



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Laser Micro/Nano-Manufacturing—Review

## 多光子 3D 纳米打印最新进展与面临的挑战

陈发钰<sup>a,#</sup>, 师少玺<sup>a,#</sup>, 薛松岩<sup>a</sup>, 胡化策<sup>a</sup>, 张泽旭<sup>a</sup>, 范旭浩<sup>a</sup>, 张铭铎<sup>a</sup>, 王星儿<sup>a</sup>, 赵喆<sup>a</sup>, 高辉<sup>a,b,\*</sup>, 熊伟<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Wuhan National Laboratory for Optoelectronics and School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

<sup>b</sup> Optics Valley Laboratory, Wuhan 430074, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 December 2023

Revised 31 July 2024

Accepted 6 September 2024

Available online 3 December 2024

#### 关键词

微纳三维增材制造

多光子

激光直写

跨尺度加工

功能材料

### 摘要

多光子三维(3D)纳米打印技术以其出色的3D加工能力和超越衍射极限的纳米级分辨率而备受关注,已在微纳增材制造领域引起了极大关注。该技术在光学、生物学和机械工程研究中有着广泛的应用。然而,由于加工速度相对较慢以及材料可成型性和功能性受限等因素,该技术在工业生产及应用中的广泛推广受到了阻碍。本文介绍了多光子3D纳米打印的最新进展,重点分析了用于提高扫描和投影技术加工速度的光学方法。此外,还探讨了常用光敏材料(包括有机聚合物、无机化合物和复合材料)的可成型性和功能性方面的问题。总之,本文从生产力、成本、材料和跨尺度加工等方面进行了全面总结,并提出了路线图和未来发展方向。

© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. 引言

复杂三维(3D)微纳结构的制造对于众多前沿领域而言至关重要。特别是在超材料、微纳光学、微电子学和生物学工程等先进领域的发展过程中,现有精密制造技术的局限性愈发凸显。这导致对超高精度的微纳增材制造技术的需求日益增长。

目前,有多种增材制造技术可供选择,包括电子束诱导沉积、选择性激光烧结、电流体动力打印(氧化还原打印)、直接墨水书写、熔断线材制造、喷墨3D打印以及基于光固化的3D打印。基于光固化的3D打印技术涉及由光与材料之间的相互作用触发的光诱导聚合过程,通过选择

性光照能够制造出复杂的3D结构。这一过程包括光敏剂中引发剂分子对光的吸收,从而产生自由基或阳离子,它们与单体或低聚物发生聚合反应。这种技术因其高度的灵活性和分辨率而备受关注。

连续液体界面打印[1]、计算轴向光刻[2]、多光子光刻(MPL)[3–7]、xolography体积3D打印[8]以及两步法光刻[9–10]等技术的最新进展显著提高了基于光固化3D打印的速度和精度。其中,MPL基于材料的非线性吸收引发聚合反应,其吸收速率与光强的 $n$ 次幂(其中 $n$ 是吸收的光子数量)成正比。因此MPL具备出色的空间选择性及优越的横向和轴向分辨率。双光子聚合(TPP)是基于双光子吸收的最常见且发展成熟的MPL技术。在实际应用中,

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [gaohui\\_wnlo@hust.edu.cn](mailto:gaohui_wnlo@hust.edu.cn) (H. Gao), [weixiong@hust.edu.cn](mailto:weixiong@hust.edu.cn) (W. Xiong).

# These authors contributed equally to this work.

2095-8099/© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2025, 49(6): 13–34

引用本文: Fayu Chen, Shaoxi Shi, Songyan Xue, Huace Hu, Zexu Zhang, Xuhao Fan, Mingduo Zhang, Xinger Wang, Zhe Zhao, Hui Gao, Wei Xiong. Recent Advances and Challenges in Multi-Photon 3D Nanoprinting. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.09.028>

TPP过程中也可能发生高阶多光子吸收[11–12]。2001年，Kawata等[13]使用120 nm的分辨率打印出了纳米圆柱结构，标志着MPL正式进入纳米级打印尺度。随后，研究人员通过各类手段不断提升打印分辨率与结构特征尺寸，在材料方面开发与优化光刻胶材料成型性能[14–16]，在加工光场调控方面对激光脉冲进行时间和空间上的调制[6,17–20]，如开发了时空同步聚焦和 $4\pi$ 聚焦技术[21–25]。此外，关于光抑制光刻[26–30]的研究——如基于受激辐射耗散（STED）显微镜而衍生出的STED光刻技术[31–32]——同时对光场和材料进行了优化。在过去二十年里，MPL已被广泛应用于各个领域。例如，在光学领域，MPL可以通过打印具有亚纳米级特征的光学透镜来克服传统制造方法的局限性，为成像、照明和光束整形等应用提供了广泛的设计灵活性[33–50]。在生物医学领域，该技术用于细胞生长、分化、黏附和迁移[51–58]。此外，可通过MPL技术制造模板[59–60]，以此加快药物输送装置的生产速度。同时，随着新型智能响应材料、金属及其化合物以及复合材料的发展，MPL在微纳电子学（传感器[5,61–65]、忆阻器和电容器等）和微机械（运动控制[66–68]以及可形变微机械[69–76]等）等领域的应用也十分广泛。

目前已有多家公司推出了基于MPL技术的商用打印产品，如德国Nanoscribe公司的Photonic Professional GT2、德国Heidelberg Instruments公司的MPO100、法国Microlight3D公司的MicroFAB3D、奥地利UpNano公司的NanoOne等。上述设备在实现百纳米级别的特征尺寸与分辨率的同时，打印速度达到 $0.04 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，基本可以满足实验室的使用需求。然而，目前的商用MPL打印设备还未实现大规模工业生产与应用。本文将从加工速率、跨尺度加工方法以及材料体系方面介绍目前的研究进展，总结用于大规模工业生产及应用的多光子3D纳米打印的当前挑战和发展趋势。多光子3D纳米打印的进展和挑战概述如图1所示。

## 2. 加工速度与生产效率

加工速度不足一直是限制MPL大规模生产和应用的关键因素之一。由于其非线性吸收特性，飞秒激光通常作为首选光源，这导致其装置成本高于其他光聚合3D打印装置。同时，较低的生产加工速度又加剧了这一问题。无论是设备成本还是时间成本都使MPL难以实现大规模生产和制造，因此提高MPL速度和生产效率成为实现其大规模加工的关键问题。

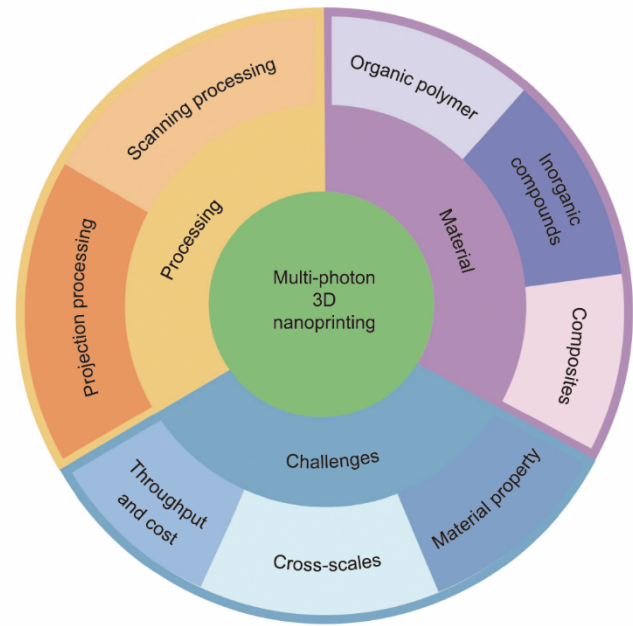


图1. 多光子3D纳米打印的进展与挑战。

### 2.1. 投影式加工技术

面投影式加工技术是通过投影器件对激光进行空间整形并投影到光刻胶内部，在需要加工的位置投影出模型切片后对应的图案，结合位移台等设备在其他方向上的扫描，实现双光子面投影加工[6,77–79]，或是在光刻胶内曝光整个体元，进行3D的体积成型[80–81]。常见的投影技术可以分为掩模式和全息式投影技术。

#### 2.1.1. 掩模式投影技术

掩模式投影技术一般是由空间光调制器（SLM）、数字微镜器件（DMD）等组成的数字掩模生成系统，通过动态化的数字掩模对光场进行调制，一次性曝光整个模型切片图案，并进行逐层打印。如图2（a）所示，2019年Saha等[6]提出基于时空同步聚焦的面投影MPL。该系统将飞秒激光束照射到DMD上，DMD上的曝光图案对飞秒激光进行掩模并以衍射的方式出射，经过投影系统将带有角色散的图案投影到光刻胶中，于物镜后焦面上时空同步聚焦，实现了单层图形的曝光加工，结合DMD的高速刷新率以及 $z$ 轴位移台的移动，实现了3D结构的直写，极大地提高了3D微结构的加工速率。该系统可以打印的体素大小横向为151 nm，纵向为1~4  $\mu\text{m}$ ，其整体生产效率为 $8.7 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。2021年，Somers等[79]以类似的直写方式搭建了多光子直写系统，可以打印的体素大小横向为380 nm，纵向为2  $\mu\text{m}$ ，其整体生产效率为 $3.88 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。同年，Liu等[78]通过DMD面投影实现了最小线宽为32 nm的二维MPL，如图2（b）所示；然而由于无法在纵向

上进行有效的光学切片，该系统只能进行二维加工，其速率约为  $1.1 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.1.2. 全息式投影技术

全息式投影技术一般通过二元全息算法等生成全息图，将调制后的光场投影至光刻胶中进行面或体曝光，实现光聚合打印。在面投影技术中，2019年，Yang等[77]基于SLM利用Gerchberg-Saxton算法实现了 $x$ - $z$ 方向的面投影MPL系统。该系统在 $y$ 方向具有  $6 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速度，同时也具备小体积结构的单次曝光直写，如图3(a)所示。然而由于激光功率和SLM刷新率的限制，该系统在曝光大面积的结构时需要较长的时间并且无法在 $y$ 轴方向上实现高速扫描。

同时，有研究人员通过对激光光束进行复振幅调控等光场调控方法可以实现特殊3D光场结构的投影；目前已经有许多研究利用该方法实现了具有特殊特征结构的单次曝光成型[80–86]。2009年，Bautista等[81]利用SLM将螺旋相位引入激光光束，在光刻胶内部生成光学涡流的全息

投影，如图3(b)所示[81]。通过改变拓扑荷数和光学涡旋的最大相位水平，实现对微齿轮形状的调控，最终实现了任意微齿轮结构的多光子聚合一步成型制造。2014年，Zhang等[80]同样利用SLM进行相位调制的方法生成具有轨道角动量的涡旋光束。该光束聚焦呈现光束内部结构而不是椭圆强度分布。通过二维相位调制实现高斯-拉盖尔光束的叠加可以产生复杂的3D聚焦，最终实现了3D空心双螺旋结构的一步成型制造。使用该系统打印的3D结构如图3(c)所示。2023年，Wang等[87]通过将预先设计的计算机生成全息图加载到SLM上，将高斯光束调制为艾里光束。通过单次曝光聚焦艾里光束，可以制造出一个3D弯曲微柱体，如图3(d)所示。这种技术能够实现特征结构的单次曝光成型。此类方法虽然具有相对较高的加工速度，但无法实现任意3D结构的打印，失去了增材制造技术本身灵活性和高自由度的优势。

投影式加工技术具有极高的加工效率，但是由于受邻近效应的影响较大，该技术在曝光复杂图形时无法在 $z$ 轴纵向上产生均匀分布的光场，因此其纵向分辨率较低，难

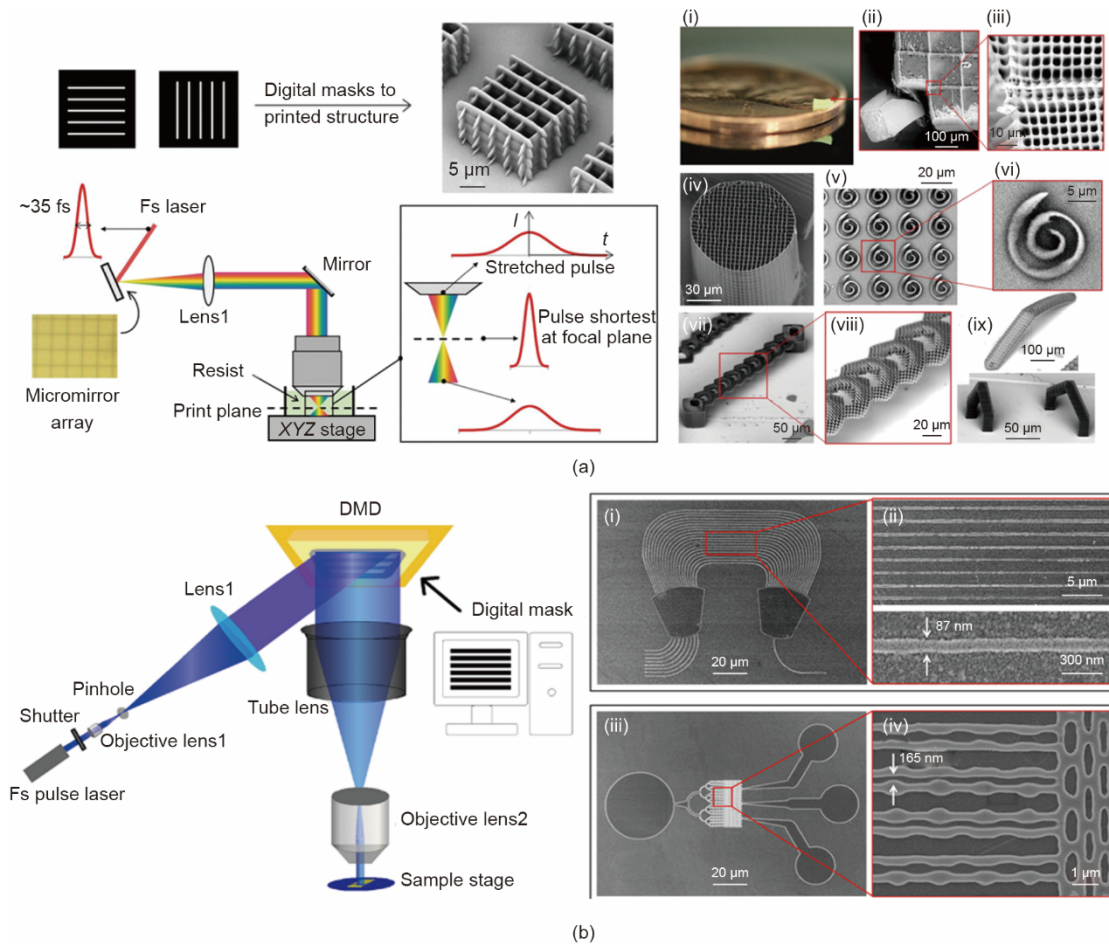


图2. 掩模式投影技术。(a) 基于时空聚焦的MPL投影。(a-i) ~ (a-ix) 各种结构的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。Fs: 飞秒;  $I$ : 强度;  $t$ : 时间。经许可转载自文献[6]。(b) 基于DMD的面投影加工技术。(b-i) ~ (b-iv) 各种微纳结构的SEM图像。经许可转载自文献[78]。

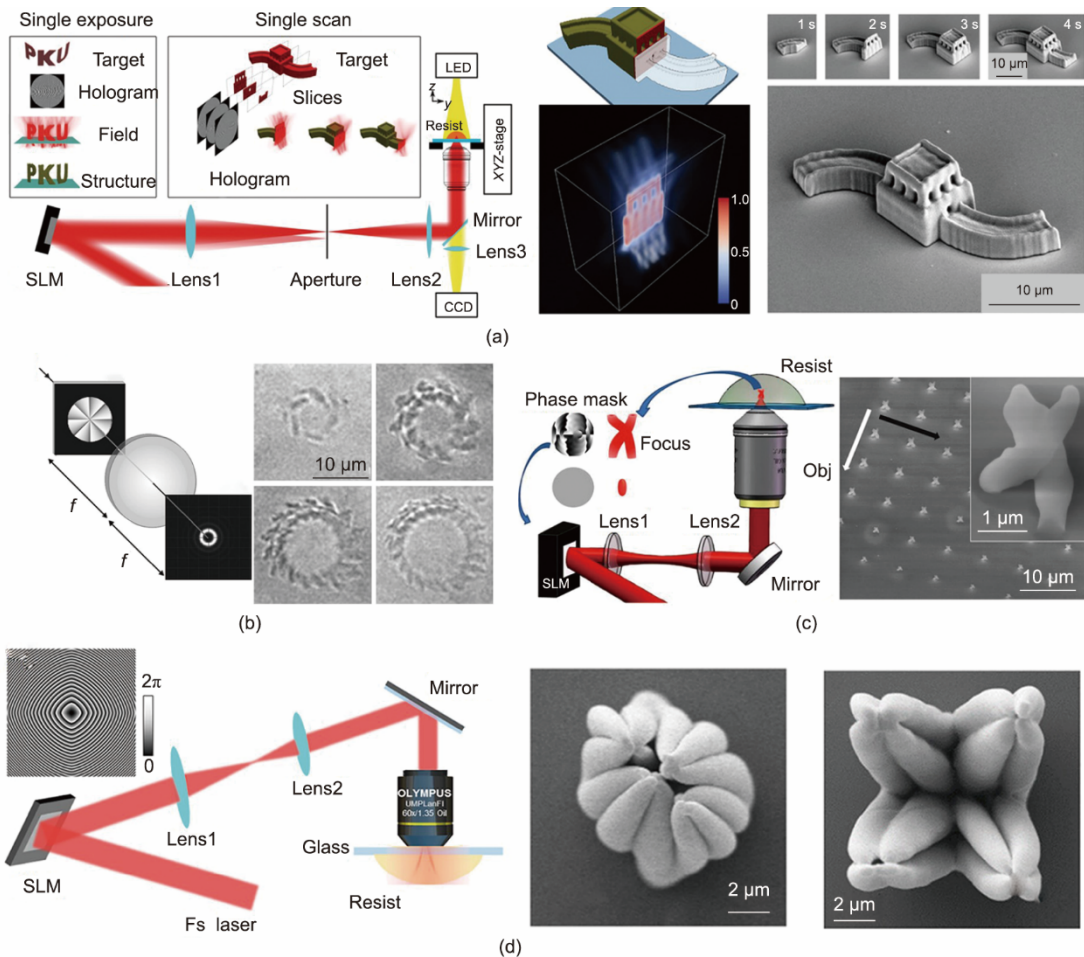


图3. 全息式投影技术。(a) 基于SLM的 $x$ - $z$ 面投影MPL技术原理及其加工结构图。CCD: 电荷耦合器件。经许可转载自文献[77]。(b) 基于高斯-拉盖尔光束的全息投影光刻技术和单次曝光打印微齿轮的SEM图像。 $f$ : 焦距。经许可转载自文献[81]。(c) 基于轨道角动量涡旋光束的MPL光路及其加工的空心双螺旋结构。经许可转载自文献[80]。(d) 单次曝光制备微爪结构的实验装置。四微柱阵列微爪结构的顶视SEM图像。经许可转载自文献[87]。图中所有缩略语的定义都可在引用的文献中找到。

