高品质光学微腔

回音壁模式光学微腔(以下简称微腔)通过在光滑圆形界面上的连续全内反射, 可以将光子长时间地束缚在微小的体积内, 展现出高品质因子以及很小的模式体积等优良特性, 已被广泛应用于低阈值非线性光学、低阈值激射、量子电动力学等领域^[34-36].

图3 (网络版彩色)(a) 飞秒激光在多孔玻璃中诱导纳米光栅结构示意图, 激光偏振沿x方向, 激光入射沿z方向, 直写方向在x-y平面内^[18]; (b)~(d) 随飞秒激光的脉冲能量减小, 周期性的纳米空腔阵列逐渐演变成单个的纳米空腔. k, 激光入射方向; E, 偏振方向; S, 直写方向^[31]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic diagram of inducing nanograting structures inside water-immersed porous glass by femtosecond laser pulses. The sample translated in the x-y plane, the writing polarization is aligned to the x axis, and the laser incident direction is along the z axis^[18]; (b)~(d) evolution from nano-void array to single nano-void with decreasing laser intensity. k, the laser incident direction; E, polarization; S, writing direction^[31]

图4 (网络版彩色)(a) 桥接于2个微通道之间双层纳米通道阵列的示意图; (b) 退火后双层纳米通道的光学显微图(俯视); (c) 纳米通道阵列的截面SEM图, 截面位置如(b)中虚线所示; (d) 单个纳米通道的截面SEM图; DNA分子在宽度为50 nm (e)和200 nm (f)的纳米通道中展开的荧光显微图片^[33]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of an array of double-layer nanochannels to bridge two microchannels; (b) topview optical micrograph of double-layer nanochannels after postannealing; (c) cross-sectional SEM micrograph of the nanochannels cleaved along the dashed line in (b); (d) close-up SEM micrograph of cross section of a nanochannel; (e), (f) fluorescent images showing the stretching of λ -DNA in two arrays of nanochannels with different widths; (e) 50 nm, (f) 200 nm^[33]

微腔的工作性能以及制备工艺, 通常依赖于构建微腔的衬底材料的固有性质。目前芯片上的回音壁模式光学微腔, 微芯环腔、微盘腔和变形微腔等, 其主流的制备方法是平面光刻技术, 该方法有2方面的缺陷: (1) 平面光刻技术通过选择性的化学腐蚀制备微纳结构, 而适用于光刻的材料种类有限, 限制了微腔衬底材料的选择范围; (2) 通过光刻技术很难将微腔与其他功能性结构在单一芯片上进行三维集成。通过飞秒激光直写, 本课题组^[37]成功地在熔融石英玻璃中制备了高品质三维微腔。相对于传统的平面光刻技术, 飞秒激光直写的方法在灵活性上有巨大的优势, 比如, 微腔的倾斜角度、高度可以任意设定,

微腔腔模的分布平面也可倾斜于衬底, 进一步拓展了微腔的应用范围。

利用飞秒激光直写在熔融石英玻璃中制备微腔主要包括2个步骤: (1) 使用飞秒激光对样品进行直写, 激光辐照过的区域被选择性化学腐蚀, 形成悬空的微盘结构; (2) 利用二氧化碳激光对微盘进行回流, 提升其品质因子, 流程如图5所示。实验中, 微腔的周围材料区域经过飞秒激光辐照, 被选择性腐蚀, 保留了未被辐照的区域形成微腔。将单脉冲能量为0.2 μJ 的飞秒激光束通过数值孔径为0.9, 放大倍率为100倍的物镜聚焦到玻璃样品内部, 在垂直样品表面方向上进行层间距为1 μm 的逐层扫描, 然后将样品浸

图5 (网络版彩色)飞秒激光直写在熔融石英衬底制备微腔的流程^[37]

Figure 5 (Color online) Procedures of fabrication of 3D microcavity by femtosecond laser direct writing^[37]

