

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Edvinas Skliutas

EPOKSIDINTO AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS FORMAVIMAS
OPTINE 3D LITOGRAFIJA

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos
studijų programa

Studentas	Edvinas Skliutas
Leista gintis	2019-05-30
Darbo vadovas	dr. Mangirdas Malinauskas
Konsultantas	prof. dr. Jolita Ostrauskaitė
Recenzentas	dr. Vytautas Purlys
L. e. p. LTC Direktorius	doc. dr. Rytis Butkus

Vilnius 2019

Turinys

Pagrindiniai darbe naudoti akronimai ir žymėjimai	2
Įvadas	3
1 Literatūros apžvalga	5
1.1 Fotopolimerizacija	5
1.2 Stereolitografija	6
1.2.1 Stereolitografija ir jos rūšys	6
1.2.2 Medžiagų tiesinė optinė sugertis	10
1.2.3 Dervos, naudojamos stereolitografijoje	11
1.3 Netiesinė lazerinė litografija	13
1.3.1 Netiesinė šviesos-medžiagos sąveika	13
1.3.2 Netiesinės lazerinės litografijos realizavimas ir taikymai	13
1.3.3 Netiesinės lazerinės litografijos erdvinė skyra ir jos įvertinimas	14
1.3.4 Netiesinės lazerinės litografijos našumas	17
1.3.5 Medžiagos, naudojamos netiesinėje lazerinėje litografijoje	17
2 Tyrimo metodika	19
2.1 Įranga	19
2.2 Medžiagos	21
2.3 Dervų paruošimas	22
2.4 Eksperimentų aprašymas	23
3 Rezultatai ir jų aptarimas	26
3.1 Optinis 3D makroformavimas	26
3.1.1 Dervos cheminės sudėties atrinkimas	26
3.1.2 Selektyvus dervos polimerizavimas bei h_a ir T_k parametrų nustatymas	28
3.1.3 Atspausdintų membranų aukščių įvertinimas ir palyginimas su apskai- čiuotais	29
3.1.4 Fotoiniciatoriaus kiekio įtaka h_a ir T_k parametrams	31
3.1.5 Trimačių darinių spausdinimas	31
3.2 Netiesinė lazerinė litografija	33
3.2.1 Formavimo parametrų nustatymas	33
3.2.2 Skyros ir našumo įvertinimas, darinių formavimas aukšta skyra	35
3.2.3 Didesnių kaip $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ploto ir kitų darinių formavimas	37
4 Pagrindiniai rezultatai ir išvados	41
Literatūros sąrašas	42
Publikacijos ir konferencijos	47
Santrauka	51
Summary	52

Pagrindiniai darbe naudoti akronimai ir žymėjimai

- a – šviesos šaltinio emisijos ir terpės sugerties spektrų persiklojimo parametras
- 3D – trimatis
- BAPO – fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas
- CAD – kompiuterinės 3D modelių kūrimo programos (angl. computer-aided design)
- CLIP – nuolatinė skysčio sąsajos gamyba (angl. continuous liquid interface production)
- D_n – normuota energijos dozė, [J/cm²]
- D – sufokusuoto lazerinio pluošto/vokselio/polimerizuotos gijos skersiniai matmenys, [μm]
- DLP – skaitmeninis šviesos apdorojimas (angl. digital light processing)
- DMD – skaitmeninis mikroveidrodžių prietaisas (angl. digital micromirror device)
- d_{xy} – atstumas tarp gretimų lazerinės spinduliuotės pluošto skenavimų, [μm]
- E_g – draustinių juostų tarpas
- EASA – epoksidintas akrilintas sojų aliejus
- h_a – šviesos įsiskverbimo į medžiagą gylis, [μm]
- I, I_{st}, I_0 – intensyvumas, slenkstinis I , pradinis I , [W/cm²]
- IR – infraraudonoji spinduliuotė
- IRGACURE 369 – 2-benzil-2-dimetilamin-1-(4-morfolinfenil)-butanonas-1
- L – sufokusuoto lazerinio pluošto/vokselio/polimerizuotos gijos išilginiai matmenys, [μm]
- LED – šviesos diodas
- m. d. – milijoninės dalys
- NA – skaitinė apertūra (angl. numerical aperture)
- NLL – netiesinė lazerinė litografija
- O3DS – optinis trimatis spausdintuvas
- P – vidutinė lazerinės spinduliuotės galia, [W]
- PI – fotoiniciatorius (angl. photoinitiator)
- RT – „Raiškos tiltai“
- SEM – skenuojantysis elektronų mikroskopas (angl. scanning electron microscope)
- SLA – stereolitografija (angl. stereolithography)
- STL – failų formatas (angl. standard triangle language)
- t_p, T_k – ekspozicijos trukmė, kritinė trukmė, [s]
- t_{gel} – gelio taškas, [s]
- TPO – difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas
- TPO-L – etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas
- UV – ultravioletinė spinduliuotė
- v – lazerinės spinduliuotės pluošto skenavimo greitis, [mm/s]
- w/w, % w/w – masės dalis, procentinė masės dalis
- z_p – polimerizacijos gylis, [μm]

Įvadas

Šviesa – greičiausias ir vienas tiksliausių „įrankių“, kada nors įvaldytas žmonijos. Ją galima perduoti dideliais atstumais ir moduluoti aukštu dažniu, kas puikiai tinka duomenų perdavimui. Terpėje sklindanti šviesa patiria įvairiausių pokyčius (lūžis, sklaida, sugertis ir t.t.). Jų detektavimas yra mikroskopijos ir spektroskopijos pagrindas. Šviesa įmanoma atlikti selektyvias procedūras nepažeidžiant aplinkinių objektų, todėl pritaikoma medicinoje ir gyvybės moksluose. Kita vertus, ją galima panaudoti medžiagai modifikuoti: suvirinti, perlydyti, perpjauti, pragręžti ir kt., kas patrauklu pramonėje. Galiausiai, pasitelkiant šviesą ir ja indukuotas fotochemines reakcijas, yra įmanomas trimačių (3D) daiktų kūrimas. Pastaroji technologija žinoma kaip stereolitografija (angl. stereolithography, SLA).

SLA buvo pradėta naudoti nuo praeito amžiaus devintojo dešimtmečio ir pritaikyta modelių, prototipų ar net produktų gamybai [1]. Nuo to laiko buvo sukurta skirtingo tipo SLA principu veikiančių prietaisų: nuo didelių staklių industrinei gamybai iki stalinių aparatų, žinomų kaip optiniai 3D spausdintuvai (O3DS). Jie vis dažniau sutinkami laboratorijose, kur yra naudojami pasigaminti nestandartinius, poreikius atitinkančius įrankius, ar net gydymo įstaigose, kur bandoma sukurti atspausdintus protezus, alternatyvius dabartiniams [2]. SLA suteikia galimybę išstobulinti kuriamą prototipą prieš paleidžiant jo serijinę gamybą standartiniais gamybos metodais ir tai leidžia sumažinti projektuojamų daiktų gamybos kaštus.

Kalbant apie SLA, turimas mintyje makroskopinių (mm, cm, ar m skalės) matmenų objektų formavimas. Tačiau sutinkama taikymų, kuriuose reikalingi mikro (μm) matmenų daiktai, pagaminti nanometrų tikslumu. Įprasti SLA technologiniai sprendimai neleidžia pasiekti tokio aukšto tikslumo. Tai padaroma aštriai sufokusuojant ultratrumpųjų impulsų (ps, fs) lazerinę spinduliuotę į skaidrias terpes (pvz., stiklus, polimerus), kuriose dėl netiesinių optinių reiškinių galima sukurti medžiagos pakitimus. Dėl to šią technologiją toliau vadinsime netiesine lazerine litografija (NLL). Kontroliuojant pluošto padėtį, įmanoma suformuoti norimus darinius, kurie gali būti 3D objektai. NLL naudojama tokiose srityse, kaip medicina [3], mikrooptika [4], fotonika [5], jutiklių gamyba [6] ir kt.

Tiek SLA, tiek NLL naudoja šviesos šaltinius 3D objektams formuoti skaidriose terpėse. Dėl to šiame darbe jas vadinsime apibendrinta sąvoka – optinė 3D litografija (O3DL). Technologiniai skirtumai ir fizikiniai procesai lemia jų pritaikymų sritis ir pasiekiamas galimybes. Tačiau šioms technologijoms išlieka bendras faktorius – medžiaga. Priklausomai nuo medžiagos fizikinių ir cheminių savybių, pagaminamo kiekio bei iš jos suformuotų galutinių objektų ypatybių, ji bus tinkama naudoti arba SLA, arba NLL. Šiuo metu yra naudojami akrilatai ir epoksidinės dervos [7], sutinkama hidrogelių [8], organinių-neorganinių junginių [9]. Mokslinėje literatūroje daugėja straipsnių apie kitų medžiagų formavimą: fotolitografiją naudojant celiuliozę [10], bio-spausdinimui skirtų šviesa tinklinamų sistemų kūrimą [11], regimajai spinduliuotei jautrių fotoiniciatorių tyrimus [12], gamtinės kilmės akrilatinės dervos [13]. Ypač daug dėme-

sio skiriama iš atsinaujinančių augalinių šaltinių dideliais kiekiais išgaunamoms žaliavoms [14]. Pavyzdžiui, modifikuojant sojų pupelių aliejų, gaunamas epoksidintas akrilintas sojų aliejus (EASA), kuris gali būti sutinklinamas, nes turi daug akril-, epoksi- ir hidroksigrupių. Dėl to jis yra naudojamas pramonėje dangų gamybai. Tačiau dar nėra pademonstruotas šio produkto tinkamumas 3D objektų formavimui. Atsižvelgiant į ribotą medžiagos pasirinkimą O3DL technologijai bei aktualėjant ekologiniams klausimams, šiame darbe buvo tiriamas EASA.

Darbo tikslas yra ištirti EASA tinkamumą O3DL. Jam pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

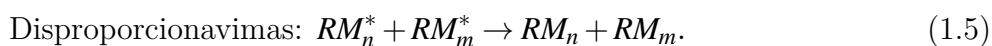
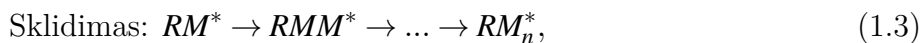
1. Paruošti EASA šviesai jautrius mišinius su skirtingais tirpikliais, fotoiniciatoriais ir jų kiekiais bei įvertinti polimerizuotų mišinių mechanines savybes;
2. Polimerizuoti paruoštus mišinius 385 nm ir 405 nm bangos ilgio spinduliuotėmis ir remiantis Beer-Lambert dėsnio įvertinti įsiskverbimo gylio į medžiagą h_a bei kritinės trukmės T_k parametrus;
3. Atrinkti tinkamiausią mišinį, nustatyti optinio 3D makroformavimo parametrus ir pademonstruoti 3D darinių formavimą dviem SLA spausdintuvais (385 nm ir 405 nm);
4. Keičiant lazerinės spinduliuotės vidutinę galią P , pluošto skenavimo greitį v ir atstumą tarp gretimų skenavimų d_{xy} , surasti EASA NLL formavimo parametrus;
5. Ištirti, kokius mažiausius struktūrinius elementus galima suformuoti ir kokį našumą pasiekti EASA NLL technologija, priklausomai nuo P ir v .

1 Literatūros apžvalga

1.1 Fotopolimerizacija

Stereolitografija (angl. stereolithography, SLA) yra galima dėl fotocheminės polimerizacijos reakcijos. Toliau šią reakciją vadinsime fotopolimerizacija. Tai monomerų jungimasis į didesnės molekulinės masės molekules – polimerus, kai molekulę sužadina sugerta optinės spinduliuotės energija. Svarbu aptarti, kaip vyksta šis procesas.

Šviesa sužadinus molekulę, nutrūksta jos kovalentiniai ryšiai ir susidaro aktyvieji centrai. Radikalinės polimerizacijos atveju tai yra laisvieji radikalai. Įprastai medžiagos pasižymi didele sugertimi ultravioletinėje (UV) spektro srityje. Tai reiškia, kad radikalui sužadinti reikia naudoti UV šaltinius, kas ne visada patogu dėl praktinių aspektų (oro sugertis, jonizacija, aukšta šaltinių kaina). Todėl į monomerų mišinį įdedama fotoiniciatoriaus (angl. photoinitiator, PI) – medžiagos, turinčios sugertį artimojoje UV arba regimojoje srityse. Fotopolimerizacija aprašoma etapais, kurie nusakyti lygtimis (1.1-1.5) [15]. Pirmoji šios reakcijos dalis vadinama fotolize (1.1). Jos metu fotoiniciatoriaus molekulė sugeria vieną arba daugiau fotonų ir yra sužadinama. Susidaręs laisvasis radikalas sąveikauja su monomero molekule, jai perduoda energiją ir paverčia monomero radikalą. Šis proceso etapas vadinamas inicijavimu (1.2). Monomero radikalas pradeda jungtis su kitu monomeru į makroradikalą, grandinės gale paliekant nesuporuotą elektroną. Tai yra polimerizacijos reakcijos pradžia (1.3). Procesas vyksta iki nutrūkimo (1.4-1.5), kuris atsiranda dėl poros priežasčių: rekombinacijos arba disproporcionavimo. Rekombinacijos atveju makroradikalai aktyviaisiais galais susijungia į makromolekulę (1.4), disproporcionavimo – iš vienos monomerų grandinės išplėšiamas vandenilis ir prijungiamas prie kitos, taip sudarant dvi uždaras nebereaguojančias grandines, kurių vienos gale yra dvigubasis ryšys (1.5). Radikalinė fotopolimerizacija yra plačiai taikoma spausdinimo, elektronikos, optinių medžiagų, hermetikų ir dangų ruošime [16].



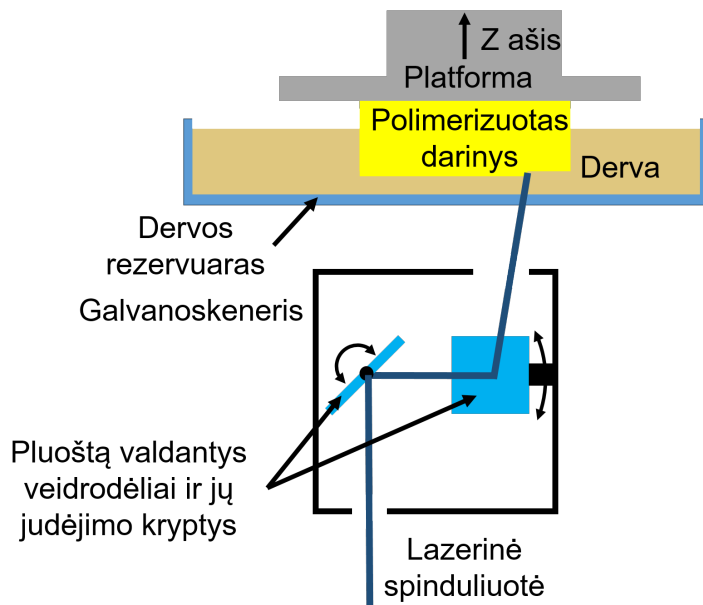
1.2 Stereolitografija

1.2.1 Stereolitografija ir jos rūšys

SLA yra fotopolimerizacija paremta sparčiosios prototipų gamybos technologija, kuomet šviesai jautrios dervos UV spinduliuote polimerizuojamos į kietus objektus. Šiame skyriuje pakalbėsime apie jos rūšis, techninius parametrus ir pritaikymus.

Stereolitografijoje, kaip ir kitose sparčiosios prototipų gamybos technologijose, pirmiausia paruošiamas norimo daikto modelis. Tam naudojamos specialios kompiuterinės programos, kuriomis galima kurti, modifikuoti ir analizuoti trimačius objektus. Jos dar dažnai vadinamos anglišku terminu *computer-aided design*, arba jo trumpiniu CAD. Populiarėjant sparčiajai gamybai ir jai tapus prieinama vidutiniam vartotojui, buvo sukurta įvairių CAD programų. Dalis jų yra nemokamos, paprastos naudoti bei turi pakankamai funkcijų paruošti norimam modeliui: „3D Builder“, „BlocksCAD“, „LibreCAD“, „Meshmixer“, „FreeCAD“ ir kt. Norint sumodeliuoti sudėtingus, kompleksinius ir tikslumo reikalaujančius objektus, reikia naudoti pajėgesnes, daugiau komandų turinčias, dažnai specifiniams taikymams (pvz., architektūrai, mechaninei inžinerijai) skirtas programas. Gerai žinomos ir paplitusios yra „AutoCAD“, „SolidWorks“, „SketchUp“, „Solid Edge“, „VariCAD“ programinės įrangos. Įprastai jos būna mokamos arba suteikiama vieno mėnesio nemokama bandomoji versija. Optimalu sukurti tokį 3D modelį, kuris atitiktų galutinį gaminį ir nereikalautų papildomų veiksmų, pvz., surinkimo. Taip būtų galima suformuoti visą objektą iškart vieno proceso metu, sutaupant gamybos laiką. Tačiau produktai gali būti sudėtiniai arba dėl technologiją ribojančių faktorių (pvz., įrenginio darbinis tūris) reikia formuoti pavienes dalis, kurios galiausiai sujungiamos ir sutvirtinamos viena su kita į galutinį prototipą ar produktą. Kai modelis būna paruoštas, toliau jis perkeliamas į greitojo prototipavimo aparatui pritaikytą programą. Įprastai kiekvienas gamintojas turi savo programinę įrangą, aptarnaujančią jo įrenginį. Šiame etape atliekamas modelio paruošimas gamybai: parenkama optimali objekto orientacija, užtikrinanti trumpiausią gamybos laiką, jeigu reikia, uždedamos pagalbinės konstrukcijos ir galiausiai modelis suskirstomas į sluoksnius pagal įrenginio technines specifikacijas ir naudojamos darbinės medžiagos parametrus. Šiuolaikinės mašinos gali suformuoti nuo dešimčių μm iki kelių šimtų μm aukščio sluoksnius. Susluoksniuoto modelio failas toliau perduodamas formavimo įrenginiui. Tai gali būti atliekama tiesiog perduodant koordinačių rinkinį standartine programine G-kodo kalba, skirta valdyti gamybines mašinas. Kai failas perduotas, konkreti mašina pradeda vykdyti gamybinį ciklą, sudarytą iš jai būdingų žingsnių. Toliau ir aptarsime, kaip tai realizuojama SLA.

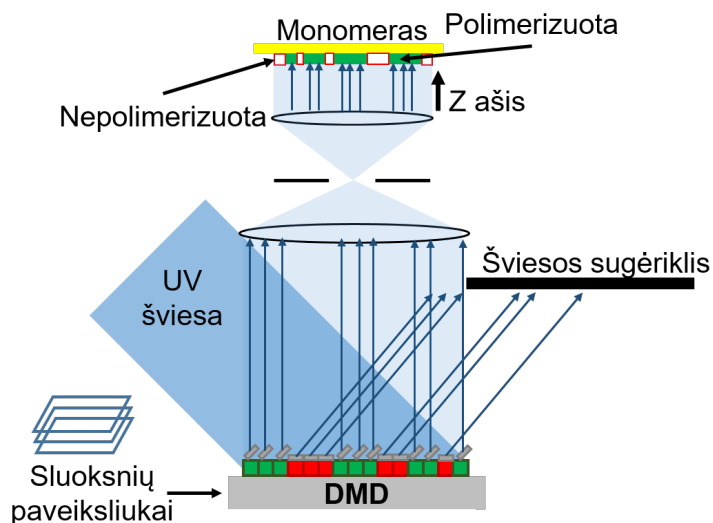
Yra du SLA tipai: lazerinio skenavimo ir projekcinio atvaizdavimo. Pirmiausia pakalbėkime apie lazerinio skenavimo SLA. Jos schema vaizduojama 1-ame pav. Šiuo atveju šviesos šaltinis yra koherentinis. Dažnai tam gali būti naudojami lazeriniai diodai, kurių spinduliuotė patenka į UV A sritį [1] (UV-A 315-400 nm). Ji gali būti gerai sugerama daugelio fotopolimerizacijos reakcijai sužadinti naudojamų PI. Be to, lazeriniai diodai yra pigūs, kompaktiški ir patiki-



1 pav. Lazerinio skenavimo SLA principinė veikimo schema. Lazerinė spinduliuotė įvedama į galvanoskenerį. Jame esantys veidrodėliai pagal G-kode užduotas koordinatas valdo spindulį XY ašimis. Toliau spinduliuotė įvedama į rezervuarą, kuriame įpilta fotojautri derva. Srityse, kur vyksta ekspozicija, derva polimerizuojama. Sluoksnių aukščiai užduodami platforma, kuri juda Z ašimi.

mi. Turimas lazerinis pluoštas yra fokusuojamas į dervą taip, kad būtų sukietintas norimo aukščio sluoksnis. Tai reiškia, kad spinduliuotė turi praeiti konkretų medžiagos storį ir būti jame tiesiškai sugerta. Todėl visos gamybos metu pluošto židiny yra fiksuotas konkrečiame aukštyje, o kad būtų suformuotas vis kitas sluoksnis, turi keistis formuojamo gaminio padėtis. Pluoštas yra skenuojamas per visą sluoksnio skerspjūvį. Tai atliekama galvanoskeneriais, kuriuose įmontuoti du apie savo ašį galintys pasisukti veidrodėliai. Jų judėjimas paskaičiuojamas pagal G-kode įrašytas koordinatas ir taip vykdomas lazerinio pluošto skenavimas X ir Y ašimis. Procesas kartojamas tol, kol suformuojami visi sluoksniai. Lazerinės SLA skyrą XY plokštumoje nusako lazerinio pluošto dėmės dydis. Kuo jis siauresnis, tuo aukštesnė skyra. Pavyzdžiui, komerciniuose „Formlabs“ SLA įrenginiuose galima pasiekti 140 μm dydžio dėmę. Iš tikrųjų, pasiekiamą skyrą prastesnė nei nurodyta vertė, nes polimerizacijos reakcija išplinta už apšviestos zonos ribų ir tikrasis linijos plotis yra didesnis, nei lazerinio pluošto dėmės dydis.

