

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Žygimantas Prielaidas

**PERIODINIŲ POLIMERINIŲ DARINIŲ FORMAVIMAS
INTERFERENCINĖS LITOGRAFIJOS BŪDU IR JŲ DRĖKINIMO
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinių technologijų
studijų programa

Studentas

Žygimantas Prielaidas

Darbo vadovas

dr. Evaldas Stankevičius

Instituto direktorius

prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
1. Literatūros apžvalga	5
1.1. Interferencinė litografija	5
1.2. Periodinių polimerinių darinių formavimas interferencinės litografijos metodu	7
1.3. Polimerizacijos cheminė reakcija	8
1.4. Periodinių mikrodarinių dideliame tūryje formavimas	9
1.5. Hierarchinių darinių formavimas interferencinės litografijos metodu	11
1.6. Paviršiaus vilgumas	12
1.7. Natūralūs ir dirbtiniai hidrofobiniai paviršiai	13
2. Eksperimentinė dalis	18
2.1. Naudotos medžiagos ir bandinių paruošimas	18
2.2. Eksperimentinė interferencinės litografijos sistema.....	19
2.3. Eksperimento eiga	21
2.4. Paviršiaus drėkinimo savybių tyrimas.....	21
2.5. Rezultatai	22
2.5.1. Suformuoti periodiniai polimeriniai dariniai.....	22
2.5.2. Suformuotų darinių charakterizavimas.....	24
2.5.3. Suformuotų darinių drėkinimo savybės.....	25
2.5.4. Vandens lašo drėkinimo pobūdis ant suformuotų darinių.....	29
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	30
Literatūros sąrašas	31
Santrauka	34
Summary	35

Įvadas

Mokslui ir technologijoms besivystant yra stengiamasi sukurti kuo mažesnius prietaisus, dėl ko atsiranda poreikis formuoti įvairius mikrometrų (ar net nanometrų) eilės matmenų mikrodarinius. Lyginant su makroskopinių darinių savybėmis, tokių mikrodarinių savybės ženkliai skiriasi, kas atveria naujas galimybes moksle ir technologijose.

Periodinius mikrodarinius formuoti galima pasitelkus daugelį būdų, pavyzdžiui, tiesioginio lazerinio įrašymo metodą (TLR) [1-3], trimatį spausdintuvą [4], tirpiklio liejimo ir kietųjų dalelių išplovimo metodą [5], fazių atskyrimo [6] ar dujų putų metodus [7], bet šiame darbe buvo naudojamas lazerinės interferencinės litografijos (IL) metodas [8-11]. Šiuo metodu galima paprastai formuoti periodinius mikrodarinius dideliame tūryje ($5 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$). Taip pat, IL metodas yra labai patrauklus masiniam periodinių mikrodarinių formavimui, nes gamybos metu nėra naudojami didelį vakuumą palaikantys įrenginiai ar specialios kaukės, o pačių periodinių mikrodarinių formavimo našumas yra didelis [12]. Ši litografijos rūšis remiasi dviejų ar daugiau koherentinių lazerio pluoštų interferencinio intensyvumo skirstinio „įrašymu“ į fotojautrų polimerą. Šio metodo pagalba galima suformuoti įvairius periodinius mikrodarinius (2D ir 3D), kurie gali būti praktiškai panaudojami įvairiose srityse: mikrooptikoje, fotonikoje, audinių inžinerijoje, mikrotėkių gamyboje ir t.t. [12].

Medžiagos paviršiaus savybės priklauso nuo sudėtinio paviršiaus chemijos ir paviršiaus morfologijos poveikio, ir paviršius gali būti hidrofiliškas arba hidrofobinis. Ant paviršiaus esantys natūralūs ar suformuoti dirbtiniai periodiniai dariniai gali padidinti paviršiaus šiurkštumą ir taip sustiprinti paviršiaus atsparumą vandeniui, t. y. hidrofobines savybes [13-15], o tuo tarpu hierarchiniai dariniai, t. y. dviejų skirtingų mastelių periodiniai dariniai, šias paviršiaus savybes gali sustiprinti dar labiau [14, 16] – vandens lašo drėkinimo kampai ant hierarchinių darinių gali būti itin dideli ir artėti net prie 180° . Įprastai, siekiant suformuoti hierarchinį darinį, pirmo žingsnio metu paviršių reikia padengti mikrodariniiais, o antro – padengti paviršių dar mažesniais nei pirmame žingsnyje mikrodariniiais arba nanodariniiais [14, 17-19].

Daugelis augalų ir gyvūnų ant savo paviršių turi itin mažo periodo (mikro/nano skalės) darinių, kurie atstumia vandenį labai efektyviai (yra hidrofobiniai arba net superhidrofobiniai), pavyzdžiui, vandeninis čiuožikas laisvai juda ant vandens [20], o vandens lašai nuo lotoso lapo [21] ar paukščių plunksnų [22] tiesiog nurieda, dėl ko šie paviršiai dar pasižymi ir savaiminiu valymusi (angl. self-cleaning). Taigi, natūralių paviršių imitavimas yra vienas iš būdų suformuoti hidrofobinius ar net superhidrofobinius paviršius [16].

Šio darbo tikslas – pasinaudojant interferencinės litografijos metodu suformuoti įvairaus periodo vieno struktūrų lygio mikrodarinius ir hierarchinį (dviejų struktūrų lygio) darinį, ir ištirti jų drėkinimo savybes.

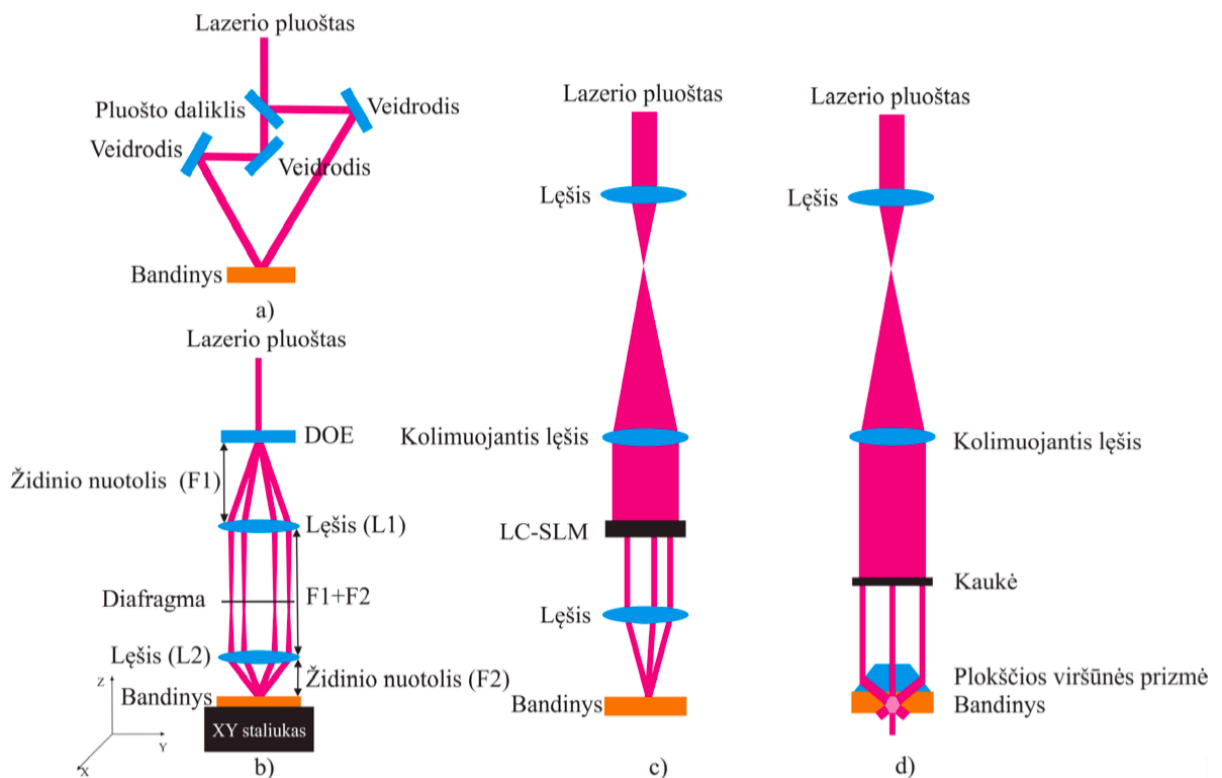
Darbo uždaviniai:

- suformuoti skirtingo periodo vieno struktūrų lygio periodinius mikrodarinius interferencinės litografijos metodu, keičiant naudojamą lazerio galią;
- suformuoti hierarchinį (dviejų struktūrų lygio) periodinį mikrodarinių;
- ištirti suformuotų darinių drėkinimo savybes – išmatuoti vandens lašo kontaktinį kampą ant dominančių paviršių ir nustatyti šio kampo priklausomybę nuo darinio periodo ir naudojamos lazerio galios.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Interferencinė litografija

Interferencinė litografija (IL) yra dviejų ar daugiau koherentinių šviesos šaltinių sąveikos rezultato, t. y. susidariusio periodinio šviesos intensyvumo skirstinio, įrašymas į fotojautrią medžiagą – polimerą. Ši technologija pagrįsta jau ilgą laiką žinomu šviesos interferencijos reiškiniu [23] ir pasižymi ne tik gera vidine geometrine formuojamo mikrodarinio kontrole, bet ir dideliu našumu formuojant mikrodarinius dideliame tūryje, dėl to IL technologija yra labai patraukli masinei periodinių mikrodarinių gamybai [12]. Šviesos pluoštų interferencijai būtina sąlyga yra jų koherentiškumas, o tai reiškia, kad pluoštai, kurie interferuoja, turi būti vienodo bangos ilgio (dažnio) ir sutapti laiko atžvilgiu (t. y. sklusti sinchroniškai). Dėl šių priežasčių, šiam tikslui pasiekti puikiai tinka ir yra naudojami lazeriniai pluoštai. Jeigu sutampa išskaidytų lazerio pluoštų optinio kelio ilgis, tuomet jie interferuoja sankirtos vietoje – susiformuoja intensyvumo maksimumai ir minimumai [24]. Pačios IL sistemos tarpusavyje skiriasi lazerio pluošto išskaidymo ir surinkimo būdais (keletas pavyzdžių yra pateikta 1 paveiksle). Suskaidyti pluoštą galima naudojant šviesos pluošto daliklį (1a pav.), difrakcinį optinį elementą (DOE) (1b pav.), skystųjų kristalų erdvinį šviesos moduliatorių (LC-SLM) (1c pav.) ar plokščios viršūnės prizmę (1d pav.) [12]. Šio darbo metu pluoštui išskaidyti buvo naudojamas difrakcinis optinis elementas.



1 pav. Šviesos pluoštų išskaidymo ir surinkimo būdai: (a) šviesos pluošto daliklis; (b) difrakcinis optinis elementas; (c) skystųjų kristalų erdvinis šviesos moduliatorius; (d) plokščios viršūnės prizmė [12].

Mikrodarinių formavimui IL metodu pasitelkti galima du arba daugiau interferuojančius lazerio pluoštus, tačiau toliau nagrinėsime tik keturių pluoštų interferencinę litografiją, nes eksperimentų metu buvo naudojami būtent keturi interferuojantys pluoštai. Elektrinio lauko vektorius i -jai bangai gali būti išreikštas tokia išraiška:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_i), \quad (1)$$

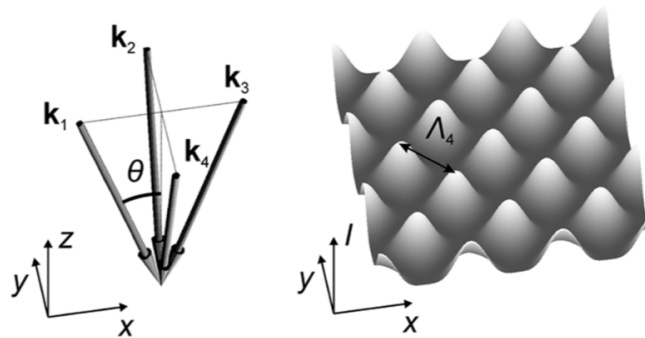
kur $|\vec{E}_{0i}|$ – i -ios bangos elektrinio lauko amplitudė; $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ – i -ios bangos banginis vektorius; \vec{r} – koordinačių vektorius; λ – spinduliuotės bangos ilgis; ω – spinduliuotės bangos dažnis; t – laikas; φ_i – i -ios bangos fazė. Intensyvumo pasiskirstymas keturiems suinterferavusiems pluoštams yra išreiškiamas tokia lygtimi:

$$I(\vec{r}) \propto \left(\sum_{i=1}^4 \vec{E}_i(\vec{r}, t) \right)^2, \quad (2)$$

čia laužtiniai skliausteliai žymi intensyvumo suvidurkinimą laike mažiausiai vienam elektromagnetinio lauko svyravimui. Tuo atveju, jei visų interferuojančių bangų dažniai yra vienodi, tuomet įstatę (1) lygtį į (2) gauname keturių plokščių bangų interferencijos intensyvumo skirstinį [25]:

$$I(\vec{r}) \propto \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 |\vec{E}_{0i}|^2 + \sum_{j<i}^4 \sum_{i=1}^4 \vec{E}_{0i} \vec{E}_{0j} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_j \cdot \vec{r} + \varphi_i - \varphi_j). \quad (3)$$

Kaip matyti iš (3) lygties, keturių suinterferavusių pluoštų intensyvumas priklauso nuo pluoštų poliarizacijos ir fazės. Pavyzdžiui, keičiant pluoštų poliarizaciją galima gauti nesimetriškus, elipsės formos interferencinius maksimumus [26], o kai dviejų pluoštų, kurie yra vienas priešais kitą, fazės poslinkis yra lygus $\pi/2$, lyginant su kitais dviem pluoštais, susidaro taip vadinamas „šachmatų lentos“ tipo intensyvumo skirstinys [27].



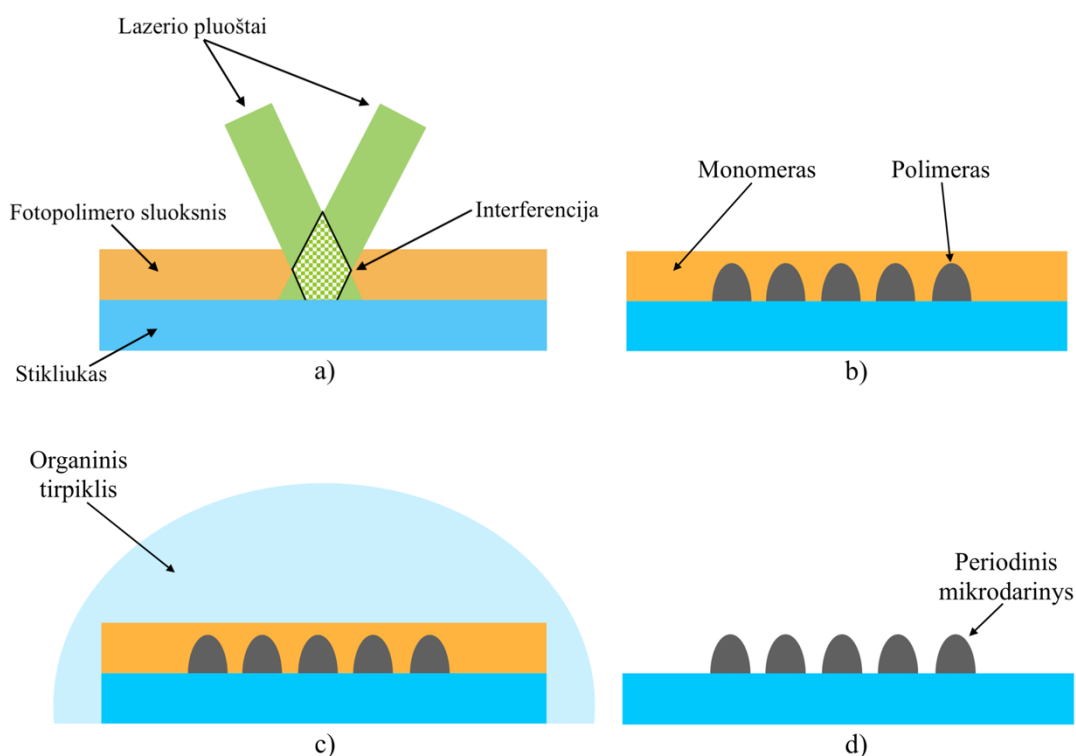
2 pav. Simetriškai optinei ašiai išsidėsčiusių interferuojančių pluoštų banginiai vektoriai ir intensyvumo skirstinys keturiems pluoštams. xyz žymi koordinačių sistemą, I – šviesos intensyvumas interferenciniame lauke, \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , \mathbf{k}_3 , \mathbf{k}_4 – interferuojančių pluoštų banginiai vektoriai, θ – kampas tarp vieno iš interferuojančio pluošto ir z ašies. λ_4 žymi intensyvumo skirstinio periodą [12].