泡在浓度为5%的氢氟酸溶液中, 经过约20 min的化学腐蚀, 可以形成悬空的微盘结构. 最后, 利用二氧化碳激光热回流降低微盘的表面粗糙度. 使用光纤锥耦合方法进行微腔品质因子的测量与透射谱的表征^[38], 光纤锥耦合微腔的透射谱如图6(e), (f)所示, 由于干涉相消, 透射谱在腔模谐振的波长处会出现凹陷, 位于1534.72 nm的凹陷(单个回音壁模式)通过洛伦兹线形拟合出其线宽为1.44 pm, 通过计算得到微腔的品质因子为 1.07×10^6 , 表明飞秒激光直写可用于制备高品质回音壁模式光学微腔. 此外, 一些材料被飞秒激光辐照后, 辐照区的化学腐蚀速率并不能得到选择性提升, 因此使用上述方法不能在这些材料衬底上制备微腔. 为了拓展衬底材料的种类, 采用水辅助的飞秒激光直写^[17]来制备微腔, 该方法并不

图6 (网络版彩色)制备过程中的微腔. (a) 激光回流前的光学显微成像; (b) 回流后的微腔光学显微图; (c), (d) 微腔的SEM图; (e) 耦合的透射谱; (f) 单个回音壁模式, 其中圆点为测试的光谱, 实线为洛伦兹拟合^[37]

Figure 6 (Color online) Optical microscope images of a tilted fused silica microdisk fabricated by femtosecond laser micromachining and HF wet etching before (a) and after (b) CO₂ laser annealing; (c), (d) SEM images of the cavity; (e) transmission spectrum of the microcavity coupled with the fiber taper; (f) Lorentzian fit (solid line)^[37]

依赖化学腐蚀的辅助。作为验证该方法的首个案例,本课题组^[39]在钹玻璃中制备出了高品质微腔。值得一提的是,最近本课题组^[40]成功将该技术用于铈酸锂微腔的制备,结合聚焦离子束抛光技术,在芯片上获得了亚毫米尺寸的高品质铈酸锂微腔。

利用飞秒激光直写技术制备微腔已取得显著成果,得益于此项技术的灵活性,我们已在熔融石英衬底上通过制备微腔与微流体混合器,构造出了全集成的光流体传感器,大大提高了系统的便携性与传感灵敏度^[41]。通过对该技术的进一步优化,会有助于提升微腔在非线性光学、量子信息处理以及高灵敏生物传感等一系列领域的应用价值。

3 结论

利用飞秒激光直写技术可以在玻璃中制备一系列不同功能的三维微结构,简单介绍了长微流通道、纳流通道及三维光学微腔的制备方法。值得一提的是,在玻璃内部制备出了不受长度、几何形状限制的微流

通道,以及特征尺寸小至40 nm的纳流通道,并在此基础上制备了微流混合器和可用于DNA分析的微纳流集成芯片;利用飞秒激光直写技术制备出了可倾斜于衬底的高品质微腔。得益于该微加工技术独特的灵活性,这些结构可以被方便地集成在单一芯片上,构成各种结构复杂的微型元件。在过去的20年间,伴随着飞秒激光器技术的迅速发展,在实验室中取得的一系列突破性成果极大地提升了飞秒激光直写技术的实际应用价值,使其成为实现多功能、高集成度、高智能化微纳器件的强大工具。展望未来,该技术还有广阔的发展前景:一方面,对加工过程中内部机理的进一步研究与深入理解,将会有助于更好地控制激光辐照区域结构与性能的改变;另一方面,飞秒激光时空整形技术的进一步发展,将极大地提高加工的效率 and 精度,有利于实现对更为复杂的微系统的制备与集成。值得期待的是,高功率、高重复频率飞秒激光器技术的突破也必将从根本上提高飞秒激光直写技术的加工效率,推动其从实验室研究走向产业化应用。

