

光聚合微纳 3D 打印技术的发展现状与趋势

赵圆圆, 罗海超, 梁紫鑫, 邓明杰, 段宣明*

暨南大学光子技术研究院, 广东省光纤传感与通信技术重点实验室, 广东 广州 511443

摘要 光聚合微纳 3D 打印作为一种微纳尺度的增材制造技术, 在高精度、复杂三维微纳结构的制造方面具有显著优势, 已被广泛应用于微机电系统、微纳光子器件、微流体器件、生物工程领域。本文首先介绍了光聚合微纳 3D 打印技术的光物理/光化学原理, 重点对所涉及的各种类型的打印工艺及其应用领域进行综述; 然后讨论了一些前沿性的微纳 3D 打印方法, 通过回顾和比较这些最新的技术, 阐明了打印分辨率与打印效率之间的关系, 以及串行扫描、并行扫描、面投影和体投影的打印模式对微纳 3D 打印性能的影响; 最后对微纳 3D 打印技术进行全面总结与概述, 并对其未来的发展趋势和应用前景予以展望。

关键词 激光技术; 光学微加工; 3D 打印; 双光子聚合加工; 立体光固化; 分辨率; 打印效率

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1002703

1 引言

增材制造(AM)技术, 也称 3D 打印技术, 是 20 世纪 80 年代后期出现的一种新型快速成型技术, 通过计算机 CAD 辅助设计数据, 采用逐层累加材料的方法制造实体零部件。与传统的切削加工去除材料的方式不同, 3D 打印技术是一种材料堆积的制造技术, 被誉为“第三次工业革命”的象征^[1-3]。传统的增材制造技术在打印宏观尺寸结构方面发挥了重要作用, 但其制造精度有限, 难以满足微细、精密制造领域对打印精度的苛刻要求, 如: 在生物领域, 微流控芯片的打印精度要求达到微米量级^[4-6]; 在微纳光学领域, 光子晶体的晶格周期的打印精度要求达到百纳米量级^[7-9]。此外, 3D 打印技术以其能够制造高精度复杂三维结构、节省材料、方便快捷的特点, 在微机电系统、微纳光子器件、微流体器件、生物医疗和组织工程、新材料等领域有着巨大的产业应用需求^[10-17], 因此, 微纳 3D 打印技术受到了越来越多的研究和关注。

近年来, 国内外研究人员已经开发出适用于多种材料(有机聚合物^[18-21]、金属^[22-24]、玻璃^[25-30]、陶

瓷^[31-33]、生物材料^[34-37]、复合材料^[38-41]等)的多种类型的微纳 3D 打印技术, 其中基于光聚合的微立体光刻(单光子吸收)、双光子聚合是最具有代表性的微纳尺度 3D 打印技术^[42-43]。光聚合微纳 3D 打印技术利用连续、脉冲激光或者 LED 光作为能量源, 采用分层扫描、叠加成型的方式, 将三维模型逐层分解为二维模型, 并进一步与显微成像光学系统结合对光束进行缩束或者聚焦, 在微纳尺度上控制光聚合反应过程, 实现微纳三维结构的打印制造^[10-14]。这种基于光子束的增材制造技术在打印分辨率、成型质量、重复性、任意设计性和打印效率等方面具有显著优势^[13-14, 42-43]; 首先, 光学微纳 3D 打印的分辨率主要取决于光学系统的衍射极限, 如瑞利判据 $0.61\lambda/NA$ (其中 λ 和 NA 分别为光源波长和成像系统的数值孔径)。使用波长较短的光源(例如 UV 光束)和数值孔径较大的物镜, 可以获得亚微米尺度的分辨率。其次, 采用超快飞秒脉冲激光激发材料的非线性响应, 如双光子或多光子吸收效应, 再结合精确的聚合阈值控制, 可以达到远超光学衍射极限的光刻分辨率(100 nm 以下)^[42-43]。最后, 大部分微纳 3D 打印光学系统也是一套显微成像系统, 可以采

收稿日期: 2021-12-15; 修回日期: 2022-02-03; 录用日期: 2022-02-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(62005097)、广东省自然科学基金-面上项目(2020A1515011529)、广州市基础与应用基础研究项目(202102020999)

通信作者: *xmduan@jnu.edu.com

用最新的、最前沿的显微成像技术来提高成型性能^[44-45]。例如,通过引入超分辨率显微成像技术——受激辐射损耗(STED)、双色非简并双光子吸收(ND-TPA)等技术,可将光刻分辨率提升至 10 nm 以内。

微纳米尺度 3D 打印是目前全球最前沿的先进制造技术之一,其在 2014 年被美国麻省理工学院《麻省理工科技评论》(MIT Technology Review)列为该年度十大具有颠覆性的创新技术。随着快速成型技术对打印精度和效率等性能要求的提升,面投影 3D 打印近年来得到快速发展。与传统的立体光固化相比,面投影 3D 打印无论在精度、效率,还是设备成本方面都具有明显优势^[46-47]。2015 年,美国 Carbon 3D 公司和北卡罗来纳大学在 *Science* 杂志上报道了一种革命性改进型微纳 3D 打印技术——连续液体界面制造 (CLIP) 技术^[48],该技术将打印速率提升了约 100 倍。近年来最具工业应用前景的颠覆性、变革性超高精度面投影立体光刻 (PμSL) 技术和飞秒投影双光子光刻 (FP-TPL) 技术得到了快速发展^[49-50],能够突破现有其他微纳米尺度 3D 打印技术普遍存在的“制造精度和加工样品尺寸”之间的固有矛盾,实现高精度、高效率、大尺寸、低成本制造。

本文首先介绍光聚合微纳 3D 打印技术的概念

和基本原理,包括单光子和双光子吸收原理及其相应的光物理/化学过程。接着,讨论几种主流的不同类型的光聚合微纳 3D 打印技术的光学系统和工艺,通过对比分析梳理了研究人员在 3D 打印分辨率和打印产量方面取得的进展和突破。同时,讨论一些颠覆性、创新性的改进光学微纳 3D 打印方法,通过回顾和比较这些最新的技术进步,阐明这些方法在提高传统微纳 3D 打印性能方面的表现,如串行扫描与并行扫描、面投影和体投影的打印模式在分辨率和打印产量方面的兼顾。最后,对微纳 3D 打印技术的优缺点进行全面总结与概述,并对其未来的发展和应用前景予以展望。

2 光聚合微纳 3D 打印基本原理

光聚合微纳 3D 打印技术也称光固化成型,通常是利用激光直写或者投影的方式在特定衬底上的光敏材料内“雕刻”特定的二维图案,再层层纵向“堆叠”成三维微纳结构^[10,13-14]。这种光固化“雕刻”的本质是一种光引发聚合反应过程^[51-57],是指在光源辐射下,光敏体系中的光引发剂分子吸收单个光子、两个(或多个)光子后被激发产生自由基或阳离子 [图 1(a)],从而引发树脂中带不饱和双键的化合物

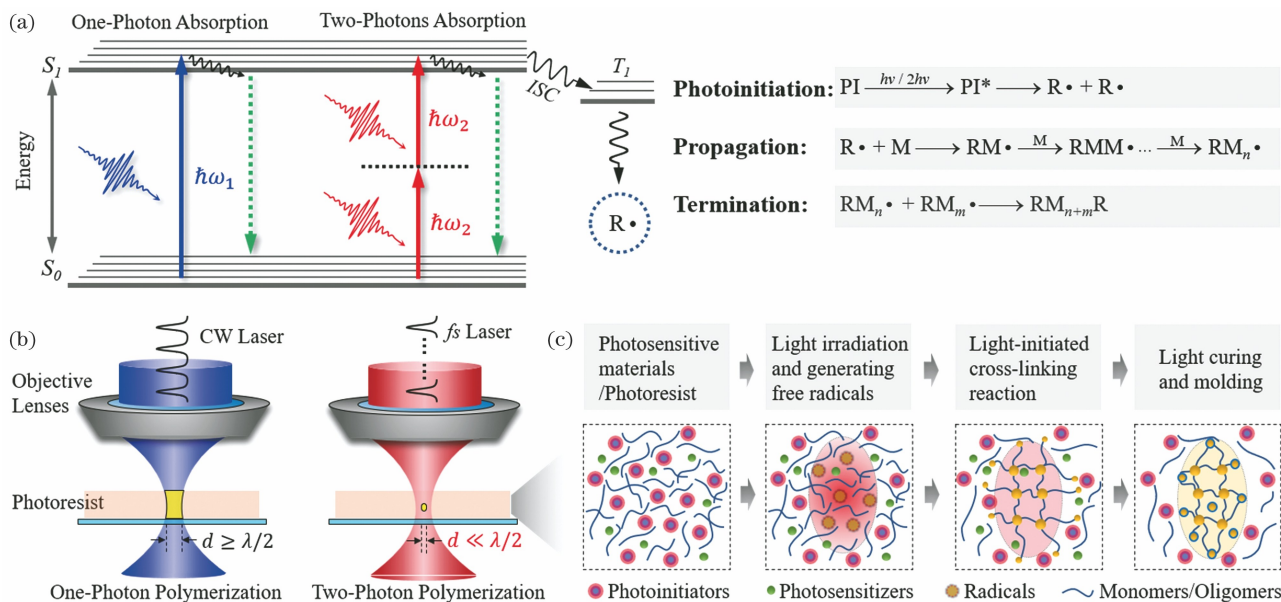


图 1 基于单、双光子吸收聚合的微纳 3D 打印原理。(a)单、双光子吸收能级跃迁及光聚合反应过程示意图, $h\nu$ 表示光子能量, S_0 表示基态, S_1 表示激发单线态, T_1 表示三重态,ISC 表示系统间穿越;(b)单、双光子吸收聚合的特征尺度示意图, d 代表打印的最小特征尺度;(c)单、双光子激发光刻胶聚合交联过程示意图

Fig. 1 Principle of micro-nano 3D printing based on one/two-photon polymerization. (a) Schematic of one/two-photon absorption energy level transitions and polymerization process, where $h\nu$ represents photon energy, S_0 represents ground state, S_1 represents excited singlet state, T_1 represents triplet state, and ISC represents intersystem crossing; (b) schematic of feature scales of one/two-photon polymerization, where d represents the minimum print feature scale; (c) schematic of one/two-photon polymerization and crosslinking process of photoresist

(单体、低聚物)在焦平面的不同区域内发生聚合反应[图 1(b)],交联成网状固化聚合物[图 1(c)]^[42,47,51]。根据反应机理的不同,可将 3D 打印光敏材料的制备分为自由基引发聚合、阳离子引发聚合以及自由基-阳离子混杂光引发体系。典型的光聚合反应包括链引发、链增长和链终止。图 1(c)所示为自由基聚合过程^[51]。光敏材料中的光引发剂吸收光子后,达到激发态 PI^* 并分解产生自由基 $R\cdot$,自由基和单体或者低聚物 M 反应形成单体基团 $RM\cdot$,单体基团 $RM\cdot$ 通过链式反应形成 $RM_n\cdot$ 。当两个单体基团接触时,链式反应终止。3D 打印光敏树脂材料具有高固化速率、高贮存稳定性、低黏度、低生物毒性以及良好的力学性能等特性^[56-57]。

光聚合微纳 3D 打印最具代表性的两个技术方案是微立体光刻(MSL/ μ SL)和双光子光刻(TPL)。微立体光刻是一种基于单光子吸收的光刻成型技术,也是一种最常见和较成熟的微纳 3D 打印技术^[36,46],由 Hull 和 Andre 等团队分别提出^[58-59]。其成型过程是通过单光子吸收引发的聚合,是一种线性的光学效应^[60-61],当光束通过光刻胶材料时,所有区域都会发生聚合反应。因此,光聚合反应的区域取决于光学系统的衍射极限。相比于传统的立体光固化技术,微立体光刻技术与显微成像技术结合已经可将激光光斑缩小到几微米^[62],而层固化的厚度可达到 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,打印精度得到极大提高。然而,由于光束能量在光刻胶中衰减迅速,能量难以深入到液态树脂内部,只能在表面起到固化作用,因此需要通过控制光斑位置及液面高度来逐层固化。

双光子聚合 3D 直写技术为上述问题提供了一种有效的解决方案,该技术是目前实现微纳尺度 3D 打印最有效的一种技术^[63-69]。不同于传统的微立体光刻(是一种单光子吸收的光刻工艺),双光子聚合激光直写 3D 打印是基于双光子吸收效应的一种光聚合过程,在此过程中,光刻胶中光敏物质的一个分子同时吸收两个光子,且双光子的吸收概率与入射光强度的平方成正比^[64]。因此,再结合光刻胶的凝胶化阈值效应,就可以通过控制激光功率使双光子吸收主要发生在超快脉冲激光的焦点中心处,而光路上其他地方的激光强度不足以产生双光子吸收。此外,由于所用激光光波较长(如处于近红外波段),光子能量较低,相应的单光子吸收过程不能发生。因此,双光子过程具有良好的空间选择性。双光子 3D 打印就是利用了双光子吸收过程对材料穿透性好、空间选择性高的特点,深入透明材料内部,在介

观尺度上实现真正意义上的三维立体微加工。因此,与传统的分层微立体光刻相比,双光子聚合技术具有更高的横向和纵向分辨率。

3 光聚合微纳 3D 打印装置与系统

目前的光聚合微纳 3D 打印系统主要有两种类型:激光直写型和面投影曝光型^[70-72]。

3.1 激光直写型

激光直写型 3D 打印系统示意图如图 2(a)所示,其主要构成包括:1)能够诱发单光子、双光子吸收的光源。其中微立体光刻一般使用紫外线灯、LED 灯、紫外激光等,而双光子光刻则采用超短脉冲飞秒激光,如钛蓝宝石飞秒激光,其中心波长为 $800\ \text{nm}$,脉冲宽度为 $120\ \text{fs}$,重复频率为 $80\ \text{MHz}$,峰值功率密度可达 TW/cm^2 量级。2)光路传输控制装置。该装置主要包括光快门、光衰减器、扩束器、反光镜、分束镜等,用于调节光束功率、光束截面的大小,聚焦及光束通断。3)光路扫描系统。激光聚焦点相对工件台的扫描方式有两种,一种是聚焦点不动,三维位移台带动光刻胶样品移动,该系统的缺点是三维运动台的扫描速度慢,启停响应慢;另一种是由二维 XY 方向扫描振镜和一维 Z 向位移台组合而成的扫描系统,具有扫描速度高和动态响应快的优点,打印效率较高。4)上位机控制系统,主要包括工控机及其控制软件。根据设计需求,该系统控制激光焦点在光刻胶上按照设计的轨迹进行三维扫描。

激光直写型 3D 打印技术的工艺原理:通过显微物镜将激光束聚焦到光刻胶表面或内部,以光点扫描固化光刻胶材料,将待加工的三维模型按照不同高度切片,进而分层打印。打印每一层时,通过三维位移台或者振镜与 Z 轴位移台的组合来控制光束斑点在光刻胶液面上移动,这样由点及线、由线及面进行逐点扫描,使被扫描区域产生光聚合反应固化。完成一层切片的打印后,工件台下移一个层厚高度,使已完成的切片浸入光刻胶中,继续上一层切片的打印,这样逐层累加,就可实现 3D 器件的增材打印^[73-74]。若打印原理为双光子聚合,就可直接将光点深入光刻胶内部进行 3D 扫描打印^[75-76]。同时,可将激光束扫描分为轮廓扫描和实体扫描,轮廓扫描之后获得的三维壳结构内包含未固化的液态光刻胶,这些液态光刻胶进一步接受紫外光照射后逐渐变为固体。相比于实体扫描填充,轮廓扫描的打印效率显著提高^[61]。

由激光直写型 3D 打印的扫描过程可知,光斑

焦点聚合区域是 3D 打印的最基本单元,也称为体元(voxel)^[64,77],它的形状及单元体积决定着后续打印的方式和顺序,同时也决定着打印的精度和效率。理论上,增大打印体元的体积,可以提高打印效率;而减小体元的体积,可以提高打印分辨率,使实际结构与理想模型的逼近程度更高,同时越小的体元也越容易成型出更加微细的结构。逐点扫描的打印方式加工时间长、效率低,制约了其在精密制造领域的发展和应。目前有两种常见的解决方案:一种是

提高激光的扫描速度,比如采用高速扫描振镜来提高激光的扫描速度^[47];另一种是基于多光束的并行扫描技术,即将一束激光分成多束激光并行工作。多光束并行扫描技术可以有效提高打印效率^[78],这种技术主要包括多激光分束法、衍射光学元件法(DOE/DBS)、微透镜阵列法(MLA)等,如图 2(b)所示^[78-80]。但是,多光束并行加工在光束的灵活控制和精确调制方面仍有不足,但其打印效率高,仍然受到了广大研究人员的青睐。

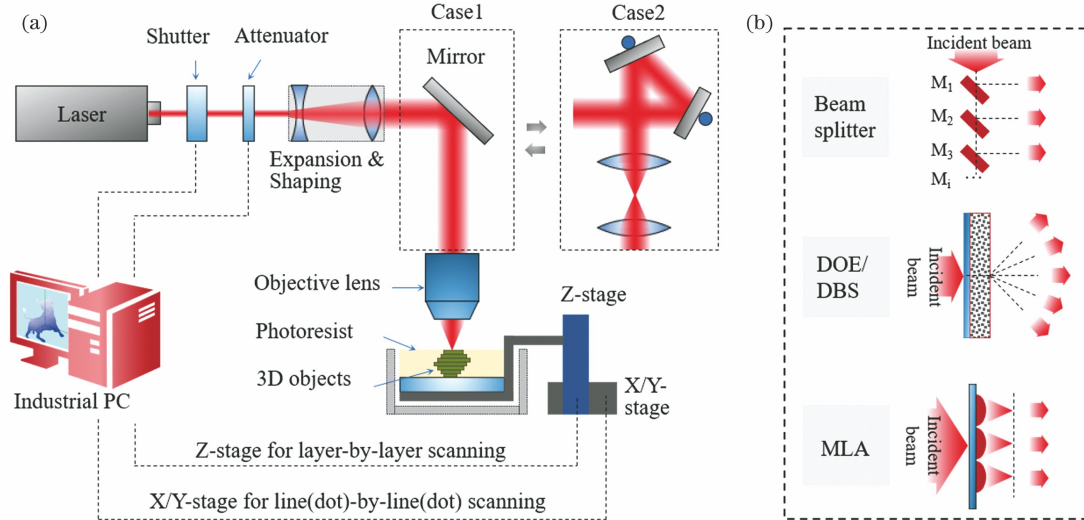


图 2 典型的激光直写微纳 3D 打印系统。(a)光路原理图;(b)并行激光光束产生方案示意图

Fig. 2 A typical laser direct writing micro-nano 3D printing system. (a) Schematic of optical path; (b) schematic of a parallel laser beam generation scheme

