

УДК 541(64+14):535.3

ДВУХФОТОННАЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЯ – ОПТИЧЕСКАЯ НАНОЛИТОГРАФИЯ

© 2023 г. Э. Р. Жиганшина^{а,*}, М. В. Арсеньев^а, С. А. Чесноков^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, Россия

*e-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 23.05.2023 г.

Свободнорадикальная фотополимеризация широко используется в аддитивных технологиях и, в частности, в стереолитографии с одно- и двухфотонным иницированием полимеризации. Однофотонная стереолитография позволяет создавать объекты с разрешением ~100 мкм. Двухфотонная стереолитография, иницируемая фемтосекундным лазером ближней инфракрасной области спектра, позволяет изготавливать произвольные 3D-микроструктуры со сверхвысоким разрешением на микро- и наномасштабном уровне (~100 нм). В обзоре рассмотрены каждый из указанных методов и механизмы одно- и двухфотонного возбуждения. Систематизированы результаты исследований последних лет, касающиеся компонентов фотополимеризующихся композиций, а также подходов к уменьшению размера элементов объектов и увеличению скорости их формирования.

DOI: 10.31857/S2308113923700468, EDN: YFPXVQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут существенный прогресс в области синтеза 3D-объектов методами аддитивных технологий. Одной из основных идей традиционной технологии 3D-печати является возможность послойного построения (синтеза) объектов. В процессе синтеза происходит формирование слоев модельного материала и их последовательное соединение между собой различными способами: фотополимеризацией [1–3], спеканием [4–6], сплавлением [7–9], склеиванием [10–13]. Особое место в аддитивных технологиях занимает одно- и двухфотонная стереолитография с использованием радикальной фотополимеризации (также применяется катионная фотополимеризация [14, 15], однако в настоящем обзоре она не рассматривается), позволяющая из жидкой композиции локально (в месте облучения) получать твердый полимер. Эти технологии широко используются в различных отраслях знаний: в машиностроении, автомобильной, авиационной отраслях [16, 17], медицине [18, 19], строительстве [20–22] и т.д.; при создании матриц для тканевой инженерии [23, 24], имплантатов медицинского назначения [25, 26], материалов для фотоники [27, 28], оптических хранилищ данных высокой плотности [29, 30] и других областях. Классический механизм радикальной поли-

меризации включает три основных стадии — иницирование, рост и обрыв цепи. Управление составом композиции, а также возможность локального управления каждой стадией данного процесса позволяет создавать сложные многофункциональные полимерные 3D-объекты с контролируемыми оптическими, химическими и механическими свойствами.

Процессы одно- и двухфотонной фотополимеризации следует рассматривать вместе. В их основе лежит фотохимическая реакция с участием фотоинициатора (красителя), которая иницируется УФ-, видимым или ИК-излучением. В первом приближении они отличаются друг от друга лишь механизмом возбуждения инициатора под действием иницирующего излучения, а дальнейшее протекание полимеризации осуществляется в соответствии с темновыми процессами, хорошо изученными для однофотонной фотополимеризации. В данном случае иницирование происходит за счет излучения, которое соответствует полосе поглощения инициатора. Композиция при этом поглощает падающее излучение в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению иницирующего излучения в объеме фотополимеризующейся композиции (ФПК) и формированию фронтальной полиме-

ризации от излучения внутрь композиции. Неравномерность распределения излучения в объеме ФПК рядом авторов применяется для создания полимеров с градиентными свойствами (анизотропные материалы) [31], однако в стереолитографии это также накладывает ограничение на толщину используемого слоя композиции для получения изотропных изделий, а также на создание рельефных изображений из объема однородной композиции. Фактически в стереолитографии методом однофотонной полимеризации для получения изотропных изделий используются слои толщиной от 25 до 500 мкм.

В случае двухфотонной полимеризации применяется сфокусированное длинноволновое излучение λ , которое не поглощается компонентами ФПК. Необходимым, но не достаточным условием для подбора фотоинициатора является поглощение излучения с длиной волны $\lambda/2$. Возможность использования излучения, которое не поглощается композицией, приводит к реализации процесса фотоотверждения в объеме ФПК без сложных оптических систем и фотомасок. Данный метод был реализован в 1997 г. Satoshi с сотрудниками и назван как технология прямой лазерной записи (Direct Laser Writing — DLW).

Настоящий обзор посвящен проблемам выбора композиций, а точнее ключевых компонентов ФПК — фотоинициаторов, мономеров и ингибиторов для одного из вариантов стереолитографического синтеза нано- и микрообъектов произвольной формы, а именно технологии прямой лазерной записи с применением двухфотонной фотополимеризации.

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 3D-ОБЪЕКТОВ

Лазерная и проекторная стереолитография

Формирование 3D-объектов в стереолитографическом синтезе осуществляется посредством воздействия инициирующего излучения на определенные участки слоя жидкой ФПК, в результате чего происходит их отверждение — образование полимера. Использование фотохимических реакций как способа образования инициирующих полимеризацию радикалов обладают неоспоримым преимуществом, а именно возможностью проведения высокоэнергетических процессов при температуре окружающей среды. Таким образом, за счет единичного акта инициирования протекает множество химических элементарных актов. Ключевую роль в композиции играет фотоинициатор, поскольку спектральная область его поглощения определяет выбор источника излучения, среди которых наиболее распро-

странены лазеры, DLP-проекторы (DLP — Digital Light Processing — цифровая обработка света) и LED (Light-Emitting Diode — светоизлучающий диод). При “классическом” стереолитографическом синтезе 3D-объект выращивается опусканием в объем ФПК при облучении сверху. В последние годы большое распространение получил инвертированный способ стереолитографического синтеза, когда облучение композиции производится снизу и объект поднимается вверх из слоя композиции. Последний способ заключается в последовательном выполнении следующих операций.

1. Создается математическая модель объекта в виде набора параллельных слоев определенной толщины h .

2. В реактор с дном, прозрачным к инициирующему излучению, заливается ФПК и в нее опускается платформа, на которой выращивается объект. Зазор между дном реактора и нижней поверхностью платформы соответствует толщине слоя h в будущем 3D-объекте.

3. Слой композиции между дном реактора и платформой экспонируется сканирующим лучом лазера (лазерная стереолитография), или световым потоком, проходящим через маску (масочная стереолитография, DLP-процесс при компьютерной генерации масок). И в том, и в другом варианте происходит фотоотверждение и так называемая приполимеризация (соединение поверхности предыдущего слоя композиции и жидкой ФПК) к платформе участков слоя ФПК, геометрия которых совпадает с геометрией первого слоя 3D-объекта.

4. Платформа поднимается так, чтобы между первым фотополимерным слоем объекта и дном реактора снова сформировался зазор толщиной h . Процесс повторяется с тем отличием, что на новый слой композиции подается изображение второго слоя 3D-объекта и т.д. [32, 33]. Принципиальные схемы установок “классической” лазерной (SLA — Laser Stereolithographic Apparatus) и проекторной DLP-стереолитографии, реализующей инвертированный метод стереолитографического синтеза, представлены на рис. 1.

Одним из основных преимуществ стереолитографии перед другими технологиями 3D-печати является высокая точность воспроизведения геометрии математической модели. В промышленных аппаратах SLA диаметр пятна лазерного луча ~100 мкм (на краях реактора до 150 мкм). Для стереолитографа “FORMLABS FORM 3” (США) диаметр лазерного пятна составляет 85 мкм. В аппаратах, использующих DLP-подход, разре-

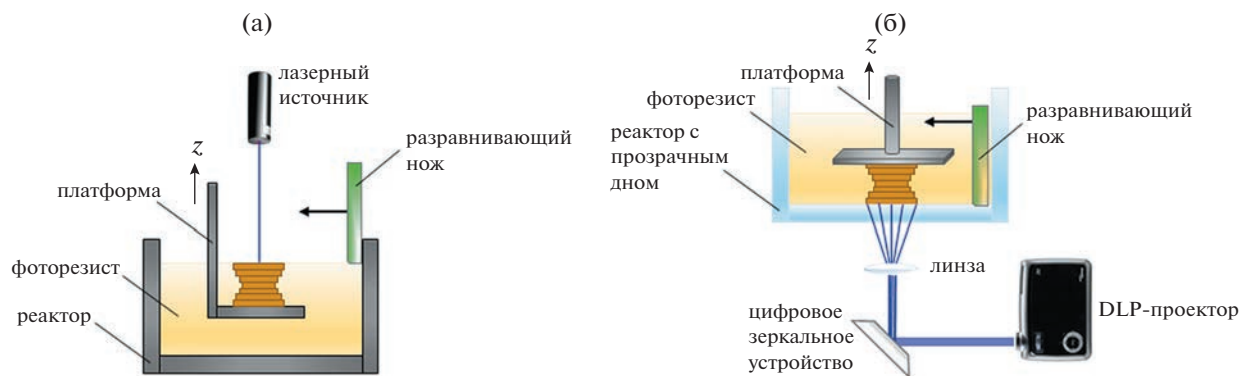


Рис. 1. Принципиальные схемы установок SLA (а) и DLP (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

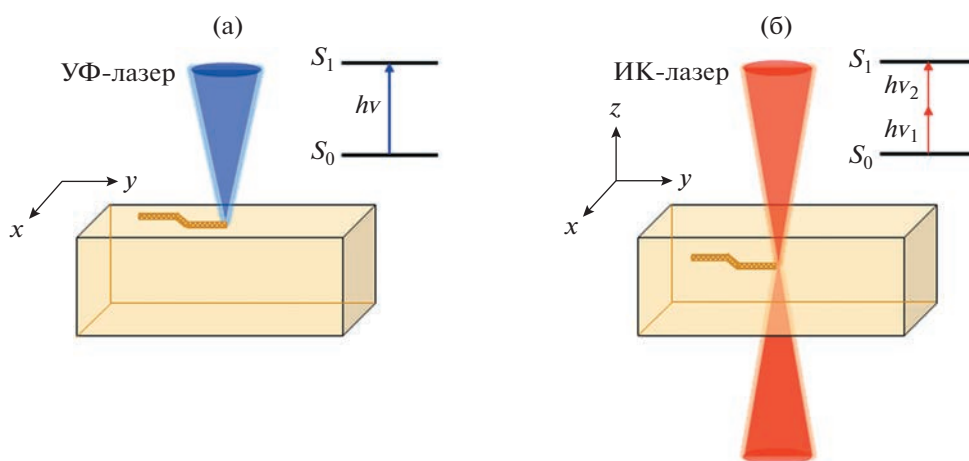


Рис. 2. Сканирование лазерного луча по поверхности ФПК при однофотонной полимеризации, когда свет поглощается тонким слоем ФПК (а) и в объеме ФПК при двухфотонной полимеризации, протекающей в области “перетяжки” сфокусированного иницирующего излучения (б).

ние определяется размером пикселя излучающей матрицы. Минимальный размер пикселя 30 мкм имеет принтер марки B9CreatoR v1.2 (США). Технически методом DLP можно печатать объект за меньшее время по сравнению с методом SLA [34, 35]. Это дает преимущество при одновременной печати нескольких больших компактных объектов с меньшей детализацией. Однако при печати объектов с более мелкими деталями необходима проекционная линза, которая фокусирует свет на определенные области ФПК с целью сохранения разрешения печати. Благодаря такой печати с более высоким разрешением можно создавать сложные объекты пористой структурой с заданным размером пор [36]. Минимальная толщина полимеризуемого слоя композиции в обоих методах составляет ~15–25 мкм [37, 38].

Оптическая нанолитография

Описанные выше подходы для создания полимерных 3D-объектов основаны на использовании процессов однофотонной полимеризации под действием, как правило, источников УФ-излучения. Иницирующее излучение полностью поглощается фотоинициатором и компонентами ФПК в слое композиции толщиной h (рис. 2а). Соответственно трехмерная структура строится только послойно из таких 2D-слоев. Использование двухфотонного механизма фотовозбуждения молекулы фотоинициатора позволяет формировать 3D-объект в объеме ФПК не по слоям, а точно. При этом возможно построение части объекта в одной области рабочего объема композиции и независимое построение последующей части объекта в другой. Такая возможность обу-

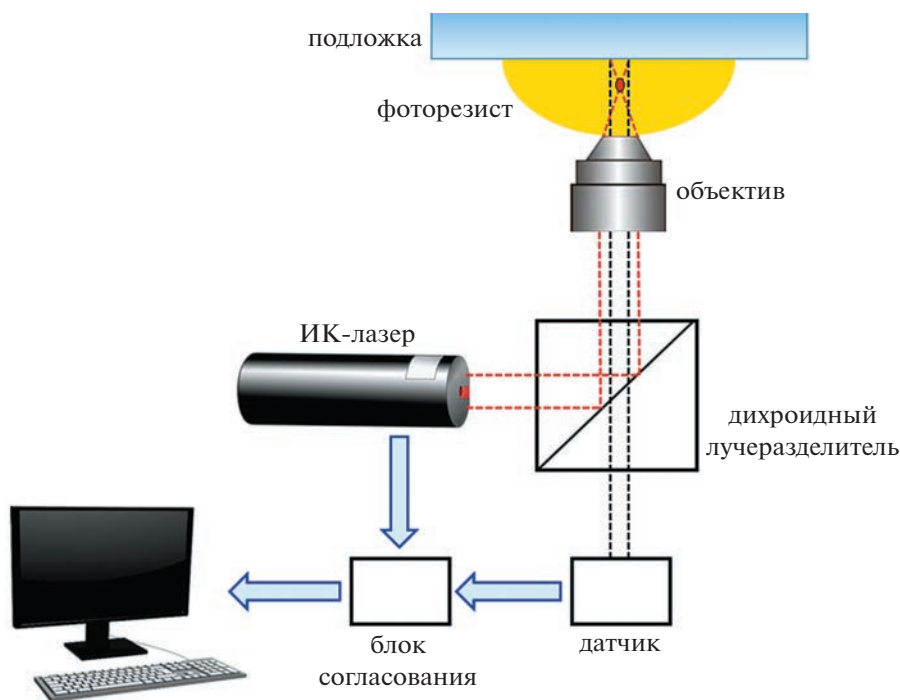


Рис. 3. Оптическая схема DLW-фотолитографа Nanoscribe Photonics Professional.