Toliau pakalbėkime apie projekcinio atvaizdavimo, arba skaitmeninio šviesos apdorojimo (angl. digital light processing, DLP) SLA (2 pav.). Šį kartą kaip šviesos šaltinis naudojamas LED, kuris taip pat gali šviesti UV-A srityje. Priešingai nei lazerinėje SLA, dabar šviesos srautas yra išplėstas ir juo galime apšviesti visą sluoksnio skerspjūvį vienu metu. Taip išvengiama skenavimo ir dėl to sutaupoma gamybos laiko. Iš esmės atliekamas paveikslukų, sudarytų iš juodų ir šviesių sričių, projektavimas. Kad būtų galima išgauti reikiamą projekciją, LED pluoštas yra moduluojamas skaitmeniniu mikroveidrodiniu prietaisu (angl. digital micromir-



2 pav. DLP SLA principinė schema. Spinduliuotė apšviečia DMD, kuris sukuria projekcijas pagal įvedamų paveikslukų informaciją. Žali kvadratai vaizduoja mikroveidrodėlius įjungimo padėtyje, raudoni – išjungimo. Projektija atvaizduojama į monomerą, kuris selektyviai polimerizuojamas: žalios sritys – polimerizuotos, raudonos – ne. Z ašis rodo platformos judėjimo kryptį. Jai pakilus į viršų, formuojamas naujas sluoksnis.

ror device, DMD) [17]. DMD yra sudarytas iš mikroveidrodėlių masyvo (įprastinis standartas 1280×800). Mikroveidrodėliai turi dvi padėtis: išjungimo ir įjungimo. Esant išjungimo padėčiai, jis atspindi šviesą į šoną ir jo vietoje turime tamsų tašką, o esant įjungimo padėtyje, spinduliuotė nukreipiama į eksponuojamą paviršių ir turime šviesų tašką. Priklausomai nuo pačių mikroveidrodėlių dydžio, atstumo tarp jų ir naudojamos atvaizdavimo optikos, sukuriami konkrečių matmenų vaizdo pikseliai, kurie įprastai būna $10\text{-}50\ \mu\text{m}$ dydžio. Tai ir apsaoko DLP SLA pasiekiamą skyrą XY ašyje. Žinoma, kaip ir minėta anksčiau, tikroji skyra priklausys nuo medžiagos ir joje vykstančios polimerizacijos reakcijos ypatumų.

Pagrindinis ir lazerinės SLA, ir DLP SLA technologijų trūkumas yra sluoksninė gamyba. Pirmiausia reikia paminėti, kad taip formuojami objektai pasižymi anizotropija: jų mechaninės savybės spausdinimo kryptimi skiriasi nuo jai statmenos krypties [18]. Antra, ant išlenktų ar kampuotų paviršių pasireiškia „laipteliavimo“ efektas, kuris priklauso nuo užduoto sluoksnio aukščio [19]. Galiausiai, formuojant objektus iš pavienių sluoksnių, išauga gamybos laikas, nes reikia daug kartų atkartoti šiuos žingsnius: 1) — platformos įmerkimas į dervą, 2) — selektyvi ekspozicija, 3) — suformuoto sluoksnio atskyrimas nuo formavimo langelio, 4) — mechaninis dervos užliejimas naujam sluoksniui formuoti ir 5) — platformos pozicionavimas į naują padėtį. Siekiant paspartinti gamybos procesą, buvo sugalvotos technologijos, naudojančios tik 1) ir 2) žingsnius. Tai realizuojama panaudojant procesus, stabdančius polimerizacijos reakciją. Veikiant reakciją inicijuojantiems ir stabdantiems veiksniams bei tuo pat metu kontroliuojant jų poveikį, galima pasiekti nepertraukiamą formavimo procesą tolygiu Z ašies transliavimu. Vienas

tokių būdų yra vadinamas nuolatine skysčio sąsajos gamyba (angl. continuous liquid interface production, CLIP) [20]. Šios technologijos esminis skirtumas nuo SLA yra tai, kad su derva kontaktuojantis skaidrus langelis spinduliuotei praleisti yra pralaidus ir atmosferiniam deguoniui. Deguonis nuslopina sužadintą PI arba suformuoja peroksidą, sąveikaujantį su laisvaisiais radikalais [21,22]. Jo koncentracija didžiausia ties langelio paviršiumi, todėl ten susidaro nepolimerizuojamos dervos sluoksnis [23]. Polimerizacija vyksta tik tada, kai pasiekiamas deguonies kiekis, palaikantis pusiausvyrą tarp radikalų generavimo ir jų slopimo dėl deguonies [24]. Dėl tolygios formuojamo objekto transliacijos CLIP metodas leidžia gaminti monolitinius daiktus, pasižyminčius izotropinėmis mechaninėmis savybėmis ar mažesniu laipteliavimo efektu. Kiti šio metodo privalumai yra formavimo greičio priklausomybės nebuvimas nuo pasirinkto sluoksnio aukščio, šviesos išskverbimo gyliui į medžiagą reguliuoti nereikia naudoti papildomų sugėriklių. Paskelbtas mokslinis straipsnis, pristatantis alternatyvą CLIP technologijai. Publikacijos autoriai sukūrė dervą, kurioje laisvieji radikalai generuojami žadinant PI 458 nm bangos ilgio spinduliuote, o slopinimas vyksta 365 nm šviesa aktyvinant slopiklio molekules [25]. Kadangi naudojami du bangos ilgiai, technologija pavadinta dvibange tūrine polimerizacija (angl. Dual-wavelength volumetric photopolymerization confinement). Tūrinė todėl, nes reguliuojant UV ir mėlynos šviesos intensyvumus, galima kontroliuoti gylį, kuriame vyks reakcijos slopinimas. Straipsnyje įvardijama, kad šios technologijos pranašumas lyginant su CLIP yra tai, jog gaunamas didesnis nepolimerizuotos dervos sluoksnis (keli šimtai μm , CLIP – dešimtys μm), todėl galima spausdinti klampias dervas ir didesnio ploto objektus. Trūkumas – esant didesniam nepolimerizuotam sluoksniui žadinimo spinduliuotė nuslopinama ir dėl to lėtėja spausdinimo greitis.

Bendrai kalbant, SLA yra naudojama sparčiau prototipų gamybai iš plastikų. Ji skirta įvertinti, ar sukurtas objekto modelis yra tinkamas gamybai. Jeigu taip, tada patikrinama, ar atspausdintas objektas neturi nenumatytų defektų, netobulumų ir netikslumų, kuriuos būtų galima koreguoti turimame modelyje. Ši technologija tapo populiari įrankių ar net prietaisų gamyboje kaip galutinio produkto kūrimo kaštus mažinanti technologija. Ji leidžia greitai (per kelias ar keliolika valandų) gauti galutinį darinį ir įvertinti jo funkcionalumą, pritaikomumą ir realizavimą kitose gamybos linijose, gaminti sudėtinus objektus ir tam sunaudoti palyginti nedidelius kiekius medžiagos. Dėl to SLA naudojama meno, juvelyrikos ir dizaino srityse, medicininuose taikymuose, pvz., stomatologijoje gaminant dantų karūnėles, kapas ir chirurginius kreipiklius [2]. Pasiekiami mikrometrų eilės skyra yra tinkama kurti mikrofluidikos prietaisams [26] ir jutiklių gamybai [27]. Technologija yra vystoma mažinant proceso žingsnių skaičių, tikintis padidinti gamybos spartą ir pašalinti suformuotų objektų defektus, atsirandančius dėl sluoksninės gamybos [28].

1.2.2 Medžiagų tiesinė optinė sugertis

Praeitame skyriuje buvo užsiminta apie SLA technologijoje pasiekiamą skyrą XY plokštumoje. Tačiau labai svarbi yra ir Z skyra. Ji nusako, kokio aukščio sluoksnius įmanoma suformuoti konkrečioje dervoje. Kitaip tariant, Z skyra lemia, kokį ploniausią darinį arba žemiausią kanalą galima suformuoti. Tai svarbu žinoti tokiuose taikymuose, kaip membranų gamyba arba mikrofluidika [29]. Šiame skyriuje aptarsime mechanizmą, lemiantį skyrą Z ašyje [30].

Kokio aukščio sluoksnį įmanoma polimerizuoti priklausys nuo to, kaip giliai šviesa gali prasiskverbti į dervą. Tai lemia jos sugerties koeficientas α . α apibūdina šviesos nukeliautą atstumą medžiagoje, po kurio spinduliuotės intensyvumas I sumažėja e^{-1} kartų. Matavimo vienetai yra μm^{-1} . Jam atvirkščias dydis nusakys gylį, į kurį šviesa gali prasiskverbti:

$$h_a = 1/\alpha. \quad (1.6)$$

Jeigu pradinis šviesos intensyvumas ties dervos paviršiumi yra I_0 , tai iš Beer-Lambert dėsnio galime žinoti intensyvumą gylyje z , matuojamą W/cm^2 :

$$I(z) = I_0 e^{-z/h_a} \quad (1.7)$$

Padauginę šią formulę iš laiko, apskaičiuojame energijos dozę, matuojamą J/cm^2 vienetais. Polimerizacijos procesui reikia apibrėžti kritinę energijos dozę D_k , kurios pakanka įvykdyti polimerizaciją tiek, kad derva taptų kieta. Konkrečiame gylyje z_p , vadinamu polimerizacijos gyliu, D_k pasiekama per tam tikrą ekspozicijos trukmę t_p . Išraiška:

$$D_k = t_p I_0 e^{-z_p/h_a}. \quad (1.8)$$

Toliau reikia apibrėžti kritinę trukmę T_k , per kurią pasiekama D_k , kai turimas intensyvumas yra I_0 :

$$T_k = D_k/I_0. \quad (1.9)$$

Turint šias išraiškas, galima užrašyti lygtį polimerizacijos gyliui z_p :

$$z_p = h_a \ln\left(\frac{t_p}{T_k}\right). \quad (1.10)$$

Šios lygtys galioja monochromatinei šviesai ir kai α yra pastovus visame šaltinio spektre. Tačiau α priklauso nuo bangos ilgio $\alpha(\lambda)$, o šaltiniai spinduliuoja polichromatinę spinduliuotę, kurios intensyvumas taip pat priklauso nuo λ : $I_0(\lambda)$. Tada energijos dozės išraiška bus tokia:

$$D(z, t) = t \int_0^\infty I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)z} d\lambda. \quad (1.11)$$

Šią išraišką galime sunormuoti į dozę ties medžiagos paviršiumi, kur dar nepasireiškia sugertis. Taip apskaičiuojame normuotą energijos dozę $D_n(z)$, kuri apibūdina, kaip greit energija mažėja medžiagoje priklausomai nuo koordinatės z , ir turi funkcijos $e^{-\alpha(\lambda)z}$ pavidalą, padaugintą iš $I_0(\lambda)$.

$$D_n(z) = \frac{D(z,t)}{D(0,t)} = \frac{\int_0^\infty I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)z}dz}{\int_0^\infty I_0(\lambda)dz}. \quad (1.12)$$

Ši išraiška gali būti aproksimuojama tokia funkcija [31]:

$$D_n(z) = ae^{-z/h_a} + c = 1 - a(1 - e^{-z/h_a}). \quad (1.13)$$

$c = 1-a$, randamas iš sąlygos $D_n(0) = 1$. Parametras a nusako sugėriklio (mūsų atveju foto-iniciatoriaus) sugerties ir šaltinio emisijos spektrų persiklojimą. Jeigu persiklojimas didelis, tai $a = 1$, ir išraiška supaprastėja:

$$D_n(z) = e^{-z/h_a}. \quad (1.14)$$

Remiantis [31] šaltiniu, polimerizacijos gylį z_p būtų tiksliau skaičiuoti pagal išraišką:

$$z_p = h_a \ln\left(\frac{t_p a}{a(T_k + t_p) - t_p}\right). \quad (1.15)$$

Kai $a = 1$, gauname (1.10) išraišką.

Matome, kad norint įvertinti, kokio aukščio sluoksnis bus sukietintas po tam tikros ekspozicijos trukmės, būtina žinoti šviesos įsiskverbimo į medžiagą gylį h_a ir kritinę trukmę T_k . Pavyzdžiui, komercinėse dervose šios vertės gali būti: „PR48“ – $h_a = 80 \mu\text{m}$, $T_k = 0,7 \text{ s}$, „PlasClear“ – $h_a = 120 \mu\text{m}$, $T_k = 0,4 \text{ s}$, „FSL Clear“ – $h_a = 320 \mu\text{m}$, $T_k = 0,5 \text{ s}$ [30].

1.2.3 Dervos, naudojamos stereolitografijoje

SLA technologija buvo tobulinama, daroma paprasčiau naudojama bei greičiau įsisavinama ir piginama, todėl ji tapo prieinama didesniai vartotojų ratui. Savaimė suprantama, kad tuo pačiu daugėjo šios technologijos pritaikymo būdų. Priklausomai nuo taikymo, atsirado poreikis turėti įvairių dervų, kad iš jų pagaminti daiktai pasižymėtų konkrečiomis savybėmis. Šiame skyriuje bus apžvelgtos komercinės SLA dervos ir aptarti moksliniai darbai, kuriuose nagrinėjamas naujų medžiagų kūrimas.

Pirmiausia reikia pastebėti tai, kad yra nemažai optinius 3D spausdintuvus (O3DS) gaminančių įmonių. Jų būtų galima išskirti bent apie dvi dešimtis. Atskirų gamintojų prietaisai vienas nuo kito gali skirtis šiais techniniais principais ir parametrais: veikimo būdas (lazerinė arba DLP SLA), naudojamas bangos ilgis, šviesos šaltinio galia ir gaunamas intensyvumas ekspozuojamoje srityje, skenavimo greitis, darbinis plotas, temperatūra, sluoksnio užliejimo būdas ir kt. Natūralu tai, kad kiekvienas O3DS gamintojas kartu ruošia ir jam tinkamas dervas tam,

kad būtų galima pasiekti didžiausią santykį tarp prietaiso skyros ir darinių gaminimo greičio. Vien dėl to dervų įvairovė išauga. Nepaisant to, su daugeliu O3DS galima naudoti kitų gamintojų dervas, tačiau gali tekti parinkti kitokius spausdinimo parametrus, nei yra nurodę vienas arba kitas gamintojas. Parinkus neteisingai, prarandama spausdinimo skyra ir tikslumas. Ne visas dervas galima naudoti su bet kuriuo O3DS ne vien dėl to, kad gali nesutapti medžiagos sugerties spektras ir prietaiso skleidžiama spinduliuotė, bet ir dėl dervos klampos. Jų klampos gali skirtis keliomis eilėmis, o prietaisai kokybiškai gali veikti tik su tokio klampumo dervomis, kurios nevaržytų jo mechaninių judesių užliejant naują sluoksnį.

Toliau reikia paminėti iš dervų suformuotų darinių savybes. Dažniausiai jos turi atitikti standartinių plastikų savybes. Pavyzdžiui, iš kai kurių dervų atspausdinti dariniai gali pakeisti daiktus, pagamintus iš polipropileno (PP) ar akrilnitrilbutadienstireno (ABS). Kuriamos dervos, iš kurių pagaminti objektai skiriasi savo kietumu, tvirtumu, trapumu ar lankstumu, atlaikoma temperatūra (kai kurie iki 300 °C), paviršiaus šiurkštumu. Siekiama pagaminti dervą, kuri polimerizuota būtų kuo skaidresnė regimojoje spektro srityje. Tai leistų spausdinti optinius komponentus. Taip pat galima surasti ir kompozicinių dervų. Tai gali būti fotopolimeras, į kurį įmaišyta silicio [32]. Toks kompozitas polimerizuojamas, tada gali būti iškaitinamas krosnyje 1000 °C temperatūroje. Polimeras išdega ir lieka tik keraminė dalis. Yra sukurta ir medicininiams tyrimams tinkamų dervų, pvz., „Formlabs“ kompanijos „Dental resin“. Iš jų suformuoti objektai yra biosuderinami ir tinkami kontaktuoti su biologiniais audiniais. Dėl šios priežasties SLA naudojama anksčiau minėtuose medicininiuose taikymuose.

Esančiomis dervomis neapsiribojama ir toliau mėginama sukurti daugiau šviesa polimerizuojamų medžiagų ir jas pritaikyti SLA. Vis dažniau žvelgiama į iš gamtinės kilmės produktų išgautas dervas, pavyzdžiui, iš augalinių aliejų [14, 33]. Tokių dervų privalumas – atsinaujinantys išteklių, kai tuo tarpu standartinės dervos išgaunamos iš naftos produktų. Jau yra pademonstruotas EASA fotoformavimas savadarbiu O3DS, naudojant impulsinį lazerinį šaltinį (bangos ilgis 355 nm) [34]. Pristatyta ir gamtinės kilmės akrilatinių dervų SLA komerciniais prietaisais [35]. Taip pat auga susidomėjimas šviesa polimerizuojamais „bio-rašalais“ [11] – terpėmis su ląstelėmis, tinkamomis trimačių objektų formavimui. Tam ieškoma medžiagų, kurios pasižymėtų mažu citotoksiškumu, todėl čia kryptama prie poliuretano bei metakrilatų optinio spausdinimo [36, 37]. Be to, atsiranda darbų, kalbančių apie fotolitografinį celiuliozės formavimą [10]. Pratešiant temą apie „bio-rašalus“, mėginama juos padaryti jautrius regimajai spinduliuotei, nes UV spinduliuotė yra žalinga ląstelėms. Tam atliekami tyrimai su fotoiniciatoriais, sugeriančiais ilgesnius bangos ilgius [12].

Taigi, medžiagų požiūriu SLA technologija dar gali būti tobulinama ir būti panaudota specifiniuose taikymuose.

1.3 Netiesinė lazerinė litografija

1.3.1 Netiesinė šviesos-medžiagos sąveika

Šiame darbe NLL yra laikoma monomero (ar jo mišinio su PI) ir lazerinio pluošto netiesinė sąveika, kurios metu šviesos energija yra perduodama medžiagai ir inicijuojama polimerizacijos reakcija. Netiesinė šviesos sąveika ypatinga tuo, kad elektronai iš valentinio sluoksnio yra sužadinti į laidumo net ir tuo atveju, kai fotonų energija yra mažesnė už draustinių juostų tarpą E_g . Tai gali nutikti dėl dviejų reiškinų: dvifotonės (daugiafotonės) sugerties arba griūtinės jonizacijos [38]. Dvifotonės sugerties atveju medžiaga gali vienalaikiškai sugerti du fotonus. Tai vyksta per virtualų lygmenį, esantį draustinių juostų tarpe ir gyvuojantį femtosekundžių (fs) trukmės akimirka. Jeigu abiejų fotonų suminė energija yra lygi arba didesnė už E_g , elektronas bus perkeltas į laidumo juostą. Kad medžiagoje galėtų vykti netiesinė šviesos sugertis, reikalingi dideli intensyvumai – TW-PW/cm² eilės. Tai pasiekama aštriai fokusuojant fs trukmės impulsinę lazerinę spinduliuotę. Židinyje gaunamas elipsoido pavidalo tūrinis pikselis – vokselis. Griūtinė jonizacija vyksta tuomet, kai medžiagoje jau yra laisvųjų elektronų arba jų atsirado dvifotonės sugerties metu. Laisvasis elektronas gali sugerti kritusius fotonus ir įgijęs kinetinę energiją išmušti kitą elektroną. Tada procesas kartojasi jau su dviem krūvininkais, kurių vis daugėja. Griūtinėi jonizacijai reikalingi stiprūs elektriniai laukai, kurie pasiekiami fs spinduliuote. Svarbu paminėti, kad abu šie procesai yra slenkstiniai. Tai reiškia, kad jie gali vykti tik pasiekus tam tikrą intensyvumo vertę. Yra ir viršutinė riba, kurią viršijus, įvyksta medžiagos optinis pažeidimas.

1.3.2 Netiesinės lazerinės litografijos realizavimas ir taikymai

Norint NLL technologija suformuoti 3D objektą, reikia užtikrinti programuojamą židinio padėties pozicionavimą. Tai padaroma naudojant pozicionavimo stalus, galinčius transliuoti bandinį XYZ ašyse. Pavyzdžiui, Z ašimi gali vykti ne bandinio, bet fokusuojančios optikos pozicijos keitimas. Stalų privalumas yra didelis poslinkio atstumas, galintis siekti net keliolika centimetrų abiem ašimis. Tačiau jie pasižymi inertiškumu ir palyginti yra lėti. Kitas būdas – lazerinio spindulio pozicionavimas galvanoskeneriais. Galvanoskeneriai gali pasiekti didesnius greičius (dešimtys m/s), tačiau jie turi ribotą skenavimo lauką, kuris priklausomai nuo pluošto fokusavimui naudojamo objektyvo konstrukcijos. Naudojant skenerius ir norint padidinti sistemos darbinį lauką, neišvengiamai reikia naudoti ir stalus, kurie paslinktų bandinį į naują formavimo padėtį. Sinchronizuojant stalų ir skenerių veikimą, galima kompensuoti abiejų metodų trūkumus, užtikrinant greitą ir nepertraukiamą trimačių darinių formavimą [39].

Galimybė formuoti mikrometrinius laisvos formos 3D darinius nm tikslumu lėmė NLL technologijos pritaikymą įvairiose srityse. Pavyzdžiui, medicinoje NLL naudojama audinių inžinerijai plėtoti, formuojant 3D mikrostruktūrizuotus karkasus ląstelių auginimui [40]. Parodytas lazerinis silikono polimerizavimas ir iš jo suformuotų darinių bio-sutaikomumo savybė [41]. Šia

technologija gaminami mikro-optinių elementų masyvai [42], optiniai komponentai, skirti naudoti ant šviesolaidžių galų [43], laisvų formų optika [44]. Taip pat NLL yra tinkama formuoti fotoninius kristalus, panaudojamus mikrolustinių lazerių kūrime [45], metamedžiagas [46]. NLL lankstumas ir derinimas su kitomis technologijomis išpildo reikalavimus jutiklių [6] ir lustinių laboratorijų gamybai [39].

1.3.3 Netiesinės lazerinės litografijos erdvinė skyra ir jos įvertinimas

Kaip jau minėta praeitame poskyryje, NLL, kaip ir kitų objektų formavimo technologijų pritaikomumui yra svarbu pasiekiami erdvinė skyra – mažiausias suformuojamas struktūrinis elementas. Aptarsime, nuo ko priklauso ir kokia gali būti skyra bei kaip ją įvertinti.