3.2 面投影曝光型

面投影曝光型 3D 打印系统示意图如图 3 所示,该系统主要包括:1)数字化光场引擎。该数字化光场引擎包含一套由液晶显示(LCD)装置、Micro-LED 阵列、数字微镜阵列(DMD)、硅基液晶空间光调制器(LC-LSM)等组成的数字掩模生成系统,以及一套诱发单、双光子聚合反应的光源,如紫外激光、汞灯、LED 灯、超快飞秒激光等。2)光路传输控制装置。该装置主要包含光快门、光衰减器、扩束器、匀化器、反光镜、分束镜等,可以调节光束的功率、光束通断时间,并可实现能量均匀化。3)投影/全息成像系统。该系统包含一个高品质成像物镜组,具有大视场、大数值孔径的特点,倍率可从 $1\times$ 到 $200\times$,可将数字引擎的物信息成像于光刻胶表面或内部。4)上位机控制系统。该系统主要包括工控机及其控制软件。根据功能设计需求,面投影曝光型 3D 打印系统进行层层扫描或者旋转扫描,从而实现面投影和体投影打印。

面投影曝光型 3D 打印技术的工艺原理:利用

面投影技术曝光图片,图片层层堆叠成为三维立体结构。图 3(a)为常见的上曝光打印系统光路图^[81-86],树脂槽中盛放着液态光敏树脂,紫外光束在数字光场引擎的控制下按照零件的各分层截面信息,在光敏树脂表面曝光,被照射区域的树脂薄层产生光聚合反应而固化;零件的一个薄层固化后,工作台下移一个层厚的距离。在下曝光打印系统中^[87-88],数字光场引擎将光场图案投影至液槽底部,每打印一层,工作台上移一个层厚的距离。在已固化好的树脂表面再涂覆一层新的液态树脂,进行下一层的扫描加工,新固化的薄层黏接在前一层上,如此反复,直至整个实体零件制造完成。该技术通过动态化数字掩模对光场进行调制,一次性曝光整个层面,在每一层高帧率动态加载设定的图案,极大地提高了加工效率,在微纳三维结构的制造上具有广阔的前景^[89-90]。

目前,用于 3D 打印的数字化光场引擎主要有三种,如图 3(b)所示。第一种是 LED 或者 LCD 装置。以自发光的紫外 LED 为像素单元,将其组装到

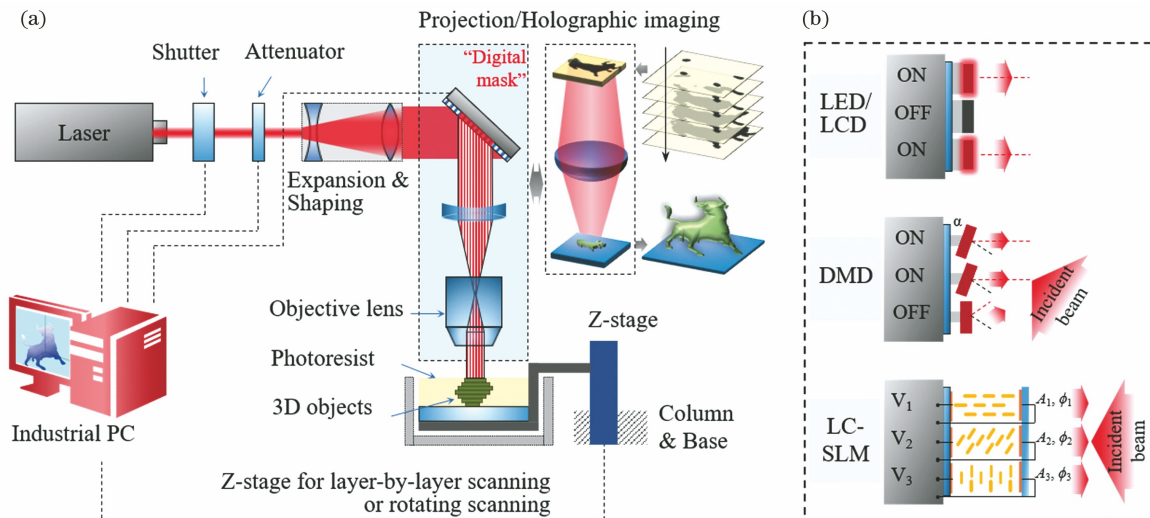


图 3 典型的面投影微纳 3D 打印系统。(a) 光路原理示意图；(b) 用于面投影的“数字掩模”产生方案示意图

Fig. 3 A typical laser projection micro-nano 3D printing system. (a) Schematic of optical path; (b) schematic of a “digital mask” generation scheme for surface projection

驱动面板上,形成高密度、可编程、像素化的 LED 阵列,通过控制每一个 LED 发光形成设定的面光源图案,但无法对光刻的目标激光源进行图案化光场调制^[91]。LCD 装置可以对目标光场进行图案化调制,但液晶材料在紫外光波段具有较强的吸收,响应时间慢(约为 20 ms)、像素尺寸大(分辨率低)、填充率低,这些缺陷限制了面投影微立体光刻性能的改进和分辨率的提高^[92]。第二种是 DMD。可以通过控制每个微镜面元的偏转对目标光场进行调制。DMD 的反射率较高,适用的波段较宽,帧率较高,但 DMD 仅能对光场的振幅进行调控,且调制的阶数是二元的^[89-90]。第三种是硅基液晶空间光调制器(LC-SLM)。其优点有二:一是通过精确控制液晶分子长轴与入射光偏振方向的夹角,可以对光场的振幅进行 256 阶灰度调制;二是利用液晶分子长轴沿光轴 Z 向偏转可以调制光束的相位延迟,实现独立调制光场相位。因液晶偏转的响应较慢,因此这类器件的加载频率较低,一般在 100 Hz 以内^[93]。DMD 和 LC-SLM 都是直接对目标光源的空间光信息进行调制,形成设定的“数字掩模”切片图案,使用起来更加简单、快捷,已被广泛应用于各种面投影曝光型 3D 打印系统中。

4 打印分辨率

想要利用光学方法实现高分辨率 3D 打印,就必须突破光学衍射极限的限制,这是发展新型纳米 3D 打印技术需要解决的核心科学问题。与主流紫外光固化 3D 打印技术不同,纳米科学与技术,特

别是在纳米光子学领域发展出的高精度三维微纳加工技术,为实现纳米尺度超高精度 3D 打印提供了新原理和新方法。目前主要的提高 3D 打印分辨率的方法就是利用双光子吸收效应,将双光子 3D 打印系统与超分辨率显微成像方法(如受激辐射损耗 STED、双色非简并双光子吸收 ND-TPA、时空聚焦或者 4Pi 显微镜成像等技术)相结合,以显著提高 3D 打印的横向和纵向分辨率。

根据阿贝衍射极限,微纳 3D 打印的分辨率主要取决于光学系统的衍射极限^[94],即 $0.61\lambda/NA$ (λ 和 NA 分别为光源波长和成像系统的数值孔径)。因此,基于单光子聚合的微立体光刻难以达到亚微米分辨率。微立体光刻采用的激光光斑直径通常为几微米,打印的层厚为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。20 世纪 80 年代,Hull^[95]首次提出立体光固化成型技术,并制造了第一台基于立体光刻的 3D 打印机,如图 4(a)所示。1999 年,Zhang 等^[96]使用 Ar 离子激光将点直写立体光固化成型的特征尺寸缩小到了 $1.2\ \mu\text{m}$,如图 4(b)所示。2002 年,Maruo 等^[97-98]利用 442 nm He-Cd 激光将直写光刻分辨率降低至 $0.43\ \mu\text{m}$,如图 4(c)所示。Wegener 团队^[99]和 Lai 团队^[100]分别利用 532 nm 连续激光实现了最小特征尺度为 85 nm 和 190 nm 的结构直写光刻,如图 4(d)、(e)所示。特别是 2014 年,Wegener 团队^[101]利用 405 nm 半导体激光器,直写光刻出了最小线宽为 78 nm 的纳米线以及直径为 $50\sim 70\ \text{nm}$ 的纳米点结构,如图 4(f)所示。考虑到点直写立体 3D 打印的效率,2005 年,Zhang 团队^[102]用 DMD 生成三维模

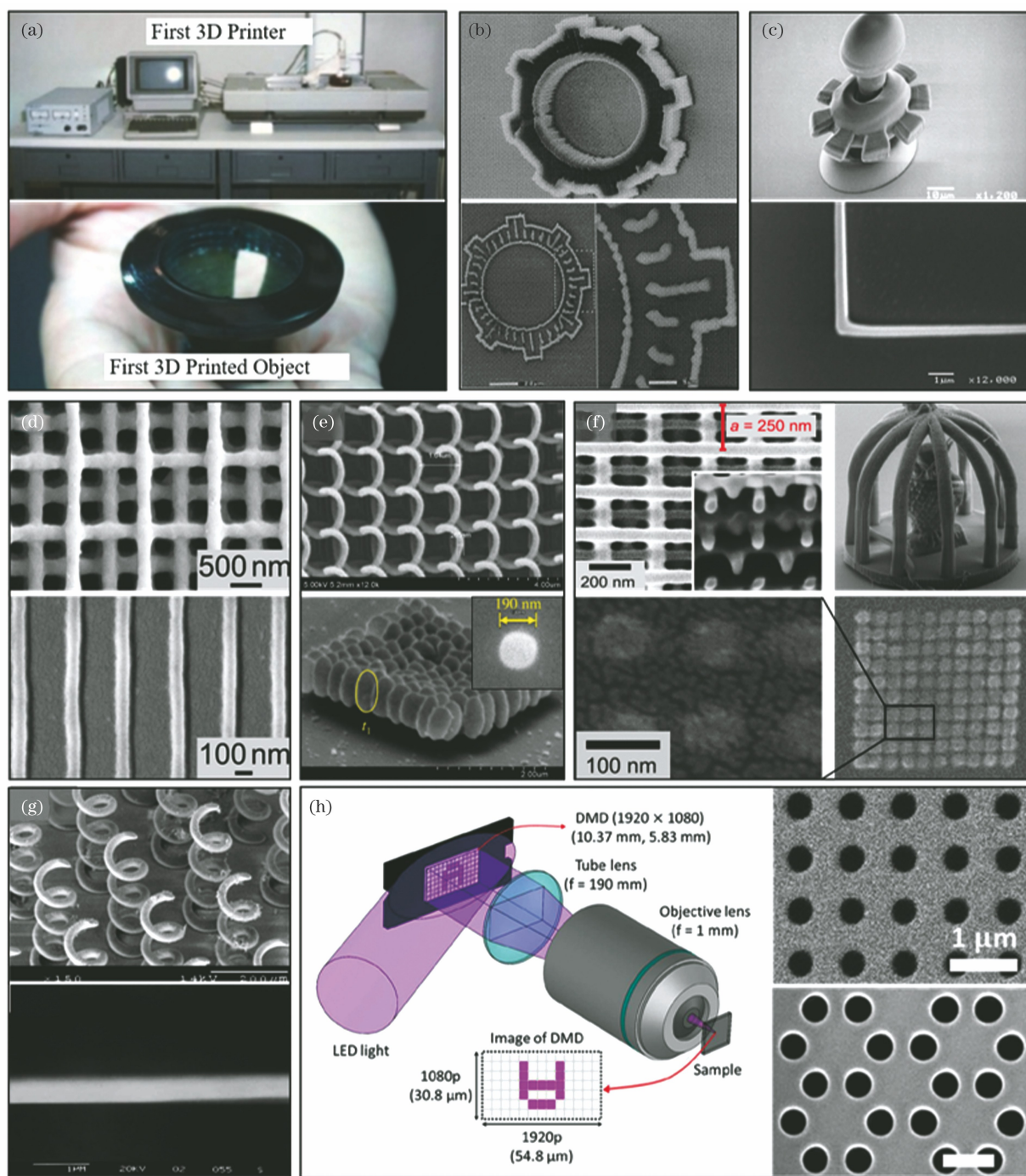


图 4 基于单光子聚合的微纳 3D 打印技术和分辨率。(a) 基于光固化成型的 3D 打印设备及第一个 3D 打印物体^[95]；(b) 微齿轮结构及 1.2 μm 特征结构^[96]；(c) 微转子结构及线宽为 0.43 μm 的纳米线^[97-98]；(d) 木堆结构及线宽为 85 nm 的纳米线^[99]；(e) 螺旋光子晶体结构及直径为 190 nm 的纳米点^[100]；(f) 木堆光子晶体、笼结构及直径为 85 nm 的纳米点阵^[101]；(g) 螺旋光子晶体及线宽为 0.6 μm 的纳米线^[102]；(h) 高精度投影光刻装置及光刻的 180 nm 特征结构^[103]

Fig. 4 Micro-nano 3D printing based on one-photon polymerization and resolution. (a) 3D printing equipment based on stereolithography and the first 3D printed object^[95] ; (b) microgear structure and 1.2 μm feature size structure^[96] ; (c) microrotor structure and nanowire with linewidth of 0.43 μm^[97-98] ; (d) woodpile structure and nanowire with linewidth of 85 nm^[99] ; (e) spiral photonic crystal structure and nanodots with diameter of 190 nm^[100] ; (f) woodpile photonic crystals, cage structure and nanodot array with diameter of 85 nm^[101] ; (g) spiral photonic crystals and nanowire with linewidth of 0.6 μm^[102] ; (h) high-precision projection lithography system and 180 nm feature size structure^[103]

型的切片图案,实现了基于面投影微立体光固化的快速成型技术,该技术打印的微结构的最小特征尺寸为 $0.6\ \mu\text{m}$,如图 4(g)所示。但是,受限于单光子衍射极限,投影光刻的精度无法小于光斑尺寸。近些年,面投影微立体光刻通过使用波长较短的光源(例如 UV 光束)、大缩放比和高数值孔径物镜,可以获得亚微米尺度的分辨率。如:2020 年,Jeon 团队^[103]在基于 $405\ \text{nm}$ LED 光源的 DMD 光刻系统中,使用缩小比例为 1:200 的投影成像物镜,对最小特征尺度为 $180\ \text{nm}$ 的结构实现了高效率、高精度投影光刻,如图 4(h)所示。虽然立体光固化成型难以加工某些特殊结构,而且三维结构的分辨率也难以小于亚微米量级,但是其凭借低成本、高加工速度的优势,成为激光 3D 打印技术的主流。此外,该技术在降低成本、提高加工速度、扩大材料应用范围等方面还具有巨大的发展潜力。

微立体光刻目前能达到的分辨率在微米尺度。如果要进一步提高微立体光刻的分辨率,实现亚微米尺度结构的制造,还面临巨大挑战。不过,基于双光子聚合的激光 3D 直写提供了一种有效解决方案。双光子聚合反应只在激光能量集中的焦点区域发生,分辨率极高,所加工结构的特征尺寸一般为 $\lambda/10\sim\lambda/50$ (λ 为波长),最小可达 $10\ \text{nm}$ ^[104-105]。双光子聚合技术是唯一能达到纳米精度的激光 3D 打印技术。1997 年,Maruo 等^[63]首次提出了基于双光子聚合的微纳制造技术,随后该技术被用于三维光子晶体微结构的制备^[106]。2001 年,Kawata 等^[64]利用超短脉冲激光(波长为 $780\ \text{nm}$ 的近红外飞秒脉冲激光)诱导光刻胶发生双光子聚合反应,制造出了长 $10\ \mu\text{m}$ 、高 $7\ \mu\text{m}$ 的纳米牛[如图 5(a)~(c)所示],其分辨率达到了 $120\ \text{nm}$ [如图 5(d)~(f)所示],突破了传统光学理论的衍射极限,实现了利用双光子加工技术制造亚微米精度三维结构。因此,纳米牛成为“双光子 3D 打印”的标志性符号。与现有的其他工艺相比,双光子聚合能够制造分辨率更高的三维微纳结构。

双光子 3D 打印的分辨率由最小聚合体元决定^[77]。除了受材料本身聚合特性的影响外,体元的尺寸及形貌特征主要由光斑焦点处的光子密度分布及曝光量决定。而光斑焦点处的光子密度主要由入射光源功率、光源波长、入射光斑直径、物镜的数值孔径决定。Takada 等^[107-108]在光刻胶中引入淬灭剂,将直写分辨率降到了 $100\ \text{nm}$,如图 5(g)所示。Xing 等^[109]使用高灵敏高效引发剂来降低光刻阈

值,得到了最小线宽为 $80\ \text{nm}$ 的纳米线,如图 5(h)所示。Dong 等^[110-111]通过精密控制曝光功率和时间,在玻璃基板上获得了线宽为 $50\ \text{nm}$ 的聚合物线条,之后他们又将线宽分辨率降低至 $35\ \text{nm}$,如图 5(i)、(j)所示。Juodkakis 等^[112]通过将激光功率控制在阈值附近,在商用光刻胶 SU-8 中,得到了线宽为 $30\ \text{nm}$ 的悬空线,如图 5(k)所示。Tan 等^[113]利用聚合物的收缩性质,采用高速扫描的方式,获得了特征尺寸小于 $25\ \text{nm}$ 的悬空纳米线,如图 5(l)所示。Wang 等^[105]使用商用直写系统和商用光刻胶 IP-Dip,在亚阈值曝光条件下,制备出了特征尺寸小于 $10\ \text{nm}$ 的悬空纳米线,其最窄处的线宽为 $7\ \text{nm}$,如图 5(m)所示。然而,目前无论是单光子聚合还是双光子聚合的微纳 3D 打印技术,在制备线宽小于 $100\ \text{nm}$ 的结构时,仍然面临诸多问题,主要是打印精度、一致性和重复性难以保证。

