

VILNIAUS UNIVERSITETAS

ir

VALSTYBINIS MOKSLINIS TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Evaldas Stankevičius

**PERIODINIŲ MIKRODARINIŲ FORMAVIMAS
POLIMERUOSE IR JŲ SAVYBIŲ MODIFIKAVIMAS
INTERFERENCINĖS LITOGRAFIJOS IR
FOTOŠKIEPIJIMO METODAIS**

Daktaro disertacija,
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2014

Disertacija rengta 2009-2013 metais valstybinio mokslinių tyrimų instituto Fizinių ir technologijos mokslų centras lazerinių technologijų skyriuje. Dalis eksperimentų buvo atlikta Vilniaus universiteto lazerinių tyrimų centre ir Vienos technologijos universitete (TU Wien, Viena, Austrija).

Mokslinis vadovas:

Dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika 02P).

Konsultantas:

Dr. Aleksandr Ovsianikov (Vienos technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika 02P).

Turinys

Padėka	6
Sutrumpinimų sąvadas	7
Įvadas	8
Aktualumas	9
Darbo tikslas ir uždaviniai	11
Darbo naujumas ir jo reikšmė.....	12
Ginamieji teiginiai	12
Autoriaus indėlis	13
Kitų bendraautorių indėlis	13
Autoriaus publikacijos	14
Autoriaus mokslinių pranešimų sąrašas.....	15
Autoriaus mokslinių pranešimų įvertinimai	18
1 Literatūros apžvalga.....	19
1.1 Interferencinė litografija.....	19
1.2 Polimerinių periodinių mikrodarinių formavimas IL metodu.....	23
1.3 Periodinių mikrodarinių formavimas kitais litografijos metodais	27
1.3.1 TLR metodas	27
1.3.2 UV litografija.....	29
1.3.3 Minkštoji litografija.....	30
1.3.4 Stereolitografija	31
1.4 Periodinių mikrodarinių panaudojimo sritys.....	32
1.4.1 Fotonika.....	32
1.4.2 Mikrooptika	35
1.4.3 Mikrotėkiai	36
1.4.4 Termoelektrinė energetika.....	37
1.4.5 Audinių inžinerija.....	39
1.5 Mikrodarinių fotomodifikavimas. Fotoįskiepijimas.	40
2 Eksperimentinė dalis	43
2.1 Interferencinė eksperimentinė sistema.....	43

2.1.1	Interferencinės sistemos techniniai apribojimai	44
2.2	Fotoįskiepijimo eksperimentinė sistema	49
2.3	Naudotos medžiagos ir bandinių paruošimas.....	52
2.3.1	SZ2080	52
2.3.2	Poli(etileno glikolio) diakrilatas (PEG-DA).....	54
2.3.3	Aromatiniai azidai BAC-M, AFA, AFA-3 ir jų sintezė.....	56
3	Interferencinės litografijos metodu formuojamų periodinių mikrodarinių formos valdymas.....	58
3.1	Lazerinio proceso parametrų įtaka mikrodarinių formai	58
3.2	Lazerinio proceso parametrų įtaka periodinių mikrodarinių tvirtumui	61
3.3	Periodiniai mikrodariniai, suformuoti keičiant keturių interferuojančių pluoštų fazes	65
3.4	Mikrodariniai, suformuoti, naudojant penkių pluoštų interferenciją..	67
3.5	Periodinių mikrodarinių formavimas dideliame tūryje.....	71
3.6	Išvados.....	73
4	Mikrovamzdelių masyvo formavimas IL metodu ir palyginimas su TLR ir OSR metodais	75
4.1	Mikrovamzdelių formavimo lazerinių proceso parametrų palyginimas TLR, OSR ir IL metodams	78
4.2	Suformuotų mikrovamzdelių matmenų palyginimas.....	80
4.3	Mikrovamzdelių formavimo trukmių palyginimas TLR, OSR ir IL metodams.....	81
4.4	Išvados.....	84
5	Mikrolęšių formavimas interferencinės litografijos būdu	85
5.1	Mikrolęšių formos susidarymas	85
5.2	Mikrolęšių charakterizavimas	88
5.2.1	Charakterizavimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu	88
5.2.2	Charakterizavimas profilometru.....	89
5.2.3	Charakterizavimas atominės jėgos mikroskopu.....	90
5.2.4	Mikrolęšių testavimas optinio mikroskopo pagalba.....	91

5.3	Mikrolęšių parametrų valdymas.....	92
5.3.1	Mikrolęšių diametro kontrolė, keičiant lazerinę apšvitos dozę....	93
5.3.2	Mikrolęšių aukščio valdymas, keičiant lazerinę apšvitos dozę....	98
5.3.3	Mikrolęšių kreivumo radiuso valdymas, keičiant lazerinę apšvitos dožę	101
5.3.4	Mikrolęšių kreivumo radiuso valdymas, keičiant fotopolimero sluoksnio storį.....	105
5.3.5	Mikrolęšių kreivumo radiuso valdymas, keičiant interferencinio intensyvumo moduliacijos periodą	107
5.4	Išvados.....	108
6	Karkasų ląstelėms auginti formavimas interferencinės litografijos būdu	110
6.1	Karkasų iš PEG-DA-258 formavimas.....	110
6.2	Ląstelių užsėjimas ir bandinių paruošimas SEM analizei.....	112
6.3	Ląstelių augimas ant karkasų (citotoksiškumo tyrimas).....	113
6.4	Karkasų periodo įtaka kamieninių ląstelių augimui.....	114
6.5	Išvados.....	116
7	Polimerinių darinių modifikavimas fotoįskiepijimo metodu.....	117
7.1	AFA ir AFA-3 molekulių testavimas.....	117
7.2	AFA, AFA-3 ir BAC-M molekulių imobilizavimo proceso režimų matricų palyginimas	119
7.3	AFA, AFA-3 ir BAC-M molekulių imobilizavimo erdvinės skyros palyginimas	122
7.4	AFA-3 molekulė – tiltas tarp fotoįskiepijimo ir „klik“ chemijos	124
7.5	Išvados.....	125
	Darbo išvados	127
	Literatūros sąrašas.....	129

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovui dr. Gediminui Račiukaičiui už vadovavimą disertaciniam darbui, pasiūlytą temą, skirtą laiką ir visokeriopą pagalbą, ruošiant šį darbą.

Ačiū FTMC lazerinių technologijų skyriaus darbuotojams už geras mintis, idėjas ir pagalbą. Taip pat noriu padėkoti dr. Mangirdui Malinauskui ir Evaldui Balčiūnui už pagalbą ir konsultacijas, atliekant eksperimentus, bei dr. Mindaugui Gedvilui ir Bogdan Voisiat už pagalbą, atliekant skaitmeninio modeliavimo darbus, o dr. Titui Gertui už bendradarbiavimą. Kęstučiui Juškevičiui už pagalbą, matuojant optinio pralaidumo spektrus eksperimentuose naudotoms medžiagoms.

Esu labai dėkingas dr. Aleksandr Ovsianikov už suteiktą galimybę atlikti fotoškiepijimo eksperimentus Vienos technologijos universitete, o Zhiquan Li už medžiagų, naudotų fotoškiepio eksperimentuose, paruošimą.

Taip pat dėkoju Lietuvos mokslo tarybai už suteiktą galimybę stažuotis Vienos technologijos universitete.

Sutrumpinimų sąvadas

2D	dvimatis;
3D	trimatis;
AFA	N ¹ -(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzilideno)-N ⁴ ,N ⁴ -dimetilbenzeno-1,4-diaminas;
AFA-3	(E)-N ¹ -(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzilideno)-N ⁴ -metil-N ⁴ -(prop-2-in-1-il)benzeno-1,4-diaminas;
AFM	atominių jėgų mikroskopas;
BAC-M	2,6-bis(4-azidobenzilideno)-4-metilcikloheksanas;
BIS	4,4-bis(diethylamino)benzofenonas;
CuAAC	variu katalizuojamos azido alkino ciklizacijos cheminė reakcija;
DMF	Dimetilformamidas
DOE	difrakcinis optinis elementas;
ECM	tarpląstelinis užpildas;
IL	interferencinė litografija;
Irgacure369	2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanonas-1;
Irgacure819	bis(2,4,6-trimetilbenzol) fenilfosfinoksidai;
LC-SLM	skystųjų kristalų erdvinis šviesos modulatorius;
LSM	lazerinis skenuojantis mikroskopas;
MAPTMS	metakriloksipropiltrimetoksisilanas;
OSR	optinio sūkurio įrašymas, paremtas daugiafotone fotopolimerizacija;
PDMS	polidimetilsiloksanai;
PEG	polietileno glikolis;
PEG-DA-258	polietileno glikolio diakrilatas, kurio molekulinė masė 258;
SEM	skenuojantis elektroninis mikroskopas;
SL	stereolitografija;
SZ2080	hibridinis organinis-neorganinis polimeras legiruotas Zr metalu;
SZ2080+0,5%BIS	SZ2080 fotopolimeras praturtintas 0.5% BIS fotoinicijatoriumi;
SZ2080+2%BIS	SZ2080 fotopolimeras praturtintas 2% BIS fotoinicijatoriumi;
TLR	tiesioginis lazerinis įrašymas, paremtas daugiafotone fotopolimerizacija;
UV	ultravioletinė;
ZPO	cirkonio propoksidas;

Įvadas

Daugumos mokslo ir technologijos sričių tikslas yra pagerinti žmonijos gyvenimo būdą, kontroliuojant ir valdant medžiagų fizikines, chemines, biologines ir kt. savybes. Jau akmens amžiuje žmonės stengėsi apdirbti akmenis ir formuoti iš jų primityvius įrankius. Supratę ir išmokę kontroliuoti mechanines medžiagų savybes, žmonės pradėjo statyti statinius, keičiančius jų gyvenimo būdą. Dangoraižiai, greitkeliai, tiltai, lėktuvai, laivai, geležinkeliai - tai tik nedidelis pavyzdys to, kaip medžiagų savybių supratimas gali įtakoti žmonijos gyvenimo būdą. Elektrinių medžiagų savybių suvokimas įgalino žmones sukurti tokius prietaisus, kaip radijas, televizorius, mobilusis telefonas, kompiuteris, skaitmeninė kamera, muzikinis grotuvas, kurie radikaliai pakeitė žmonių gyvenimo būdą.

Vystantis mokslui ir technologijoms bei kuriant vis mažesnius prietaisus, atsiranda būtinybė formuoti įvairius mikrodarinius, kurių matmenys būtų mikrometrų ar net nanometrų eilės. Tokių mikrodarinių savybės smarkiai skiriasi, lyginant su makroskopinių darinių savybėmis ir, be abejonės, atveria naujas galimybes moksle ir technologijose. Tačiau mikrodarinių formavimas nėra toks paprastas procesas ir dažnai sukelia daug įvairių technologinių sunkumų. Šiame darbe aptarsime mikrodarinių formavimo galimybes interferencinės litografijos (IL) [1-4] metodu bei pademonstruosime jų modifikavimo galimybes, naudojant fotoįskiepijimo (angl. photografting) technologiją [5, 6].

Interferencinė litografija yra patrauklus ir paprastas būdas formuoti periodinius mikrodarinius dideliame tūryje ($5 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$). Ši litografijos rūšis yra paremta kelių koherentinių lazerio pluoštų interferencinio vaizdo „įrašymu“ fotojautriame polimere. Naudojant šią technologiją, galima suformuoti įvairius 2D ir 3D periodinius mikrodarinius, kurie gali būti pritaikyti įvairiose srityse, pavyzdžiui fotonika (fotoniniai kristalai [7-9]), audinių inžinerija (karkasai ląstelėms auginti [10, 11]), mikrotėkiai (skysčių ar

dujų tekėjimo kontrolės valdymas [12]), mikrooptika (periodiniai mikrolęšių masyvai [13]), jutikliai [14, 15] ir t.t..

