

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Emantas Tamulaitis
MUARO RAŠTŲ POLIMERINIŲ MIKROJUTIKLIŲ, INTEGRUOTŲ STIKLO
KANALUOSE, TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos
studijų programa

Studentas

Emantas Tamulaitis

Leista ginti

2021-05-21

Darbo vadovas

dr. Sima Rekštytė

Centro direktorius

Doc. Aidas Matijošius

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas.....	3
1 Literatūros apžvalga.....	5
1.1 Polimerizacija ir fotopolimerizacija.....	5
1.2 Fotoiniciatoriai.....	6
1.3 Trimatė lazerinė litografija.....	7
1.4 Erdvinė skyra	8
1.5 Medžiagos, naudojamos trimatėje lazerinėje litografijoje	10
1.6 Polimerinių mikrodarinių deformacijos.....	11
1.7 Mikrofluidiniai lustai ir jų funkcionalizavimas.....	12
1.8 Femtosekundinės spinduliuotės inicijuotą cheminio ėsdinimo technologija	14
1.9 Polimerinių darinių formavimas stiklo kanaluose.....	15
1.10 Muaro raštai	17
2 Eksperimento metodika.....	19
2.1 Trimatės lazerinės litografijos sistema	19
2.2 Naudojamos medžiagos paruošimas ir deformacijos tirpikliuose.....	20
2.3 Optimalių formavimo parametrų radimas	21
2.4 Bandinių analizavimas.....	23
3 Muaro raštų mikrojutiklių formavimas.....	24
3.1 Mikrojutiklių geometrija ir formavimo principai.....	24
3.1.1 Kodas skirtas jutiklių formavimui	26
3.2 Jutiklio veikimo principas.....	27
3.3 Darinių formavimo parametrai.	29
3.4 Pasiruošimas formavimui stiklo kanaluose.....	31
4 Rezultatai ir jų aptarimas.....	34
4.1 Lydytame kvarce formuoti mikrokanalai	34
4.2 Muaro kampo registravimas bei darinių deformacijų įvertinimas	35

4.3 Darinių formavimui naudoti parametrai.....	36
4.4 Polimerinių darinių formavimas stiklo paviršiuje.....	38
4.5 Darinių formavimas atviruose bei uždaruose kanaluose.....	39
4.6 Formuotų jutiklių ilgaamžiškumas.....	44
4.7 Mikrofluidinis jutiklių panaudojimas.....	47
Pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	48
Literatūra.....	49
Santrauka.....	55
Summary.....	56

Įvadas

Pastaraisiais dešimtmečiais darinių miniatiūrizavimas vis labiau plinta įvairiose srityse. Siekiant pagaminti vis mažesnius mikro/nano darinius seni gamybos metodai yra keičiami naujais, kurie leidžia pasiekti daug aukštesnę erdvinę skyrą bei formuoti įvairius objektus dideliu tikslumu. Viena iš perspektyvių technologijų tokiems dariniams yra trimatė lazerinė litografija (TLL). Ši technologija yra paremta netiesine lazerio pluošto bei medžiagos sąveika, dėl kurios medžiagos tūryje yra inicijuojama fotopolimerizacijos reakcija. TLL metodu iš įvairių polimerinių medžiagų galima gaminti trimačius darinius, kurie yra pritaikomi medicinos srityse kamieninių ląstelių auginimui bei jų elgesio tyrinėjimui [1], mikrooptinių elementų gamybai, kurių realizavimas nebūtų įmanomas klasikiniiais metodais [2], įvairių elementų formavimui, kurie gali būti naudojami mikrofluidikoje skysčių maišymui [3]. Kadangi naudojant šią technologiją beveik nėra apribojimų trimatėms formoms, dariniai pagaminti naudojant TLL yra praktiškai taikomi ir daugelyje kitų sričių.

Šiuo metu galima rasti nemažai darbų, kuriuose yra minimos protingos medžiagos (angl. *smart materials*). Tai medžiagos, kuriuos gali keisti savo formą ar savybes, kai yra veikiamos tam tikro išorinio poveikio [4]. Specifinių formų dariniai, pagaminti naudojant protingas medžiagas, gali turėti tam tikrą, lengvai registruojamą, atsaką į šilumą, elektrinį lauką, tirpiklius ar kitokį išorės poveikį. Pasinaudojant TLL technologija tokius darinius galima formuoti mikrometriniame lygmenyje taip atveriant naujas taikymų galimybes. Vienas iš principų, kuriuo gali būti paremtas tokio jutiklio veikimas yra skirtingas deformavimasis (brinkimas ar traukimasis) jį veikiant įvairiais skysčiais. Tam tikrų formų mikroobjektai (pavyzdžiui mikrogardelės), patalpinti tirpikliuose, geba keisti savo matmenis tokiu būdu, kuris yra lengvai registruojamas. Stebint šį matmenų pokytį, ar reiškinius, vykstančius dėl tokių matmenų pokyčio, galima spręsti apie skysčių ar jų koncentracijų pokyčius realiu laiku.

Šio mokslo tiriamojo darbo tikslas – ištirti trimačiuose stiklo kanaluose integruotų Muaro raštų generavimo principu veikiančių polimerinių mikrojutiklių atsaką įvairiuose tirpikliuose.

Darbo uždaviniai:

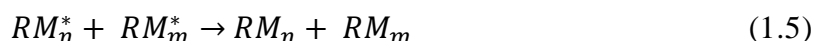
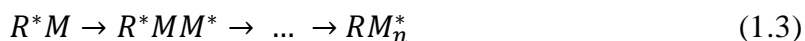
1. Pasinaudojant femtosekundinės spinduliuotės inicijuota cheminio ėsdinimo technologija lydytame kvarce suformuoti mikrokanalus, tinkamus polimerinių darinių formavimui;
2. Muaro raštų principu veikiančius polimerinius jutiklius įrašyti į atvirus ir trimačius stiklo kanalus;
3. Palyginti, kaip į skirtingus tirpiklius reaguoja dariniai, suformuoti stiklo mikrokanaluose, ir dariniai, formuoti ant stiklo paviršiaus;
4. Išsiaiškinti, ar darinių deformacijos kinta po tam tikro laiko juos paliekant ore ar tirpiklyje.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Polimerizacija ir fotopolimerizacija

Polimerizacija - tai cheminė reakcija, kurios metu daugybė mažos molekulinės masės molekulių (monomerų) jungiasi į daug didesnės molekulinės masės makromolekulių grandines. Šias grandines, vadinamas polimerais, gali sudaryti nuo kelių dešimčių iki keliasdešimt tūkstančių ar daugiau monomerų [5]. Nors polimerai turi daug didesnės molekulinės masės, jų ir monomerų cheminė sudėtis išlieka ta pati, tačiau pasikeičia fizikinės savybės, tokios kaip fazinė būseną, spalva ar kitos [6]. Svarbus pokytis, leidžiantis toliau apdirbti šias medžiagas, yra tirpumo pasikeitimas organiniuose tirpikliuose. Šiame darbe naudoti monomerų mišiniai tapdavo netirpūs tokiuose tirpikliuose jiems susijungus į polimerą.

Fotopolimerizacija - tai polimerizacijos reakcija, kurios metu dėl sugertos šviesos energijos yra sužadinama molekulė (nutrūksta kovalentiniai ryšiai). Šių reakcijų centru gali būti anijonai, katijonai arba laisvieji radikalai (atomai ar molekulės, turintys nesuporuotų elektronų ar neužpildytą išorinį elektronų sluoksnį) [7]. Norint padidinti susidarančių radikalų kiekį ir polimerizacijos reakcijos efektyvumą, į polimerų pirmtakus galima įmaišyti fotoiniciatorių. Taip vadinamos medžiagos, kurių skilimui reikia mažiau energijos nei monomerams, todėl jos turi didesnę tikimybę sugerti fotoną. (1.1) – (1.5) formulės aprašo, kaip vyksta polimerizacijos reakcija, kai reakcijų metu yra naudojamas radikalinis fotoiniciatorius.



Pirmoji reakcija (1.1) aprašo fotolizės procesą. Šiame etape fotoiniciatoriaus molekulė sugeria vieną ar kelis fotonus ir yra sužadinama. Susidaręs laisvasis radikalas toliau reaguoja iniciacijos reakcijoje (1.2) su monomeru, jam perduodamas energiją, tai lemia monomero radikalo susidarymą. Susidaręs radikalas toliau tęsia reakciją reaguodamas su kitu monomeru,

dėl ko susidaro monomerų radikalų grandinė, kurios gale yra nesuporuotas elektronas (1.3). Šis procesas vadinamas sklidimu ir vyksta tol, kol pasireiškia rekombinacija (1.4) arba disproporcionacija (1.5). Rekombinacija vyksta, kai du monomerų radikalai ar jų grandinės susijungia į polimerą. Disproporcionacija įvyksta, kai iš vienos grandinės galo ištrūkęs vandenilio atomas prisijungia prie kito grandinės galo, dėl ko susidaro dvi uždaros grandinės, kurios yra chemiškai nebeaktyvios.

1.2 Fotoiniciatoriai

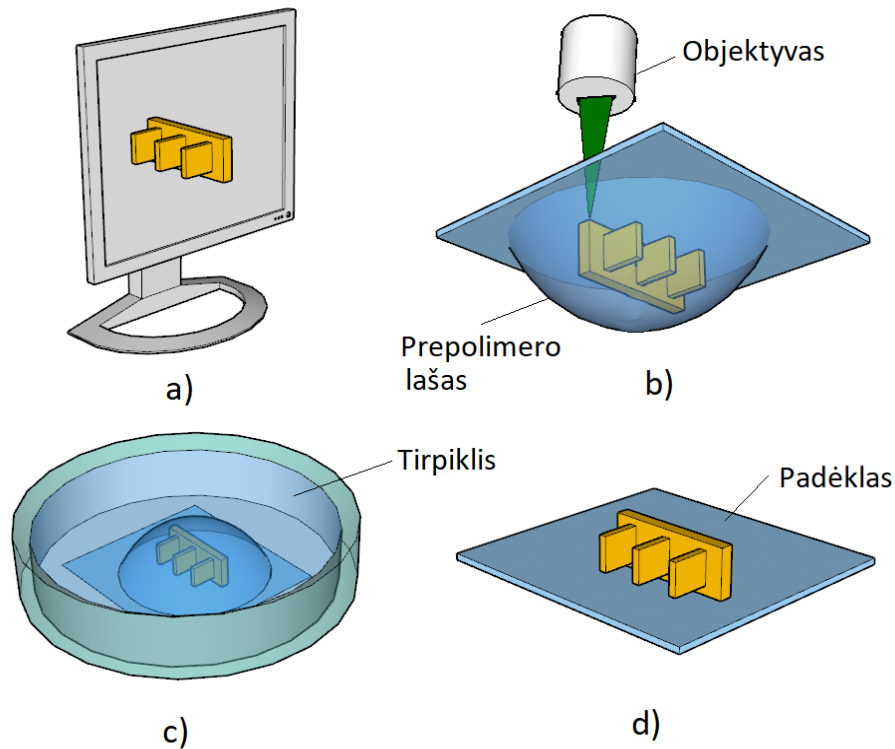
Nors tam tikrais atvejais fotopolimerizacija yra galima ir be fotoiniciatorių, daugeliu atveju, jie vis tiek yra naudojami norint padidinti radikalų skaičių monomere. Naudojant šias medžiagas fotopolimerizacijos reakcijos yra lengviau inicijuojamos, didėja proceso sparta ir jos valdymo tikslumas [8]. Tokioms reakcijoms yra reikalingas mažesnis intensyvumas, tad tikimybė optiškai pažeisti medžiagą yra mažesnė. Kadangi fotoiniciatorių pasirinkimas yra gana platus, siekiant efektyvaus proceso jis turi būti parenkamas pagal reakcijos sąlygas. Skirtingi fotoiniciatoriai turi skirtingas sugerties juostas, todėl jie yra parenkami pagal naudojamo lazerio spinduliuotės bangos ilgį, dėl ko spinduliuotė yra efektyviai sugerama [9]. Tam tikruose taikymuose svarbus yra ne tik fotoiniciatoriaus tipas, bet ir jo koncentracija polimero pirtake. Esant mažoms koncentracijoms polimerinės grandinės gali susidaryti ilgesnės nei dariniuose su didesne fotoiniciatoriaus koncentracija. Dėl to galutinis darinys bus tankesnis ir turės kitokias fizikines savybes [10]. Nors šios medžiagos turi daug privalumų, įvykus reakcijai fotoiniciatoriai lieka darinyje ir, kadangi tam tikri fotoiniciatoriai gali būti toksiški [11], tam tikrais atvejais tai apriboja pagamintų darinių panaudojimą. Šių medžiagų pasilikimas galutiniame produkte taip pat gali daryti neigiamą įtaką darinių ilgaamžiškumui bei pritaikymui, kadangi daugelis fotoiniciatorių stipriai sugeria ultravioletinėje ar matomoje srityje [12]. Dariniai su tokiomis liekanomis taip pat sugers šviesą atitinkamose srityse, todėl gali kisti jų cheminė sudėtis.

Šio darbo metu buvo naudojama medžiaga (fotoiniciatorius) Irgacure 369 (2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutyrofenonas). Kaip jau minėta anksčiau, dėl jos naudojimo fotopolimerizacijos reakcija palengvėja, nes sumaišius šią medžiagą su polimero pirtaku pagerėja jo daugiafotonė sugertis ties naudojamu lazerio spinduliuotės bangos ilgiu. Pagrindinis šios medžiagos trūkumas yra tas, kad ji yra toksiška, taigi pagaminti dariniai, turintys įmaišyto Irgacure 369, taip pat gali būti toksiški [11].

1.3 Trimatė lazerinė litografija

Trimatė lazerinė litografija yra paremta lazerio pluošto sukelta fotopolimerizacijos reakcija polimero pirmtako tūryje. Pasinaudojant šia technologija galima gaminti įvairių formų bei savybių trimačius mikrodarinius. Šiam metodui yra reikalingas didelis spinduliuotės intensyvumas, kadangi medžiagoje turi įvykti netiesinė sugertis, kuri dėl aštraus fokusavimo yra lokalizuota tam tikrame tūryje [13]. Tiesinės sugerties atveju medžiaga būtų paveikiama visame spinduliuotės „kelyje“, kas stipriai ribotų galimas darinių formas. Naudojant ultratrumpųjų impulsų spinduliuotę ir pasiekus tam tikrą slenkstinį intensyvumą, polimero pirmtako molekulėse gali būti sugerti du ar daugiau fotonų per trumpesnę laiką nei elektrono virtualaus lygmens gyvavimo trukmė – vyksta daugiafotonė sugertis. Šio proceso metu molekulės yra sužadinamos ir gali vykti polimerizacijos reakcija, jau aptarta 1.1 skyriuje. Paveiktoje medžiagos vietoje yra sukuriamas tam tikrų matmenų vokselis (tūrinis pikselis). Šio sukurto vokselio ribose pasikeičia medžiagos savybės (lūžio rodiklis, kietumas, tirpumas).

Darinių formavimas pasinaudojant trimatė lazerine litografija gali būti suskirstytas į keturis pagrindinius etapus (1 pav.). Pirmiausia, kompiuterių programų pagalba yra sukuriamas trimatis bandinio modelis (1 pav., a). Tuomet ant stiklinio padėklo yra uždedamas polimero lašas, kuris gali būti kaitinamas ar kitaip paruošiamas jeigu tai yra būtina. Padėklą su polimeru įstačius į lazerinę sistemą yra pradedamas gamybos procesas (1 pav., b). Stiklinis padėklas yra judinamas objektyvo židinio taško atžvilgiu, arba atvirkščiai, ir taip apšviečiant tik reikiamas polimero pirmtako vietas yra atkartojamas kompiuterinis modelis. Šiame etape yra formuojami jau minėti tūriniai vokseliai, kurie susijungę vienas su kitu sudaro vientisą darinį. Trečio etapo metu pagamintas darinys yra ryškinamas naudojant organinius tirpiklius (1 pav., c). Nuo stiklinio padėklo yra pašalinama tik nesupolimerizuota medžiaga, kadangi jos tirpumas formavimo metu nepakinta. Paskutiniame etape (1 pav., d) darinys yra apžiūrimas ir yra vertinamas jo atitikimas modeliui. Elementariai apžiūrai naudojami optiniai mikroskopai, tačiau norint tiksliai įvertinti darinio kokybę gali būti naudojamas ir elektroninis mikroskopas. Dažnu atveju po apžiūros seka formavimo parametų peržiūra ir procesas yra kartojamas iš naujo.



1 pav. Darinio formavimo etapai naudojant trimatės lazerinės litografijos technologiją

1.4 Erdvinė skyra

Erdvinė skyra – tai vienas iš svarbiausių trimatės lazerinės litografijos technologijos parametru, nes nuo jos dydis gali lemti formuojamų darinių funkcionalumą. Vienas iš lengvai valdomų faktorių, nuo kurio priklauso erdvinė skyra yra spinduliuotės intensyvumas, kadangi daugiafotonė sugertis yra galima tik peržengus tam tikrą spinduliuotės intensyvumo vertę. Šis dydis skiriasi priklausomai nuo medžiagos ir yra vadinama slenkstine intensyvumo verte. Teoriškai įmanoma apskaičiuoti srities, kuri bus paveikta lazerio spinduliuote ir kurioje vyks polimerizacijos procesas pasinaudojant tolimesnėmis matematinėmis formulėmis, matmenis. Laikant, kad slenkstinis intensyvumas yra I_{th} ir lazerio pluošto erdvinis intensyvumo pasiskirstymas yra aprašomas Gauso funkcija (1.6) [14]

$$I(r, z) = I_0 \frac{\omega_0^2}{\omega(z)^2} \exp \frac{-2r^2}{\omega(z)^2} \quad (1.6)$$

Čia ω_0 yra pluošto radiusas sąsmaukoje ($z = 0$), o I_0 yra intensyvumas sąsmaukos viduryje ($z = 0, r = 0$). Pluošto skersmuo nuotoliu z nuo sąsmaukos yra aprašomas formule (1.7) [14].

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z\lambda}{\omega_0^2 n \pi}\right)^2} \equiv \sqrt{\frac{\lambda}{n\pi} \left(z_R + \frac{z^2}{z_R}\right)} \quad (1.7)$$

Čia n yra lūžio rodiklis židinio taške, λ – šviesos bangos ilgis vakuume, o z_R yra Relėjaus ilgis, kuris lygus atstumui, kuriame pluošto skersmuo padidėja $\sqrt{2}$ karto.

$$z_R = \frac{n\pi\omega_0}{\lambda} \quad (1.8)$$

Į (1.6) formulę įstačius lygybę $I(r,z) = I_{th}$ ir išsprendus gautąją lygtį randami skersiniai $D(r)$ bei išilginiai $L(z)$ matmenys srities, kurioje spinduliuotės intensyvumas viršija slenkstinę vertę [13].

$$D(r) = \omega_0 \sqrt{2 \ln\left(\frac{I(r)}{I_{th}}\right)} \frac{1}{N} \quad (1.9)$$

$$L(z) = 2z_R \sqrt{\left(\frac{I(r)}{I_{th}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1} \quad (1.10)$$

Naudojantis aukščiau pateiktomis formulėmis (1.9-1.10) galima gana tiksliai apskaičiuoti tūrinio vokselio matmenų priklausomybę nuo spinduliuotės intensyvumo parametru. Tačiau į jas nėra įskaitoma bendra ekspozicijos dozė ir impulsų pasikartojimo dažnis, todėl jos nėra visiškai teisingos. Įskaitant ir šiuos parametrus gaunamos tikslesnės matmenų formulės [15]:

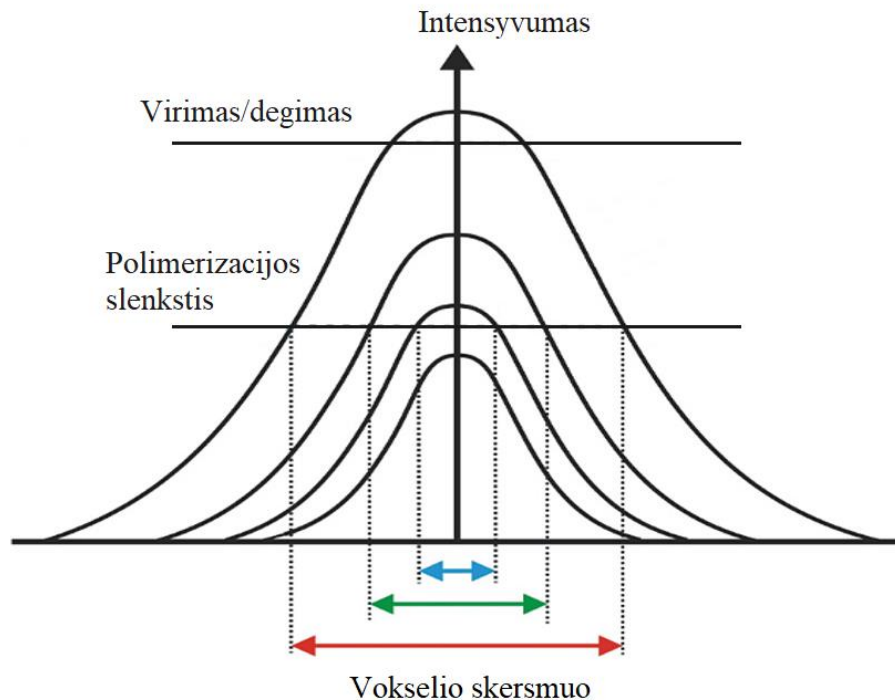
$$d = \frac{\lambda}{NA} \sqrt{\frac{\ln(I^2 t \beta \tau \nu)}{I_{th}}} \quad (1.11)$$

$$l = \frac{2z_R}{n} \sqrt{\exp\left(\frac{1}{2} \left(\frac{dNA}{\lambda}\right)^2\right) - 1} \quad (1.12)$$

Čia NA - skaitinė apertūra, t – ekspozicijos trukmė, τ - impulso trukmė, β - eksperimentiškai gauta konstanta, n – fotojautrios medžiagos lūžio rodiklis, ν – impulsų pasikartojimo dažnis.

