

УДК 535; 544.032.65;
PACS 42.55.-f, 42.62.-b, 82.35.-x

Лазерная 3D литография, области применения (обзор)

А. А. Отрощенко^a, И. Ю. Макарихин^a

^a Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: microfluidics@psu.ru

В последние годы наблюдается тенденция миниатюризации сложных технических устройств, что в основном связано с развитием практических методов производства технологических продуктов с заданной структурой путём контролируемого манипулирования микро- и наноэлементами. Новые методы синтеза единичного компонента, наноэлемента с последующей манипуляцией в составе архитектурно функционально связанных композиций расширяют горизонты наномира, задают тенденцию научных направлений и порождают принципиально новые продукты. В данной статье рассматривается технология 3D лазерной литографии, основанной на принципе двухфотонной полимеризации, описываются технологическая база и основные принципы. Обзорно представлены наиболее интересные и перспективные, по мнению авторов, направления использования лазерной 3D литографии по принципу двухфотонной полимеризации с применением различных фоточувствительных материалов.

Ключевые слова: лазерная стереолитография; двухфотонная полимеризация; фемтосекундные лазеры; 3D нанопрототипирование

Поступила в редакцию 15.06.2017; принята к опубликованию 30.07.2017

Laser 3D lithography, applications (review)

A. A. Otroshchenko^a, I. Yu. Makarikhin^a

^a Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: alfa.distress@gmail.com

In recent years, there has been a trend of miniaturization of complex technical devices, which is primarily associated with the development of practical methods of manufacturing technological products with a specified structure through controlled manipulation of micro and nanoelements. New methods for synthesizing a single component, nanoelement with subsequent manipulation in the composition of architecturally functionally related items, expand the horizons of the nanoworld, set the trend of scientific trends and produce fundamentally new products. This article discusses the technology of 3D laser lithography, based on the principle of two-photon polymerization, understands the technological base and basic principles. The most interesting and promising directions of the use of laser 3D lithography based on the principle of two-photon polymerization using various photosensitive materials are presented in a review.

Keywords: laser stereolithography; two-photon polymerization; femtosecond lasers; 3D nanoprototyping;

Received 15.06.2017; accepted 30.07.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-9-19

1. Введение

1.1. Исторический очерк

Обратим внимание на некоторые научно-технические эпизоды истории.

Концепция вынужденного излучения заложена А.Эйнштейном в 1917 г., гипотеза которого заключалась в том, что под действием электромагнитного поля молекула может «перескакивать» с одного энергетического уровня на другой, поглощая или испуская квант света. Спустя сорок с лишним лет 22 марта 1960 г. Таунсом и Шавловым был получен патент за номером 2.929.922, подтверждающий их право на изобретение оптического «мазера» [1]. С тех пор было разработано большое количество оптических квантовых генераторов – лазеров, которые применяются в различных областях – от телекоммуникации (передачи данных) до офтальмологических операций [2]. В рамках этой статьи наибольший интерес представляют фемтосекундные лазеры с ультракороткими лазерными импульсами.

Параллельным путем шло развитие 3D печати, в частности, в 1948 г. американец Чарльз Халл разработал технологию послойного выращивания физических трёхмерных объектов из фотополимеризующейся композиции. Технология получила название «стереолитография» (STL). Патент на изобретение Чарльз Халл получил гораздо позднее – в 1986 г. [3]. В 80-е гг. термин «3D принтер» еще не был введен в оборот, и оборудование называлось «установка стереолитографии» [4]. Принцип работы STL-установки заключался в послойном создании трехмерного объекта из жидкого мономера, полимеризующегося под действием лазерного излучения определенной длины волны и интенсивности (рис. 1). Напомним, что полимеризация – это химическая реакция, в ходе которой молекулы мономера или олигомера (короткого линейного полимера) соединяются друг с другом и образуют трехмерную сетку полимера с высокой степенью сшивки (твердое вещество) [5]. Толщина каждого полимерного слоя, создаваемого STL-установкой, варьировалась от 50 до 200 мкм.

Отметим еще один важный исторический момент: Нобелевская премия по химии 1999 г. была присуждена Ахмеду Зевейлу (Ahmed H. Zewail) «за исследование переходных состояний химических реакций с использованием фемтосекундной спектроскопии» [6]. В данной работе было показано, что атом может поглощать два или более фотонов одновременно, что позволяет осуществить переход электронов в состояния, которые не могут быть достигнуты при однократном поглощении фотонов. Теоретическое предсказание двухфотонного поглощения (Two-photon absorption – ТРА) сделано заметно раньше [7] и предполагает нали-

чие виртуального состояния с чрезвычайно коротким временем жизни (несколько фемтосекунд) [8]. ТРА возможно в случае, если второй фотон поглощается до распада этого виртуального состояния [9]. Фоточувствительные материалы, как правило, прозрачны в инфракрасной области спектра, поэтому возможно инициировать двухфотонную полимеризацию с помощью инфракрасных лазерных импульсов фемтосекундных лазеров.

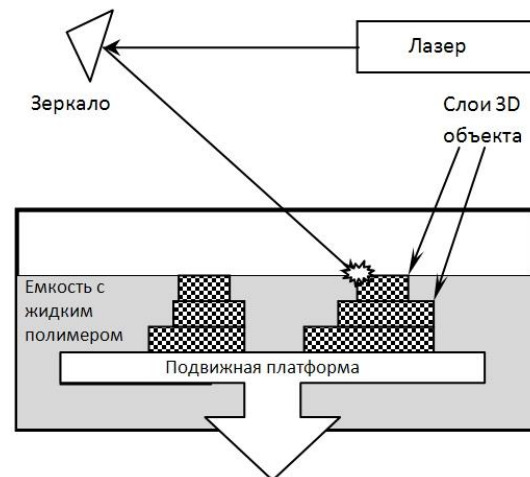


Рис. 1. Схема работы STL установки

Вышеперечисленные научно-технические достижения позволили создавать совершенно новые, передовые «научные инструменты», работающие по принципу мультифотонной литографии [10].

1.2. Двухфотонная полимеризация. 3D нанопечать

Различные установки лазерной двухфотонной (мультифотонной) литографии в аппаратной части имеют ряд одинаковых составных частей:

а. Инфракрасный фемтосекундный лазер. Инфракрасный, так как в большинстве случаев обычные растворы мономеров имеют незначительное линейное поглощение инфракрасной области, поэтому лазерный луч глубоко проникает в материал, провоцируя локальную полимеризацию в объеме мономера. Фемтосекундный, так как при импульсах подобной длительности «накачка» молекулы мономера сопровождается двухфотонной адсорбцией, приводящей к полимеризации [11,12]. В некоторых случаях возможно применение лазеров иных характеристик, в частности, экстремальных ультрафиолетовых от XUV до NIR-волн, работающих в непрерывном режиме излучения [13]. Так же могут быть использованы лазеры импульсного типа с продолжительностью излучения в нано- и пикосекунду [14,15]. Выбор лазера полностью зависит от фотоматериала, из которого предстоит создавать структуры.