参考文献

- Manza A, Graber N, Widmer H. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. *Sensor Actuat B*, 1990, 1: 244–248
- Srinivasan V, Pamula V, Fair R. An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab Chip*, 2004, 4: 310–315
- Craighead H. Future lab-on-a-chip technologies for interrogating individual molecules. *Nature*, 2006, 442: 387–393
- McDonald J, Duffy D, Anderson J, et al. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 2000, 21: 27–40
- Cohen A, Moerner W. An all-glass microfluidic cell for the ABEL trap: Fabrication and modeling. *Proc SPIE*, 2005, 5930: 191–198
- Mijatovic D, Eijkel J, van den Berg A. Technologies for nanofluidic systems: Top-down vs. bottom-up—A review. *Lab Chip*, 2005, 5: 492–500
- Jo B, Van Lerberghe L, Motsegood K, et al. Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer. *J Microelectromech Syst*, 2000, 9: 76–81
- Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers. *Nature*, 2003, 424: 831–838
- Lenzner M, Kruger J, Sartania S, et al. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 4076–4079
- Gertszov M, Jean-Ruel H, Rajeev P, et al. Orientation-dependent multiphoton ionization in wide band gap crystals. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 243001
- Cheng Y, Sugioka K, Midorikawa K, et al. *Microbiochips Monolithically Integrated with Microfluidics, Micromechanics, Photonics, and Electronics by 3D Femtosecond Laser Direct Writing*. Novinka: Nova Science Publishers, 2010
- Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—Reliable tools for advanced materials processing. *Light Sci Appl*, 2014, 3: e149
- Davis K, Miura K, Sugimoto N, et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Opt Lett*, 1996, 21: 1729–1731
- Glezer E, Milosavljevic M, Huang L, et al. Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Opt Lett*, 1996, 21: 2023–2015
- Marcinkevičius A, Juodkasis S, Watanabe M, et al. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica. *Opt Lett*, 2001, 26: 277–279
- Kiyama S, Matsuo S, Hashimoto S, et al. Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 11560–11566

- 17 Li Y, Itoh K, Watanabe W, et al. Three-dimensional hole drilling of silica glass from the rear surface with femtosecond laser pulses. *Opt Lett*, 2001, 26: 1912–1914
- 18 Marcinkevicius A, Juodkakis S, Watanabe M, et al. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica. *Opt Lett*, 2001, 26: 277–279
- 19 Liao Y, Ju Y, Zhang L, et al. Three-dimensional microfluidic channel with arbitrary length and configuration fabricated inside glass by femtosecond laser direct writing. *Opt Lett*, 2010, 35: 3225–3227
- 20 Vogel W. *Glass Chemistry*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994
- 21 Ju Y, Liao Y, Zhang L, et al. Fabrication of large-volume microfluidic chamber embedded in glass using three-dimensional femtosecond laser micromachining. *Microfluid Nanofluid*, 2011, 11: 111–117
- 22 Zhang Q, Qiao Y, Qian B, et al. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} . *J Lumines*, 2009, 129: 1393–1397
- 23 Iga Y, Watanabe W, Li Y, et al. Generation of debris in water-assisted femtosecond laser drilling of silica glass. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: 8013–8015
- 24 Herman P, Oetli A, Chen K, et al. Laser micromachining of “transparent” fused silica with 1-ps pulses and pulse trains. *Proc SPIE*, 1999, 3616: 148–155
- 25 Anderson J, Chiu D, Jackman R, et al. Fabrication of topologically complex three-dimensional microfluidic systems in PDMS by rapid prototyping. *Anal Chem*, 2000, 72: 3158–3164
- 26 Liao Y, Song J, Li E, et al. Rapid prototyping of three-dimensional microfluidic mixers in glass by femtosecond laser direct writing. *Lab Chip*, 2012, 12: 746–749
- 27 Carrière P. On a three-dimensional implementation of the baker’s transformation. *Phys Fluids*, 2007, 19: 118110
- 28 Eijkel J, van Den Berg A. Tiny electrostatic traps. *Nature*, 2010, 467: 666–667
- 29 Fu J, Schoch R, Steven A, et al. A pattern anisotropic nanofluidic sieving structure for continuous-flow separation of DNA and proteins. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 121–128
- 30 Yamamoto T, Fujii T. Nanofluidic single-molecule sorting of DNA: A new concept in separation and analysis of biomolecules towards ultimate level performance. *Nanotechnology*, 2010, 21: 395502
- 31 Liao Y, Shen Y, Qiao L, et al. Femtosecond laser nanostructuring in porous glass with sub-50 nm feature sizes. *Opt Lett*, 2013, 38: 187–189
- 32 Abgrall P, Nguyen N. Nanofluidic devices and their applications. *Anal Chem*, 2008, 80: 2326–2341
- 33 Liao Y, Cheng Y, Liu C, et al. Direct laser writing of sub-50 nm nanofluidic channels buried in glass for three-dimensional micro-nanofluidic integration. *Lab Chip*, 2013, 13: 1626–1631
- 34 Carmon T, Vahala K. Visible continuous emission from a silica microphotonic device by third-harmonic generation. *Nat Phys*, 2007, 3: 4340–435
- 35 He L, Ozdemir S K, Yang L. Whispering gallery microcavity lasers. *Laser Photon Rev*, 2013, 7: 60–82
- 36 Aoki T, Dayan B, Wilcut E, et al. Observation of strong coupling between one atom and a monolithic microresonator. *Nature*, 2006, 443: 671–674
- 37 Lin J, Yu S, Ma Y, et al. On-chip three-dimensional high-Q microcavities fabricated by femtosecond laser direct writing. *Opt Express*, 2012, 20: 10212–10217
- 38 Serpengüzel A, Arnold S, Griffel G. Excitation of resonances of microspheres on an optical fiber. *Opt Lett*, 1995, 20: 654–656
- 39 Lin J, Xu Y, Song J, et al. Low-threshold whispering-gallery-mode microlasers fabricated in a Nd:glass substrate by three-dimensional femtosecond laser micromachining. *Opt Lett*, 2013, 38: 1458–1460
- 40 Lin J, Xu Y, Fang Z, et al. Fabrication of high-Q lithium niobate microresonators using femtosecond laser micromachining. *Sci Rep*, 2015, 5: 8072
- 41 Song J, Lin J, Tang J, et al. Fabrication of an integrated high-quality-factor (high-Q) optofluidic sensor by femtosecond laser micromachining. *Opt Express*, 2014, 22: 14792–14802

