

超快激光 3D 打印无机材料技术及应用 (特邀)

廖常锐, 方浩锐, 朱德志, 何智明, 陈文涛, 王义平*

(深圳大学物理与光电工程学院, 广东深圳 518060)

摘要: 无机材料因其卓越的机械性能、化学稳定性和耐高温特性, 广泛应用于航空航天、电子设备、光学器件等领域。然而, 传统无机材料制造方法因工艺复杂、精度不足等限制难以满足高性能器件需求, 而飞秒激光三维 (3D) 打印技术凭借其适用多种材料的能力和出色的空间分辨率, 为无机微纳结构制造开辟了新路径。近年来, 基于无机材料的飞秒激光 3D 打印技术取得了重要进展, 涵盖有机-无机复合材料和纯无机材料两大工艺。复合材料打印通过将无机成分掺入有机树脂光刻胶, 结合双光子聚合技术 (TPP) 制备高性能结构; 纯无机材料打印则直接利用无机前驱体或纳米颗粒, 通过激光诱导反应构建无机结构。相比传统工艺, 该技术在光学微器件、微机电系统 (MEMS) 及生命科学等领域展现出显著优势。然而, 其在材料选择、加工效率和结构稳定性方面仍面临挑战。本报告系统总结了飞秒激光 3D 打印无机材料的工艺与应用进展, 并深入探讨了其技术瓶颈及解决方案。未来, 随着新型光敏材料、共混技术和激光打印方法的发展, 该技术有望实现更高效、更精确的微纳制造, 并在复杂光纤系统、微纳光子学及生命科学等领域展现更广阔的应用前景。

关键词: 飞秒激光 3D 打印; 无机材料; 光学器件; MEMS 传感; 生命科学

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20250050

引用格式: LIAO Changrui, FANG Haorui, ZHU Dezhi, et al. Research on technology and application of ultrafast laser 3D printing inorganic materials (invited)[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2025, 54(4): 20250050.

廖常锐, 方浩锐, 朱德志, 等. 超快激光 3D 打印无机材料技术及应用 (特邀)[J]. 红外与激光工程, 2025, 54(4): 20250050.

0 引言

在现代微纳制造领域, 基于无机材料制造的 3D 微纳结构因其出色的性能和广泛的应用前景, 已成为该领域的研究热点。3D 无机微纳结构通常具有优异的硬度、耐高温性、抗腐蚀性, 以及良好的电、光和热学特性, 使其在极端环境下依然能够保持高水平的稳定性和可靠性^[1-5]。这些特性使得它们在光学微器件^[6-8]、微机电系统^[9-12]和生命科学^[13-15]等多个领域展现出了巨大的应用潜力。

3D 无机微纳结构的制造技术经历了从传统加工方法向新型激光加工技术的不断演进。传统的制造方法, 如模板法^[16-18]、化学刻蚀^[19-21]、溶胶-凝胶

法^[22-24]等, 已被广泛应用于无机材料的微结构制造。然而, 这些方法通常受到材料选择限制, 工艺复杂, 加工精度有限且成本较高等问题, 难以满足日益提高的制造需求。近年来, 随着制造技术的快速发展, 多种新型制造方法相继涌现, 如熔融沉积成型^[25-27]、带电气溶胶喷射^[28-30]、油墨直写^[31-33]以及超快激光 3D 打印技术^[34-36]等。熔融沉积成型技术通过计算机控制加热喷嘴, 将材料加热至熔融状态并逐层堆积形成 3D 结构。这一技术因其简单性和适用于快速原型制作的优势而被广泛采用, 但其加工精度较低且表面粗糙度较大, 限制了其在高精度应用中的使用。带电气溶胶喷射技术通过电场的精确控制, 将液滴定向喷射到基底上, 从而实现微纳尺度的高精度打印。尽管该

收稿日期: 2024-12-22; 修订日期: 2025-01-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2024YFB3213700); 深圳市科技计划资助项目 (ZDSYS20220606100405013); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2022B1515120061); 国家资助博士后研究人员计划项目 (GZC20231722)

作者简介: 廖常锐, 男, 教授, 博士, 主要从事光纤传感及超快激光微纳制造技术方面的研究。

通讯作者: 王义平, 男, 教授, 博士, 主要从事光纤传感技术及应用方面的研究。

技术在制造复杂结构方面展现了巨大潜力,但其效率较低,并且在材料选择上仍存在显著限制。油墨直写技术则依靠喷嘴将含无机材料的粘性油墨逐层沉积到基底上,随后通过溶剂蒸发或后续固化工艺完成 3D 结构的成型。该方法能够打印高分辨率结构,适用于多种材料,但对油墨的流变性要求较高,且打印速度相对较慢。因此,尽管上述方法各具特色,能够在一定程度上实现无机材料的 3D 制造,但它们在同时满足高效率、高分辨率和材料通用性等需求方面仍面临挑战。随着技术的不断突破,寻找能够兼顾这些特性的解决方案已成为当前研究的重点。

超快激光 3D 打印技术是制备 3D 微纳结构的核心技术之一,其中飞秒激光 3D 打印技术因其高分辨率^[37-38]以及广泛的材料适应性^[39-41]等优势而备受关注。该技术通过超短脉冲激光引发材料的非线性光学效应,将激光能量精确聚焦在材料表面或内部,逐层堆积实现三维结构的打印。飞秒激光的脉冲持续时间极短,可在极短时间内释放高强度能量,从而有效避免热扩散效应,同时将激光与材料的相互作用限制在光照辐射区域内。这种局域性作用促使材料发

生瞬时光化学反应或固化,确保高分辨率的加工效果。与传统制造方法相比,飞秒激光 3D 打印技术不仅能够精确控制微结构的形状与尺寸,还可以在复杂三维空间内实现高分辨率成型。最初,由于聚合物光刻胶具有良好的光学性能和加工特性,因此该技术主要应用于有机聚合物光刻胶的 3D 结构打印。自 2001 年,日本大阪大学 KAWATA 团队^[42]利用近红外飞秒激光脉冲触发有机聚合物光刻胶发生双光子聚合反应,成功制备出 3D 立体的“纳米牛”结构后,基于有机聚合物的光刻胶在飞秒激光 3D 打印微纳结构中得到了广泛发展。然而,随着应用需求的不断增长,研究者发现有机聚合物光刻胶在热稳定性、机械强度和电学性能等方面存在一定局限性^[43-44],这在一定程度上限制了其在光学微器件、MEMS 传感、生命科学和航空航天等领域的广泛应用。为了解决这些问题,近年来,基于无机材料的光刻胶逐渐成为了飞秒激光 3D 打印技术的新选择。无机材料因其优异的热稳定性、机械强度和电学性能,为打印 3D 无机结构赋予了更多的功能性,使其在光学微器件、MEMS 传感以及生命科学等领域展现出广阔的应用前景(图 1)。

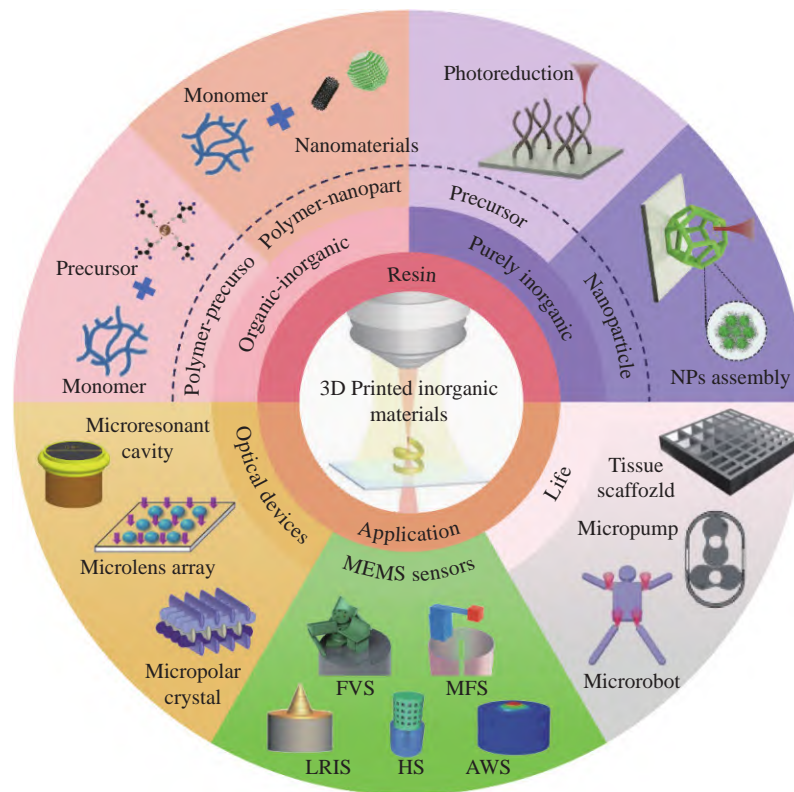


图 1 飞秒激光 3D 打印无机材料工艺与应用

Fig.1 Technology and application of femtosecond laser 3D printing inorganic materials

文中系统综述了飞秒激光 3D 打印无机微纳结构的研究进展和现阶段的发展态势。首先, 简要概述了飞秒激光 3D 打印的基本原理; 其次, 深入分析了基于无机材料光刻胶体系的飞秒激光 3D 打印工艺, 重点讨论了有机-无机复合材料和纯无机材料的制备方法, 全面阐释了不同工艺的技术特点、优势以及存在的局限性。随后, 结合具体实例, 探讨了飞秒激光 3D 打印技术在光学微器件、MEMS 传感及生命科学等领域的实际应用, 展示了其在以上前沿领域的独特优势和应用价值。最后, 对飞秒激光 3D 打印无机材料技术目前面临的挑战进行了深入分析, 并就未来可能的技术突破和发展方向提出了详细展望, 以期为推动该领域的发展提供新的视角与思路。

1 飞秒激光 3D 打印无机材料工艺技术

近年来, 飞秒激光 3D 打印无机材料技术在制备高分辨率的无机三维微纳结构中引起了广泛关注, 并

逐渐成为微纳制造领域的研究热点。以下将首先简单阐述飞秒激光 3D 打印的基本原理, 随后进一步详细探讨不同飞秒激光 3D 打印无机材料技术的制备原理和技术特点, 并深入分析其各自的优势与局限性, 为研究者提供技术选择和改进方向的参考依据。

1.1 飞秒激光 3D 打印原理

飞秒激光 3D 打印技术是一种基于超短脉冲激光的先进制造技术, 其核心原理在于利用飞秒激光的极高峰值功率和极短脉冲宽度, 实现对材料的高精度加工。该技术的基本原理依赖于光聚合反应, 尤其是双光子聚合效应。TPP 本质上是依靠双光子吸收的非线性效应来实现结构的精确制备^[45]。如图 2 所示, 与常见的单光子吸收机制不同, 双光子聚合是指当飞秒激光聚焦于有机光敏树脂时, 树脂中的光引发剂会同时吸收两个光子, 进而引发单体的聚合反应。由于双光子吸收的概率与光强度的平方成正比, 聚合反应仅在激光焦点处发生, 这使得该工艺能够实现亚微米级

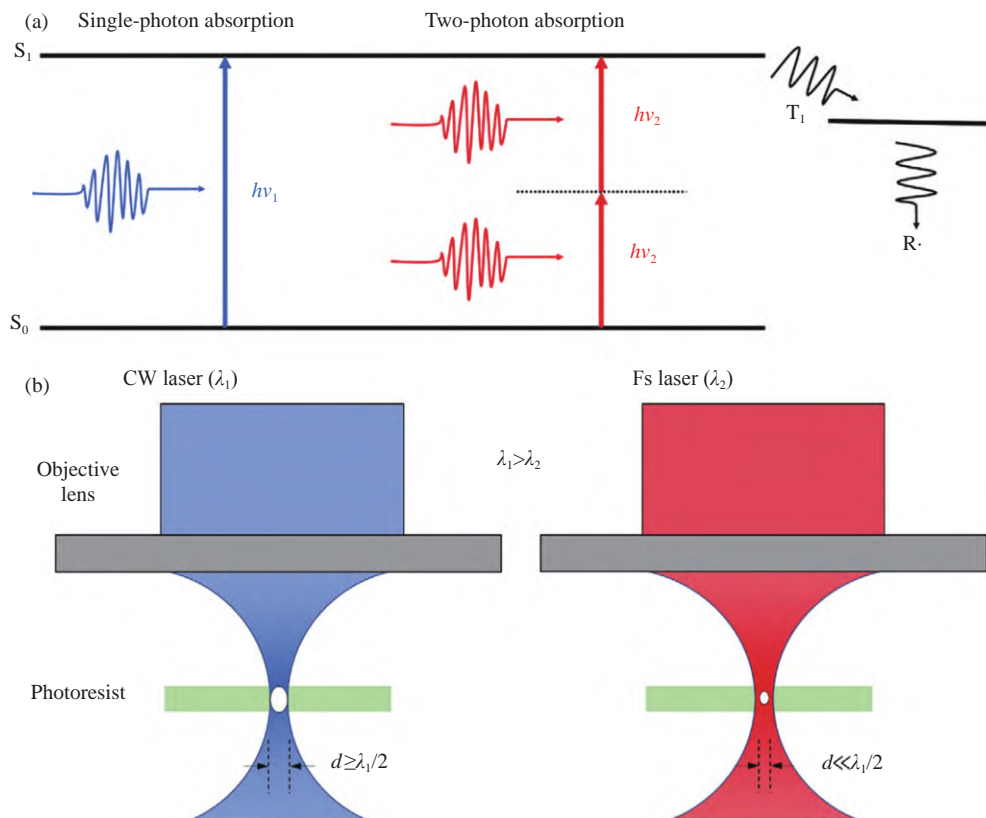


图 2 飞秒激光 3D 打印基本原理。(a) 单光子、双光子吸收过程; (b) 单光子、双光子聚合示意图^[45]

