

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Laboratorinis darbas Nr. MNFT-1

TRIMAČIŲ POLIMERINIŲ MIKRODARINIŲ FORMAVIMAS TRIMATĖS LAZERINĖS
LITOGRAFIJOS METODU NAUDOJANT ULTRATRUMPŲJŲ IMPULSŲ LAZERIUŠ

Lazerinė fizika ir optinės technologijos ir Lazerinė technologija magistro programų studentams

Vilnius 2017

1 Darbo tikslai

1. Susipažinti su trimatės lazerinės litografijos technologija formuojant mikrodarinius tiesioginio lazerinio rašymo būdu.
2. Ištirti formavimo raiškos priklausomybę nuo eksponuojančios lazerinės spinduliuotos parametro.
3. Pagaminti pavyzdinių funkcinių mikrodarinių.

2 Uždaviniai

1. Naudojant tiesioginio lazerinio rašymo sistemą, suformuoti testinį trimatį mikrodarinį – „raiškos tiltus“.
2. Eksperimentiškai nustatyti vokselio skersinių ir išilginių matmenų priklausomybes nuo lazerio spinduliuotės intensyvumo ir bandinio transliavimo greičio, matavimus atliekant skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.
3. Gautas priklausomybes palyginti su teoriniu modeliu.
4. Pasigaminti 3 funkcinius mikrodarinius (1. kvazidvimatis fazinis elementas; 2. 2.5D optinis elementas (pvz. asferinis ar aksikoninis lęšis, prizmė); 3. 3D mikrodarinys (pvz. karkasas)).

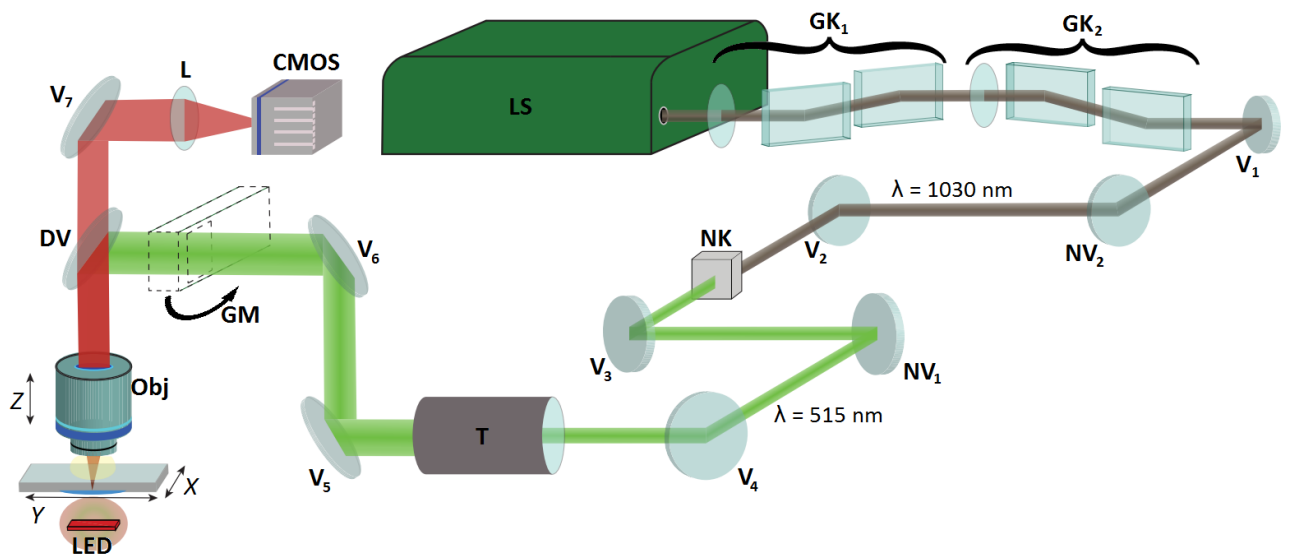
3 Kontroliniai klausimai

1. Fotopolimerizacijos cheminės reakcijos etapai.
2. Tipiniai polimerizacijos reakcijos iniciavimui naudojamos spinduliuotės parametrai.
3. Vokselio skersiniai ir išilginiai matmenys, jų priklausomybė nuo objektyvo skaitinės apertūros, lazerio spinduliuotės intensyvumo ir bandinio transliavimo greičio.
4. Vokselio skersinių ir išilginių matmenų (formavimo raiškos) įvertinimo metodai.
5. Fotopolimerų rūšys ir pavyzdžiai.
6. Trimatės lazerinės litografijos pritaikymo sritys.
7. Skenuojancio elektroninio mikroskopo veikimo principas.

4 Darbo priemonės ir įranga

Laboratorinio darbo metu bus naudojama tiesioginio lazerinio rašymo sistema su femtosekundiniu lazeriu "Pharos" (5 skyrius). Mikrodarinių charakterizavimui naudojamas bandinių metalizavimo įrenginys (Quorum Technologies) ir skenuojantis elektronų mikroskopas (TM-1000, Hitachi). Mandinių paruošimui naudojami dengiamieji stikleliai (24 x 32 mm), fotopolimeras kartu su fotoinicimatoriumi SZ2080 + IRG369 (1 %), tirpiklis 4-methyl-2-pentanone, imersinė alyva. Kiti laboratoriniai reikmenys: Petri lėkštelės, pipetės, pincetai, bandinių kaitinimo krosnelė, vienkartinės pirštinės ir apsauginiai akiniai.

5 Tiesioginio lazerinio rašymo sistemos sandara



1 pav. Principinė TLR sistemos optinė schema. Schemoje panaudoti sutrumpinimai: *LS1* – lazerinis šaltinis, *GK1*, *GK2* – spinduliuotės galios keitikliai, *V1*-*V6* – veidrodžiai, *NV1*, *NV2* – nuimami veidrodžiai, *NK* – netiesinis II harmonikos kristalas, *T* – teleskopas, *GM* – galios matuoklio sensorius, *DV* – dichroiniai veidrodžiai, *L* – fokusuojantis lęšis, *CMOS* – kamera, *Obj* – imersinis objektyvas, *LED* – diodinis šviesos šaltinis, *XYZ* žymi bandinio transliavimo koordinatų ašis.

Mikrodarinių formavimui naudojamos tiesioginio lazerinio rašymo sistemos principinė optinė schema pateikiama 1 paveiksle. Pagrindinis TLR sistemos elementas yra femtosekundinis, sinchronizuotų modų režime veikiantis, diodais kaupinamas kieto kūno lazeris "Pharos" (*Šviesos konversija, Lietuva*). Šio lazerio aktyvusis elementas yra Yb:KGW kristalas, o centrinis fundamentinės spinduliuotės bangos ilgis $\lambda_f = 1030$ nm. Lazeris generuoja $\tau_{imp} < 300$ fs trukmės impulsus, kurių pasikartojimo dažnis gali būti reguliuojamas 1-200 kHz ribose [1]. Eksperimentai atliekami naudojant antrosios harmonikos spinduliuotę ($\lambda_{IIh} = 515$ nm), kuri generuojama

II harmonikos netiesiniame kristale, esančiame atskiroje optinės sistemos šakoje. Spinduliuotė į šią atšaką atvedama nuimamais *NV* veidrodžiais.

