

激光微纳三维打印

杨栋, 刘力谱, 杨宏, 龚旗煌, 李焱

北京大学物理学院, 北京 100871

摘要 立体光固化成型、选择性激光烧结和双光子聚合是具有代表性的激光微纳三维(3D)打印技术。其中双光子聚合的特征尺寸能够突破衍射极限,使得在亚波长尺度上精密制造微光学元件成为可能。对这三种激光微纳 3D 打印技术进行了综述。

关键词 激光技术; 激光三维打印; 立体光固化成型; 选择性激光烧结; 双光子聚合

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.011411

Laser Micro-Nano Three-Dimensional Printing

Yang Dong, Liu Lipu, Yang Hong, Gong Qihuang, Li Yan

School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract The stereolithography, selective laser sintering and two-photon polymerization are typical laser micro-nano three-dimensional (3D) printing techniques, where because the feature size of two-photon polymerization can be beyond the diffraction limit, it is possible to fabricate micro-optical elements precisely at sub-wavelength scales. These three laser micro-nano 3D printing techniques are reviewed.

Key words laser technique; laser three-dimensional printing; stereolithography; selective laser sintering; two-photon polymerization

OCIS codes 140.3390; 220.4000; 350.3390

1 引言

三维(3D)打印即增材制造技术,其使用材料累加的方法,能精确制造任意形状的 3D 器件,省去了制作模具的成本与时间,特别适用于小批量、短周期的零部件制造。随着科技的发展,很多领域都对 3D 打印的精度提出了较高的要求。如微流控芯片,它将实验室中的采样、处理、分析等功能整合到同一块芯片中,能够精确地控制实验过程、快速分析大量样品、减少样品和试剂的使用量,在临床诊断、化学生物学研究等方面应用广泛,而制备微流控芯片需要达到微米量级的加工精度^[1-2]。又如光子晶体,它能在波长尺度上精确控制光的传播,可以用来制造新

型的波导、激光器等微光学元件。用于可见光和近红外光的光子晶体,其晶格周期在百纳米量级,因而需要纳米加工制备^[3]。

国内外研究人员已经开发出多种类型的微纳尺度 3D 打印工艺、打印材料和装备,并将其应用于多个领域。其中激光微纳 3D 打印技术的发展引人注目,比较有代表性的技术包括立体光固化成型、选择性激光烧结和双光子聚合。立体光固化成型和选择性激光烧结都是上世纪 80 年代发明的 3D 打印技术^[4-6],经过不断改进,加工精度都达到了微米量级,已经接近光束的衍射极限^[7-8]。随着激光器功率的增加,双光子吸收三阶非线性过程更容易发生^[9],双光子聚合技术应运而生^[10]。得益于双光子吸收的

收稿日期: 2017-10-20; 收到修改稿日期: 2017-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(61590933, 11474010, 11627803)、国家重大科学研究计划(2013CB921904)

作者简介: 杨栋(1992—),男,博士研究生,主要从事飞秒激光微纳制备方面的研究。

E-mail: yangdong@pku.edu.cn

导师简介: 李焱(1966—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事自旋光学和飞秒激光微纳制备方面的研究。

E-mail: li@pku.edu.cn(通信联系人)

特点,双光子聚合可以突破衍射极限,直接制备 3D 结构。目前其特征尺寸优于 25 nm,小于激光波长的 $1/50^{[11-12]}$ 。双光子聚合技术是唯一达到纳米精度的激光 3D 打印技术^[13]。