Fig.2 The basic principles of femtosecond laser 3D printing. (a) Single-photon and two-photon absorption processes; (b) Schematic diagram of single-photon and two-photon polymerization^[45]

的分辨率。多光子聚合则是双光子聚合的拓展,通过吸收多个光子来引发聚合反应,因此其适合制造更为复杂的三维结构。然而,在飞秒激光3D打印技术中,材料的响应特性决定了其是否能在飞秒激光的照射下发生聚合反应。具体来说,有机光敏树脂能够响应飞秒激光的双光子聚合效应,完成精确加工。与之不同的是,纯无机材料(如金属氧化物、硅基材料等)通常通过飞秒激光的双光子吸收效应进行加热、熔化或分解,但并不会发生光聚合反应。相反,它们会引发化学键的断裂或重组,从而实现材料的局部改性或键合,最终实现高质量三维结构的制备。

1.2 飞秒激光3D打印无机材料工艺分类

根据所使用材料的不同,飞秒激光3D打印无机材料技术主要可分为两大类工艺:有机-无机复合材料打印和纯无机材料打印(如图1所示)。有机-无机复合材料打印通过在有机树脂光刻胶中掺杂无机材料,利用飞秒激光的双光子聚合效应固化材料,从而形成具有有机-无机复合特性的3D微纳结构。该复合材料光刻胶体系主要分为两种类型:一种是将有机聚合物与无机前驱体材料混合制备的光刻胶;另一种则是在有机光刻胶中掺杂无机纳米颗粒。这种工艺结合了有机材料的灵活性和无机材料的优异性能,使得打印结构具有多功能性。纯无机材料打印则不依赖有机树脂,而是直接利用无机材料构成光刻胶,通过飞秒激光加工形成3D无机微纳结构。该工艺可进一步细分为两种技术路线:其一,通过飞秒激光辐照无机前驱体材料,诱导其发生化学还原等反应以形成3D无机结构;其二,通过飞秒激光作用于无机纳米颗粒,诱导其表面配体发生变化,使得胶体失稳并促使颗粒间形成键合,从而实现无机材料的三维制备。

1.2.1 有机-无机复合材料打印

在有机-无机复合材料打印工艺中,通常通过在有机树脂中掺入功能性无机材料制备复合光刻胶。利用这种光刻胶,飞秒激光双光子聚合技术可将无机材料组分嵌入聚合物网络中,形成初步固化的有机-无机复合3D微纳结构。随后,通过显影过程去除未交联的材料网络,并进行高温热处理以去除有机组分,最终得到具有高质量、高分辨率和优异性能的纯无机3D微纳结构。特别的,要获得高性能的3D无机微纳结构,前提是确保复合光刻胶的均匀性和光学

透明性。然而,由于有机树脂与无机材料在化学结构和物理性质上存在显著差异,二者常表现出较差的相容性。这种不相容性在混合过程中易导致分散不均、相分离或颗粒团聚等问题,从而显著影响光刻胶的光学性能、流动性以及曝光效果。即使通过长时间搅拌,往往也难以实现复合光刻胶的完全均匀和透明。为了解决这一问题,在选择无机材料时需要综合考虑无机材料与有机树脂的化学兼容性,并结合具体应用需求进行材料筛选。此外,通过对无机材料进行表面改性^[46],如引入功能性基团等,可以显著提升其在有机体系中的分散性和亲和性,从而改善复合光刻胶的均匀性和透明性,最终提高打印结构的质量与性能。

1.2.1.1 有机聚合物-无机前驱体共混打印

以有机聚合物为基底材料,通过将无机前驱体与有机聚合物共混,并精确调整两者的比例,可制备出均匀且透明的前驱体光刻胶,用于飞秒激光3D打印技术实现有机-无机复合的3D微纳结构制备。无机前驱体种类繁多,涵盖金属和非金属元素,如金属盐、金属有机化合物、金属氧化物及非金属氧化物等。这些前驱体可形成的无机三维微纳结构广泛应用于半导体、金属氧化物及金属材料领域。美国休斯顿大学DADRAS团队^[47]开发了一种均质复合光敏树脂,通过引入有机半导体材料提高聚合物的导电性,并采用多光子光刻技术成功制备出高导电性的3D半导体复合微结构(图3(a))。进一步研究表明,生物分子可以嵌入该复合材料中而不显著降低其生物活性(图3(b)),且所制备出的结构能够支持细胞粘附和生长。除此之外,该技术还可应用于半导体量子点^[47]的3D结构制备。量子点是一种由数百至数千个原子构成的纳米级半导体材料,尺寸通常在2~10 nm之间,具有高效的光致发光能力及可调谐的发射波长,在细胞成像、光电器件和量子计算等前沿技术中均展现出重要的应用潜力。如中国科学院SUN等^[48-49]研究团队通过将氧化镉粉末与甲基丙烯酸混合,制备出甲基丙烯酸镉无机前驱体,并将其与有机光刻胶共混,用于飞秒激光直写制备含镉的3D结构。随后,通过Na₂S溶液处理,在聚合物内部生成可发光的CdS量子点,其荧光发射峰可通过调节光刻胶的组分进行控制(图3(c))。尽管上述无机前驱体材料在复合光刻胶中表现出良好的相容性,但高含量的有机聚合

物可能会降低最终结构的性能。通常可通过高温处理去除结构中的有机成分,但高温处理可能会对某些

功能性结构部件造成损害,使得有机成分难以完全去除^[50-51]。因此,未来需进一步探索更优化的工艺,如

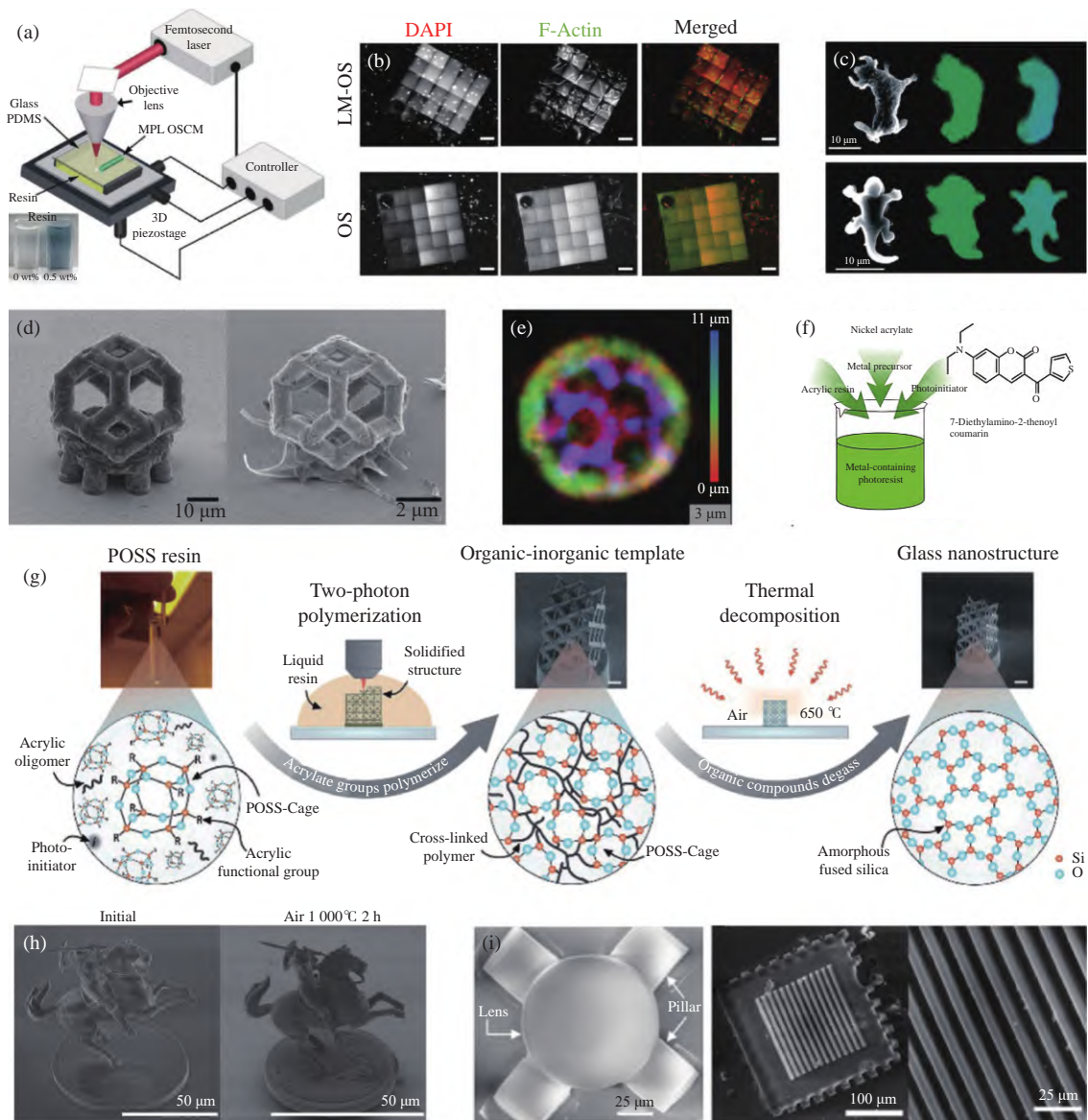


图3 基于有机聚合物-无机前驱体共混的飞秒激光3D打印。(a)有机半导体复合光敏树脂及其在多光子光刻中的应用示意图;(b)内皮细胞在生物活性与非生物活性复合结构上的荧光显微图^[47];(c)多光子聚合的CdS量子点光致发光结构的扫描电镜(SEM)与荧光图^[49];(d)ZnO四面体晶胞的SEM图^[52];(e)掺Eu³⁺的ZrO₂降压球在405 nm激发下的彩色编码图^[53];(f)含金属透明光刻胶的制备过程^[54];(g)熔融石英玻璃3D微结构的合成示意图^[55];(h)二氧化硅和氧化锆组成的陶瓷复合自由形状雕塑^[56];(i)600 °C热处理后,熔融石英玻璃微透镜及光栅的SEM图^[57]

Fig.3 Femtosecond laser 3D printing based on organic polymer-inorganic precursor blends. (a) Illustration of the hybrid organic semiconductor photosensitive resin and its application in multiphoton lithography; (b) Fluorescence microscopy of endothelial cells cultured on bioactive and inert composite structures^[47]; (c) SEM and fluorescence images of photoluminescent CdS quantum dot structures fabricated via multiphoton polymerization^[49]; (d) SEM image showcasing tetrahedral ZnO crystals^[52]; (e) Fluorescent emission of Eu³⁺-doped ZrO₂ down-conversion spheres under 405 nm excitation^[53]; (f) Schematic of the preparation process for transparent metallic photopolymer resins^[54]; (g) Illustration of 3D microstructure synthesis in fused silica glass^[55]; (h) Ceramic composite freeform sculptures composed of silica and zirconia^[56]; (i) SEM images of micro-lenses and gratings in fused silica glass post-heat treatment at 600 °C^[57]

低温去除有机成分的方法或开发无需高温处理的复合材料体系,以进一步提高结构性能和功能稳定性。

相比之下,金属和金属氧化物在高温处理后通常能保持优异的物理和化学性能。以美国加州理工学院 YEE 团队^[52]为例,他们利用飞秒激光双光子光刻(TPL)技术处理含金属离子的水性光刻胶,成功制备了含锌离子的3D聚合物结构。经过500℃的热处理,该结构转变为特征尺寸约为250 nm的ZnO纳米结构(图3(d))。然而,这种工艺面临较高的线性收缩率(高达87%),并且由于样品与基底间的粘附力,热处理过程中容易导致结构失真。在另一项研究中,荷兰特文特大学 WINCZEWSKI 团队^[53]利用由金属前驱体与光敏组分(如丙烯酸单体和光引发剂)组成的纳米复合树脂,通过TPL成功制备了亚微米级的ZrO₂微结构。随后,在此光刻胶中引入三价荧光粉(Eu³⁺),进一步赋予了结构发光功能,为3D发光器件的发展提供了新的可能性(图3(e))。对于金属结构的制造,美国加州理工学院 VYATSKIKH 等^[54]研究团队提出了一种新方法,他们通过2-甲氧基乙醇镍与丙烯酸的配体交换反应合成丙烯酸镍,并将其与丙烯酸树脂和光引发剂混合,形成金属基光刻胶(图3(f))。利用飞秒激光TPL技术,该团队制备了含金属的3D聚合物结构,并通过两步热解工艺(分别在1000℃和600℃下)获得了特征分辨率在25~100 nm范围内的3D镍结构。这种制造方法并不局限于镍,还可以扩展到其他有机金属化合物,例如通过类似化学合成工艺制备的紫外线固化金属基光刻胶。这种技术在多个领域展现了广阔的应用前景,不仅简化了复杂亚毫米级器件的制造流程(例如3D MEMS 器件^[58]的生产),还为3D微型电池电极^[59]的制备以及微创医疗工具和微型机器人^[60]的开发提供了高效的解决方案。