Visų pirma, pakartosiu, kad NLL yra būtinas aštrus fokusavimas, o dvifotonė sugertis vyksta tik židinio apribotoje erdvėje, kuri yra ribojama difrakcijos reiškinio. Pagal Relėjaus modelį, sufokusuoto lazerinio pluošto skersiniai (D) ir išilginiai (L) matmenys yra apskaičiuojami šiomis lygtimis:

$$D = \frac{1,22\lambda}{NA}, \quad (1.16)$$

$$L = \frac{1,22n\lambda}{NA^2}. \quad (1.17)$$

Kaip matome, matmenys tiesiogiai proporcingi naudojamam bangos ilgiui λ . Kokį λ galima naudoti nusako medžiagos sugertis. n yra medžiagos lūžio rodiklis. Svarbus parametras objektyvo skaitinė apertūra NA (angl. numerical aperture): skersiniai matmenys yra jai atvirkščiai proporcingi, o išilginiai turi kvadratinę atvirkštinę priklausomybę. NA ribojama objektyvo techninių specifikacijų. Laikant, kad $NA = 1,4$, $n = 1,5$ (plačiai NLL naudojamos „SZ2080“ medžiagos lūžio rodiklis [47]), $\lambda = 515$ nm (antroji harmonika nuo 1030 nm), pagal (1.16) ir (1.17) formules apskaičiuoti sąsmaukos matmenys būtų: $D = 450$ nm ir $L = 350$ nm. Tačiau literatūroje galima rasti aprašytų eksperimentų, kuriuose suformuoti elementai yra vos 200-100 nm dydžio [48]. Norint suprasti, kaip pasiekiami subdifrakcinė skyra, reikia detaliau išanalizuoti sufokusuoto lazerinio pluošto intensyvumo I skirstinį. Jis atitinka Gauso pasiskirstymą ir užrašomas lygtimi:

$$I(r, z) = I_0 \frac{w_0^2}{w(z)^2} e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}, \quad (1.18)$$

kur w_0 ir I_0 yra pluošto spindulys bei intensyvumas sąsmaukoje. Pluošto spindulys aprašomas išraiška:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (1.19)$$

čia z_R yra Relėjaus ilgis, apibrėžiantis atstumą, kuriame pluošto spindulys padidėja $\sqrt{2}$ kartų, lyginant su w_0 :

$$z_R = \frac{nw_0^2\pi}{\lambda}. \quad (1.20)$$

Dvifotonė polimerizacija yra slenkstinis procesas. Tai reiškia, kad reakcija medžiagoje bus inicijuota tik pasiekus tam tikrą slenkstinę intensyvumo vertę I_{sl} . Ji dažniausiai nustatoma eksperimentiškai ir gali būti apskaičiuota pagal šią išraišką:

$$I_{sl} = \frac{2PT}{fw_0^2\pi\tau}, \quad (1.21)$$

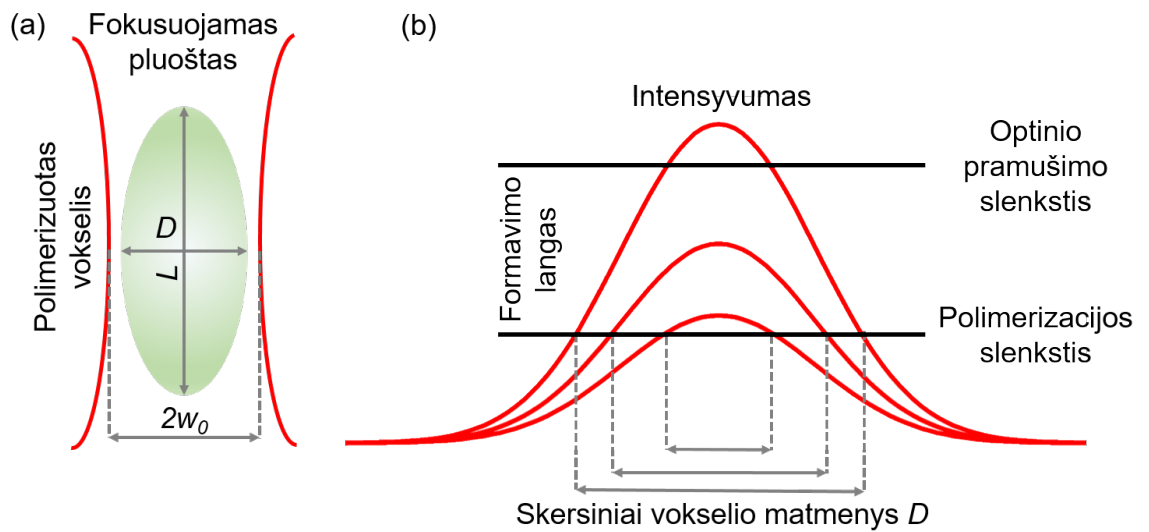
kur P – vidutinė lazerio galia, T – objektyvo pralaidumas, f – impulsų pasikartojimo dažnis, t – impulso trukmė. Taigi, įvertinę pluošto intensyvumo skirstinį ir jį prilyginę I_{sl} , galime išreikšti tikslesnius skersinius (D) ir išilginius (L) matmenis, kurie bus paveikti dvifotonės surgerties:

$$D(r) = w_0 \sqrt{\ln\left(\frac{I(r)}{I_{sl}}\right)}, \quad (1.22)$$

$$L(z) = 2z_r \sqrt{\sqrt{\frac{I(z)}{I_{sl}}} - 1}. \quad (1.23)$$

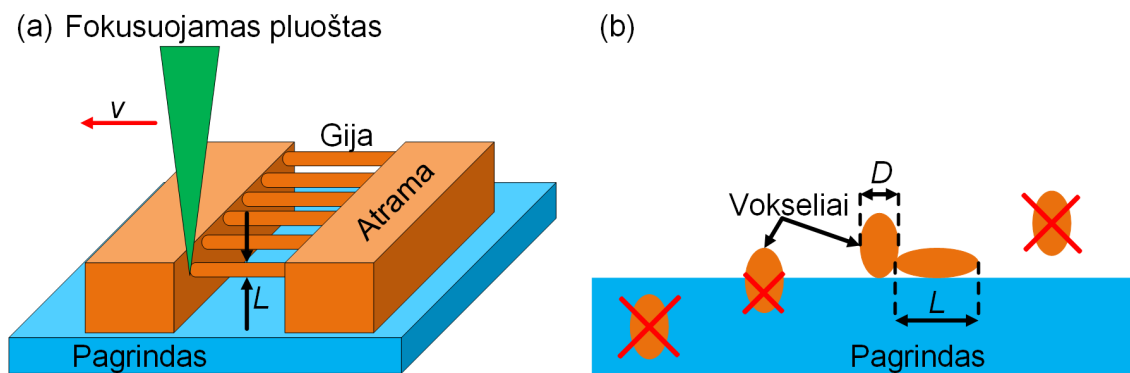
Šios dvi formulės nusako, kad polimerizuotas tūris, arba vokselis, bus elipsoido pavidalo ir kad jo dydis priklauso nuo spinduliuotės ir fokusavimo sąlygų. Didindami intensyvumą, turėsime didesnių matmenų elipsoidą. Didinant NA, mažės w_0 ir trumpės z_R , dėl to elipsoidas bus mažesnis. Sufokusuotas lazerinis pluoštas ir židinyje polimerizuotas vokselis schematiškai vaizduojami 3-io pav. (a) dalyje. Dalyje (b) vaizdinama vokselio D matmenų priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo židinyje. Medžiaga bus dvifotoniškai polimerizuojama tik tada, jeigu intensyvumas bus didesnis už polimerizacijos slenkstį (apatinė linija). Dirbant ties šiuo slenksčiu, bus suformuotas mažiausių matmenų vokselis. Formavimo langas – tai intensyvumo intervalas nuo polimerizacijos slenksčio iki optinio pramušimo (viršutinė linija). Jį viršijus, medžiagoje bus formuojamas dujų burbulas.

Toliau aptarsime du empirinius metodus, kuriais galima nustatyti NLL technologija pasiekiamą skyrą. Vienas jų vadinamas „raiškos tiltų“ (RT) metodu. Jo esmė ta, kad pirmiausia medžiagoje ant pagrindo suformuojamos fiksuotu atstumu atskirtos atramos. Po to lazerinis pluoštas skenuojamas taip, kad tarp atramų susidarytų gijos. Taip padaromas darinys, primenantis du krantus jungiančius tiltus. Iš čia ir kilo metodo pavadinimas. Kadangi kiekviena gija yra padaryta iš vieno pluošto pravažiavimo, tai gijos matmenys atitinka židinyje suformuoto vokselio matmenis. Keisdami ekspozicijos parametrus, pagrinde tai būna vidutinė spinduliuotės



3 pav. (a) – raudoni kontūrai vaizduoja fokusuojamą lazerinės spinduliuotės pluoštą, kurio spindulys yra w_0 . Žalias elipsoidas yra dvifotoniškai paveiktas medžiagos tūris, kurio skersiniai matmenys yra D , o išilginiai – L ; (b) – elipsoido skersinių matmenų priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo židinyje. Jeigu intensyvumas yra nežymiai didesnis už polimerizacijos slenkstį (apatinė linija), bus suformuotas mažiausių matmenų vokselis. Viršutinė linija rodo optinio pramušimo slenkstį. Intensyvumo intervalas nuo polimerizacijos slenkščio iki pramušimo ribos yra vadinamas formavimo langu.

galia P arba skenavimo greitis v , reguliuojame medžiagai perduodamos energijos dozę. Nuo to priklauso formuojamo elemento dydis ir galima nustatyti priklausomybę nuo P ir v parametrų. D sužinosime žiūrėdami į RT statmenai iš viršaus ir matuodami gijos plotį, o L – pastatę RT 45° kampu žiūrėjimo kryptį ir matuodami gijos aukštį. Kitas būdas vadinamas „pavienių



4 pav. (a) – „Raiškos tiltų“ metodas. Ant dengiamojo stikliuko suformuotos atramos ir gijos tarp jų. L – išilginiai L gijų matmenys. Skersiniai matuojami žiūrint į darinį iš viršaus. Žalia spalva vaizduojamas fokusuojamas lazerinės spinduliuotės pluoštas. Raudona rodyklė rodo pluošto skenavimo kryptį greičiu v . (b) – „Pavienių vokselių“ metodas. Iš kairės į dešinę: židinyje padėkliuko tūryje – vokselis nesuformuotas; židinyje lygiomis dalimis padėkliuke ir medžiagoje – pusė vokselio; židinyje ties pagrindo paviršiumi – vokselis prikibęs prie paviršiaus ir matuojami jo skersiniai D bei išilginiai L matmenys; židinyje medžiagos tūryje – neprikibęs vokselis.

vokselių“ metodu. Šiuo atveju taikoma taškinė ekspozicija be transliacijos. Priklausomai nuo parinktos P , suformuojami įvairių dydžių polimerizuoti vokseliai. Šio metodo trūkumas tas, kad židinyvis visada turi būti išlaikomas medžiagos-pagrindo sąlyčio vietoje, nes tik tada vokselis laikosi stabiliai prikibęs prie pagrindo ir jį galima išmatuoti. Jeigu židinyvis bus lokalizuotas pagrindo tūryje, nebus suformuotas polimerizuotas vokselis. Jeigu židinyvis bus tik medžiagoje, vokselis neprikibs prie pagrindo paviršiaus ir bus nuplautas ryškinimo metu. Kitas trūkumas – neįmanoma tikrinti skyros priklausomybės nuo v . Pagrindinis privalumas – įvertinama vokselio forma. Tiek vienu, tiek kitu metodu matavimai atliekami skenuojančiuoju elektronų mikroskopu (angl. scanning electron microscope, SEM). Jų aiškinamosios schemas pateiktos 4-ame pav.

1.3.4 Netiesinės lazerinės litografijos našumas

Vertinant technologijų praktiškumą, be pasiekiamos skyros reikia žinoti kitą svarbų parametą – našumą. Našumas dažnai matuojamas koku nors kiekiu per laiko vienetą. Pavyzdžiui, pramonėje dažnai tai yra produkcijos kiekis per darbo valandą. Vertinant SLA technologijas, dažnai skaičiuojamas formuojamo objekto tūris per laiką. Tačiau tai nieko nepasako apie tikslumą. Todėl NLL atveju našumas vertinamas vokselių skaičiumi per sekundę. Skaičiavimo principas pateiktas šiame poskyryje.

Pasinaudoję RT arba „Pavienių vokselių“ metodu, galime suskaičiuoti vieno vokselio, kurį laikome elipsoidu, tūrį:

$$V_v = \frac{4}{3}abc\pi = \frac{4}{3}\pi \frac{D^2 L}{4 \cdot 2} = \frac{D^2 L \pi}{6}, \quad (1.24)$$

kur D ir L minėti skersiniai ir išilginiai vokselio matmenys. Kadangi formavimo procesas vyksta skenuojant lazerinį pluoštą linijomis, galima įsivertinti linijos tūrinį greitį V_l , t.y. koku greičiu įrašoma linija, esant tam tikro tūrio vokseliui. Imdami vokselio skerspjūvį, kuris yra elipsė, ir suskaičiavę jo plotą bei padauginę iš skenavimo greičio v , suskaičiuosime V_l :

$$V_l = \frac{DL\pi}{4}v. \quad (1.25)$$

Padalinę (1.25) iš (1.24), turėsime NLL našumą vokseliais per sekundę. Jo matavimo vienetus žymėsime vnt/s. Remiantis literatūra, našumas auga didėjant v ir gali siekti daugiau kaip 10000 vnt/s [49].

1.3.5 Medžiagos, naudojamos netiesinėje lazerinėje litografijoje

Šiame skyriuje aptarsime medžiagas, tinkamas naudoti NLL, ir apžvelgsime jų savybes.

Vienos patraukliausių medžiagų NLL formavimui yra akrilatai. Pagrindiniai jų privalumai: skaidrumas regimojoje ir IR srityje, radikalinė polimerizacija, dėl to lengvai formuojami, gali

būti naudojami skirtingų akrilatų mišiniai, o tai leidžia derinti medžiagos savybes, galima legiruoti nanodalelėmis [50]. Akrilatų pavyzdžiai: pentaeritritoltriakrilatas (angl. pentaerythritol triacrylate, PETA), tris(2-akriloksietil)isocianuratas (SR368). Kitos naudojamos medžiagos yra hidrogeliai – sutinklinami hidrofiliniai polimerai. Daugelis jų yra biosuderinami, beveik nesukelia uždegiminių reakcijų, trombozės ir audinių defektų [51]. Todėl hidrogeliai jau dešimtmečius naudojami biotechnologijoje, medicinoje ir šiuose taikymuose: biojutikliai, dirbtiniai implantai ir vaistų perdavimo įtaisai [52], [53]. Taip pat jie pralaidūs deguoniui, maistinėms ir kitoms vandenyje tirpioms medžiagoms, kai tuo tarpu pats polimeras nėra tirpus vandenyje [54]. Vienas žinomiausių ir dažnai naudojamų hidrogelių yra poli(etilenglikolio diakrilatas) (angl. poly(ethylene glycol) diacrylate, PEG-DA). Šis tankiai sutinklinamas polimeras buvo tyrinėjamas daugelį metų kaip danga biosuderinamumui pagerinti [55] ir naudojamas audinių inžinerijoje [56]. Tam jis puikiai tinka, nes yra bioskaidus [57]. Iš PEG-DA kuriamos trimatės, hidratuotos ir biomimetinės aplinkos gyvų ląstelių hermetizavimui [58]. NLL technologijoje dar yra naudojamos įvairios epoksidinės dervos, pavyzdžiui SCR-701 ir SU-8. Formavimo metu šios medžiagos būna kietos būsenos, todėl patogiau manipuliuoti bandiniu. Kitas privalumas tai, kad jos galutinai polimerizuojamos tik pakaitinus, todėl formuojant mažai pasikeičia lūžio rodiklis ir pluoštas iškraipomas minimaliai. Norint kontroliuoti medžiagos chemines, optines ir mechanines savybes, pradėti kurti hibridiniai organiniai-neorganiniai monomerai. Pavyzdys, SZ2080, kuris taip pat patogus dėl to, kad yra kietos būsenos rašymo metu. Pademonstruotas elastomero polidimetilsiloksano (angl. poly(dimethylsiloxane), PDMS) naudojimas NLL. Dėl savo optinių savybių jis patrauklus mikrolęšių gamybai, dėl biosutaikomumo naudojamas karkasų, membranų formavimui [8].

Siekiant praplėsti esamų medžiagų pasirinkimą, mokslininkai tyrinėja naujas alternatyvas, pabrėžiant nefotojautrintų medžiagų formavimą, pavyzdžiui, želatino metakrilamidą [59]. PI yra citotoksiškumu pasižyminčios medžiagos [60], todėl jų nenaudojimas yra svarbus mediciniams taikymams.

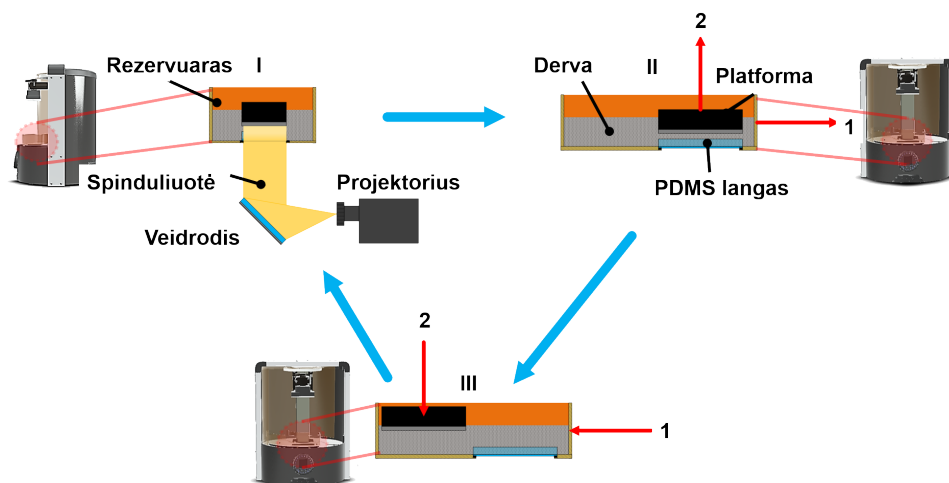
2 Tyrimo metodika

2.1 Įranga

O3D DLP spausdintuvai: „Autodesk“ kompanijos „Ember“ ir „Asiga“ kompanijos „PICO2 39 UV“. Pagrindiniai aparatų techniniai parametrai pateikiami 1-oje lentelėje.

1 lentelė. Tyrime naudotų O3DS techniniai parametrai.

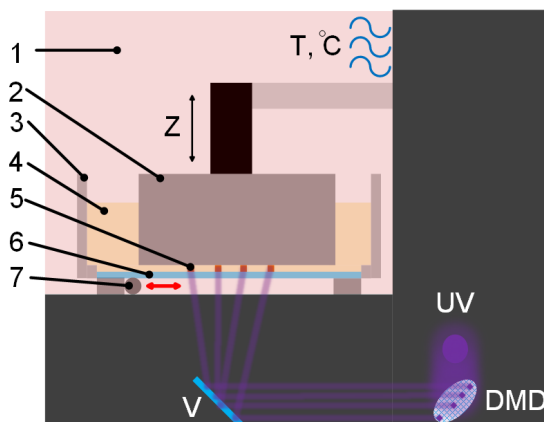
Parametras	„Ember“	„PICO2 39 UV“
Šviesos šaltinis	405 nm LED	385 nm UV LED
Intensyvumas ant formavimo paviršiaus	18,6 mW/cm ²	30 mW/cm ²
Vaizdo pikselio dydis	50 μm	39 μm
Darbinis tūris	641×401×134 mm ³	51,21×321×75 mm ³
Medžiagos	Tinkama naudoti su trečiųjų šalių dervomis	



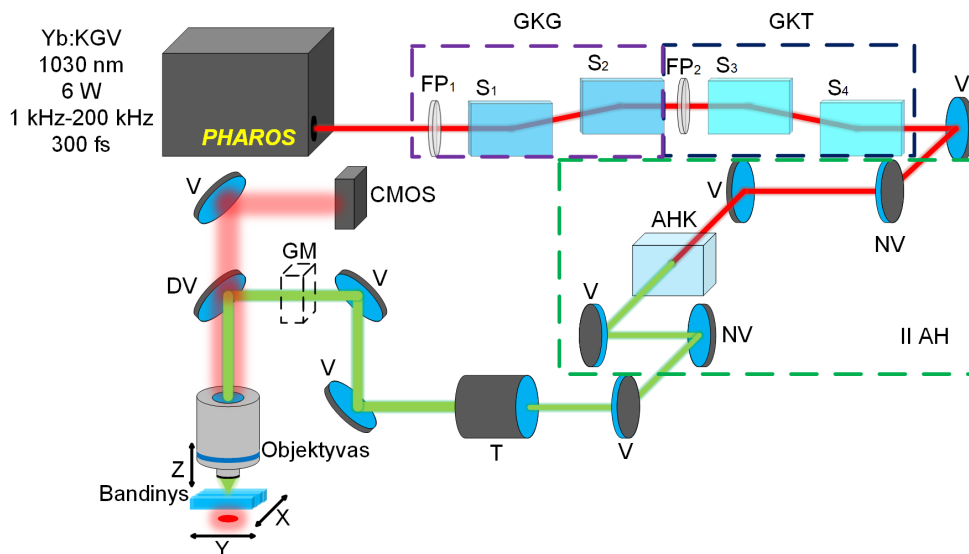
5 pav. „Ember“ principinė veikimo schema. I žingsnis: iš projektoriaus, kuriame įmontuotas DMD, išėjusi šviesa krenta į veidrodį ir atsispindėjusi nuo jo pro langelį patenka į rezervuarą su derva. Vyksta ekspozicija. II: Rezervuaras transliuojamas horizontalia kryptimi (1), platforma pakeliama į viršų (2). III: Rezervuaras grąžinamas į savo pradinę padėtį (1), platforma nuleidžiama (2). Veiksmai kartojami iš naujo. I – vaizdas iš šono, II ir III – vaizdas iš priekio.

3D DLP spausdintuvai buvo naudojami ir standartiniam spausdinimui („Ember“ ir „PICO2 39 UV“ veikimo schemos pateikiamos 5-ame ir 6-ame pav., atitinkamai), ir kaip šviesos šaltiniai selektyviam eksponavimui h_a bei T_k vertėms nustatyti.

NLL naudota įranga: „Light Conversion“ „Pharos“ lazeris, generuojantis 300 fs trukmės impulsus 200 kHz pasikartojimo dažniu, bangos ilgis 515 nm (1030 nm fundamentinė spinduliuotė), 20× 0,8 NA ir 63× 1,4 NA objektyvai, „Aerotech“ „ANT130-110-XY“ ir „ANT130-060-L-Z“ pozicionavimo stalai, „Scanlab“ „HurryScan II“ galvanoskeneriai, „3DPoli“ programinė įranga. Formavimas galimas vien stalais, vien galvanoskeneriais arba sinchronizuotu jų veikimu. NLL schema pateikiama 7-ame pav.