б. Двухфотонная адсорбция, требующая малого временного интервала между импульсами (порядка фемтосекунд), достигается при большой интенсивности излучения за счет фокусировки лазерного луча. Поэтому помимо лазера необходима оптическая система, позволяющая фокусировать лазерный луч в объемный 3D пиксель, именуемый вокселем. В качестве подобной оптической системы можно выбрать оптический микроскоп, как это реализовано в системе Photonic Professional (Nanoscribe GmbH) [16]. Фокусировка лазерного луча, через оптическую систему микроскопа Carl Zeiss Axio Observer, обеспечивает минимальное пространственное разрешение в плоскости XY, близкое к 140 нм (рис. 2). Длина волны излучения – 780 нм. Варьированием мощности лазера можно изменять пространственное разрешение вокселя, частично этого же можно добиться сменой объектива микроскопа.

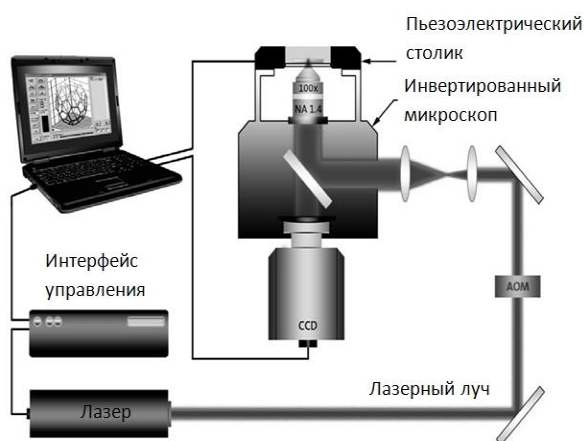


Рис. 2. Схема установки Photonic Professional (Nanoscribe GmbH) [16]

Принцип работы установки Photonic Professional таков: выбирается объектив микроскопа, и лазерный пучок через оптическую систему микроскопа фокусируется в объем мономера; тем самым задается размер единичного 3D элемента, мощность лазера и экспозиция определяются свойствами фотоинициатора реакции (рис. 3).

с. Пьезоэлектрические подвижки (пьеzoактуаторы) – манипуляторы, которые позволяют с высокой точностью позиционировать воксел в пространстве для формирования 3D структуры за счет смещения субстрата относительно сфокусированного лазерного луча. Точность позиционирования вокселя в пространстве достигает $1 \div 10$ нм.

Стоит отметить, что установки в таком исполнении позволяют создавать 2D структуры без применения «масок» классической литографии. Прямая запись в фоточувствительный материал возможна как для 2D, так и для 3D объектов. Главной особенностью двухфотонной полимеризации

является высокое разрешение. В классической оптической литографии максимальное разрешение остается на уровне дифракционного предела, например, для длины волны 790 нм составляет приблизительно 480 нм. Нелинейный процесс двухфотонной полимеризации позволяет опустить этот порог ниже дифракционного предела.

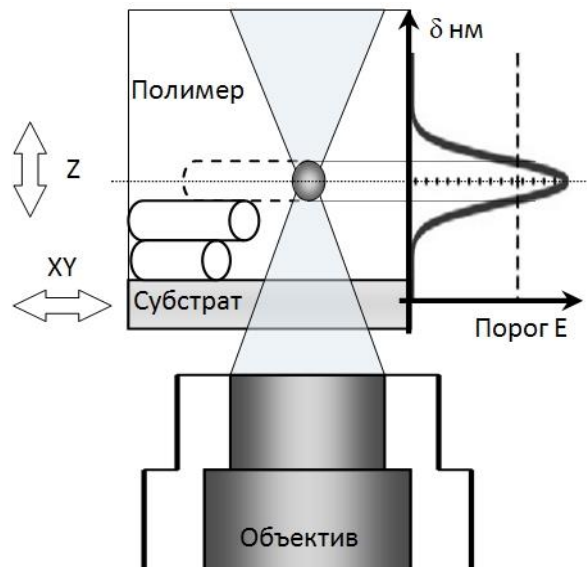


Рис. 3. Схема построения 3D объекта

Пространственное разрешение вокселя заслуживает отдельного изучения. Механизм нанополимеризации сложен, существуют ограничения пространственного разрешения вокселя при двухфотонной полимеризации. В работе [17] показано, что при достижении определенного уровня миниатюризации получаемых структур, 3D объектов, мощность лазера приближается к пороговой, что приводит к ограничению пространственной разрешающей способности. Пороговой мощностью считается минимальная энергия лазерного пучка, при которой осуществляется полимеризация. Показано, что попытка уменьшения размера вокселя ниже порогового значения обуславливает потерю воспроизводимости от реализации к реализации за счет флуктуации структуры полимера вблизи порога полимеризации.

Необходимо обратить внимание на следующую техническую деталь. Как показано на рис. 3, построение объекта идет от субстрата вверх – это означает, что максимальный размер 3D объекта по Z оси будет ограничен фокусным расстоянием применяемого объектива и толщиной субстрата, на котором строится объект. Однако данный метод позволяет при наличии специального объектива создавать 3D объект, погружая объектив микроскопа в жидкий фотополимер – в этом случае ограничение по оси Z будет определяться погрешностью перемещения пьезоэлектрических подвижек.

1.3. Реализация процесса записи/печати 3D объекта при двухфотонной полимеризации

Установки, состоящие из компонент, описанных в п.1.2, позволяют реализовать три варианта формирования одного и того же объекта. Первая реализация представляет собой классическую 3D печать, при которой загруженный CAD файл (или иной файл 3D графики) разбивается на параллельные слои по оси Z. Параметры слоёв задаются оператором, т.е. можно выбрать любую ось и обозначить ее как Z, а также задать параметры печати. В этом случае структура, загруженная в CAD файле, будет создаваться путем последовательного наложения одного слоя поверх другого. Итоговый объект или структура будет иметь слои как при STL печати, приведенной на рис. 1 [18].

Другая реализация представляет собой перемещение субстрата относительно воксела во всех трех направлениях с помощью высокоточного позиционирующего устройства. Это трехмерное движение задается пьезоактюаторами, которые обеспечивают точную траекторию движения воксела в пространстве fixed-beam moving-sample (FBMS) [19].