相较于金属体系,非金属氧化物体系作为无机前驱体在飞秒激光3D打印技术中展现出了更广泛的应用潜力。深圳大学 LIAO 团队^[61-62]通过飞秒激光多光子光刻技术,在光纤端面成功打印出高质量的二氧化硅微悬臂探针和微环状谐振器,这些微结构在热稳定性和质量因子方面表现出色,为光纤传感器及其他光学应用提供了新的可能性。立陶宛维尔纽斯大学 GAILEVIČIUS 团队^[55]则采用515 nm飞秒激光对有机-无机杂化树脂 SZ2080 进行3D激光直写,经过1000~

1500℃的高温热处理,成功制备了由二氧化硅和氧化锆组成的陶瓷复合材料。该材料的分辨率达到了亚百纳米级,且其体积收缩率为40%~50%(图3(g)),表现出了优异的结构精度和热稳定性。此外,德国卡尔斯鲁厄理工学院 BAUER 团队^[56]提出了一种由多面体低聚倍半硅氧烷组成的有机-无机复合光刻胶,并利用双光子聚合技术进行3D打印。经过650℃的热处理后,成功制备出了亚百纳米级的熔融石英玻璃3D微结构,收缩率为48%(图3(h))。然而,由于有机-无机前驱体光刻胶中含有较高的有机物成分,在高温热处理过程中,这些有机成分被去除,导致结构出现较大的收缩^[51]。为了解决这一问题,美国亚利桑那大学 HONG 等^[57]提出了一种低收缩率玻璃微光学3D打印方法。该方法采用了一种无溶剂的甲基丙烯酸氧基改性的二氧化硅树脂,使用780 nm激光成功制备出微透镜和阵列光栅等3D光学玻璃结构。经过600℃的热处理后,样品完全转化为透明的玻璃结构,且收缩率仅为17%(图3(i))。这大大降低了热处理的收缩率和温度,为高质量的熔融石英玻璃3D微纳结构的制备提供了新思路。

1.2.1.2 有机聚合物-无机纳米颗粒共混打印

通过将无机纳米颗粒掺杂至有机光刻胶,并结合飞秒激光3D打印技术与高温烧结工艺,可以成功制备无机三维微纳结构。与有机-无机前驱体复合光刻胶相比,有机-无机纳米颗粒复合光刻胶表现出以下显著优势:第一,纳米颗粒种类多样且性能优异,能够为最终结构提供更丰富的功能特性。第二,纳米颗粒由于具有较高的表面积体积比,其在光刻胶中的分散性和与基体的界面相互作用得以显著增强,从而提升复合材料的整体性能。第三,纳米颗粒中较高比例的无机成分能够有效降低热解过程中结构的收缩率^[63],即通过增加无机组分含量进一步提高打印后结构的尺寸稳定性。然而,为了制备均匀且透明的有机-无机纳米颗粒复合光刻胶,关键在于有效解决颗粒的分散性和相容性问题。实际操作中,一般通过调整聚合物前驱体的化学性质或选择合适的纳米颗粒表面活性剂来提高颗粒的分散性。例如,当聚合物前驱体和纳米颗粒表面活性剂具有相同官能团时,二者具有良好的相容性^[64-65]。通过以上优化,能够显著提升复合光刻胶的均匀性和光学性能,为高性能无机3D微纳

结构的制备提供可靠基础。

在飞秒激光 3D 打印技术中, 实现有机聚合物光刻胶与无机纳米颗粒折射率的优化匹配是提升打印性能的重要策略^[63,66]。这种优化能够有效减少因折射率差异引起的光学损耗, 提高光能传输效率, 并显著提升材料交联的精度。通常, 光刻胶的折射率约为 1.5, 与二氧化硅的折射率相匹配, 从而在实际应用中表现出优异的光学性能。德国弗莱堡大学 KOTZ 团队^[67] 基于商用光刻系统, 在掺杂无定形二氧化硅纳米

颗粒的光刻胶中, 通过直接激光写入工艺成功制备了熔融石英微透镜阵列。经过 600 °C 的热脱脂处理后, 该微透镜阵列在数十微米范围内实现了高分辨率, 其表面粗糙度低至 6 nm, 且线性收缩率为 26.7%(图 4(a)、4(b))。这一技术在微光学元件的高精度制造中具有重要意义。另外, 美国莱斯大学 WEN 团队^[64] 利用 780 nm 飞秒激光, 在含有二氧化硅纳米颗粒的复合油墨中, 成功构建了复杂的 3D 二氧化硅纳米结构(图 4(c))。随后, 通过分别在 1100 °C 和 1300 °C 条件下

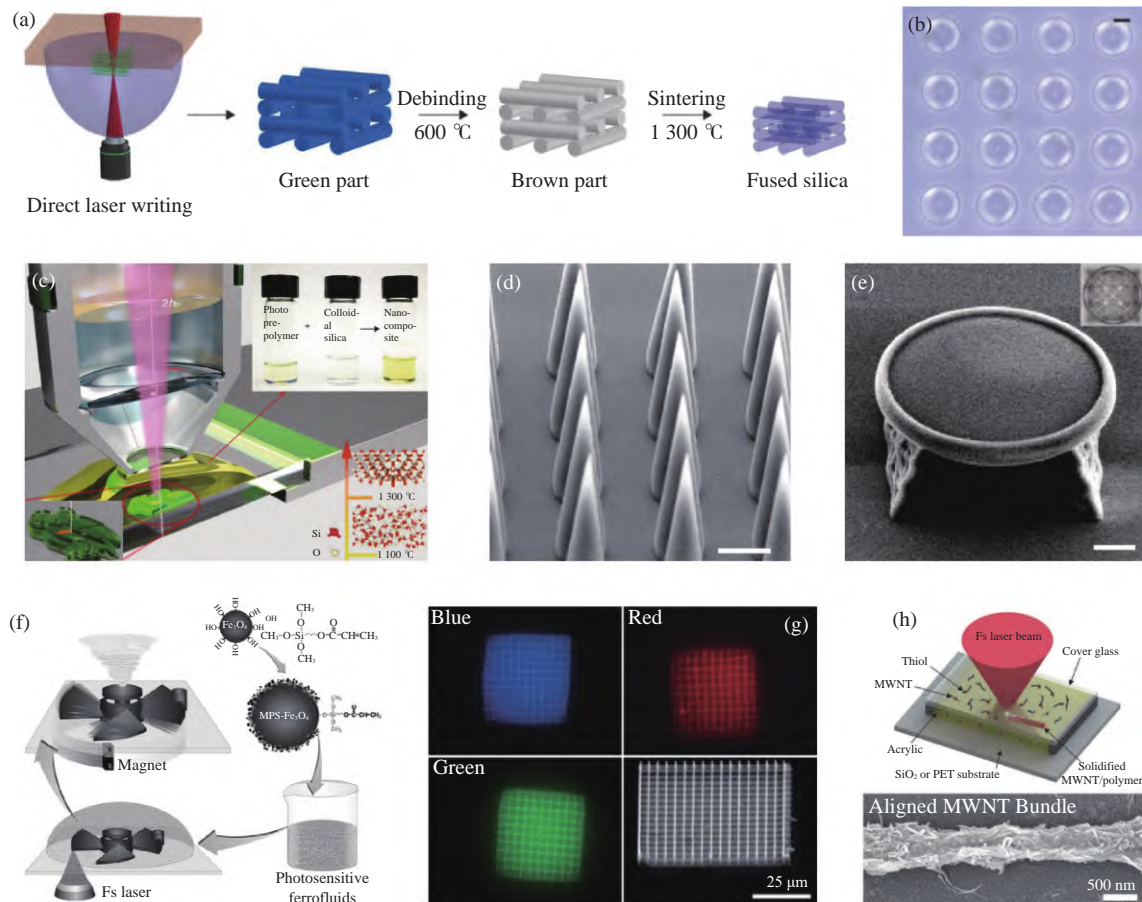


图 4 基于有机聚合物-无机纳米颗粒共混的飞秒激光 3D 打印。(a) 二氧化硅纳米复合材料 3D 熔融石英微部件飞秒激光直写工艺示意图; (b) 熔融石英微透镜阵列显微镜图^[67]; (c) 3D 二氧化硅纳米结构制备示意图; (d) 1100 °C 下非晶玻璃微针阵列 SEM 图; (e) 微型环形光学谐振器 SEM 图^[64]; (f) 磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒双光子聚合微涡轮机示意图^[68]; (g) RGB 量子点双光子聚合结构荧光与 SEM 图^[69]; (h) 含碳纳米管印刷线结构示意图及 SEM 图^[70]

Fig.4 Femtosecond laser 3D printing utilizing organic polymer-inorganic nanoparticle composites. (a) Illustration of the Direct Laser Writing (DLW) process for fabricating 3D fused silica microcomponents from silica nanocomposites; (b) Microscopic visualization of a fused silica microlens array^[67]; (c) Diagram depicting the fabrication of 3D silica nanostructures; (d) SEM image showing amorphous glass microneedle arrays processed at 1100 °C; (e) SEM image of a miniature ring-shaped optical resonator^[64]; (f) Schematic of a magnetic Fe_3O_4 nanoparticle-based microturbine fabricated through two-photon polymerization^[68]; (g) Fluorescence and SEM images of RGB quantum dot structures formed via two-photon polymerization^[69]; (h) Combined schematic and SEM images of printed line structures embedded with carbon nanotubes^[70]

进行烧结处理,制备出表面光滑、分辨率高达170 nm的3D二氧化硅纳米结构。他们进一步发现,在1100 °C下烧结能够获得非晶玻璃结构,其线性收缩率约为15%,展现出低收缩特性(图4(d))。此外,利用该方法成功制备了高质量因子的微型环形光学谐振器,其结构致密且无缺陷(图4(e))。这些成果表明,该技术在高性能微光子元件制造领域展现了巨大潜力,为开发无源和有源光学器件提供了强有力的技术支持。

除了二氧化硅纳米颗粒外,有机光刻胶中还可掺杂磁性纳米颗粒、量子点以及碳纳米管等多种功能性的纳米材料,以赋予复合光刻胶更多样化的性能与应用潜力。中国吉林大学XIA团队^[68]通过甲基丙烯酸酯对Fe₃O₄纳米颗粒进行表面改性,有效提高了其在有机光刻胶中的分散性,从而制备出均匀透明的光敏铁磁流体树脂(图4(f))。利用飞秒激光TPP技术,该团队成功制造了可用于磁力遥控的微型涡轮机和微型弹簧,这一结果可为微纳机器的精确运动控制开辟新的可能性。法国特鲁瓦技术大学PENG团队^[69]则开发了一种掺杂量子点颗粒的TPP光刻胶,成功制备出蓝、绿、红三色发光的量子点3D光致发光网格结构。该结构的特征尺寸达到75 nm,发光峰分别位于460 nm、510 nm和620 nm(图4(g)),展现出优异的光学性能,为纳米光子学和显示技术提供了新的解决方案。此外,美国内布拉斯加大学XIONG团队^[70]通过巯基接枝技术对碳纳米管进行多功能化处理,并将其与丙烯酸酯混合制成复合光刻胶。利用TPL技术,该团队制备了同时具备高导电性和高机械强度的碳纳米管微电子器件(图4(h))。这一技术为多功能微纳器件的设计和开发提供了全新思路,在电子器件、传感器及其他高性能应用领域具有广阔的应用前景。

1.2.2 纯无机材料打印

在上述基于飞秒激光3D打印的有机-无机复合材料技术中,通过光聚合方法已成功实现多种无机材料的三维打印。然而,由于热处理过程中有机聚合物的去除,往往会导致无机微纳结构的显著收缩,甚至影响其性能稳定性。为此,人们逐渐将重点转向纯无机材料的3D打印,旨在直接构建三维无机结构,从根本上减少因热处理导致的过度收缩现象,从而进一步提升打印结构的尺寸稳定性和综合性能。这一转变

为实现高精度、高稳定性的3D无机微纳结构开辟了新的方向,也为其在多领域的实际应用提供了更为可靠的技术支持。

1.2.2.1 无机前驱体打印

无机前驱体打印技术是一种基于激光诱导化学反应或物理过程的先进三维制造方法,通过激光能量的局部作用,将前驱体材料转化为目标无机材料,从而逐层构建高无机组分含量的三维结构。该技术的核心原理主要涉及激光诱导光化学还原、分解反应等,这些机制可在打印过程中实现高纯度无机材料的精准沉积和形貌控制。