Kita šiame darbe pademonstruota technologija yra fotoįskiepijimas. Fotoįskiepijimas – tai šviesa aktyvuojamas cheminis procesas, kurio metu funkcines grupes turinčios molekulės kovalentiniu ryšiu prijungiamos prie polimero matricos [16]. Šį procesą, netiesinės sugerties dėka, galima realizuoti trimatėje erdvėje. Tai yra paprastas ir universalus būdas, leidžiantis modifikuoti fizikines ir chemines įvairių polimerų savybes, nes molekulių funkcinės grupės nulemia daugelį medžiagų cheminių ir fizikinių savybių.

Aktualumas

Dabar, vystantis šiuolaikinėms aukštosios technologijoms, susidomėjimas periodiniais mikrodariniais yra labai išaugęs dėl jų galimo pritaikymo įvairiose srityse (telekomunikacijoje [17], fotonikoje, audinių inžinerijoje, mikrooptikoje ir t.t.). Formuojant periodinius mikrodarinius, tinkamus įvairiems praktiniams taikymams, yra pageidautina, kad išoriniai suformuotų mikrodarinių matmenys būtų bent jau milimetrų eilės, o jų vidinę periodinę geometrinę struktūrą (mikrometrų arba nanometrų eilės) būtų galima lengvai kontroliuoti. Keletas technologijų, pavyzdžiui tiesioginis lazerinis įrašymas, paremtas daugiafotone fotopolimerizacija (TLR) [18-20] ar trimatis spausdinimas [21], leidžia formuoti norimos vidinės geometrijos formas mikrodarinius, bet tik nedideliame tūryje ir labai lėtai. Kitos technologijos (pvz.: tirpiklio liejimo ir kietųjų dalelių išplovimo metodas (angl. solvent casting and particulate leaching) [22], fazių atskyrimo (angl. phase separation) [23] ar dujų putų (angl. gas foaming) [24] metodai) įgalina formuoti mikrodarinius gana greitai ir dideliame tūryje, bet šiais metodais suformuotų mikrodarinių vidinės geometrijos kontrolė yra labai menka. Tuo tarpu interferencinė litografija (IL) pasižymi tiek gera vidine geometrine formuojamo mikrodarinio kontrole, tiek ir gebėjimu greitai formuoti mikrodarinius dideliame tūryje. IL technologija yra labai patraukli masinei periodinių mikrodarinių gamybai, nes nėra naudojami didelį vakuumą

palaikantys įrenginiai ar specialios kaukės, o našumas, formuojant įvairius periodinius mikrodarinius, yra didelis. Dėl didelio našumo ir galimybės kontroliuoti geometrinius mikrodarinių parametrus, IL technologija yra perspektyvus metodas formuoti mikrolęšių ar mikrovamzdelių masyvus. Pigūs mikrolęšių ar mikrovamzdelių masyvai yra labai aktualūs šiuolaikiniame technologijų amžiuje, kuriant įvairias integruotas mikrooptines ar jutimo sistemas, valdant skysčių ar dujų tekėjimą mikroskopiniame lygmenyje ir t.t..

Trimačių periodinių mikrodarinių [25] formavimas yra ypač aktualus, siekiant sukurti ypač sparčius optinius kompiuterius, kurių veikimo sparta siektų šimtus THz (fotoniniai kristalai), taip pat ir kuriant efektyvias termoelektrines medžiagas (t. y. mažo šiluminio ir didelio elektrinio laidumo) (fononiniai kristalai).

Dar viena įdomi periodinių mikrodarinių taikymo sritis yra audinių inžinerija. Organų ar audinių praradimas ar jų funkcijų sutrikimas yra viena svarbiausių žmonių sveikatos sutrikimo priežasčių. Audinių ar organų transplantacija yra standartinis gydymo metodas, bet gydant šiuo metodu yra susiduriama su donorų trūkumo problema. Kiti gydymo metodai: mechaninių prietaisų (pvz.: dirbtinės širdies) naudojimas bei vaistų terapija nesusiduria su šia problema, bet šie metodai pilnai neatstoja prarastų organų ar audinių funkcijų. Audinių inžinerija yra daug žadanti sritis, kuri padėtų gydyti prarastus audinius ar organus, išauginant naujus iš paciento ląstelių, išvengiant organų atmetimo reakcijos ir donorų trūkumo problemas. Pagrindinė šios srities idėja yra sukurti dirbtinį tarpląstelinį užpildą (angl. extracellular matrix (ECM)) iš biosuderinamų ir bioskaidžių medžiagų ir ant jo užsėti ląsteles, išauginant naują audinį ar organą, kurį paskiau būtų galima transplantuoti pacientui. Dirbtinio tarpląstelinio užpildo (karkaso), pamėgdžiojančio natūralų tarpląstelinį užpildą, sukūrimas yra sudėtingas procesas, kuris gali būti realizuotas tik apjungus chemijos, biologijos, fizikos, inžinerijos ir medžiagotyros žinias. Norint suprasti reiškinius, kurie vyksta mikroskopiniame lygmenyje, reikia suprasti kas daro vienokią ar kitokią įtaką ląstelių elgsenai. Todėl šiuose tyrimuose yra svarbu suformuoti didelio atsikartojamumo

mikrodarinius, kurių parametų kitimą būtų galima lengvai kontroliuoti. Interferencinė litografija puikiai tinka formuoti dideliame tūryje didelio atsikartojamumo mikrodarinius. Be to, darinių formavimas, pasitelkus šią technologiją, yra greitas. Tačiau dirbtinio karkaso, artimam natūraliam tarpląsteliniui užpildui, sukūrimui neužtenka vien tik suformuoti trimatį porėtą mikrodarinį iš biosuderinamos ir bioskaidžios medžiagos. Jau seniai yra pripažinta dirbtinių biosignalų įtraukimo dirbtiniuose karkasuose svarba [26]. Yra žinoma, kad natūraliame audinyje ląstelės atpažįsta ir prisitvirtina prie tarpląstelinio užpildo per integrinus (membraninius baltymus) [27], kurie aktyvuojami priartėjus ligandui (molekulei perduodančiai biosignalą), todėl ligandų imobilizavimas norimoje dirbtinio karkaso vietoje, leistų kontroliuoti ląstelių elgseną. Šis dirbtinio biosignalo sukūrimas trimačiuose karkasuose gali būti realizuotas, naudojant fotoįskiepijimo technologiją, kuri modifikuoja fizikines ir chemines įvairių paviršių savybes trimatėje erdvėje. Ši technologija leidžia „pamėgdžioti“ natūralaus audinio tarpląstelinio užpildo komponentus, tirti ląstelių atsaką į imobilizuotų molekulių buvimą bei stebėti jų elgseną (adheziją, proliferaciją, migraciją ar diferenciaciją).

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas buvo sukurti metodą periodinių darinių formavimui interferencinės litografijos būdu, polimerizuojant fotojautrias medžiagas, eksperimentiškai ištirti šio metodo galimybes ir ribojimus bei suformuoti mikrodarinius, tinkamus praktiniams taikymams.

Siekiant šio tikslo, buvo sprendžiami šie uždaviniai:

1. Įvertinti interferencinės litografijos metodu suformuojamų periodinių mikrodarinių geometrinių savybių apribojimus dėl baigtinių eksperimentinės įrangos parametų;
2. Palyginti interferencinės litografijos metodo efektyvumą su kitais daugiafotonės fotopolimerizacijos metodais: tiesioginiu lazeriniu įrašymu ir įrašymu optinio sūkurio pagalba;

3. Ištirti lazerinio proceso parametrų įtaką interferencinės litografijos metodu formuojamų mikrodarinių formai;
4. Suformuoti, interferencinės litografijos metodu, mikrodarinius didesniame plote nei interferuojančių pluoštų persiklojimo zonos plotas;
5. Ištirti periodinių mikrodarinių fotomodifikavimo galimybes fotoįskiepijimo metodu.

Darbo naujumas ir jo reikšmė

Pirmą kartą pademonstruota mikrovamzdelių formavimo galimybė IL metodu ir nuosekliai ištirta mikrolęšių, suformuotų IL metodu, geometrinių parametrų kontrolės galimybė, keičiant lazerinės apšvitos dozę, fotopolimero sluoksnio storį ir interferencinio intensyvumo moduliacijos periodą. Taip pat buvo pademonstruota galimybė imobilizuoti PEG matricoje naujai susintetintų aromatinių azidų molekules fotoįskiepio metodu bei realizuoti variu katalizuojamos azido alkino ciklizacijos (CuAAC) cheminę reakciją, naudojant azidą „MegaStokes dye 673“. Tokiu būdu, parodant fotoįskiepijimo technologijos ir „klik“ chemijos apjungimo galimybę.

Dalis darbe atliktų eksperimentų turi praktinę vertę, kadangi IL metodas leidžia greitai ir efektyviai suformuoti mikrodarinius (mikrolęšių, mikrovamzdelių, karkasų), tinkamus įvairioms sritims (mikrooptikai, mikrotėkiams ar audinių inžinerijai) bei juos modifikuoti (fotoįskiepijimas).

Ginamieji teiginiai

1. Interferencinės litografijos metodu formuojamų mikrodarinių forma priklauso nuo: lazerinės apšvitos dozės, bangos ilgio, fazės, poliarizacijos, kampo tarp interferuojančių pluoštų ir pluoštų skaičiaus, o jų tvirtumas labiausiai priklauso nuo lazerinės apšvitos dozės.
2. Mikrovamzdelių masyvo formavimo trukmė, naudojant interferencinės litografijos metodą, yra mažesnė, lyginant su kitais daugiafotone

polimerizacija paremtais metodais: tiesioginiu lazeriniu įrašymu ir įrašymu optinio sūkurio pagalba.

3. Keturių pluoštų interferencinės litografijos metodu, vienfotonės sugerties atveju, formuojamų mikrostulpelių viršus įgauna sferos dalies formą dėl skirtingo lokalaus kryžminio sujungimo laipsnio ir polimero susitraukimo kiekvieno stulpelio centre ir krašte.
4. Aromatinių azidų molekulės AFA ir AFA-3 yra imobilizuojamos PEG matricoje, naudojant fotoįskiepijimo technologiją, sužadinant jas dvifotone sugertimi, kai naudojamas lazerinės spinduliuotės bangos ilgis yra 800 nm.

Autoriaus indėlis

Autorius, konsultuodamasis su vadovu, pats atliko interferencinės litografijos ir fotoįskiepijimo eksperimentus. Surinko IL eksperimentinį stendą. SEM, AFM, profilometro ir LSM prietaisų pagalba apdorojo ir analizavo eksperimentinius rezultatus. Disertacijos tema publikavo aštuonis mokslinius straipsnius, iš kurių penkiuose buvo pagrindinis autorius.

Kitų bendraautorių indėlis

Kęstutis Juškevičius išmatavo SZ2080 fotopolimero pralaidumo spektrą, pateiktą 2.3.1 skyriuje.

Bogdan Voisiat sumodeliavo dvimačius interferencinio skirstinio vaizdus, naudojamus 3.3 ir 3.4 skyriuose.

Dr. Titas Gertus atliko mikrovamzdelių formavimo optinio sūkurio pagalba eksperimentus, aprašytus 4 skyriuje.

Dr. Mangirdas Malinauskas atliko mikrovamzdelių formavimo TLR metodu eksperimentus, aprašytus 4 skyriuje ir prisidėjo rašant daugelį mokslinių straipsnių.

Dr. Mindaugas Gedvilas atliko mikrolęšių diametro įvertinimo teorinius skaičiavimus, pateiktus 5.3.1.1 skyriuje. Taip pat atliko smailinio impulso energijos tankio (27) ir intensyvumo (28) formulių, visiems trims lazerinės polimerizacijos metodams (TLR, OSR ir IL), išvedimus.