Atsižvelgiant į gautas formules galima padaryti keletą išvadų apie formavimo parametru įtaką vokselio matmenims. Mažesnių matmenų vokselį gausime, jei naudosime objektyvą su didesne skaitine apertūra. Ir atvirkščiai, didesnių matmenų vokselį gausime naudodami objektyvą, kurio skaitinė apertūra yra mažesnė. Taip pat svarbu atsižvelgti į tai, kad naudojant didesnę intensyvumą vokselis gaunamas didesnių matmenų negu naudojant mažesnę intensyvumą (2 pav.). Toks vokselio matmenų kitimas gali būti stebimas ir didinant

ar mažinant ekspozicijos trukmę. Tad būtent minimalūs skersiniai ir išilginiai vokselių matmenys apibrėžia maksimalią erdvinę skyrą. Tačiau verta paminėti, kad dažnu atveju teoriškai apskaičiuotos erdvinės skyros bus neįmanoma realizuoti praktiškai dėl veiksnių, tokių kaip polimero pirmtako ryškinimas. Kadangi darinio tvirtumas mažėja mažinant jo matmenis, jis gali būti suardomas po formavimo pašalinant nesusipolimerizavusį polimero pirmtaką.



2 pav. Vokselio skersinių matmenų priklausomybė nuo intensyvumo [16].

1.5 Medžiagos, naudojamos trimatėje lazerinėje litografijoje

Kaip jau buvo aptarta anksčiau, trimatėje lazerinėje litografijoje yra naudojamos monomerinės medžiagos – polimerų pirmtakai. Kiekviena medžiaga pasižymi tam tikromis savybėmis, tad didelė jų įvairovė atveria plačias taikymų galimybes [13]. Vienos iš populiariausių medžiagų tokiam apdirbimui yra akrilato ar epoksidinės dervos [17]. Šios medžiagos yra plačiai naudojamos, kadangi jų apdirbimas bei formavimas yra ganėtinai paprastas. Akrilatai yra gerai suderinami su trimatės lazerinės litografijos metodu, kadangi jie yra skaidrūs regimojoje bei artimoje IR srityje. Ieškant tam tikrų savybių dariniuose, šios medžiagos gali būti maišomos viena su kita ar keičiamos pačių medžiagų procentinės sudėties.

Atlikus tokias modifikacijas dariniai gali pasižymėti padidėjusiu tvirtumu, mažesniu traukimusi ar kitomis savybėmis. Šiai technologijai populiarėjant yra kuriamos ir visiškai naujos medžiagos skirtos būtent tokiems taikymams [18]. Nors tam tikros medžiagos yra naudojamos be priedų, dažnu atveju pasitaiko, kad į jas yra įmaišoma papildomų cheminių junginių. Tai gali būti fotoiniciatoriai, pajautrinantys medžiagą, slopikliai, kuriuos naudojant galima pasiekti geresnę raišką [19]. Galutinėje polimero pirmtako sudėtyje gali būti ir tirpiklių ar kitų priedų, kurie palengvina medžiagų apdirbimą.

Šio darbo metu buvo naudojama hibridinė organinė–neorganinė medžiaga – SZ2080. Ši medžiaga pasižymi tvirtumu, mažu traukimusi po ryškinimo bei yra biologiškai suderinama [20]. Organinė dalis yra sudaryta iš akrilatų, o neorganinė iš silicio ir cirkonio. Ši sudėtinė medžiaga yra patogi ir tuo, kad darinių gamybai yra naudojamos pusiau kietos fazės. Prieš formavimą polimero pirmtako laše esantys tirpikliai yra išgarinami medžiagą kaitinant ar paliekant ją kambario temperatūroje. Tai supaprastina darinių formavimą, kadangi polimerizuotos sritys negali judėti polimero pirmtako tūryje, dėl ko yra išvengiama nukrypimų nuo kompiuterinio modelio. Šis fotopolimeras yra plačiai naudojamas įvairių darinių gamybai mikrooptikoje [15], medicinoje, kietų audinių inžinerijoje [21] ar kitose srityse.

1.6 Polimerinių mikrodarinių deformacijos

Nors dariniai formuojami pasitelkiant trimatę lazerinę litografiją pasižymi dideliu tikslumu, jie ne visados atitinka kompiuterinius modelius, pagal kuriuos jie buvo gaminti. Viena to priežasčių yra tai, kad dariniai gali deformotis juos ryškinant tirpikliuose dėl pasireiškiančio traukimosi [22]. Daugeliu atveju tai yra šalutinis efektas, be kurio tolimesnis darinių naudojimas būtų lengvesnis, kadangi jiems deformuojantis (plečiantis arba traukiantis) gali tolygiai ar netolygiai kisti jų matmenys, dėl ko dariniai gali būti sugadinti. Siekiant sumažinti šiuos efektus galima pasitelkti keletą metodų. Dariniai suformuoti iš skirtingų polimerų pirmtakų deformuojasi skirtingai, tad jei taikymas nėra apribotas specifinės medžiagos, galima rinktis polimero pirmtakus, kuriuose deformacijos yra mažos [23]. Kitas būdas, norint išvengti deformacijų, yra tam tikras darinių dalis formuoti didesnes ar suformuoti rėmus, kurie mechaniškai stabilizuoja gaminamą darinį [24, 25]. Nors dažnu atveju polimerinių darinių deformacijos yra neigiamas reiškinys, kurio stengiamasi išvengti, tam tikrose situacijose būtent tai leidžia juos pritaikyti naujose srityse. Tokie dariniai gali

turėti atsaką į įvairius aplinkos veiksnius, pavyzdžiui, į skirtingus skysčius [26]. Polimerinius darinius įmerkiant į įvairius tirpiklius galima stebėti jų plėtimąsi, o kai kuriais atvejais ir atvirkščią procesą – traukimąsi [27]. Kadangi toks medžiagų elgesys gali būti aprašomas ir nuspėjamas, atsiveria naujos taikymų galimybės. Viena iš galimų panaudojimo sričių – jutiklių, reaguojančių į skysčius, kūrimas. Suformavus mikrodarinius, kurie galėtų atsikartojančiai reaguoti į skysčius būtų galima juos panaudoti tirpalų sudėties nustatymui. Kitas tokio tipo jutiklių privalumas yra tas, kad jie galėtų būti taikomi srityse, kuriose reikia žinoti tikslią tirpiklio sudėtį visais laiko momentais, kadangi į skysčio pokyčius šie dariniai reaguotų iš karto. Tam tikrais atvejais tokie jutikliai gali būti formuojami net iš kelių skirtingų polimerų pirmtakų siekiant dar labiau sustiprinti galimas deformacijas [24]. Tokių darinių unikalumas slypi tame, kad jų fizikinės ir cheminės savybės visame tūryje nėra vienodos, kadangi skirtingos darinio dalys yra formuojamos iš skirtingų savybių turinčių polimerinių medžiagų. Dariniai, pasižymintys įvairiomis deformacijų savybėmis, jau yra naudojami formuojant tokius elementus kaip difrakciniai optiniai elementai [27], mikrorezonatoriai [28], mechaniniai „manipulatoriai“ [29], taip pat šios savybės yra išnaudojamos jutikliams, skirtiems atpažinti tirpalų pH [30].

1.7 Mikrofluidiniai lustai ir jų funkcionalizavimas

Mikrofluidikoje yra tiriama reiškiniai, susiję su mažo tūrio skysčių elgesiu, jų valdymu, kontroliavimu ar tam tikru panaudojimu. Mikrofluidiniu lustu galima vadinti bet kokį darinį, kuris yra suformuotas taip, kad galėtų atlikti tam tikrą specifinę užduotį ar jų rinkinį. Turbūt vienas iš elementariausiai įsivaizduojamų variantų yra skysčių maišytuvas. Norint sumaišyti skysčius yra suformuojama „trišakio“ formos sankirta tarp mikrofluidinių kanalų. Dviem skirtingiems tirpikliams tekant pro šią struktūrą jie maišosi nereikalaudami jokio papildomo poveikio iš išorės. Kiek sudėtingesnė struktūra galėtų būti mikrovožtuvas, kuris gali būti valdomas tam tikru išoriniu poveikiu [31]. Toks mikrofluidinis lustas gali pakeisti tirpalo tėkmės kryptį, uždarydamas vieną iš galimų kanalų pratekėjimui.

Mikrofluidinių kanalų ar lustų gamybai yra pasitelkiamos įvairios technologijos priklausomai nuo darinio medžiagos ar reikalingos formos. Viena iš populiariesnių technikų yra minkštoji litografija (angl. *soft lithography*) [32]. Kaip šio metodo privalumas gali būti įvardinamas greitas ir pigus lustų formavimas iš įvairių polimerų. Praktikoje dažnai yra naudojamas polidimetilsiloksanas (PDMS), kadangi jis pasižymi elastingumu, yra lengvai

prieinamas komerciškai bei yra optiškai skaidrus regimojoje srityje [33, 34]. PDMS užpylus ant tam tikro norimo šablono jis yra kaitinamas, kol sukietėja. Suformuotą lustą atskiriant nuo šablono jis nėra pažeidžiamas dėl elastingumo [35]. Tačiau minkštosios litografijos technologiją turi apribojimų galimose formose, tad tiesioginis trimačių struktūrų formavimas nėra įmanomas [31]. Siekiant formuoti trimačius kanalus stiklo padėkluose galima naudoti femtosekundinį lazerinį gręžimą su vandeniu (angl. water-assisted femtosecond laser drilling) [36]. Šio proceso metu stiklo padėklas yra panardinamas į distiliuotą vandenį ir jo paviršius yra abliuojamas naudojant femtosekundinę spinduliuotę. Vanduo šiame procese atlieka abliacijos šiukšlių pašalinimo funkciją iš apdirbamos zonos, taip leidžiant efektyviai formuoti įvairių formų trimačius kanalus. Kitas metodas įvairių darinių formavimui stikle yra femtosekundinės spinduliuotės inicijuotą cheminio ėsdinimo technologija - trumpinama FLAE (angl. femtosecond laser assisted wet chemical etching) [37]. Šiuo metodu galima formuoti įvairius trimačius darinius stiklo padėkluose, kadangi po lazerinio apdirbimo yra išėsdinamos tik lazerio spinduliuotės paveiktos sritys.

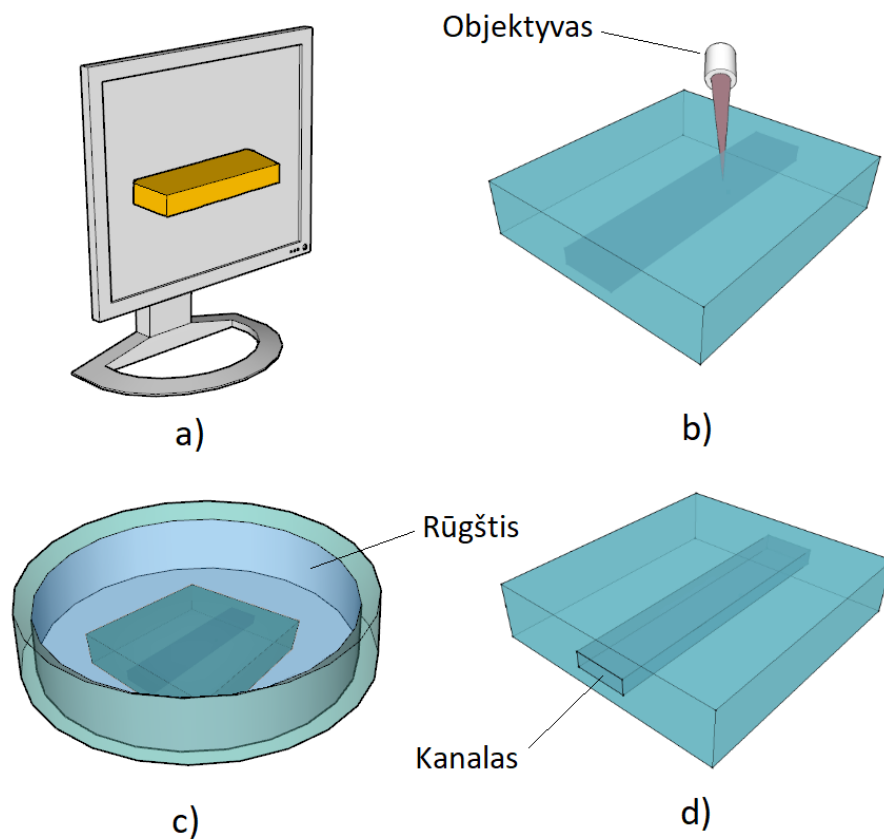
Siekiant tokiems lustams suteikti papildomo funkcionalumo į mikrokanalus galima integruoti papildomus darinius, kurie pagerina ar suteikia lustui naujas savybes ar funkcijas. Tai atveria naujas galimybes mikrofluidikoje, kadangi tam tikros savybės be šių darinių nebūtų įmanomos. Tokių darinių gamybai puikiai tinka trimatė lazerinė litografija, kadangi formuojami dariniai neturi jokių apribojimų trimatėse formose. Vienas iš paprasčiausių taikymų yra skysčių maišytuvai. Mikrokanale suformavus tam tikrus darinius dviejų ar daugiau skysčių maišymasis pagerėja be jokio papildomo išorės poveikio [38, 39]. Be išorės poveikio galima atlikti ir skysčių filtravimą suformuojant darinį panašų į tinklą [40, 41]. Keičiant tinklo porų dydžius, galima pasirinkti pratekančių dalelių dydį – vienos iš jų pratekės pro tokį tinklą, o kitos bus sulaikomos. Keletas tokių darinių su skirtingais filtrais galėtų skirstyti daleles pagal jų dydį į atskirus mikrokanalus. Norint valdyti darinius pagal poreikį, jie gali būti gaminami iš medžiagų, turinčių magnetinių savybių. Iš tokios medžiagos pagamintas darinys turės tam tikrą atsaką į patalpinus į magnetinį lauką. Panašiu principu jau buvo suformuoti dariniai, panašūs į turbinas [42]. Tokie dariniai besisukdami gali pagreitinti skirtingų tirpiklių maišymąsi. Nemažą potencialą turi ir TLL ar kitu metodu suformuoti mikrooptiniai elementai, pavyzdžiui, lęšiai. Tokie elementai integruoti mikrokanaluose gali būti naudojami skysčių nustatymui ar ląstelių skaičiavimui [43]. Šiuos elementus apšvietus iš vienos pusės galima matuoti šviesos intensyvumą už lęšio – jo židinio taške. Virš lęšio plaukianti ląstelė šią šviesą sklaidys, tad sumažės ir registruojamas intensyvumas. Per visą kanalo ilgį suformavus lęšių masyvą kiekvienas intensyvumo sumažėjimas būtų užskaitomas

kaip nauja ląstelė. Visi minėti taikymai yra puikūs pavyzdžiai kaip keletos technologijų panaudojimas sukuria naujas galimybes „laboratorijų lustuose“ (angl. *Lab-on-chip*) gamybai bei panaudojimui mikrofluidikoje.

1.8 Femtosekundinės spinduliuotės inicijuota cheminio ėsdinimo technologija

Šiuo metu galima rasti daugybę sričių, kuriuose elementai yra gaminami dideliu tikslumu pasitelkiant femtosekundinę lazerio spinduliuotę. Prieš kelis dešimtmečius pasirodė pirmi darbai, aprašantys mikroelementų formavimą lydytame kvarce - femtosekundinės spinduliuotės inicijuota cheminio ėsdinimo technologija [44]. Ši medžiaga yra plačiai naudojama dėl didelio pralaidumo nuo ultravioletinės iki artimosios IR srities, aukšto cheminio atsparumo bei mechaninio stiprumo [45]. Norint formuoti trimačius darinius lydytame kvarce yra reikalingas didelis šviesos intensyvumas, dėl kurio lazerio spinduliuotei skaidrioje medžiagoje pasireiškia netiesinė sugertis [46]. Reikalingas spinduliuotės intensyvumas yra pasiekiamas fokusuojant ultratrumpuosius impulsus, todėl teisingai parinkus lazerio parametrus galimas atvejis, kai apdirbimas vyksta tik židinio aplinkoje. Dėl to galima apdirbti tikslias medžiagos vietas ir formuoti norimus trimačius darinius nepažeidžiant medžiagos pluošto „kelyje“. Yra žinoma, kad lydytame kvarce, priklausomai nuo spinduliuotės parametų, medžiagos modifikacija yra skirtinga [47]. Pagal pokyčio tipą šios modifikacijos yra skirstomos į tris rūšis: vienalyčio lūžio rodiklio pokyčio, dvejopalaūžio lūžio rodiklio pokyčio (dar kitaip vadinamos nanogardelėmis) ar mikroertmes [48]. Formuojant mikrokanalus yra norima, kad formuotųsi būtent nanogardelės, kadangi dėl jų spartėja tolimesni gamybos žingsniai [49]. Bendrai tokio tipo darinių gamyba gali būti skirstoma į keletą etapų (3 pav.). Visų pirma, yra sukuriamas norimo bandinio ar kanalo trimatis kompiuterinis modelis (3 pav. a). Toliau lydyto kvarco padėkle šis modelis yra atkartojamas selektyviai modifikuojant tik tas tūrio vietas, kurios atitinka norimo kanalo modelį keičiant padėklo padėtį židinio atžvilgiu (3 pav. b). Kitame etape padėklas su modifikuotomis sritimis yra panardinamas į tam tikrą rūgštį. Šių sričių ėsdinimo sparta yra daug didesnė lyginant su neapdirbta medžiaga, tad po tam tikro laiko modifikuotos sritys yra pašalinamos. Sėkmingai atlikus visus žingsnius yra gaunamas kanalas, atitinkantis kompiuterinį modelį, kuris gali būti naudojamas tolimesniems taikymams (3 pav. d). Tokiu metodu formuojamų kanalų ilgaamžiškumas yra artimas pradiniam padėklui, be to, jie neturi jokių apribojimų savo formose [50]. Dėl šių savybių jie yra naudojami įvairiems

medicininiams tikslams tokiems kaip ląstelių elgesio, plitimo tyrinėjimui [51] ar jau aptartiems mikrofluidiniams taikymams.



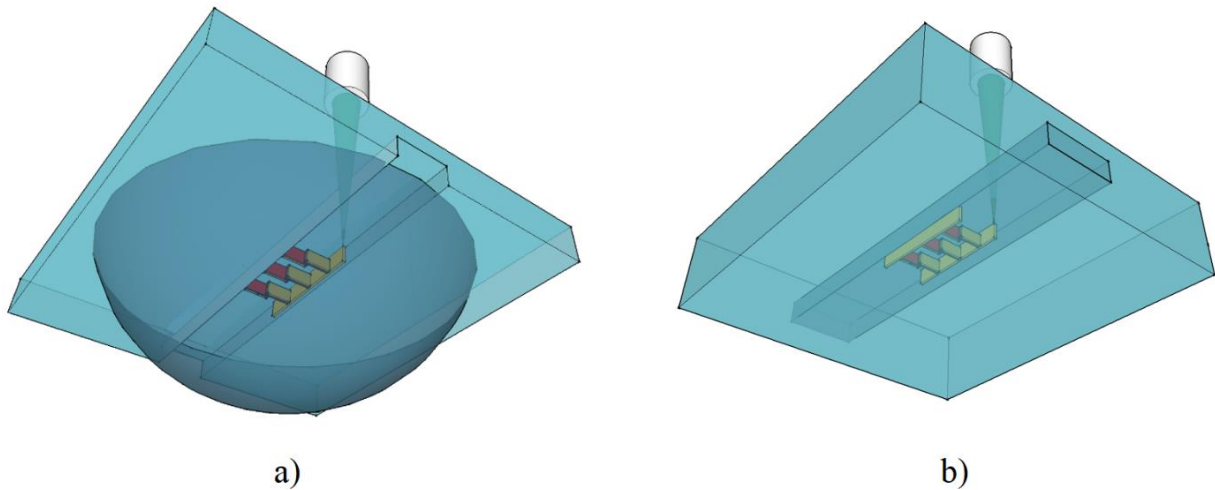
3 pav. Mikrokanalų formavimo etapai

1.9 Polimerinių darinių formavimas stiklo kanaluose

Kaip jau buvo minėta 1.7 skyriuje, polimerinių darinių formavimas mikrokanaluose gali atverti plačias panaudojimo galimybes. Tačiau dažnu atveju toks formavimas turi papildomų sunkumų, kurie nėra būdingi darinius gaminant ant stiklo paviršiaus. Prieš formuojant mikrodarinius bet kokiame kanale svarbu įvertinti norimo darinio matmenis, kadangi jie bus ribojami kanalo pločio bei gylio. Darinių stiklo kanaluose formavimas gali būti išskirtas į du variantus. Vienas iš jų yra formavimas atviruose kanaluose (grioviuose), esančiuose stiklo paviršiuje (4 pav., a), kitas variantas – tūriniai (trimačiai) kanalai (4 pav., b). Tiek pirmasis, tiek antrasis variantai turi privalumų bei trūkumų.

Paviršinių kanalų naudojimas apsunkina ryškinimo procesą lyginant su standartiniu formavimu ant stiklo paviršiaus, kadangi tirpiklio patekimas prie nesusipolimerizavusio polimero pirmtako gali būti apribojamas, dėl ko ryškinimas užtrunka ilgiau ar dalis medžiagos aplink darinį gali būti nepašalinama. Taip pat svarbu paminėti, kad toks kanalas, kuris nėra pilnai uždaras, yra limituotas savo funkcionalumu. Siekiant didesnio funkcionalumo prie stiklinio padėklo su paviršiniu kanalu ir jame suformuotais dariniais galima privirinti kitą stiklinį padėklą [52]. Tam tikrais atvejais tai gali būti paprastas metodas leidžiantis praplėsti lusto panaudojimą, tačiau tai reikalauja papildomų žingsnių gamybos procese. Tokį antro stiklinio padėklo privirinimą gali apriboti ir pačio kanalo ar stiklinio padėklo forma, tad tai atlikti galima ne visados.

