

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Indrė Indilaitė

POLIMERINIS CHEMINIS JUTIKLIS STIKLINĖMS MIKROLABORATORIJOMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų studijų programa

Studentas
Leista ginti
Darbo vadovas
Centro direktorius (l. e. p.)

Indrė Indilaitė
2019-05-23
dr. Domas Paipulas
dr. Rytis Butkus

Vilnius – 2019

Turinys

1. Literatūros apžvalga	3
1.1. Lazerinis mikroapdirbimas ultratrumpųjų impulsų lazeriu	3
1.2. Tikslus stiklo mikroapdirbimas	3
1.2.1. Spinduliuotės sąveika su lydytu kvarcu	3
1.2.2. Modifikacijų tipai	5
1.2.2.1. Nanogardelės	5
1.2.3. Cheminis ėsdinimas	6
1.3. Fotopolimerizacija	9
1.3.1. Dvifotonė sugertis	9
1.3.2. Fotojautrios medžiagos	11
1.3.2.1. Neigiamos fotojautrios medžiagos	12
1.4. Mikrofluidika	12
1.4.1. Mikrolaboratorijos lustuose	13
1.5. Muaro raštas	14
2. Tyrimų metodika	17
2.1. Polimerinio cheminio jutiklio veikimo principas	17
2.2. Eksperimento schema	17
2.2.1. Stiklo mikroapdirbimas	17
2.2.1.1. Stiklo mikroapdirbimo lazeriu schema	17
2.2.1.2. Cheminio ėsdinimo schema	18
2.2.2. Polimerinių darinių gamybos žingsniai	18
2.2.2.1. Fotopolimero paruošimas	19
2.2.2.2. Fotopolimero apdirbimo lazeriu schema	19
2.2.2.3. Ryškinimas	20
2.2.3. Gamybos algoritmai	20
3. Darbo rezultatai ir jų aptarimas	22
3.1. Stiklo mikroapdirbimo rezultatai	22
3.1.1. Šulinių formavimas	22
3.1.2. Mikrokanalų formavimas	23
3.2. Fotopolimero linijų storai	24
3.3. Polimerinis cheminis jutiklis	25
3.3.1. Struktūriniai elementai ir jų apjungimas	25
3.3.2. Integravimas į mikrokanalą	28
3.3.3. Bazinio sluoksnio linijos	30

Ivadas

Neseniai buvo iširta, kad mikrometriniai polimeriniai dariniai reaguoja į aplinką - jie gali trauktis arba plėstis, priklausomai nuo to, kokiame skystyje jie yra [1]. Kitaip sakant, pagal polimerų plėtimąsi ar traukimąsi būtų galima nustatyti, koks skystis veikia darinį. Sekant šia logika, buvo sugalvota idėja, kad iš polimero būtų galima sukonstruoti jutiklį, kuris atliktų cheminę analizę.

Norint, kad būtų paprasčiau analizuoti polimerų atsaką į juos veikiančią aplinką, buvo sugalvota, kad galima naudotis muaro raštų teikiama informacija. Muaro raštai atsiranda tuomet, kai susijungia dviejų panašių tačiau neidentiškų (su besiskiriančiu periodu ir/arba kampu) raštų vaizdai. Kad analizė, naudojantis muaro raštais, būtų tiksli, mūsų kuriamas jutiklis turi turėti atraminį sluoksnį su raštu, kuris nekeistų savo periodo ir pokrypio, polimerą panardinus į skirtingus skysčius, ir atskleidžiantįjį sluoksnį, kuris reaguotų į aplinkos pokytį, pakeisdamas savo periodą. Tokį jutiklį būtų galima įmontuoti į mikrofluidinį kanalą.

Mikrofluidika yra sparčiai besiplečianti sritis. Susilaukusi didesnio dėmesio XX a. pabaigoje, kuomet mikrofluidikoje kaip pagrindinės medžiagos buvo naudotos silicis ir stiklas, neilgai trukus mikrofluidika pasipildė ir polimeriniais dariniais, pavyzdžiui, polimetilsiloksanu (PDMS) [2].

Iš mikrofluidinių kanalų tinklo ir juose integruotų jutiklių yra gaminamos mikrolaboratorijos. Pagrindiniai mikrolaboratorių privalumai yra didelis analizės greitis, didelis jautrumas ir mažas reikalingų reagentų kiekis [3]. Mūsų suformuotas polimerinis jutiklis mikrofluidiniame kanale galėtų būti tokios mikrolaboratorijos komponentas.

Šio darbo tikslas - polimerinio cheminio jutiklio sukūrimas, testavimas, jo integravimas į stiklę suformuotą mikrofluidinį kanalą ir integravimo problemų išgryninimas. Tikslui įgyvendinti pasitelkiamas tiek subtraktyvus, tiek adityvus lazeriniai medžiagų apdirbimo būdai. Pirmasis būdas reikalingas mikrokanalų gamyboje, antrasis - formuojant polimerinį jutiklį. Taigi darbe - apjungiamos dvi mikroapdirbimo technologijos.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Lazerinis mikroapdirbimas ultratrumpųjų impulsų lazeriu

Mikroapdirbimas yra sparčiai besivystanti lazerinių technologijų sritis. Įvairiuose technologiniuose procesuose didėja mažų matmenų darinių poreikis. Taip pat norima, kad padarytieji mikrokomponentai būtų kuo tikslesni. Medžiagų apdirbimas femtosekundiniais lazeriais šiuo atveju turi daugybę pranašumų, lyginant su kitais impulsinės veikos lazeriais.

Laikas, per kurį elektronų sugerta energija yra perduodama gardelei, būna nuo 1 ps iki 100 ps [4]. Todėl, esant dešimčių ar šimtų nanosekundžių eilės lazerio impulsams, veikiama medžiaga yra šiluminėje pusiausvyroje ir joje stebima termalizacija viso impulso metu. Tuo tarpu, medžiagą veikiant femtosekundiniu lazeriu, vyksta efektyvus elektronų šildymas, elektronai nespėja perduoti energijos gardelei, susidaro karštos elektronų dujos. Ir tik labai maža impulso energijos dalis pavirsta šiluma, o tai ir lemia aukštą mikroapdirbumo kokybę.

1987 m. R. Srinivansan su kolegomis ir S. Küper su M. Stutke pirmieji pademonstravo švarią polimetilmetakrilato (PMMA) abliaciją femtosekundiniu lazeriu su labai maža termiškai pažeista sritimi [5, 6]. Jie nustatė, kad femtosekundiniai lazeriai turi mažesnę abliacijos slenkstį nei nanosekundiniai lazeriai. Po poros metų, t.y. 1989 m., S. Küper ir M. Stutke pademonstravo, kad šviri abliacija femtosekundiniais lazeriais gali būti atlikta net ir skaidriose medžiagose [7, 8]. Buvo nustatyta, kad dėl itin didelio lazerio spinduliuotės intensyvumo skaidriose medžiagose, tokiose kaip eksperimentuose naudotų natrio chloride ir politetrasfloroetilene (PTFE), vyksta daugiafotonė sugertis.

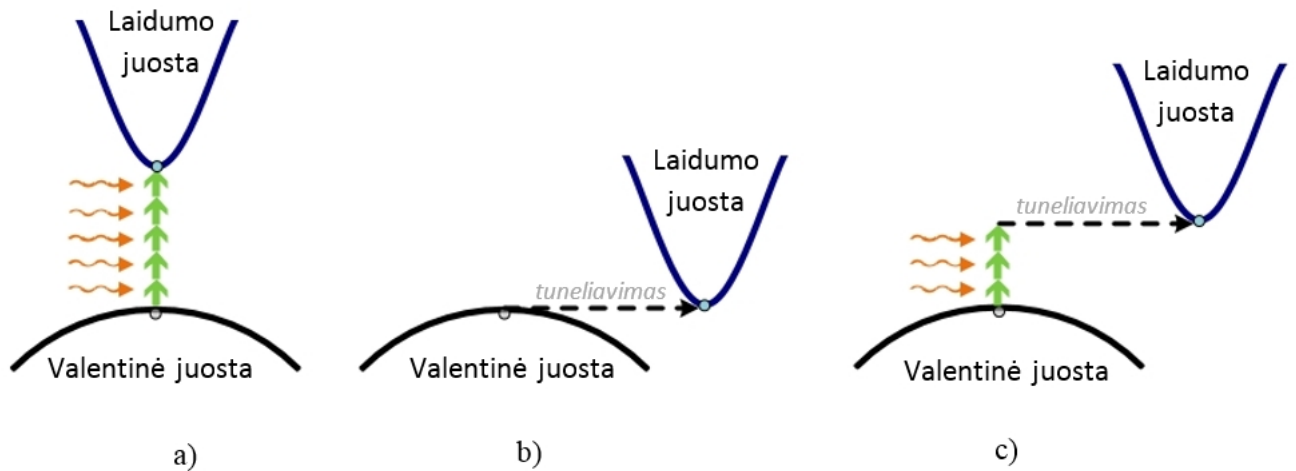
Optiniai impulsai, generuojami modų sinchronizavimo metodais (ypač pasyviais) gali būti ypač trumpi arba „ultratrumpieji“. Įprastai impulsus galime vadinti „ultratrumpais“, jei jų trukmė yra ne ilgesnė nei kelios dešimtys pikosekundžių. Dėl didesnio netiesinės, dvifotonės ir daugiafotonės, sugerties efektyvumo, kas yra reikalinga dvifotonei lazerinei polimerizacijai bei daugiafotoniam stiklų apdirbimui, šiame darbe naudotas lazeris, generuojantis femtosekundinius impulsus.

1.2. Tikslus stiklo mikroapdirbimas

1.2.1. Spinduliuotės sąveika su lydytu kvarcu

Lydytas kvarcas yra sudarytas vien tik iš silicio dioksido. Skirtingai nuo kitų stiklų, neturėdamas priemaišų, lydytas kvarcas turi labai aukštą lydymosi temperatūrą. Dėl savo savybių toks stiklas naudojamas laboratorinei įrangai, veidrodžių ir lęšių gamybai. Kadangi geriau nei kiti stiklai praleidžia ultravioletinę spinduliuotę, lydytas kvarcas tampa lęšių, skirtų ultravioletiniam spektrui, gamybos medžiaga. Taip pat jis naudojamas puslaidininkių gamyboje. Pažymėtina, kad lydytas kvarcas turi žemą šiluminio plėtimosi koeficientą [9].

Skaidrių medžiagų, tokių kaip lydytas kvarcas, draustinės juostos plotis yra didelis. Tokių medžiagų femtosekundinis lazerinis apdirbimas tampa įmanomas dėl netiesinių procesų: daugiafotonės sugerties, tunelinės jonizacijos (1 pav.).



1 pav. Netiesinių procesų principinės schemos: a) daugiafotonės sugerties; b) tunelinės jonizacijos; c) daugiafotonės sugerties ir tunelinės jonizacijos kombinacijos.

Daugiafotonė sugertis (1 pav., a) įvyksta tuomet, kai valentinėje juostoje esantis elektronas vienu metu sugeria tam tikrą fotonų kiekį ir taip patenka į laidumo juostą. Bendra sugertų fotonų energija turi viršyti draustinės energijos tarpą. Vadinasi spinduliuotės intensyvumas turi būti didelis, norint turėti daug fotonų erdvės vienetė. Esant dideliame elektromagnetinės spinduliuotės laukui, gali pasireikšti tunelinė jonizacija (1 pav. b), nes medžiagos energetinių lygmenų sistema gali būti taip iškreipta, kad valentinėje juostoje esančiam elektronui būtų sudarytos sąlygos tuneliuoti į laidumo juostą. Kuris procesas vyrauja nusako Keldyšo parametras [10]:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I}},$$

kur ω – lazerinės elektromagnetinės spinduliuotės dažnis, e – elementarusis elektros krūvis, m_e – efektinė elektrono masė, c – šviesos greitis, n – medžiagos lūžio rodiklis, ϵ_0 – vakuumo dielektrinė skvarba, E_g – medžiagos draustinės juostos plotis, I – lazerinės spinduliuotės intensyvumas. Esant mažam elektromagnetinės spinduliuotės dažniui, kai $\gamma \ll 1$, deformuota energijos lygmenų sandara išsilaiko užtektinai ilgai, kad elektronas galėtų tuneliuoti į laidumo sritį. Tokiu atveju vyraujantis netiesinės sugerties mechanizmas yra tunelinė jonizacija. Jei lazerio spinduliuotės dažnis yra didelis, $\gamma \gg 1$, vyrauja daugiafotonė sugertis. Kai $\gamma \approx 1$, medžiagoje vyksta abiejų netiesinių procesų kombinacija.

Jei lydytą kvarcą, turintį didelį draustinės energijos juostos plotį (apie 9 eV), paveiktume 1030 nm bangos ilgio lazerine spinduliuote su 1014 W/cm² intensyvumu, kuris yra artimas lazerio pažeidimo slenksčiui, gautume Keldyšo parametą, artimą vienetui. Kadangi kitų medžiagų draustinės energijos juostos plotis paprastai būna mažesnis, o spinduliuotės intensyvumas taip pat dažnu atveju parenkamas mažesnis, galime teigti, kad medžiagose dominuojantis netiesinis procesas yra daugiafotonė sugertis. Visgi, apdirbant lydytą kvarcą, naudojami intensyvumai, artimi lazerio pažeidimo slenksčiui, ir medžiagoje vyksta tiek daugiafotonė sugertis, tiek tunelinė jonizacija.

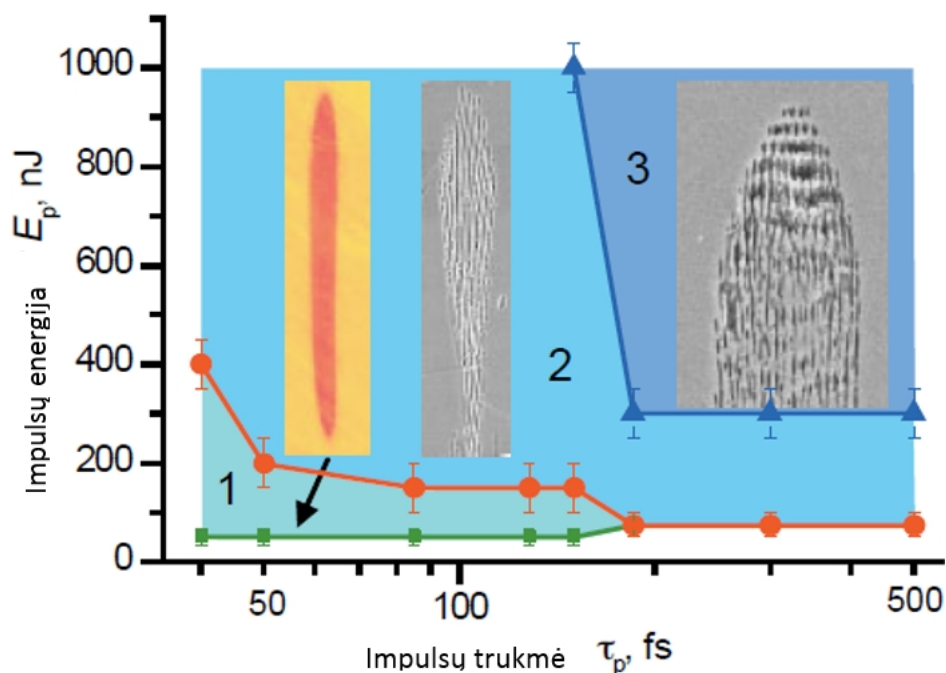
1.2.2. Modifikacijų tipai

Skaidriose medžiagose lazerio spinduliuote galima sukurti kelių tipų modifikacijas. Tačiau paminėtina, kad paveikus medžiagą su spinduliuote, kurios intensyvumas neperlipa modifikacijos slenksčio, medžiagoje gali atsirasti laikini nestabilūs struktūriniai pokyčiai, pasižymintys pakitusia sugertimi ar lūžio rodikliu [11]. Kai spinduliuotės intensyvumas pakankamas, skaidrioje medžiagoje susiformuojančius stabilius pakitimus priimta skirstyti į tris tipus (2 pav.).

Pirmas modifikacijos tipas pasiekiamas prie impulso trukmių, mažesnių už 200 fs, ir energijų, mažesnių už 400 nJ (daugeliu atveju energijos turi būti ne didesnės už 200 nJ), kai $NA = 0,65$. Medžiagoje susiformuoja vienalytė sritis, pasižyminti pakitusiu lūžio rodikliu.

Antras modifikacijos tipas pasiekiamas gana plačiame impulso trukmių ir energijų intervale, kaip galima pamatyti 2 pav. Medžiagoje susiformuoja nanogardelės – tvarkingi periodiniai medžiagos tankio pokyčiai. Šiuo modifikacijos tipu paveiktos skaidrios medžiagos pasižymi dvejopu lūžiu.