Evaldas Balčiūnas atliko ląstelių auginimo eksperimentus ant IL metodu suformuotų karkasų, pateiktus 6.3 ir 6.4 skyriuose.

Zhiqian Li susintetino aromatinis azidus AFA ir AFA-3, naudotus fotoįskiepijimo eksperimentuose (7 skyrius).

Autoriaus publikacijos

Disertacijos tema:

1. **E. Stankevičius**, M. Gedvilas, B. Voisiat, M. Malinauskas and G. Račiukaitis, *Fabrication of periodic micro-structures by holographic lithography*, Lith. J. Phys., 53 (4), 227-237 (2013).
2. Z. Li, **E. Stankevičius**, A. Ajami, G. Račiukaitis, W. Husinsky, A. Ovsianikov, J. Stampfl and R. Liska, *3D alkyne–azide cycloaddition: spatiotemporally controlled by combination of aryl azide photochemistry and two-photon grafting*, Chem. Commun., 49, 7635-7637 (2013).
3. Z. Li, A. Ajami, **E. Stankevičius**, W. Husinsky, G. Račiukaitis, J. Stampfl, R. Liska, A. Ovsianikov, *3D photografting with aromatic azides: A comparison between three-photon and two-photon case*, Opt. Mater., 35 (10), 1846-1851 (2013).
4. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, *Holographic lithography for biomedical applications*, Proc. SPIE, 8433, 843312-7 (2012).
5. **E. Stankevičius**, T. Gertus, M. Rutkauskas, G. Račiukaitis, R. Gadonas, V. Smilgevičius and M. Malinauskas, *Fabrication of micro-tube arrays in photopolymer SZ2080 by using three different methods of direct laser polymerization technique*, J. of Micromech. Microeng., 22 (6), 065022 (2012).
6. M. Malinauskas, P. Danilevičius, E. Balčiūnas, S. Rekšytė, **E. Stankevičius**, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, G. Račiukaitis and R. Gadonas, *Applications of nonlinear laser nano/microlithography: fabrication from nanophotonic to biomedical components*, Proc. SPIE, 8204, 820407-2 (2011).

7. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Fabrication of scaffolds and micro-lenses array in a negative photopolymer SZ2080 by multi-photon polymerization and four – femtosecond – beam interference*, Physics Procedia, 12, 82-88 (2011).
8. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisat, G. Račiukaitis, *Fabrication of Periodic Micro-Structures by Multi-Photon Polymerization Using Femtosecond Laser and Four-Beam Interference*, ISSN 1392-1320 Mat. Sci. (Medžiagotyra), 17 (3), 244-248 (2011).

Kitos publikacijos:

1. G. Račiukaitis, **E. Stankevičius**, P. Gečys, M. Gedvilas, C. Bischoff, E. Jäger, U. Umhofer, F. Völklein, *Laser processing by using diffractive optical laser beam shaping technique*, J. Laser Micro/Nanoeng., 6 (1), 37-43 (2011).

Autoriaus mokslinių pranešimų sąrašas

2013 m.

1. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Fabrication of scaffolds by interference lithography*, FemtoMat 2013, Mauterndorf, Austria, 18-20 March, 2013 (kviestinis pranešimas).
2. **E. Stankevičius** ir G. Račiukaitis, *Periodinių struktūrų formavimas interferencinės litografijos metodu*, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2013 m. birželio 10-12 d. (žodinis pranešimas).
3. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Interference lithography for tissue engineering*, FLAMN 2013, St. Petersburg, Russia, 24-28 June, 2013 (stendinis pranešimas).
4. **E. Stankevičius**, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, *Micro-lenses fabricated by interference lithography*, XX Belarussian-Lithuanian seminar “Lasers and optical nonlinearity”, Vilnius, Lithuania, November 21-22, 2013 (stendinis pranešimas).

2012 m.

1. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, *Holographic lithography for biomedical applications*, SPIE Photonics Europe 2012, Brussels, Belgium, 16-19 April, 2012 (žodinis pranešimas).
2. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Scaffolds Fabricated by the Interference Lithography Technique and Evaluation of their Suitability for Biomedical Applications*, 4rd International Conference on Radiation Interaction with Material and its use in Technologies, Kaunas, Lithuania, 14-17 May, 2012. (stendinis pranešimas).
3. **E. Stankevičius**, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, *Micro-lenses fabricated by holographic lithography*, International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT12), Thun, Switzerland, 2-6 September, 2012. (žodinis pranešimas).
4. **E. Stankevičius**, E. Balčiūnas, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *PEG-DA scaffolds fabricated by holographic lithography*, 5th Vienna Biomaterialsymposium, 19-21 November, 2012. (stendinis pranešimas).

2011 m.

1. **E. Stankevičius**, G. Račiukaitis, *Periodinės mikrostruktūros suformuotos interferencijos litografijos metodu*, 2-oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Vilnius, Lietuva, 2011 m. lapkričio 24-25 d. (žodinis pranešimas).
2. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Holografinė litografija ir jos panaudojimas periodinių struktūrų formavime*, 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2011 m. spalio 6-8 d. (stendinis pranešimas).
3. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Fabrication of periodic structures by holographic lithography*, The 13th International Conference-

School Advanced materials and technologies, Palanga, Lithuania, 27-31 August, 2011 (stendinis pranešimas).

4. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Fabrication of scaffolds and micro-lenses array in a negative photopolymer SZ2080 by multi-photon polymerization and four – femtosecond – beam interference*, LiM – Lasers in Manufacturing 2011, Munchen, Germany, May 23-26, 2011 (žodinis pranešimas).

5. **E. Stankevičius**, M. Gedvilas, B. Voisiat, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Periodic microstructures fabricated by interference lithography*, XIX Belarussian-Lithuanian seminar “Lasers and optical nonlinearity”, Minsk, Republic of Belarus, May 16-18, 2011 (žodinis pranešimas).

6. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Račiukaitis, *3D periodic micro-structures fabricated by femtosecond laser over a large area using four-beam interference based on multi-photon polymerization technique*, FemtoMat 2011, Mauterndorf, Austria, March 14-16, 2011 (stendinis pranešimas).

7. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Račiukaitis, *Multi-photon polymerization by multi-beam interference*, FemtoMat 2011, Mauterndorf, Austria, March 14-16, 2011 (žodinis pranešimas).

2010 m.

1. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, *Periodinių mikrostruktūrų formavimas ORMOSIL`e dvifotonės polimerizacijos metodu, naudojant keturis interferuojančius femtosekundinio lazerio spindulius*, 1-oji FTMC doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija FizTech2010, 2010 m. lapkričio 18-19d., Vilnius (žodinis pranešimas).

2. **E. Stankevičius**, B. Voisiat, M. Gedvilas, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *3D periodical microstructures fabricated over a large area using four-beam interference based on multi-photon polymerization technique*, Alexander von Humboldt forum „Science & Society in Modern Europe“, Vilnius, Lithuania, September 23-26, 2010 (stendinis pranešimas).

3. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Račiukaitis, *Fabrication of periodic microstructures by multi-photon polymerization using femtosecond laser and four-beam interference*, The 3rd international conference „Radiation Interaction With Material And Its Use In Technologies”, Kaunas, Lithuania, September 20-23, 2010 (stendinis pranešimas).
4. **E. Stankevičius**, M. Malinauskas, G. Račiukaitis, *Two photon polymerization by four femtosecond laser beam interference*, 2nd International school “Laser-surface interactions for new materials production: Tailoring structure and properties”, Venice, Italy, July 11 to 18, 2010 (stendinis pranešimas).
5. **G. Račiukaitis**, **E. Stankevičius**, P. Gečys, M. Gedvilas, C. Bischoff, E. Jäger, U. Umhofer, *Laser processing by using diffractive optical laser beam shaping technique*, 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Stuttgart, Germany, June 7-10, 2010 (žodinis pranešimas).

Autoriaus mokslinių pranešimų įvertinimai

1. Konferencijoje „SPIE Photonics Europe 2012“, vykusioje 2012 m. balandžio 16-19 d. Bruselyje (Belgija), **E. Stankevičiaus ir kt.** straipsnis „Holographic lithography for biomedical applications“ pripažintas kaip geriausias studento straipsnis.
2. Konferencijoje „FLAMN 2013“, vykusioje 2013 m. birželio 24-28 d. Sankt Peterburge (Rusija), **E. Stankevičiaus** stendinis pranešimas buvo įvertintas geriausio studento apdovanojimu.
3. Konferencijoje XX Belarussian-Lithuanian seminar “Lasers and optical nonlinearity”, vykusioje 2013 m. lapkričio 21-22 d. Vilniuje (Lietuva), **E. Stankevičiaus** stendinis pranešimas buvo įvertintas prizinės vietos studento apdovanojimu.

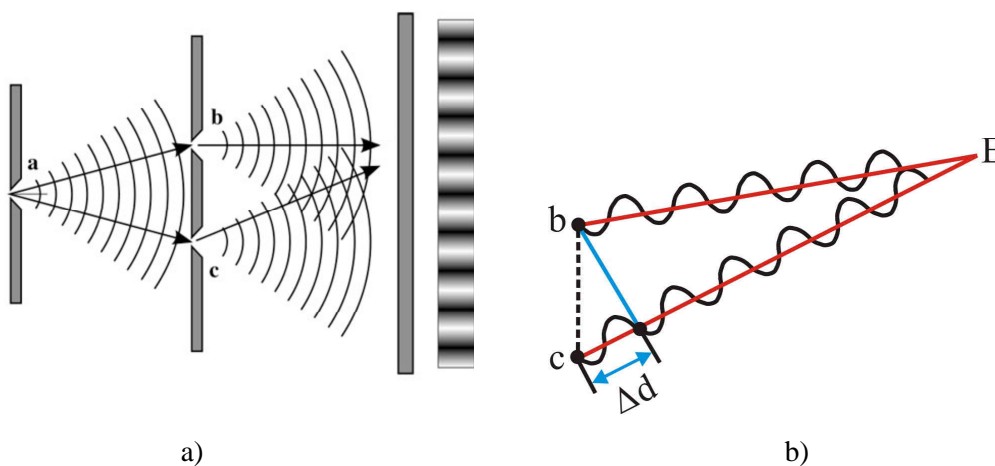
1 Literatūros apžvalga

1.1 Interferencinė litografija

Interferencinė litografija [3, 28, 29] - tai dviejų ar daugiau koherentinių šviesos šaltinių sąveikos rezultato (periodinio šviesos intensyvumo skirstinio) įrašymas į fotojautrų polimerą. Ši technologija yra pagrįsta šviesos interferencijos reiškiniu, kurį daugiau nei prieš du šimtus metų eksperimentiškai pademonstravo Tomas Jungas (1a pav.) [30]. T. Jungo eksperimentų metu buvo stebima dviejų koherentinių šviesos pluoštų interferencija. Dviejų koherentinių pluoštų interferencijos rezultatas buvo tamsių ir šviesių ruožų susidarymas. Šviesūs ruožai - tai interferencijos maksimumai, o tamsūs - minimumai. Šviesos interferencijos maksimumai susidaro tose erdvės vietose, kur bangų eigos skirtumas Δd (1b pav.) yra lygus sveikam bangų skaičiui, arba lyginiam pusbangių skaičiui:

$$\Delta d = 2m \frac{\lambda}{2} = m\lambda \quad (1)$$

čia $m=0, 1, 2, 3, \dots$



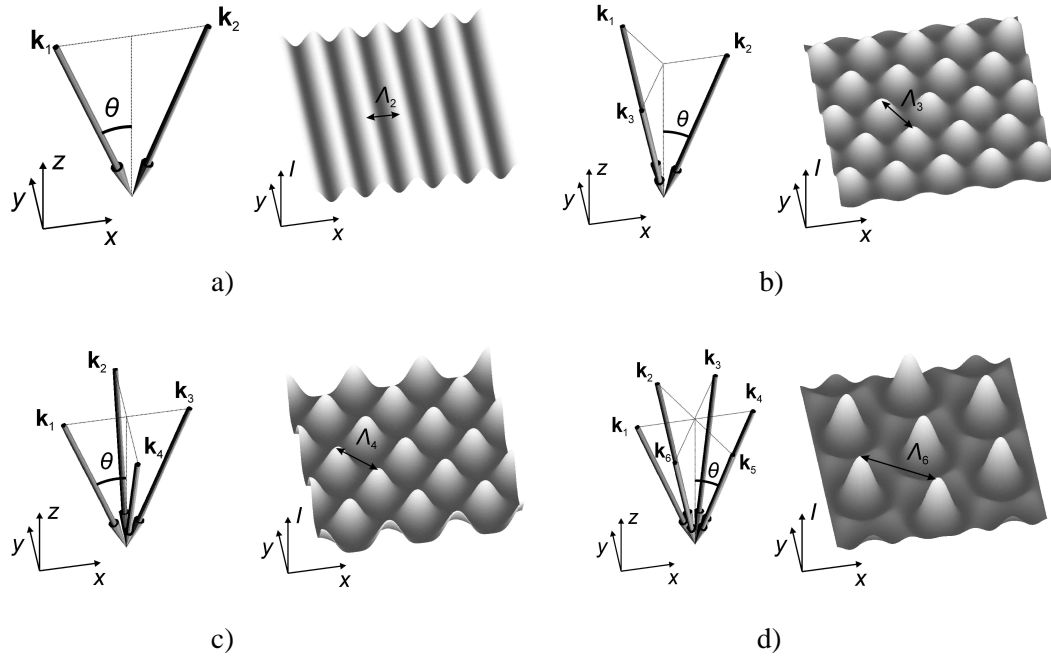
1 pav. Dviejų koherentinių pluoštų interferencija: a) T. Jungo eksperimentas; b) bangų eigos skirtumo iliustracija.

Interferencijos minimumai susidaro ten, kur bangų eigos skirtumas Δd lygus nelyginiam pusbangių skaičiui:

$$\Delta d = (2m + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

čia $m=0, 1, 2, 3, \dots$

Trijų ar daugiau koherentinių pluoštų interferencijos skirstinio rezultatas yra sudėtingesnis (2 pav.) ir gali būti periodinis dviem arba net trimis kryptimis.



2 pav. Simetriškai optinei ašiai išsidėsčiusių interferuojančių pluoštų banginiai vektoriai ir intensyvumo skirstiniai: dviem (a), trimis (b), keturiems (c) ir šešiams pluoštams (d). xyz žymi koordinatinių sistemą, I - šviesos intensyvumas interferenciniame lauke, $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_5$ ir \mathbf{k}_6 - interferuojančių pluoštų banginiai vektoriai, θ - kampas tarp vieno iš interferuojančio pluošto ir z ašies.

Bendru atveju suinterferavusių pluoštų intensyvumo pasiskirstymas yra išreiškiamas tokia lygtimi [31]:

$$I(\vec{r}) \propto \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{E}_i(\vec{r}, t) \right)^2 \right\rangle \quad (3)$$

kur \vec{E}_i - i -ios elektromagnetinės bangos elektrinis laukas; \vec{r} - koordinatinių vektorių; i - interferuojančių bangų indeksas, N - interferuojančių bangų skaičius; t - laikas; skliausteliai žymi vidurkinimą laike mažiausiai vienam elektromagnetinio lauko svyravimui. Elektrinis laukas i -jai bangai gali būti išreikštas taip:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_i) \quad (4)$$






kur $|\vec{E}_{0i}|$ - i -ios bangos elektrinio lauko amplitudė; $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ - i -ios bangos banginis vektorius; λ - spinduliuotės bangos ilgis; ω - spinduliuotės bangos

dažnis; φ_i - i-ios bangos fazė. Jei visų bangų dažniai yra vienodi, tai lygtys (3) ir (4) gali būti supaprastintos ir išreikštos taip [32]:

$$I(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\mathbf{E}}_{0i}|^2 + \sum_{j < i} \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{E}}_{0i} \cdot \vec{\mathbf{E}}_{0j} \cos(\vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{k}}_j \cdot \vec{\mathbf{r}} + \varphi_i - \varphi_j) \quad (5)$$

Iš (5) lygties matyti, kad suinterferavusių pluoštų intensyvumo lauko pasiskirstymui įtaką daro interferuojančių pluoštų skaičius, fazė bei poliarizacija. Šviesos interferencijos intensyvumo skirstiniai: dviem, trimis, keturiems ir šešiams pluoštams, kai interferuojančių pluoštų fazės ir poliarizacijos yra vienodos bei banginiai vektoriai išsidėstę simetriškai optinei ašiai, yra pateikti 2 paveiksle.

1 Lentelė. Interferencinio skirstinio periodo priklausomybė nuo kritimo kampo tarp interferuojančių pluoštų, bangos ilgio ir interferuojančių pluoštų, išsidėsčiusių simetriškai optinei ašiai, skaičiaus.

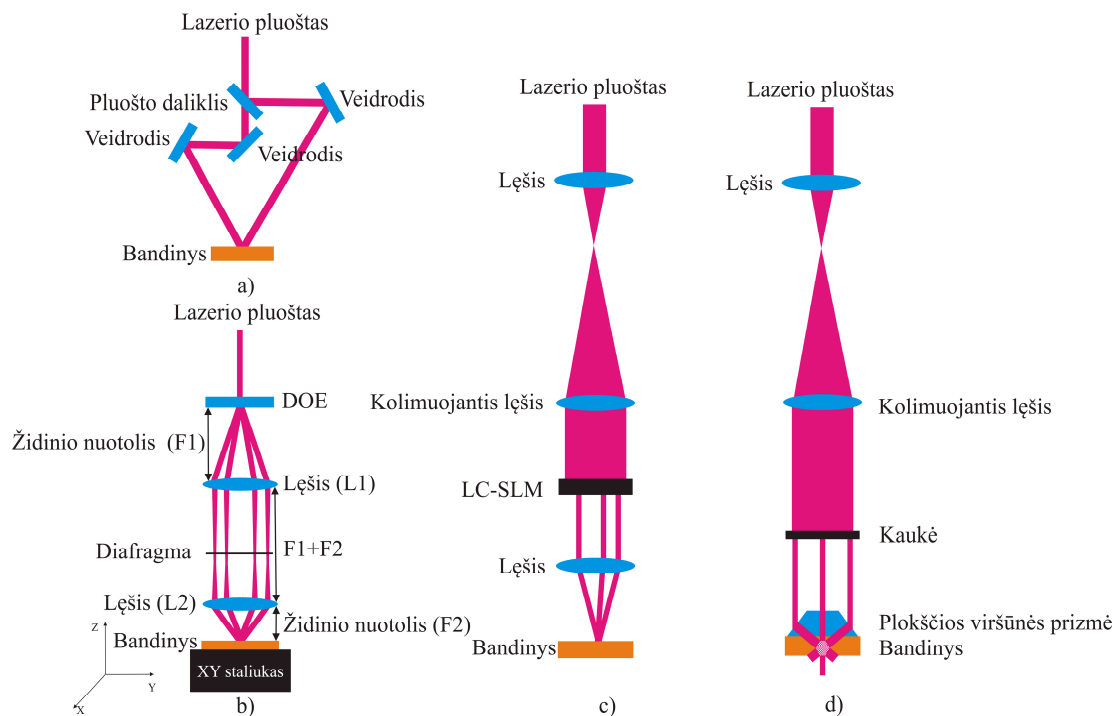
Interferuojančių pluoštų skaičius	Interferuojančių pluoštų išsidėstymas	Interferencinio skirstinio periodas (A)
2		$A_2 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ [31] (6)
3		$A_3 = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}$ [33] (7)
4		$A_4 = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sin \theta}$ [34] (8)
5 (1 centrinis ir 4 simetriniai pluoštai)		$A_{5(x,y)} = \frac{\lambda}{\sin \theta}$ [8] (9)
		$A_{5(z)} = \frac{\lambda}{1 - \cos \theta}$ [8] (10)
6		$A_6 = \frac{2\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}$ [35] (11)

kur θ - kampas tarp pluošto ir optinės ašies; λ - interferuojančių pluoštų bangos ilgis.

Šviesos pluoštų interferencijos atveju susiformuoja periodinis šviesos intensyvumo laukas, kurio periodas priklauso nuo kampo tarp interferuojančių pluoštų ir interferuojančių pluoštų bangos ilgio. Interferencinio skirstinio periodo (A) priklausomybė nuo dviejų, trijų, keturių, penkių ir šešių

interferuojančių pluoštų skaičiaus yra pateikta 1 lentelėje.

Šviesos pluoštų interferencijos būtina sąlyga yra jų koherentiškumas, t.y. interferuojantys pluoštai turi būti vienodo dažnio ir skliti sinchroniškai (sutapti laiko atžvilgiu). Interferencinės litografijos metu koherentinių šviesos pluoštų šaltinis yra lazeris. Šiuo atveju koherentiniai šviesos pluoštai gali būti suskaidomi ir surenkami į bandinį įvairiais būdais: naudojant šviesos pluošto daliklius (3a pav.) [3, 36], optinį difrakcinį elementą (DOE) su fokusuojančia sistema (3b pav.) [37], skystųjų kristalų erdvinį šviesos moduliatorių (LC-SLM) (3c pav.) [38] ar plokščios viršūnės prizmę (3d pav.) [2].



3 pav. Šviesos pluoštų suvedimo ir išskaidymo metodai: (a) šviesos pluošto dalikliu; (b) DOE; (c) LC-SLM; (d) plokščios viršūnės prizmė.

Eksperimentinė sistema su LC-SLM yra lengvai suderinama ir gali dinamiškai keisti interferuojančių pluoštų skaičių ir išsidėstymą, tačiau dėl skystųjų kristalų ekrane esančių tarpų tarp pikselių, šiai sistemai yra būdingi triukšmai, be to LC-SLM dažnai būna jautrus aukštai temperatūrai ir dėl to dažnai su šia sistema galima naudoti tik mažos energijos impulsus. Didelės energijos impulsams labiau tinka kito tipo sistemos (su DOE, pluoštų dalikliu arba plokščios viršūnės prizme).

Eksperimentinės sistemos su DOE turi keletą privalumų, lyginant su

eksperimentinėmis sistemomis su šviesos dalikliu ar plokščios viršūnės prizme. Eksperimentinė sistema su DOE turi galimybę keisti kampą tarp interferuojančių pluoštų, naudojant lęšius su skirtingais židinio nuotoliais (4F atvaizdavimo sistema [39]). Eksperimentinėse sistemose su plokščios viršūnės prizme, kampas tarp interferuojančių pluoštų visada išlieka toks pats, todėl su šia sistema įmanoma formuoti tik fiksuoto periodo mikrodarinius. Kampą tarp interferuojančių pluoštų galima keisti tik keičiant prizmes, nes pluoštų suvedimo kampas priklauso nuo prizmės laužiamojo kampo.