本文将分三个部分,分别介绍激光微纳 3D 打印原理、双光子聚合的应用和用于双光子聚合的焦场整形。

2 激光微纳 3D 打印原理

2.1 立体光固化成型

立体光固化成型利用光致聚合实现结构成型,由 Hull^[4]和 Andre 等^[5]分别提出。由于立体光固

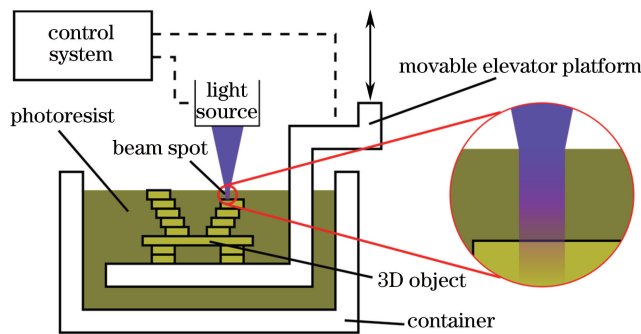


图 1 立体光固化成型示意图

Fig. 1 Schematic of stereolithography

在实际操作中,光刻胶流动对微结构的破坏随尺度的缩小而变得明显,底加工时微结构与透明板之间的作用力、光刻胶的不均匀性及平移台在 XYZ 方向的误差都会阻碍加工精度的提高。1993 年, Ikuta 等^[7]将立体光固化成型的加工精度提高到了微米量级,得到的最小特征尺寸达到横向 $5\ \mu\text{m}$ 、纵向 $3\ \mu\text{m}$ 。1999 年, Zhang 等^[14]将立体光固化成型的特征尺寸缩小到了 $1.2\ \mu\text{m}$ 。但是,受到单光子衍射极限的限制,加工精度无法小于光斑大小,立体光固化成型的加工精度难以突破微米量级。

使用动态面投影取代逐点扫描可以大大提高加工速度。Tumbleston 等^[15]提出了连续液面制造 (CLIP) 技术,该技术能以每小时几百毫米的速率从光刻胶中拉出复杂的立体结构,将零部件的生成时间由数小时降低到数分钟。通过提高薄膜元件透气率等方法,CLIP 技术的加工速度还有继续提高的潜力^[16]。立体光固化成型还可通过掺入相应粉末拓展到陶瓷^[14]、金属^[17]等材料的加工。

虽然立体光固化成型难以加工某些特殊结构、分辨率也难以小于微米量级,但是凭借其低成本、高加工速度的优势,立体光固化成型成为激光 3D 打

化成型过程是通过单光子吸收引发的聚合,光束在光刻胶中衰减迅速,能量难以深入到内部,只能在表面起到固化的作用,因此需要通过控制光斑位置及液面高度来逐层固化。立体光固化成型的示意图如图 1 所示,将待加工的 3D 器件按照不同高度切片,进而分层打印。在加工每一层时,通过振镜等光学元件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。在完成单层切片后,降低升降台高度,使已完成的切片浸入光刻胶中,继续上一层切片的加工,这样逐层累加,可实现 3D 器件的增材打印。在这种从下到上加工的顺序下,3D 器件必须采取下层支撑上层的结构,这导致某些特殊的结构无法加工。

印技术的主流,而且在降低成本、提高加工速度、扩大材料应用范围等方面还有发展潜力。

2.2 选择性激光烧结

选择性激光烧结也叫激光选区烧结,其利用激光将粉末状材料烧结成整体,由 Deckard^[6]在 1986 年提出。与立体光固化成型类似,选择性激光烧结中激光能量在粉末状材料中的衰减迅速,只能烧结粉末状材料的表面。选择性激光烧结的示意图如图 2 所示。工作台上有两个活塞,左侧活塞盛放粉末状材料,右侧活塞盛放待加工的 3D 器件,激光可以通过振镜系统照射到右侧活塞的不同位置,由点及线、由线及面

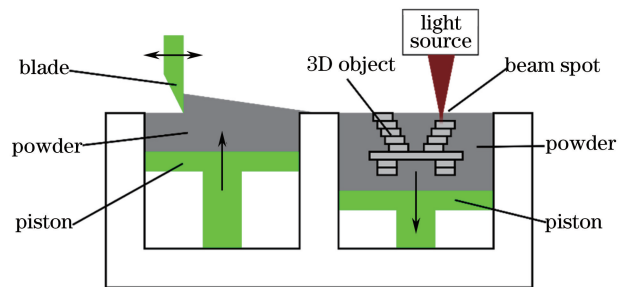


图 2 选择激光烧结示意图

Fig. 2 Schematic of selective laser sintering

地完成每一层粉末状材料的烧结。需要加工新的一层时,右侧活塞带动待加工的 3D 样品及周围未烧结的粉末状材料下降,留出新一层的空间;左侧活塞上升提供新的粉末状材料,由刮刀送到右侧活塞并铺平,待加工的 3D 样品上铺平新的一层粉末状材料,再进行下一层的加工。重复送料、烧结的过程,直至完成 3D 器件的加工。由于粉末本身就具有支撑的作用,选择性激光烧结无需考虑支撑结构。

在提高选择性激光烧结精度的过程中,最主要的问题是控制粉末颗粒大小和每层粉末的平整度。粉末颗粒尺寸缩小后,金属氧化的速率增加,粉末的吸湿能力增加,颗粒之间的相互作用力会超过重力的大小,颗粒易成团从而影响粉末表面的平整度。2003 年, Ebert 等^[8]在实验中使用了钨、铝、铜、银等金属粉末,通过充入保护气体延缓金属氧化,并利用刮刀平整粉末表面,将选择性激光烧结的加工精度提高到了微米量级,经过一系列工艺改进,其特征尺寸降低到 $30\ \mu\text{m}$ 以下,且最小粗糙度达到 $3.5\ \mu\text{m}$ 。