为解决上述制约微纳米 3D 打印技术的瓶颈,研究人员将超分辨显微成像技术引入光聚合微纳米 3D 打印中,进一步提升了打印精度(线宽、层高)和打印结构的一致性^[114-115]。一方面,通过引入超分辨率的受激辐射损耗(STED)技术,在传统直写光刻光路中引入一束激光对光敏材料的聚合反应进行抑制,能够稳定地制造尺度小于 $100\ \text{nm}$ 的结构,且制造精度和一致性显著提高。2009 年,美国马里兰大学 Fourkas 团队^[116]采用一束 $800\ \text{nm}$ 的飞秒激光激发光刻胶发生多光子聚合交联,同时采用另一束连续激光抑制聚合反应过程,获得了最小纵向尺寸为 $40\ \text{nm}$ 的纳米结构,如图 6(a)~(c)所示。科罗拉多大学 McLeod 团队^[117]基于高分子材料在双色激光照射时化学反应不同的机理,用一束激光诱发材料的单光子聚合反应,同时用另一束激光终止光聚合反应,降低光敏树脂凝胶化反应速率,制备出了宽度小于 $100\ \text{nm}$ 的纳米线结构,如图 6(d)、(e)所示。麻省理工学院的 Menon 团队^[118]先在光刻胶上方涂覆一层热稳定的光致变色分子膜,然后采用一束波长为 $325\ \text{nm}$ 的激光照射变色膜,同时采用另一束波长为 $633\ \text{nm}$ 的激光也照射变色膜(使其对写入光束不透明),实现了平均宽度约为 $35\ \text{nm}$ 的纳米线,如图 6(f)所示。后续研究者不断改进这种基于 STED 的直写光刻技术,如图 6(g)、(h)所示^[119-125]。特别值得一提的是,2013 年,澳大利亚斯威本大学 Gu 团队^[125]在一种光敏剂为 BDCC、光阻剂为 TED 的新型光敏树脂中进行三维光刻,成功制备出了特征尺寸为 $9\ \text{nm}$ 的悬空纳米线。另一方面,通过引入时空聚焦或者 4Pi 显微镜成像技术,可

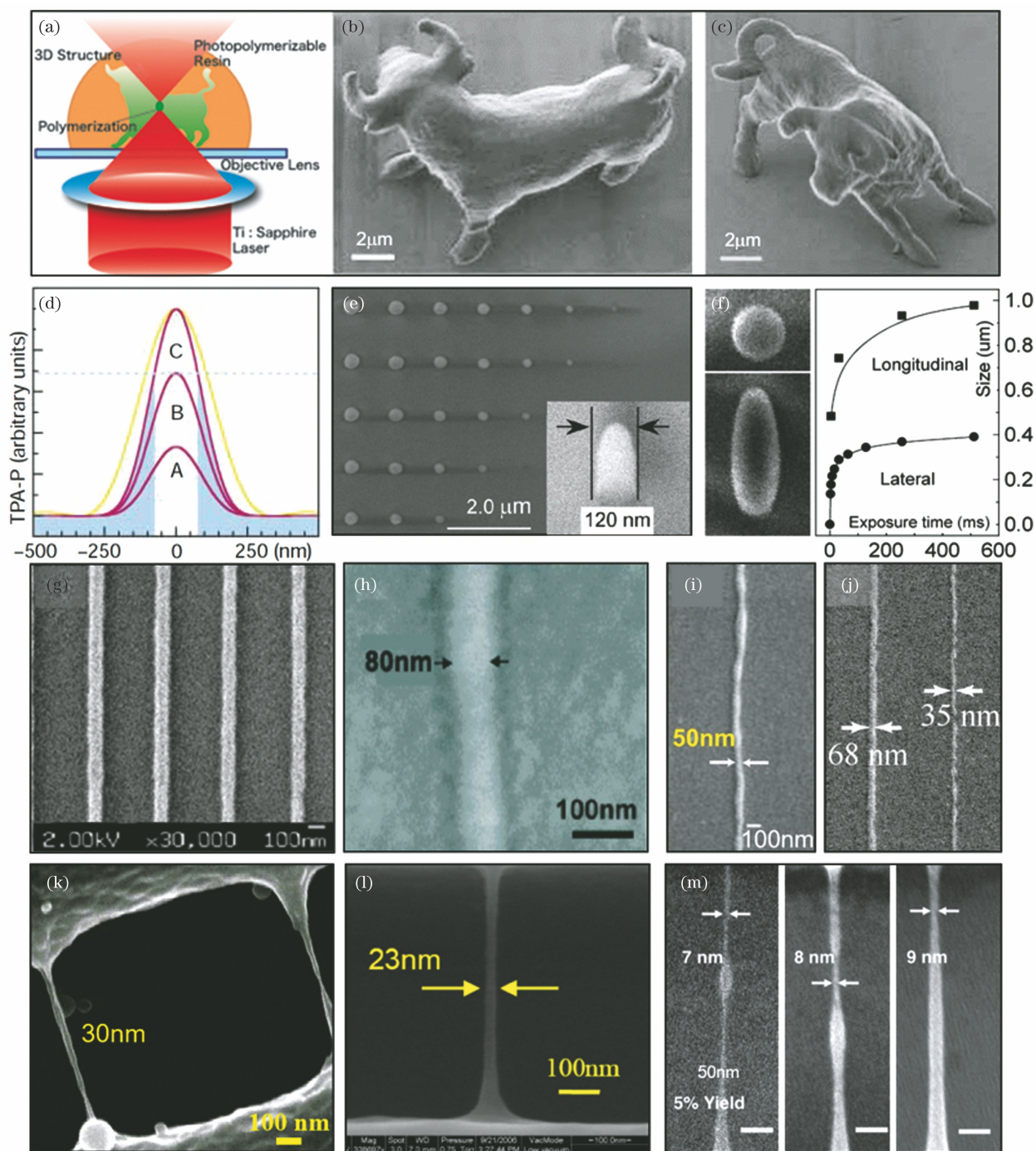


图 5 基于双光子聚合的微纳 3D 打印技术和分辨率。(a)~(c) 双光子聚合打印示意图及制备的“纳米牛”^[64]；(d)~(f) 双光子聚合区域、体元形貌及特征尺寸为 120 nm 的结构^[64,77]；(g)~(j) 玻璃板上最小线宽为 100, 80, 50, 35 nm 的纳米线^[107-111]；(k)~(m) 最小线宽为 30, 23, 7 nm 的悬空纳米线^[105,112-113]

Fig. 5 Micro-nano 3D printing based on two-photon polymerization and resolution. (a)~(c) Schematic of two-photon polymerization printing and “nano cattle” prepared by the technology^[64] ; (d)~(f) two-photon polymerization area, voxel morphology and the structure with 120 nm feature size^[64,77] ; (g)~(j) nanowires with the minimum linewidth of 100, 80, 50, and 35 nm on the glass substrate^[107-111] ; (k)~(m) dangling nanowires with the minimum linewidth of 30, 23, and 7 nm^[105,112-113]

以显著提高双光子聚合的轴向打印分辨率^[126-127]。2020 年, Tickūnas 等^[127] 提出了一种类似于显微镜的 4Pi 多光子聚合技术, 用于提高制备结构的轴向分

辨率, 如图 6(i) 所示。焦平面光强分布的数值模拟分析和实验结果表明, 使用 1030 nm 飞秒激光可以获得横向特征尺寸为 200 nm、轴向特征尺寸为 150 nm

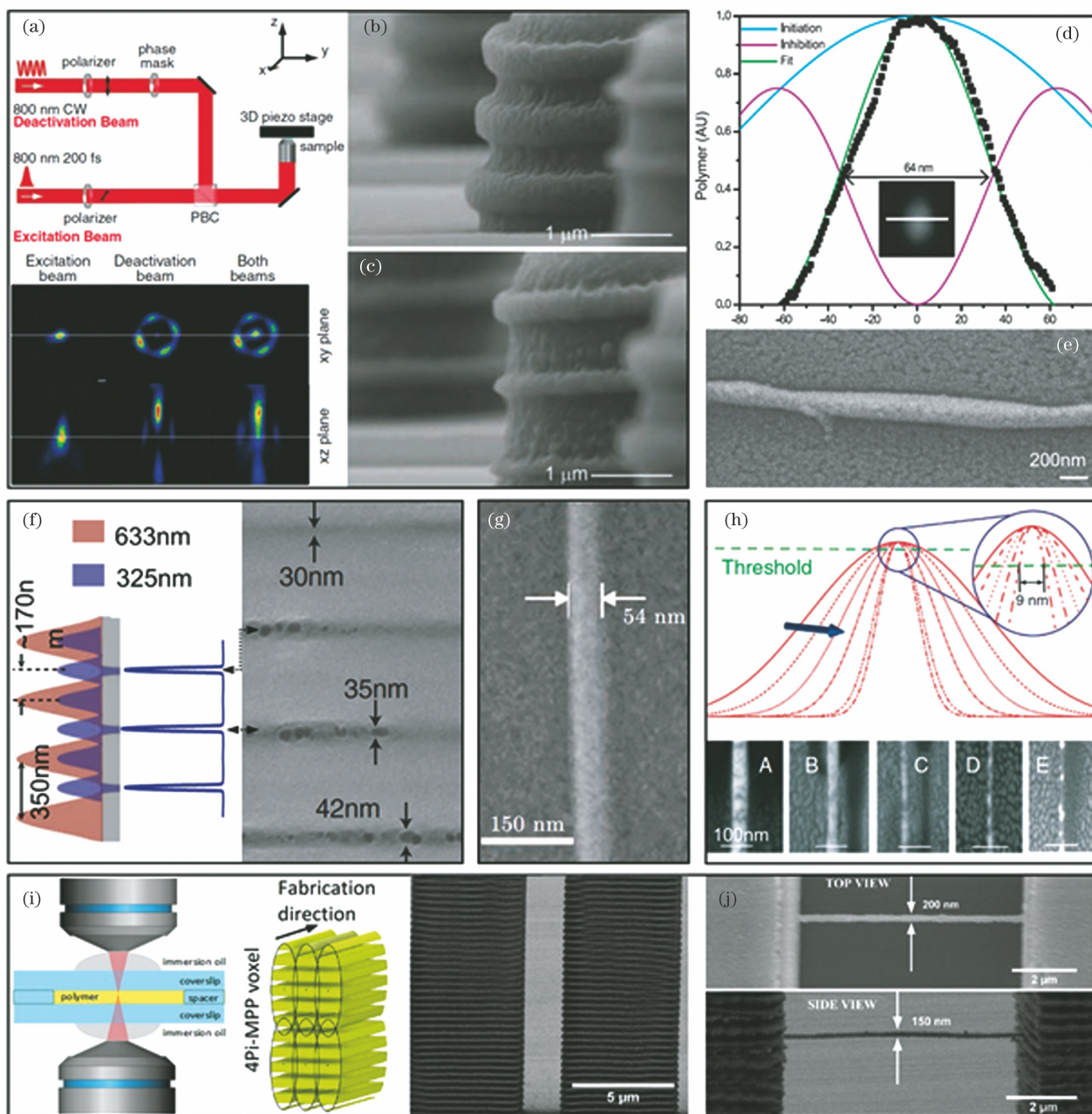


图 6 超分辨率成像技术辅助的双光子聚合微纳 3D 打印技术。(a)~(c)STED 双光子打印示意图以及 40 nm 的最小纵向尺寸^[116]；(d)~(f)基于 STED 单光子光刻制备的最小尺寸为 64 nm 和 35 nm 的纳米线^[117-118]；(g)~(h)基于 STED 双光子打印的最小尺寸为 54 nm 和 9 nm 的纳米线^[124]；(i)~(j) 4Pi 多光子聚合示意图及其制备的最小轴向尺寸为 150 nm 的纳米线^[127]

Fig. 6 Super-resolution imaging technology-assisted two-photon polymerization micro-nano 3D printing. (a)–(c) Schematic of STED two-photon printing and the minimum longitudinal size of 40 nm^[116] ; (d)–(f) nanowires fabricated by STED single-photon lithography with the minimum size of 64 nm and 35 nm^[117-118] ; (g)–(h) nanowires fabricated by STED two-photon lithography with the minimum size of 54 nm and 9 nm^[124] ; (i)–(j) schematic of 4Pi multiphoton polymerization and nanowires fabricated by the technique with the minimum axial size of 150 nm^[127]

的纳米线,如图 6(j)所示。这一尺寸约为传统高斯光束聚焦激发技术获得的纳米线特征尺寸的 1/3,从而产生近乎球形的体元。此外,根据聚焦条件的改变,还可以沿轴向制作周期性干涉层状结构,用于

制备光子学器件。

5 打印效率

想要显著提高微纳 3D 打印的效率,必然要摒

弃传统的串行扫描式直写打印,采用多焦点或者面投影式并行打印。双光子直写 3D 打印具有很高的分辨率,但其成本较高,目前仅在科研用户中开展定制化器件打印研究使用。而面/体投影微立体光固化 3D 打印具有成本低、效率高、打印面积大的优势,在生物学、微光学、微机械、微电子等领域具有广阔的应用前景,但其在打印分辨率、打印尺寸、打印材料等方面需要进一步改进和提高。现有的研究趋势表明,将双光子打印与面投影技术相结合,必将颠覆传统光固化 3D 打印的效率,在保证打印分辨率的同时显著提高成型效率。下面本文重点讨论一些高效率 3D 打印技术的原理和方法。

5.1 多焦点并行打印

微纳 3D 打印的另一个研究重点是提高打印效率。对于传统的单焦点直写 3D 打印系统来说,点点扫描的打印速率不超过 10^6 voxel/s。显而易见,引入若干光学元件以产生多个(N 个)焦点,例如引入多光束分束镜(BS)、微透镜阵列(MLA)、衍射光学元件(DOE)和空间光调制器(SLM)等,可以将打印效率提高 N 倍^[128]。多焦点 3D 打印的开创性工作是由 Matsuo 等^[129]在 2005 年提出的。他们使用一个间距为 $250\ \mu\text{m}$ 、 41×41 透镜单元的微透镜阵列,实现了 $21\ \text{voxel/s}$ 的打印速率,如图 7(a)、(b)

所示。虽然微透镜阵列可以产生数百个焦点,但是这种系统与振镜联用进行横向扫描时,大角度的光束入射会不可避免地产生像差,因此需要减少焦点数量并减小视场,以避免潜在的像差^[130]。2007 年, Dong 等^[131]将衍射分光元件(获取 9 束光)与高速振镜相结合制备了复杂的微纳结构阵列;与单焦点技术相比,该方法的打印速率提高了 9 倍[如图 7(c)、(d)所示],且成型阵列结构的均匀性好。然而,由于激光束的分束将每个焦点的功率降低,再加上复杂光学元件引入的色散和激光脉冲展宽,双光子吸收效率会不可避免地降低,而如果采用低重复频率飞秒激光来提高吸收单脉冲能量进而提高双光子的吸收效率,打印结构的表面粗糙度又会增大^[132]。2020 年, Hahn 等^[133]提出了一种快速多焦点双光子打印技术,如图 7(e)所示,其打印速率高达 10^7 voxel/s。该方法采用了几种重要措施来提升打印速率:1)使用声光调制器(AOM)代替快门,实现了高达 $1\ \text{MHz}$ 的快速光束开关控制;2)使用 DOE 产生适当数量的焦点(如 3×3),以确保每个焦点的功率足以用于双光子打印;3)利用一对棱镜和色散补偿望远镜系统来补偿 AOM 和 DOE 引入的脉冲色散展宽,以确保双光子的吸收效率。该技术打印的三维结构包含 3×10^{11} 个体元,如图 7(f)~(h)所

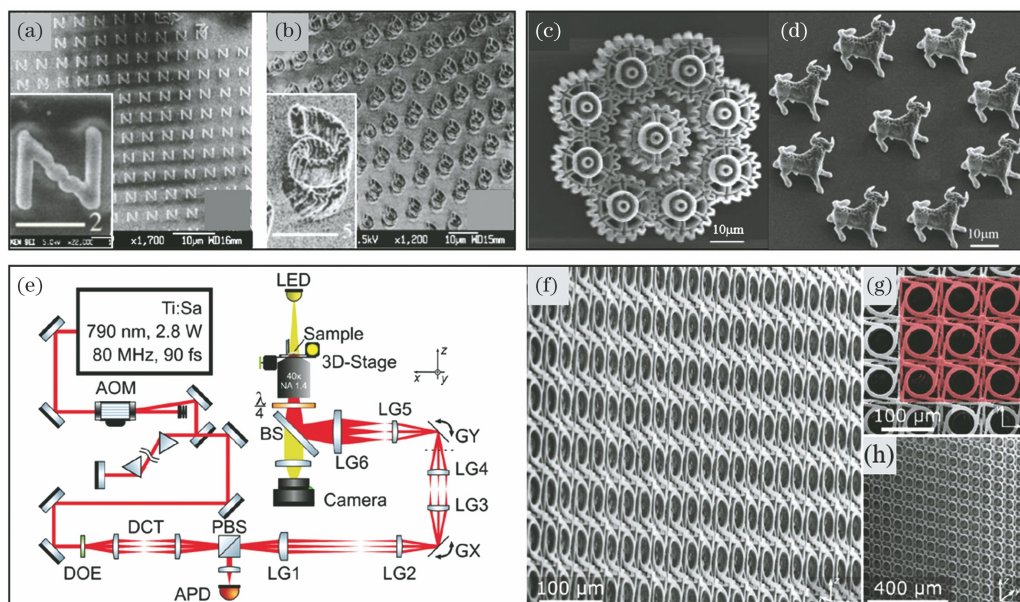


图 7 多焦点并行打印和微结构阵列。(a)~(b)基于微透镜并行双光子打印的字母 N 和微弹簧阵列^[129]; (c)~(d)基于衍射分光的并行双光子打印的微齿轮和微米“牛”阵列^[131]; (e)~(h)多焦点双光子打印系统及其高效率制备的三维力学超材料^[133]

Fig. 7 Multifocus parallel printing and microstructure array. (a)–(b) The letter “N” and microspring array fabricated by parallel MLA-TPP^[129]; (c)–(d) microgear and micron “cattle” array fabricated by parallel DOE-TPP^[131]; (e)–(h) multifocus TPP system and prepared three-dimensional mechanical metamaterial by this system^[133]

示,打印速率为 9×10^7 voxel/s,比之前报道的单焦点双光子打印提升了 100 倍。这项多焦点 3D 打印技术将成为衍射光学元件、超材料器件制备领域一种潜在的强大工具。

然而,基于 MLA、DOE 的多焦点扫描 3D 打印技术仅限于制作周期性结构^[134-137]。每一个焦点并行同步扫描,无法独立控制每一个焦点的扫描,因此打印灵活性较差,而且打印速度只能提高 N 倍。为了解决这一问题,研究人员引入全息多焦点 3D 打印技术来生成可随机访问的多个焦点^[138-145]。焦点可以单独控制,可以高效地制造复杂的非周期三维结构。2017 年, Yang 等^[138] 利用 SLM 精心设计双光子打印过程中多个焦点的轨迹,通过动态加载全息图很好地控制了焦点的数量、焦点图案的直径和