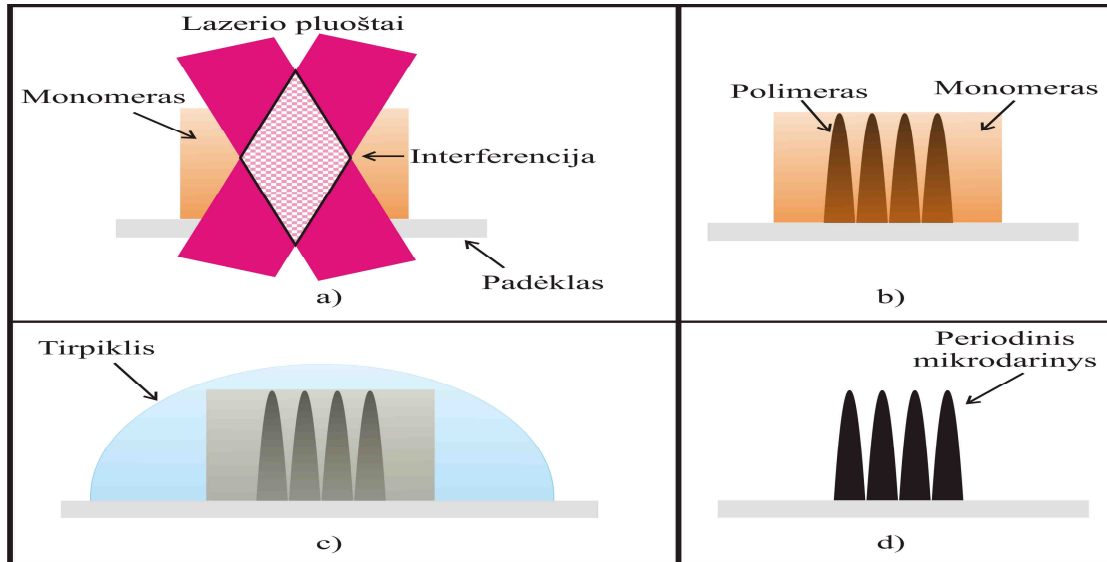
Pagrindinis eksperimentinių sistemų su DOE privalumas prieš sistemas su šviesos dalikliu yra tai, kad DOE atveju lazerio pluoštas yra išskaidomas į kelis koherentinius lazerio pluoštus, kurių bangos frontai yra pakreipti ir jų optiniai keliai yra identiški, todėl DOE atveju laikinis ir erdvinis šviesos pluoštų persiklojimas įvyksta visoje pluoštų persiklojimo zonoje [40], [41]. Tuo tarpu pluoštų daliklių atveju, pluoštams praeinant pro šviesos pluošto daliklį, jų bangos frontas nėra pakreipiamas, todėl laikinis ir erdvinis pluoštų persidengimas įvyksta ne visame pluoštų persidengimo plote [42].

1.2 Polimerinių periodinių mikrodarinių formavimas IL metodu

Polimerinių periodinių mikrodarinių formavimas interferencinės litografijos metodu yra pagrįstas šviesos ir medžiagos sąveika, kurios metu fotojautriame polimere inicijuojama fotopolimerizacijos reakcija. Fotopolimerizacijos reakciją gali sukelti keletas mechanizmų: vienfotonė sugertis [43], daugiafotonė sugertis [44], griūtinė jonizacija [45] ar terminiai reiškiniai [46]. Mechanizmą, kuris dominuoja, sukeldamas fotopolimerizaciją, lemia naudojamo intensyvaus šviesos šaltinio (lazerio) parametrai: impulso trukmė, bangos ilgis ir pasikartojimo dažnis bei naudojamo fotopolimero sugerties spektras.

Periodinių mikrodarinių formavimas IL metodu yra pavaizduotas 4 paveiksle. Iš pradžių fotopolimeras yra apšviečiamas šviesos interferenciniu lauku (4a pav.). Šviesos apšviestose fotopolimero srityse yra inicijuojama fotopolimerizacijos reakcija, kurios dėka šviesa apšviestų fotopolimero sričių tirpumas organiniame tirpiklyje pakinta (pvz. tampa netirpus) (4b pav.).

Patalpinus bandinį į organinį tirpiklį (4c pav.), lazerio spinduliuote neapšviesta fotopolimero sritis ištirpsta ir yra pašalinama. Išgarinus tirpiklį, yra gaunamas periodinis mikrodarinys (4d pav.).



4 pav. Periodinių mikrodarinių formavimas interferencinės litografijos metodu: a) interferencinis intensyvumo skirstinys sukelia polimerizacijos reakciją monomero tūryje; b) įrašoma polimerinė struktūra, atkartojanti interferencinį intensyvumo skirstinį; c) organiniu tirpikliu ištirpinamas neeksponuotas monomeras; d) išgarinus tirpiklį, gaunamas polimerinis periodinis mikrodarinys.

Kaip matyti iš aukščiau aprašyto IL metodo, mikrodarinių formavimas šiuo metodu vyksta dėl fotopolimerizacijos proceso. Fotopolimerizacija - tai grandininė cheminė reakcija inicijuota šviesos, kurios metu monomerų molekulės cheminiais ryšiais sujungiamos į grandinę (makromolekulę). Fotopolimerizacijos reakcijos kvantinė išeiga gali siekti keletą tūkstančių t. y. vieno fotono inicijuotas radikalas gali suformuoti kelis tūkstančius cheminių ryšių kol grandininė reakcija nutraukiama rekombinavimo arba disproporcionavimo reakcijomis.

Polimerizacijos cheminė reakcija skirstoma į radikalinę, koordinacinę ir joninę, priklausomai nuo aktyviųjų centrų, dalyvaujančių grandinės augimo elementariojoje reakcijoje [47]. Polimerizacijos procesas gali būti inicijuotas ne tik šviesa, bet ir kaitinant polimerą (termopolimerizacija) [48], apšviečiant jį elektronų [49] ar jonų [50] pluoštu, naudojant įvairius cheminius iniciatorius [47], ar elektrocheminiu būdu [47].

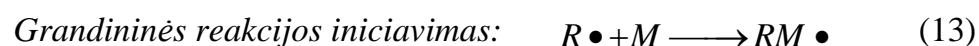
Radikalinė polimerizacija prasideda ir plinta, kai reakcijos mišinyje atsiranda aktyviųjų centrų - laisvųjų radikalų, galinčių reaguoti su monomeru. Laisvieji radikalai - tai dalelės, kurių atomai turi orbitalę su nesuporuotu elektronu [47]. Joninės polimerizacijos metu monomero molekulės jungiasi prie augančio makrojonu. Pagal augančios grandinės galę esantį joną, joninė polimerizacija skirstoma į anijoninę (grandinė baigiasi anijonu) ir katijoninę (grandinė baigiasi katijonu). Kadangi jonai aktyvesni už radikalus, jie lengviau reaguoja su polimerizacijos mišinyje esančiomis kitų junginių molekulėmis. Taigi, joninė polimerizacija labiau negu radikalinė polimerizacija priklauso nuo tirpiklio prigimties, priemaišų ir ją valdyti yra sudėtingiau negu radikalinę [47]. Koordinacinės polimerizacijos atveju, reakcijos mišinyje nesusidaro nei jonų, nei radikalų. Augant grandinei, orientuota monomero molekulė įsiterpia į tarpinį kompleksą, kuris sudarytas iš grandinės galo monomero ir iniciatoriaus liekanų, o po to įsijungia į grandinę. Koordinacinė polimerizacija dažnai dar vadinama įsiterpimo polimerizacija (angl. insertion polymerization) [47].

Radikalinės fotopolimerizacijos procesą galima suskirstyti į kelis etapus.

I etapas - aktyviųjų centrų susidarymas. Kadangi pačių monomerų kvantinė išėiga yra maža, tai, norint padidinti inicijavimo efektyvumą, į juos yra įmaišoma fotoiniciatorių - mažos molekulinės masės molekulių, jautrių naudojami spinduliuotei ir padidinančių kvantinę išėigą [18]. Fotoiniciatoriui (In) sugėrus fotoną (netiesinės sugerties atveju – kelis fotonus), šis pereina į sužadintą būseną (In^*), o vėliau tampa laisvuju radikalų (aktyviuoju centru) ($R\bullet$) [18]:

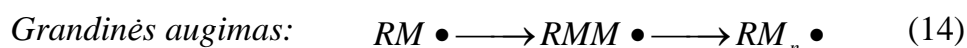


II etapas - grandininės reakcijos iniciavimas. Laisvasis radikalas ($R\bullet$) reaguoja su monomeru (M), sudarydamas monomero radikalą ($RM\bullet$) - reaktyvų monomero ir radikalo junginį, turintį nesuporuotą elektroną išoriniame sluoksnyje [18]:



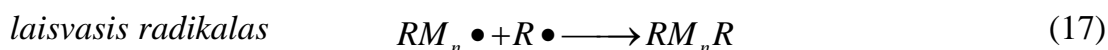
III etapas - grandinės augimas. Monomero radikalas ($RM\bullet$) jungiasi su

kitais monomerais (M), sudarydamas makroradikalą (monomerų grandinę su grandinės gale esančiu nesuporuotu elektronu) ($RM_n\bullet$) [18]:



IV etapas - grandininės reakcijos nutraukimas. Auganti grandinė nutrūksta tuomet, kai augančio makroradikalo laisvasis elektronas susiporuoja su kito makroradikalo laisvuju elektronu ir laisvieji radikalai išnyksta. Grandininė reakcija gali nutrūkti dėl rekombinacijos (15), dėl disproporcionavimo (16) arba reaguojant makroradikalui su iniciatoriaus laisvuju radikalų (17). Rekombinacijos atveju, makroradikalai ($RM_n\bullet$ ir $RM_m\bullet$) aktyviaisiais galais susijungia į vieną makromolekulę ($RM_{n+m}R$) - gaunama makromolekulė, kurios molekulinė masė lygi abiejų makroradikalų molekulinė masių sumai. Disproporcionavimo atveju iš vieno makroradikalo galo yra išplėšiamas vandenilio atomas ir prijungiamas prie kito makroradikalo galo, sudarant dvi uždaras grandines (makromolekules) (RM_n ir RM_m). Makroradikalo reakcija su iniciatoriaus laisvuju radikalų tampa vyraujančia, kai fotopolimere yra per didelė fotoiniciatoriaus koncentracija [18, 47].

Grandininės reakcijos nutraukimas:



Joninės fotopolimerizacijos atveju, polimerizacijos procesas vyksta tokiais pat etapais kaip ir radikalinės fotopolimerizacijos atveju, tik aktyvieji centrai šiuo atveju yra jonai, o ne laisvieji radikalai.

Fotopolimerai yra skirstomi į neigiamus ir teigiamus, priklausomai nuo to ar šviesa paveiktos fotopolimero sritys yra tirpios ar ne organiniame tirpiklyje. Neigiamo tipo fotopolimerui - šviesa paveiktos sritys yra netirpios tirpiklyje, o nepaveiktos - tirpios. Teigiamam fotopolimerui - atvirkščiai (šviesa paveiktos sritys tirpios, nepaveiktos - netirpios).

Fotopolimerizacijos reakciją galima inicijuoti įvairiuose fotopolimeruose:

ORMOCER'e [7], ORMOSIL'e [51, 52], poli(etileno glikolio) diakrilate (PEG-DA) [53-55], SU-8 [56, 57], polilaktinėje rūgštyje [58], sintetiškai modifikuotame želatine [59] ir t.t.. Todėl, priklausomai nuo formuojamų mikrodarinių taikymo srities yra pasirenkamas tinkamiausias savybes turintis fotopolimeras. Pavyzdžiui, karkasai kamieninėms ląstelėms auginti formuojami iš bioskaidžių [60] ir biosuderinamų [55] polimerų, mikrooptiniai elementai iš skaidrių infraraudonajai sričiai ir su panašiu į stiklo lūžio rodikliu [61] ir t.t.

Mikrodarinių formavimas IL metodu gali būti realizuojamas tiek vienfotone, tiek daugiafotone sugertimi. Daugiafotonės sugerties atveju galima formuoti trimačius mikrodarinius [25, 37]. Ši technologija yra paprastas ir efektyvus būdas formuoti periodinius 2D ir 3D mikrodarinius viena lazerine ekspozicija dideliame tūryje, tačiau tik periodinius (ne bet kokios formos). IL metodu formuojamų mikrodarinių forma yra apsprendžiama interferencijos intensyvumo skirstinio.