Lazerio vidutinė galia, naudojama fotopolimerų eksponavimui, nustatoma dviejų pakopų galios keitikliais. Pirmoji galios keitiklio pakopa *GK1*, sudaryta iš rankiniu būdu sukamos $\lambda/2$ fazinės plokštelės ir Briusterio kampo poliarizatoriaus, naudojama apytiksliam į optinę sistemą patenkančio pluošto vidutinės galios nustatymui. Antroji galios keitiklio pakopa *GK2*, sudaryta iš $\lambda/2$ fazinės plokštelės, patalpintos kompiuteriu valdomame rotatoriuje, ir Briusterio kampo poliarizatoriaus, skirta tiksliam vidutinės galios paderinimui lazerinio formavimo metu. Automatinis galios kalibravimas yra atliekamas į lazerio pluošto kelią patalpinant galios matuoklio sensorių GM. Pluošto fokusavimui tiriamojo polimero tūryje naudojamas imersinis objektyvas ($NA = 1,4, 63x$) Tarp objektyvo ir bandinio naudojama imersinė alyva, kurios lužio rodiklis ($n_{im} = 1,518$) yra artimas stiklo ($n_s = 1,52$) ir naudojamo fotopolimero ($n_f = 1,504$). Siekiant užtikrinti, kad pluoštas maksimaliai užpildytų fokusuojančio objektyvo apertūrą, pluošto kelyje sumontuotas 2x didinantis teleskopas *T*. Po stiklinio padėklo su bandiniu tvirtinimo vieta įrengtas diodinis šviesos šaltinis (*LED*), o bendraašis apdirbimo proceso vaizdinimas atliekamas *CMOS* kamera.

Struktūrinamo bandinio transliavimui atžvilgiu lazerio pluošto sąsmaukos *XY* plokštumoje naudojami submikrometrinio tikslumo pozicionavimo stalai ANT130-110 (*Aerotech, JAV*) su tiesinių variklių pavaromis. Transliavimas *Z* ašyje atliekamas pozicionuojant fokusuojantį objektyvą. Tam naudojamas ANT130-60 pozicionavimo stalas. Tokia pozicionavimo sistema užtikrina $+/- 75$ nm pozicijos atsikartojamumą kiekvienoje ašyje ir leidžia transliuoti bandinius maksimaliu 300 mm/s greičiu [2]. Sistemos automatizavimui panaudotas programinės įrangos paketas "3DPoli" (*Femtika, Lietuva*).

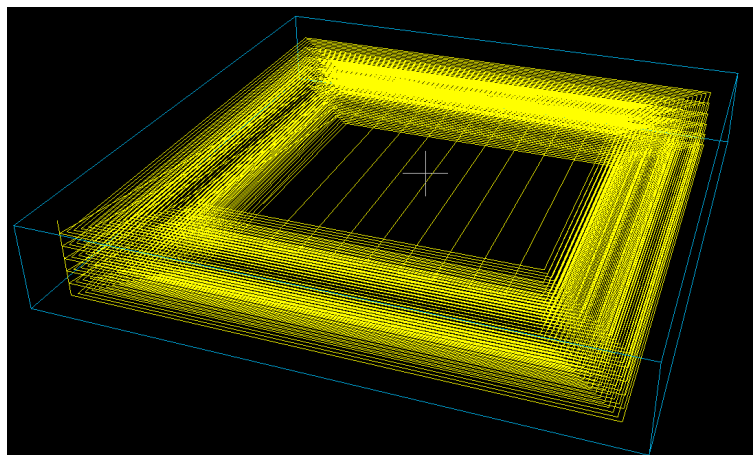
6 Darbo eiga

Prieš pradėdami darbą, susipažinkite, kokie yra darbo saugos reikalavimai dirbant su lazerio spinduliuote. Šiame darbe naudojamas 4 pavojingumo klasės lazeris, kurio net išsklaidyta spinduliuotė, nesilaikant saugos reikalavimų, gali sukelti akių ir odos pažeidimus.

1. Bandinių paruošimas. Fotopolimeras SZ2080 + IRG369 (1 %) pipete užlašinamas ant dengiamojo stikliuko krašto ir bandinys kaitinamas krosnelėje trimis etapais: 1) 20 min 40 °C, 2) 20 min 70 °C ir 3) 20 min 90 °C temperatūroje tam, kad išgaruotų fotopolimere esantis tirpiklis. Bandinių kaitinimui naudojama kaitinimo krosnelės programa P3. Pakaitintas bandinys tvirtinamas prie pozicionavimo sistemos fotopolimeru į apačią, o ant dengiamojo stikliuko viršaus užlašinama imersinės alyvos.
2. Lazerio įjungimas ir paruošimas darbui (reikalingas destytojo leidimas ir priežiūra).

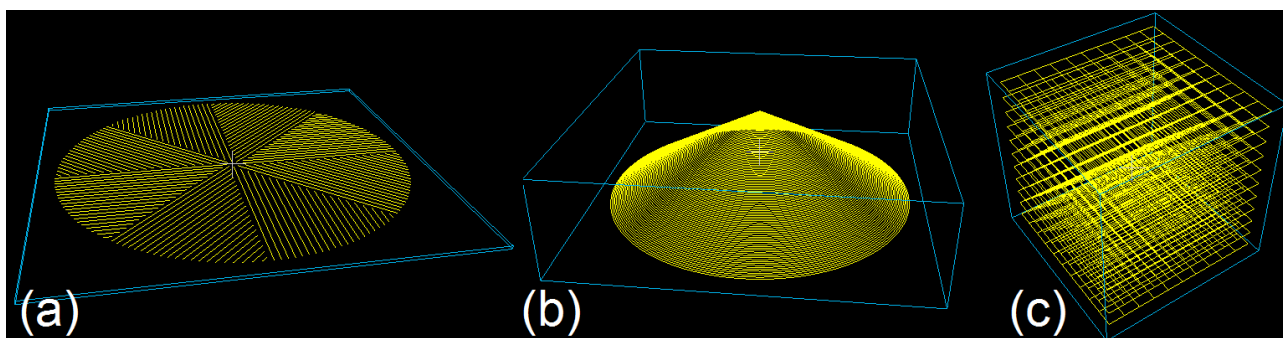
3. Trimačių mikrodarinių formavimas.

- (a) Įjungiamą „wxPropView“ programą, kad būtų galima tiesiogiai stebėti fotopolimerizacijos procesą. Norint, kad programa taptų aktyvi, reikia spragtelėti mygtukus Use ir Live. Programos langas parodytas 2 paveiksle. Naudojimo patogumui šios programos langas atvaizduojamas pagalbiniam sistemos monitoriuje.
- (b) Įjungiamos *3DPoli 6.12 Compiler* ir *3DPoli 6.12 Fabrication* programos. Pirmoji bus naudojama lazerinio formavimo algoritmų rašymui ir redagavimui, o antroji automatizuotai valdo tiesioginio lazerinio rašymo sistemą.
- (c) Prieš pradėdant mikrodarinio formavimo procesą, reikia surasti lazerio spinduliuotę fokusuojančio objektyvo židinio padėtį bandinio padėties atžvilgiu, t. y. skiriamąją ribą tarp dengiamojo stikliuko ir fotopolimero. Tai atliekama keičiant pozicionavimo sistemos padėtį „3DPoli Fabrication“ programa. Objektyvo padėtis yra keičiama nurodžius atstumą, per kiek norima pajudėti, ir spragtelėjus atitinkamas x, y ar z koordinatėmis pažymėtas rodykles. Atstumas nurodomas mikrometrais. Bandinio ir fokusuojančio objektyvo padėtis yra keičiama tol, kol objektyvas paliečia imersinę alyvą, užlašintą ant dengiamo stikliuko viršaus (judama 100 μm žingsniu). Tuomet z koordinatės žingsnis nustatomas 10 μm ir spragtelėjus mygtuką Shutter atidaroma sklendė. Programos „wxPropView“ lange atispiranda ryškus taškas, žymintis lazerio spinduliuotę, turi būti matomi mikro burbulai atsirandantys dėl imersinės alyvos kaitinimo. Pamažu, po vieną žingsnį, judama z koordinatės kryptimi žemyn, tol kol fluorescuojantis taškas išnyksta. Tai reiškia, kad lazerio pluošto sąsmauka yra dengiamojo stikliuko tūryje. Žinodami, kad stikliuko storis yra apie 150 μm , judame žemyn dar 14-15 žingsnelių, kol vėl pastebime fluorescencinį vaizdą (dabar jau fotopolimero). Judant didesniu žingsniu, negu nurodoma, objektyvas gali atsitrengti į stalėlį taip sugadinant ir bandinį ir objektyvą. Nustatome 1 μm žingsnelį z koordinatės kryptimi ir judame į viršų tol, kol fluorescencija nebestebima. Nustatome pluošto sąsmauką ties stiklo ir fotopolimero sandūra. Dabar galima paleisti mikrodarinio formavimo programą. Pasibaigus mikrodarinio formavimo procesui, paleidžiama kita programa arba išimamas bandinys. Prieš išimant bandinį, objektyvą reikia pakelti saugiu atstumu (10-20 mm) į viršų.
- (d) Suformuoti „raiškos tiltus“ priklausomai nuo lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant fiksuotam 100 $\mu\text{m/s}$ bandinio transliavimo greičiui. Lazerio spinduliuotės vidutinę galią keisti nuo 20 μW iki 200 μW kas 20 μW . Raiškos tiltų programa pateikiama dėstytojo. Tipinis "raiškos tiltų" CAD brėžinys pavaizduotas 2 pav.
- (e) Suformuoti „raiškos tiltus“ priklausomai nuo bandinio transliavimo greičio, esant fiksuotai lazerio spinduliuotės galiai (60 μW). Bandinio transliavimo greitį keisti nuo 5 $\mu\text{m/s}$ iki 1000 $\mu\text{m/s}$.