Trečiasis modifikacijos tipas pasižymi sudėtingais netvarkingais struktūriniais pokyčiais medžiagoje. Formuojasi nanoįtrūkimai ar mikroertmės. 2 pav. 3 zonoje esančioje nuotraukoje nanoįtrūkimai matomi viršutinėje modifikuotos srities dalyje. Toks modifikacijos tipas pasiekiamas tik prie santykinai didelių impulso trukmių ir energijų, nemažesnių už 300 nJ, kai skaitinė apertūra (NA) yra 0,65.

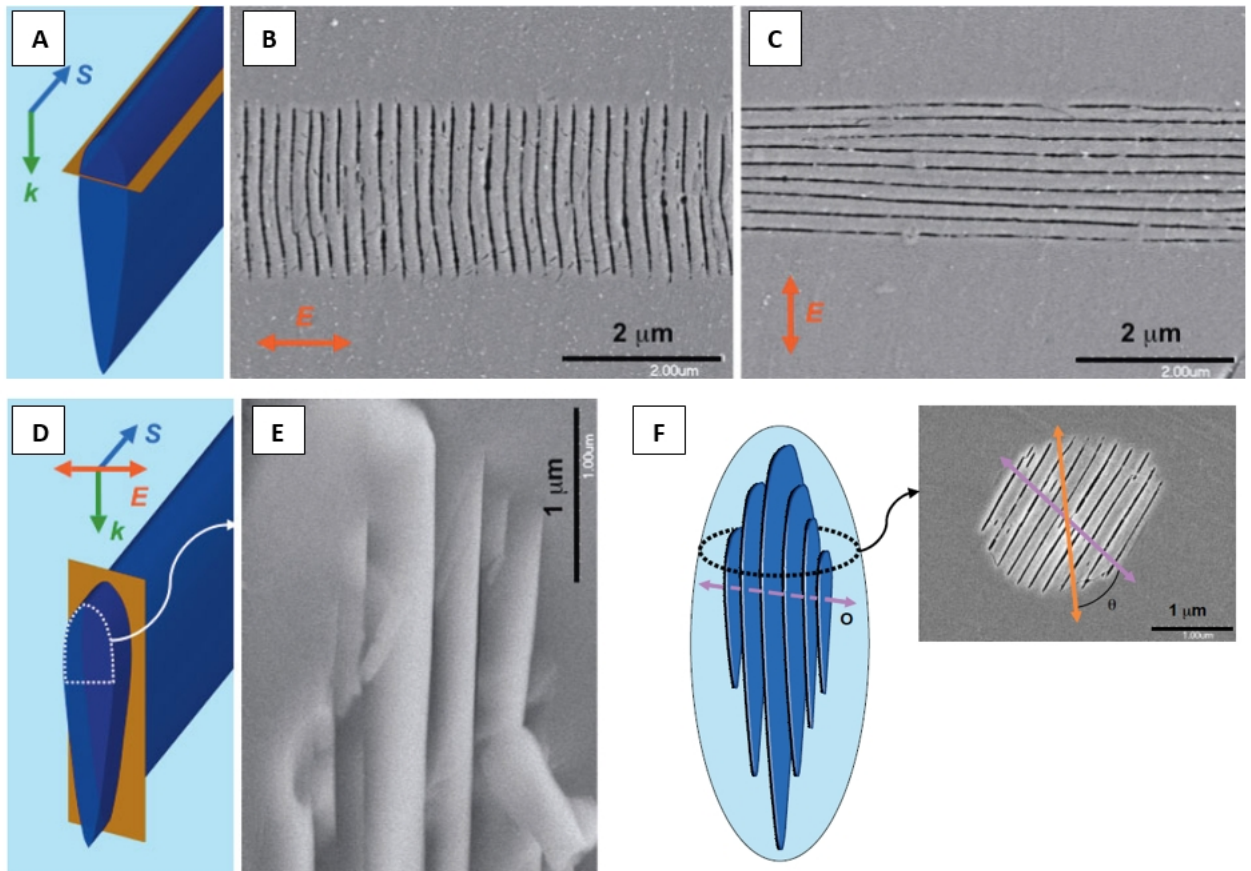


2 pav. Grafikas, vaizduojantis tris lydyto kvarco modifikacijų tipus, priklausančius nuo impulsų trukmės ir energijos, kai pluoštą fokusuojančio lęšio skaitinė apertūra $NA = 0,65$ [12].

1.2.2.1. Nanogardelės

Nanogardelės – tai periodiniai tankio pokyčiai skaidrioje medžiagoje. Jos gaunamos medžiagą paveikiant spinduliuotės parametrais, tenkinančiais antro tipo modifikaciją. Kaip nanogardelės atrodo bandinio tūryje, pavaizduota 3 pav.. Matome, kad nanogardelės susiformuoja statmenai

lazerio pluošto poliarizacijai. Tūrinis pažeidimas gaunamas ištiesęs į Z ašį arba, kitaip sakant, pažeidimas gaunamas „morkos“ formos [12].

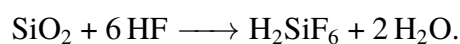


3 pav. Nanogardelių vaizdas lydyto kvarco tūryje. A ir D schemos rodo lazerinės spinduliuotės keliavimo kryptį (k), lazerinio rašymo kryptį (S) ir plokštumas, kuriose buvo darytos nuotraukos. B, C - XY plokštumos SEM nuotraukos (spinduliuotės poliarizacija pavaizduota raudonai), E – YZ plokštumos SEM nuotrauka. F – schematinis tūrinis nanogardelių vaizdas medžiagoje su SEM nuotrauka. Bandiniai ėsdinti 2 min. 1 % HF rūgštyje [12].

Paveikus bandinį su vienos tiesinės poliarizacijos spinduliuote ir vėliau tą pačią bandinio vietą paveikus su kita poliarizacija, pirmojo poveikio padarytos nanogardelės persiformuos, kitaip tariant, išsitrins, ir galutiniame rezultate matysime nanogardeles, kurios bus statmenos antrojo poveikio spinduliuotės poliarizacijai [13].

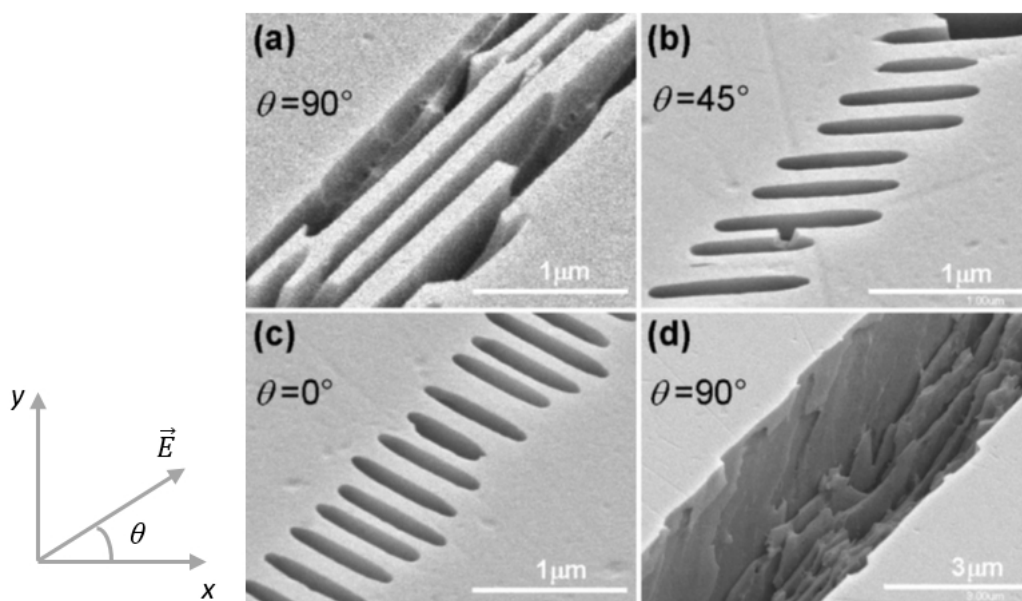
1.2.3. Cheminis ėsdinimas

Lydytas kvarcas yra chemiškai labai stabilus, net ir aukštose temperatūrose mažai su kuom reaguojantis. Jo neveikia beveik jokia rūgštis, išskyrus vandenilio fluorida (HF) rūgštį. Panardinus stiklą į šią rūgštį, stiklas tirpsta fluoro anijonams jungiantis su silicio katijonais, vyksta cheminė reakcija:

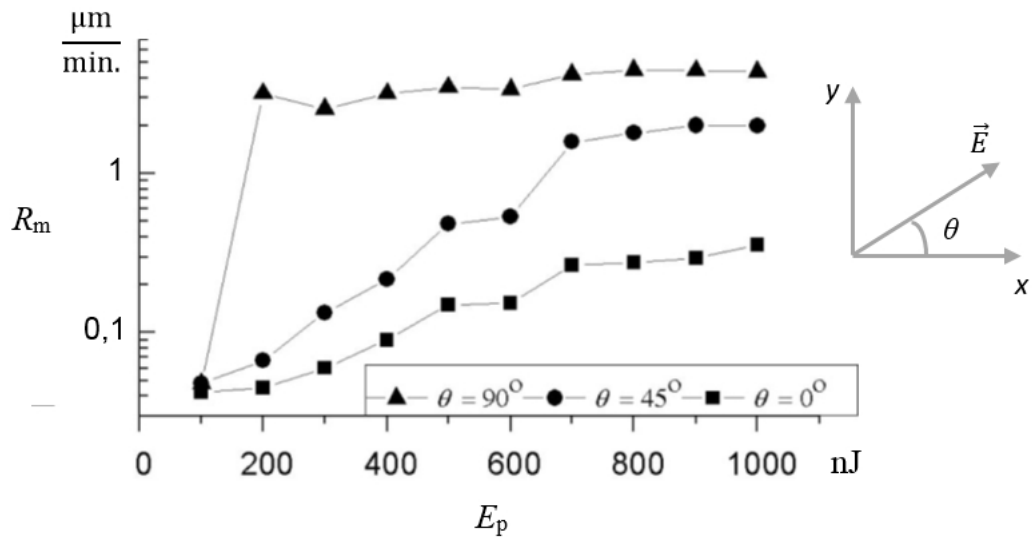


Paveikus stiklą lazeriu, jame gali susiformuoti nanogardelės. Lydyto kvarco atveju, lazerio pažeistose srityse, kur stebimas praretėjęs medžiagos tankis, sumažėja deguonies atomų kiekis, tačiau

silicio atomų kiekis lieka nepasikeitęs. Susiformavę nanogardelės režiai vandenilio fluorida rūgštyje išdiniasi iki kelių šimtų kartų efektyviau nei nepažeista medžiaga. Be to 2005 m. Hnatovskis su kolegomis pademonstravo, kad išdinimo sparta labai stipriai priklauso nuo lazerio poliarizacijos [14]. Išdinimo sparta pasiekama didžiausia, kai lazerio poliarizacija yra statmena lazerio pluošto judėjimo krypčiai. Taip yra dėl to, kad susidarančios nanostruktūros visada orientuojasi statmenai lazerio poliarizacijai [15, 16], o vandenilio fluorida rūgštis didžiausią lydyto kvarco plotą gali pasiekti tuomet, kai gardelės persikloja (4 pav., a).

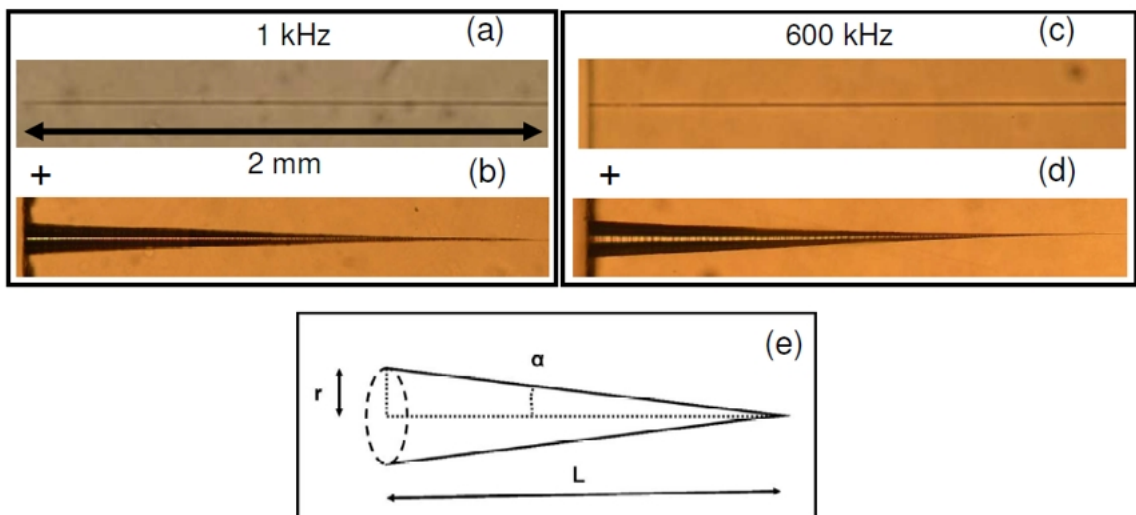


4 pav. Periodinių nanostruktūrų vaizdas iš viršaus (XY plokštumos), kai lazeris sklido X ašies kryptimi, skirtingoms poliarizacijoms. $E_p = 300$ nJ (a-c), $E_p = 900$ nJ (d). Bandinys 20 min. mirkytas 0,5 % HF tirpale. θ – kampas tarp tiesiškai poliarizuotos spinduliuotės elektrinio lauko vektoriaus ir lazerio pluošto judėjimo krypties [14].



5 pav. Femtosekundiniu lazeriu paveiktų zonų ėsdinimo spartos R_m priklausomybė nuo impulsų energijos E_p skirtingoms poliarizacijoms. θ – kampas tarp tiesiškai poliarizuotos spinduliuotės elektrinio lauko vektoriaus ir lazerio pluošto judėjimo krypties. Bandinys buvo ėsdinamas 2,5 % vandenilio fluorido rūgštyje [14].

Iš 5 pav. galima pamatyti, kad esant poliarizacijai, statmenai pluošto judėjimo kryptčiai, ėsdinimo sparta labai silpnai priklauso nuo impulsų energijos. Tuo tarpu, esant lygiagrečiai poliarizacijai ar sudarančiai 45° kampą su lazerio pluošto judėjimo kryptimi, ėsdinimo sparta didėja, didėjant impulsų energijai.



6 pav. Titano safyro lazeriu su $4 \mu\text{J}$ impulsų energija, sufokusuotu 0,6 NA lęšiu, paveikto stiklo nuotraukos, kai impulsų pasikartojimo dažnis 1 kHz (a) ir 600 kHz (b). Gauti mikrokanalai po 3 val. cheminio ėsdinimo 20 % HF rūgštyje (b, d). (e) – stikle išėsdinto kūgio schematinė diagrama [17].

Ėsdinimo procese, arčiau paviršiaus, pro kurį įeina rūgštis, esančios lazeriu padarytos modifikacijos išsiėsdina greičiau už tas, kurios yra bandinio gilumoje. Rūgščiai dar nepasiekus bandinio gilumos, pradeda ėsdintis šalimais modifikacijų buvęs spinduliuote nepaveiktas stiklas. Dėl to mikrokanalo įėjimo matmenys gaunami didesni už gilumoje esančius matmenis ir tai nulemia, kad

išėsdinta sritis stiklo būna kūgio formos (6 pav.). Be to, kuo rūgštis skverbiasi giliau į medžiagą, tuo sunkiau šviežiai, dar nesureagavusiai rūgščiai pasiekti stiklo gilumą, o jau sureagavusiai – pasišalinti. Tai lemia ribotą padaromo mikrokanalo ilgį [17].

1.3. Fotopolimerizacija

Fotopolimerizacija yra sudurtinis žodis, susidedantis iš dviejų dalių. Pirmoji dalis "foto-" yra kilusi iš senosios graikų kalbos žodžio, reiškiančio šviesą, antroji dalis - polimerizacija - molekulių jungimuisi nusakyti vartotinas terminas. Taigi fotopolimerizacija, kaip galime numanyti ir iš šio žodžio sandaros, yra šviesos inicijuotas molekulių jungimosi procesas [18]. Šio proceso metu vyksta cheminės reakcijos, kuomet monomerų molekulės, kurios yra pagrindinė polimerizuojamų dervų sudedamoji dalis, susijungia, sukurdamos polimerų makromolekules [19].

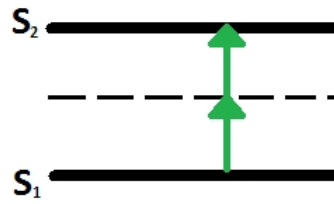
Fotopolimerizacija atliko svarbų vaidmenį polimerų chemijos mokslo vystyme [18]. Viena pirmųjų procedūrų, polimerizuojant vinilo monomerus, buvo jų apšvitinimas saulės šviesa [18]. Stireno turimos vinilo grupės leidžia vykti šio cheminio junginio polimerizacijai ir E. Simon, 1839 m. pirmasis aprašęs stireno medžiagą, ištyrė, kad, paveikiant šią medžiagą šviesa, įvyksta polimerizacija ir susidaro polistirenas. Betherlot ir Gaudecheon buvo pirmieji, kurie polimerizavo etileną, paveikę medžiagą ultravioletine šviesa, taip gaudami kietą darinį [18].