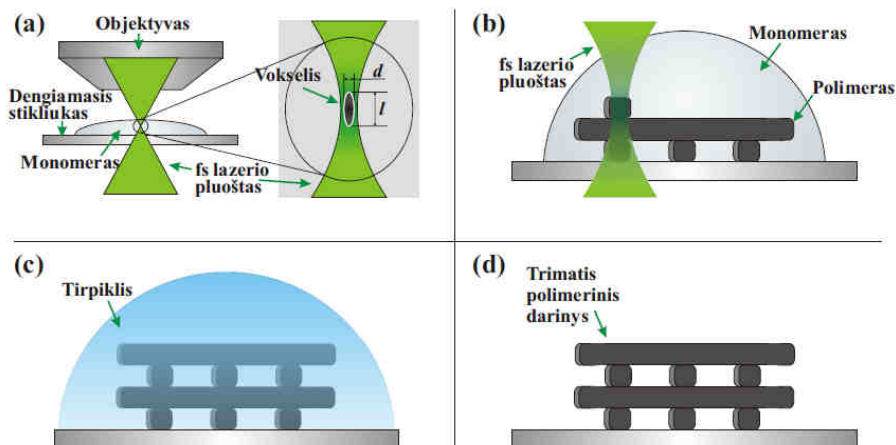
Naudojant IL technologiją galima formuoti įvairaus periodo (teoriškai mažiausias periodas yra lygus pusei naudojamo lazerio bangos ilgio) periodinius darinius, pavyzdžiui: stulpelių [4] ar mikrovamzdelių [62] masyvus arba dar sudėtingesnius: fotoninius kristalus [63] arba C formos darinius [64].

1.3 Periodinių mikrodarinių formavimas kitais litografijos metodais

Periodiniai mikrodariniai gali būti formuojami ir kitais litografijos metodais. Šiame skyriuje trumpai aptarsime periodinių mikrodarinių formavimą tiesioginiu lazeriniu įrašymo metodu, paremtu daugiafotone fotopolimerizacija (TLR), UV litografija [65], minkštąja litografija [66] ir stereolitografija (SL) [67].

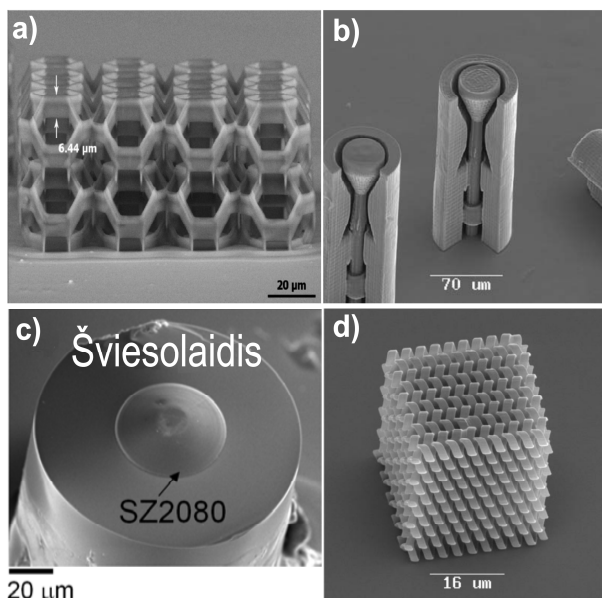
1.3.1 TLR metodas

TLR metodo principas yra pateiktas 5 paveiksle. Aštriai sufokusuotas lazerio pluoštas netiesinės sugerties dėka inicijuoja fotopolimerizacijos reakciją židinio srityje.



5 pav. Mikrodarinių formavimas TLR metodu: a) sufokusuotas lazerio pluoštas sukelia polimerizacijos reakciją monomero tūryje; b) skenuojant pluoštu pataškiui įrašoma polimerinė struktūra; c) organiniu tirpikliu ištirpdomas neeksponuotas monomeras; d) išdžiovinus tirpiklį gaunamas polimerinis darinys[52].

Tokiu būdu viena lazerine ekspozicija yra fotomodifikuojama elipsoido formos sritis, kuri dažnai vadinama vokseliu (5a pav.). Skenuojant lazerio pluoštą monomero tūryje, yra sukeliama fotopolimerizacijos reakcija norimose monomero srityse. Lazerine spinduliuote paveiktos monomero sritys yra fotomodifikuojamos ir tampa netirpiomis organiniame tirpiklyje (5b pav.). Patalpinus bandinį į organinį tirpiklį, lazerio spinduliuote neapšviesta fotopolimero sritis yra pašalinama (5c pav.). Išgarinus tirpiklį yra gaunamas norimos formos trimatis darinys (5d pav.).

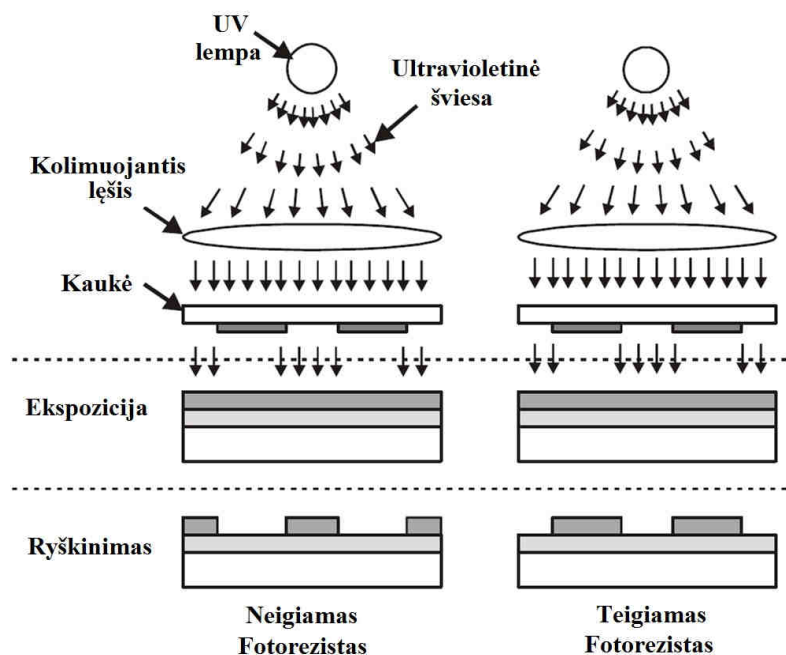


6 pav. TLR metodu suformuotų mikrodarinių pavyzdžiai: a) karkasas ląstelėms auginti [10]; b) mikrovožtuvas [68]; c) mikrolęšis ant šviesolaidžio [69]; d) fotoninis kristalas [61].

TLR metodu galima formuoti įvairius trimačius mikrodarinius: karkasus ląstelėms auginti (6a pav.); skysčių tekėjimo kontrolės sistemas [70] leidžiančias atlikti įvairius cheminius ar biologinius eksperimentus daug greičiau, pigiau ir sunaudojant mažesnius bandinių kiekius; mikrovožtuvus (6b pav.) [68]; optinius elementus (6c pav.) [69]; fotoninius kristalus (6d pav.) [71] ir t.t.

1.3.2 UV litografija

Periodiniai mikrodariniai gali būti formuojami ir UV litografijos metodu. Šiuo atveju galima formuoti tik 2D mikrodarinius. UV litografijos principas pavaizduotas 7 paveiksle. UV litografijos atveju fotorezistas yra apšviečiamas UV spinduliuote per kaukę. Priklausomai nuo fotorezisto tipo, UV spinduliuote apšviestos fotorezisto sritys yra pašalinamos (teigiamam fotorezistui) arba sukietinamos (neigiamam fotorezistui) ryškinimo proceso metu.



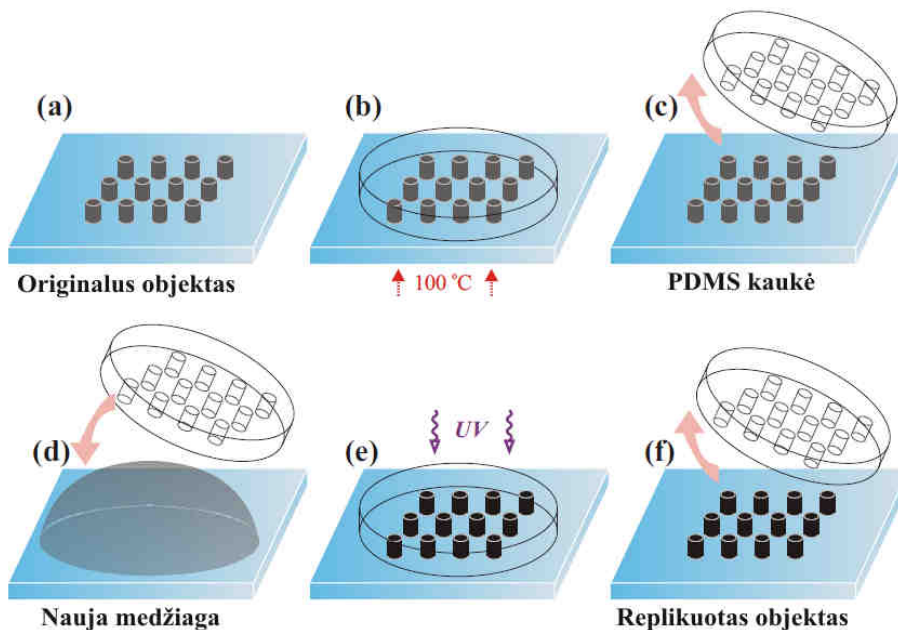
7 pav. UV litografijos principinė schema.

UV litografijos didžiausias privalumas - greitas ir pigus dvimačių darinių formavimas. Šis gamybos procesas nenaudoja brangiai kainuojančių prietaisų, o visas mikrodarinys suformuojamas viena ekspozicija. Tačiau lyginant su kitais metodais, UV litografijos metodu suformuotų mikrodarinių erdvinė

skyra dėl difrakcijos yra prasta. Be to sudėtingos formos darinių formavimas yra ribojamas kaukės formos, o dėl stiprios UV spinduliuotės sugerties yra ribojamas ir formuojamų darinių storis.

1.3.3 Minkštoji litografija

Kitas gana pigus ir našus dvimačių periodinių mikrodarinių formavimo būdas - minkštoji litografija. Darinių replikavimo schema minkštosios litografijos būdu yra pavaizduota 8 paveiksle. Mikrodarinių replikavimo proceso pradžioje originalus objektas (8a pav.) yra užliejamas elastomeru (8b pav.), tuomet bandinys pakaitinamas ir elastomeras sustandėja suformuodamas replikuojamo darinio kaukę (8c pav.). Paprastai minkštojoje litografijoje yra naudojami elastomerai: poliuretanai, poliimidai, fenolformaldehidai ir labiausiai paplitęs polidimetilsiloksanas (PDMS) [66]. PDMS yra tvirtas elastomeras ir iš jo pagamintos kaukės gali būti naudojamos dešimtis kartų, išsaugant replikuojamo objekto kokybę [72, 73].



8 pav. Darinių replikavimas minkštosios litografijos būdu: a) originalus objektas; b) darinys užliejamas elastomeru, kuris termiškai apdorotas sudaro minkštą elastomerinę kaukę; c) kaukė nuplėšiama; d) kaukė prispaudžiama prie nauja medžiaga padengto padėklo; e) nauja medžiaga supolimerizuojama UV spinduliuote; f) nuplėšus kaukę yra gaunamas replikuotas objektas [74].