以加工任意形状的高精度3D模型。这也是目前MPL技术所面临的问题之一，即加工精度与加工效率相互制衡、难以兼顾的矛盾。

## 2.2. 点扫描式加工技术

点扫描式加工技术根据扫描路径可以分为两大类：随机式与光栅式扫描加工技术。光栅式扫描一般通过机械振镜、位移台等机械扫描器件实现聚焦光点扫描。区别于光栅式扫描，随机式扫描通过SLM、DMD等衍射光学元件结合全息算法生成多点全息图实现光点扫描[88–91]，激光焦点的位置由衍射器件的全息图而不是机械扫描器件决定，因此这种加工方式可以采用随机扫描路径。与光栅扫描路径相比，随机扫描路径的形式可以提高实际加工时的有效加工时间占比，尤其是在加工轮廓、框架等中空结构的时候[92–93]。与投影式加工技术相比，点扫描式加工系统通常具有更高的加工分辨率，但其扫描速度大多受扫描器件机械惯性、衍射元件刷新率和衍射效率等因素的

影响。因此，自MPL技术诞生以来，便陆续有许多研究者通过各种方式提高该技术的扫描速度。

### 2.2.1. 随机式扫描加工技术

提高点扫描式系统的加工效率，一般会通过增加焦点数量来提高并行加工效率。此外，由于随机式扫描加工技术的激光焦点扫描路径是基于衍射器件的全息图，因此该类系统的加工速率与衍射器件的刷新率高度相关。常见的随机式扫描技术有：

(1) 基于SLM的随机式扫描加工技术。2014年，Vizsnyiczai等[88]设计了一种利用SLM生成多焦随机扫描的MPL系统。该系统将飞秒激光照射到SLM上，利用加权Gerchberg-Saxton (GSW)算法，实现多个激光点分别沿不同轨迹进行并行加工，如图4(a)所示。该系统的加工体素大小为150 nm，但受限于SLM 60Hz的刷新速率，其单点扫描速度仅有 $9 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外，随机式扫描加工技术不仅可以实现焦点扫描，同时可以实现投影式扫

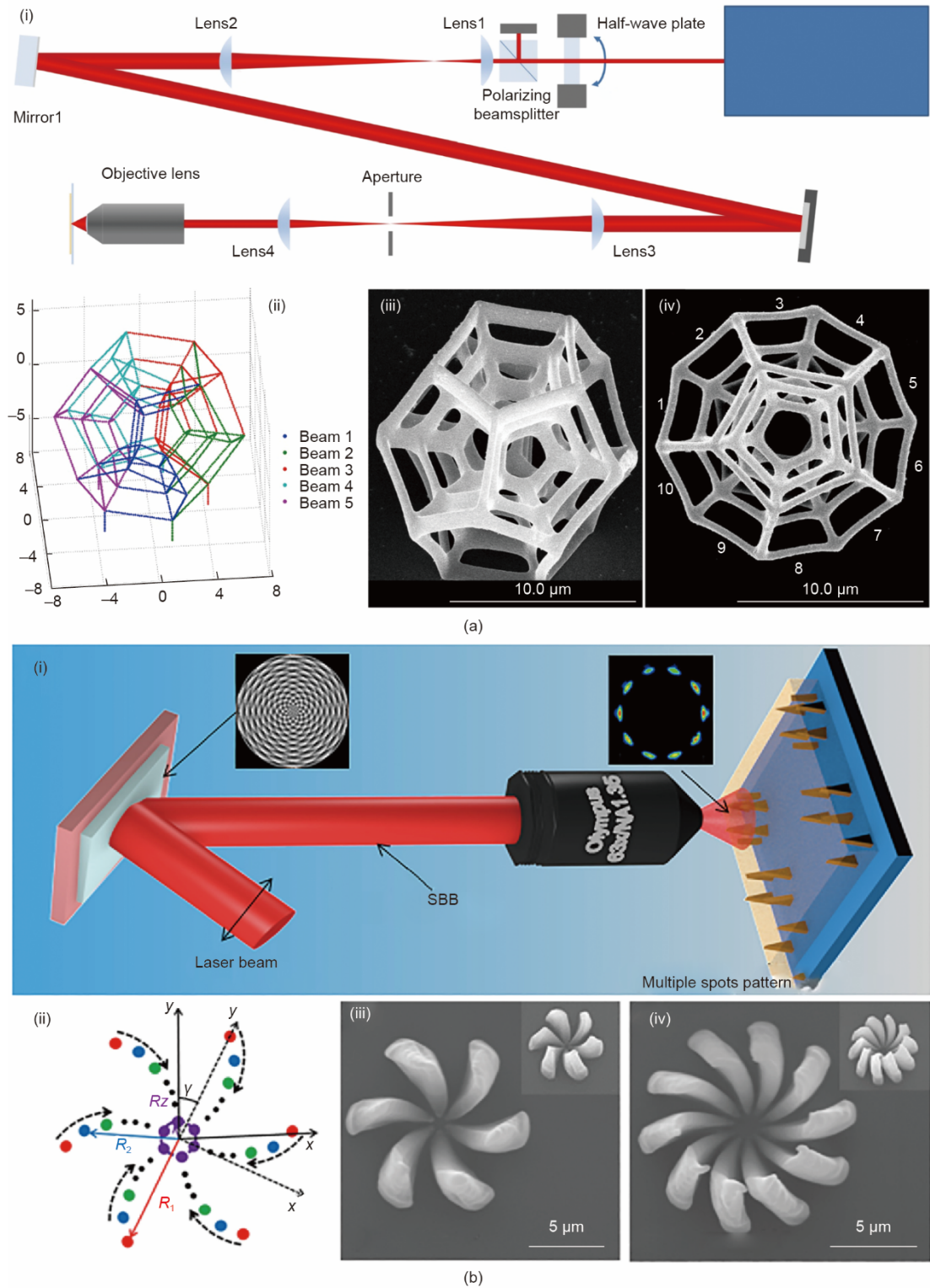


图4. 基于SLM的随机扫描加工技术。(a) 基于SLM的全息MPL系统。(a-i) 基于SLM的全息MPL系统示意图；(a-ii) 测试微观结构体素坐标的3D图；(a-iii)、(a-iv) 全息聚合测试结构的SEM图。经许可转载自文献[88]。(b) 基于SBB的多光子聚合加工系统。(b-i) 基于SBB的MPL系统示意图；(b-ii) 用于花状微结构制备的多焦点加工路径图；(b-iii)、(b-iv) 花状微结构的SEM图。经许可转载自文献[89]。图中所有缩略语的定义都可在引用的文献中找到。

描。2017年，Yang等[89]利用叠加贝塞尔光束（SBB）结合德拜矢量衍射理论研究了高数值孔径（NA）物镜下

SBB的聚焦特性，并在此基础上设计了基于SLM的多焦点MPL系统，如图4（b）所示。该系统利用SBB的特性

快速生成多焦点或环形光斑的全息图，实现3D结构的加工，同时也由于SBB的特殊性，该系统只能加工特定的形状，无法实现任意3D结构的加工。

(2) 基于DMD的随机式扫描加工技术。常用的SLM刷新率仅有60 Hz，这极大地限制了加工效率的提升。DMD的刷新率高达几十千赫兹，非常适合快速光投影。2019年，Geng等[90]设计了基于DMD生成二元全息图的MPL系统，单光点扫描速度达到了 $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。受限于3%的能量利用率，该系统激光点数量为4个，生产效率为 $0.04 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。2023年，Ouyang等[94]通过类似的方法实现了高达2000个激光焦点的独立控制扫描，如图5所示。而随着激光点数的增加，由于全息算法的影响，加工分辨率会出现略微的下降。

### 2.2.2. 光栅式扫描加工技术

光栅式扫描加工技术基于扫描元件实现光点扫描，因此研究人员一般通过提升扫描器件的工作性能实现加工速度的提升。常见的扫描器件如下：

(1) 振镜扫描：振镜是常用的扫描器件，具有结构简单、价格低廉等优势，在MPL领域有着广泛的应用。除去提升振镜的扫描速度外，研究人员常通过各种分光器件（如微透镜阵列[95]、衍射分光器（DBS）[96]、SLM[97]、衍射光学元件（DOE）[42]等）生成多个焦点同时进行扫描，提高并行加工速度。2020年，Hahn等[42]利用DOE结合高速振镜设计了一种多焦点MPL系统，如图6所示。该系统使用德国Nanoscribe公司的商用双光子加工系统Photonic Professional GT直写的DOE产生 $3 \times 3$ 的周期性均匀衍射光束阵列，实现9个焦点周期性阵列扫描。该

系统最小特征尺寸为横向406 nm，轴向 $1.01 \mu\text{m}$ ，每个点扫描速度可达 $400 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，体素产率可以达到 $9 \times 10^6$  体素 $\cdot \text{s}^{-1}$ ，这是目前基于振镜扫描的MPL系统的最高体素产率。他们打印了体积为 $2.4 \text{ mm} \times 2.4 \text{ mm} \times 9.6 \text{ mm}$ 的跨尺度超结构材料，包含了最多108 000个3D单元。他们的工作推动了跨尺度MPL技术的发展。在我们撰写这篇文章的同时，Kiefer等[98]使用DOE生成 $7 \times 7$ 的周期性均匀衍射光束阵列，将体素产率提升至 $7.1 \times 10^7$  体素 $\cdot \text{s}^{-1}$ 。此外，Zhang等[99]利用硅上液晶SLM（LCoS-SLM）生成多焦点全息图实现并行多焦点加工，焦点数达到448个，因此该加工系统的体素产率达到了 $1.49 \times 10^8$  体素 $\cdot \text{s}^{-1}$ 。尽管如此，机械式振镜由于自身惯量的存在及其高速扫描下的镜面畸变效应使其难以在光学像差可接受的范围内实现更高速的激光扫描。同时，由于DOE会影响激光光束的均匀性，因此加工分辨率会降低。

(2) 共振镜扫描：共振镜仪的反射镜以共振频率驱动，能够实现比振镜系统更高的扫描速度。2019年，Pearre等[100]利用共振镜仪替换传统振镜并搭建了一套单点高速MPL系统[100]，如图7所示。常规振镜的扫描频率约为1.5 kHz，而共振镜仪的扫描频率达8 kHz，因此该系统实现了 $3300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度，其特征尺寸： $x$ 方向为1900 nm（平均值）， $y$ 方向为350 nm， $z$ 方向为450 nm。但是因为共振镜扫描速度不是恒定的，而是在扫描角度上以正弦的形式分布，因此该系统的分辨率并不均匀。此外，由于普克尔斯盒的开关频率（3.33 MHz）存在限制， $x$ 方向的最小特征尺寸（1900 nm）远高于衍射极限。

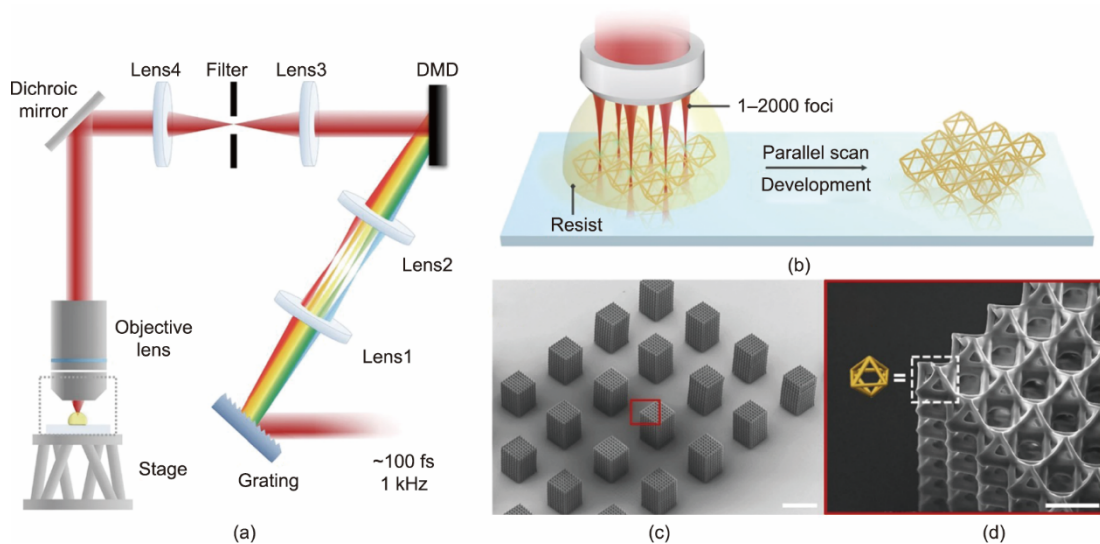


图5. 基于DMD的随机式扫描加工技术。(a) MPL系统光路示意图；(b) 通过多焦点对 $3 \times 3$ 八面体桁架结构进行打印；(c) 使用64焦点加工的八面体桁架结构的SEM图像；(d) (c)中红色框的放大图。(c)中比例尺为 $100 \mu\text{m}$ 。(d)中比例尺为 $10 \mu\text{m}$ 。经许可转载自文献[94]。

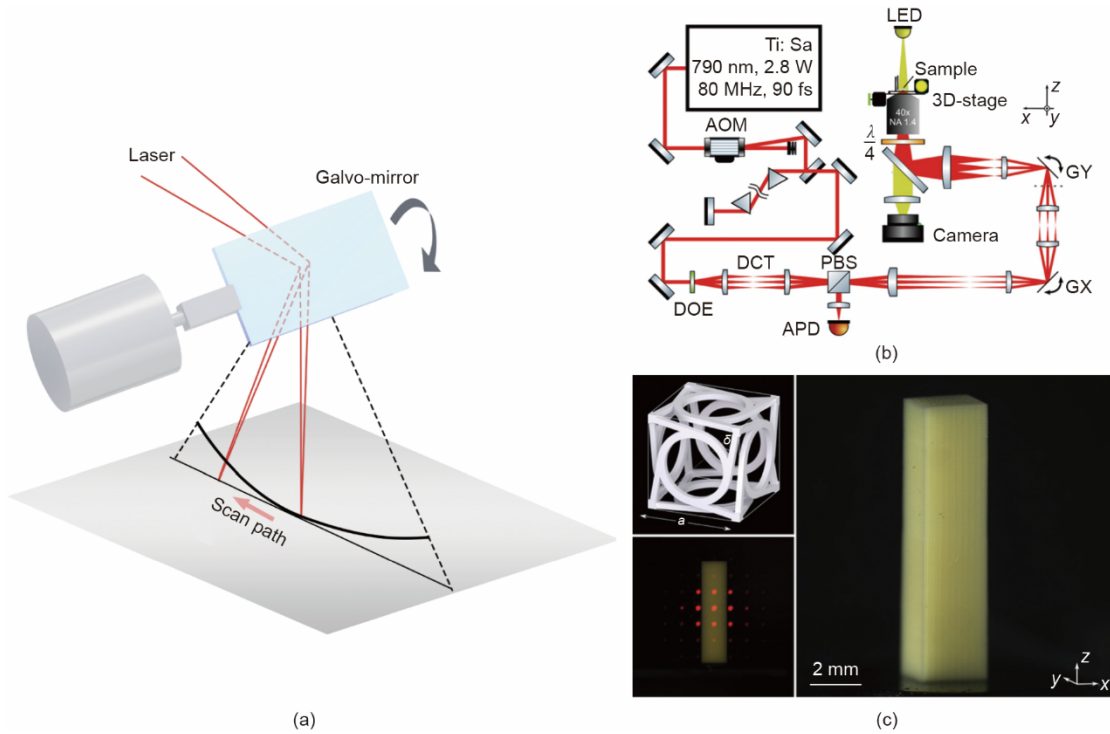


图6. 振镜扫描的MPL技术。(a) 振镜扫描原理示意图。(b) 基于高速振镜的MPL系统光路图。GX或GY: 振镜; PBS: 偏振分光器; DCT: 色散补偿透镜; AOM: 声光调制器; APD: 雪崩光电二极管; LED: 发光二极管。(c) 打印的大型机械超材料微纳结构的图片。 $a$ : 晶格常数;  $\delta = 34.8^\circ$  (手性超材料)。经许可转载自文献[42]。图中所有缩略语的定义都可在引用的文献中找到。

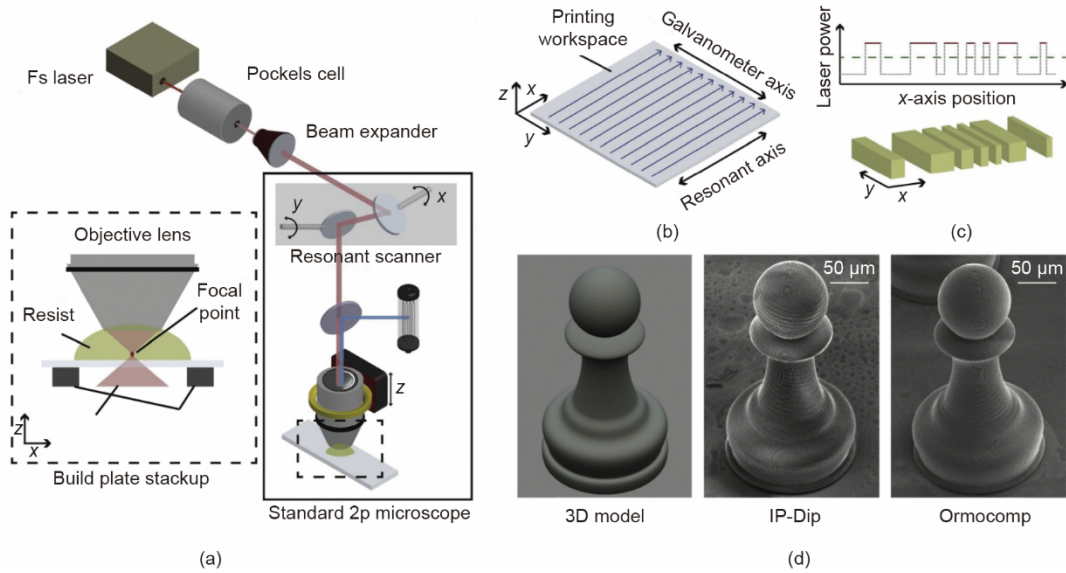


图7. 基于共振镜的MPL技术。(a) 光路示意图; (b) 光栅扫描的路径; (c) 在扫描过程中根据聚合阈值调制激光功率; (d) 在不同光刻胶中打印的国际象棋棋子的SEM图像[即IP-Dip (Nanoscribe, Germany); Ormocomp (Microresist Technology, Germany)]。经许可转载自文献[100]。