Keturių pluoštų interferencinis intensyvumo skirstinys yra periodinis dvejomis kryptimis (2 pav.). Šio skirstinio periodas priklauso nuo interferuojančių pluoštų kritimo kampo θ (t. y. kampo tarp vieno iš interferuojančio pluošto ir z ašies) ir pluoštų bangos ilgio λ . Keturių pluoštų interferencijos atveju, intensyvumo skirstinio periodas išreiškiamas šia formule [12]:

$$\Lambda = \Lambda_4 = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sin \theta}. \quad (4)$$

1.2. Periodinių polimerinių darinių formavimas interferencinės litografijos metodu

Periodinių polimerinių darinių formavimas interferencinės litografijos būdu yra paremtas šviesos ir medžiagos sąveika, kurios metu fotojautrijoje medžiagoje, t. y. polimere, yra inicijuojama fotopolimerizacijos reakcija. Ši reakcija gali kilti dėl kelių priežasčių: vienfotonės sugerties [28], daugiafotonės sugerties [29], terminių reiškinių [30] ar griūtinės jonizacijos [31].



3 pav. Periodinių polimerinių mikrodarinių formavimas IL metodu: a) fotopolimero sluoksnis paveikiamas interferenciniu intensyvumo skirstiniu, kuris sukelia polimerizacijos reakciją jo tūryje; b) suformuojamas polimerinis darinys, kuris atkartoja interferencinį intensyvumo skirstinį; c) šviesa nepaveiktos sritys ištirpinamos organiniame tirpiklyje; d) tirpiklis išgarinamas ir gaunamas periodinis polimerinis mikrodarinytis.

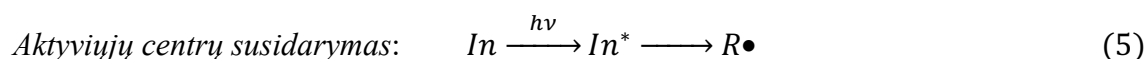
Periodinių polimerinių darinių formavimas lazerinės interferencinės litografijos metodu yra pavaizduotas 3 paveiksle. Visų pirma, į fotopolimero sluoksnį yra įrašomas suformuotas

interferencinis laukas (3a pav.), t. y. interferencinio intensyvumo skirstinio maksimumuose yra inicijuojamas fotopolimerizacijos procesas. Fotopolimerizacija – tai spinduliuotės sukelta grandininė cheminė reakcija, kurios metu tarpusavyje jungiasi monomerų molekulės formuodamos grandinę – makromolekulę. Šios reakcijos metu suformuojamas periodinis polimerinis darinys, kuris atkartoja interferencinį intensyvumo skirstinį (3b pav.). Taip pat, dėka šios reakcijos, šviesa paveiktų polimero sričių tirpumas organiniame tirpiklyje pakinta (pavyzdžiui, tampa netirpus). Tuomet patalpinus bandinį į organinį tirpiklį, lazerio spinduliuote apšviestos sritys neištirpsta ir lieka ant bandinio, o neapšviestos sritys – ištirpsta ir yra pašalinamos (3c pav.). Po šio proceso, kuris vadinamas ryškinimu, tirpiklis yra išgarinamas ir gaunamas periodinis polimerinis darinys, kurio forma atkartoja interferuojančių pluoštų interferencinį intensyvumo skirstinį (3d pav.).

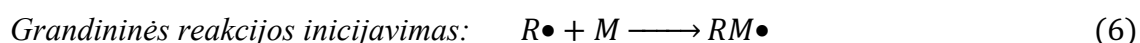
1.3. Polimerizacijos cheminė reakcija

Polimerizacijos cheminė reakcija yra skirstoma į radikalinę, koordinacinę ir joninę, priklausomai nuo to, kokie aktyvieji centrai dalyvauja grandinės augimo elementariojoje reakcijoje [32]. Toliau nagrinėsime tik radikalinę polimerizacijos reakciją, nes šių eksperimentų metu vyko būtent ši reakcija. Ji inicijuojama ir pradeda plisti, kai reakcijos mišinyje atsiranda aktyviųjų centrų (laisvųjų radikalų), kurie gali reaguoti su monomeru. Laisvieji radikalai – tai dalelės, kurių atomai turi orbitalę su nesuporuotu elektronu [32]. Radikalinės polimerizacijos reakciją galima padalinti į keletą etapų.

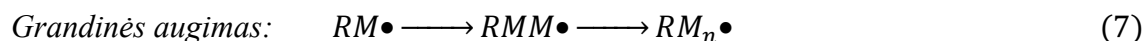
1 etapas – aktyviųjų centrų (laisvųjų radikalų) susidarymas. Kadangi pačių monomerų kvantinė išeiga yra nedidelė, todėl norint padidinti inicijavimo efektyvumą, į gryną polimerą yra įmaišoma jautrių naudojamai spinduliuotei, mažos molekulinės masės ir padidinančių reakcijos kvantinę išeigą molekulių – fotoiniciatorių [12]. Fotoiniciatoriui (In) sugėrus fotoną (jei vyksta netiesinė sugertis – keletą fotonų), jis pereina į sužadintą būseną (In^*) ir vėliau tampa aktyviuoju centru (laisvuju radikalų) ($R\bullet$) [12]:



2 etapas – grandininės reakcijos inicijavimas. Susidaręs laisvasis radikalas ($R\bullet$) ir monomeras (M) tarpusavyje reaguoja, sudarydami monomero radikalą ($RM\bullet$) – monomero ir radikalo junginį, kuris išoriniame sluoksnyje turi nesuporuotą elektroną [12]:



3 etapas – grandinės augimas. Susidaręs monomero radikalas ($RM\bullet$) jungiasi su kitais monomerais (M), sudarydamas monomerų grandinę su grandinės gale esančiu nesuporuotu elektronu (makroradikalą) ($RM_n\bullet$) [12]:



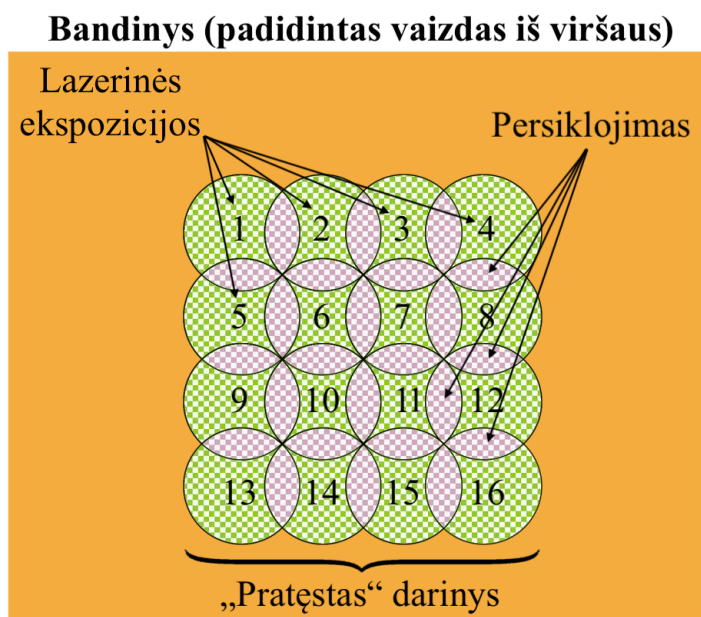
4 etapas – grandininės reakcijos pabaiga. Auganti monomerų grandinė gali būti nutraukta dėl rekombinacijos, disproporcionavimo arba makroradikalui sureagavus su iniciatoriaus laisvuju radikalu [12]. Rekombinacijos atveju makroradikalai ($RM_n\bullet$ ir $RM_m\bullet$) aktyviaisiais galais susijungia į vieną makromolekulę ($RM_{n+m}R$) ir gaunama makromolekulė su molekuline mase lygia abiejų makroradikalų molekulių masių sumai. Disproporcionavimo atveju iš vieno makroradikalo galo išplėšiamas vandenilio atomas ir prijungiamas prie kito makroradikalo galo ir taip susidaro dvi atskiros uždaros grandinės (makromolekulės) (RM_n ir RM_m). Makroradikalo reakcija su iniciatoriaus laisvuju radikalu pradeda vyrauti tada, kai polimere yra per didelė fotoiniciatoriaus koncentracija [1, 32].

Grandininės reakcijos nutraukimas:



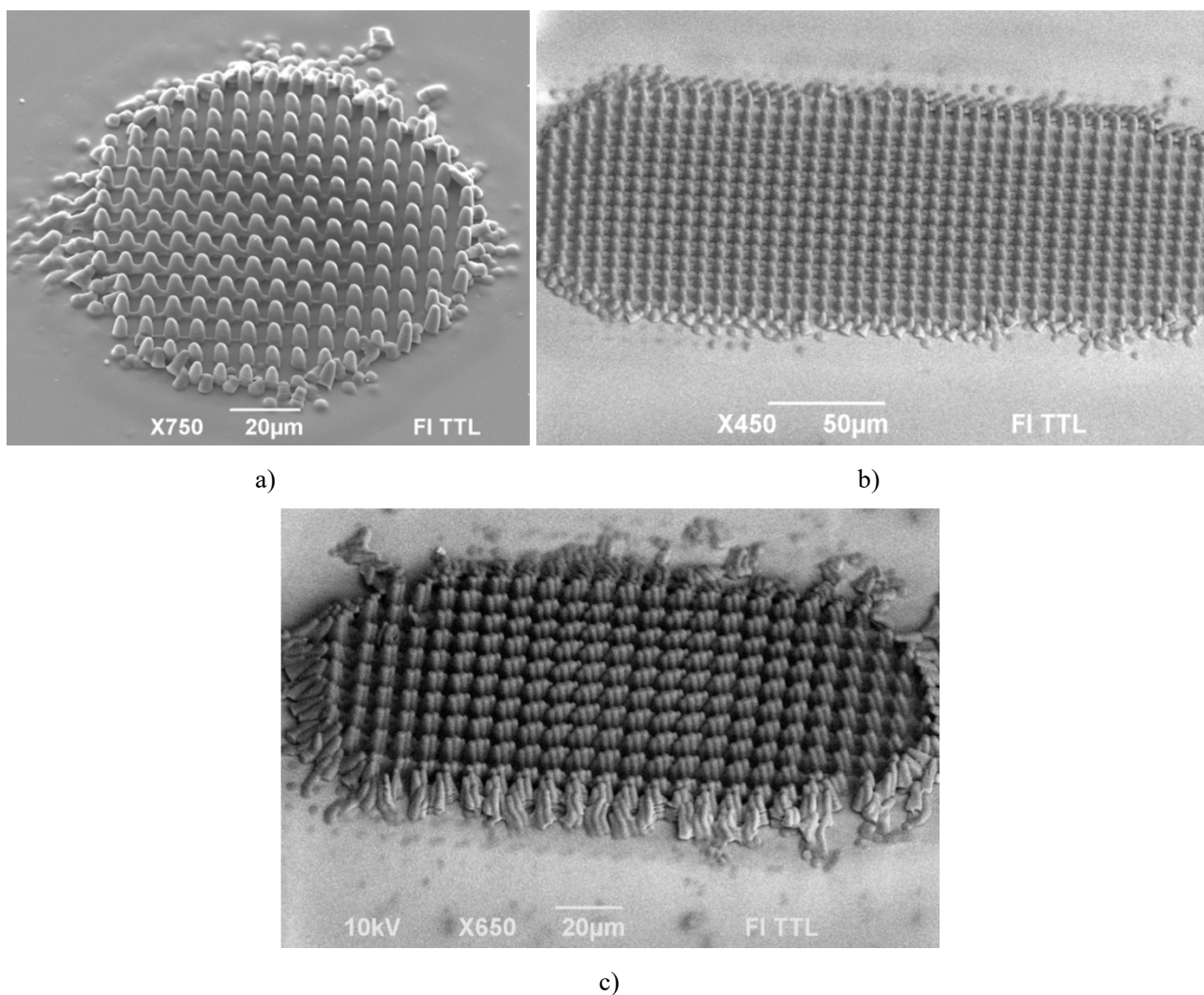
1.4. Periodinių mikrodarinių dideliame tūryje formavimas

Siekiant suformuoti periodinį darinį didesniame tūryje nei interferuojančių lazerio pluoštų persiklojimo srities tūris, tarp lazerinės apšvitos ekspozicijų bandinį reikia perstumti. 4 paveiksle yra pavaizduotas periodinio darinio formavimo dideliame tūryje (t. y. didesniame tūryje nei gali apdirbti viena lazerinė ekspozicija) principas arba mikrodarinio „pratęsimo“ principas [12].



4 pav. „Pratęsimo“ principas periodinio darinio formavimo metu. Skaičiai 1-16 žymi lazerines ekspozicijas ir jų padėtis ant bandinio.

Jeigu siekiama suformuoti periodinį darinį, kurio struktūros elementai (šių eksperimentų metu – mikrostulpeliai) tiek darinio centre, tiek jo kraštuose būtų vienodi, yra labai svarbu parinkti tinkamą bandinio poslinkio tarp lazerinių ekspozicijų žingsnį (poslinkis privalo būti formuojamo darinio periodo kartotinis) ir atsižvelgti į tai, kad interferencinio intensyvumo skirstinio gaubtinė yra Gauso formos, todėl dviejų skirtingų interferencinių zonų kraštai vienas su kitu turi persikloti taip, kad centrinėje interferencinės zonos dalyje formuojami dariniai ir interferencinės zonos krašte formuojami dariniai gautų vienodą lazerinę apšvitos dozę. 5 paveiksle yra pavaizduotas tinkamas ir netinkamas mikrodarinio „pratęsimas“, kai dariniai buvo „tęsimi“ į vieną pusę.