选择性激光烧结的可用材料较多,除上文中提到的金属类材料外,也可以使用陶瓷、玻璃等材料;还可以在加工时分层交替使用相互兼容的材料,从而使连接更加牢固^[18]。选择性激光烧结在复杂的金属 3D 结构加工领域具有广阔的发展空间。

2.3 双光子聚合

双光子聚合利用双光子吸收的特性,可在光刻胶内部的任意区域进行聚合。图 3 所示为单光子与双光子激发荧光的对比^[19],展示了双光子吸收的两个特性:1) 双光子吸收中单个光子的能量不足以使分子由基态激发到激发态,光的吸收散射少,避免了单光子吸收时能量在介质中迅速衰减、只有表面附近的能量被吸收的情况,光的能量能够深入介质;

2) 双光子吸收中两个光子的能量能使分子由基态激发到激发态,吸收强度正比于光强的平方,只有光强足够大的焦点附近才有显著的双光子吸收现象,因此聚合单元可以远小于波长。这样,双光子聚合能够将聚合区域限制在焦点附近,通过移动焦点或样品可直接实现纳米尺度的 3D 打印。

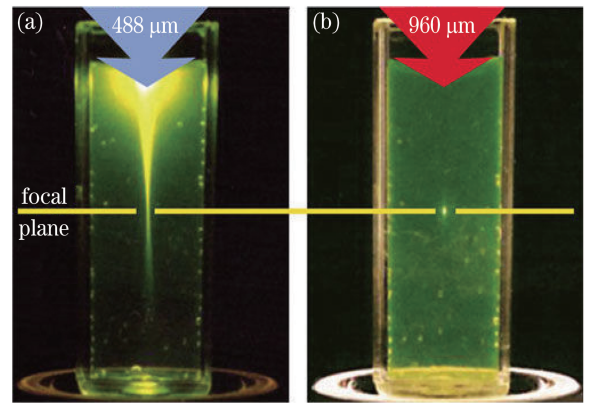


图 3 (a)单光子与(b)双光子激发的荧光^[19]

Fig. 3 Fluorescence excited by (a) single-photon and (b) two-photon^[19]

1997 年, Maruo 等^[10]利用双光子聚合制备微米量级的 3D 螺旋结构。图 4 所示为常见的双光子聚合直写光路,激光经过扩束进入物镜,并聚焦到光刻胶中,其中 CCD 为电荷耦合器件,LED 为发光二极管。图 4 中振镜控制焦点横向的偏移,样品台控制样品的纵向移动,两者配合完成焦点相对光刻胶的移动,再加上快门控制激光的开关,即可完成直写的过程。图 4 中光路还有成像的功能,能够在加工过程中实时观察。双光子聚合中焦点的移动不需要完全按照由下及上的顺序加工,遇到特定的支撑结构,可以按照支撑的顺序加工。与立体光固化成型相比,双光子聚合能够加工更加复杂的支撑结构。

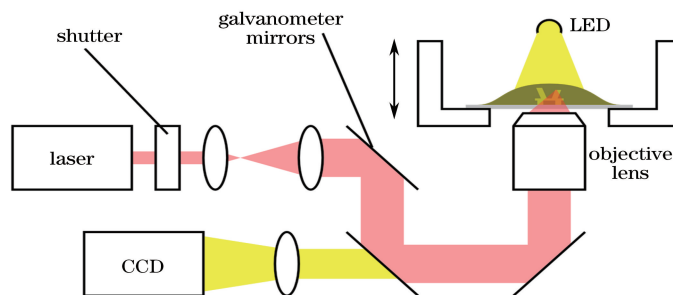


图 4 双光子聚合示意图

Fig. 4 Schematic of two-photon polymerization

2001 年, Kawata 等^[11]将双光子聚合加工分辨率降低到了 $120\ \text{nm}$,突破了光束衍射极限($400\ \text{nm}$),如图 5 所示。双光子吸收的半高全宽(FWHM)小

于单光子吸收的,本身就具备突破衍射极限的潜力;另外,只有双光子吸收量达到一定阈值的区域才能实现聚合成型,调整合适的激光能量和曝光时

间就能得到足够小的聚合单元。2007年, Tan等^[12]通过控制激光功率及焦点扫描速度, 将聚合的纳米悬空线的特征尺寸降低到了15 nm, 小于波长的1/50。