2 pav. "Raiškos tiltų" CAD brėžinys.

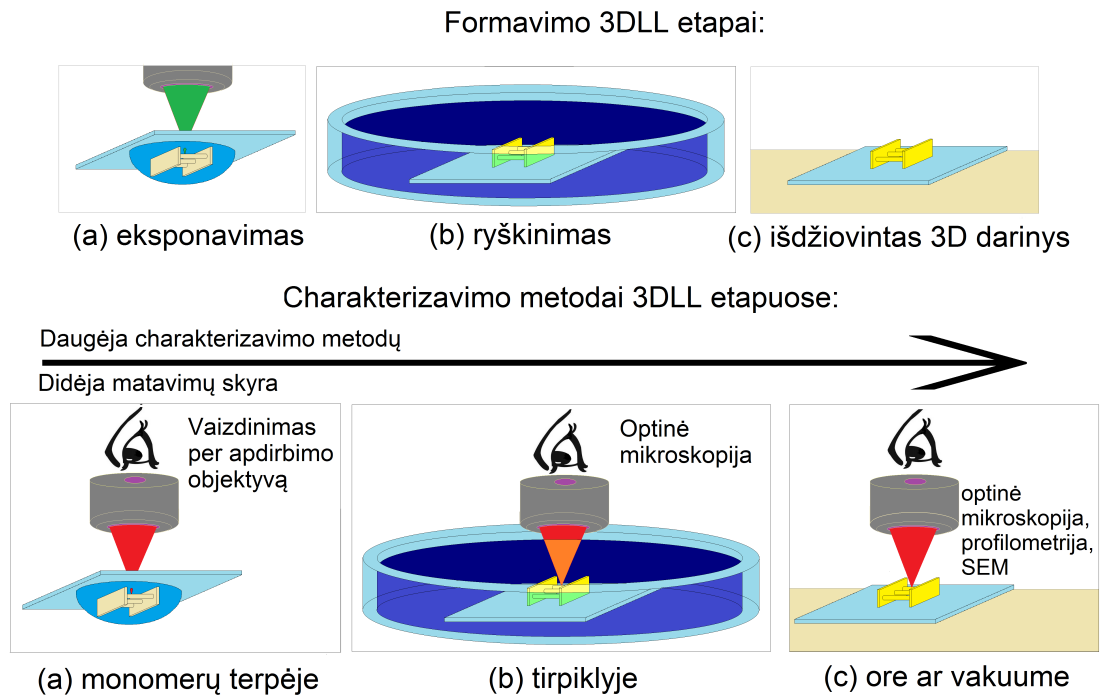
- (f) Suformuoti keletą skirtingu funkcinių mikrodarinių: bent po vieną kvazidvimatį fazinį elementą, 2.5D optinis elementas (asferinis ar eksikoninis lęšis, prizmė) ir 3D mikrodarinys (pvz. karkasas). Tipiniai tokių darinių CAD brėžiniai pavaizduoti 3 pav. Šie dariniai bus naudojami kitiems kurso laboratoriniams darbams.



3 pav. Funkcinių mikrodarinių CAD brėžiniai: (a) fazinis optinis elementas, (b) aksikoninis lęšis, (c) "woodpile" karkasas.

4. Bandinių ryškinimas. Baigus formavimo darbus, nuo pozicionavimo sistemos nuimtas bandinys įmerkiamas į tirpiklį (4-methyl-2-pentanone) Petri lėkštelėje vienai valandai. Šio proceso metu lazerio spinduliuote neeksponuota fotopolimero sritis ištirpsta tirpiklyje ir yra išplaunama, o eksponuota – lieka prisitvirtinusi prie dengiamojo stikliuko paviršiaus. Šis procesas atliekamas cheminės laboratorijos traukos spintoje prieš tai įsijungus ventiliaciją.
5. Išryškintą ir išdžiovintą bandinį padengti plona aukso danga (10 nm) naudojantis laboratorijoje esančiu bandinių metalizavimo įrenginiu (dėstytojui padedant).
6. Bandinių charakterizavimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Užregistruojami suformuotų raiškos tiltų SEM atvaizdai bandinį į mikroskopo kamerą patalpinus 45° kam-

pu. Naudojant mikroskopo programinės įrangos įrankius, išmatuoti skersinius ir išilginius vokselio matmenis visiems raiškos tiltams. PASTABA: mikroskopo Hitachi TM-1000 naudojimo instrukcija pateikiama priede, o popierinę versiją galima rasti laboratorijoje. Instrukciją svarbu perskaityti prieš atliekant laboratorinį darbą).



4 pav. 3DLL metodu formuojamų mikrodarinių gamybos etapų schematinis atvaizdavimas. Pažymėti kiekviename etape pritaikomi darinio charakterizavimo metodai.

Apibendrinta mikrodarinių formavimo ir charakterizavimo veiksmų seka pavaizduota 4 paveiksle.

- Nubrėžti vokselio skersinių ir išilginių matmenų priklausomybes nuo lazerinės spinduliuotės intensyvumo: $f(d,l) \sim I$. Abscisių ašyje atidėti intensyvumą (I , TW/cm^2), o ordinačių ašyje – vokselio skersinius ir išilginius matmenis (d , μm ir l , μm).

Eksperimento metu „3DPoli“ programoje kontroliuojama lazerio spinduliuotės vidutinė galia, kurią galima perskaičiuoti į intensyvumą naudojantis šia formule:

$$I = \frac{2PT}{fw^2\pi\tau}; \quad (1)$$

čia P – vidutinė lazerio galia, T – objektyvo pralaidumas, f – impulsų pasikartojimo dažins, w – pluošto radiusas sąsmaukoje, τ – lazerio impulso trukmė. Pluošto radiusas

sąsmaukoje randamas iš sąryšio $w = 0,61M^2\lambda/NA$, eksperimentams naudoto objektyvo $NA = 1,4$.

8. Nubrėžti vokselio skersinių matmenų priklausomybę nuo bandinio transliacijos greičio: $f(d,l) \sim v$. Abscisių ašyje atidėti greitį (v , $\mu\text{m/s}$), o ordinačių ašyje – vokselio skersinius ir išilginius matmenis (d , μm ir l , μm).
9. Remiantis (8) ir (9) lygtimis, įvertinti difrakcijos ribą ir ją nubrėžti eksperimentiniuose grafikuose. Palyginti gautas vokselio skersinių matmenų priklausomybes su teoriniu modeliu. Gebėti paaiškinti pastebėtus dėsningumus.