6 pav. „PICO2 39 UV“ principinė veikimo schema. 1 – apsauginis gaubtuvas; 2 – formavimo platforma; 3 – rezervuaras dervai laikyti; 4 – derva; 5 – polimerizuota derva; 6 – teflono plėvelė, laidži UV spinduliuotei; 7 – volelis sluoksnio išlyginimui. Jis transliuojamas raudonų rodyklių kryptimis kaskart formuojant naują sluoksnį; Z – ašis, kuria judinama formavimo platforma; UV – LED šaltinis, generuojantis 385 nm spinduliuotę; DMD – skaitmeninis mikroveidrodžių prietaisas spinduliuotei moduliuoti; V – veidrodis spinduliuotei nukreipti į indelį; T – rodo galimą temperatūros kontroliavimą (maksimalus šildymas iki 50 °C).



7 pav. Principinė NLL sistema. Sutrumpinti žymėjimai: Pharos – naudotas lazeris, galintis operuoti nurodytaisiais parametrais; GKG – grubus galios keitiklis, sudarytas iš ranka pasukamos fazinės plokštelės FP_1 ir dviejų stikliukų Briusterio kampo poliarizatoriaus; GKT – tikslus galios keitiklis, sudarytas iš atenuatoriuje įstatytos fazinės plokštelės FP_2 ir dviejų stikliukų Briusterio kampo poliarizatoriaus; V – veidrodžiai. II HA – II harmonikos atšaka, į kurią lazerio pluoštą nukreipia du nuimami veidrodžiai NV (sistema gali veikti tiek I, tiek II harmonikos režimu). T – teleskopas, 2 kartus išplečiantis lazerio pluošto skersmenį; GM – galios matuoklis; DV – dichroinis veidrodis; Objektyvas; LED – šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CMOS kamera. XYZ – trimatis bandinio pozicionavimas.

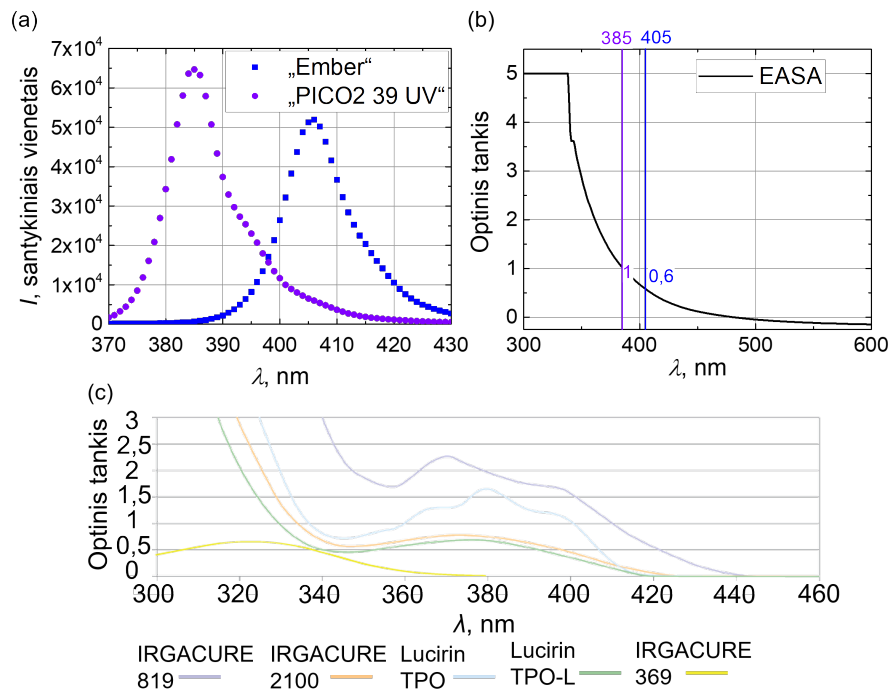
Kiti prietaisai:

- Svarstyklės „Sartorius“ „M-Pact AX 124“ (120 g maksimali vertė, 0,1 mg – tikslumas) medžiagų ruošimui.
- Spektrometras „Avantes“ „AvaSpec 2048“ pamatuoti O3DS „Ember“ ir „PICO2 39 UV“ šviesos šaltinių spektrus.
- Spektrofotometras „SHIMADZU“ „UVProbe“ paruoštų dervų sugerties spektrų matavimui.
- Profilometras „SENSOFAR“ „PLμ 2300“ selektyviai polimerizuotų darinių aukščių įvertinimui.
- Metalizatorius „Quorum“ „150R S“ suformuotų darinių padengimui 20 nm storio aukso sluoksniu.
- Skenuojantysis elektronų mikroskopas (SEM) „HITACHI“ „TM-1000“ bandinių charakterizavimui ir jų vaizdams gauti.
- Reometras „Anton Paar MRC302“ UV/regimosios spinduliuotės polimerizacijos kinetikai tirti.

2.2 Medžiagos

Šiame tyrime kaip monomeras buvo naudojamas epoksidintas akrilintas sojų aliejus (EASA, „Sigma-Aldrich“) su 4000 m. d. slopiklio monometiloeterio hidrochinono. Tankis 25 °C temperatūroje – 1,04 g/ml. Lūžio rodiklis 20 °C temperatūroje natrio D spektrinei linijai (589 nm) – 1,484. Naudoti keturi radikaliniai PI: fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas (angl. phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide, BAPO), difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas (angl. diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide, TPO) ir jo skysta atmaina etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas (angl. ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate, TPO-L), 2-benzil-2-dimetilamin-1-(4-morfolinifenil)-butanonas-1 (angl. 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1, IRGACURE 369). Pastarasis naudotas tik NLL eksperimentams. BAPO įsigytas iš „Sigma-Aldrich“, sugerties maksimumai ties 295 ir 370 nm. TPO – „Rahn“, sugerties maksimumai – 295, 368, 380 ir 393 nm. TPO-L – „Fluorochem“, sugerties maksimumai – 268, 274, 90 ir 378 nm. IRGACURE 369 – „Sigma-Aldrich“, sugerties maksimumai – 233 ir 324 nm. Jų sugerties spektrai vaizduojami 8-ame (c) pav., kartu pateikiant „Ember“ bei „PICO2 39 UV“ emisijos spektrus (a) ir EASA sugertį (b).

EASA klampai sumažinti ir priedams ištirpinti pasirinkti šie skirtingi skiedikliai: etilaktatas (gamtinės kilmės, bioskaidus, dėl to laikomas „žaliuoju skiedikliu“ ir naudojamas vietoj acetono, įsigytas iš „Sigma-Aldrich“) ir reaktyvusis skiediklis Genomer 1122TF (sutinkamas komercinėse



8 pav. (a) – Išmatuoti „Ember“ ir „PICO2 39 UV“ O3DS spinduliuojami spektrai ir jų intensyvumų maksimumai: 405 nm ir 385 nm; (b) – EASA sugerties spektras, matuotas 1 mm storio kiuvetėje. Violetinė ir mėlyna vertikalios linijos žymi spausdintuvų spektrų maksimumus; (c) – fotoiniciatorių sugerties spektrai, kai 0,1 % PI įmaišyta į acetonitrilą, išskyrus IRGACURE 369 – 0,001 %. BAPO, arba IRGACURE 819, sugertis yra violetinė kreivė, Lucirin TPO – mėlyna kreivė, Lucirin TPO-L – žalia, IRGACURE 369 – geltona. Matoma, kad iš visų PI BAPO sugertis labiausiai persikloja su šviesos šaltinių spektrais. Informacija paimta iš „BASF“ katalogo [61].

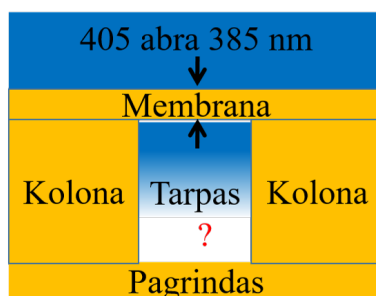
dervose, įsigytas iš „Rahn“). Reaktyvusis reiškia, kad ir skiediklis gali dalyvauti polimerizacijos reakcijose.

2.3 Dervų paruošimas

Buvo ruošiami 3-4 g dervų ruošinukai. Tokio kiekio pakako užpildyti matavimo kiuvetes sugerties spektrams įvertinti, atlikti selektyvaus polimerizavimo ir NLL eksperimentus. Didžiąją dalį mišinio sudarė EASA (nuo 2 iki 3 g), į kurią buvo dedama 0,25, 0,5, 1 arba 2 % w/w PI (BAPO, TPO, TPO-L arba IRGACURE 369) ir skiediklio (etillaktatas arba Genomer 1122TF), kuris sudarė apie trečdalią EASA masės. Dervų ruošinukai maišyti magnetine maišykle nemažiau 4 val. Laikomi šaldytuve 2-3 °C temperatūroje. 3D spausdinimui buvo paruošta daugiau medžiagos, kurią sudarė 50 g EASA ir atitinkami PI bei skiediklio kiekiai.

2.4 Eksperimentų aprašymas

Selektyvus dervų ruošinių polimerizavimas O3DS buvo atliekamas ant mikroskopo dengiamųjų stikliukų, kurių storis 130-150 μm , o dydis $22 \times 22 \text{ mm}^2$. Stikliukai būdavo įtaisomi į specialiai tam atspausdintus laikiklius. Laikikliai padaryti taip, kad ant stikliukų paviršių būtų galima padengti fiksuotą tūrį dervos. Padengiamos zonos dydis siekė $15 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ (ilgis, plotis, aukštis). Joje buvo galima polimerizuoti 2 mm pločio ir 4 mm ilgio juosteles (eksponuojant „Ember“ spausdintuvu) arba 2 mm skersmens skritulius („PICO2 39 UV“ atveju). Tokio dydžio juostelės ir skrituliai pasirinkti dėl patogumo: lengva dirbti (pvz., suimti pincetu, plauti tirpiklyje, pakankamai gerai sukimba su stikliuku) ir padengtame plote tilpdavo keli tokie bandiniai. Paruošus medžiagomis padengtus stikliukus, jie būdavo iš apačios selektyviai apšviečiami DMD moduliuojama spinduliuote, kuri šiuo atveju buvo atvaizduojama minėtų matmenų juostelių arba skritulių projekcijomis. Eksponavimo laikas buvo fiksuotas ir keičiamas nuo 1 s iki 12 s, kas vieną sekundę. Detaliau pamatuota 0-2 s sritis – kas 0,1 s. Po eksponavimo bandiniai būdavo perkeltami į Petri lėkštelę su tirpikliu (acetonu) ir laikomi 3 min. Ryškinimo metu ekspozicijos negavusi derva būdavo išplaunama, o suformuotos juostelės ir skrituliai likdavo ant stikliuko. Ištraukus iš tirpiklio, bandiniai būdavo paliekami nudžiūti ore. Galiausiai juostelių ir skritulių aukščiai būdavo matuojami optiniu profilometru. Remiantis 1.2.2 poskyryje aprašyta teorija, įvertinti h_a ir T_k parametrai ir apskaičiuoti sluoksnių aukščiai z , esant įvairioms ekspozicijos trukmėms t_p .

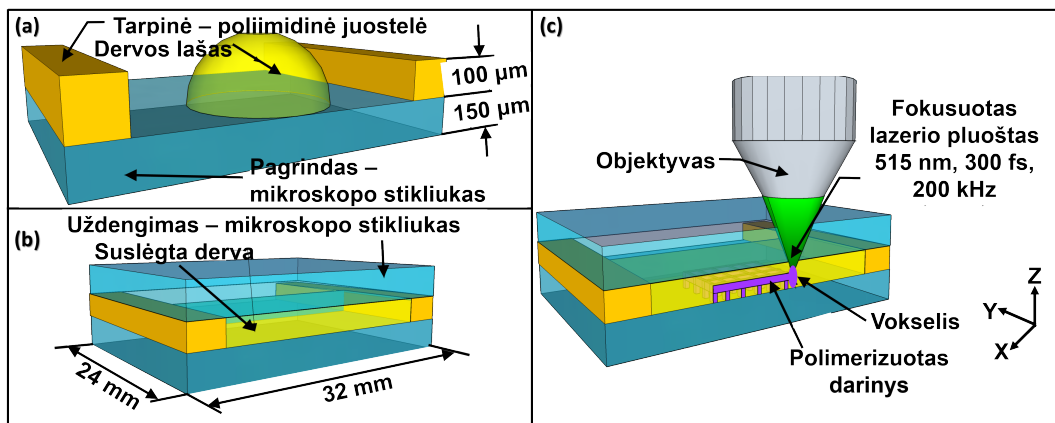


9 pav. CAD modelio, skirto įvertinti atspausdintų sluoksnių aukščius, schema. Jis sudarytas iš vienasluoksnės membranos, suformuotos ant prieš tai suformuotų kolonų. Mėlynas fonas vaizduoja krintančią spinduliuotę, juodos rodyklės – membranos storį, raudonas klausukas – ar modelyje padarytas tarpas išliks ir atspausdintame objekte.

Siekiant patikrinti, ar pagal parinktus parametrus atspausdinti sluoksniai atitinka apskaičiuotus aukščius, buvo paruoštas CAD modelis. Jį sudarė vienasluoksnės membranos, paremtos keturiomis 500 μm aukščio ir 150 μm pločio kolonomis, išdėliotomis kvadratu ir atskirtomis viena nuo kitos 250 μm tarpais (9 pav.). Akivaizdu, kad formuojant vis naują kolonų sluoksnį, nesugerta šviesos dalis patenka į prieš tai suformuotus sluoksnius ir toliau sugerama juose. Dėl to visada galima spausdinti norimo aukščio sluoksnius, jeigu spinduliuotės energijos dozė yra pakankama sukietinti tame sluoksnyje esančiais medžiagai. Tačiau norint turėti fiksuoto dydžio

kiaurymę spausdinamame darinyje, būtina žinoti, ar spinduliuotė neprasiskverbia giliau, negu užduotas sluoksnio aukštis. Sukurtas modelis kaip tik tai ir leido įvertinti. Jeigu šviesa prasišverbia giliau negu numatyta, tai membrana yra aukštesnė ir tarpas žemesnis. Ir atvirkščiai. Membranų aukščiai matuoti SEM, jų vertės palygintos su apskaičiuotais.

UV/regimosios spinduliuotės polimerizacijos kinetika buvo tirta reometru „Anton Paar MRC302“ ir plokštelė/plokštelė priedu. Analizė buvo atliekama Peltjė moduliui kontroliuojamos temperatūros kameroje su stikline plokštele (skersmuo 38 mm) ir viršutine plokštele PP08 (skersmuo 8 mm). Bandiniai buvo veikiami 250–450 nm ilgio UV/regimajai spinduliuote, naudojant „OmniCure S2000“, „Lumen Dynamics Group Inc.“ sistemą. UV/regimosios spinduliuotės intensyvumas buvo $9,3 \text{ W/cm}^2$ (aukšto slėgio 200 W gyvsidabrio lempa). Bandinių storis 0,3 mm. Atliktas šlyties tyrimo bandymas. Tyrimo metu naudota 10 N normalinė jėga, dažnis 10 Hz, amplitudė 0,3 %. Bandymo temperatūra 25 °C. Tyrimo metu buvo fiksuoti tampros modulio G' , klamos modulio G'' bei slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ parametrai. Šie matavimai atlikti kolegų iš Kauno technologijos universiteto, Polimerų chemijos ir technologijos katedros.

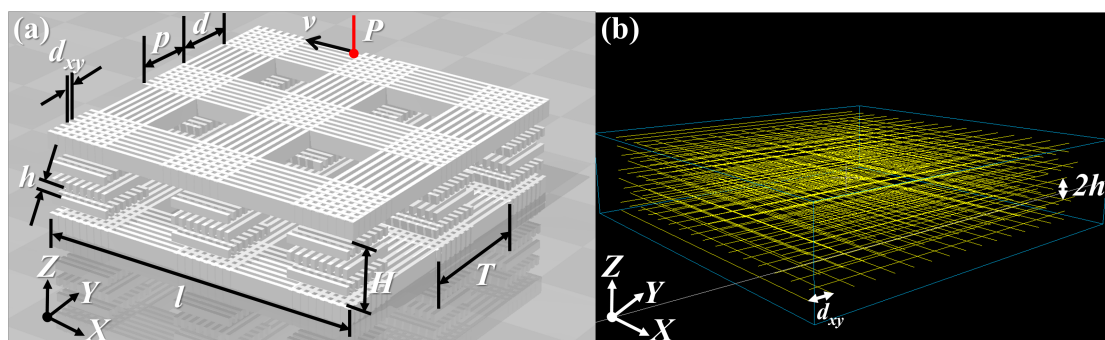


10 pav. Bandinio paruošimo ir eksponavimo lazerine spinduliuote aiškinamoji schema: (a) – poliamidinė lipni juostelė užklijuojama ant stikliuko ir veikia kaip 80-100 μm storio tarpinė. Dervos lašelis užlašinamas ant padėkliuko; (b) – kitas stikliukas naudojamas suslėgti lašeliui ir tolygiai paskleisti ant pagrindo; (c) – lazerio pluoštas fokusuojamas per viršutinį stikliuką į dervą ir inicijuojama fotopolimerizacijos reakcija.

NLL metu derva buvo fiksuojama tarp dviejų mikroskopo dengiamųjų stikliukų, atskirtų poliamidine lipnia juoste (10 pav.). Stikliukai būdavo laikomi nemažiau kaip 24 val. izopropanolio ir 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilato (angl. 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate, MAPTMS) tirpale (1:40 santykiu) tam, kad formuojami dariniai tvirčiau prikibtų. Apatinis stikliukas buvo naudojamas kaip pagrindas, ant kurio buvo gaminami 3D objektai. Viršutinis skirtas uždengimui ir tolygiam dervos lašo paskleidimui po apatinio paviršių. Juostelė atliko tarpinės funkciją, palaikydama fiksuotą aukštį tarp stikliukų ir sulaikydama dervos sklidimą į kraštus. Formavimas vyko objektyvu fokusuojant lazerinės spinduliuotės pluoštą per viršutinį stikliuką į apatinio paviršių. Po NLL bandiniai būdavo mirkomi Petri lėkštelėje su metilizobu-

tilketonu apie 30 min.

Pirminiams NLL formavimo parametrms surasti buvo suprogramuoti dviejų sluoksnių, pasuktų 90° kampu vienas kito atžvilgiu ir atskirtų atraminėmis kolonomis, karkasai. Sluoksniai buvo sudaryti iš $75\ \mu\text{m}$ ilgio (l) ir $15\ \mu\text{m}$ pločio (p) rąstelių, atskirtų $15\ \mu\text{m}$ pločio tarpais (d). Šiuo atveju darinio periodas (T) ($T = p+d$) buvo $30\ \mu\text{m}$ (11-as pav. (a)). Vienas rąstelis suformuojamas iš skirtingo lazerinio pluošto skenavimų skaičiaus. Skenavimų skaičius lygus santykiui p/d_{xy} ir priklauso nuo p bei atstumo tarp gretimų pluošto skenavimų d_{xy} , kuris buvo keičiamas $0,25\text{-}2\ \mu\text{m}$ intervale, kas $0,25\ \mu\text{m}$. Atraminė kolonų aukštis H buvo 20 arba $30\ \mu\text{m}$. Toks aukštis buvo ne per mažas, kad atskiri sluoksniai nepersiklotų, ir ne per didelis, jog darinys išlaikytų savo konstrukciją. Užduotas Z ašies poslinkio žingsnis $h = 5\ \mu\text{m}$.



11 pav. (a) – karkaso $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$, kurio sluoksniai atskirti atraminėmis kolonomis, modelis. T – darinio periodas, p – rąstelio plotis, l – rąstelio ilgis, d – tarpas tarp rąstelių, d_{xy} – atstumas tarp atskirų pluošto pravažiavimų, H – užduotas kolonos aukštis, h – užduotas Z ašies poslinkio žingsnis, v – skenavimo greitis ir kryptis, P – spinduliuotės vidutinė galia; (b) – $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$ karkasinio darinio modelis „3DPoli“ programinės įrangos aplinkoje. Geltonos linijos žymi pavienius pluošto pravažiavimus, kai lazerio sklendė atidaryta. d_{xy} ir h žymėjimai išlieka tokie patys, kaip ir (a) dalyje, tik čia atvaizduotas $2h$ tarp kas antro sluoksnio.

Erdvinei raiškai ir našumui nustatyti buvo naudotas anksčiau aprašytas RT metodas. Buvo formuojamos 5-ios atramos, atskirtos 5 , 10 , 15 ir $20\ \mu\text{m}$ tarpais. Tarpuose pavieniais pluošto pravažiavimais įrašytos gijos, atskirtos viena nuo kitos $10\ \mu\text{m}$ atstumu.

Pagal RT rezultatus buvo suformuotos $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$ karkasiniai dariniai, kurių rąstelis buvo iš vieno lazerinio pluošto pravažiavimo polimerizuota gija. Toks darinys gali būti suformuotas aukščiausia pasiekiamą skyra ir atkartoti dvimatės gardelės sandarą. Jo vaizdas pateiktas 11-o pav. (b) dalyje. Geltonos linijos atitinka pavienius pluošto pravažiavimus, kai lazerio sklendė atidaryta. Atstumai tarp linijų visomis kryptimis (X, Y ir Z) yra derinami.

3 Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Optinis 3D makroformavimas

Šiame skyriuje aptariami optinio 3D makroformavimo rezultatai: atrinktas tinkamiausias EASA pagrindo dervos mišinys, nustatyti šviesos įsiskverbimo į medžiagą gylis h_a ir kritinė trukmė ekspozicijos T_k , pagal tai parinkti parametrai O3D spausdinimui – ekspozicijos trukmės konkretaus aukščio sluoksniams suformuoti ir atspausdintų sluoksnių aukščių palyginimas su apskaičiuotais. Taip pat įvertinta h_a ir T_k priklausomybė nuo PI kiekio. Galiausiai pademonstruotas įprastinių objektų O3D spausdinimas.

3.1.1 Dervos cheminės sudėties atrinkimas

Paruošti EASA dervų mišiniai su 1 % w/w PI. Šešios skirtingos kombinacijos pateikiamos 2 lentelėje, kurioje apibūdintos 405 nm bangos ilgio spinduliuote polimerizuotų plėvelių savybės. Iš anksčiau atliktų tyrimų yra žinoma, kad mišinių su acetonu arba n-butanoliu polimerizuotos plėvelės trūkinėdavo. Tikėtina dėl to, kad garuodavo skiedikliai, nes jie reakcijoje nedalyvavo ir turėdavo pasišalinti. Naudojant etilaktatą, trūkinėjimas nepasireiškė, tačiau plėvelės pasižymėjo minkštumu. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad etilaktate yra OH grupių, kurios galėjo dalyvauti polimerizacijos reakcijoje ir įjungti etilaktato molekules į polimero grandinę (t.y., etilaktatas irgi veikia kaip reaktyvusis skiediklis). Standžiausios plėvelės buvo gautos naudojant Genomer 1122TF. Pastebėta, kad visais atvejais plėvelės buvo minkštesnės su TPO ir minkščiausios su TPO-L PI. Taip pat joms buvo reikalingos ilgesnės ekspozicijos trukmės.