Fabrication of multifunctional components in a glass chip with femtosecond laser direct writing

WANG Peng^{1,2}, QIAO LingLing¹, LIN JinTian¹, HE Fei¹, LIAO Yang¹ & CHENG Ya¹

¹ State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

² School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China

Femtosecond lasers have opened up new avenues in materials processing due to their unique characteristics of ultrashort pulse widths and extremely high peak intensities. The short pulse width suppresses the formation of a heat-affected zone, which is vital for ultrahigh precision fabrication, whereas the high peak intensity allows multiphoton absorption to be induced in materials that are transparent to the laser wavelength. More interestingly, irradiation with tightly focused femtosecond laser pulses inside transparent materials provides a facile route to modify the interior of transparent materials in a spatially selective manner, enabling three-dimensional (3D) fabrication and integration of multifunctional micro-/nano-structures and components in a monolithic substrate. For instance, femtosecond laser pulses have been used to write optical waveguides in both passive and active materials by locally modifying their refractive indices. In combination with wet chemical etching, femtosecond laser direct writing has also been used to fabricate microfluidic structures, including microchannels and chambers, microvalves, and micropumps. The same technique has been extended to fabricate free-space optics such as micromirrors and micro-optical lenses in glass materials. By virtue of its unique ability to build different types of functional components into a monolithic substrate, femtosecond laser direct writing offers a flexible approach to fabricate a wide variety of integrated devices and microsystems. Although femtosecond laser micromachining have indeed shown extreme flexibility for fabrication and integration of 3D multifunctional micro-components in bulk transparent materials, several major issues still exist, such as the limited size of the microfluidic structures, the limited fabrication resolution, high surface roughness, and so on. This review focuses primarily on the recent efforts to tackle the two issues as mentioned above. By use of femtosecond laser direct writing in porous glass immersed in water followed by post-annealing, we demonstrated microfluidic channels with nearly unlimited lengths and arbitrary 3D geometries. By controlling the laser peak intensity and polarization, a single nanoplane with sub-50-nm feature size could be achieved inside porous glass based on these strategies, several functional devices and their applications have been demonstrated, including 3D passive microfluidic mixer and an integrated micro-nanofluidic system for single DNA analysis. Furthermore, we demonstrate fabrication of 3D whispering gallery microcavities with quality (Q)-factors on the level of $\sim 1 \times 10^6$ in glass chips by femtosecond laser direct writing followed by CO₂ laser reflow.

femtosecond laser direct writing, microfluidic channel, nanochannel, microcavity

doi: 10.1360/N972015-00863