Šiuo metu tinkamai suvaldytas fotopolimerizacijos procesas suteikia galimybę formuoti įvairius nanodarinius [20, 21], kurie gali būti pritaikyti nanofotonikoje, mikrofluidokoje, biomedicinoje. [22].

1.3.1. Dvifotonė sugertis

Maria Göppert-Mayer pirmoji nuspėjo dvifotonę sugertį dar 1931 m. [23]. Tačiau tuo metu dvifotonės sugerties eksperimentinis realizavimas nebuvo galimas, nes reikalavo didelio šviesos intensyvumo, o lazeris buvo išrastas tik 1961 m. [24]. Nuolatinės veikos lazeris patenkino aukšto intensyvumo reikalavimus dvifotonei sugerčiai pasiekti, tačiau tam reikėjo labai didelės galios. Dėl šios priežasties dvifotonė sugertis nebuvo patraukli ir nebuvo plėtojama gana ilgai, iki pat ankstyvųjų 1990-ųjų metų. Situacija keitėsi, vystantis kieto kūno ultratrumpųjų impulsų lazeriams. 1991 m. struktūrų įrašymas derivoje su sufokusuotu ultratrumpųjų impulsų lazerio pluoštu duomenų saugojimo pritaikymams buvo pasiūlytas Strickler ir Webb [25], o 1997 m. S. Kawata su grupe praktiškai pademonstravo, kad dviejų fotonų indukuota fotopolimerizacija gali būti panaudota aukštai skyrai litografijoje išgauti [19].

Dvifotonės sugerties schematinis vaizdas parodytas 7 pav. S_1 žymi pagrindinę sistemos būseną, S_2 - sužadintą. Žalios rodyklės rodo elektrono šuolius, vykstančius elektronui sugeriant fotonų energiją. Sužadinimas įvyksta per virtualų lygmenį (paveikslėlyje tai - brūkšniuota linija), kitaip sakant, du fotonai turi atkelti praktiškai vienu metu. Dviejų fotonų bendra energija turi atitikti draustinės juostos tarpo (t.y. tarpo tarp S_1 ir S_2 būsenų) energiją arba ją viršyti, norint, kad įvyktų sužadinimas. Esant mažesnei energijai, sistema grįžta į pradinę būseną ir modifikacijos medžiagoje negali būti realizuotos.



7 pav. Dvifotonės sugerties schematinis vaizdas

Dvifotonė sugertis vyksta pluošto židinio dėmėje. Pasak Relėjaus modelio, židinio dėmės dydis yra apribotas difrakcijos. Dėmės dydis nusakomas skersiniu d ir išilginiu l matmenimis:

$$d = \frac{1,22\lambda}{NA},$$

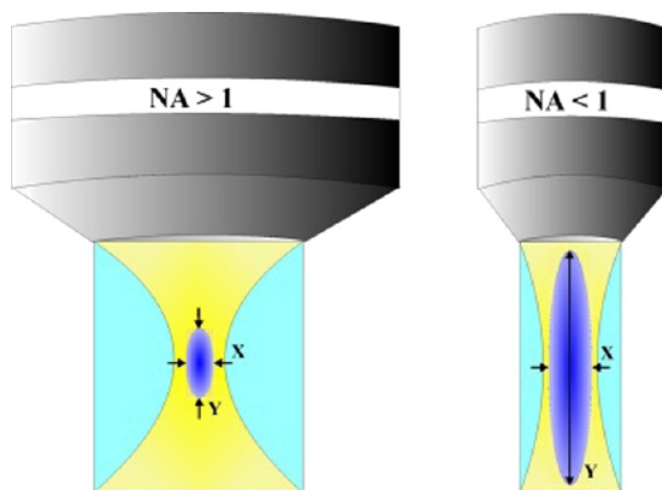
$$l = \frac{2\lambda n}{NA^2},$$

kur λ - spinduliuotės bangos ilgis, NA - skaitinė apertūra, n - medžiagos lūžio rodiklis [26]. Buvo pastebėta, kad parinkus tam tikrus spinduliuotės parametrus dvifotonės sugerties būdu sukurtų struktūrų skyra viršija difrakcijos ribą ir gali būti aprašoma šiomis lygtimis [27]:

$$d = \frac{\lambda}{NA} \sqrt{\ln \frac{I_0^2 t \beta \tau \nu}{I_t h}}, \quad (1)$$

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

kur I - spinduliuotės intensyvumas židinio aplinkoje, t - apšvitos trukmė, β - eksperimentiškai nustatoma konstanta, apibūdinanti fotojautrios medžiagos atsaką, τ - lazerio impulso trukmė, ν - lazerio impulsų pasikartojimo dažnis, I_{th} - polimerizacijos intensyvumo slenkstis, z_g - Relėjaus ilgis. Minimalus polimerizuojamas tūris vadinamas vokseliu. 8 pav. pavaizduoti vokseliai (mėlyna spalva) skirtingų skaitinių apertūrų fokusuojančiai optikai.



8 pav. Vokselio formos priklausomybė nuo fokusuojančios optikos. Kai mikroskopo objektyvo skaitinė apertūra didelė, vokselio forma panaši į sferą. Naudojant mažesnės skaitinės apertūros fokusuojančią optiką, vokselis ištišta palei spinduliuotės ašį [28]

Taigi polimerizuojant medžiagas dvifotonės sugerties būdu pasiekama itin aukšta, sub-100 nm, skyra [22], kuri galima dėl didelio netiesinio polimerizuojamos dervos atsako į lazerinę spinduliuotę. Sudarytos polimerų struktūros (vokselio) dydis gali būti mažesnis už pluošto fokuso dėmę [19]. Minimalus energijos kiekis reikalingas, kad įvyktų lokali pirminės dervos transformacija į polimerą nusakomas polimerizacijos slenksčiu [29].

1.3.2. Fotojautrios medžiagos

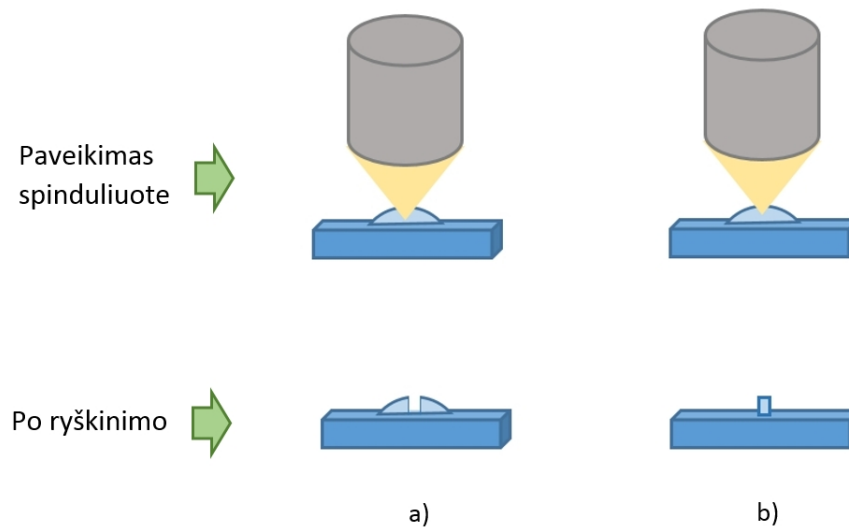
Sėkmingam struktūros sukūrimui svarbu yra medžiagos, kuri bus apdirbama, parinkimas. Fotojautri medžiaga gali būti skysta, amorfinė arba gelinė. Skystas medžiagas lengva apdirbti, bet gali atsirasti ir nepageidaujamų struktūrų deformacijų polimerizacijos metu, nes skystį yra sunkiau suvaldyti. Palyginus su skystomis medžiagomis, amorfinės ir gelinės yra lengviau suvaldyti, tačiau jų paruošimas gali būti sudėtingesnis [19]. Fotojautrios medžiagos, kurios apdirbimo procese yra polimerizuojamos, paprastai susideda iš dviejų pagrindinių komponentų: monomerų ir fotoiniciatoriaus [19].

Fotoiniciatoriai gali būti parenkami iš cheminių junginių, kurie gali skilti į aktyvius darinius - laisvuosius radikalus. Sukurtieji laisvieji radikalai, turėdami nesuporuotų elektronų, jungiasi prie monomerų ir paimdami iš kiekvieno monomero, prie kurio prisijungia, po elektroną inicijuoja monomerų jungimąsi į polimero grandinę [30].

Kiti fotojautrių medžiagų komponentai gali būti polimerizacijos slopikliai, kurie padeda sukontroliuoti apdirbamo tūrio dydį, specialūs polimerų užpildai, kurie naudojami sukurti gelinę fotojautrios medžiagos struktūrą arba tiesiog padidinti skystų medžiagų klampumą [31], ir įvairūs kiti komponentai, kurių esmė yra padaryti fotojautrių medžiagų apdirbimą kuo patogesniu ir labiau sukontroliuojamu.

Fotojautrios medžiagos skirstomos į dvi pagrindines kategorijas, t.y., jos būna teigiamos arba

neigiamos. Teigiamų fotojautrių medžiagų atveju (9 pav. a) turime fotopolimerą, kuriame dvifotonė sugertis veda prie polimero suardymo į mažesnius vienetus [32]. Ryškinimo procese šie mažesni vienetai pašalinami. Toliau bus plačiau aptariamoms neigiamoms fotojautrioms medžiagoms, nes būtent neigiama - naudojama šiame darbe.



9 pav. Schematinis spinduliuotės poveikio teigiamoms (a) ir neigiamoms (b) fotojautrioms medžiagoms vaizdas

1.3.2.1. Neigiamos fotojautrios medžiagos

Neigiamų fotojautrių medžiagų atveju, kol spinduliuotės poveikio dar nėra, turime monomėrus. Dvifotonės sugerties rezultatas yra ryšių susidarymas tarp monomerų, taip sukuriant polimerų grandines. Šios polimerų grandinės yra netirpios ryškiklyje, kuris naudojamas nepolimerizuotos medžiagos pašalinimui [22]. Tai galime pamatyti shematiniame spinduliuotės poveikio medžiagoms vaizde (9 pav. b): po ryškinimo etapo lieka tokia polimero struktūra, kokią rašėme su spinduliuote.

Pastaruoju metu mokslininkai vysto organines-neorganines hibridines gelines medžiagas, jas pritaikydami specialiai apdirbimo būdai, kuomet vyksta dvifotonė sugertis [19, 22]. Šių medžiagų gamyba susideda iš kelių pagrindinių žingsnių. Pirmiausiai monomerai (pavyzdžiui, metalų alkoksidai) yra sumaišomi su vandeniu ir praeina hidrolizės ir kondensacijos etapą, taip suformuodami akytą struktūrą. Antrame etape suformuojamas gelis, pašalinant skystą tirpiklį pakaitinimo būdu [22]. Tada taip suformuota gelinė medžiaga gali būti apdirbama lazerio spinduliuote, t.y. fotopolimerizuojama, sudarant norimas figūras.

1.4. Mikrofluidika

Mikrofluidika - tai mokslas, tiriantis skysčių elgesį, jiems keliaujant mikrokanalais. Taip pat mikrofluidikos terminas apima ir mikrokanalų, kuriais skysčiai keliauja, gamybos technologijas, t. y. mikrostruktūrų kūrimą skysčių suvaldymui, kuomet jų skersmuo yra 1 - 500 μm [2]. Kitaip sakant, mikrofluidika - tai sistemų, kurios manipuliuoja mažu skysčių kiekiu (nuo atolitų iki nanolitų), turėdamos iki kelių šimtų mikrometrų skersmens kanalus, mokslas ir technologijos [33, 34].

Mikrofluidikos sritis pradėjo sulaukti didesnio susidomėjimo XX a. pabaigoje [35]. Tuomet naudotos medžiagos buvo silicis ir stiklas. Tačiau vėliau buvo pradėti naudoti ir polimerų dariniai, pavyzdžiui, polidimetilsiloksanas (PDMS) [2]. Nuo tada mikrofluidikos sritis plėtėsi ir dabar apima daugybę įvairių medžiagų.

Lyginant su įprastais cheminiais tyrimais, mikrofluidika turi svarbių privalumų. Pirma, difuzija yra lėta, todėl kuo mažesnis atstumas reikalingas įvykti sąveikai, tuo greičiau ši sąveika įvyks [2]. Antra, testams ir analizei reikia mažesnių reagentų kiekių. O mažesnis sunaudojamų reagentų kiekis veda prie mažesnio cheminių atliekų kiekio. Dar vienas svarbus privalumas - maži matmenys suteikia galimybę formuoti nedidelius nešiojamus prietaisus, kurie galėtų būti panaudojami testų darymams reikiamoje vietoje.

Be akivaizdžių privalumų, yra ir kitų svarbių savybių, į kurias reikėtų atkreipti dėmesį, kalbant apie mikrofluidikos sistemas. Tokiose mažose dimensijose skysčių tekėjimas yra laminarinis dėl mažo Reinoldso skaičiaus [33]. Reinoldso skaičius parodo inercinių ir klampos jėgų santykį skysčiuose ir yra viena svarbesnių nuorodų hidrodinamikoje, aprašant skysčių srautų judėjimus. Jei šis skaičius didelis, judėjimas turbulentinis, jei mažas - laminarinis. Laminarinio judėjimo pasekmė gali būti gana sudėtingas skysčių maišymas. Dėl šios savybės yra kuriami specifiniai mikrofluidinių prietaisų dizainai, jei reikia maišyti kelis skirtingus skysčius. Taip pat dar viena svarbi savybė, turint mažas sistemų dimensijas, yra kapiliariniai reiškiniai, kurie dominuoja, turint didelį paviršiaus ir tūrio santykį [33].

1.4.1. Mikrolaboratorijos lustuose

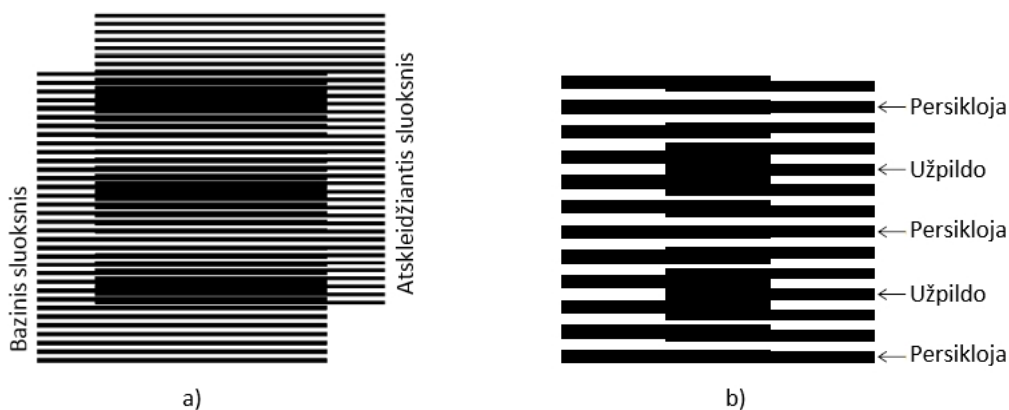
Mikrolaboratorija luste (lab-on-a-chip) yra mikrosistema, sukurta ant vieno nedidelio (centimetrų eilės) pagrindo, gebanti atlikti tiek funkcijų, kiek gebėtų atlikti ištiesa biologinė laboratorija. Tokia mikrolaboratorija, naudodama mikrofluidinių kanalų tinklą, gali pergabenti, maišyti, atskirti ir analizuoti labai mažus biologinių medžiagų tūrius. Mikrofluidiniai kanalai stikluose, vienoje iš pagrindinių medžiagų, iš kurių kuriamos mikrolaboratorijos, gali būti kuriami femtosekundiniu lazeriu asistuoju cheminiu esdiniu. Pagrindiniai mikrolaboratorių lustuose privalumai yra analizės greitis, didelis jautrumas ir mažas naudojamų reagentų kiekis [3]. Genomika, proteomika, molekulinė ir ląstelės biologija – tai keli mokslo sričių pavyzdžiai, kur mikrolaboratorijos lustuose gali būti taikomos. Kiti taikymo pavyzdžiai galėtų būti: vaistų kūrimas ir cheminė sintezė, aplinkos stebėjimas ir cheminių bei biologinių grėsmių aptikimas.