7 Teorinė medžiaga

7.1 Fotopolimerizacijos mechanizmas

Polimerizacija – tai cheminė reakcija, kurios metu mažos molekulinės masės molekulės dėl išorinio poveikio jungiasi į didelės molekulinės masės, bet identiškos cheminės sudėties junginius, suformuodamos trimačius polimerinių grandinių tinklus [3]. Monomerų molekulės jungimasis į polimerų grandines gali būti inicijuojamas naudojant išorinę energiją. Egzistuoja du skirtingi tokios reakcijos mechanizmai: grandininė polimerizacija (*angl. chain polymerization*) ir žingsninė polimerizacija (*angl. step polymerization*), dar vadinama tinklinimu (*angl. photocrosslinking*). Tokia cheminė reakcija, kurios metu dėl išorinio šviesos poveikio suformuojami kieti polimeriniai tinklai, vadinama fotopolimerizacija [4].

Fotopolimerais vadinsime medžiagas, sudarytas iš dviejų pagrindinių komponentų: monomerų / oligomerų (žymėsime – M) bei fotoiniciatoriaus (žymėsime – FI). Fotoiniciatoriai – tai medžiagos, turinčios žemą foto-disociacijos energiją, skirtos padidinti mišinio fotojautrumą [3]. Tuo atveju, kai išorinis energijos šaltinis, inicijuojantis polimerizacijos reakciją, yra šviesa, dažniausiai pasireiškiantis polimerizacijos mechanizmas yra paremtas grandinės sklidimu. Šį mechanizmą sudaro trys stadijos: iniciacija, sklidimas ir nutrūkimas [5]. Iniciacija prasideda tuomet, kai dėl sąveikos su šviesa yra sužadinas fotoiniciatorius (FI^*) ir sukuriama laisvieji radikalai (R^*) (2 lygtis). Toliau šiems radikalams sąveikaujant su monomerais, sukurama nauja molekulė, turinti laisvą jungtį (3 lygtis). Prasidėjus sklidimo procesui, vis nauja monomero molekulė prijungiama prie laisvosios jungties (lygtys 4, 5). Vykstant sklidimo procesui, polimero grandinė sparčiai ilgėja ir šiam procesui jau nebereikalinga sužadino energija. Sklidimo procesas tęsiasi tol, kol prie laisvosios jungties prijungiamas laisvasis radikalas (lygtis 6) arba prijungiama kita polimero grandinė turinti laisvą jungtį (7 lygtis). Po tokio prijungimo gaunama chemiškai nebeaktyvi polimero grandinė [6].

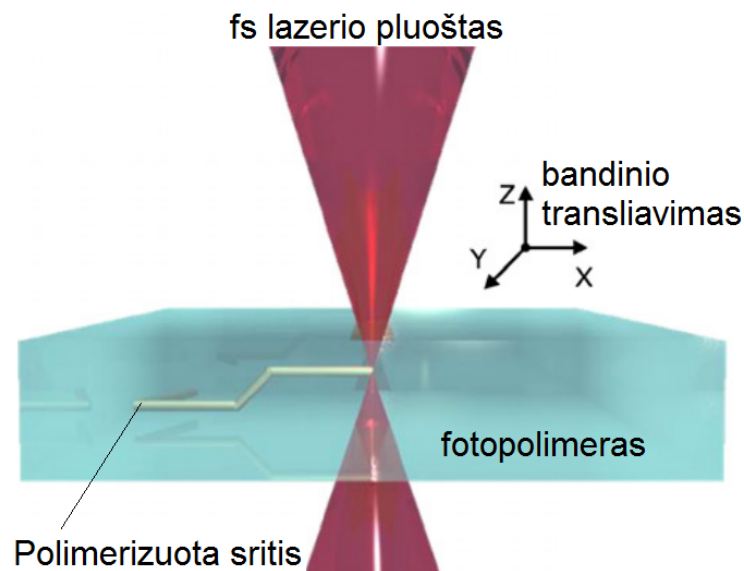




Lyginant su kitais polimerizacijos inicijavimo mechanizmais, pavyzdžiui, terminiu, kurio metu šiluminė energija sukuria aktyvius polimerizacijos centrus, fotopolimerizacija turi keletą svarbių privalumų [3]. Būtent polimerizacijos inicijavimas šviesos šaltiniu įgalina tiksliai valdyti polimerizacijos procesą tiek laike, tiek ir erdvėje. Priklausomai nuo fotoiniciatoriaus tipo ir koncentracijos, komerciškai prieinami fotopolimerai paprastai pasižymi stipria sugertimi UV bangų ruože bei pralaidumu regimojoje ir NIR srityje. Tai reiškia, kad fotoiniciatoriaus molekulė gali būti žadinama sugeriant UV srities fotoną arba keletą IR srities fotonų. Toks netiesinės optikos reiškinys vadinamas daugiafotone sugertimi, o šiuo reiškiniu pagrįstas 3DLL metodas, įgalinantis 3D darinius formuoti fotopolimero tūryje [6].

7.2 Trimatė lazerinė litografija

Trimatė lazerinė litografija (3DLL) – tai tiesioginio lazerinio rašymo (TLR) metodas, pagrįstas daugiafotone lazerinės spinduliuotės sugertimi fotopolimero tūryje.



5 pav. Fotojautrios medžiagos struktūravimas 3DLL metodu. Daugiafotone sugertis ir iš jos sekančios polimerizacijos reakcijos vyksta tik pluošto sąsmaukoje [3].

Dauguma komerciškai prieinamų fotopolimerų yra optimizuoti apdirbimui, veikiant ultravioletinės srities spinduliuote. Tokie polimerai stipriai sugeria UV srities spinduliuotę, bet yra gana skaidrūs regimajai ir NIR spinduliuotei. Vistik, ilgesniųjų bangos ilgių spinduliuotė gali būti sugerama aštriai fokusuojant lazerio pluoštą ir mažame tūryje indukuojant daugiafotonę sugertį, kuri yra netiesinis kvantinis mechaninis procesas [3]. Daugiafotonę sugertį galima suprasti kaip elektrono sužadimą per virtualų energetinį lygmenį, esantį draustinėje energijų juostoje. Iš Heizenbergo neapibrėžtumo principo išplaukia, kad virtualaus lygmens gyvavimo trukmė yra labai trumpa (kelių fs trukmės), o elektrono, esančio virtualiame lygmenyje, viena- laikė kelių fotonų sugertis yra tikimybinis vyksmas, todėl daugiafotonė sugertis yra slenkstinis procesas ir reiškiasi tik esant dideliems (nuo GW/cm^2 eilės) spinduliuotės intensyvumams [7].

3D lazerinės litografijos principinė schema pavaizduota 5 pav. Didžioji dalis spinduliuotės, kuri fokusuojama iš viršaus didelės skaitinės apertūros objektyvu, sklinda medžiagoje su ja nesąveikaudama. Eksponuojančios šviesos ir medžiagos sąveika vyksta tik griežtai apribotame tūryje – pluošto sąsmaukoje, kur pasiekiamas šviesos intensyvumas pakankamas daugiafotonės sugerties indukavimui. Jei bandinį transliuosime trimatėje erdvėje lazerio pluošto sąsmaukos atžvilgiu, polimerizuosime trimatį objektą, kurio tikslumas priklausys nuo pozicionavimo įrenginio tikslumo ir skyros, o mažiausias struktūrinamas elementas – nuo eksponuojančio pluošto intensyvumo ir fokusavimo sąlygų (skaitinės apertūros). Medžiaga, kuri struktūravimo metu nebuvo paveikta fokusuotos lazerio spinduliuotės, ryškinimo metu bus išplaunama atitinkamu tirpikliu, paliekant tik polimerizuotą trimatį darinį [3, 4, 7].