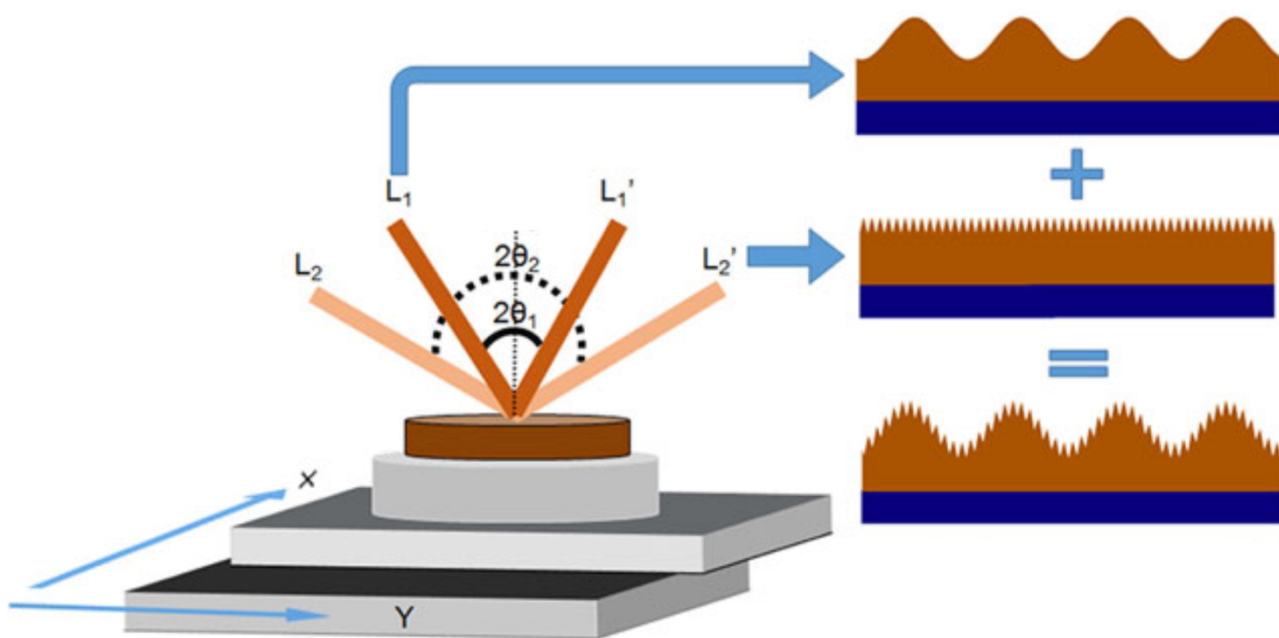
5 pav. Mikrodarinio „pratęsimo“ principo pavyzdys: a) viena lazerine ekspozicija suformuotas periodinis darinys (darinio periodas lygus $7,5 \mu\text{m}$); b) ir c) periodiniai dariniai, suformuoti taikant „pratęsimo“ principą, kai bandinio poslinkio tarp lazerinių ekspozicijų žingsnis yra $30 \mu\text{m}$ (b) ir $32 \mu\text{m}$ (c) [12].

5a pav. yra pavaizduotas viena lazerine ekspozicija suformuotas $7,5 \mu\text{m}$ periodo darinys. 5b pav. pateiktas mikrodarinytis yra „pratęstas“. Formuojant šiame paveiksle pateiktą mikrodarinį buvo parinktas $30 \mu\text{m}$ bandinio poslinkio žingsnis, kuris lygus keturiems darinio periodams

($4 \times 7,5 \mu\text{m} = 30 \mu\text{m}$). Yra labai svarbu parinkti tinkamą bandinio poslinkio žingsnį tarp ekspozicijų, nes parinkus netinkamą (pvz. šiuo atveju $32 \mu\text{m}$) suformuojamas mikrodarinys (5c pav.), kuris jau nebeatkartoja viena lazerine ekspozicija suformuoto mikrodarinio (5a pav.).

1.5. Hierarchinių darinių formavimas interferencinės litografijos metodu

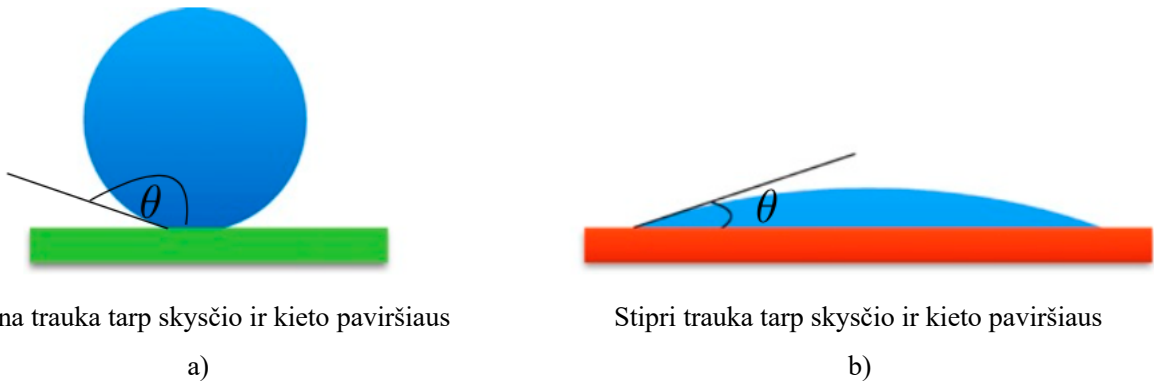
Įprastai, siekiant suformuoti hierarchinį darinį, pirmo žingsnio metu paviršių reikia padengti mikrodariniais, o antro – padengti paviršių dar mažesniais nei pirmame žingsnyje mikrodariniais arba nanodariniais [14, 17-19]. Hierarchinius darinius galima formuoti pasitelkus keletą būdų: cheminį išsodinimą, kapiliarinių jėgų litografiją, cheminį apdorojimą, nusodinimo metodus, anglies struktūrų auginimą [16]. Lazerinė interferencinė litografija yra paprastas ir vienas efektyvesnių būdų formuoti hierarchinius darinius [16]. 6 paveiksle yra pateikta supaprastinta hierarchinių darinių formavimo, naudojantis interferencinės litografijos metodu, schema. Šiame paveiksle pavaizduoti spinduliai $L_1 - L_1'$ su mažesniu kampu ($2\theta_1$) tarp interferuojančių pluoštų formuoja didesnio periodo darinį, tuo tarpu spinduliai $L_2 - L_2'$ su didesniu kampu ($2\theta_2$) formuoja mažesnio periodo darinį, o nuosekli dviejų periodų kombinacija rezultate ir sudaro hierarchinį darinį. Šio magistro darbo metu buvo naudojami keturi pluoštai, o ne du kaip pavaizduota 6 pav., bet metodo esmės tai nekeičia.



6 pav. Hierarchinių darinių formavimo, naudojantis interferencinę litografiją, schema [33].

1.6. Paviršiaus vilgumas

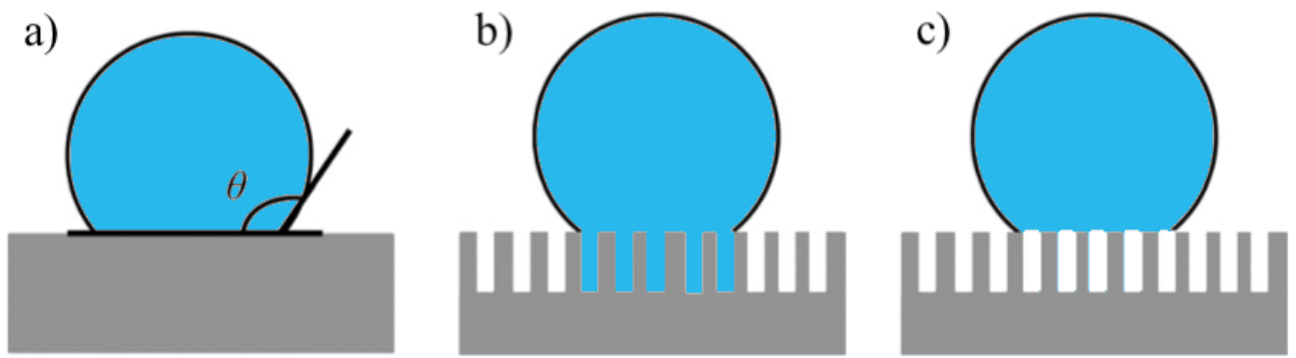
Viena iš svarbiausių paviršiaus savybių yra jo vilgumas (drėkinimas). Ši savybė yra charakterizuojama pagal tai, kaip skystis kontaktuoja su šiuo paviršiumi ir priklauso nuo sudėtinio paviršiaus chemijos ir paviršiaus morfologijos poveikio [34]. Paviršius gali būti hidrofilinis („mylintis vandenį“) arba hidrofobinis („bijantis vandens“) (7 pav.).



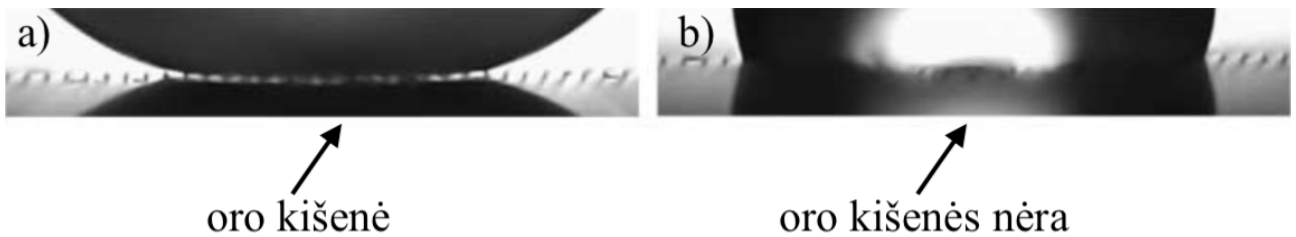
7 pav. Skysčio lašo ant kieto paviršiaus drėkinamasis elgesys, kai paviršius: a) hidrofobinis; b) hidrofilinis. Kontaktinis kampas θ gali turėti vertę nuo 0° iki 180° , priklausomai nuo susidariusios traukos tarp skysčio ir kieto paviršiaus [35].

Turbūt paprasčiausias ir aiškiausias matas, apibūdinanti paviršiaus vilgumą, yra pusrutulio formos skysčio (dažniausiai vandens) lašo kontaktinis kampas su dominančiu paviršiumi. Įprastai, šis kampas (θ) apibrėžiamas kaip kampas kieto kūno paviršiaus ir skysčio paviršiaus matuojant per skystį (7 pav. ir 8a pav.). Ribotą trauką tarp skysčio ir paviršiaus atspindi didelė šio kontaktinio kampo vertė, dėl ko lašas įgauna rutuliuko formą, o stiprią trauką tarp skysčio ir paviršiaus atitinka maža šio kampo vertė, dėl ko lašas ant paviršiaus pasklinda. Kitaip tariant, kuo paviršius yra hidrofobiškesnis, tuo jo drėkinimo kampas bus didesnis, o didinant paviršiaus šiurkštumą gali būti sustiprinamos jo hidrofobinės savybės [13-15].

Paviršiaus šiurkštumo poveikis jo hidrofobiškumui gali būti paaiškintas remiantis dvejais modeliais: Wenzel ir Cassie-Baxter [16, 34]. Wenzel sukurtas modelis teigia, kad tarpai tarp ant paviršiaus esančių išsikišimų yra užpildomi skysčiu (8b pav.) [36]. Tuo tarpu Cassie ir Baxter parengtas modelis teigia, kad tarpai tarp išsikišimų yra užpildomi oru, todėl rezultate gaunasi, kad skysčio lašas „sėdi“ ant sudėtinio paviršiaus, kuris sudarytas iš kieto kūno ir oro (8c pav.) [37]. Šie modeliai apibūdina dvi galimas vandens lašo, esančio ant šiurkštaus paviršiaus, drėkinimo būsenas: homogeninę (Wenzel) ir sudėtinę (Cassie-Baxter). Kaip atrodo šie du drėkinimo pobūdžiai realybėje yra parodyta 9 paveiksle. Oro kišenė (angl. air pocket) yra matoma Cassie-Baxter būsenoje (9a pav.), tuo tarpu esant Wenzel būsenai, oro kišenės nėra (9b pav.).



8 pav. Tipiškas skysčio lašo ant kieto paviršiaus drėkinamasis elgesys: a) kontaktinis kampas (θ) ant lygaus paviršiaus; b) Wenzel būseną ant šiurkštaus paviršiaus; c) Cassie-Baxter būseną ant šiurkštaus paviršiaus [34].

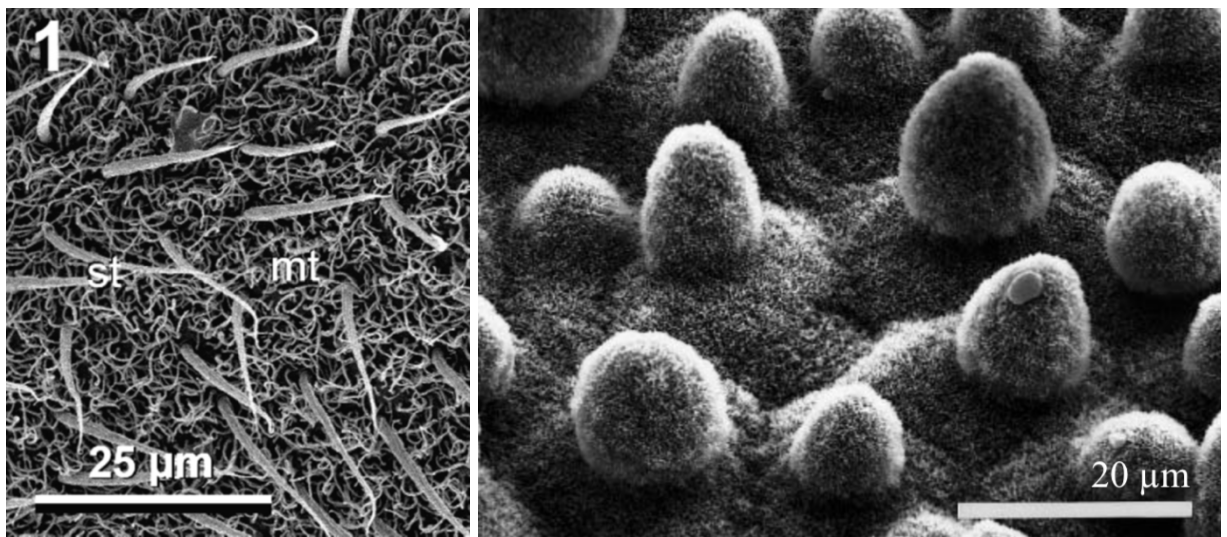


9 pav. Skysčio lašo drėkinimo pobūdis ant šiurkštaus paviršiaus: a) Cassie-Baxter būseną; b) Wenzel būseną [14].