Mikrolaboratorijos lustuose gali būti gaminamos iš silicio, stiklų, popieriaus ar polimerų. Silicis buvo pirmoji medžiaga naudota mikrofluidikai, tačiau greitai buvo išstumta stiklo ir polimerų, nes silicį buvo sudėtinga apdirbti dėl jo kietumo [2]. Polimerų privalumai yra maža kaina ir mikrokanalų gamybos paprastumas. Visgi tam tikrais atvejais pasirenkamas stiklas dėl jo atsparumo įvairioms cheminėms medžiagoms, stabilumo laike [36]. Pažymėtina, kad stiklas negali sugerti skysčių ar dujų - yra neaktyvus. Stiklo apdirbimo lazeriu asistuoju cheminiu esdiniu vienas pagrindinių privalumų yra galimybė stikle sukurti trimačius objektus tiesiogiai, o ne sluoksniais – tai svarbu ir mikrolaboratorių lustuose gamyboje. Tačiau kol kas tokia technologija brangiai kainuoja.

1.5. Muaro raštas

Muaro (*Moiré*) raštas - vizualiai atsirandantis interferencinis raštas, pasimatantis, kai vienas taisyklingas (iš linijų arba taškų) raštas su permatomais tarpais yra uždedamas ant kito panašaus taisyklingo rašto paviršiaus. Kad atsirastų muaro raštas, du raštai, iš kurių jis susidaro, neturėtų būti identiški, jie turėtų šiek tiek skirtis, turėdami šiek tiek skirtingą periodą arba būdami pasukti vienas kito atžvilgiu.

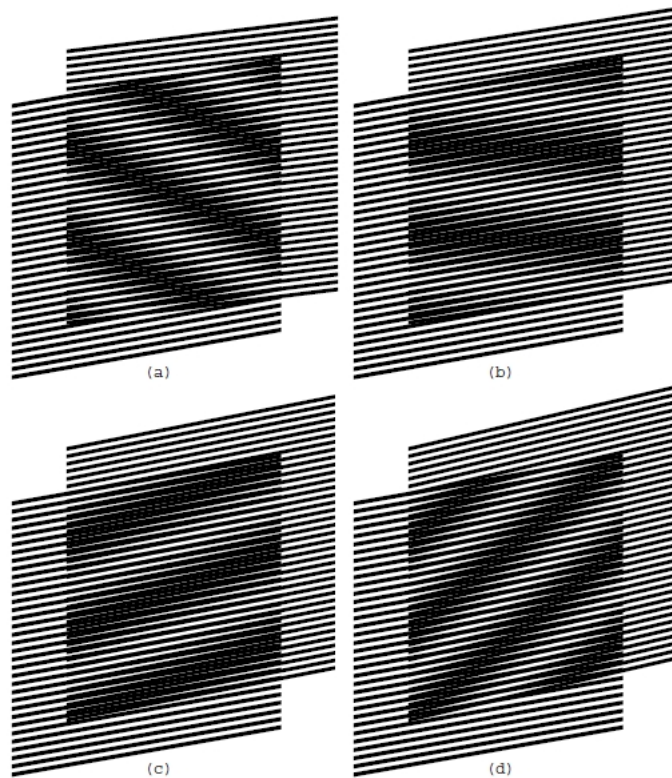
Paprasčiausiai muaro raštas gali būti gautas sudedant du lygiagrečius skirtingo periodo raštus (10 pav.). Šiame darbe apatinis sluoksnis, turintis raštą, bus vadinamas baziniu, viršutinis - atskleidžiančiu (10 pav. a). Paveikslėlyje pavaizduotų bazinio ir atskleidžiančio sluoksnių periodai (tarpai tarp tamsių linijų) nežymiai skiriasi, todėl gaunamas muaro raštas. Matomi tamsūs ruožai vadinami muaro linijomis. Muaro linijų periodas ženkliai didesnis už bazinio ir atskleidžiančio sluoksnių linijų periodus. Kaip atsiranda muaro raštai, nesudėtinga suprasti, žiūrint į 10 pav. b) - tamsūs ruožai atsiranda tuomet, kai atskleidžiančio sluoksnio tamsios linijos užpildo bazinio sluoksnio tarpus tarp linijų.



10 pav. Dviejų lygiagrečių sluoksnių superpozicinis vaizdas - muaro raštas [37].

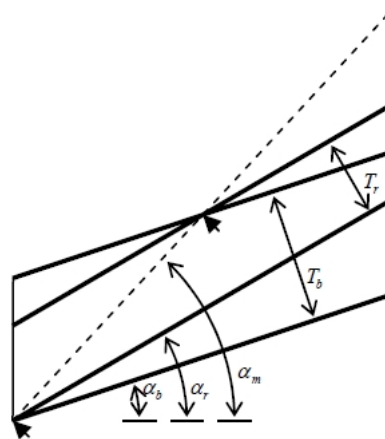
Bazinio ir atskleidžiančio sluoksnių linijų storis turi įtakos muaro linijų storiui, tačiau šių linijų periodas nuo sluoksnių linijų storių nepriklauso [37].

Įdomesnis atvejis gaunamas, kai sluoksniai turi polinkio kampus ir kai bazinio sluoksnio polinkis nesutampa su atskleidžiančio sluoksnio polinkio kampu. 11 pav. matomi muaro raštai, kuomet bazinis sluoksnis pasuktas 10° kampu, o atskleidžiantis sluoksnio linijos turi skirtingus kampus: a) 7° , b) 9° , c) 11° , d) 13° . Galime pastebėti, kad muaro linijų periodas priklauso ne tik nuo sluoksnių linijų periodo, tačiau ir nuo sluoksnių kampų skirtumo. Be abejo, muaro rašto polinkis, taip pat priklauso nuo bazinio ir atskleidžiančio sluoksnių linijų polinkių skirtumo.



11 pav. Bazinio ir atskleidžiančio sluoksnio superpozicinis vaizdas, kuomet bazinis sluoksnio linijos pasuktos 10° kampu, o atskleidžiančio sluoksnio linijos pasuktos: a) 7° , b) 9° , c) 11° , d) 13° [37].

12 pav. pavaizduotas schematinis vaizdas padeda suprasti, kaip atsiranda muaro rašto polinkis, besiskiriantis nuo sluoksnių raštų polinkių. Brūkšniuota linija parodo ties kur eina šviesioji muaro rašto linija - ties ten, kur sluoksnių raštai labiausiai persikloja. Matome, kad šis muaro rašto polinkio kampas α_m ryškiai skiriasi nuo bazinio sluoksnio linijų kampo α_b ir atskleidžiančio - α_r . T_b ir T_r žymi bazinio ir atskleidžiančio sluoksnių linijų periodus atitinkamai.



12 pav. Schematinis vaizdas muaro raštų polinkiui skaičiuoti [37].

Muaro linijų kampo formulė [38]:

$$\alpha_m = \arctan\left(\frac{T_b \sin(\alpha_r) - T_r \sin(\alpha_b)}{T_b \cos(\alpha_r) - T_r \cos(\alpha_b)}\right). \quad (3)$$

Muaro linijų periodo formulė:

$$T_m = \frac{T_b T_r}{\sqrt{T_b^2 + T_r^2 - 2T_b T_r \cos(\alpha_r - \alpha_b)}}. \quad (4)$$

Jeigu $T_b = T_r$, formulė (4) supaprastėja ir gauname:

$$T_m = \frac{T}{2 \sin\left(\frac{\alpha_r - \alpha_b}{2}\right)}. \quad (5)$$

2. Tyrimų metodika

Kuriant polimerinį cheminį jutiklį stiklinėms mikrolaboratorijoms, buvo pasitelkta lazerinė sistema, su kuria buvo atlikti tiek subtraktyvus, tiek adityvus lazerinio mikroapdirbimo procesai. Pirmiausiai apdirbamas buvo stiklas, kuris, būdamas paveiktas lazerine spinduliuote, keliavo į kitą apdirbimo etapą - cheminį ėsdinimą. Paruošus stiklo bandinį, ant jo uždėjus fotopolimerą, buvo atliekamas adityvus apdirbimo procesas.

Polimerinis cheminis jutiklis susidėjo iš kelių dalių. Kadangi jo veikimas grįstas muaro raštų principu, visos jutiklio dalys buvo taip sugalvotos ir sukombinuotos, kad su optiniu mikroskopu galėtų matytis susidarančios muaro linijos ir taip būtų realizuotas jutiklio veikimas.

Lazeris apdirbimas buvo automatizuotas, naudojant kompiuterinę valdymo programą.

2.1. Polimerinio cheminio jutiklio veikimo principas

Šiame darbe naudotas polimeras geba reaguoti į aplinką traukdamasis arba plėsdamasis. Tačiau tas traukiamasis ir plėtimasis su optiniu mikroskopu yra nepastebimas. Kad polimero pokytis būtų pastebimas, buvo sugalvotas polimerinis cheminis jutiklis, kurio principas grįstas muaro raštais. Mažas polimero periodo pokytis dėl pasikeitusios aplinkos sąlygoja optiniu mikroskopu pastebimą muaro linijų pokytį.

Tam, kad būtų įgyvendintas jutiklio veikimas, reikėjo dviejų sluoksnių, su panašiais raštais. Vienas sluoksnis - atraminis - turėjo būti nekintantis, kitas - galintis keistis, priklausomai nuo aplinkos. Taigi buvo sugalvota, kad bazinis sluoksnis bus tiesiogiai prikabinamas prie pagrindo, kad nekeistų savo periodo, o atskleidžiantis sluoksnis bus kabantis ir galės keisti savo periodą. Taip pat kabančioji jutiklio dalis turėjo būti taip pakabinta, kad nesisukinėtų.

Taigi polimerinis cheminis jutiklis susidėjo iš bazinio sluoksnio, prikabinto prie pagrindo, ant kurio buvo atliekamas polimerizavimas, ir atskleidžiančio sluoksnio, t. y. polimerinio trimačio tinklelio, gebančio keisti savo periodą. Tinklelis buvo pakabintas ant iš fotopolimero pagaminto stovo.

2.2. Eksperimento schema

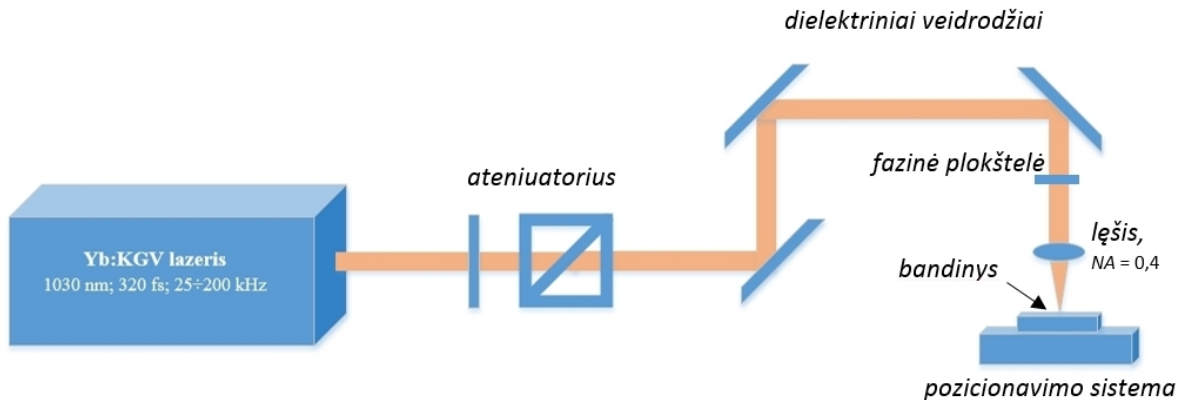
2.2.1. Stiklo mikroapdirbimas

Stiklo mikroapdirbimas susidėjo iš dviejų etapų. Pirmiausiai bandiniai buvo paveikiami lazerine spinduliuote. Vėliau bandiniai buvo ėsdinami, panardinant juos į vandenilio fluorida rūgšties tirpalą.

2.2.1.1. Stiklo mikroapdirbimo lazeriu schema

Stiklo mikroapdirbimo tyrimams atlikti buvo naudojamas Yb:KGV Pharos lazeris (gamintojas – UAB Šviesos konversija), spinduliuojantis 1030 nm bangos ilgio 320 fs trukmės spinduliuotę. Impulsų pasikartojimo dažnis naudotas eksperimentuose – 100 kHz. Lazerio pluoštas pirmiausiai

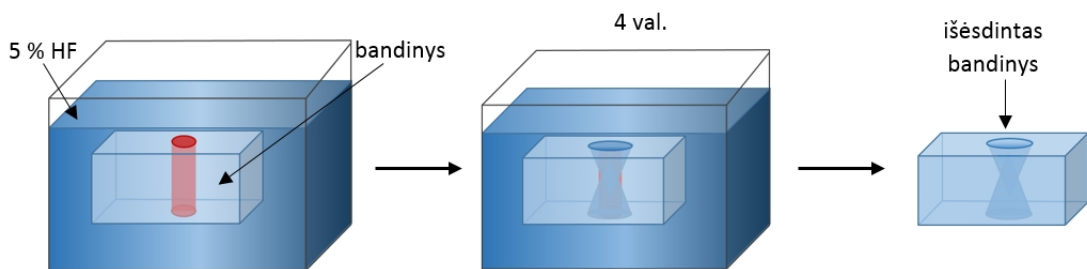
keliavo į atenuatorių, kuriuo buvo parenkama norima spinduliuotės galia, tada dielektriniais veidrodžiais pluoštas buvo nukreipiamas į $\lambda/2$ fazinę plokštelę ir galiausiai, praėjęs pro fazinę plokštelę, pluoštas asferiniu lęšiu sufokusuojamas į bandinį, pritvirtintą prie trimatės pozicionavimo sistemos (13 pav.). Eksperimentams buvo pasirinktas lęšis, kurio skaitinė apertūra (NA) yra 0,4. Pozicionavimo sistemą sudarė trys Aerotech translaciniai stalai, kurių judėjimo amplitudė XY plokštumoje siekė 15 cm, Z plokštumoje – 4 cm. Bandinio padėtis buvo nustatoma kompiuterine valdymo sistema „SCA“ (Workshop of Photonics). Visi eksperimente naudoti bandiniai buvo 0,2 mm storio. Bandinių medžiaga - JGS2 markės lydytas kvarcas.



13 pav. Lazerinės sistemos, naudotos stiklo mikroapdirbimui, principinė schema.

2.2.1.2. Cheminio ėsdinimo schema

Cheminio ėsdinimo eiga pavaizduota 14 pav. Iš pradžių lazerine spinduliuote paveiktas bandinys panardinamas į 5 % vandenilio fluorida rūgštį, tada pasirinktą laiko tarpą bandinys ėsdinamas. Galiausiai bandinys ištraukiamas iš rūgšties. Tada bandinys išskalaujamas vandenyje, nuvalomas su acetono ir spirito mišiniu ir yra paruoštas tolesniam tyrimui.



14 pav. Cheminio ėsdinimo schema. Lazerine spinduliuote paveiktas bandinys ėsdinamas 5 % HF rūgštyje. Raudona spalva žymi spinduliuote paveiktą bandinio sritį.

2.2.2. Polimerinių darinių gamybos žingsniai

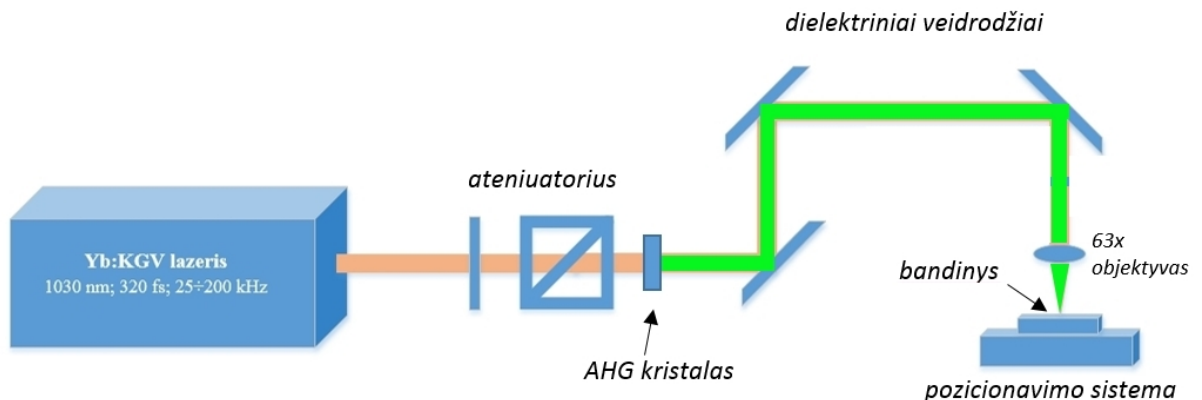
Kuriant polimerinius darinius, figūravo trys pagrindiniai žingsniai. Pirma, reikėjo paruošti fotopolimerą, tada apdirbti lazerine sistema. Paskutinis žingsnis - ryškinimas. Įvykdžius šiuos žingsnius, galėjo būti gauti norimi polimeriniai dariniai.

