

基于双光子聚合 3D 打印技术的结构色研究进展

苏思华^{1,2}, 王开阳^{1,2}, 黄灿^{1,2}, 金立敏^{1,2}, 肖淑敏^{1,2}, 阮琦锋^{1,2*}¹哈尔滨工业大学(深圳)微纳光电信息系统理论与技术工信部重点实验室, 广东 深圳 518055;²哈尔滨工业大学(深圳)广东省半导体光电材料与智能光子系统重点实验室, 广东 深圳 518055

摘要 首先简述了双光子聚合 3D 打印技术的原理及特点;然后介绍了 3D 打印的衍射光栅、光子晶体、仿生结构及单个微纳结构等代表性结构色方案,并重点回顾了立体、动态结构色信息的呈现方式及其在光学防伪、信息存储和光学传感等领域中的应用;最后总结了双光子聚合 3D 打印技术的研究现状及存在的问题,并对其未来的研究方向及应用前景进行了展望。

关键词 激光技术; 3D 打印; 双光子聚合; 结构色立体信息; 动态结构色

中图分类号 O439 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230749

1 引言

3D 打印技术亦称增材制造技术,属于快速成型技术,其原理是通过计算机建模,分层制造、逐层累积打印材料,将设计的蓝图转化为任意形状的三维实体。在过去的几十年里,人们开发了多种适用于打印的材料,如聚合物、金属、玻璃、陶瓷、金属氧化物等^[1]。与此同时涌现了各种类型的打印技术,如熔融沉积成型(FDM)、直接墨水书写(DIW)、共振激光打印(RLP)、光固化立体成型(SLA)和数字光处理(DLP)等^[1-2]。尽管部分方法可以实现特征尺寸小至几微米的打印,但仍难以用于纳米尺度 3D 结构的制造。

双光子聚合光刻技术(TPL)的出现打破了上述困境,它成功将聚合物的打印分辨率提高到亚微米和纳米级别^[3-4]。1997 年 Maruo 等^[5]首次使用 TPL 加工出微米级螺旋 3D 结构,从此拉开了双光子加工领域的序幕。2001 年 Kawata 等^[6]使用近红外飞秒脉冲激光诱导光刻胶发生双光子聚合反应,制造了具有 120 nm 加工分辨率的“纳米牛”。“纳米牛”的成功制备表明双光子聚合光刻技术可以突破经典光学的衍射极限,制造高精度的纳米尺度 3D 结构。此后有关 TPL 的研究和应用如雨后春笋般涌现。与传统的打印技术相比,TPL 具有可以实现光波长量级的特征尺寸的优势,其在纳米光子学中得到广泛应用。随着技术的发展,TPL 被应用到更多的材料体系中,如液晶^[7]、形状记忆聚合物^[8]、柔性弹性体^[9]和水凝胶^[10]等。本文将简述 TPL 三维打印原理,简要介绍几种常见的结构色三维

打印结构及打印方案,并回顾 TPL 在结构色立体信息和动态信息应用方面的研究进展,最后展望该领域的发展前景。

2 双光子聚合 3D 打印技术的原理及特点

TPL 是一种利用激光直写制备三维结构的技术,其原理是利用飞秒激光激发引发剂,引发剂同时吸收两个光子后诱导分子聚合。双光子吸收(TPA)是指分子同时吸收两个光子从基态跃迁至激发态的三阶非线性光学效应。由于只有激光焦点处的光强达到了材料产生 TPA 的阈值,因此 TPL 的双光子或多光子吸收过程被限制在飞秒激光的焦点处。由于 TPL 通常采用近红外波段(600~1000 nm)的激光且选用的光刻胶一般在该波段具有良好的透明性,光刻胶的交联仅发生在光束的焦点处。通过结合双光子聚合的阈值特性,TPL 能够加工的最小结构线宽可控制在 100 nm 以内^[11]。

在 TPL 打印系统中,可以使用振镜和光快门逐点逐层扫描聚焦光束以打印复杂结构。打印系统一般采用浸入式(图 1 左图)或油浸式配置(图 1 右图)。在浸入式配置中,光刻胶的折射率应与物镜的数值孔径值相匹配,以优化分辨率^[12-13]。该配置的优势在于可以制备较大高度(数毫米)的 3D 结构。因为使用时物镜头直接与光刻胶接触,所以不但要注意物镜不能被光刻胶损害,而且要注意清理光刻胶。在油浸式配置中,物镜浸入折射率匹配的油中,激光束透过透明基板

收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2023-05-20; 录用日期: 2023-06-27; 网络首发日期: 2023-07-06

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2023A1515012912)、深圳市基础研究项目(GXWD20201230155427003-20200821203750001, JCYJ20190806143813064)、哈尔滨工业大学校科研启动经费(HA45001138)

通信作者: *ruanqifeng@hit.edu.cn

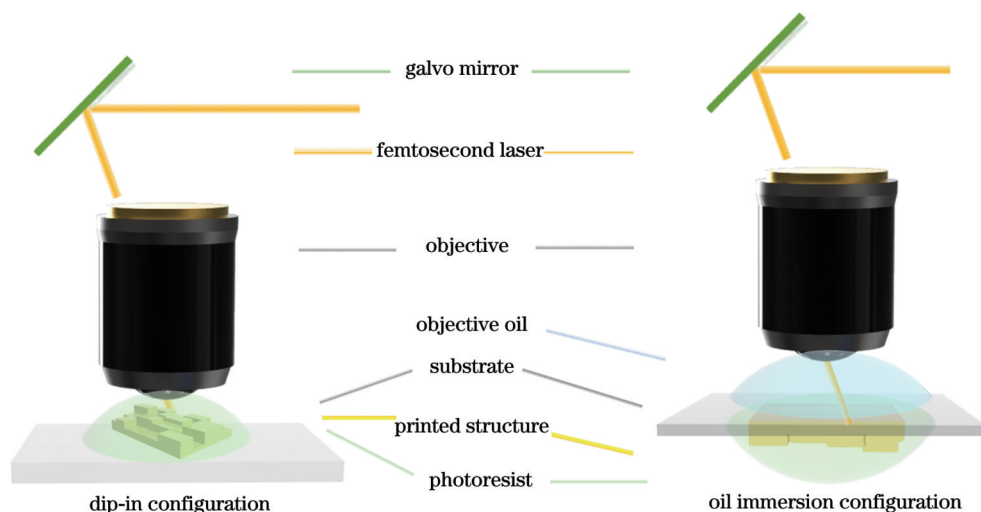


图1 TPL的浸入式(左)和油浸式(右)配置

Fig. 1 Dip-in (left) and oil immersion (right) configurations for TPL process

聚焦在光刻胶内,因而打印高度受到物镜工作距离的限制。随着打印高度的增加,激光束经常需要先穿过已固化的光刻胶,这导致后续打印的分辨率有所降低^[14]。除此之外,影响打印分辨率的因素还包括胶的黏度、引发剂的类型以及后处理方式等^[4]。目前,TPL打印系统的主要生产商包括中国杭州纳维光电和德国Nanoscribe等公司。

虽然TPL的分辨率暂时低于电子束光刻等平面微纳制备技术,但其关键优势在于能够生成任意3D形状的复杂结构。并且,受激发射损耗^[15]和扩散协助^[16]等方法已经被证明可以提高TPL的分辨率。此外,通过结合可响应外界刺激的光刻胶材料,TPL还可以制造出形状和性能随时间变化的4D微纳结构(也就是把时间当作第四个维度),这进一步促进了TPL在微纳功能结构制备上的应用^[3-4,11]。

3 3D打印结构色

不发光物体的颜色主要分为两种:一种是物质(如各种化学组分不同的颜料)吸收部分入射光并反射或透射剩余光产生的颜色,也称为色素色;另一种是光与微纳尺度的结构之间相互作用产生的颜色,也称为结构色。通过调整结构的几何参数(例如周期、占空比、尺寸、形状等)可以改变其在可见光谱范围内的光学响应,甚至可以在单一材料体系中实现较大的颜色范围。

从成色机制上看,结构色来源于光与微纳结构之间的干涉、衍射和散射等相互作用。目前,研究人员已利用薄膜^[17-18]或弯曲界面处^[19]的光干涉、光子晶体中的光衍射^[20]、金属微纳结构中的表面等离子共振^[21-23]以及高折射率介质纳米结构中的Mie共振^[24-26]等光学效应实现了结构色。薄膜干涉是产生结构色最简单的方法之一,主要包括单层膜干涉和多层膜干涉^[17-18]。白光入射到薄膜上,在薄膜的界面反射/透射

时产生具有光程差的多束光。不同波长的光相长干涉或者相消干涉,最终产生结构色。衍射是产生高饱和度结构色的有效手段。当入射白光通过平面光栅或三维光子晶体时,不同波长的光被衍射到不同方向上,产生丰富的颜色效应。通过设计光栅/光子晶体的几何参数可以得到预期的结构色^[20,27-28]。基于金属/介质微纳结构的散射效应可以获得尺寸小至数百纳米的彩色像素^[21-26]。与传统的染料和颜料相比,结构色因清洁环保、抗褪色和超高的打印分辨率等优势而受到人们的青睐^[2,9],成为微纳光学的研究热点之一。尤其是基于TPL的纳米级3D/4D打印技术为微纳制备提供了极大的设计自由度,近年来被广泛应用到结构色的研究中。TPL可以方便地打印三维尺寸各异的光栅、纳米柱、微纳曲面等结构,结构与入射光的相互作用产生丰富的色彩效应。将TPL与响应外部刺激而变形或改变折射率的功能性材料相结合,则有望获得动态可调的结构色。

3.1 衍射光栅

衍射光栅是一种典型的分光元件,它通常用于产生具有角度依赖性的颜色。与其他制造技术相比,使用TPL制造衍射光栅的优势在于它能够完全控制光栅的所有几何参数,并能基于普通光栅设计出更复杂的结构。Zhang等^[27]使用TPL制造了一维聚合物光栅[图2(a)~(c)],通过改变固定周期的光栅的高度(如1.57、1.76、1.84、2.15 μm),在白光正入射下出现青色(光谱峰位为491.8 nm)、绿色(光谱峰位为550.5 nm)、黄色(光谱峰位为566.1 nm)和红色(光谱峰位为648.5 nm)的透射颜色。Chan等^[28]通过同时编码光栅的高度和阵列周期,在正入射和倾斜入射条件下分别获得了不同的结构色[图2(d)]。在正入射光照条件下,透射光的色相主要由光栅的高度决定;而在倾斜光入射条件下,光栅的周期是影响色相的主要因素。通过光学分析可知,正入射(斜入