(3) 转镜扫描: 不同于振镜的往复运动, 基于多边形转镜的扫描仪可以通过恒定的速度在单个方向上旋转形成扫描, 该原理如图8所示。由于该过程中没有直接涉及动态运动, 因此扫描频率可以达到 30 kHz。2022年, Wang等[101]利用高速转镜、SLM、多通道声光调制器(AOMC)搭建了一套高速并行MPL系统。其中高速转镜

可以实现单点  $7.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的激光直写速度, SLM和AOMC结合可以实现多点分光并且每个焦点可以独立控制开关, 最终实现高达  $46 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的多光点并行MPL系统。然而, 受限于AOMC的开关频率, 该技术在扫描方向的分辨率低于特征尺寸 (150 nm), 无法超过衍射极限。同时, 由于制造缺陷, 转镜的刻面角度存在  $25 \sim 150 \mu\text{rad}$  的误差,

这在扫描过程中会导致金字塔误差，从而引起扫描线偏移，降低加工分辨率。

(4) 声光扫描：综合现有的MPL技术，投影式加工具有出色的加工效率，但加工精度相对较低。光栅式扫描加工技术有着纳米级的加工精度，但加工速率较慢，难以应用于实际生产；即便通过提高扫描器件的扫描频率提升了加工效率，但随着频率增加，机械扫描器件的惯性、物理形变等因素会限制加工的效率 and 精度。2023年，Jiao等[102]提出采用声光偏转器（AOD）替代机械扫描器件进行无惯量光栅扫描，并搭建了一套基于无惯量声光扫描与空间光开关的MPL系统，如图9所示。无惯量AOD技术利用晶体的声光效应调制激光衍射波前，从而实现光束偏转，其原理如图9（b）所示。因此，AOD没有传统机械扫描器件的惯量局限，能实现更高的扫描频率，并且实现了 $3.57 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度。同时，如图9（a）所示，结合DOE实现8焦点并行加工，进一步提升加工速率。此外，结合投影式加工的优势，采用DMD作为空间光开关，多个焦点由空间光开关的不同区域实现独立开关控制，如图9（c）所示。加工速度进一步提升的同时，可以打印非周期性结构。该方法结合扫描式和投影式加工，实现了 $212 \text{ nm}$ 的点扫描技术加工精度的同时，其体素产率达到了 $7.6 \times 10^7$  体素 $\cdot \text{s}^{-1}$ ，是过去报道的最快的机械式扫描方法的近8.4倍[42]，几乎媲美投影式技术的加工效率。此外，该加工技术的扫描角速度 $\omega$ 与AOD的带宽 $\Delta f$ 相关，

即 $\omega = \frac{\Delta f \lambda}{8 \text{NNA}}$ ，其中 $\lambda$ 为激光波长。因此，可以通过提高

AOD带宽来进一步提升该加工技术的加工效率，从而为大规模MPL 3D打印方法的实现提供了可行的技术路线。

最后，本文根据其加工方式、分辨率和加工效率对现有高效率MPL打印系统进行了梳理，如表1所示[6,42,77–78,94,97,100,102–103]。

### 3. 材料体系

扩大光敏材料的范围能够极大地拓宽多光子3D纳米打印的应用领域，材料的成型性和功能性是决定其在制造中实际应用的关键因素。在MPL中使用的许多树脂材料（如广泛使用的有机聚合物系统）源自传统的紫外线光刻或立体光刻。尽管金属及其化合物、陶瓷、玻璃和复合材料等功能材料现在可以通过MPL进行加工，但在其成型性和性能方面仍存在挑战。此外，这些材料的加工策略——特别是后处理策略——对于提高其成型性和性能至关重要。因此，探索新的形成机制并开发加工策略以增强材料的性能和成型性是推进多光子3D纳米打印的研究重点。

#### 3.1. 有机聚合物材料

有机聚合物材料具有成本低的优点，可以从经典紫外线光刻或立体光刻中使用的材料体系开发出来。常见的光聚合机制包括自由基聚合和阳离子聚合。在自由基光聚合

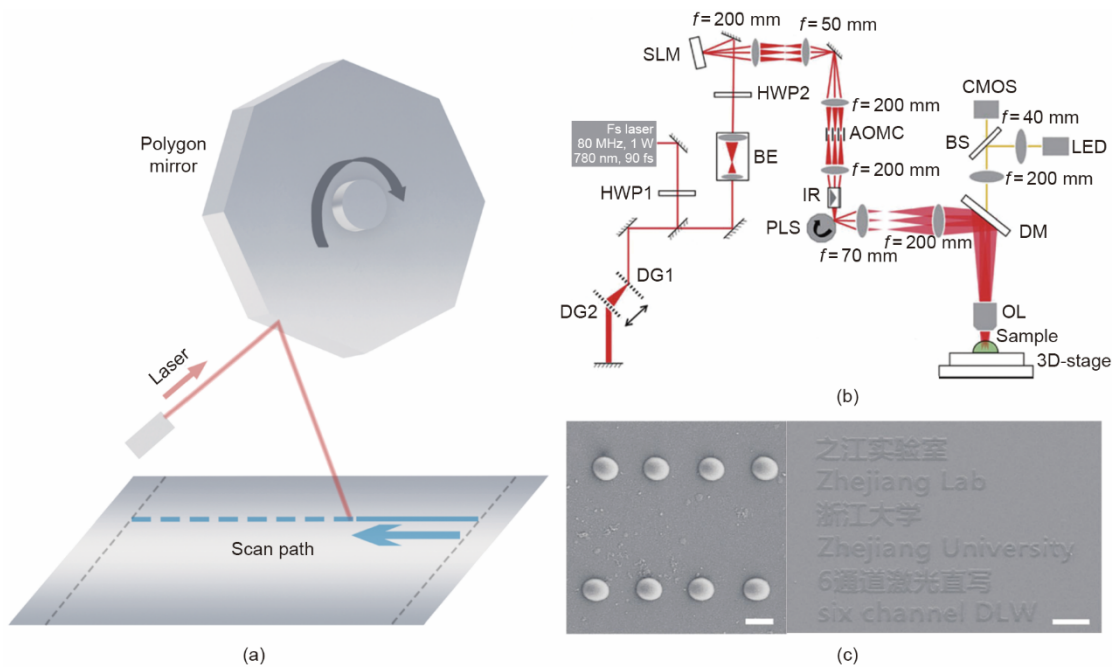


图8. 基于高速转镜的MPL技术。(a) 转镜扫描原理示意图。(b) 基于高速转镜扫描的光路示意图。HWP：半波片；DG：衍射光栅；BE：光束扩束器；AOMC：多通道声光调制器；IR：图像旋转器；PLS：转镜；DM：二向色镜；OL：物镜；BS：分光镜；CMOS：半导体相机； $f$ ：焦距。(c) 不同结构的SEM图像。经许可转载自文献[101]。

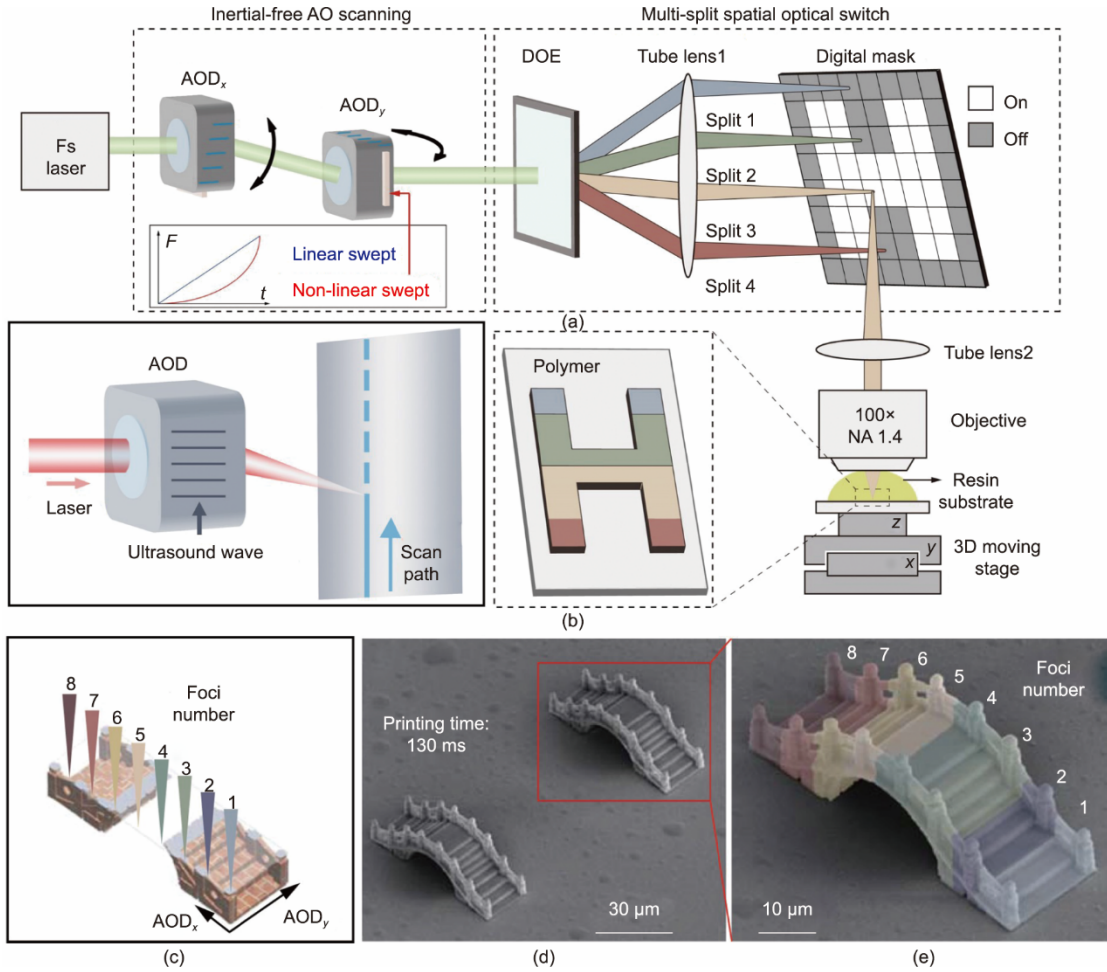


图9. 基于无惯量声光扫描的MPL技术。(a) MPL系统的光路示意图, 包括无惯量声光扫描模块和空间光开关模块。 $F$ : 声波频率。(b) 声光扫描原理示意图。(c) 八焦点打印石桥的过程示意图。(d) 打印桥梁的SEM图像。(e) (d)图中SEM图像的彩色加工区域, 不同颜色代表8个焦点的独立扫描区域。经许可转载自文献[102]。

表1 现有高效率MPL打印技术的汇总对比

Method	Technique	Scanning speed ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Resolution (lateral/axial) (nm)	Throughput (voxels $\cdot \text{s}^{-1}$ )	Volumetric yield ( $\text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )
Projection-based processing	Projection MPL based on spatial and temporal focusing [6]	—	151/1000~4000	$2.22 \times 10^6$	~8
	Projection nanolithography technology based on DMD [78]	—	32/—	$\sim 1 \times 10^6$	—
	SLM-based $x$ - $z$ projection MPL [77]	—	1000/~1000	$\sim 3 \times 10^3$	$3.2 \times 10^{-3}$
Random-access scanning processing	DMD-based random-access scanning MPL [94]	—	90/141	$2 \times 10^6$	~0.5
Raster scanning processing	Galvanoscanner-based MPL [103]	10	400/1000	$2.5 \times 10^3$	$1.44 \times 10^{-3}$
	SLM-based multi-foci scanning MPL [97]	$4 \times 2.5$ or $16 \times 1$	100/100	$5 \times 10^4$	$2.88 \times 10^{-4}$
	Resonant-scanning MPL [100]	3000	1900/450	$1.22 \times 10^6$	2~3
	DOE-based multi-foci scanning MPL [42]	$9 \times 400$	400/1000	$9 \times 10^6$	1~2
	AOSS MPL [102]	$8 \times 1900$	212/261	$7.6 \times 10^7$	5.6

中, 光引发剂处于激发态时, 通过均裂产生自由基作为活性物质, 单体主要是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。在阳离子

光聚合中, 使用重氮盐、鎘盐、碘鎘盐、铈盐或吡喃鎘盐生成带电物质, 从而引发特定单体的聚合, 这些单体通常

来自环氧树脂家族[104]。有机聚合物在可见光和近红外波长下基本上是透明的。尽管存在收缩等潜在问题，但这些材料具有良好的机械、光学和生物性能，已被广泛应用于微流体、微光子学、生物医学应用、微机电系统(MEMS)和微机器人等各个领域。

研究人员已采用其他策略来解决收缩等问题。例如，在后处理过程中采用热烘烤和紫外线照射来提高交联度，并使用超临界干燥来降低液体表面张力。

### 3.1.1. 丙烯酸酯

有机高分子是最早并且最广泛应用于MPL加工的材料体系。第一批应用于MPL加工的材料是丙烯酸酯[105]。丙烯酸酯类材料性能稳定，被广泛用来作为探究微环境与生物相互作用的基底。例如，Pennacchio等[106]使用TPP技术直写了用于细胞支架的3D笼状结构，Otuka等[107]用TPP技术制备了微结构阵列，用来培养负责合成细菌纤维素的微生物(*Komagataeibacter xylinus* bacteria)，实现了天然环境的模拟。但由于丙烯酸酯类材料的功能较为单一，所以此类材料设计加工的3D形状往往需要通过其他方式修饰结构表面实现特定功能应用。例如，Berwind等[108]使用六甲基二硅氧烷(HMDSO)的等离子体聚合来覆盖由丙烯酸光聚合物制成的基底，从而产生了从略微亲水性到超疏水性的湿润状态。此外，研究人员经常在丙烯酸打印结构的表面涂覆金属涂层，以实现磁性并增强生物相容性。这种方法在微型和纳米机器人领域有着广泛的应用[76,109–111]。

### 3.1.2. 环氧树脂

另一类大量应用于MPL加工的商用光刻胶是SU-8(Kayaku Advanced Materials, Inc., USA) [112–113]，它基于环氧基团，可通过阳离子聚合实现固化。SU-8具有8个环氧基团，其用于加工的旋涂厚度范围从1  $\mu\text{m}$  以下到300  $\mu\text{m}$  以上，可用于加工高深宽比的结构。不同于大多数的MPL加工材料，SU-8的加工需要旋涂、前烘等步骤。激光的照射产生六氟锑酸，使树脂单体活化。后烘之后环氧基团开始交联，因此具有更高的机械强度[114]。同时这种材料还有着良好的热稳定性[115]及较高的折射率(1.57) [116]，因此在各种微纳功能器件中被广泛使用。Williams等[117]开发了一种熔融回流工艺在光纤端面代替旋涂工艺，如图10(a)所示，实现了SU-8的平凸透镜、柱面透镜、复合透镜系统和手性光子晶体结构等光学器件的打印。Li等[111]使用SU-8制造了微型“火箭”机器人，如图10(b)所示。基于TPP技术加工机器人的3D

结构，再在其表面溅射一层金的金属膜层，利用808 nm的红外激光刺激产生热泳运动。

### 3.1.3. 水凝胶及蛋白材料

水凝胶及蛋白材料以其柔性、刺激响应性、生物亲和性等特点迅速成为新一大类的MPL材料。自然界中存在大量的天然蛋白材料水凝胶，而对天然材料进行修饰可以得到适用于TPP加工的机械性能更好的水凝胶材料，如牛血清白蛋白(BSA) [118–119]、纤维蛋白[120]、明胶[121–122]、壳聚糖[123]，聚多巴胺[124]等。这类材料保持了生物降解性能，增强了机械性能，同时可以进行表面修饰以增强亲和性，相较于天然材料更适合生物学中的细胞支架等组织培养的应用。另一类人工合成的水凝胶材料[如湿度响应的聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)、温度响应的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)等]以其刺激响应性能近年来得到大量关注。通过预编程激光直写参数(速度、功率等) [74–75]或不对称超材料晶胞结构[125]设计来调控局域材料机械性能，进而实现结构预定义的变形，如图10(c)和(d)所示。不过，目前的智能微机械完全由聚合物组成，限制了其功能。MPL技术虽然具有多材料制造的能力，但仍然需要复杂后处理步骤才能实现。材料的交联密度和强度对于结构形成至关重要。在形成过程中强度不足会导致结构坍塌或在发展过程中失去完整性，因此往往需要增加激光功率或增大结构尺寸来进行补偿，而这反过来又会降低加工分辨率。许多水凝胶缺乏高强度，可能会妨碍其实现更精细加工的能力。随着异质集成能力的增强，有望制造出更多实用的智能微机器。

## 3.2. 无机化合物材料

无机化合物材料表现出与有机材料不同的光学、电学、机械和热特性，在微纳制造领域不可或缺。大多数无机材料(包括金属、金属化合物、陶瓷和玻璃)经常采用有机材料的结构作为框架。此外，后处理过程中通常采用退火工艺，这可能会影响加工材料的纯度、导电性和成型性。退火后，随着有机成分的去除，结构可能收缩或特征尺寸减小。研究人员已经根据不同的材料类型和需求开发了各种方法来提高成型性和功能。

### 3.2.1. 金属和金属化合物材料

随着MPL加工技术的不断进步，金属及金属化合物作为一类重要的材料，已通过多种方法实现了飞秒激光直接写入，主要分为四种途径：金属离子的直接还原[126–128]、金属纳米颗粒(NP)的掺杂[4,129]、模板吸附[130–133]