В третьей реализации лазерный луч смещается по горизонтали с помощью гальванометрических зеркал, а вертикальное движение контролируется пьезоприводами (рис. 4). Этот способ с фиксированным отсчетом с подвижным лучом называется moving-beam fixed-sample (MBFS) [19].

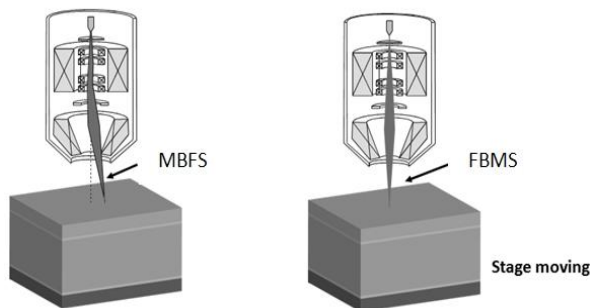


Рис. 4. Схема записи лазерным лучом MBFS (слева); FBMS (справа) [19]

2. Возможности лазерной 3D литографии

2.1. Фотополимеры

На сегодняшний день существует большое количество фотополимеров разных производителей для прямой лазерной литографии с различными оптическими, механическими, электрическими и химическими свойствами. В основном используются стандартные фотополимеры, применяемые в полупроводниковой промышленности, такие как SU-8, AZ MIR 701– оптимизированный фоторезист

для сухого травления, AZ 9260 – для получения высокого разрешения на большой толщине (по Z оси). Также могут быть использованы гидрогели и биосовместимые полимеры [20]. Выбор того или иного фотополимера обусловлен задачей, под которую создается 3D структура.

2.2. Структуры по типу печати

Структуры в лазерной литографии можно разделить на следующие типы:

а. Микроструктуры 2D-модели на пластинах кварца, кремния, стекле и других материалах с фоторезистивным покрытием с высоким разрешением – напечатаны непосредственно в фоточувствительный материал без применения масок (объекты 2D на рис. 5) – т.н. безмасковая литография [21].

б. Микроструктуры 2.5 D – это аналог 2D структур, но с более сложной геометрией. Главное преимущество по сравнению с 2D литографией – произвольные сложные формы могут быть изготовлены за один шаг в отличие от стандартной 2D литографии, требующей в этом случае послойной печати или дополнительной процедуры оплавления, которая пригодна не для всякого типа фотополимера (объекты 2.5 D на рис. 5). Этот тип подходит для конструирования элементов преломляющей оптики, например, решетки из полусферических объектов (элементы с двумя отражающими поверхностями) [22], или дифракционной оптики на аналогах линз Френеля [23].

с. Микроструктуры 3D – классическое 3D прототипирование произвольных, сложных объектов и структур на микронном и субмикронном уровнях (3D конструкция на рис. 5).

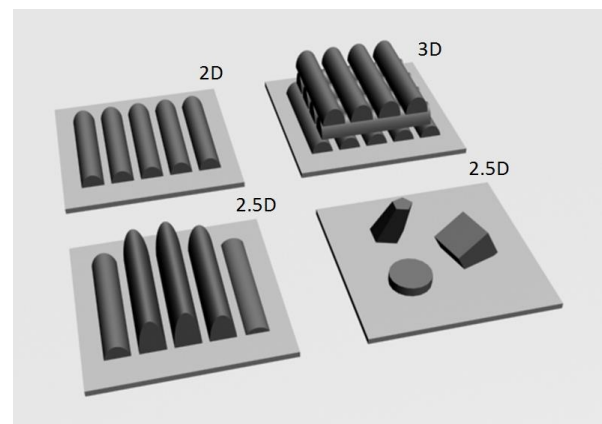


Рис. 5. Типы структур лазерной 3D печати

3. Области применения 3D лазерной литографии

Для каждого из описанных направлений создан значительный задел в виде множества научных статей и технических разработок. Отметим наиболее интересные, на наш взгляд, области примене-

ния лазерной литографии и приведем примеры некоторых научных работ для каждого из направлений.

3.1. Микрофлюидика

Основная концепция микрофлюидики – это контроль и манипуляции малыми, порядка микро- и нанолитров, объемами жидкости. При таком подходе зачастую недостаточно ограничиться только микронными каналами или полостями. Необходимо применять смесители, фильтрующие, заградительные элементы, микрошевроны, сопла и другие элементы, располагающиеся в микронных каналах. Например, в статье [24] описана работа трехмерных функциональных микроустройств внутри канала микрофлюидного чипа. В статье описывается не только методика интегрирования трехмерных структур в каналы микрожидкостного чипа, но и приводится ряд реализаций (рис. 6).

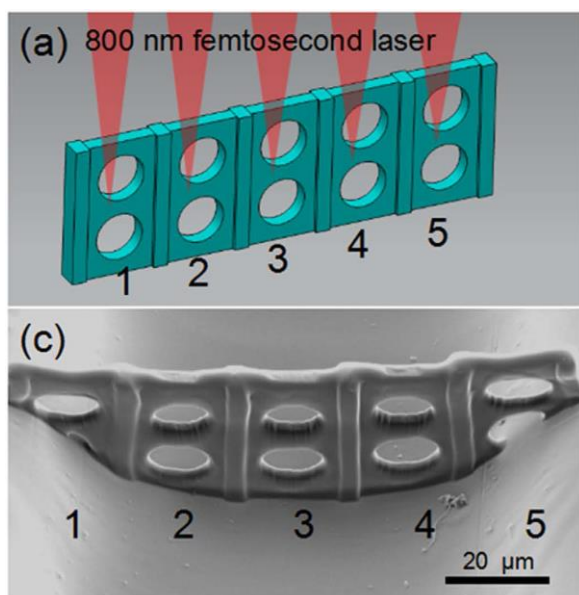


Рис. 6. Интеграция фильтра внутрь микрожидкостного канала: *a* – 3D изображение объекта интеграции; *c* – SEM изображение объекта после интеграции в канал микрожидкостного чипа [24]

3.2. Фотоника

В рамках этого направления речь идет о работе с оптическими сигналами, а также о создании на их базе таких устройств, как фотонные кристаллы. Фотонным кристаллом называется материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления, приводящая к образованию фотонной запрещенной зоны [25]. Такие свойства могут быть пространственно ориентированными вдоль одного, двух или трех направлений. Размеры фотонных элементов соизмеримы или ниже длины волны света, что порождает новые оптические свойства [26]. Напечатан-

ный фотонный кристалл из фотополимера возможно перевести в другой материал. Для этого необходимо провести инверсию, например, посредством CVD – химического осаждения из газовой фазы. В этом случае структура из фотополимера выполняет роль шаблона, а после CVD процедуры фотонный кристалл имеет осажденный на структуре слой из золота, кремния или других материалов [27].