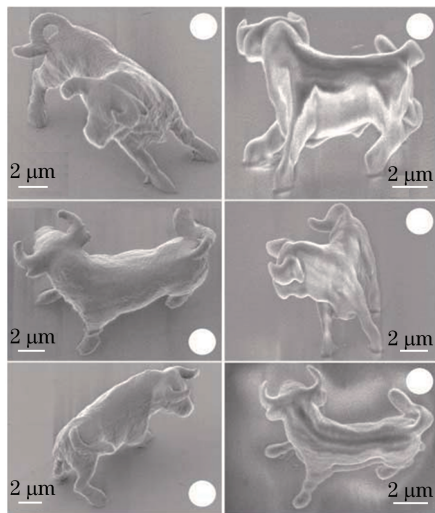


图5 微米牛^[11]

Fig. 5 Micro-bull^[11]

改进双光子聚合技术也能缩小加工的特征尺寸。2009年, Li等^[20]利用光致退激分辨率增大(RAPID)技术, 实现了二十分之一光波长大小的特征尺寸。引发剂分子被激发后, 经过系间穿越到三重态, 再由三重态形成的自由基引发聚合反应, 故只要在系间穿越发生之前使分子退激, 就能阻止光聚合反应。在RAPID技术中, 一束脉冲激光在光刻胶中激发引发剂、产生聚合反应, 另一束连续激光在光刻胶中退激引发剂、阻止聚合反应的发生。这种光致退激的技术提高了引发聚合反应的阈值和加工的分辨率。另外, 也有报道称, 引入径向偏振的矢量光束能够缩小特征尺寸^[21]。

双光子聚合具有纳米量级的打印精度, 并且天然具备真3D加工优势, 在微光学元件、微流控芯

片、生物组织工程等领域展现出巨大的应用潜力。但是, 双光子聚合直写加工也存在材料较单一、加工速度较慢等问题, 还需继续改进。

3 双光子聚合的应用

3.1 微光学器件

双光子聚合的特征尺寸小于可见光波长, 使加工微透镜成为可能。2006年, Guo等^[22]提出了可变层厚的环形扫描方式, 相对于传统固定层高、固定扫描轨迹的方式, 利用这种新的扫描方式制作的微透镜表面更平滑, 能够实现聚焦和成像。双光子聚合能够单独调整微透镜阵列中每一个微透镜的参数。2015年, Tian等^[23]报道了一种内部焦距不同的微透镜阵列, 其能够应用在光场曲率校正和实时3D成像领域。双光子聚合能够在不同的基底上打印, 非常灵活。2016年, Gissibl等^[24]在光纤端面上加工了消色差微透镜组, 如图6所示。这种微透镜组直径只有100 μm, 体积很小, 而且能够捕捉外界图像并直接通过光纤传输到光纤成像系统中。

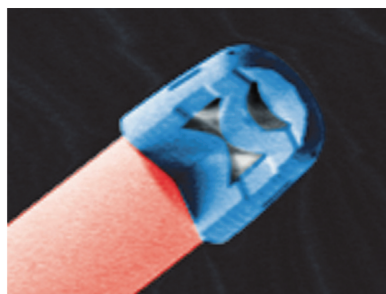


图6 光纤端面上的透镜组^[24]

Fig. 6 Lens assembly on optical fiber end face^[24]

双光子聚合还可用于加工光学微腔。2010年, Liu等^[25]提出利用双光子聚合技术加工回音壁模式谐振微腔, 如图7所示, 得到的器件表面粗糙度小于12 nm, 谐振腔Q值达到 1.48×10^5 。2017年, Tomazio等^[26]制作了掺入增益介质的光学谐振微

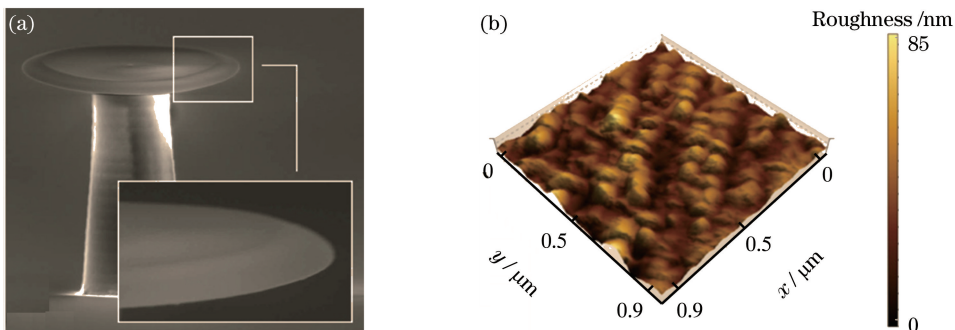


图7 (a)回音壁模式光学微腔及(b)表面粗糙度^[25]