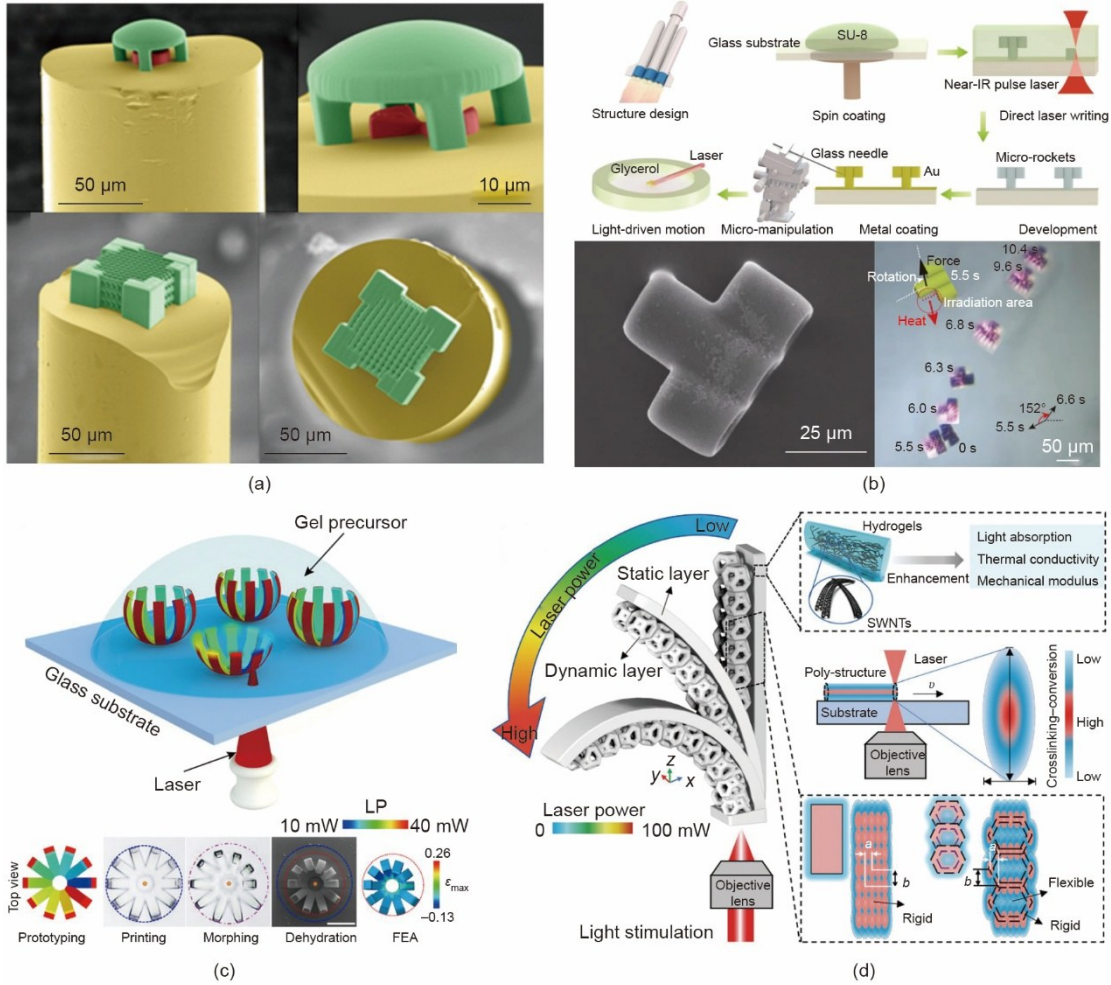


图 10. 有机聚合物材料。(a) 通过熔融回流工艺实现了 SU-8 复合透镜系统、木堆型光子晶体结构以及其他光学器件的制造。经许可转载自文献[117]。(b) 通过 SU-8 加工制造的微型“火箭”机器人。经许可转载自文献[111]。(c) 使用预先设定的激光写入参数在结构中实现的预定变形。LP: 激光功率; FEA: 有限元分析。经许可转载自文献[75]。(d) 通过非对称微尺度机械超材料单元细胞实现的结构中的预定变形。SWNT: 单壁碳纳米管。经许可转载自文献[125]。图中所有缩写的具体定义可在引用的文献中找到。

以及金属离子树脂[134–136]，如图 11 所示。金属离子的直接还原是指对金属离子溶液进行激光照射，通过吸收多个光子能量使金属离子发生还原反应。这种方法已被用于制备金[128]、铂[126]和钯[126]的图案化微纳结构，如图 11 (a) 所示。例如，Long 等[137]和 Xu 等[138]利用这种方法实现了边缘不饱和 MoS<sub>2</sub> 的快速原位合成和图案化，以制备高灵敏度气体传感器。尽管这种方法是一步完成且金属纯度高，但难以 3D 成型，且难以扩展到金属活性更强的元素。金属纳米材料的掺杂涉及通过多光子吸收定向组装金属纳米线。这种方法被用于制造银[129]和氧化锌[4]的 3D 微纳结构，如图 11 (b) 所示。然而，金属及其化合物的掺杂会导致光散射和微爆炸，从而导致分辨率和加工质量差。模板吸附法利用树脂通过 MPL 制造聚合物模板，将其浸入金属离子溶液中进行吸附，然后通过退火去除有机模板[131–133]。Saccone 等[133]使用数字光处理实现了模板吸附法，如图 11 (c) 所示，随后将其应用于

MPL [139]。这种方法适用于制造各种金属元素，但由于金属元素含量低，退火后会严重收缩，难以实现异质集成。金属离子树脂法涉及将金属盐溶液溶解于聚合物树脂中，进行直接书写和退火处理。例如，Vyatskikh 等[134,136]以及 Liu 等[62]利用丙烯酸与醇盐之间的交换反应来加工镍、钛和氧化锌的 3D 微纳结构，如图 11 (d) 所示。这些方法各有优缺点，但总体上扩大了 MPL 加工的材料范围。然而，金属材料的加工通常需要更高的激光功率。因此，在高效 MPL 中功率不足的问题可能会变得很严重。

### 3.2.2. 玻璃和陶瓷材料

玻璃和陶瓷材料是现代工程应用中的关键材料，因为它们具有出色的光学透明度以及出色的热、化学和机械韧性。对于玻璃材料而言，传统的制造方法通常依赖于载有颗粒的黏合剂和烧结方法。高温烧结是去除黏合剂并将二

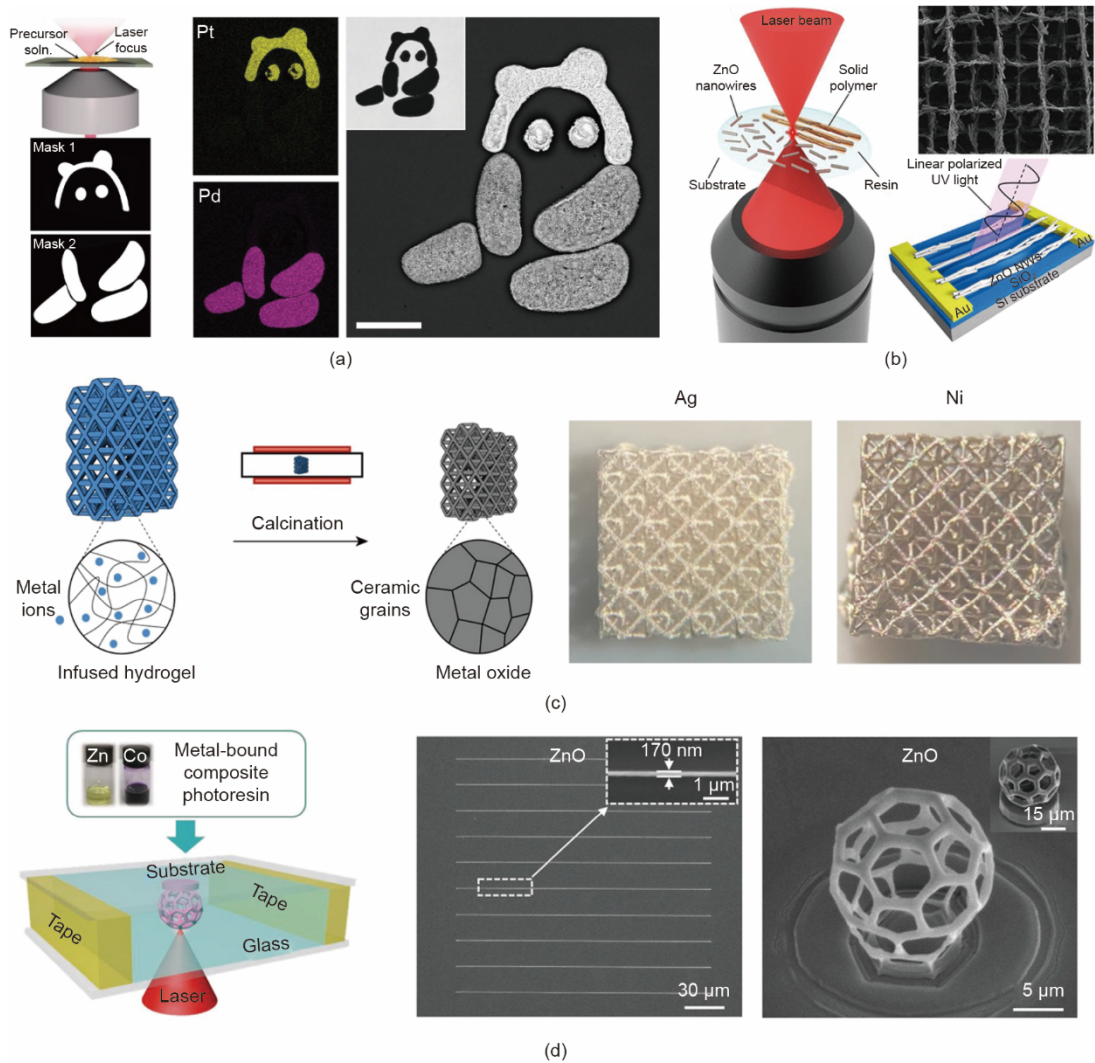


图 11. (a) 采用金属离子直接还原技术制备的金属微纳结构的 SEM 图像 (soln: 溶液)。经许可转载自文献[126]。(b) 氧化锌纳米线的定向组装。NW: 纳米线。经许可转载自文献[4]。(c) 模板吸附法。经许可转载自文献[133]。(d) 金属离子树脂法的原理及结果。经许可转载自文献[62]。

氧化硅颗粒熔合成固体结构所必需的步骤，但这并不适用于制备低熔点材料。此外，颗粒的装载会影响直接写入过程；过多的颗粒可能会导致激光散射和微爆炸，而装载不足则可能导致显著的退火收缩，从而限制了它们在微系统技术中的应用[140–143]。Bauer 等[140]介绍了一种使用混合有机-无机聚合物树脂作为原材料的低温 3D 打印方法，用于制造不含黏合剂的结构，如图 12 (a) 所示。这种方法能够加工出数百微米范围内的复杂二氧化硅纳米光子器件，为直接书写玻璃材料提供了一种新颖的方法。对于陶瓷材料，散射和退火收缩对直接书写构成了重大挑战。为了解决这些问题，德国弗劳恩霍夫硅酸盐研究所引入了一类有机改性陶瓷 (ORMOCER) [144]。这种材料在陶瓷和聚合物成分之间具有强共价键，能够防止分离成不同的相，从而提供了出色的化学和热稳定性。因此，能够制造出具有增强机械性能和可调光学特性且适用于光子

应用的高分辨率 3D 结构。SZ2080™ (IESL-FORTH, Greece) 是一种通过溶胶-凝胶和有机-无机杂化技术制备而成的常见材料，其收缩率低，与煅烧技术兼容，其折射率可通过改变溶胶-凝胶中的无机成分来调整[145–149]。此外，Desponds 等[150]提出了一种基于将超小 (5 nm) 氧化锆稳定 NP 与锆丙烯酸酯前体相结合的复合树脂的方法，如图 12 (b) 所示。这种方法利用 NP 作为晶体种子和结构稳定剂，在加工过程中显著减少了光散射和结构收缩。

### 3.3. 复合材料

通常情况下，单一的适用于 TPP 加工的有机高分子材料体系所制备的微纳结构往往只具有形状而不具备功能性。将有机/无机纳米材料均匀分散到可光固化的有机基质中，并合理地选择 NP 分散的方法，可以增强复合材料的某些性能或赋予其新的特性。值得注意的是，复合材料

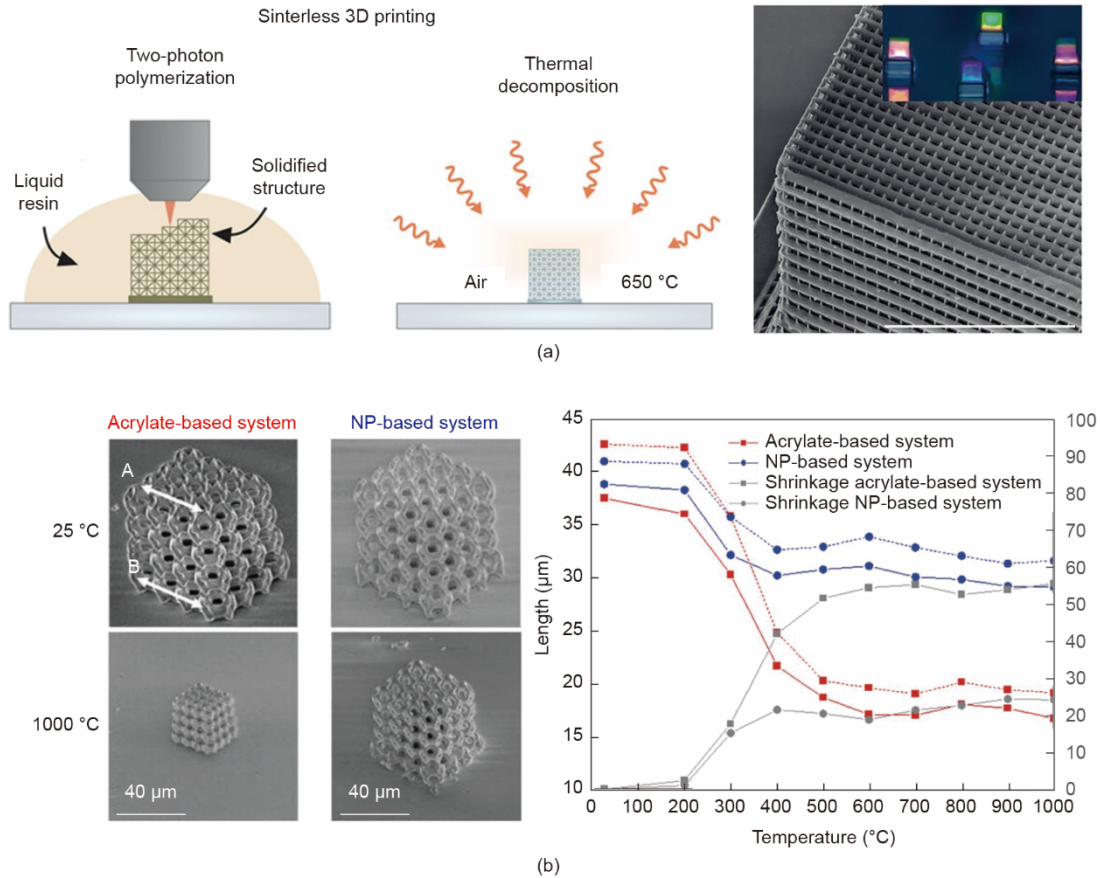


图 12. (a) 无黏剂结构的低温 3D 打印工艺路线及所得到的二氧化硅纳米光子器件。经许可转载自文献[140]。(b) 涉及超小 (5 nm) 铅氧化物稳定 NP 与铅丙烯酸酯前体相结合用于复合树脂的方法, 以及与不含 NP 的参考树脂相比的晶格结构和系统收缩情况的对比。经许可转载自文献[150]。图中所有缩写词的定义可在引用的文献中找到。

中的 NP 可能会导致激光散射。再加上颗粒本身的尺寸, 可能会导致加工分辨率的降低。在本节中, 我们回顾了用于 MPL 的复合材料方面的进展, 重点关注功能器件方面, 涉及机械、导电、光学和磁驱动特性。我们介绍了将 NP 均匀分散到有机基底中的方法, 并增强了材料的功能性。

### 3.3.1. 机械增强复合材料

多光子 3D 纳米打印通常会使用柔软的有机材料。通过引入纳米复合材料, 可以改善这些结构的机械性能, 有利于提高打印结构的复杂性和稳定性, 并减轻在显影和干燥过程中由于毛细作用和环境干扰所引起的结构变形 [151]。这种方法也提高了打印结构的复杂性和稳定性。一些研究团队已经证明, 将纳米纤维材料加入聚合物基质中会显著提高所制备物体的机械性能 [152–154]。例如, Xiong 等 [154] 利用硫醇修饰的酸纯化多壁碳纳米管 (MWNT) 制备了 MWNT-硫醇-丙烯酸酯 (MTA) 复合树脂, 并使用 MPL 技术进行打印。这种方法显著提高了聚合物结构的机械性能, 而且随着 MWNT 浓度的增加, 结构的体积收缩逐渐减小。

### 3.3.2. 导电增强复合材料

基于 MPL 的微纳 3D 功能器件的构建需要具有兼容性且性能优良的导电复合材料。引入有机/无机导电纳米填料能够赋予绝缘型光刻树脂导电性。表 2 [129,154–160] 列出了关于 MPL 导电复合材料的代表性研究文献 [129,154–160]。通常, 纳米填料的浓度必须达到一定的渗流阈值才能显著提高聚合物基体的导电性 [161]。碳纳米管、金属纳米线和长链导电聚合物等材料在较低的分散浓度下能够显著提高导电性。Staudinge 等 [156] 在一名为 Femtobond 4B 的商业光刻树脂 (Laser nanoFab, Germany) 中, 使用 0.05 wt% 的单壁碳纳米管 (SWNT) 实现了约  $9.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  的导电性。但通过超声分散难以在高浓度下均匀分散碳纳米管 (CNT), 从而导致结构变形和导电性降低 [156]。Xiong 等 [154] 采用硫醇改性技术, 成功实现了 MWNT 高达 0.2 wt% 的均匀且稳定的分散, 使用 MPL 进行了 3D 微纳结构的加工, 如图 13 (a) ~ (f) 所示。其最佳导电性达到了  $46.8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由于在光聚合过程中直接激光写入所诱导的 MWNT 的定向排列, 平行扫描模式下的导电性比垂直扫描模式高出三个数量级。由于内在导电聚合物

(ICP) 材料在近红外范围内的有效分散和强吸收方面存在挑战, 因此将其直接分散到聚丙烯酸酯材料中对于 MPL 来说具有挑战性。为了克服这一问题, Dadras-Toussi 等[157]通过与二甲基亚砜 (DMSO) 的相互作用, 成功地将聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS) 材料分散到丙烯酸酯体系中, 实现了高达  $2.7 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  的高导电性, 如图 13 (g) ~ (m) 所示。

### 3.4. 光学复合材料

打印具有高折射率、可定制化的 3D 微纳结构在光子学领域具有丰富的应用。然而, 有机聚合物材料的折射率要超过 1.7 是非常困难的, 这严重限制了其在光子学中的应用范围[162]。通过适当地引入纳米复合材料, 有可能在保持产品高透明度的同时提高折射率[163–164], 从而扩大其应用范围。此外, 复合材料的引入还可以赋予

表 2 导电复合材料汇总

Author and source	Dispersed material	Dispersion method	Conductivity ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )	3D forming ability
Staudinger et al. [156]	SWNTs	Ultrasonic dispersion	9.1	Medium
Xiong et al. [154]	MWNTs	Thiol-modification and ultrasonic dispersion	46.8	High
Liu et al. [129]	Silver nanowires (Ag NWs)	Thiol-modification and ultrasonic dispersion	92.9	High
Kurselis et al. [158]	3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT)	<i>In-situ</i> oxidative polymerization	4	Medium
Dadras-Toussi et al. [157]	PEDOT: PSS	DMSO assisted dispersion	$2.7 \times 10^4$	High
Shukla et al. [159]	$\text{HAuCl}_4$	Direct disperse and stir	$2.5 \times 10^4$	Low
Nakamura et al. [160]	$\text{HAuCl}_4$	Direct disperse and stir	$1.72 \times 10^4$	Low
Blasco et al. [155]	$\text{HAuCl}_4$	Direct disperse and stir	$2.2 \times 10^6$	Low

PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PSS: poly(styrenesulfonate).