Technologiniu požiūriu 3DLL vykdoma kuomet šviesai jautri medžiaga eksponuojama patiškiui atkartojant vartotojo sugeneruotą kompiuterinį modelį (CAD). Trimatis bandinio eksponavimas lazerio spinduliuote įgyvendinamas dviem būdais:

1. x ir y koordinatėmis bandinio skenavimas vyksta naudojant galvanoskenerį, o skenavimas z kryptimi vykdomas keičiant paties bandinio padėtį žingsninio ar linijinio poslinkio stalais.
2. Lazerio spinduliuotę fokusuojančio objektyvo padėtis visą laiką yra fiksuotoje padėtyje, o skenavimas vyksta keičiant bandinio padėtį x, y ir z kryptimis ankstesniame punkte minėtais stalais.

Taip pat įveskime polimerizacijos lango sąvoką – tai santykis $\frac{I_{o.p.}}{I_{sl}}$, kur I_{sl} – intensyvumas, kuriam esant inicijuojama polimerizacijos reakcija, $I_{o.p.}$ – intensyvumas, kuriam esant, polimero tūryje formuojasi burbulas, kitaip tariant, polimeras yra optiškai pramušamas [4]. Toks nagrinėjimas yra tikslus, kalbant apie polimerizacijos reakciją, inicijuojamą vienu lazerio impulsu. Realiame 3DLL eksperimente medžiaga yra struktūruojama didelio pasikartojimo dažnio ($10^5 - 10^7$ Hz eilės) lazerio impulsų voromis, todėl būtina įskaityti termoakumuliacinių reiškinių įtaką proceso lango kitimui. Formuojant 3D darinius, fotopolimeras yra transliuojamas erdvėje baigtiniu greičiu. Medžiagos transliavimo greičiui atvirkščias dydis – impulsų persiklojimas,

kuris parodo kiek lazerio impulsų paveikia fotopolimero vienetinį tūrio segmentą. Kadangi naudojami lazeriai, kurių impulso pasikartojimo dažniai siekia šimtus kilohercų jau kalbame ne apie pavienius ar dešimtis, bet greičiau dešimtis tūkstančių impulsų, paveikiančių lokalų medžiagos segmentą. Taigi, kitiems parametrams nekintant, polimerizacijos proceso lango ribinės eksponavimo intensyvumo vertės priklausys ir nuo transliavimo greičio.

7.3 Trimačio formavimo lazeriu erdvinė skyra. Teorinis modelis ir empiriniai matavimai

Remiantis Relėjaus modeliu, sufokusuoto lazerio pluošto dėmės skersiniai (d_{xy}) ir išilginiai (d_z) matmenys yra ribojami difrakcijos reiškinio ir apskaičiuojami remiantis (8) ir (9) lygtimis:

$$d_{xy} = \frac{1,22\lambda}{NA}, \quad (8)$$

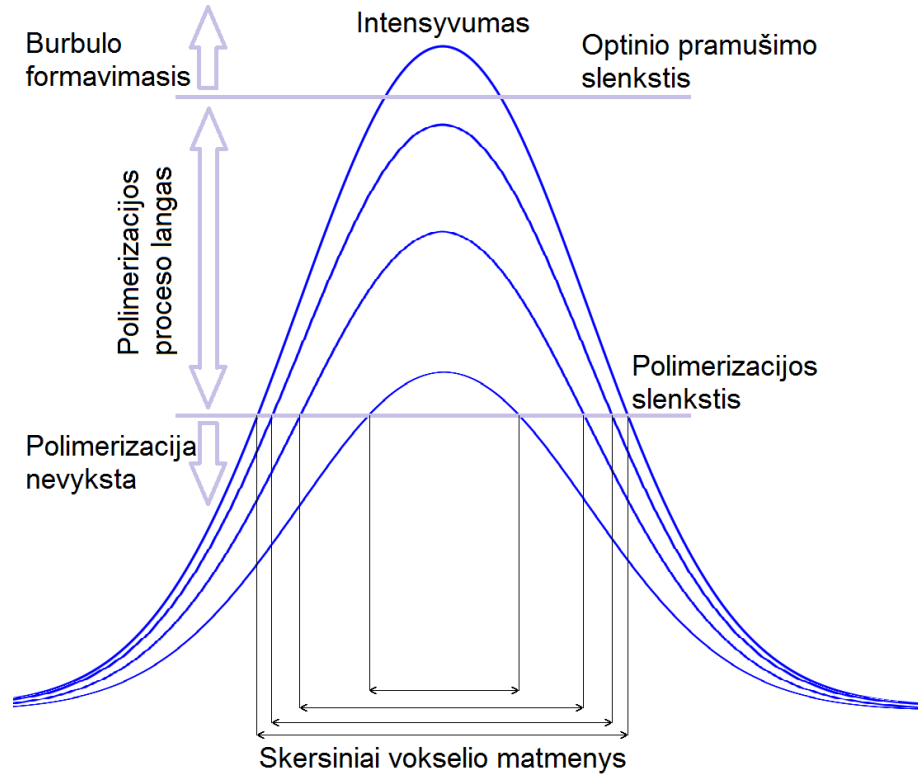
$$d_z = \left(\frac{2\lambda n}{NA^2}\right). \quad (9)$$

Matome, kad sufokusuoto lazerio pluošto matmenys gali būti mažinami naudojant trumpesnių bangos ilgių lazerio spinduliuotės šaltinius arba didesnės skaitinės apertūros objektyvus. Pirmu atveju bangos ilgio pasirinkimas ribojamas tinkamų daugiafotonei fotopolimerizacijai medžiagų pasirinkimu, o antruoju – objektyvo skaitinė apertūra yra ribojama jų gamybos technologinių procesų galimybėmis.

Dauguma praktinių daugiafotonės polimerizacijos pritaikymų atsiranda būtent dėl galimybės formuoti aukštos (iki subdifrakcinės) erdvinės skyros 3D darinius. Literatūroje aprašomi eksperimentai, kurių metu pademonstruota 3DLL metodu suformuojamų darinių erdvinė skyra aukštesnė nei 100 nm, o tai beveik eile mažiau nei tipinio 3DLL procesui naudojamo femtosekundinio lazerio bangos ilgis [8]. Kiekviena fotojautri medžiaga turi charakteringą parametą I_{sl} , kurį viršijus, inicijuojama polimerizacijos reakcija. Būtent dėl šio polimerizacijos slenksčio, pasiekama struktūravimo erdvinė skyra gali būti aukštesnė už difrakciškai ribotą. Norint adaptuoti technologiją naujiems taikymams, ypač svarbu suprasti fundamentinius minimalaus bet kokio darinio segmento (vokselio) dydžio ribojimus [9].

Gausinio pluošto intensyvumo skirstiniai sąsmaukos plokštumoje pavaizduoti 6 pav. Matome, kad mažiausi galimi polimerizuotos medžiagos segmentai (vokseliai) bus formuojami eksponuojant tik nežymiai polimerizacijos slenkstį viršijančiu lazerinės spinduliuotės intensyvumu, o gebėdami tiksliai valdyti intensyvumą, galime derinti formuojamo vokselio skersinius matmenis [7].