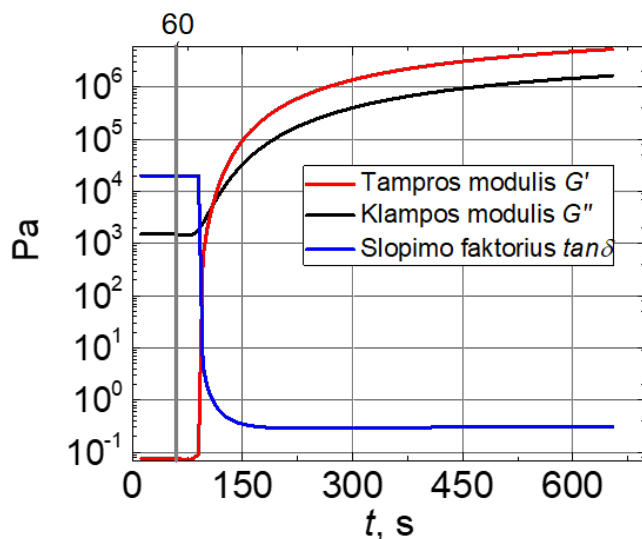
2 lentelė. Paruošti EASA pagrindo dervų mišiniai ir iš jų polimerizuotų plėvelių savybės (naudota 405 nm bangos ilgio spinduliuotė). Raudona – netinkami O3D spausdinimui, geltoni – galimai tinkami, žali – tinkami.

Skiediklis\PI	BAPO	TPO	TPO-L
Etilaktatas	Plėvelės minkštos, Geras sukibimas su stikliuku	Minkštesnės plėvelės nei su BAPO Geras sukibimas su stikliuku	Minkštesnės nei su BAPO ar TPO Ilgą ekspoziciją Geras sukibimas su stikliuku
Genomer 1122TF	Kietos plėvelės Geras sukibimas su stikliuku	Minkštesnės nei su BAPO Geras sukibimas su stikliuku	Minkštesnės nei su BAPO ar TPO Ilgą ekspoziciją Geras sukibimas su stikliuku

Palyginimui, su BAPO polimerizuoti sluoksniai buvo suformuoti vos po 1 s ekspozicijos, su TPO reikėjo bent 2 s spinduliuotės poveikio, o su TPO-L – 3-4 s. Tai gali būti paaiškinama žiūrint į PI sugerties spektrus (8 pav. (c)): TPO ir TPO-L sugertis yra mažesnė nei BAPO, todėl ekspozicija turi būti ilgesnė, kad būtų sugertas reakcijai inicijuoti reikalingas energijos kiekis. Lentelėje raudonai pažymėti mišiniai yra nepatogūs naudoti O3D spausdinimui dėl prastų polimerizuotų plėvelių mechaninių savybių ar reikalingų ilgesnių ekspozicijų. Geltonai pažymėti tie, iš kurių būtų galima suformuoti darinius, tačiau jie gali būti mechaniškai per

silpni. Žaliai – patvariausi polimerizuoti dariniai su trumpiausiomis ekspozicijos trukmėmis. Tolesni eksperimentai atlikti būtent su šiais mišiniais.

Atliekant klamos kitimo fotopolimerizacijos metu matavimus reometru, buvo fiksuoti tampros modulio G' , klamos modulio G'' ir slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ parametrai. Jų priklausomybė nuo spinduliuotės ekspozicijos trukmės nefotojautrintame EASA pateikiama 12-ame pav. G' ir G'' didėjimas reiškia, kad medžiaga yra polimerizuojama. Matavimo metu G' didėjo



12 pav. Klamos kitimo fotopolimerizacijos metu matavimai: tampros modulio G' , klamos modulio G'' , slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ priklausomybės nuo ekspozicijos trukmės. Atlikta nefotojautrintame EASA. Pilka vertikali linija žymi spinduliuotės įjungimą po 60 s nuo matavimo pradžios.

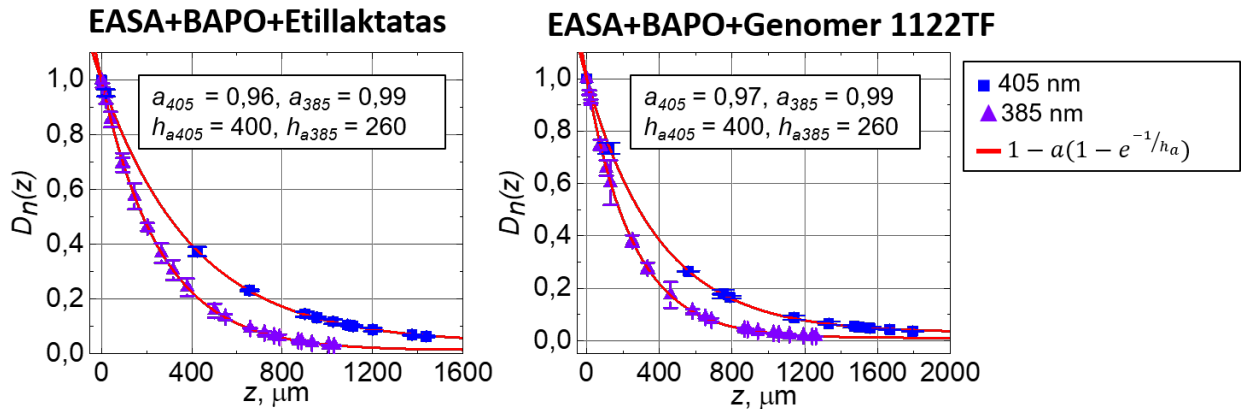
greičiau negu G'' , kas patvirtina, kad klampioji skysčio dalis mažėjo, kol galiausiai visas skystis virto į kietą elastingą polimerą. Tai nurodo slopinimo faktoriaus $\tan\delta$ (klampios ir elastingos dalių santykis). Kreivių taškas $G' = G''$ yra medžiagos gelio taškas t_{gel} . Jis apibrėžia amorfinės medžiagos vartimą iš skystos į kietą fazę. Nefotojautrinto ir fotojautrinto EASA su skirtingais skiedikliais parametrai palyginami 3-ioje lentelėje. Pirmiausia pastebima, kad įmaišius PI, t_{gel} sumažėja beveik 10 kartų. Matoma, didžiausias tampros ir klamos modulio vertes turi mišinys su Genomer 1122TF skiedikliu. Tai reiškia, kad su šia medžiagų kombinacija pasiekiami standžiausi polimerizuoti dariniai, nes polimerų grandinės yra tvirtiausiai sutinkintos.

3 lentelė. Klamos kitimo fotopolimerizacijos metu matavimai: G' , G'' ir t_{gel} parametrai, pamatuoti nefotojautrintame ir fotojautrintame EASA su skirtingais skiedikliais.

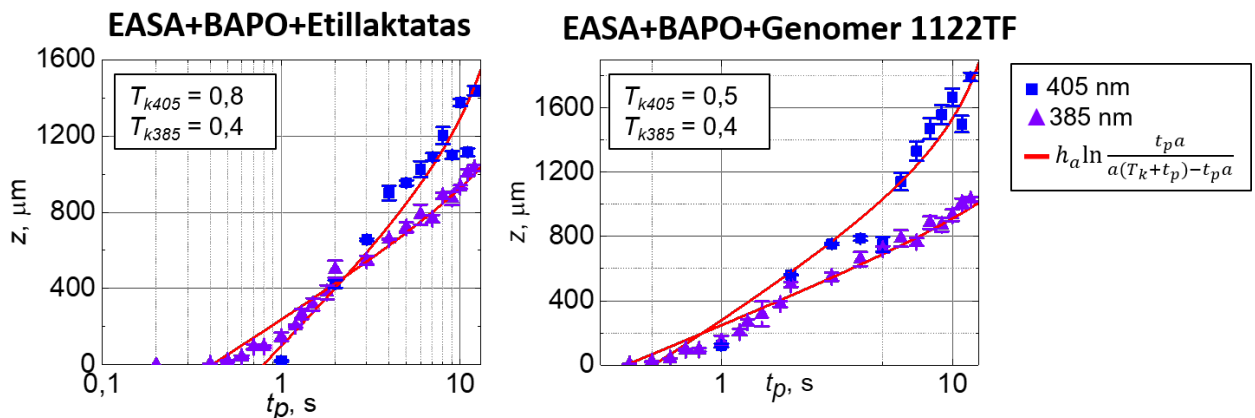
Medžiaga	G' , MPa	G'' , MPa	t_{gel} , s
Nefotojautrintas EASA	4,76	1,47	49
EASA+BAPO+Etillaktatas	6,75	0,53	3,6
EASA+BAPO+Genomer 1122TF	14,15	6,15	3,7

3.1.2 Selektyvus dervos polimerizavimas bei h_a ir T_k parametru nustatymas

Selektyvaus polimerizavimo eksperimentai padaryti su abiem spausdintuvais (405 nm ir 385 nm spinduliuotės). Pagal (1.12) lygtį apskaičiuota normuota energijos dozė D_n ir atidėta jos priklausomybė nuo polimerizuoto darinio aukščio z . Naudojant (1.13) lygtį, atlikta priklausomybės aproksimacija, iš kurios nustatyti parametrai a ir h_a . Tai vaizduojama 13-ame pav. Matoma, kad (1.13) funkcija gerai aproksimavo eksperimentinius taškus. PI sugerties ir švie-



13 pav. Normuotos energijos dozės D_n priklausomybė nuo polimerizuoto darinio aukščio z , įvertinta „EASA+BAPO+Etillaktatas“ ir „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ mišiniams, juos eksponuojant 405 ir 385 nm bangos ilgio spinduliuotėmis. Pateikti apskaičiuoti a ir h_a (μm) parametrai.



14 pav. Polimerizuotų darinių aukščio z priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės t_p , apskaičiuota „EASA+BAPO+Etillaktatas“ ir „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ mišiniams, juos eksponuojant 405 ir 385 nm bangos ilgio spinduliuotėmis. Pateiktos apskaičiuotos T_k vertės sekundėmis.

šos šaltinių emituojamų spektrų persiklojimas a visais atvejais didesnis kaip 0,9, o naudojant 385 nm spinduliuotę – artimas vienetui. Kadangi BAPO sugertis ties 405 nm yra mažesnė, šviesa į medžiagą įsiskverbė giliau ($h_a \approx 400 \mu\text{m}$) negu 385 nm atveju ($h_a \approx 260 \mu\text{m}$).

Norint įvertinti kritinę trukmę T_k , buvo atidėtos polimerizuotų darinių aukščio priklausomybės nuo ekspozicijos trukmės (14-as pav.) Eksperimentiniai taškai aproksimuoti (1.15) lygtimi, kai parametrų a ir h_a vertės fiksuotos iš D_n aproksimavimo rezultatų. Įvertintos T_k buvo mažesnės už 1 s: šviečiant 405 nm bangos ilgio šaltiniu $T_k \approx 0,5-0,8$ s, o 385 nm – apie 0,4 s. T_k trumpesnė naudojant 385 nm spinduliuotę, nes jos intensyvumas yra 1,7 karto didesnis.

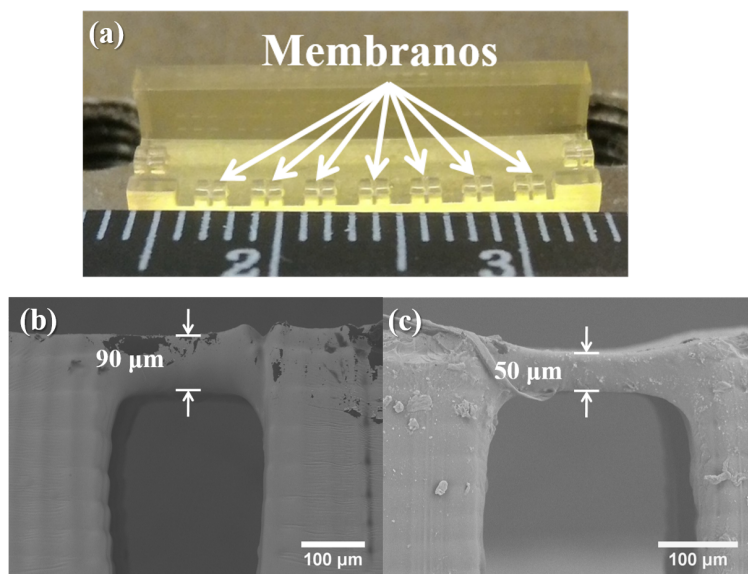
3.1.3 Atspausdintų membranų aukščių įvertinimas ir palyginimas su apskaičiuotais

Žinant h_a ir T_k parametrų vertes abiem medžiagų mišiniams ir šviesos šaltiniams, pagal (1.10) ir (1.15) lygtis (palyginimui, kaip skiriasi aukščiai, kai $a = 1$ (supaprastintas modelis), ir kai $a < 1$ (įvertinus medžiagos sugertį ir šaltinio spektrą)) apskaičiuoti sluoksnių aukščiai z , esant įvairioms ekspozicijos trukmėms t_p . Informacija pateikiama 4-oje lentelėje. Kadangi

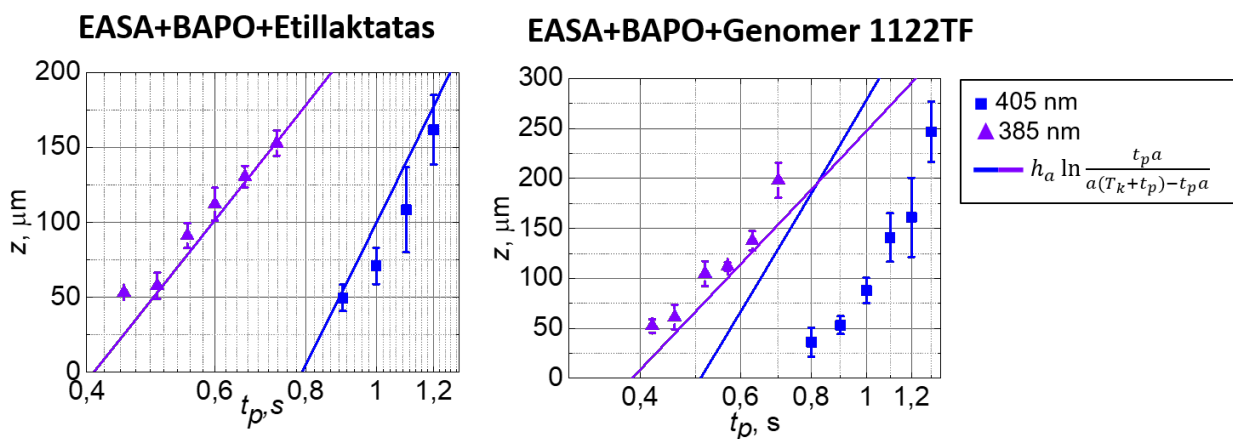
4 lentelė. Apskaičiuotos sluoksnių aukščio vertės z , kai $a = 1$ ir < 1 , esant įvairioms ekspozicijos trukmėms t_p . Palyginta su išmatuotomis atspausdintų sluoksnių aukščių vertėmis.

EASA+BAPO+Etilaktatas							
405 nm				385 nm			
t_p , s	z , kai $a = 1$, μm	z , kai $a < 1$, μm	Išmatuota, μm	t_p , s	z , kai $a = 1$, μm	z , kai $a < 1$, μm	Išmatuota, μm
0,9	50	70	50	0,45	25	28	53
1	90	115	70	0,5	52	56	58
1,1	130	160	108	0,55	77	80	90
1,2	170	190	160	0,6	100	104	112
				0,66	125	130	131
				0,73	150	155	153
EASA+BAPO+Genomer 1122TF							
405 nm				385 nm			
0,8	178	198	36	0,42	22	25	52
0,9	225	247	50	0,46	45	48	50
1	266	290	88	0,52	76	80	105
1,1	304	330	140	0,57	100	103	112
1,2	338	368	160	0,63	125	130	138
1,3	370	400	247	0,7	150	157	198

385 nm spinduliuotės parametras a artimas vienetui ($\approx 0,99$), apskaičiuotų sluoksnių vertės pagal abi formules skyrėsi vos 5-7 μm . 405 nm atveju, kai $a \approx 0,96-0,97$, skaičiavimų skirtumas padidėjo iki 30 μm . Siekiant patikrinti, ar pagal 4-oje lentelėje parinktus parametrus suformuoti sluoksniai atitinka apskaičiuotus aukščius, buvo atspausdintas 2.4 poskyryje aprašytas CAD modelis ir išmatuoti membranų aukščiai (15 pav.). (b) ir (c) dalyse pateikti jų SEM vaizdai. Membranų aukščių vertės pateikiamos toje pačioje lentelėje, grafoje „Išmatuota, μm “. Matoma, kad 405 nm spinduliuotei apskaičiuotos sluoksnio aukščio vertės buvo didesnės nei išmatuotos. Tai reiškia, kad šviesa buvo greičiau sugerta medžiagoje, nei įvertinta pagal modelį. Ypač dideli neatitikimai gaunami su „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ mišiniu. Naudojant 385 nm spinduliuotę išmatuoti rezultatai su apskaičiuotais sutapo labiau, tik šį kartą buvo didesni. Kaip išmatuoti taškai išsidėsto apie aproksimacinę funkciją, naudotą 14-o pav. grafikuose,



15 pav. (a) – atspausdintas modelis. Rodyklės žymi kolonas, ant kurių suformuotos membranos; 385 nm spinduliuote suformuotos kolonos ir membrana: (b) – „EASA+BAPO+Etillaktatas“ dervoje. Apskaičiuotas sluoksnio aukštis 80 μm, išmatuotas – 90 μm, $t_p = 0,55$ s; (c) – „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ dervoje. Apskaičiuotas sluoksnio aukštis 46 μm, išmatuotas – 50 μm, $t_p = 0,46$ s. Abiem atvejais membranos buvo aukštesnės, nei turėjo būti, nes šviesa įsiskverbė giliau, nei užduotas sluoksnio aukštis. (b) ir (c) yra SEM vaizdai.



16 pav. Išmatuotų atspausdintų membranų aukščių atvaizdavimas su aproksimacinėmis funkcijomis. Didžiausi nuokrypiai nuo teorinio modelio stebimi naudojant 405 nm spinduliuotę su mišiniu, kurio sudėtyje yra Genomer 1122 TF skiediklio. Geriausiai sutampa 385 nm su mišiniu, kuriame yra etillaktato.

vaizduojama 16-ame pav. Grafikuose vaizduojama 0,3-1,5 sekundžių ekspozicijos sritis, ties kuria ir buvo spausdinamos membranos.

3.1.4 Fotoiniciatoriaus kiekio įtaka h_a ir T_k parametrams

Toliau buvo siekiama patikrinti, kaip keičiasi h_a ir T_k parametrų vertės priklausomai nuo PI kiekio mišinyje. Pasirinktas mišinys buvo su Genomer 1122TF skiedikliu, nes iš jo suformuoti dariniai buvo tvirtesni negu naudojant etillaktatą. Naudotas 385 nm bangos ilgio šaltinis, nes atspausdintų sluoksnių aukščiai buvo artimesni apskaičiuotiems negu polimerizuojant 405 nm spinduliuote. PI kiekis buvo 0,25, 0,5 ir 2 % w/w. Atlikus selektyvaus polimerizavimo eksperimentus, buvo nustatyta, kad PI kiekio didinimas lemia h_a mažėjimą. Kuo didesnis PI kiekis, tuo mažesniame gylyje spinduliuotės intensyvumas pasiekia vertę $I = I_0/e$. Taip yra todėl, kad

5 lentelė. T_k ir h_a vertės „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ derivoje, esant skirtingam BAPO kiekiui. Naudotas bangos ilgis – 385 nm

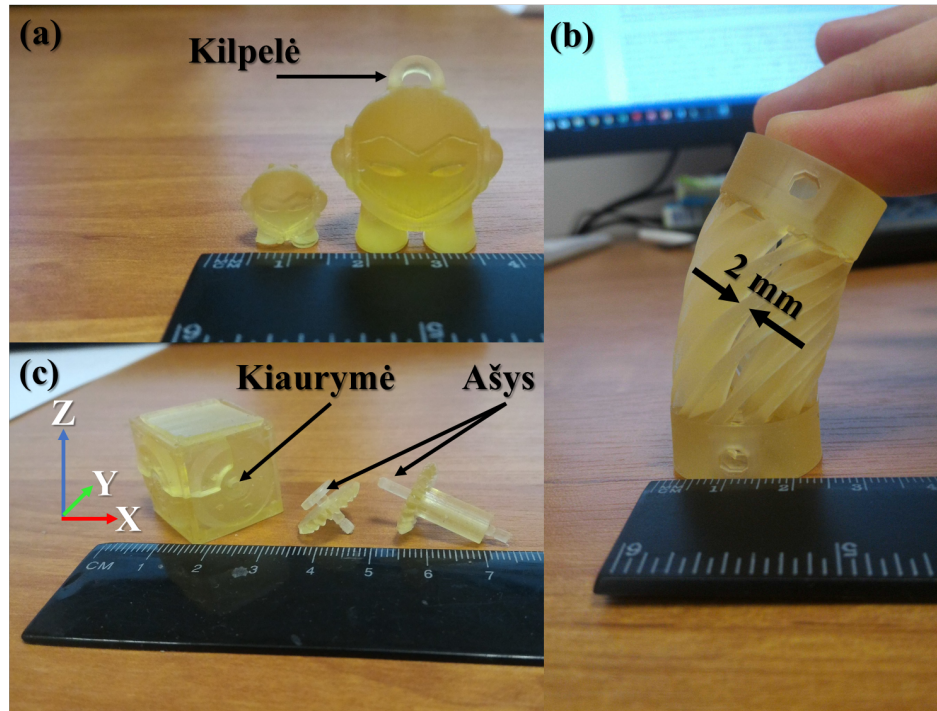
BAPO, % w/w	T_k , s	h_a , μm
0,25	1	720
0,5	0,5	440
1	0,22	250
2	0,15	180

padaugėja PI molekulių vienetiniame tūryje ir jame sugerama daugiau šviesos, o praėjusios spinduliuotės energijos dalies nepakanka polimerizacijai sužadinti. Taip pat kuo daugiau PI molekulių, tuo mažesnė kritinė energijos dozė D_k reikalinga monomerams polimerizuoti. Dėl to T_k parametras mažėja, didinant PI kiekį. Rezultatai, įskaitant ir 1 % w/w PI mišinį, pateikiami 5-oje lentelėje. Palyginimui, kai PI kiekis sudaro 0,25 % w/w, reikalinga D_k yra 30 mJ/cm², o kai 2 % w/w – $D_k = 4,5$ mJ/cm². Apibendrinant galima pasakyti, kad didinant PI kiekį, galima atlikti spausdinimą didesne išilgine skyra. Žinoma, dėl to pailgėja viso proceso trukmė, nes reikia suformuoti daugiau sluoksnių. Bet lyginant formavimą konkretaus aukščio sluoksniais, gamybos laikas bus trumpesnis mišinyje, kuriame yra didesnis kiekis PI, nes sutrumpinama ekspozicijos trukmė t_p vienam sluoksniui.

