

---

# 纳米级精度3D打印氧化硅

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16127.html>

**本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！**

**纳米级精度3D打印氧化硅。** 近日，美国莱斯大学Lou Jun教授、Pulickel M. Ajayan教授课题组及合作者成功制备了一系列纳米级分辨率的氧化硅3D打印结构。2021年10月14日，该研究以3D-printed silica with nanoscale resolution为题，发表在Nature Materials上。

玻璃，是生活中最常见的材料之一，我们用的杯子碗碟乃至手机的屏幕，都有玻璃的身影。然而玻璃的加工是十分困难的，玻璃对各种机械加工并不十分友好，有很高的技术要求。工艺上常常需要使用氢氟酸这种极度危险的有毒物质去刻蚀玻璃，以致十分困难。增材也就是三维打印的方法去加工玻璃是人们一直未能突破的领域，直到2017年KIT的Bastian E. Rapp团队实现了突破，他们使用固体的亲水氧化硅纳米颗粒与可光固化的小分子混合成前驱体，使用普通的光固化的3D打印机以及后烧结处理，可以实现3维打印出任意结构的玻璃物体，如图1A所示。同期还有使用氧化硅粉末混合聚甲醚类墨水实现的直接墨水书写打印玻璃的工作（图1B）和光引发Sol-Gel过程实现的玻璃打印（图1C）。值得注意的是，只有第一项工作的最终产物是纯的氧化硅，第二三种工艺之中都不可避免地混合了含少量Si，Si-C或者Si-O-C等副产品的杂质，所以导致在吸收光谱上和发光光谱上有一些吸收和发光，虽然整体上是透明的，但是不利于一些光学方面的应用。

图1：几种3D打印玻璃的方法

这几种方法之中，方法1的精度是最高的，达到了亚百微米数量级，但仍不够精细，其原因是有两方面，其一是受到了光学系统的分辨率限制；其二是前驱体的限制，他们所用的粉体氧化硅直径在40nm左右，其中由于各种原因存在各种各样的团聚和结块，加之固体氧化硅纳米颗粒和小分子光固化前驱体的混合很难做到十分均匀，在混合物前驱体中团聚和结块效应将更加突出。对于氧化硅玻璃材料，在科学技术上，我们当然不只是想要打印一些光滑的杯子，复杂而优美的艺术品那么简单，对于一些光学，微机电系统和电子的应用，我们对精度有更高的要求，最好能达到亚微米的程度。为此，我们课题组在光学系统和前驱体两个方面来去解决这个问题，对于光学系统我们采用了双光子聚合的方法，这种方法对于聚合物来说一般可以达到亚波长的精度。在另一方面我们重新设计了纳米复合前驱体，对于前驱体我们主要考虑两个方面，其一就是纳米颗粒需要更小，其二就是纳米颗粒在小分子中的分散程度要更高，最好达到单分散的程度。

图2：双光子聚合方法打印氧化硅

但这其中会有技术上的难题，在纳米颗粒更小的情况下，混合物会有更高的粘度，分散起来更加的困难，固体物含量会很难提高。而且我们的试验中证实，即使制作出了这样的混合物，由于粘度太大，其热导率势必大大降低，在双光子聚合所需的瞬时能量非常高的聚焦飞秒激光束下，尚未达到聚合阈值即被局部加热到沸腾产生气泡的程度，不能产生双光子聚合，如此则只有把聚焦光束扩大，那么分辨率则不能有效提高，减弱了引入双光子技术的意义。为了解决这个问题，我们重新设计了前驱体体系，聚合物部分选择了两个含聚乙二醇的中小分子，纳米颗粒部分，根据相似相溶原理，采用了经聚乙二醇基团化学修饰（图3A.e）的10纳米单分散胶体氧化硅纳米颗粒（图2A.b.i，图3A.a-d），如此构成的前驱体，经小角度x射线衍射（图3B）证实，基本上达到了单分散的程度。因为分散的优良，所以前驱体密度高，不含气泡和孔隙，粘度低导热性好，可满足双光子聚合打印的要求。在实验中我们实现了达到了系统光学分辨力极限的直写精度，即亚200nm（图2A.b.ii-iv），如图2A所示。