旋转,实现了三维带狭缝微管的快速制备,如图 8(a)所示。 Vizsniczai 等^[139] 提出了一种基于实时计算全息图的多焦点 3D 双光子打印方法,使用 5 个焦点并行扫描生成了不同的 3D 微结构,如图 8(b)所示,焦点位置由 SLM 上显示的全息图控制。因此,可以通过增加全息焦点的数量,进一步提高打印速率。2019 年, Manousidaki 等^[140] 提出了一种用于双光子 3D 打印的全息焦点设计方法,如图 8(c)所示,并根据设计的几何结构以小间距产生 20 个焦点来打印手性 3D 结构;他们使用 51 张全息图在大约 19 s 内完成三层结构的打印,使用 102 个全息图在 38 s 内完成六层结构的打印。与传统的单焦点扫描 3D 打印方法相比,该方法能够以 20 倍的打印速度制作完整的任意 3D 结构。

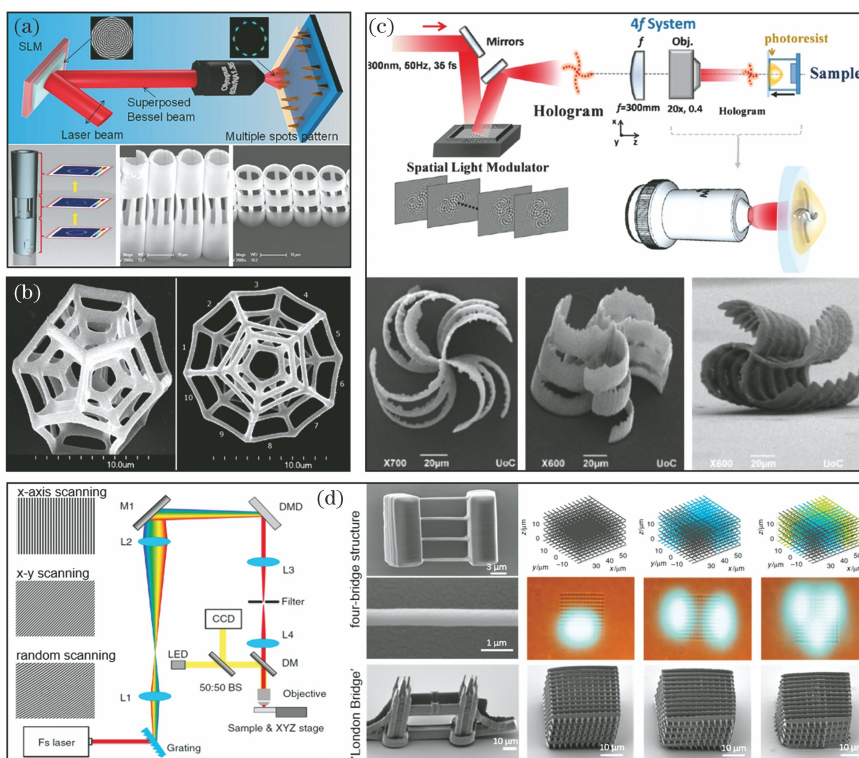


图 8 全息多焦点打印和微结构阵列。(a)动态全息双光子打印方法及其制备的三维微管结构^[138]; (b)全息五光束双光子打印的多十二面体微结构^[139]; (c)基于 SLM 全息的多焦点 3D 双光子打印方法及其采用 20 焦点制备的三层和六层三维结构^[140]; (d)基于 DMD 全息的多焦点 3D 双光子打印方法及其打印的高分辨“桥”结构,以及二元全息产生的单焦点、双焦点、三焦点打印的木堆结构^[146]

Fig. 8 Holographic multifocal printing and microstructure arrays. (a) Dynamic holographic TPP method and fabricated 3D microtube by this method^[138]; (b) multi-dodecahedron microstructure exposed by 5 foci of holographic TPP^[139]; (c) SLM holographic multifocus 3D TPP method and fabricated 3-layer and 6-layer 3D structures by the method with holographic 20-focus^[140]; (d) DMD holographic multifocus 3D TPP method and printed high-resolution “bridge” structure by the method, and woodpile structures printed by single-focus, double-foci, and three-foci TPP generated with the binary holography^[146]

然而,由于扫描速度受到全息图开关的限制, SLM 的刷新率不高。因此,提高全息 3D 打印速度

的一种可行方法是提高 SLM 加载全息图片的帧率。采用高速空间光投影系统可进一步提高全息

3D 打印速率^[146]。DMD 的图案刷新率高达 22.7 kHz,非常适合于快速光投影打印,已被广泛用于高通量显微镜成像和大尺度激光制造领域。2019 年,Chen 团队^[146]提出了一种基于 DMD 二元全息图的飞秒多焦点 3D 纳米制造方法,如图 8(d)所示。利用 DMD 加载二元全息图产生多个焦点,全息图可以很容易地控制焦点的数量及其在打印空间中的位置。图 8(d)的右图分别展示了使用 21600、10800 和 7200 张全息图产生的单焦点、双焦点和三焦点打印的木堆结构,单焦点打印所需时间为 10.8 s,三焦点打印所需时间为 3.6 s。基于 DOE、DMD、SLM 的数字多焦点 3D 打印技术实现了大尺度复杂三维纳米结构的制作,克服了传统机械(光栅、透镜等)扫描系统的诸多限制,与数字扫描方法相比具有更高的打印效率、更好的结构再现性。应当注意的是,这种 3D 打印技术的速率仍然受刷新帧率的限制,随着目标 3D 结构尺寸的增加,打印时间也显著增加。为了进一步提高 3D 打印技术的打印速率,研究人员将重点转向了基于层层面投影的制造工艺。

5.2 面投影打印

基于层层面投影的 3D 打印,也被称为投影微立体光刻(P μ SL),是从光学光刻技术发展而来的^[46-50,147-153]。该方法是将三维打印模型分解的三维切片以轴向逐层方式进行连续打印制造,由 Bertsch 等于 1997 年首次提出。该方法采用液晶 SLM(LC-SLM)作为掩模发生器,动态生成每层的切片图案^[148]。该方法的优点在于简单性和高通量性:通过简单地改变 SLM 上显示的图案来制造 3D 零件;打印速率远远大于传统的点扫描制造方式。尽管如此,该方法仍存在一些缺点:1)投影图案的对比度较低,需要精确控制功率,以避免在图案的“暗”区域聚合;2)打印速率受到 LC-SLM 刷新率的限制,刷新率一般不超过 1000 Hz。DMD 的刷新率较高,通常最高可达 22.7 kHz^[146]。基于此高刷新率的 DMD 调制器件,Sun 等^[102]在 2005 年提出了一种高速 P μ SL,该方法使用 DMD 作为动态掩模发生器,可以低成本、高效率地打印三维微纳结构。P μ SL 以其优良的打印性能被广泛应用于生物工程、超材料、光学等领域。原则上,通过增加动态掩模的刷新率来提高 P μ SL 的打印速度仍然是一个挑战,因为在每一层制造过程中,曝光、树脂更新和零件移动必须在单独和离散的步骤中进行,这些步骤会占用大量的打印时间。2015 年,Tumbleston 等^[48]提出了一种连续液体界面制造(CLIP)的 3D

打印方法,如图 9(a)所示。该方法通过使用氧阻聚来创建一个反应“死区”,避免了投影窗口和固化零件表面之间的黏附。该方法的打印速率可以达到数百毫米每小时。然而,在如此高的打印速率下,光聚合反应产生的热量无法及时消散,从而会不可避免地产生结构变形^[149]。2019 年,Walker 等^[150]提出了一种基于移动-液体界面的大面积快速打印(HARP)技术,如图 9(b)所示。该技术在投影窗和打印件之间使用氟化油,并保持恒定的运动速度,以降低附着力,同时产生固液滑移边界,有助于消散反应热。该方法的连续垂直打印速率为 430 mm/h,体积打印产量可达到 100 L/h。虽然这种快速 3D 打印技术的制造速率很高,但打印分辨率普遍不低于 100 μ m。2019 年,de Beer 等^[151]展示了一种基于 STED 的快速连续立体光刻新方法,该方法通过双色激光照射含有互补光引发剂和抑制剂的(甲基)丙烯酸酯树脂来实现,如图 9(c)所示。该方法利用 473 nm 激光照射光刻胶产生立体的光聚合区域,同时使用另一束 365 nm 激光照射光刻胶产生抑制聚合的效果,擦除 473 nm 激光束中不需要聚合的区域。该方法产生的抑制区域能够控制光聚合区域的宽度和厚度,从而影响并收窄单次曝光的图形。该方法可以连续打印精度为亚 10 μ m 的三维镂空结构,如图 9(c)所示。另外,考虑到静态逐层堆积 3D 打印方式无法针对模型结构进行适应性随形打印、打印层无法实现几何属性的自由变换、成型过程缺乏灵活性等问题,Huang 等^[152]以投影光固化 3D 打印为研究对象,设计和实现了一种打印层可自由变换的动态随形 3D 打印成型方法,如图 9(d)所示。采用动态随形切片算法对模型进行随形离散化处理,可以获取各打印层在空间六自由度上的几何属性。同时,高精度六自由度机械臂作为打印接收平台,可为打印过程中各打印层的自由变换提供运动能力。在打印过程中,Huang 等利用动态随形 3D 打印成型方式对三维结构实现了实时连续的位移、旋转、扭转等操作。与传统分层增材制造方法的缓慢制造速度不同,这些连续、随形的立体打印在大大提高打印速度的同时实现了光滑表面物体的打印。这种连续打印方法的潜在应用领域包括大规模模型制作以及生物相容性和可生物降解微支架等^[48,149-153]的制造,这对于科学和工业场景都具有重要意义。

投影微立体光刻的另一个改进领域是大面积打印的同时实现更小的特征尺寸,而双光子聚合可以减小特征尺寸并超越衍射极限。为了以分层扫描的

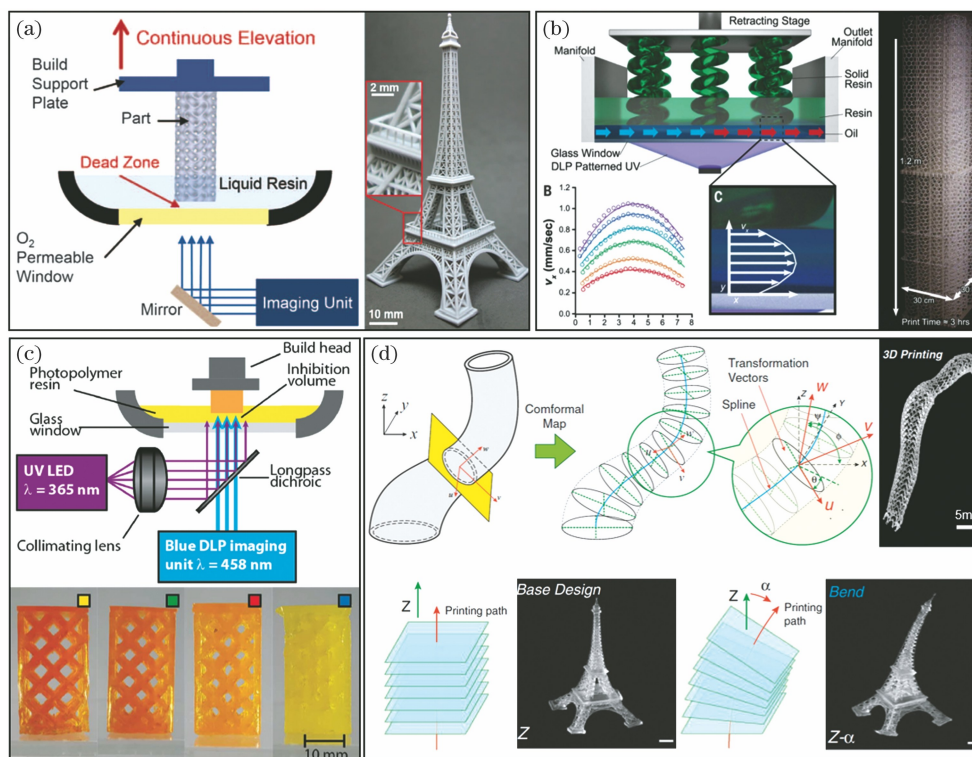


图 9 快速面投影 3D 打印。(a)连续液体界面生产的 3D 打印方法及其打印的“艾菲尔塔”^[48]；(b)基于移动-液体界面的大面积快速打印技术及其打印的力学超材料^[150]；(c)基于 STED 的快速连续立体光刻及其打印的镂空结构^[151]；(d)动态随形 3D 打印方法及其制备的“艾菲尔塔”的实时弯曲转换模型^[152]

Fig. 9 Fast surface projection 3D printing. (a) 3D printing method for continuous liquid interface production and prepared “Eiffel Tower” model by the method^[48] ; (b) large-area fast printing based on mobile-liquid interface and prepared mechanical metamaterials by the method^[150] ; (c) rapid continuous stereolithography based on STED and printed hollow structures by the method^[151] ; (d) dynamic conformal 3D printing method and prepared real-time bending conversion model of “Eiffel Tower” by the method^[152]

方式实现双光子聚合,不能直接将面投影的超快激光应用于 P μ SL 系统,因为这会导致轴向分辨率变差。2005 年,Zhu 等^[154]提出了飞秒激光脉冲时空聚焦的概念:激光脉冲首先通过位于 4f 系统焦平面处的光栅,在空间上扩展频率,空间分散的激光光谱在共轭平面被重新组合和重新聚焦,形成厚度为几微米的平面光片,降低纵向光斑尺寸并提高纵向分辨率^[155]。DMD 凭借其固有的衍射特性和可快速编程能力,已在时空聚焦系统(如 3D 显微镜)中获得广泛应用^[156-157]。2019 年,Saha 等^[49]展示了基于 DMD 的飞秒投影双光子光刻(FP-TPL)技术,如图 10(a)所示,并采用该技术实现了时空聚焦的可调控亚微米 3D 打印。在此技术中,DMD 同时起到闪耀光栅和可编程掩模的作用。图 10(a)展示了可编程飞秒光片的形成以及 FP-TPL 实现的分层扫描概念,FP-TPL 通过将设计图案编程到 DMD 生成待打印 3D 零件的一层。FP-TPL 系统的最佳打印速率为 10~100 mm³/h,横向打印分辨率为 140 nm,轴向

打印分辨率为 175 nm。2021 年,Xu 团队^[50]提出了一种多光子打印与时空聚焦相结合的方法,实现了快速、逐层和连续的微米、亚微米级三维结构的打印,如图 10(b)所示。该方法的基本原理是:将 DMD 芯片的微镜阵列作为光栅,实现再生放大飞秒激光脉冲的色散;将激光脉冲中不同波长的光束分离,以降低脉冲强度,使得激光脉冲即便照射光刻胶也无法使其聚合。然而,这些不同波长的光束经物镜重新会聚时会组合成高强度的脉冲,导致焦平面处的光刻胶聚合。因此,该方法可实现的最小打印高度为 1 μ m,最小线宽为 0.4 μ m。2021 年,Duan 团队^[158]搭建了一套基于 DMD 面投影的高分辨纳米光刻系统,如图 10(c)所示,利用超快激光的非线性光学效应和非化学放大光刻胶的非线性固化特性,获得了线宽仅为 $\lambda/12$ (32 nm)的纳米线,并且高效制备了数百微米尺度与纳米尺度并存的跨尺度微纳结构。上述基于 DMD 高分辨面投影的亚微米 3D 打印技术,非常适合在微纳米光学、生物工程、微

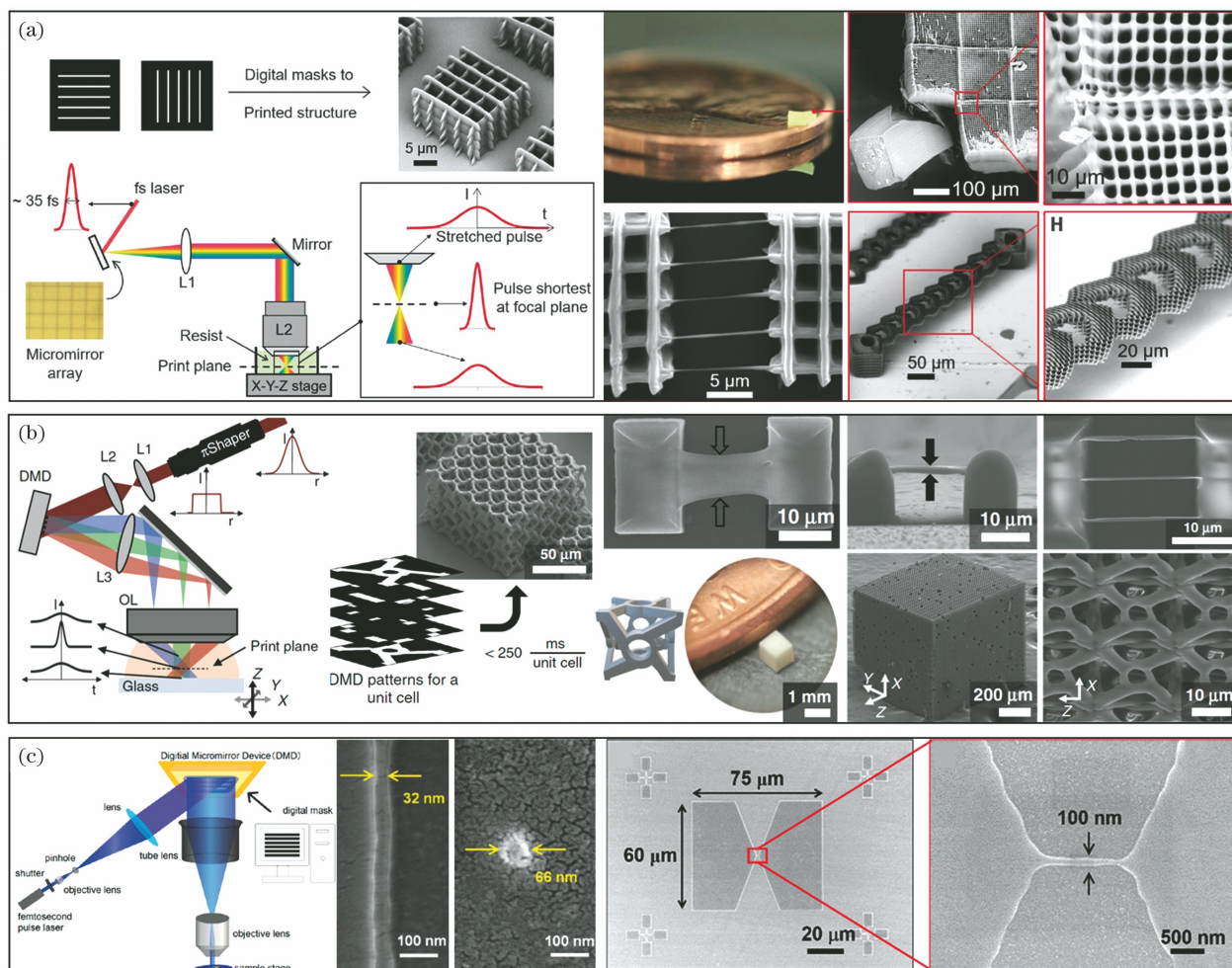


图 10 DMD 面投影立体光刻。(a)基于 DMD 的飞秒投影双光子光刻技术及其制备的具有亚微米特征尺度的厘米级三维结构和微纳悬臂结构^[49]；(b)基于时空聚焦的 DMD 投影多光子光刻技术及其制备的悬浮线图案、微纳悬线结构和宏观超材料结构^[50]；(c)基于 DMD 的飞秒面投影纳米光刻技术及其制备的纳米线、纳米点结构以及跨尺度微纳结构^[158]