3.1.5 Trimačių darinių spausdinimas

Siekiant pademonstruoti galimybę EASA pagrindu paruoštose dervose formuoti įprastinius objektus, gaminamus O3D spausdinimo technologija, ir pagrįsti tokios dervos tinkamumą naudoti SLA, buvo atspausdintas „Marvin“ modelis, kuris yra standartinis 3D formavimo testas ir plačiai naudojamas adityvios gamybos bendruomenėje spausdinimo galimybių įvertinimui. Šis ir kiti naudoti .STL (angl. standard triangle language) failai atsisiųsti iš www.thingiverse.com internetinės svetainės, skirtos nemokamai dalytis naudotojų sukurtais CAD failais. Spausdinimo ypatumai: medžiaga „EASA+BAPO(1 % w/w)+Genomer 1122TF“, „PICO2 39 UV“ spausdintuvas, 50 μm aukščio sluoksniai, ekspozicijos trukmė sluoksniui 0,46 s. Pirmiausia atspausdintas 2 kartus sumažintas modelis, o paskui originalaus dydžio (25 mm aukščio). Padaryti modeliai vaizduojami 17-ame pav. (a). Dariniai išlaikę modelio formą, aiškiai atkartoti

veido ir akių kontūrai, suformuota pakabinimui skirta kilpelė. Jaučiamas elastiškumas – kojos gali būti nesmarkiai palenkiamos, kilpelė lanksti, tačiau atlenkus didesniu kampu gali nulūžti. Medžiagos minkštumas demonstruojamas (b) dalyje. Atspausdinta „Flexible“ detalė turi 2 mm storio konstrukcinius elementus, per kuriuos gali būti lenkiama. Toliau buvo spausdinamas su-



17 pav. „PICO2 39 UV“ O3DS iš „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ dervos atspausdinti dariniai: (a) – atspausdinti 2 kartus sumažintas ir originalaus dydžio (25 mm aukščio) „Marvin“; (b) – „Flexible“ detalė, kurią galima lenkti per 2 mm storio konstrukcinius elementus; (c) – iš atskirai atspausdintų detalių surenkama dantračių dėžutė. X ir Y ašys atitinka formavimo platformos pagrindo orientaciją, ant kurio prikimba pirmasis sluoksnius, Z – platformos judėjimo koordinatę ir sluoksnių formavimo kryptį.

dėtinis modelis – surenkama dantračių dėžutė (17 pav. (c)). Pagamintos detalės buvo surinktos į vieną objektą. Pastebėta, kad spausdinant dalis taip, jog kiaurymės būtų formuojamos ZY arba ZX plokštumoje (žr. 17 pav. (c)), atsiranda nukrypimų nuo modelyje užduotų dimensijų. To nepastebima, jeigu objektas spausdinamas orientuotas XY plokštumoje. Pavyzdys, ašys ir dantračiai buvo spausdinami orientuoti toje pačioje XY plokštumoje. Ašys gali tilpti į dantračiuose esančias kiaurymes. Tuo tarpu kiaurymės, esančios dėžutės šoniniuose paviršiuose, buvo orientuotos ZY ir ZX plokštumose. Tai reiškia, kad jos buvo formuotos Z ašimi tokiu principu, kaip anksčiau aprašytas membranų formavimas. Akivaizdu, kad galėjo atsirasti nukrypimų nuo užduoto sluoksnio aukščio, dėl ko sienelių kiaurymės tapo siauresnės ir ašys į jas buvo sunkiau įkišamos.

Taigi, buvo ištirtas EASA pagrindu paruoštų dervų tinkamumas SLA. Įvertintos šviesos įsiskverbimo į medžiagą gylio h_a ir kritinės trukmės T_k parametrų vertės. Pademonstruotas

sėkmingas 3D darinių formavimas DLP SLA technologija. Nustatyta, kad spausdinimo metu formuojami sluoksnio aukščiai gali skirtis nuo apskaičiuotų. Tai rodo, kad teorinis modelis padeda surasti spausdinimo parametrus, tačiau norint juos nustatyti tiksliau, reikalingos empiriškai įvertintos korekcijos.

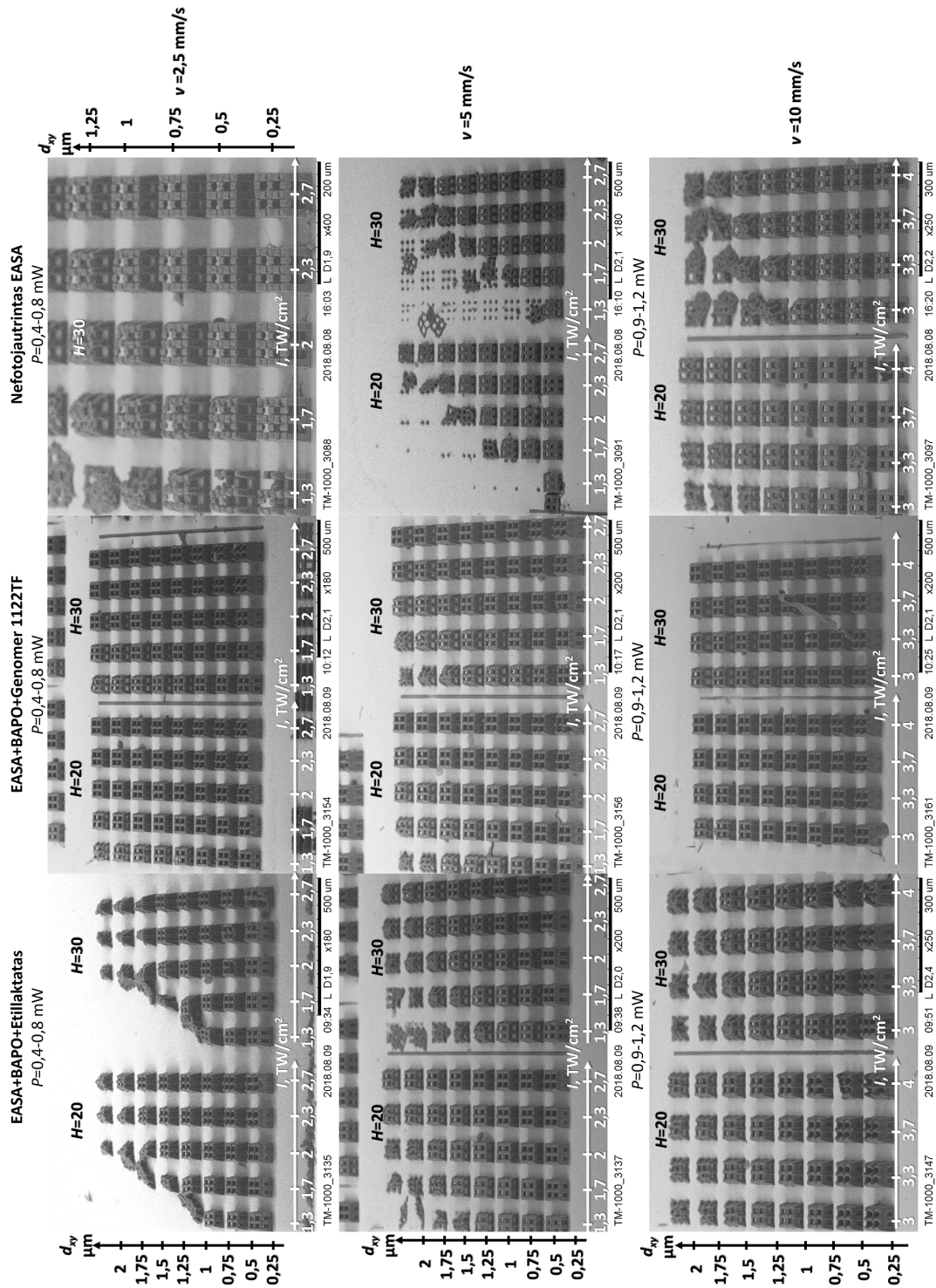
3.2 Netiesinė lazerinė litografija

Šis skyrius skirtas pristatyti NLL darbo rezultatus: nustatytus formavimo parametrus fotojautrintame ir nefotojautrintame EASA, pasiektą aukščiausią skyrą ir didžiausią našumą, aukštos skyros ir didelio ploto ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) darinių formavimo ypatumus.

3.2.1 Formavimo parametrų nustatymas

Šiame etape buvo siekiama išsiaiškinti EASA bei jų pagrindu paruoštų fotojautrintų dervų tinkamumą NLL technologijai ir surasti grubius formavimo parametrus.

Formuojant 2.4 poskyryje aprašytą karkasinį modelį, buvo keičiami lazerinės spinduliuotės vidutinė galia P nuo 0,1 iki 1,2 mW, kas 0,1 mW, ir rašymo greitis v nuo 2,5 iki 15 mm/s (testuojant 2,5, 5, 10 ir 15 mm/s vertes). Naudojamos medžiagos buvo nefotojautrintas EASA (patikrinti, ar gali vykti polimerizacija nenaudojant PI) ir mišiniai su BAPO PI, kai skiedikliai etilaktatas ir Genomer 1122 TF (žr. 2-ą lentelę). Taip buvo sukurti karkasinių darinių masyvai, naudojant $20 \times 0,8 \text{ NA}$ objektyvą (18-as pav.). Pagrindiniai kintamieji d_{xy} , P , arba intensyvumas I (TW/cm^2), ir v atvaizduoti atitinkamose skalėse. Lyginant fotojautrintų mišinių polimerizuotus karkasus, reikšmingų skirtumų tarp jų nepastebėta. Galima matyti, kad mišinio „EASA+BAPO+Etilaktatas“ karkasai su didesniu tarpu tarp pravažiavimų ($d_{xy} = 0,75\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$) prie mažesnių galių ($P = 0,4\text{-}0,8 \text{ mW}$) išsilaikė prasčiau, negu karkasai iš mišinio su Genomer 1122TF, pagaminti tomis pačiomis sąlygomis. Kaip minėta anksčiau, „EASA+BAPO+Etilaktatas“ dariniai yra minkštesni, dėl to sunkiau išlaiko savo architektūrą. Net ir padidinus galią, šio mišinio karkasai ties didžiausiais d_{xy} ($1,5\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$) taip pat išsilaikydavo prasčiau. „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ mišinio karkasų masyvas buvo suformuotas skenuojant net 15 mm/s greičiu (18-ame pav. nevaizduojama). Tai rodo, kad dariniai su Genomer 1122TF skiedikliu yra tvirtesni. Kadangi nefotojautrintas EASA gali dvifotoniškai sugerti 515 nm spinduliuotę, ir jame pavyko gauti karkasinius darinius (18 pav. 3-ias stulpelis). Buvo pastebėta, kad dariniai išsilaikė prasčiau – tik apie pusę jų. Kai rašymo greitis v buvo 2,5 mm/s, blogiausiai išsilaikė 0,4 mW galia formuoti dariniai. v padidinus iki 5 mm/s, nebuvo suformuoti ir 0,5-0,6 mW P įrašinti dariniai, kai d_{xy} buvo daugiau kaip $0,75 \text{ }\mu\text{m}$. Dar padvigubinus v , spinduliuotės P turėjo būti padidinta iki 0,9-1,2 mW, kad dariniai būtų suformuoti. Tačiau šiuo atveju formavimo metu dažniau pasitaikydavo peregsonavimų sistemos (lazerinio pluošto skenavimo ir stalų važinėjimo) greitėjimo ir lėtėjimo zonose. Dėl to medžiaga būdavo pramušama: sukuriami išsprogėjęimai, gadinantys formuojamus darinius. Galiausiai matoma tai, kad



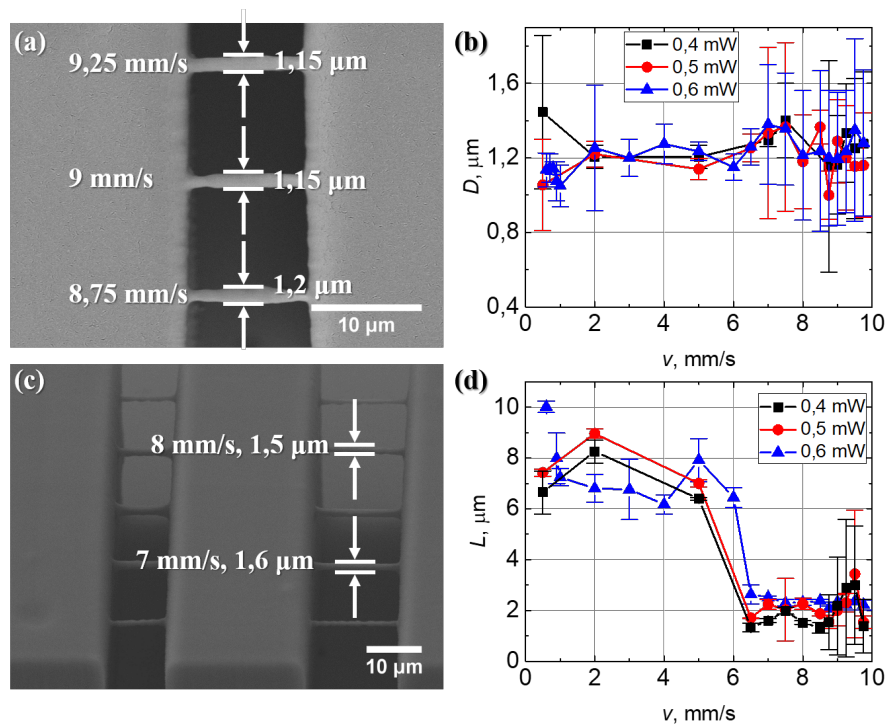
18 pav. Suformuotų karkasų su atraminėmis kolonomis masyvų SEM vaizdai. Masyvai suformuoti iš fotojautrintų EASA mišinių („EASA+BAPO+Etilaktatas“ – 1-as stulpelis ir „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“ – 2-as stulpelis) bei nefotojautrinto EASA – 3-ias stulpelis. Naudotos P 0,4-0,8 mW (pirmosios dvi eilutės) ir 0,9-1,2 mW (trečioji eilutė). Jos perskaičiuotos į intensyvumus I (baltos skalės ant nuotraukų). Atstumo tarp pravažiavimų d_{xy} kitimas vaizduojamas juodomis skalėmis paveikls šonuose. v buvo nustatytas 2,5 mm/s, 5 mm/s ir 10 mm/s (atitinkamai 1-3 eilutės). Dydis H rodo užduotą kolonų aukštį μm .

žemesnių darinių išliko daugiau negu aukštesnių. Aukštesnių kolonų pločio ir aukščio santykis buvo mažesnis, dėl ko jos labiau išlinkdavo, kol galiausiai nugriūdavo. Nurodyti parametru intervalai, kuriuose geriausiai pavyko polimerizuoti nefotojautrintą ir fotojautrintą EASA, vadinami formavimo parametrais. Jie reiškia, kad naudojant $v = 2,5-10$ mm/s, P turėtų būti 0,4-1,2 mW intervale, atstumą d_{xy} laikant 0,25-1,5 μm . Spinduliuotės ekspozicijos nepakaks medžiagai polimerizuoti iki tvirto darinio, jeigu bus padidintas v ir d_{xy} (arba sumažinta P), o likę parametrai nebus derinami pagal v ir d_{xy} padidėjimą (arba P sumažėjimą). Priešingu atveju, ekspozicija bus per aukšta ir medžiaga bus optiškai pramušta. Palyginus su fotojautrintais mišiniais, iš jų suformuoti dariniai išsilaikė net ir su 0,4 mW P , kai $v = 5$ mm/s, o d_{xy} daugiau kaip 0,75 μm . Tai paaiškinama tuo, kad naudojant PI, reikalingas mažesnis intensyvumo slenkstis inicijuoti polimerizacijai. Dėl to formavimo langas yra praplečiamas į mažesnių galių pusę. Tai reiškia, kad reikalingos mažesnės energijos ir galima naudoti didesnius greičius, dėl ko išauga našumas.

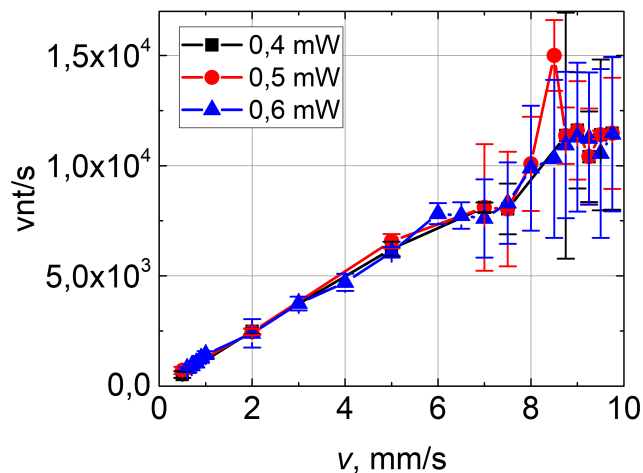
3.2.2 Skyros ir našumo įvertinimas, darinių formavimas aukšta skyra

Sekančiame etape RT metodu buvo įvertinta, kokią skyrą galima pasiekti nefotojautrintame EASA. Atramos buvo įrašomos pastoviais parametrais, esančiais nustatytame formavimo lange: $P = 0,4$ mW, $v = 5$ mm/s, $d_{xy} = 0,25$ μm . Gijos buvo formuojamos keičiant pavienių skenavimų P ir v vertes. Suformuotų darinių SEM vaizdai pateikti 19-ame pav. (a) ir (c). RT skersinių D ir išilginių L matmenų priklausomybė nuo v , esant skirtingoms P vertėms, demonstruojama (b) ir (d) dalyse, atitinkamai. Kadangi polimerizuota medžiaga yra minkšta, gijos neretai būdavo įlinkusios, pasisukusios kampu žiūrėjimo kryptčiai, susijungusios po dvi, ištemptos ar net nutrūkusios. Tai lėmė matmenų įvertinimo netikslumus, o geriausiai išsilaikiusios gijos buvo gautos tik siaurame galių intervale – 0,4-0,6 mW. Be to, pastebėta, kad siauresniuose tarpuose tarp kolonų jos būdavo platesnės ir aukštesnės nei didesniuose. Tai gali būti dėl ryškinimo proceso, kuomet siauresnėse vietose per tą patį laiką medžiaga yra mažiau paveikiama tirpiklio, negu platesnėse. Atsižvelgiant į tai, matuotos ploniausios išlikusios gijos. Iš priklausomybių matoma, kad D ir L kitimas nuo P nėra dėsningas. Keičiant v , stebėtas D kitimas nebuvo didelis: greičiams esant 0,5-10 mm/s, D vidurkis buvo apie 1,2 μm . Tuo tarpu L vidurkis intervale 0,5-6 mm/s buvo 7-9 μm ir sumažėjo iki 2 μm , v laikant 6-10 mm/s. Įvertinus skersinius ir išilginius matmenis, apskaičiuotas formavimo našumas vokseliais per sekundę kito nuo 600 iki 11000 vnt/s (20-as pav.). Kaip ir vokselio matmenys, našumas taip pat nekinta išmatuotame P intervale.

Remiantis RT matavimų rezultatais, toliau buvo suformuoti 75×75 μm^2 karkasiniai dariniai, kurių rąstelis buvo iš vieno lazerinio pluošto pravažiavimo polimerizuota gija. Pirmieji bandymai buvo atlikti nefotojautrintame EASA su $20 \times 0,8$ NA objektyvu, kai atstumas tarp gretimų pravažiavimų d_{xy} buvo užduotas 2 μm , o Z ašies poslinkio žingsnis $h = 2$ μm . Kadangi šiuo objektyvu suformuojamos gijos yra gana aukštos, o pati medžiaga minkšta, dariniai



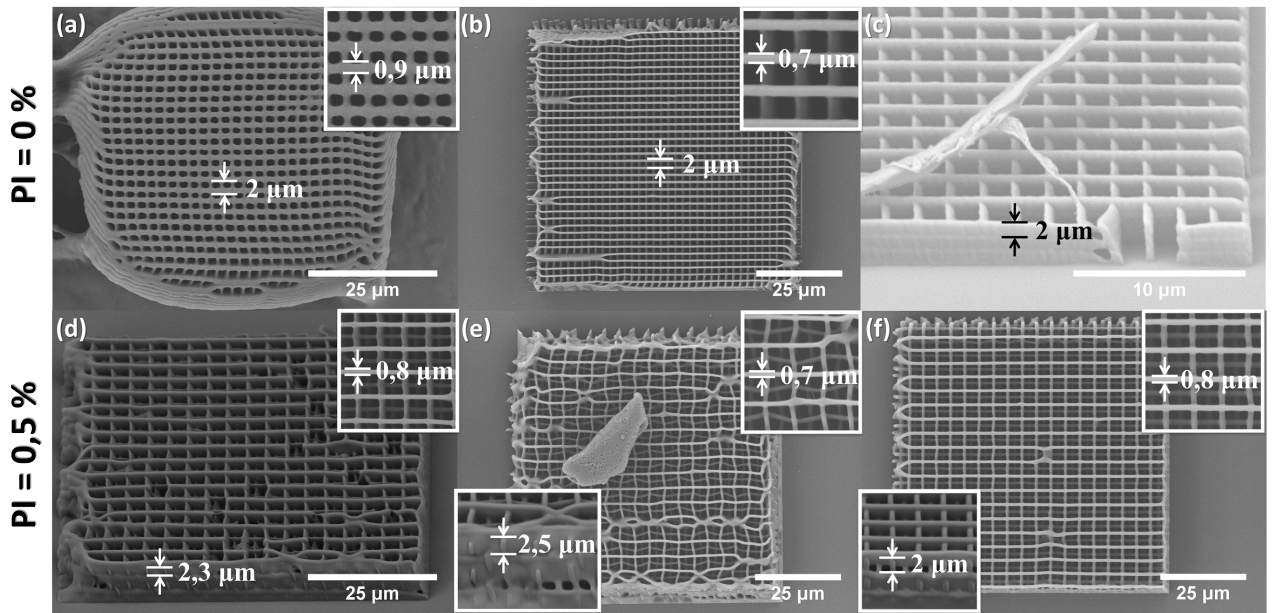
19 pav. (a) – RT vaizdas iš viršaus. Skersinių D matmenų matavimas; (b) – D priklausomybė nuo v , kai $P = 0,4-0,6$ mW. Greičiui didėjant, D vidurkis išlieka apie $1,2$ μm ; (c) – RT vaizdas 45° kampu. Išilginių L matmenų matavimas; (d) – L priklausomybė nuo v , kai $P = 0,4-0,6$ mW. L mažėja nuo 9 μm iki 2 μm . (a) ir (c) dalyse RT SEM nuotraukose demonstruojamos gijos, formuotos galia $P = 0,4$ mW ($I = 1,3$ TW/cm²). Pažymėti dydžiai yra v , D ((a) dalyje) ir L ((b) dalyje).