Fig. 7 (a) Whispering-gallery-mode optical microcavity and (b) surface roughness^[25]

腔,实现了微腔激光器的功能。

1999年,Sun等^[27]利用双光子聚合加工光子晶体,在红外区域观察到了明显的带隙效应。通过引入特殊的晶格结构,光子晶体还能控制光束的传播。2014年,Digaum等^[28]使用双光子直写技术制造出了晶格取向随位置变化的光子晶体,能够引导光束偏转 90° ,如图8所示。

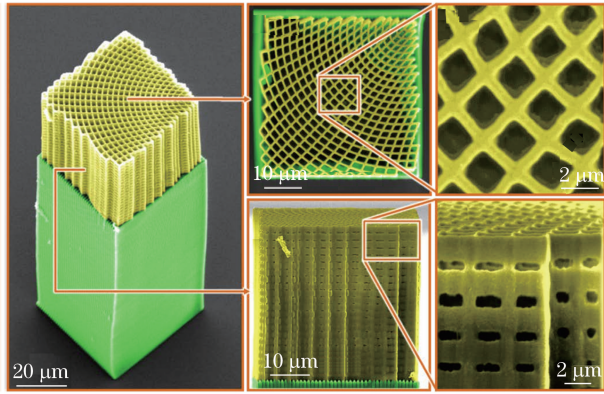


图8 晶格取向随位置变化的光子晶体^[28]

Fig. 8 Photonic crystals whose lattice orientation varies with position^[28]

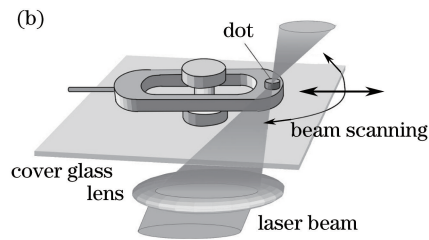
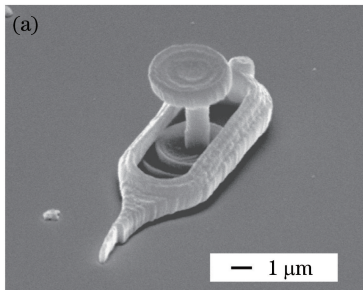


图9 光束驱动的微探针。(a)扫描电子显微镜图;(b)示意图^[30]

Fig. 9 Micro-needle driven by light beam. (a) Scanning electron microscopy image; (b) schematic^[30]

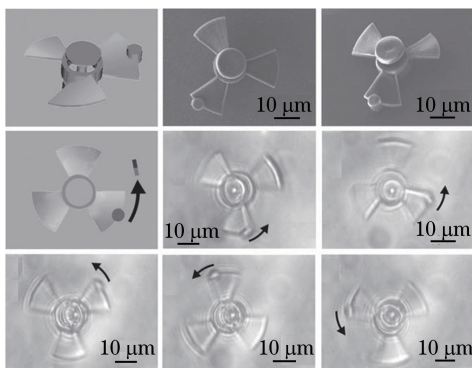


图10 微型涡轮机^[32]

Fig. 10 Micro-turbine^[32]

3.3 细胞组织支架

双光子聚合广泛用来制备细胞培养的3D支架。2008年,Tayalia等^[33]提出了一个制备支架和

3.2 微机械

微机械在通信、医药和能源等领域应用广泛。一般情况下,微机械拥有可移动的微型元件,这些元件没有支撑结构,很多3D打印技术难以完成。在双光子聚合中,光刻胶内部无机械结构,不会发生相对流动,高粘滞性的光刻胶能够支撑可移动的微型元件,使微机械的加工成为可能^[29]。

光束驱动的微机械在生物工程领域具有应用潜力。2003年,Maruo等^[30]制备了光束驱动的亚微米探针,如图9所示,光束起到光镊的作用,移动光束驱动探针的伸缩与旋转的角度,进而操纵微小的物体。光束驱动的原理还能够应用在微型泵上,用于控制液体流动^[31]。