激光诱导光化学还原是金属三维微纳结构制备的关键技术之一。如图5(a)所示,光敏金属前驱体溶液经激光照射后,金属离子被还原为金属原子,随后引发晶体成核与生长^[71]。通过激光光斑在三维空间中的扫描,可直接从金属盐溶液中制备复杂的金属结构。为提高光还原效率及金属结构表面的质量,通常会在溶液中添加光敏染料或光还原表面活性剂。飞秒激光由于其多光子吸收效应,可在焦点处触发光还原反应,并利用阈值效应实现高于衍射极限的分辨率,是高精度打印的理想选择。然而,在打印过程中,金属颗粒尺寸的精确控制是该技术面临的一大挑战。中国科学院CAO团队^[72]通过添加正癸酰肌氨酸钠作为表面活性剂,成功抑制了金属颗粒的过度生长。研究表明,当活性剂浓度高于0.033 M时,可稳定获得颗粒尺寸为20 nm的金属纳米结构。此外,活性剂的加入显著提升了结构表面的平滑度,并实现了特征尺寸最小为180 nm的纳米柱结构的打印(图5(b))。在光化学还原过程中,气泡的产生是影响结构完整性的主要问题之一。德国卡尔斯鲁厄理工学院BLASCO团队^[72]开发了一种含金前驱体的导电光刻胶(图5(c)),并利用双光子技术将光聚合与光还原相结合制备导电微结构。研究发现,局部加热会引发溶剂沸腾并产生气泡,从而破坏打印结构。为解决这一问题,团队分别在4 MHz、50 kHz和100 kHz的激光重复频率下测试了打印效果。结果显示,100 kHz的重复频率可显著减少热累积及气泡生成,从而提升结构质量(图5(d))。因此,通过合理调节激光阈值和降低重复频率,可以有效减少热量积累和气泡生成的概率,从而提高制造过程的稳定性和连续性。激光诱导光化

学还原技术主要应用于金属三维结构的制造,但也有少数研究探讨了其在氧化物材料打印中的应用。如

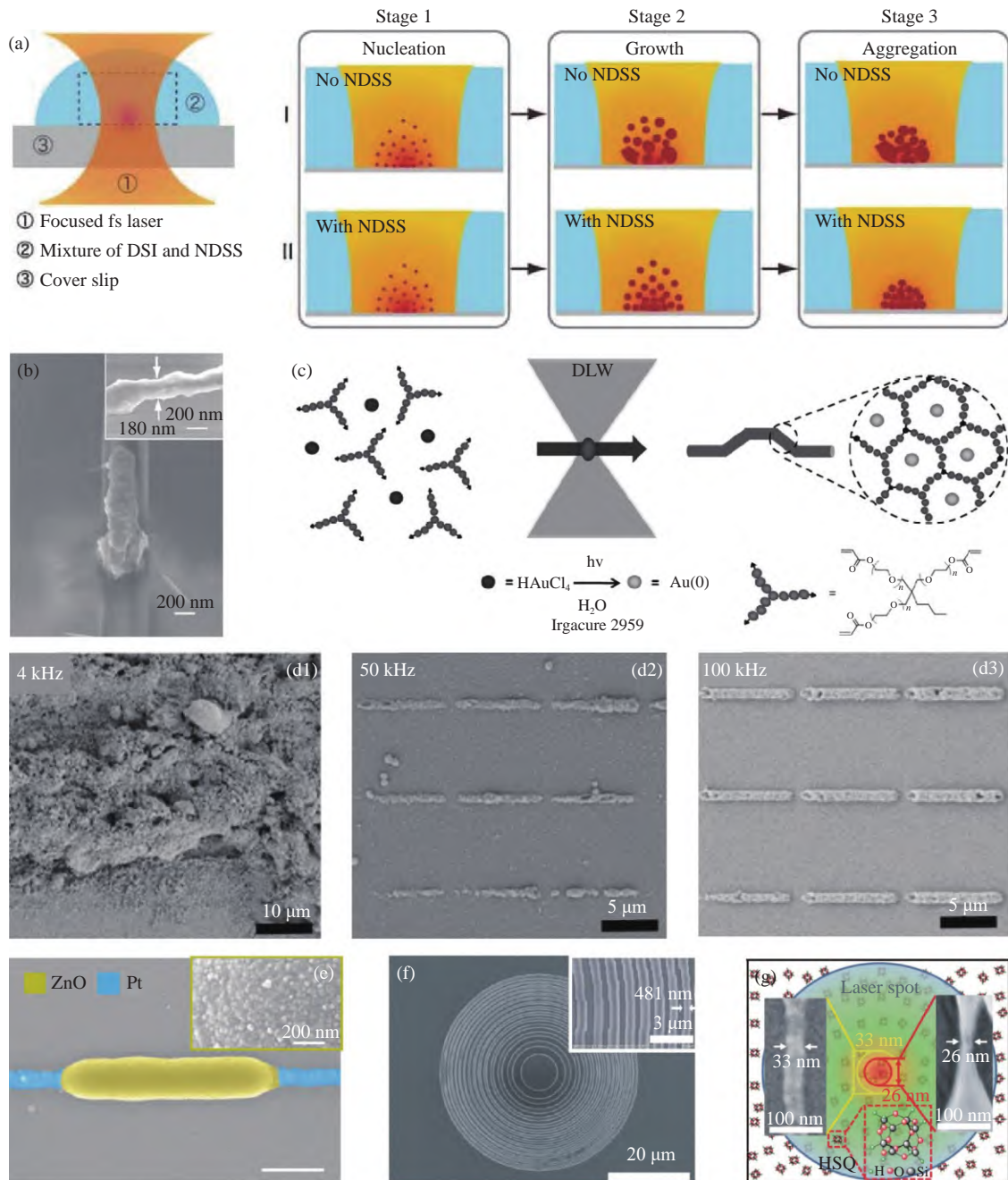


图5 基于无机前驱体的飞秒激光3D打印。(a)光打印还原金属结构示意图,包括形核、生长、聚集三阶段;(b)独立银柱SEM图^[71];(c)导电光刻胶中金的光聚合与还原示意图;(d)不同激光重复率下线条结构SEM图^[72];(e)3D打印Pt线表面ZnO结构^[73];(f)3D打印氢倍半硅氧烷结构时聚焦光斑大小;(g)3D打印氢倍半硅氧烷菲涅尔透镜SEM图^[74]

Fig.5 Femtosecond laser 3D printing using inorganic precursors. (a) Diagram illustrating the laser-induced reduction of metal structures, highlighting the nucleation, growth, and aggregation phases; (b) SEM image of an isolated silver pillar structure^[71]; (c) Schematic depicting the photopolymerization and laser-induced reduction of gold within a conductive photopolymer matrix; (d) SEM images of line structures fabricated under varying laser repetition rates^[72]; (e) ZnO nanostructures deposited on the surface of 3D-printed platinum lines^[73]; (f) Visualization of focal spot dimensions during the 3D printing of hydrogen silsesquioxane structures; (g) SEM image of a Fresnel lens fabricated from hydrogen silsesquioxane using 3D printing^[74]

中国科学技术大学 YANG 团队^[73]采用 532 nm 飞秒激光对含 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的墨水进行局部光热合成, 成功在 Pt 基线上打印出高表面质量的 ZnO 微结构(图 5(e))。这些 ZnO 纳米颗粒的平均尺寸约为 27 nm, 为电子活性半导体微电子器件的制造提供了新途径。

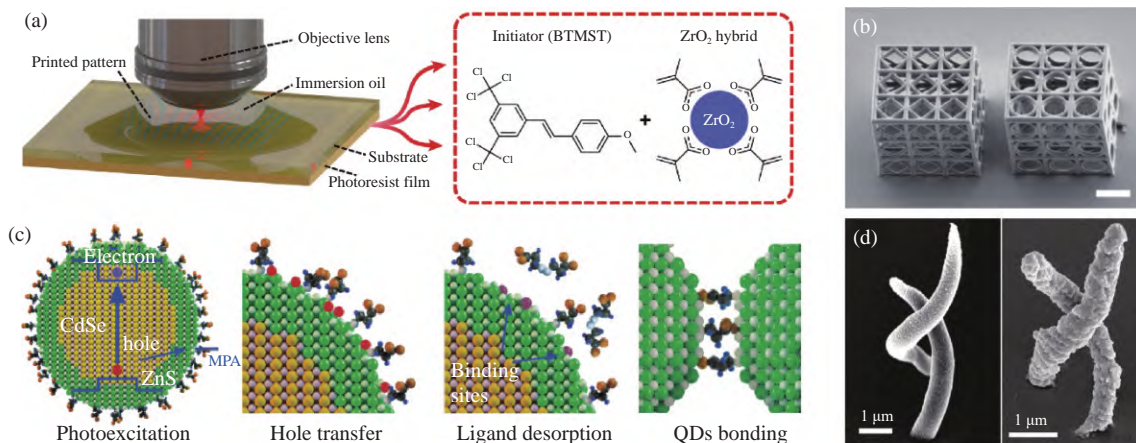
除光化学还原外, 某些无机前驱体(如硅烷化合物)在激光辐照下通过分解反应释放金属或非金属元素, 从而形成高纯度的无机三维结构。例如, 中国科学院 JIN 团队^[74]于 2022 年利用 780 nm 飞秒激光多光子加工技术, 在氢倍半硅氧烷光刻胶中实现了特征尺寸仅为 26 nm 的二氧化硅结构直写, 其尺寸达激光波长的 1/30, 远超光学衍射极限(图 5(f))。基于该技术, 团队进一步制备了具有优异光学性能、耐热性及耐化学性的菲涅尔透镜(图 5(g)), 为极端环境下功能性微纳器件的开发提供了重要支持。

1.2.2.2 无机纳米颗粒打印

如 1.2.2.1 节所述, 无机前驱体打印技术在材料通用性方面存在明显局限性。目前, 实现多种无机材料的高纯度三维打印仍然是一项重大挑战。光刻胶的引入通常会降低打印结构中纳米颗粒的纯度及其分散性。而在光、电子束或热的作用下, 由于无机纳米颗粒表面配体之间的范德华力、空间相互作用以及静电双层排斥效应, 能够促进其在特定溶剂中的分散性调节^[75], 因此无机纳米颗粒被认为是实现其他无机材料三维打印的理想选择。为实现高纯度的纳米颗粒三维打印, 关键在于诱导无机纳米颗粒发生光化学反应, 如交联、分解或配体脱附等^[74], 通过调控表面配体, 从而影响胶体纳米颗粒之间的相互作用。通过构建颗粒之间的有效键合力, 可以实现纳米颗粒的直接

三维成型。

利用激光诱导配体脱附, 通过极化作用或纳米晶融合实现颗粒间键合, 已经成为一种有效的策略来促进纳米颗粒的三维打印。清华大学 LIU 团队^[76]的研究在这方面取得了显著进展。首先, 他们通过光诱导 ZrO_2 纳米颗粒表面配体的脱附, 使得颗粒带电, 再以甲基丙烯酸配体对其进行修饰, 并添加光引发剂形成光刻胶(图 6(a))。在光辐照下, 光引发剂光解后与 ZrO_2 纳米颗粒表面配体相互作用, 破坏颗粒表面的电荷屏蔽层, 进而促使颗粒聚集并降低溶解度, 最终实现了三维纳米结构的打印(图 6(b))。该方法可实现最小线宽 38 nm, 无机组分占比超过 46%, 打印速度可达 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。然而, 由于该方法未能形成化学键, 打印结构的机械强度较低, 且难以适用于其他纳米材料体系。2022 年, 清华大学 SUN 团队^[77]进一步提出了光激发诱导化学键合(PEB)技术, 通过激光诱导纳米颗粒表面配体脱附, 导致胶体纳米颗粒失稳, 与相邻颗粒表面配体成键, 从而实现了颗粒间的键合、组装和打印(图 6(c))。进一步的实验表明, 该技术可扩展至金属纳米颗粒(如银)以及高分辨率量子点器件的打印(图 6(d))^[78]。这一进展为拓宽材料体系的应用提供了可能。2023 年, 该课题组又开发了叠氮分子-配体交联技术, 简称 3D Pin^[79]。这种技术通过 1, 5-双(4-叠氮基-2, 3, 5, 6-四氟苯基)五-1, 4-二烯-3-酮分子脱氮生成自由基, 与颗粒表面配体发生碳氢插入反应, 从而实现了光化学键合(图 6(e))。实验结果表明, 该方法成功打印了具有 150 nm 线宽的三维结构(图 6(f)、6(g)), 并通过去除有机配体有效提升了无机组分的纯度, 超过了 90%。该方法的线性收缩率约为 8%, 并展



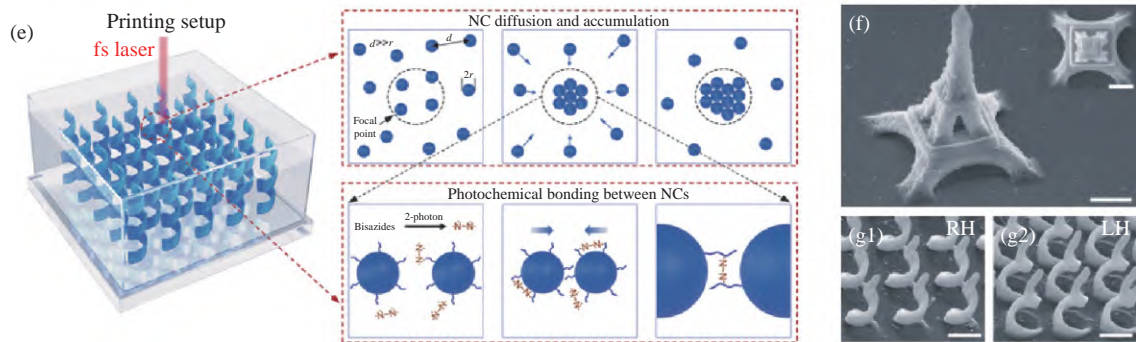


图6 基于无机纳米颗粒的飞秒激光3D打印。(a)光引发诱导极性变化的纳米颗粒组装示意图；(b)超材料立方体微结构SEM图^[76]；(c)PEB打印机示意图^[77]；(d)光聚合、光还原的银双螺旋SEM图像^[78]；(e)3D Pin打印机示意图；(f)埃菲尔铁塔模型SEM图；(g)CdSe/ZnS量子点左手(LH)与右手(RH)纳米螺旋打印阵列SEM图^[79]