словлена следующим. При двухфотонном процессе длина волны инициирующего излучения в два раза больше, чем длина волны “рабочей” полосы поглощения фотоинициатора. Если фотоинициатор поглощает излучение в области 400 нм, то активное излучение для реализации двухфотонных процессов должно быть в области 800 нм. Используемые в оптической нанолитографии композиции не поглощают данное излучение по однофотонному механизму, однако при создании высокой плотности светового потока возможно возбуждение компонентов по механизму двухфотонного поглощения. На практике это достигается только в зоне перетяжки сфокусированного лазерного излучения, которая может быть реализована в любой точке объема композиции [39]. Таким образом, можно инициировать полимеризацию в любой точке объема ФПК и проводить фотоотверждение заданных участков композиции за счет сканирования сфокусированного излучения в объеме ФПК, а не по поверхности (рис. 2б). Кроме того, использование длинноволнового инициирующего излучения нивелирует его рассеяние образующимся полимером, что делает возможным проведение процесса под действием излучения, проходящего не только через ФПК, но и сквозь полимерные элементы формируемого 3D-объекта [40].

Область пространства, где реализуется двухфотонный процесс инициирования фотополимеризации, ограничена “сверху” размером фокального пятна инициирующего излучения. Латеральный размер объемного элемента $\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}}$ с учетом модификации дифракционного предела Аббе для двухфотонного процесса определяется выражением [41]

$$\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}} = l/2 \times NA \times 2^{0.5}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения; NA — числовая апертура объектива.

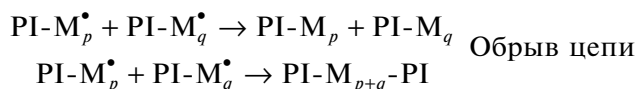
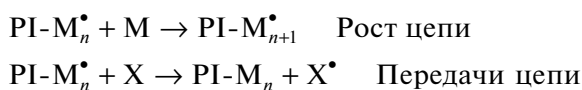
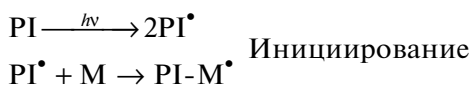
При $\lambda = 800$ нм и $NA = 1.4$ величина $\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}} = 205$ нм, т.е. использование двухфотонных процессов позволяет контролируемо проводить фотополимеризацию в субмикронных объемах композиции (в отличие от стандартной стереолитографии, где процесс фотополимеризации протекает на участках слоя ФПК размером в десятки и сотни микрон). Таким образом, размеры единичного объемного элемента DLW-фотолитографии — вокселя (англ. Voxel образовано из слов volumetric (объемный) и pixel (пиксель)) ограничены дифракционным пределом Аббе и достигают субмикронных значений. Авторами [42] теоретически оценен минимальный размер вокселя с учетом флуктуационных ограничений на уровне

77 нм при использовании композиции на основе диметакрилата триэтиленгликоля. Практическое воплощение принципа двухфотонной фотополимеризации для синтеза 3D-объектов привело к созданию нового метода стереолитографии для изготовления нано- и микрообъектов — оптической нанолитографии или метода прямого лазерного письма — DLW-фотолитографии [43, 44]. Оптическая схема фотолитографа для DLW-фотолитографии представлена на рис. 3.

Источником инициирующего излучения при двухфотонной полимеризации, как правило, является титан-сапфировый лазер с синхронизацией мод, у которого длина волны генерации, длительность и частота повторения импульса составляют 800 нм, 100 фс и 80 МГц соответственно. Пиковая мощность лазера может варьироваться и задается в соответствии с параметрами ФПК. Луч лазера фокусируется в ФПК с помощью объектива с определенным значением NA [45]. Перемещение сфокусированного лазерного излучения в объеме композиции осуществляется либо за счет перемещения подложки (пьезосканирование — точность позиционирования не более 10 нм), либо с помощью гальваносканера (рис. 3).

ОДНО- И ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Процесс радикальной фотополимеризации основан на использовании энергии светового излучения для генерации инициирующих радикалов и включает в себя помимо первичной фотохимической реакции три последующие темновые реакции роста, обрыва и передачи цепи полимеризации.



(PI — фотоинициатор, M — мономер/олигомер).

Средняя скорость полимеризации и предельная конверсия зависят от реакционной способности мономера или олигомера, а также от макрорадикалов, образованных ими. Генерация инициирующих радикалов обусловлена природой фотоинициатора, а именно тем, как вещество взаимодействует с излучением и в какой области спектра

оно поглощает актиничное излучение. Эти процессы определяют светочувствительность и спектральную чувствительность ФПК. В общем случае вероятность поглощения фотонов молекулой инициатора связана с интенсивностью используемого излучения I следующим образом [46]:

$$w^{(k)} = \prod_{i=1}^k w^{(i)} = [w^{(1)}]^k \sim I^k \quad (2)$$

Здесь k — число фотонов, поглощаемых при переходе (степень нелинейности), $w^{(k)}$ — вероятность отдельных однофотонных переходов, которые для данного уравнения равноценны между собой. Отсюда вероятность одно- и двухфотонного переходов:

$$\begin{aligned} w^{(1)} &= \sigma^{(1)} \times I \\ w^{(2)} &= \sigma^{(2)} \times I^2 \end{aligned} \quad (3)$$

соответственно, где σ — коэффициент пропорциональности, эффективное сечение перехода.

Из сопоставления приведенных выше выражений видно принципиальное отличие однофотонных и двухфотонных процессов: вероятность последних зависит от интенсивности излучения нелинейно. При увеличении интенсивности излучения наблюдается резкий рост вероятности двух- и многофотонных процессов. Коэффициент пропорциональности σ можно определить как некоторую площадь, при попадании в которую фотона происходит его захват молекулой. Согласно закону Бугера—Ламберта—Бера,

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-n\sigma^{(1)}l} = 10^{-\epsilon cl} \quad (4)$$

Здесь T — пропускание раствора, %; I — интенсивность света, прошедшего через слой вещества толщины l , см; I_0 — интенсивность света, падающего на поверхность вещества; n — концентрация молекул (количество молекул в единице объема), поглощающих кванты света л⁻¹; c — молярная концентрация, моль/л. Таким образом, значение сечения однофотонного поглощения $\sigma^{(1)}$ (единица измерения см²) можно определить, зная величину коэффициента поглощения ϵ (М⁻¹см⁻¹) из уравнения [47]

$$\epsilon = \frac{N_A l g e}{1000} \sigma^{(1)} = 2.62 \times 10^{20} \sigma^{(1)}, \quad (5)$$

в котором N_A — число Авогадро, 6×10^{23} моль⁻¹.

Величину сечения двухфотонного поглощения можно оценить, исходя из следующего допущения. Поглощение молекулой “первого” фотона

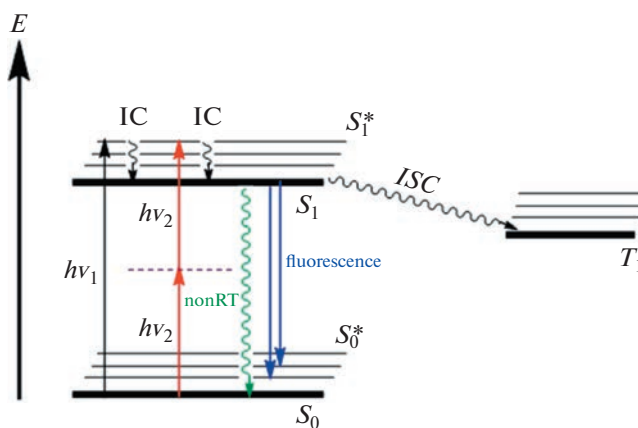
падающего излучения переводит ее из основного состояния g в некоторое виртуальное состояние ν , после чего поглощение “второго” фотона переводит молекулу из виртуального возбужденного состояния в реальное возбужденное состояние e . Следовательно, выражение для $\sigma^{(2)}$ выглядит так [48]:

$$\sigma^{(2)} \sim \sigma_{gv}^{(1)} \sigma_{ve}^{(1)} \tau_\nu, \quad (6)$$

где $\sigma_{gv}^{(1)}$, $\sigma_{ve}^{(1)}$ — сечения однофотонного поглощения, значение которых составляет 10^{-17} – 10^{-16} см²; τ_ν — время жизни виртуального состояния, которое для фотонов с частотой ω и перехода с частотой ω_{ev} оценивается из соотношения неопреде-

ленностей Гейзенберга как $\tau_\nu \sim 1/|\omega_{ev} - \omega| \approx 10^{-16}$ – 10^{-15} с. Отсюда следует, что сечение двухфотонного поглощения по порядку величины $\sigma^{(2)} \approx 10^{-50}$ см⁴ с. В системе СИ $\sigma^{(2)}$ указывается в единицах Гепперт-Майер, GM (Maria Goeppert Mayer — лауреат Нобелевской премии по физике), где $1 \text{ GM} = 10^{-50}$ см⁴ с фотон⁻¹. Приемлемый интервал значений $\sigma^{(2)}$ для инициаторов, используемых в двухфотонной фотополимеризации, составляет 100–1000 GM.

При поглощении одного ($h\nu_1$) или двух квантов ($2h\nu_2$) света молекула инициатора переходит в возбужденное состояние (энергетический уровень S_1 и IC — внутренняя конверсия), и дальнейшие процессы описываются диаграммой Яблонского:



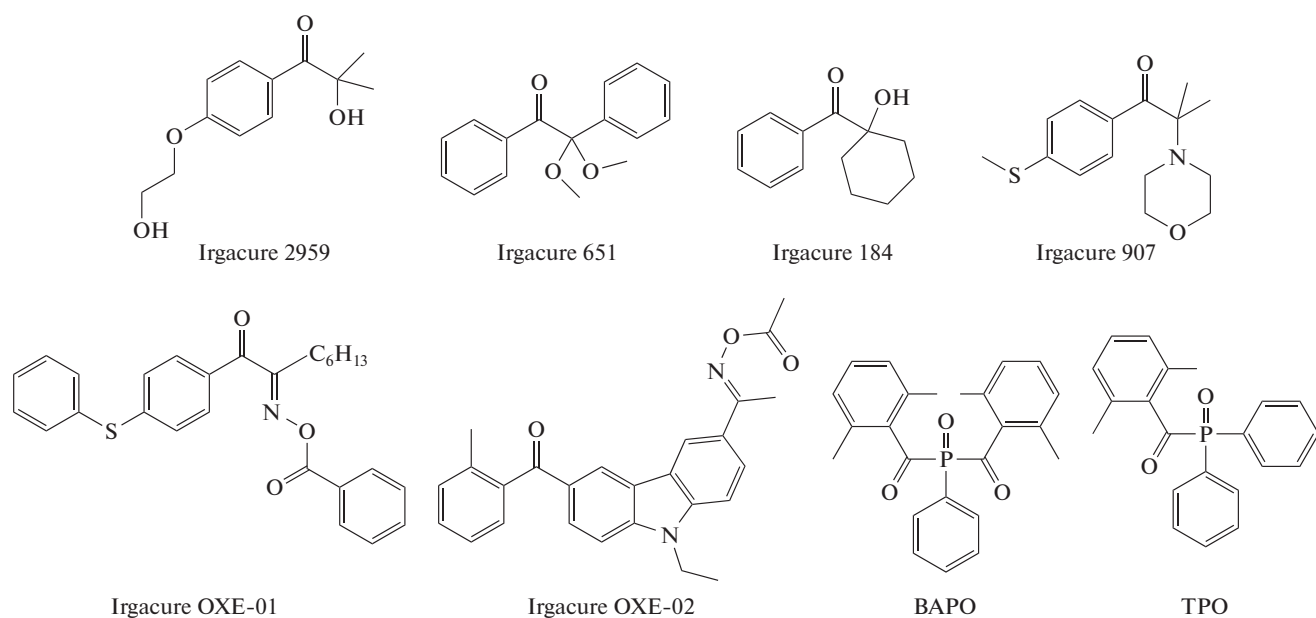
Как правило, процесс иницирования включает в себя переход молекулы фотоинициатора в низшее возбужденное триплетное состояние T_1 (для карбонилсодержащих соединений — $T(n\pi^*)$ состояние); на схеме обозначено как ISC — интеркомбинационная конверсия. Характерное время перехода в состояние T_1 варьируется в пределах $\sim 10^{-10}$ – 10^{-8} с [49], а время жизни низших возбужденных триплетных состояний значительно больше, например, для некоторых производных бензофенона составляет более 1 мкс [50]. Большое время жизни триплетных состояний T_1 фотовозбужденного акцептора в сочетании с бирадикальным распределением электронов в карбонильной группе обеспечивает их высокую активность в реакциях отрыва водорода — фотовосстановления. Помимо перехода в состояния T_1 молекула фотоакцептора из возбужденного синглетного S_1 состояния может возвращаться в основное состояние за счет излучательных (в том числе индуцируемых переходов — см. STED) и/или безызлучательных процессов (тушение возбужденного состояния на

молекулах кислорода, мономера и т.д.) [49, 51]. На приведенной выше схеме они обозначены как “fluorescence” и “nonRT” соответственно. Характерное время излучательной релаксации составляет $\sim 10^{-10}$ – 10^{-7} с. Флуоресценция — всегда однофотонный процесс, поэтому и спектральные, и временные характеристики флуоресценции при одно- и двухфотонном поглощении не отличаются друг от друга. Следовательно, интеркомбинационная конверсия состояния S_1 в T_1 и флуоресценция — два конкурирующих процесса, которые определяют реакционную способность молекулы инициатора: чем меньше вероятность перехода в реакционноспособное триплетное состояние, тем меньше эффективность иницирования процесса фотополимеризации. Таким образом, уменьшение квантового выхода люминесценции инициаторов должно способствовать повышению эффективности иницирования полимеризации.