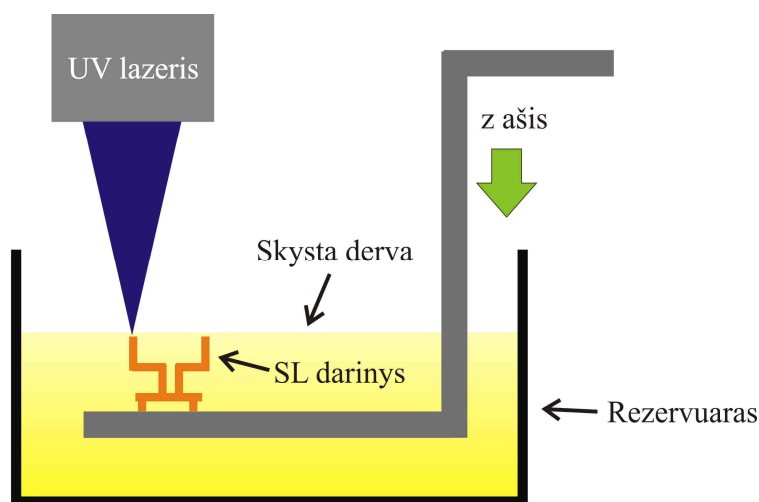
Pagaminus originalaus objekto kaukę, pradedamas naujo objekto

formavimas. Iš pradžių, kaukė, pagaminta iš elastomero, yra prispaudžiama prie naujos medžiagos, padengtos ant kito paviršiaus (8d pav.). Ši nauja medžiaga yra jautri UV spinduliuotei. Apšvietus naują bandinį UV spinduliuote, nauja medžiaga sukietėja ir įgauna originalaus objekto formą (8e pav.). Galiausiai elastomero kaukė yra nuplėšiama ir gaunama originalaus objekto replika (8f pav.).

Minkštoji litografija yra plačiai taikoma mikrotėkuiose [72, 75], fotonikoje [73], mikroelektronikoje bei funkcinų dangų formavime [66]. Šiuo būdu objektus galima lengvai perkelti ant įvairių paviršių, nesvarbu ar jie lygūs ar išgaubti [66], tačiau ši technologija negali tiksliai atkartoti itin sudėtingos struktūros darinių, todėl originalių objektų forma negali būti sudėtinga. Taip pat ši technologija gali tik replikuoti objektus, o ne formuoti naujus. Originalūs objektai, tinkami replikavimui minkštąja litografija, turi būti suformuoti, naudojant kitas technologijas (pvz.: TLR ar IL).

1.3.4 Stereolitografija

Periodinius mikrodarinius galima suformuoti ir naudojant stereolitografiją. Šios technologijos principinė schema pavaizduota 9 paveiksle.



9 pav. Stereolitografijos principinė schema.

Stereolitografijos proceso esmė - specialiame įrenginyje lazerio ultravioletinis pluoštas (UV šviesa), judėdamas programinės įrangos sukurtu detalės profiliu, kietina šviesai jautrią skystą akrilinę ar epoksidinę dervą,

esančią talpykloje. Dėl šviesos sugerties ši reakcija vyksta tik paviršiuje. Šiuo atveju detalės gaminamos sluoksniais ant platformos. Lazerio pluoštas galvanometriniiais skeneriais yra nukreipiamas, pirmiausia apšviečiant vieno sluoksnio detalės kraštus, o vėliau užbrūkšniuojami vidiniai paviršiai, kurie bus kieti. Skenavimo greitis priklauso nuo kietinamos medžiagos ir sluoksnio storio. Kiekvieną kartą, detalė nuleidžiama į talpyklą su derva per vieno sluoksnio storį ir kietinama sluoksnis po sluoksnio tol, kol pagaminama detalė [67].

Be abejonės, periodiniai mikrodariniai gali būti formuojami ir kitais metodais: elektronų pluoštų litografija [76], jonų pluoštų litografija [77, 78], lazerine abliacija [79] ir t. t.. Vienos ar kitos technologijos pasirinkimą lemia jų gebėjimas suformuoti periodinius mikrodarinius, tinkamus konkrečiai taikymo sričiai. Taip pat renkantis technologiją yra atsižvelgiama į jos našumą bei darinių gamybos kaštus.

1.4 Periodinių mikrodarinių panaudojimo sritys

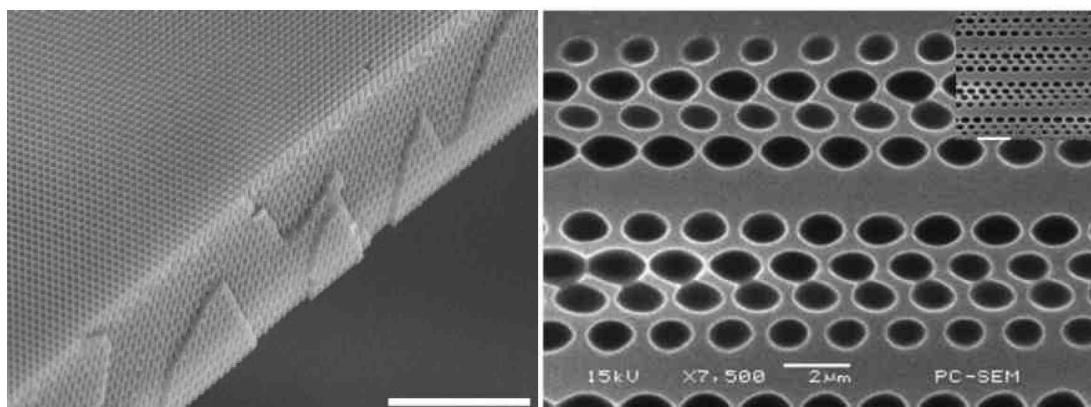
Periodiniai mikrodariniai gali būti panaudojami įvairiose srityse: fotonikoje, mikrooptikoje, mikrotėkiose, termoelektrinėje energetikoje ar audinių inžinerijoje. Kituose skyreliuose pateiksime periodinių mikrodarinių panaudojimo galimybes kiekvienai sričiai.

1.4.1 Fotonika

Didžiausią susidomėjimą keliantys periodiniai mikrodariniai, kurie galėtų būti panaudoti fotonikos srityje, yra fotoniniai kristalai. Fotoninis kristalas yra dvimatis arba trimatis optinis darinys. Paprastai tokio darinio periodas yra lygus maždaug pusei šviesos bangos ilgiui (regimojoje srityje - apie 200-400 nm). Trimačio ir dvimačio fotoninio kristalo pavyzdžiai, suformuoti interferencinės litografijos būdu, pavaizduoti 10 paveiksle. Fotoninio kristalo, suformuoto TLR metodu, pavyzdys pateiktas 6d paveiksle.

10b pav. pavaizduotas dvimatis kristalas turi linijos defektą, kurį galima sukurti, keičiant interferuojančių pluoštų fazes [38]. Fotoniniai kristalai gali būti naudojami kaip erdviniai šviesos pluoštų filtrai [80, 81], o taip pat jie gali

būti pritaikomi telekomunikacijų srityje [82, 83], nes turi siauras pralaidumo juostas infraraudonosios ir matomos šviesos srityse.



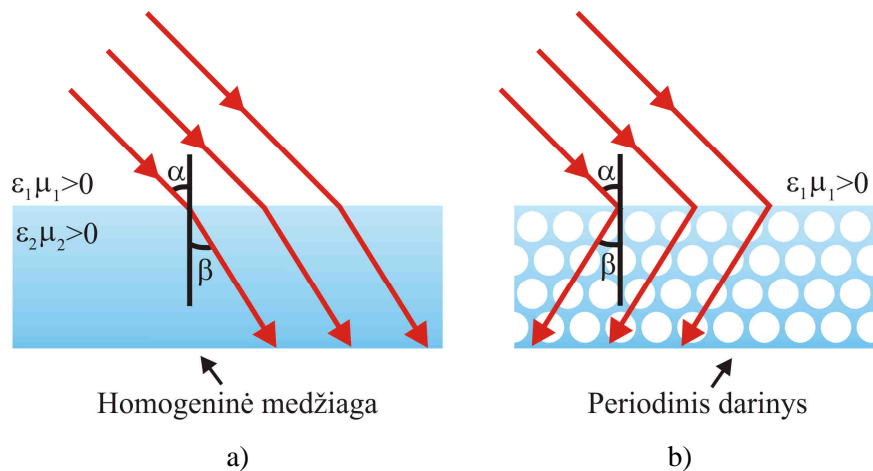
a)

b)

10 pav. Trimačio (a [25]) ir dvimačio su linijos defektu (b [84]) fotoninių kristalų pavyzdžiai suformuoti IL metodu. Mastelio skalė a paveiksle – 10 μm .

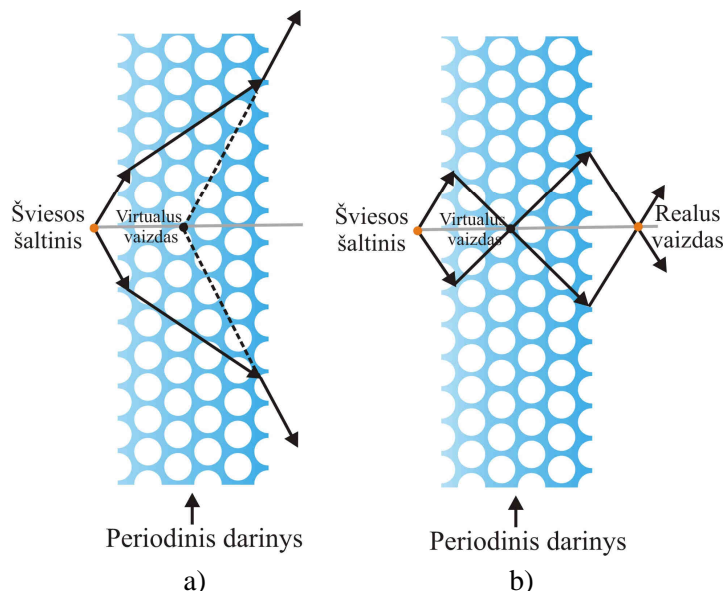
Fotonų sklaidimas fotoniniame kristale yra analogiškas elektronų sklaidimui puslaidininkyje. Fotoniniame kristale atsiranda draustinės dažnių (energijos) juostos fotonams. Tai reiškia, kad ne bet kokio dažnio (bangos ilgio) fotonas gali sklisti fotoniniu kristalu. Jei tokia kristale specialiai būtų sukurti defektai, pavyzdžiui, keičiant darinio elementų dydį tam tikrose vietose sugadintas periodiškumas, tai kristalo draustinėje energijos juostoje irgi atsirastų fotonų energijos lygmenys, o tai reikštų, kad atitinkamo dažnio fotonai galės sklisti kristalu. Trimačiame fotoniniame kristale įmanoma valdyti pasirinkto dažnio šviesos sklaidimą bet kuria reikalinga kryptimi. Kad fotoninis kristalas pasižymėtų minėtomis savybėmis, darinio medžiagų lūžio rodikliai turi labai skirtis ($> 2,5$ karto [85]). Tik tuomet draustinė dažnių juosta gaunama pakankamai plati [86].

Kita fotoninių kristalų savybė, kuri galėtų būti panaudota praktiniuose taikymuose, yra gebėjimas sukurti neigiamą šviesos lūžimą. 11 pav. yra pateiktas šviesos lūžimas dviem atvejais. Pirmu atveju šviesa lūžta kampu α , įeidama iš oro (kur $\epsilon_1 > 0$, ir $\mu_1 > 0$) į homogeninę medžiagą (kur $\epsilon_2 > 0$, $\mu_2 > 0$). Dėl lūžio rodiklių skirtumo į homogeninę medžiagą krintanti šviesa lūžta taip kaip parodyta 11a paveiksle.