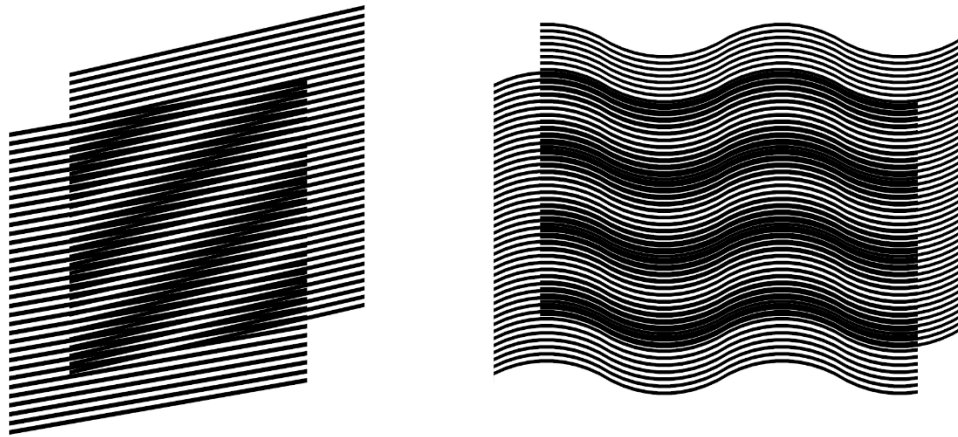
Darinių formavimas tūriniuose kanaluose lyginant su paviršiniais kanalais dažnu atveju yra dar sudėtingesnis dėl papildomai kylančių iššūkių. Kuo kanalo forma yra sudėtingesnė, tuo sunkiau visą tūrį užpildyti polimero pirmtaku. Taip pat gali sudėtingėti polimero pirmtako tolimesnis paruošimas, kadangi šilumos pasiskirstymas stiklo tūryje yra kitoks ir jis gali užvirti, jeigu bus kaitinamas. Taip pat gali kilti problemų ryškinant darinius dėl sunkesnio tirpiklio priėjimo jiems esant toli nuo kanalo pradžios. Nors formuoti darinius uždaruose kanaluose gali būti sunkiau dėl aptartų priežasčių, tačiau visas šias problemas išsprendus galima kurti lustus, pasižyminčius išskirtiniu funkcionalumu bei atveriančius naujas galimybes mikrofluidikos srityse. Be to, tokiu principu galima formuoti skirtinguose padėklo aukščiuose esančius kanalus, kurie būtų atskirti vienas nuo kito [53]. Dariniai suformuoti uždaruose kanaluose taip pat yra pilnai apsaugoti nuo mechaninio poveikio lyginant su dariniais ant stiklo paviršiaus ar esančiais atviraime kanale. Svarbu paminėti ir tai, kad monolitinis stiklas su kanalu visados bus patvaresnis, nes bet koks dviejų dalių suklijavimas, suvirinimas ar kitoks sukombinavimas tampa silpnąja mikrofluidinio lusto dalimi. Dėl per didelio tirpiklio slėgio ar kito stipraus išorės poveikio ši sandūra gali iširti.



4 pav. Polimerinio darinio formavimas griovyje (a) ir tūriniame kanale (b).

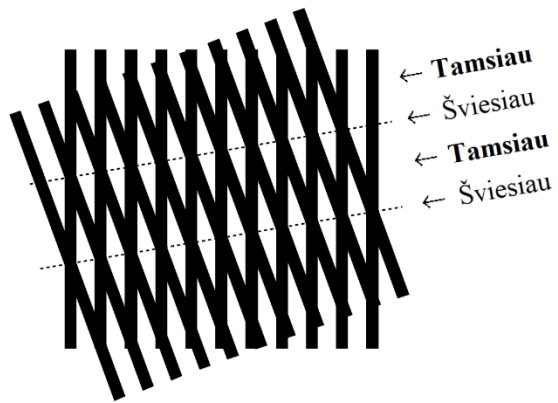
1.10 Muaro raštai

Šiame darbe yra numatyta kurti jutiklius, kuriuose būtų registruojamas Muaro raštų kitimas priklausomai nuo veikiančio tirpiklio. Muaro raštai - tai vaizdiniai gaunami, kai tam tikros periodinės struktūros (linijos, taškai, gardelės), besiskiriančios savo dydžiais, tarpais, ar kampu viena kitos atžvilgiu, yra perklojamos. Šis vaizdas susideda iš periodiškai išsidėsčiusių tamsių ir šviesių zonų, kurios nėra matomos žiūrint į šias struktūras atskirai. Muaro raštai atsiranda dėl sąveikos tarp kelių struktūrų - „geometrinės sąveikos“ [54]. Tamsesnės zonos yra matomos vietose, kuriose abi struktūros persikloja viena su kita, o šviesesnės – ten, kur pirminiai raštai nesąveikauja (5 pav.). Kadangi Muaro raštas gali būti labai jautrus menkiausiems superpozicijos pokyčiams, šis efektas yra plačiai panaudojamas įvairiose srityse. Keletas iš tokių būtų: optinis pozicionavimas [55], klastotų dokumentų tikrinimas [56] ar jutiklių kūrimas [57]. Norint pritaikyti Muaro raštus pastarajai sričiai, būtų galima suformuoti polimerinius mikrodarinius trimatės lazerinės litografijos metodu (1.3 poskyris). Kaip jau buvo aptarta anksčiau, TLL būdu suformuoti elementai gali deformuotis juos įmerkiant į įvairius tirpiklius dėl plėtimosi ar traukimosi. Pasinaudojant tokia polimerų savybe, būtų galima lengvai registruoti veikiančio tirpiklio pokyčius, kadangi darinio deformacijos lemtų Muaro rašto kitimą. Pasinaudojant šia savybe būtų galima sukurti jutiklius, kurie pasižymėtų dideliu jautrumu. Be to, tokio tipo darinių veikimui nereikia jokio išorinio energijos šaltinio. Taip pat registravimui nereikia sudėtingos registravimo sistemos, pokyčius galima stebėti su paprastu optiniu mikroskopu.



a)

b)



c)

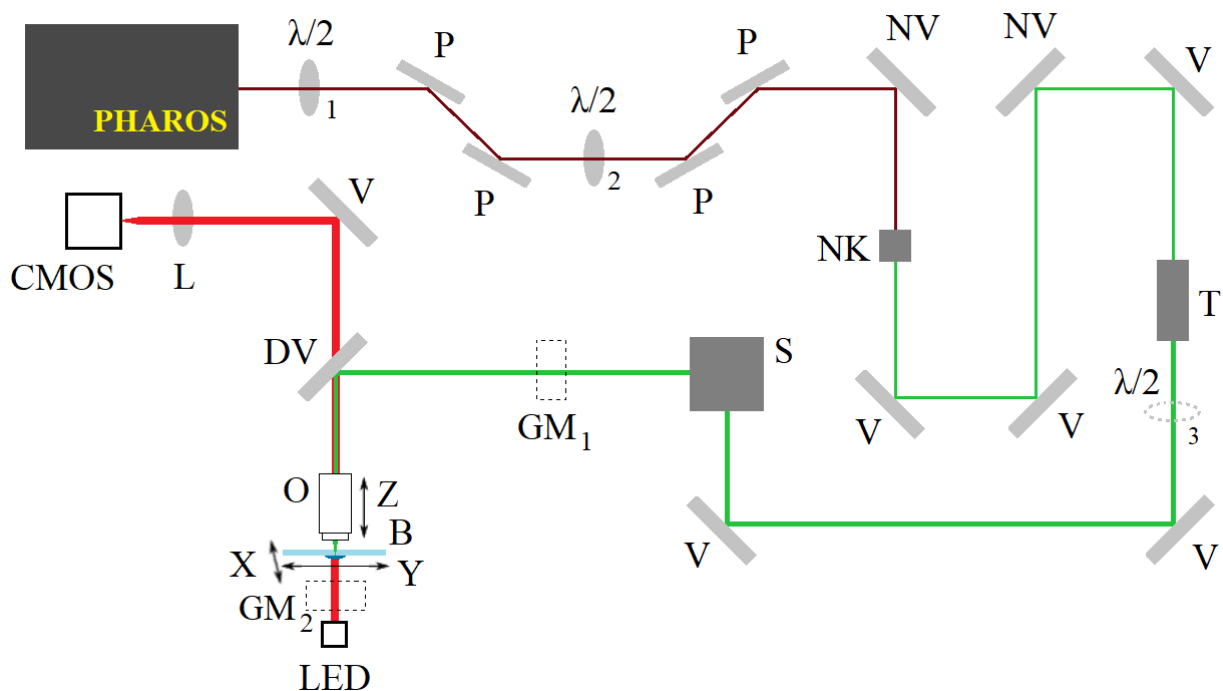
5 pav. Muaro raštas gaunamas perklojus dvi vienodas linijų struktūras besiskiriančias kampu viena kitos atžvilgiu ar linijų periodais (a, b) ir supaprastintas efekto paaiškinimas (c) [54,

56].

2 Eksperimento metodika

2.1 Trimatės lazerinės litografijos sistema

Visi dariniai šiame darbe buvo formuojami naudojant Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Lazerinės nanofotonikos laboratorijoje esančią automatizuotą lazerinę sistemą. Jos principinė schema pateikta 6 pav.



6 pav. Trimatės lazerinės litografijos sistema. Sutrumpinti žymėjimai: PHAROS – naudotas lazeris; $\lambda/2$ – fazinės plokštelės; P – poliarizatoriai; V – veidrodžiai; NV – nuimami veidrodžiai; T – teleskopas; NK – netiesinis II harmonikos kristalas; GM – galios matuoklis; S – skenerių sistema, kuria galima valdyti pluoštą; DV – dichroinis veidrodis; O – objektyvas; B – bandinys; LED – šviestukas; XYZ – bandinio transliavimo ašis; L – lęšis; CMOS – kamera.

Šioje sistemoje yra naudojamas femtosekundinis spinduliuotės šaltinis Yb:KGV lazeris „Pharos“ (*Light conversion, Lietuva*), generuojantis 1030 nm bangos ilgio spinduliuotę, kurios impulsų trukmė yra 300 fs. Impulsų pasikartojimo dažnis gali būti derinamas 1 kHz – 200 kHz intervale (viso darbo metu buvo naudota 200 kHz), o maksimali lazerio galia 6 W. Spinduliuotės galia yra keičiama naudojant $\lambda/2$ fazinę plokštelę ir

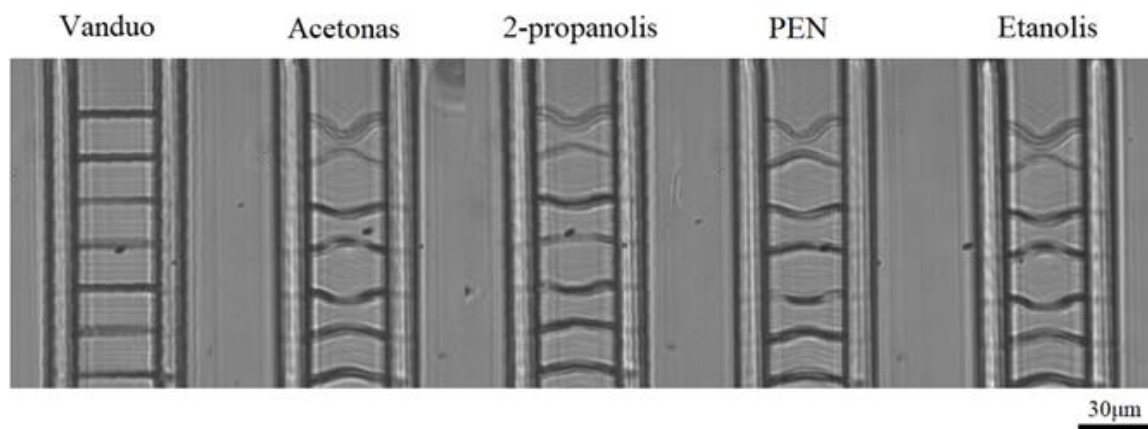
poliarizatorius. Pirmoji fazinė plokštelė ($\lambda/2$ 1) yra valdoma ranka ir ja yra nustatoma maksimali bandinio eksponavimo galia. Antroji fazinė plokštelė ($\lambda/2$ 2) yra valdoma kompiuteriu ir ja yra nustatoma galia formavimo metu. Pluoštą nukreipus į II harmonikos netiesinį kristalą (NK) yra gaunama 515 nm spinduliuotė, kuri buvo naudojama polimerinių darinių formavimui. Mikrokanalai buvo formuojami naudojant I spinduliuotės harmoniką nuėmus NV veidrodžius bei į sistemą įstačius trečią fazinę plokštelę ($\lambda/2$ 3) poliarizacijos valdymui formavimo metu. Tiesinės poliarizacijos kryptis buvo nustatoma pasinaudojant galios matuokliu (GM_2) ir vietoj objektyvo įstatomu Glano tipo poliarizatoriumi. Sistemoje esantis teleskopas (T) išplečia lazerio pluoštą du kartus. Formavimo galia yra matuojama galios matuokliu (GM_1), kuris matavimo metu yra įstatomas į pluošto kelią, o formavimo metu yra išimamas iš pluošto kelio. Polimerinių darinių formavimui buvo naudojamas 63x didinimo ir 1,4 skaitinės apertūros, o mikrokanalų 20x didinimo ir 0,45 skaitinės apertūros objektyvai (O). Bandinys (B) yra apšviečiamas iš apačios šviestuku, kas leidžia stebėti formavimo procesą realiu laiku pasinaudojant CMOS kamera. Lazerio pluošto židinio padėtis polimero pirmtako tūryje buvo valdoma naudojant sinchronizuotą linijinių poslinkio stalų (*Aerotech*) ir skenerių (*ScanLab*) judėjimą (IFOV režimą).

2.2 Naudojamos medžiagos paruošimas ir deformacijos tirpikliuose

Tyrimuose buvo naudojama polimerinė medžiaga - hibridinis organinis-neorganinis fotopolimeras SZ2080 sumaišytas su 1% fotoiniciatoriaus Irgacure 369. Trumpumo dėlei tekste gali būti minimas tik polimero pirmtakas. Darinius formuojant ant stiklo paviršiaus ar atviruose kanaluose polimero pirmtako lašas buvo užlašinamas ant stiklinio padėkliuko ir kaitinamas siekiant greitai išgarinti tirpiklius. Kaitinimas buvo atliekamas trimis pakopomis 40°-70°-90°, kiekvieną temperatūrą pasiekiant per 5 minutes. Pirmose dvejose pakopose temperatūra buvo palaikoma 5 minutes, o trečioje 40 minučių. Darinius formuojant trimačiuose kanaluose polimero pirmtakas buvo laikomas 7 paras kambario temperatūroje nuo tiesioginių šviesos spindulių apsaugojančioje dėžutėje iki kol tirpikliai išgaruoja savaime. Suformavus darinius pasinaudojant 2.1 poskyryje aptarta lazerine sistema dariniai buvo ryškinami PEN (4-metil-2-pentanonas) tirpiklyje 10-30 minučių. Ištyrus darinių veikimą jie buvo džiovinami kambario temperatūroje.

Norint pradėti tyrimus reikėjo išsiaiškinti, kaip dariniai, pagaminti iš SZ2080 + 1% IRG, elgiasi įvairiuose tirpikliuose. 7 pav. pateiktose nuotraukose matosi, jog dariniai

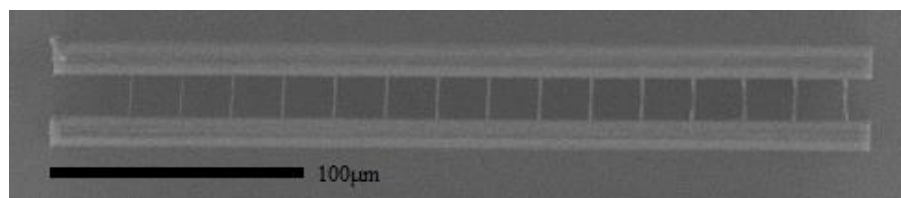
deformuojasi priklausomai nuo skysčio, kuriame jie yra. Iš SZ2080 suformuotos linijos išbrinksta visuose tirpikliuose išskyrus distiliuotą vandenį. Tokio tipo dariniai neleidžia stebėti darinių traukimosi, tačiau iš literatūros yra žinoma, kad iš šio polimero pirmtako pagaminti dariniai distiliuotame vandenyje traukiasi [27].



7 pav. „Raiškos tiltai“ pagaminti iš SZ2080 + 1% IRG įvairiuose tirpikliuose.

2.3 Optimalių formavimo parametrų radimas

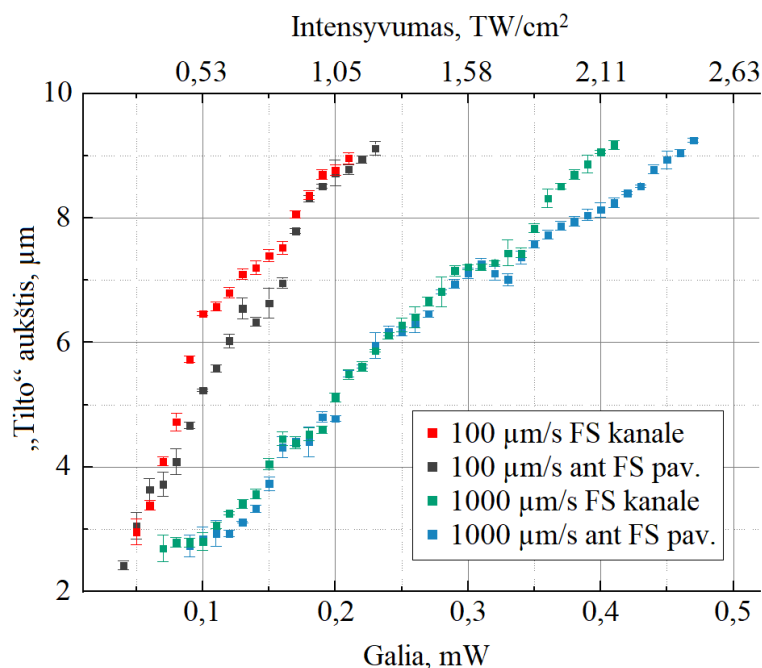
Kadangi formuojamų vokselių dydis priklauso nuo formavimo parametrų, prieš formuojant darinius reikia išsiaiškinti kaip šie matmenys kinta keičiant transliavimo greitį ar galią. Šiam tikslui dažnu atveju yra formuojami „raiškos tiltai“ (8 pav.).



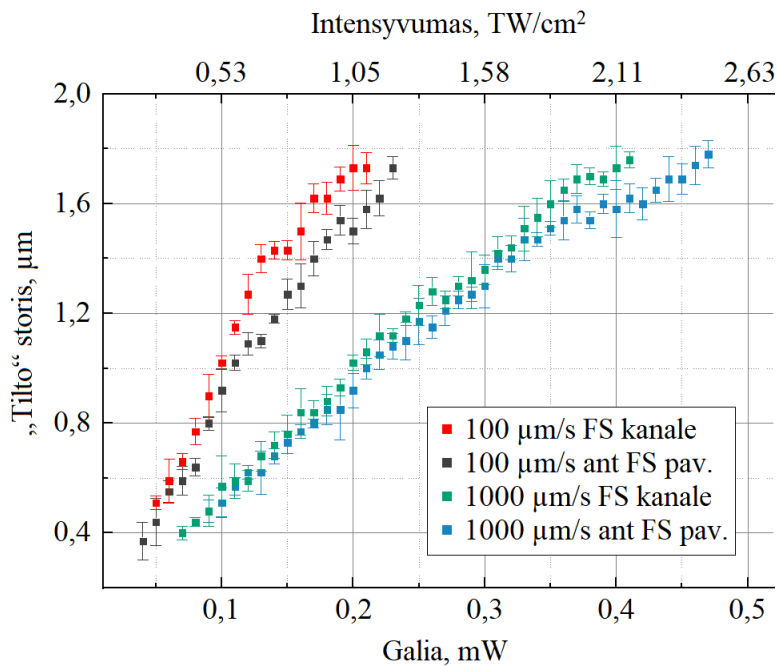
8 pav. Iš SZ2080 + 1% IRG pagaminto „Raiškos tilto“ nuotrauka.

Tai dariniai sudaryti iš dviejų lygiagrečių atramų, tarp kurių yra formuojamos pavienės linijos (tiltai) besiskiriančios transliavimo greičiu ar formavimo galia. Šiuos darinius išryškinus jie yra apžiūrimi pasinaudojant skenuojantį elektronų mikroskopą ir yra matuojamos kiekvienos linijos storis bei aukštis. Ant lydyto kvarco padėklų paviršiaus bei atviruose kanaluose formuotų SZ2080 + 1% IRG polimero pirmtako „raiškos tiltų“ gautos priklausomybės yra pateiktos 9-10 pav. Mažiausi, po ryškinimo, išlikusio „tilto“ matmenys apibrėžia erdvinę

skyrą. Realybėje linijos susiformuoja ir su mažesnėmis galiomis, tačiau jos nutrūksta ryškinimo metu. Formuojant darinius eksperimento metu pravažiavimai tarp atskirų linijų buvo atliekami trečdaliu mažesniu atstumu nei gauti „tiltų“ matmenys. Taip buvo užtikrinama, kad atskiros linijos suliptų į vientisą darinio dalį. Bandinių dalys nereikalaujančios didžiausio tikslumo buvo formuojamos pasirenkant 1000 $\mu\text{m/s}$ transliavimo greitį siekiant mažinti formavimo laiką. Visgi tam tikros dalys buvo formuojamos naudojant ir 100 $\mu\text{m/s}$ greitį norint užtikrinti kuo tikslesnį darinio modelio atkartojimą. Toks „raiškos tiltų“ eksperimentas nebuvo atliktas su dariniais uždaruose kanaluose, kadangi juose tiesioginis matavimas skenuojančiu elektronu mikroskopu nėra įmanomas. Formavimo parametrai buvo pasirenkami pasinaudojant surinktomis žiniomis iš darinių formuotų atviruose kanaluose atliekant reikalingus pakeitimus pagal gautus rezultatus. Tokių „tiltų“ matavimas galėtų būti atliekamas kitais metodais, pavyzdžiui matuojant fotoluminescencijos skirtumą tarp paveikto ir nepaveikto polimero pirtako vietų kai yra naudojami pirtakai su fotoiniciatoriais dar prieš darinį ryškinant [58]. Skenuojant mažo intensyvumo pluoštu nesupolimerizuotuose polimero pirtako vietose registruojamas fotoluminescencijos intensyvumas bus didesnis, dėl didesnės aktyvių fotoiniciatoriaus molekulių koncentracijos. Pasinaudojant tokiais intensyvumo pokyčiais galima spręsti apie suformuotų darinių matmenis kai tiesioginis jų matavimas nėra įmanomas.