Fig.6 Femtosecond laser 3D printing based on inorganic nanoparticles. (a) Schematic diagram of nanoparticle assembly induced by photo-triggered polarity changes; (b) SEM image of a metamaterial cubic microstructure^[76]; (c) Illustration of the PEB printing mechanism^[77]; (d) SEM image of a silver double-helix fabricated via photopolymerization and photo-reduction^[78]; (e) Schematic of the 3D Pin printing mechanism; (f) SEM image of an Eiffel Tower model; (g) SEM images of CdSe/ZnS quantum dot left-handed (LH) and right-handed (RH) nano-helix arrays^[79]

现了其在多材料体系中的适用性。3D Pin技术以其高纯度、低收缩率和高精度，有望成为飞秒激光3D打印无机微纳结构的核心方法。

2 应用

飞秒激光3D打印技术因其超高分辨率和在三维空间中精确构建微纳结构的能力，已经成为制备3D无机微纳结构的关键技术之一。与传统的二维光刻工艺相比，飞秒激光加工技术突破了平面加工的限制，能够在纳米尺度上实现三维结构的精确构建，这使得其不仅在多个领域，尤其是在光学微器件、MEMS传感和生命科学等领域具有广泛的应用前景，而且还为新型功能器件的微型化、集成化发展提供了可能。

2.1 光学微器件

飞秒激光3D打印技术因其出色的高分辨率和三维加工能力，已成为制造微型光学结构(如光学谐振腔、微透镜和光子晶体)的理想方法。其中，光学谐振腔被广泛应用于光通信、量子计算及超快光学等领域，其高品质因子能够有效提升信号传输效率和增强系统的稳定性。例如，华东师范大学FANG团队^[80]利用飞秒激光在铌酸锂中成功制备了超高品质因子($Q \sim 10^7$)的单片集成平面内微谐振器(图7(a)、7(b))。这种微谐振腔能够实现高效的光束反馈与多次反射，对于量子计算和光子学研究具有巨大的潜力。同时，

瑞典皇家理工学院HUANG等人^[81]结合飞秒激光加工技术，成功制备了熔融石英玻璃的光学微环谐振器，并展示了其卓越的光学性能(图7(c))。这些微环谐振腔在多个高端应用中表现出了出色的性能，进一步推动了其在精密光学领域的应用潜力。在微透镜方面，飞秒激光技术也展示了其在精确制造方面的优势。微透镜作为重要的光学元件，广泛应用于显微镜、光学传感器等设备中，用于调节光的聚焦与发散，从而提升成像分辨率。例如，美国佐治亚理工学院LI等^[82]通过使用商业的聚二甲基硅氧烷光刻胶打印微透镜，并利用深紫外光辐照去除有机成分，成功实现了优异的光学透明性和低表面粗糙度(图7(d))。德国BAUER团队^[56]采用笼型聚倍半硅氧烷基材料的二氧化硅玻璃，经过650℃热处理后，表现出优异的紫外-可见-近红外透过率，并且无明显吸收带，性能接近商用石英玻璃，具有高质量的表面质量(图7(e))。光子晶体作为新型的人工结构，具备调控光波传播的特殊性质，因此广泛应用于超快光学、光通信和量子信息领域。飞秒激光3D打印技术在制造光子晶体方面也展现了其强大的能力，但不同材料打印的光学元件性质存在差异。例如美国加州理工学院VYATSKIKH团队^[83]利用飞秒激光TPP制备了TiO₂木堆结构的光子晶体(图7(f))，其线宽为150~600nm，孔隙率小于1%。通过调整打印及热处理条件，研究人员成功展

示了匹配红外波段的完整光子带隙。德国汉诺威激光中心 OVSIAKOV 团队^[84] 则成功制备了 ZrO_2 有机-无机杂化光子晶体结构,表现出晶胞尺寸的减小和带隙中心频率的蓝移(图 7(g)、7(h))。综上,飞秒激光 3D 打印技术为光学微器件的高效制造奠定了坚实的基础,推动了光学微器件在微型化、集成化和可设

计化方面的发展。随着技术的不断进步,飞秒激光 3D 打印将在生命科学、微电子、光电子学等领域展现更广泛的应用前景。该技术不仅为复杂微纳结构的精确制造开辟了新路径,还为更高效、精密的制造过程提供了可能,预示着未来将涌现更多具有高度集成与功能化的新型光学器件。

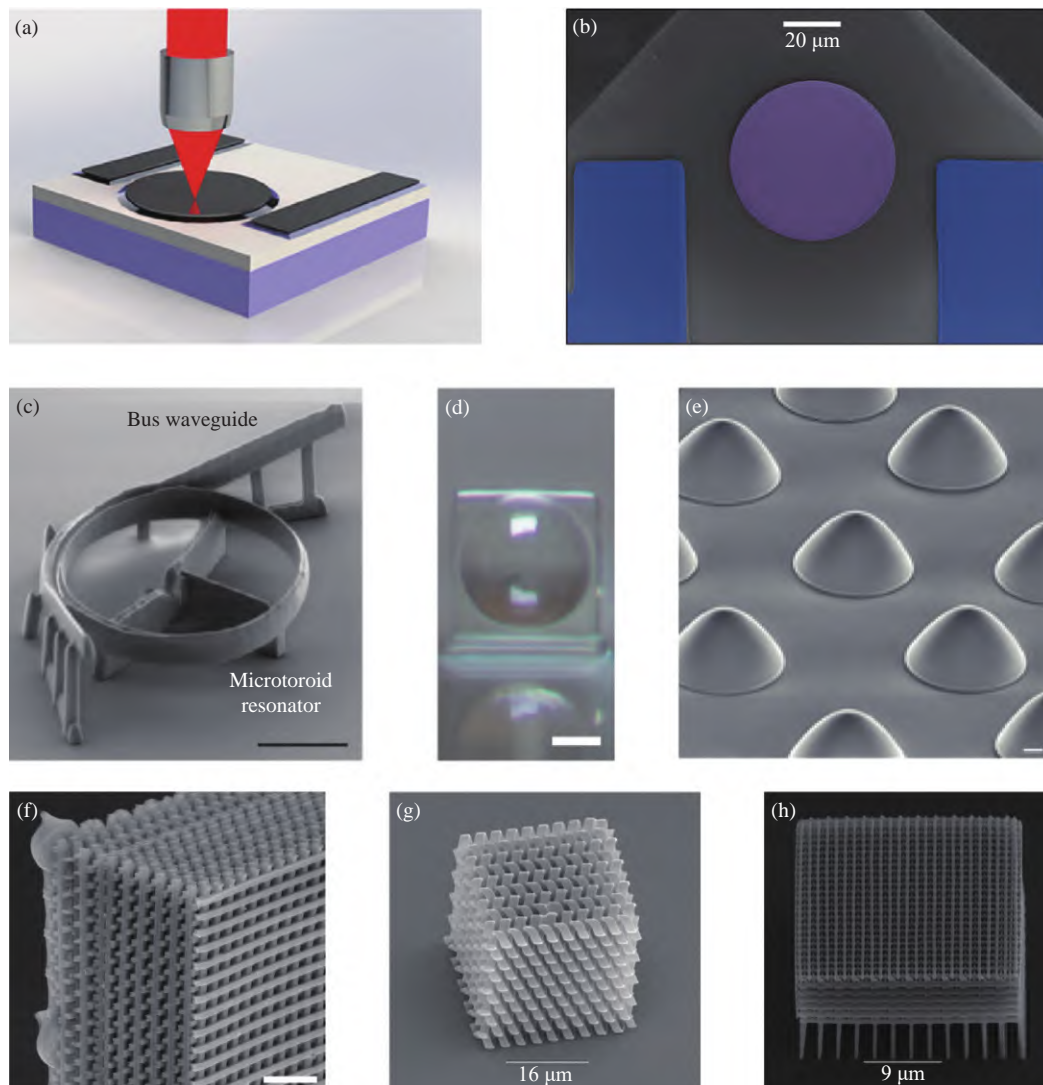


图 7 飞秒激光 3D 打印无机微纳结构应用于光学微器件。(a) 飞秒激光制备微谐振器的示意图;(b) 3D 打印的铌酸锂微谐振腔图^[80];(c) 3D 打印熔融 SiO_2 玻璃的光学微环谐振器^[81];(d) 3D 打印聚二甲硅氧烷制备的微透镜^[82];(e) 3D 打印 SiO_2 玻璃制备的阵列微透镜^[56];(f) 3D 打印 TiO_2 木堆结构的光子晶体^[83];(g) 3D 打印 ZrO_2 木堆结构的光子晶体;(h) 3D 打印带有支撑的 ZrO_2 木堆结构的光子晶体^[84]

Fig.7 Applications of femtosecond laser 3D-printed inorganic micro/nanostructures in optical microdevices. (a) Schematic diagram of a micro-resonator fabricated using femtosecond laser; (b) 3D-printed micro-resonator cavity of lithium niobate^[80]; (c) 3D-printed optical micro-ring resonator made of molten SiO_2 glass^[81]; (d) 3D-printed micro-lens fabricated from polydimethylsiloxane^[82]; (e) 3D-printed array of micro-lenses made of SiO_2 glass^[56]; (f) 3D-printed photonic crystal made from TiO_2 woodpile structure^[83]; (g) 3D-printed photonic crystal made from ZrO_2 woodpile structure; (h) 3D-printed photonic crystal made from ZrO_2 woodpile structure with support^[84]

2.2 MEMS 传感

MEMS 传感技术通过将电气和机械功能集成在微米级尺度的微型器件中,因其小型化、低功耗和高精度特性,广泛应用于传感器、执行器、显示器和微流控系统。飞秒激光 3D 打印技术的出现,使得 MEMS 传感器在高灵敏度、高集成度及微型化器件领域的应用得到了极大的拓展,特别是在光纤传感器等微纳尺度传感器的集成方面。该技术使得传感探测功能能够以紧凑小巧的形式集成到光纤中,推动了“光纤实验室”概念的发展。利用飞秒激光 3D 打印技术,研究人员能够精确地制造多种类型的微型传感器结构,

如力学传感器、温湿度传感器和流速传感器等。2021 年,深圳大学 LIAO 团队^[85]采用 TPP 3D 打印技术,成功开发出一种高灵敏度微力传感器。该传感器通过在光纤端面制造聚合物微梁探针,并将其构建为光学测量的法布里-佩罗干涉结构(图 8(a)),展示了 $1.51 \text{ nm} \cdot \mu\text{N}^{-1}$ 的力灵敏度和 54.9 nN 的最低检测力限度。力学测试表明,该传感器不仅具备卓越的性能,还能通过检测蝴蝶触角和人类头发的弹性模量,进一步证明其在生物学领域的应用潜力。同样,德国弗莱堡大学 BAKHTINA 等人^[86]利用 TPP 3D 打印技术研发了温湿度传感器(图 8(b))。该传感器在温度范围

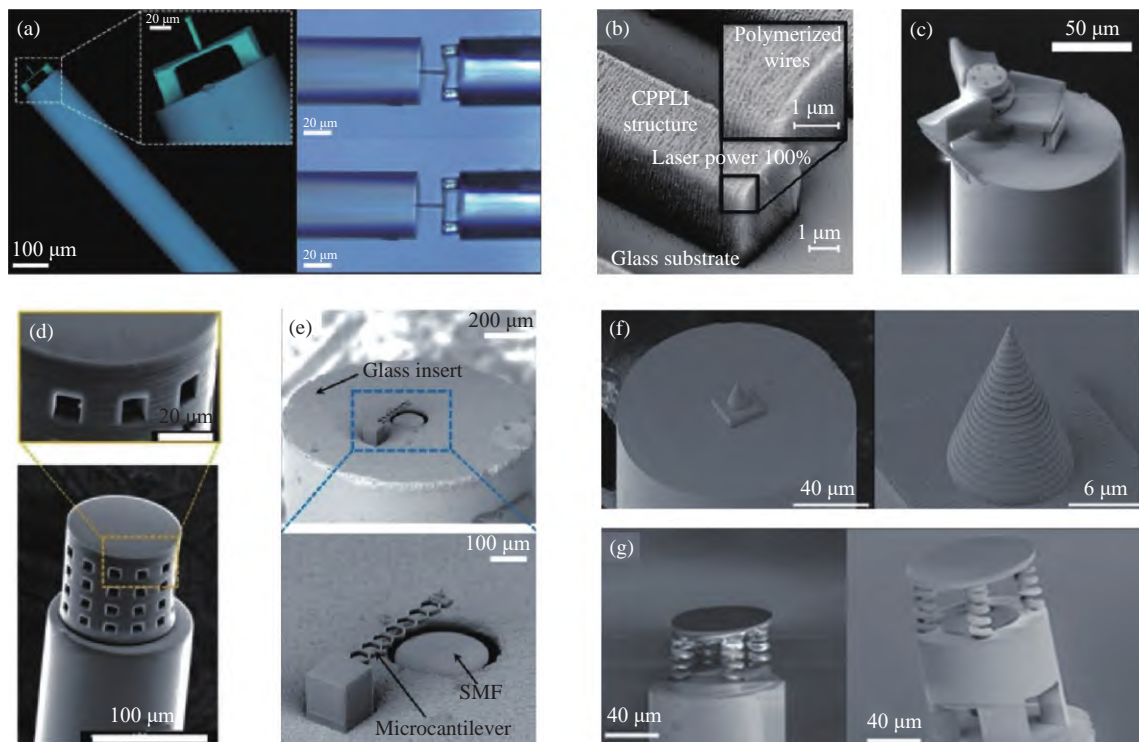


图 8 飞秒激光 3D 打印无机微纳结构应用于 MEMS 传感。(a) 3D 打印的聚合物微梁光纤端面探针^[85]; (b) 3D 打印的基于离子液体掺杂光刻胶的 MEMS 温湿度传感器^[86]; (c) 3D 打印的微螺旋桨的光纤流速传感器^[87]; (d) 3D 打印城堡型 FPI 微腔光纤湿度传感器^[88]; (e) 3D 打印的超材料悬臂梁光纤端面微力探针^[89]; (f) 3D 打印的微三维螺旋光栅圆锥的光纤液体折射率传感器^[90]; (g) 3D 打印的微弹簧支撑和薄片结构的光纤声波传感器^[91]