Daugeliu atveju, ant šiurkštaus paviršiaus padėtas lašas būna Wenzel būsenoje (8b pav. ir 9b pav.). Rečiau, esant itin šiurkštiems paviršiams lašas bus Cassie-Baxter būsenoje (8c pav. ir 9a pav.). Cassie-Baxter drėkinimo būseną pasižymi itin dideliu hidrofobiškumu (superhidrofobiškumu), nes lašas iš dalies „sėdi“ ant oro, o kontaktiniai kampai gali būti labai dideli ir artėti net prie 180° , tuo tarpu Wenzel būseną pasižymi mažesniais drėkinimo kampais [38]. Lašo drėkinimo būseną ant šiurkštaus paviršiaus priklauso ne tik nuo suformuotų darinių aukščio ir periodo, bet ir nuo pačių darinių formos (nuolydžio), skysčio tankio ir paviršiaus įtampos [38]. Taip pat, ar skysčio lašo ir paviršiaus sandara bus homogeninė ar sudėtinė priklauso ir nuo pačio lašo dydžio (tūrio) dėl gravitacijos [15]

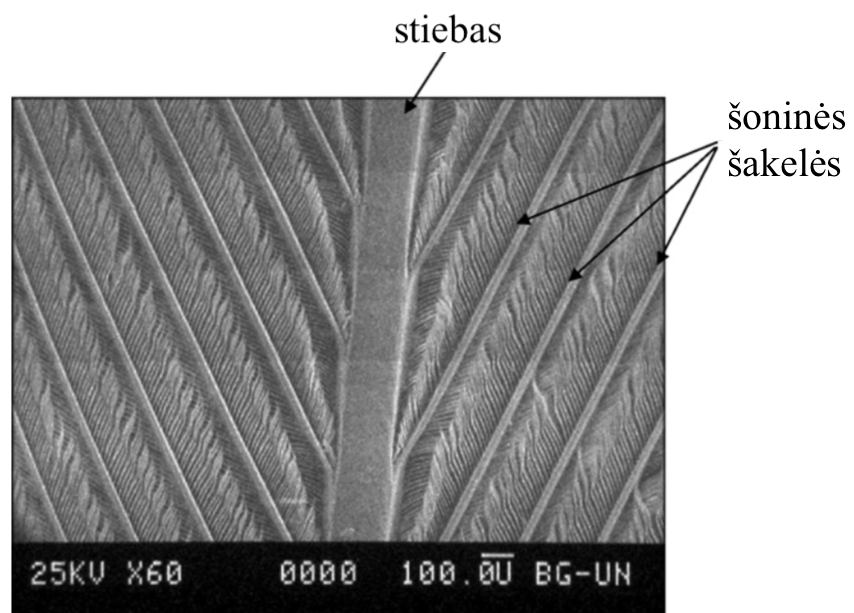
1.7. Natūralūs ir dirbtiniai hidrofobiniai paviršiai

Daugelis augalų ir gyvūnų ant savo paviršių turi itin mažo periodo (mikro/nano skalės) darinių, kurie atstumia vandenį labai efektyviai (yra hidrofobiniai arba net superhidrofobiniai), pavyzdžiui, vandeninis čiuožikas laisvai juda ant vandens (10a pav.) [20], o vandens lašai nuo lotoso lapo (10b pav.) [21] ar paukščių plunksnų (10c pav.) [22] tiesiog nurieda, dėl ko šie paviršiai dar pasižymi ir savaiminiu valymu (angl. self-cleaning). Tokių natūralių paviršių imitavimas yra vienas iš būdų suformuoti hidrofobinius ar net superhidrofobinius paviršius, kurie gali pasižymėti ir papildomomis savybėmis [16].



a)

b)

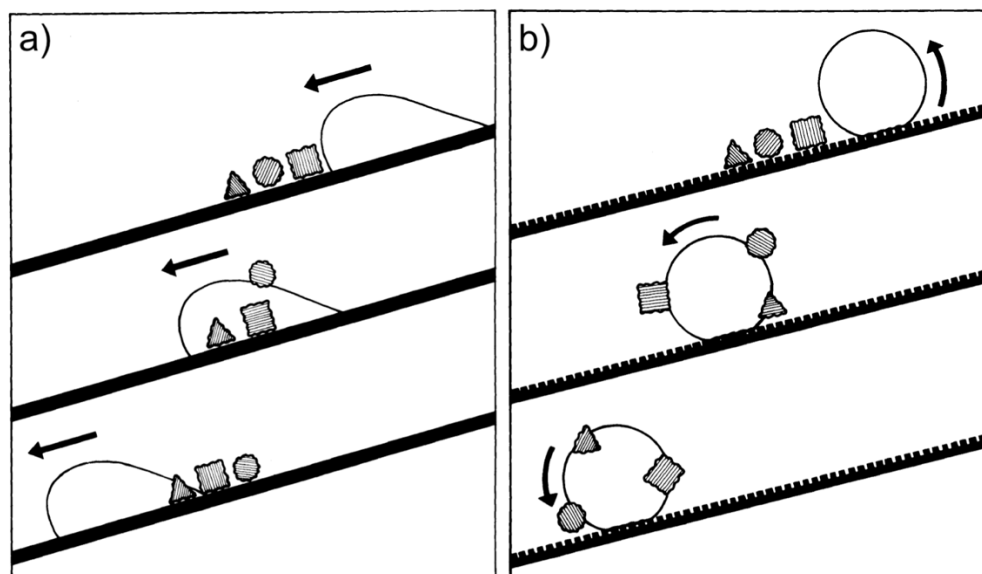


c)

10 pav. Natūralūs gamtoje randami hierarchiniai dariniai: a) priartintas vandeninio čiuožiko (*Aquarius paludum*) pilvelio vaizdas [20]; b) priartintas lotoso lapo (*Nelumbo nucifera*) vaizdas [21]; c) priartintas balandžio plunksnos vaizdas (skalė nuotraukoje atitinka 100 μm) [22].

Hidrofobinio paviršiaus savaiminį valymąsi arba, kitaip tariant, apsaugą nuo užsiteršimo, vaizduoja 11 paveikslas. Daugeliu atveju ant šiurkštaus paviršiaus nusėdusios dalelės pasižymi mažesniu hidrofobiškumu nei pats paviršius. Be to, nusėdusios dalelės įprastai yra didesnės nei ant paviršiaus esantys dariniai, taigi jos „sėdi“ tik ant darinių viršūnių, dėl to sąveikos plotas tarp dalelių ir darinių gaunasi minimalus. Dalelė nuo paviršiaus bus pašalinama tik tokiu atveju, jei sukibimą tarp dalelės ir paviršiaus įveiks stipresnė jėga [39]. Lygaus paviršiaus atveju, adhezija tarp dalelės ir paviršiaus yra stipresnė nei tarp dalelės ir vandens lašo (11a pav.). Tuo tarpu, šiurkštaus paviršiaus atveju, dėl labai mažo sąveikos ploto tarp dalelės ir paviršiaus, adhezija tarp jų sumažėja iki

minimumo ir tokiu atveju riedantis vandens lašas gali „pagauti“ dalelę ir pašalinti ją nuo paviršiaus (11b pav.).

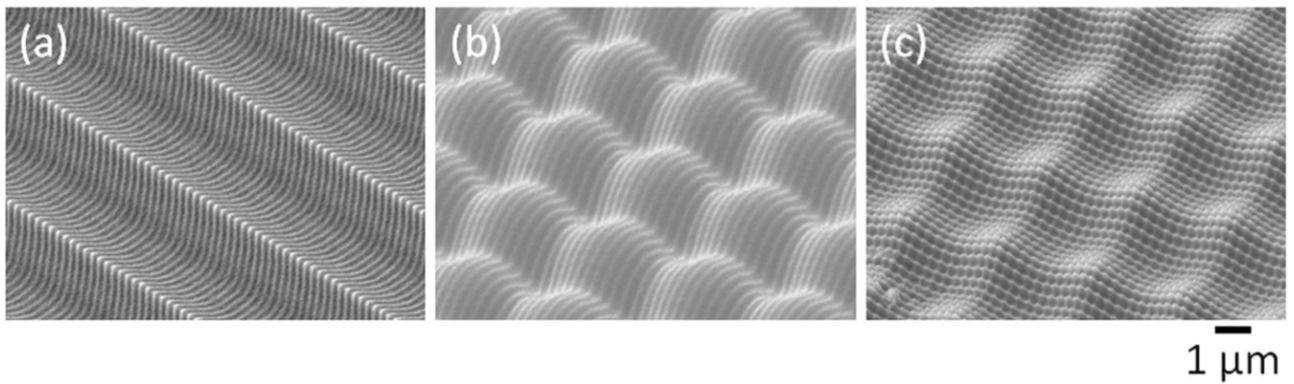


11 pav. Paveikslas, apibendrinantis ryšį tarp paviršiaus šiurkštumo ir savaiminio valymosi: a) ant lygaus paviršiaus vandens lašas tiesiog perskirsto daleles ir jos lieka ant paviršiaus; b) ant šiurkštaus paviršiaus dalelės prikimba prie vandens lašo ir yra pašalinamos nuo paviršiaus jam riedant [21].

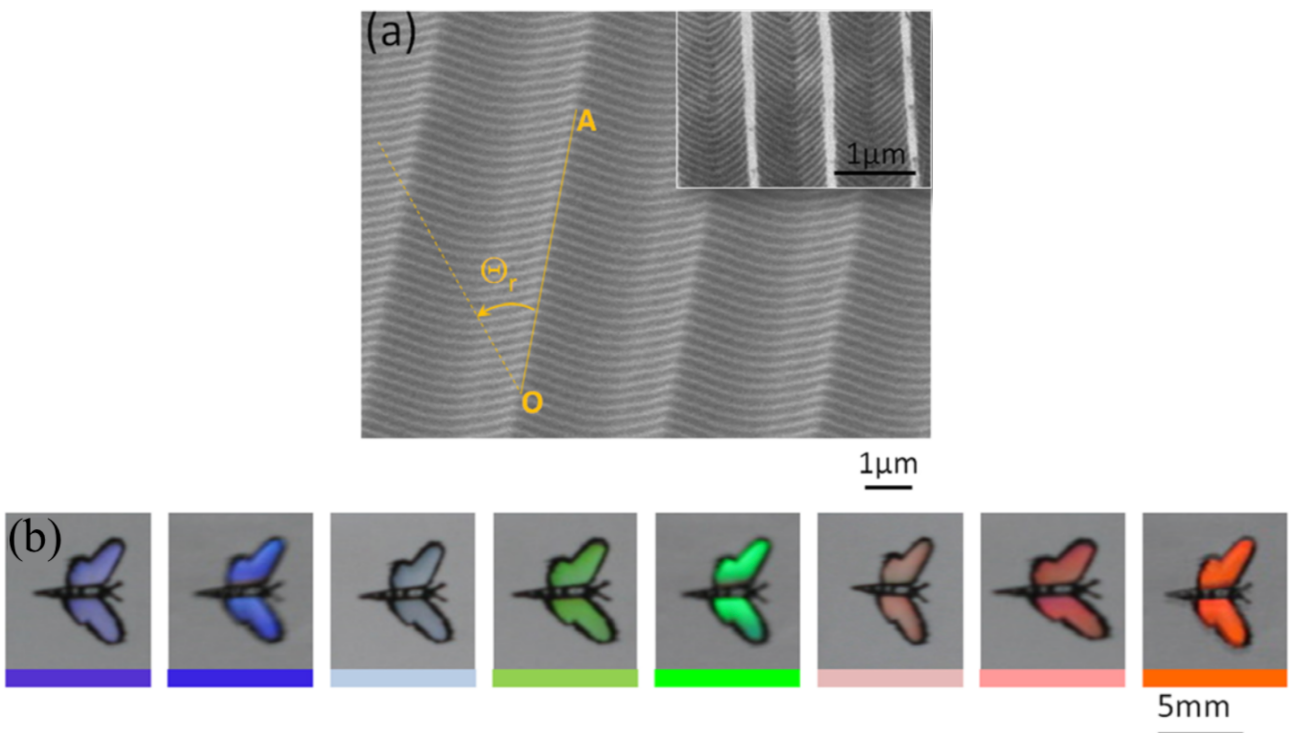
Kaip buvo minėta anksčiau, lazerinė interferencinė litografija yra patrauklus būdas formuoti periodinius darinius. Pasitelkus šį metodą galima pagaminti įvairiausių formų periodinius darinius, taip pat ir hierarchinius darinius. Keletas iš hierarchinių darinių pavyzdžių, suformuotų naudojantis šį metodą, yra pateikti 12 paveiksle [33]. Buvo įrodyta eksperimentiškai, kad tokie gauti hierarchiniai dariniai sėkmingai imituoja kai kuriuos gamtos reiškinius: superhidrofobiškumą (12c pav. pavaizduotas darinys pasižymėjo itin stipriu hidrofobiškumu: $\sim 0,5 \mu\text{L}$ tūrio vandens lašui drėkinimo kampas buvo $\theta > 150^\circ$) ir paviršiaus spalvos kitimą priklausomai nuo žiūrėjimo kampo (12a pav. pavaizduotas darinys panašus į drugelio sparno struktūrą 13 pav.) [33]. 12 paveiksle pateikti ir panašūs paviršiai su hierarchiniais dariniais gali būti pritaikomi tokiose srityse kaip: nešlapinami paviršiai, apsauga nuo užsiteršimo, mikrofluidika, dekoratyviniai/holografiniai elementai, spalvota juvelyrika, mikro/nano optika, poliarizaciniai filtrai [33].

Periodinius darinius galima formuoti ne tik interferencinės litografijos metodu, bet ir kitais būdais. Kaip pavyzdys, 14 paveiksle yra pateikti polimeriniai hierarchiniai dariniai (14a pav. ir 14c pav.) suformuoti terminės nanoantspaudavimo litografijos metodu ir imituojantys *hygroryza aristata* lapo (14b pav.) ir ryžių lapo (14d pav.) šiurkščius paviršius [19]. 14a paveiksle pateiktas darinys pasižymėjo vidutiniu 128° vandens lašo ($1 \mu\text{L}$ tūrio) drėkinimo kampu.

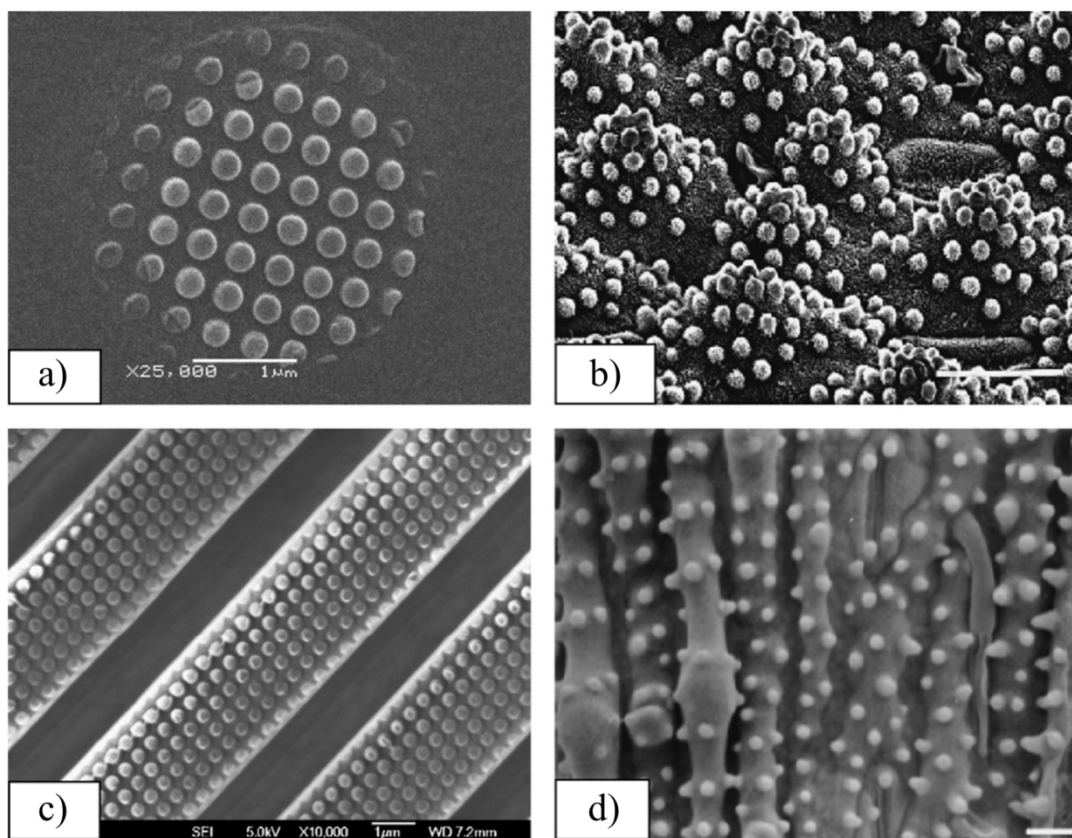
Gebėjimas imituoti biologinių sistemų natūralių paviršių morfologiją leidžia mokslininkams ir inžinieriams atkartoti unikalias paviršiaus savybes, susijusias su šiais dariniais, ant inžinerinių medžiagų [19].



12 pav. Įvairių darinių, suformuotų naudojant dviejų spindulių interferencinės litografijos metodą, nuotraukos: a) 300 nm periodo 1D dariniai ant 3 μm periodo 1D darinių; b) 300 nm periodo 1D dariniai ant 3 μm periodo 2D darinių; c) 300 nm periodo 2D dariniai ant 3 μm periodo 2D darinių. Didesnio periodo darinių aukštis – 700-900 nm, o mažesnio – 50-100 nm [33].



13 pav. a) Pagamintas hierarchinis darinys, imituojantis drugelio *Trichoptusia orichalcea* sparno struktūrą (įterptas paveikslėlis viršutiniame dešiniajame kampe rodo realaus sparno struktūrą). Didesnių darinių periodas yra 3 μm, o mažesnių – 300 nm; b) regimojo spektro spalvos nuo violetinės iki raudonos, kintančios pamažu mažinant žiūrėjimo kampą [33].