2.2.2.1. Fotopolimero paruošimas

Kad būtų galima kurti norimas struktūras iš fotopolimero, fotopolimeras pirmiausiai turi būti tinkamai paruoštas. Eksperimentuose naudota neigiama fotojautri medžiaga SZ2080 (ORMOSIL, FORTH), į kurią įmaišyta 1 % Irgacure (IRG) fotoiniciatoriaus (Sigma-Aldrich). Ši organinė-neorganinė hibridinė medžiaga yra patraukli, nes turi optimizuotas savybes trimačių struktūrų kūrimui tiesioginio lazerinio rašymo būdu [39]. Viena konkreči šios medžiagos charakteristika yra ta, kad ji nesitraukia ir nesideformuoja struktūrų kūrimo metu, kas leidžia darinių formavimą turėti atkartojamą [22]. Fotopolimeras, prieš dedant jį lazeriniam apdirbimui, buvo užlašintas ant stiklo ir pakaitintas iki 90°C. Kaitinimo ciklas susidėjo iš 5 min. pakėlimo iki 40°C ir tuomet 10 min. buvimo toje temperatūroje, 5 min. pakėlimo iki 70°C ir 10 min. šios temperatūros palaikymo, galiausiai 5 min. pakėlimo iki 90°C ir 30 min. kaitimo šioje temperatūroje. Toks ciklas pasirodė esąs tinkamu, nepageidaujami oro burbuliukai kaitinimo procese nesiformavo ir dėl to šis ciklas naudotas visuose bandiniuose, susijusiuose su fotopolimeru. Po pakaitinimo fotopolimeras sukietėja, taip tapdamas patogiu apdirbimui.

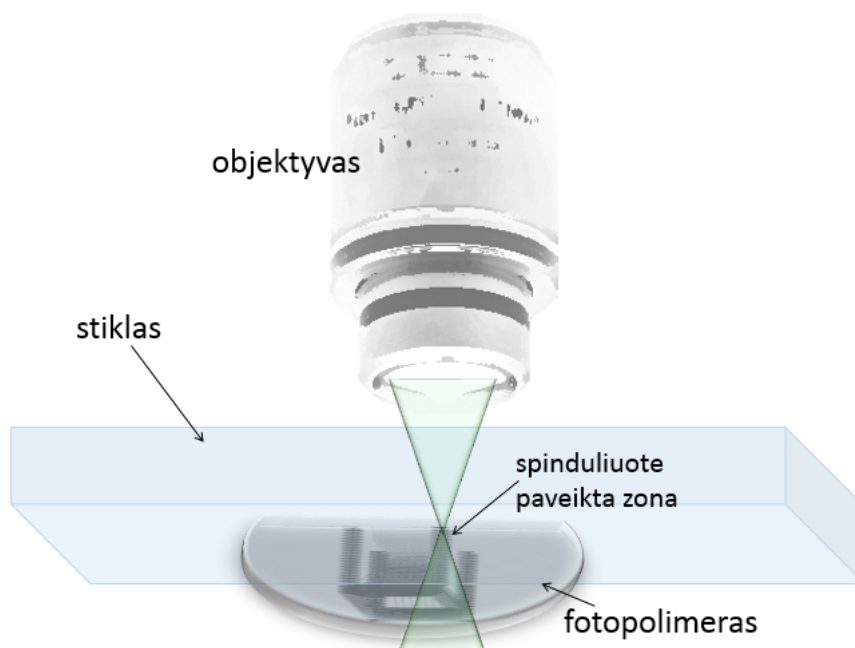
2.2.2.2. Fotopolimero apdirbimo lazeriu schema

Eksperimentuose buvo naudojamas 320 fs Yb:KGV Pharos lazeris (gamintojas – UAB Šviesos konversija), turintis 1030 nm centrinį bangos ilgį (15 pav.). Fotopolimerą apdirbanti 515 nm spinduliuotė buvo gaunama, panaudojus netiesinį kristalą. Impulsų pasikartojimo dažnis - 200 kHz. Pluoštas dielektriniais veidrodžiais buvo nukreipiamas į mikroskopo objektyvą 63x, NA = 1,4 (*Zeiss*) ir sufokusuojamas į bandinį.



15 pav. Lazerinės sistemos, naudotos stiklo mikroapdirbimui, principinė schema.

Bandinio stikliukas stovėjo ant trimatės pozicionavimo sistemos (Aerotech) taip, kad fotopolimeras būtų pasiekiamas spinduliuotės, tik jai praėjus stikliuką (16 pav.). Fotopolimeras gerai praleidžia matomą ir IR spinduliuotę, tad pluoštas galėjo būti fokusuojamas bet kur polimero tūryje (gylį riboja tik mikroskopo objektyvo darbinis atstumas). Bandinio padėtis buvo nustatoma kompiuterine valdymo sistema „SCA“ (Workshop of Photonics).



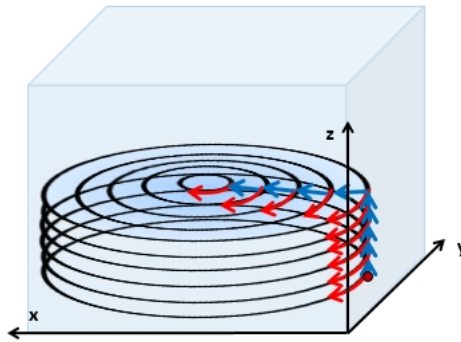
16 pav. Fotopolimero apdirbimo schema. Spinduliuotė pereina per stiklą ir susifokusuoja fotopolimere. Spinduliuotė fokusuojama su mikroskopo objektyvu.

2.2.2.3. Ryškinimas

Po fotopolimero apdirbimo lazerine spinduliuote, bandinys buvo įmerkiamas į organinį tirpiklį PEN (4-metil-2-pentanoną), kad pasišalintų nepaveikta medžiaga ir išryškėtų kurtoji mikrostruktūra. Šviesa paveiktas fotopolimeras, polimerizuojasi ir tampa netirpus ryškiklyje, todėl galėjome gauti norimas struktūras. Buvo svarbu, kad polimeras liktų prisikabinęs prie stikliuko, nes, kitu atveju, suformuota struktūra būtų nuplaukusi į tirpiklį kartu su monomerais.

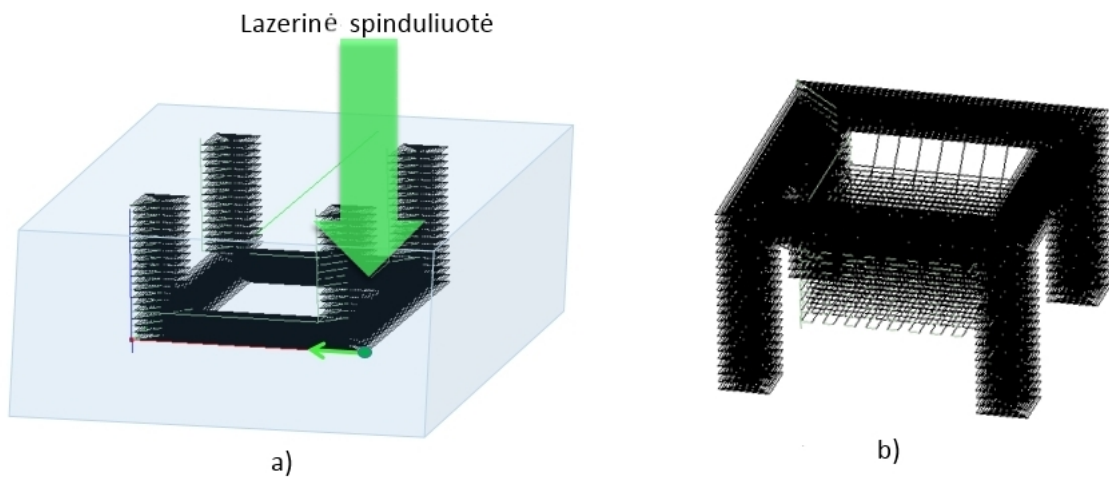
2.2.3. Gamybos algoritmai

Stikle buvo formuojami šuliniai (cilindro formos figūros) ir mikrokanalai (stačiakampio gretasienio formos figūros). Tai buvo daroma valdant pozicionavimo sistemą, ant kurios stovėjo bandiniai, su kompiuterine valdymo programa „SCA“. 17 pav. pavaizduotas schematinis pluošto judėjimo vaizdas, formuojant šulinėlį. Raudonos rodyklės žymi spinduliuotės judėjimo kryptį, mėlynos - judėjimą, kai spinduliuotė bandinio neveikė, raudonas taškas - judėjimo pradžią. Žingsnis Z ašimi buvo $3 \mu\text{m}$. Šulinių skersmuo $200 \mu\text{m}$, gylis $50 \mu\text{m}$. Transliacinių stalų greitis, tiek formuojant šulinius, tiek baseinus, buvo 1 mm/s . Atstumai tarp dugne esančių linijų - $2 \mu\text{m}$. Formuojant baseiną, buvo keista poliarizacija, norint, kad ėsdinimo procese rūgštis skverbtųsi efektyviau. Baseinų ilgis 7 mm , plotis $200 \mu\text{m}$, gylis $50 \mu\text{m}$.



17 pav. Struktūros formavimo lydytame kvarce schema. Raudonos rodyklės žymi spinduliuotės judėjimo kryptį, mėlynos - judėjimą, kai spinduliuotė bandinio neveikė, raudonas taškas - judėjimo pradžia.

Formuojant struktūras fotopolimere, principas buvo panašus kaip ir formuojant figūras stikle. Tačiau žingsnis Z ašimi buvo mažesnis. Polimerinio jutiklio stovo žingsnis Z ašimi buvo $1,5 \mu\text{m}$, trimačio tinklelio - $1 \mu\text{m}$, bazinio sluoksnio linijų - taip pat $1 \mu\text{m}$. Atstumas tarp tinklelio gretimų linijų ir tarp bazinio sluoksnio gretimų linijų buvo $2 \mu\text{m}$. 18 pav. a) pavaizduota jutiklio stovo gamybos eiga fotopolimere. Žalia siaura linija vaizduoja spinduliuotės judėjimo kryptį bandinio atžvilgiu, žalias taškas - apdirbimo pradžia. Pirmiausiai buvo suformuojamas jutiklio stovas, tada lynai, kurių paskirtis laikyti kabantį trimatį tinklelį, tada tinklelis ir galiausiai bazinės linijos, kad galėtų būti matomas muaro raštas. Stovas su kabančiu tinkleliu pavaizduotas 18 pav. b).



18 pav. Struktūros formavimo fotopolimere schema (a). Plona žalia rodyklė žymi spinduliuotės keliavimą bandinio atžvilgiu, žalias taškas - mikroapdirbimo lazeriu pradžia. Bandinio su kabančiu trimatį tinkleliu schema (b).

3. Darbo rezultatai ir jų aptarimas

Suformuoti polimerinį cheminį jutiklį ir jį integruoti į mikrokanalą buvo šio darbo tikslas. Šio tikslo pasiekimui reikėjo įgyvendinti įvairius etapus, kurių kiekvienas buvo reikalingas. Pradedant stiklo apdirbimu, tęsiant fotopolimero tyrimu ir jutiklio formavimu, bei galutiniu jo integravimu į mikrokanalą. Tikslas buvo pasiektas sėkmingai, tačiau norėtusi pagerinti jutiklio kokybę. Ta intencija šiame darbe yra aptartos iškilusios problemos ir pateiktas galimas jų sprendimo būdas.

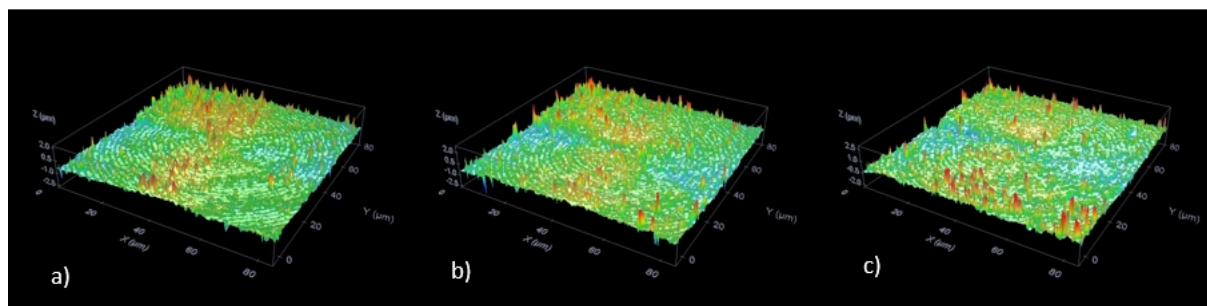
3.1. Stiklo mikroapdirbimo rezultatai

3.1.1. Šulinių formavimas

Pirmame darbo etape buvo formuojamos talpos lydytame kvarce, kuriose galėtų būti prikabinami polimeriniai jutikliai. Tai buvo daroma, kadangi galutiniame darbo etape polimerinis jutiklis turės būti stiklo kanale. Taigi buvo suformuotos mažesnės talpos, norint pažiūrėti, kaip jutiklis laikysis prie tam tikro šiurkštumo stiklo paviršiaus. Buvo norima surasti parametrus, kuriais naudojantis, paviršiaus šiurkštumas gautųsi mažesnis.

Šuliniai buvo formuojami, nes vieno jų fabrikacija užtrunka santykinai trumpai - apie 30 s. Tokių šulinių gylis buvo 0,05 mm, spindulys 0,10 mm. Tirtas energijų diapazonas nuo 800 nJ iki 2000 nJ. Bandinių transliavimo greitis buvo 1 mm/s. Apdirbti su 800 nJ impulsų energija po 4 val. ėsdinimo 5 % HF rūgšties tirpale, bandiniai neišsiėdino. Taip nutiko dėl to, kad spinduliuotės poveikio zona buvo per maža arba žingsnis, kai spinduliuotė neveikia bandinio, per didelis ir rūgščiai buvo sunku keliauti gilyn į bandinį. Bandiniai, kurie buvo apdirbami su 1100 nJ energijos impulsais, išsiėdino, tačiau jų šiurkštumas buvo gana aukštas (vidutinio kvadratinio nuokrypio (RMS) vertės svyravo apie 510 nm). Formuojant šulinius su 1300 nJ energijos impulsais, šiurkštumas jau buvo gautas mažesnis, jo vertės svyravo apie 430 nm. Tačiau šios vertės buvo didesnės už vertes, gautas formuojant šulinius su 1500 - 2000 nJ energijų impulsais. Todėl tolimesni bandiniai buvo formuojami būtent su šiomis didesnėmis energijomis.

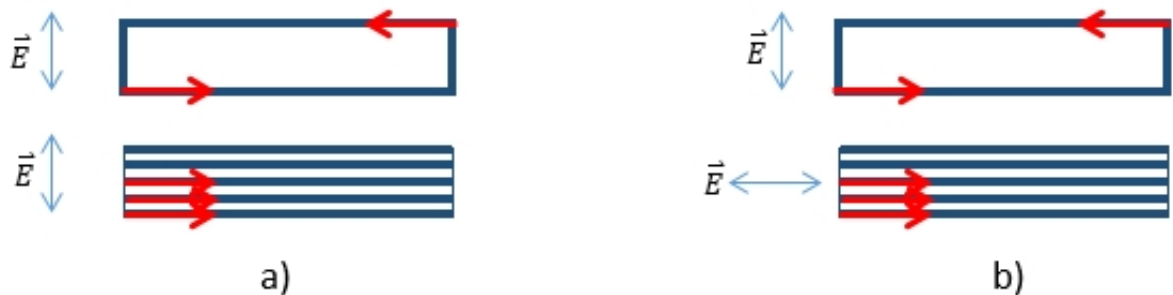
19 pav. trimis skirtingomis impulsų energijomis lydytame kvarce suformuotų šulinių topografiniai vaizdai. Įdomu tai, kad šiurkštumo vertės visų trijų bandinių žymiai nesiskyrė ir svyravo apie 340 nm. Taip įvyko tikriausiai dėl to, kad prie tokių energijų formavosi netvarkingi įvairiakrypčiai struktūriniai pokyčiai, kurie padėjo suformuoti vientisesnį šulinio dugną, kai poliarizacija nebuvo keista.



19 pav. Lydytame kvarce suformuotų šulinių dugnų optinio profilometro vaizdai, kai impulsų energija buvo 1500 nJ (a), 1800 nJ (b), 2000 nJ (c). Visų šių šulinių dugno šiurkštumas apie 340 nm.