Как уже говорилось, в двухфотонной фотополимеризации традиционно используют компози-

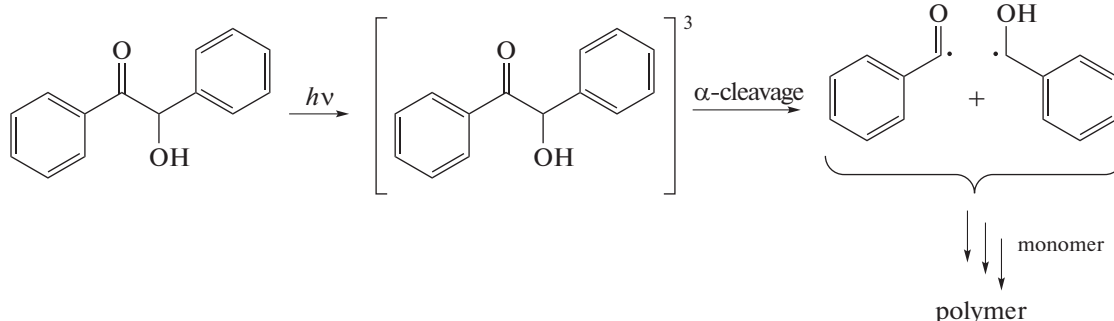
ции, отверждающиеся по радикальному механизму. Фотоинициаторы, применяемые для иницирования полимеризации, подразделяют на два типа, принципиально различающихся по механизму генерирования иницирующих радикалов. Для фотоинициаторов I типа реализуется реакция фотофрагментации (фотолитического расщепления) молекулы инициатора (реакция Норриша I типа). Большинство таких фотоинициаторов представляют собой ароматические и элементарно-органические карбонильные соединения с соответствующими заместителями. К их числу относятся

производные ацетофенона (Irgacure 2959, 651, 184, 907), эфиры оксимов (Irgacure OXE-01 и Irgacure OXE-02), оксиды ацилфосфинов (фенилбис(ацил)фосфин оксид (BAPO) и фенил(ацил)фосфин оксид (TPO)) и другие, которые при поглощении кванта света подвергаются “ α -расщеплению”, образуя свободные радикалы [52, 53]. Большая часть представленных ниже фотоинициаторов чувствительны в УФ-диапазоне (<370 нм), за исключением BAPO и TPO, поглощающих излучение длины волны ~400 нм.



Распад фотовозбужденной молекулы бензоина на два радикала — бензоильный и α -гидроксиглерод-

ный радикалы, способные иницировать радикальную полимеризацию, происходит по схеме [54, 55]

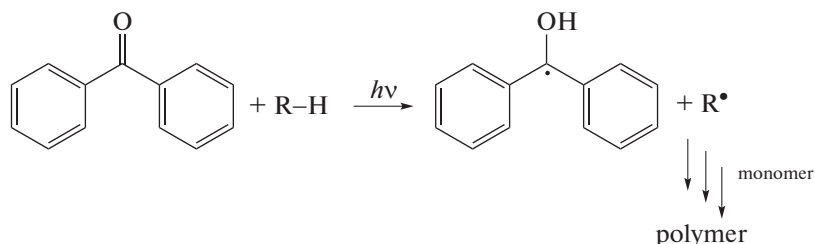


Другие коммерчески доступные инициаторы I типа, например бензилкетали, сложные эфиры оксима и аминокетифеноны работают по аналогичному механизму [56]. Менее широко используются

фотоинициаторы I типа на основе азосодержащих, пероксидных и галогенсодержащих соединений.

В основе действия фотоинициаторов II типа лежит реакция их фотовосстановления. Для образо-

вания инициирующих радикалов фотоинициаторов II типа (бензофеноны, тиоксантоны, кумарины, бензилы или хиноны) требуется соинициатор, роль которого могут выполнять доноры водорода (амины, тиолы, спирты или эфиры). Фотоинициаторы II типа более чувствительны к процессам тушения возбужденных триплетных состояний молекул инициатора молекулами мономера с низкой энергией триплета (стирол или N-винилкарбазол) или кислородом [57].



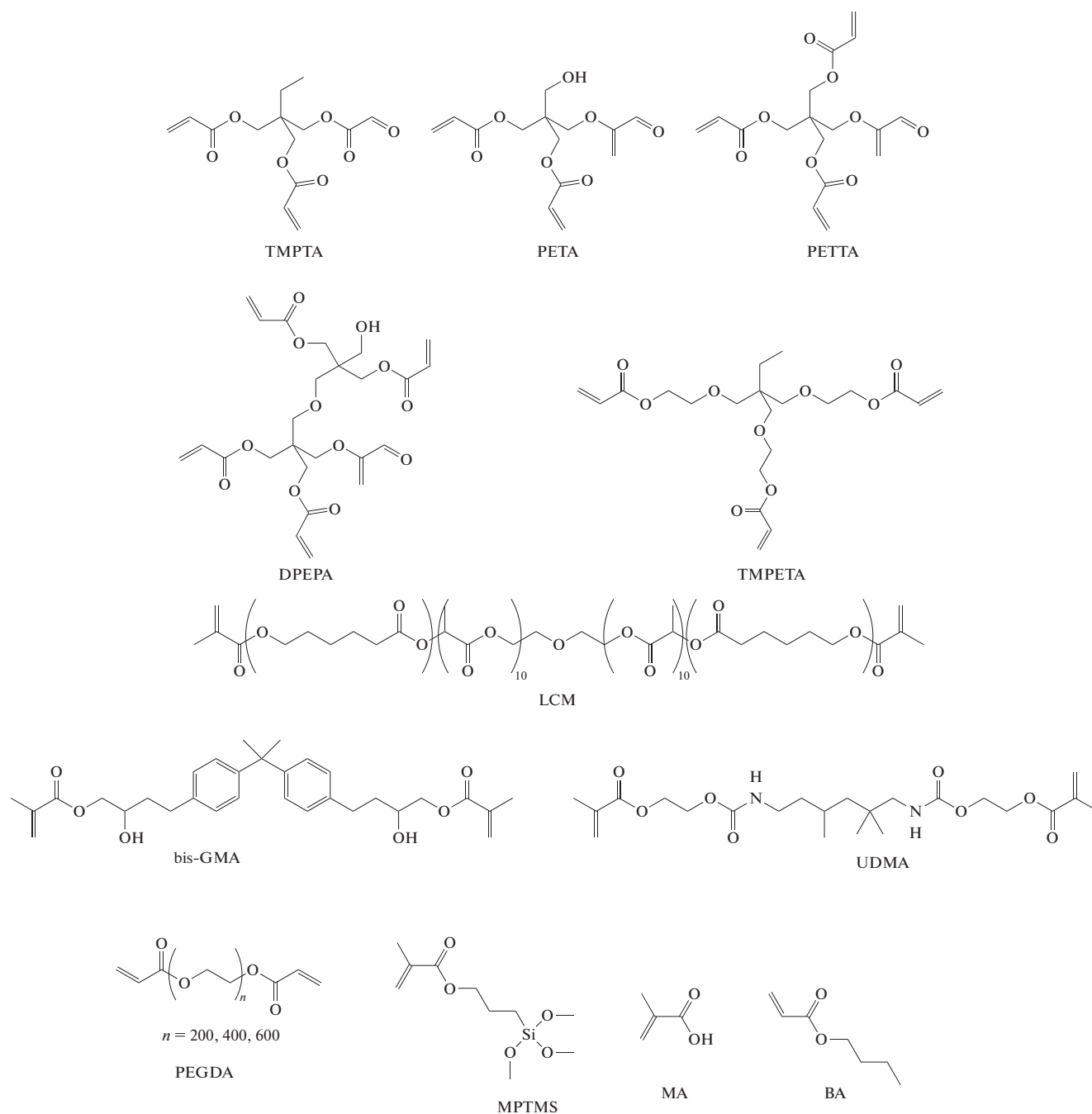
Фотополимеризация виниловых мономеров инициируется радикалами $\text{R}\cdot$, образующимися из молекулы донора водорода RH . Кетильные радикалы являются относительно стабильными, они не активны по отношению к виниловым мономерам из-за стерических затруднений и делокализации неспаренного электрона [59]. Такие радикалы участвуют в реакции обрыва цепи, что приводит к образованию полимерных и олигомерных цепей, содержащих концевые кетильные фрагменты [60]. Для подавления обрыва цепи на кетильных радикалах и, как следствие, ускорения процесса полимеризации, в композиции добавляют ониеые [61] или бромсодержащие соединения [62], которые окисляют образующиеся кетильные радикалы.

Компоненты композиций для двухфотонной полимеризации

Свойства конечного 3D-нанообъекта (оптические, физико-механические, диэлектрические и другие) определяются уже на стадии выбора компонентов, входящих в состав ФПК и обеспечивающих ей подходящие характеристики (вязкость, спектральная чувствительность и т.д.). Основными мономерами при создании нанообъектов методом двухфотонной полимеризации являются высоковязкие (мет)акриловые олигомеры – пентаэритритол триакрилат (**ПЕТА**), пентаэритритол тетраакрилат (**ПЕТТА**), триметилпропан триакрилат (**ТМРТА**), этоксилированный триметилпропан триакрилат (**ТМРПЕТА**), дипентаэритрит пентаакрилат (**ДПЕРА**), бисфенол А глицидил метакрилат (**bis-GMA**), уретандиметакрилат (**UDMA**),

Общий механизм реакции фотоиницирования представлен ниже на примере бензофенона. Молекула фотоинициатора, поглощая квант света, переходит в возбужденное триплетное состояние, в котором взаимодействует с молекулой донора водорода с образованием кетильного радикала из карбонильного соединения и второго радикала, получающегося из соединения донора водорода [58]:

сополимер (D,L)-лактида-ε-капролактон метакрилата (**LCM**). Они способны полимеризоваться по радикальному механизму, а высокая вязкость обеспечивает низкую диффузионную подвижность инициатора и макрорадикалов. Для этих мономеров характерно появление точки гелеобразования уже при конверсиях ~1% [63]. В ходе полимеризации формируется сшитый полимер, физико-механические, оптические и диэлектрические характеристики которого зависят от конверсии мономера. Предельная конверсия диметакрилатов ~90% [64], для триакрилатов ~45% [65]. Однако на стадии засветки, как правило, не достигаются предельные значения конверсии, а в процессе полимеризации формируется сшитый полимер, физико-механические характеристики которого достаточны для последующей постобработки. Она заключается в удалении непрореагировавшей композиции из структуры на стадии промывки в органическом растворителе (как правило, в изопропиловом спирте) и последующей фото- и/или термической дополимеризации. Для изменения реологических свойств ФПК и физико-механических свойств конечного полимера могут использоваться добавки низковязких мономеров, среди которых как ди(мет)акрилат – полиэтиленгликоль диакрилат (**PEGDA**), так и моно(мет)акрилаты – метакрилоксипропилтриметоксисилан (**MPTMS**), метакриловая кислота (**МА**), бутилакрилат (**ВА**) и другие, а также и неполимеризационно-способных компонентов (растворители [66], наночастицы металлов [67] и их оксидов [68] и т.д.).



В то же время основным компонентом ФПК, обеспечивающим реализацию принципа двухфотонной фотополимеризации, является фотоинициатор (или фотоинициирующая система). К настоящему времени известны десятки инициаторов двухфотонной фотополимеризации, использующихся в процессах нанолитографии. При этом ряд коммерческих однофотонных фотоинициаторов как типа I, так и типа II, применяются и для инициирования двухфотонных процессов. Для оценки эффективности фотоинициатора в композиции в условиях двухфотонной

фотополимеризации используются понятия “нижний” и “верхний” пороги полимеризации, и связанные с ними “окно изготовления” и динамический диапазон композиции [69]. “Нижний порог” полимеризации — это минимальная мощность лазерного излучения при некоторой скорости сканирования луча, необходимая для записи линейного элемента структуры (линии). “Верхний порог” полимеризации — это мощность излучения, при которой на данной скорости сканирования луча происходит деструкция образующегося полимера. Интервал значений мощности

излучения между “нижним” и “верхним” порогами называется “окном изготовления”. Чем оно шире, тем больше возможностей в регулировании дозы актиничного излучения при формировании сложных 3D-структур. Динамический диапазон композиции равен отношению величины “окна изготовления” к значению верхнего предела (переэкспозиции) полимеризации. Данный параметр характеризует диапазон мощности излучения относительно верхнего порога полимеризации, при котором может быть реализован собственно процесс полимеризации. Все эти параметры определяются как строением молекулы фотоинициатора, так и составом композиции.

Для инициирования двухфотонной фотополимеризации предпочтительно использование фотоинициаторов с высокими значениями коэффициента экстинкции ϵ . Для многих фотоинициаторов значение ϵ коррелирует с величиной сечения двухфотонного поглощения σ , определяющей вероятность образования возбужденного состояния молекулы инициатора в условиях двухфотонного возбуждения. Функциональные соединения с расширенной π -системой имеют большую тенденцию к реализации двухфотонного поглощения и возможности настройки максимума полосы поглощения $\lambda_{\max}$, определяющей спектральную чувствительность фотоинициатора. Оптимальное значение $\lambda_{\max}$ задается длиной волны инициирующего лазерного излучения. При использовании титан-сапфирового лазера, излучающего в области 800 нм, исследователи стремятся к получению фотоинициаторов, эффективно поглощающих при ~ 400 нм.