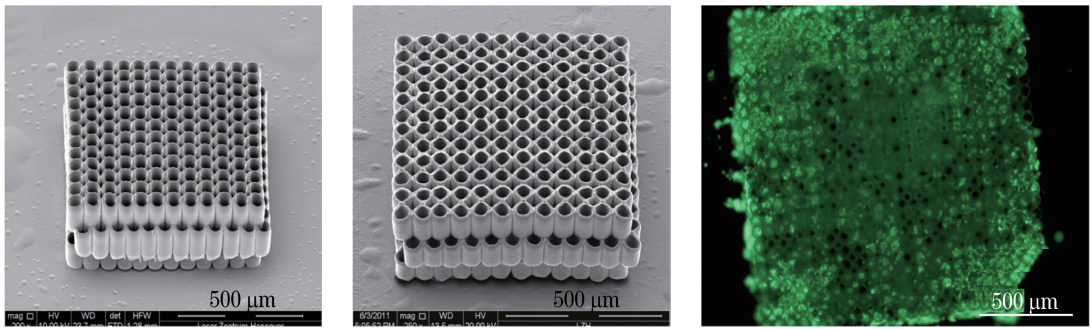
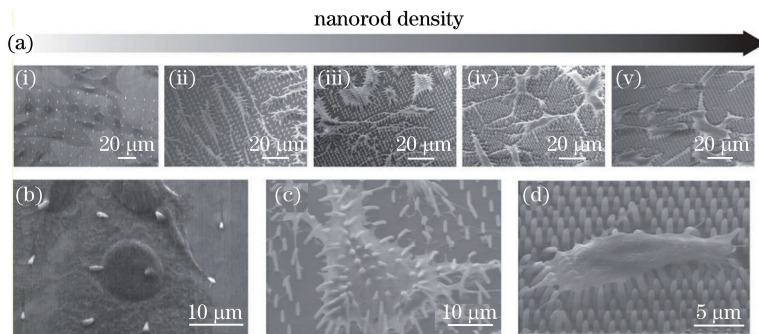
双光子聚合的磁性微机械也能通过磁场驱动。2010年,Xia等^[32]将化学修饰后的 Fe_3O_4 纳米粒子和光致抗蚀剂组成新型铁磁性树脂,制造了用磁场驱动的微型弹簧和微型涡轮机,如图10所示。虽然与光束驱动相比,磁场驱动的操纵精度较低,但是磁场作用范围较大,作用力方向明确,能够大范围批量控制微机械。

培养细胞的方案,并利用3D成像技术研究了支架内部孔径对细胞迁移速度的影响。2011年,Gittard等^[34]利用多焦点双光子聚合加工了细胞支架,如图11所示,经过细胞培养,观察到了支架内高密度高活性的细胞分布。

双光子聚合还能调节细胞形态。2017年,Buch-Manson等^[35]研究了纳米柱阵列对 NIH_3T_3 细胞行为的影响,如图12所示,发现改变纳米柱阵列几何结构能够调节细胞的形态、沉降高度和走向。

4 用于双光子聚合的焦场整形

加工速度慢一定程度上限制了双光子聚合直写制备的应用。为了提高加工速度,近年来学者们提出了多焦点、3D结构化光强分布等焦场整形技术。

图 11 细胞支架^[34]Fig. 11 Cell scaffold^[34]图 12 纳米柱阵列上的 NIH₃T₃ 细胞^[35]Fig. 12 NIH₃T₃ cells on nanorod array^[35]

2005年, Kato等^[36]利用微透镜阵列生成了多个焦点, 并行制造微螺旋结构以提高双光子聚合加工速度。这种使用微透镜阵列的方法, 适用于大规模的平行打印, 但是微透镜之间的位置固定, 平行打印的空间周期必须与微透镜的空间周期相同, 不能灵活变化。

焦场整形使用空间光调制器等设备调制进入物镜的光束的振幅、相位, 控制焦场的光强分布, 具有灵活可变的特点。焦场整形不仅能够增加焦场中焦点的数量, 还能够实现3D结构化的焦场光强分布, 是目前研究的一个热门领域。

4.1 多焦点

多焦点是焦场整形的简单应用, 因为相邻焦点之间距离较大, 相互影响较弱, 可以使用迭代算法灵活控制焦点的空间分布。2008年, Jenness等^[37]利用空间光调制器控制焦点数量及位置, 演示了同时加工4个3D金字塔结构。随着研究的深入, 用空间光调制器生成的焦点数量不断增加。2011年, Lin等^[38]在德拜模型中使用迭代方法, 生成了高质量的单层多焦点阵列, 可同时打印多达200个点, 快速制备了周期为3.5 μm的光子晶体。对焦点强度要求较高的微透镜也能使用多焦点技术制备。2013