Fig. 10 DMD surface projection stereolithography. (a) Femtosecond projection TPL technology based on DMD and prepared millimeter-scale 3D structure with submicrometer features, and micro-nano bridge structure by the technology^[49]; (b) DMD projection multi-photon 3D printing with spatiotemporal focusing technology and prepared suspension line structures, micro-nano suspended lines structures, and macro-metamaterial structures by the technology^[50]; (c) femtosecond projection nanolithography technology based on DMD and prepared nanowires and nanodots structures, and cross-scale micro-nano structures by the technology^[158]

机电系统、机械工程材料和医疗保健等领域应用。

5.3 体投影打印

层扫描 3D 打印系统具有类似于显微镜的光学系统,因此,许多新兴的成像方法很容易在 3D 打印系统(例如,受光片显微镜启发设计的 3D 打印系统)中实现。然而,由于所有层扫描和点扫描 3D 打印都涉及堆叠打印层和体元以生成 3D 部件,这可能会降低 3D 打印部件沿堆叠/打印方向的力学性能。因此,能够一体成型三维零件的体投影打印方法变得越来越有吸引力^[159-164]。与点扫描法、层扫描法不同,体投影是指在整个三维工作空间中控制

每个体元的曝光剂量或强度,当所需位置处的强度或剂量超过聚合阈值时,形成 3D 结构。2017 年,Shusteff 等^[159]首次提出基于光聚合的体积制造方法,如图 11(a)所示。利用相位 LC-SLM 生成 X、Y、Z 方向的全息图,使三个方向全息图案形成的光场再次通过两个 45°棱镜后在光刻胶中叠加,控制相交 3D 空间中的光强度超过阈值而发生固化反应,清洗掉未固化的光刻胶便可形成三维零件,如图 11(b)所示。这些结构以单次曝光的形式可在 5~10 s 的时间内打印完成。2020 年,Li 等^[160]选用一种蓝光诱导聚合而紫光抑制聚合的亚硝酸丁酯作为

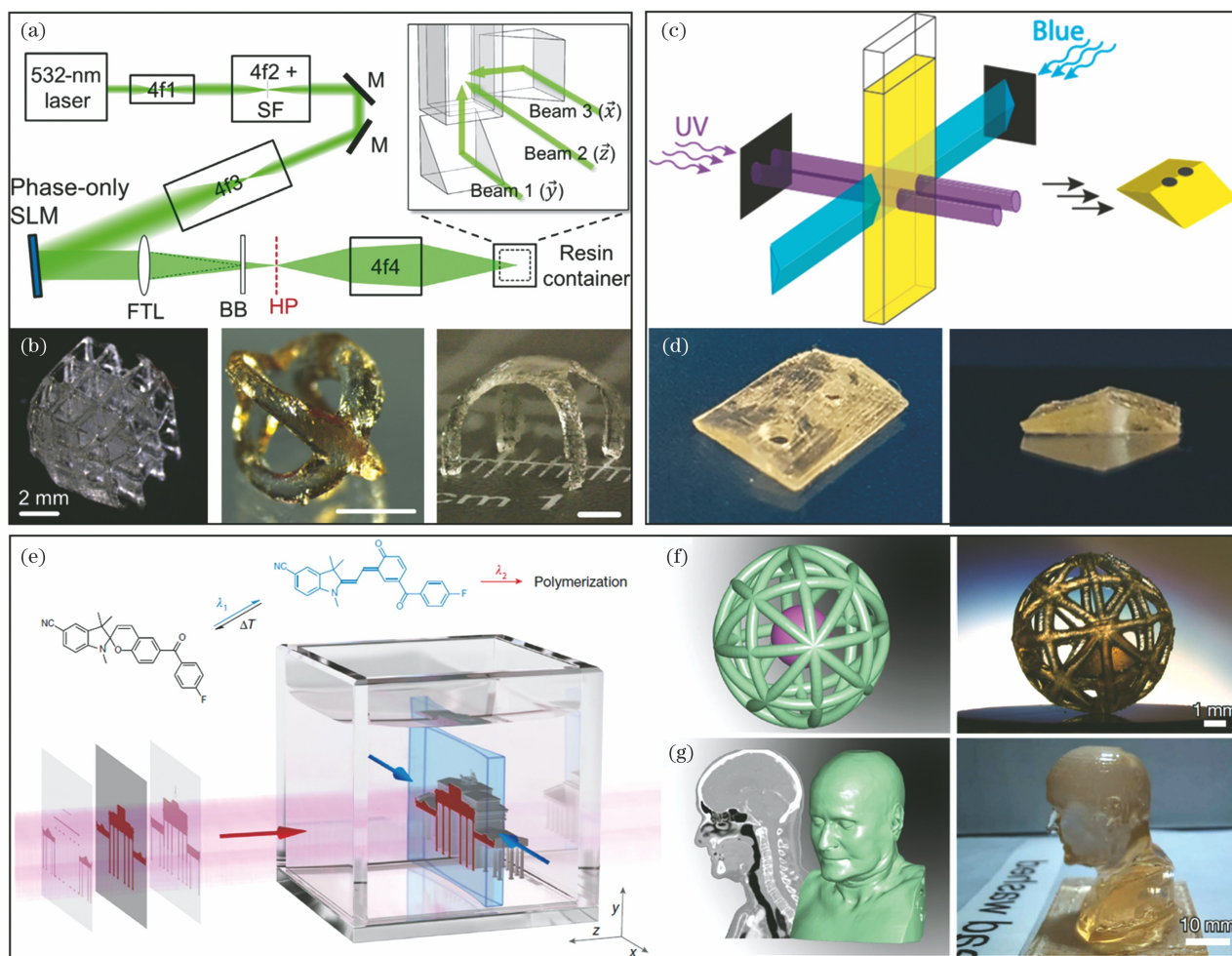


图 11 体投影立体光刻。(a)~(b) 一步成型的体制造方法及其打印的各种任意三维结构^[159]；(c)~(d) 双色光引发-抑制的体 3D 打印方法及其打印的三维物体^[160]；(e)~(g) 双色交叉光体积 3D 打印技术及其制备的笼中球和解剖模型结构^[161]

Fig. 11 Volume projection stereolithography. (a)–(b) One-step volumetric additive manufacturing and printed arbitrary 3D structures by the method^[159]；(c)–(d) dual-color light induced-suppressed photopolymerization volumetric 3D printing and printed 3D objects by the method^[160]；(e)–(g) dual-color xolography volumetric 3D printing and prepared spherical cage with free-floating ball and anatomical model structure by the method^[161]

光引发剂,利用蓝光和近紫外光在两个垂直照射模式下分别独立地引发和抑制聚合反应,在单体树脂中实现了三维体聚合图案化,如图 11(c)~(d)所示。2020 年,Regehly 等^[161]提出一种双色交叉光体积 3D 打印技术,如图 11(e)~(g)所示。该技术使用可光切换的光引发剂,通过不同波长的光束相交,诱导有限体积内的单体在线性单光子激发下局部聚合。这项技术可以实现 $25\ \mu\text{m}$ 的分辨率和高达 $55\ \text{mm}^3/\text{s}$ 的打印速率。当使用上述方法制备微纳尺度结构时,可使用更高缩放率的光束传输系统实现微纳尺度结构的 3D 打印。

另一种从先进显微镜成功衍生出的 3D 打印技术是基于层析重建的体制造 3D 打印技术,也称为

计算轴向光刻(CAL)技术^[162-164]。根据计算机断层扫描的概念,该技术通过恒定的转速照射树脂来控制 3D 结构的曝光剂量^[163]。图 12(a)、(b)分别显示了 CAL 打印原理和系统配置。打印原理为:先将目标三维结构分解为沿中心旋转对称的、不同角度的二维切面图像数据,然后利用数字光处理(DLP)系统将二维图像连续投影到旋转光刻胶中。为了减少光的折射,将圆柱形光刻胶液缸浸入折射率匹配液体中。图 12(c)、(d)显示了使用不同材料通过 CAL 系统制造的各种厘米级 3D 结构,这些结构的制造时间从 30 s 到 120 s 不等,证明了该系统在获得较高表面平滑度的同时,能够制造复杂、无支撑和软材料结构。在计算机层析成像中,由于投影过程

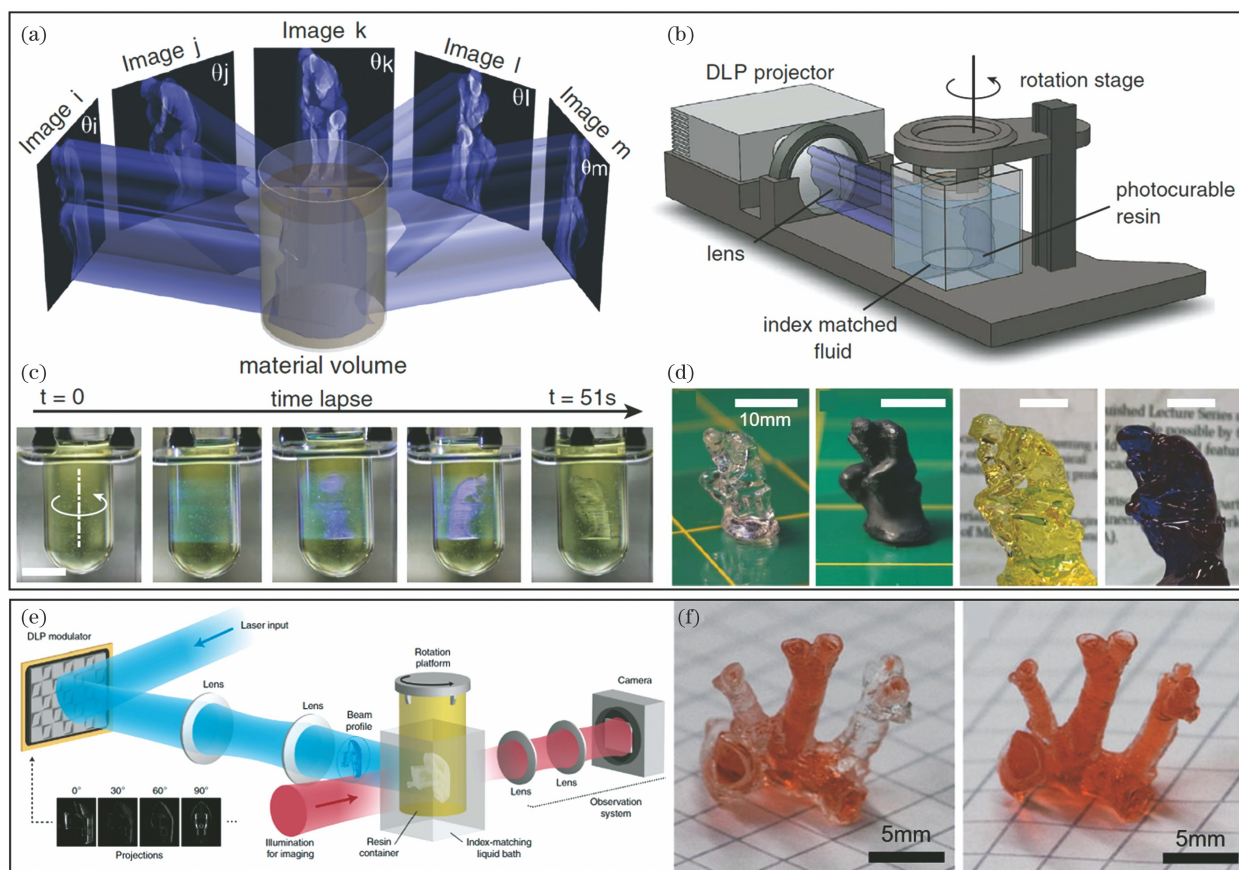


图 12 基于层析重建的体投影立体光刻。(a)~(b) 基于层析重建的体 3D 打印原理和装置示意图^[163]；(c)~(d) 制备流程和 3D 几何结构^[163]；(e)~(f) 集成反馈系统的高分辨率层析 3D 打印系统,以及在有/无反馈模式下制备的高保真度结构^[164]

Fig. 12 Volume projection stereolithography based on tomographic reconstruction. (a)–(b) Printing principle and equipment of volume 3D printing based on tomographic reconstruction^[163]; (c)–(d) preparation process and 3D geometric structures^[163]; (e)–(f) high-resolution tomographic 3D printing with integrated feedback system, prepared high-fidelity structures in the modes with and without feedback^[164]

中光源的变化, CAL 打印系统的分辨率仍然限制在 $300\ \mu\text{m}$, 这是不可避免的, 并可能导致打印对象变形。Loterie 等^[164] 基于 low-tendue 照明系统设计了一种具有更高特征分辨率的层析打印系统, 如图 12(e) 所示, 该系统通过采用集成闭环反馈系统来精确控制整个工作空间中树脂的光聚合动力学, 以提高目标 3D 零件的逼真度。图 12(e) 显示了层析 3D 打印系统, 其反馈系统由观察相机实现和照明光束实现, 照明光束垂直于打印光束。通过相机记录实时打印的体聚合结构的图像, 然后将图像发送到反馈模块, 并相应调整投影图形的光场信息, 以实时控制曝光剂量。一旦引入反馈, 厘米级 3D 结构可以在不到 30 s 的时间内制造完成, 同时获得正胶 $80\ \mu\text{m}$ 和负胶 $500\ \mu\text{m}$ 的特征尺寸结构。通过比较有反馈和无反馈的断层 3D 打印动脉可知, 反馈系统有助于提高印刷逼真度, 如图 12(f) 所示。有

反馈的 3D 打印动脉的分辨率相比无反馈的高约 10 倍, 体积生成速率比双光子聚合高 4~5 个数量级。尽管光刻胶的三维空间扩散效应导致分辨率有限, 但与点扫描和层扫描方法相比, 体积制造方法在打印产量、保真度和表面平滑度方面表现良好。同时, 这种方法为在微纳尺度上快速打印 3D 结构开辟了一条新途径, 在未来功能组织或器官建模等生物工程领域具有广阔的应用前景。

6 挑战和可能的发展趋势

现有的 3D 打印技术都要面对打印精度与打印产量的权衡问题, 且都存在着 3D 结构打印保真度与可靠性不协调的难题^[165-169]。图 13 展示近些年不同类型光聚合微纳 3D 打印技术的工艺性能比较。例如: 传统的双光子 3D 打印技术, 其打印分辨率可达 $0.1\ \mu\text{m}$, 但点扫描的串行写入模式使其打印

速率极低,打印速率一般小于 $1 \text{ mm}^3/\text{h}$,如图 13 中的蓝色区域所示^[43,47,63-64,77,94-103,105-110,112-118,124-125],而且对环境的稳定性要求极高。制备大尺度结构时,打印耗时太长,导致可靠性降低,打印一致性很难保证。采用多焦点并行写入可以提高打印速率,但提升的产量有限,如图 13 中的红色区域所示^[47,78-80,128-133,138-140,142-145]。传统的面投影光固化 3D 打印(单光子吸收)采用的是液态光刻胶与 DMD 投影光逐层打印的方法,曝光剂量的累积效应对光固化胶的吸收特性有着严格的要求,易导致打印结构展宽,尤其是打印大深宽比微结构时失真情况比较严重。该方法打印的特征尺寸一般大于 $10 \mu\text{m}$,打印面积为数平方毫米,打印速率一般小于 $10^4 \text{ mm}^3/\text{h}$,采用 CLIP 技术可将打印速率提高到 $10^7 \text{ mm}^3/\text{h}$,如图 13 绿色区域内的绿下三角数据所示^[36,46-50,150-153]。为了兼顾打印分辨率,将面投影与双光子聚合结合,可使打印分辨率达到约 100 nm ,但打印速率会降低至 $10^2 \text{ mm}^3/\text{h}$ 水平,如图 13 绿色区域内的绿上三角数据所示^[47,158]。体增材制造的分辨率普遍约为 $100 \mu\text{m}$ 尺度,但其打印速率相较面投影立体光刻普遍提高 $1 \sim 2$ 个数量级,如图 13 紫色区域数据所示^[47,159-161,163-164]。

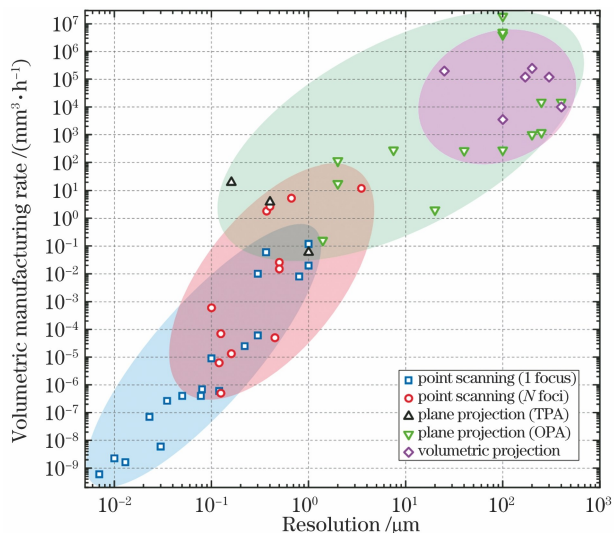


图 13 不同类型光聚合微纳 3D 打印技术的工艺性能比较
Fig. 13 Comparison of process performance of different types of photopolymerization micro-nano 3D printing/lithography technologies

每种 3D 打印方法都有其优点和局限性,选用哪种打印方法取决于用户对打印产量、分辨率、表面平滑度、可重复性、打印经济性等一系列要求。因此,接下来本文重点讨论基于光聚合微纳 3D 打印技术的三个重要的品质因子:打印分辨率、打印产量

和打印成本。原则上,分辨率由光源波长、成像系统的数值孔径、光与光刻胶的反应机理等因素决定,打印产量则由系统的打印模式、光刻胶的反应速率、激光扫描速度和曝光时间等决定。而这些因素综合决定了系统的复杂度和精密度,进而影响着打印的成本。在过去的几十年中,研究人员一直致力于改进这些特性,寻求成本平衡性下两个参数(分辨率和打印速率)的博弈权衡。本文总结了微纳 3D 打印发展历程中的三个关键问题,并展望了微纳 3D 打印技术未来的发展方向。