После практической реализации метода DLW выполнено множество исследований по разработке и синтезу новых фотоинициаторов. Основной стратегией исследований по улучшению эффективности фотоинициаторов в условиях двухфотонной полимеризации являлось увеличение сечения двухфотонного поглощения σ . Величина σ во многом определяется эффективностью внутримолекулярного переноса заряда в молекуле фотоинициатора при фотовозбуждении. Это привело к синтезу эффективных фотоинициаторов, обладающих расширенной π -сопряженной системой и содержащих в своей структуре пространственно-разнесенных сильных электронодонорных и электроноакцепторных групп [70–72]. Для несимметричных соединений величина σ варьируется в пределах 10–100 GM, в то время как переход к аналогичным соединениям с C_{2v} -симметрией в сочетании с сильными электронодонорными и акцепторными группами на концах π -сопряженной системы этот параметр изменя-

ется нелинейно и может достигать нескольких тысяч GM. Также установлено, что фотоинициаторы симметричной структуры C_{2v} , не только имеют большую величину σ , но и низкий квантовый выход флуоресценции, что предпочтительно для увеличения эффективности инициаторов в двухфотонной полимеризации [73–77].

В качестве фотоинициаторов для двухфотонной полимеризации были исследованы красители различной природы и симметрии, способные эффективно инициировать однофотонную полимеризацию. Как правило, они содержат карбонильные фрагменты (системы на основе тиоксанта [78, 79], бензофенона [80–82], кумарина [83–86]) и гетероциклические ароматические фрагменты (карбазол [87–92], имидазол [93–95], хинолин [96, 97], тиофен [98] и многие другие). Данные красители можно разделить на два типа – несимметричные (как правило структуры D- π -A) и симметричные. Последние представлены тремя подгруппами: D- π -D- π -D, A- π -D- π -A и D- π -A- π -D. Необходимо отметить, что сравнивать фотоиницирующие системы, опубликованные разными исследователями, достаточно трудно. Это обусловлено тем, что в каждом случае фотоинициаторы используются в композициях различного состава, часто при отличающихся условиях проведения процесса и для решения своих конкретных задач. Можно выделить четыре параметра, характеризующих эффективность инициатора в композициях двухфотонной полимеризации: величина сечения двухфотонного поглощения σ , “нижний” порог фотополимеризации, “окно изготовления” и динамический диапазон композиции [78]. Кроме того, важной характеристикой является ширина линии, которая может быть записана в двухфотонной нанолитографии и которая задает пространственное разрешение 3D-объекта. Некоторые представители различных классов красителей, способных инициировать двухфотонную фотополимеризацию, приведены в табл. 1.

Рассмотрим фотоинициаторы несимметричной природы. Примером красителей, относящихся к I типу фотоинициаторов, служат соединения 1 и 2 [86]. Для них также характерно наличие донорных и акцепторных фрагментов в структуре для обеспечения высоких значений σ , но вместе с тем указанные соединения содержат фрагмент N–O оксима, который может подвергаться гомолитическому фотораспаду. Несмотря на высокие значения σ , композиции на основе данных фотоинициаторов имеют большие “пороговые значения” полимеризации и умеренные значения динамического диапазона. Также стоит отметить, что замена фрагмента бензойной кислоты на по-

Таблица 1. ФПК на основе наиболее известных инициаторов двухфотонной фотополимеризации

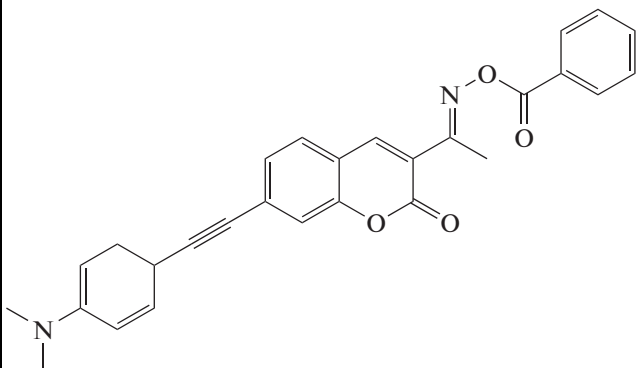
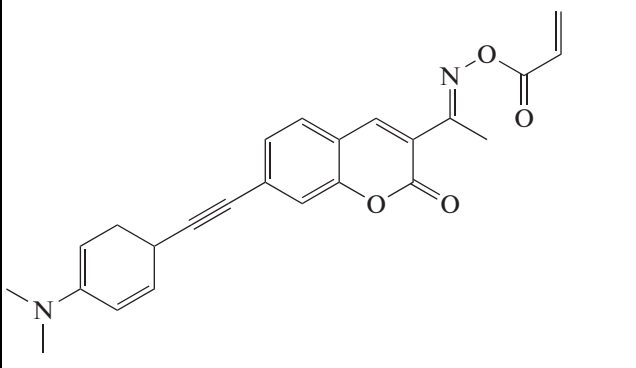
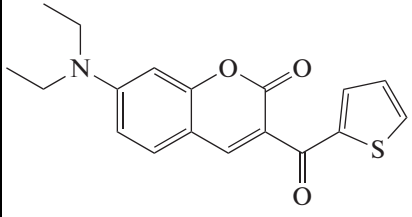
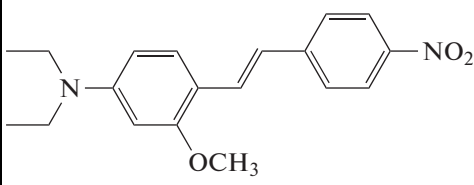
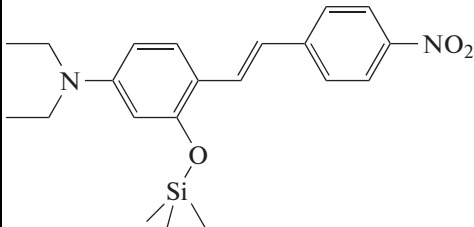
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, ГМ (нм)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
1		ТМРТА, ТМРЕТА	486 (800)	14–34	0.58
2			536 (800)	8–32	0.75
3		РЕТТА	—	7–35	0.80
4		ТМРЕТА (1 : 1)	90 (800)	35–120	0.70
5			90 (800)	47–120	0.60

Таблица 1. Продолжение

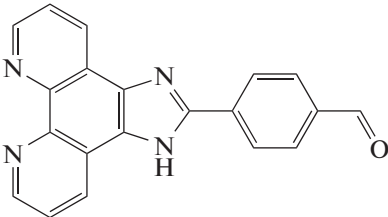
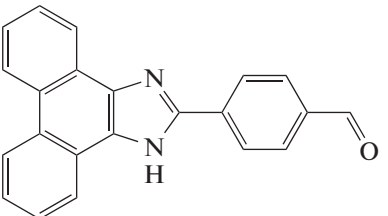
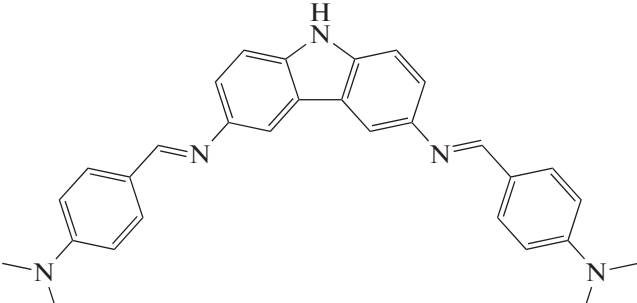
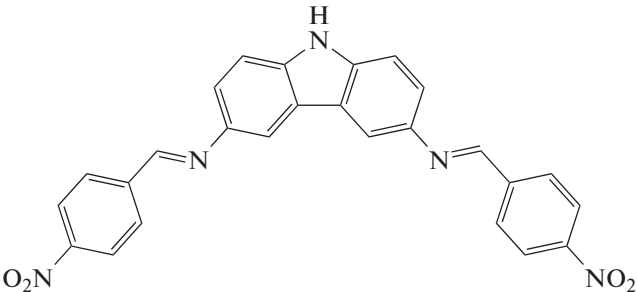
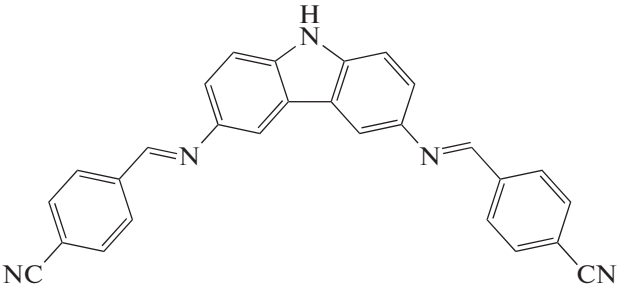
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (nm)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
6		РЕТА	—	3.5–47	0.93
7			—	7.5–43	0.82
8			18 (800)	3–11	0.72
9			280 (800)	3–10	0.70
10			220 (800)	2–12	0.83

Таблица 1. Продолжение

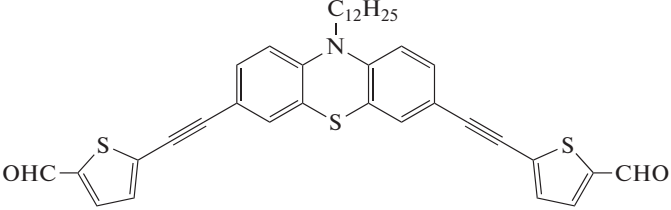
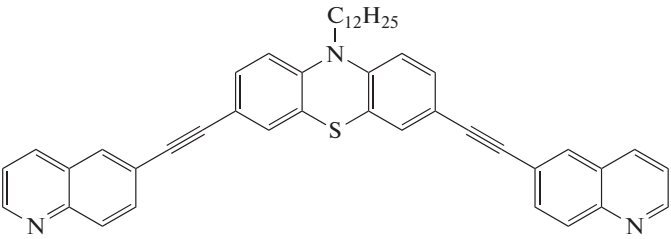
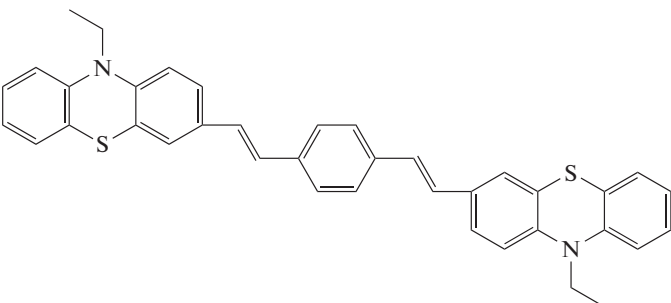
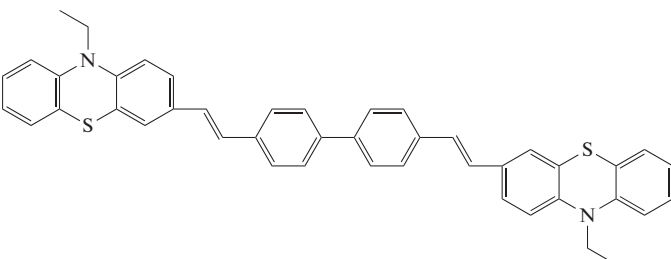
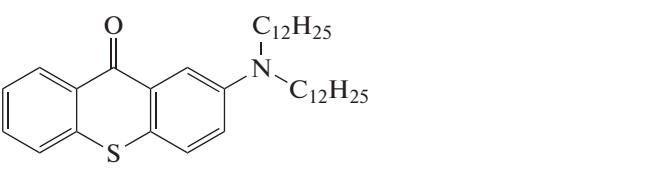
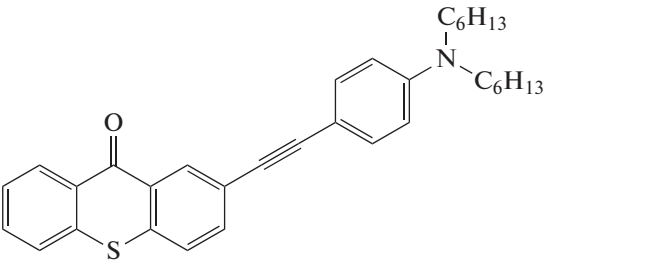
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (нм)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
11		TMPTA	1677 (810)	9–30	0.70
12		Bis-GMA	377 (810)	9–30	0.70
13			8700 (760)	—	—
14			10870 (760)	—	—
15		MPTMS, MA	4 (800)	20–45	0.56
16			22 (800)	20–32	0.38