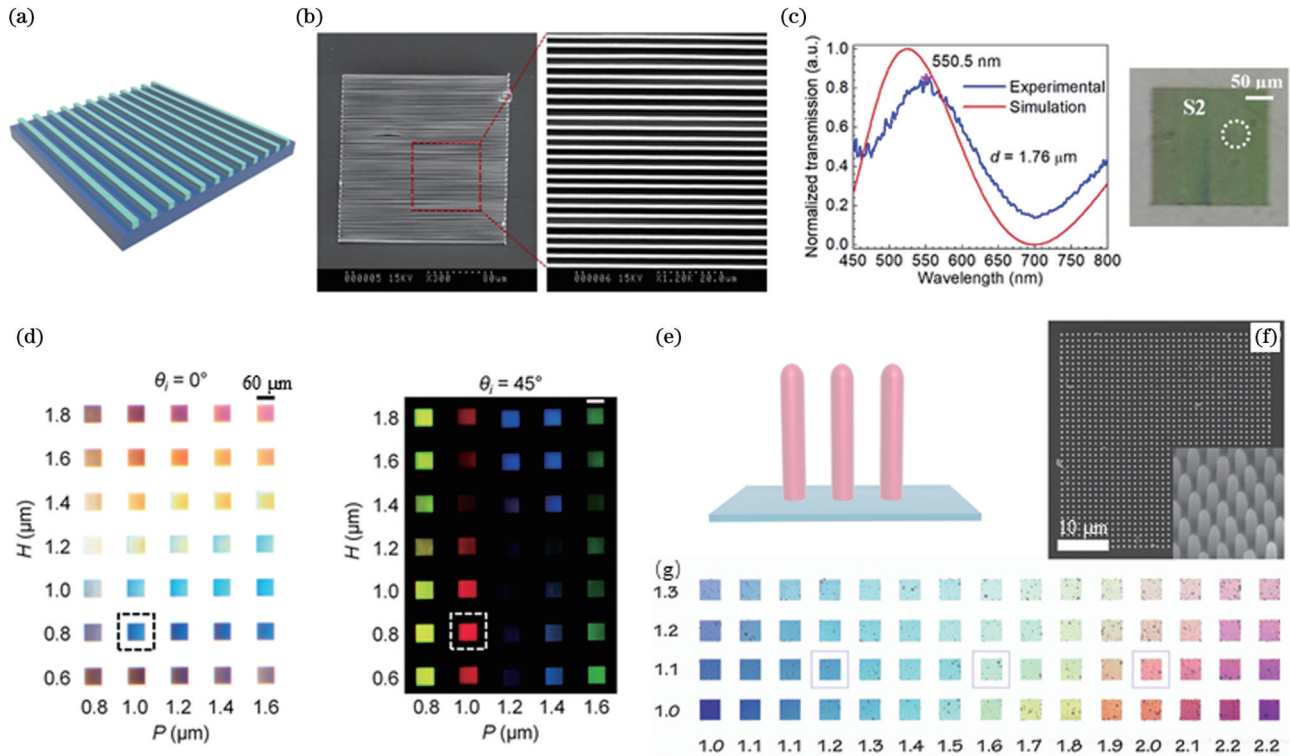


图2 一维、二维光栅的结构色。一维光栅的(a)示意图、(b)扫描电镜(SEM)图^[27]、(c)透射光谱及光学显微照片^[27]; (d) TPL打印的光栅在光源正入射(左图)和斜入射(右图)下的透射光学显微照片,其中虚线轮廓突出了同一个光栅结构在两种照明方式下显示出完全不同的颜色^[28]; 纳米柱二维阵列的(e)示意图、(f)SEM俯视图和斜视图^[29]以及(g)透射光学显微照片^[29]

Fig. 2 Structural colors of one- and two-dimensional gratings. (a) Schematic, (b) scanning electron microscope (SEM) image^[27], and (c) transmission spectra and optical micrograph^[27] of 1D grating; (d) transmission optical micrographs of TPL-printed gratings under normal (left) and oblique (right) incident light, where dashed line outlines highlight the same grating structures showing completely different colors under two lighting modes^[28]; (e) schematic, (f) top-view and tilt-view SEM images^[29], and (g) transmission optical micrograph^[29] of two-dimensional arrays of nanopillars

射)情况下的透射光主要是0级(1级)衍射光引起的。除了光栅高度、周期和入射光角度外,该工作还讨论了平面内的光栅朝向对结构色的影响。与一维光栅结构类似,二维纳米柱阵列亦可产生丰富的结构色。Nawrot等^[29]率先使用TPL打印了聚合物纳米柱二维阵列[图2(e)~(g)],由于光的衍射效应,其可以在白光照射下产生随纳米柱高度改变色相的透射光。另外,Wei等^[30]制备了一种新型的方形螺旋光栅结构,其在白光(入射角范围为 $\pm 30^\circ$)照射下展示了几乎不随入射角变化的色相。利用由方形螺旋光栅组成的阵列实现了向日葵图案的结构色显示,花瓣和叶子的形状栩栩如生,色彩鲜艳。

3.2 三维光子晶体及仿生结构

光子晶体(PC)结构具有在空间上周期性变化的折射率,可以产生异常明亮的反射颜色。光在光子晶体中传播时,由于布拉格散射的作用,在能带结构之间会形成一定频率范围的光子带隙。当光子带隙接近可见光的频率范围时,该波长范围内的光不能在光子晶体中传播,从而产生结构色。多孔螺旋曲面(gyroid)结构是一种典型的三维光子晶体。Gan等^[15]利用双光束超分辨TPL打印了高精度的gyroid型金字塔结

构[图3(a)~(c)]。该技术能产生9 nm的最小特征尺寸和52 nm的最佳双线分辨率^[31]。当晶格常数为360 nm和300 nm时,gyroid型金字塔结构分别呈现出蓝绿色和蓝色的结构色。木堆(woodpile)光子晶体是另一种典型的3D光子晶体,因其结构简单、机械稳定性高等特性,被广泛用于结构色研究^[32-33]。值得注意的是,3D木堆光子晶体结构的光子带隙可以通过独立的设计实现结构色的各向异性控制。目前的研究方案主要是通过飞秒激光直写光刻胶制造3D木堆光子晶体结构,并利用结构中的高阶光子阻障(photonic stop gaps)实现结构色。如Mizeikis等^[32]通过改变写入激光功率和木堆结构的晶格参数,实现了蓝、绿、黄、橙等一系列结构色[图3(d)~(g)]。

自然界中有着鲜艳颜色的生物为研究人员提供了设计灵感。人们发现在一些生物身上也能找到光子晶体结构^[34]。例如鸟类的羽毛和昆虫的翅膀,它们可以呈现出稳定的结构色,并有部分结构具有非虹彩结构色。其中,*Morpho*类蝴蝶翅膀呈现出的明亮鲜艳的颜色首先吸引了人们的注意^[34-38]。研究人员发现*Morpho*类蝴蝶翅膀鳞片由复杂的脊和片层纳米结构组成,脊和薄片组合成阵列构成光子晶体状结构^[34]。

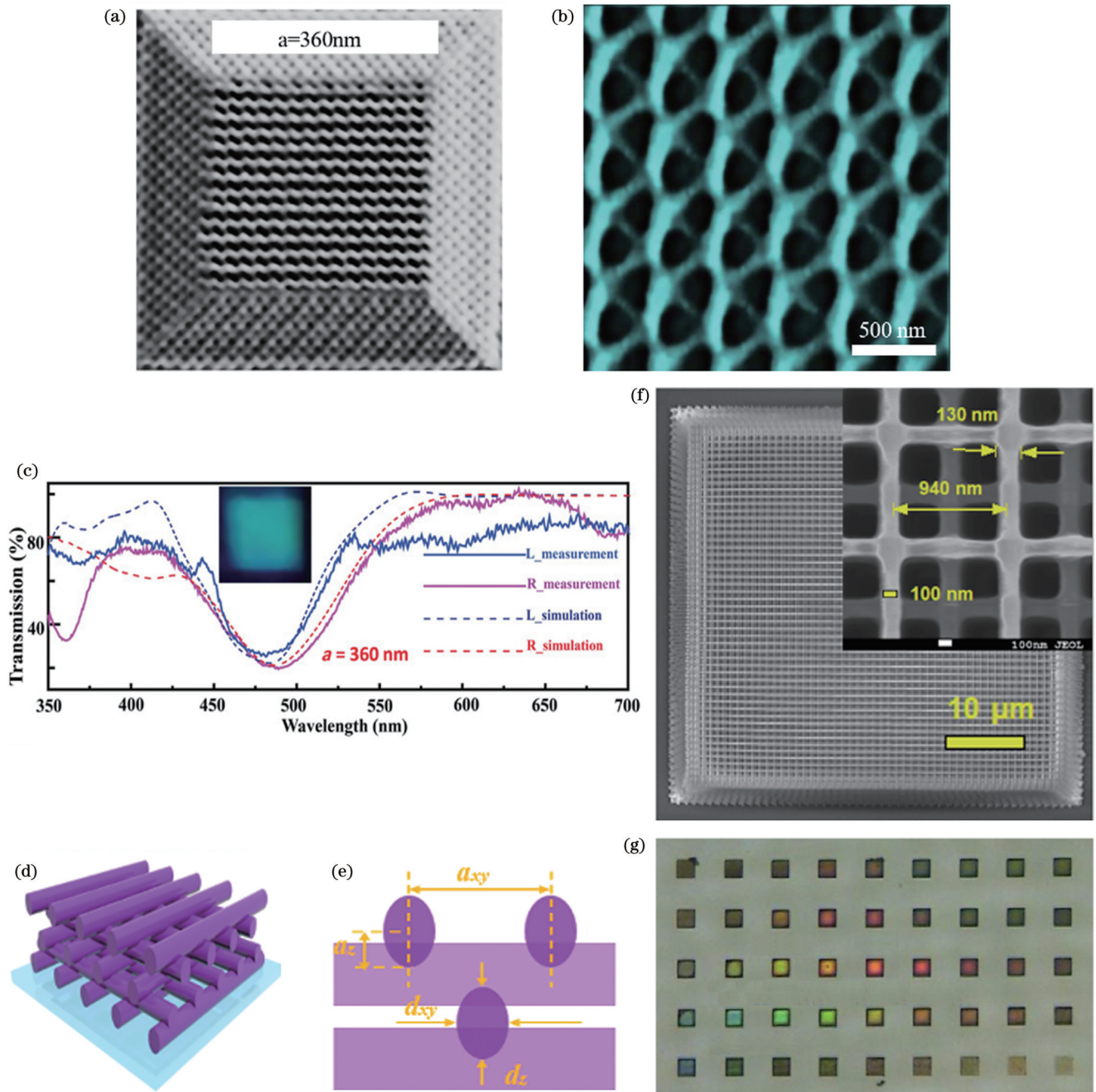


图3 三维光子晶体的结构色。使用双光束超分辨 TPL 制备的 gyroid 结构的 (a)(b)SEM 照片及 (c)透射光谱^[15];玻璃基板上的木堆结构的 (d)示意图、(e)侧视图和主要参数、(f)SEM 图像以及 (g)反射式光学显微图像^[31]