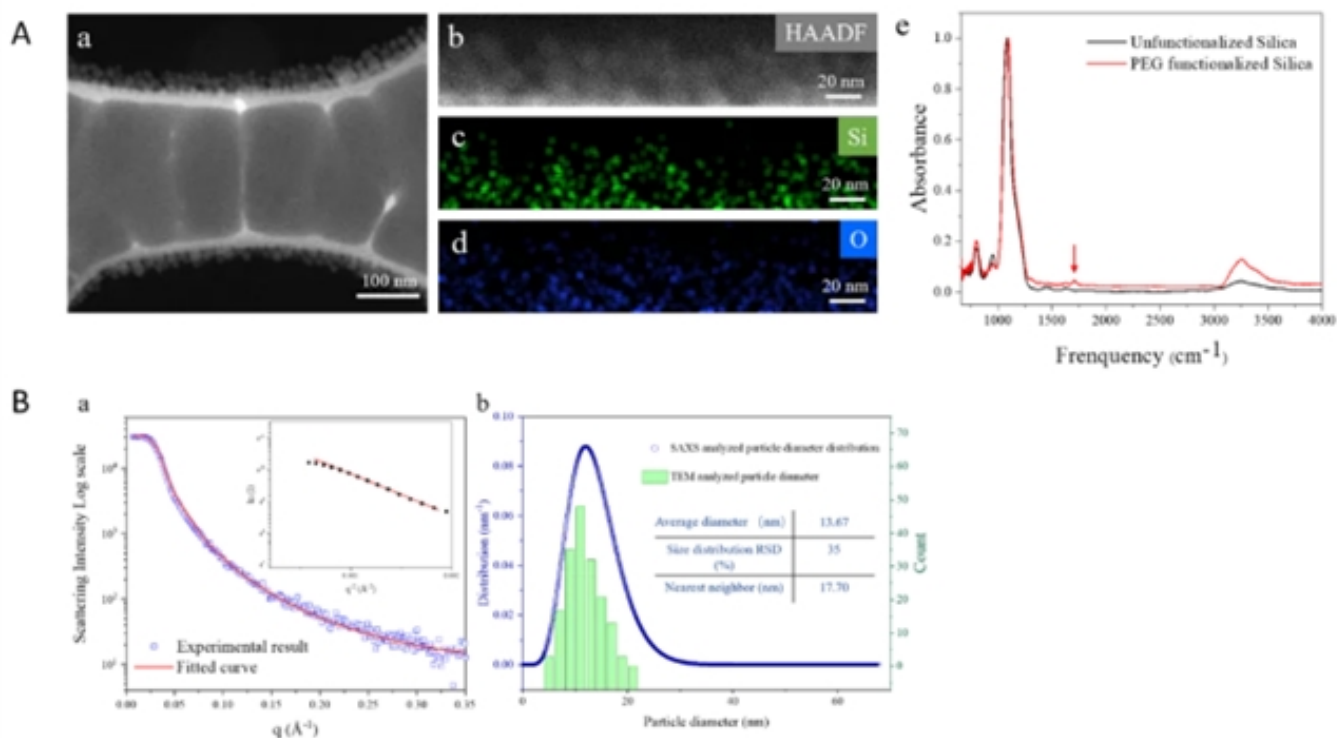


图3

值得注意的是，在我们这个文章投稿过程之中，Bastian E. Rapp团队（图2B）和另一个团队（图2C）相继发表了双光子打印氧化硅玻璃的结果，然而受到前驱体的限制（仍然是和单光子打印类似的粉体混合前驱体），他们的分辨率提高到了数十微米这样的程度，并没有将双光子的优势展现出来。我们展示了一系列的氧化硅打印结构，如格子，悬空圆盘，微针阵列等等，如图4a-h。