Таблица 1. Продолжение

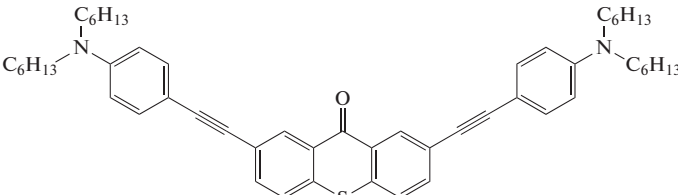
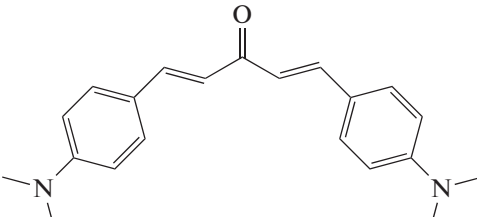
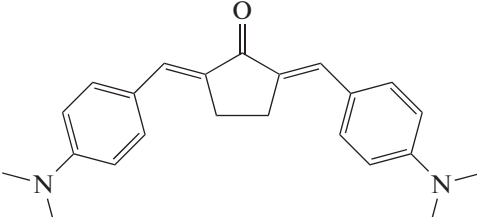
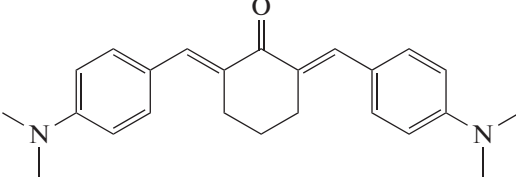
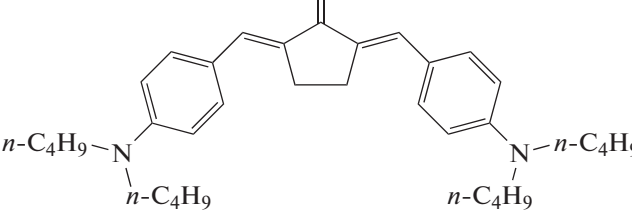
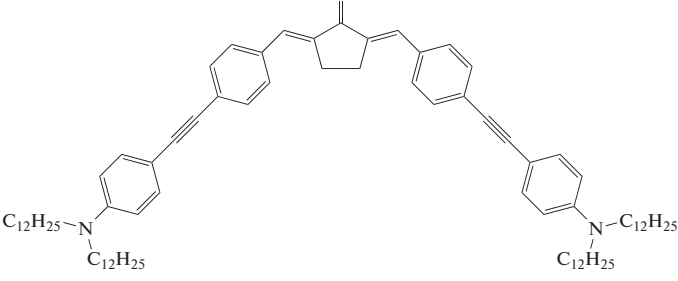
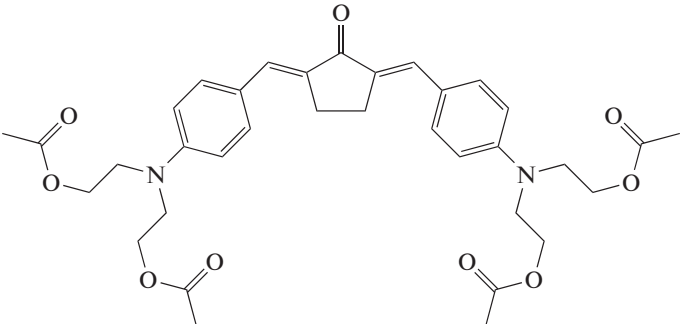
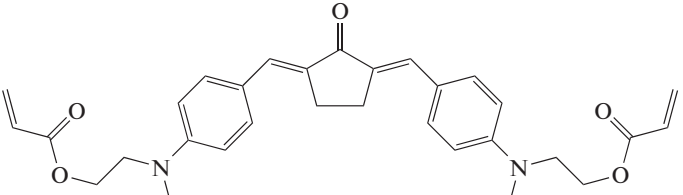
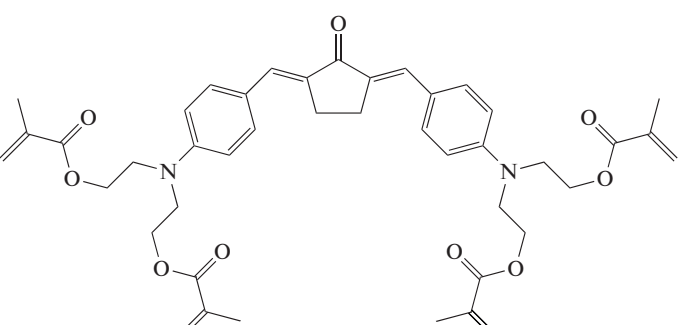
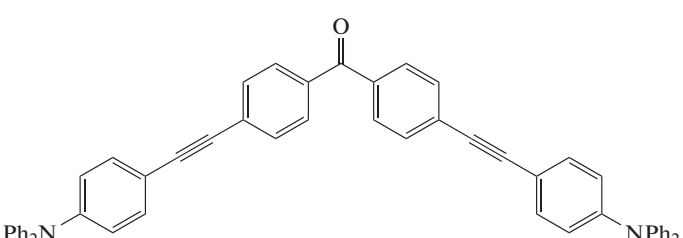
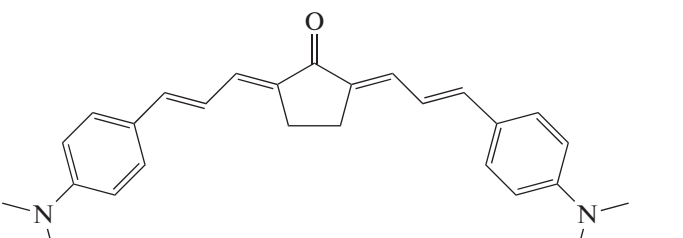
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (nm)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
17		ТМРТА, ТМРЕТА	128 (800)	8–25	0.68
18			349 (780)	7–26	0.73
19			466 (780)	—	—
20			352 (780)	10–26	0.62
21			327 (780)	8–26	0.69
22		Органо- неорганиче- ский сили- кат циркония	370 (800)	5–80	0.93

Таблица 1. Продолжение

Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (нм)	Окно изготовления, мВт	Динамический диапазон
23		UDMA, LCM	177 (805)	50–180	0.72
24		PEGDA-400, TMPETA	410 (800)	0.13–9.31	0.98
25		PETA	147 (780)	2–42	0.95
26		TMPTA	—	25–50	0.50
27		РЕТА, ДРЕРА	300	Порог 75.75 мВт см ⁻² при 160 мкм/с	—

лимеризационноспособную акриловую группу приводит к существенному уменьшению “нижнего порога” полимеризации.

Другие фотоинициаторы, в том числе широко применяемый 7-диэтиламино-3-феноилкумарин (DETC) в составе коммерческой композиции IP-L,

также представленный в табл. 1 под номером 3, относятся к II типу.

Примером несимметричных систем D- π -A являются стильбеновые красители 4 и 5 [99]. Они содержат в своей структуре донорные группы (NEt₂- и OR-группы) и акцепторную группу NO₂. Стоит отметить, что замена метильной на триметилсилильную группу в красителе 5 приводит к увеличению растворимости инициатора, но не оказывает существенного влияния на величину σ . Авторами отмечается, что технологически пригодная область мощностей для композиции с красителем 4 сопоставима с таковой для промышленной композиции IP-L (при скорости сканирования 50 мкм/с). Минимальная ширина линии для композиции, содержащей инициатор 4, составляет 280 нм.

Представленные в работе [65] фотоинициаторы 6 и 7 являются производными имидазола. Данные соединения способны инициировать полимеризацию даже без дополнительного фотосенсибилизатора. На примере фотоинициаторов 6 и 7 было продемонстрировано, что увеличение эффективности композиции в условиях однофотонной полимеризации способствует улучшению характеристик и двухфотонной полимеризации. Добавление аминов повышает эффективность композиций, увеличивает ширину окна обработки и повышает значения их динамического диапазона. Композиции, содержащие имидазольный инициатор с фенантролиновым фрагментом 6 и соинициатор триэтаноламин, превосходят по своим характеристикам композицию IP-L—окна обработки 3.5–47 и 7–35 мВт соответственно. Для данной ФПК было получено минимальное значение латерального размера одиночной линии 104 нм при достаточно низких скоростях сканирования.

На примере производных диаминокарбазола были исследованы системы D- π -D- π -D (8) и A- π -D- π -A (9 и 10) [90]. Соединение 8 — один из примеров двухфотонных фотоинициаторов с низким значением σ . Несмотря на это, его фотоиницирующая способность не уступает красителям 9 и 10. Изготовленные из композиций, содержащих указанные инициаторы, микроструктуры имеют минимальный размер линейного элемента ~220 нм. Недостаток этих систем — узкие окна обработки. Стоит отметить, что, несмотря на различающиеся более чем в 10 раз значения σ для систем A- π -D- π -A по сравнению с D- π -D- π -D светочувствительность и окна обработки композиций на их основе практически совпадают. Таким образом, данные характеристики определяются не только значениями σ для фотоинициаторов.

Аналогичная закономерность наблюдалась авторами [100] и для производных фенотиазина — увеличение значения σ в 4 раза при переходе от соединения 12 к 11 не изменяет значений порогов полимеризации и окон обработки композиции. В то же время инициатор 11 (в отличие от 12) при энергии лазера 30 мВт инициирует полимеризацию при высокой скорости сканирования 14000 мкм с⁻¹. Ширина линии структур для композиции с инициатором 11 составляет ~600 нм. Можно полагать, что большие величины σ фотоинициатора позволяют повысить скорость сканирования при записи 3D-структур. Значительно увеличить σ (в 5 раз) для производных фенотиазина удалось при переходе от моно- к бис-фенотиазинам (13 и 14) [101], однако данных по характеристикам 3D-печати структур, в том числе о записи с высокими скоростями, в данной работе не приводится.

В работе [78] в качестве инициаторов двухфотонной полимеризации описан ряд несимметричных и симметричных аминсодержащих тиоксантонов 15–17. Показано, что увеличение расстояния между донорным и акцепторным фрагментами, а также переход от несимметричной структуры D- π -A (для 16) к симметричной D- π -A- π -D (для 17) вызывает резкий рост σ — для соединений 15–17 данные значения равны 4, 22 и 128 GM соответственно. Для ФПК на основе таких соединений это приводит к снижению нижнего и верхнего порогов полимеризации, но одновременно наблюдается уменьшение окон изготовления. Так, окно изготовления для 15 составляет 25 мВт, в то время как для 16 и 17 — 12 и 17 мВт. Вероятно, увеличение значения σ нивелируется с уменьшением эффективности этих соединений инициировать полимеризацию в условиях эксперимента.

Одними из наиболее изученных красителей для процесса двухфотонной фотополимеризации являются бис-арилиденкетонны типа D- π -A- π -D [102–118]. Для композиций, содержащих фотоинициаторы этого типа, наблюдаются высокие значения динамического диапазона, которые достигают 0.95 и выше. Данные соединения получают с высоким выходом по реакции альдольной конденсации из ароматических альдегидов (как правило, аминсодержащих альдегидов) и кетон-ов различного строения. Варьирование структуры используемых в синтезе альдегидов (протяженности π -системы, функциональные группы) и кетона (циклические и ациклические кетоны) позволяет легко настраивать свойства указанных красителей. Фотоинициаторы с ацетоновым и циклопентаноновым акцепторными блоками (соединения 18 и 19 соответственно) обладают

большой светочувствительностью по сравнению с красителем на основе циклогексанонового фрагмента 20 [102]. Это, по-видимому, связано с увеличением эффективности разделения заряда между акцепторными и донорными фрагментами за счет компланарности бензилиденкетонных фрагментов для производных ацетона и циклопентанона. На примере фотоинициаторов 21 и 22 видно, что протяженность π -системы в целом не оказывает влияния на значения сечений двухфотонного поглощения и пороговой мощности полимеризации [102, 111]. В то же время для ФПК, содержащих краситель 22, характерны широкие окна изготовления (5–80 мВт). Микроструктуры, изготовленные из композиций на основе рассматриваемых фотоинициаторов, имеют различное разрешение, определяемое параметрами лазерной записи, однако авторы данных исследований не задавались целью получать структуры высокого разрешения.

Ограничением использования этих соединений является их низкая растворимость в высоковязких мономерах. Для увеличения растворимости фотоинициаторов при их синтезе используются диалкилзамещенные анилины, содержащие жирные алкильные фрагменты (C_4H_9 -, C_8H_{17} -, $C_{12}H_{25}$ - и другие) подобно красителю 22. Дальнейшее совершенствование структуры данного класса фотоинициаторов привело к получению красителей, содержащих дополнительные сложноэфирные группы в amino-фрагментах. Так, авторами [106] был получен тетраацетатсодержащий *бис*-арилиденциклопентаноновый краситель 23, обладающий высокой растворимостью в ФПК. Увеличение концентрации красителя до 2 мас. % в ФПК вызвало рост светочувствительности композиции в условиях двухфотонной полимеризации и позволило увеличить скорость записи структуры до уровня 2.5×10^5 мкм/с.

Другой вариант использования красителей с данным структурным блоком — получение ди- и тетра(мет)акриловых производных. Так, X. Huang с коллегами продемонстрировали, что введение уже двух акрилатных фрагментов в структуру *бис*-бензилиденциклопентанонового красителя 24 приводит к встраиванию его в конечный продукт на основе PEGDA-400 и, таким образом, токсичность полимерного материала существенно снижается, по сравнению с полиPEGDA-400, полученными на основе красителей без полимеризационноспособных групп [103]. В развитии данного направления нами было показано, что можно получить тетраметакрилатзамещенный краситель 25. Используемая нами композиция на основе PETA, содержащая 1 мас. % красителя,

позволила получить не только биосовместимые материалы, но также записать линии размером 70 нм [116]. Сравнение тетраацетатных и тетраметакрилатных производных (соединения 23 и 25) показывает, что величина σ для них приблизительно одинакова. Однако при близкой скорости сканирования минимальная толщина линейных элементов литографии для фотоинициатора 25 намного меньше, чем для фотоинициатора 23. Вероятно, что высокое разрешение структур из ФПК на основе 25 связано со снижением диффузии молекул инициатора из засвечиваемой области. Необходимо отметить, что для композиций с полимеризационноспособными красителями 24 и 25 наблюдаются максимальные значения динамического диапазона — 0.98 и 0.95 соответственно.

Стоит отметить, что большая часть фотоинициаторов, представленных в табл. 1, способна также инициировать и однофотонную полимеризацию. Это позволяет качественно предсказывать свойства ФПК в условиях двухфотонной фотополимеризации на основании исследований кинетики фотополимеризации в однофотонном режиме [116, 119].

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОЛИТОГРАФИИ

Оптическая нанолитография является относительно простым и дешевым методом получения трехмерных структур субмикронных масштабов. Однако для того, чтобы эта технология нашла более широкое применение, в том числе в микроэлектронике и фотонике, необходимо решение двух основных задач: нужно значительно увеличить скорость записи структур и уменьшить размер формируемых элементов, а именно, перейти от структур с размером элементов 10^2 нм к структурам с элементами размером $\sim 10^1$ нм.