В работе [28] представлен трехмерный фотонный кристалл «маскировки». Фотонный кристалл представляет собой диэлектрический гранецентрированный кубический «woodpile». Woodpile – это характерное расположение элементов фотонного кристалла, схожее с деревянной поленницей (рис. 7). Продемонстрирована маскировка для неполяризованного света в диапазоне от 1,4 до 2,7 микромметра при углах обзора до 60°.

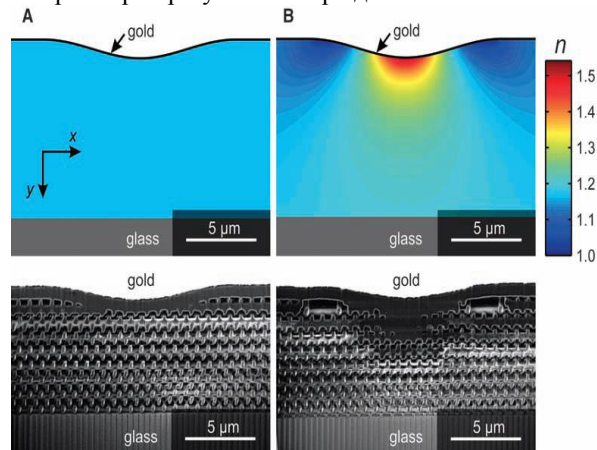


Рис. 7. Контрольные образцы с высоким *A* и низким *B* индексом показателя преломления [28]

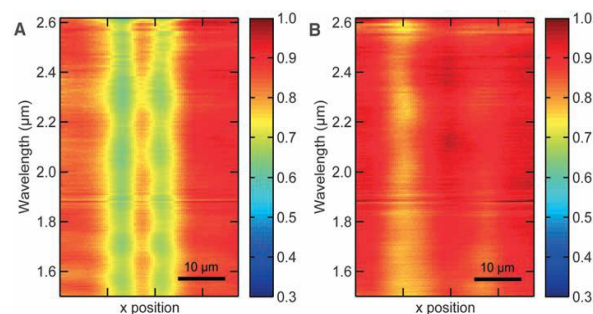


Рис. 8. Оптическая характеристика трехмерных структур [28]

На рис. 8 приведены оптические характеристики трехмерных структур для неполяризованного света в режиме регистрации проходящего светового сигнала. Интенсивность изображения отображается на шкале ложных цветов. Горизонтальная ось представляет собой разрез посередине структуры вдоль направления *X*, вертикальная ось – длина волны. Продемонстрировано, что образец с изо-

гнутой поверхностью (рис. 7В, 8В) может рассеивать свет, обеспечивая равномерную интенсивность проходящего света, при наличии определенной трехмерной структуры.

3.3. Микрооптика

3D лазерная литография позволяет создавать практически любые правильные, математически заданные микроформы с оптически гладкой поверхностью без добавочных операций и инструментов. Микрооптические компоненты могут состоять из микролинз, микрообъективов, микрзеркал, волноводов, решеток и рассеивателей света. По физике процесса можно разделить на преломляющие и дифракционные структуры.

Созданные микрооптические объекты в дальнейшем могут получить покрытие путем химического осаждения из газовой фазы или подвергнуты реплицированию для отливки микроформ практически из любого материала. Элементы микрооптики в большинстве случаев имеют структуру по типу 2D и 2.5D и поэтому могут применяться как позитивные, так и негативные фотополимеры.

В работе [29] описаны тонкие структуры дифракции с двумерными периодическими решетками. Некоторые из решеток представлены на рис. 9. Исследование решеток проводилось спектроскопическими методами. В работе наблюдалась оптическая дифракция, зависящая от конечного числа элементов, что дает отличный инструмент для определения не только симметрии, но и точного числа единичных элементов в структуре конечной длины, а также формы образца.

В работе [30] продемонстрированы интересные архитектурные решения микрооптики, созданные методом двухфотонной полимеризации (рис. 10).

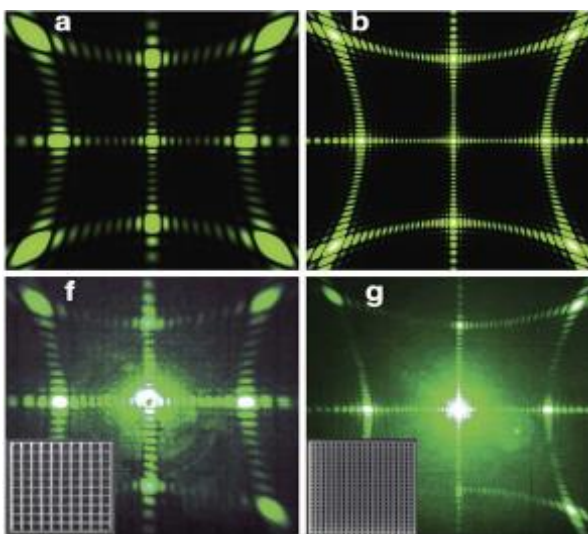


Рис. 9. Численно рассчитанные (a и b) и соответствующие экспериментально измеренные (f и g) дифракционные картины 2D [29]

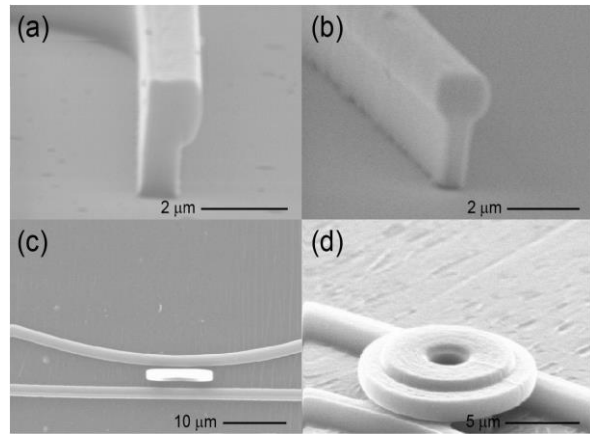


Рис. 10. Представлен снимок SEM: a – волновод сечения Г-образной формы; b – волновод сечения Т-образной формы; c – условное кольцевое волноводное устройство; d – кольцо, которое удерживается над волноводами [30]

3.4. Микроробототехника

Высокая точность лазерной двухфотонной полимеризации открывает возможности для создания новых 3D микроинструментов, действующих внутри живого организма – микромашин или микророботов, которые взаимодействуют с тканями и отдельными живыми клетками. Управление и передача энергии для работы подобных устройств может быть реализовано через магнитное поле. Также в качестве источника энергии могут выступать химические реакции и световое излучение. В зависимости от желаемого механизма действия микророботы могут быть напечатаны из фотополимеров, композиций наночастиц и гидрогелей, также могут присутствовать металлические покрытия за счет химического осаждения и инверсии.