9 pav. „Tiltų“, pagamintų iš SZ2080 + 1% IRG, aukščio priklausomybė nuo eksponavimo galios naudojant skirtingus transliavimo greičius.



10 pav. „Tiltų“, pagamintų iš SZ2080 + 1% IRG, storių priklausomybė nuo eksponavimo galios naudojant skirtingus transliavimo greičius.

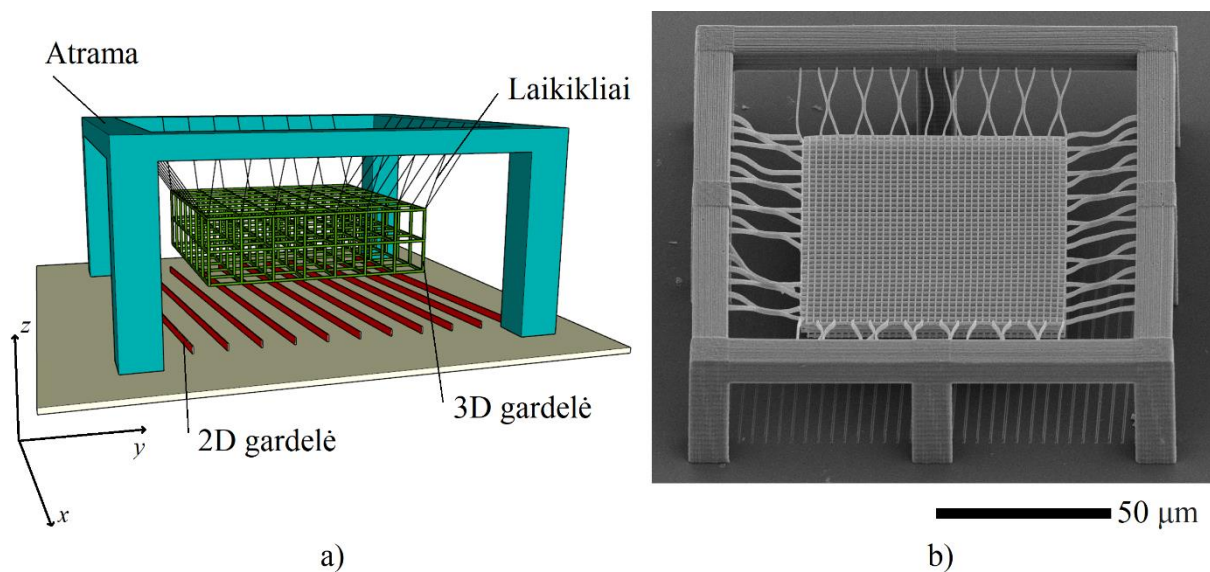
2.4 Bandinių analizavimas

Dariniai buvo apžiūrimi pasinaudojant skenuojančiais elektronų mikroskopais (SEM) *Hitachi TM-1000* ir *Thermofisher Prisma E*. Deformacijos buvo stebimos per *Olympus BX51* mikroskopą pagamintus bandinius įdedant į stiklinę lėkštelę ir veikiant juos skirtingais tirpikliais. Bandinių matmenys buvo matuojami pasinaudojant *ImageJ* kompiuterine programa. Suformuotų mikrokanalų matmenys bei šiurkštumas buvo analizuoti naudojant profilometrą *Sensofar PLu 2300*, o gauti duomenys buvo vertinami kompiuterine programa *SensoMap*.

3 Muaro raštų mikrojutiklių formavimas

3.1 Mikrojutiklių geometrija ir formavimo principai

Šiame skyrelyje pateikiami suformuotų jutiklių vaizdai, skirti tik iliustruoti aprašomus principus. Pats formavimas bei parametų įtaka Muaro raštams yra aptariami 3.3 skyrelyje. Norint suformuoti polimerinius darinius, kuriuose būtų galima stebėti Muaro raštų efektą, reikia rasti tinkamus formavimo parametrus bei metodiką. Norint stebėti, kaip keičiasi raštas priklausomai nuo polimero brinkimo ar traukimosi, tam tikros darinio dalys turi galėti laisvai judėti erdvėje. Tokiu tikslu galima formuoti darinius pavaizduotus (11 pav.).

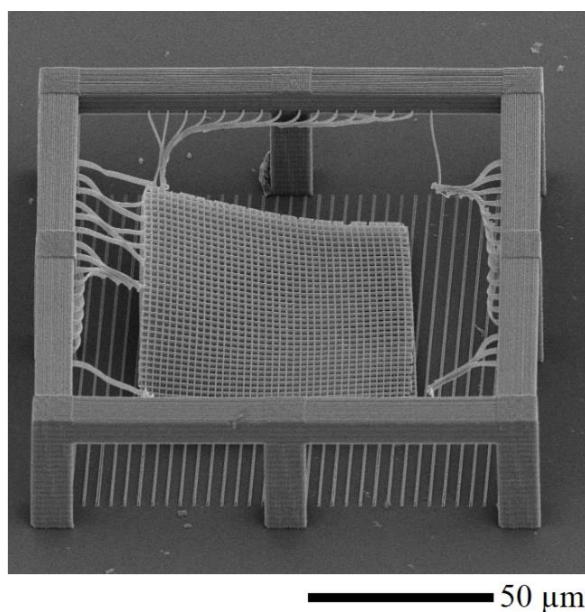


11 pav. Polimerinio darinio modelis (a) ir realaus darinio SEM nuotrauka (b).

Šio darinio esmė yra dvi periodinės gardelės ir jų pozicionavimas viena kitos atžvilgiu (Toliau bus vadinamos 2D ir 3D gardelėmis). Būtent dėl jų persiklojimo ir yra stebimas Muaro raštas. Pirmiausia yra suformuojama darinio atrama bei 3D gardelės laikikliai. Tada yra suformuojama 3D gardelė taip, kad jos viršutinis sluoksnis gerai sukibtų su laikikliais ir ji nebūtų nunešama. Galiausiai ant stikliuko paviršiaus yra formuojama 2D gardelė tam tikru kampu α_a . Stebint darinį iš viršaus gardelės persikloja ir jas suformavus skirtingais kampais galima matyti Muaro raštą. Galutinį darinį veikiant įvairias tirpikliais galima stebėti, kaip tai veikia Muaro raštą dėl 3D gardelės brinkimo ar traukimosi.

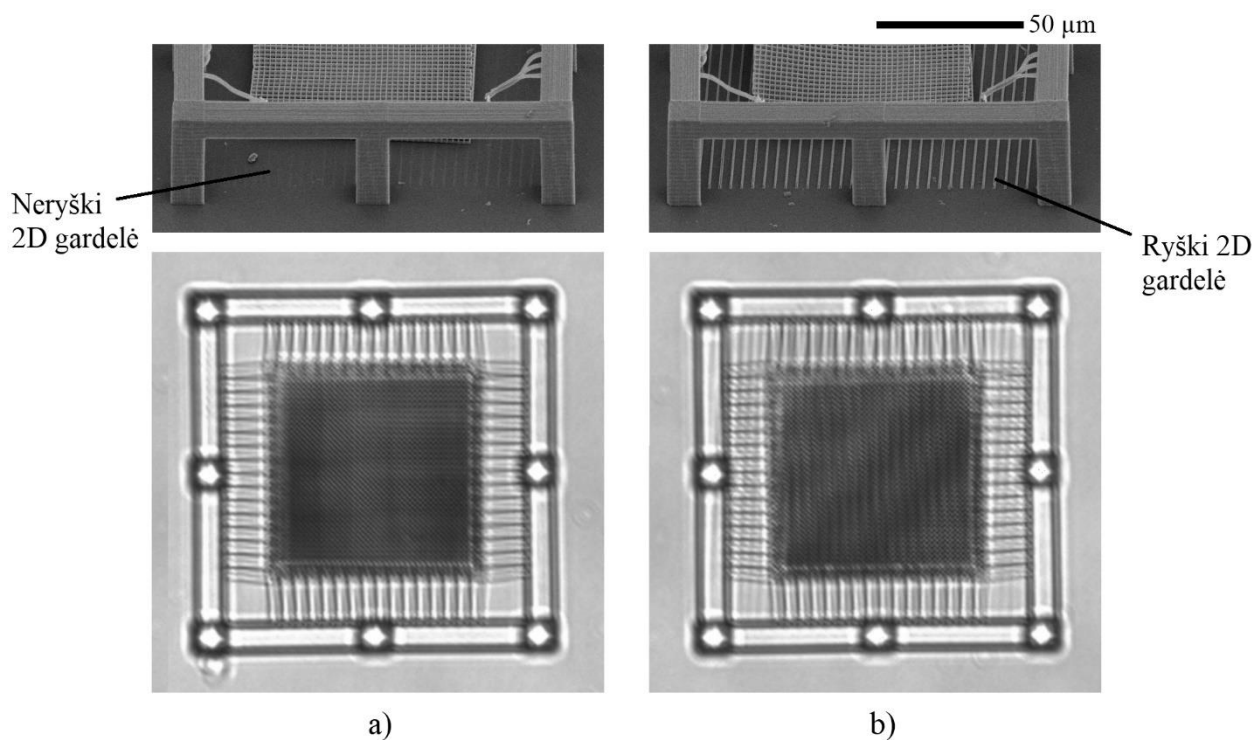
Formuojant tokius darinius stiklinis padėkliukas į pozicionavimo stalą yra dedamas polimero pirmtaku į apačią. Formavimas pradedamas prepolimero tūryje ir yra

judama stikliuko link. Toks formavimo principas buvo pasirinktas siekiant išvengti spindulio pluošto iškraipymo jam sklindant per jau supolimerizuotas sritis. Tokiuose dariniuose yra labai svarbus gardelių linijų stabilumas ir tiesumas. Tai ypač svarbu užtikrinti 3D gardelės atveju, kadangi gardelei deformuojantis jos galėtų išsilenkti kaip „raiškos tiltuose“ (7 pav.). Norint to išvengti buvo formuojamos papildomos linijos y kryptimi taip gardelei suteikiant reikalingą stabilumą. Taip pat formuojant tokius polimerinius darinius yra labai svarbu atsižvelgti į formavimo padėtį z ašyje. Maksimalus paviršiaus plotas, kuris jungia laikiklį su 3D gardele, dažnu atveju tesiekia $0,5-1 \mu\text{m}^2$. Tai reiškia, jog esant net menkam neatitikimui, 3D gardelė gali laisvai atsikabinti nuo laikiklių ir darinys yra nebepanaudojamas (12 pav.). Teoriškai, būtų galima didinti paviršiaus plotą formuojant darinius didesnėmis ekspozavimo galiomis ar mažesniais greičiais, tačiau storinant 3D gardelę jutiklis netenka jautrumo.



12 pav. Darinys su atsikabinusia 3D gardele.

Su panašiomis problemomis galima susidurti ir formuojant 2D gardelę. Dažnu atveju jos aukštis tesiekia $1 \mu\text{m}$. Net ir menkas poslinkis z ašyje gali reikšti, jog gardelė bus suformuota neteisingai ir bus matoma daug prasčiau (13 pav.). Vadinasi, Muaro efektas bus matomas daug silpniau ar taps išvis nepastebimas.

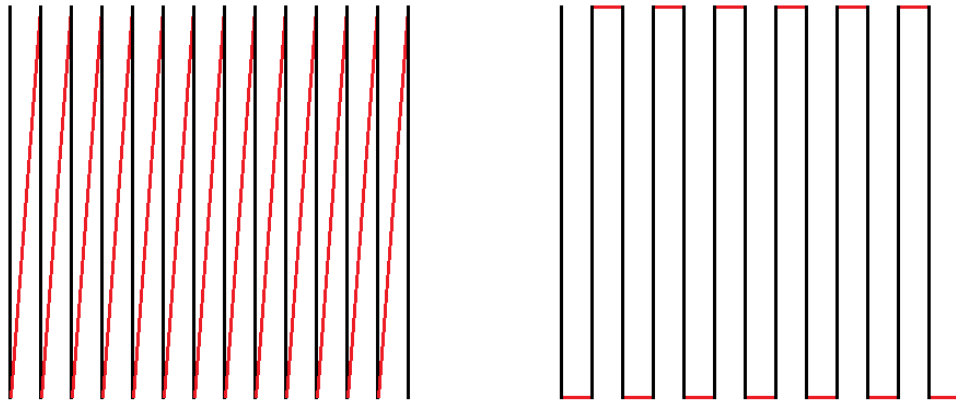


13 pav. Identiškais parametrais formuotų darinių 2D gardelių palyginimas bei jos įtaka Muaro raštui.

3.1.1 Kodas skirtas jutiklių formavimui

Rašant kodą, skirtą jau aptartų darinių formavimui, pagrindiniai kriterijai buvo funkcionalumas (lengvas darinio parametrų keitimas), formavimo tvarka (skirtingų darinio dalių formavimo eiliškumas) bei optimalumas (darinio formavimo trukmė). Siekiant funkcionalumo naudinga tam tikrus darinio parametrus susieti su kitais. Pavyzdžiui, keičiant 3D gardelės matmenis patogiu, jeigu atramos dydis bei 2D gardelės plotas kinta automatiškai. To nepadarius kiekvieną kartą reikėtų skaičiuoti, kokie atramos bei 2D gardelės matmenys yra reikalingi. Skirtingas darinio dalis reikia formuoti taip, kad pluoštas niekad nesklisėtų per supolimerizuotą polimero pirmtaką. Kitu atveju tam tikra spinduliuotės dalis gali būti išsklaidoma, dėl ko mažės intensyvumas ir keisis vokselio dydis. Kadangi pluoštas sklinda per padėklą į polimero pirmtaką, darinio dalys yra formuojamos tokia tvarka: atrama, laikikliai, 3D gardelė, 2D gardelė. Norint trumpinti darinio formavimo trukmę, svarbu atsižvelgti į tai, kaip „važinėja“ lazerio pluoštas. Kiekvienam dariniui yra reikalingas tam tikras pravažiavimų skaičius su atidaryta lazerio sklende. Tačiau kiekvienas pravažiavimas su uždaryta lazerio sklende tik prailgina bendrą formavimo trukmę. Todėl kuriant kodą

kiekvienai darinio daliai reikia surasti metodą, turintį mažiausią pravažiavimų su uždaryta sklende ilgį (14 pav.).



14 pav. Skirtingi gardelės formavimo variantai. Juodos linijos parodo kelią su atidaryta sklende, raudonos - su uždara sklende.

3.2 Jutiklio veikimo principas

Formuojant aptartus darinius galima ne tik stebėti Muaro efektą, bet ir registruoti, kaip keičiasi Muaro kampas priklausomai nuo 3D gardelės deformacijos. Apatinė (2D) gardelė deformacijų nepatiria, kadangi ji yra pilnai pritvirtinta prie padėklo, taigi jos periodas T_a išlieka pastovus (15 pav., b). Viršutinė (3D) gardelė gali deformuotis veikiamą aplinkos veiksnių, jos periodas T_v kinta priklausomai nuo veikiančio skysčio. Išmatavus Muaro kampą α_M bei žinant kampus α_a, α_v , pasinaudojant (1.13) formule, galima apskaičiuoti kaip kinta T_v [54].

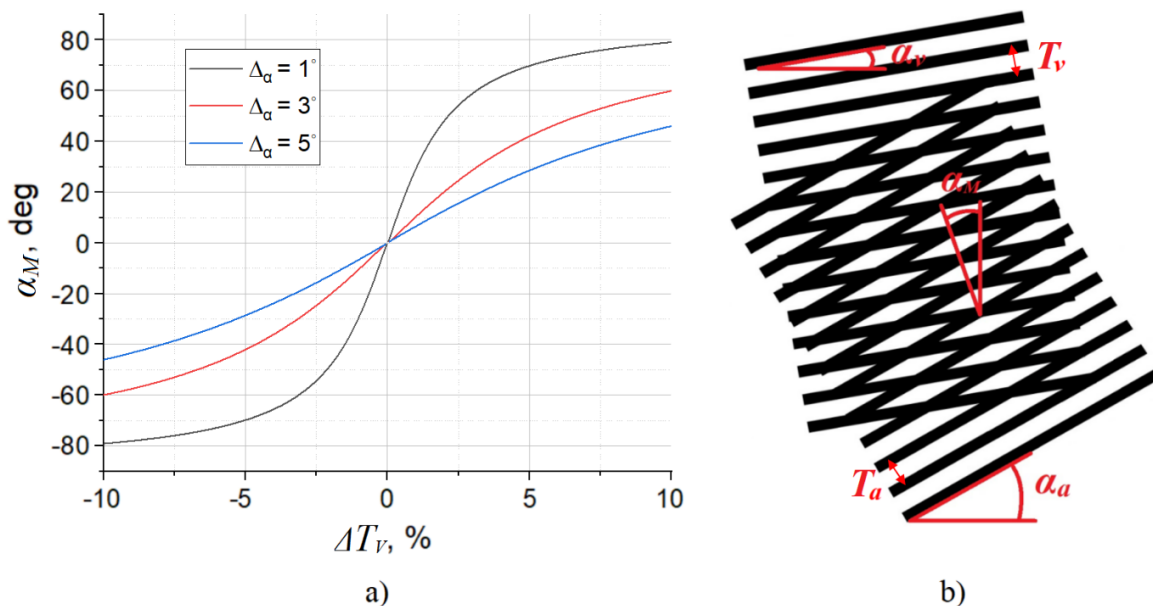
$$T_v = \frac{T_a \cdot \sin \alpha_v - T_a \cdot \tan \alpha_M \cdot \cos \alpha_v}{\sin \alpha_a - \tan \alpha_M \cdot \cos \alpha_a} \quad (1.13)$$

Laikant, kad pradiniu momentu $T_v = T_a$, galima nagrinėti, kaip keičiasi Muaro kampas α_M priklausomai nuo gardelių kampų skirtumų $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_v$ (15 pav., a). Šis grafikas yra naudingas norint suprasti, kaip veikia tokio tipo dariniai. Visų pirma, iš Muaro kampo galima suprasti, kada 3D gardelė plečiasi, o kada traukiasi, priklausomai nuo to, ar kampas yra teigiamas ar neigiamas. Taip pat keičiant kampų skirtumą $\Delta\alpha$ galima keisti jutiklio jautrumą. Šiuo atveju mažinant $\Delta\alpha$ didėja jutiklio jautrumas (Muaro kampas ženkliai kinta esant net nedideliame 3D gardelės plėtimuisi). Tačiau visais atvejais esant stipresniam plėtimuisi ar

traukimuisi darinio jautrumas mažėja taip ribodamas jutiklio funkcionalumą. Idealiu atveju būtų norima, jog visame tiriamame diapazone Muaro kampas nuo plėtimosi priklausytų tiesiškai. To siekiant galima rasti kampą $\Delta\alpha$, kuris yra arčiausiai tiesinio kitimo. Tokio principo darinių registruota deformacijų amplitudė gali siekti ir 10% [57].

$$\Delta T_v = \frac{T_v - T_v(\text{pradinis})}{T_v(\text{pradinis})} * 100 \% \quad (1.14)$$

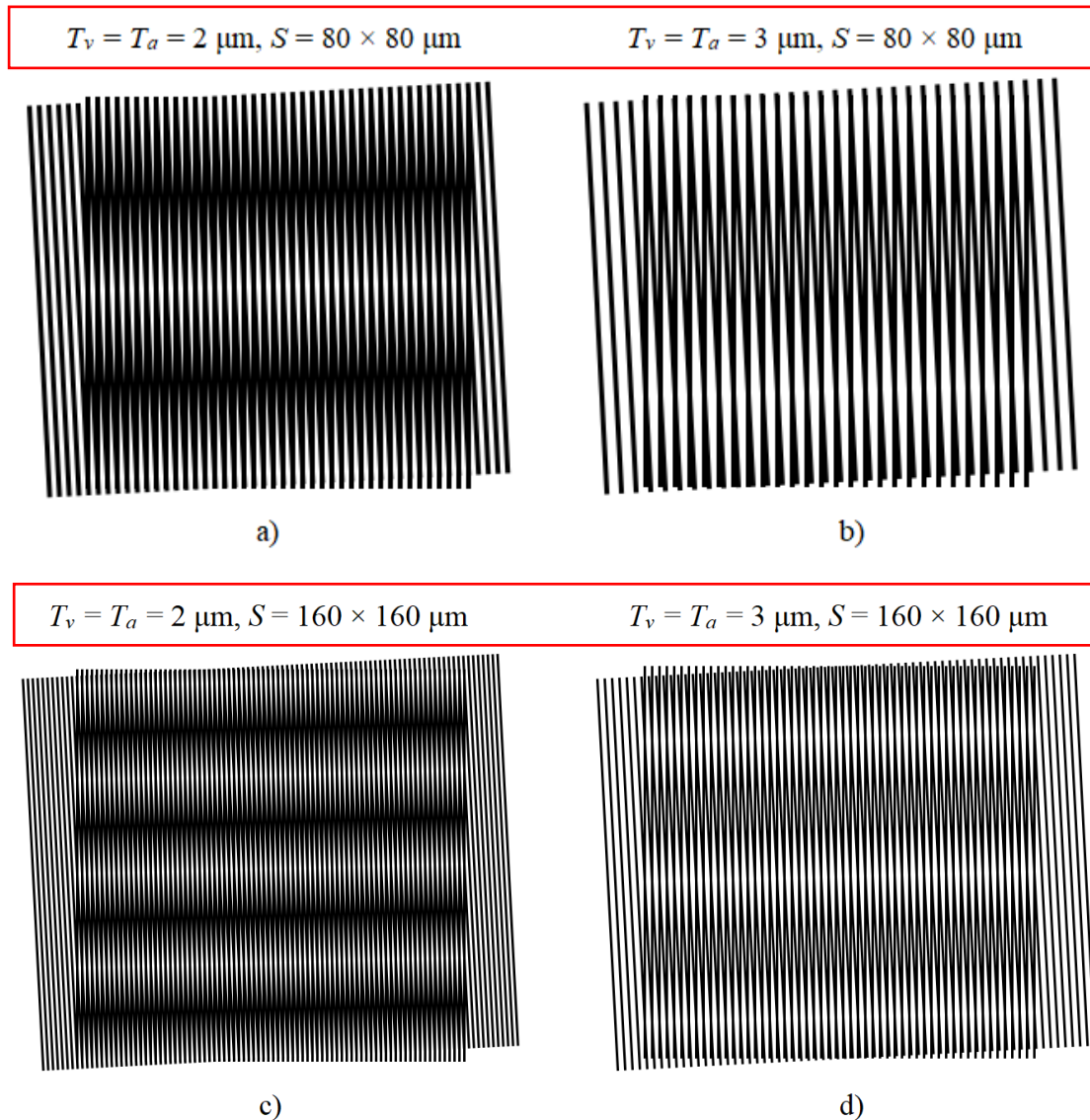
Jeigu pradiniu momentu $T_v = T_a$, tinkamas $\Delta\alpha$ kampas tokiems dariniams bus lygus apie 3 laipsnius, kadangi 10% amplitudės diapazone kitimas yra beveik tiesinis. Ši vertė nekinta nepriklausomai nuo pradinio periodo dydžio. Reikia nepamiršti, kad būtent tokios sąlygos yra tinkamos gaminant darinius iš polimerinės medžiagos SZ2080 + 1% IRG. Dirbant su kita medžiaga ar kitokiu darinių veikimo principu, jų brankumas gali būti visiškai kitoks ir norint turėti tikslų deformacijų registravimą 3° skirtumas gali būti netinkamas.