Fig. 3 Structural colors of 3D photonic crystals. (a)(b) SEM images and (c) transmission spectra of gyroid structure prepared by double-beam super-resolution TPL^[15]; (d) schematic, (e) side view and main parameters, (f) SEM image, and (g) reflected optical microscopic image of woodpile structure on glass substrate^[31]

入射光在多层结构中发生干涉产生强烈的蓝色反射,并且这种颜色在很宽的视角范围内保持稳定。值得注意的是,蓝色 *Morpho* 类蝴蝶结构色具有的角度不敏感性源于部分结构的无序性。无序性的引入有利于光的广角反射,减少了结构色的角度依赖性。受这些天然存在的光子结构的启发,研究人员使用模板或仿生工艺制造相似结构以产生具有角度不敏感性的结构色。

Gu 等^[39]借助干涉辅助 TPL 实现了人工多层微

结构以模仿 *Morpho* 类蝴蝶的结构色 [图 4(a)~(c)]。干涉辅助法利用高反射界面处的激光干涉在垂直于衬底的方向上产生了周期性能量分布,将激光焦点处的光刻胶固化成多层树状结构,从而提高了 TPL 在垂直方向上的结构精度。通过改变激光直写的实验参数,可以调整树状微结构的几何参数,最终获得了较大色域的结构色图案,其中黄色 (560~580 nm) 甚至超过了标准颜色 (sRGB) 空间的边界。此外,利用优化后的干涉辅助 TPL,可以在 2.5 h 内制作 1 cm² 面

积的彩色图案。人们在其他的蝴蝶中也发现了一些特殊的光子结构,如在 *Cynandra opis* 蝴蝶翅膀中发现了交叉双光栅结构,在窄视角范围内观察,该结构呈现出蓝色的结构色,并且结构与 *Morpho* 类蝴蝶的微观结构相比较为简单。Cao 等^[40]通过仿造这种结构,制备了双层光栅结构[图 4(d)~(i)],通过改变双层光栅的高度和周期,调节了结构色的色相和饱和度。使用结构复现了《牙买加之梦》的绘画作品,证实了该光子结构可以生成宽色域的色彩像素,单个像素的尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。除此之外,Wu 等^[41]参考 *Papilio maackii ménériès* 蝴蝶翅膀鳞片的微观结构制备了仿生鳞片结构,同样证实了 TPL 复现生物结构

色的可行性。

一些蜘蛛身上的色彩也吸引了研究人员的注意。例如 Hsiung 等^[42]系统研究了蓝色狼蛛的毛发上覆盖着的独特花朵状纳米结构,证明了高度有序和周期性的光子结构也可以产生无虹彩结构色。此外,该团队在 *M. robinsoni* 和 *M. chrysomelas* 孔雀蜘蛛的腹部上发现了具有飞机机翼状微结构的鳞片^[43]。该机翼状微结构及其弯曲表面上的纳米光栅结构的协同作用产生了独特的虹彩色。实验表明这种表面上的光栅结构的波长分辨率至少是普通平面光栅结构的两倍。在这些研究中,TPL 被用来制备仿生结构并复现与这些生物相似的结构色。