В качестве примеров управления микророботами можно привести работу [31], в которой описан метод изготовления и контроля положения плавающих микророботов из магнитного полимерного композита (MPC), состоящего из наночастиц магнетита (Fe_3O_4) диаметром 11 нм и фотополимера (рис. 11).

Другим механизмом управления микророботами является оптическое воздействие, которое позволяет одновременного захватить и транспортировать множество крошечных объектов в реальном времени и во всем 3D пространстве [32].

Приведенная на рис. 12 структура представляет собой волновод, причем более широкие элементы служат для захвата света, после чего свет проходит по волноводу и на выходе из него фокусируется за счет искривленной поверхности.

Сфокусированный свет нагревает жидкую среду, в которой волновод находится, и приводит его в движение за счет возникновения конвективного течения.

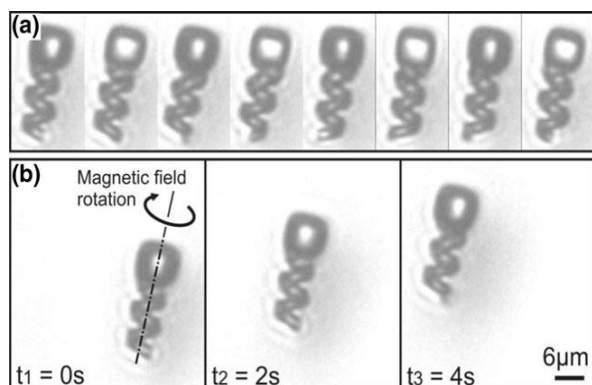


Рис. 11. Спиральные структуры MPC с 2% Fe_3O_4 суперпарамагнитных наночастиц [31]

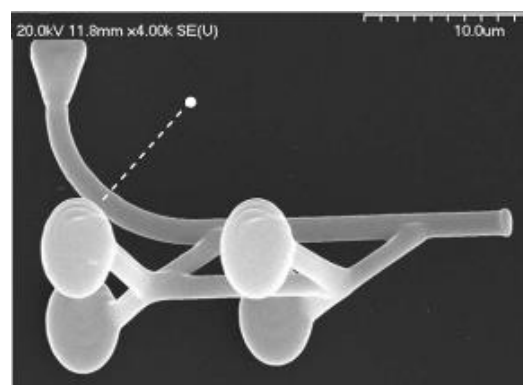


Рис. 12. SEM изображение движителя Wave-guided Optical Waveguides (WOWs) [31]

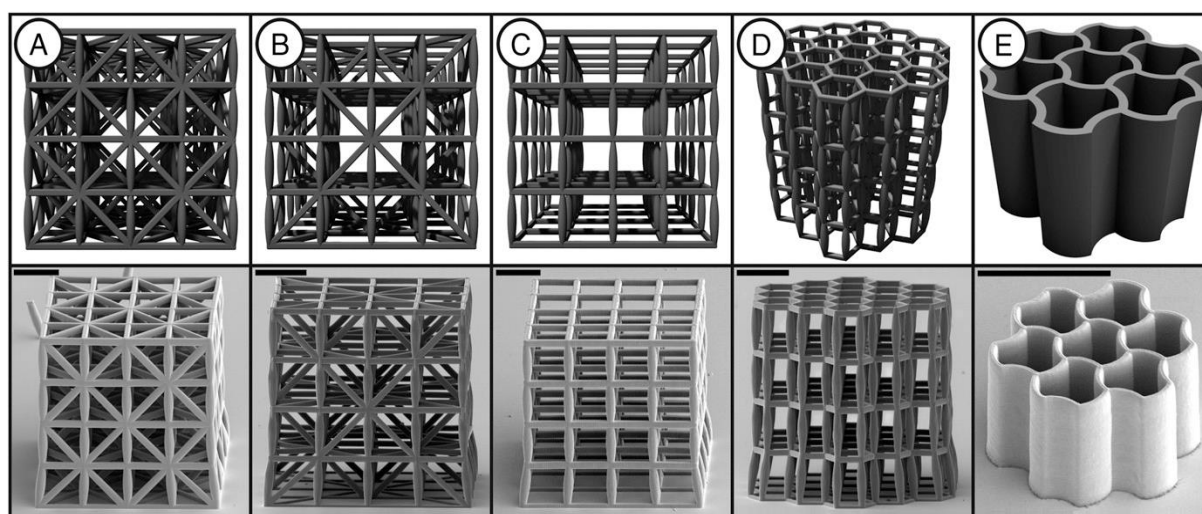


Рис. 13. Верхний ряд – 3D модели, нижний ряд – SEM изображения напечатанных структур: А – наличие диагональных связей на каждой грани; В – глобальные диагональные связи; С – ортотропная конструкция с нежесткими кубическими элементарными ячейками; D – гексагональная структура; E – конструкция по типу «сот» [35]

3.5. Материалы с заданными свойствами

Механические свойства материалов зависят не только от состава материалов, но и от внутренней структуры. Прочность твердого материала в значительной степени связана с его плотностью, поэтому, чтобы повысить прочность без увеличения массы, используют ячеистую структуру. Примером могут служить фрактальные архитектуры, существующие в природе – раковины моллюсков, которые имеют высокую механическую прочность и устойчивость к повреждениям.

Разработка иерархических структур метаматериалов – это чрезвычайно востребованная задача в технике. Например, материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (NPR) [33], которые демонстрируют неожиданное свойство бокового расширения при растяжении, а также противоположное – уплотнение при сжатии [34].

Применяя 3D лазерную литографию, в работе [35] были изготовлены структуры и оболочки из глинозем-полимерного композита (рис. 13). Продемонстрировано зависящее от размера усиление оболочек из оксида алюминия при нанесении слоев толщиной менее 100 нм. Изготовленные ячеистые материалы достигают прочности на сжатие до 280 МПа с плотностью много ниже 1000 кг/м^3 .

3.6. Биомиметика

Двухфотонная полимеризация позволяет создавать структуры из биосовместимых материалов, поэтому типичными темами направления являются искусственные внеклеточные матрицы для сухих «мягких» адгезий биоматериала, называемые Gecko-Effect [36]. Так же создаются внеклеточные матрицы для погружения в жидкую среду с целью исследования миграции клеток и микроорганизмов.