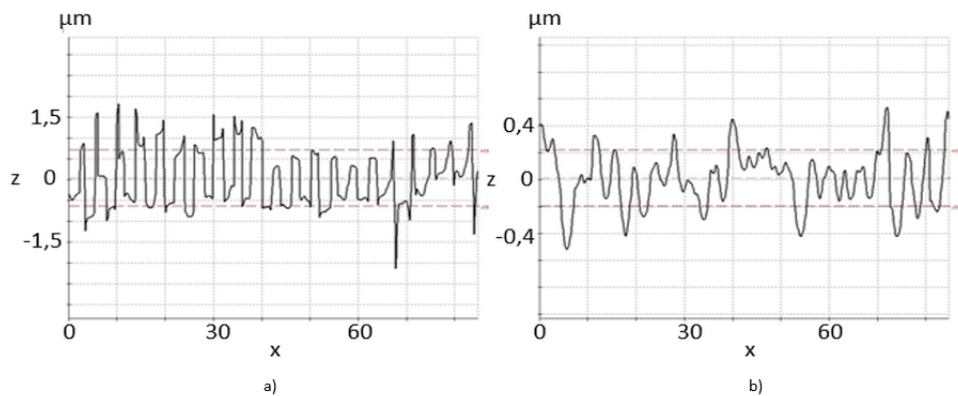
3.1.2. Mikrokanalų formavimas

Be šulinių, dar lydytame kvarce buvo formuoti didesni dariniai - stačiakampio gretasienio formos figūros, atitinkančios mikrokanalus. Šiuo atveju poliarizacija buvo valdoma ir poliarizacijos parinkimas turėjo labai didelę įtaką darinių dugnų šiurkštumui. Mikrokanalai buvo formuojami dvejais būdais, kaip pavaizduota 20 pav.: a) darant apvadą ir darant dugną poliarizacija buvo išlaikyta ta pati; b) poliarizacija darant dugną pakeista taip, kad besiformuojančios nanogardelės ant skirtingų linijų galėtų persikloti viena su kita. Raudonos linijos nurodo spinduliuotės judėjimą bandinio atžvilgiu.



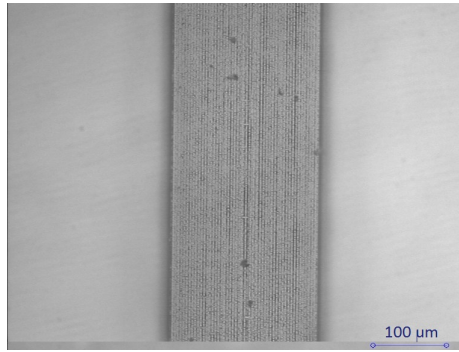
20 pav. Mikrokanalų formavimo lydytame kvarce schematinis vaizdas su nurodytomis spinduliuotės poliarizacijomis.

Suformuotų mikrokanalų profiliai (21 pav.) atskleidžia ryškius dugnų skirtumus skirtingoms poliarizacijoms.



21 pav. 2000 nJ impulsų energija suformuotų baseinų dugnų profiliai, kai a) apvado ir dugno formavimo poliarizacija nekito, b) kai poliarizacija darant dugną buvo pakeista

Matome, kad formuojant mikrokanalus taip, kaip parodyta 20 pav. b), gauname mažesnę dugno šiurkštumą (RMS vertės svyravo apie 300 nm). Taip yra todėl, kad skirtingų linijų nanogardelės persikloja tarpusavyje. Nors baseino su nekeista poliarizacija šiurkštumas gaunamas žymiai didesnis (apie 730 nm), tačiau iš profilio yra matoma aiški periodinė struktūra. Ši periodinė struktūra eina per visą baseino ilgį (22 pav.) ir galėtų būti panaudota muaro raštų formavime.



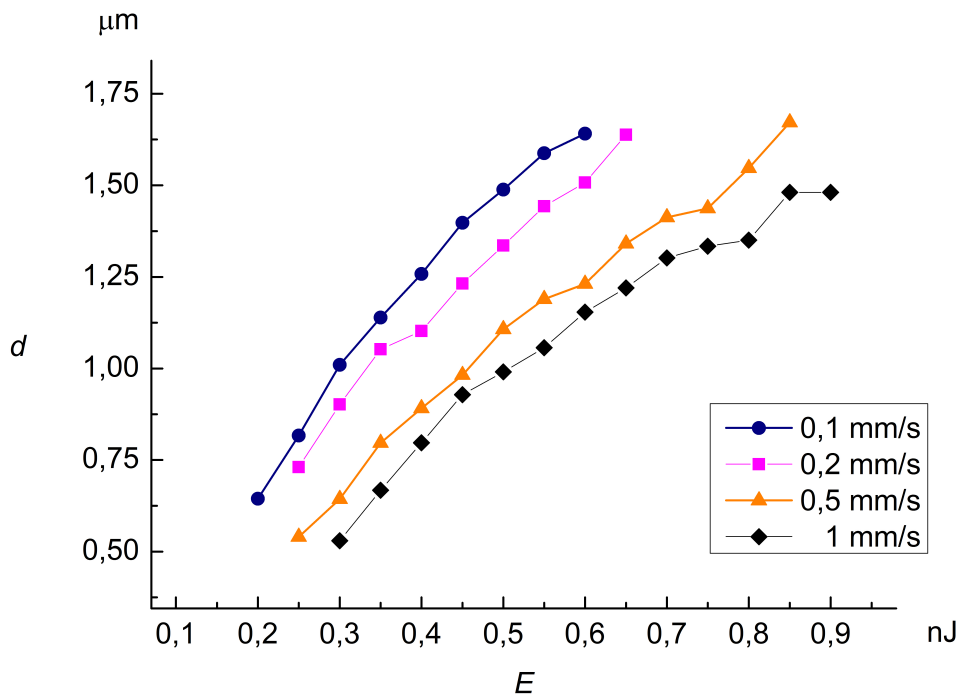
22 pav. 2000 nJ impulsų energija suformuoto mikrokanalo dugno vaizdas, kai apvado ir dugno formavimo poliarizacija nekito.

3.2. Fotopolimero linijų storiai

Norint suformuoti jutiklį, reikėjo išsiaiškinti, kokio storio linijos gaunasi, apdirbant fotopolimerą su įvairiomis impulsų energijomis ir greičiais. To reikėjo, kad galėtume nustatyti, su kokias parametrais dirbant, mūsų norima struktūra neišsilakstys, ją ryškinant, skirtingos dalys bus sulipusios. Be to, buvo nustatyta greičio priklausomybė, o apdirbimo greitis tampa itin svarbus, kai formuojamas didesnis darinys.

Rezultatai parodė, kad fotopolimero apdirbimo langas prasideda nuo 0,2 nJ impulsų energijos, kai bandinio transliavimo greitis 0,1 mm/s ir šis skaičius padidėja iki 0,3 nJ, kai bandinio transliavimo greitis 1 mm/s (23 pav.). Kiekvienas 23 pav. grafiko taškas buvo gautas išmatavus šešias skirtingas tų pačių parametrų linijas ir jų vertes suvidurkinus. Didėjant bandinio transliavimo greičiui, didėja pradinė impulsų energija, kad įvyktų fotopolimerizacija, nes į tą pačią vietą pataiko mažiau šūvių, tai reikia, kad jie būtų didesnės energijos.

Taip pat iš 23 pav. grafiko galime pasakyti, kad polimero linijų storis didėja, didėjant impulsų energijai. Taip yra dėl to, kad didesniai bandinio tūriui užtenka energijos, kad įvyktų dvifotonė sugertis ir dėl to - fotopolimerizacija.



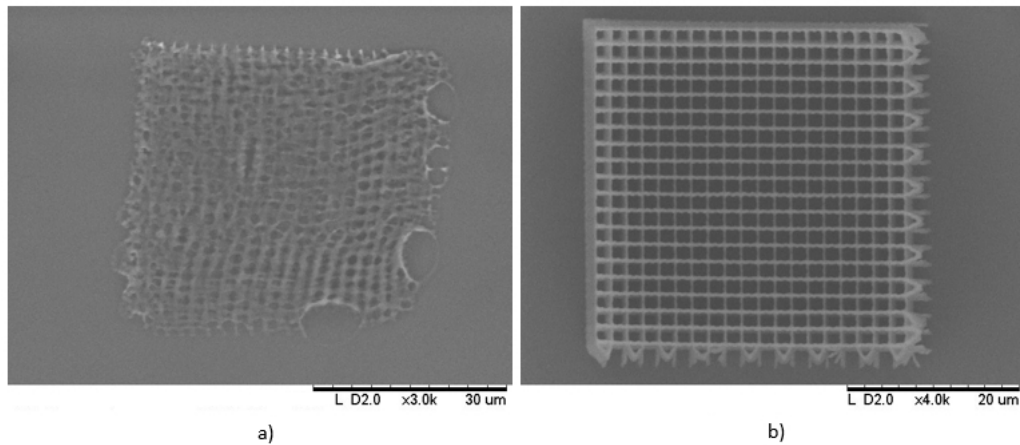
23 pav. Polimero linijos storio priklausomybė nuo impulsų energijos skirtingiems bandinio transliavimo greičiams.

3.3. Polimerinis cheminis jutiklis

Pradedant nuo trimačio tinklelio, pereinant prie stovo, galiausiai viską apjungiant - taip buvo kuriamas jutiklis. Kūrimas dalimis leido parinkti tinkamus parametrus funkcionuojančiam jutikliui sukurti. Ir, kai jau jutiklis buvo sukurtas ant lygaus stiklo, buvo bandoma jį integruoti į mikrokanalą, kuris nėra lygus. Nelygumai išryškino problemas, susijusias su bazinio sluoksnio linijomis. Jos taip pat bus pristatytos. Paskutiniame etape buvo sugalvota, kaip būtų galima tas problemas pašalinti.

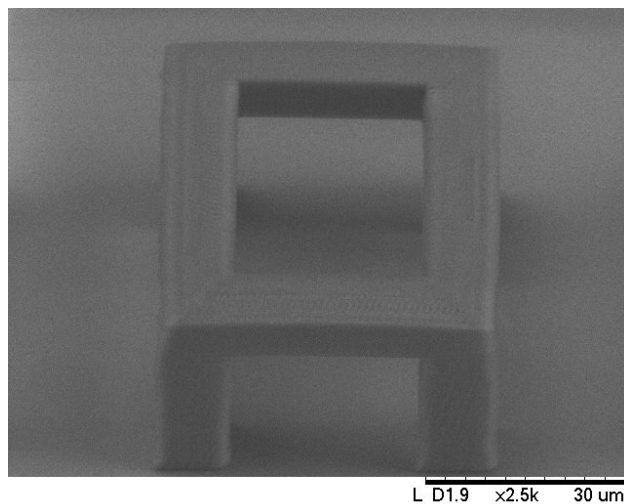
3.3.1. Struktūriniai elementai ir jų apjungimas

Kuriant polimerinį jutiklį, pirmiausiai buvo sukurtas trimatis tinklelis. Buvo nustatyta, kad su 0,20 nJ energijos impulsais ir 0,1 mm/s transliavimo greičiu sukurtas tinklelis subliūkšta (24 pav. a). Tačiau pakėlus impulsų energiją iki 0,25 nJ - tinklelis nebesubliūkšta.



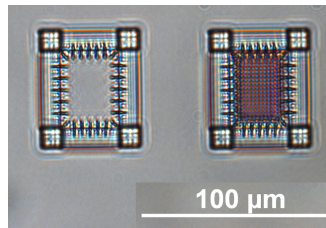
24 pav. Trimačiai tinkleliai polimeriniams jutikliams: a) spinduliuotės impulsų energija buvo 0,20 nJ, b) - 0,25 nJ. SEM vaizdas.

Vėliau buvo sukurtas stovas tinkleliui. Stovai buvo formuojami su skirtingomis impulsų energijomis. Buvo įsitikinta, kad stovą galima suformuoti tiek su 0,95 nJ energijos impulsais, tiek su 0,65 nJ, esant 0,1 mm/s bandinio transliavimo greičiui. Tolimesniuose etapuose stovą buvo pasirinkta daryti su 0,8 nJ energijos impulsais.



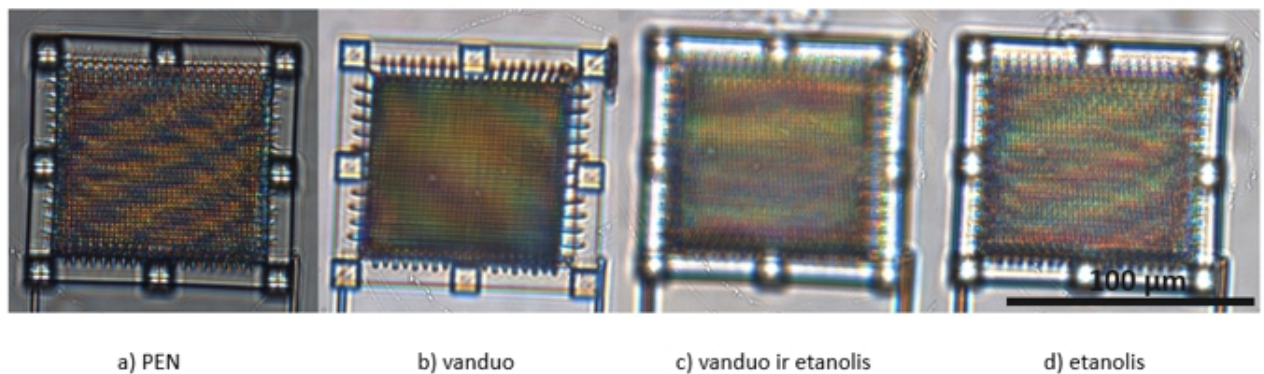
25 pav. Polimerinio jutiklio stovo SEM vaizdas. Stovas gamintas su 0,80 nJ energijos impulsais

Toliau buvo kartu sukombinuoti trimatis tinklelis ir stovas. Tai padaryta, pakabinant trimatį tinklelį ant lynų, besijungiančių su stovu. 26 pav. matomi kabantys tinkleliai, kai bandinys parmerktas į PEN. Buvo nustatyta, kad tinklelis nesilaiko, kai yra pagaminamas su 0,3 nJ energijos impulsais, o su 0,35 nJ - laikosi, tačiau ne visada (kai kurie bandiniai parodė, kad nesilaiko). Vėlesniems etapams trimatės gardelės buvo kuriamos su 0,35 nJ ir didesniais energijos impulsais.



26 pav. Tinklelių, pakabintų ant stovų, optinio mikroskopo vaizdas. Tinkleliai gaminti su skirtingomis impulsų energijomis: kairėje - 0,30 nJ, dešinėje - 0,40 nJ.

Galutiniame etape turėjo būti suformuota struktūra, susidedanti iš stovo, lynų, tinklelio ir bazinių linijų. Kadangi tinklelio linijų periodas $2 \mu\text{m}$, bazinių linijų periodas taip pat $2 \mu\text{m}$, todėl galime naudoti (5) formulę, norint apskaičiuoti muaro linijų periodą. Kampai $\alpha_b = 3^\circ$, $\alpha_r = 0^\circ$, jeigu imame vertikalią ašį. Tada gauname, kad muaro linijų periodas $T_m = 38,2 \mu\text{m}$, nesant polimero tinklelio išsiplėtimui ar susitraukimui. Tai užduoda, kad mūsų polimerinis cheminis jutiklis neturėtų mažesnių matmenų $38,2 \mu\text{m}$. Kitu atveju, net ir turėdami reaguojančią į aplinką struktūrą, negalėtume įvertinti aplinkos pokyčio, pasitelkdami muaro raštus, nes tų raštų tiesiog nematytume. Funkcionuojantis polimerinis cheminis jutiklis, pavaizduotas (27 pav.) buvo $100 \mu\text{m}$ ilgio ir pločio su vidiniu tinkleliu, kurio matmenys buvo $80 \mu\text{m} \times 72 \mu\text{m}$. Tinklelis formuotas su $0,35 \text{ nJ}$ energijos impulsais. Kaip galima pamatyti iš (27 pav.), polimerinis cheminis jutiklis reagavo į jį supančią aplinką - skirtinguose skysčiuose matome skirtingą muaro linijų periodą ir kampą. Pasitelkus (5) formulę, nesunku įvertinti, kad PEN ir etanolyje atskleidžiančio sluoksnio, t. y. tinklelio, periodas padidėjo - polimeras į PEN ir etanolį reagavo plėsdamasis. Tuo tarpu, vandenyje - atskleidžiančio sluoksnio periodas sumažėjo. Reiškia, į vandenį polimeras reaguoja traukdamasis.