Увеличение скорости записи наноструктур

Увеличение скорости сканирования и соответственно ускорения построения модели особенно необходимо для печати относительно крупных изделий. Как правило, формирование наноструктур ведут при скорости сканирования луча 200–1600 мкм/с [120], что не соответствует требованиям крупномасштабного производства, например, в микроэлектронике. Запись структур со скоростью сканирования 10^5 мкм/с была исследована в работе [121] на примере композиций, содержащих фотоинициаторы типа D- π -A- π -D на основе бензофенона 26. Авторами было показано, что при скорости до 10^5 мкм/с (мощность ла-

зера 30 мВт) за 1 ч можно изготовить 3D-структуру размером $1.2 \times 0.9 \times 0.9$ мм. Ими также установлена взаимосвязь между шириной линии, мощностью и скоростью записи 3D-структуры. Было показано, что увеличение дозы излучения композиции либо за счет повышения мощности излучения, либо за счет уменьшения скорости сканирования способствует формированию линий большей толщины. Так, при неизменной скорости сканирования 150 мкм/с увеличение мощности излучения с 25 до 45 мВт/см² приводит к уширению формируемых линий с 320 до 530 нм. Аналогично при уменьшении скорости сканирования от 320 до 150 мкм/с при мощности излучения 40 мВт/см² ширина линии увеличивается с 300 до 500 нм. Установлено, что на умеренных скоростях сканирования при одинаковой мощности излучения ширина формируемой линии обратно пропорциональна квадратному корню из скорости сканирования. При больших скоростях сканирования данная зависимость нарушается: ширина линии перестает зависеть от скорости сканирования и определяется составом композиции. Иными словами, невозможно уменьшить ширину линии только за счет увеличения скорости записи.

Фотоинициатор типа А-π-D-π-А, соответствующий производному фенотиазина 11, также демонстрирует возможность ведения записи структуры при 1.4×10^4 мкм/с с шириной линий 600 нм [100]. Однако при такой скорости сканирования и высоких мощностях излучения лазера наблюдается сильное искажение краевых областей сетчатых структур, которое уменьшается с понижением мощности. Как и в случае с ФПК, содержащей краситель 26, при повышении скорости записи ширина линий уменьшается.

Другим примером сверхбыстрой записи структур является композиция на основе бензилиденкетонного красителя 22 [111]. Возможность проводить запись структур при скорости сканирования 2×10^3 мкм/с обусловлена высоким значением динамического диапазона (0.93), характеризующего данную композицию. В работе были изготовлены 2D и 3D-решетчатые структуры с шириной образующих их линий ~5 мкм. Однако никаких исследований о возможном повышении разрешения получаемых объектов проведено не было.

СПОСОБЫ УМЕНЬШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТОВ 3D-НАНООБЪЕКТОВ

Уменьшение размеров элементов 3D-нанобъектов напрямую связано с методами уменьшения формируемых единичных элементов — вок-

селей. Размер вокселя определяется не только размером области засветки иницирующего излучения, но и последующими стадиями полимеризации вне области засветки. Преимущественное применение композиций, полимеризующихся по радикальному, а не ионному механизму, обусловлено в том числе возможностью локального контроля темновых стадий полимеризации. Контроль радикальной полимеризации осуществляется за счет стадий обрыва полимерных цепей по линейному и квадратичному механизму. Процесс обрыва может осуществляться на растворенных в ФПК веществах (ингибиторах). Можно выделить три основных фактора, влияющих на размер формирующихся вокселей:

- 1) локализация области возбуждения активных частиц, формирование светового пятна;
- 2) диффузия активных частиц из области засветки на стадии иницирования;
- 3) неконтролируемый процесс роста вокселя на темновой стадии процесса.

Рассмотрим каждый из этих факторов подробнее. Как уже отмечалось, размеры единичного объемного элемента DLW-фотографии — вокселя ограничены дифракционным пределом Аббе и достигают субмикронных значений. Процесс записи полимерной линии ведут в “надпороговом” режиме, т.е. при такой скорости сканирования луча и мощности излучения, которые обеспечивают формирование полимерной линии с минимальными нарушениями геометрии и высокими прочностными свойствами полимера. Очевидно, что чем больше мощность излучения, тем шире область, в которой будет достигаться пороговое значение, необходимое для отверждения композиции и, таким образом, больше размер формируемого вокселя (рис. 4а). Для уменьшения размера вокселя исследователи стремятся к записи в режиме близком к пороговому. Однако такой режим неустойчив к незначительным колебаниям мощности излучения лазера. Так, авторами [122] показано, что при проведении процесса вблизи порога реакции можно получить линию шириной менее 120 нм, но при колебании мощности лазерного излучения ~7% отклонения ширины линии от среднеквадратичного значения достигают 42% (рис. 4б) в отличие от ширины линии, записанной на средних мощностях [123].

Использование метода гашения возбуждения вынужденным излучением (STimulated Emission Depletion — STED), предложенным нобелевским лауреатом S. Hell, позволяет существенно уменьшить область возбуждения инициатора [124]. Общая схема STED приведена на схеме ниже. Она состоит в следующем. Облучение возбужденной

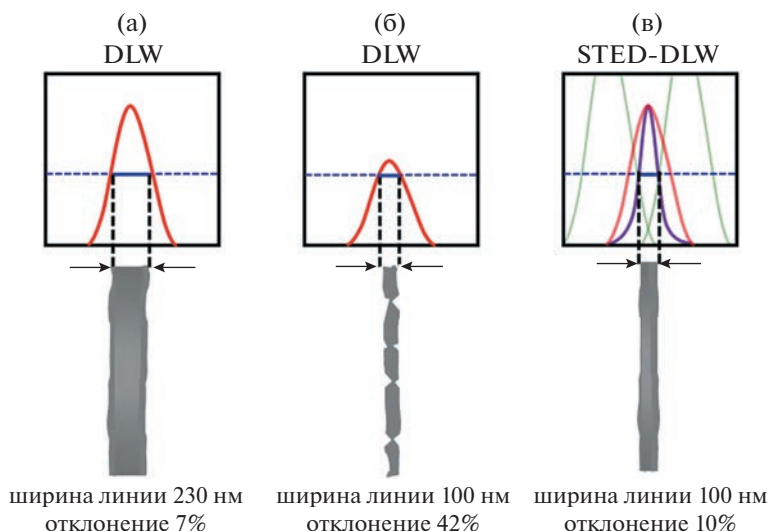
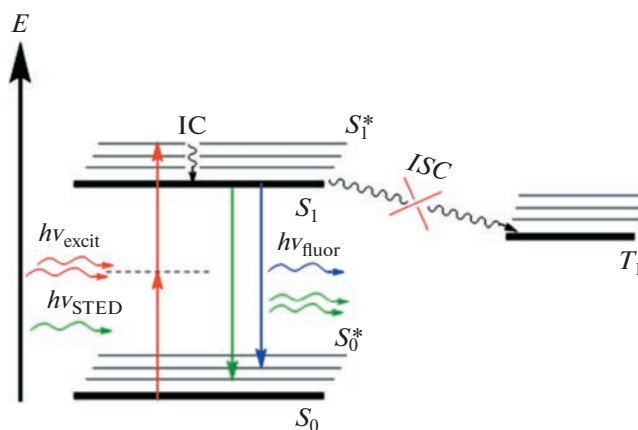


Рис. 4. Неоднородность ширины линии, вызванная колебаниями мощности лазера: а – “надпороговый” режим записи полимерной стенки (DLW); б – режим записи полимерной стенки, близкий к пороговому (DLW); в – DLW-фото-литография с применением STED-режима записи полимерной стенки.

молекулы фотоинициатора излучением с той же длиной волны, что и длина волны его флуоресценции, приводит к дезактивации возбужденного состояния фотоинициатора за счет вынужденной люминесценции. Таким образом, в области воздействия как инициирующего, так и ингибирующего излучений молекулы фотоинициатора быстро дезактивируются и не инициируют полимеризацию. Этот процесс можно рассматривать как фотофизическое ингибирование полимеризации.

Использование светового пятна ингибирующего луча в форме тора с минимальной интенсивностью в центре в сочетании со сфокусированным в центр тора инициирующего излучения

позволяет локализовать область инициирования и получать линии полимера меньшей шириной с необходимыми прочностными свойствами (рис. 4в). При использовании титан-сапфирового лазера в качестве источника инициирующего излучения длина волны ингибирующего излучения подбирается вблизи максимума люминесценции фотоинициатора $\lambda \sim 530\text{--}540\text{ нм}$. Один из примеров реализации DLW-STED-фото-литографии – уменьшение латерального размера вокселя в 1.58 раза по сравнению с методом DLW (формирование линии шириной 55 нм) на примере ФПК на основе PETTA в присутствии DETC [125].



Следующими факторами, определяющими размер вокселя, являются процессы, связанные с

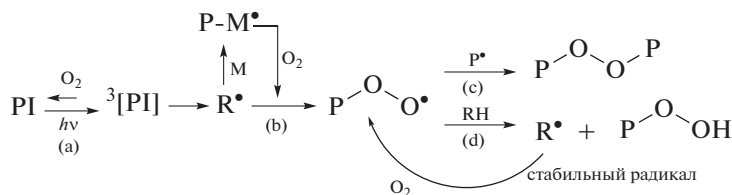
диффузией инициатора, радикала роста и ингибитора в объеме ФПК. Они в большей мере связа-

ны с вязкостью среды и определяются составом композиции. В случае двухфотонной полимеризации ее влияние неоднозначно. Увеличение вязкости среды приводит, во-первых, к уменьшению диффузии фотовозбужденной молекулы фотоинициатора из области засветки; во-вторых, в случае фотоинициаторов типа II к уменьшению вероятности взаимодействия фотовозбужденной молекулы фотоинициатора с молекулами донора водорода; к уменьшению вероятности тушения триплетного состояния кислородом и, таким образом, снижению его влияния на кинетику полимеризации.

В случае времен жизни триплетного состояния $\tau \sim 10^{-5}$ с и значений коэффициентов диффузии $\sim 10^{-6}$ см²/с (случай низковязких мономеров) возбужденная молекула фотоинициатора может выйти из области засветки согласно уравнению Эйнштейна–Смолуховского на ~ 45 нм. Таким образом, процесс полимеризации может начинаться не в месте фокусировки, а в “темновой области”, куда может переместиться возбужденная молекула фотоинициатора и произойдет реакция инициирования полимеризации. Увеличение геометрических размеров инициатора (введение объемных заместителей, увеличение π -системы и т.п.), а также переход к высоковязким мономерам может существенно уменьшить данное оценочное значение. Кроме того, стоит отметить, что при оценке данного параметра фотоинициаторы

типа I выгоднее, чем типа II, поскольку при переходе в триплетное состояние они сразу генерируют инициирующие радикалы.

Вязкость также влияет и на протекание процессов, связанных с другими компонентами фотополимеризующейся композиции. Особо стоит отметить роль растворенного в ФПК кислорода. Его концентрация в приповерхностных участках слоя ФПК составляет $\sim 10^{-2}$ моль/л, тогда как в объеме композиции его содержание 10^{-3} – 10^{-4} моль/л (для (мет)акрилатов $\sim 10^{-3}$ моль/л [126]), что соизмеримо с концентрацией инициатора в ФПК. Влияние кислорода на процесс формирования 3D-структуры является двойственным. С одной стороны, молекула кислорода тушит возбужденное состояние инициатора, тем самым уменьшая эффективность инициирования. С другой стороны, кислород выступает в качестве ингибитора радикальной полимеризации, и это его свойство ограничивает распространение фронта полимеризации. Увеличение вязкости среды способствует уменьшению диффузии кислорода в объеме композиции и обеспечивает повышение скорости полимеризации на стадии инициирования (уменьшение нижнего порога полимеризации). В то же время рост вязкости приводит к уменьшению эффективности ингибирования полимеризации в объеме и уширению формирующейся полимерной линии 3D-структуры.



Эти особенности двухфотонной фотополимеризации были исследованы в работе [69]. Авторы показали, что переход от низковязких систем к высоковязким, способствует увеличению динамического диапазона фотоинициатора, а также значительному уменьшению дозы облучения для формирования нанообъектов, размер которых коррелирует с полученной дозой излучения. Так, для низковязких мономеров (10^1 Па с) формируются линии шириной 0.4 мкм при дозе облучения 0.29 нДж, в то время как увеличение вязкости мономера до 10^5 Па с приводит к получению линий шириной 2.3 мкм при той же дозе облучения (скорость сканирования для всех экспериментов 50 мкм/с). При этом для изготовления из высоковязкой композиции линии толщиной 0.4 мкм требуемая доза облучения составляет лишь 0.04 нДж.

Из сказанного выше следует, что одним из основных способов управления размером линии является ингибирование процесса полимеризации — фотофизическое (STED) и/или химическое.