20 pav. Apskaičiuota našumo vokseliais (vnt/s) priklausomybė nuo skenavimo greičio v .

neišsilaikydavo arba būdavo deformuoti ir netaisyklingos geometrinės formos. Vienas geriausiai pavykusių darinių vaizduojamas 21-ame pav. (a) dalyje. Siekiant sumažinti gijų aukštį, naudotas didesnės NA imersinis objektyvas ($63\times 1,4$ NA). Šį kartą pagaminti dariniai buvo

geometriškai taisyklingsni (21-as pav. (b) ir (c)). Nustačius $P = 0,25$ mW ir $v = 2,5$ mm/s, gijų plotis siekė $0,7$ μm , o aukštis buvo apie 2 μm . Tokie dariniai taip pat suformuoti ir fotojautrintame EASA (21-as pav. (d)-(f)). Dėl naudoto PI, buvo dirbta su mažesnėmis P . Pasiękti gijų matmenys palyginami su suformuotomis nefotojautrintame EASA. Tvirtesni dariniai gaunami, jeigu gija yra skenuojama du kartus, o atstumas tarp skenavimų yra bent $0,25$ μm . Tačiau dėl to skyra nežymiai pablogėja.

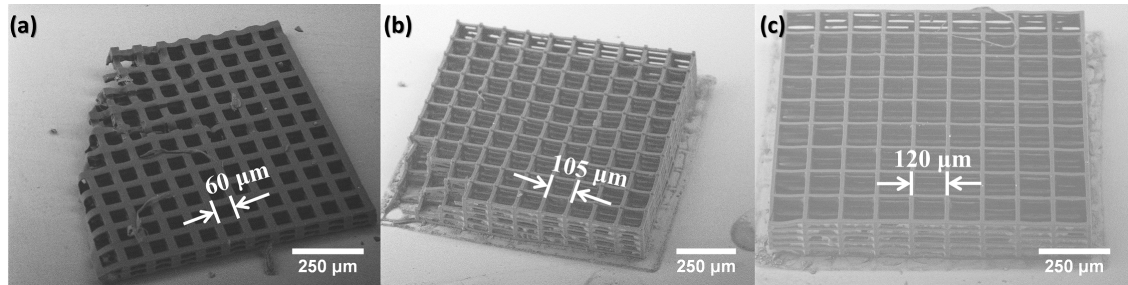


21 pav. Dvimatės gardelės sandaros darinių SEM vaizdai. (a) dalis – $20 \times 0,8$ NA, (b)-(f) dalys – $63 \times 1,4$ NA. (a)-(c) dalys – nefotojautrintas EASA, (d) dalis – fotojautrinta $0,5$ % w/w BAPO, (e)-(f) – fotojautrinta $0,5$ % w/w IRGACURE 369. (d)-(f) – kas antras darinio sluoksnis paslinktas per pusę d_{xy} . Formavimo parametrai: (a) – $v = 5$ mm/s, $P = 0,3$ mW, $d_{xy} = 2$ μm (pateiktas paveiksle), $h = 2$ μm . Vaizdas iš viršaus; (b) – $v = 2,5$ mm/s, $P = 0,25$ mW, $d_{xy} = 2$ μm (pateiktas paveiksle), $h = 1$ μm . Vaizdas iš viršaus; (c) – $v = 2,5$ mm/s, $P = 0,25$ mW, $d_{xy} = 2$ μm , $h = 1$ μm . Paveiksle pateiktas L matmuo. Vaizdas 45° kampų; (d) – $v = 0,1$ mm/s, $P = 0,13$ mW, $d_{xy} = 4$ μm , $h = 1$ μm . Paveiksle pateiktas L matmuo. Vaizdas 45° kampų; (e) – $v = 0,15$ mm/s, $P = 0,12$ mW, $d_{xy} = 4$ μm , $h = 1$ μm . Vaizdas iš viršaus; (f) – $v = 0,15$ mm/s, $P = 0,12$ mW, $d_{xy} = 4$ μm , $h = 1$ μm . Kiekviena linija padaryta iš dviejų pravažiavimų, atskirtų $0,25$ μm atstumu. Vaizdas iš viršaus. Dešiniuose viršutiniuose pagrindinių paveikslų kampuose patalpinti išdidinti darinių vaizdai gijų D matmenims padeonstruoti, apatiniuose kairiuose – L .

3.2.3 Didesnių kaip 1×1 mm² ploto ir kitų darinių formavimas

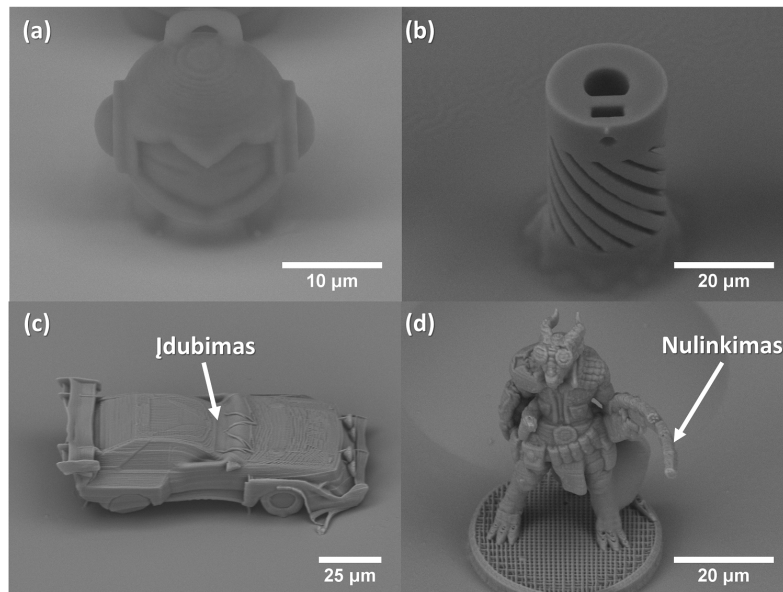
Čia pristatomas didesnių kaip 1×1 mm² ploto 3D darinių formavimas. Tuo tikslu 11-ame pav. aprašyti karkasai buvo padidinti iki 1 mm ir sudarytos iš 3-7 sluoksnių, atskirtų 20 μm užduoto aukščio kolonomis. Taip pat buvo padidintas tarpas tarp rąstelių d ir siekė 60 , 105 , 120 μm . Pasirinkti formavimo parametrai: $v = 5$ mm/s, $P = 0,4-0,6$ mW, $d_{xy} = 0,25$ μm .

Objektyvas – $20\times 0,8$ NA. Keletas pavyzdžių pateikta 22-ame pav. Dariniai išlaikė savo architektūrą, nepaisant (a) ir (b) vaizduose matomų netyčinių pažeidimų, padarytų skalpelium.



22 pav. 1×1 mm² dydžio karkasai: (a) – 1020×1020 μm² ploto ir 3 sluoksnių karkasas su 60 μm pločio poromis, 30 μm rąstais, $v = 5$ mm/s, $P = 0,4$ mW ($I = 1,3$ TW/cm²) „EASA+BAPO+Genomer 1122TF“; (b) – 1065×1065 μm² ploto ir 7 sluoksnių karkasas su 105 μm pločio poromis, 25 μm rąstais, $v = 5$ mm/s, $P = 0,6$ mW ($I = 2$ TW/cm²), nefotografuotas EASA; (c) – 1095×1095 μm² ploto ir 6 sluoksnių karkasas su 120 μm pločio poromis, 15 μm rąstais, $v = 5$ mm/s, $P = 0,6$ mW ($I = 2$ TW/cm²), nefotografuotas EASA.

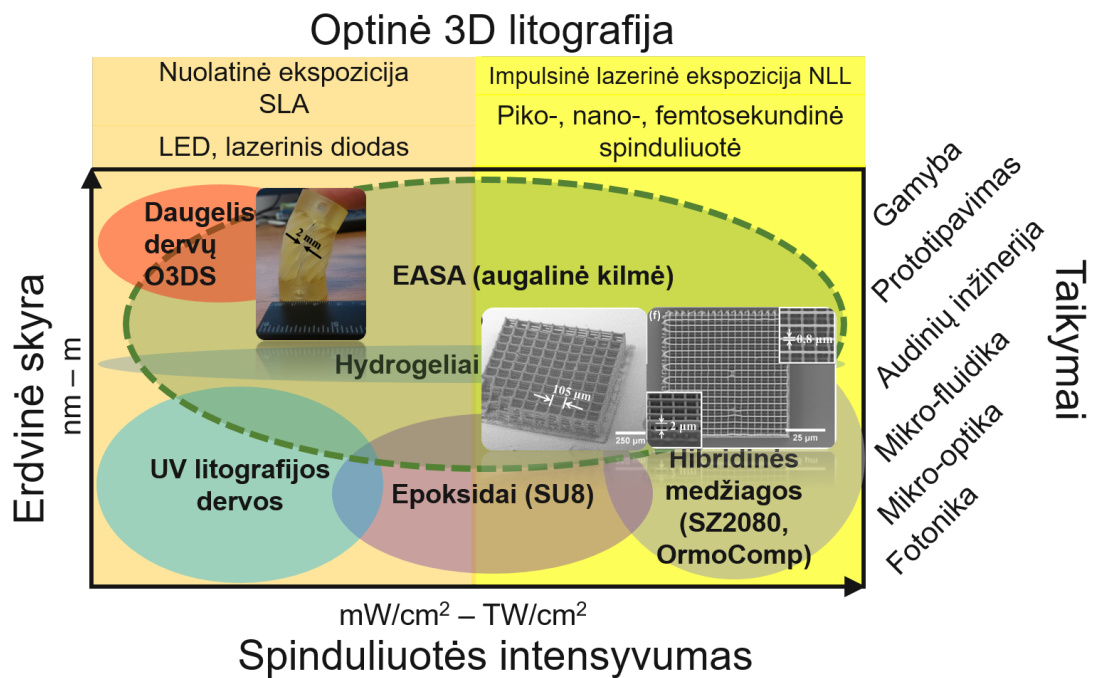
Galiausiai buvo pademonstruotas medžiagos universalumas, gaminant tūrinius darinius. Naudotas objektyvas – $63\times 1,4$ NA, objektų failai buvo pateikti .STL formatu, juos taip pat atsisiuntus iš www.thingiverse.com svetainės. Pagamintų darinių SEM vaizdai pateikti 23-iaame pav. Jie atitiko .SLT formatu užduotus modelius. Buvo suformuotos ir vos kelių mikrometro



23 pav. (a) – 25 μm užduoto aukščio „Marvin“. $v = 1,2$ mm/s, $d_{xy} = 0,25$ μm, $h = 0,5$ μm; (b) – 50 μm užduoto aukščio „Flexible“ detalė. $v = 1,8$ mm/s, $d_{xy} = 0,15$ μm, $h = 0,5$ μm; (c) – 40 μm užduoto aukščio „Quattro“. $v = 1,8$ mm/s, $d_{xy} = 0,15$ μm, $h = 0,5$ μm; (d) – 70 μm užduoto aukščio „Dragon“. $v = 1,2$ mm/s, $d_{xy} = 0,15$ μm, $h = 1$ μm. Formuota nefotografuotame EASA, naudojant $P = 0,18$ mW ($I = 0,5$ TW/cm²) galią. Vaizdai 45° kampu.

dydžio smulkios detalės, nors paties objekto dydis siekė kelias dešimtis μm . Medžiagos minkštumas lėmė atsiradusius defektus: (c) ir (d) dalyje pažymėtos įdubusios ir nulinkusios vietos.

Taigi, pademonstravome galimybę NLL technologija polimerizuoti nefotojautrintą EASA [62] ir jo pagrindu paruoštus fotojautrintus mišinius. Ši medžiaga yra tinkama formuoti tūriams pilnaviduriams dariniams su sudėtinga vidine architektūra. Taip pat gali būti pagaminti ir dariniai, susidedantys iš vieno lazerinio pluošto pravažiavimo suformuotų elementų. Medžiaga pasižymi minkštumu, dėl to padaryti objektai gali būti mechaniškai silpni, tačiau tai galima kompensuoti atitinkamai parenkant darinio architektūrą ar eksponavimo sąlygas.



24 pav. Demonstracinė O3DL schema. Vaizduojama technologija (SLA arba NLL), erdvinė skyra, spinduliuotės intensyvumas ir taikymai. Pagal šiuos veiksnius išdėliotos naudojamos medžiagos. Nuotraukose vaizduojami suformuoti dariniai yra padaryti iš EASA.

Apibendrinant, EASA yra augalinės kilmės medžiaga, tinkama naudoti O3DL. Jos fotojautrinti mišiniai gali būti panaudoti DLP SLA makroformavimui, naudojant komercinius O3DS. Bendradarbiaujant su UAB „3D Creative“, buvo pademonstruotas šios medžiagos formavimas ir su lazerinio skenavimo SLA. Fotojautrintas EASA yra lengvai polimerizuojamas, dėl ko pakanka trumpų ekspozicijų (0,4-1 s) 50-125 μm aukščio sluoksniams formuoti. Priklausomai nuo PI kiekio, spinduliuotės įsiskverbimo gylis gali siekti vos 200 μm . Šie skaičiai palyginami su standartinėmis rinkoje esančių dervų parametrais. Nors su ekspozicija susiję dydžiai užtikrina EASA tinkamumą naudoti SLA, tačiau atspausdinti 3D dariniai nusileidžia savo mechaninėmis savybėmis, kurias dar galima gerinti papildomomis cheminėmis modifikacijomis (dedant priedų, naudojant daugiau aktyviųjų grupių turintį EASA). Nepaisant to, šią tiek nefotojautrintą, tiek su PI medžiagą galima polimerizuoti NLL. EASA įmanoma suformuoti vos kelių ar vieno μm

dydžio pavienius elementus, kai tuo tarpu bendras darinio dydis gali būti dešimčių μm . Nors ir šiuo atveju įžvelgiami medžiagos minkštumo sukelti defektai, bet parinkus tinkamą darinio konfigūraciją ir formavimo parametrus, pavyko pagaminti mm eilės objektus. Lyginant su kitomis NLL naudojamomis medžiagomis, EASA rašymo metu yra skysta, kas technologiškai mažiau praktiška. Taip pat nėra pasiektas kelių šimtų nm tikslumas, kaip pademonstruota kituose darbuose [48]. Nepaisant esamų trūkumų, EASA išlieka universalia medžiaga, tinkama naudoti SLA ir NLL technologijoms. Tai demonstruojama 24-ame pav., kur EASA yra palyginama su kitomis medžiagomis pagal taikymus, erdvinę skyrą, reikiamą spinduliuotės intensyvumą ir technologiją.

4 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Atlikus epoksidinto akrilinto sojų aliejaus (EASA) mišinių klampos matavimus, paaiškėjo, kad standžiausias polimeras gautas iš mišinio su Genomer 1122TF skiedikliu ir fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksido (BAPO) fotoiniciatoriumi (PI), turėjo didžiausias tampros G' (14,15 MPa) ir klampos G'' (6,15 MPa) modulių vertes dėl tvirčiausiai sutinklintos struktūros.
2. Nustatyta, kad spinduliuotės įsiskverbimo gylis h_a 405 nm bangos ilgio spinduliuotei yra didesnis negu 385 nm ($h_{a405} \approx 400 \mu\text{m} > h_{a385} \approx 260 \mu\text{m}$), nes BAPO PI sugertis didesnė 385 nm srityje. Kritinė trukmė T_k yra ilgesnė 405 nm bangos ilgio spinduliuotei ($T_{k405} \approx 0,8 \text{ s} > T_{k385} \approx 0,4 \text{ s}$), nes jos intensyvumas buvo mažesnis ($I_{405} = 18,6 \text{ mW/cm}^2 < I_{385} = 30 \text{ mW/cm}^2$).
3. Didinant BAPO PI kiekį nuo 0,25 iki 2 % w/w, didėjo medžiagos sugertis, dėl ko įsiskverbimo gylis h_a sumažėjo nuo 700 μm iki 200 μm . Tai leidžia formuoti aukštesne išilgine skyra. Taip pat sutrumpėjo kritinė trukmė T_k (nuo 1 s iki 0,15 s), nes buvo reikalinga mažesnė energijos dozė reakcijai inicijuoti (nuo 30 mJ/cm^2 sumažėjo iki 4,5 mJ/cm^2). Dėl to sutrumpėja ekspozicijos trukmė vienam sluoksniui suformuoti ir sumažinamas gamybos laikas.
4. Nustatyti fotojautrinto EASA optinio 3D makroformavimo optimalūs parametrai: rekomenduojama spausdinti 50-125 μm aukščio sluoksniais, kai 385 nm bangos ilgio spinduliuotės intensyvumas $I = 30 \text{ mW/cm}^2$.
5. EASA yra tinkamas naudoti netiesinei lazerinei litografijai (NLL), o suformuoti dariniai pasižymi minkštumu, tačiau išlaiko savo formą. Nustatyti formavimo parametrai, naudojant 515 nm bangos ilgio, 300 fs trukmės impulsų ir 200 kHz pasikartojimo dažnio lazerinę spinduliuotę: skenavimo greitis v gali kisti intervale 2,5–10 mm/s, naudojant vidutinę galią $P = 0,4\text{--}1,2 \text{ mW}$ ($I = 1,3\text{--}4 \text{ TW/cm}^2$), kai atstumas tarp gretimų pravažiavimų d_{xy} yra 0,25–1,5 μm .
6. „Raiškos tiltų“ metodu nustatyta, kad 0,8 skaitinės apertūros objektyvu EASA galima suformuoti 1,2 μm skersinių D ir 2 μm išilginių L matmenų elementus, o formavimo našumas vokseliais per sekundę gali siekti 11000 vnt/s.
7. Parodyta, kad EASA yra tinkamas formuoti makroskopinius ir mikroskopinius darinius optine 3D litografija.

Literatūros sąrašas

- [1] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing, *Chem. Rev.* **117**, 10212–10290 (2017).
- [2] I. Katreva, T. Dikova, M. Abadzhiev, T. Tonchev, 3D-Printing in contemporary prosthodontic treatment, *Scripta Scientifica Medicinae Dentalis* **2**(1), 7–11 (2016).
- [3] M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. Juodkazis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, *Light. Sci. Appl.* **5**(8), e16133 (2016).
- [4] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, R. Gadonas, A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, *J. Opt.* **12**(3) (2010).
- [5] M. Deubel, M. Wegener, S. John, 3D–2D–3D photonic crystal heterostructures fabricated by direct laser writing, *Opt. Lett.* **31**(6), 805–807 (2006).
- [6] T. Tičkūnas, M. Perrenoud, S. Butkus, R. Gadonas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, D. Paipulas, Y. Bellouard, V. Sirutkaitis, Combination of additive and subtractive laser 3D microprocessing in hybrid glass/polymer microsystems for chemical sensing applications, *Opt. Express* **25**(21), 26280 (2017).
- [7] H. Cheng, C. Xia, M. Zhang, S. M. Kuebler, X. Yu, Fabrication of high-aspect-ratio structures using Bessel-beam-activated photopolymerization, *Appl. Opt.* **58**(13), D91–D97 (2019).
- [8] S. Rekštytė, *Tiesioginio lazerinio rašymo skaidriose tinklinamose medžiagose metodu vystymas ir taikymai* (Vilniaus universitetas, Vilnius, 2016).
- [9] R. Houbertz, S. Steenhusen, *Two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid polymers as scalable technology using ultra-short laser pulses* (InTech, Rijeka, 2010).
- [10] A. Wolfberger, A. Petritz, A. Fian, J. Herka, V. Schmidt, B. Stadlober, R. Kargl, S. Spirk, T. Griesser, Photolithographic patterning of cellulose: a versatile dual-tone photoresist for advanced applications, *Cellulose* **22**(1), 717–727 (2015).
- [11] S. Knowlton, B. Yenilmez, S. Anand, S. Tasoglu, Photocrosslinking-based bioprinting: Examining crosslinking schemes, *Bioprinting* **5**, 10–18 (2017).
- [12] B. Steyrer, P. Neubauer, R. Liska, J. Stampfl, Visible Light Photoinitiator for 3D-printing of tough methacrylated resins, *Materials* **10**(12), 1445 (2017).

- [13] V. S. D. Voet, T. Strating, G. H. M. Schnelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A. J. J. Woortman, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, Biobased acrylate photocurable resin formulation for stereolithography 3D printing, *ACS Omega* **3**(2), 1403–1408 (2018).
- [14] Y. Zhu, C. Romain, C. K. Williams, Sustainable polymers from renewable resources, *Nature* **540**(7633), 354–362 (2016).
- [15] J. F. Rabek, J. Fouassier, *Radiation curing in polymer science and technology* (Chapman and Hall, Andover, 1993).
- [16] W. Peiffer Robert, *Applications of photopolymer technology* (ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 1997).
- [17] C. Sun, N. Fang, D. M. Wu, X. Zhang, Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **121**(1), 113–120 (2005).
- [18] C. M. Cheah, J. Y. Fuh, A. Y. Nee, L. Lu, Y. S. Choo, T. Miyazawa, Characteristics of photopolymeric material used in rapid prototypes: Part II. Mechanical properties at post-cured state, *J. Mater. Process. Technol.* **67**(1-3), 46–49 (1997).
- [19] G. D. Kim, Y. T. Oh, A benchmark study on rapid prototyping processes and machines: Quantitative comparisons of mechanical properties, accuracy, roughness, speed, and material cost, *Proc. Inst. Mech. Eng. B J. Eng. Manuf.* **222**(2), 201–215 (2008).
- [20] R. Januszewicz, J. R. Tumbleston, A. L. Quintanilla, S. J. Mecham, J. M. DeSimone, Layerless fabrication with continuous liquid interface production, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**(42), 11703–11708 (2016).
- [21] D. Dendukuri, P. Panda, R. Haghgoie, J. M. Kim, T. A. Hatton, P. S. Doyle, Modeling of oxygen-inhibited free radical photopolymerization in a PDMS microfluidic device, *Macromolecules* **41**(22), 8547–8556 (2008).
- [22] A. K. O’Brien, C. N. Bowman, Modeling the effect of oxygen on photopolymerization kinetics, *Macromol. Theor. Simul.* **15**(2), 176–182 (2006).
- [23] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski, J. M. Desimone, Additive manufacturing. Continuous liquid interface production of 3D objects, *Science* **347**(6228), 1349–1352 (2015).
- [24] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.* **26**(4), 605–665 (2001).