27 pav. Polimerinio cheminio jutiklio optinio mikroskopo vaizdas. Jutiklis buvo skirtinguose skysčiuose: a) PEN, b) vandenyje, c) vandens ir etanolio mišinyje, d) etanolyje

Matome, kad sukurto jutiklio (27 pav.) muaro linijos skirtingai pasikreipė į vandenį įlašinus etanolio. Tai atveria galimybę šį jutiklį naudoti nustatant etanolio koncentraciją vandenyje, kadangi šis jutiklis geba reaguoti į vandens ir etanolio mišinį, keisdamas atskleidžiančio sluoksnio linijų periodą, kai polimeras pučiasi arba traukiasi, priklausomai nuo etanolio ir vandens kiekių santykio. O keičiantis atskleidžiančio sluoksnio linijų periodui, keičiasi muaro linijų periodas ir kampas. O pastarąjį pokytį galima pastebėti su optiniu mikroskopu, kadangi muaro linijų periodas

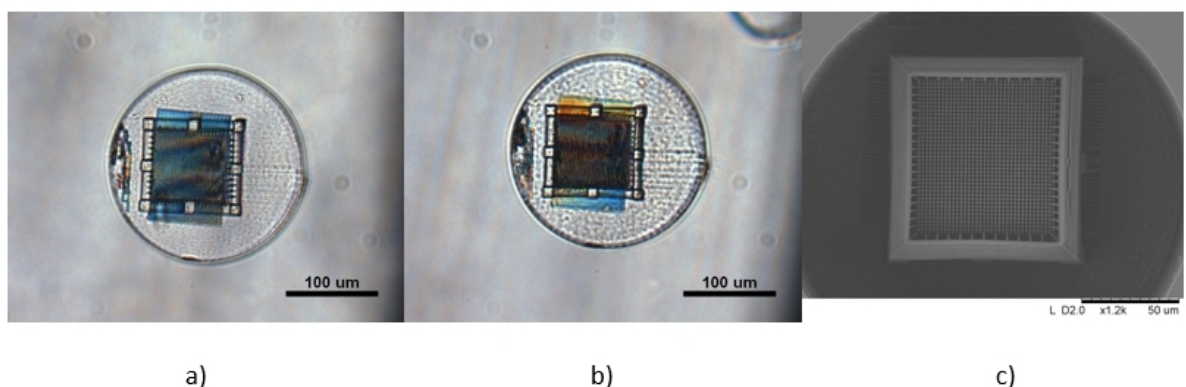
yra žymiai didesnis (dešimtimis kartų) už atskleidžiančio sluoksnio periodą ir optinis mikroskopas yra pakankamas, kad būtų pastebėtas šis muaro raštų pokytis.

3.3.2. Integravimas į mikrokanalą

Polimero integracija į mikrokanalą vyksta keliais etapais. Pirma, imamas bandinys, kuriame kanalai arba bet kokia kita norima struktūra yra jau išsėdinti. Tada užlašinamas fotopolimeras. Mūsų atveju fotopolimeras dar turi būti paruoštas pakaitinant. Tad bandinys su užlašintu fotopolimeru yra pakaitinamas. Bandinys su paruoštu fotopolimeru dedamas ant trimatės pozicionavimo sistemos ir apdirbamas su lazeriu. Lazeriu apdirbtas bandinys panardinamas į ryškiklį. Po ryškinimo gauname polimerinį darinį integruotą į išsėdintą struktūrą.

Prieš integruojant jutiklį į mikrokanalą, reikėjo pasižiūrėti, ar apskritai polimeras laikysis ant nelygaus paviršiaus. Tam buvo panaudoti bandiniai su išsėdintais šulinukais. Jie buvo patogūs, nes santykinai greitai pagaminami, o jų dugno šiurkštumas panašus į mikrokanalų dugno šiurkštumą. Šulinėliuose šiurkštumas buvo apie 340 nm, o mikrokanaluose - apie 300 nm, keitus poliarizaciją gamybos procese, ir apie 730 nm, nekeitus. Taigi šulinėliai buvo kaip parodymas, ar prikibtu polimeras prie mikrokanalo, kuriame poliarizacija buvo pakeista mažesnio šiurkštumo gavimui.

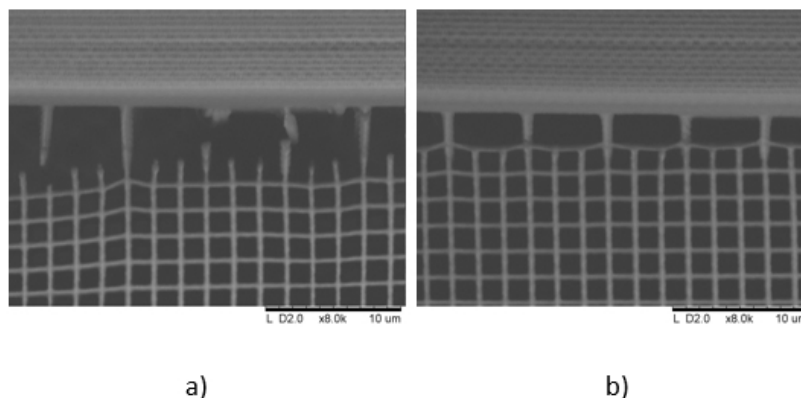
28 pav. parodo, kad jutiklis ne tik prikibo prie paviršiaus su 340 nm šiurkštumu, bet ir funkcionavo. Iš optinio mikroskopo nuotraukų galime matyti skirtumą tarp muaro linijų, kai šulinėlyje buvo PEN (28 pav. a), ir kai šulinėlyje buvo etanolio ir vandens mišinys (28 pav. b). Muaro linijos indikavo, kad polimeras PEN plėtėsi, o vandenyje traukėsi. Tai atitiko rezultatus, gautus jutikliui buvus ant lygaus paviršiaus. Taip pat galime pastebėti (28 pav. a, b), kad keliaujant link fizinio šulinuko centro, muaro raštų vaizdas gaunasi išdarytas. Taip yra dėl to, kad šulinuko centras yra labiau pakilęs dėl išsėdinimo procesų HF rūgšties tirpale ir polimerinis bazinis sluoksnis galėjo šulinuko centre normaliai neįsirašyti. 28 pav. c) pateiktas skenuojančio elektroninio mikroskopo vaizdas, gautas bandinį išdžiovinus ir padengus 30 nm sidabro sluoksniu.



28 pav. Polimerinio cheminio jutiklio, esančio išsėdintame mikrokanale, kurio šiurkštumas 300 nm SEM nuotrauka daryta bandinį išdžiovinus ir padengus 30 nm Ag sluoksniu (a), optinio mikroskopo nuotrauka, bandiniui esant įmerkiam PEN (b).

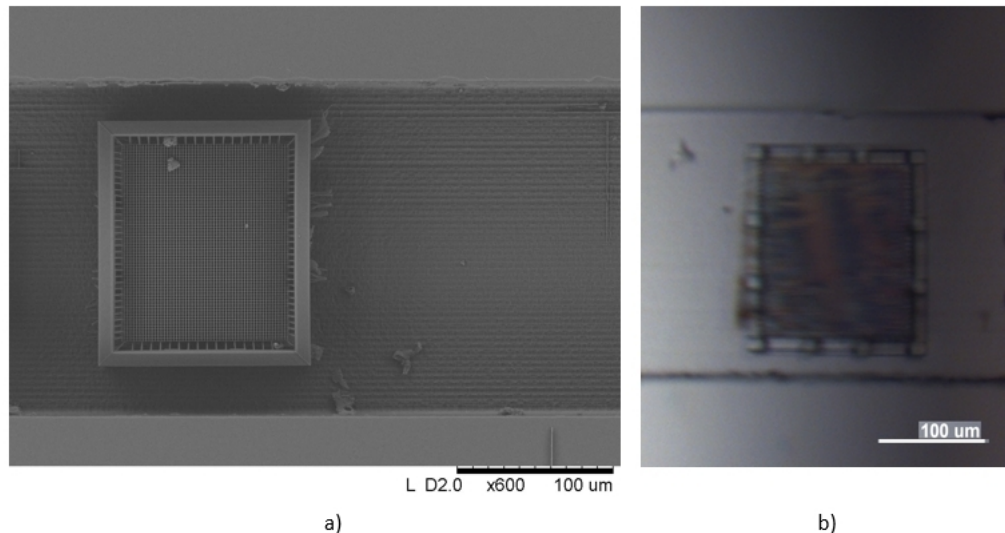
Betiriant jutiklius šulinukuose, buvo pastebėta, kad tinklę palaikančios linijos buvo labiau linkusios nutrūkti ten, kur tinklėlis buvo be kraštinės linijos (29 pav. a), lyginant su palaikančiomis

linijomis, kurios buvo tose pusėse, kur tinklelis buvo su krašteliu (29 pav. b). Taip galėjo būti todėl, kad esant krašteliui, palaikančios linijos liečiasi su didesniu polimerinio tinklelio tūriu ir tinklelio svoris, tenkantis palaikančiai linijai, yra labiau pasiskirstęs. Dėl šios priežasties buvo pataisytas tinklelio gamybos kompiuterinis kodas ir tolimesniuose tyrimuose tinkleliai turėjo kraštines linijas visose pusėse.



29 pav. Polimerinio cheminio jutiklio fragmentų SEM nuotraukos. Jutiklio tinklelis gamintas su 0,45 nJ energijos impulsais

Išitikinus, kad polimerinis jutiklis laikosi ant santykinai šiurkštaus paviršiaus, jutiklis buvo integruojamas į paruoštą stikle išėsdintą mikrokanalą. 30 pav. a) pateikta polimerinio cheminio jutiklio, padengto 30 nm sidabro sluoksniu, skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotrauka. Matome, kad jutiklis buvo sėkmingai integruotas. Svarbūs tiek jutiklio bendrieji matmenys, tiek tinklelio. Bendrieji - dėl to, kad natūraliai esame apriboti mikrokanalo matmenų ir negalime jų viršyti. Tinklelio - dėl to, kad būtent jo užimame plote yra galimybė formuoti muaro linijoms, kurių matymu pagrįstas mūsų jutiklio veikimo principas. pav. esančio jutiklio bendrieji matmenys - 158 μm x 135 μm , tinklelio matmenys - 128 μm x 108 μm . Jutiklio stovas buvo pagamintas su 0,80 nJ energijos impulsais, tinklelis ir bazinės linijos - su 0,45 nJ.



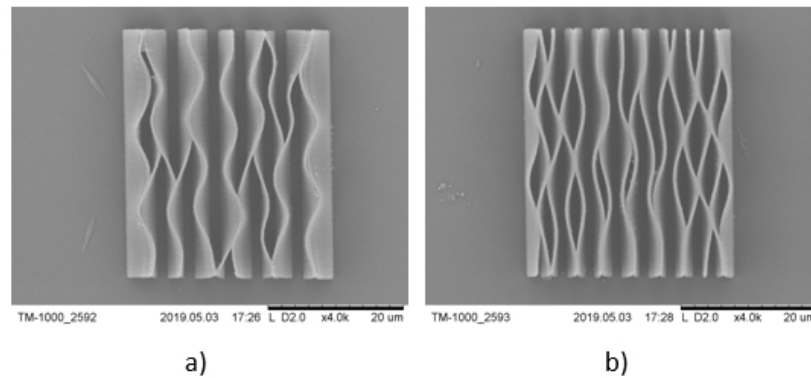
30 pav. Polimerinio cheminio jutiklio, esančio išėsdintame mikrokanale, kurio šurkštumas 300 nm SEM nuotrauka daryta bandinį išdžiovinus ir padengus 30 nm Ag sluoksniu (a), optinio mikroskopo nuotrauka, bandiniui esant įmerktam PEN (b).

30 pav. b) yra pateikta optinio mikroskopo nuotrauka, kuomet jutiklis buvo PEN. Galime įmanyti muaro linijas, tačiau kontrastas yra prastas. Taip galėjo nutikti dėl to, kad bazinės linijos buvo sukurtos iš dviejų sluoksnių. Kitame poskyryje bus aptarta, kodėl tai yra problema ir pasiūlytas problemos sprendimo būdas.

3.3.3. Bazinio sluoksnio linijos

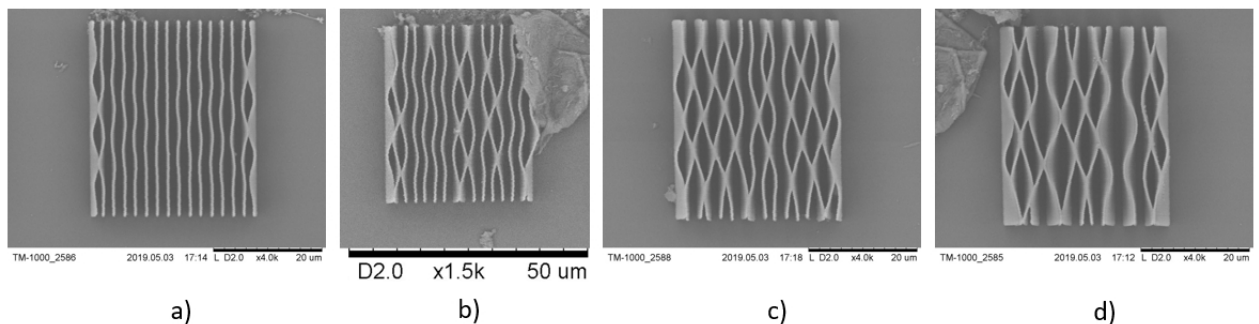
Sukurtas polimerinis cheminis jutiklis funkcionavo, tačiau kontrastas nebuvo geras. Buvo išsiaiškinta, kad dėl to kaltos bazinio sluoksnio linijos. Kuo daugiau jas tyrinėjant, tuo daugiau aiškėjo niuansų ir problemų. Pagrindinės tendencijos ir problemos bus aptartos šiame poskyryje, galiausiai pasiūlant problemų sprendimo variantą.

Buvo tirtos skirtingų energijų bazinės linijos. Bandinių transliacinis greitis buvo 0,1 mm/s. Linijos, gamintos su didesne energija turėjo tendenciją mažiau sugriūti nei tos, kurios buvo gaminamos su mažesnėmis energijomis (31 pav.) Taip galimai buvo dėl to, kad gaminant su didesnės energijos impulsais, didesniame tūryje užteko intensyvumo dvifotonei sugerčiai įvykti. Tad iš fotopolimero pagamintos linijos buvo platesnės ir jų masės centro statmuo į vertikalią plokštumą turėjo didesnę tikimybę pataikyti į polimero prisikabinimo prie stiklo vietą. Jei masės centro statmuo yra už tos ribos, kur polimeras jungiasi su stiklu, konstrukcija pasidaro nestabili ir griūna. Šio tyrimo metu bazinės linijos susidėjo iš bent dviejų sluoksnių Z ašimi, kai žingsnis lygus 1,5 μm . Visos linijos parodė tendenciją nulinkti, griūti.



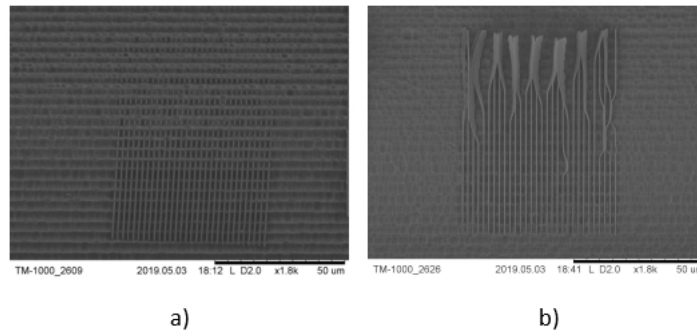
31 pav. Bazinio sluoksnio linijų, gamintų su skirtingos energijos impulsais: a) 0,30 nJ, b) 0,50 nJ, SEM nuotraukos

Be energetinio tyrimo, buvo atliktas ir bazinių linijų tyrimas, kuriame buvo keičiamas sluoksnių skaičius Z ašimi. Kaip matome iš 32 pav. linijos nelinko tik tuomet, kai sluoksnis buvo tik vienas. Vadinasi tikslesnį jutiklių būtų galima padaryti su vieno sluoksnio bazinėmis linijomis. Tai kiek apsunkina gamybos procesą, nes tuomet lazerinės spinduliuotės židinytis turi būti pataikytas į bandinio plokštumą itin tiksliai (mažiau nei $1 \mu\text{m}$ tikslumu). 32 pav. pavaizduotos linijos buvo gamintos su 0,45 nJ energijos impulsais, tačiau tos pačios tendencijos išliko ir linijas gaminus su didesnės energijos impulsais - tiesios, nesukritusios linijos gavosi tik jas darant vienu sluoksniu.



32 pav. Bazinio sluoksnio linijų SEM nuotraukos. Linijos buvo gaminamos su 0,45 nJ energijos impulsais. Sluoksnių skaičius Z ašimi, kai žingsnis lygus $1,5 \mu\text{m}$: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4.

Taigi buvo nustatyta, kad bazinių linijų kokybė ne tiek priklauso nuo gamybai parinktos lazerio impulsų energijos, kiek sluoksnių skaičiaus. Norint, kad linijos būtų tiesios, nenuvirtusios, sluoksnis turi būti vienas. Tačiau vieno sluoksnio bazines linijas bandant daryti mikrokanaluose, išryškėjo problemos: a) kai spinduliuotė sufokusuojama ant plokštumos, kuri yra arčiau mikrokanalo kraštų, mikrokanalo viduryje bazinės linijos nebesusiformuoja, nes fokusuojančios optikos židinytis tampa stiklo viduje, b) kai spinduliuotė sufokusuojama ant plokštumos, kuri yra mikrokanalo viduryje, bazinės linijos mikrokanalo kraštuose būna neprikibusios prie stiklo, nes fokusuojančios optikos židinytis atsiduria nebe stiklo ir fotopolimero sandūroje, o tiesiog fotopolimere. Šios problemos aiškiai matomos 33 pav.