14 pav. Hierarchiniai dariniai (a ir c) pagamintos polimere pasitelkus terminę nanoantspaudavimo litografiją ir imituojančios *hygroryza aristata* lapo (b) ir ryžių lapo (d) šiurkščius paviršius [19]. Skalė atitinka 20 μm (b) ir 10 μm (d).

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Naudotos medžiagos ir bandinių paruošimas

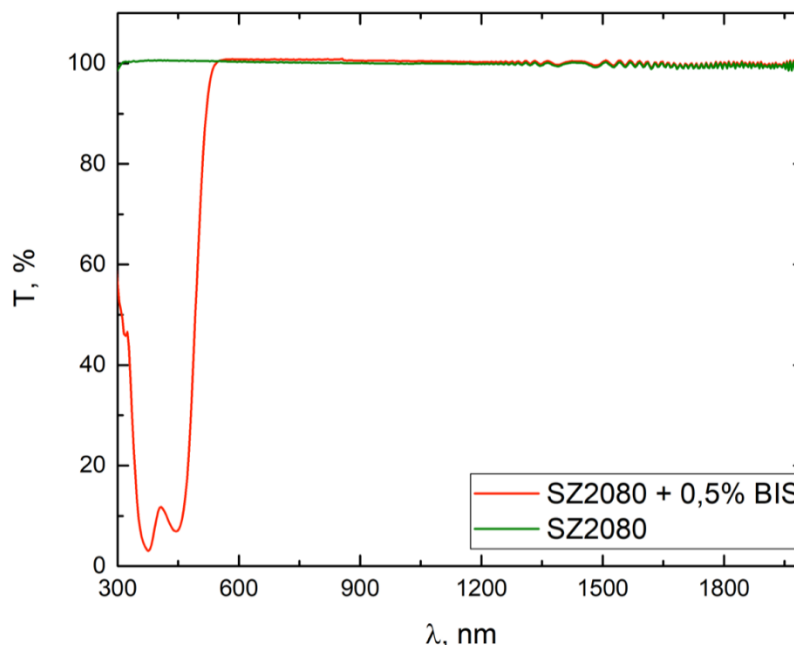
Periodinių polimerinių darinių formavimui šio darbo metu buvo naudojamas SZ2080 polimeras, kuris buvo praturtintas BIS fotoiniciatoriumi. SZ2080 – tai cirkoniu (Zr) legiruotas hibridinis organinis-neorganinis polimeras, kitaip dar vadinamas ORMOSIL'u (angl. ORganically MODified SILica), kuris yra sintetinamas FORTH institute, Graikijoje. SZ2080 polimeras pasižymi mažu traukimusi bei dideliu terminiu ir mechaniniu stabilumu [12].

Šio polimero fotopolimerizacijos reakcijos kvantinė išeiga yra padidinama įmaišant į jį fotoiniciatorių, t. y. mažos molekulinės masės molekulių, kurios yra jautrios naudojami spinduliuotei ir kurios sužadintos virsta į aktyvųjį centrą (laisvąjį radikalą), kuris savo ruožtu inicijuoja grandininę cheminę reakciją, o jai nutrūkus rezultate yra gaunama makromolekulė. Į polimerą SZ2080 buvo įmaišyta 4,4-bis(diethylamino)benzofenono (BIS) fotoiniciatoriaus, kurio koncentracija viso darbo metu buvo pastovi ir lygi 0,5% visos mišinio masės. Fotopolimero mišinys SZ2080 + 0,5 % BIS dar buvo skiedžiamas naudojant izopropanolį santykiu 1:1 (t. y. 1 dalis fotopolimero mišinio SZ2080 + 0,5 % BIS ir 1 dalis izopropanolio) arba 1:9 (t. y. 1 dalis fotopolimero mišinio SZ2080 + 0,5 % BIS ir 9 dalys izopropanolio) siekiant gauti plonesnį polimero sluoksnį bandinių paruošimo etape. Plonesnio polimero sluoksnio formuojant mažo periodo darinius, kurie buvo formuojami šio darbo metu, reikia, nes esant per storam jo sluoksniui gali susidaryti per didelio aukščio dariniai, kurie ryškinimo metu neišsilaiko, sugriūna ir sulimpa tarpusavyje. Šio darbo metu formuotiems dariniams neskiestas fotopolimero sluoksnis buvo per storas, todėl teko jį atskiesti.

Tuomet, fotopolimero mišinio SZ2080 + 0,5% BIS, atskiesto izopropanoliu, sluoksnis ant bandinio, t. y. ant 24 mm ilgio, 24 mm pločio ir 150 μm storio borosilikato stikliuko („Schott D263M“), buvo tolygiai padengtas naudojant sukimo-liejimo įrenginį (angl. spin-coater). Visų pirma, patalpinus bandinį į sukimo-liejimo įrenginį, SZ2080 + 0,5% BIS ir izopropanolio mišinys buvo užlašinamas pipete ant jo, po to – išsukamas dvi minutes nustačius 6000 apsisukimų per minutę skaičių įrenginyje. Dėl išcentrinės jėgos, fotopolimero perteklius yra nusviedžiamas šalin ir po 2 minučių gaunami bandiniai su vienodai pasiskirsčiusiu ant padėklo paviršiaus fotopolimero sluoksnio storiu. Plonesnis polimero sluoksnis ant padėklo gaunamas naudojant fotopolimero mišinį atskiestą su izopropanoliu didesniu santykiu, o storesnis – mažesniu. Galiausiai, bandiniai buvo pakaitinami ~20 min ant iki 95 °C temperatūros įkaitusios kaitinimo krosnelės, kad iš bandinių išgaruotų tirpiklis, suteikiantis polimerui skystą būseną, ir izopropanolis, ir polimeras sukietėtų.

Taip pat, buvo pamatuoti gryno polimero SZ2080 ir polimero mišinio SZ2080 + 0,5% BIS sugerties spektrai (15 pav.). Remiantis išmatuotais spektrais buvo nustatyta, kad ties interferencinės litografijos eksperimentuose naudotu bangos ilgiu (515 nm) polimero mišinio SZ2080 + 0,5% BIS

sugertis siekia ~12%, todėl fotopolimerizacijos procesas šiuo atveju buvo inicijuojamas vienfotoniškai [12]. Tuo tarpu gryno fotopolimero SZ2080 sugertis ties 515 nm lygi 0%, dėl to fotopolimerizacijos reakciją šiuo atveju būtų galima inicijuoti tik netiesinės sugerties dėka (daugiafotoniškai) [12].



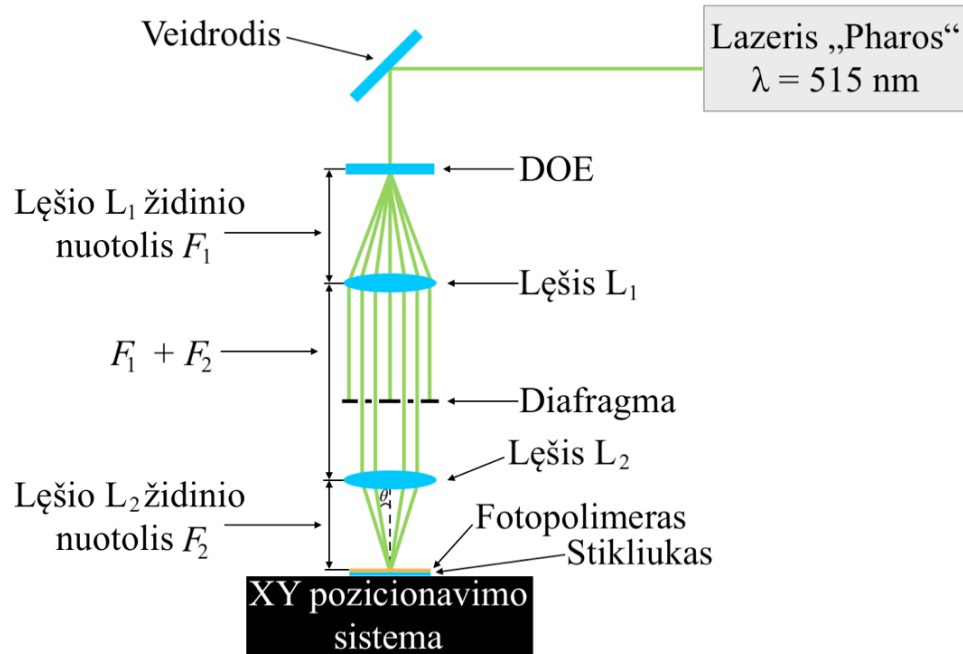
15 pav. Kietojoje būsenoje išmatuoti gryno polimero SZ2080 ir polimero mišinio SZ2080 + 0,5% BIS pralaidumo spektrai.

2.2. Eksperimentinė interferencinės litografijos sistema

Polimeriniai periodiniai mikrodariniai buvo formuojami, naudojant eksperimentinę sistemą, kurią sudaro: femtosekundinis lazeris „Pharos“ („Light Conversion“), difrakcinis optinis elementas (DOE), dviejų lęšių sistema, diafragma ir XY pozicionavimo sistema („Aerotech“). Il eksperimentuose naudoto lazerio parametrai buvo tokie: impulsų trukmė ~300 fs, impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz, bangos ilgis 515 nm, naudota lazerio galia buvo keičiama nuo 200 mW iki 1000 mW. Principinė eksperimentinė sistema, naudota interferencinės litografijos eksperimentuose pavaizduota 16 pav.

Lazerinės interferencinės litografijos metu koherentinių šviesos pluoštų šaltinis yra lazeris. Jo šviesos pluoštas gali būti suskaidomas ir surenkamas ant bandinio įvairiais būdais (1 pav.), bet šio darbo metu buvo panaudotas difrakcinis optinis elementas, kuris pradinį lazerio pluoštą išskaidydavo į daug difrakcinių maksimumų, iš kurių didžioji dalis (t. y. ~80%) pradinės lazerio pluošto energijos paprastai buvo sutelkiama keturiuose, simetriškai išsidėsčiusiuose, pirmos eilės difrakciniuose maksimumuose. Tuo tarpu, nuliniame ir aukštesnės nei pirmos eilės difrakciniuose maksimumuose buvo sutelkiama likusi pradinio lazerio pluošto energijos dalis (t. y. ~20%). Išskaidytas lazerio

pluoštas tuomet buvo kolimuojamas lęšiu L_1 , kuris lęšio židinio nuotolio atstumu F_1 buvo pastatomas nuo DOE. Tada kolimuoti pluoštai sklisdavo per diafragmą, kuri nulinės ir aukštesnės nei pirmos eilės difrakcinius maksimumus užblokuodavo, o pirmos eilės difrakcinius maksimumus praleisdavo. Pro diafragmą praėję keturi identiški pluoštai tada sklisdavo į lęšį L_2 ir juo buvo sufokusuojami lęšio židinio nuotolyje F_2 ir persiklojimo zonoje interferuodavo.



16 pav. Eksperimentinės interferencinės litografijos sistemos schema.

Interferencinės litografijos sistemos su difrakciniu optiniu elementu interferencinio intensyvumo skirstinio, o taip pat ir formuojamo periodinio darinio, periodas Λ priklauso nuo DOE gardelės periodo (d) ir naudojamų lęšių židinio nuotolių (F_1, F_2) [12]:

$$\Lambda = \frac{d F_2}{2 F_1}, \quad (11)$$

kur d – DOE gardelės periodas; F_1 ir F_2 – pirmo ir antro lęšių židinio nuotoliai. Šiuose eksperimentuose buvo naudojamas tik vienas DOE, kurio gardelės periodas d buvo lygus $8 \mu\text{m}$, todėl formuojamų darinių periodą buvo galima valdyti tik naudojant skirtingas lęšių L_1 ir L_2 su skirtingais lęšių židinio nuotoliais F_1 ir F_2 kombinacijas. Šiame darbe naudotos lęšių kombinacijos ir jais gautų darinių periodai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Dviejų lęšių sistemos naudotų lęšių židinių nuotoliai (F_1 ir F_2) ir jais formuojamų darinių periodas (Λ).

F_1 , mm	F_2 , mm	Λ , μm
50	100	8
50	75	6
50	50	4
100	50	2

2.3. Eksperimento eiga

Paruošus bandinius eksperimentams, jie buvo dedami ant XY pozicionavimo staliuko ir suformuotas interferencinis laukas tuomet buvo įrašomas į fotopolimerą (SZ2080 polimero atveju šviesa paveiktos sritys tampa netirpiomis, o nepaveiktos – išlieka tirpiomis). Bandiniai po lazerio apšvitinimo buvo ryškinami organiniame tirpiklyje (4-metil-2-pentanone) ~10 min, po to ištraukiami ir nusausinami kambario temperatūroje.

Iš pradžių buvo naudojamas SZ2080 + 0,5 % BIS ir izopropanolio mišinys (skiestas santykiu 1:1) ir buvo suformuoti 8 μm , 6 μm ir 4 μm periodo mikrodariniai (bandinių tipai 1–3) keičiant lazerio galią nuo 200 mW iki 1000 mW. Tuomet, 2 μm periodo dariniams (bandinio tipas 4) teko panaudoti didesniu santykiu (t. y. 1:9) skiestą fotopolimerą, nes eksperimentų metu paaiškėjo, jog pradiniu santykiu (t. y. 1:1) skiesto fotopolimero sluoksnis jau yra per storas šio periodo dariniams, todėl formuojami dariniai buvo per aukšti ir ryškinimo proceso metu sugriūdavo arba sulipdavo. Taipogi, 2 μm periodo dariniai vienos ekspozicijos metu susiformuodavo per mažame plote, todėl šiam atvejui buvo taikomas mikrodarinio „pratęsimo“ principas, kuris buvo aprašytas 1.4. skyriuje. Lazerio galia šiems dariniams taip pat buvo keičiama nuo 200 mW iki 1000 mW. Galiausiai, siekiant suformuoti hierarchinį 2 μm ant 8 μm darinį (bandinio tipas 5), eksperimentas buvo atliekamas taip:

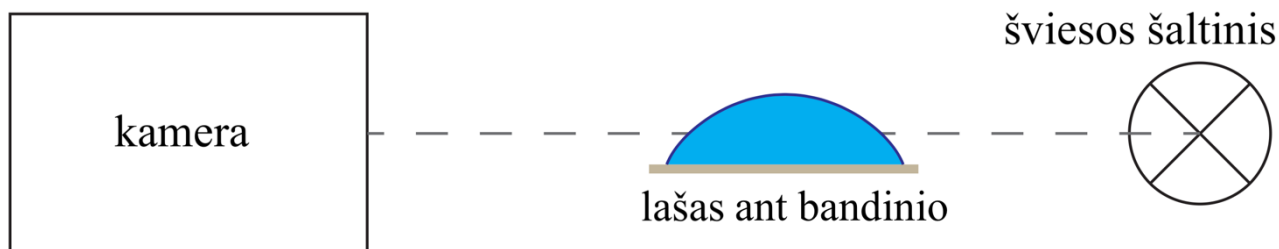
- iš pradžių naujas bandinys buvo padengtas tolygiu fotopolimero ir izopropanolio mišiniu (skiestu santykiu 1:1);
- tuomet bandinyje buvo suformuotas 8 μm periodo darinys parinkus 500 mW lazerio galią ir bandinys buvo išryškinamas organiniame tirpiklyje (tokia lazerio galia buvo pasirinkta, nes ties ja 8 μm periodo dariniai pasižymėjo didžiausiu vandens lašo drėkinimo kampu);
- tuomet šį bandinį vėl iš naujo padengus fotopolimero ir izopropanolio mišiniu (skiestu jau didesniu santykiu, t. y. 1:9), ant viršaus buvo formuojami 2 μm periodo dariniai keičiant lazerio galią nuo 200 mW iki 1000 mW ir bandinys vėl dedamas ryškinti.