第一,突破衍射极限实现极限特征尺寸的增材制造。针对制造具有亚微米特征尺寸的三维物体,研究人员已经提出了许多有效方法,包括精确功率控制、双光子聚合和 STED 光刻。对于功率控制方法,由于聚合物凝胶化阈值恒定,固化聚合物的特征尺寸会随着精确控制功率的降低而减小。尽管该方法有效地权衡了制造速度和分辨率,但对于尺寸小于 100 nm 的特征结构,打印的一致性和可重复性仍然是一个挑战。对于双光子聚合方法,光斑的曝光剂量与强度的平方成正比,因此,与单光子线性吸收和固定曝光时间相比,极限特征尺寸减小了一半以上。近几年来,结合 STED、时空聚焦、4Pi 显微镜的新型光刻技术得到了广泛研究,例如:STED 光刻使用一束激光引发点聚合,同时使用另一束激光形成“甜甜圈点”局部抑制第一束激光点外围的聚合区域,可以获得远超衍射极限的纳米结构。这一方法已经被证明是打印稀疏纳米点、纳米线的简单、灵活且有效的方法。

值得注意的是,虽然上述微纳 3D 打印方法实现了较小特征尺寸微纳结构的制备,但并不意味着光刻分辨率较高。在显微成像领域,根据阿贝衍射极限,横向分辨率是纳米线条的最小周期,因此,最小光刻线条的周期由光源波长、成像系统的数值孔径决定[如图 14(a)所示],一旦光学成像系统固定,衍射极限即确定。然而,必须要指出的是,虽然图像分辨率受到衍射的限制,但通过精确的功率控制,物体的最小特征尺寸可以突破衍射限制。例如,对于基于点扫描的 3D 打印系统,其打印分辨率就可以突破衍射极限,获得 10 nm 特征尺度的纳米线结构,但是相邻扫描光束之间的邻近效应使得纳米线间距依然无法缩短,无法超越衍射极限^[170-172]。虽然采用两次扫描制备的相邻纳米线间距可以小于衍射极限,如 Wollhofen 等^[124]、Gan 等^[125]、Wang^[105]等分别获得了最小线间距为 $120, 52, 33 \text{ nm}$ 的双线

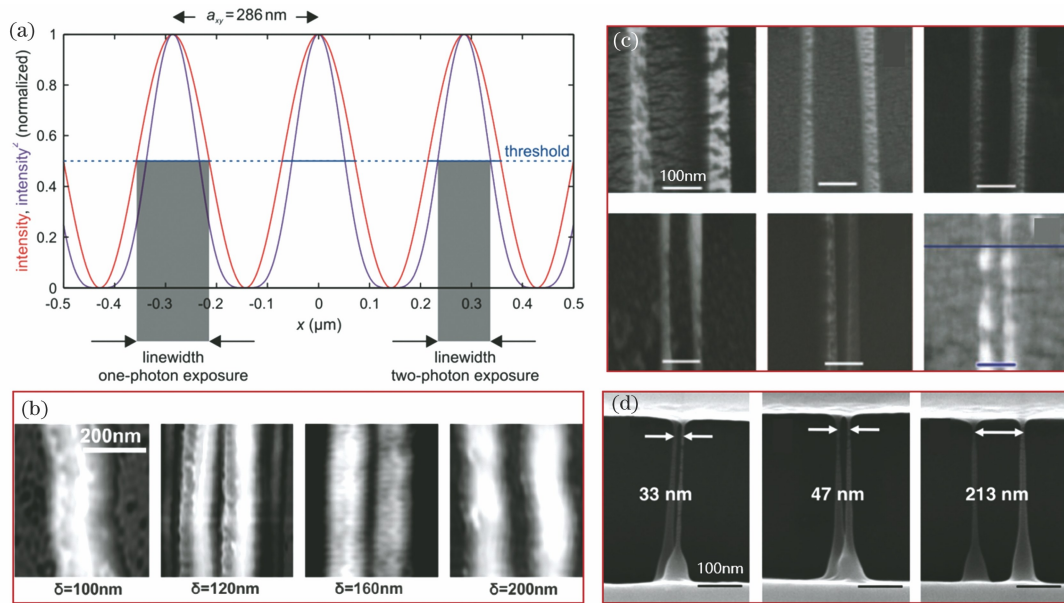


图 14 微纳 3D 打印的最小线间距结构。(a) 线阵列曝光条件下的衍射极限光强分布曲线, 计算使用的光波长为 800 nm , 数值孔径为 1.4 ^[120]; (b) 采用 STED 光刻制备的不同线间隔的双纳米线结构^[124]; (c) 采用 STED 光刻在不同抑制光照下制备的双纳米线结构^[125]; (d) 采用传统 TPP 光刻制备的不同线间隔的双条悬空纳米线结构^[105]

Fig. 14 Minimum line spacing structure prepared by micro-nano 3D printing. (a) Diffraction-limited light intensity (red) of line array for parallel exposures, where the incident wavelength is 800 nm and NA is 1.4 ^[120]; (b) two adjacent lines fabricated by STED lithography with different line spacing values^[124]; (c) two adjacent lines fabricated by STED lithography with the different intensities of inhibition laser beam^[125]; (d) two suspension lines fabricated by TPP lithography with the different line spacing values^[105]

结构,如图 14(b)~(d)所示,但是这种前后顺序扫描的策略牺牲了打印速率,不适用于面投影光刻技术。对于高效率的面投影 3D 打印系统,光刻图案密度(最小线周期)受衍射极限的约束,无法一次成型高密度、高分辨率的纳米线阵列结构。现有的无掩模(直写、投影)光刻技术采用空间光场调制组件可以实现任意图形的光刻,然而由于调制的光场自由度较低,一般仅对光场的振幅或者相位进行空间调制,打印分辨率普遍不高。因此,无掩模光刻的发展方向之一就是“数字掩模”的空间光场进行像素化的多自由度(如振幅、相位、偏振、空间位置等)调制,并且结合已有的移相掩模、光学临近修正、多重曝光技术、反演计算光刻技术等分辨增强技术,在增强打印分辨率的同时提高图形制备的保真度并减小光刻图形的畸变。

第二,实现大尺度、高精度三维结构的增材制造,即厘米级尺度和微/纳米级分辨率 3D 结构的制造。原理上,通过光聚合实现的宏观 3D 零件的制造可以通过点、面、体扫描和混合扫描以及牺牲打印时间来实现,但每种制造方法都有其优劣势^[173-182]。面、体投影制造方法都存在分辨率低的问题,且在高

速连续扫描时结构易变形。点、面混合扫描制造利用大行程 X-Y-Z 位移台和振镜扫描仪的组合,可以获得光学扫描在精度和速度上的优势,同时可以获得大范围机械扫描在打印尺度上的优势,是目前大尺度、高通量、高精度微纳 3D 打印的理想选择。然而,这种混合扫描方式面临着高精度子场拼接的问题^[177-178],不可避免的扫描坐标误差和场边缘拼接误差会削弱整个结构的一致性和保真度,如图 15(a)~(i)所示,并损害微纳结构预期的光学或力学性能^[183-184]。

随着扫描坐标误差不断累积,相邻 3D 零件之间会出现拼缝。一个潜在的解决方案是实时位置校正。然而在实践中很难实现这一点,因为如此小的误差需要具有极高精度的工作台。为了解决这一问题,Jonušauskas 等^[166]提出了一种宏观尺度亚微米 3D 打印技术,该技术通过振镜扫描器和线性位移台进行同步连续扫描,如图 15(g)~(i)所示。采用复杂的同步算法将线性运动分配给光学和机械扫描,然后将拼接错误巧妙地分配到整个结构中,结果表明,线性位移台和振镜扫描器的同步实现了无缝合、大规模和无失真结构的高产量打印。采用该技术可

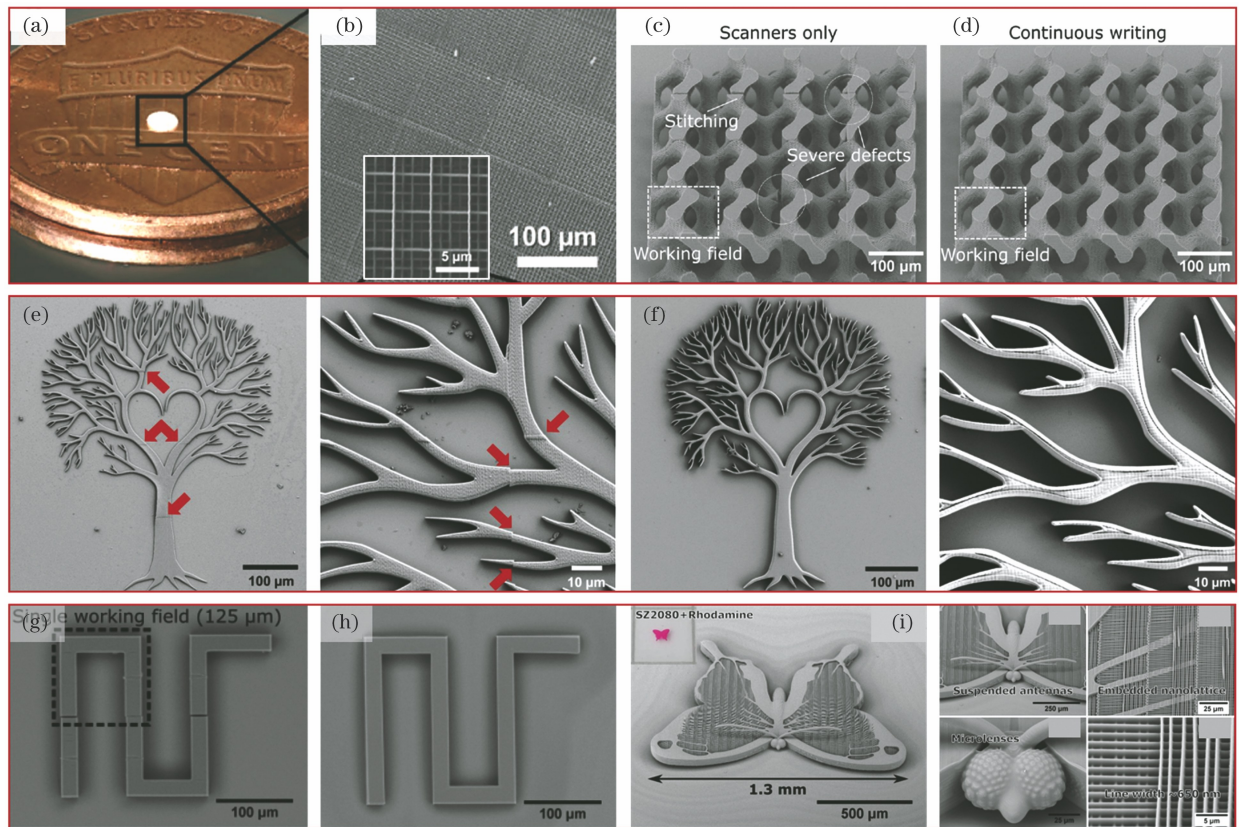


图 15 微纳 3D 打印的大面积拼接结构。(a)~(b) 宏观尺度的泡沫盘结构(直径 1.5 mm, 厚 100~150 μm), 由单层尺寸为 100 μm \times 100 μm \times 16 μm 的木堆块拼接构成^[177]; (c)~(d) 仅采用振镜拼接扫描以及采用同步线性平台和振镜连续扫描打印的 3D 陀螺结构^[178]; (e)~(f) 分别使用高倍显微镜物镜(63 \times , 数值孔径为 1.4)和低倍显微镜物镜(20 \times , 数值孔径为 0.5)打印的世界树结构, 其中低倍物镜使用的是拼接方案^[179]; (g)~(h) 仅使用振镜扫描器, 以及使用线性位移台和振镜扫描器同步连续扫描打印的结构^[166]; (i) 采用线性位移台和振镜扫描器同步连续扫描打印的一只宏观尺度的蝴蝶^[166]

Fig. 15 Large-area splicing structures prepared by micro-nano 3D printing. (a)–(b) Macroscopic foam disk (1.5 mm in diameter, 100–150 μm in thickness) constructed from individual layers consisting of stitched 100 μm \times 100 μm \times 16 μm logpile blocks^[177]; (c)–(d) 3D gyroid structures printed with scanners only and using continuous writing via synchronized linear stages and galvo-scanners^[178]; (e)–(f) Yggdrasil structure printed with high-magnification (63 \times , NA of 1.4) and low-magnification (20 \times , NA of 0.5) microscope objectives, respectively, and the stitching scheme used for low-magnification objective^[179]; (g)–(h) printed structures using only galvanometric scanners, and continuous scanning via synchronization of both linear translation stages and galvanometric scanners^[166]; (i) a mesoscale butterfly created by continuous scanning via synchronization of both linear translation stages and galvanometric scanners^[166]

以实现亚微米分辨率宏观结构的打印, 其中体元体积为 0.17 μm^3 , 打印产量为 32609 voxel/s。另外, 光刻胶在快速固化过程中会发生收缩, 从而导致 3D 零件变形^[178, 185]。当结构固定在基板上时, 在离基板较远的位置, 变形会急剧恶化。此外, 打印并拼接两个 3D 部件时, 后续的激光光斑会因折射率失配被已固化结构调制, 影响后续拼接 3D 部件的打印。通过优化打印策略, 可以解决这两个难题。打印大尺度 3D 物体时, 更好的打印策略是在水平方向(而

不是垂直方向)制作和拼接打印元素, 以避免变形问题。拼接参数也可以通过调控扩散速率和光敏树脂浓度进行优化。除了上述技术之外, 研究人员还提出了两种可行方法, 用于亚微米分辨率的大尺度 3D 打印。第一种方法是通过光场调制来控制激光光斑的曝光剂量或结构化图案^[186-188]。打印过程实时优化参数, 打印参数可根据待打印/待拼接区域的几何结构变化, 如, 灰度 3D 打印技术可以实时变更打印体元的体积^[188], 可以兼顾打印精度和结

构件的尺度,且成型的 3D 模型表面很光滑。第二种方法是通过引入实时反馈系统来纠正扫描误差^[189],其中掩模图案与图像识别技术相结合可以实现自动化高精度拼接。值得注意的是,这两种方法对算法的运算速度和控制效率要求很高,可能会影响扫描速度。因此,还需要更多的研究来探索这些技术。

第三,显著降低打印微纳结构的制造成本。材料和设备是降低打印成本的两大限制性因素。由于微纳 3D 打印配套工艺单一、打印材料种类稀少且价格昂贵,目前开发的微纳 3D 打印设备一般只能用于高端科研、生物医疗、生物科技、微电子等领域进行高度定制化微纳结构的制备,难以应用在低成本、批量化的工业生产中。由于传统的基于光聚合的 3D 打印设备一般包含价格昂贵的激光器、高精度位移台等,因此仍需要开发一种简洁、经济、有效的能在纳米尺度上打印三维结构的方法。Chang 等^[190]和 Rothenbach 等^[191]都提出了使用高清数字

多功能光盘的光驱模块进行 3D 光聚合的方案。在该方案中,低廉、量产的光驱模块中含有可微调的二极管激光器,能够将打印分辨率从几十微米调整到几百纳米,不需要昂贵的飞秒激光器。这种打印系统可以实现 385 nm 的横向分辨率,优于市面上任意一款 STL 打印机,如图 16(a)~(e)所示。Hahn 等^[192]和 Braun 等^[193]用两步吸收取代双光子吸收,将其应用于 3D 激光纳米打印机。他们的打印系统没有使用价格昂贵的飞秒激光器,仅使用了功率约为 100 μW 、波长为 405 nm 二极管激光器作为光源。虽然该激光器的体积只有几立方毫米,但依然可达到 100 nm 的打印分辨率,如图 16(f)~(l)所示。该打印系统的体积小,为未来 3D 激光纳米打印机的成本降低几个数量级铺平了道路,同时该打印系统保持甚至超过了传统双光子 3D 打印系统的空间分辨率。总之,成本的大幅降低以及尺寸的大幅缩小,可能会大大推动激光 3D 纳米打印机在未来工业中的进一步应用和发展。

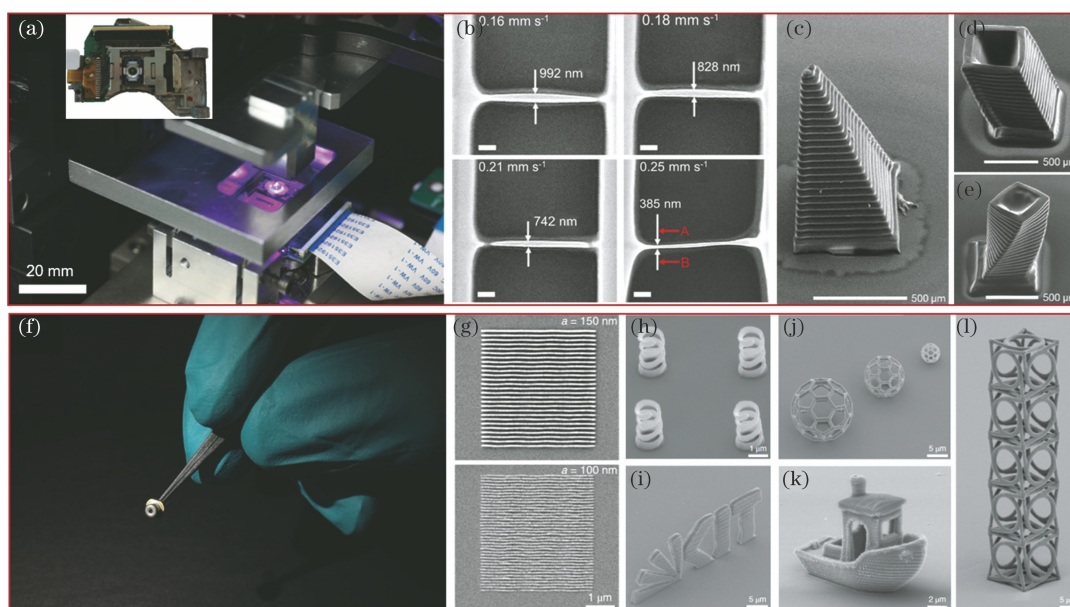


图 16 低成本微纳 3D 打印系统和微结构。(a) 3D 打印机将高清数字多功能光盘 (HD DVD) 的光学拾取单元 (OPU) 作为核心光学模块,通过聚焦 405 nm 波长激光束来固化光聚合物^[190]; (b)~(e) 3D 打印的纳米线结构(宽度依次为 992, 879, 769, 385 nm)及塔状结构^[190]; (f) 用于两步吸收的 3D 纳米打印机的半导体激光二极管,工作波长为 405 nm^[192]; (g) 打印的二维线光栅结构^[192]; (h)~(l) 打印的各种三维纳米结构^[192]