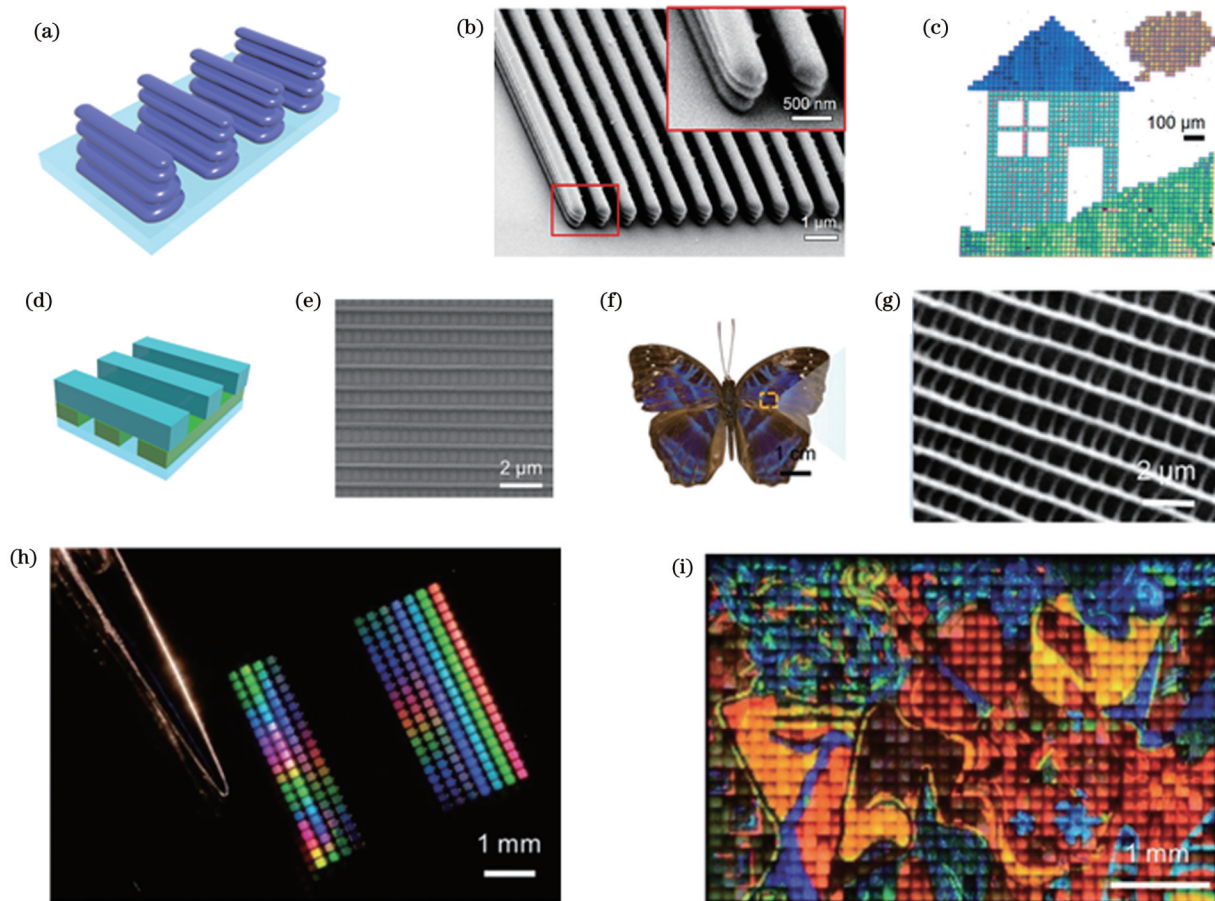


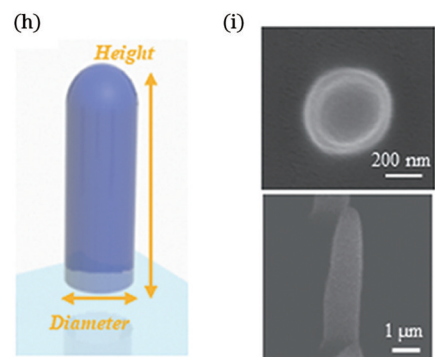
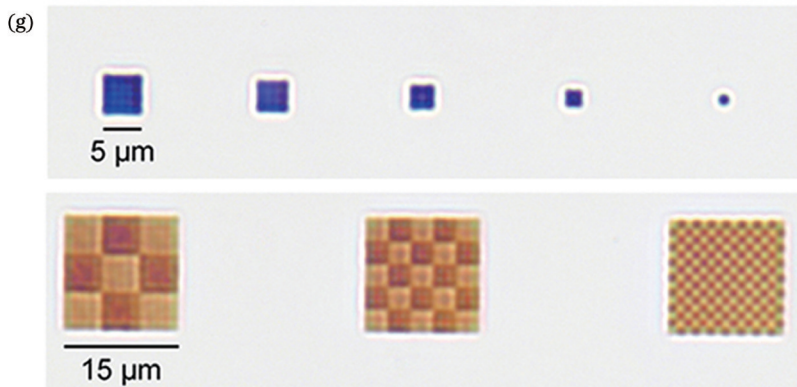
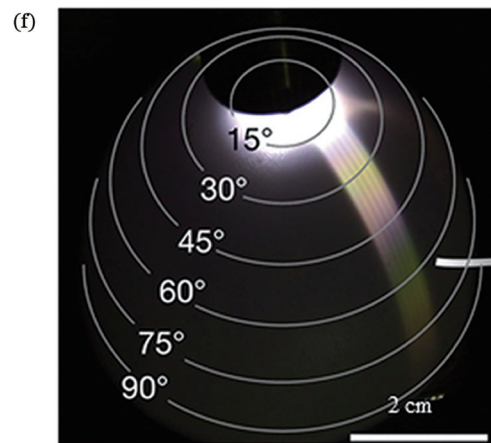
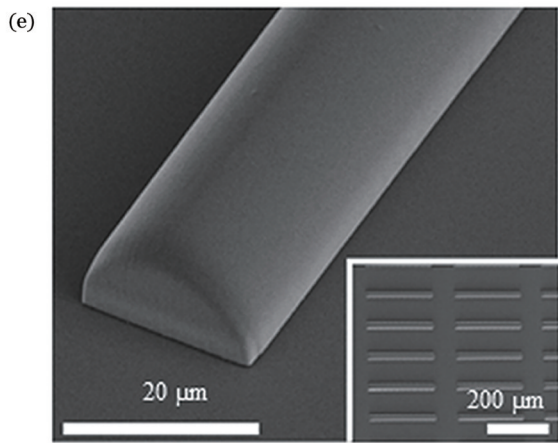
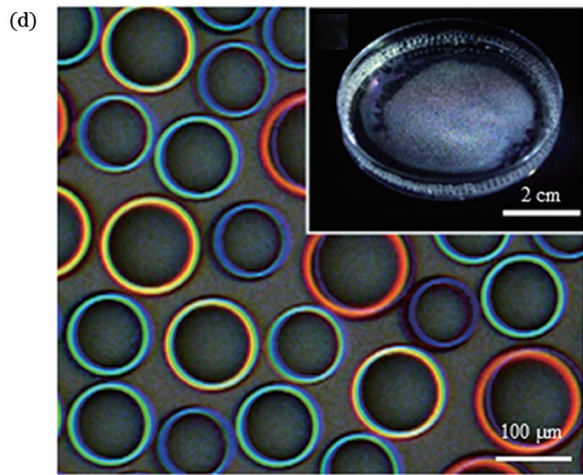
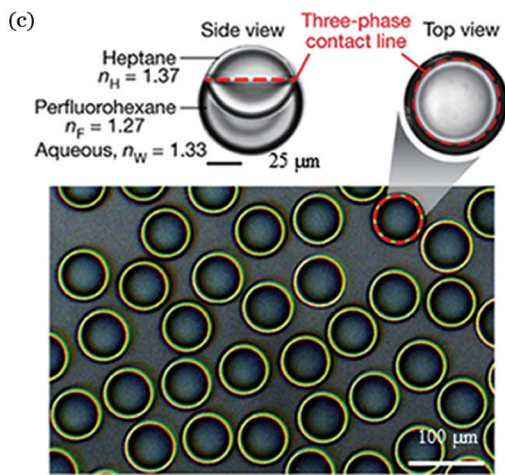
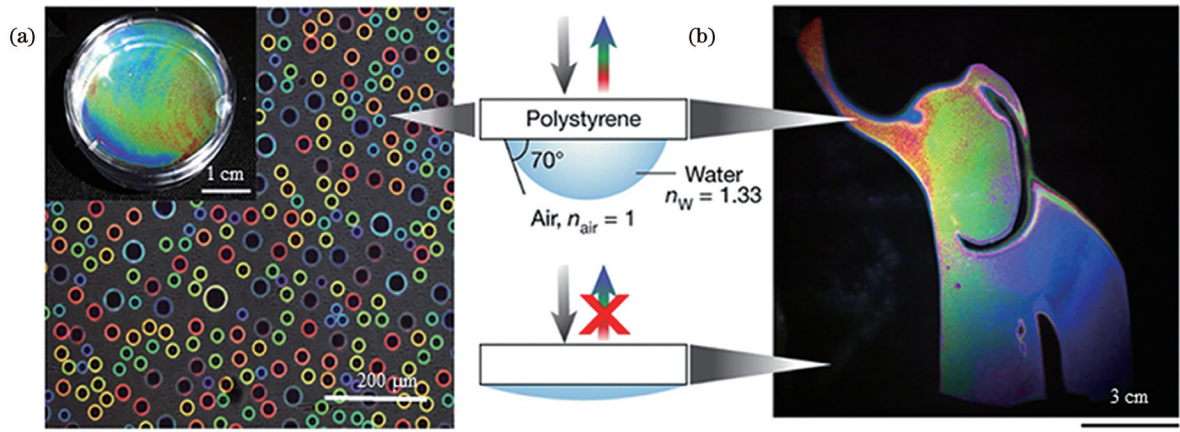
图 4 蝴蝶仿生结构的结构色。(a)基于干涉辅助 TPL 制备的树状蝴蝶仿生结构的示意图^[39]; (b)打印的树状分层结构的 SEM 图^[39]; (c)制备的结构色微图案^[39]; (d)双层正交光栅的结构示意图^[40]; (e) TPL 打印的双层光栅的 SEM 图像^[40]; (f) *Cynandra opis* 蝴蝶的照片^[40]; (g) 蝴蝶翅膀上蓝色鳞片的 SEM 图像^[40]; (h) 双层光栅结构产生的结构色调色板^[40]; (i) 仿生光栅结构复现的彩色绘图^[40]

Fig 4 Structural colors of butterfly biomimetic structures. (a) Schematic of tree-like butterfly biomimetic structure prepared by interference-assisted TPL^[39]; (b) SEM image of printed tree-like layered structure^[39]; (c) fabricated structural color micro-patterns^[39]; (d) structure diagram of double-layer orthogonal grating^[40]; (e) SEM images of double-layer gratings printed by TPL^[40]; (f) photo of *Cynandra opis* butterfly^[40]; (g) SEM image of blue scales on butterfly wings^[40]; (h) structural color palette generated by double-layer grating structure^[40]; (i) color painting reproduced by biomimetic grating structure^[40]

3.3 单个微纳结构

如果把阵列型的光子结构的重复单元减少至单个微纳结构,是否还可以产生结构色? 研究人员围绕该问题展开了对单个微纳结构的结构色研究。通过复现

在一些简单系统[图 5(a)、(b)]中观察到的彩色圆环, Goodling 等^[19]在多相液滴、聚合物表面和固体微粒[图 5(c)、(d)]中制备了明亮的虹彩色图案。他们还使用 TPL 制备了可以产生类似颜色的曲面结构,并证



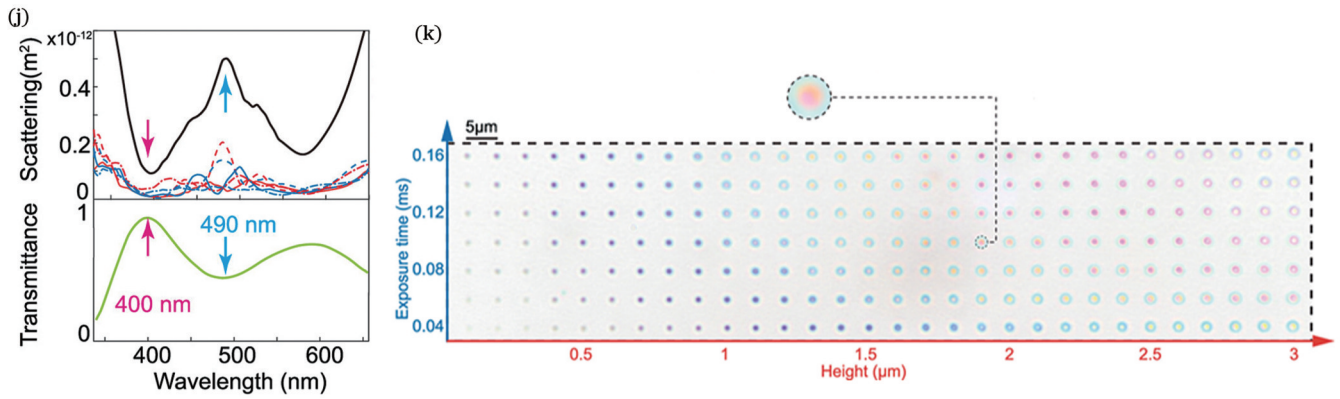


图 5 单个微纳结构的结构色。(a)凝结在聚苯乙烯培养皿上的水滴的反射光学显微照片,插图培养皿盖底面的水滴照片^[19]; (b)当水凝结到聚苯乙烯培养皿上时产生的彩色图像^[19]; (c)双相液滴几何形状和成分的示意图^[19]; (d)尺寸不同的液滴在反射中显示出不同的颜色,插图尺寸不均一的液滴反射出白光^[19]; (e)3D 打印的柱面透镜结构的高倍率和低倍率(插图)扫描电镜照片^[19]; (f)垂直入射时柱面透镜的反射颜色分布^[19]; (g)不受柱子个数影响的纳米柱的结构色^[44]; (h)纳米柱结构示意图^[45]; (i)纳米柱的俯视和斜视 SEM 照片^[45]; (j)模拟的纳米柱的散射光谱、各级电磁模式对散射的贡献以及透射光谱^[45]; (k)不同曝光时间下激光直写的单个纳米柱的光学显微照片,放大图像显示了其中一个纳米柱的颜色分布^[45]

Fig. 5 Structural colors from single micro/nanostructure. (a) Reflected optical micrograph of water droplets condensed on polystyrene Petri dish with photograph of water droplet on underside of Petri dish lid shown in inset^[19]; (b) color image produced when water condenses onto polystyrene petri dish^[19]; (c) schematics of geometry and composition of biphasic droplet^[19]; (d) droplets with different sizes show different colors in reflection with macroscopic view of polydisperse droplets reflecting glittery white light shown in inset^[19]; (e) high-magnification and low-magnification (inset) SEM images of TPL-printed cylindrical lens structures^[19]; (f) reflected color distribution from cylindrical lens at vertical incidence^[19]; (g) structural colors of nanopillars independent of number of columns^[44]; (h) structural diagram of nanopillar^[45]; (i) top-view and tilted-view SEM images of nanopillar^[45]; (j) simulated scattering and transmission spectra of nanopillar written directly by laser with multipolar decomposition analysis on scattering^[45]; (k) optical micrographs of individual nanopillar under different exposure time with color distribution of representative nanopillar shown in magnified image^[45]

明了这些颜色是由单个液滴/聚合物内的光在结构中的全反射和干涉行为引起的。类似的结构色效应亦可以在 3D 打印的柱透镜聚合物结构中呈现[图 5(e)、(f)]。纳米柱作为一种简单的微纳结构,也能呈现出丰富的结构色。Chan 等^[44]通过制造单个纳米柱像素[图 5(g)],在显微镜下展示了 TPL 制备的单个纳米柱能产生与纳米柱阵列相似的透射颜色。该工作展示了高达 25400 point/inch 的像素分辨率,色域范围约为 sRGB 空间面积的 40%。同年,该团队结合数值模拟证明了散射损耗是引起单个低折射率($n < 1.6$)纳米柱透射结构色的主要因素[图 5(h)~(k)]^[45]。他们基于纳米柱颜色生成机制,精细控制纳米柱的高度、曝光时间和周期,制备了灰度和全彩色调色板,并实现了平面彩色微图案的激光直写和信息隐写。