В [37] разработаны и изготовлены гибкие матрицы, которые позволяют измерять клеточные силы в 2D. В качестве материал матрицы был использован органический гибридный полимер из семейства материалов Ormocer (Fraunhofer Institute for Silica Research, Würzburg, Germany).

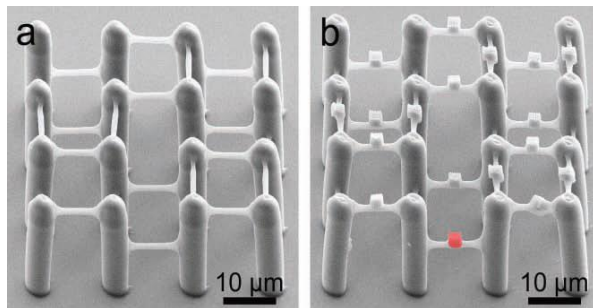


Рис. 14. SEM изображение: *a* – 3D матрица для крепления клеток; *b* – матрица с установленными «креплениями» для клеток – кубиками на связках пиларов [37]

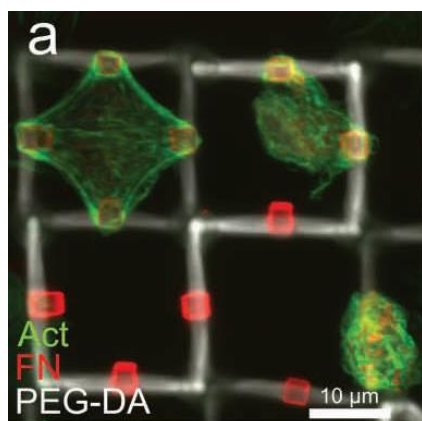


Рис. 15. Флуоресцентное изображение матрицы с закрепленными клетками [37]

В данном случае матрица изготавливалась в два этапа. На первом этапе формировался эластичный каркас матрицы (рис. 14а) из белково-репеллентного PEG-DA. Созданный эластичный каркас служил для измерения клеточной силы. На втором этапе устанавливались крепления из PEG-DA и входящего в его состав 4.8%-ного PETA (рис. 14b). Данная присадка PETA улучшает адгезию клеток. При иммобилизации клетки цепляются к участкам с 4.8%-ным PETA и отталкиваются от основной конструкции матрицы (рис. 15).

4. Заключение

Подводя итоги, можно сделать вывод, что лазерная литография, работающая по принципу двухфотонной адсорбции, позволяет изготавливать 3D объекты из фотополимеров широкого спектра, что существенно расширяет границы применения

описанной технологии. Огромным преимуществом является высокая, по сравнению с обычной лазерной литографией, точность построения объектов за счет двухфотонной адсорбции в объеме воксела с линейным минимальным размером порядка 100 нм, что ниже дифракционного предела для ИК-лазера. Процесс записи/печати 3D (п. 1.3) возможен тремя различными способами, в отличие от послойной печати по STL технологии, что позволяет компилировать структуры из различных материалов (п. 3.6). Отмеченные положительные моменты выводят данную технологию лазерной 3D литографии в число наиболее перспективных и универсальных научных инструментов.

Список литературы

1. *Бертлотти М.* История лазера. Долгопрудный: Интеллект, 2015. 336 с.
2. *Гоголева Н. Г.* Применение лазеров в науке, технике, медицине. СПб: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2007. 79 с.
3. *Лысыч М. Н., Шабанов М. Л., Романов В. В.* Области применения технологий 3D печати // Современные наукоемкие технологии. 2014. Вып. 12. С. 165–169.
4. *Зленко М. А., Нагайцев М. В., Довбыш В. М.* Аддитивные технологии в машиностроении: пособие для инженеров. М.: ГИЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 с.
5. *Сутягин В. М., Бондалетова Л. И.* Химия и физика полимеров. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 208 с.
6. *Zewail A. H.* Voyage through time: walks of life to the Nobel Prize. Singapore: World Scientific, 2003. 304 p.
7. *Guccione-Gush R., Gush H. P., van Kranendonk J.* Theory of two-photon absorption // Canadian Journal of Physics. 1967. Vol. 45. P. 2513–2524.
8. *Serbin J., Egbert A., Ostendorf A., Chichkov B. N., Houbertz R., Domann G., Schutz J., Cronauer C., Fröhlich L., Popall M.* Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics // Optics Letters. 2003. Vol. 28. N. 5. P. 301–303.
9. *Korkin A., Rosei F (Eds.)* Nanoelectronics and photonics: from atoms to materials, devices, and architectures. New-York: Springer, 2008. 489 p.
10. *Sun H.B., Kawata S.* Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication // Advances in Polymer Science. 2004. Vol. 170. P. 169–273. DOI: 10.1007/b94405
11. *Parthenopoulos D.A., Rentzepis P.M.* Three-dimensional optical storage memory // Science. 2014. Vol. 245. P. 843–845. DOI: 10.1126/science.245.4920.843
12. *Denk W., Strickler J. H., Webb W. W.* Two-photon laser scanning fluorescence microscopy // Science. 1990. Vol. 248. N. 4951. P. 73–76.