- [25] M. P. de Beer, H. L. van der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns, T. F. Scott, Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning, *Sci. Adv.* **5**(1), eaau8723 (2019).
- [26] H. Gong, A. T. Woolley, G. P. Nordin, High density 3D printed microfluidic valves, pumps, and multiplexers, *Lab Chip* **16**(13), 2450–2458 (2016).
- [27] C. Credi, A. Fiorese, M. Tironi, R. Bernasconi, L. Magagnin, M. Levi, S. Turri, 3D Printing of cantilever-type microstructures by stereolithography of ferromagnetic photopolymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(39), 26332–26342 (2016).
- [28] X. Kuang, Z. Zhao, K. Chen, D. Fang, G. Kang, H. J. Qi, High-speed 3D printing of high-performance thermosetting polymers via two-stage curing, *Macromol. Rapid Commun.* **39**(7), 1–8 (2018).
- [29] N. Bhattacharjee, A. Urrios, S. Kang, A. Folch, The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics, *Lab Chip* **16**(10), 1720–1742 (2016).
- [30] H. Gong, M. Beauchamp, S. Perry, A. T. Woolley, G. P. Nordin, Optical approach to resin formulation for 3D printed microfluidics, *RSC Adv.* **5**(129), 106621–106632 (2015).
- [31] H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley, G. P. Nordin, Custom 3D printer and resin for $18\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ microfluidic flow channels, *Lab Chip* **17**(17), 2899–2909 (2017).
- [32] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, T. A. Schaedler, Additive manufacturing of polymer-derived ceramics, *Science* **351**(6268), 58–62 (2016).
- [33] H. Pelletier, N. Belgacem, A. Gandini, Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials, *J. Appl. Polym. Sci.* **99**(6), 3218–3221 (2006).
- [34] S. Miao, W. Zhu, N. J. Castro, M. Nowicki, X. Zhou, H. Cui, J. P. Fisher, L. G. Zhang, 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate, *Sci. Rep.* **6**(1), 27226 (2016).
- [35] R. Ding, Y. Du, R. B. Goncalves, L. F. Francis, T. M. Reineke, Sustainable near UV-curable acrylates based on natural phenolics for stereolithography 3D printing, *Polym. Chem.* **10**(9), 1067–1077 (2019).
- [36] S. H. Pyo, P. Wang, H. H. Hwang, W. Zhu, J. Warner, S. Chen, Continuous optical 3D printing of green aliphatic polyurethanes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**(1), 836–844 (2017).
- [37] F. Kotz, P. Risch, D. Helmer, B. E. Rapp, Highly fluorinated methacrylates for 3D printing of microfluidic devices, *Micromachines* **9**(3), 115 (2018).

- [38] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **18**(10), 10209 (2010).
- [39] L. Jonušauskas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Optical 3D printing: Bridging the gaps in the mesoscale, *J. Opt.* **20**(5), 053001 (2018).
- [40] J. Mačiulaitis, M. Deveikyte, S. Rekštytė, M. Bratchikov, A. Darinskas, A. Šimbelyttė, G. Daunoras, A. Laurinavičiene, A. Laurinavičius, R. Gudas, M. Malinauskas, R. Mačiulaitis, Preclinical study of SZ2080 material 3D microstructured scaffolds for cartilage tissue engineering made by femtosecond direct laser writing lithography, *Biofabrication* **7**(1) (2015).
- [41] S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds, *Opt. Express* **21**(14), 17028 (2013).
- [42] A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, B. N. Chichkov, R. Gadonas, Closely packed hexagonal conical microlens array fabricated by direct laser photopolymerization, *Appl. Opt.* **51**(21), 4995 (2012).
- [43] A. Žukauskas, V. Melissinaki, D. Kaškelytė, M. Farsari, M. Malinauskas, Improvement of the fabrication accuracy of fiber tip microoptical components via mode field expansion, *J. Laser Micro. Nanoen.* **9**(1), 68–72 (2014).
- [44] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Sub-micrometre accurate free-form optics by three-dimensional printing on single-mode fibres, *Nat. Comm.* **7**, 1–9 (2016).
- [45] L. Maigyte, V. Purlys, J. Trull, M. Peckus, C. Cojocar, D. Gailevičius, M. Malinauskas, K. Staliunas, Flat lensing in the visible frequency range by woodpile photonic crystals, *Opt. Lett.* **38**(14), 2376 (2013).
- [46] C. M. Soukoulis, M. Wegener, Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials, *Nat. Photonics* **5**, 523–530 (2011).
- [47] A. Žukauskas, I. Matulaitiene, D. Paipulas, G. Niaura, M. Malinauskas, R. Gadonas, Tuning the refractive index in 3D direct laser writing lithography: Towards GRIN microoptics, *Laser Photonics Rev.* **9**(6), 706–712 (2015).
- [48] C. Phipps, *Laser ablation and its applications* (Springer, New York, 2007).
- [49] L. Jonušauskas, D. Gailevičius, S. Rekštytė, T. Baldacchini, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Mesoscale laser 3D printing, *Opt. Express* **27**(11), 15205–15221 (2019).

- [50] X.-M. Duan, H.-B. Sun, K. Kaneko, S. Kawata, Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication, *Thin Solid Films* **453**, 518–521 (2004).
- [51] N. Graham, Hydrogels: their future, Part I, *Med. Device. Technol.* **9**(1), 18–22 (1998).
- [52] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50**(1), 27–46 (2000).
- [53] N. A. Peppas, *Hydrogels in medicine and pharmacy* (CRC Press, Boca Raton, 1987).
- [54] K. T. Nguyen, J. L. West, Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, *Biomaterials* **23**(22), 4307–4314 (2002).
- [55] M. B. Mellott, K. Searcy, M. V. Pishko, Release of protein from highly cross-linked hydrogels of poly(ethylene glycol) diacrylate fabricated by UV polymerization, *Biomaterials* **22**(9), 929–941 (2001).
- [56] S. He, M. J. Yaszemski, A. W. Yasko, P. S. Engel, A. G. Mikos, Injectable biodegradable polymer composites based on poly(propylene fumarate) crosslinked with poly(ethylene glycol)-dimethacrylate, *Biomaterials* **21**(23), 2389–2394 (2000).
- [57] P. S. M. Deshmukh, Y. Singh, S. Gunaseelan, D. Gao, S. Stein, Biodegradable poly(ethylene glycol) hydrogels based on a self-elimination degradation mechanism, *Biomaterials* **3**(26), 6675–6684 (2010).
- [58] B. D. Fairbanks, M. P. Schwartz, C. N. Bowman, K. S. Anseth, Photoinitiated polymerization of PEG-diacrylate with lithium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinate: polymerization rate and cytocompatibility, *Biomaterials* **30**(35), 6702–6707 (2009).
- [59] K. Parkatzidis, E. Kabouraki, A. Selimis, M. Kaliva, A. Ranella, M. Farsari, M. Vamvakaki, Initiator-free, multiphoton polymerization of gelatin methacrylamide, *Macromol. Mater. Eng.* **303**(12), 1–6 (2018).
- [60] C. G. Williams, A. N. Malik, T. K. Kim, P. N. Manson, J. H. Elisseeff, Variable cytocompatibility of six cell lines with photoinitiators used for polymerizing hydrogels and cell encapsulation, *Biomaterials* **26**(11), 1211–1218 (2005).
- [61] BASF, *High lights! Energy curing for industrial coatings and graphic arts* (BASF, Wyandotte, 2012).
- [62] M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas, Photoinitiator free resins composed of plant-derived monomers for the optical μ -3D printing of thermosets, *Polymers* **11**(1), 116 (2019).

Publikacijos ir konferencijos

Publikacijos:

Pagrindinis autorius

1. E. Skliutas, S. Kasetaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing, *Opt. Eng.* **57**(4), 041412 (2018).
2. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, G. Grigalevičiūtė, L. Jonušauskas, S. Rekšytė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, Bioresists from renewable resources as sustainable photoresins for 3D laser microlithography: material synthesis, cross-linking rate and characterization of the structures, *Proc. SPIE* **10115**, 1011514 (2017).

Bendraautorius

1. M. Lebedevaite, J. Ostrauskaitė, E. Skliutas, M. Malinauskas, Photoinitiator free resins composed of plant-derived monomers for the optical μ -3D printing of thermosets, *Polymers* **11**(1), 116 (2019).
2. M. Alksne, E. Simoliunas, M. Kalvaityte, E. Skliutas, I. Rinkunaite, I. Gendviliene, D. Baltriukiene, V. Rutkunas, V. Bukelskiene, The effect of larger than cell diameter polylactic acid surface patterns on osteogenic differentiation of rat dental pulp stem cells, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **107**(1), 174-186 (2019).
3. G. Miežinyte, J. Ostrauskaitė, E. Rainosala, E. Skliutas, M. Malinauskas, Photoresins based on acrylated epoxidized soybean oil and benzenedithiols for optical 3D printing, *Rapid Prototyp. J.* **25**(2), 378-387 (2019).
4. D. Linklater, M. Ryu, W. Hart, A. Balcytis, E. Skliutas, M. Malinauskas, D. Appadoo, Yaw-Ren E. Tan, E. P. Ivanova, J. Morikawa, S. Juodkazis, 3D Printed Gratings: IR-THz Applications, *Proc. Advanced Photonics Congress JTh4A.2* (2018).
5. M. Ryu, D. P. Linklater, W. Hart, A. Balčytis, E. Skliutas, M. Malinauskas, D. Appadoo, Yaw-Ren E. Tan, E. Ivanova, J. Morikawa, S. Juodkazis, 3D printed polarising grids for IR-THz synchrotron radiation, *J. Opt.* **20**(3), 035101 (2018).
6. M. Malinauskas, E. Skliutas, A. Šešok, L. Jonušauskas and A. Piskarskas, Tailoring bulk mechanical properties of 3D printed objects of polylactic acid varying internal micro-architecture, *Proc. SPIE* **9505**, 95050P (2015).
7. L. Jonušauskas, E. Skliutas, S. Butkus and M. Malinauskas, Custom on demand 3D printing of functional microstructures, *Lith. J. Phys.* **55**(3), 227-236 (2015).

Konferencijos:

Pagrindinis autorius

Žodiniai pranešimai

1. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Renewable materials as 3D photostructurable resins employing 405 nm tabletop dynamic projection lithography“, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2018.
2. E. Skliutas, G. Grigalevičiūtė, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Putting bio- in 3D optical printing: medical applications and naturally derived materials“, SPIE Nanophotonics Australasia, Melburnas, Australija, 2017. **Pristatė L. Jonušauskas.**
3. E. Skliutas, I. Gendvilienė, V. Rutkūnas, M. Malinauskas, „Fused filament fabrication of biodegradable polylactic acid three-dimensional microstructures“, OpenReadings, Vilnius, Lietuva, 2016.

Stendiniai pranešimai

1. E. Skliutas, M. Lebedevaitė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Three-dimensional photostructuring of acrylated epoxidized soybean oil“, Open Readings, Vilnius, Lietuva, 2019.
2. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, M. Lebedevaitė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Photosensitive naturally derived resins toward optical 3D printing“, ICPEPA-11, Vilnius, Lietuva, 2018.
3. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Towards 3D photostructuring of naturally derived resins employing dynamic projection lithography“, LNFK, Vilnius, Lietuva, 2017.
4. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, S. Rekštytė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Photostructuring of naturally derived resins employing dynamic projection lithography“, APPOLO Summer School, Vilnius, Lietuva, 2017. **Stendinis ir žodinis.**
5. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, S. Rekštytė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Bioresists from renewable resources as sustainable photoresins for 3D laser microlithography: material synthesis, cross-linking rate and characterization of the structures“, Open Readings, Vilnius, Lietuva, 2017.
6. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „Bioresists from renewable resources as sustainable photoresins for 3D laser microlithography: material synthesis, cross-linking rate and characterization of the structures“, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2017.

7. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „3D optical printing and custom made resins“, Open Readings, Vilnius, Lietuva, 2016.
8. E. Skliutas, M. Malinauskas, „Fused filament fabrication of biodegradable polylactic acid three-dimensional microstructures“, Open Readings, Vilnius, Lietuva, 2015.

Bendrautorius

1. M. Alksnė, E. Šimoliūnas, M. Kalvaitytė, E. Skliutas, P. Barasa, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, „The influence of ordered 3D printed PLA scaffold microstructurization on rat dental pulp stem cells“, TERMIS-EU, Davos, Switzerland, 2017.
2. M. Malinauskas, L. Jonušauskas, E. Skliutas, S. Rekštytė and R. Gadonas, „Ultrafast laser direct micro-/nano-fabrication: Towards 4D optical printing“, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2016.
3. M. Malinauskas, E. Skliutas, L. Jonušauskas, S. Rekštytė and R. Gadonas, „Ultrafast laser 3D lithography of bio-resists: materials, structuring, and applications“, Life Sciences Baltics 2016, Vilnius, Lietuva, 2016.
4. L. Jonušauskas, E. Skliutas, S. Varapnickas, S. Rekštytė and M. Malinauskas „Application oriented functional materials for femtosecond laser 3D micro- and nanofabrication“, Baltic Polymer Symposium 2016, Klaipėda, Lietuva, 2016.
5. L. Jonušauskas, S. Rekštytė, E. Skliutas, S. Butkus and M. Malinauskas „3D microfabrication of complex structures for biomedical applications via combination of subtractive/additive direct laser writing and 3D printing“, Biomdlre 2016, Druskininkai, Lietuva, 2016.
6. D. Mizėras, E. Skliutas, A. Šėšok and M. Malinauskas, „Determination of mechanical properties for 3D printed polylactic acid objects varying micro-architecture“, OpenReadings, Vilnius, Lietuva, 2015.

Apdovanojimai:

1. Prezidentinė Jono Žemaičio (inžinerijos mokslų studijų kryptių ir technologijos mokslų studijų kryptių grupės) stipendija, 2018.
2. Gaškos premija už bakalauro diplominį darbą „Gamtinės kilmės dervų fotostruktūrinimas dinaminės projekcinės litografijos būdu“, 2017.
3. 2016 m. Lietuvos mokslų akademijos aukštųjų mokyklų studentų mokslinių darbų premija už darbą: „Optinio 3D mikro- ir nanospausdinimo vystymas medžiagų tobulinimo

kryptimi“. L. Jonušauskas, E. Skliutas, darbo vadovas M. Malinauskas, Vilnius, Lietuva, 2017.

Už geriausią stendinį pranešimą:

4. E. Skliutas, S. Kašėtaitė, J. Ostrauskaitė, M. Malinauskas, „3D optical printing and custom made resins“, OpenReadings, Vilnius, Lietuva, 2016.

Edvinas Skliutas

EPOKSIDINTO AKRILINTO SOJŲ ALIEJAUS FORMAVIMAS
OPTINE 3D LITOGRAFIJA

Santrauka

Nuo aštuntojo dešimtmečio vidurio greitajame prototipavime buvo įdiegtos optinės technologijos. Iš pradžių tai buvo žinoma kaip stereolitografija (SLA) – trimatė (3D) makroskopinių (mm, cm, m) modelių ir prototipų gamyba, panaudojant fotocheminę reakciją. Per dešimtmečius SLA buvo išvystyta į stalinius prietaisus, žinomus kaip optiniai 3D spausdintuvai (O3DS). Šalia to, atsirado SLA pranokstanti technologija mikroskopiniams objektams kurti, kurių tikslumas yra nm. Ji yra žinoma kaip netiesinė lazerinė litografija (NLL) ir yra pagrįsta netiesine šviesos-medžiagos sąveika. Kad būtų galima tai pasiekti, NLL reikia femtosekundinių lazerinių šaltinių ir aštraus fokusavimo. Abi technologijas galima pavadinti bendru pavadinimu – optinė 3D litografija (O3DL). Nepaisant jų fundamentinių fizikinių ir technologinių skirtumų, bendra problema išlieka ta pati – medžiagų pasirinkimas. Pastaruoju metu daug dėmesio sulaukia gamtinės kilmės žaliavos. Pavyzdžiui, epoksidintas akrilintas sojų aliejus (EASA) yra naudojamas pramonėje dėl didelio kiekio funkcinų akril-, epoksi- ir hidroksigrupių. Šio darbo tikslas – pristatyti augalinės kilmės EASA formavimą O3DL.

Atliktas EASA tinkamumo SLA tyrimas, naudojant du O3DS (385 nm ir 405 nm bangos ilgiai). EASA fotojautrinimui naudoti trys skirtingi fotoiniciatoriai (PI). Šviesos įsiskverbimo į medžiagą gylis h_a ir kritinė trukmė T_k , reikalinga pilnai polimerizuoti tam tikrą dervos sluoksnį, buvo apskaičiuoti pagal Beer-Lambert dėsnį. Taip pat buvo įvertintas PI kiekio poveikis h_a ir T_k parametrams. NLL atveju buvo naudojama 515 nm (fundamentinė 1030 nm) femtosekundinio lazerio spinduliuotė su dideliu impulsų pasikartojimo dažniu (200 kHz). Keičiant spinduliuotės galią P , skenavimo greitį v ir atstumą tarp gretimų pluošto pravažiavimų d_{xy} , buvo surasti parametrai, skirti gerai apibrėžtų tinkamo tikslumo darinių formavimui. Įvertinta didžiausia pasiekama erdvinė skyra ir našumas, išreikštas tūriniais pikseliais (vokseliais) per sekundę.

Mes parodėme, kad fotojautrintas EASA gali būti selektyviai polimerizuojamas naudojant tiesinę sugertį ir stalinius O3DS. Išmatuoti h_a ir T_k buvo didesni 405 nm bangos ilgio šviesai: $400 \mu\text{m} > 260 \mu\text{m}$ ir $0,8 \text{ s} > 0,4 \text{ s}$ (1 % w/w PI). Didinant PI kiekį nuo 0,25 iki 2 % w/w, h_a gali būti kontroliuojamas nuo 700 μm iki 200 μm , o T_k – 1-0,2 s. Nefotojautrintą EASA galima polimerizuoti naudojant NLL dėl netiesinės sąveikos. Įvertinti formavimo parametrai: $P = 0,4\text{--}1,2 \text{ mW}$, kai $v = 2,5\text{--}10 \text{ mm} / \text{s}$ ir $d_{xy} = 0,25\text{--}1,5 \mu\text{m}$. Pasiiekta didžiausia skersinė ir išilginė erdvinė skyra buvo 1–1,2 μm ir 2 μm , atitinkamai. Tai lėmė 11000 vokselis/s efektyvumą.

Parodytas EASA fotoformavimas. Įvertinti parametrai parodė didelę perspektyvą taikyti EASA O3DL technologijose kaip gamtinės kilmės dervą.

STRUCTURIZATION OF EPOXIDIZED ACRYLATED SOYBEAN OIL EMPLOYING
OPTICAL 3D LITHOGRAPHY**Summary**

Optical technologies were implemented for rapid prototyping since the middle eighties. At first, it was known as stereolithography (SLA) – three dimensional (3D) macroscale (mm, cm, m) models' and prototypes' manufacturing based on photochemical reaction. During the decades SLA has evolved to bench- and table-top devices, known as optical 3D printers (O3DP). Surpassing to SLA, a technology to produce microscale objects with nm precision has emerged. It is known as nonlinear laser lithography (NLL) and is based on nonlinear light-matter interaction. Due to this NLL requires femtosecond laser sources and tight focusing. Both technologies can be called general name optical 3D lithography (O3DL). Despite their fundamental and technological differences, the common issue remains the same – the choice of materials. Naturally derived products have taken a place of interest. For example, epoxidized acrylated soybean oil (EASO) is widely used in industry because of high amount of various functional groups (acrylic, epoxy and hydroxy). This work goal is to present photostructuring of plant-based EASO for O3DL.

Investigation of EASO suitability for the SLA was performed employing two O3DP (385 nm and 405 nm wavelengths). Three different photoinitiators (PI) were used to photosensitize the EASO. Light penetration depth h_a and critical duration T_c , required to fully polymerize a certain resins' layer, were assessed by Beer-Lambert law. Amount of PI affect to the h_a and T_c was evaluated as well. For the NLL, 515 nm (fundamental 1030 nm) fs laser irradiation with high pulse repetition rate (200 kHz) was employed. Varying irradiation power P , beam scanning velocity v and distance between adjacent beam scans d_{xy} , there were estimated parameters to produce well-defined structures of appropriate precision. The highest achievable spatial resolution and efficiency expressed in volumetric pixels (voxels) per second were assessed.

We showed, that photosensitized EASO can be selectively polymerized employing linear absorption with table-top O3DP. Measured h_a and T_c were higher for 405 nm light: $400\ \mu\text{m} > 260\ \mu\text{m}$ and $0.8\ \text{s} > 0.4\ \text{s}$ (1 % w/w PI). Increasing amount of PI from 0.25 to 2 % w/w, h_a can be controlled from $700\ \mu\text{m}$ to $200\ \mu\text{m}$ and T_c – 1-0.2 s. Nonphotosensitized EASO can be structurized using NLL due to nonlinear interaction. Evaluated fabrication parameters were: $P = 0.4\text{--}1.2\ \text{mW}$, when $v = 2.5\text{--}10\ \text{mm/s}$ and $d_{xy} = 0.25\text{--}1.5\ \mu\text{m}$. Achieved highest spatial resolution was $1\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ in lateral and $2\ \mu\text{m}$ in longitudinal dimension. It resulted to the 11000 voxels/s efficiency.

Photostructuring of EASO was demonstrated. Evaluated parameters showed great perspectives to apply EASO in O3DL technologies as a resin derived from natural resources.