Be periodinių darinių, buvo paruoštas ir 6-as bandinio tipas – tiesiog ultravioletine (UV) lempa supolimerizuotas nestruktūrizuotas polimero sluoksnis.

2.4. Paviršiaus drėkinimo savybių tyrimas

Vandens lašo kontaktiniai kampai su visų bandinių tipo dariniais buvo pamatuoti naudojantis lašo formos analizatoriumi „DSA25“ („KRÜSS“) ir programine įranga „ADVANCE“ („KRÜSS“). Lašo drėkinimo kampo matavimo schema yra gana paprasta ir pateikta 17 paveiksle. Visų pirma, dozavimo švirkštu ant periodinių darinių visais atvejais buvo stengiamasi suformuoti apie 0,3 μL tūrio vandens lašą. Tuomet stebint šį lašą per kamerą, kuri buvo prijungta prie kompiuterio ir

naudojantis specialia „ADVANCE“ programine įranga įrašytą jame, buvo išmatuoti vandens lašo kontaktiniai kampai su visais suformuotais periodiniais dariniais (bandinių tipai 1-5), su tiesiog UV lempa supolimerizuotu nestruktūrizuotu polimero sluoksniu (bandinių tipas 6) ir galiausiai su stikliuku, kuris buvo naudojamas eksperimentuose ir ant kurio buvo dengiamas tolygus fotopolimero ir izopropanolio mišinio sluoksnis.



17 pav. Lašo drėkinimo kampo matavimo schema.

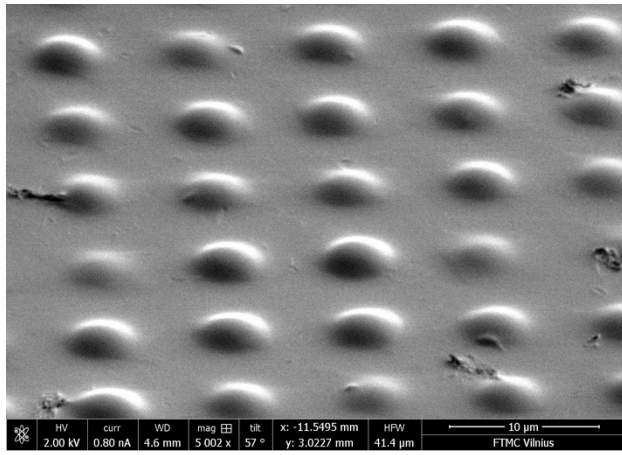
2.5. Rezultatai

2.5.1. Suformuoti periodiniai polimeriniai dariniai

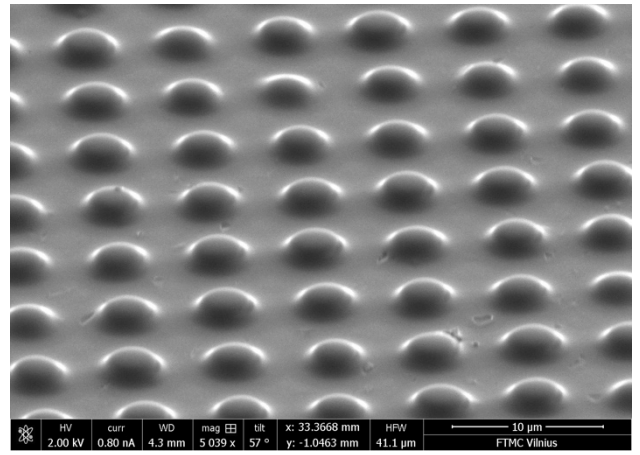
Šio magistrinio darbo metu, pasitelkus lazerinės interferencinės litografijos metodą buvo suformuoti įvairaus periodo ($8\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$, $4\ \mu\text{m}$ ir $2\ \mu\text{m}$) vieno struktūrų lygio mikrodariniai ir hierarchinis, t. y. dviejų struktūrų lygio, mikrodarinys ($2\ \mu\text{m}$ ant $8\ \mu\text{m}$). Jų formavimo procese parinktas darinio periodas (A), naudotas fotopolimero (SZ2080 + 0,5 % BIS) ir izopropanolio mišinio santykis, šviesos šaltinis, jo vidutinė galia (P) ir ekspozicijos trukmės (t) pateiktos 2 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat surašyti ir UV lempa supolimerizuoto nestruktūrizuoto bandinio parametrai. Pasitelkus optinį mikroskopą ir skenuojantį elektroninį mikroskopą (angl. scanning electron microscope), buvo padarytos priartintos suformuotų mikrodarinių nuotraukos. Vaizdiniam palyginimui, skirtingo periodo darinių nuotraukos vienodu didinimu yra pateiktos 18 pav.

2 lentelė. Bandinių formavimo proceso parametrai. A žymi suformuoto mikrodarinio periodą, P – naudotą šviesos šaltinio galią, t – ekspozicijos trukmę.

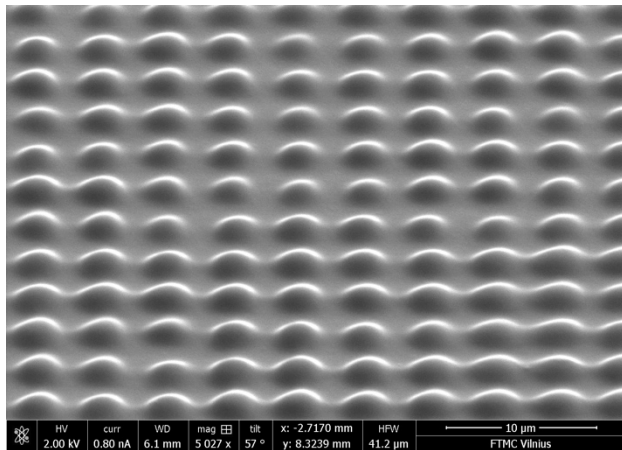
Bandinio tipo nr.	A , μm	Fotopolimero ir izopropanolio mišinio santykis	Šviesos šaltinis	P , mW	t
1	8	1:1	Pharos	200 – 1000	6 min
2	6	1:1	Pharos	200 – 1000	6 min
3	4	1:1	Pharos	200 – 1000	30 s
4	2	1:9	Pharos	200 – 1000	4 s
5 (hierarchinis darinys)	8	1:1	Pharos	500	6 min
	2	1:9	Pharos	200 – 1000	4 s
6	–	1:1	UV lempa	11000	30 min



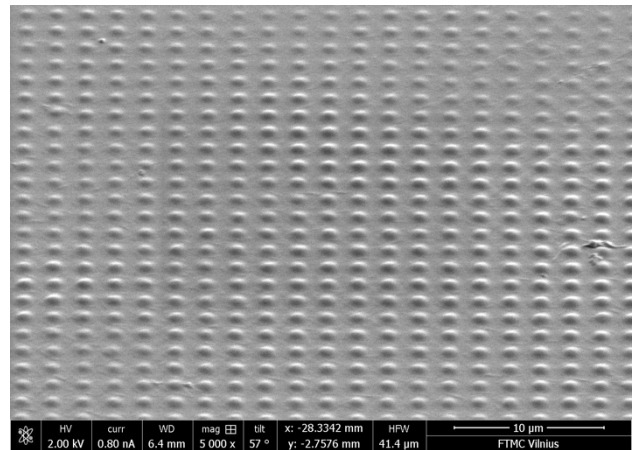
a) $\Lambda_1 = 8 \mu\text{m}$



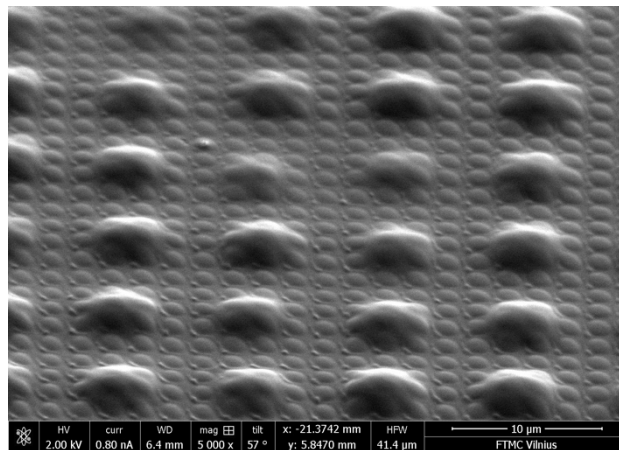
b) $\Lambda_1 = 6 \mu\text{m}$



c) $\Lambda_1 = 4 \mu\text{m}$



d) $\Lambda_1 = 2 \mu\text{m}$



e) $\Lambda_1 = 8 \mu\text{m}, \Lambda_2 = 2 \mu\text{m}$

18 pav. Įvairaus periodo vieno struktūrų lygio mikrodariniai (a, b, c, d) ir hierarchinis mikrodarinys (e). Λ_1 reiškia pirmo struktūrų lygio darinio periodą, o Λ_2 – antro struktūrų lygio darinio periodą. Dariniai buvo formuojami naudojant fotopolimero ir izopropanolio mišinį, kurio santykis buvo 1:1 (a, b, c, e (pirmam struktūrų lygiui)), 1:9 (d, e (antram struktūrų lygiui)); 500 mW (a, c, e (pirmam struktūrų lygiui)), 600 mW (b, d), 700 mW (e (antram struktūrų lygiui)) vidutinę lazerio galią; 6 min (a, b, e (pirmam struktūrų lygiui)), 30 s (c), 4 s (d, e (antram struktūrų lygiui)) ekspozicijos trukmę. Skalės nuotraukose žymi 10 μm .

2.5.2. Suformuotų darinių charakterizavimas

Skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotraukos leido išmatuoti ir suformuotus darinius charakterizuojančius parametrus: aukštį ir skersmenį stulpelio pusės aukštyje. Iš viso buvo pamatuota po 10 stulpelių kiekvienam suformuotam mikrodariniui tam, kad būtų galima apskaičiuoti vidutinį stulpelių aukštį (h) ir skersmenį (d), ir įvertinti šių dydžių paklaidas. Mikrodarinių geometriniai parametrai (t. y. aukštis ir skersmuo) buvo vidurkinami pagal aritmetinio vidurkio formulę:

$$a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (12)$$

čia a yra geometrinio parametro (aukščio arba skersmens) vidurkis, N – išmatuotų mikrodarinių kiekis, x_i – i -ojo mikrodarinio parametro vertė. Paklaidoms nustatyti buvo pasitelkta standartinio nuokrypio išraiška, kuri parodo dydžio sklaidą apie vidurkį [40]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - a)^2}. \quad (13)$$

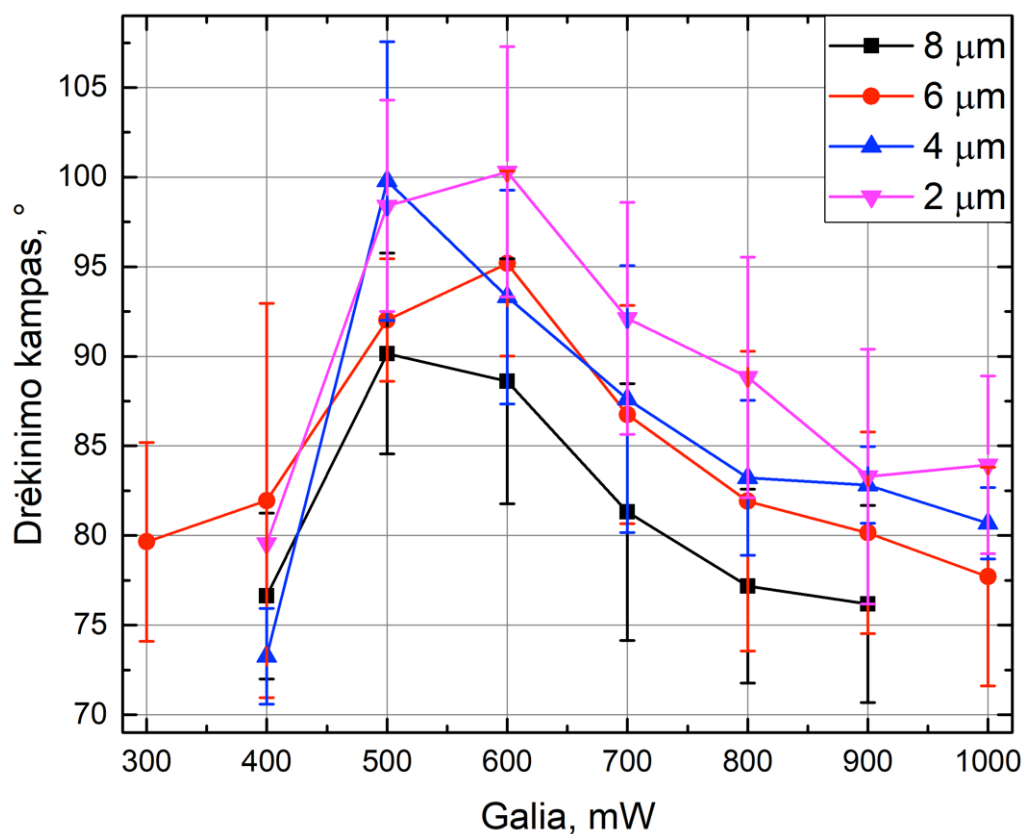
Išmatuoti darinius charakterizuojantys dydžiai surašyti 3 lentelėje. Šio darbo kontekste svarbiausias apskaičiuotas suformuotų darinių skiriamasis bruožas yra jų aukščio ir periodo santykis, nes jis tiesiogiai koreliuoja su vandens lašo drėkinimo kampu [13, 41]. Iš 3 lentelės matyti, kad darinių aukščio ir periodo santykis auga mažėjant darinių periodui nuo 8 μm iki 4 μm , tuo tarpu šis santykis beveik nesiskiria tarp 4 μm ir 2 μm periodo darinių, ką gali paaiškinti skirtingas naudoto fotopolimero ir izopropanolio mišinio santykis (4 μm periodo atveju šis santykis buvo 1:1, o 2 μm atveju – 1:9). Mažesnis mišinio santykis reiškia storesnį polimero sluoksnį, o didesnis – plonesnį. Taigi, didelė tikimybė, kad šis polimero sluoksnių storio skirtumas tarp 4 μm ir 2 μm periodo darinių ir lėmė, kad šių darinių aukščio ir periodo santykis h/Λ beveik nesiskyrė.

3 lentelė. Suformuotus periodinius darinius charakterizuojantys dydžiai. Λ žymi suformuoto mikrodarinio periodą, h – vidutinį aukštį, d – vidutinį skersmenį, h/Λ – aukščio ir periodo santykį.

Bandinio tipo nr.	Λ , μm	Fotopolimero ir izopropanolio mišinio santykis	h , μm	d , μm	h/Λ
1	8	1:1	$3,26 \pm 0,12$	$4,24 \pm 0,29$	$0,41 \pm 0,01$
2	6	1:1	$2,92 \pm 0,10$	$3,35 \pm 0,23$	$0,49 \pm 0,02$
3	4	1:1	$2,20 \pm 0,14$	$2,57 \pm 0,09$	$0,54 \pm 0,03$
4	2	1:9	$1,07 \pm 0,03$	$1,09 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,01$
5	8	1:1	$3,33 \pm 0,16$	$4,05 \pm 0,24$	$0,42 \pm 0,02$
	2	1:9	$1,03 \pm 0,09$	$1,20 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,05$
6	–	1:1	–	–	–

2.5.3. Suformuotų darinių drėkinimo savybės

Suformuotų mikrodarinių drėkinimo savybės buvo tiriamos užlašinant $\sim 0,3 \mu\text{L}$ tūrio vandens lašą ant bandinio su mikrodariniiais ir matuojant vandens lašo kontakcinį kampą su paviršiumi pasinaudojant lašo formos analizatoriumi, kaip buvo aptarta 2.4. skyriuje. Vandens lašo drėkinimo kampas buvo matuojamas ant trijų skirtingų to paties periodo darinių tam, kad būtų galima apskaičiuoti vidutinį drėkinimo kampą (naudojantis 12 formule) ir įvertinti jo paklaidą (naudojantis 13 formule) tam periodui. Taip buvo išmatuoti vidutinis drėkinimo kampas ir jo paklaida kiekvienam šio darbo metu suformuotam skirtingo periodo dariniui. 19-ame paveiksle yra pavaizduota suformuotų įvairaus periodo ($8 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$, $4 \mu\text{m}$ ir $2 \mu\text{m}$) vieno struktūrų lygio mikrodarinių drėkinimo kampo priklausomybės nuo naudotos lazerio galios.