年, Hu等^[39]运用多焦点技术, 提高了非球面微透镜的加工速度, 可以同时直写64个微透镜。

空间光调制器能够在加工过程中独立精确控制每一个焦点, 对于没有平移对称性的加工目标, 多焦点技术同样适用。2010年, Obata等^[40]利用空间光调制器控制多焦点双光子聚合, 空间光调制器加载全息图调制光场生成多焦点, 动态改变全息图能动态调节每个焦点的开关、强度和横向偏移, 使多焦点双光子聚合技术能够制造对称和不对称的复杂3D结构。2014年, Vizsnyiczai等^[41]利用空间光调制器控制多个焦点的独立3D移动, 全息图由显卡加速实时生成、并加载到空间光调制器上, 示范了同时控制5个焦点的移动, 在不移动样品与物镜相对位置的情况下, 完成了十二面体框架的加工。具有特殊对称性的加工目标, 还可以使用模式叠加的办法生成多焦点。2017年, Yang等^[42]运用叠加的贝塞尔光束, 在焦平面附近实现了环形分布的多焦点模式, 通过动态控制焦斑的数量及焦斑的直径和旋转, 实现了3D微纳结构的制备。

4.2 3D结构化焦场光强分布

实现3D结构化的焦场光强分布, 通过单次曝光加工出特定的3D结构, 节约了逐点扫描的时间。

焦场作为光的传播场,不同深度的光场分布会相互影响,如果完全限定一个平面的光场分布,其他平面的光场分布就能通过光的衍射理论确定,因此焦场的3D结构光强分布受限于物理规律不能任意给定。

在双光子聚合中,一般通过已知的光束传播模式和已有的光学元件,在焦场生成特定的3D图案,实现快速3D打印。2014年,Zhang等^[43]模仿菲涅耳透镜,设计出半径大小可调的管状焦场,并加工出相应的微结构阵列。焦点整形和多焦点组合使用,可以提高加工能力。2013年,Lin等^[44]将多焦点技术应用到涡旋光束上,将单个开口环形的焦点扩展成多个,同时加工了24个开口环结构。

通过优化焦场分布改进聚合结构,将拉盖尔-高斯光束等权重线性叠加,能够得到双螺旋形貌的焦场分布,加工出具有光学手性的螺旋超材料^[45]。但是这样直接叠加得到的焦场旁瓣光较强,会把双螺旋的两个主瓣粘连在一起。为了使双螺旋结构旋转更多且保证两个主瓣分离,刘力谱等^[46]利用双高斯函数和阶跃函数作为优化函数,增强了主瓣中心光强、减弱了旁瓣光强,得到了符合要求的纯相位板,制备出高螺旋圈数且无粘连的双螺旋微结构,如图13所示。

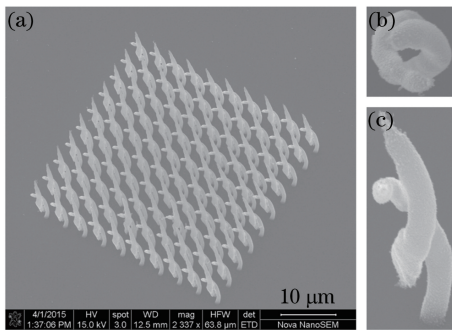


图13 聚合双螺旋微结构的扫描电子显微镜图。

(a)双螺旋微结构阵列;单个双螺旋微结构的(b)顶视图和(c)侧视图^[46]

Fig. 13 Scanning electron microscopy images of polymerized double-helix microstructures. (a) Array of double-helix microstructures; (b) top view and (c) side view of single double-helix microstructure^[46]

5 结束语

在科学技术突飞猛进的今天,很多研究领域都对3D打印技术提出了更多更高的需求。虽然以双光子聚合为代表的具有纳米精度的激光3D打印技术还在发展期,只能实现形状加工和功能掺杂,但它