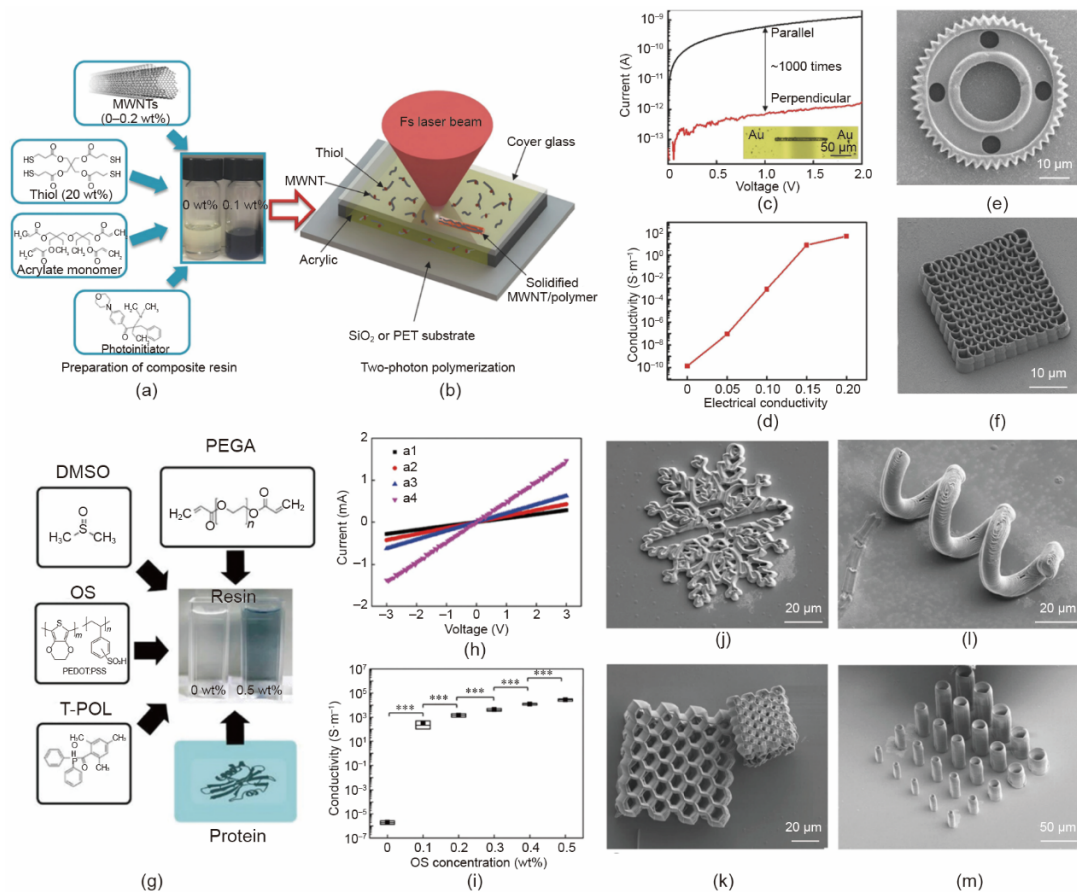


图 13. 导电复合材料。(a) ~ (f) 通过 TPP 进行 3D 微型制造的基于 MWNT-硫醇-丙烯酸酯复合树脂的导电微结构。(a) 制备 MWNT-硫醇-丙烯酸酯复合树脂的实验流程。(b) 通过 TPP 制造的实验装置。(c) 金电极之间的两个对应的电流-电压曲线。图中插图显示了金桥的光学显微图像。(d) 关于 MWNT 浓度的 MTA 复合材料的电导率。(e)、(f) 各种功能微纳结构的 SEM 图像。经许可转载自文献[154]。(g) ~ (m) 通过 TPP 以 PEDOT:PSS 复合树脂为基础进行 3D 微型制造的导电微结构。(g) OS 复合树脂的组成部分。OS: 有机半导体; T-POL: 光引发剂 3-(三甲氧基硅基)丙基甲基丙烯酸酯; PEGA: 光聚合物聚乙二醇二丙烯酸酯。(h) 使用 OS 复合树脂制备的微结构的导电性与其他导电纳米材料及后处理方法的比较。(i) 树脂中 OS 浓度与电导率的关系。(j) ~ (m) 各种微结构的 SEM 图像。经许可转载自文献[157]。图中所有缩写的定义均可在所引用的文献中找到。

MPL样品一定的荧光能力。Sun等[165–166]使用甲基丙烯酸镉作为CdS的前驱体，通过控制交联密度实现了原位合成CdS NP的尺寸控制。这种方法产生了不同颜色的荧光效果，如图14(a)和(b)所示。Peng等[167]将三种不同的量子点掺入五乙基三丙烯酸酯(PETA)树脂中，以实现红、绿和蓝光诱导的发光，如图14(c)~(e)所示。

### 3.5. 磁性复合材料

磁力驱动能够在除少数铁磁性材料外的大多数环境中对材料进行非接触控制，其在MEMS、微型机器人等领域具有广泛的应用潜力。通过将磁性NP分散到光刻胶体系中，构建出与TPP兼容的有机-无机复合光敏树脂，利用TPP技术可制备出磁驱动的3D微纳结构。Xia等[130]、Wang等[168]以及Tian等[169]将表面改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP分散到丙烯酸酯光刻胶中，实现了远程可控微弹簧和微涡轮结构的MPL制造，如图14(f)和(g)所示。Ceylan等[122]将氧化铁NP分散到甲基丙烯酰化明胶(GelMA)中，利用MPL技术制造出可生物降解的微型机器人。通过结构

设计和旋转磁场的利用，实现了微型机器人的高效运动。这些微型机器人在基质金属蛋白酶2(MMP2)存在时能够膨胀并生物降解，降解后不会留下有毒残留物。

在复合材料中，有机成分有助于控制材料体系的结构、机械性能和孔隙率。无机成分赋予材料热稳定性和机械稳定性，并改变杂化材料的折射率。尽管在力学、导电性、光学和磁致动方面，关于MPL兼容复合材料的研究已取得显著进展，但在实现高浓度、均匀分散的掺杂材料的同时避免MPL加工过程中出现光散射和结构变形等问题方面仍存在挑战。

### 3.6. 多材料集成

上述用于多光子3D纳米打印的材料为有机聚合物赋予了更强的功能性。然而，实际工艺往往需要具有复杂和多功能性的材料，因为单一材料无法满足所有这些要求。使用多种材料体系可以在3D微纳结构上集成更多的功能性[38,170]。例如，Hippler等[171]利用三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯(TPETA)——一种疏蛋白质的光刻

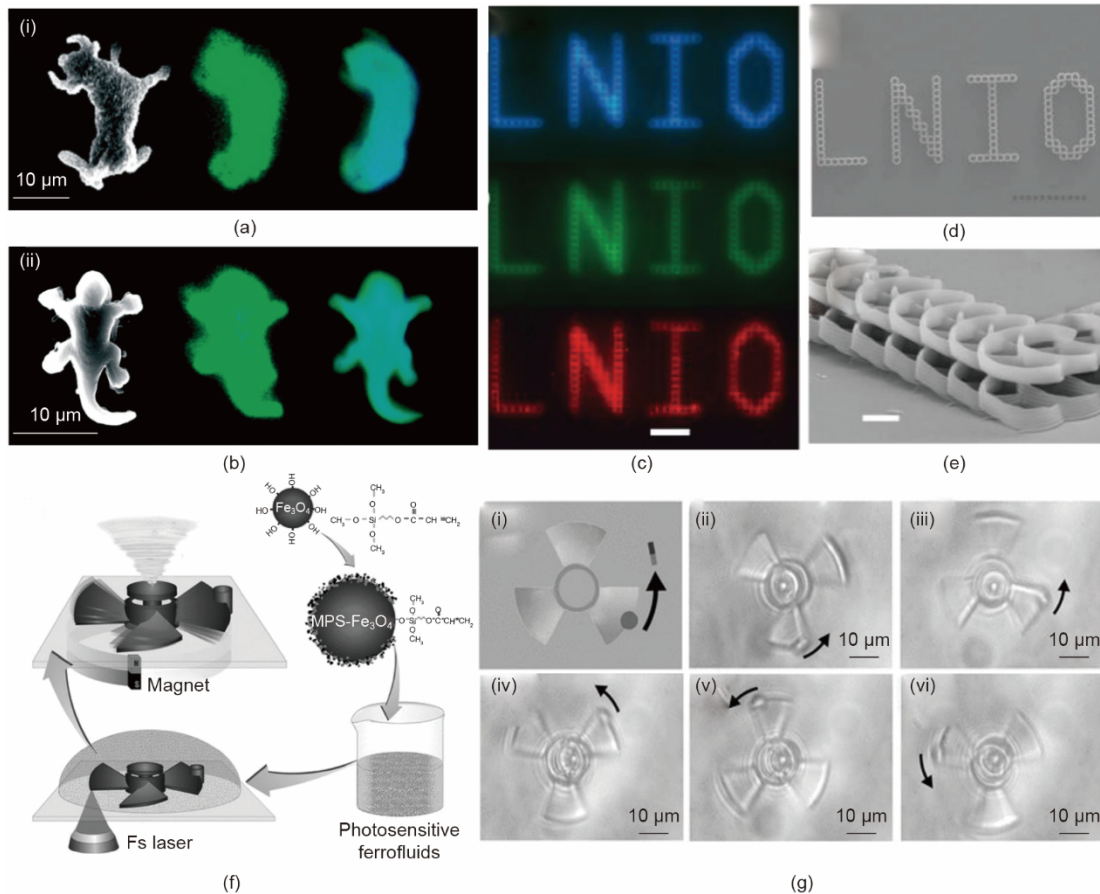


图14. 光学和磁性复合材料。(a)、(b)不同交联度的复合材料制备的3D微牛(a)和3D微蠕虫(b)的SEM(左)和荧光显微镜图像:低交联度树脂(中)和高交联度树脂(右)。经许可转载自文献[165]。(c)含量子点的3D微结构的光致发光图像,分别在460 nm、510 nm和620 nm处发光。(d)、(e)相应微结构的俯视图和侧视图SEM图像。经许可转载自文献[167]。(f)磁性复合材料和远程控制微纳机器的实验流程。MPS:3-(三氧甲基)丙基甲基丙烯酸酯。(g)~(i)旋转模型的俯视图。(g-ii)~(g-vi)微涡轮在一个旋转周期内的光学显微镜图像。经许可转载自文献[130]。

胶——作为主体-客体水凝胶的壁。他们在壁的顶部掺入另一种光刻胶PETA，以形成蛋白质黏附臂，从而构建了一个复合细胞支架，如图15(a)所示。研究人员将1-十一烷基羧酸(1-AdCA)分子引入水中以扩展主体-客体水凝胶，推动壁并拉伸细胞，以研究细胞对机械刺激的反应。Ma等[172]使用SU-8作为刚性骨架和BSA作为柔性肌肉开发了蜘蛛状微型机器人。蜘蛛腿的弯曲和伸展通过改变水溶液的pH值来控制。通过将具有不同特性的材料组合在一起，他们制造出了一个具有响应刺激功能的微型夹具，能够捕获、控制、运输和释放微小物体，如图15(b)所示。Zeng等[69]开发了第一种液晶弹性体作为微型/纳米级行走器的肌肉，展示了行走和旋转等各种动作。他们使用了光响应的液晶材料和商业光聚合物IP-Dip(Nanoscribe, Germany)，为使用液晶弹性体制制造微纳机器人铺平了道路，如图15(c)所示。

目前，对于多肽链MPL异质集成，通常采用顺序打印的方法。例如，Klein等[173]打印了一个由PEGDA和

PETA组成的结构，然后将一种生物相容性的光刻胶Ormocomp(Micro Resist Technology, Germany)通过滴注的方式施加到先前打印的支架上，以形成一个次级结构。

然而，这种打印方法需要极高的定位精度，并且在处理多种材料时操作起来十分烦琐。为了解决这些问题，Mayer等[174]采用了微流控通道技术，如图15(d)所示。在使用一种光刻胶进行打印后，将显影液用氮气注入，并进行原位显影，然后注入另一种荧光光刻胶。由此，能够使用五种不同的材料进行打印，而无需重复定位。然而，这种方法在频繁切换不同黏性光刻胶时会增加设备设置的复杂性。

#### 4. 挑战与展望

多光子3D纳米打印技术通常在加工精度和打印效率之间存在相互制约的关系。图16[6,42,79,94-99,102,175-176]展示了近年来不同多光子3D纳米打印方法在精度和生产

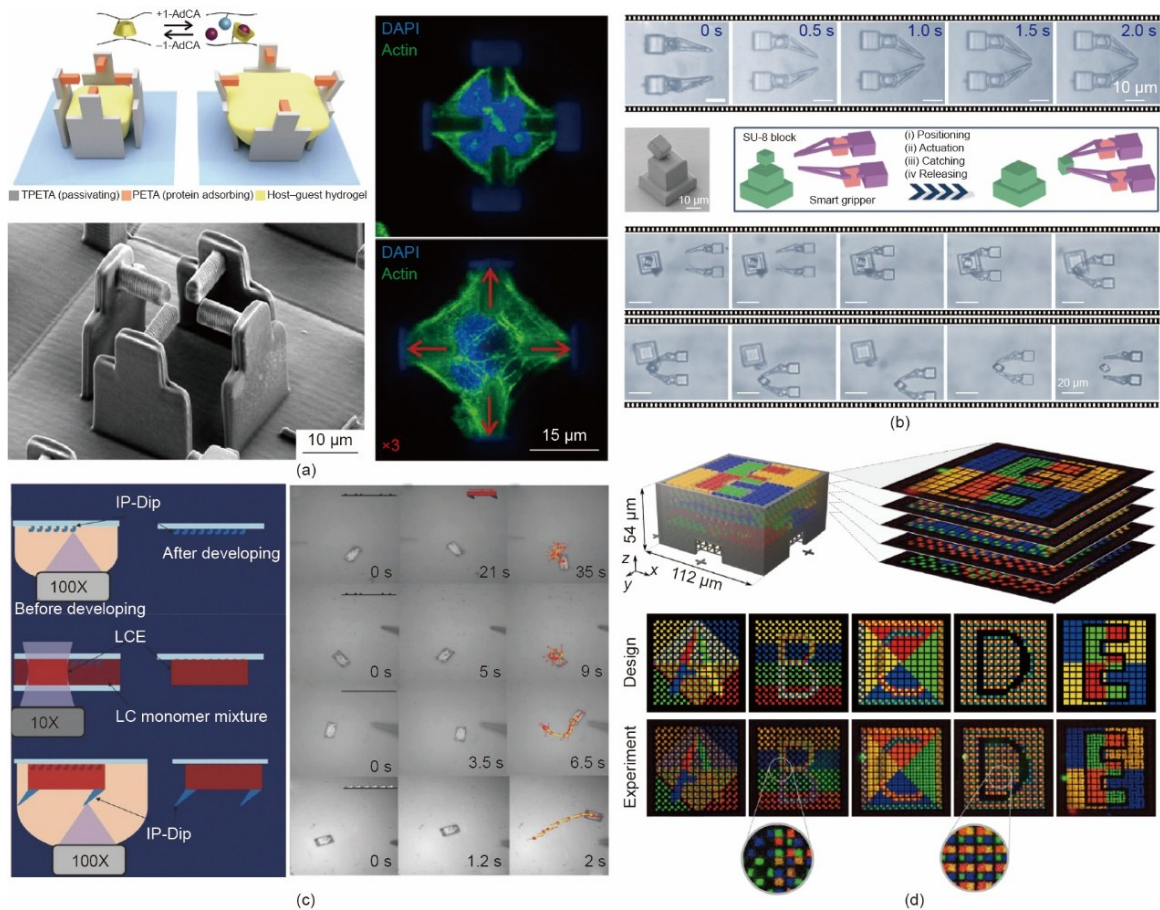


图15. 异质集成与微纳器件。(a) 复合细胞支架的示意图以及不对称细胞拉伸的荧光图像。DAPI: 4',6-二脒基-2-苯基吡啶。经许可转载自文献[171]。(b) 利用SU-8和BSA构建微型机器人夹持器并移动物体。经许可转载自文献[172]。(c) 使用液晶弹性体和商业胶水制造的微型驱动器展示了在各个方向上的旋转和移动。LCE: 液晶弹性体; LC: 液晶。经许可转载自文献[69]。(d) 微流控的示意图以及经过处理的3D荧光防伪标记。经许可转载自文献[174]。图中所有缩写的具体定义可在引用的文献中找到。