---

图4

有趣的是，我们的烧结温度在比较低的1100 °C下可以形成氧化硅玻璃（图4j），在和Bastian E. Rapp团队的烧结温度一致的1300 °C下，可以形成多晶态（图4k），我们猜测是由颗粒大小和分散程度带来的表面能不同导致的，具体物理原理尚待进一步研究。我们还展示了一个品质因子达到 $10^4$ 的打印的氧化硅光学谐振盘，以及稀土掺杂的打印物体烧结后的光致发光谱，如图5所示。均预示了这项技术在微纳光学领域的巨大潜力，比如直接打印微光子器件，微纳激光器，量子光子器件等等，另外在微电子和微机电系统等其他领域，这项技术都具有一定的潜力。

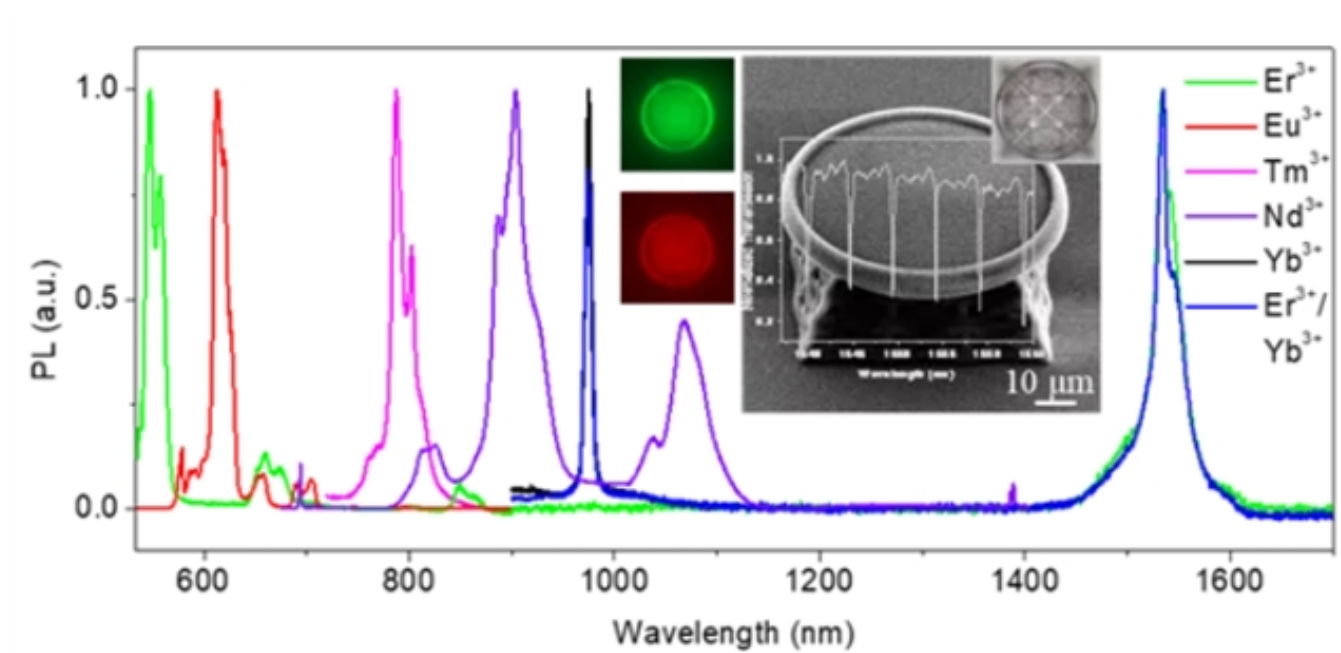


图5

(来源：科学网)

相关论文信息：DOI：10.1038/s41563-021-01111-2

作者：Lou Jun等 来源：《自然-材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发