在光学微器件、微机电系统、生物组织工程等领域已经发挥了不可替代的作用。未来激光微纳3D打印会继续沿着更高的加工精度、更快的加工速度和更复杂的材料功能等方向发展。

参 考 文 献

- [1] Sun T, Morgan H. Single-cell microfluidic impedance cytometry: a review [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2010, 8(4): 423-443.
- [2] Duncombe T A, Tentori A M, Herr A E. Microfluidics: reframing biological enquiry [J]. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2015, 16(9): 554-567.
- [3] Joannopoulos J D, Johnson S G, Winn J N, *et al.* Photonic crystals: molding the flow of light [M]. 2nd edition. Princeton: Princeton University Press, 2008.
- [4] Hull C W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography: US4575330 [P]. 1986-03-11.
- [5] Andre J C, Mehaute A L, Witte O D. Device for producing a model of an industrial part: FR2567668 [P]. 1986-01-17.
- [6] Deckard C R. Method and apparatus for producing parts by selective sintering: US4863538 [P]. 1989-09-05.
- [7] Ikuta K, Hirowatari K. Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding [C]// *Proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems Conference*, 1993: 42-47.
- [8] Ebert R, Regenfuss P, Kloetzer S, *et al.* Process assembly for μm -scale SLS, reaction sintering, and CVD [C]. *SPIE*, 2003, 5063: 183-188.
- [9] Kaiser W, Garrett C. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$ [J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(6): 229-231.
- [10] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(2): 132-134.
- [11] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [12] Tan D, Li Y, Qi F, *et al.* Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500 [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 071106.
- [13] Vaezi M, Seitz H, Yang S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67(5/6/7/8): 1721-1754.

- [14] 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.
- [15] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1349-1352.
- [16] 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.
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.
- [17] Lee J W, Lee I H, Cho D W. Development of micro-stereolithography technology using metal powder[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83 (4/5/6/7/8/9): 1253-1256.
- [18] Regenfus P, Ebert R, Exner H. Laser micro sintering—a versatile instrument for the generation of microparts[J]. *Laser Technik Journal*, 2007, 4(1): 26-31.
- [19] Zipfel W R, Williams R M, Webb W W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21 (11): 1369-1377.
- [20] Li L, 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.
- [21] Jia B, Kang H, Li J, *et al.* Use of radially polarized beams in three-dimensional photonic crystal fabrication with the two-photon polymerization method[J]. *Optics Letters*, 2009, 34 (13): 1918-1920.
- [22] Guo R, Xiao S, Zhai X, *et al.* Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization [J]. *Optics Express*, 2006, 14(2): 810-816.
- [23] Tian Z N, Yao W G, Xu J J, *et al.* Focal varying microlens array[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(18): 4222-4225.
- [24] Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, *et al.* Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(8): 554-560.
- [25] Liu Z, Li Y, Xiao Y, *et al.* Direct laser writing of whispering gallery microcavities by two-photon polymerization[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(21): 211105.
- [26] Tomazio N B, de Boni L, Mendonça C R. Low-threshold Rhodamine B doped microlasers fabricated via two-photon polymerization [C]// *Frontiers in Optics*, 2017: FTh3A.3.
- [27] 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.
- [28] Digaum J L, Pazos J J, Chiles J, *et al.* Tight control of light beams in photonic crystals with spatially-variant lattice orientation[J]. *Optics Express*, 2014, 22(21): 25788-25804.
- [29] Sugioka K, Cheng Y. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication[J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(4): 041303.
- [30] Maruo S, Ikuta K, Korogi H. Submicron manipulation tools driven by light in a liquid [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(1): 133-135.
- [31] Maruo S, Inoue H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 144101.
- [32] Xia H, Wang J, Tian Y, *et al.* Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(29): 3204-3207.
- [33] Tayalia P, Mendonca C R, Baldacchini T, *et al.* 3D cell-migration studies using two-photon engineered polymer scaffolds[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(23): 4494-4498.
- [34] 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.
- [35] Buch-Månson N, Spangenberg A, Gomez L P C, *et al.* Rapid prototyping of polymeric nanopillars by 3D direct laser writing for controlling cell behavior[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 9247.
- [36] Kato J, Takeyasu N, Adachi Y, *et al.* Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(4): 044102.
- [37] 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.
- [38] Lin H, Jia B, Gu M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(3): 406-408.

- [39] Hu Y, Chen Y, Ma J, *et al.* High-efficiency fabrication of aspheric microlens arrays by holographic femtosecond laser-induced photopolymerization [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(14): 141112.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] Yang L, Qian 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.
- [43] Zhang C, Hu Y, Li J, *et al.* A rapid two-photon fabrication of tube array using an annular Fresnel lens [J]. *Optics Express*, 2014, 22(4): 3983-3990.
- [44] Lin H, Gu M. Creation of diffraction-limited non-Airy multifocal arrays using a spatially shifted vortex beam [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(8): 084103.
- [45] Zhang S, Li Y, Liu Z, *et al.* Two-photon polymerization of a three dimensional structure using beams with orbital angular momentum [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(6): 061101.
- [46] Liu L P, Zhang S J, Yang H, *et al.* Fabrication of double-helix microstructures by two-photon polymerization [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102006.
刘力谱, 张世杰, 杨宏, 等. 双螺旋微结构的双光子聚合制备 [J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102006.