4 结构色立体信息

以上介绍的 TPL 制造的光子结构展现结构色的研究工作中,大多数结构呈现的图像是平面的,虽然能很好复现设计图样,却不能展示更多维度的信息。研究人员已经开始探索结构色立体信息的呈现及存储。Liu 等^[33]设计了一种可以在可见光谱中产生大反射峰(最大反射率为 50%)和宽色域(sRGB 空间面积的 85%)的高阶光子腔模式的木堆光子晶体结

构[图 6(a)],并利用这种结构制造了具有三维结构色的微缩鱼尾狮[图 6(b)]。腔振荡模式和高阶传播模式之间的耦合产生的模式可以被侧面照明激发并产生依赖于结构参数的颜色。三维微缩鱼尾狮上绚烂的从红到紫的颜色很好地展示了其呈现立体结构色的能力。反蛋白石结构由于其简单可靠的制造工艺,也常被用于制备结构色。Raut 等^[46]利用纳米球组装的蛋白石结构作为模板,使用 TPL 选择性固化部分球体间的光刻胶,显影后去除模板便得到了三维反蛋白石结构[图 6(c)、(d)]。通过改变纳米球的尺寸可以生成具有明亮颜色、高反射率(70%~80%)和窄阻带(半峰全宽与峰值位置波长的比值约为 0.10)的反蛋白石结构,他们分别制备了悬垂、桥连和堆叠的三维反蛋白石结构。通过在不同的平面上进行信息编辑,从而可在不同焦面上分别读取不同字符[图 6(e)],这验证了该方法制造各种独特的高精度三维结构的能力。随后,Liu 等^[47]开创了一种牺牲介导支架的 TPL 方法,设计并制备了莲花状 3D 水凝胶微结构[图 6(f)],生成的三维微结构的最小特征尺寸为 3 μm 。研究者展示了从雄蕊到花瓣的梯度结构色,花瓣呈现明亮的蓝色而雄蕊呈现绿/红色。值得注意的是,在这项工作中,他们还打印了一种悬浮结构,制造了内部悬浮球体的立方体框架。微球不仅可以在立方体框架中自由移动,而

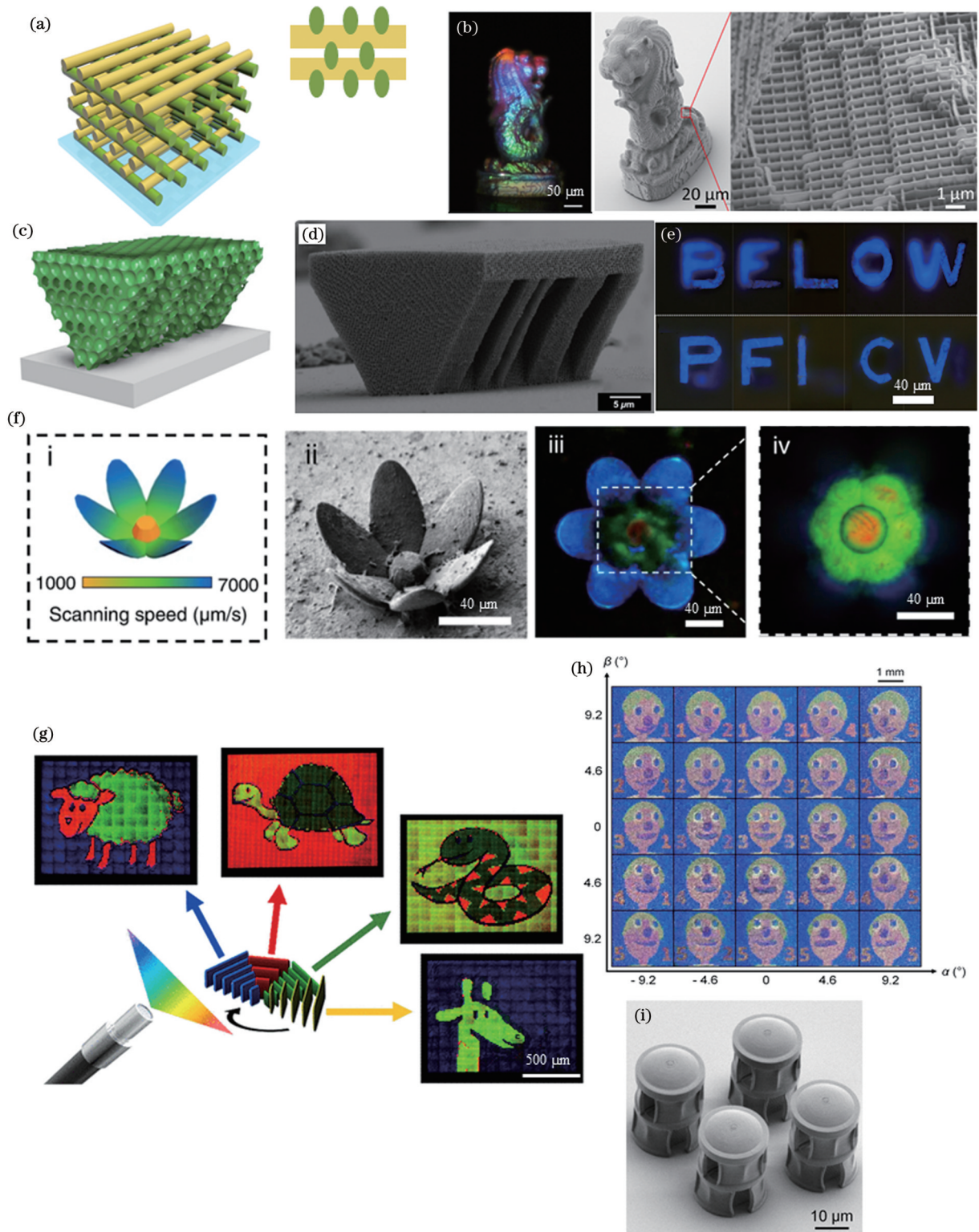


图6 结构色立体信息。(a)木堆光子晶体的结构设计,插图为晶胞的侧视图;(b)基于木堆光子晶体的鱼尾狮^[33];3D反转蛋白石的(c)微观结构示意图、(d)SEM图及(e)光信息加密效果^[46];(f)TPL打印的多色莲花结构的设计图、SEM图像及光学图像^[47];(g)斜入射光照时TPL打印的扇区光栅样品在不同旋转角度下展示的多种动物卡通图的光学显微照片^[28];(h)打印品在25个视角下呈现的卡通人脸及(i)其基本单元的SEM图^[44]

Fig. 6 Stereoscopic structural color information. (a) Structural design of woodpile photonic crystal with side view of unit cell; (b) Merlion based on woodpile photonic crystals^[33]; (c) microstructure diagram, (d) SEM image, and (e) optical information encryption effect of 3D inverse opal structure^[46]; (f) design drawing, SEM image, and optical image of multi-color lotus structure printed by TPL^[47]; (g) optical micrographs of various cartoon images of animals displayed by TPL-printed gratings in sectors at different rotation angles under oblique incident light^[28]; (h) cartoon face of print in 25 viewing angles and (i) SEM image of its basic unit^[44]

且框架和球体都能呈现出清晰的结构色。

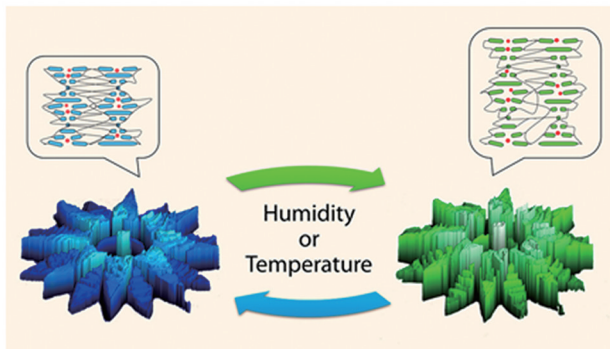
通过改变照明条件或结合光场显示原理, TPL 打印的微纳器件还可以呈现多组/立体结构色信息。如 Chan 等^[28]设计了两套方法对多组颜色信息进行编码隐藏。其一是在垂直(入射角为 0°)和倾斜(入射角为 45°)入射下解耦光栅高度和周期的影响以隐藏颜色信息, 使得图像在两种照明调节下分别呈现不同的彩色图像。另一种方法是通过在半圆形像素周围的扇区中布置角度复用光栅, 利用角度复用光栅的定向效应来隐藏多组颜色信息。在斜入射和样品不同的旋转角 (0° 、 45° 、 90° 和 135°) 下, 分别显示了长颈鹿、蛇、乌龟和羊的彩图 [图 6(g)], 其中抑制串扰的最小角间距为 10° , 打印 1 mm^2 样品需要约 2 h。该团队还利用 TPL 一次性打印微透镜和纳米柱相结合的城堡结构, 创造了高分辨率 ($29\sim 45 \mu\text{m}$) 和高角度分辨率 (约 1.6°) 的光场打印品 [图 6(h)~(i)]^[44]。在该系统中, 入射光经过结构色纳米柱像素后被微透镜收集并投射至观察

者, 在远场相应视点(视角范围为 $0^\circ\sim 16^\circ$)处的人眼可以看到选定像素的颜色。基于光场显示原理设计每个透镜下的各个结构色纳米柱, 成功实现了具有 25 甚至 625 个视角的 3D 彩色卡通像。在这项工作中储存颜色信息的纳米柱隐藏在城堡结构内, 不能被模板法直接复制, 因此具有很高的防伪性能。

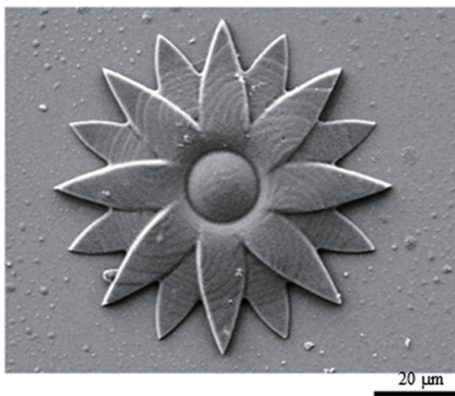
5 结构色动态信息

实现了静态显示结构色后, 研究人员将目光投向了动态可重构结构色。结构色的可逆调谐主要是通过各种外部刺激来实现的, 包括但不限于湿度变化^[7]、温度变化^[8]、pH 值^[10]、机械应变^[9]、光^[48]、磁场^[49]和电压偏置^[50]。3D 打印结构色领域也出现了相关研究。例如, Del Pozo 等^[7]针对湿度(直接)和温度(间接)变化的双重响应, 利用超分子胆甾相液晶(CLC)制备了微结构 [图 7(a)~(c)]。CLC 组成的网络表现出自组织螺旋光子结构。3D 打印的花图案显示了在温度变化后, 结