效率方面的性能发展情况[42]。每种多光子3D纳米打印方法都有其自身的优点和局限性，选用哪种打印方法取决于用户对打印效率、分辨率、表面平滑度、可重复性、打印经济性等的一系列要求[177]。然而，回顾自1997年多光子纳米打印技术发明以来的演变历程，大多数商业可用的加工设备都面向实验室研究，而用于大规模工业生产的设备的可用性仍然相对有限。目前，显著的应用主要集中在微纳模板的生产等领域。基于文献综述和分析，我们大致将这些情况归因于以下因素。

#### 4.1. 生产效率与成本

首先，生产效率是MPL技术想要实现跨尺度工业化生产面临的最大瓶颈[178]。本文以应用需求为导向，讨论未来MPL的生产效率如何能满足大规模微纳制造的需求。例如，在医疗领域，利用TPP打印载药可吸入微胶囊是一个可行且有意义的想法。然而，将5 mg药物装入胶囊大约需要 $10^{12}$ 体素[179]。考虑到目前TPP设备的最高生产效率约为 $10^8$ 体素 $\cdot$ s $^{-1}$ ，该载药胶囊的加工需要几个小时，这使得大规模生产变得不切实际。我们认为，如果生产效率可以提高两个数量级，达到 $10^{10}$ 体素 $\cdot$ s $^{-1}$ ，将适合量产。目前，提高加工速度的主要方法有两种：提高串行速度，如使用具有更高扫描速度的设备；或提高并行效率，如多点加工或模式投影。随着加工效率的不断提高，激光功率成为新的限制因素。在相同的激光功率下，单位体积光刻胶的曝光量随加工速度的增加而减小。当激光功率

没有达到光聚合所需的阈值时，光刻胶可能无法聚合。一般来说，解决这一问题的方法有两种：增加激光功率或降低光刻胶聚合阈值。高功率、高重复率、窄脉冲宽度飞秒激光器的生产具有挑战性，通常需要定制，增加了固定成本，并对光学元件提出了挑战。提高光刻胶的灵敏度也是一种有效的方法，如减少光刻胶中的抑制剂，采用更有效的光引发剂。虽然降低抑制效应可能在一定程度上降低阈值，但这可能导致分辨率降低。相比之下，使用更高效的光引发剂更适合于精细的MPL加工[180–184]。虽然需要对不同的聚合体系进行单独的设计，但这是一种相对有效的方法，有望成为未来大规模生产中解决功率和阈值问题的主流解决方案。

其次，高昂的成本提高了将MPL技术大规模应用于工业生产所需的门槛。在MPL中，非线性吸收以及虚拟中间能级通常需要飞秒和高功率激光才能达到光聚合的阈值，这会导致硬件成本高昂。此外，目前的加工速率无法满足大规模直写的需求。加工大规模样本通常需要数小时，这显著增加了时间成本。值得一提的是，两步吸收法[9–10]也有一个与光强度平方成正比的吸收概率，实现了接近MPL的分辨率。与MPL相比，两步吸收中的中间能级是真实能级，因此具有更高的灵敏度，并且不需要飞秒激光，可以显著降低加工成本。另外，使用上转换纳米胶囊的方法进行3D打印所需的功率密度比基于TPP的3D打印所需的功率密度低几个数量级[185]。这些技术有望成

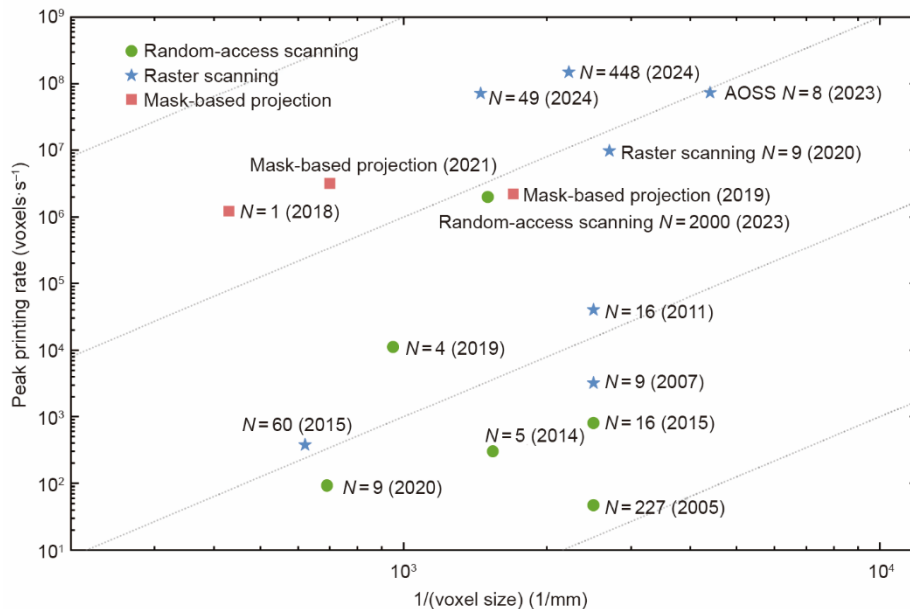


图16. 不同的MPL 3D纳米打印方法（不同符号，见图例）分别与逆体素尺寸和总峰值打印速率相对应。 $N$ 表示焦点的数量。基于掩模的投影用红色方块表示[6,79]，随机访问扫描用绿色圆圈表示[6,94–95,176]，栅格扫描用蓝色星号表示[42,96–102,175]。我们使用不同的方法对MPL技术进行了标注，包括AOSS [102]、基于掩模的投影[6]、随机访问扫描[94]和栅格扫描（基于光栅扫描器的加工[42]）。灰色虚线代表体积产率，其值等于（体素尺寸） $^3 \times$ 生产效率。

为比飞秒激光MPL更具前景的新型微纳3D打印技术。

#### 4.2. 大规模跨尺度加工的优化

跨尺度加工面临复杂的挑战，不仅涉及加工速度方面的限制，还涉及切片、聚焦和拼接等方面的问题。合理的切片和层规划以及扫描路径策略对于在不改变加工体素的情况下最大限度地缩短加工时间并提高加工质量至关重要[186]。例如，在斜率变化的区域中，根据斜率调整切片厚度可以有效减少阶梯效应并防止表面粗糙[187–188]。此外，对于具有球形轮廓的微透镜结构，采用圆形扫描和可变厚度切片方法可以实现高质量且平滑的表面轮廓[189]。在不同区域使用不同大小的体素进行直接写入可以减少打印大块体积时的加工时间[91]。基于可变功率的Nanoscribe灰度光刻技术等能够实现快速且准确的表面图案化。在使用具有较大行程的高精度位移平台来加工大型模型时，拼接区域成为影响加工质量的关键问题。研究人员提出了多种方法来解决这一问题，包括采用线性平台和扫描仪同步以及优化拼接位置和重叠等策略[190–191]。此外，无缝拼接通常需要与自动聚焦技术相结合，以最小化垂直拼接误差[192–193]。此外，MPL加工技术还可以与其他制造技术相结合[194–195]，利用其在精度和速度方面的优势，实现跨尺度的制造和生产。总之，低成本、跨尺度且快速的制造有望成为多光子3D纳米打印未来的主要发展方向。

#### 4.3. 加工材料的限制

由于受到材料加工能力和性能的限制，许多采用MPL制造的设备并未展现出理想性能。起初，用于MPL技术的材料是有机聚合物。尽管随后开发出了多种方法来丰富用于MPL的材料体系，从而能够加工无机和复合材料，但这些材料仍然依赖于有机材料的框架。最终的成型和提纯是通过后续的方法（如掺杂、吸附、转化和热解）来实现的。因此，有机聚合物的物理、化学性质直接影响了使用这种加工方法所制造的微纳设备的性能。

通过直接书写方式制备的有机聚合物通常会面临收缩和变形等挑战，这些问题会影响微纳光学器件等敏感设备的性能。预补偿设计和使用低收缩率材料等方法可能有效，但会增加材料和设备设计的复杂性。此外，这些聚合物有限的折射率和较低的透明度限制了加工光学器件的聚焦性能和可承受的光功率。此外，使用MPL加工的聚合物的机械强度通常较低，限制了其在高强度和复杂运动控制的微机械系统中的应用。尽管可以通过修改官能团和交联结构来调整聚合物的性能，但要实现最理想的性能还需

要进一步研究。值得注意的是，使用金属纳米簇作为光引发剂在显著提高直接书写材料的机械性能方面显示出巨大潜力，为提高其性能提供了一种新颖的方法[196]。此外，某些光刻胶在未使用光引发剂的情况下，也能通过飞秒激光照射实现聚合。这种不含光引发剂的聚合物不会产生变色、吸收或毒性等副作用[197–198]。

将有机聚合物用作金属及其化合物在MPL直写技术中的框架，与弯月面限制电镀等方法相比存在局限性。这种方法涉及对有机材料进行烧结或化学蚀刻，从而导致可写入的金属种类有限、纯度较低、导电性较差、高度比例较低以及存在显著的收缩现象[4,127,129–133,135]。各种金属离子之间的相互干扰使得难以实现不同金属类型的集成结构，限制了微纳电子设备的设计和应用[5,62–64]。在聚合物中增加金属离子含量对于提高最终产品的纯度和电学性能以及解决收缩问题至关重要。然而，目前的方法无法满足微纳电子设备性能的要求。最近的研究探索了新的聚合物化机制。Liu等[199]提出了一种利用光激发诱导化学键合的3D纳米打印半导体量子点的方法。这种替代方法并不依赖于有机物质的聚合过程，能够实现对于任意3D量子点结构的打印分辨率突破衍射极限。在后续的研究中，他们利用通过自身配体结合的胶体纳米晶体，将可打印材料扩展到了超过10种半导体、金属氧化物、金属及其混合物等更多种类[200]。Wang等[201]使用了一种称为阈值跟踪和锁定（TTL）的方法，在受损晶体中诱导原子点缺陷，从而实现了特征尺寸小于5 nm的制造。总之，改进材料体系和提升材料性能能够显著推动多光子3D制造技术在未来工业中应用和发展。

尽管过去二十年来，MPL的研究领域在加工技术和材料方面取得了显著进展，但要克服大规模工业生产中的挑战可能需要重新思考其基本机制。尽管MPL在空间精度方面表现出色，但其对有机聚合物化的依赖带来了诸多限制。因此，找到一种新的增材制造反应原理，使该原理在保持非线性吸收特性的同时，还具备出色的成型和性能能力以及高反应灵敏度，是实现大规模工业生产的有效途径之一。MPL 3D纳米打印的实现有望创造出颠覆性的新结构和功能器件，极大地推动微纳领域的力学、光学、生物学等学科的发展。

### CRedit authorship contribution statement

**Fayu Chen:** Writing-review & editing, Writing-original draft, Visualization, Methodology, Investigation,

Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Shaoxi Shi:** Writing-review & editing, Writing-original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Songyan Xue:** Writing-original draft, Formal analysis, Data curation. **Huace Hu:** Writing-original draft, Formal analysis, Data curation. **Zexu Zhang:** Writing-original draft, Formal analysis, Data curation. **Xuhao Fan:** Writing-original draft, Data curation. **Mingduo Zhang:** Writing-original draft, Investigation. **Xinger Wang:** Writing-original draft, Investigation. **Zhe Zhao:** Investigation. **Hui Gao:** Validation, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization. **Wei Xiong:** Validation, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## 致谢

本研究得到了国家关键研究与发展计划(2021YFF0502700)、国家自然科学基金(52275429、62205117)、光学谷实验室创新项目(OVL2021ZD002)、中国科学技术协会青年精英科学家资助计划(2022QNRC001)、中国科学院西光基金会(xbzb-zdsys-202206)、武汉-曙光知识创新计划以及湖北省自然科学基金(2022CFB792)的支持。

## References

- [1] Tumbleston JR, Shirvanyants D, Ermoshkin N, Januszewicz R, Johnson AR, Kelly D, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science* 2015;347(6228):1349–52.
- [2] Kelly BE, Bhattacharya I, Heidari H, Shusteff M, Spadaccini CM, Taylor HK, et al. Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction. *Science* 2019;363(6431):1075–9.
- [3] Fan X, Deng C, Gao H, Jiao B, Liu Y, Chen F, et al. 3D printing of nanowrinkled architectures via laser direct assembly. *Sci Adv* 2022; 8(32): eabn9942.
- [4] Long J, Xiong W, Wei C, Lu C, Wang R, Deng C, et al. Directional assembly of ZnO nanowires via three-dimensional laser direct writing. *Nano Lett* 2020; 20(7):5159–66.
- [5] Zhang Z, Deng C, Fan X, Li M, Zhang M, Wang X, et al. 3D directional assembly of liquid crystal molecules. *Adv Mater* 2024;36:2401533.
- [6] Saha SK, Wang D, Nguyen VH, Chang Y, Oakdale JS, Chen SC, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing. *Science* 2019;366(6461):105–9.
- [7] Yan D, Zhao S, Zhang Y, Wang H, Zang Z. Highly efficient emission and high-CRI warm white light-emitting diodes from ligand-modified CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots. *Opto-Electron Adv* 2022;5(1):200075.
- [8] Regehy M, Garmshausen Y, Reuter M, König NF, Israel E, Kelly DP, et al. Xolography for linear volumetric 3D printing. *Nature* 2020;588(7839):620–4.
- [9] Hahn V, Rietz P, Hermann F, Müller P, Barner-Kowollik C, Schlöder T, et al. Light-sheet 3D microprinting via two-colour two-step absorption. *Nat Photonics* 2022;16(11):784–91.
- [10] Hahn V, Messer T, Bojanowski NM, Curticean ER, Wacker I, Schröder RR, et al. Two-step absorption instead of two-photon absorption in 3D nanoprining. *Nat Photonics* 2021;15(12):932–8.
- [11] Lunzer M, Beckwith JS, Chalupa-Gantner F, Rosspeintner A, Licari G, Steiger W, et al. Beyond the threshold: a study of chalcogenophene-based two-photon initiators. *Chem Mater* 2022;34(7):3042–52.
- [12] Kiefer P, Hahn V, Nardi M, Yang L, Blasco E, Barner-Kowollik C, et al. Sensitive photoresists for rapid multiphoton 3D laser micro- and nanoprining. *Adv Opt Mater* 2020;8(19):2000895.
- [13] Kawata S, Sun HB, Tanaka T, Takada K. Finer features for functional microdevices. *Nature* 2001;412(6848):697–8.
- [14] Aleksandr O, Xiao S, Maria F, Maria V, Costas F, Boris NC. Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of Zr-based hybrid photosensitive materials. *Opt Express* 2009;17(4):2143.
- [15] Xing J, Liu L, Song X, Zhao Y, Zhang L, Dong X, et al. 3D hydrogels with high resolution fabricated by two-photon polymerization with sensitive water soluble initiators. *J Mater Chem B* 2015;3(43):8486–91.
- [16] Xing JF, Dong XZ, Chen WQ, Duan XM, Takeyasu N, Tanaka T, et al. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency. *Appl Phys Lett* 2007;90(13):131106.
- [17] Oron D, Tal E, Silberberg Y. Scanningless depth-resolved microscopy. *Opt Express* 2005;13(5):1468.
- [18] Durst ME, Zhu G, Xu C. Simultaneous spatial and temporal focusing for axial scanning. *Opt Express* 2006;14(25):12243.
- [19] Yang W, Miller JK, Carrillo-Reid L, Pnevmatikakis E, Paninski L, Yuste R, et al. Simultaneous multi-plane imaging of neural circuits. *Neuron* 2016;89:269–84.
- [20] Papagiakoumou E, Ronzitti E, Emiliani V. Scanless two-photon excitation with temporal focusing. *Nat Methods* 2020;17(6):571–81.
- [21] Tičkūnas T, Paipulas D, Purlys V. 4Pi multiphoton polymerization. *Appl Phys Lett* 2020;116(3):031101.
- [22] Hell SW, Lindek S, Cremer C, Stelzer EHK. Measurement of the 4Pi-confocal point spread function proves 75 nm axial resolution. *Appl Phys Lett* 1994; 64(11):1335–7.
- [23] Hell S, Stelzer EHK. Fundamental improvement of resolution with a 4Pi-confocal fluorescence microscope using two-photon excitation. *Opt Commun* 1992;93(5–6):277–82.
- [24] Hell S, Stelzer EHK. Properties of a 4Pi confocal fluorescence microscope. *Opt Express* 1992;9(12):2159.
- [25] Lang MC, Staudt T, Engelhardt J, Hell SW. Temporal focusing microscopy using three-photon excitation fluorescence with a 92-fs Yb-fiber chirped pulse amplifier. *Biomed Opt Express* 2017;8(6):2796.
- [26] Cao Y, Gan Z, Jia B, Evans RA, Gu M. High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization. *Opt Express* 2011;19(20):19486.
- [27] Gan Z, Cao Y, Jia B, Gu M. Dynamic modeling of superresolution photoinduced-inhibition nanolithography. *Opt Express* 2012;20(15):16871.
- [28] Li L, Gattass RR, Gershgoren E, Hwang H, Fourkas JT. Achieving  $\lambda/20$  resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization. *Science* 2009;324(5929):910–3.
- [29] Wolf TJA, Fischer J, Wegener M, Unterreiner AN. Pump-probe spectroscopy on photoinitiators for stimulated-emission-depletion optical lithography. *Opt Lett* 2011;36(16):3188.
- [30] Andrew TL, Tsai HY, Menon R. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning. *Science* 2009;324(5929):917–21.
- [31] Fischer J, Ergin T, Wegener M. Three-dimensional polarization-independent visible-frequency carpet invisibility cloak. *Opt Lett* 2011;36(11):2059.
- [32] Wollhofen R, Buchegger B, Eder C, Jacak J, Kreutzler J, Klar TA. Functional photoresists for sub-diffraction stimulated emission depletion lithography. *Opt Mater Express* 2017;7(7):2538.
- [33] Liu H, Wang H, Wang H, Deng J, Ruan Q, Zhang W, et al. High-order photonic cavity modes enabled 3D structural colors. *ACS Nano* 2022;16(5):8244–52.
- [34] Zhu Y, Tang T, Zhao S, Joralmon D, Poit Z, Ahire B, et al. Recent advancements and applications in 3D printing of functional optics. *Addit Manuf*