Fig.8 Applications of femtosecond laser 3D-printed inorganic micro/nanostructures in MEMS sensing. (a) Polymer microbeam probe integrated at the end-face of an optical fiber, fabricated via 3D printing for precision sensing applications^[85]; (b) MEMS temperature and humidity sensor fabricated using ionic liquid-doped photopolymer through 3D printing, offering enhanced environmental sensitivity^[86]; (c) Micro-propeller flow rate sensor designed for optical fibers, 3D-printed to enable accurate fluid dynamics measurements^[87]; (d) Castle-shaped Fabry-Pérot interferometer (FPI) microcavity optical fiber humidity sensor produced via 3D printing, offering high accuracy in humidity detection^[88]; (e) Metamaterial cantilever optical fiber end-face micro-force probe fabricated by 3D printing for detecting minute forces with high resolution^[89]; (f) Optical fiber refractive index sensor incorporating a 3D helical grating cone structure, enabling precise liquid refractive index measurements^[90]; (g) Optical fiber acoustic wave sensor with a 3D-printed micro-spring support and thin-film design, optimized for enhanced acoustic signal detection^[91]

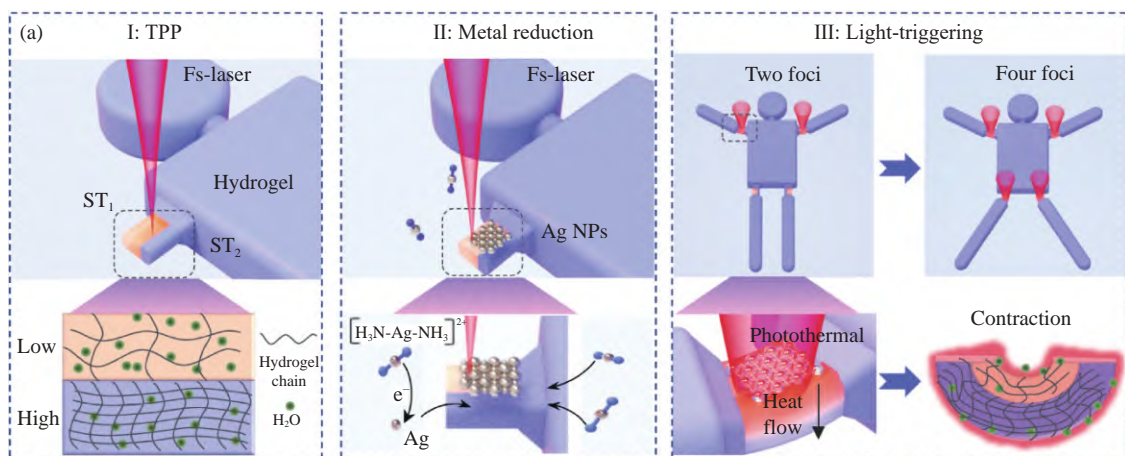
23.0~70.0 °C 和湿度范围 3%~50% 相对湿度下展现出优异的灵敏度, 温度灵敏度达到 $0.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, 湿度灵敏度为 $0.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{\%}^{-1}$ 。此外, 该传感器还表现出出色的离子电导率和透射率 (90%), 为集成温湿度传感器提供了新的思路 and 方案。2022 年, 美国代顿空军理工学院 WILLIAMS 等人^[87]报道了一种基于 TPP 3D 打印技术的微螺旋桨流速传感器, 该传感器采用光纤端面集成微螺旋桨结构 (图 8(c)), 其可用于气体流速的检测。该微结构具有卓越的灵活性, 并能够精确响应气流的变化, 展现了出色的传感能力。这种设计在 MEMS 传感器领域展现出广泛的应用前景, 尤其在气流、压力以及其他物理量的监测中具有重要的潜力。此外, 还存在其他具有不同功能的 MEMS 传感器组件 (图 8(d)~8(g))^[88-91], 进一步拓展了这一技术在多种传感应用中的适用性。随着技术的不断进步, 未来可以通过热处理去除 3D 打印过程中所使用的有机成分, 从而将这些微结构转化为无机材料, 进而集成到光纤中。这一过程有望显著提高光纤传感器的性能, 并推动 MEMS 传感器朝着更小型化、更智能化和更高集成度的方向发展。通过这种创新方法, 飞秒激光 3D 打印技术在无机微纳结构制造中的应用, 将为 MEMS 传感器带来革命性的进展, 使其具备更高的灵敏度、更低的能耗和更强的性能, 进而为精确检测及广泛应用领域的实现提供了新的可能。

2.3 生命科学

飞秒激光 3D 打印技术在生命科学, 特别是生物医学领域中的应用逐渐引起了人们的关注。该技术能够高精度制造无机微纳结构, 这些微纳结构不仅在

细胞生物学和组织工程中具有重要作用, 还为新型生物医学器械和治疗手段的研发提供了全新的思路和方法。随着医疗技术的不断发展, 微型机器人在生物医学领域的潜力持续扩大。这些机器人通常依赖高精度的微结构, 以完成微创手术、组织修复等复杂任务。飞秒激光 3D 打印技术能够制造出具有复杂几何形状和极高精度的无机微纳结构, 这对于微型机器人的功能实现至关重要。例如, 在体内微型机器人可以通过微小的关节、传感器和执行器实现高效操作, 用于精确的细胞操作、药物递送和组织修复等任务。如中国科学技术大学 XIN 等人^[92]采用激光打印技术制备了微型人形机器人关节, 通过在关节处引入不同交联密度的水凝胶, 并沉积银颗粒, 实现了关节的光热效应控制 (图 9(a))。该方法能够精确调节微型机器人关节的运动, 且驱动功率低于 10 mW, 响应速度达到 30 ms。此外, 微机器人能够在三维空间内进行复杂操控和物体运输, 这为 4D 打印技术的应用提供了新的方向, 尤其是在精确操控和复杂任务执行中具有重要意义。另一方面, 中国科学技术大学 LI 等人^[93]提出了一种结合“双光子聚合”和“烧结”技术的新方法 (图 9(b)), 通过共混合镍前驱体的方式, 打印出具有高磁性的微型螺旋机器人结构, 并在高温烧结后实现了高纯度的 Ni 金属螺旋结构 (图 9(c))。这些磁驱动的微型机器人表现出极高的运动能力, 每秒能够移动超过 12.5 个自身长度, 并能够推动车重约 200 倍的物体。此外, 它们还能在微流体环境中精确操控, 具有出色的流体推进能力 (图 9(d)), 这使其成为在血液等复杂生物介质中工作的理想选择。

另外, 无机微纳结构在骨骼修复中的作用逐渐得



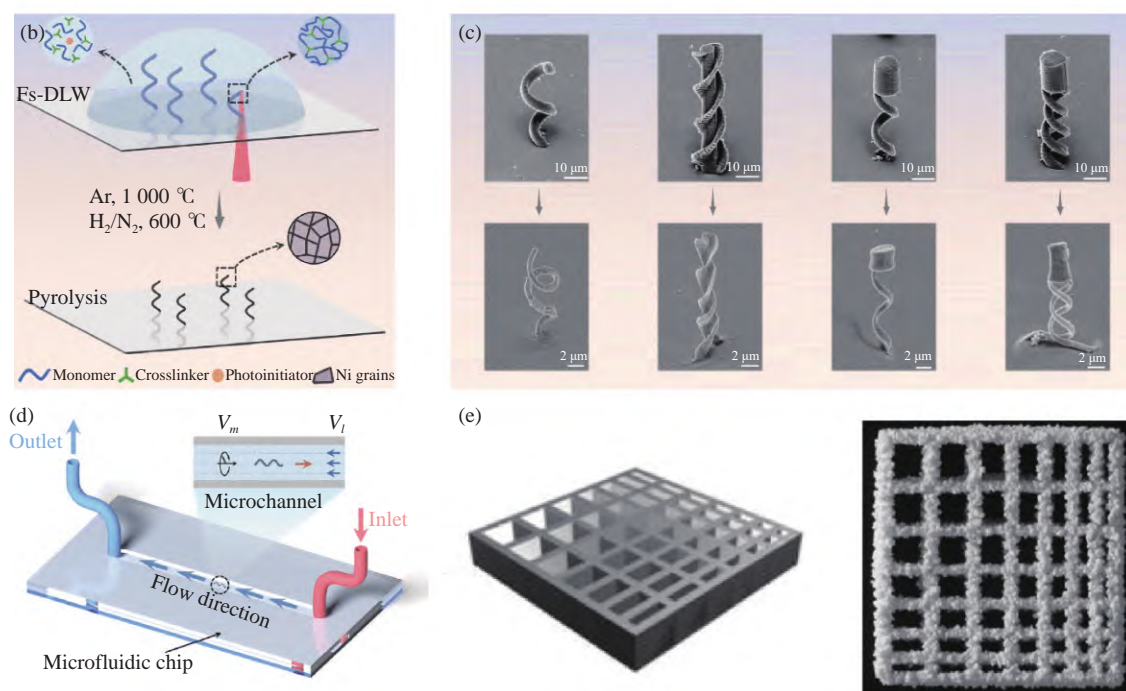


图9 飞秒激光 3D 打印无机微纳结构应用于生命科学。(a) 3D 打印人形机器人操控示意图^[92]；(b)“双光子聚合+烧结”制备微机器人示意图；(c) 3D 打印纯镍磁驱动微型金属螺旋机器人；(d) 磁驱动微型机器人在具有流动液体的微流控芯片中的可控游泳示意图^[93]；(e) 3D 多孔陶瓷材料支架模型图及高温烧结图^[95]

Fig.9 Applications of femtosecond laser 3D-printed inorganic micro/nanostructures in life sciences. (a) Diagram illustrating the role of 3D-printed components in the manipulation of humanoid robots for biomedical applications^[92]; (b) Schematic showing the fabrication of micro-robots using a combination of two-photon polymerization and sintering, enabling robust and functional designs; (c) Pure nickel helical micro-robot fabricated via 3D printing, utilizing magnetic actuation for precise control in biomedical environments; (d) Illustration of magnetic-driven micro-robots performing controlled swimming within a microfluidic chip containing flowing liquids, demonstrating potential in targeted delivery applications^[93]; (e) Model and sintering process of porous ceramic scaffolds fabricated by 3D printing, designed for high-temperature applications and potential use in tissue engineering^[95]

到广泛关注。骨折修复和骨缺损治疗一直是生物医学中的重大挑战。传统的骨修复材料往往存在生物相容性差、长期稳定性不足的问题，而通过飞秒激光技术加工的无机微纳结构则可以为骨修复提供全新的解决方案^[94]。骨组织工程中的支架材料需要具备良好的力学性能、生物降解性和生物相容性。飞秒激光 3D 打印能够制造出具有精细孔隙结构和定制化表面的无机微纳支架，这些支架不仅能够提供支撑作用，还能在骨组织再生过程中发挥重要作用。德国凯撒研究中心 SEITZ 等人^[95]通过改性羟基磷灰石粉体与聚合物黏结剂的结合，成功利用飞秒激光 3D 打印技术制备了三维多孔陶瓷支架，并经过高温烧结处理，获得了具有优良生物相容性的骨修复支架(图 9(e))。这些支架具有良好的力学性能和适应性，

特别适用于骨移植和骨修复治疗，为骨损伤的早期修复和长期稳定性方面起到至关重要的作用。

3 结论

3.1 挑战

飞秒激光 3D 打印无机材料技术是近年来在微纳制造领域中取得突破性进展的一项关键技术。凭借其超高的空间选择性和超越衍射极限的分辨率，飞秒激光 3D 打印能够在纳米尺度上精确制造复杂的无机三维微纳结构。这一技术在光学微器件、微机械系统以及生命科学等领域展现出了巨大的应用潜力。然而，尽管飞秒激光 3D 打印在微纳结构制造中具备明显优势，但在实际应用过程中，仍存在一些亟待克服的技术挑战和限制，如表 1 所示。

表 1 飞秒激光 3D 打印无机材料工艺技术总结

Tab.1 Summary of femtosecond laser 3D printing technology for inorganic materials