15 pav. Muaro kampo priklausomybė nuo 3D gardelės plėtimosi (a) ir supaprastinta darinio veikimo schema (b).

3.3 Darinių formavimo parametrai.

Formuojant darinius, aptartus 3.1 poskyryje svarbu atsižvelgti į tokius aspektus kaip pradiniai gardelių periodai, jų dydžiai ir pan. Tai yra reikalinga siekiant užtikrinti darinių tinkamą funkcionalumą. Yra siekiama, jog Muaro raštai būtų matomi kuo aiškiau. Teoriškai ir praktiškai buvo pastebėta, jog kuo mažesni gardelių periodai T_v, T_a , tuo didesnis Muaro raštų periodas (16 pav.).



16 pav. Muaro raštai matomi esant skirtingiems gardelių periodams bei matmenims.

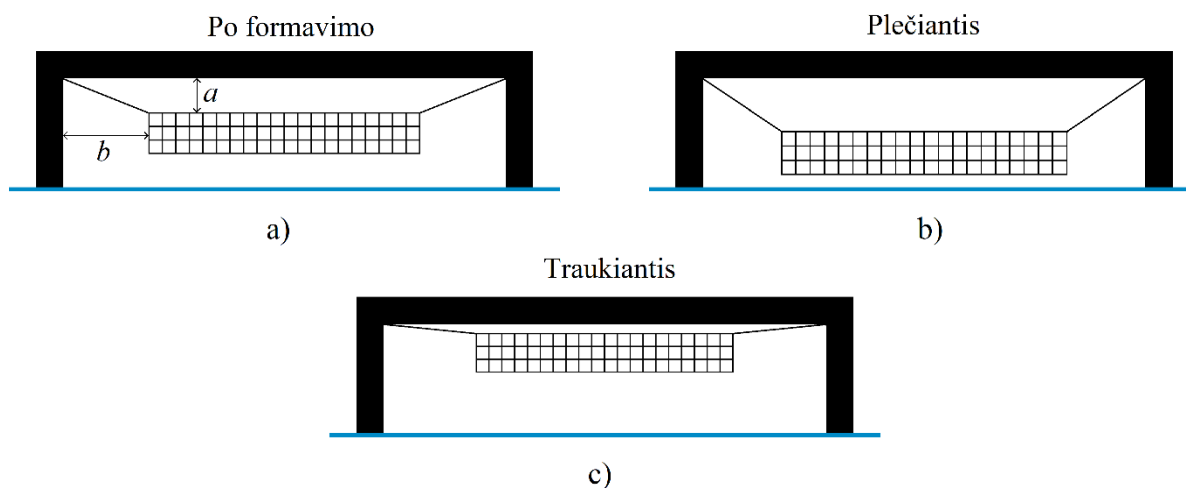
Kadangi mažinant pradinius gardelių periodus tokio pat dydžio gardelėje yra matoma daugiau Muaro linijų (16 pav., a, b), optimalu naudoti kaip įmanoma mažesnius periodus. Mažiausias periodas naudotas eksperimento metu – $2 \mu\text{m}$. Tokiuose dariniuose nebuvo pastebėta jokių

požymių, kurie indikuotų, jog šis periodas yra per mažas. Remiantis „raiškos tiltų“ eksperimentu, mažiausias teorinis periodas yra kiek mažesnis nei $1 \mu\text{m}$. Tačiau praktiškai neaišku, ar tokie dariniai būtų tinkami šiam eksperimentui, kadangi mažinant atstumą tarp gretimų linijų didėja šansas joms sulipti, kas galėtų kenkti Muaro rašto susidarymui. Taip pat gardelei traukiantis mažėja tarpai pro kuriuos gali praeiti šviesa, taigi Muaro raštas galėtų tapti nematomas.

Kadangi 3D gardelė yra laisvai kabanti, labai svarbu užtikrinti jos linijų tiesumą jai deformuojantis. Tokiu tikslu yra ne tik formuojamos papildomos statmenos linijos, bet ir 3D gardelė formuojama kelių „sluoksnių“ (11 pav.). Tai užtikrina linijų tiesumą bei pačios gardelės neišlinkimą z ašyje. Tačiau kuo daugiau sluoksnių turi 3D gardelė, tuo mažiau šviesos pro ją gali praeiti, dėl ko Muaro raštų ryškumas gali mažėti. Mažinant sluoksnių skaičių mažėja gardelės tvirtumas, tad tai galėtų sukelti jau aptartas problemas. Svarbu paminėti, kad reikalingas sluoksnių skaičius priklausys nuo 3D gardelės ploto bei formavimo sąlygų. Didinant gardelės plotą gali būti reikalingas didesnis gardelės tvirtumas, tuo pačiu ir didesnis sluoksnių skaičius.

Norint užtikrinti, kad 3D gardelė galėtų laisvai deformotis, yra svarbu tinkamai pasirinkti atstumą nuo viršutinės atramos a bei atstumą iki šoninės atramos b , kadangi būtent šie atstumai nulemia, kokio ilgio bus 3D gardelės laikikliai. Brinkstant gardelė leidžiasi artyn pagrindo (17 pav., b) Jeigu laikikliai yra per ilgi, gardelės gali susiliesti, dėl ko jos gali būti pažeidžiamos. Tačiau laikikliai negali būti ir per trumpi, kadangi tokiu atveju jie gali kliudyti gardelei trauktis (17 pav., c). Pavyzdžiui kai 3D gardelės pradiniai matmenys yra $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$, atstumas a nuo jos iki viršutinės atramos $12 \mu\text{m}$, o atramos aukštis $40 \mu\text{m}$, galima nesunkiai įvertinti, kokių matmenų laikikliai būtų tinkami. Darant prielaidą, kad jie patiria identišką deformaciją, kaip ir 3D gardelė, jų pradiniai matmenys turi būti $23,5 - 56,5 \mu\text{m}$ ribose. Atitinkamai atstumas b turi būti $20 - 55 \mu\text{m}$ ribose. Realiose dariniuose yra papildomų faktorių, kurie nėra įskaitomi į šiuos skaičiavimus, taigi tokių darinių formavimui geriausiai yra nustatyti atstumą b apie $37,5 \mu\text{m}$, taip mažinant galimybę pasireikšti anksčiau minėtiems efektams. Kitas svarbus aspektas formuojant laikiklius - jų tvirtumas. Jeigu jie bus per silpni, 3D gardelė gali nutrūkti kaip pavaizduota 12 pav. Tačiau jiems esant per tvirtiems, jie gali nebesilankstyti gardelei deformuojantis, dėl ko 3D gardelė galėtų suirti, sutrūkinėti ar išlinkti kas galėtų daryti neigiamą įtaką Muaro rašto kokybei. Svarbu paminėti, kad atliekant šiuos skaičiavimus buvo laikoma, jog deformacijų amplitudė yra $\pm 5\%$. Taip pat darant šias prielaidas nėra atsižvelgiama į įvairius įtempimus ar galimus išlinkimus dariniams

deformuojantis. Šie pastebėjimai buvo naudojami kaip gairės optimalių parametų paieškos pradžiai.

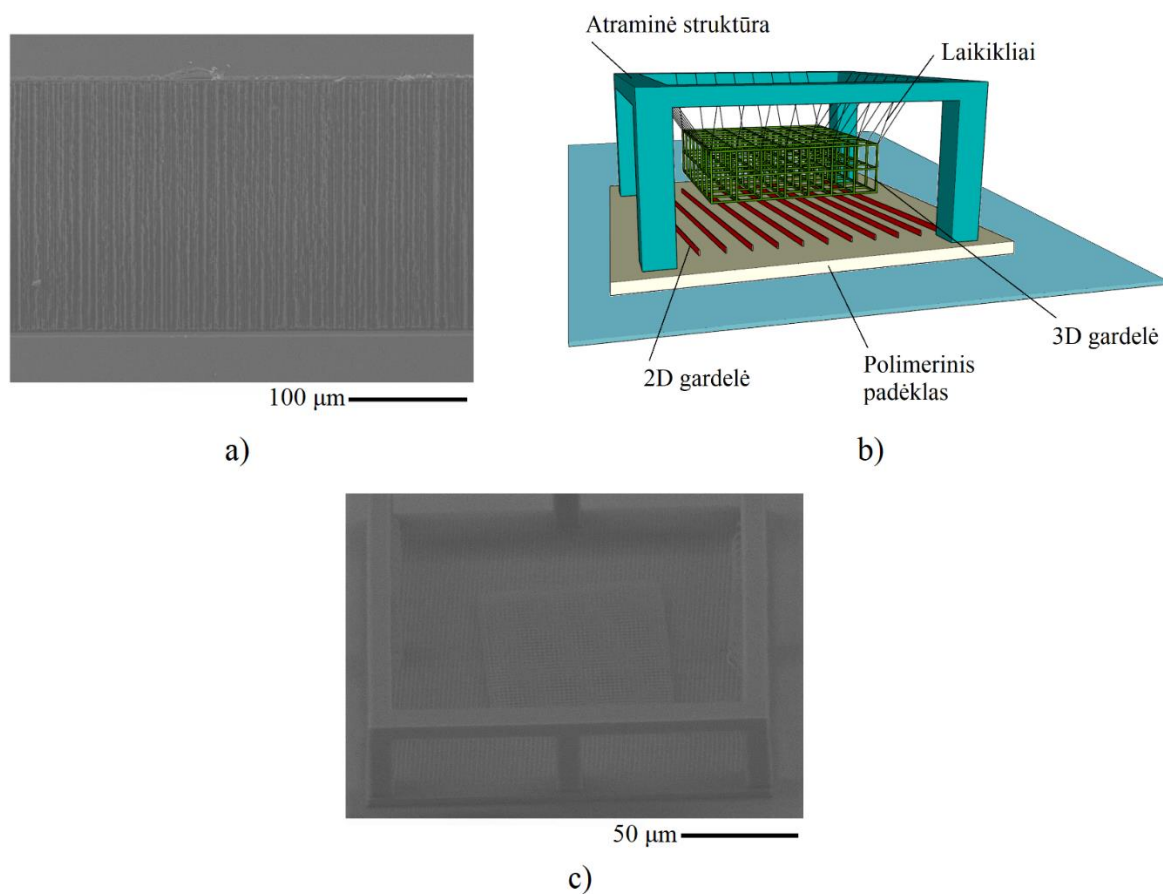


17 pav. Formuotų darinių teorinis vaizdas po formavimo a) ir jiems deformuojantis b),c).

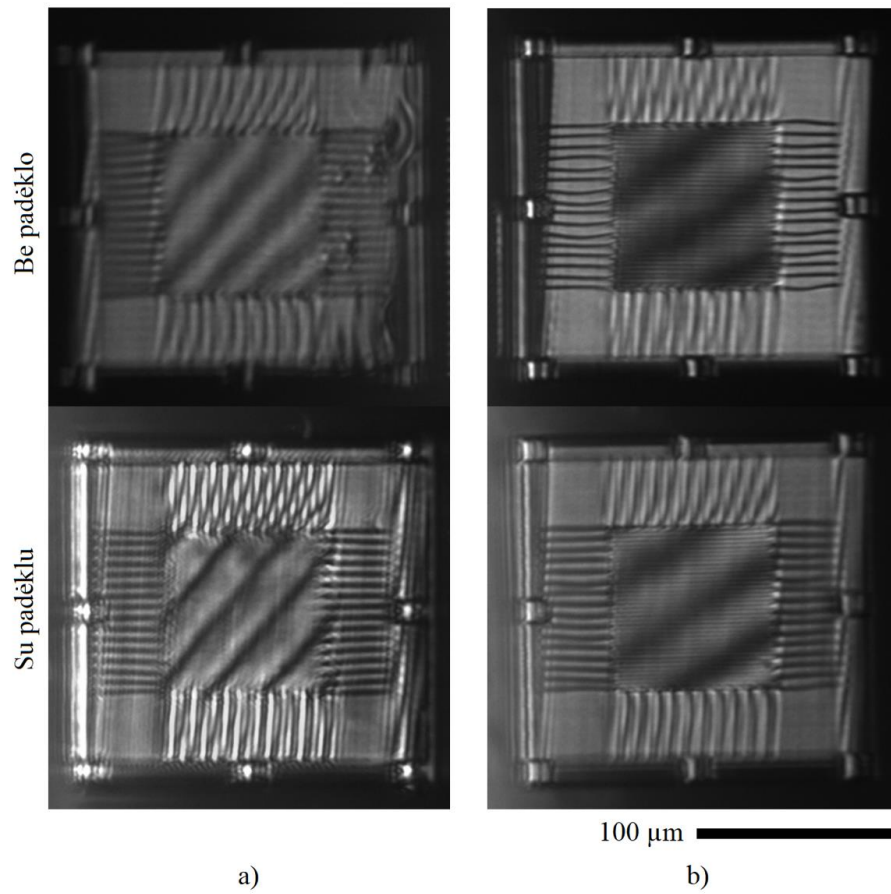
3.4 Pasiruošimas formavimui stiklo kanaluose

Darinius formuojant mikrokanaluose susiduriama su specifinėmis problemomis, kurios yra plačiau aprašytos 1.9 poskyryje. Kanalus gaminant stiklo padėkluose pasitelkiant femtosekundinės spinduliuotės inicijuotą cheminio ėsdinimo technologiją galima laisvai pasirinkti jo formą bei dydį, tačiau neišvengiamai apdirbti paviršiai yra šiurkštesni lyginant su pradiniu stikliniu padėklu (18 pav., a). Tam tikrais atvejais į tai galima neatsižvelgti, tačiau formuojant mažus polimerinius darinius tai gali neigiamai veikti mikrojutiklio savybes. Kaip minėta anksčiau, 2D gardelės aukštis tesiekia 1 μm . Ją formuojant ant nelygaus paviršiaus, įdubų vietose linijos neprilips prie dugno ir gali išsikreivinti. Iškilimų vietose linijos taps plonesnės ar visiškai nesusiformuos, kas taip pat neigiamai veiks Muaro rašto kokybę. Taip pat svarbu, kad kanalas būtų išėsdintas horizontaliai padėklo paviršiui, nes kitu atveju, atsiras papildomas kreivumas. Siekiant išvengti šių pasekmių galima suformuoti ploną polimerinį padėklą, ant kurio būtų formuojamas mikrojutiklis (18 pav., b). Kadangi stebint šiuos darinius jie yra apšviečiami iš apačios, yra svarbu, kad kuo daugiau šviesos praeitų link kameros. Toks padėklas dalį šviesos sklaido, todėl jo aukštis turi būti kaip įmanoma mažesnis. Siekiant patikrinti, ar toks polimerinis padėklas neturi įtakos Muaro raštui, buvo formuojami dariniai identiškais parametrais su ir be padėklų. 19 pav. pateikti du variantai besiskiriantys

formavimo galiomis bei greičiais. Nepriklausomai nuo to, ar darinys formuotas ant stiklinio, ar polimerinio padėklo, Muaro rašto kampas yra toks pat.



18 pav. Stiklo mikrokanalo nuotrauka a), darinio modelis su polimeriniu padėklu b) ir realiai suformuotas bandinys c).

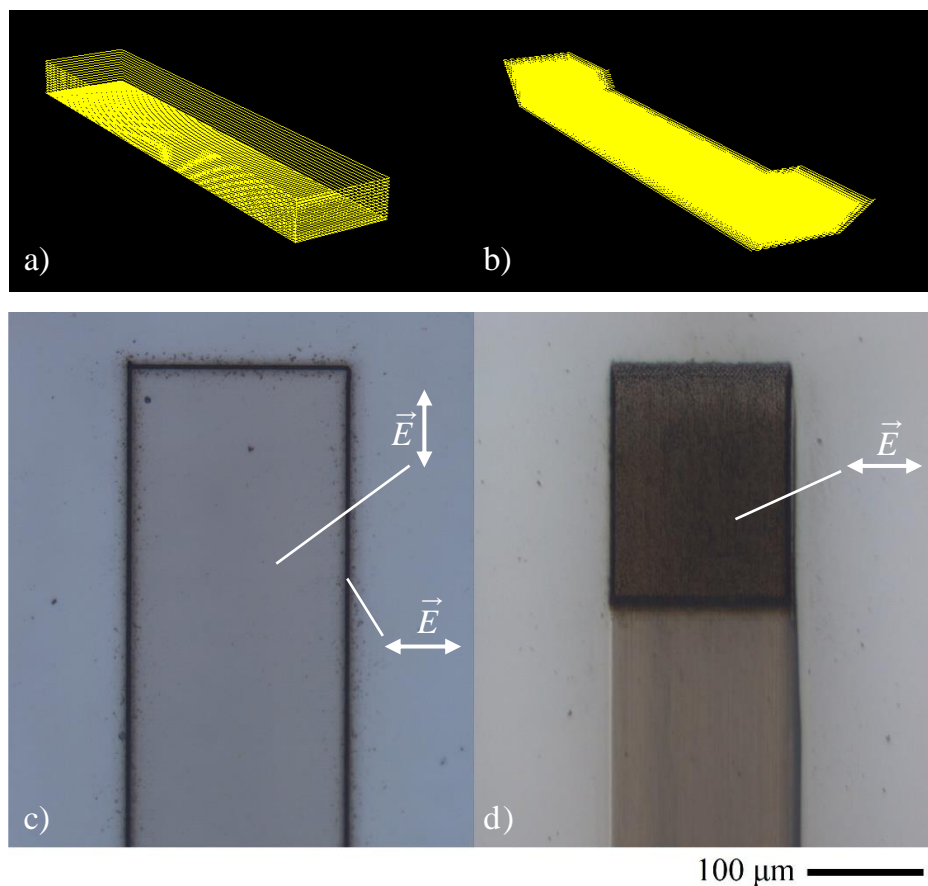


19 pav. Realių darinių nuotraukos PEN stebint per mikroskopą ant stiklinio padėklo paviršiaus. Variantai a) ir b) skiriasi formavimo galiomis bei greičiais.

4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Lydytame kvarce formuoti mikrokanalai

Tipiniu atveju dariniai trimatės lazerinės litografijos technologija yra formuojami ant stiklinių padėklų paviršiaus. Siekiant platesnių panaudojimo galimybių tokius darinius galima integruoti įvairiuose mikrokanaluose. Pasinaudojant jau aptarta femtosekundinės spinduliuotės inicijuota cheminio ėsdinimo technologija 20 x 20 x 0,2 mm dydžio lydyto kvarco padėkluose buvo formuojami kanalai, į kuriuos vėliau buvo įrašomi polimeriniai dariniai. Šio proceso efektyvumas priklauso nuo modifikuotų zonų selektyvumo ėsdinimui. Naudojant tiesiškai poliarizuotą spinduliuotę galima pasirinkti susiformuojančių nanogardelių kryptį, kadangi jos visados formuosis statmenai tiesinės poliarizacijos kryptims [59], o būtent nuo šių modifikacijų krypties bei rūgšties patekimo į padėklo tūrį priklausys bendras ėsdinimo laikas. 20 pav. yra pateikti formuotų kanalų modeliai bei jų nuotraukos.



20 pav. Atviro a) ir tūrinio b) kanalo modeliai bei pagal šiuos modelius suformuoti kanalai c), d) prieš juos ėsdinant.