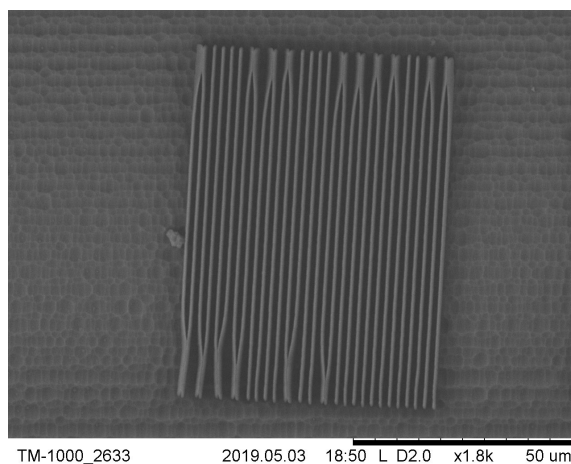


33 pav. Bazinio sluoksnio linijų mikrokanaluose SEM nuotraukos. Linijos buvo gaminamos su 1,25 nJ energijos impulsais mikrokanale, kurio šiurkštumas 730 nm (a), su 0,83 nJ energijos impulsais mikrokanale, kurio šiurkštumas 300 nm (b).

Problemos pasireiškė tiek mikrokanaluose su didesniu šiurkštumu, kur mikrokanalai buvo gaminami nekeičiant spinduliuotės poliarizacijos, tiek su mažesniu šiurkštumu, kur mikrokanalai buvo gaminami keičiant poliarizaciją. 33 pav. parinktos reprezentatyvesnės nuotraukos, kurios tinkamai išryškina problemas.

Galvojant apie aukščiau minėtas problemas ir mąstant, kad mikrokanale bazinės linijos turi kitas aplinkybes nei ant stiklo paviršiaus, buvo pabandyta padaryti linijas, iš dviejų sluoksnių Z ašimi. Fokusuojančios optikos židinyje buvo ties stiklo ir fotopolimero sandūra, esančia mikrokanalo krašte. Tai buvo atlikta, galvojant, kad ties mikrokanalo centru bazinė linija nebus visa "sulindusi" į stiklą ir dalis jos bus ant paviršiaus. Taip bus siekiamas ir mikrokanalo kraštų, ir centro dugnas.

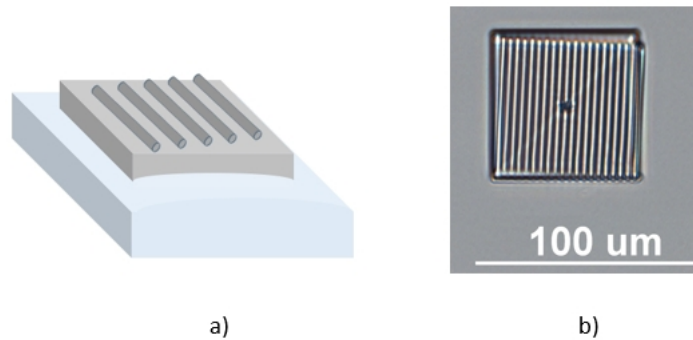
Įgyvendinus aukščiau pateiktą idėją, išties fotopolimeras buvo prilipęs ir ties mikrokanalo kraštais, ir ties centru. Tačiau ties kraštais išryškėjo ta pati problema, kuri buvo, kai bazinio sluoksnio linijos buvo daromos aukštesnės nei vienas sluoksnis - ties mikrokanalo kraštais išsiryškinęs polimeras sviro ir linko, kaip galima pamatyti 34 pav.



34 pav. Bazinio sluoksnio linijų mikrokanale SEM nuotrauka. Linijos buvo gaminamos su 1,25 nJ energijos impulsais mikrokanale, kurio paviršiaus šiurkštumas 300 nm.

Taigi pagrindinė problema - didelė bazinio sluoksnio linijų kokybės priklausomybė nuo mikrokanalo paviršiaus. Ši problema įvardinama kaip pagrindinė, nes daugiasluoksnių linijų linkimo galima išvengti tiesiog linijas darant vienasluoksnes. Nelygaus mikrokanalo paviršiaus sunku iš-

vengti dėl cheminio išsėdinimo procesų. Atsižvelgus į visus bazinių linijų tyrimo rezultatus buvo sugalvotas sprendimas, kaip būtų galima dorotis su šia problema. Reikėjo sukurti papildomą struktūrą, kuri leistų padaryti lygų pagrindą bazinėms linijoms ir nebūtų jautri mikrokanelo netolygumams. Tokia struktūra galėtų tapti papildoma platforma, padaryta iš fotopolimero. Bazinių linijų ant platformos idėja pavaizduota 35 pav. a). Platforma turėtų būti stabili, tad galėtų būti tokių pačių parametrų kaip stovas.



35 pav. Bazinio sluoksnio linijų formavimas ant polimerinės plokštumos idėjos vizualizacija (a) ir bazinio sluoksnio linijų ant polimerinės plokštumos optinio mikroskopo nuotrauka (b). Linijos buvo formuojamos su 1,25 nJ energijos impulsais. Kompiuterine valdymo programa nustatytas žingsnis dz tarp platformos ir linijų - 1 μm.

Buvo atlikti idėjos testavimai. Mikroskopas parodė, kad linijos ant platformos gaunasi tiesios. Tirtos linijos buvo pagamintos su energijos 1,25 nJ - 1,50 nJ impulsais. Didesnės energijos buvo parinktos atsižvelgus į tai, kad prie didesnių energijų impulsų linijos gaunasi platesnės, o tai suteikia stabilumo. 35 pav. b) pavaizduota platformos su bazinėmis linijomis optinio mikroskopo nuotrauka, kur linijos buvo gamintos su 1,25 nJ energijos impulsais.

Bazinių linijų ant platformos idėja turi potencialo pridėti kokybės polimeriniam cheminiam jutikliui.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Viena lazerine sistema atlikti subtraktyvaus lazerinio apdirbimo (mikrokanalai lydytame kvarce) ir adityvaus lazerinio apdirbimo (muaro raštus generuojantis polimerinis darinys) procesai. Šių procesų kombinavimas įgalina formuoti unikalius funkcinius darinius mikrofluidikos technologijoje.

2. Nustatyta, kad su ta pačia 2 μ J impulsų energija, formuojant mikrokanalus lydytame kvarce, galima gauti santykinai lygius mikrokanalų dugnus (maždaug 300 nm šiurkštumo) arba dugnuose gauti periodines struktūras. Tai galima atlikti parinkus poliarizaciją, nes nuo jos priklauso, kokios modifikacijos susiformuoja.

3. Realizuotas polimerinis cheminis jutiklis, kurio veikimas pagrįstas muaro raštų formavimosi principu ir pademonstruotas kokybinis šio jutiklio veikimas. Sukurtas jutiklis gali būti pritaikytas mikrofluidikos technologijose, nes, būdamas jautrus supančiai aplinkai, teikia informaciją.

4. Ištirta, kad polimerinis jutiklis 4-metil-2-pentanone ir etanolyje plečiasi, nes muaro raštai indikavo, kad jutiklio tinklelio periodas padidėjo, o vandenyje traukiasi, nes – tinklelio periodas sumažėjo.

5. Polimerinio jutiklio bazinis sluoksnis galėtų būti formuojamas ant papildomos platformos, nes taip būtų sumažinama stiklo suformuoto mikrokanalo dugno netolygumų įtaka jutiklio veikimui.

Literatūros sąrašas

- [1] S. Rekštytė, D. Paipulas, M. Malinauskas, V. Mizeikis, Microactuation and sensing using reversible deformations of laser-written polymeric structures. *Nanotechnology*, **28**(12), 124001 (2017).
- [2] P. N. Nge, C. I. Rogers, A. T. Woolley, Advances in microfluidic materials, functions, integration, and applications. *Chem. Rev.*, **113**(4), 2550-2583 (2013).
- [3] K. Sugioka, Y. Cheng, K. Midorikawa, Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture, *Appl. Phys. A.*, **81**, 1-10 (2005).
- [4] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Güdde et al, Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals, *Chem. Phys.* **251**, 237-258 (2000).
- [5] R. Srinivasan, E. Sutcliffe, B. Braren, Ablation and etching of polymethylmethacrylate by very short (160 fs) ultraviolet (308 nm) laser pulses, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1285-1287 (1987).
- [6] S. Küper, M. Stutke, Femtosecond uv excimer laser ablation, *Appl. Phys. B.*, **44**, 99-204 (1987).
- [7] S. Küper, M. Stutke, Ablation of polytetrafluoroethylene (Teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 4-6 (1989).
- [8] S. Küper, M. Stutke, Ablation of uv-transparent materials with femtosecond UV excimer laser pulses, *Microelectron. Eng.*, **9**, 475-480 (1989).
- [9] R. Roy, D. K. Agrawal et al, Very low thermal expansion coefficient materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **19**, 59-81 (1989).
- [10] L. Keldysh, Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JEPT*, **20**, 1307–1314 (1965).
- [11] V. V. Kononenko, V. P. Pashinin, M. S. Komlenok, and V. I. Konov, Laser-induced modification of bulk fused silica by femtosecond pulses, *Laser Phys.*, **19**(6), 1294–1299 (2009).
- [12] R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova, Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass, *Laser & Photon. Rev.*, **1-2**, 26-46 (2008).
- [13] Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna et al, Ultrafast Manipulation of Self-Assembled Form Birefringence in Glass, *Adv. Mater.*, **22**, 4039-4043 (2010).
- [14] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova et al, Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica, *Opt. Lett.*, **30**, 1867-1869 (2005).
- [15] Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu et al, Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 247405(4) (2003).

- [16] V. R. Bhardwaj, E. Simova, Rajeev P. P. et al, Optically produced arrays of nano-planes inside fused silica, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 057404(4) (2006).
- [17] K. C. Vishnubhatla, N. Bellini, R. Ramponi et al, Shape control of microchannels fabricated in fused silica by femtosecond laser irradiation and chemical etching, *Opt. Express*, **17**, 8685-8695 (2009).
- [18] M. Kaur, A. K. Srivastava, Photopolymerization: A review, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polym. Rev.*, **42**(4), 481-512 (2002).
- [19] R. Liska, *Multiphoton Lithography: Techniques, Materials, and Applications*. John Wiley & Sons (2016).
- [20] Z. Sekkat, S. Kawata, Laser nanofabrication in photoresists and azopolymers, *Laser Photonics Rev.*, **8**, 1–26 (2014).
- [21] M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: a decade of advances, *Phys. Rep.*, **533**, 1–31 (2013).
- [22] M. Farsari, B. N. Chichkov, Materials processing: Two-photon fabrication. *Nat. Photonics*, **3**(8), 450 (2009).
- [23] L. Li, J. T. Fourkas, Multiphoton polymerization. *Mater. Today*, **10**(6), 30-37 (2007).
- [24] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, Two-photon excitation in $CaF_2 : Eu^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.*, **7**(6), 229 (1961).
- [25] J. H. Strickler, W. W. Webb, Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation, *Opt. Lett.*, **16**, 1780–1782 (1991).
- [26] S. Inoue, R. Oldenbourg, *Handbook of optics: devices, measurements, and properties*, vol. 2 (1995).
- [27] 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), 035204 (2010).
- [28] P. Danilevičius, S. Rekštytė, E. Balčiūnas, A. Kraniuskas, R. Širmenis, D. Baltriukienė, M. Malinauskas, Laser 3D micro/nanofabrication of polymers for tissue engineering applications. *Opt. Laser Technol.*, **45**, 518-524 (2013).
- [29] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics, *Opt. Lett.*, **28**, 301–303 (2003).

- [30] K. S. Lee, R. H. Kim, D. Y. Yang, S. H. Park, Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **33**(6), 631-681 (2008).
- [31] C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer, Multiphoton fabrication, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**(33), 6238-6258 (2007).
- [32] A. Ostendorf, B. N. Chichkov, Two-photon polymerization: a new approach to micromachining, *Photonic. Spectra*, **40**(10), 72 (2006).
- [33] T. M. Squires, S. R. Quake, Microfluidics- Fluid Physics at the Nanoliter Scale, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 977-1026 (2005).
- [34] G. M. Whitesides, The Origins and the Future of Microfluidics, *Nature*, **442**, 368-373 (2006).
- [35] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux, A. Manz, Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology, *Anal. Chem.*, **74**(12), 2623-2636 (2002).
- [36] H. Schloze, Chemical durability of glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**(1-3), 91-103 (1982).
- [37] E. Gabrielyan, The basics of line moiré patterns and optical speedup, arXiv preprint physics (2007).
- [38] I. Amidror, *The Theory of the Moiré Phenomenon*, Kluwer Academic Publisher (2000).
- [39] M. Farsari, M. Vamvakaki, B. N. Chichkov, Multiphoton polymerization of hybrid materials, *J. Opt.*, **12**, 124001 (2010).

Indrė Indilaitė

POLIMERINIS CHEMINIS JUTIKLIS STIKLINĖMS MIKROLABORATORIJOMS

Santrauka

Mikrometriniai polimeriniai dariniai skirtingai reaguoja į aplinką - jie gali trauktis arba plėstis, priklausomai nuo to, kokiame skystyje jie yra. Remiantis tuo, buvo sugalvotas cheminis polimerinis jutiklis, veikiantis muaro raštų kitimo principu.

Šio darbo tikslas buvo polimerinio cheminio jutiklio sukūrimas, testavimas, jo integravimas į stiklę suformuotą mikrokanalą ir integravimo problemų išgryninimas.

Eksperimentams atlikti buvo naudojamas Yb:KGV Pharos lazeris (gamintojas – UAB Šviesos konversija), spinduliuojantis 1030 nm bangos ilgio 320 fs impulsų trukmės spinduliuotę. Tokio bangos ilgio spinduliuotė buvo naudojama apdirbant lydytą kvarcą. Polimerizuojant sistemoje buvo įstatomas netiesinis kristalas ir polimerizacija buvo vykdoma su 515 nm bangos ilgio spinduliuote. Eksperimentams buvo pasirinkti lęšiai, kurių skaitinė apertūra (NA) buvo 0,4, apdirbant lydytą kvarcą, ir 1,4, kai buvo apdirbamas fotopolimeras. Pozicionavimo sistemą sudarė trys Aerotech transliaciniai stalai.

Viena lazerine sistema atlikti subtraktyvaus lazerinio apdirbimo (mikrokanalai lydytame kvarce) ir adityvaus lazerinio apdirbimo (muaro raštus generuojantis polimerinis darinys) procesai. Nustatyta, kad su ta pačia $2 \mu\text{J}$ impulsų energija, formuojant mikrokanalus lydytame kvarce, galima gauti santykinai lygius mikrokanalų dugnus (maždaug 300 nm šiurkštumo) arba dugnuose gauti periodines struktūras. Tai galima atlikti parinkus poliarizaciją, nes nuo jos priklauso, kokios modifikacijos susiformuoja. Ištirta, kad polimerinis jutiklis 4-metil-2-pentanone ir etanolyje plečiasi, nes muaro raštai indikavo, jog jutiklio tinklelio periodas padidėjo, o vandenyje traukiasi, nes – tinklelio periodas sumažėjo.

Šiame darbe buvo pademonstruotas polimerinis jutiklis, kuris yra jautrus jį supančiai aplinkai ir galėtų būti pritaikytas mikrofluidikos technologijoje. Jutiklio kokybės didinimui buvo pasiūlyta jutiklio bazinio sluoksnio formavimo ant papildomos platformos koncepcija, norint sumažinti stiklę suformuoto mikrokanalo dugno netolygumų įtaką.

Indrè Indilaite

POLYMERIC CHEMICAL MICROSENSOR FOR GLASS LAB-ON-CHIP DEVICES

Summary

Polymer structures of micrometer scale reacts differently to ambient conditions – they can contract or expand depending on liquid they are submerged into. By using this unique feature and by employing Moiré pattern a polymeric chemical microsensor was designed.

The aim of this work was designing and manufacturing a polymeric chemical microsensor, its integration into glass micro-channel structures and highlighting integration problems.

All the experiments were performed using Yb:KGW Pharos laser (by Light Conversion) with pulses at 1030 nm wavelength and 320 fs duration. This wavelength was used to fabricate structures in fused silica. For polymerization a non-linear second harmonic conversion was used to achieve 515 nm. Lenses with numeric aperture (NA) of 0.4 and 1.4 were used for making structures in fused silica and making structures of photopolymer respectively. Positioning system consisted of three Aerotech translation stages for x, y and z axes.

Both subtractive and additive processes were performed with one laser system. It was concluded that by using the same 2 μ J pulse energy, while fabricating micro-channels in fused silica, one can achieve either relatively flat micro-channel surface (approx. 300 nm roughness) or some periodic structures on the surface of micro-channel. This can be selected by differing light polarization, due to modification sensitivity to it. It was concluded that chemical-polymer sensor is expanding in 4-methyl-2-pentanone and ethanol solutions (moiré patterns indicated expanding period) and contracts in water (moiré patterns indicated diminishing period).

A polymeric chemical microsensor that is sensitive to its ambient conditions was shown in this work and its viability in micro-fluidic application was stipulated. A concept of base layer formation on additional platforms was suggested for further sensor improvement. This concept should diminish the negative effects of micro-channel non-uniformity.