Развитие данных представлений привело к использованию еще одного метода уменьшения латеральных размеров объемного элемента — фотохимического управления процессом полимеризации. В этом случае, как и в STED, используются два источника излучения. Под действием одного источника возникают инициирующие полимеризацию радикалы, а под действием второго происходит не дезактивация возбужденного состояния инициатора, а генерация ингибирующих стабильных радикалов из специально введенного фотоингибитора. Этот процесс может рассматриваться как двухволновая полимеризация с ис-

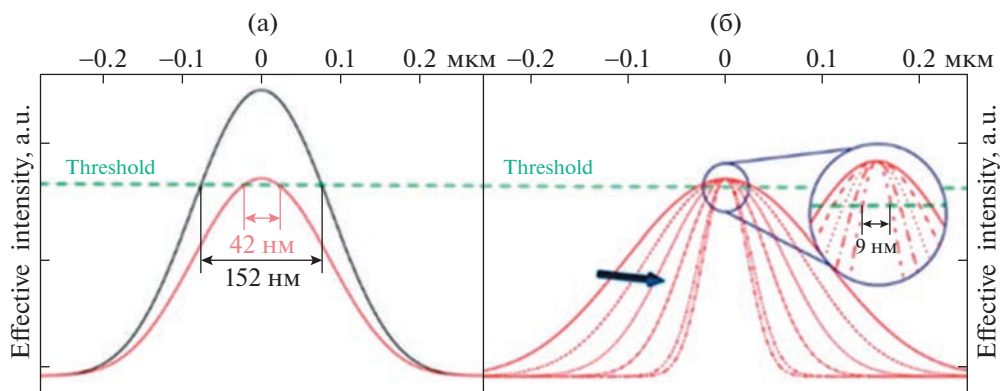
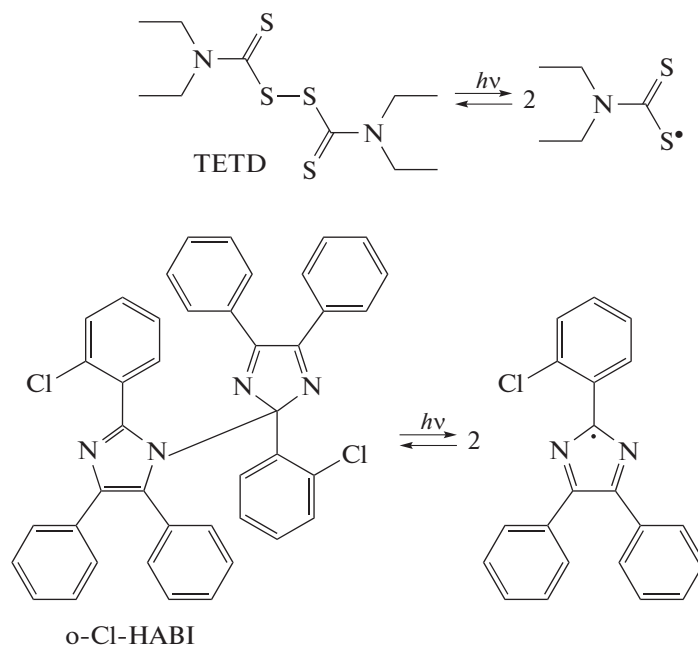


Рис. 5. а – Схема уменьшения размера линейного элемента при воздействии лазера длины волны 800 нм за счет уменьшения мощности излучения до порога степени полимеризации ФПК; б – схема уменьшения размера линейного элемента в двухлучевом варианте за счет увеличения интенсивности ингибирующего излучения. Стрелка указывает направление увеличения интенсивности ингибирующего излучения [131].

пользованием “фотохимического” ингибирования. Как и в STED-процессе, ингибирующее излучение фокусируется в форме тора, что приводит к уменьшению размеров формирующегося полимера. Изначально данный принцип был реализован в условиях двухволновой однофотонной полимеризации для уменьшения латеральных размеров планарных объектов (экспериментально получены объекты размером 64 нм), формирующихся в тонком слое композиции [127], а

также для записи рельефных изображений из толстого слоя ФПК [128]. В качестве фотоингибиторов применялись тетраэтилтиурамдисульфид (TETD) [129] и *o*-хлорогексаарилбисимидазол (*o*-Cl-HABI) [130], активация которых происходит при длине волны 365 нм, где фотоинициатор, как правило, имеет минимум поглощения. Схема возникновения ингибирующих радикалов для TETD и *o*-Cl-HABI представлена ниже.



Использование такого подхода для нанолитографии было предложено Z. Gan с коллегами [131]. В данной работе в качестве фотоинициатора использовали 2,5-бис-(*n*-диметиламиноцинамилиден)-циклопентанон (27, табл. 1), и УФ-инги-

битор TETD. При воздействии на ФПК лишь инициирующего излучения с длиной волны 800 нм получены воспроизводимые линии полимера шириной 152 нм при средних мощностях (рис. 5). Проведение процесса на пороговой мощности

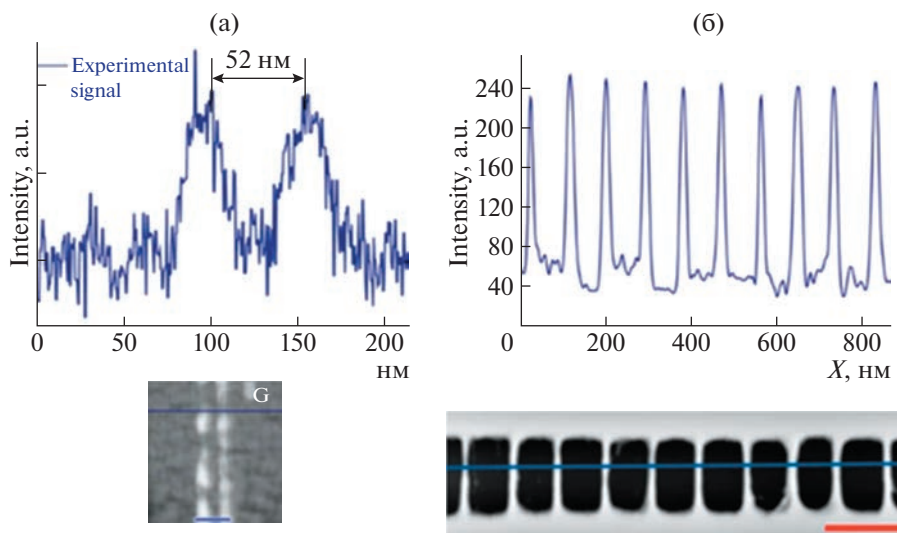


Рис. 6. а – СЭМ-изображение двух параллельных линий, изготовленных под воздействием УФ-излучения мощностью 2.42 мВт/см^2 и профиль его поперечного сечения, масштаб 100 нм; б – СЭМ-изображение десяти параллельных линий, изготовленных под воздействием УФ-излучения мощностью 2.42 мВт/см^2 и поперечный профиль сечения вдоль синей линии, масштаб 150 нм [131].

излучения снижает данную величину до 42 нм. При использовании УФ-излучения происходит активация процессов ингибирования на периферийных областях засвечиваемой области, не затрагивающая при этом реакцию полимеризации в центре пятна инициирующего излучения. Соответственно степень превращения мономера в центральной части фокального пятна не изменится и остается достаточной для того, чтобы не только изготовить равномерные по ширине линии, но и сохранить полученную полимерную структуру после процедуры проявки. Использование данного подхода позволило зафиксировать получение одиночной линии рекордной минимальной ширины 9 нм (рис. 5).

Также стоит отметить, что разрешение структур оценивается не только из ширины линии, но и исходя из минимально возможного расстояния между ними. При воздействии на ФПК, состав которой указан выше, только инициирующего излучения расстояние между формируемыми двумя линиями составило 246 нм. Это близко к дифракционному пределу лазерного излучения $\lambda = 800 \text{ нм}$. При проведении процесса с ингибирующим УФ-лазером и по мере увеличения мощности его излучения удалось записать структуры из двух линий с расстоянием между их центрами 52 нм (рис. 6а), что в ~ 4.7 раза превышает дифракционный предел инициирующего полимеризацию излучения. Авторами было показано, что увеличение количества расположенных рядом линий приводит к ухудшению разрешения. При записи десяти параллельных линий удалось полу-

чить структуры с расстоянием между линиями не 52, а только 90 нм (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие стереолитографии за последние десятилетия привело к возникновению новой технологии — оптической нанолитографии, позволившей перейти к созданию 3D-объектов субмикронных размеров. Использование двухфотонного инициирования под действием излучения, которое не поглощается компонентами композиции, дало возможность реализовать процесс прямой записи объекта в объеме композиции. Совершенствование данной технологии открыло возможность создания 3D-объектов произвольной геометрии с размерами элементов $\sim 100 \text{ нм}$ из органических и органо-неорганических материалов. Этого удалось достичь не только за счет совершенствования приборной базы литографов (систем позиционирования, фокусировки, сканирования инициирующего излучения и т.п.), но также за счет модернизации фоточувствительной композиции, которая выбирается исследователями под каждую конкретную задачу. В настоящее время оптическая нанолитография уже используется при создании метаматериалов [132], элементов фотоники [133], материалов сложной геометрии для медицинского и биологического применения [134], линз для рентгеновского излучения [135] и т.д., однако, несмотря на относительную простоту, она все еще имеет ряд ограничений при создании 3D-объектов. Увеличение скорости формирования и уменьшения размеров элементов структур позволит создавать микро- и макрообъ-

екты произвольной формы с нанометровым разрешением, что существенно расширит области применения данного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10173-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakeri S., Vippola M., Levänen E. // Addit. Manuf. 2020. V. 35. № 101177.
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D.Yu., Makedonova Yu.A. // Dent. Mater. 2022. V. 38. № 11. P. e284.
3. Sun Q., Fang F., Wang W., Yin J., Liu Q., Hao L., Peng Y. // J. Manuf. Process. 2023. V. 85. P. 756.
4. Kulinowski P., Malczewski P., Pesta E., Łaszc M., Mendyk A., Polak S., Dorożyński P. // Addit. Manuf. 2021. V. 38. № 101761.
5. Lekurwale S., Karanwad T., Banerjee S. // Ann. 3D Print. Med. 2022. V. 6. № 100054.
6. Koppka S., Oberleiter B., Kwindt T.I., Steimecke M., Enke D. // J. Manuf. Process. 2023. V. 93. P. 173.
7. Man J., Blinn B., Šulák I., Kuběna I., Smaga M., Chlup Z., Kruml T., Beck T., Polák J. // Procedia Structural Integrity. 2023. V. 43. P. 203.
8. Liverani E., Li Yu., Ascari A., Zhao X., Fortunato A. // Procedia CIRP. 2022. V. 108. P. 77.
9. Nandhakumar R., Venkatesan K. // Mater. Today Commun. 2023. V. 35. № 105538.
10. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B., Fey T., Filbert-De-mut I., Schlier L., Schlordt T., Greil P. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 729.
11. Kunchala P., Kappagantula K. // Mater. Design. 2018. V. 155. P. 443.
12. Snelling D., Li Q., Meisel N., Williams C.B., Batra R.C., Druschitz A.P. // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 923.
13. Mogali S.R., Yeong W.Y., Tan H.K.J., Tan G.J.S., Abrahams P.H., Zary N., Low-Beer N., Ferenczi M.A. // Anatom. Sci. Ed. 2017. V. 11. P. 54.
14. Hola E., Topa M., Chachaj-Brekiesz A., Pilch M., Fiedor P., Galek M., Orty J. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 7509.
15. Tomal W., Świergosz T., Pilch M., Kasprzyk W., Ortyl J. // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 3661.
16. Shahpasand R., Talebian A., Mishra S. // J. Clean. Prod. 2023. V. 390. 1. № 135917.
17. Guo F., Pei J., Huang G., Hu Z., Niu Zh., Cannone Falchetto A. // J. Clean. Prod. 2023. V. 382. № 135293.
18. Melnyk L.A., Oyewumi M.O. // Ann. 3D Print. Med. 2021. V. 4. № 100035.
19. Kalkal A., Allawadhi P., Kumar P., Sehgal A., Verma A., Pawar K., Pradhan R., Paital B., Packirisamy G. // Sens. Int. 2022. V. 3. № 100180.
20. Xiao J., Ji G., Zhang Y., Ma G., Mechtcherine V., Pan J., Wang L., Ding T., Duan Z., Du S. // Cem. Concr. Compos. 2021. V. 122. № 104115.
21. Huo J., Zhang G. // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 11052.
22. Fang R., Wang B., Pan J., Liu J., Wang Z., Wang Q., Ling X. // Constr. Build. Mater. 2023. V. 366. № 130158.
23. Wei Q., Ana Y., Li M., Zhang J., Yang S. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 232. № 123450.
24. Duan J., Shao H., Liu H., Xu J., Cong M., Zhao K., Lin T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 6. P. 2646.
25. Cui M., Hu N., Fang D., Sun H., Pan H., Pan W. // Int. J. Pharm. 2022. V. 618. № 121679.
26. Cui M., Pan H., Li L., Fang D., Sun H., Qiao S., Li X., Pan W. // J. Pharm. Sci. 2021. V. 110. № 11. P. 3678.
27. Jana S., Devi K.M., Chowdhury D.R. // Opt. Commun. 2023. V. 529. № 129111.
28. Liao J., Ye C., Guo J., Garciamendez-Mijares C.E., Agrawal P., Kuang X., Japo J.O., Wang Z., Mu X., Li W., Ching T., Mille L.S., Zhu C., Zhang X., Gu Z., Zhang Y.S. // Mater. Today. 2022. V. 56. P. 29.
29. Ma J., Zheng S., Zhou F., Zhu Y., Das P., Huang R., Zhang L., Wang X., Wang H., Cui Y., Wu Z.-S. // Energy Stor. Mater. 2023. V. 54. P. 304.
30. Yuan M., Wang L., Liu X., Du X., Zhang G., Chang Y., Xia Q., Hu Q., Zhou A. // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. № 3. P. 138686.
31. Baten'kin M.A., Polushtaytsev Y.V., Khamaletdinova N.M., Chechet Y.V., Chesnokov S.A., Mensov S.N. // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 185.
32. Rossi S., Puglisi A., Benaglia M. // Chem. Cat. Chem. 2018. V. 10. P. 1512.
33. Wu G.H., Hsu S.H. // J. Med. Biol. Eng. 2015. V. 35. P. 285.
34. Tamay D.G., Usal T.D., Alagoz A.S., Yucel D., Hasirci N., Hasirci V. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. № 7. P. 1.
35. Zhu W., Qu X., Zhu J., Ma X., Patel S., Liu J., Wang P., Lai C.S.E., Gou M., Xu Y., Zhang K., Chen S. // Biomaterials. 2017. V. 124. P. 106.
36. Neiman J.A.S., Raman R., Chan V., Rhoads M.G., Raredon M.S.B., Velazquez J.J., Dyer R.L., Bashir R., Hammond P.T., Griffith L.G. // Biotechnol. Bioeng. 2015. V. 112. № 4. P. 777.
37. Form 2 — The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] // Formlabs. 2017. Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2/> [Accessed 5 June 2017].
38. Form 2L — The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] // Formlabs. 2017. Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2l/> [Accessed 5 June 2017].
39. Sun H.-B., Kawata S. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 170. P. 169.
40. Xu Y., Chen Y., Liu X., Xue S. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 32. P. 20902.