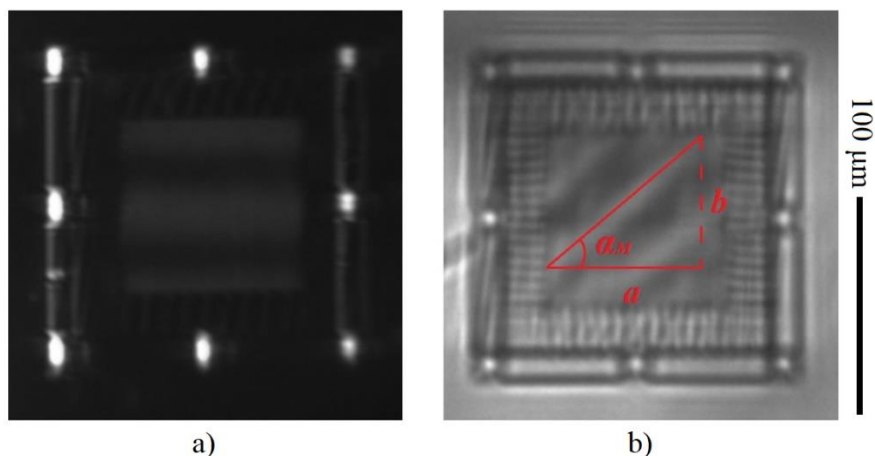
Specifinių kanalų parametrų pasiekimas (pavyzdžiui, šiurkštumo) ar paties ęsdinimo proceso optimizavimas nebuvo šio magistrinio darbo uždavinys. Atliekant stiklo padėklų apdirbimą buvo vadovaujama dr. D. Paipulo pateiktomis formavimo gairėmis taip per ribotą laiką stengiantis suformuoti pakankamai geros kokybės kanalus tyrimui. Gaminant atvirus kanalus stiklo tūryje yra pažeidžiamos sritys atitinkančios formuojamo kanalo kontūrus. Kanalo dugnas buvo skenuojamas kas 0,5 μm x kryptimi, o sienelės kas 4 μm , objektyvą tolinant nuo stiklinio padėklo z ašyje. Buvo skenuojama 2 mm/s greičiu. Lazerio galia buvo nustatoma ties 100-110 mW. Skenuojant dugną tiesinės poliarizacijos kryptis buvo lygiagreti ilgajai kanalo kraštinei, o skenuojant sienelės, statmena ilgajai kanalo kraštinei. Apdirbtas padėklas buvo ęsdinamas naudojant 5 % vandenilio fluorida rūgštį. Kontūrams išsięsdinus, kanalo formos stiklo dalis iškrenta ir taip yra gaunamas norimas atviras mikrokanalas. Gaminant tūrinius kanalus visas kanalo tūris turi būti pažeidžiamas ir vėliau išęsdinamas, kadangi nepažeista dalis liktų kanalo viduje. Kanalo dugnas buvo skenuojamas kas 1 μm y kryptimi, o tūryje tarpai tarp skenavimų y ašyje buvo 2 μm , z ašyje – 4 μm . Linijinių poslinkio stalų greitis buvo nustatytas ties 1,5 mm/s, o lazerio galia ties 90-100 mW. Tiesinės poliarizacijos kryptis buvo statmena ilgajai kanalo kraštinei. Abiejuose kanalo galuose yra paliekamos angos, per kurias modifikuotas sritis pasiekia vandenilio fluorida rūgštis, o po kanalų suformavimo per šias angas į uždarytą kanalą yra įvedamas polimero pirmtakas. Abiejų tipų kanalų ęsdinimo trukmė svyravo nuo 5 iki 10 valandų. Stiklinį padėklą ištraukus iš rūgšties jis yra išskalaujamas vandenyje, o po to nuvalomas acetonu ar etanoliu. Kanalų ilgiai svyravo 1-2 mm ilgio ribose, o jų plotis siekė 150-200 μm . Atvirų kanalų gylis buvo 90-95 μm , o uždarytų kanalų 90-110 μm (matuojant nuo padėklo paviršiaus). Priklausomai nuo ęsdinimo laiko, kanalų dugno vidutinis aritmetinis paviršiaus šiurkštumas (Ra) buvo lygus 0,5-3 μm .

4.2 Muaro kampo registravimas bei darinių deformacijų įvertinimas

Šio darbo metu buvo formuojami polimeriniai dariniai, kuriuose būtų galima stebėti Muaro raštų efektą. Buvo tiriama, kaip keičiasi Muaro kampas α_M priklausomai nuo tirpiklio, kuriuo yra veikiami bandiniai. Norint įvertinti kampo kitimą buvo panaudota elementari trigonometrinė formulė:

$$\alpha_M = \arctan \frac{b}{a} \quad (1.15)$$

Tokiu principu pamatavus Muaro kampą α_M , pasinaudojant (1.13) formule galima apskaičiuoti, kaip pakinta 3D gardelės periodas T_v , ir procentiškai nustatyti, kaip kinta 3D gardelės deformacija pasinaudojant (1.14) formule. Šis metodas leidžia netik nustatyti deformacijos dydį, bet ir deformacijos rūšį – plėtimąsi ar traukimąsi.

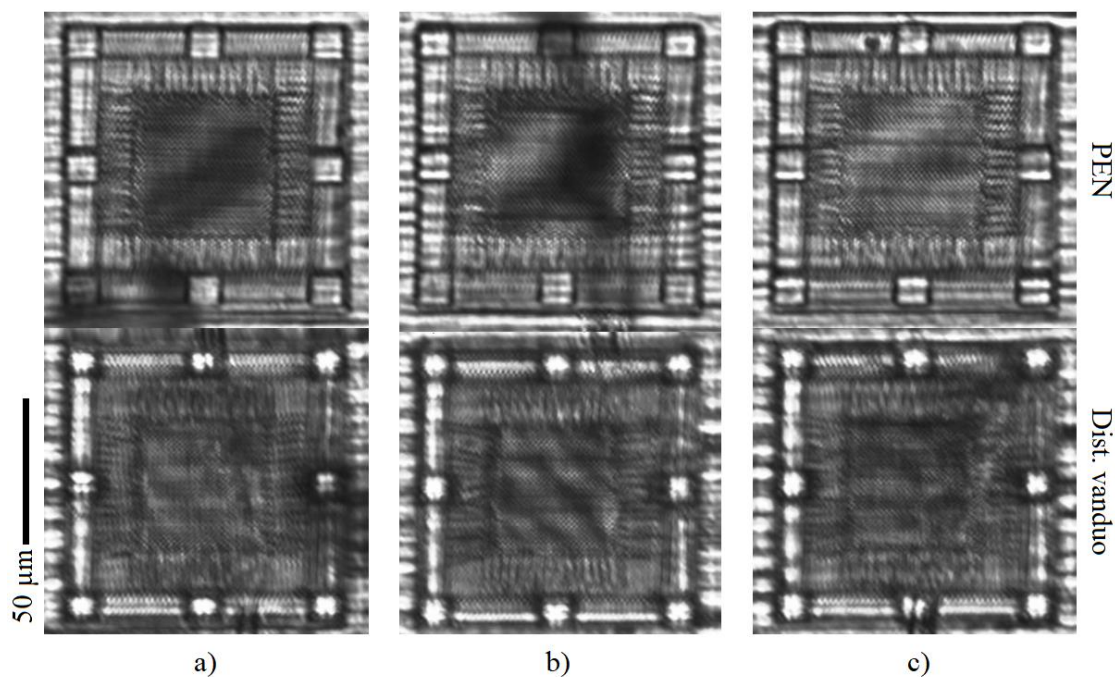


21 pav. Realus darinio nuotrauka stebint per mikroskopą prieš ryškumą a) ir darinio nuotrauka tirpiklyje bei kampo α_M skaičiavimo principas b).

4.3 Darinių formavimui naudoti parametrai

Ieškant tinkamų parametrų Muaro raštų principu veikiančių jutiklių gamybai daugelis prielaidų buvo daromos pasinaudojant teorinėmis žiniomis, aptartomis trečioje šio darbo dalyje. Tačiau tam tikrais atvejais vienintelis būdas tiksliai įvertinti, kaip vienas ar kitas parametras daro įtaką Muaro rašto kokybei, atliekant eksperimentus. Vienas iš pagrindinių šio darbo sunkumų buvo 3D gardelės tvirtumo užtikrinimas, kai ji deformuojasi, išlaikant didelį jutiklio jautrumą bei aiškiai matomą Muaro raštą. Jeigu gardelė yra per silpna ir išlinksta, Muaro raštas nebus matomas. Gardelės tvirtumas didėja naudojant didesnę formavimo galią, kai formavimo greitis yra toks pat, tačiau tuo pačiu mažėja jutiklio jautrumas. 3D gardelės tvirtumui bei Muaro rašto raiškai įtakos turi ir jos dydis bei sluoksnių skaičius. 22 pav. galima matyti trijų darinių, kurių 3D gardelės yra atitinkamai sudarytos iš 3 a), 4 b), 5 b) sluoksnių, nuotraukas. Jutiklius veikiant PEN galima matyti, jog a), b) atveju Muaro linijų ryškumas yra panašus ir jos yra daug ryškesnės lyginant su c) atveju. Tačiau kiekviename tirpiklyje ši situacija gali keistis. Darinius paveikus distiliuotu vandeniu linijų ryškumas a) atveju tampa ženkliai mažesnis lyginant su atveju b). Tokie rezultatai yra gaunami darinius formuojant su

(48 x 48) μm^2 matmenų 3D gardelėmis. Keičiant gardelių dydį gaunami rezultatai, tikėtina, skirsis. Taip pat toks įvertinimas turi būti atliekamas sąlygomis, kuriomis dariniai bus naudojami, kadangi Muaro rašto kokybė skirtinguose tirpikliuose gali skirtis.

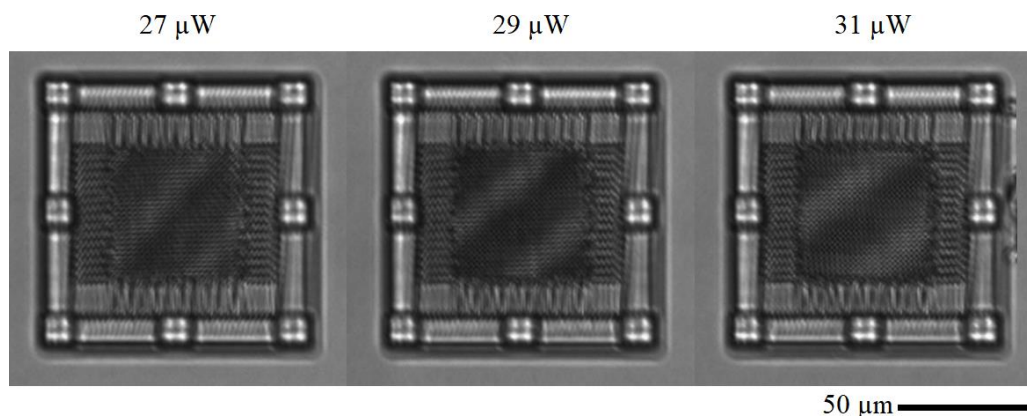


22 pav. 3D gardelės sluoksnių įtaka Muaro rašto ryškumui. Darinių 3D gardelės sudarytos iš 3 a), 4 b), 5 c) sluoksnių.

Tolimesni eksperimentai buvo atliekami formuojant darinius su keturių sluoksnių (48 x 48) μm^2 ploto 3D gardelėmis, atstumas b tarp atramos ir 3D gardelės buvo 15 μm , o atstumas a nuo jos iki viršutinės atramos buvo 12 μm . Tokie parametrai buvo pasirinkti pastebėjus, jog tam tikrais atvejais darinius formuojant su ilgesniais laikikliais Muaro raštai buvo matomi prasčiau ar apskritai nebuvo stebimi. Tai greičiausiai yra susiję su 3D gardelės išlinkimu jai deformuojantis. Trumpesnių laikiklių naudojimas kartu leidžia sumažinti ir bendrą formavimo laiką, kadangi tuo pačiu mažėja ir reikalingi atramos bei polimerinio padėklo matmenys. Visų aptariamų darinių 2D gardelių formavimo greitis buvo 700 $\mu\text{m}/\text{s}$, o naudota galia 125 μW . Svarbu paminėti, kad šie bei tolimesni pastebėjimai galioja darinius formuojant ant lydyto kvarco padėklo paviršiaus ar šiame stikle suformuotuose kanaluose. Naudojant kitą stiklo rūšį keičiasi fokusavimo sąlygos, tad tikėtina, kad daugelis parametru irgi turėtų būti keičiami norint gauti panašius rezultatus.

4.4 Polimerinių darinių formavimas stiklo paviršiuje

Vienas iš pirmųjų eksperimento uždavinių buvo darinių formavimas ant lydyto kvarco padėklų paviršiaus. Buvo aiškinamasi, kaip Muaro raštų kampas bei deformacijos keičiasi priklausomai nuo 3D gardelės formavimo galios. 23 pav. yra pavaizduoti trys polimeriniai dariniai, formuoti identiškais parametrais, išskyrus 3D gardelės formavimo galią, kuri buvo nustatyta $27 \mu\text{W}$, $29 \mu\text{W}$, $31 \mu\text{W}$, veikiami 4-metil-2-pentanonu (PEN). Pamatuotos Muaro kampų vertės bei gardelių plėtimosi dydis yra pateikti 1 lentelėje. Kaip ir tikėtasi, didinant formavimo galią Muaro raštų kampas mažėja. Tai leidžia daryti išvadą, jog formuojant didesnėmis galiomis 3D gardelė plečiasi mažiau nei formuojant mažesnėmis galiomis, kai kiti parametrai išlieka tokie pat. Taip yra todėl, kad 3D gardelės linijos storėja. Tačiau įtaką daro ne tik linijų storis, bet ir darinio porėtumas [57]. Formuojant mažesnėmis galiomis susipolimerizavusi polimero pirmtako dalis bus porėtesnė, kadangi mažėja sureagavusių monomerų dvigubųjų jungčių kiekis. Kuo polimerinis darinys porėtesnis, tuo daugiau tirpiklio molekulių gali įsiskverbti į darinį esančias poras, dėl ko ir yra stebimas didesnis darinio brinkimas. Todėl didinant 3D gardelės formavimo galią, nekeičiant kitų parametrų, Muaro kampas mažėja kartu mažėjant ir nanoporų kiekiui darinio linijų viduje. Minėtina ir tai, kad norint stebėti didesnes darinių deformacijas 3D gardelių formavimui yra naudojamos mažesnės nei minimalios galios, gautos atliekant „raiškos tiltų“ eksperimentą (9-10 pav.). Naudojant tokias galias pavienės linijos yra per silpnos, kad išsilaikytų ryškinimo metu. Tačiau dariniai, tokie kaip gardelės, sudaryti iš šimtų tokių perklotų linijų, gali būti pakankamai stabilūs jų panaudojimui įvairiais tikslais.



23 pav. Realių darinių nuotraukos stebint per mikroskopą ir 3D gardelių galios. 3D gardelės formavimo greitis $100 \mu\text{m/s}$.

1 lentelė. Muaro kampo α_M bei plėtimosi ΔT_v vertės priklausomai nuo 3D gardelės formavimo galios jutiklius formuojant ant stiklinio padėklo paviršiaus.

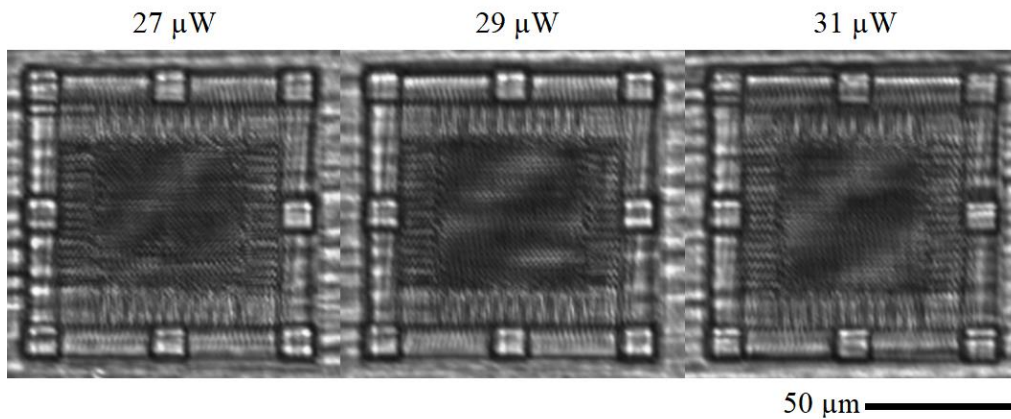
Galia, μW	27	29	31
Muaro kampas, $^\circ$	46	41	38
Plėtimasis, %	5,9	4,9	4,4

4.5 Dariniu formavimas atviruose bei uždaruose kanaluose

Siekiant šiuos darinius panaudoti mikrofluidiniams taikymams juos galima formuoti stiklo mikrokanaluose. Atviruose kanaluose formavimo etapai yra gana panašūs į formavimą ant stiklo paviršiaus. Norint išsiaiškinti, ar darinių formavimas mikrokanaluose turi įtaką Muaro raštams, dariniai buvo formuojami nekeičiant jokių parametrų. Eksperimentui buvo naudojami 90 μm gylio kanalai suformuoti lydyto kvarco padėkle. Darinius veikiant PEN bei lyginant gautų darinių deformacijas (24 pav.) su dariniais ant stiklo paviršiaus žymių pokyčių pastebėta nebuvo. Gautos Muaro kampų bei brinkimo vertės yra pateiktos 2 lentelėje. Visgi tam tikri pokyčiai yra tikėtini, kadangi objektyvo aberacijos yra ištaisomos 170 μm storio padėklams. Eksperimento metu buvo naudojami lydyto kvarco padėklai, kurių storis yra 200 μm . Taip pat padėkle išsėdinus mikrokanalą, spinduliuotės kelias stikle sumažėja, todėl nors formavimo parametrai išlieka tokie pat, formavimo sąlygos pasikeičia. Be to, dalį įtakos gali daryti ir kanalo šiurkštumas, kuris visados bus didesnis nei poliruoto stiklo padėklo paviršiaus, ir dalis spinduliuotės gali būti išsklaidoma. Kaip akivaizdų skirtumą būtų galima paminėti šiurkštesnio paviršiaus įtaką Muaro raštų raiškai, kuri suprastėjo lyginant su dariniais stiklo paviršiuje.

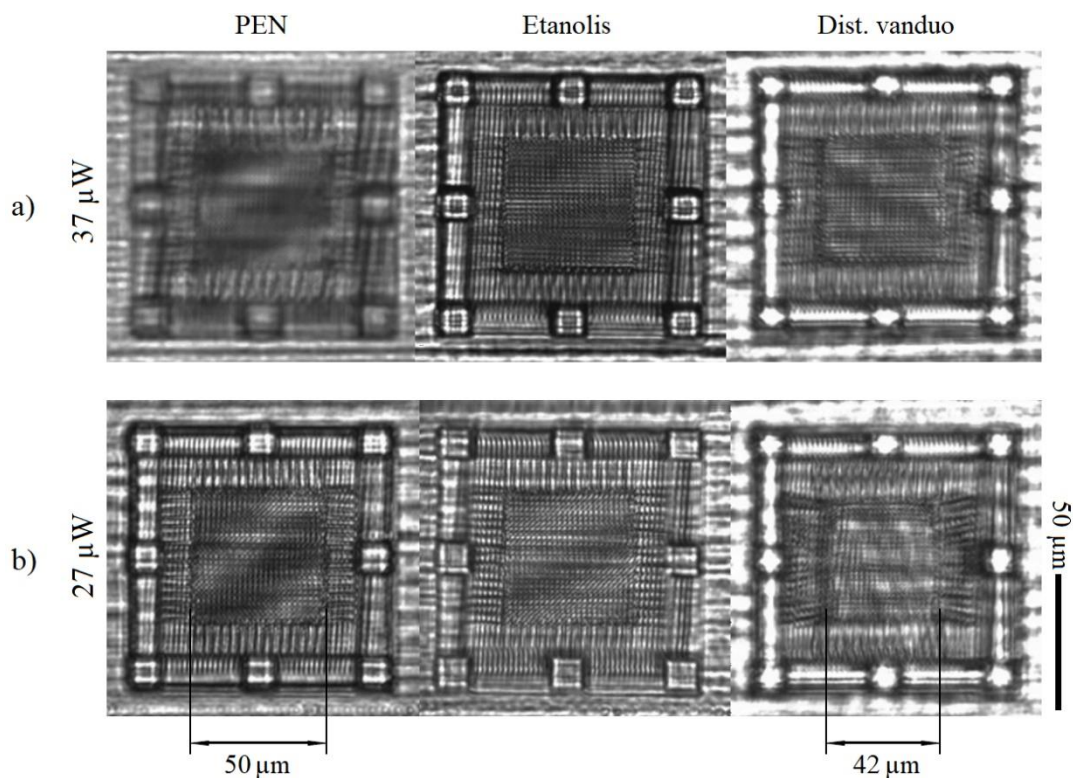
2 lentelė. Muaro kampo α_M bei plėtimosi ΔT_v vertės priklausomai nuo 3D gardelės formavimo galios jutiklius formuojant atvirame mikrokanale.

Galia, μW	27	29	31
Muaro kampas, $^\circ$	45	42	39
Plėtimasis, %	5,7	5,1	4,6



24 pav. Realių darinių, suformuotų atviraime mikrokanale, nuotraukos stebint per mikroskopą ir 3D gardelių galios. 3D gardelės formavimo greitis 100 $\mu\text{m/s}$.