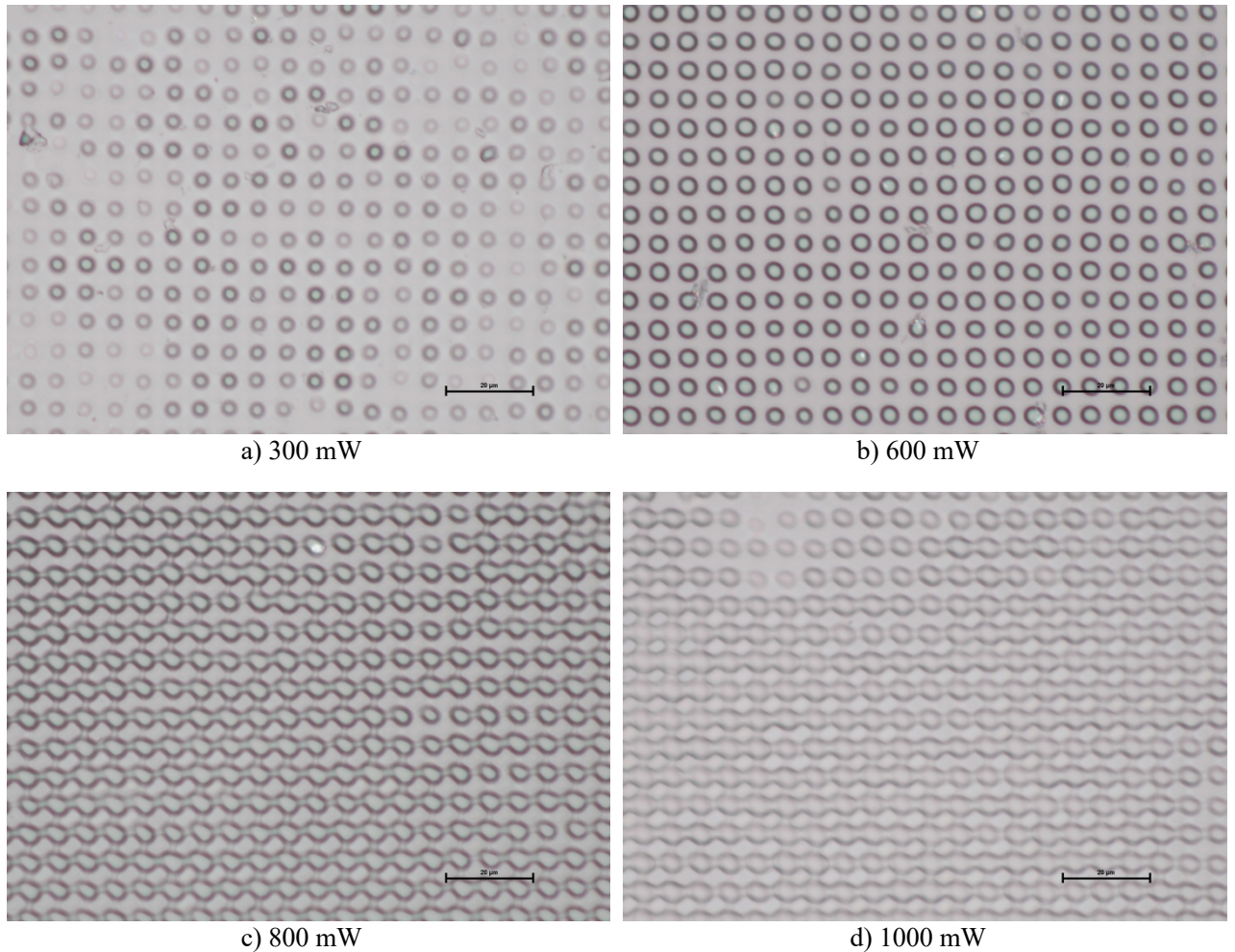


19 pav. Suformuotų vieno struktūrų lygio darinių drėkinimo kampo priklausomybės nuo naudotos lazerio galios.

Kiekvienam suformuotam periodui yra stebimas:

- pradinis drėkinimo kampo augimas didinant lazerio galią, kuris gali būti siejamas su pradiniu mikrodarinių formavimusi ir jų aukščio didėjimu (palyginti 20a ir 20b paveikslus) – *paviršiaus šiurkštumo didėjimas*,
- maksimalaus drėkinimo kampo pasiekimas – *maksimalaus paviršiaus šiurkštumo pasiekimas*,

- ir toliau sekantis drėkinimo kampo kritimas toliau didinant lazerio galią, kuris gali būti siejamas su stulpelių diametru didėjimu ir tarpų tarp mikrodarinių mažėjimu dėl vykstančios radikalų difuzijos esant žymiai per didelei spinduliuotės dozei (palyginti 20b, 20c ir 20d paveikslus) – *paviršiaus šiurkštumo mažėjimas*.



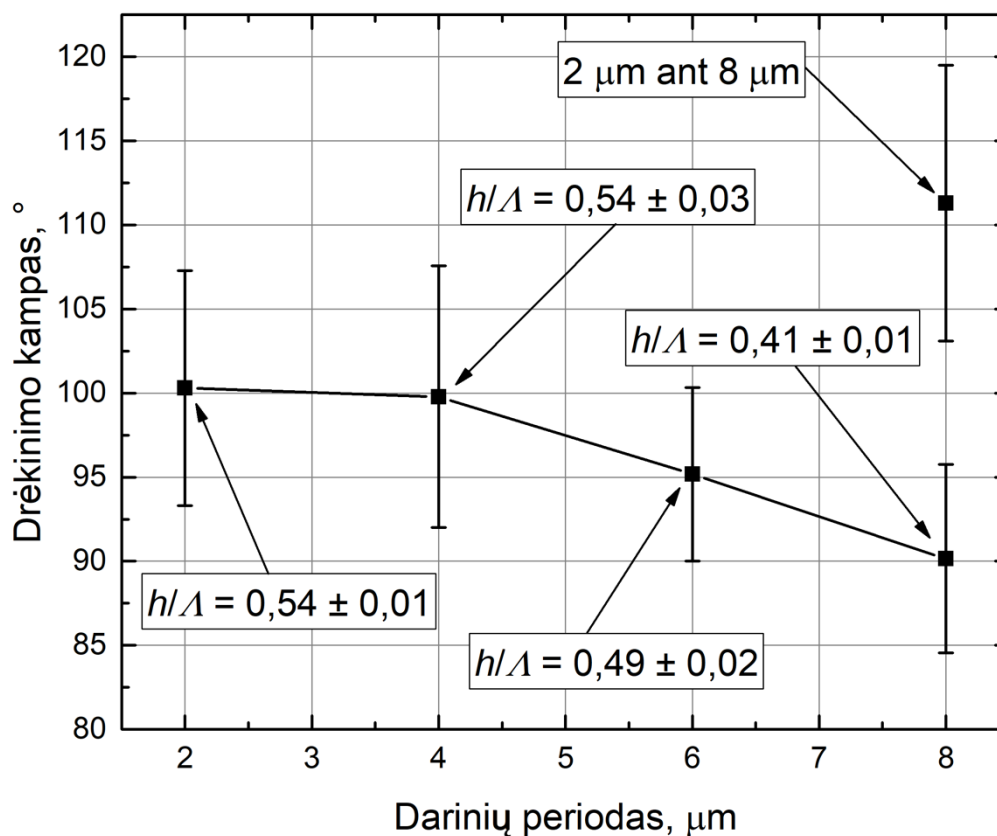
20 pav. 6 μm periodo suformuoti mikrodariniai esant vienodai ekspozicijos trukmei (6 min) ir skirtingai lazerio galiai: a) 300 mW; b) 600 mW; c) 800 mW; d) 1000 mW. Skalės nuotraukose žymi 20 μm.

21 paveiksle yra apibendrintai pateikti didžiausi šių eksperimentų metu gauti ir išmatuoti drėkinimo kampai kiekvienam suformuotam darinių periodui. Iš šio paveikslo matyti, kad:

- drėkinimo kampas auga tiesiškai mažėjant darinių periodui nuo 8 μm iki 4 μm – drėkinimo kampas padidėja apie 5° sumažėjus periodui 2 μm. Iš tiesų, drėkinimo kampas didėja dėl to, nes auga darinių aukščio ir periodo santykis h/λ [13, 41]. Iš 21 paveikslo ir 3 lentelės matyti, kad darinių aukščio ir periodo santykis h/λ padidėja nuo $(0,41 \pm 0,01)$ 8 μm periodo dariniui, iki $(0,54 \pm 0,03)$ 4 μm periodo dariniui, o tai sustiprina paviršiaus hidrofobines savybes [41];
- toks pat drėkinimo kampo skirtumas sumažėjus darinio periodui nuo 4 μm iki 2 μm nėra stebimas, ką gali paaiškinti skirtingas naudoto fotopolimero ir izopropanolio mišinio santykis.

Kaip buvo minėta anksčiau 2.3. skyriuje, 2 μm periodo dariniams teko panaudoti didesniu santykiu skiestą fotopolimerą, nes eksperimentų metu paaiškėjo, kad pradiniu santykiu skiesto fotopolimero sluoksnis jau yra per storas šio periodo dariniams, dėl to formuojami dariniai buvo per aukšti ir ryškinimo proceso metu sugriūdavo arba sulipdavo. Taigi, didelė tikimybė, kad šis polimero sluoksnių storio skirtumas tarp 4 μm periodo ir 2 μm periodo darinių ir lėmė, kad šių darinių aukščio ir periodo santykis h/Λ beveik nesiskyrė (3 lentelė) ir dėl to vandens lašo drėkinimo kampas ant šių darinių taip pat beveik nesiskyrė;

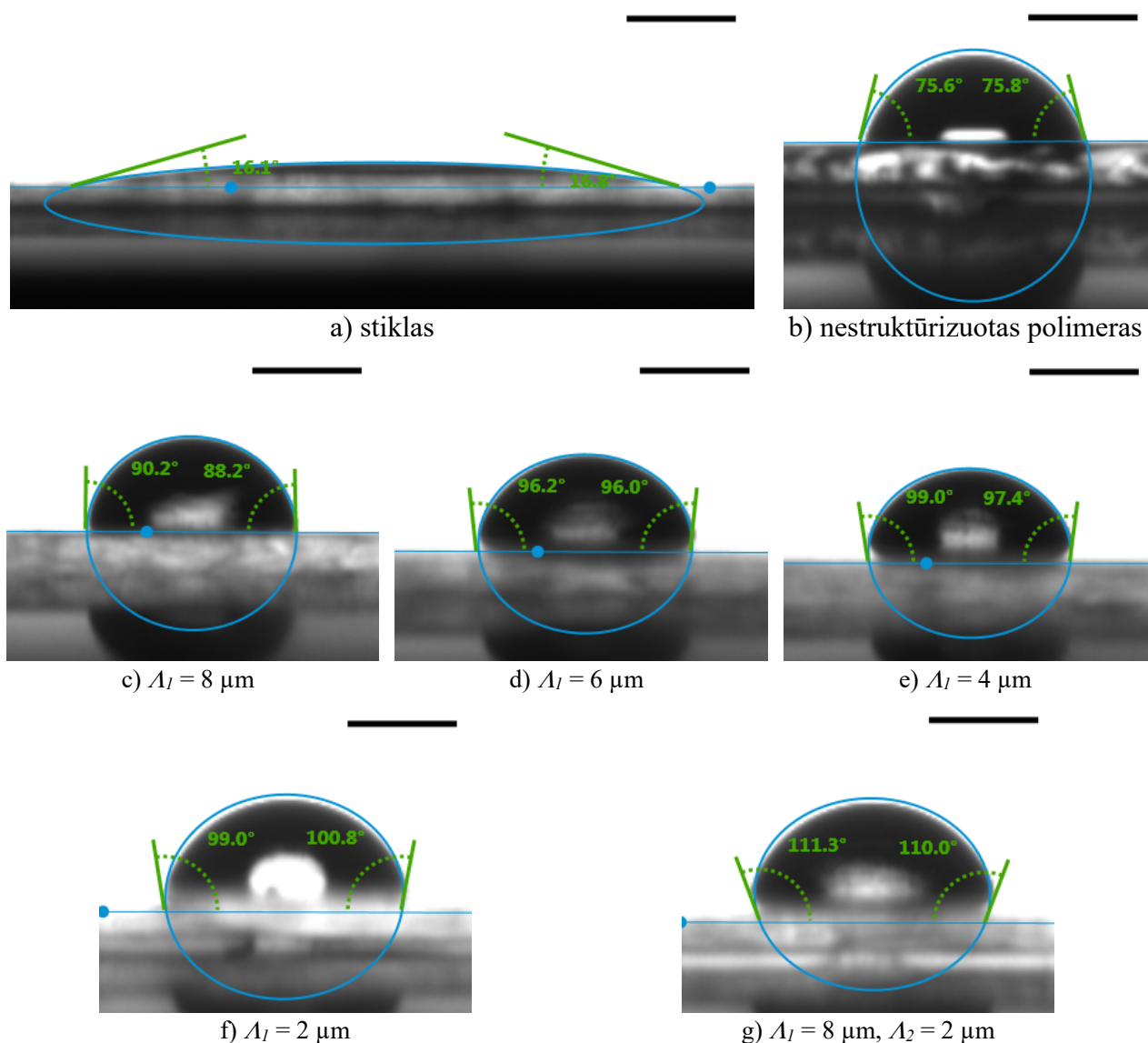
- palyginus 8 μm periodo mikrodarinį ir 2 μm ant 8 μm periodo hierarchinį mikrodarinį yra stebimas šuoliškas drėkinimo kampo padidėjimas ant hierarchinio darinio, nes šio paviršiaus šiurkštumas dar didesnis nei vieno struktūrų lygio darinio, kas dar labiau sustiprina paviršiaus hidrofobines savybes, o šį šiurkštumo padidėjimą galima vizualiai pamatyti palyginus 18a ir 18e paveikslus.



21 pav. Didžiausi išmatuoti drėkinimo kampai kiekvienam suformuotam darinių periodui. Čia h/Λ reiškia darinio aukščio ir periodo santykį.

Galiausiai, vaizdiniam palyginimui, 22 paveiksle yra pateikti vandens lašo ant skirtingų paviršių išmatuoti didžiausi drėkinimo kampai. Pažvelgus į 22a pav., kuriame yra pavaizduotas vandens lašas ant eksperimentuose naudoto mikroskopinio stiklo paviršiaus, matyti, kad kontaktinis kampas tarp lašo ir šio paviršiaus yra itin mažas, o tai reiškia, kad šis paviršius, t. y. naudotas stiklas,

yra hidrofilinis. Tuo tarpu, tiesiog UV lempa supolimerizuoto nestructūrizuoto polimero drėkinimo kampas išauga apie 4,5 karto (22b pav.) lyginant su nepadengtu stiklu (22a pav.). Toks vandens lašo kontaktinio kampo padidėjimas reiškia, kad pats polimeras SZ2080 turi cheminių hidrofobinių savybių, taigi, teoriškai, tokio paviršiaus hidrofobinės savybės turėtų sustiprėti didinant jo paviršiaus šiurkštumą. Šį teiginį praktikoje patvirtina visi šio darbo metu suformuoti periodiniai mikrodariniai (22c-g pav.).