Egzistuoja keletas kriterijų, lemiančių principinius 3DLL metodu formuojamų darinių skyros apribojimus. Visiems daugiafotoniams procesams, aukštesnė erdvinė skyra pasiekama esant aukštesniam proceso netiesiškumo laipsniui. Jei nagrinėsime konkretų netiesiškumo laipsnį tu-



6 pav. Polimerizuoto segmento (vokselio) matmenų priklausomybė nuo eksponuojančio lazerinio pluošto intensyvumo židinio plokštumoje bei polimerizacijos ir polimero optinio pramušimo slenksčiai [7].

rintį procesą, šiuo atveju – dvifotonę polimerizaciją, mažiausios pasiekiamos skyros apribojimas bus nulemtas mažiausios galimos konkrečios medžiagos molekulinės struktūros bei faktoriaus, parodančio kiek arti polimerizacijos slenksčio gali būti dirbama. Galiausiai, fundamentinis skyros apribojimas yra lemiamas intensyvumo skirstinio lazerio pluošto sąsmaukoje, kuris priklauso nuo spinduliuotės bangos ilgio ir fokusuojančiojo objektyvo skaitinės apertūros (NA). Taigi, tiek medžiagos struktūrinės savybės, tiek eksponuojančiojo pluošto savybės lemia daugiafotonės polimerizacijos proceso skyrą [8].

Vertindami polimerizuoto tūrio (tūrinio pikselio (arba vokselio)) dydį, naudosisime polimerizacijos slenksčio parametru. Laikysime, kad fotojautri medžiaga yra polimerizuojama tuomet, kai aktyvuojamas tam tikras charakteringas iniciatoriaus molekulių skaičius – ρ_{sl} . Aktyvuotų iniciatoriaus molekulių tankis $\rho(r,t)$ gali būti aprašomas 10 lygtimi [9]:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = (\rho_0 - \rho(r,t)) \sigma_2 N^2(r,t); \quad (10)$$

čia σ_2 – efektinis dvifotonės iniciatoriaus molekulės aktyvacijos skerspjūvis, N – fotonų srautas, $\rho_0(r,t)$ – pradinis iniciatoriaus molekulių tankis. Aproximuodami šviesos skirstinį sąsmaukoje ($z = 0$) gausiniu: $N(r,t) = N_0(t) \exp(-2r^2/r_0^2)$, tariant, kad fotonų srautas $N_0(t) = N_0$ yra pasto-

vus per visą lazerio impulso trukmę bei neatsižvelgiant į iniciatoriaus mažėjimą tarp atskirų lazerio impulsų, galime įvertinti vokselio plotį d , suformuotą dvifotonės polimerizacijos režime, kai patenkinama sąlyga $\rho \geq \rho_{sl}$:

$$d(N_0, t) = r_0 \sqrt{\ln\left(\frac{\sigma_2 N_0^2 n \tau_L}{C}\right)}, \quad (11)$$

$$C = \ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{sl}}\right)$$

čia n – impulsų skaičius, t – bendras ekspozicijos laikas, τ_L – lazerio impulso trukmė.

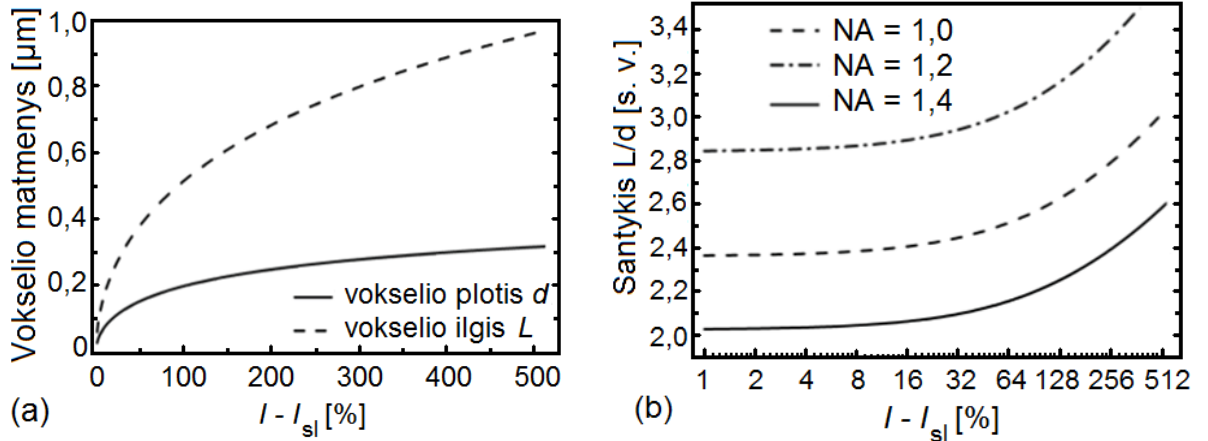
Analogiškai, ašiniam šviesos skirstiniui, kai $r = 0$, gausiniam pluoštui $N(z) = N_0 / (1 + \frac{z^2}{z_R \sqrt{2}})$, vokselio ilgis L gali būti randamas:

$$L(N_0, t) = 2z_R \sqrt{\sqrt{\frac{\sigma_2 N_0^2 n \tau_L}{C}} - 1} \quad (12)$$

kur z_R – Relėjaus ilgis. Norint suformuoti vokselį, kurio forma artima sferinei ($L/d \approx 1$), būtina naudoti mažą lazerio impulso energiją ir trumpą ekspozicijos laiką, t.y. dirbti arti polimerizacijos slenksčio. Toks režimas užtikrina ne tik didžiausią galimą polimerizacijos raišką, bet ir artimiausią sferiniam polimerizuotą segmentą [8].

Apskaičiuotos vokselio skersinių ir išilginių matmenų priklausomybės nuo naudojamo lazerinio pluošto intensyvumo (objektyvui, kurio $NA = 1,4$) pavaizduotos grafiškai (7 (a) pav.). Šiame modelyje neįskaitomas joks polimerizuojamos medžiagos atsakas ar polimerizacijos kinetika, tačiau jis tinkamas kokybiniam 3DLL metodu formuojamo vokselio matmenų kitimo įvertinimui [3]. Matome, kad didinant ekspozicijos energiją, išilginis vokselio matmuo didėja sparčiau nei skersiniai matmenys. Vokselio ilgio ir pločio santykio L/d priklausomybė nuo ekspozicijos energijos, naudojant skirtingų skaitinių apertūrų fokusuojančius objektyvus, pavaizduota (7 (b) pav.). Pastebėtina, jog naudojant didesnės skaitinės apertūros objektyvus, pasiekama ne tik aukštesnė skyra skersinėse koordinatėse, bet ir mažesnės vokselio ilgio ir pločio santykių vertės [3].

Vis tik, toks teorinis modelis, nors ir gerai atspindi bendrus formuojamų vokselių raiškos dėsningumus, tačiau apskaičiuojamos vertės skiriasi nuo gaunamų eksperimentiškai. Priešingai nei apdirbant medžiagas lazerinės abliacijos būdu, modeliuojant daugiafotonės polimerizacijos sąveiką, reikia žinoti ne vien dėmės, į kurią yra fokusuojamas lazerio pluoštas, dydį, tačiau tikslų trimatį lazerio pluošto skirstinį židinio plokštumoje [9]. Išvesdami teorinius formuojamo vokselio matmenis nusakančias lygtis, nagrinėjimą supaprastinome energijos skirstinį aproksimuodami gausiniu. Be to, visiškai ignoravome polimerizuojamos medžiagos atsaką į spinduliuotę. Formuojant 3D darinius realia daugiafotonės polimerizacijos sistema, polimerizacija inicijuojama ilgomis impulsų voromis, o dėl bandinio transliavimo 3D erdvėje, impulsų skaičius, veikiantis