Norint išsiaiškinti, kokią įtaką tokiems Muaro raštų jutikliams daro skirtingi tirpikliai, jie buvo papildomai veikiami etanoliu bei distiliuotu vandeniu. Dviejų jutiklių nuotraukos yra pateiktos 25 pav. Visi darinių parametrai buvo identiški išskyrus 3D gardelės formavimo galias: 37 μW a) ir 27 μW b) atveju. Iš literatūros [27] bei ankstesnių tyrimų yra žinoma, kad polimeriniai dariniai gali ne tik išbrinkti, bet tam tikruose tirpikliuose jie gali ir trauktis. Taip nutinka, kai jutikliai yra veikiami jų nedrėkinančiais tirpikliais. Tokiu atveju tirpiklio molekulės nepatenka į polimero struktūroje esančias nanoporas, tačiau drėkinančio tirpiklio molekulės yra ištraukiamos difuzijos būdu ir darinys susitraukia [57]. Kaip ir tikėtasi, etanolyje dariniai lieka išbrinkę, tačiau Muaro kampas parodo, jog brinkimas yra sumažėjęs. Jutiklius veikiant distiliuotu vandeniu galima stebėti Muaro kampo pasikeitimą iš teigiamo į neigiamą (pasikeičia kryptis). Tai leidžia daryti išvadą, jog 3D gardelės šiame tirpiklyje vietoj brinkimo traukiasi. Šie rezultatai patvirtina, jog dariniai pagaminti iš SZ2080 + 1% IRG PEN bei etanolyje išbrinksta, o paveikti distiliuotu vandeniu – traukiasi. Taip pat galima teigti, kad tokios geometrijos darinių formavimas ir veikimas yra įmanomas ne tik ant stiklo paviršiaus bet ir mikrokanaluose. Pamatuotos Muaro kampų vertės bei brinkimo/traukimosi vertės yra pateiktos 3 lentelėje. Atveju a) gauta 7,4% deformacijos amplitudė, o b) – 19,9%. Atveju b) tai atitinka 112° Muaro kampo pokytį. Tokiu 3D gardelės deformacijos dydžiu galima įsitikinti ir matuojant pačios gardelės matmenis. PEN jie išsiplėtė iki (50 x 50) μm^2 , o distiliuotame vandenyje susitraukė iki (42 x 42) μm^2 . Tai atitinka 19% ~ pokytį, kas atitinka vertę, gautą matuojant Muaro kampų dydžius.



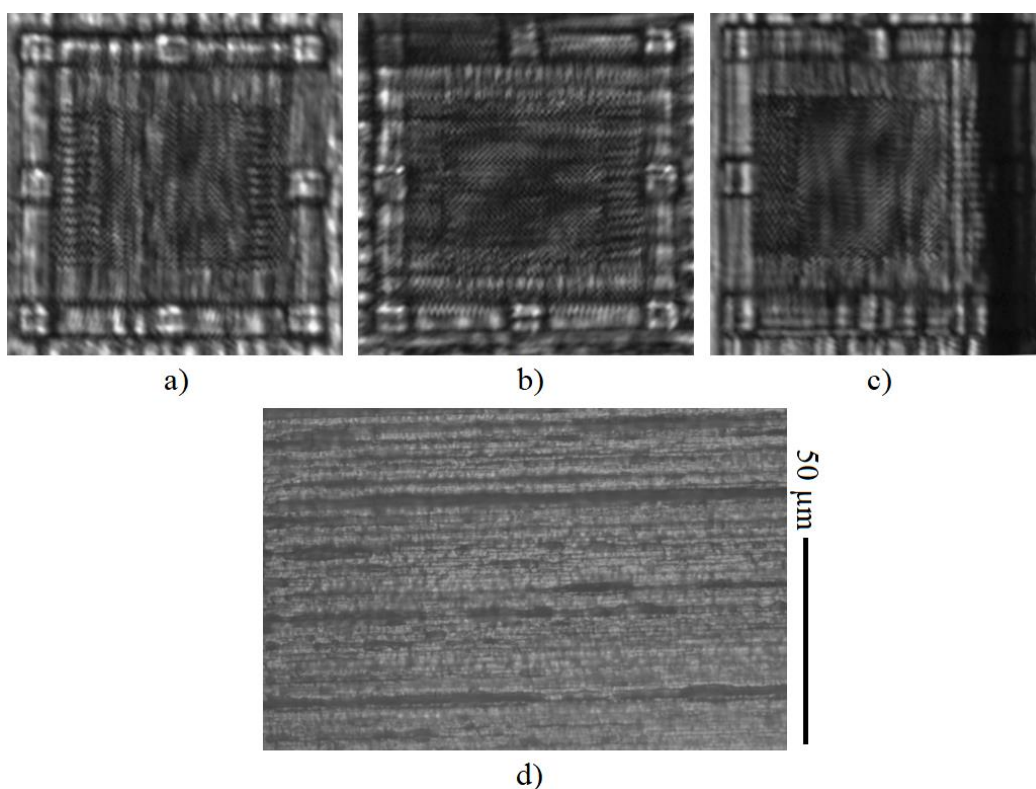
25 pav. Realių darinių nuotraukos atvirame mikrokanale juos veikiant įvairiais tirpikliais. 3D gardelės formavimo greitis $100 \mu\text{m/s}$, 3D gardelių formavimo galia $37 \mu\text{W}$ a) ir $27 \mu\text{W}$ b).

3 lentelė. Muaro kampo α_M bei 3D gardelės plėtimosi ΔT_v vertės priklausomai nuo naudoto tirpiklio jutiklius formuojant atvirame mikrokanale.

Darinys	Galia, μW	PEN	Etanolis	Distiliuotas vanduo
a)	37	31° (3,4%)	25° (2,6%)	-35° (-4%)
b)	27	45° (5,7%)	33° (3,7%)	-67° (-14,2%)

Darbo metu buvo pastebėta, jog kanalo dugno šiurkštumas yra svarbus parametras formuojant tokio tipo darinius, kadangi spinduliuotės pluoštas visados keliauja per šį paviršių. Formuojant atviruose kanaluose būtų įmanoma pluoštą nukreipti per kanalo viršų, tačiau tai reikalautų papildomų pasiruošimo etapų, o trimačiuose kanaluose formavimas ne per išdintą paviršių nėra įmanomas. Formuojant trimačiuose kanaluose, kurių dugno vidutinis aritmetinis paviršiaus šiurkštumas (Ra) lygus $2\text{--}3 \mu\text{m}$, daugelyje darinių Muaro raštai nėra pastebimi visai arba matomos linijos yra išlinkusios (26 pav., a, b). Taip pat buvo pastebėta, kad Muaro kampo vertės gali žymiai kisti, net kai formavimo parametrai yra identiški (26 pav., c, b). Abu paveikslėliuose pavaizduoti dariniai buvo formuoti identiškais parametrais, tačiau c) atveju Muaro kampas yra pastebimai didesnis lyginant su b) atveju. Tam įtaką

greičiausiai daro ne tik vidutinis šiurkštumas, bet ir 5-10 μm mikrogrioviai (tamsesnės linijos nuotraukoje), kurie formuojasi kanalo dugne (26 pav. d). Panašu, kad 3D gardelės dalys formuojamos virš tokių griovių skiriasi savo fizinėmis savybėmis, dėl ko gaunama gardelė nėra stabili jai deformuojantis. Eksperimento metu darinius formuojant kanaluose, kurių dugno šiurkštumas (Ra) buvo 0,5-1 μm , Muaro raštai buvo pakankamai aiškūs jų registravimui. Taip pat buvo vengiama darinius formuoti virš aiškiai matomų mikrogriovių siekiant užtikrinti darinių tvirtumą.



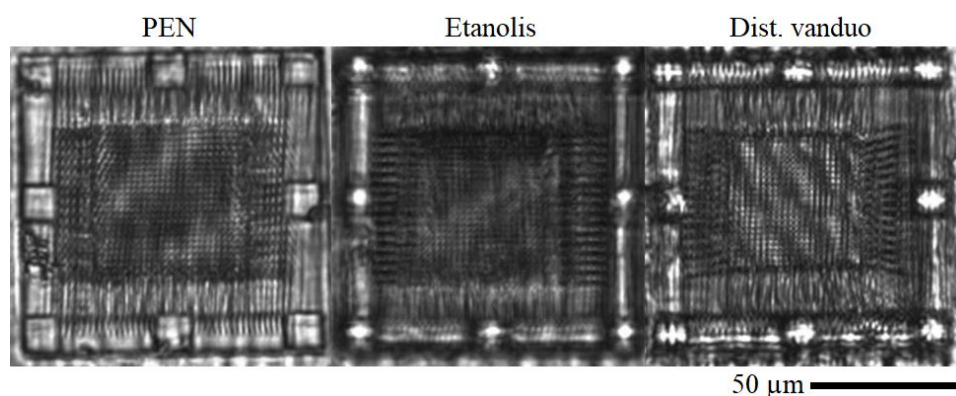
26 pav. Identiškais parametrais formuotų darinių nuotraukos trimačiame mikrokanale juos veikiant PEN a)-c), bei mikrokanalo dugno nuotrauka d).

Kaip ir atviruose kanaluose, darinius suformavus trimačiuose kanaluose ir veikiant skirtingais tirpikliais jie tendencingai brinksta PEN, etanolyje bei traukiasi distiliuotame vandenyje. Vieno iš formuotų darinių nuotraukos yra pateiktos 27 pav., o Muaro kampo bei deformacijos vertės - 4 lentelėje. Kai stikliuko storis, kanalo gylis ir šiurkštumas yra panašūs (šio darbo metu gyliai svyravo 20 μm ribose, o šiurkštumas skirtumas (Ra) buvo mažesnis nei 0,5 μm), aiškių skirtumų tarp Muaro raštų ryškumo ar kampo verčių, lyginant su atvirais kanalais, pastebėta nebuvo. 5 lentelėje yra pateikti trijų jutiklių, formuotų ant padėklo paviršiaus, atvirame ir uždaram kanale, matavimų rezultatai. Taigi norint užtikrinti tokių

jutiklių veikimo atsikartojamumą svarbūs yra ne tik paties polimerinio darinio formavimo parametrai, bet ir kanalų fizinių parametrų išlaikymas visame jo tūryje. Neteisingai išsėdinus mikrokanalus jų šiurkštumas ar gylis gali kisti tolygiai nuo jų pradžios, tad tokiame kanale identišškai formuoti jutikliai į tirpiklius gali reaguoti skirtingai.

4 lentelė. Muaro kampo α_M bei plėtimosi ΔT_v vertės jutiklius formuojant trimačiame kanale.

Muaro kampas, °	39	29	-57
Plėtimasis, %	4,6	3,1	-8,9



27 pav. Trimačiame mikrokanale suformuotas darinys veikiamas įvairiais tirpikliais. 3D gardelės formavimo greitis 100 $\mu\text{m/s}$, 3D gardelės formavimo galia 31 μW .

5 lentelė. Identiškais parametrais formuotų jutiklių Muaro kampo α_M bei plėtimosi ΔT_v vertės. 3D gardelės formavimo greitis 100 $\mu\text{m/s}$, 3D gardelės formavimo galia 31 μW .

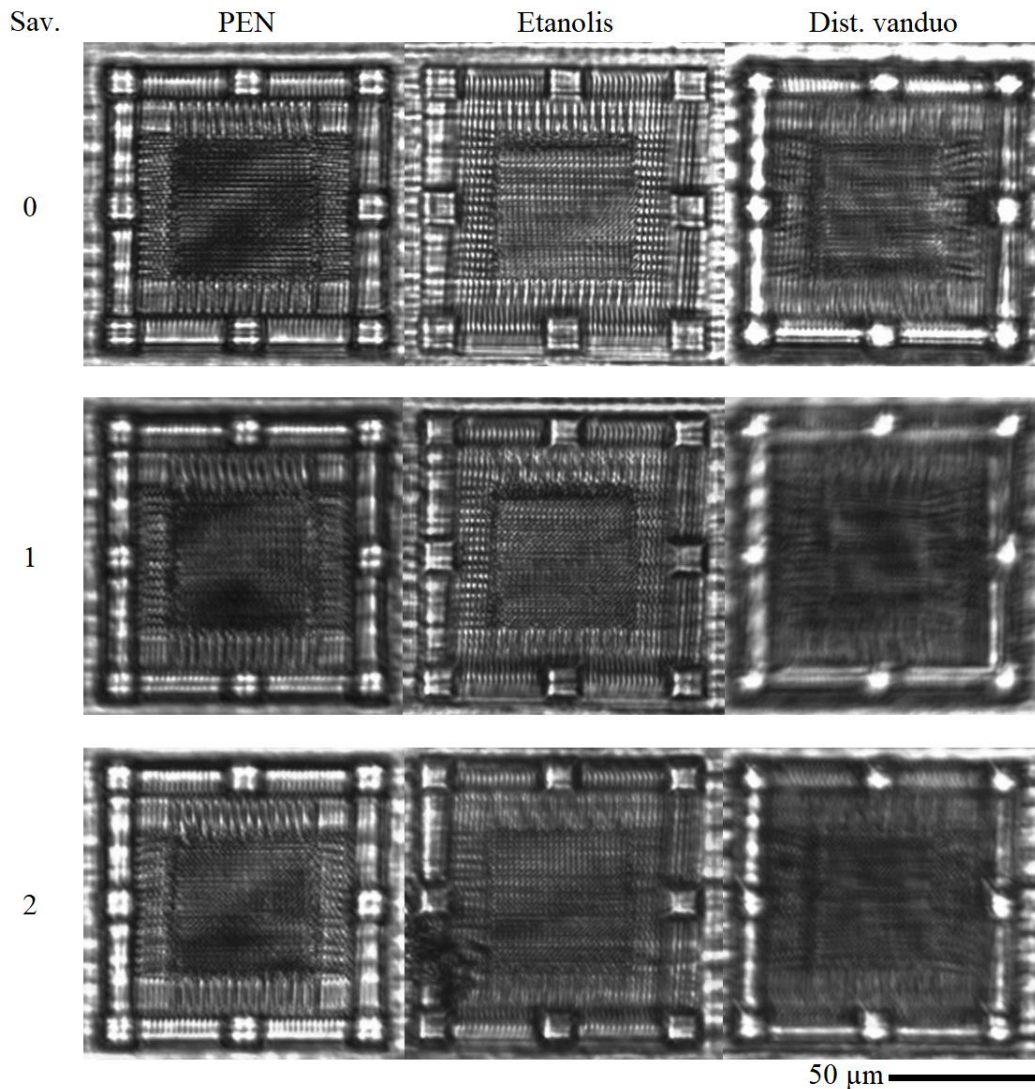
	PEN	Etanolis	Distiliuotas vanduo
Ant stiklo paviršiaus	38° (4,4%)	29° (3,1%)	-55° (-8,2%)
Atvirame kanale	39° (4,6%)	30° (3,3%)	-55° (-8,2%)
Trimačiame kanale	39° (4,6%)	29° (3,1%)	-57° (-8,9%)

4.6 Formuotų jutiklių ilgaamžiškumas

Tyrimo metu buvo tiriamas darinių jautrumas tirpikliams po skirtingų laiko tarpų. Šiai užduočiai atlikti dariniai buvo veikiami PEN, etanoliu bei distiliuotu vandeniu. Išmatavus Muaro kampų vertes jutikliai buvo išdžiovinami ir paliekami kambario temperatūroje septynioms paroms. Tokia pati procedūra buvo pakartota po vienos bei dviejų savaičių. Vieno iš tiriamų bandinių nuotraukos yra pateiktos 28 pav. (kampų bei deformacijos vertės yra pateiktos 6 lentelėje). Toliau aptiriamos tendencijos buvo stebimos ir kituose skirtingais parametrais formuojuose dariniuose. Darinius vertinant po 7 parų yra stebimas nežymus Muaro raštų kampo sumažėjimas PEN, etanolyje bei padidėjimas distiliuotame vandenyje. Panašus polimerinių darinių plėtimosi sumažėjimas jau buvo pademonstruotas ir kituose darbuose, tad toks rezultatas yra galimas [24]. Plėtimosi vertės po tam tikro laiko turėtų nusistovėti, kas, panašu, ir buvo stebima po 14 parų. Traukimosi verčių nusistovėjimas panašiuose dariniuose gali trukti ilgiau nei plėtimosi verčių nusistovėjimas, tad atsivėlgiant ir į įmanomas matavimo paklaidas be tolimesnių tyrimų patikimų išvadų darymas apie deformacijų pokyčius nėra įmanomas. Visgi šios tendencijos leidžia daryti prielaidą, kad jutiklių deformacijos po tam tikro laiko gali nebekisti juos veikiant tuo pačiu tirpikliu. Jeigu ši prielaida pasitvirtintų, tokiu principu formuojami dariniai galėtų būti naudojami ilgalaikiuose procesuose, kurie reikalauja nustatyti skysčių pokyčius. Tokiems taikymams reikėtų išsiaiškinti tikslias Muaro kampų vertes joms nusistovėjus (vertėms nebekintant jutiklius veikiant tuo pačiu tirpikliu), jeigu tokie pokyčiai iš tikrųjų vyksta.

6 lentelė. Muaro kampo α_M bei 3D gardelės plėtimosi ΔT_v vertės priklausomai nuo naudoto tirpiklio bei praėjusio laiko nuo darinių ryškinimo (tarp matavimų dariniai laikyti sausai).

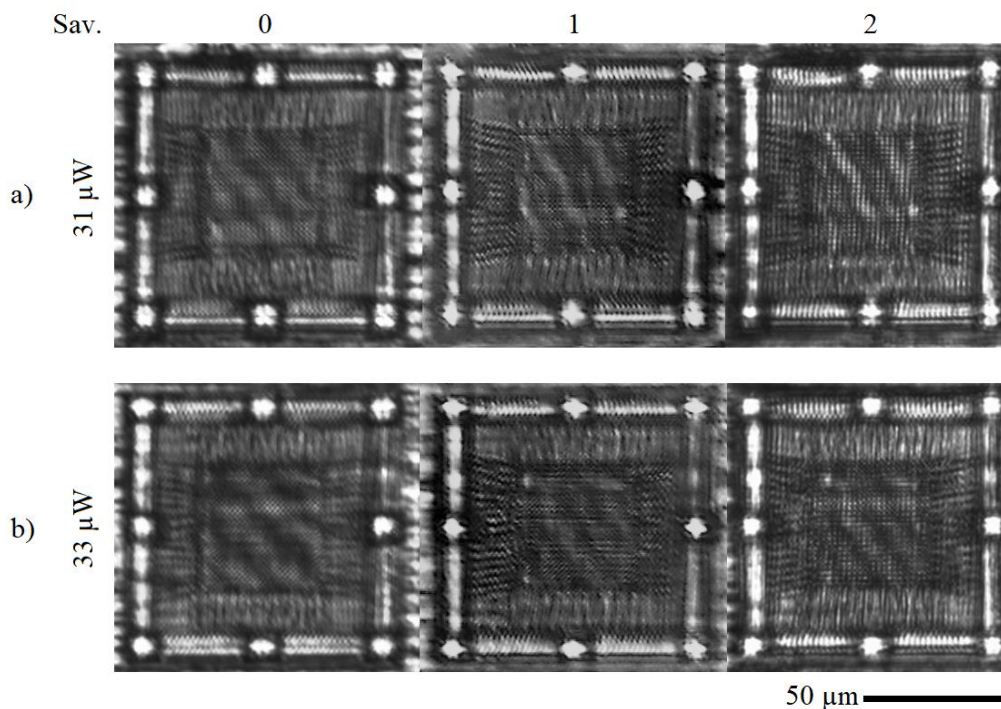
Savaitė	PEN	Etanolis	Distiliuotas vanduo
0	39° (4,6%)	30° (3,3%)	-56° (-8,6%)
1	35° (4%)	27° (2,9%)	-60° (-10,1%)
2	36° (4,1%)	27° (2,9%)	-59° (-9,7%)



28 pav. Realaus darinio nuotrauka atvirame mikrokanale jį pakartotinai veikiant įvairiais tirpikliais. 3D gardelės formavimo greitis $100 \mu\text{m/s}$, 3D gardelių formavimo galia $31 \mu\text{W}$.

Dalies darinių ilgaamžiškumas buvo tikrinamas juos paliekant distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje. Kaip ir su dariniais paliekamais ore, praėjus septynioms paroms buvo pastebėtas Muaro kampų kitimas visuose dariniuose. Poros darinių, formotų identiškais parametrais, apart 3D gardelės galios, kuri buvo $31 \mu\text{W}$ a) ir $33 \mu\text{W}$ b) atveju, nuotraukos yra pateiktos 29 pav. Vertinant Muaro kampą po dviejų savaitių jo vertės išliko nepakitusios lyginant su pirmąją savaitę matuotomis vertėmis. Toks rezultatas parodo, kad tam tikri pokyčiai dariniuose vyksta savaitės tarpsnyje po darinių ryškinimo. Vienas iš galimų to paaiškinimų yra nepilnas skysčių sukeitimas tyrimo metu. Gali būti, kad 3D gardelės nanoporose lieka šiek tiek etanolio molekulių, tad pilnas susitraukimas yra stebimas tik po tam tikro laiko. Taip pat įmanoma, jog toks kitimas yra stebimas dėl įtempių, atsirandančių darinyje, kuriems sumažėjus traukiamasis padidėja. Norint geriau suprasti šį reiškinį būtų

naudinga tokius pat darinius tam tikrą laiko tarpą veikti kitais tirpikliais, kuriuose bandiniai pagaminti iš SZ2080 brinksta (pavyzdžiui 4-metil-2-pentanonu), kadangi šiuo metu nėra žinoma ar būtų stebimas neigiamas/teigiamas kampo pokytis. Taip pat gali būti, kad ši tendencija pasireiškia tik tirpikliuose, kuriuose dariniai traukiasi. Visgi Muaro kampo vertės nusistovėjimas po tam tikro laiko yra naudingas rezultatas ieškant galimybių tokio tipo darinių pritaikymui. 29 pav. pateiktų darinių išmatuoti Muaro kampų bei deformacijos dydžiai yra pateikti 7 lentelėje.



29 pav. Realių darinių nuotraukos atvirame mikrokanale juos laikant distiliuotame vandenyje. 3D gardelės formavimo greitis $100 \mu\text{m/s}$, 3D gardelių formavimo galia $31 \mu\text{W}$ a) ir $33 \mu\text{W}$ b).

7 lentelė. Muaro kampo α_M bei 3D gardelės plėtimosi ΔT_v vertės (vandenyje) priklausomai nuo naudoto tirpiklio jutiklius formuojant atvirame mikrokanale.