Printing category	Printing composition	Specific materials	Resolution	Advantages	Disadvantages	References
Organic-inorganic composite material printing	Organic polymer-inorganic precursor	Semiconductors, metals, oxides	≥ 25 nm; ≥ 100 nm (SiO ₂)	Wide range of inorganic precursors, high compatibility with organic components, enhanced processing, high resolution	Organic polymer may degrade final structural performance, high thermal effect, relatively high shrinkage	[50, 53-54, 55-56]
	Organic polymer-inorganic nanoparticles	Semiconductors, metals, oxides	≥ 75 nm	Diverse selection of inorganic nanoparticles, no phase separation, improved mechanical properties	High thermal effect, requires additional design optimization, relatively low surface roughness of nanoparticles	[64, 69]
Pure inorganic material printing	Inorganic precursor	Metals, oxides, ceramics, sintered compounds	≥ 26 nm; ≥ 180 nm (Ag)	Can be stored stably, no three-dimensional shrinkage, high printing efficiency	Specific precursors may have reaction limitations, relatively low printing efficiency for certain types	[71, 73-74]
	Inorganic nanoparticles	Semiconductors, metals, oxides	≥ 38 nm	Wide range of material applications, no phase separation, high resolution	Relatively low surface roughness of nanoparticles, difficult to align and higher cost	[76, 78-79]

飞秒激光 3D 打印的低加工效率是其广泛应用的主要限制因素之一。传统的双光子聚合打印通常依赖于逐点扫描方式,即通过将激光聚焦到光敏材料的不同位置来进行逐层堆叠。这虽然能够实现高分辨率的制造,但其打印速度常常受到限制。在实际操作中,打印一个 1 mm³ 的物体可能需要超过 20 h^[76,96-97],这一时间周期在工业化生产中显然难以满足快速、大规模生产的需求。此外,双光子打印技术在分辨率和打印通量之间需要做出权衡,如何在保证足够高的精度的同时提高打印效率,成为了当前研究的一个重要方向。为了解决这一问题,近年来人们开始探索一系列相关的创新技术。例如,将飞秒激光的宽带特性与数字微镜设备结合^[98-99],利用衍射效应调控光场的空间分布,成功实现了时域和空间的高效聚焦,并采用逐层并行打印方式显著提升了打印吞吐量。根据实验结果,采用这一技术后,打印吞吐量可达到 8.7 mm³·h⁻¹,体素生成速率为 3.33×10⁸ s⁻¹,且最小特征线宽仅为 175 nm。这一突破为无机材料的高效打印开辟了新的可能性。然而,如何突破现有的扫描模式,使飞秒激光 3D 打印能够在更大体积和不同尺度的物体打印中,同时保持高分辨率并提高打印速度,仍然是该技术未来发展的关键挑战。

飞秒激光 3D 打印无机材料技术面临的另一个挑战是材料体系的局限性。尽管飞秒激光能够对某些

无机材料进行精密加工,但这些材料的物理和化学特性往往存在一定的限制。例如,金属氧化物和硅基材料等虽已成功应用于飞秒激光打印,但其加工过程中通常需要进行高温烧结或其他后处理步骤,这不仅增加了生产的复杂性,还提高了成本。因此,如何选择适合飞秒激光 3D 打印的无机材料,特别是在提高其热稳定性、力学性能以及生物相容性方面,仍然是这一技术亟需解决的关键问题。为了解决这一问题,相关研究团队已经开始探索将双光子聚合技术与烧结技术相结合,以优化无机材料的性能。例如,通过将“双光子聚合+烧结”的方法与含镍前驱体的共混技术相结合,研究人员成功打印出了螺旋结构,并在高温烧结后获得高纯度的金属螺旋结构,这一成果可用于精确的磁场控制和导航^[93]。

另外,在许多应用中,尤其是在复杂的微纳结构打印中,飞秒激光完成打印后通常需要进行热处理,以去除其中的有机成分或对材料进行固化。然而,在高温环境下,无机材料常常会发生较大的收缩,导致打印物体的尺寸和形态发生偏差。这种收缩不仅会影响到结构的精度,还可能导致多层结构之间发生错位,从而影响最终的功能性和可靠性。因此,如何在热处理过程中控制收缩,减小其对最终打印结果的影响,是该技术面临的一个关键问题。要解决这一问题,除了在材料选择上更加注重高温稳定性外,还需

要在打印工艺上进行更深入的优化。例如,通过选择热膨胀系数较小或热稳定性较强的材料^[100],或者在打印过程中引入适当的预处理步骤(如低温固化或渐进加热),可以有效减少热处理引发的收缩效应。同时,改进打印工艺参数,如激光功率、扫描速度等,也可能有助于降低热应力的积累,从而在一定程度上减小收缩对结构精度的影响。通过这些优化措施,能够有效提高飞秒激光 3D 打印无机材料的稳定性和精度,推动该技术在更广泛领域的应用。

3.2 展望

未来,飞秒激光 3D 打印无机材料技术的发展前景广阔,主要集中在多个关键方向。首先,技术的多功能化与规模化将是未来的重要发展趋势。随着空间光调制技术、数字光场生成以及计算全息技术的持续进步,飞秒激光 3D 打印的应用将逐步拓展至更广泛的领域。通过这些新兴技术的结合,飞秒激光不仅能够实现纳米尺度的精密制造,还能满足大面积、高精度制造任务的需求。例如,空间光调制技术能够精确控制光场,通过与数字微镜器件等技术的协作,能够实现高效且精准的三维微纳结构制造,从而不仅保证制造精度,还能显著提升加工效率。其次,飞秒激光 3D 打印技术将逐步向更加智能化与集成化的方向发展。借助人工智能、机器学习和大数据技术,未来的飞秒激光 3D 打印系统能够根据不同的材料特性与打印需求,自动优化打印路径、调整光场分布、进行材料设计优化等,从而进一步提高打印的精度和效率。在生命科学、光电子学以及微纳光学器件等领域,这种智能化的技术将推动更加精准和定制化的制造方案,使得各类微纳结构的制造变得更加灵活与高效。

综上所述,尽管飞秒激光 3D 打印无机材料技术仍面临着加工效率、材料局限性以及热处理等挑战,但随着相关技术的不断进步,特别是在空间光调制、数字光场生成等技术的结合下,未来该技术在微纳制造领域的应用将迎来更加广阔的发展前景。通过不断突破技术瓶颈,飞秒激光 3D 打印无机材料技术有望在工业化生产、智能制造以及复杂微纳结构的实现中发挥越来越重要的作用,推动更高效、更精密的制造过程。

参考文献:

- [1] SEALY C. Inorganic nanomaterials pin hope on 3D printing[J]. *Nanotoday*, 2023, 53: 1.
- [2] CHIEW S M, IBRAHIM I S, ARIFFIN M A M, et al. Evaluation of light transmittance performance of light-transmitting concrete with optical fibre [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 351: 128949.
- [3] DONALDSON L. Semiconductor material able to withstand high temperatures[J]. *Materials Today*, 2021, 50: 1.
- [4] FAYOMI J, POPOOLA A P I, POPOOLA O M, et al. The appraisal of the thermal properties, electrical response, and corrosion resistance performance of AA8011 reinforced Nano Si₃N₄ for automobile application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156679.
- [5] GAO H, LIU H, LIAO L, et al. A novel inorganic thermal insulation material utilizing perlite tailings [J]. *Energy and Buildings*, 2019, 190: 25-33.
- [6] LAI L L, HUANG P H, STEMME G, et al. 3D printing of glass micro-optics with subwavelength features on optical fiber tips [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(16): 10788-10797.
- [7] HONG Z, YE P, LOY D A, et al. High-precision printing of complex glass imaging optics with precondensed liquid silica resin [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(18): 2105595.
- [8] HUA J G, LIANG S Y, CHEN Q D, et al. Free-form micro-optics out of crystals: femtosecond laser 3D sculpturing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(26): 2200255.
- [9] MOON H, PARK B, KIM S. Transformation of 2D planes into 3D soft structures with electrical functions[C]//IEEE, 2021 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers), 2021: 1-3.
- [10] VALLACHIRA W S P, MULLER E, CLEMENT P, et al. In vitro cytocompatibility assessment of Ti-modified, silicon-oxycarbide-based, polymer-derived, ceramic-implantable electrodes under pacing conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17244-17253.
- [11] JONAVIČIUS T, REKŠTYTĖ S, ŽUKAUSKAS A, et al. Laser nanolithography and chemical metalization for the manufacturing of 3D metallic interconnects[C]//SPIE, 2014, 8970: 41-47.
- [12] LUITZ M, LUNZER M, MADER M, et al. Fabrication of platinum microstructures for sensors and lab-on-a-chip devices[C]//Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XX. SPIE, 2022, 11955: 74-79.
- [13] WANG W, CHEN Z Q, LIN B, et al. Two-photon

- polymerization-based 3D micro-scaffolds toward biomedical devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152469.
- [14] SUN C, LU J, GUO X, et al. Bimetallic metal-organic frameworks-derived lithiophilic and conductive MnO/Co/C enabled intermittent deposition model for high-performance lithium metal anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 607: 234597.
- [15] SKLIUTAS E, REKŠTYTĖ S, MALINAUSKAS M. Laser lithography for bioprinting: from 3D scaffolds to plant based resins[C]//CLEO: Applications and Technology. Optica Publishing Group, 2021: AW4D.5.
- [16] ZHOU Y, LI M, WANG Y, et al. Synthesis of sea urchin-like ZnO by a simple soft template method and its photoelectric properties [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27: 1050-1056.
- [17] KOTZ F, PLEWA K, BAUER W, et al. Liquid glass: a facile soft replication method for structuring glass [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2016, 28(23): 4646-4650.
- [18] ZHANG J, DING H, LIU X, et al. Facile surface functionalization strategy for two-photon lithography microstructures [J]. *Small*, 2021, 17(34): 2101048.
- [19] BUTKUTĖ A, MERKININKAITĖ G, JURKŠAS T, et al. Femtosecond laser assisted 3D etching using inorganic-organic etchant [J]. *Materials*, 2022, 15(8): 2817.
- [20] HU C, AUBERT T, JUSTO Y, et al. The micropatterning of layers of colloidal quantum dots with inorganic ligands using selective wet etching [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(17): 175302.
- [21] ROSS C A, MACLACHLAN D G, CHOUDHURY D, et al. Optimisation of ultrafast laser assisted etching in fused silica [J]. *Optics Express*, 2018, 26(19): 24343-24356.
- [22] ROS-TÁRRAGA P, MURCIANO A, MAZÓN P, et al. New 3D stratified Si-Ca-P porous scaffolds obtained by sol-gel and polymer replica method: Microstructural, mineralogical and chemical characterization [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 6548-6553.
- [23] WARREN S C, PERKINS M R, ADAMS A M, et al. A silica sol-gel design strategy for nanostructured metallic materials [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(5): 460-467.
- [24] XIE H, YANG X, LIU P, et al. 3D gel printing of alumina ceramics followed by efficient multi-step liquid desiccant drying [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6634-6640.
- [25] NIU F, YANG X, LI Y, et al. Fused deposition modeling of Si₃N₄ ceramics: a cost-effective 3D-printing route for dense and high performance non-oxide ceramic materials [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(15): 7369-7376.
- [26] HE Q, JIANG J, YANG X, et al. Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling via screw extrusion [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 1033-1040.
- [27] CUNICO M W. Investigation of ceramic dental prostheses based on ZrSiO₄-glass composites fabricated by indirect additive manufacturing [J]. *International Journal of Bioprinting*, 2020, 7(1): 315.
- [28] LIU B, LIU S, DEVARAJ V, et al. Metal 3D nanoprinting with coupled fields [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4920.
- [29] JUNG W, JUNG Y H, PIKHITSA P V, et al. Three-dimensional nanoprinting via charged aerosol jets [J]. *Nature*, 2021, 592(7852): 54-59.
- [30] LEE H, YOU S, PIKHITSA P V, et al. Three-dimensional assembly of nanoparticles from charged aerosols [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 119-124.
- [31] KIM F, YANG S E, JU H, et al. Direct ink writing of three-dimensional thermoelectric microarchitectures [J]. *Nat Electron*, 2021, 4: 579-587.
- [32] DYLLA-SPEARS R, YEE T D, SASAN K, et al. 3D printed gradient index glass optics [J]. *Science Advances*, 2020, 6(47): eabc7429.
- [33] ZHAO S, SIQUEIRA G, DRDOVA S, et al. Additive manufacturing of silica aerogels [J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 387-392.
- [34] SUN K, TAN D, FANG X, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass [J]. *Science*, 2022, 375(6578): 307-310.
- [35] ARMON N, GREENBERG E, EDRI E, et al. Laser-based printing: from liquids to microstructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(13): 2008547.
- [36] GUO M, LIU X Y, LI T, et al. Cross-scale topography achieved by MOPL with positive photoresist to regulate the cell behavior [J]. *Small*, 2023, 19(49): 2303572.
- [37] LI B, LIAO C, CAI Z, et al. Femtosecond laser 3D printed micro objective lens for ultrathin fiber endoscope [J]. *Fundamental Research*, 2024, 4(1): 123-130.
- [38] ZHAO Y Y, LUO H C, LIANG Z X. Micro-nano 3D printing based on photopolymerization and its development status and trends [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002703.
- [39] HUANG L, HONG Z, CHEN Q D, et al. Imaging/nonimaging microoptical elements and stereoscopic systems based on