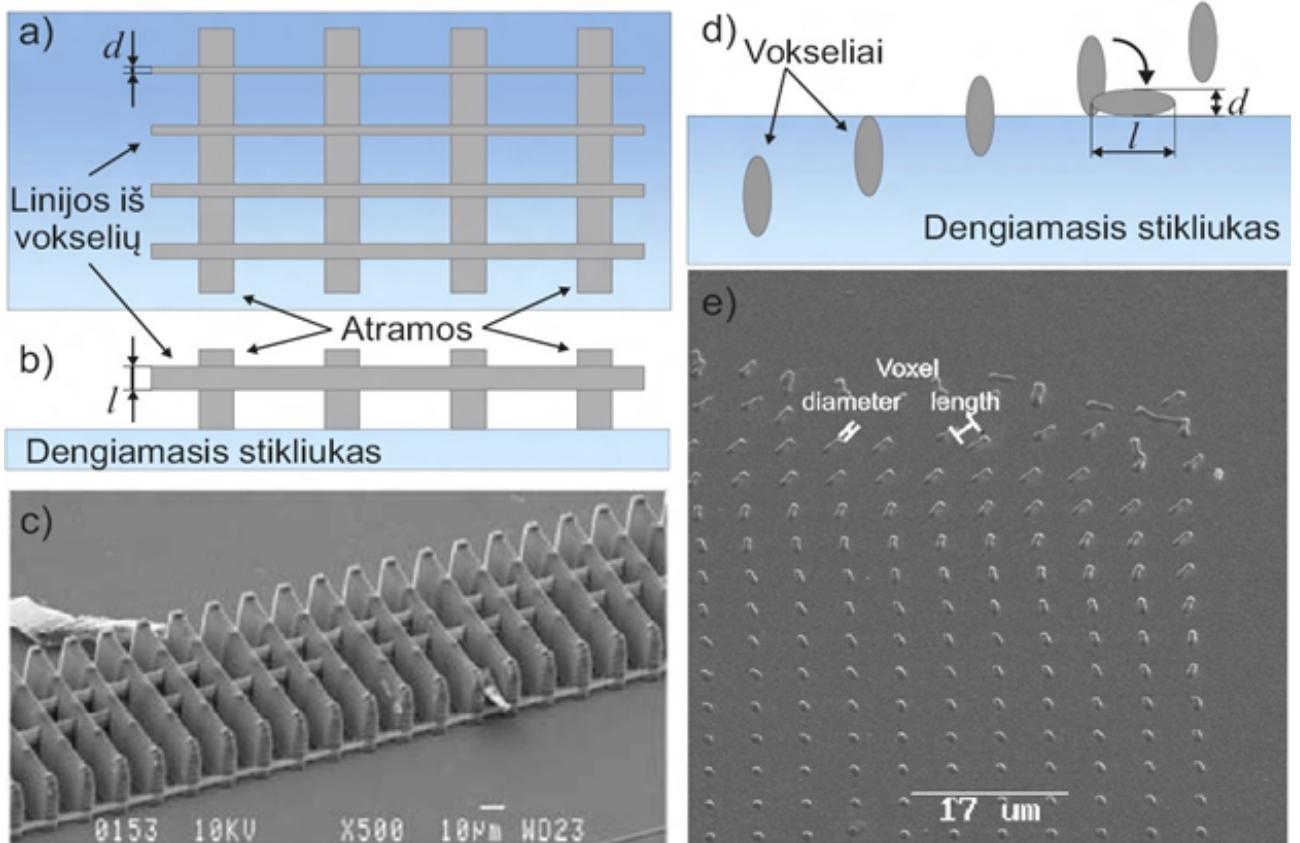


7 pav. Vokselio matmenų priklausomybė nuo eksponuojančio pluošto energijos: (a) vokselio plotis d ir ilgis L , naudojant $NA = 1,4$ skaitinės apertūros objektyvą; (b) vokselio ilgio ir pločio santykis, naudojant skirtingų skaitinių apertūrų objektyvus [3].

kiekvieną tūrio vienetą ir jų persiklojimas nėra pastovus. Dėl šios priežasties analitinis energijos įtėkio aprašymas iš esmės neįmanomas. Be to, realiame 3D lazerinės litografijos eksperimente reikia atsižvelgti į baigtinių lazerinių impulsų energijos stabilumą [9].

Eksperimentiniame darbe, optimalių formavimo sąlygų nustatymui, plačiai taikomi empiriniai metodai. Trimačių mikrodarinių formavimo erdvinė ir išilginė formavimo skyra gali būti įvertinta remiantis dviem modeliais: „raiškos tiltų“ [10] ir „pavienujų vokselių“ [11]. Abiem atvejais skyra įvertinama matuojant vokselio ilgį ir plotį iš skenuojančiu elektroniniu mikroskopu darytų nuotraukų.

Remiantis „raiškos tiltų“ modeliu, skyra įvertinama matuojant linijų aukštį ir plotį. Šios linijos formuojamas vieno skenavimo metu tarp atraminių sienų, kurios neleidžia linijoms sukristi ir nuplaukti ryškinimo metu, bet leidžia išvengti linijų sąlyčio su dengiamuoju stikliuku (8 (a)-(c) pav.). Norint įvertinti formavimo raišką kuo tiksliau, linijų ilgis turi būti $\sim 100 \mu\text{m}$ ir jos turi būti matuojamos centrinėje dalyje. Taip išvengiama paklaidų, kylančių dėl bandinio pozicionavimo sistemos pagreičių jiems greitėjant ir stojant. Atsižvelgiant į tai, kokia priklausomybė yra tiriama, kiekvienai linijai yra parenkamas skirtingas lazerio spinduliuotės intensyvumas ar bandinio skenavimo greitis. Alternatyvus „raiškos tiltams“ yra „pavienujų vokselių“ metodas. Taikant šį metodą, matuojamos nebe linijos, o atskiri vokseliai. Jie formuojami aštriai fokusuojant lazerio spinduliuotę į fotopolimero tūrį ir keičiant objektyvo židinio plokštumos padėtį dengiamojo stikliuko atžvilgiu. Šio vokselių formavimo proceso metu kai kurie vokseliai suformuojami fotopolimero tūryje (kai lazerio spinduliuotė fokusuojama per toli nuo dengiamojo stikliuko), kai kurie – sąlytyje su dengiamuoju stikliuku (fokusuojant prie pat paviršiaus), o kai kurių vokselių viršūnės nukertamos (fokusuojant į dengiamąjį stikliuką, 8 (d) pav.). Fotopolimero tūryje suformuoti vokseliai neprikimba prie dengiamojo stikliuko, todėl



8 pav. 6 pav. Vokselio skersinės (d) ir išilginės (L) formavimo skyros įvertinimas: (a) „raiškos tiltų“ modelio vaizdas iš viršaus, (b) iš šono ir (c) suformuoto mikrodarinio SEM nuotrauka [10]; (d) „pavienujų vokselių“ modelio vaizdas iš šono ir (e) suformuotų vokselių masyvo SEM nuotrauka [11].

bandinio ryškinimo metu jie nuplaunami. Vokseliai, kurie yra sąlytyje su dengiamuoju stikliuku, ryškinimo metu pavirsta ant šono ir dėl adhezijos prikimba prie paviršiaus. Būtent šie vokseliai ir yra matuojami, norint įvertinti formavimo skyrą. Norint vienareikšmiškai įvertinti formavimo skyrą, kiekvieno vokselio ekspozicijos trukmė turi būti vienoda. Jeigu matuojami vokseliai, kurių viršūnės yra nukirstos, gali atsirasti paklaidos, nes neužtikrinama, kad bent pusė vokselio išlįs virš paviršiaus, sąlyga. Remiantis „pavienujų vokselių“ metodu, galima įvertinti ne tik formavimo skyrą, tačiau ir vokselio forma, ko neįmanoma padaryti taikant „raiškos tiltų“ metodą. Tačiau šis metodas netinkamas tiriant formavimo skyros priklausomybę nuo skenavimo greičio ir norint įvertinti skersinę raišką, kai ji yra mažesnė nei 100 nm. Pastebėta, kad tokių matmenų atskiri vokseliai neprikimba prie paviršiaus ir yra nuplaunami ryškinimo metu.