Darinys	Galia, μW	0	1	2
a)	31	-56° (-8,6%)	-65° (-12,8%)	-64° (-12,2%)
b)	33	-49° (-6,6%)	-56° (-8,6%)	-56° (-8,6%)

4.7 Galimas mikrofluidinis jutiklių panaudojimas

Šiame darbe buvo aptarti Muaro raštais paremtų jutiklių, skirtų tirpiklių registravimui, formavimo principai bei jų įrašymo į mikrofluidinius kanalus galimybės. Toks darinys (kai jutiklis yra įrašytas į mikrokanalą) gali būti klasifikuojamas kaip „laboratorija luste“ (angl. *Lab-on-chip*) ir galėtų tikti biologiniuose, mediciniuose ar kituose taikymuose, kuriuose yra reikalingas skysčių pokyčio sekimas. Taip pat Muaro raštais paremti jutikliai galėtų būti naudojami kartu su skysčių maišytuvais, kanalų sklendėmis ar panašiais elementais norint sekti jų kokybę maišant ar atskiriant tirpiklius vieną nuo kito [38, 39]. Nors yra stebimi tam tikri jutiklių registruojamų verčių pokyčiai laiko eigoje, jie yra tendencingi, tad juos įvertinus dariniai pagaminti iš SZ2080 + 1% IRG, tikėtina, gali būti naudojami anksčiau paminėtose srityse. Išsiaiškinus Muaro kampų kitimo priežastis būtų galima bandyti sumažinti šių priežasčių daromą įtaką jutiklius apdirbant po jų formavimo arba ieškant polimero pirmtakų ar jų mišinių, iš kurių pagamintų jutiklių deformacijos nekistų laiko eigoje ar juos periodiškai veikiant tais pačiais tirpikliais.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Darbo metu lydyto kvarco padėkluose buvo suformuoti atviri bei trimačiai mikrokanalai, tinkami polimerinių darinių formavimui. Atvirų kanalų gylis buvo 90-95 μm , o trimačių kanalų, matuojant nuo padėklo paviršiaus, 90-110 μm . Atsižvelgiant į formavimo parametrus bei ęsdinimo laiką, kanalų dugno vidutinis aritmetinis paviršiaus šiurkštumas (Ra) buvo lygus 0,5-3 μm .
2. Visi dariniai formuoti ant stiklinio padėklo paviršiaus, atviruose ar trimačiuose kanaluose brinksta 4-metil-2-pentanone, etanolyje bei traukiasi distiliuotame vandenyje. Didžiausia stebėta deformacijos amplitudė buvo 19,9%, kai darinys išsiplėtė 5,7% PEN ir susitraukė 14,2% distiliuotame vandenyje. Tai atitinka 112° Muaro kampo pokytį.
3. Darinius formuojant mikrokanaluose, kurių šiurkštumas (Ra) yra didesnis nei 2 μm Muaro raštų kokybė nėra tinkama kampo registravimui. Dėl pluošto iškraipymo suformuota 3D gardelė yra per silpna ir išlinksta ar suyra jai brinkstant ar traukiantis tirpikliuose.
4. Muaro kampas formuojant darinius ant stiklinio padėklo paviršiaus ar stiklo mikrokanaluose keičiant tirpiklius išlieka toks pat, kai kanalų dugno šiurkštumas (Ra) yra mažesnis nei 1 μm .
5. Matuojant Muaro kampo vertes praėjus 7 paroms nuo ryškinimo etapo darinius paliekant ore ar distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje buvo pastebėtas kampo verčių sumažėjimas tirpikliuose, kuriuose dariniai brinksta ir didėjimas tirpikliuose, kuriuose dariniai traukiasi. Pakartotinai tikrinant darinius po 14 parų Muaro kampo vertės toliau nebekito ir sutapo su vertėmis, matuotomis po 7 parų.
6. Nors jutiklių Muaro kampo vertės po tam tikro laiko kinta, šis kitimas yra mažas (3-9°) ir galimai nusistovintis, tad tokio principo dariniai potencialiai galėtų būti naudojami mikrofluidiniuose lustuose skysčių atpažinimui.

Literatūra

1. M. Malinauskas, P. Danilevičius, D. Baltriukienė, M. Rutkauskas, A. Žukauskas, Ž. Kairyte, G. Bičkauskaite, V. Purlys, D. Paipulas, V. Bukelskiene, and R. Gadonas, 3D artificial polymeric scaffolds for stem cell growth fabricated by femtosecond laser, *Lith. J. Phys.* **50**(1), 75-82 (2010).
2. M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, A. Gaidukevičiūtė, Z. Balevičius, A. Piskarskas, C. Fotakis, S. Pissadakis, D. Gray, R. Gadonas, M. Vamvakaki, and M. Farsari, 3D microoptical elements formed in a photostructurable germanium silicate by direct laser writing, *Opt. Las. Eng.* **50**(12), 1785-1788 (2012).
3. D. Wu, Q.D. Chen, L.G. Niu, J.N. Wang, J. Wang, R. Wang, H. Xia, and H.B. Sun, Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells, and suspending components towards microfluidic devices, *Lab Chip* **9**(16), 2391–2394 (2009).
4. Z. X. Khoo, J. E. M. Teoh, Y. Liu, C. K. Chua, S. Yang, J. An, K. F. Leong, and W. Y. Yeong, 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing, *Virtual. Phys. Prototyp.* **10**(3), 103–122 (2015).
5. K. Adachi, and Y. Tsukahara, *Macroinitiator and Macromonomer: Preparation and Application*, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015).
6. K. Matyjaszewski, and T.P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, (Wiley, New York, 2002).
7. J.P. Fouassier, and J.F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Polymerisation Mechanisms*, (Springer Press, New Jersey, 1993).
8. T. Baldacchini, *Three-Dimensional Microfabrication by Two-Photon Polymerization*, 1st edition, (William Andrew, Norwich, 2015).
9. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th edition, (Wiley, New Jersey, 2004).
10. R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, and L. Fröhlich, Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic–organic hybrid polymers, *Applied Physics Letters* **84**(7), 1105–1107 (2004).
11. A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löbner, K. Sternberg, K.-P. Schmitz, and A. Haverich, Three-dimensional laser micro- and nanostructuring of acrylated poly(ethylene glycol) materials and evaluation of their cytotoxicity for tissue engineering applications, *Acta Biomater.* **7**, 967–974 (2011).

12. M. Malinauskas, A. Gaidukevičiūtė, V. Purlys, A. Žukauskas, I. Sakellari, E. Kabouraki, A. Candiani, D. Gray, S. Pissadakis, R. Gadonas, A. Piskarskas, C. Fotakis, M. Vamvakaki, and M. Farsari, Direct laser writing of microoptical structures using a Ge-containing hybrid material, *Metamaterials* **5**, 135–140 (2011).
13. M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, and S. Juodkazis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, *Light Sci. Appl.* **5**, e16133 (2016).
14. S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa, Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist, *Nanotechnology* **16**, 846-849 (2005).
15. M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, and R. Gadonas, A femtosecond laser induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, *J. Opt.* **12**(3), 035204 (2010).
16. M. Malinauskas, G. Kiršanskė, S. Rekštytė, T. Jonavičius, E. Kaziulionytė, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, R. Gadonas, and A. Piskarskas, Nanophotonic lithography: a versatile tool for manufacturing functional three-dimensional micro-/nano-objects, *Lith. J. Phys.* **52**, 312-326 (2012).
17. S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.* **22**(2), 132 (1997).
18. M. Farsari, M. Vamvakaki, and B. N. Chichkov, Multiphoton polymerization of hybrid materials, *Journal of Optics* **12**(12), 124001 (2010).
19. I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, V. Purlys, C. Fotakis, A. Pikulin, N. Bityurin, M. Vamvakaki, and M. Farsari, Diffusion-Assisted High-Resolution Direct Femtosecond Laser Writing, *ACS Nano*, **6**(3), 2302–2311 (2012).
20. A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, Z. Balevičius, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Effect of the photoinitiator presence and exposure conditions on laser-induced damage threshold of ORMOSIL (SZ2080), *Opt. Mater.* **39**, 224-231 (2015).
21. J. Mačiulaitis, M. Deveikytė, S. Rekštytė, M. Bratchikov, A. Darinskas, A. Šimbelytė, G. Daunoras, A. Laurinavičienė, A. Laurinavičius, and R. Gudas, Preclinical study of SZ2080 material 3D microstructured scaffolds for cartilage tissue engineering made by femtosecond direct laser writing lithography, *Biofabrication* **7**(1), 015015 (2015).
22. A. Ovsianikov, X. Shizhou, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Fotakis, and B. Chichkov, Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of Zr-based hybrid photosensitive materials, *Opt. Express* **17**(4), 2143 (2009).

23. A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for twophoton polymerization microfabrication, *ACS Nano* **2**(11), 2257–2262 (2008).
24. S. Rekštytė, „Tiesioginio lazerinio rašymo femtosekundiniais šviesos impulsais skaidriose tinklinamose medžiagose metodų vystymas ir taikymai“, Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (2016).
25. M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis, Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications, *Nat. Mater.* **3**(7), 444–447 (2004).
26. K.-U. Jeong, J.-H. Jang, D.-Y. Kim, C. Nah, J. H. Lee, M.-H. Lee, and E. L. Thomas, Three-dimensional actuators transformed from the programmed two-dimensional structures via bending, twisting and folding mechanisms, *Journal of Materials Chemistry* **21**(19), 6824 (2011).
27. S. Rekštytė, D. Paipulas, M. Malinauskas, and V. Mizeikis, Microactuation and sensing using reversible deformations of laser-written polymeric structures, *Nanotechnology* **28**, 124001 (2017).
28. Z.-L. Wu, Y.-N. Qi, X.-J. Yin, X. Yang, C.-M. Chen, J.-Y. Yu, J.-C. Yu, Y.-M. Lin, F. Hui, P.-L. Liu, Y.-X. Liang, Y. Zhang and M.-S. Zhao, Polymer-Based Device Fabrication and Applications Using Direct Laser Writing Technology, *Polymers*, **11**(3), 553 (2019).
29. Y. Tian, Y.-L. Zhang, H. Xia, L. Guo, J.-F. Ku, Y. He, R. Zhang, B.-Z. Xu, Q.-D. Chena, and H.-B. Sun, Solvent response of polymers for micromachine manipulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4835-4838 (2011).
30. Z. Xiong, M.-L. Zheng, X.-Z. Dong, W.-Q. Chen, F. Jin, Z.-S. Zhao, and X.-M. Duan, Asymmetric microstructure of hydrogel: two-photon microfabrication and stimuli-responsive behavior, *Soft Matter* **7**, 10353-10359 (2011).
31. K. Sugioka and Y. Cheng, *Femtosecond Laser 3D Micromachining for Microfluidic and Optofluidic Applications*, (Springer-Verlag, London, 2014).
32. G. M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Jiang, and D. E. Ingber, Soft lithography in biology and biochemistry, *Bio. Engineering* **3**(1), 335–373 (2001).
33. D. K. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, and H. M. Heise, Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication, *Opt. Mater.* **30**(7), 1157–1161 (2008).

34. D. Armani, C. Liu, and N. Aluru, Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining, in Proc. of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems (IEEE, 1999), 222–227.
35. S. Torino, B. Corrado, M. Iodice, and G. Coppola, PDMS-Based Microfluidic Devices for Cell Culture, *Inventions* **3**(3), 65 (2018).
36. K. Sugioka, J. Xu, D. Wu, Y. Hanada, Z. Wang, Y. Cheng, and K. Midorikawa, Femtosecond laser 3D micromachining: a powerful tool for the fabrication of microfluidic, optofluidic, and electrofluidic devices based on glass, *Lab Chip* **14**(18), 3447–3458 (2014).
37. Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado, Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching, *Opt. Express* **12**(10), 2120 (2004).
38. T. W. Lim, Y. Son, Y. J. Jeong, D.-Y. Yang, H.-J. Kong, K.-S. Leec, and D.-P. Kim, Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length, *Lab Chip* **11**, 100–103 (2011).
39. Y.-J. Liu, P.-Y. Chen, J.-Y. Yang, C. Tsou¹, Y.-H. Lee, P. Baldeck, and C.-L. Lin, Three-Dimensional Passive Micromixer Fabricated by Two-Photon Polymerization for Microfluidic Mixing, *Sens. and Mat.* **26**(2), 39-44 (2014).
40. L. Jonušauskas, S. Rekštytė, R. Buividas, S. Butkus, R. Gadonas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Hybrid subtractive-additive-welding microfabrication for lab-on-chip applications via single amplified femtosecond laser source, *Opt. Eng.* **56**(9), 094108 (2017).
41. L. Amato, Y. Gu, N. Bellini, S. M. Eaton, G. Cerullo, and R. Osellame, Integrated three-dimensional filter separates nanoscale from microscale elements in a microfluidic chip, *Lab Chip* **12**, 1135–1142 (2012).
42. Y. Tian, Y.-L. Zhang, J.-F. Ku, Y. He, B.-B. Xu, Q.-D. Chen, H. Xia, and H.-B. Sun, High performance magnetically controllable microturbines, *Lab Chip* **10**, 2902–2905 (2010).
43. D. Wu, J. Xu, L.-G. Niu, S.-Z. Wu, K. Midorikawa, and K. Sugioka, In-channel integration of designable microoptical devices using flat scaffold-supported femtosecond-laser microfabrication for coupling-free optofluidic cell counting, *Light: Scie. & Appl.* **4**, e228 (2015).

44. A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa, and J. Nishii, Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica, *Opt. Lett.* **26**(5), 277 (2001).
45. S. Kim, J. Kim, Y.-H. Joung, S. Ahn, J. Choi, and C. Koo, Optimization of selective laser-induced etching (SLE) for fabrication of 3D glass microfluidic device with multi-layer micro channels, *Micro and Nano Syst. Lett.* **7**(15), (2019).
46. W. Watanabe, Y. Li, and K. Itoh, Ultrafast laser micro-processing of transparent material, *Optics & Laser Technology* **78**, 52–61 (2016).
47. R. Taylor, C. Hnatovsky, and E. Simova, Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass, *Laser & Photonics Review* **2**(1-2), 26–46 (2008).
48. K. Itoh, W. Watanabe, S. Nolte, and C.B. Schaffer, Ultrafast Processes for Bulk Modification of Transparent Materials, *MRS Bulletin* **31**(08), 620–625 (2006).
49. C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, P.P. Rajeev, D. M. Rayner, V. R. Bhardwaj, and P. B. Corkum, Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching, *Applied Physics A* **84**(1-2), 47–61 (2006).
50. J. Gottmann, M. Hermans, N. Repiev, and J. Ortmann, Selective Laser-Induced Etching of 3D Precision Quartz Glass Components for Microfluidic Applications - Up-Scaling of Complexity and Speed, *Micromachines* **8**(4), 110 (2017).
51. F. Sima, H. Kawano, A. Miyawaki, K. Obata, D. Serien, and K. Sugioka, 3D glass nanofluidics fabricated by femtosecond laser processing for study of cancer cell metastasis and invasion, *Proc. of SPIE (LAMOM XXV)* **11267**, 1126714-1 (2020).
52. S. Kim, J. Park, S. So, S. Ahn, J. Choi, C. Koo, and Y.-H. Joung, Characteristics of an Implantable Blood Pressure Sensor Packaged by Ultrafast Laser Microwelding, *Sensors* **19**(8), E1801 (2019).
53. C. Wang, L. Yang, C. Zhang, S. Rao, Y. Wang, S. Wu, J. Li, Y. Hu, D. Wu, J. Chu, and K. Sugioka, Multilayered skyscraper microchips fabricated by hybrid “all-in-one” femtosecond laser processing, *Microsystems & Nanoengineering* **5**(17), (2019).
54. E. Gabrielyan, The basics of line Moire patterns and optical speedup, *ArXiv ID: physics/0703098* (2007).
55. M. C. King, and D. H. Berry, Photolithographic Mask Alignment Using Moire Techniques, *Applied Optics* **11**(11), 2455-2459 (1972).

56. I. Amidror, *The Theory of the Moiré Phenomenon: Volume I: Periodic Layers, Computational Imaging and Vision* (Springer-Verlag, London, 2009).
57. S. Rekštytė, D. Paipulas, and V. Mizeikis, Passive fluidic micro-sensor with all-optical readout realized using a direct laser writing technique, *Opt. Lett.* **44**(18), 4602-4605 (2019).
58. E. Yulianto, S. Chatterjee, V. Purlys, and V. Mizeikis, Imaging of latent three-dimensional exposure patterns created by direct laser writing in photoresists, *Applied Surface Science* **479**, 822–827 (2019).
59. H. Liua, F. Chen, Q. Yangb, J. Sia, and X. Houa, Investigation on femtosecond laser-assisted microfabrication in silica glasses, *Proc. of SPIE* **7843**, 78430V (2010).

Santrauka

Muaro raštų polimerinių mikrojutiklių, integruotų stiklo kanaluose, tyrimas

Emantas Tamulaitis

Šiame darbe yra pristatomi jutikliai, suformuoti trimatės lazerinės litografijos (TLL) technologija, paremta lazerio pluošto sukelta fotopolimerizacijos reakcija polimero pirmtako tūryje. Naudojant šį metodą galima formuoti laisvų formų trimačius mikrodarinius. Priklausomai nuo formavimo parametrų bei polimerinės medžiagos, dariniai gali pasižymėti aukšta erdvine skyra bei skirtingomis ypatybėmis. Tam tikri dariniai gali pasižymėti ir protingų medžiagų (angl. *smart materials*) savybėmis. Tokie objektai keičia savo formą ar savybes, kai yra veikiami tam tikro išorinio poveikio.

Naudojant polimerinę medžiagą SZ2080 fotojautrintą įmaišant 1% fotoiniciatoriaus Irgacure 369 buvo formuojami jutikliai, paremti Muaro raštų principu. Šie raštai atsiranda dėl dviejų polimerinių gardelių persiklojimo. Tokio tipo dariniai skirtingai deformuojasi (brinksta ar traukiasi) juos veikiant skirtingais skysčiais. Registruojant Muaro kampą bei jo pokytį, galima įvertinti šių deformacijų dydį, tipą ir spręsti apie skysčių ar jų koncentracijų pokyčius. Siekiant funkcionalizuoti tokius jutiklius, jie buvo įrašomi į lydyto kvarco padėkluose suformuotus mikrokanalus. Buvo nustatyta, jog didelis kanalo dugno šiurkštumas turi neigiamą įtaką tokių jutiklių formavimui ir patvarumui. Kaip ir tikėtasi, mažinant formavimo galią dėl porėtesnės darinio struktūros jutikliai deformuojasi stipriau ir yra registruojamas didesnis Muaro rašto kampas. Darbo metu pavyko suformuoti jutiklį, kurio deformacijos amplitudė siekia 19,9%. Toks darinys išsiplėtė 5,7% 4-metil-2-pentanone ir susitraukė 14,2% distiliuotame vandenyje, kas atitinka 112° Muaro kampo pokytį. Buvo pastebėtas tendencingas Muaro kampo verčių kitimas tame pačiame tirpiklyje darinius vertinant po 7 parų nuo ryškinimo proceso. Darinius tikrinant po 14 parų Muaro kampo vertės toliau nebekito ir atitiko vertes, registruotas praėjus 7 paroms.

Apibendrinant, šio darbo metu pavyko suformuoti Muaro raštų principu paremtus jutiklius stiklo mikrokanaluose bei įvertinti svarbius tokio metodo parametrus. Tokio tipo dariniai galėtų būti taikomi biologiniuose, mediciniuose ar kituose taikymuose, kuriuose yra reikalingas skysčių pokyčio sekimas. Kadangi TLL metodu galima formuoti darinius iš įvairių medžiagų, tokių jutiklių funkcionalumas ir ilgaamžikumas galėtų būti gerinamas juos formuojant iš kitų polimerinių pirmtakų ar jų mišinių, kuriuose nebūtų stebimas deformacijų kitimas laiko eigoje.

Summary

Investigation of Moire Pattern Generating Microsensors in Glass Channels

Emantas Tamulaitis

In this work fabrication of sensors using three-dimensional laser lithography (3DLL) is presented. This method is based on photopolymerization reaction induced by a laser beam in a polymer precursor volume. Usage of this technology enables formation of three-dimensional microstructures which can have high spatial resolution and various properties depending on the fabrication parameters and polymeric material used. Certain structures may also have the properties of smart materials. Structures fabricated out of such materials may change their shape or properties when exposed to certain external stimuli.

Using polymeric substance SZ2080 photosensitized by adding 1% of photoinitiator Irgacure 369 microsensors based on the principle of Moiré patterns which result from overlap of two polymeric gratings were formed. Such structures can deform (swell or shrink) when exposed to different liquids. It is possible to assess the magnitude and type of these deformations by measuring the change of Moiré patterns and determine change of fluids or their concentrations. In order to functionalize these sensors they were fabricated in microfluidic fused silica channels. It was found that high roughness of the channels bottom surface has a negative effect on the fabrication and durability of such sensors. As expected, while reducing the laser power larger deformations can be seen due to increased porosity in the structure of the sensor resulting in a higher angle of the Moiré pattern. During this work a microsensor was formed which showed deformation amplitude of 19.9%. This particular example swelled by 5,7% in 4-methyl-2-pentanone and shrunk by 14,2% in distilled water corresponding to a 112° change in the Moiré pattern angle. A tendentious change of Moiré patterns in the same solvent was observed when the sensors were evaluated 7 days after the development process. When evaluating these sensors after 14 days, the angles did not change further and corresponded to the values recorded after 7 days.

In conclusion, sensors based on the principle of Moiré patterns were successfully fabricated in fused silica microchannels and essential factors of such method were determined. These sensors could be used in biological, medical or similar applications which require fluid change monitoring. Since various materials can be processed by 3DLL, the functionality and longevity of such sensors could be improved by fabricating them from other polymeric precursors or their mixtures which would not show changes in deformations over time.