- 2022;52:102682.
- [35] Ristok S, Thiele S, Toulouse A, Herkommer AM, Giessen H. Stitching-free 3D printing of millimeter-sized highly transparent spherical and aspherical optical components. *Opt Mater Express* 2020;10(10):2370.
- [36] Thiele S, Arzenbacher K, Gissibl T, Giessen H, Herkommer AM. 3D-printed eagle eye: compound microlens system for foveated imaging. *Sci Adv* 2017;3(2):1602655.
- [37] Kiekens KC, Barton JK. 3D printed lens for depth of field imaging. *OSA Continuum* 2019;2(11):3019.
- [38] Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, Giessen H. Sub-micrometre accurate free-form optics by three-dimensional printing on single-mode fibres. *Nat Commun* 2016;7(1):11763.
- [39] Schmid M, Sterl F, Thiele S, Herkommer A, Giessen H. 3D printed hybrid refractive/diffractive achromat and apochromat for the visible wavelength range. *Opt Lett* 2021;46(10):2485.
- [40] Sanli UT, Ceylan H, Bykova I, Weigand M, Sitti M, Schütz G, et al. 3D nanoprinted plastic kinoform X-ray optics. *Adv Mater* 2018;30(36):1802503.
- [41] Wang H, Liu Y, Ruan Q, Liu H, Ng RJH, Tan YS, et al. Off-axis holography with uniform illumination via 3D printed diffractive optical elements. *Adv Opt Mater* 2019;7(12):1900068.
- [42] Hahn V, Kiefer P, Frenzel T, Qu J, Blasco E, Barner-Kowollik C, et al. Rapid assembly of small materials building blocks (voxels) into large functional 3D metamaterials. *Adv Funct Mater* 2020;30(26):1907795.
- [43] Liu Y, Wang H, Ho J, Ng RC, Ng RJH, Hall-Chen VH, et al. Structural color three-dimensional printing by shrinking photonic crystals. *Light Sci Appl* 2019;10(1):4340.
- [44] Wang H, Ruan Q, Wang H, Rezaei SD, Lim KTP, Liu H, et al. Full color and grayscale painting with 3D printed low-index nanopillars. *Nano Lett* 2021;21(11):4721–9.
- [45] Ren H, Fang X, Jang J, Bürger J, Rho J, Maier SA, et al. Complex-amplitude metasurface-based orbital angular momentum holography in momentum space. *Nat Nanotechnol* 2020;15(11):948–55.
- [46] Balli F, Sultan M, Lami SK, Hastings JT. A hybrid achromatic metalens. *Nat Commun* 2020;11(1):3892.
- [47] Li J, Thiele S, Quirk BC, Kirk RW, Verjans JW, Akers E, et al. Ultrathin monolithic 3D printed optical coherence tomography endoscopy for preclinical and clinical use. *Light Sci Appl* 2020;9(1):124.
- [48] Gao H, Fan X, Wang Y, Liu Y, Wang X, Xu K, et al. Multi-foci metalens for spectra and polarization ellipticity recognition and reconstruction. *Opto-Electronic Sci* 2023;2(3):220026.
- [49] Gonzalez-Hernandez D, Sanchez-Padilla B, Gailevičius D, Thodika SC, Juodkazis S, Brasselet E, et al. Single-step 3D printing of micro-optics with adjustable refractive index by ultrafast laser nanolithography. *Adv Opt Mater* 2023;11(14):2300258.
- [50] Zyla G, Maconi G, Nolvi A, Marx J, Ladika D, Salmi A, et al. 3D micro-devices for enhancing the lateral resolution in optical microscopy. *Light Adv Manuf* 2024;5(2):19.
- [51] Klein F, Striebel T, Fischer J, Jiang Z, Franz CM, von Freymann G, et al. Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements. *Adv Mater* 2010;22(8):868–71.
- [52] Mihailescu M, Paun IA, Zamfirescu M, Luculescu CR, Acasandrei AM, Dinescu MA, et al. Laser-assisted fabrication and non-invasive imaging of 3D cell-seeding constructs for bone tissue engineering. *J Mater Sci* 2016;51(9):4262–73.
- [53] Huang X, Zhang Y, Shi M, Zhang LP, Zhang Y, Zhao Y. A highly biocompatible bio-ink for 3D hydrogel scaffolds fabrication in the presence of living cells by two-photon polymerization. *Nanotechnology* 2021;153:110505.
- [54] Claeysens F, Hasan EA, Gaidukeviciute A, Achilleos DS, Ranella A, Reinhardt C, et al. Three-dimensional biodegradable structures fabricated by two-photon polymerization. *Adv Mater* 2009;25(5):3219–23.
- [55] Timashev P, Kuznetsova D, Koroleva A, Prodanets N, Deiwick A, Piskun Y, et al. Novel biodegradable star-shaped polylactide scaffolds for bone regeneration fabricated by two-photon polymerization. *Nanomedicine* 2016;11(9):1041–53.
- [56] Weiß T, Schade R, Laube T, Berg A, Hildebrand G, Wyrwa R, et al. Two-photon polymerization of biocompatible photopolymers for microstructured 3D biointerfaces. *Adv Eng Mater* 2011;13(9):B264–73.
- [57] Weisgrab G, Guillaume O, Guo Z, Heimel P, Slezak P, Poot A, et al. 3D printing of large-scale and highly porous biodegradable tissue engineering scaffolds from poly(trimethylene-carbonate) using two-photon-polymerization. *Adv Mater* 2020;12(4):045036.
- [58] Marino A, Ciofani G, Filipposchi C, Pellegrino M, Pellegrini M, Orsini P, et al. Two-photon polymerization of sub-micrometric patterned surfaces: investigation of cell-substrate interactions and improved differentiation of neuron-like cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5(24):13012–21.
- [59] Faraji Rad Z, Prewett PD, Davies GJ. High-resolution two-photon polymerization: the most versatile technique for the fabrication of microneedle arrays. *Microsyst Nanoeng* 2021;7(1):71.
- [60] Moussi K, Haneef AA, Alsiary RA, Diallo EM, Boone MA, Abu-Araki H, et al. A microneedles balloon catheter for endovascular drug delivery. *Adv Mater Technol* 2021;6(8):2100037.
- [61] Hinman SS, McKeating KS, Cheng Q. Plasmonic sensing with 3D printed optics. *Anal Chem* 2017;89(23):12626–30.
- [62] Liu J, Liu Y, Deng C, Yu K, Fan X, Zhang W, et al. 3D printing nano-architected semiconductors based on versatile and customizable metal-bound composite photoresins. *Adv Mater Technol* 2022;7(6):2101230.
- [63] Xing S, Lin L, Zou G, Duley WW, Liu L, Norman Zhou Y, et al. Two-photon absorption induced nanowelding for assembling ZnO nanowires with enhanced photoelectrical properties. *Appl Phys Lett* 2019;115(10):103101.
- [64] Yu SY, Schrodj G, Mougín K, Dentzer J, Malval JP, Zan HW, et al. Direct laser writing of crystallized TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/carbon microstructures with tunable conductive properties. *Adv Mater* 2018;30(51):1805093.
- [65] Rani S, Das RK, Jaiswal A, Singh GP, Palwe A, Saxena S, et al. 4D nanoprinted sensor for facile organo-arsenic detection: a two-photon lithography-based approach. *Chem Eng J* 2023;454:140130.
- [66] Koepele CA, Guix M, Bi C, Adam G, Cappelleri DJ. 3D-printed microrobots with integrated structural color for identification and tracking. *Adv Intell Syst* 2020;2(5):1900147.
- [67] Zhang L, Abbott JJ, Dong L, Kratochvil BE, Bell D, Nelson BJ, et al. Artificial bacterial flagella: fabrication and magnetic control. *Appl Phys Lett* 2009;94(6):064107.
- [68] Wang X, Hu C, Schurz L, De Marco C, Chen X, Pané S, et al. Surface-chemistry-mediated control of individual magnetic helical microswimmers in a swarm. *ACS Nano* 2018;12(6):6210–7.
- [69] Zeng H, Wasylczyk P, Parmeggiani C, Martella D, Burrelli M, Wiersma DS, et al. Light-fueled microscopic walkers. *Adv Mater* 2015;27(26):3883–7.
- [70] Wang J, Jin F, Dong X, Liu J, Zheng M. Flytrap inspired pH-driven 3D hydrogel actuator by femtosecond laser microfabrication. *Adv Mater Technol* 2022;7(8):2200276.
- [71] Zhang YL, Tian Y, Wang H, Ma ZC, Han DD, Niu LG, et al. Dual-3D femtosecond laser nanofabrication enables dynamic actuation. *ACS Nano* 2019;13(4):4041–8.
- [72] Barbot A, Power M, Seichepine F, Yang GZ. Liquid seal for compact micropiston actuation at the capillary tip. *Sci Adv* 2020;6(22):eaba5660.
- [73] Chen Q, Huang TY, Lv P, Huang J, Duan H. Programmable self-locking micromachines with tunable couplings. *Adv Intell Syst* 2021;3(10):2000232.
- [74] Jin D, Chen Q, Huang TY, Huang J, Zhang L, Duan H, et al. Four-dimensional direct laser writing of reconfigurable compound micromachines. *Mater Today* 2020;32:19–25.
- [75] Huang TY, Huang HW, Jin DD, Chen QY, Huang JY, Zhang L, et al. Four-dimensional micro-building blocks. *Sci Adv* 2020;6(3):eaav8219.
- [76] Kim S, Lee S, Lee J, Nelson BJ, Zhang L, Choi H, et al. Fabrication and manipulation of ciliary microrobots with non-reciprocal magnetic actuation. *Sci Rep* 2016;6(1):30713.
- [77] Yang D, Liu L, Gong Q, Li Y. Rapid two-photon polymerization of an arbitrary 3D microstructure with 3D focal field engineering. *Macromol Rapid Commun* 2019;40(8):1900041.
- [78] Liu YH, Zhao YY, Jin F, Dong XZ, Zheng ML, Zhao ZS, et al.  $\lambda/12$  super resolution achieved in maskless optical projection nanolithography for efficient cross-scale patterning. *Nano Lett* 2021;21(9):3915–21.
- [79] Somers P, Liang Z, Johnson JE, Boudouris BW, Pan L, Xu X, et al. Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses. *Light Sci Appl* 2021;10(1):199.
- [80] Zhang SJ, Li Y, Liu ZP, Ren JL, Xiao YF, Yang H, et al. Two-photon polymerization of a three dimensional structure using beams with orbital angular momentum. *Appl Phys Lett* 2014;105(6):061101.
- [81] Bautista G, Romero MJ, Tapang G, Daria VR. Parallel two-photon photopolymerization of microgear patterns. *Opt Commun* 2009;282(18):3746–50.
- [82] Fan H, Cao XW, Wang L, Li ZZ, Chen QD, Juodkazis S, et al. Control of diameter and numerical aperture of microlens by a single ultra-short laser pulse. *J Mater Sci* 2019;44(21):5149.
- [83] Zhang C, Hu Y, Li J, Lao Z, Xu B, Ni J, et al. Single-exposure multiphoton fabrication of polygonized structures by an SLM-modulated Fresnel zone lens. *Opt Eng* 2016;55(3):035102.
- [84] Xin C, Yang L, Li J, Hu Y, Qian D, Fan S, et al. Conical hollow microhelices

- with superior swimming capabilities for targeted cargo delivery. *ACS Nano* 2019;31(25):1808226.
- [85] Zhang C, Hu Y, Li J, Li G, Chu J, Huang W. A rapid two-photon fabrication of tube array using an annular Fresnel lens. *Opt Express* 2014;22:3983.
- [86] Luo M, Wen J, Ma P, Sun Q, Xia X, Zhan G, et al. Three-dimensional nano-scale vortex line visualization and chiral nanostructure fabrication of tightly focused multi-vortex beams via direct laser writing. *Photon Res* 2024;12(1):70.
- [87] Wang C, Rao R, Cai Z, Yang H, Zhang L, Ji S, et al. Microclaw array fabricated by single exposure of femtosecond airy beam and self-assembly for regulating cell migratory plasticity. *ACS Nano* 2023;17(10):9025–38.
- [88] Vizsyniczai G, Kelemen L, Ormos P. Holographic multi-focus 3D two-photon polymerization with real-time calculated holograms. *Opt Express* 2014;22(20):24217.
- [89] Yang L, Qian D, Xin C, Hu Z, Ji S, Wu D, et al. Two-photon polymerization of microstructures by a non-diffraction multifoci pattern generated from a superposed bessel beam. *Opt Lett* 2017;42(4):743.
- [90] Geng Q, Wang D, Chen P, Chen SC. Ultrafast multi-focus 3-D nano-fabrication based on two-photon polymerization. *Nat Commun* 2019;10(1):2179.
- [91] Ren M, Lu W, Shao Q, Han F, Ouyang W, Zhang T, et al. Aberration-free large-area stitch-free 3D nano-printing based on binary holography. *Opt Express* 2021;29(26):44250.
- [92] Gerchberg RW, Saxton WO. A practical algorithm for the determination of the phase from image and diffraction plane pictures. *Optik* 1972;35:237–46.
- [93] Whyte G, Courtial J. Experimental demonstration of holographic three-dimensional light shaping using a Gerchberg–Saxton algorithm. *New J Phys* 2005;7:117.
- [94] Ouyang W, Xu X, Lu W, Zhao N, Han F, Chen SC, et al. Ultrafast 3D nanofabrication via digital holography. *Nat Commun* 2023;14(1):1716.
- [95] Kato J, Takeyasu N, Adachi Y, Sun HB, Kawata S. Multiple-spot parallel processing for laser micromanufacturing. *Appl Phys Lett* 2005;86(4):044102.
- [96] Dong XZ, Zhao ZS, Duan XM. Micromanufacturing of assembled three-dimensional microstructures by designable multiple beams multiphoton processing. *Appl Phys Lett* 2007;91(12):124103.
- [97] Gittard SD, Nguyen A, Obata K, Koroleva A, Narayan RJ, Chichkov BN, et al. Fabrication of microscale medical devices by two-photon polymerization with multiple foci via a spatial light modulator. *Biomed Opt Express* 2011;2(11):3167.
- [98] Kiefer P, Hahn V, Kalt S, Sun Q, Eggeler YM, Wegener M, et al. A multi-photon ( $7 \times 7$ )-focus 3D laser printer based on a 3D-printed diffractive optical element and a 3D-printed multi-lens array. *Light Adv Manuf* 2024;4(1):28–41.
- [99] Zhang L, Wang C, Zhang C, Xue Y, Ye Z, Xu L, et al. High-throughput two-photon 3D printing enabled by holographic multi-foci high-speed scanning. *Nano Lett* 2024;24(8):2671–9.
- [100] Pearre BW, Michas C, Tsang JM, Gardner TJ, Otchy TM. Fast micron-scale 3D printing with a resonant-scanning two-photon microscope. *Addit Manuf* 2019;30:100887.
- [101] Wang H, Wen J, Yang Z, Tang M, Sun Q, Ma C, et al. High-speed parallel two-photon laser direct writing lithography system. *Chin J Lasers* 2022;49(22):2202009.
- [102] Jiao BJ, Chen F, Liu Y, Fan X, Zeng S, Dong Q, et al. Acousto-optic scanning spatial-switching multiphoton lithography. *Int J Extrem Manuf* 2023;5:035008.
- [103] photoresinsNanoscribe. Specifically designed for Two-Photon Polymerization [Internet]. Karlsruhe: Nanoscribe; c2024 [cited 2024 May 23]. Available from: <https://www.nanoscribe.com/en/products/ip-photoresins>.
- [104] Geisler E, Lecomperè M, Soppera O. 3D printing of optical materials by processes based on photopolymerization: materials, technologies, and recent advances. *Photon Res* 2022;10(6):1344.
- [105] Yee DW, Schulz MD, Grubbs RH, Greer JR. Functionalized 3D architected materials via thiol-michael addition and two-photon lithography. *Adv Mater* 2017;29:1605293.
- [106] Pennacchio FA, Caliendo F, Iaccarino G, Langella A, Siciliano V, Santoro F, et al. Three-dimensionally patterned scaffolds modulate the biointerface at the nano-scale. *Nano Lett* 2019;19(8):5118–23.
- [107] Otuka AJG, Domenegueti RR, Moraes JQR, Balogh DT, Ribeiro SJL, Mendonça CR, et al. Bacterial cellulose growth on 3D acrylate-based microstructures fabricated by two-photon polymerization. *J Phys Photonics* 2021;3(2):024003.
- [108] Berwind MF, Hashibon A, Fromm A, Gurr M, Burmeister F, Eberl C, et al. Rapidly prototyping biocompatible surfaces with designed wetting properties via photolithography and plasma polymerization. *Microfluid Nanofluid* 2017;21(9):144.
- [109] Tottori S, Zhang L, Qiu F, Krawczyk KK, Franco-Obregón A, Nelson BJ, et al. Magnetic helical micromachines: fabrication, controlled swimming, and cargo transport. *Adv Mater* 2012;24(6):811–6.
- [110] Jeon S, Kim S, Ha S, Lee S, Kim E, Kim SY, et al. Magnetically actuated microrobots as a platform for stem cell transplantation. *Sci Robot* 2019;4(30):eaav4317.
- [111] Li D, Liu C, Yang Y, Wang L, Shen Y. Micro-rocket robot with all-optic actuating and tracking in blood. *Light Sci Appl* 2020;9(1):84.
- [112] Yin X, Fang N, Zhang X, Martini IB, Schwartz BJ. Near-field two-photon nanolithography using an apertureless optical probe. *Appl Phys Lett* 2002;81(19):3663–5.
- [113] Teh WH, Dürig U, Drechsler U, Smith CG, Güntherodt HJ. Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (SU-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography. *J Appl Phys* 2005;97(5):054907.
- [114] Lemma ED, Rizzi F, Dattoma T, Spagnolo B, Sileo L, Qualtieri A, et al. Mechanical properties tunability of three-dimensional polymeric structures in two-photon lithography. *IEEE Trans Nano Technol* 2016;16:22–31.
- [115] Tsutsumi N, Sakamoto N, Nakamura R, Kinashi K, Sakai W. Influence of baking conditions on 3D microstructures by direct laser writing in negative photoresist SU-8 via two-photon polymerization. *J Laser Appl* 2017;29(4):042010.
- [116] Gu Z, Amemiya T, Ishikawa A, Hiratani T, Suzuki J, Nishiyama N, et al. Optical transmission between III–V chips on Si using photonic wire bonding. *Opt Express* 2015;23(17):22394.
- [117] Williams HE, Freppon DJ, Kuebler SM, Rumpf RC, Melino MA. Fabrication of three-dimensional micro-photon structures on the tip of optical fibers using SU-8. *Opt Express* 2011;19(23):22910.
- [118] Serien D, Takeuchi S. Fabrication of submicron proteinaceous structures by direct laser writing. *Appl Phys Lett* 2015;107(1):013702.
- [119] Qin XH, Torgersen J, Saf R, Mühleder S, Pucher N, Ligon SC, et al. Three-dimensional microfabrication of protein hydrogels via two-photon-excited thiol-vinyl ester photopolymerization. *J Polym Sci A Polym Chem* 2013;51(22):4799–810.
- [120] Koroleva A, Gittard S, Schlie S, Deiwick A, Jockenhoevel S, Chichkov B, et al. Fabrication of fibrin scaffolds with controlled microscale architecture by a two-photon polymerization-micromolding technique. *Biofabrication* 2012;4(1):015001.
- [121] Ovsianikov A, Deiwick A, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Möller L, Dräger G, et al. Laser fabrication of three-dimensional CAD scaffolds from photosensitive gelatin for applications in tissue engineering. *Biomacromolecules* 2011;12(4):851–8.
- [122] Ceylan H, Yasa IC, Yasa O, Tabak AF, Giltinan J, Sitti M, et al. 3D-printed biodegradable microswimmer for theranostic cargo delivery and release. *ACS Nano* 2019;13(3):3353–62.
- [123] Bozuyuk U, Yasa O, Yasa IC, Ceylan H, Kizilel S, Sitti M, et al. Light-triggered drug release from 3D-printed magnetic chitosan microswimmers. *ACS Nano* 2018;12(9):9617–25.
- [124] Topolnaki I, Elert AM, Knigge X, Ciftci GC, Radnik J, Sturm H, et al. High-precision micropatterning of polydopamine by multiphoton lithography. *Adv Mater* 2022;34(18):2109509.
- [125] Deng C, Liu Y, Fan X, Jiao B, Zhang Z, Zhang M, et al. Femtosecond laser 4D printing of light-driven intelligent micromachines. *Adv Funct Mater* 2023;33(11):2211473.
- [126] Zarzar LD, Swartzentruber BS, Harper JC, Dunphy DR, Brinker CJ, Aizenberg J, et al. Multiphoton lithography of nanocrystalline platinum and palladium for site-specific catalysis in 3D microenvironments. *J Am Chem Soc* 2012;134(9):4007–10.
- [127] Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure. *Appl Phys Lett* 2006;88(8):081107.
- [128] Lu WE, Zhang YL, Zheng ML, Jia YP, Liu J, Dong XZ, et al. Femtosecond direct laser writing of gold nano-structures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction. *Opt Mater Express* 2013;3(10):1660.
- [129] Liu Y, Xiong W, Li DW, Lu Y, Huang X, Liu H, et al. Precise assembly and joining of silver nanowires in three dimensions for highly conductive composite structures. *Int J Extreme Manuf* 2019;1(2):025001.
- [130] Xia H, Wang J, Tian Y, Chen QD, Du XB, Zhang YL, et al. Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization. *Adv Mater* 2010;22(29):3204–7.
- [131] Farrer RA, LaFratta CN, Li L, Praino J, Naughton MJ, Saleh BEA, et al. Selective functionalization of 3D polymer microstructures. *J Am Chem Soc* 2006;128(6):1796–7.
- [132] Chen YS, Tal A, Torrance DB, Kuebler SM. Fabrication and characterization of three-dimensional silver-coated polymeric microstructures. *Adv Funct Mater* 2006;16(13):1739–44.