7.4 Medžiagos, naudojamos daugiafotonės polimerizacijos taikymams

Bendriausiu atveju fotojautrios medžiagos, kurios gali būti struktūruojamos daugiafotonės polimerizacijos metodu, yra skirstomos į du pogrupius: tai teigiami ir neigiami fotorezistai. Pagrindinis skirtumas tarp šių medžiagų struktūravimo mechanizmo yra toks, kad neigiamų fotorezistų atveju, šviesa eksponuotuose srityse inicijuoja polimerinių grandinių jungimasis, o šviesa nepaveiktose srityse esantys monomerai ryškinimo metu yra pašalinami. Tuo tarpu teigiamų fotorezistų atveju viskas vyksta priešingai – eksponavimas šviesa lemia polimerinių grandinių dalijimąsi į smulkesnius struktūrinius vienetus, kurie yra išplaunami ryškinimo proceso metu [8]. Funkcinių 3D darinių gamybai tiesioginio lazerinio rašymo būdu dažniausiai yra naudojami neigiami fotorezistai [7]. Iš neigiamų fotorezistų adityvios gamybos būdu galima pagaminti įvairesnių ir sudėtingesnių formų darinius. Kita vertus, teigiami fotorezistai yra nepakeičiami gaminant mikrokanalų lustus mikrofluidikos taikymams [12].

Šiuolaikiniai fotopolimerai yra sudaryti iš monomerinių / oligomerinių molekulių mišinio jas legiuojant fotoiniciatoriumi. Rinkoje prieinama nemažai skirtingų tipų medžiagų, kurios plačiai tyrinėjamos ir taikomos įvairios paskirties 3D nanodarinių gamybai. Viena tokių medžiagų grupių – kietos, epoksidinės medžiagos SU8 [13] bei CAR44 [8]. Abi šios medžiagos plačiai taikomos fotolitografinių kaukių gamybai daugiafotonės polimerizacijos metodu. Kitas svarbus neigiamų fotorezistų poklasis yra skystieji fotopolimerai – įvairūs akrilatai bei hibridiniai organiniai-neorganiniai fotopolimerai [8].

Hidrogeliai

Kaip galima alternatyva iš komerciškai prieinamų fotopolimerų struktūruojamiems dariniams mokslinėje literatūroje plačiai nagrinėjami įvairūs hidrogeliai. Hidrogeliais vadinami trimatniai polimerų grandinių tinklai, brinkstantys vandenyje, tačiau išlaikantys savo formą [14]. Nustatyta, kad hidrogeliai turi ypač aukštą bio-sutaikomumą su gyvais organizmais, be to, pasižymi hidratacinėmis savybėmis ir lankstumu, primenančiu natūralius organinius audinius.

Viena plačiausiai tyrinėjamų hidrogelius formuojančių medžiagų – poli (etilen glikolis) (PEG). Įrodyta, kad PEG pasižymi ypač mažu citotoksiškumu [3] ir dėl šios priežasties plačiai naudojamas kaip dispersantas daugelio higienos priemonių (dantų pasta, kremai, šampūnai) sudėtyje [4]. Be to, poli (etilen glikolio) molekulės gali būti funkcionalizuojamos akrilatų grupėmis, taip padidinant monomerų fotojautrumą ir sukuriant organinį fotopolimerą, tinkamą struktūravimui daugiafotonės polimerizacijos metodu [4]. Poli (etilen glikol) diakrilato pagrindu pagamintos medžiagos dėl labai mažo toksiškumo ir imunogeniškumo laikomos ypač tinkamomis implantacijai bei injekcijoms į gyvuosius organizmus.

Hibridiniai organiniai-neorganiniai polimerai

Dar viena 3DLL taikymams svarbi medžiagų grupė - „Ormosil” (*angl. organically modified silica*). Šiai medžiagų grupei priklausantis polimero pirmtakas SZ2080 vis plačiau naudojamas darinių mikrooptikai, medicinai, optoelektronikai ir nanofotonikai gamybai [3,15,16]. Polimero pirmtako neorganinis karkasas sudarytas iš $-\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ tinklo, prie kurio prisijungusios metakrilatinės polimerizuojamos atšakos. Polimero pirmtakas yra patrauklus dėl galimybės derinti lūžio rodiklį keičiant organinės / neorganinės dalių santykį, optinio skaidrumo 400-2700 nm bangos ilgių ruože, gero biosuderinamumo bei mažo traukimosi [17].

Dėl pusiau kietos, stikliškos agregatinės būsenos išgarinus tirpiklį, SZ2080 polimero pirmtakas yra patogus eksperimentavimui tiek dėl laisvo lazerinio rašymo algoritmo, tiek dėl paprastesnio bandinių transportavimo, saugojimo ir pakartotinio charakterizavimo galimybės.

Literatūros sąrašas

- [1] <http://www.lightcon.com/products/product.php?id=28> (2016 06 17).
- [2] <https://www.aerotech.com/product-catalog/stages/linear-x-y-stages/ant130-xy.aspx> (2016 06 17).
- [3] A. Ovsianikov, M. Farsari, B. N. Chichkov, Photonic and biomedical applications of the two-photon polymerization technique, in *Stereolithography* (Springer Science Business Media, 2011), pp. 257–297.
- [4] M. Malinauskas, *Fabrication of Functional 3D Micro/Nanostructures by Laser Multiphoton Polymerization Technique*, Ph.D. thesis, Vilniaus Universitetas (2010).
- [5] G. Odian, *Principles of Polymerization* (Wiley-Blackwell, 2004).
- [6] F. Jipa, M. Zamfirescu, A. Velea, M. Popescu, R. Dabu, Femtosecond laser lithography in organic and non-organic materials, in *Updates in Advanced Lithography* (InTech, 2013).
- [7] O. Swenson, V. Marinov, Laser processing of direct-write nano-sized materials, in *Advances in Laser Materials Processing* (Woodhead Publishing, 2010), pp. 671–694.
- [8] A. Ovsianikov, S. Passinger, R. Houbertz, B. N. Chichkov, *Three Dimensional Material Processing with Femtosecond Lasers* (Springer US, 2007), pp. 121–157.
- [9] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics, *Opt. Lett.* **28**(5), 301 (2003).
- [10] R. J. DeVoe, H. W. Kalweit, C. A. Leatherdale, T. R. Williams, Voxel shapes in two-photon microfabrication, *Proc. SPIE* **4797** (2003).
- [11] H. B. Sun, T. Tanaka, S. Kawata, Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation, *Appl. Phys. Lett.* **80**(20) (2002).
- [12] B. N. Chichkov, E. Fadeeva, J. Koch, A. Ostendorf, A. Ovsianikov, S. Passinger, C. Reinhardt, Femtosecond laser lithography and applications, in *Photon Processing in Microelectronics and Photonics V* (SPIE, 2006).
- [13] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, H. Misawa, Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist, *Nanotechnology* **16**(6), 846 (2005).

- [14] M. Bae, R. A. Gemeinhart, R. Divan, K. J. Suthar, D. C. Mancini, Fabrication of poly(ethylene glycol) hydrogel structures for pharmaceutical applications using electron beam and optical lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**(6), 24 (2010).
- [15] A. Žukauskas, *Optinių elementų šviesos valdymui mikrometriniame mastelyje formavimas tiesioginio lazerinio rašymo būdu*, Ph.D. thesis, Vilniaus Universitetas (2015).
- [16] A. Ovsianikov, M. Gruene, M. Pflaum, L. Koch, F. Maiorana, M. Wilhelmi, A. Haverich, B. Chichkov, Laser printing of cells into 3D scaffolds, *Biofabrication* **2**(1), 014104 (2010).
- [17] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication, *ACS Nano* **2**(11), 2257 (2008).