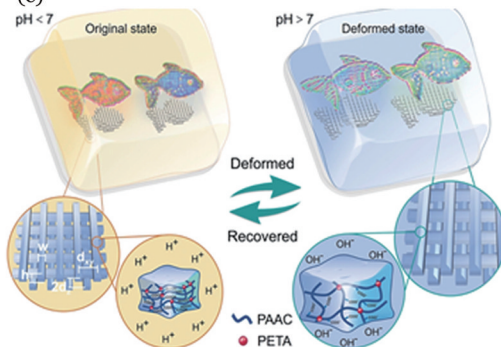
(a)



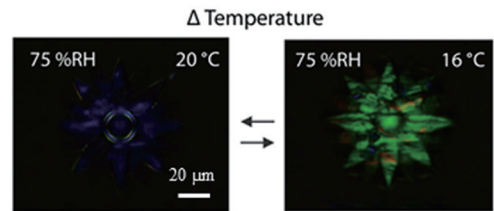
(c)



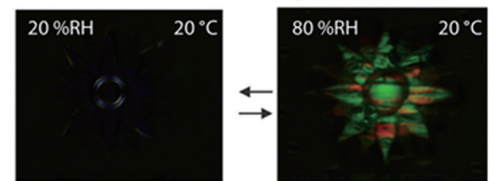
(e)



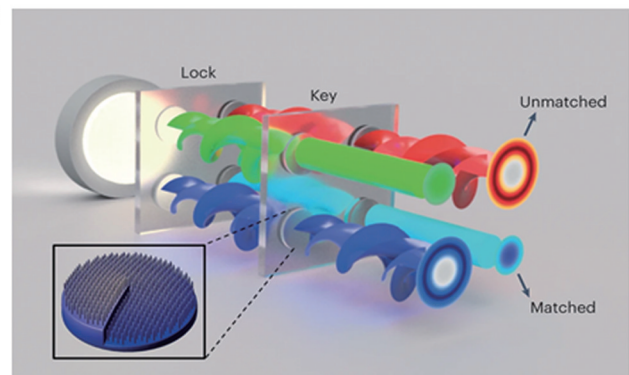
(b)



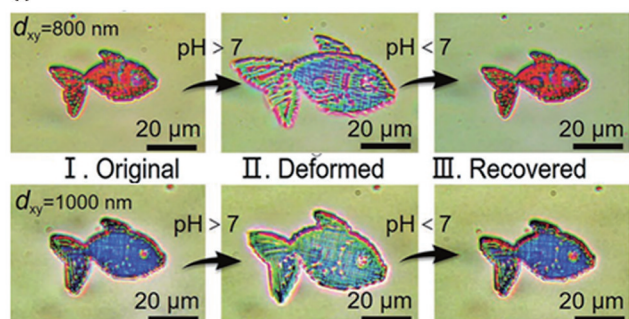
Δ Humidity



(d)



(f)



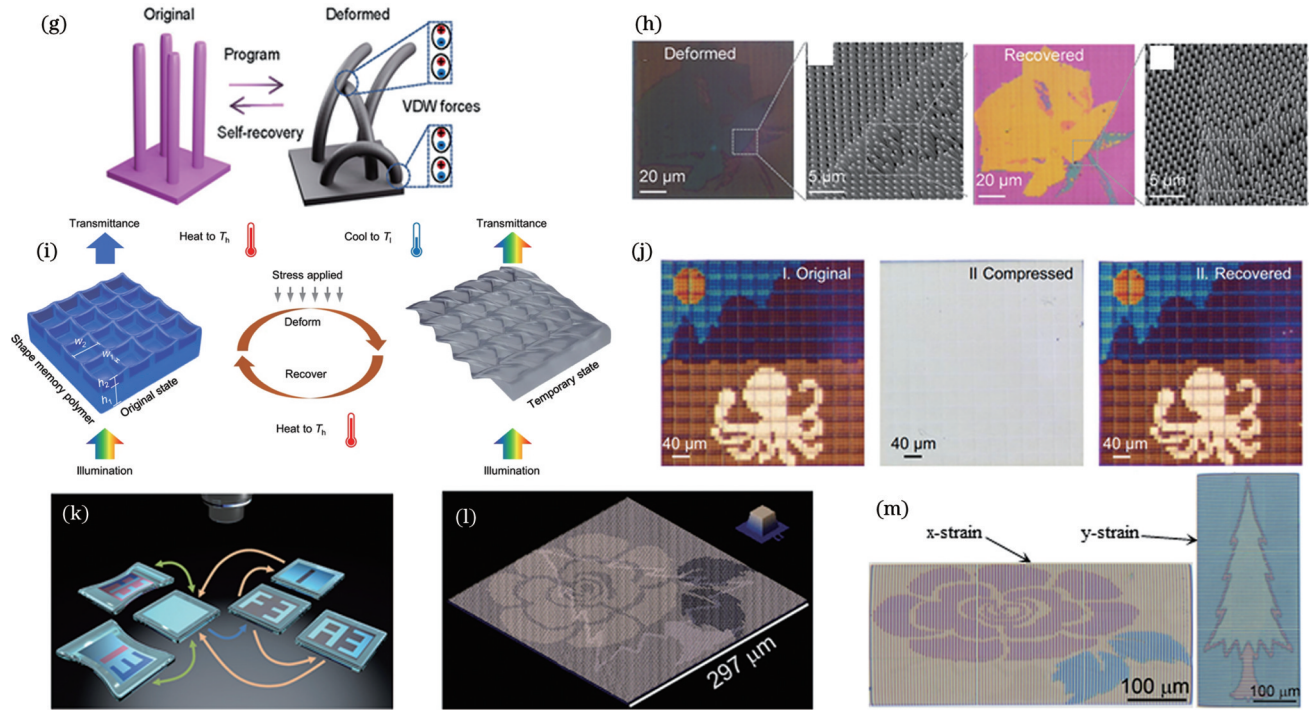


图 7 结构色动态信息。对湿度和温度的变化表现出双重反应的 3D 打印的液晶微结构(a)示意图、(b)光学显微照片及(c)SEM 图像^[7]；(d)用于光学加密的由 3D 打印的彩色涡旋光单元结构组成的“光符”^[52]；pH 响应水凝胶打印的微结构的(e)颜色和(f)形状变化的示意图^[10]；(g)(h)可重构的形状记忆聚合物纳米柱^[54]；3D 打印的形状记忆聚合物网格状光栅结构的(i)颜色和(j)形状变化^[8]；(k)~(m)可以隐藏多套光学信息的浮雕弹性体结构^[9]

Fig. 7 Dynamic information of structural colors. (a) Schematic, (b) optical micrograph, and (c) SEM image of 3D-printed liquid crystal microstructure showing dual responses to changes in humidity and temperature^[7]; (d) “photonic tallies” composed of 3D-printed color vortex optical unit structure for optical encryption^[52]; diagrams of (e) color and (f) shape changes of microstructures printed by pH-responsive hydrogel^[10]; (g)(h) reconfigurable shape memory polymer nanopillars^[54]; (i) color and (j) shape changes of 3D-printed shape memory polymer grid-like grating structures^[8]; (k)~(m) elastomeric structures that can hide multiple sets of optical information^[9]

构颜色从无色变为浅蓝色,或从浅蓝色变为亮绿色;当相对湿度变化时,相应的花图样发生膨胀或收缩。所打印结构在温度和湿度调节下的最大高度变化约为 42%,成功实现了结构色及打印图样的动态响应。

TPL 不仅可以不同高度的纳米柱打印在一个平面上,还具有将纳米柱打印在曲面上的灵活性。Wang 等^[51-52]使用 TPL 打印了集螺旋相位板、会聚透镜和结构色纳米柱于一体的彩色涡旋光单元[图 7(d)]。由多个彩色涡旋光单元组成的“光符”(类比于虎符)可以在颜色、轨道角动量和空间位置三个维度上进行光学加密。将精心设计的不同“光符钥匙”叠在“光符锁”上,可以得到多种彩色涡旋光目标图形,提供了一种一对多的动态防伪验证方案。

具有 pH 响应的水凝胶具有良好的生物相容性、可调韧性、高含水量和可逆体积变化,得到了广泛研究。借助水凝胶的形态变化可以实现传感或显示。Liu 等^[10]利用该特点构造了 3D 水凝胶木堆结构以展示双色鱼图样[图 7(e)、(f)],所打印结构的特征分辨率为 98 nm,通过调整溶液的 pH 值可以实现可逆变色。随着木堆结构的膨胀(碱性条件下膨胀率约为 45%)

和恢复,双色鱼的颜色可以快速切换,表现出优异的 pH 响应特性。此外,Qian 等^[53]基于水凝胶的蒸汽响应,制备了二维光子晶体,设计的网格光子阵列在受激响应下呈现出动态的效果,展示出优异的结构色可逆性。该工作中零级结构色变化主要是结构体积膨胀导致的高度增加引起的。

形状记忆聚合物(SMP)是一种典型的刺激响应材料。Zhang 等^[54]利用 TPL 打印的 SMP 纳米柱实现了可重构的结构色图像[图 7(g)、(h)],这种纳米柱的直径约为 400 nm,纵横比高达 10。纳米柱结构在外力作用下发生塌陷后,通过加热将温度升至材料的玻璃化转变温度(170 °C)以上,可克服范德瓦耳斯力,恢复初始形态。他们通过控制光在直立和塌陷状态下的振幅和相位,实现了可擦除且可恢复的彩色印刷品和全息图(分辨率为 21150 point/inch)。此外,Zhang 等^[8]在结构线宽约为 300 nm 的 SMP 网格状光栅结构中实现了类似的光学效果[图 7(i)、(j)],并且能够在压缩状态下彻底抹去所设计的彩色图案的颜色和轮廓。