Fig. 16 Low-cost micro-nano 3D printing systems and microstructures. (a) 3D printer using high-definition digital versatile discs (HD DVDs) optical-pickup-unit (OPU) as core optical module, laser beam of 405 nm wavelength was focused to cure photopolymer^[190]; (b)~(e) 3D printed nanoscale line structures with the widths of 992, 879, 769, and 385 nm, and tower structures^[190]; (f) semiconductor laser diode used in two-step absorption 3D nanoprinter, operating at 405 nm wavelength^[192]; (g) printed 2D line gratings^[192]; (h)~(l) various 3D-printed nanostructures^[192]

微纳 3D 打印技术涉及材料、物理、机械领域中多因素、多层次的极端复杂系统,在此条件下,应结

合大数据和人工智能技术来研究这一极端复杂系统,在打印制造的多功能集成优化设计原理和方法

上实现突破,发展形、性主动可控的智能微纳 3D 打印技术;同时,应重视其与材料、软件、人工智能、机械工程等的交叉研究,挖掘其在光子学、微光子学、微流道、生命科学、微纳科技等领域,尤其是在生物医学和纳米科技等领域的巨大潜能。智能化微纳 3D 打印技术和装备的发展有望带动未来增材制造技术的发展,提升 3D 打印技术应用的可靠性,创造出颠覆性的新结构和新功能器件,更好地支撑国家及国防制造能力的提升。

7 结束语

本文介绍了通过不同光化学原理和光学方法实现的高分辨率、大尺度微纳 3D 打印技术的发展历程、发展趋势以及最新研究进展。微纳 3D 打印技术的快速发展彻底改变了从宏观到微观尺度任意可设计的三维零件的制造,其中的投影型 3D 打印以其在性能和成本效益方面的优势成为最重要和发展快速的微纳 3D 打印方法之一。本文系统地综述了不同原理的光学 3D 打印技术,包括单光子吸收、双光子吸收和超分辨成像辅助的单双光子吸收原理,同时还综述了不同类型光学 3D 打印系统的性能,包括单焦点串行扫描、多焦点并行扫描、面投影层扫描和体扫描系统。本文重点讨论了打印产量与打印分辨率之间的矛盾,还讨论了具有亚衍射极限特征的结构制造以及大尺度零件亚微米制造面临的具体挑战。投影型 3D 打印技术通过与先进的显微镜成像方法结合,得到了持续发展和完善,如 STED、光片成像、随机存取扫描和计算机断层扫描的显微学方法已经成功地被应用于各种 3D 打印系统中,有效改善了宏观尺度三维结构对高分辨特征尺度打印的需求。光学领域的新方法和创新方法是微纳 3D 打印技术发展的主要推动力。可以预见,在未来的科学研究和工业应用中,基于光聚合微纳的 3D 打印技术将成为激光精密微加工领域最重要、最前沿的技术手段之一,并将推动智能制造向前跨越式发展。

参 考 文 献

- [1] 卢秉恒. 增材制造技术: 现状与未来[J]. 中国机械工程, 2020, 31(1): 19-23.
Lu B H. Additive manufacturing: current situation and future[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(1): 19-23.
- [2] Berman B. 3-D printing: the new industrial revolution [J]. Business Horizons, 2012, 55 (2): 155-162.
- [3] Stansbury J W, Idacavage M J. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities [J]. Dental Materials, 2016, 32 (1): 54-64.
- [4] Duncombe T A, Tentori A M, Herr A E. Microfluidics: reframing biological enquiry [J]. Nature Reviews Molecular Cell Biology, 2015, 16 (9): 554-567.
- [5] Sochol R D, Sweet E, Glick C C, et al. 3D printed microfluidics and microelectronics [J]. Microelectronic Engineering, 2018, 189: 52-68.
- [6] Gong H, Bickham B P, Woolley A T, et al. Custom 3D printer and resin for 18 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ microfluidic flow channels [J]. Lab on a Chip, 2017, 17 (17): 2899-2909.
- [7] Joannopoulos J D, Johnson S G, Winn J N, et al. Photonic crystals: molding the flow of light [M]. 2nd ed. Princeton: Princeton University Press, 2008.
- [8] Lin S, Fleming J G, Hetherington D L, et al. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths [J]. Nature, 1998, 394(6690): 251-253.
- [9] Liu Y, Wang H, Ho J, et al. Structural color three-dimensional printing by shrinking photonic crystals [J]. Nature Communications, 2019, 10: 4340.
- [10] 兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度 3D 打印 [J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(9): 919-940.
Lan H B, Li D C, Lu B H. Micro-and nanoscale 3D printing [J]. Scientia Sinica (Technologica), 2015, 45(9): 919-940.
- [11] Sugioka K. Hybrid femtosecond laser three-dimensional micro-and nanoprocessing: a review [J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2019, 1(1): 012003.
- [12] Vaezi M, Seitz H, Yang S F. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67(5/6/7/8): 1721-1754.
- [13] 杨栋, 刘力谱, 杨宏, 等. 激光微纳三维打印 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011411.
Yang D, Liu L P, Yang H, et al. Laser micro-nano three-dimensional printing [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011411.
- [14] 刘墨南, 李木天, 孙洪波. 3D 飞秒激光纳米打印 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011410.
Liu M N, Li M T, Sun H B. 3D femtosecond laser nanoprinting [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011410.
- [15] 王荣荣, 张维彩, 金峰, 等. 双光子聚合制备聚苯胺微结构 [J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202006.

- Wang R R, Zhang W C, Jin F, et al. Fabrication of polyaniline microstructure via two-photon polymerization[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202006.
- [16] 张维彩, 郑美玲. 高效双光子引发剂及水相中制备水凝胶微结构的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202007.
- Zhang W C, Zheng M L. Research progress of two-photon initiator with high efficiency and preparation of hydrogel microstructure in aqueous phase [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202007.
- [17] 龙婧, 焦玢璋, 范旭浩, 等. 飞秒激光组装一维纳米材料及其应用 [J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202017.
- Long J, Jiao B Z, Fan X H, et al. Femtosecond laser assembly of one-dimensional nanomaterials and their application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202017.
- [18] Barner-Kowollik C, Bastmeyer M, Blasco E, et al. 3D laser micro- and nanoprinting: challenges for chemistry [J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2017, 56(50): 15828-15845.
- [19] Eckel Z C, Zhou C Y, Martin J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics [J]. Science, 2016, 351(6268): 58-62.
- [20] Gräfe D, Wickberg A, Zieger M M, et al. Adding chemically selective subtraction to multi-material 3D additive manufacturing[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2788.
- [21] Yu H Y, Ding H B, Zhang Q M, et al. Three-dimensional direct laser writing of PEGDa hydrogel microstructures with low threshold power using a green laser beam [J]. Light: Advanced Manufacturing, 2021, 2(1): 31.
- [22] Hirt L, Reiser A, Spolenak R, et al. Additive manufacturing of metal structures at the micrometer scale [J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1604211.
- [23] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond-laser direct writing of metallic micro/nanostructures: from fabrication strategies to future applications[J]. Small Methods, 2018, 2(7): 1700413.
- [24] Cao Y Y, Takeyasu N, Tanaka T, et al. 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction [J]. Small, 2009, 5(10): 1144-1148.
- [25] Kotz F, Arnold K, Bauer W, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass [J]. Nature, 2017, 544(7650): 337-339.
- [26] Nguyen D T, Meyers C, Yee T D, et al. 3D-printed transparent glass[J]. Advanced Materials, 2017, 29(26): 1701181.
- [27] Cooperstein I, Shukrun E, Press O, et al. Additive manufacturing of transparent silica glass from solutions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(22): 18879-18885.
- [28] Kotz F, Quick A S, Risch P, et al. Two-photon polymerization of nanocomposites for the fabrication of transparent fused silica glass microstructures[J]. Advanced Materials, 2021, 33(9): e2006341.
- [29] Doualle T, André J C, Gallais L. 3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process [J]. Optics Letters, 2021, 46(2): 364-367.
- [30] Wen X, Zhang B, Wang W, et al. 3D-printed silica with nanoscale resolution [J]. Nature Materials, 2021, 20(11): 1506-1511.
- [31] Chen Z W, Li Z Y, Li J J, et al. 3D printing of ceramics: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 661-687.
- [32] Hwa L C, Rajoo S, Noor A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: a review [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2017, 21(6): 323-347.
- [33] Meza L R, Das S, Greer J R. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices[J]. Science, 2014, 345(6202): 1322-1326.
- [34] Choi J W, Wicker R, Lee S H, et al. Fabrication of 3D biocompatible/biodegradable micro-scaffolds using dynamic mask projection microstereolithography[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(15/16): 5494-5503.
- [35] Sun Y L, Li Q, Sun S M, et al. Aqueous multiphoton lithography with multifunctional silk-centred bio-resists [J]. Nature Communications, 2015, 6: 8612.
- [36] Melchels F P W, Feijen J, Grijpma D W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering[J]. Biomaterials, 2010, 31(24): 6121-6130.
- [37] Chia H N, Wu B M. Recent advances in 3D printing of biomaterials[J]. Journal of Biological Engineering, 2015, 9: 4.
- [38] Wang X, Jiang M, Zhou Z W, et al. 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective [J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 110: 442-458.
- [39] Feilden E, Ferraro C, Zhang Q, et al. 3D printing bioinspired ceramic composites [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 13759.
- [40] Hu Q, Sun X Z, Parmenter C D J, et al. Additive manufacture of complex 3D Au-containing

- nanocomposites by simultaneous two-photon polymerisation and photoreduction [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 17150.
- [41] Compton B G, Lewis J A. 3D-printing of lightweight cellular composites [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34): 5930-5935.
- [42] 宋晓艳, 邢金峰. 双光子聚合 3D 打印 [J]. *化工学报*, 2015, 66(9): 3324-3332.
Song X Y, Xing J F. 3D printing technology based on two-photon polymerization [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(9): 3324-3332.
- [43] 郑美玲, 金峰, 董贤子, 等. 双光子光聚合与功能微纳结构制备 [J]. *影像科学与光化学*, 2017, 35(4): 413-428.
Zheng M L, Jin F, Dong X Z, et al. Two-photon photopolymerization and functional micro/nanostructure fabrication [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2017, 35(4): 413-428.
- [44] Zipfel W R, Williams R M, Webb W W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(11): 1369-1377.
- [45] Klar T A, Wollhofen R, Jacak J. Sub-abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography [J]. *Physica Scripta*, 2014, T162: 014049.
- [46] Ge Q, Li Z Q, Wang Z L, et al. Projection micro stereolithography based 3D printing and its applications [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(2): 022004.
- [47] Lin W, Chen D H, Chen S C. Emerging micro-additive manufacturing technologies enabled by novel optical methods [J]. *Photonics Research*, 2020, 8(12): 1827-1842.
- [48] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects [J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1349-1352.
- [49] Saha S K, Wang D E, Nguyen V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing [J]. *Science*, 2019, 366(6461): 105-109.
- [50] Somers P, Liang Z, Johnson J E, et al. Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10: 199.
- [51] 马文超, 邱迎昕. 基于光聚合技术的 3D 打印材料及未来发展方向 [J]. *广东化工*, 2019, 46(10): 91-92.
Ma W C, Qiu Y X. Mechanisms and future direction of 3D printing using photopolymerization [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(10): 91-92.
- [52] Skliutas E, Lebedevaite M, Kabouraki E, et al. Polymerization mechanisms initiated by spatiotemporally confined light [J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(4): 1211-1242.
- [53] Kiefer P, Hahn V, Nardi M, et al. Sensitive photoresists for rapid multiphoton 3D laser micro- and nanoprinting [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(19): 2000895.
- [54] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [55] Yang L, Münchinger A, Kadic M, et al. On the Schwarzschild effect in 3D two-photon laser lithography [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(22): 1901040.
- [56] Layani M, Wang X F, Magdassi S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41): e1706344.
- [57] Fischer J, von Freymann G, Wegener M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(32): 3578-3582.
- [58] Hull C W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography: US4575330 [P]. 1986-03-11.
- [59] Andre J C, Mehaute A L, Witte O D. Device for producing a model of an industrial part: FR2567668 [P]. 1986-01-17.
- [60] Huang J G, Qin Q, Wang J. A review of stereolithography: processes and systems [J]. *Processes*, 2020, 8(9): 1138.
- [61] Zhao Z, Tian X X, Song X Y. Engineering materials with light: recent progress in digital light processing based 3D printing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(40): 13896-13917.
- [62] Do M T, Nguyen T T N, Li Q, et al. Submicrometer 3D structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing [J]. *Optics Express*, 2013, 21(18): 20964-20973.
- [63] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(2): 132-134.
- [64] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [65] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, et al. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing [J]. *Nano Today*, 2010, 5(5): 435-448.
- [66] Li L J, Fourkas J T. Multiphoton polymerization [J]. *Materials Today*, 2007, 10(6): 30-37.
- [67] Malinauskas M, Žukauskas A, Bičkauskaitė G, et al.

- Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2010, 18(10): 10209-10221.
- [68] Lee K S, Kim R H, Yang D Y, et al. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(6): 631-681.
- [69] Maruo S, Fourkas J T. Recent progress in multiphoton microfabrication[J]. *Laser & Photonics Review*, 2008, 2(1/2): 100-111.
- [70] Hohmann J K, Renner M, Waller E H, et al. Three-dimensional μ -printing: an enabling technology [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(11): 1488-1507.
- [71] Ha Y M, Choi J W, Lee S H. Mass production of 3-D microstructures using projection microstereolithography [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2008, 22(3): 514-521.
- [72] Sampson K L, Deore B, Go A, et al. Multimaterial vat polymerization additive manufacturing [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(9): 4304-4324.
- [73] Hahn V, Mayer F, Thiel M, et al. 3-D laser nanoprinting[J]. *Optics and Photonics News*, 2019, 30(10): 28-35.
- [74] Vyatskikh A, Delalande S, Kudo A, et al. Additive manufacturing of 3D nano-architected metals [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 593.
- [75] Golvari P, Kuebler S M. Fabrication of functional microdevices in SU-8 by multi-photon lithography [J]. *Micromachines*, 2021, 12(5): 472.
- [76] Otuka A J G, Tomazio N B, Paula K T, et al. Two-photon polymerization: functionalized microstructures, micro-resonators, and bio-scaffolds [J]. *Polymers*, 2021, 13(12): 1994.
- [77] Sun H B, Tanaka T, Kawata S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(20): 3673-3675.
- [78] Li Y, Hong M H. Parallel laser micro/nano-processing for functional device fabrication[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(3): 1900062.
- [79] Ritschdorff E T, Nielson R, Shear J B. Multi-focal multiphoton lithography [J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(5): 867-871.
- [80] Zandrini T, Shan O, Parodi V, et al. Multi-foci laser microfabrication of 3D polymeric scaffolds for stem cell expansion in regenerative medicine[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 11761.
- [81] Zhang B, Kowsari K, Serjouei A, et al. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1831.
- [82] Emami M M, Barazandeh F, Yaghmaie F. Scanning-projection based stereolithography: method and structure [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 218: 116-124.
- [83] Zheng X Y, Lee H, Weisgraber T H, et al. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials [J]. *Science*, 2014, 344(6190): 1373-1377.
- [84] Zheng X Y, Smith W, Jackson J, et al. Multiscale metallic metamaterials [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(10): 1100-1106.
- [85] Han D, Lu Z, Chester S A, et al. Micro 3D printing of a temperature-responsive hydrogel using projection micro-stereolithography [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 1963.
- [86] Limaye A S, Rosen D W. Process planning method for mask projection micro-stereolithography [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2007, 13(2): 76-84.
- [87] Zhao X, Zhao Y, Li M D, et al. Efficient 3D printing via photooxidation of ketocoumarin based photopolymerization [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 2873.
- [88] Wu J, Guo J, Linghu C, et al. Rapid digital light 3D printing enabled by a soft and deformable hydrogel separation interface [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6070.
- [89] Wang Z, Yang W G, Qin Y T, et al. Digital micro-mirror device-based light curing technology and its biological applications [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 143: 107344.
- [90] Choi J W, Wicker R B, Cho S H, et al. Cure depth control for complex 3D microstructure fabrication in dynamic mask projection microstereolithography [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2009, 15(1): 59-70.
- [91] Zheng X Y, Deotte J, Alonso M P, et al. Design and optimization of a light-emitting diode projection micro-stereolithography three-dimensional manufacturing system [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(12): 125001.
- [92] Kim K R, Yi J, Cho S H, et al. SLM-based maskless lithography for TFT-LCD [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 7835-7840.
- [93] Watson G P, Aksyuk V, Simon M E, et al. Spatial light modulator for maskless optical projection lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2006, 24(6): 2852-2856.
- [94] Chan K F, Feng Z Q, Yang R, et al. High-resolution maskless lithography [J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2003, 2(4): 331-339.

- [95] Hull C W. The birth of 3D printing[J]. *Research-Technology Management*, 2015, 58(6): 25-30.
- [96] Zhang X, Jiang X N, Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999, 77(2): 149-156.
- [97] Maruo S, Ikuta K. Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(19): 2656-2658.
- [98] Maruo S, Ikuta K. Submicron stereolithography for the production of freely movable mechanisms by using single-photon polymerization[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, 100(1): 70-76.
- [99] Thiel M, Fischer J, von Freymann G, et al. Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97 (22): 221102.
- [100] Do M T, Li Q, Nguyen T T N, et al. High aspect ratio submicrometer two-dimensional structures fabricated by one-photon absorption direct laser writing [J]. *Microsystem Technologies*, 2014, 20 (10/11): 2097-2102.
- [101] Mueller P, Thiel M, Wegener M. 3D direct laser writing using a 405 nm diode laser [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(24): 6847-6850.
- [102] Sun C, Fang N, Wu D M, et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, 121(1): 113-120.
- [103] Kang M S, Han C, Jeon H. Submicrometer-scale pattern generation via maskless digital photolithography[J]. *Optica*, 2020, 7(12): 1788-1795.
- [104] 张心正, 夏峰, 许京军. 激光超衍射加工机理与研究进展[J]. *物理学报*, 2017, 66(14): 144207.
Zhang X Z, Xia F, Xu J J. The mechanisms and research progress of laser fabrication technologies beyond diffraction limit [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(14): 144207.
- [105] Wang S H, Yu Y, Liu H L, et al. Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing[J]. *Nano Futures*, 2018, 2(2): 025006.
- [106] 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.
- [107] Tanaka T, Sun H B, Kawata S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(2): 312-314.
- [108] Takada K, Sun H B, Kawata S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071122.
- [109] Xing J F, Dong X Z, Chen W Q, et al. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (13): 131106.
- [110] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(9): 091113.
- [111] 宋喙, 董贤子, 赵震声, 等. 飞秒激光双光子加工的极限分辨率 [J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(7): 1780-1784.
Song Y, Dong X Z, Zhao Z S, et al. Investigation into ultimate resolution by femtosecond laser two-photon fabrication technique [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(7): 1780-1784.
- [112] Juodkasis S, Mizeikis V, Seet K K, et al. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(6): 846-849.
- [113] Tan D F, Li Y, Qi F J, et al. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500 [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 071106.
- [114] Scott T F, Kloxin C J, Forman D L, et al. Principles of voxel refinement in optical direct write lithography [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(37): 14150-14155.
- [115] Fischer J, Mueller J B, Quick A S, et al. Exploring the mechanisms in STED-enhanced direct laser writing [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3 (2): 221-232.
- [116] Li L J, Gattass R R, Gershgoren E, et al. Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization [J]. *Science*, 2009, 324(5929): 910-913.
- [117] Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, et al. Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography [J]. *Science*, 2009, 324(5929): 913-917.
- [118] Andrew T L, Tsai H Y, Menon R. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning [J]. *Science*, 2009, 324(5929): 917-921.
- [119] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 614-624.