22 pav. Vandens lašas ir išmatuotas jo kontaktinis kampas su: a) eksperimentuose naudotu mikroskopiniu stikliuku; b) UV lempa supolimerizuotu nestructūrizuotu polimero sluoksniu; c) 8 μm periodo mikrodariniu; d) 6 μm periodo mikrodariniu; e) 4 μm periodo mikrodariniu; f) 2 μm periodo mikrodariniu; g) 2 μm ant 8 μm periodo hierarchiniu mikrodariniu. Λ_1 reiškia pirmo struktūrų lygio darinio periodą, o Λ_2 – antro struktūrų lygio darinio periodą. Visų lašų tūris buvo $\sim 0,3 \mu\text{L}$. Juoda skalė žymi 2 mm (a) arba 0,5 mm (b, c, d, e, f, g).

2.5.4. Vandens lašo drėkinimo pobūdis ant suformuotų darinių

Dar kartą pažvelgus į 22 paveikslą, galima teigti, jog oro kišenė nesusidarė po vandens lašu kaip buvo pavaizduota 9a pav. Lašo ant suformuotų polimerinių periodinių darinių vaizdas labiau primena tokį, koks yra pateiktas 9b pav. Kitaip tariant, lašas visais atvejais „sėdi“ ne ant sudėtinio paviršiaus sudaryto iš oro ir kieto kūno kaip teigia Cassie-Baxter modelis, bet tik ant kieto kūno, t. y. tarpai tarp darinių yra užpildyti skysčiu. Taigi lašo drėkinimo pobūdis atitinka Wenzel būseną, o oro kišenės nebuvimas susilpnina paviršiaus hidrofobines savybes.

Kaip jau buvo aptarta 1.6. skyriuje lašo drėkinimo pobūdį ant šiurkštaus paviršiaus lemia daugelis veiksnių (darinių aukštis ir periodas, jų forma (nuolydis), skysčio tankis ir paviršiaus įtampos [38], taip pat ir pačio lašo dydis (tūris) dėl gravitacijos [15]) ir daugeliu atveju vandens lašas ant paviršiaus atitinka homogeninę (Wenzel) būseną. Tuo tarpu, sudėtinė (Cassie-Baxter) drėkinimo būseną yra daug „trapesnė“ ir tokius superhidrofobinius paviršius yra įmanoma gauti tik esant itin šiurkštiems paviršiams. Tokiu atveju vandens lašo apatinė dalis net nepasiekia bandinio pagrindo, todėl vandens lašas „sėdi“ ant sudėtinio paviršiaus, sudaryto iš oro ir kieto kūno.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Formuojant periodinius mikrodarinius interferencinės litografijos būdu yra optimali spinduliuotės dozė ($\sim 0,004 \text{ Js/cm}^2$), kuriai esant susidaro mikrodariniai su stipriausiomis hidrofobinėmis savybėmis – pasiekiamas maksimalus drėkinimo kampas.
2. Vieno struktūrų lygio periodinių mikrodarinių atveju didėjant darinių aukščio ir periodo santykiui h/λ (nuo $\sim 0,41$ iki $\sim 0,54$) didėja vandens lašo drėkinimo kampas (nuo $\sim 90^\circ$ iki $\sim 100^\circ$) – stiprėja paviršiaus hidrofobinės savybės.
3. Suformuotas hierarchinis darinys ženkliai sustiprino paviršiaus hidrofobines savybes: $\sim 90^\circ$ drėkinimo kampas ant $8 \mu\text{m}$ periodo darinio išaugo iki $\sim 112^\circ$ ant hierarchinio $2 \mu\text{m}$ ant $8 \mu\text{m}$ darinio.
4. Itin dideli drėkinimo kampai (t. y. superhidrofobiškumas) nebuvo pasiekti, nes tam reikia itin šiurkščių paviršių ir kad vandens lašas ant paviršiaus atitiktų sudėtinę (Cassie-Baxter) būseną.

Literatūros sąrašas

- [1] H.-B. Sun, S. Kawata, „*Two-photon photopolymerization and 3D lithographic micro-fabrication*“, Adv. Polym. Sci. **170**, 169-273, 2004.
- [2] S. Wu, J. Serbin, M. Gu, „*Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication*“, J. Photochem. Photobiol. A **181**, 1-11, 2006.
- [3] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, R. Gadonas, „*A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses*“, J. Opt. **12**, 035204, 2010.
- [4] D. N. Silva, M. Gerhardt De Oliveira, E. Meurer, M. I. Meurer, J. V. Lopes Da Silva, A. Santa-Bárbara, „*Dimensional error in selective laser sintering and 3D-printing of models for craniomaxillary anatomy reconstruction*“, J. Cranio-Maxillofacial Surg. **36**, 443-449, 2008.
- [5] D. Sin, X. Miao, G. Liu, F. Wei, G. Chadwick, C. Yan, T. Friis, „*Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation*“, Mat. Sci. Eng. C **30**, 78-85, 2010.
- [6] X. Liu, P. X. Ma, „*Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds*“, Biomaterials **30**, 4094-4103, 2009.
- [7] A. Salerno, M. Oliviero, E. Di Maio, S. Iannace, P. Netti, „*Design of porous polymeric scaffolds by gas foaming of heterogeneous blends*“, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **20**, 2043-2051, 2009.
- [8] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkasis, H. Misawa, „*Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals*“, Appl. Phys. Lett. **79**, 725-727, 2001.
- [9] G. P. Wang, C. Tan, Y. Yi, H. Shan, „*Holography for one-step fabrication of three-dimensional metallodielectric photonic crystals with a single continuous wavelength laser beam*“, J. Mod. Opt. **50**, 2155-2161, 2003.
- [10] A. F. Lasagni, D. Yuan, P. Shao, S. Das, „*Periodic micropatterning of polyethylene glycol diacrylate hydrogel by laser interference lithography using nano- and femtosecond pulsed lasers*“, Adv. Eng. Mater. **11**, B20-B24, 2009.
- [11] E. Stankevičius, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Račiukaitis, „*Fabrication of periodic micro-structures by multi-photon polymerization using the femtosecond laser and four-beam interference*“, Mat. Sci. **17**, 244-248, 2011.
- [12] E. Stankevičius, „*Periodinių mikrodarinių formavimas polimeruose ir jų savybių modifikavimas interferencinės litografijos ir fotoįskiepijimo metodais*“, daktaro disertacija, Vilnius, 2014.

- [13] C. W. J. Berendsen, M. Škeren, D. Najdek, F. Černý, „*Superhydrophobic surface structures in thermoplastic polymers by interference lithography and thermal imprinting*“, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9305-9310, 2009.
- [14] B. Bhushan, Y. C. Jung, K. Koch, „*Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion*“, *Phil. Trans. R. Soc. A* **367**, 1631-1672, 2009.
- [15] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, „*Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behaviour of water droplets*“, *Langmuir* **18**, 5818-5822, 2002.
- [16] Y.-L. Yang, C.-C. Hsu, T.-L. Chang, L.-S. Kuo, P.-H. Chen, „*Study on wetting properties of periodical nanopatterns by a combinative technique of photolithography and laser interference lithography*“, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3683-3687, 2010.
- [17] D. Wu, Q.-D. Chen, H. Xia, J. Jiao, B.-B. Xu, X.-F. Lin, Y. Xua, H.-B. Sun, „*A facile approach for artificial biomimetic surfaces with both superhydrophobicity and iridescence*“, *Soft Matt.* **6**, 263-267, 2010.
- [18] S.-J. Choi, M. K. Choi, D. Tahk, H. Yoon, „*Fabrication of a hierarchical structure by oxygen plasma etching of a photocured microstructure containing a silicon moiety*“, *J. Mater. Chem.* **21**, 14936, 2011.
- [19] F. Zhang, J. Chan, H. Y. Low, „*Biomimetic, hierarchical structures on polymer surfaces by sequential imprinting*“, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2975-2979, 2008.
- [20] P. P. Goodwyn, E. D. Souza, K. Fujisaki, S. Gorb, „*Moulding technique demonstrates the contribution of surface geometry to the super-hydrophobic properties of the surface of a water strider*“, *Acta Biomater.* **4**, 766-770, 2008.
- [21] W. Barthlott, C. Neinhuis, „*Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*“, *Planta* **202**, 1-8, 1997.
- [22] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, E. Bormashenko, „*Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition*“, *J Colloid Interface Sci.* **311**, 212-216, 2007.
- [23] T. Young, „*The Bakerian Lecture. Experiments and calculations relative to physical optics*“, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **94**, 1-16, 1804.
- [24] A. Žukauskas, „*Optinių elementų šviesos valdymui mikrometriniame mastelyje formavimas tiesioginio lazerinio rašymo būdu*“, daktaro disertacija, Vilnius, 2015.
- [25] E. Hecht, „*Optics*“, Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [26] D. Wang, Z. Wang, Z. Zhang, Y. Yue, D. Li, C. Maple, „*Effects of polarization on four-beam laser interference lithography*“, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 081903, 2013.

- [27] B. Voisiat, M. Gedvilas, S. Indrišiūnas, G. Račiukaitis, „*Flexible microstructuring of thin films using multi-beam interference ablation with ultrashort lasers*“, J. Laser Micro/Nanoeng. **6**, 185-190, 2011.
- [28] S. Maruo, K. Ikuta, „*Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization*“, Appl. Phys. Lett. **76**, 2656-2658, 2000.
- [29] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, „*Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization*“, Opt. Lett. **22**, 132-134, 1997.
- [30] M. Malinauskas, P. Danilevicius, S. Juodkazis, „*Three-dimensional micro-/nano- structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses*“, Opt. Express **19**, 5602-5610, 2011.
- [31] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaite, R. Gadonas, S. Juodkazis, „*Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses*“, Opt. Express **18**, 10209-10221, 2010.
- [32] A. Žemaitaitis, „*Polimerų fizika ir chemija*“, Technologija, Kaunas, 2001
- [33] M. I. Abid, L. Wang, Q.-D. Chen, X.-W. Wang, S. Juodkazis, H.-B. Sun, „*Angle-multiplexed optical printing of biomimetic hierarchical 3D textures*“, Laser Photon. Rev. **11**, 1600187, 2017.
- [34] D. Xia, L. M. Johnson, G. P. López, „*Anisotropic wetting surfaces with one-dimensional and directional structures: fabrication approaches, wetting properties and potential applications*“, Adv. Mater. **24**, 1287-1302, 2012.
- [35] R. Evans, M. C. Stewart, N. B. Wilding, „*A unified description of hydrophilic and superhydrophobic surfaces in terms of the wetting and drying transitions of liquids*“, PNAS **116**, 23901-23908, 2019.
- [36] R. N. Wenzel, „*Surface roughness and contact angle*“, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1466-1467, 1949.
- [37] A. B. D. Cassie, S. Baxter, „*Wettability of porous surfaces*“, Trans. Faraday Soc. **40**, 546-551, 1944.
- [38] C. W. Extrand, „*Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces*“, Langmuir **18**, 7991-7999, 2002.
- [39] A. W. Adamson, A. P. Gast, „*Physical chemistry of surfaces*“, Wiley, London, 1990.
- [40] A. Poškus, „*Dalelių skaičiavimo statistinių dėsningumų tyrimas*“, atomo ir branduolio fizikos laboratorinių darbų aprašas, Vilnius, 2013.
- [41] Ž. Prielaidas, „*Hierarchinių darinių formavimas interferencinės litografijos metodu ir jų vilgumo savybių tyrimas*“, bakalauro darbas, Vilnius, 2019.

PERIODINIŲ POLIMERINIŲ DARINIŲ FORMAVIMAS INTERFERENCINĖS LITOGRAFIJOS BŪDU IR JŲ DRĖKINIMO SAVYBIŲ TYRIMAS

Santrauka

Šiame magistrantūros studijų baigiamajame darbe yra tiriamos paprastų (vieno struktūrų lygio) ir hierarchinių (dviejų struktūrų lygio) periodinių mikrodarinių drėkinimo (vilgumo) savybės. Paprasčiausias ir aiškiausias paviršiaus drėkinimą apibūdinantis matas yra pusrutulio formos skysčio (dažniausiai vandens) lašo kontaktinis kampas su mus dominančiu paviršiumi, kuris buvo matuojamas lašo formos analizatoriumi ir specialia programine įranga. Kuo didesnis lašo kontaktinis kampas su paviršiumi, tuo paviršius yra hidrofobiškesnis. Nustatyta, kad eksperimentuose naudojamas polimeras SZ2080 turi cheminių hidrofobinių savybių. Keturių pluoštų interferencinės litografijos metodu buvo pagamintos vieno struktūrų lygio skirtingo periodo (8 μm , 6 μm , 4 μm ir 2 μm) polimeriniai mikrodariniai ir vienas hierarchinis (2 μm ant 8 μm) mikrodarinys. Nustatyta, kad formuojant periodinius mikrodarinius lazerinės interferencijos litografijos būdu yra optimali spinduliuotės dozė ($\sim 0,004 \text{ Js/cm}^2$), kuriai esant susidaro mikrodariniai su stipriausiomis hidrofobinėmis savybėmis (t. y. ties kuria pasiekiamas maksimalus drėkinimo kampas). Dar nustatyta, kad vieno struktūrų lygio periodinių mikrodarinių atveju didėjant darinių aukščio ir periodo santykiui h/Λ (nuo $\sim 0,41$ iki $\sim 0,54$) didėja vandens lašo drėkinimo kampas (nuo $\sim 90^\circ$ iki $\sim 100^\circ$) – stiprėja paviršiaus hidrofobinės savybės. Taip pat, suformuotas hierarchinis darinys ženkliai sustiprino paviršiaus hidrofobines savybes: $\sim 90^\circ$ drėkinimo kampas ant 8 μm periodo darinio išaugo iki $\sim 112^\circ$ ant hierarchinio 2 μm ant 8 μm darinio. Galiausiai, itin dideli drėkinimo kampai (t. y. superhidrofobiškumas) nebuvo pasiekti, nes tam reikia itin šiurkščių paviršių ir kad vandens lašas ant paviršiaus atitiktų sudėtinę (Cassie-Baxter) būseną.

FABRICATION OF PERIODIC POLYMERIC STRUCTURES USING INTERFERENCE
LITHOGRAPHY AND INVESTIGATION OF THEIR WETTING PROPERTIES

Summary

In this Master thesis, the wetting properties of simple (single layer) and hierarchical (double layer) periodic microstructures were investigated. The simplest and most direct measure of surface wettability is the contact angle of a hemispherical liquid droplet (often a water droplet) on the surface of interest, which was measured using a drop shape analyzer and special software. Bigger contact angle of a drop on a surface means that that surface is more hydrophobic. It was established that the polymer SZ2080 used in the experiments has chemical hydrophobic properties. Single layer periodic polymeric microstructures with various periods (8 μm , 6 μm , 4 μm and 2 μm) and one hierarchical (2 μm on 8 μm) microstructure were fabricated using four-beam interference lithography. It was established that when fabricating periodic microstructures using laser interference lithography there is an optimal irradiation dose ($\sim 0,004 \text{ Js/cm}^2$), which when used produces microstructures with strongest hydrophobic properties (i. e. achieves maximum wetting angle). It was also established that, in the case of single layer periodic microstructures, increasing the ratio of structure height and period h/λ (from $\sim 0,41$ to $\sim 0,54$) increases the water droplet wetting angle (from $\sim 90^\circ$ to $\sim 100^\circ$) – strengthens the surface hydrophobic properties. Also, the fabricated hierarchical structure significantly increased the hydrophobic properties of the surface: $\sim 90^\circ$ degree wetting angle on 8 μm periodic structure increased up to $\sim 112^\circ$ on hierarchical 2 μm on 8 μm structure. Finally, very large wetting angles (i. e. superhydrophobicity) were not achieved, because this requires extremely rough surfaces and for the water droplet to be in the composite (Cassie-Baxter) wetting regime.