13. Cingöz A., Yost D. C., Allison T. K., Ruehl A., Fermann M. E., Hartl I., Ye J. Direct frequency comb spectroscopy in the extreme ultraviolet // *Nature*. 2012. Vol. 482. P. 68–71. DOI: 10.1038/nature10711
14. Menzel R. Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter. Berlin: Springer, 2001. 880 p.
15. Bahaa E. A. Saleh, Teich M. C. Fundamentals of photonics. New York: Wiley, 1991. 966 p.
16. Photonic Professional. User Manual. 2010–2013. Nanoscribe. GmbH. 140 p.
17. Пикунин А. В., Битюрин Н. М. Флуктуационные ограничения минимального размера вокселя при лазерной нанополимеризации // *Журнал технической физики*. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 120–128
18. Холодов И. Виды 3D принтеров и трехмерной печати [Электронный ресурс] // iXBT Live. 2014. URL: <http://www.techonoguide.ru/informatsionnye-tekhnologii/3d-tekhnologii/vidy-3d-printerov-i-trekhmernoj-pechati.html> (дата обращения: 29.05.2017).
19. Meszaros J. Large area zone plate exposure by fixed beam moving stage lithography. Stockholm: KTH – Royal Institute of Technology, 2011. 24 p.
20. Tromayer M., Gruber P., Markovic M., Rosspeintner A., Vauthey E., Redl H., Ovsianikov A., Liska R. A biocompatible macromolecular two-photon initiator based on hyaluronan // *Polymer Chemistry*. 2017. Vol. 8. N. 2. P. 451–460. DOI: 10.1039/c6py01787h
21. Плебанович В. Безмасковая литография – требование сегодняшнего дня // *Электроника: наука, технология, бизнес*. 2015. Вып. 7. С. 112–119.
22. Chiu C.-C., Lee Yu.-Ch. Excimer laser micromachining of aspheric microlens arrays based on optimal contour mask design and laser dragging method // *Optics Express*. 2012. Vol. 20. N. 6 P. 5817–5935. DOI: 10.1364/OE.20.005922
23. Walsby E. D., Alton J., Worrall C., Beere H. E., Ritchie D. A., Cumming D. R. S. Imprinted diffractive optics for terahertz radiation // *Optics Letters*. 2007. Vol. 32. N. 9. P. 1141–1143. DOI: 10.1364/OL.32.001141
24. Xu B., Du W.-Q., Li J.-W., Hu Y.-L., Yang L., Zhang Ch.-Ch., Li G.-Q., Lao Zh.-X., Ni J.-Ch., Chu J.-R., Wu D., Liu S.-L., Sugioka K. High efficiency integration of three-dimensional functional microdevices inside a microfluidic chip by using femtosecond laser multifoci parallel microfabrication // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6, 19989. DOI: 10.1038/srep19989
25. Joannopoulos J. D., Johnson S. G., Winn J. N., Meade R. D. Photonics crystals: molding the flow of light. Princeton: Princeton University Press, 2008. 286 p.
26. Zhao J., Li X., Zhong L., Chen G. Calculation of photonic band-gap of one dimensional photonic crystal // *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. Vol. 183, 012018. DOI: 10.1088/1742-6596/183/1/012018
27. Rybin M., Garrigues M., Pozharov A., Obratsova E., Seassal C., Viktorovitch P. Photonic crystal enhanced absorbance of CVD graphene. // *GraphITA 2011. Carbon Nanostructures*. Berlin: Springer, 2011. P. 195–202. DOI: 10.1007/978-3-642-20644-3_24
28. Ergin T., Stenger N., Brenner P., Pendry J. B., Wegener M. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths // *Science*. 2010. Vol. 328. N. 5976. P. 337–339. DOI: 10.1126/science.1186351
29. Rybin M. V., Samusev K. B., Lukashenko S. Y., Kivshar Y. S., Limonov M. F. Transition from two-dimensional photonic crystals to dielectric metasurfaces in the optical diffraction with a fine structure // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6, 30773. DOI: 10.1038/srep30773
30. Li L., Kumi G., Gattass R. R., Gershgoren E., Chen W. Y., Ho P.-T., Herman W. N., Fourkas J. T. Fabrication of high-performance optical devices using multiphoton absorption polymerization / In: Herman W. N., Flom S. R., Foulger S. H. (Eds.) *Organic Thin Films for Photonic Applications* Washington, DC: American Chemical Society. 2010. Vol. 9. P. 129–137.
31. Suter M., Zhang L., Siringil E. C., Peters C., Luehmann T., Ergeneman O., Peyer K. E., Nelson B. J., Hierold C. Superparamagnetic micro-robots: fabrication by two-photon polymerization and biocompatibility. // *Biomedical Microdevices*. 2013. Vol. 15. N. 6. P. 997–1003. DOI: 10.1007/s10544-013-9791-7
32. Glückstad J., Palima D., Villangca M., Banaso A. 3D light robotics // *Proceedings of SPIE*. 2016. Vol. 9738, 97380A-1.
33. Новиков В. В., Войцеховский К. В. Отрицательный коэффициент Пуассона фрактальных структур. // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 12, С. 2147–2153.
34. Mezaa L. R., Zelhofera A. J., Clarke N., Mateosa A. J., Kochmanna D. M., Greera J. R. Resilient 3D hierarchical architected metamaterials // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015. Vol. 112. N. 37. P. 11502–11507. DOI: 10.1073/pnas.1509120112
35. Bauera J., Hengsbach S., Tesaria I., Schwaigera R., Krafta O. High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013. Vol. 111. N. 7. P. 2453–2458. DOI: 10.1073/pnas.1315147111
36. Stark A. Y., Palecek A. M., Argenbright C. W., Bernard C., Brennan A. B., Niewiarowski P. H., Dhinojwala A. Gecko adhesion on wet and dry pat-

terned substrates // PLoS One. 2015. Vol. 10. N. 12, e0145756.