- femtosecond laser direct writing [J]. *Light: Advanced Manufacturing*, 2024, 4(4): 543-569.
- [40] WANG H, PAN C F, LI C, et al. Two-photon polymerization lithography for imaging optics [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2024, 6(4): 042002.
- [41] MCKEE S, LUTEY A, SCIANCALEPORE C, et al. Microfabrication of polymer microneedle arrays using two-photon polymerization [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2022, 229: 112424.
- [42] KAWATA S, SUN H B, TANAKA T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [43] DONG Y, HE X M, XU H. Review and challenges of photosensitive materials in two-photon lithography (invited) [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2024, 51(12): 1202406. (in Chinese)
- [44] LIGHTMAN S, BIN-NUN M, BAR G, et al. Structuring light using solgel hybrid 3D-printed optics prepared by two-photon polymerization [J]. *Applied Optics*, 2022, 61(6): 1434-1439.
- [45] BIAN P, HU Z Y, AN R, et al. Femtosecond laser 3D nano-printing for functionalization of optical fiber tips *Laser & Photonics Reviews*, 2024, 18(7): 2300957.
- [46] O'HALLORAN S, PANDIT A, HEISE A, et al. Two-photon polymerization: fundamentals, materials, and chemical modification strategies [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(7): 2204072.
- [47] DADRAS-TOUSSI O, KHORRAMI M, LOUIS Sam Titus A S C, et al. Multiphoton lithography of organic semiconductor devices for 3D printing of flexible electronic circuits, biosensors, and bioelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): 2200512.
- [48] SAKELLARI I, KABOURAKI E, KARANIKOLOPOULOS D, et al. Quantum dot based 3D printed woodpile photonic crystals tuned for the visible [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(9): 3413-3423.
- [49] SUN Z B, DONG X Z, CHEN W Q, et al. Multicolor polymer nanocomposites: in situ synthesis and fabrication of 3D microstructures [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 914-919.
- [50] PHAM T A, KIM D P, LIM T W, et al. Three-dimensional SiCN ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(9): 1235-1241.
- [51] PASSINGER S, SAIFULLAH M S M, REINHARDT C, et al. Direct 3D patterning of TiO₂ using femtosecond laser pulses [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(9): 1218-1221.
- [52] YEE D W, LIFSON M L, EDWARDS B W, et al. Additive manufacturing of 3D - architected multifunctional metal oxides [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(33): 1901345.
- [53] WINCZEWSKI J, HERRERA M, CABRIEL C, et al. Additive manufacturing of 3D luminescent ZrO₂: Eu³⁺ architectures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(12): 2102758.
- [54] VYATSKIKH A, DELALANDE S, KUDO A, et al. Additive manufacturing of 3D nano-architected metals [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 593.
- [55] GAILEVIČIUS D, PADOLSKYTĖ V, MIKOLIŪNAITĖ L, et al. Additive-manufacturing of 3D glass-ceramics down to nanoscale resolution [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(3): 647-651.
- [56] BAUER J, CROOK C, BALDACCHINI T. A sinterless, low-temperature route to 3D print nanoscale optical-grade glass [J]. *Science*, 2023, 380(6648): 960-966.
- [57] HONG Z, YE P, LOY D A, et al. Three-dimensional printing of glass micro-optics [J]. *Optica*, 2021, 8(6): 904-910.
- [58] VAEZI M, SEITZ H, YANG S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67: 1721-1754.
- [59] PIKUL J H, GANG Zhang H, CHO J, et al. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1732.
- [60] NELSON B J, KALIAKATSOS I K, ABBOTT J J. Microrobots for minimally invasive medicine [J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2010, 12(1): 55-85.
- [61] LIAO C R, LI B Z, ZOU M Q, et al. Optical fiber integrated micro/nano-structured device fabricated by femtosecond laser induced two-photon polymerization and its applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(13): 1306005. (in Chinese)
- [62] ZHU D, JIANG S, LIAO C, et al. Ultrafast laser 3D nanolithography of fiber-integrated silica microdevices [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(31): 9734-9742.
- [63] DESPONDS A, BANYASZ A, CHATEAU D, et al. 3D printing and pyrolysis of optical ZrO₂ nanostructures by two-photon lithography: reduced shrinkage and crystallization mediated by nanoparticles seeds [J]. *Small*, 2021, 17(42): 2102486.
- [64] WEN X, ZHANG B, WANG W, et al. 3D-printed silica with nanoscale resolution [J]. *Nature Materials*, 2021, 20(11): 1506-1511.
- [65] TIAN Y, LU D, JIANG H, et al. Preparation of a novel ferrofluidic photoresist for two-photon photopolymerization

- technique [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(20): 3291-3294.
- [66] KOTZ F, ARNOLD K, BAUER W, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass [J]. *Nature*, 2017, 544(7650): 337-339.
- [67] KOTZ F, QUICK A S, RISCH P, et al. Two-photon polymerization of nanocomposites for the fabrication of transparent fused silica glass microstructures [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): 2006341.
- [68] 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.
- [69] PENG Y, JRADI S, YANG X, et al. 3D photoluminescent nanostructures containing quantum dots fabricated by two-photon polymerization: influence of quantum dots on the spatial resolution of laser writing [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(2): 1800522.
- [70] XIONG W, LIU Y, JIANG L J, et al. Laser-directed assembly of aligned carbon nanotubes in three dimensions for multifunctional device fabrication [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(10): 2002-2009.
- [71] CAO Y Y, TAKEYASU N, TANAKA T, et al. 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction [J]. *Small*, 2009, 5(10): 1144-1148.
- [72] BLASCO E, MÜLLER J, MÜLLER P, et al. Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2016, 28(18): 3592-3595.
- [73] YANG L, HU H, SCHOLZ A, et al. Laser printed microelectronics [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1103.
- [74] JIN F, LIU J, ZHAO Y Y, et al. $\lambda/30$ inorganic features achieved by multi-photon 3D lithography [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1357.
- [75] PAN J A, CHO H, COROPCEANU I, et al. stimuli-responsive surface ligands for direct lithography of functional inorganic nanomaterials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56(17): 2286-2297.
- [76] LIU T, TAO P, WANG X, et al. Ultrahigh-printing-speed photoresists for additive manufacturing [J]. *Nature Nanotechnology*, 2024, 19(1): 51-57.
- [77] LIU S F, HOU Z W, LIN L, et al. 3D nanoprinting of semiconductor quantum dots by photoexcitation-induced chemical bonding [J]. *Science*, 2022, 377(6610): 1112-1116.
- [78] LIU L, YANG D, WAN W, et al. Fast fabrication of silver helical metamaterial with single-exposure femtosecond laser photoreduction [J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(6): 1087-1093.
- [79] LI F, LIU S F, LIU W, et al. 3D printing of inorganic nanomaterials by photochemically bonding colloidal nanocrystals [J]. *Science*, 2023, 381(6665): 1468-1474.
- [80] FANG Z, HAQUE S, LIN J, et al. Real-time electrical tuning of an optical spring on a monolithically integrated ultrahigh Q lithium niobate microresonator [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(5): 1214-1217.
- [81] HUANG P H, LAAKSO M, EDINGER P, et al. Three-dimensional printing of silica glass with sub-micrometer resolution [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3305.
- [82] LI M, YUE L, RAJAN A C, et al. Low-temperature 3D printing of transparent silica glass microstructures [J]. *Science Advances*, 2023, 9(40): eadi2958.
- [83] 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.
- [84] OVSIANIKOV A, VIERTL J, CHICHKOV B, et al. Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(11): 2257-2262.
- [85] ZOU M, LIAO C, LIU S, et al. Fiber-tip polymer clamped-beam probe for high-sensitivity nanoforce measurements [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(1): 171.
- [86] BAKHTINA N A, LOEFFELMANN U, MACKINNON N, et al. Two-photon nanolithography enhances the performance of an ionic liquid-polymer composite sensor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11): 1683-1693.
- [87] WILLIAMS J C, CHANDRAHALIM H, SUELZER J S, et al. Multiphoton nanosculpting of optical resonant and nonresonant microsensors on fiber tips [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(17): 19988-19999.
- [88] CHEN M, ZHAO Y, WEI H, et al. 3D printed castle style Fabry-Perot microcavity on optical fiber tip as a highly sensitive humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 328: 128981.
- [89] ZOU M, LIAO C, CHEN Y, et al. 3D printed fiber-optic nanomechanical bioprobe [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2023, 5(1): 015005.
- [90] HUANG R, LONG L, DENG Q, et al. 3D printing of fiber-integrated plasmonic micro-grating tip enabling high-resolution real-time and in-site refractive index sensing [J]. *Optics &*

- Laser Technology*, 2023, 167: 109796.
- [91] WEI H, WU Z, SUN K, et al. Two-photon 3D printed spring-based Fabry-Pérot cavity resonator for acoustic wave detection and imaging [J]. *Photonics Research*, 2023, 11(5): 780-786.
- [92] XIN C, REN Z, ZHANG L, et al. Light-triggered multi-joint microactuator fabricated by two-in-one femtosecond laser writing [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4273.
- [93] LI R, JIANG M, LIU B, et al. High-performance magnetic metal microrobot prepared by a two-photon polymerization and sintering method [J]. *Lab on a Chip*, 2024, 24(4): 832-842.
- [94] HU Y, WANG H, WANG D, et al. In situ preparation of nano cone-like structures on 3D printed titanium alloy implants via one-step femtosecond laser manufacturing for better osseointegration, anti-corrosion, and anti-fatigue [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 206: 88-99.
- [95] SEITZ H, RIEDER W, IRSEN S, et al. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering [J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2005, 74(2): 782-788.
- [96] MUELLER P, THIEL M, WEGENER M. 3D direct laser writing using a 405 nm diode laser [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(24): 6847-6850.
- [97] GAN Z, CAO Y, EVANS R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2061.
- [98] SOMERS P, LIANG Z, JOHNSON J E, et al. Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(1): 199.
- [99] SAHA S K, WANG D, NGUYEN V H, et al. Scalable submicrometer additive manufacturing [J]. *Science*, 2019, 366(6461): 105-109.
- [100] ZUBEL M. 3D printing for optical fibre applications[D]. Beckingham: Aston University, 2020.

Research on technology and application of ultrafast laser 3D printing inorganic materials (*invited*)

LIAO Changrui, FANG Haorui, ZHU Dezhi, HE Zhiming, CHEN Wentao, WANG Yiping*

(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract:

Significance Femtosecond laser 3D printing has emerged as a revolutionary technology in micro-nano manufacturing, enabling the fabrication of complex 3D structures with sub-diffraction-limit resolution. Inorganic materials, known for their excellent mechanical properties, thermal stability, and chemical resistance, are widely used in optical devices, MEMS sensors, and biomedical applications. However, traditional manufacturing methods for inorganic micro-nano structures face limitations, such as complex processing, low precision, and high costs, which restrict their potential in high-performance device fabrication. The advent of femtosecond laser 3D printing provides a promising solution to overcome these challenges, offering exceptional spatial resolution and material versatility. This survey systematically reviews recent progress in the techniques and applications of femtosecond laser 3D printing for inorganic materials, focusing on organic-inorganic hybrid and pure inorganic systems. The study also explores the challenges and future directions, emphasizing the potential of this technology in advancing micro-nano fabrication.

Progress Femtosecond laser 3D printing leverages nonlinear optical effects of two-photon absorption to achieve high-resolution fabrication of complex three-dimensional structures, making it a versatile tool for inorganic material processing. This technology has been employed in two primary approaches: organic-inorganic hybrid systems and pure inorganic material systems. Organic-inorganic hybrid systems combine the flexibility of polymer matrices with the superior properties of inorganic components by incorporating precursors or

nanoparticles into light-sensitive resins. The process involves two-photon polymerization for precise structuring, followed by high-temperature sintering to enhance material performance, although challenges such as achieving uniformity and minimizing shrinkage remain. Pure inorganic material systems, on the other hand, bypass organic components entirely by using direct laser-induced reactions, such as photochemical reduction or decomposition, to fabricate high-purity structures with enhanced thermal and chemical stability. These techniques have facilitated advancements in various applications, including the production of optical microdevices like microlenses and photonic crystals, MEMS sensors with integrated 3D microstructures for force and environmental sensing, and life sciences applications such as biocompatible scaffolds and micro-robots for minimally invasive procedures. The ongoing development of femtosecond laser 3D printing is characterized by increasing standardization, compatibility with diverse materials and processes, scalability for industrial applications, and modularity in manufacturing, paving the way for significant technological breakthroughs.

Conclusions and Prospects Femtosecond laser 3D printing represents a transformative advance in the fabrication of inorganic micro-nano structures. Despite its potential, several challenges remain, including low processing efficiency, material restrictions, and issues with thermal stability and shrinkage during post-processing. Future developments should focus on enhancing processing throughput through techniques such as parallel laser writing and digital light modulation. Additionally, innovations in material chemistry, including the development of low-shrinkage precursors and advanced hybrid systems, are essential for broader applicability. The integration of artificial intelligence and machine learning for process optimization holds promise for automated, intelligent manufacturing. These advancements are expected to unlock new applications in photonics, MEMS, and biomedical engineering, driving the evolution of femtosecond laser 3D printing into a cornerstone technology for next-generation micro-nano manufacturing.

Key words: femtosecond laser 3D printing; inorganic materials; optical devices; MEMS sensors; life sciences

Funding projects: National Key Research and Development Program of China (2024YFB3213700); Shenzhen Science and Technology Program Funding Project (ZDSYS20220606100405013); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2022B1515120061); Postdoctoral Fellowship Program of China Postdoctoral Science Foundation (GZC20231722)