41. Müller P., Müller R., Hammer L., Barner-Kowollik C., Wegener M., Blasco E. // ACS Chem. Mater. 2019. V. 31. № 6. P. 1966.
42. Пикулин А.В., Битюрин Н.М. // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. № 5. С. 120.
43. Kawata S., Sun H.-B., Tanaka T., Takada K. // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
44. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 2. P. 132.
45. Maruo S., Kawata S. // J. Microelectromech. Syst. 1998. V. 7. № 4. P. 411.
46. Клышко Д.Н. Фотоны и нелинейная оптика. М.: Наука, 1980.
47. Barltrop J.A., Coyle J.D. Excited States in Organic Chemistry. London; New York: Wiley, 1975.
48. Шишин Е.А., Якимов Б.П., Дарвин М.Е., Омеляненко Н.П., Родионов С.А., Гурфинкель Ю.И., Ладеманн Ю., Фадеев В.В., Приезжев А.В. // Успехи биол. химии. 2019. Т. 59. С. 139.
49. Montalti M., Credi A., Prodi L., Teresa Gandolfi M. // Handbook of Photochemistry. New York: CRC Press, 2006.
50. Calvert J.G., Pitts J.N. // Photochemistry. New York; London; Sydney: Wiley, 1965.
51. Valeur B. // Molecular Fluorescence. Principles and application. Wiley-VCH, 2001.
52. Gan Z., Cao Y., Evans R.A., Gu M. // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 2061.
53. Hageman H.J., Oosterhoff P., Overeem T., Polman R.J., van der Werf S. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 2483.
54. Esen D.S., Arsu N., Da Silva J.P., Jockusch S., Turro N.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 1865.
55. Pappas S.P., Asmus R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2643.
56. Hageman H.J., van der Maeden F.P., Janssen P.C. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2531.
57. Fouassier J.P., Allonas X., Lalevee J., Dietlin C. // Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials / Ed. by N.S. Allen. Wiley, 2010.
58. Allonas X., Lalevee J., Fouassier J.-P. // Photoinitiated Polymerization. ACS Symp. Series: Washington, 2003.
59. Coyle J., Carless H. // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. № 4. P. 465.
60. Heine H.-G., Rosenkranz H.-J., Rudolph H. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. № 11. P. 974.
61. Hutchison J., Lambert M.C., Ledwith A. // Polymer. 1973. V. 14. P. 250.
62. Kayaman N., Önen A., Yağci Y., Schnabel W. // Polym. Bull. 1994. V. 32. P. 589.
63. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
64. Chesnokov S.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Matysheva O.N., Zakharina M.Y., Shushunova N.Y., Chechet Y.V., Kuropatov V.A. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 1. P. 11.
65. Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Vitukhnovsky A.G., Chesnokov S.A. // Eur. Polym. J. 2021. V. 145. № 110209.
66. Shao Y., Zhao Y., Ma H., Chen M., Lian Y., Shao J. // Opt. Laser Technol. 2022. V. 151. № 108008.
67. Jaiswal A., Rani S., Singh G.P., Saxena S., Shukla S. // Mater. Lett. 2021. V. 304. № 130642.
68. Sanger J.C., Pauw B.R., Sturm H., Günster J. // Open Ceram. 2020. V. 4. № 100040.
69. Zandrini T., Liaros N., Jiang L.J., Lu Y.F., Fourkas J.T., Osellame R., Baldacchini T. // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 6. P. 2601.
70. Cumpston B.H., Ananthavel S.P., Barlow S., Dyer D.L., Ehrlich J.E., Erskine L.L., Heikal A.A., Kuebler S.M., Lee I.Y.S., McCord-Maughon D., Qin J., Röckel H., Rumi M., Wu X. L., Marder S.R., Perry J.W. // Nature. 1999. V. 398. № 6722. P. 51.
71. He G.S., Tan L.-S., Zheng Q., Prasad P.N. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1245.
72. Pawlicki M., Collins H.A., Denning R.G., Anderson H.L. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3244.
73. Gu J., Wang Y., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Duan X.-M., Kawata S. // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 63.
74. Xing J.-F., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Tanaka T., Fang X.-Y., Duan X.-M., Kawata S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 189. P. 398.
75. Xing J.-F., Chen W.-Q., Gu J., Dong X.-Z., Takeyasu N., Tanaka T., Duan X.-M., Kawata S. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1433.
76. Lu W.-E., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 5650.
77. Xing J.-F., Zheng M.-L., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Takeyasu N., Tanaka T., Zhao Z.-S., Duan X.-M., Kawata S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 15785.
78. Nazir R., Balčiūnas E., Buczyńska D., Bourquard F., Kowalska D., Gray D., Maćkowski S., Farsari M., Gryko D.T. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 2466.
79. Chi T., Somers P., Wilcox D.A., Schuman A.J., Iyer V., Le R., Gengler J., Ferdinandus M., Liebig C., Pan L., Xu X., Boudouris B.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2019. V. 57. № 1462.
80. Malinauskas M., Žukauskas A., Bičkauskaitė G., Gadonas R., Juodkazis S. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 10209.
81. Konstantinou G., Kakkava E., Hagelūken L., Sasikumar P.V.W., Wang J., Makowska M.G., Blugan G., Nianias N., Marone F., van Swygenhoven H., Brugger J., Psaltis D., Moser C. // Addit. Manuf. 2020. V. 35. № 101343.
82. Wu X., Belqat M., Leuschel B., Noirbent G., Dumur F., Mougin K., Spangenberg A. // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 20. P. 2902.

83. Nazir R., Danilevicius P., Ciuciu A.I., Chatzinikolaïdou M., Gray D., Flamigni L., Farsari M., Gryko D.T. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 3175.
84. Mueller J.B., Fischer J., Mayer F., Kadic M., Wegener M. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 6566.
85. Yang L., Münchinger A., Kadic M., Hahn V., Mayer F., Blasco E., Barner-Kowollik C., Wegener M. // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. № 1901040.
86. Qiu W., Hu P., Zhu J., Liu R., Li Z., Hu Z., Chen Q., Dietliker K., Liska R. // *ChemPhotoChem.* 2019. V. 3. № 1090.
87. Lu W.-E., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 5650.
88. Hu Z., Guo F., Liang H., Guo B. // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 485. № 566.
89. Lu W.-E., Chen W.-Q., Zheng M.-L., Dong X.-Z., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 1343.
90. Li Z., Hu P., Zhu J., Gao Y., Xiong X., Liu R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 45. № 9. P. 1778.
91. Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L., Chen S.-L., Liu J., Jin F., Dong X.-Z., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 2. P. 1782.
92. Lia S., Lu C., Wan X., Zhang S., Li J., He Z., Zhang L. // *Mater. Tod. Commun.* 2020. V. 24. № 101219.
93. Yan Y.-X., Sun Y.-H., Tian L., Fan H.-H., Wang H.-Z., Wang C.-K., Tian Y.-P., Tao X.-T., Jiang M.-H. // *Opt. Mater.* 2007. V. 30. № 423.
94. Malval J.-P., Achelle S., Bodiou L., Spangenberg A., Gomez L.C., Sopper O., Robin-le Guen F. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 7869.
95. Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Vitukhnovsky A.G., Chesnokov S.A. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 145. № 110209.
96. Cao X., Jin F., Li Y.-F., Chen W.-Q., Duan X.-M., Yang L.-M. // *New J. Chem.* 2009. V. 33. № 1578.
97. Li L., Wang P., Hu Y., Lin G., Wu Y., Huang W., Zhao Q. // *Spectrochim. Acta A.* 2015. V. 139. № 243.
98. Holzer B., Lunzer M., Rosspeintner A., Licari G., Tromayer M., Naumov S., Lumpi D., Horkel E., Hametner C., Ovsianikov A., Liska R., Vauthey E., Fröhlich J. // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2019. V. 4. № 437.
99. Li Z., Rosspeintner A., Hu P., Zhu G., Hu Y., Xiong X., Peng R., Wang M., Liua X., Liu R. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 6644.
100. Lia S., Lua C., Wana X., Zhanga S., Lia J., Hea Z., Zhang L. // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24. № 101219.
101. Hao F., Liu Z., Zhang M., Liu J., Zhang S., Wu J., Zhou H., Tian Y. // *Spectrochim. Acta A.* 2014. V. 118. P. 538.
102. Li Z., Pucher N., Cicha K., Torgersen J., Ligon S.C., Ajami A., Husinsky W., Rosspeintner A., Vauthey E., Naumov S., Scherzger T., Stampfl J., Liska R., Stampfl J., Liska R. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 352.
103. Huang X., Zhang Y., Shi M., Zhanga Y., Zhao Y. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 2273.
104. Wu J., Zhao Y., Li X., Shi M., Wu F., Fang X. // *New J. Chem.* 2006. V. 30. № 1098.
105. Xu Y., Noirbent G., Brunel D., Ding Z., Gigmès D., Graff B., Xiao P., Dumur F., Lalevée J. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 185. № 108900.
106. Poocza L., Gottschaldt M., Markweg E., Hauptmann N., Hildebrand G., Pretzel D., Hartlieb M., Reichardt C., Kübel J., Schubert U.S., Mollenhauer O., Dietzek B., Liefelth K. // *Adv. Eng. Mater.* 2017. № 1600686.
107. Huang X., Zhang Y., Shi M., Zhang L.-P., Zhang Y., Zhao Y. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 153. № 110505.
108. Hu P., Zhu J., Liu R., Li Z. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2019. V. 32. № 2. P. 257.
109. Huang X., Wang X., Zhao Y. // *Dyes Pigm.* 2017. V. 141. № 413.
110. Li Z., Torgersen J., Ajami A., Muñhleder S., Qin X., Husinsky W., Holnthoner W., Ovsianikov A., Stampfl J., Liska R. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 15939.
111. Nazir R., Bourquard F., Balciunas E., Smolen S., Gray D., Tkachenko N.V., Farsari M., Gryko D.T. // *Chem. Phys. Chem.* 2015. V. 16. № 682.
112. Nazir R., Thorsted B., Balciunas E., Mazur L., Deperasinska I., Samoc M., Brewer J., Farsari M., Gryko D.T. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 167.
113. Wloka T., Czich S., Kleinstaub M., Moek E., Weber C., Gottschaldt M., Liefelth K., Schubert U.S. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. № 109295.
114. Wu J., Shi M., Zhao Y., Wu F. // *Dyes Pigm.* 2008. V. 76. № 690.
115. Zhang F., Hu Q., Castañón A., He Y., Liu Y., Paul B.T., Tuck C.J., Hague R.J.M., Wildman R.D. // *Addit. Manuf.* 2017. V. 16. P. 20.
116. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Burkatovsky D.S., Baranov E.V., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Matital R.P., Aleynik D.Ya., Chesnokov S.A. // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 162. № 110917.
117. Xue J., Zhao Y., Wu F. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 5171.
118. Xue J., Zhao Y., Wu J., Wu F. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2008. V. 195. № 261.
119. Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Колымагин Д.А., Батенькин М.А., Чесноков С.А., Витухновский А.Г. // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. № 5. С. 308.
120. Baldacchini T. // *Three-dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization: Fundamentals, Technology and Applications.* 1st Ed., 2015.
121. Zhang S., Li S., Wan X., Ma J., Li N., Li J., Yin Q. // *Addit. Manuf.* 2021. V. 47. № 102358.
122. Tanaka T., Sun H.-B., Kawata S. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 2. P. 312.
123. Fischer J., Wegener M. // *Laser Photonics Rev.* 2012. V. 7. № 1. P. 22.

124. *Fischer J., Wegener M.* // Opt. Mater. Exp. 2011. V. 1. № 4. P. 614.
125. *Wollhofen R., Katzmann J., Hrelescu C., Jacak J., Klar T.A.* // Opt. Exp. 2013. V. 21. № 9. P. 10831.
126. *Decker C., Jenkins A.D.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1241.
127. *Scott T.F., Kowalski B.A., Sullivan A.C., Bowman C.N., McLeod R.R.* // Science. 2009. V. 324. P. 913.
128. *de Beer M.P., van der Laan H.L., Cole M.A., Whelan R.J., Burns M.A., Scott T.F.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. № 1. P. eaau8723.
129. *Wang X., Zhu J., Zhou D., Zhu X.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 3515.
130. *Berdzinski S., Strehmel B., Strehmel V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 714.
131. *Gan Z., Cao Y., Evans R.A., Gu M.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 2061.
132. *Harinarayana V., Shin Y.C.* // Opt. Laser Technol. 2021. V. 142. № 107180.
133. *Purtov J., Rogin P., Verch A., Johansen V.E., Hensel R.* // Nanomater. 2019. V. 9. № 1495.
134. *Liao C., Wuethrich A., Trau M.* // Appl. Mater. Today. 2020. V. 19. № 100635.
135. *Abrashitova K.A., Bessonov V.O., Kokareva N.G., Petrov A.K., Safronov K.R., Fedyanin A.A., Barannikov A.A., Ershov P.A., Snigirev A.A., Yunkin V.A.* Pat. 2 692 405 C2. Russia. 2018.