- [120] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 22-44.
- [121] 曹耀宇, 谢飞, 张鹏达, 等. 双光束超分辨激光直写纳米加工技术 [J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.
Cao Y Y, Xie F, Zhang P D, et al. Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.
- [122] Fourkas J T, Petersen J S. 2-colour photolithography [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2014, 16(19): 8731-8750.
- [123] Liaros N, Fourkas J T. Ten years of two-color photolithography [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(7): 3006-3020.
- [124] Wollhofen R, Katzmann J, Hrelescu C, et al. 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography [J]. *Optics Express*, 2013, 21(9): 10831-10840.
- [125] Gan Z, Cao Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.
- [126] Chu W, Tan Y X, Wang P, et al. Centimeter-height 3D printing with femtosecond laser two-photon polymerization [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(5): 1700396.
- [127] Tčkūnas T, Paipulas D, Purlys V. 4Pi multiphoton polymerization [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(3): 031101.
- [128] Kato J I, Takeyasu N, Adachi Y, et al. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(4): 044102.
- [129] Matsuo S, Juodkazis S, Misawa H. Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array [J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(4): 683-685.
- [130] Jesacher A, Booth M J. Parallel direct laser writing in three dimensions with spatially dependent aberration correction [J]. *Optics Express*, 2010, 18(20): 21090-21099.
- [131] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(12): 124103.
- [132] Formanek F, Takeyasu N, Tanaka T, et al. Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization [J]. *Optics Express*, 2006, 14(2): 800-809.
- [133] Hahn V, Kiefer P, Frenzel T, et al. Rapid assembly of small materials building blocks (voxels) into large functional 3D metamaterials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(26): 1907795.
- [134] Hu Y L, Chen Y H, Ma J Q, et al. High-efficiency fabrication of aspheric microlens arrays by holographic femtosecond laser-induced photopolymerization [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(14): 141112.
- [135] Maibohm C, Silvestre O F, Borme J, et al. Multi-beam two-photon polymerization for fast large area 3D periodic structure fabrication for bioapplications [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 8740.
- [136] Hofmann O, Stollenwerk J, Loosen P. Design of multi-beam optics for high throughput parallel processing [J]. *Journal of Laser Applications*, 2020, 32(1): 012005.
- [137] Harinarayana V, Shin Y C. Two-photon lithography for three-dimensional fabrication in micro/nanoscale regime: a comprehensive review [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 142: 107180.
- [138] Yang L, Qian D D, Xin C, et al. Two-photon polymerization of microstructures by a non-diffraction multifoci pattern generated from a superposed Bessel beam [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(4): 743-746.
- [139] Vizsnyiczai G, Kelemen L, Ormos P. Holographic multi-focus 3D two-photon polymerization with real-time calculated holograms [J]. *Optics Express*, 2014, 22(20): 24217-24223.
- [140] Manousidaki M, Papazoglou D G, Farsari M, et al. 3D holographic light shaping for advanced multiphoton polymerization [J]. *Optics Letters*, 2019, 45(1): 85-88.
- [141] Kim D, So P T C. High-throughput three-dimensional lithographic microfabrication [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(10): 1602-1604.
- [142] Gittard S D, Nguyen A, Obata K, et al. Fabrication of microscale medical devices by two-photon polymerization with multiple foci via a spatial light modulator [J]. *Biomedical Optics Express*, 2011, 2(11): 3167-3178.
- [143] Jenness N J, Wulff K D, Johannes M S, et al. Three-dimensional parallel holographic micropatterning using a spatial light modulator [J]. *Optics Express*, 2008, 16(20): 15942-15948.
- [144] Lin H, Jia B H, Gu M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct

- laser printing nanofabrication [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(3): 406-408.
- [145] Obata K, Koch J, Hinze U, et al. Multi-focus two-photon polymerization technique based on individually controlled phase modulation[J]. *Optics Express*, 2010, 18(16): 17193-17200.
- [146] Geng Q, Wang D, Chen P, et al. Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2179.
- [147] Yang D, Liu L P, Gong Q H, et al. Rapid two-photon polymerization of an arbitrary 3D microstructure with 3D focal field engineering [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40(8): e1900041.
- [148] Bertsch A, Zissi S, Jézéquel J Y, et al. Microstereophotolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator[J]. *Microsystem Technologies*, 1997, 3(2): 42-47.
- [149] 林宣成, 刘华刚. 连续液面成型 3D 打印技术及建筑模型制作 [J]. *光学学报*, 2016, 36(8): 0816002. Lin X C, Liu H G. Continuous liquid interface production 3D printing technology and its application in fabrication of architecture models [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(8): 0816002.
- [150] Walker D A, Hedrick J L, Mirkin C A. Rapid, large-volume, thermally controlled 3D printing using a mobile liquid interface[J]. *Science*, 2019, 366(6463): 360-364.
- [151] de Beer M P, van der Laan H L, Cole M A, et al. Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning[J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): eaau8723.
- [152] Huang J G, Ware H O T, Hai R H, et al. Conformal geometry and multimaterial additive manufacturing through freeform transformation of building layers[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): e2005672.
- [153] Yin H, Ding Y, Zhai Y, et al. Orthogonal programming of heterogeneous micro-mechano-environments and geometries in three-dimensional bio-stereolithography[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4096.
- [154] Zhu G H, van Howe J, Durst M, et al. Simultaneous spatial and temporal focusing of femtosecond pulses [J]. *Optics Express*, 2005, 13(6): 2153-2159.
- [155] 井晨睿, 王朝晖, 程亚. 基于飞秒激光时空聚焦技术的三维微纳加工 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(4): 040005. Jing C R, Wang Z H, Cheng Y. Three-dimensional micro-and nano-machining based on spatiotemporal focusing technique of femtosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(4): 040005.
- [156] Yih J N, Hu Y Y, Sie Y D, et al. Temporal focusing-based multiphoton excitation microscopy via digital micromirror device [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(11): 3134-3137.
- [157] Li Y C, Cheng L C, Chang C Y, et al. Fast multiphoton microfabrication of freeform polymer microstructures by spatiotemporal focusing and patterned excitation [J]. *Optics Express*, 2012, 20(17): 19030-19038.
- [158] Liu Y H, Zhao Y Y, Jin F, et al. $\lambda/12$ super resolution achieved in maskless optical projection nanolithography for efficient cross-scale patterning [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 3915-3921.
- [159] Shusteff M, Browar A E M, Kelly B E, et al. One-step volumetric additive manufacturing of complex polymer structures [J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): eaao5496.
- [160] Li F, Thickett S C, Maya F, et al. Rapid additive manufacturing of 3D geometric structures via dual-wavelength polymerization [J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(10): 1409-1414.
- [161] Regehy M, Garmshausen Y, Reuter M, et al. Xolography for linear volumetric 3D printing [J]. *Nature*, 2020, 588(7839): 620-624.
- [162] Brenner D J, Hall E J. Computed tomography: an increasing source of radiation exposure [J]. *The New England Journal of Medicine*, 2007, 357(22): 2277-2284.
- [163] Kelly B E, Bhattacharya I, Heidari H, et al. Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction [J]. *Science*, 2019, 363(6431): 1075-1079.
- [164] Loterie D, Delrot P, Moser C. High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 852.
- [165] Zhao Y Y, Zhang Y L, Zheng M L, et al. Three-dimensional Luneburg lens at optical frequencies [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(4): 665-672.
- [166] Jonušauskas L, Gailevičius D, Rekštytė S, et al. Mesoscale laser 3D printing [J]. *Optics Express*, 2019, 27(11): 15205-15221.
- [167] Jonušauskas L, Juodkasis S, Malinauskas M. Optical 3D printing: bridging the gaps in the mesoscale [J]. *Journal of Optics*, 2018, 20(5): 053001.
- [168] Chin S Y, Dikshit V, Meera Priyadarshini B, et al. Powder-based 3D printing for the fabrication of

- device with micro and mesoscale features [J]. *Micromachines*, 2020, 11(7): 658.
- [169] Accardo A, Courson R, Riesco R, et al. Direct laser fabrication of meso-scale 2D and 3D architectures with micrometric feature resolution [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 440-446.
- [170] Wan X W, Menon R. Proximity-effect correction for 3D single-photon optical lithography[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(3): A1-A7.
- [171] Saha S K, Divin C, Cuadra J A, et al. Effect of proximity of features on the damage threshold during submicron additive manufacturing via two-photon polymerization [J]. *Journal of Micro-and Nano-Manufacturing*, 2017, 5(3): 031002.
- [172] Covarrubias L P, Arnoux C, Carlier Q, et al. Proximity effect in parallelized microfabrication using two-photon polymerization [C]//3D Printed Optics and Additive Photonic Manufacturing II. International Society for Optics and Photonics, 2020, 11349: 113490O.
- [173] Zheng L, Kurselis K, El-Tamer A, et al. Nanofabrication of high-resolution periodic structures with a gap size below 100 nm by two-photon polymerization [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 1-9.
- [174] He R, Landowne J, Currie J, et al. Three-dimensional printing of large objects with high resolution by scanning lithography [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 105(10): 4147-4157.
- [175] Wang P, Chu W, Li W B, et al. Three-dimensional laser printing of macro-scale glass objects at a micro-scale resolution[J]. *Micromachines*, 2019, 10(9): 565.
- [176] Tan Y X, Chu W, Wang P, et al. High-throughput multi-resolution three dimensional laser printing[J]. *Physica Scripta*, 2019, 94(1): 015501.
- [177] Oakdale J S, Smith R F, Forien J B, et al. Direct laser writing of low-density interdigitated foams for plasma drive shaping [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1702425.
- [178] Jonušauskas L, Baravykas T, Andriječ D, et al. Stitchless support-free 3D printing of free-form micromechanical structures with feature size on-demand[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 17533.
- [179] Bunea A I, del Castillo Iniesta N, Droumpali A, et al. Micro 3D printing by two-photon polymerization: configurations and parameters for the nanoscribe system[J]. *Micro*, 2021, 1(2): 164-180.
- [180] Stender B, Hilbert F, Dupuis Y, et al. Manufacturing strategies for scalable high-precision 3D printing of structures from the micro to the macro range [J]. *Advanced Optical Technologies*, 2019, 8(3/4): 225-231.
- [181] Dehaeck S, Scheid B, Lambert P. Adaptive stitching for meso-scale printing with two-photon lithography[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 589-597.
- [182] Wen S B, Bhaskar A, Zhang H J. Scanning digital lithography providing high speed large area patterning with diffraction limited sub-micron resolution [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2018, 28(7): 075011.
- [183] Gross A J, Bertoldi K. Additive manufacturing of nanostructures that are delicate, complex, and smaller than ever [J]. *Small*, 2019, 15 (33): e1902370.
- [184] Bauer J, Guell Izard A, Zhang Y F, et al. Programmable mechanical properties of two-photon polymerized materials: from nanowires to bulk[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4 (9): 1900146.
- [185] Ovsianikov A, Viertl J, Chichkov B, et al. Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(11): 2257-2262.
- [186] Stichel T, Hecht B, Steenhusen S, et al. Two-photon polymerization setup enables experimental mapping and correction of spherical aberrations for improved macroscopic structure fabrication [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(18): 4269-4272.
- [187] Bougdid Y, Sekkat Z. Voxels optimization in 3D laser nanoprinting[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 10409.
- [188] Tīckūnas T, Paipulas D, Pūrlis V. Dynamic voxel size tuning for direct laser writing [J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(6): 1432-1439.
- [189] Fujishiro Y, Furukawa T, Maruo S. Simple autofocusing method by image processing using transmission images for large-scale two-photon lithography[J]. *Optics Express*, 2020, 28 (8): 12342-12351.
- [190] Chang T J, Vaut L, Voss M, et al. Micro and nanoscale 3D printing using optical pickup unit from a gaming console [J]. *Communications Physics*, 2021, 4: 23.
- [191] Rothenbach C A, Gupta M C. High resolution, low cost laser lithography using a Blu-ray optical head assembly [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50(6): 900-904.
- [192] Hahn V, Messer T, Bojanowski N M, et al. Two-

step absorption instead of two-photon absorption in 3D nanoprinting [J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(12): 932-938.

[193] Braun P V, Brongersma M L. Photochemistry democratizes 3D nanoprinting [J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(12): 871-873.

Micro-Nano 3D Printing Based on Photopolymerization and Its Development Status and Trends

Zhao Yuanyuan, Luo Haichao, Liang Zixin, Deng Mingjie, Duan Xuanming*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications, Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou 511443, Guangdong, China

Abstract

Significance As a micro-nano additive manufacturing (AM) technology, micro-nano 3D printing based on photopolymerization has significant advantages in the manufacture of high-precision and complex micro-nanostructures. Traditional AM technology is essential in printing macroscale structures. However, its printing accuracy is limited, and the difficulty of meeting the demanding requirements for printing accuracy in many micro-nano manufacturing fields has grown tremendously. For example, the printing accuracy of microfluidic chips in the biological field is on a microscale. In micro-nano optics, the period of photonic crystals requires printing accuracy to reach hundreds of nanometers. Additionally, 3D printing technology can manufacture high-precision and complex three-dimensional structures and has huge industrial application needs in micro-nano electromechanical systems, micro-nano photonic devices, micro-fluidic devices, biomedicine and tissue engineering, and new materials. Thus, research on micro-nano 3D printing technology has received widespread attention.

Progress Recently, researchers have developed various types of micro-nano 3D printing technologies suitable for several materials (organic polymers, metals, glass, ceramics, biological materials, composite materials, etc.). Micro-stereolithography (single-photon absorption) and two-photon polymerization using photopolymerization are the most representative micro-nano-scale 3D printing technologies. Micro-nano 3D printing technology based on photopolymerization uses the continuous, pulsed laser or LED light as its energy source. The photopolymerization reaction process is controlled at the micro-nano scale to print and manufacture the micro-nano 3D structure. First, the optical micro-nano resolution of 3D printing mainly depends on the diffraction limit of the optical system, such as the Rayleigh criterion $0.61 \lambda/NA$, where λ and NA are the wavelength of the light source and numerical aperture of the imaging system, respectively. Sub-micron resolution can be obtained using a light source with a shorter wavelength, such as the UV beam, and an objective lens with a higher NA . Additionally, the lithography resolution, which is far beyond the optical diffraction limit (below 100 nm) can be achieved using ultra-fast femtosecond pulse lasers to excite the nonlinear response of the material, such as two-photon or multiphoton absorption effect. Finally, most of the micro-nano 3D printing optical systems are sets of micro-imaging systems, and the lithography resolution is improved using the latest and frontier super-resolution micro-imaging technology. For example, by introducing super-resolution microscopy, stimulated emission depletion (STED), two-color non-degenerate two-photon absorption (ND-TPA), and other technologies, the lithography resolution can be increased to less than 10 nm.

Currently, micro-nano 3D printing is one of the most frontier advanced manufacturing fields in the world. In 2014, micro-nano 3D printing was listed in the top 10 disruptive innovations of the year by the Massachusetts Institute of Technology *MIT Technology Review*. With the rapid improvement of prototyping technology for printing accuracy, efficiency, and other performance requirements, plane projection 3D printing has developed rapidly recently. Compared with traditional micro stereolithography, plane projection 3D printing has advantages including accuracy, efficiency, and equipment cost-efficiency. In 2015, researchers from Carbon 3D and the University of North Carolina proposed a layer scanning-based manufacturing method, known as the continuous liquid interface production (CLIP), which increased the printing rate by about 100 times. Recently, the most disruptive and transformative ultra-high-precision surface projection stereolithography (P μ SL) and femtosecond projection two-photon lithography (FP-TPL) technologies have been undergoing rapid development. These technologies can break

through the inherent contradiction between the printing precision and size and can achieve high-precision, high-efficiency, large-size, and low-cost manufacturing.

Conclusions and Prospect This paper present an up-to-date review of the development history, trends, and latest research progress in high-resolution, large-scale micro-nano 3D printing technology, achieved by different photochemical principles and optical methods. The rapid development of micro-nano 3D printing technology has completely changed the manufacturing of arbitrarily designable 3D structures from macro- to microscale. Projecting 3D printing has become the most important and rapidly developing micro-nano 3D printing method due to its performance and cost-effectiveness. We systematically reviewed different principles of optical 3D printing technology, from one-photon absorption, two-photon absorption, super-resolution imaging-assisted one/two-photon absorption principle. Furthermore, we reviewed the performance of different optical 3D printing systems, from single-focus serial scanning, multi-focus parallel scanning, surface projection, layer scanning, and volume manufacturing. We focused on the contradiction between print throughput and print resolution. Additionally, we discussed specific challenges in manufacturing structures with sub-diffraction limit feature size and large-scale area. The projection of 3D printing technology has been continuously developed and improved through the combination of advanced microscope imaging methods, such as STED, light-sheet imaging, random access scanning, and computed tomography. These methods have been successfully applied to various 3D printing systems, effectively improving the demand for high-resolution printing of macroscale 3D structures. Finally, some new and innovative methods in the field of optics are the main driving force for developing of micro-nano 3D printing. The photopolymerization micro-nano 3D printing technology will become an essential technique in laser precision micromachining in the future, and promote the development of intelligent manufacturing by leaps and bounds.

Key words laser technique; optical micro-fabrication; 3D printing; two-photon polymerization fabrication; stereolithography; resolution; printing efficiency