表面浮雕结构常被用于存储触觉、视觉等多种信息。但是,此前记录、显示和存储信息的浮雕结构通常

是静态的。Ruan 等^[9]通过结合 TPL 打印和倒模复制技术制备了表面浮雕弹性体,并将可承载动态结构色的沟槽结构应用于多组光学信息的加密。实验发现,当沿弹性体凹槽的不同方向施加应力时,凹槽结构色会发生不同的变化;即使在 200 次拉伸/释放循环后,浮雕结构的机械变色效果仍具有高度可重复性。有别于需要大面积周期阵列的传统布拉格衍射型光栅,该工作仅依靠单个凹槽便可以产生丰富的结构色。基于柔性凹槽的独特颜色变化规律,他们设计了多种动态调节结构色的方案。在定向应变和毛细力协同控制下,实现了具有 6 种不同图案的一体化弹性体[图 7(k)]。他们还设计并制备了具有交错纳米沟槽结构的浮雕样品,当沿正交方向拉伸弹性体时,原本透明的区域可以依次呈现出树和花的图像[图 7(l)、(m)]。这些形状/颜色循环可调的微纳结构在防伪、信息存储和应变传感中有广阔的应用前景。

6 总结与展望

介绍了 TPL 的特点和发展现状,重点回顾了 TPL 打印的微纳结构在可见光频域内的光学响应,列举了其在结构色立体信息和动态信息上的应用。随着技术的不断创新,TPL 的身影逐步活跃于光学和光子学的研究领域,并被用于多种分立元件乃至集成系统的制备。基于 TPL 的纳米级 3D 打印技术为高精度结构的设计和制备提供了丰富的自由度,因而被广泛应用在超表面器件、集成光学器件及微机械结构等多个领域^[55]。如在微型机器人领域,Koepele 等^[56]利用 TPL 将结构色阵列集成在微型机器人的部件上,实现了机器人结构状态的实时可视化监测。

尽管基于 TPL 的 3D 结构色打印已经取得了初步的进展,但它的潜力还未被充分发掘。TPL 的优势在于能够制备具有高分辨率的复杂结构,但将其应用于工业生产之前仍需解决加工效率低的问题。目前已有实验研究表明,利用基于空间光调制器或数字微镜器件的并行多光束刻写方式可以有效提升加工效率,实现几十甚至上千倍的速率提升^[57-58]。在后续的研究中还需要在维持甚至提高打印精度的同时进一步提升加工速度^[57]。精密光学元件在结构精度、表面光滑度、光学透明度等指标方面对新型 TPL 打印功能材料的开发和制造技术提出了更高的要求。例如,已报道的形状记忆聚合物光刻胶的打印精度相较于商用 TPL 光刻胶还有较大的提升空间。

当前 TPL 制备的结构色图案的最高像素分辨率约为 3×10^4 point/inch^[45],相较电子束光刻制备的金属或高折射率介质纳米结构(彩色像素分辨率为 $10 \times 10^4 \sim 13 \times 10^4$ point/inch^[23-25])仍有一定的差距。TPL 打印结构色的像素分辨率的一大制约因素在于常规光刻胶的折射率不高。当前用于双光子聚合加工的结构色材料的折射率为 1.5~1.6。通过高温热处理 3D 打

印的聚合物或者配制基于高折射率纳米颗粒的复合光刻胶,有希望在一定程度上增加材料的折射率。研究者基于一种含 TiO₂前驱体的双光子固化胶,通过 3D 打印及后续热解方法制备了金红石型 TiO₂微纳结构,所得 TiO₂材料的折射率可达 2.3 左右^[59]。但是热解过程中材料的收缩会导致部分样品从衬底上脱落,高温后处理手段带来的收缩效应也会影响样品最终的光学性能,同时增加了制备流程的复杂度。暨南大学纳米光子器件课题组近期开发了一种混有 TiO₂纳米颗粒的双光子聚合胶^[60]。通过混合不同浓度的 TiO₂颗粒,可以将固化后的复合胶的有效折射率调到 1.5~1.7,其中使用的锐钛矿型 TiO₂颗粒的平均粒径为 5 nm。但是该方法打印所得的微纳结构仍较为粗糙,表面可见大小不一的凸起结构。因此还需要进一步深入研究飞秒激光 3D 直写中/高折射率的双光子聚合光刻胶的技术。

绚丽、持久且生物相容的结构色有望在装饰领域的应用中部分取代传统颜料。飞机、汽车等运输工具的外围彩色涂层还需考虑涂层材料的重量。在保证装饰效果和保护内部金属的前提下,更轻的结构色涂层方案有利于节约燃料和能源^[61]。在建筑物的外墙和玻璃表面甚至生活和工作服装上,使用结构色装饰涂层时,还可以通过设计并利用结构的辐射制冷特性来降低空调系统的能耗、改善人们在高温环境下的体感舒适度^[62]。师法自然的仿生光子结构已得到广泛研究并被用于产生各种性质的结构色。进一步深入研究大自然中独特的生物结构,以期找到具有更好性能的静态及动态结构色方案。动态结构色方面的后续研究亦可考虑采用更多新方法快速调控结构的微观形貌和光学性质。进一步探索 TPL 操控更多光自由度(如轨道角动量等)的方法,促进双光子聚合 3D 打印技术在光通信、光学加密、数据存储等领域中的应用。随着 TPL 应用范围的不断扩大,利用这种强大的工具研究光与物质的相互作用将进一步促进 TPL 的发展。

参 考 文 献

- [1] Zhu Y Z, Tang T T, Zhao S Y, et al. Recent advancements and applications in 3D printing of functional optics[J]. Additive Manufacturing, 2022, 52: 102682.
- [2] Zhao C F, Wang J, Zhang Z Q, et al. Research progress on the design of structural color materials based on 3D printing[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(2): 2200257.
- [3] Yang L A, Mayer F, Bunz U H F, et al. Multi-material multiphoton 3D laser micro- and nanoprinting[J]. Light: Advanced Manufacturing, 2021, 2(3): 296-312.
- [4] Wang H, Zhang W, Ladika D, et al. Two-photon polymerization lithography for optics and photonics: fundamentals, materials, technologies, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2023: 2214211.
- [5] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization[J]. Optics Letters, 1997, 22(2): 132-134.
- [6] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional

- microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [7] Del Pozo M, Delaney C, Bastiaansen C W M, et al. Direct laser writing of four-dimensional structural color microactuators using a photonic photoresist[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9832-9839.
- [8] Zhang W, Wang H, Wang H T, et al. Structural multi-colour invisible inks with submicron 4D printing of shape memory polymers[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 112.
- [9] Ruan Q F, Zhang W, Wang H, et al. Reconfiguring colors of single relief structures by directional stretching[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(6): 2108128.
- [10] Liu B R, Dong B, Xin C, et al. 4D direct laser writing of submerged structural colors at the microscale[J]. *Small*, 2023, 19(2): 2204630.
- [11] Zhao Y Y, Jin F, Dong X Z, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization three-dimensional micro-nanofabrication technology [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2023, 50(3): 220048.
- [12] Mettry M, Worthington M A, Au B, et al. Refractive index matched polymeric and preceramic resins for height-scalable two-photon lithography[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(37): 22633-22639.
- [13] Cao C, Qiu Y W, Guan L L, et al. Dip-in photoresist for photoinhibited two-photon lithography to realize high-precision direct laser writing on wafer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 31332-31342.
- [14] Zhang W, Wang H, Wang H T, et al. 2.5D, 3D and 4D printing in nanophotonics-a progress report[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 70: 304-309.
- [15] Gan Z S, Turner M D, Gu M. Biomimetic gyroid nanostructures exceeding their natural origins[J]. *Science Advances*, 2016, 2(5): e1600084.
- [16] Sakellari I, Kabouraki E, Gray D, et al. Diffusion-assisted high-resolution direct femtosecond laser writing[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2302-2311.
- [17] Kats M A, Blanchard R, Genevet P, et al. Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 20-24.
- [18] Zhou L W, Yang L L, Liu Y, et al. Dynamic structural color from wrinkled thin films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000234.
- [19] Goodling A E, Nagelberg S, Kaehr B, et al. Colouration by total internal reflection and interference at microscale concave interfaces [J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 523-527.
- [20] Wu P P, Wang J X, Jiang L. Bio-inspired photonic crystal patterns [J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(2): 338-365.
- [21] Neubrech F, Duan X Y, Liu N. Dynamic plasmonic color generation enabled by functional materials[J]. *Science Advances*, 2020, 6(36): eabc2709.
- [22] Shao L, Zhuo X L, Wang J F. Advanced plasmonic materials for dynamic color display[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(16): 1704338.
- [23] Kristensen A, Yang J K W, Bozhevolnyi S I, et al. Plasmonic colour generation[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16088.
- [24] Dong Z G, Ho J F, Yu Y F, et al. Printing beyond sRGB color gamut by mimicking silicon nanostructures in free-space[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7620-7628.
- [25] Yang W H, Xiao S M, Song Q H, et al. All-dielectric metasurface for high-performance structural color[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1864.
- [26] Badloe T, Kim J, Kim I, et al. Liquid crystal-powered Mie resonators for electrically tunable photorealistic color gradients and dark blacks[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11: 118.
- [27] Zhang D Y, Men L Q, Chen Q Y. Femtosecond laser fabricated polymeric grating for spectral tuning[J]. *Journal of Physics Communications*, 2018, 2(9): 095016.
- [28] Chan J Y E, Ruan Q F, Wang H T, et al. Full geometric control of hidden color information in diffraction gratings under angled white light illumination[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(20): 8189-8195.
- [29] Nawrot M, Zinkiewicz Ł, Włodarczyk B, et al. Transmission phase gratings fabricated with direct laser writing as color filters in the visible[J]. *Optics Express*, 2013, 21(26): 31919-31924.
- [30] Wei S, Tao T H. Angle independent full-color photonic crystals by direct laser writing[C] //2022 IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS), January 9-13, 2022, Tokyo, Japan. New York: IEEE Press, 2022: 998-1001.
- [31] Gan Z S, Cao Y 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.
- [32] Mizeikis V, Purlys V, Buividas R, et al. Realization of structural color by direct laser write technique in photoresist[J]. *Journal of Laser Micro*, 2014, 9(1): 42-45.
- [33] Liu H L, Wang H T, Wang H, et al. High-order photonic cavity modes enabled 3D structural colors[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 8244-8252.
- [34] Zyla G, Kovalev A, Grafen M, et al. Generation of bioinspired structural colors via two-photon polymerization[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 17622.
- [35] Zyla G, Kovalev A, Gurevich E L, et al. Printing structural colors via direct laser writing[J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10544: 105440W.
- [36] Zyla G, Kovalev A, Heisterkamp S, et al. Biomimetic structural coloration with tunable degree of angle-independence generated by two-photon polymerization[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(6): 2630-2638.
- [37] Zyla G, Kovalev A, Gurevich E L, et al. Structural colors with angle-insensitive optical properties generated by Morpho-inspired 2PP structures[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(9): 740.
- [38] Zyla G, Kovalev A, Esen C, et al. Two-photon polymerization as a potential manufacturing tool for biomimetic engineering of complex structures found in nature[J]. *Journal of Optical Microsystems*, 2022, 2(3): 031203.
- [39] Gu H C, Liu X J, Mu Z D, et al. Wide-gamut biomimetic structural colors from interference-assisted two-photon polymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(50): 60648-60659.
- [40] Cao X B, Du Y, Guo Y J, et al. Replicating the cynthia butterfly's structural color for bioinspired birefringent color filters[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2109161.
- [41] Wu L Y, Han Z W, Song Y Q, et al. Replication of butterfly scales nano-structure with two-photon polymerization method and the optical effect analysis[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 101/102: 1006-1009.
- [42] Hsiung B K, Siddique R H, Jiang L J, et al. Tarantula-inspired noniridescent photonics with long-range order[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(2): 1600599.
- [43] Hsiung B K, Siddique R H, Stavenga D G, et al. Rainbow peacock spiders inspire miniature super-iridescent optics[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 2278.
- [44] Chan J Y E, Ruan Q F, Jiang M H, et al. High-resolution light field prints by nanoscale 3D printing[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3728.
- [45] Wang H, Ruan Q F, Wang H T, et al. Full color and grayscale painting with 3D printed low-index nanopillars[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(11): 4721-4729.
- [46] Raut H K, Wang H, Ruan Q F, et al. Hierarchical colorful structures by three-dimensional printing of inverse opals[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(20): 8602-8608.
- [47] Liu K L, Ding H B, Li S, et al. 3D printing colloidal crystal microstructures via sacrificial-scaffold-mediated two-photon lithography[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4563.
- [48] Lopez-Garcia M, Masters N, O'Brien H E, et al. Light-induced dynamic structural color by intracellular 3D photonic crystals in brown algae[J]. *Science Advances*, 2018, 4(4): ean8917.
- [49] Kim H, Ge J P, Kim J, et al. Structural colour printing using a

- magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(9): 534-540.
- [50] Huang M T, Tan A J, Büttner F, et al. Voltage-gated optics and plasmonics enabled by solid-state proton pumping[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5030.
- [51] Wang H T, Wang H, Ruan Q F, et al. Coloured vortex beams with incoherent white light illumination[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(3): 264-272.
- [52] Forbes A, Perumal L. Twisted light gets a splash of colour[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(3): 221-222.
- [53] Qian J, Delaney C, Zhang X A, et al. Direct laser writing of submicron photonic arrays for vapor-responsive sensing[C]//*Optica Advanced Photonics Congress 2022*, July 24-28, 2022, Maastricht, Limburg. Washington, D.C.: Optica Publishing Group, 2022: Th1E.6.
- [54] Zhang W, Wang H, Tan A T L, et al. Stiff shape memory polymers for high-resolution reconfigurable nanophotonics[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(22): 8917-8924.
- [55] 赵圆圆, 罗海超, 梁紫鑫, 等. 光聚合微纳 3D 打印技术的发展现状与趋势[J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002703.
- Zhao Y Y, Luo H C, Liang Z X, et al. Micro-nano 3D printing based on photopolymerization and its development status and trends [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002703.
- [56] Koepele C A, Guix M, Bi C H, et al. 3D-printed microrobots with integrated structural color for identification and tracking[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2020, 2(5): 1900147.
- [57] Yang S H, Ding C L, Zhu D Z, et al. High-speed two-photon lithography based on femtosecond laser[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2023, 50(3): 220133.
- [58] Ouyang W Q, Xu X Y, Lu W P, et al. Ultrafast 3D nanofabrication via digital holography[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1716.
- [59] Vyatskikh A, Ng R C, Edwards B, et al. Additive manufacturing of high-refractive-index, nanoarchitected titanium dioxide for 3D dielectric photonic crystals[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3513-3520.
- [60] Song S C, Li Y J, Yao Z F, et al. 3D laser nanoprinting of optically functionalized structures with effective-refractive-index tailorable TiO₂ nanoparticle-doped photoresin[J]. *Nanomaterials*, 2021, 12(1): 55.
- [61] Cencillo-Abad P, Franklin D, Mastranzo-Ortega P, et al. Ultralight plasmonic structural color paint[J]. *Science Advances*, 2023, 9(10): eadf7207.
- [62] Yu S X, Zhang Q A, Wang Y F, et al. Photonic-structure colored radiative coolers for daytime subambient cooling[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(12): 4925-4932.

Advances in Structural Color Research Based on Two-Photon Polymerization 3D Printing Technology

Su Sihua^{1,2}, Wang Kaiyang^{1,2}, Huang Can^{1,2}, Jin Limin^{1,2}, Xiao Shumin^{1,2}, Ruan Qifeng^{1,2*}

¹*Ministry of Industry and Information Technology Key Lab of Micro-Nano Optoelectronic Information System, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China;*

²*Guangdong Provincial Key Laboratory of Semiconductor Optoelectronic Materials and Intelligent Photonic Systems, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China*

Abstract

Significance Structural color arises from the interaction between light and structures. Compared with the colors produced by traditional dyes, structural colors are usually environmentally friendly and resistant to fading. The two-photon polymerization-based three-dimensional (3D) printing technology provides sufficient freedom for the structural design and control of the full three-dimensional space and possesses higher resolution than traditional 3D printing technologies. Therefore, it has been widely used in the preparation of high-resolution structural colors in recent years. This review first briefly describes the principle and characteristics of two-photon polymerization 3D printing technology. We then introduce representative structural color schemes such as 3D printed diffraction gratings, photonic crystals, biomimetic structures, and single nanopillars. We also review 3D and dynamic structural colors for optical anti-counterfeiting, information storage, and optical sensing. Finally, the research status, existing problems, and future research directions of two-photon polymerization 3D printing technology are discussed.

Progress The emergence of two-photon polymerization lithography (TPL) has successfully improved 3D printing resolution to submicron and nanometer levels. In 1997, Maruo *et al.* used TPL to fabricate micron-scale helical 3D polymer structures for the first time, and the field of two-photon processing was launched. In 2001, Kawata *et al.* used a near-infrared femtosecond pulsed laser to induce two-photon polymerization of photoresist to manufacture “micro-bull” sculptures. Its spatial resolution reaches 120 nm, which can be regarded as a milestone of progress in TPL, demonstrating that TPL can break the limit of classical optical diffraction and it can be used to fabricate high-resolution nanoscale 3D structures. Since then, research and applications of TPL have proliferated greatly. Although TPL cannot compete with planar manufacturing technologies such as electron beam lithography in terms of fabrication resolution, its key advantage lies in its ability to generate complex structures with arbitrary 3D geometries (Fig. 1). Moreover, stimulated emission depletion and diffusion assistant techniques have been employed to improve the resolution of TPL. In addition, TPL has been extended to active materials, such as liquid crystals, shape memory polymers, flexible elastomers, and hydrogels. By combining active photoresists that can respond to external stimuli, TPL can produce 4D micro/nanostructures whose shape and properties change with time. This further promotes the application of TPL in the preparation of micro/nanoscale functional structures.

The interaction between light and micro/nanostructures produces structural colors. By controlling the geometric parameters of the

structures, their optical response in the visible spectrum can be adjusted, and rich colors can be produced even with a single material. So far, structural colors have been produced by light interference in thin films and interfaces, diffraction effects in photonic crystals, surface plasmon resonance in metal micro/nanostructures, and Mie resonances in high-refractive-index nanostructures. Owing to their anti-fading property and unprecedented printing resolution, structural colors have become one of the research hotspots of micro/nano-optics. TPL-based nanoscale 3D/4D printing technology provides great design freedom for micro/nano fabrication and has been widely used in research on structural colors in recent years. Vivid structural colors have been produced by TPL printed gratings (Fig. 2), photonic crystals (Fig. 3), biomimetic structures (Fig. 4), and single micro/nanostructures (Fig. 5). Just as people try to use angle information to realize stereo imaging after storing two-dimensional information in photos, researchers have explored the display and storage of stereoscopic structural color information through TPL 3D printing (Fig. 6). Dynamic structural colors (Fig. 7) have also been demonstrated in TPL-printed active devices and used for optical anti-counterfeiting and encryption.

Conclusions and Prospects This study presents the progress of structural color research based on two-photon polymerization 3D printing technology. The principle of TPL 3D printing technology and its characteristics are introduced. By preparing different photonic structures and tuning their geometrical parameters, vivid 2D and 3D structural colors can be achieved in polymer nanopillars, diffraction gratings, woodpile structures, and similar structures. Most of the produced structural colors are strongly angle-dependent, while angle-independent structural colors can be realized in some biomimetic structures. Dynamic modulation of structural colors can be achieved by combining TPL with responsive stimulating materials. Although TPL-based 3D structural color printing has been used in various optical applications, its potential has not been fully explored. It is necessary to further increase the fabrication speed while maintaining or further improving the printing accuracy. The pursuit of 3D-printed devices with better structural precision, surface smoothness, and optical performance has never stopped. These demands impose stronger requirements for the development of novel TPL functional materials and manufacturing technologies. Follow-up research on dynamic structural color should develop novel methods to rapidly and actively control the morphology and optical properties of structures. Future research work could further explore the TPL technique to manipulate more degrees of freedom of light, such as orbital angular momentum, to attain greater achievement in the fields of optical communication, optical encryption, and data storage. With its further development in various applications, TPL constitutes a powerful tool for studying light-matter interactions that could lead us to a revolution in optics and photonics research.

Key words laser technique; 3D printing; two-photon polymerization; stereoscopic structural color information; dynamic structural colors