- [133] Saccone MA, Gallivan RA, Narita K, Yee DW, Greer JR. Additive manufacturing of micro-architected metals via hydrogel infusion. *Nature* 2022; 612(7941):685–90.
- [134] Vyatskikh A, Ng RC, Edwards B, Briggs RM, Greer JR. Additive manufacturing of high-refractive-index, nanoarchitected titanium dioxide for 3D dielectric photonic crystals. *Nano Lett* 2020;20(5):3513–20.
- [135] Yee DW, Lifson ML, Edwards BW, Greer JR. Additive manufacturing of 3D-architected multifunctional metal oxides. *Adv Mater* 2019;31(33):1901345.
- [136] Vyatskikh A, Delalande S, Kudo A, Zhang X, Portela CM, Greer JR, et al. Additive manufacturing of 3D nano-architected metals. *Nat Commun* 2018; 9(1):593.
- [137] Long J, Chen X, Mao T, Xue S, Wang Y, Xu Y, et al. Laser direct writing of sol-gel-derived vacancy-rich functional oxide semiconductors. *Adv Mater* 2023; 17(11):10033–40.
- [138] Xu Y, Jiao B, Wang Y, Xue S, Gao H, Yu K, et al. Rapid *in-situ* synthesis and patterning of edge-unsaturated MoS<sub>2</sub> by femtosecond laser-induced photochemical reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022;14(4):5558–66.
- [139] Zhang W, Li Z, Dang R, Tran TT, Gallivan RA, Gao H, et al. Suppressed size effect in nanopillars with hierarchical microstructures enabled by nano-scale additive manufacturing. *Nano Lett* 2023;23(17):8162–70.
- [140] Bauer J, Crook C, Baldacchini T. A sinterless, low-temperature route to 3D print nano-scale optical-grade glass. *Science* 2023;380(6648): 960–6.
- [141] Wen X, Zhang B, Wang W, Ye F, Yue S, Guo H, et al. 3D-printed silica with nano-scale resolution. *Nat Mater* 2021;20(11):1506–11.
- [142] Kotz F, Quick AS, Risch P, Martin T, Hoose T, Thiel M, et al. Two-photon polymerization of nanocomposites for the fabrication of transparent fused silica glass microstructures. *Nature* 2021;33(9):2006341.
- [143] Kotz F, Arnold K, Bauer W, Schild D, Keller N, Sachsenheimer K, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass. *Science* 2017;544(7650): 337–9.
- [144] Ovsianikov A, Chichkov B, Mente P, Monteiro-Riviere NA, Doraiswamy A, Narayan RJ, et al. Two photon polymerization of polymer–ceramic hybrid materials for transdermal drug delivery. *Int J Appl Ceram Technol* 2007;4(1): 22–9.
- [145] Ovsianikov A, Viertl J, Chichkov B, Oubaha M, MacCraith B, Sakellari I, et al. Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication. *ACS Nano* 2008;2(11):2257–62.
- [146] Gonzalez-Hernandez D, Varapnickas S, Merkininkaitė G, Čiburys A, Gailevičius D, Šakirzanovas S, et al. Laser 3D printing of inorganic free-form micro-optics. *Photonics* 2021;8(12):577.
- [147] Merkininkaitė G, Aleksandravičius E, Malinauskas M, Gailevičius D, Šakirzanovas S. Laser additive manufacturing of Si/ZrO<sub>2</sub> tunable crystalline phase 3D nano-structures. *Opto-Electron Adv* 2022;5(5):210077.
- [148] Astrauskytė D, Galvanuskas K, Gailevičius D, Drazdys M, Malinauskas M, Grineviciute L, et al. Anti-reflective coatings produced via atomic layer deposition for hybrid polymer 3D micro-optics. *Nanomaterials* 2023; 13(16): 2281.
- [149] Balčas G, Malinauskas M, Farsari M, Juodkazis S. Fabrication of glass–ceramic 3D micro-optics by combining laser lithography and calcination. *Adv Funct Mater* 2023;33(39):2215230.
- [150] Desponds A, Banyasz A, Chateau D, Tellal A, Venier A, Meille S, et al. 3D printing and pyrolysis of optical ZrO<sub>2</sub> nano-structures by two-photon lithography: reduced shrinkage and crystallization mediated by nanoparticles seeds. *Small* 2021;17(42):2102486.
- [151] Purtov J, Verch A, Rogin P, Hensel R. Improved development procedure to enhance the stability of microstructures created by two-photon polymerization. *Microelectron Eng* 2018;194:45–50.
- [152] Groetsch A, Stelzl S, Nagel Y, Kochetkova T, Scherrer NC, Ovsianikov A, et al. Microscale 3D printing and tuning of cellulose nanocrystals reinforced polymer nanocomposites. *Small* 2023;19(3):2202470.
- [153] Sandoval JH, Soto KF, Murr LE, Wicker RB. Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing. *J Mater Sci* 2007;42(1):156–65.
- [154] Xiong W, Liu Y, Jiang LJ, Zhou YS, Li DW, Jiang L, et al. Laser-directed assembly of aligned carbon nanotubes in three dimensions for multifunctional device fabrication. *Adv Mater* 2016;28(10):2002–9.
- [155] Blasco E, Müller J, Müller P, Trouillet V, Schön M, Scherer T, et al. Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing. *Adv Mater* 2016;28(18):3592–5.
- [156] Staudinger U, Zyla G, Krause B, Janke A, Fischer D, Esen C, et al. Development of electrically conductive microstructures based on polymer/CNT nanocomposites via two-photon polymerization. *Microelectron Eng* 2017;179: 48–55.
- [157] Dadras-Toussi O, Khorrami M, Louis Sam Titus ASC, Majd S, Mohan C, Abidian MR, et al. Multiphoton lithography of organic semiconductor devices for 3D printing of flexible electronic circuits, biosensors, and bioelectronics. *Adv Mater* 2022;34(30):2200512.
- [158] Kurselis K, Kiyam R, Bagratashvili VN, Popov VK, Chichkov BN. 3D fabrication of all-polymer conductive microstructures by two photon polymerization. *Opt Express* 2013;21(25):31029.
- [159] Shukla S, Vidal X, Furlani EP, Swihart MT, Kim KT, Yoon YK, et al. Subwavelength direct laser patterning of conductive gold nano-structures by simultaneous photopolymerization and photoreduction. *ACS Nano* 2011;5(3): 1947–57.
- [160] Nakamura R, Kinashi K, Sakai W, Tsutsumi N. Fabrication of gold microstructures using negative photoresists doped with gold ions through two-photon excitation. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18(25):17024–8.
- [161] White SI, Mutiso RM, Vora PM, Jahnke D, Hsu S, Kikkawa JM, et al. Electrical percolation behavior in silver nanowire-polystyrene composites: simulation and experiment. *Adv Funct Mater* 2010;20(16):2709–16.
- [162] Carlotti M, Mattoli V. Functional materials for two-photon polymerization in microfabrication. *Small* 2019;15(40):1902687.
- [163] Sakellari I, Gaidukeviciute A, Giakoumaki A, Gray D, Fotakis C, Farsari M, et al. Two-photon polymerization of titanium-containing sol–gel composites for three-dimensional structure fabrication. *Appl Phys A* 2010;100(2):359–64.
- [164] Duan XM, Sun HB, Kaneko K, Kawata S. Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication. *Thin Solid Films* 2004;453–454:518–21.
- [165] Sun ZB, Dong XZ, Chen WQ, Nakanishi S, Duan XM, Kawata S, et al. Multicolor polymer nanocomposites: *in situ* synthesis and fabrication of 3D microstructures. *Adv Mater* 2008;20(5):914–9.
- [166] Sun ZB, Dong XZ, Nakanishi S, Chen WQ, Duan XM, Kawata S, et al. Log-pile photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and *in situ* synthesis. *Appl Phys A* 2007;86(4): 427–31.
- [167] Peng Y, Jradi S, Yang X, Dupont M, Hamie F, Dinh XQ, et al. 3D photoluminescent nano-structures containing quantum dots fabricated by two-photon polymerization: influence of quantum dots on the spatial resolution of laser writing. *Adv Mater Technol* 2019;4(2):1800522.
- [168] Wang J, Xia H, Xu BB, Niu LG, Wu D, Chen QD, et al. Remote manipulation of micronanomachines containing magnetic nanoparticles. *Opt Lett* 2009; 34(5):581.
- [169] Tian Y, Zhang YL, Ku JF, He Y, Xu BB, Chen QD, et al. High performance magnetically controllable microturbines. *Lab Chip* 2010;10(21):2902.
- [170] Rosenbohm J, Minnick G, Safa BT, Esfahani AM, Jin X, Zhai H, et al. A multi-material platform for imaging of single cell–cell junctions under tensile load fabricated with two-photon polymerization. *Biomed Microdevices* 2022; 24(4):33.
- [171] Hippler M, Weissenbruch K, Richler K, Lemma ED, Nakahata M, Richter B, et al. Mechanical stimulation of single cells by reversible host–guest interactions in 3D microstructures. *Sci Adv* 2020;6(39):eabc2648.
- [172] Ma ZC, Zhang YL, Han B, Hu XY, Li CH, Chen QD, et al. Femtosecond laser programmed artificial musculoskeletal systems. *Nat Commun* 2020;11(1):4536.
- [173] Klein F, Richter B, Striebel T, Franz CM, Freymann G, Wegener M, et al. Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture. *Adv Mater* 2011;23(11):1341–5.
- [174] Mayer F, Richter S, Westhauser J, Blasco E, Barner-Kowollik C, Wegener M, et al. Multimaterial 3D laser microprinting using an integrated microfluidic system. *Sci Adv* 2019;5(2):eaau9160.
- [175] Yang L, El-Tamer A, Hinze U, Li J, Hu Y, Huang W, et al. Parallel direct laser writing of micro-optical and photonic structures using spatial light modulator. *Opt Lasers Eng* 2015;70:26–32.
- [176] Maibohm C, Silvestre OF, Borne J, Sinou M, Heggarty K, Nieder JB. Multi-beam two-photon polymerization for fast large area 3D periodic structure fabrication for bioapplications. *Sci Rep* 2020;10(1):8740.
- [177] Zhao Y, Luo H, Liang Z, Deng M, Duan X. Micro-nano 3D printing based on photopolymerization and its development status and trends. *Chin J Lasers* 2022; 49:1002703.
- [178] Zyla G, Farsari M. Frontiers of laser-based 3D printing: a perspective on multiphoton lithography. *Laser Photonics Rev* 2024;18(7):2301312.
- [179] Bock S, Rades T, Rantanen J, Scherließ R. Additive manufacturing in respiratory sciences—current applications and future prospects. *Adv Drug Deliv Rev* 2022;186:114341.
- [180] Arnoux C, Konishi T, Van Elslande E, Poutougnigni EA, Mulatier JC, Khrouz

- L, et al. Polymerization photoinitiators with near-resonance enhanced two-photon absorption cross-section: toward high-resolution photoresist with improved sensitivity. *Macromolecules* 2020;53(21):9264–78.
- [181] Zhou R, Malval JP, Jin M, Spangenberg A, Pan H, Wan D, et al. A two-photon active chevron-shaped type I photoinitiator designed for 3D stereolithography. *Chem Commun* 2019;55(44):6233–6.
- [182] Begantsova YE, Zvagelsky R, Baranov EV, Chubich DA, Chechet YV, Kolymagin DA, et al. Imidazole-containing photoinitiators for fabrication of sub-micron structures by 3D two-photon polymerization. *Eur Polym J* 2021; 145:110209.
- [183] Ahn D, Stevens LM, Zhou K, Page ZA. Additives for ambient 3D printing with visible light. *Adv Mater* 2021;33(44):2104906.
- [184] Cao C, Liu J, Xia X, Shen X, Qiu Y, Kuang C, et al. Click chemistry assisted organic–inorganic hybrid photoresist for ultra-fast two-photon lithography. *Addit Manuf* 2022;51:102658.
- [185] Sanders SN, Schloemer TH, Gangishetty MK, Anderson D, Seitz M, Gallegos AO, et al. Triplet fusion upconversion nanocapsules for volumetric 3D printing. *Nature* 2022;604(7906):474–8.
- [186] Zhou X, Hou Y, Lin J. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization. *AIP Adv* 2015;5(3):030701.
- [187] Liao CY, Bouriauand M, Baldeck PL, Léon JC, Masclet C, Chung TT, et al. Two-dimensional slicing method to speed up the fabrication of micro-objects based on two-photon polymerization. *Appl Phys Lett* 2007;91(3):033108.
- [188] Park SH, Lee SH, Yang DY, Kong HJ, Lee KS. Subregional slicing method to increase three-dimensional nanofabrication efficiency in two-photon polymerization. *Appl Phys Lett* 2005;87(15):154108.
- [189] Guo R, Xiao S, Zhai X, Li J, Xia A, Huang W, et al. Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization. *Opt Express* 2006; 14(2):810.
- [190] Jonušauskas L, Gailevičius D, Rekštyė S, Baldacchini T, Juodkazis S, Malinauskas M, et al. Mesoscale laser 3D printing. *Opt Express* 2019;27(11):15205.
- [191] Jonušauskas L, Baravykas T, Andriječ D, Gadišauskas T, Purlys V. Stitchless support-free 3D printing of free-form micromechanical structures with feature size on-demand. *Sci Rep* 2019;9(1):17533.
- [192] Fujishiro Y, Furukawa T, Maruo S. Simple autofocusing method by image processing using transmission images for large-scale two-photon lithography. *Opt Express* 2020;28(8):12342.
- [193] Zheng X, Cheng K, Zhou X, Lin J, Jing X. A method for positioning the focal spot location of two photon polymerization. *AIP Adv* 2017;7(9):095318.
- [194] Eschenbaum C, Großmann D, Dopf K, Kettlitz S, Bocksrocker T, Valouch S, et al. Hybrid lithography: combining UV-exposure and two photon direct laser writing. *Opt Express* 2013;21(24):29921.
- [195] Sun HB, Kawata S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems. *Adv Opt Mater* 2003;21(3):624–33.
- [196] Li Q, Kulikowski J, Doan D, Tertuliano OA, Zeman IV CJ, Wang MM, et al. Mechanical nanolattices printed using nanocluster-based photoresists. *Science* 2022;378(6621):768–73.
- [197] Butkus A, Skliutas E, Gailevičius D, Malinauskas M. Femtosecond-laser direct writing 3D micro/nano-lithography using VIS-light oscillator. *J Cent South Univ* 2022;29(10):3270–6.
- [198] Skliutas E, Samsonas D, Čiburyš A, Kontenis L, Gailevičius D, Berzinš J, et al. X-photon laser direct write 3D nanolithography. *Virtual Phys Prototyp* 2023; 18(1):2228324.
- [199] Liu SF, Hou ZW, Lin L, Li F, Zhao Y, Li XZ, et al. 3D nanoprinting of semiconductor quantum dots by photoexcitation-induced chemical bonding. *Science* 2022;377(6610):1112–6.
- [200] Li F, Liu SF, Liu W, Hou ZW, Jiang J, Fu Z, et al. 3D printing of inorganic nanomaterials by photochemically bonding colloidal nanocrystals. *Science* 2023;381(6665):1468–74.
- [201] Wang XJ, Fang HH, Li ZZ, Wang D, Sun HB. Laser manufacturing of spatial resolution approaching quantum limit. *Light Sci Appl* 2024;13(1):6.