37. Klein F., Richter B., Striebel T., Franz C. M., von Freymann G., Wegener M., Bastmeyer M. Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23. P. 1341–1345. DOI: 10.1002/adma.201004060
- ### References
1. Bertolotti M. *The history of the laser*. Boca-Raton: CRC Press, 2004, 316 p.
 2. Gogoleva N. G. *Primenenie lazerov v nauke, tekhnike, meditsine* (The use of lasers in science, technology, medicine). St. Petersburg, Russia: Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI” 2007, 79 p. (In Russian)
 3. Lysych M. N., Shabanov M. L., Romanov V. V. Sphere of technologies 3D printing. *Journal of Modern high technology*, 2014, vol. 12, pp. 165–169 (In Russian).
 4. Zlenko M. A., Nagaytsev M. V., Dovbysh V. M. *Additivnye tekhnologii v mashinostroenii* (Additive technologies in mechanical engineering). Moscow, Russia: State Research Center of the Russian Federation FSUE “NAMI”, 2015, 220 p. (In Russian).
 5. Sutyagin V. M., Bondaletova L. I. *Khimiia i fizika polimerov* (Chemistry and physics of polymers). Tomsk, Russia: Tomsk Polytechnic University, 2003, 208 p. (In Russian).
 6. Zewail A. H. *Voyage through time: walks of life to the Nobel Prize*. Singapore: World Scientific, 2003. 304 p.
 7. Guccione-Gush R., Gush H. P., van Kranendonk J. Theory of two-photon absorption. *Canadian Journal of Physics*, 1967, vol. 45, pp. 2513–2524.
 8. Serbin J., Egbert A., Ostendorf A., Chichkov B. N., Houbertz R., Domann G., Schutz J., Cronauer C., Fröhlich L., Popall M. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics Letters*, 2003, vol. 28, no. 5, pp. 301–303.
 9. Korkin A., Rosei F. Nanoelectronics and photonics: from atoms to materials, devices, and architectures. *National Research Council of Canada: Springer*, 2008, 489 p.
 10. Sun H.B., Kawata S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. *Advances in Polymer Science*, 2004, vol. 170, pp. 169–273. DOI:10.1007/b94405
 11. Parthenopoulos D. A., Rentzepis P. M. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 2014, vol. 245, pp. 843–845. DOI: 10.1126/science.245.4920.843
 12. Denk W., Strickler J. H., Webb W. W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, vol. 248, no. 4951, pp. 73–76.
 13. Cingöz A., Yost D. C., Allison T. K., Ruehl A., Fermann M. E., Hartl I., Ye J. Direct frequency comb spectroscopy in the extreme ultraviolet. *Nature*, 2012, vol. 482, pp. 68–71. DOI: 10.1038/nature10711
 14. Menzel R. *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. Berlin: Springer, 2001, 880 p.
 15. Bahaa E. A. Saleh, Teich M. C. *Fundamentals of photonics*. New York, USA: Wiley, 1991, 966 p.
 16. *Photonic Professional. User Manual. 2010–2013* Nanoscribe GmbH. 140 p.
 17. Pikulin A. V., Biturkin N. M. Fluctuation limitations on the voxel minimal size at laser nanopolymerization. *Technical Physics*, 2012, vol. 82, no. 5, pp. 697–705.
 18. Kholodov I. *Vidy 3D printerov i trekhmernoj pechati* (Types of 3D printers and three-dimensional printing). iXBT Live, 2014, URL: <http://www.techno-guide.ru/informatsionnye-tekhnologii/3d-tekhnologii/vidy-3d-printerov-i-trekhmernoj-pechati.html> (In Russian).
 19. Meszaros J. *Large area zone plate exposure by fixed beam moving stage lithography*. Stockholm: KTH – Royal Institute of Technology, 2011, 24 p.
 20. Tromayer M., Gruber P., Markovic M., Rosspeintner A., Vauthy E., Redl H., Ovsianikov A., Liskaa R. A biocompatible macromolecular two-photon initiator based on hyaluronan. *Polymer Chemistry*. 2017, vol. 8, no. 2, pp. 451–460. DOI:10.1039/c6py01787h
 21. Plebanovich V. Maskless Lithography is a Current Requirement. *Journal of Electronics: science, technology, business*, 2015, no. 7, pp. 112–119 (In Russian).
 22. Chi-Cheng Chiu, Yung-Chun Lee. Excimer laser micromachining of aspheric microlens arrays based on optimal contour mask design and laser dragging method. *Optics Express*, 2012, vol. 20, no. 6, pp. 5817–5935. DOI: 10.1364/OE.20.005922
 23. Walsby E. D., Alton J., Worrall C., Beere H. E., Ritchie D. A., Cumming D. R. S. Imprinted diffractive optics for terahertz radiation. *Optics Letters*, 2007, vol. 32, no. 9, pp. 1141–1143. DOI:10.1364/OL.32.001141
 24. Xu B., Du W.-Q., Li J.-W., Hu Y.-L., Yang L., Zhang Ch.-Ch., Li G.-Q., Lao Zh.-X., Ni J.-Ch., Chu J.-R., Wu D., Liu S.-L., Sugioka K. High efficiency integration of three-dimensional functional micro-devices inside a microfluidic chip by using femto-second laser multifoci parallel microfabrication. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, 19989. DOI:10.1038/srep19989
 25. Joannopoulos J. D., Johnson S. G., Winn J. N., Meade R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton: Princeton University Press, 2008, 286 p.
 26. Zhao J., Li X., Zhong L., Chen G. Calculation of photonic band-gap of one dimensional photonic

- crystal. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 183, 012018. DOI:10.1088/1742-6596/183/1/012018
27. Rybin M., Garrigues M., Pozharov A., Obratsova E., Seassal C., Viktorovitch P. Photonic crystal enhanced absorbance of CVD graphene. *GraphITa 2011. Carbon Nanostructures*. Berlin: Springer, 2011, pp. 195–202. DOI:10.1007/978-3-642-20644-3_24
28. Ergin T., Stenger N., Brenner P., Pendry J.B., Wegener M. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths. *Science*, 2010, vol. 328, no. 5976, pp. 337–339. DOI:10.1126/science.1186351
29. Rybin M. V., Samusev K. B., Lukashenko S. Y., Kivshar Y. S., Limonov M. F. Transition from two-dimensional photonic crystals to dielectric meta-surfaces in the optical diffraction with a fine structure. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 30773. DOI: 10.1038/srep30773
30. Li L., Kumi G., Gattass R. R., Gershgorin E., Chen W. Y., Ho P.-T., Herman W. N., Fourkas J. T. Fabrication of high-performance optical devices using multiphoton absorption polymerization. *Washington, DC: American Chemical Society*, 2010, vol. 9, pp. 129–137.
31. Suter M., Zhang L., Siringil E. C., Peters C., Luehmann T., Ergeneman O., Peyer K. E., Nelson B. J., Hierold C. Superparamagnetic micro-robots: fabrication by two-photon polymerization and biocompatibility. *Biomedical Microdevices*, 2013, vol. 15, no. 6, pp. 997–1003. DOI: 10.1007/s10544-013-9791-7
32. Glückstad J., Palima D., Villangca M., Banaso A. 3D light robotics. *Proceedings of SPIE*, 2016, vol. 9738, pp. 97380A-1.
33. Novikov V. V., Wojciechowski K. W. Negative Poisson coefficient of fractal structures. *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 41, no. 12, pp. 1970–1975.
34. Mezaa L. R., Zelhofera A. J., Clarke N., Mateosa A. J., Kochmanna D. M., Greera J. R. Resilient 3D hierarchical architected metamaterials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, vol. 112, no. 37, pp. 11502–11507. DOI:10.1073/pnas.1509120112
35. Bauera J., Hengsbach S., Tesaria I., Schwaigera R., Krafta O. High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, vol. 111, no. 7, pp. 2453–2458. DOI: 10.1073/pnas.1315147111
36. Stark A. Y., Palecek A. M., Argenbright C. W., Bernard C., Brennan A. B., Niewiarowski P. H., Dhinojwala A. Gecko adhesion on wet and dry patterned substrates. *PLoS One*, 2015, vol. 10, no. 12, e0145756.
37. Klein F., Richter B., Striebel T., Franz C. M., von Freymann G., Wegener M., Bastmeyer M. Two-Component Polymer Scaffolds for Controlled Three-Dimensional Cell Culture. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, pp. 1341–1345. DOI:10.1002/adma.201004060

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Отрощенко А. А., Макарихин И. Ю. Лазерная 3D литография, области применения (обзор) // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 2 (36). С. 9–19. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-9-19

Please cite this article in English as:

Otroshchenko A. A., Makarikhin I. Yu. Laser 3D lithography, applications (review). *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 2 (36), pp. 9–19. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-9-19