11 pav. „Teigiamas“ (a) ir „neigiamas“ (b) šviesos lūžimas.

Šiuo atveju, tai yra „teigiamas“ arba „normalus“ šviesos lūžimas. Kitas atvejis, kai šviesa krenta iš oro į periodinį dielektrinį darinį yra pavaizduotas 11b pav. ir vadinamas „neigiamu“ šviesos lūžimu. „Neigiamą“ šviesos lūžimą tam tikro bangos ilgio šviesai galima pasiekti, naudojant periodinius mikrodarinius. Šiuo atveju, šviesos lūžimo kampas periodiniame darinyje, lyginant su įprastiniu lūžimu, yra „neigiamas“. Periodinių darinių savybė laužti šviesą „neigiamai“ gali būti panaudota, kuriant „superlęšius“ (lęšiai sugebantys sufokusuoti šviesos pluoštą į dėmę mažesnę nei pluošto bangos ilgis) [12].



12 pav. Periodinis darinys laužiantis šviesą „teigiamai“ (a) ir „neigiamai“ (b). „Neigiamo“ laužimo atveju periodinis darinys veikia kaip glaudžiamasis lęšis, o „teigiamo“ - kaip sklaidomasis lęšis.

12 pav. pavaizduota periodinio darinio panaudojimo galimybė vietoj lęšio.

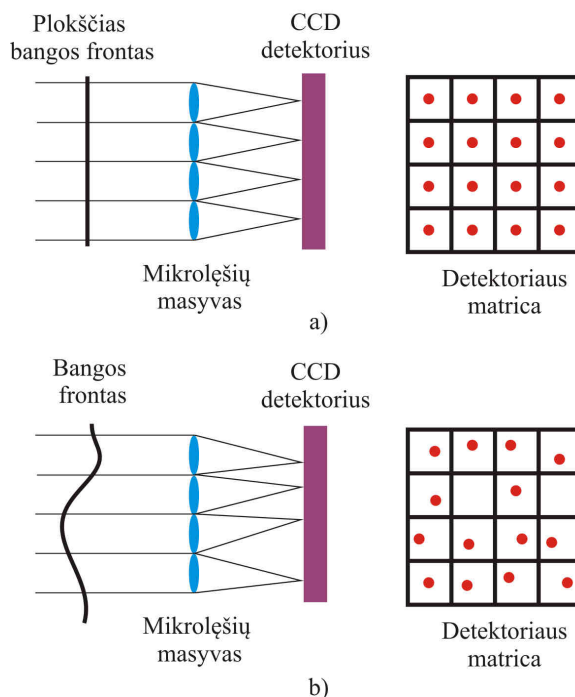
Kai krintančios šviesos dažnis nepatenka į dažnių diapazoną, kuriame periodinis darinys demonstruoja „neigiamą“ šviesos lūžimą, tai šviesos spindulys oro ir periodinio darinio sandūroje lūžta „teigiamai“ (12a pav.). Šiuo atveju periodinis darinys veikia kaip sklaidomasis lęšis.

Kai krintančios šviesos dažnis patenka į dažnių diapazoną, kuriame yra demonstruojamas „neigiamas“ šviesos lūžimas, tai oro ir periodinio darinio sandūroje įvyksta „neigiamas“ šviesos lūžimas, kuris leidžia sukurti realų taškinio šaltinio vaizdą (12b pav.). Šiuo atveju periodinis darinys jau veikia kaip glaudžiamasis lęšis. Tam, kad periodinis darinys – lęšis veiktų efektyviai, yra svarbu, kad „neigiamas“ šviesos lūžimas vyktų nepriklausomai nuo šviesos kritimo kampo. Tokie periodiniai dariniai – lęšiai, dėl gebėjimo fokusuoti išnykstančiąsias bangas (angl. evanescent waves – bangos, kurios stebimos tik artimajame lauke, t. y. sparčiai slopsta toliau nuo šaltinio ir tolimajame lauke nestebimos), gali išskirti objektus mažesnius už bangos ilgį, o dėl savo mažų matmenų, jie gali būti integruoti įvairiose mažų matmenų optinėse sistemose [12], [87].

1.4.2 Mikrooptika

Vienas iš periodinių mikrodarinių panaudojimo mikrooptikoje pavyzdžių yra mikrolęšių matrica Šako-Hartmano bangos fronto detektoriuose [88] Šako-Hartmano detektoriaus veikimo principas pavaizduotas 13 paveiksle. Šiuo atveju krintantis šviesos pluoštas, mikrolęšių masyvo pagalba yra padalinamas į mažesnius pluoštelių, kurie sufokusuojami į mikrolęšių židinyje patalpintą CCD detektorių.

Kai krintančio šviesos pluošto bangos frontas yra plokščias, tai visi mikrolęšių masyvu sufokusuoti pluošteliai detektoriaus matricoje yra išsidėstę simetriškai (13a pav.). Kai į detektorių krenta šviesos pluoštas su iškraipytu bangos frontu, tai mikrolęšių masyvu sufokusuotų pluoštelių padėtis detektoriaus matricoje nebėra simetriška (13b pav.), o pluoštelių padėties poslinkis detektoriaus matricoje suteikia informacijos apie krintančio pluošto bangos frontą.



13 pav. Šako-Hartmano bangos fronto detektoriaus veikimo principas.

Periodiniai mikrolęšių masyvai taip pat plačiai taikomi ir kituose taikymuose: lygiagretus mikroapdirbimas [89], optinis signalo apdorojimas [90], litografija [91] ir t.t..

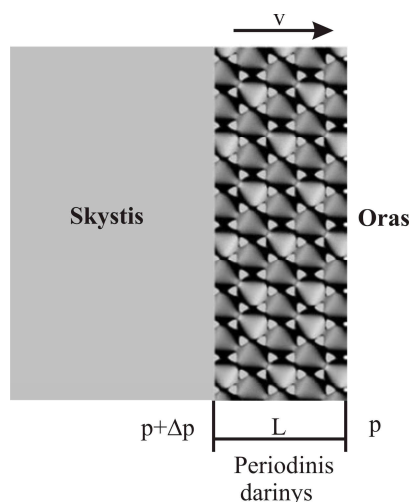
1.4.3 Mikrotękiai

Mikrotękiai (angl. microfluidics) - tai dar viena sritis, kur gali būti panaudoti periodiniai mikrodariniai. Vienas paprasčiausių periodinių darinių taikymų - skysčio pralaidumo kontrolė. Skysčio pralaidumas yra medžiagos savybė, kuri nusako greitį, kuriuo skystis prateka per medžiagą. Net ir paprastas periodinis darinys, pavaizduotas 14 pav., iš principo, gali būti panaudotas kontroliuoti skysčio pralaidumą.

Tekant skysčiui iš kairės į dešinę, per visą darinio storį L susidaro slėgių skirtumas Δp . Tarus, kad skystis visiškai užpildo oro tarpus, esančius periodiniame darinyje, skysčio tekėjimo greitį per periodinį darinį, turintį pralaidumą k , galima išreikšti Darsio (angl. Darcy) dėsnio:

$$v = -\frac{k\Delta p}{\eta L} \quad (18)$$

kur Δp - slėgių skirtumas; η - skysčio klampumas; L – darinio storis. Minuso ženklas reiškia, kad skystis teka iš didesnio slėgio zonos į mažesnio slėgio zoną.



14 pav. Periodinio mikrodarinio panaudojimo pavyzdys mikrotėkiose [12].

Kaip matyti iš (18) lygties skysčio tekėjimo greitis periodiniame darinyje priklauso nuo slėgių skirtumo skirtingose darinio pusėse, skysčio klampumo, darinio storio ir pralaidumo, kurį lemia darinio forma, porėtumas ir periodas. Vadinasi, keičiant periodinio darinio formą, galima keisti skysčio tekėjimo greitį periodiniame darinyje. Formuojant itin mažus darinius (mikronų eilės), galima kontroliuoti skysčių tekėjimą mažame mastelyje ir tai atveria naujas galimybes chemijos ir biologijos srityse. Maži dariniai (mikronų eilės) suteikia galimybę įvairius cheminius ar biologinius eksperimentus atlikti daug greičiau, pigiau ir sunaudojant mažesnius bandinių kiekius.

1.4.4 Termoelektrinė energetika

Periodiniai dariniai taip pat gali būti naudingi termoelektrinėje energetikoje. Naudojant periodinius darinius, galima padidinti termoelektrinių medžiagų efektyvumą, t.y. efektyviau konvertuoti šilumą į elektrą arba atvirkščiai. Termoelektrinis medžiagos efektyvumas priklauso nuo jos elektrinio ir šiluminio laidumo bei Zebeko koeficiento, kuris nusako termoelektrovaros dydį, esant temperatūros gradientui. Termoelektrinis medžiagos efektyvumas gali būti išreiškiamas bedimensiniu parametru [12]:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (19)$$

kur S – Zebeko koeficientas; σ – medžiagos elektrinis laidumas; k – medžiagos šiluminis laidumas; T – absoliutinė temperatūra.

Kai ZT artimas 1, medžiaga laikoma geru termoelektriku. Jeigu pavyktų pasiekti ZT artimą 3, tada panaudojant tokias medžiagas termoelektros energetika taptų konkurentabili su tradicine energetika. Kaip matyti iš ZT išraiškos, geras termoelektrikas turi turėti gerą elektrinį ir blogą šilumos laidumą, bei aišku turėti didelį Zebeko koeficientą. Be to, šiomis savybėmis medžiaga turi pasižymėti būdama kambario temperatūroje. Tai yra gana sudėtingas uždavinys, nes, pavyzdžiui metaluose tiek elektros krūvį, tiek ir šilumą perneša elektronai. Vadinasi, geras elektrinis laidininkas tuo pat metu yra ir geras šilumos laidininkas (ir atvirkščiai). Taigi šiuo atveju reikia supriešinti šias dvi savybes [92].

Puslaidininkiai yra geresni termoelektrikai nei metalai, nes jų Zebeko koeficientas yra didesnis. Be to jie pasižymi pakankamai geru elektriniu laidumu. Šiluminę energiją puslaidininkiuose perneša elektronai ir fononai, bet svarbesnį vaidmenį šilumos perdavime puslaidininkiuose vaidina fononai. Vadinasi, jei pavyktų kažkoku būdu kontroliuoti fononų judėjimą puslaidininkyje, būtų galima sumažinti medžiagos šiluminį laidumą, paliekant jos elektrinį laidumą tokį pat, o tuo pačiu ir padidinant termoelektrinės medžiagos efektyvumą.

Fononų sklidimą galima būtų kontroliuoti periodiniu dariniu, turinčiu fononų draustines juostas. Toks periodinis darinys paprastai yra vadinamas fononiniu kristalu (analogija su fotoniniu kristalu). Fononinai kristalai galėtų būti geri termoelektrikai, nes jų efektyvus šiluminis laidumas iš principo galėtų būti žymiai sumažintas dėl visiškos fononinės draustinės juostos (t. y. tam tikro dažnio fononų sklidimas kristale yra uždraustas, nepriklausomai nuo jų sklidimo krypties). Tačiau, norint kontroliuoti terminius fononus prie kambario temperatūros, fononinio kristalo gardelės periodas turi būti labai

mažas, t. y. nanometrų eilės. Šiluminio laidumo sumažinimas, naudojant fononinius kristalus vis dar yra mažai iširta sritis [12].

1.4.5 Audinių inžinerija

Dar viena sritis, kur gali būti naudojami periodiniai mikrodariniai, yra audinių inžinerija. Šiuo atveju periodiniai mikrodariniai gali būti naudojami kaip dirbtiniai tarpląsteliniai užpildai. Dirbtinio tarpląstelinio užpildo arba dar kitaip vadinamo karkaso, suformuoto TLR metodu, pavyzdys yra pateiktas 6a paveiksle.

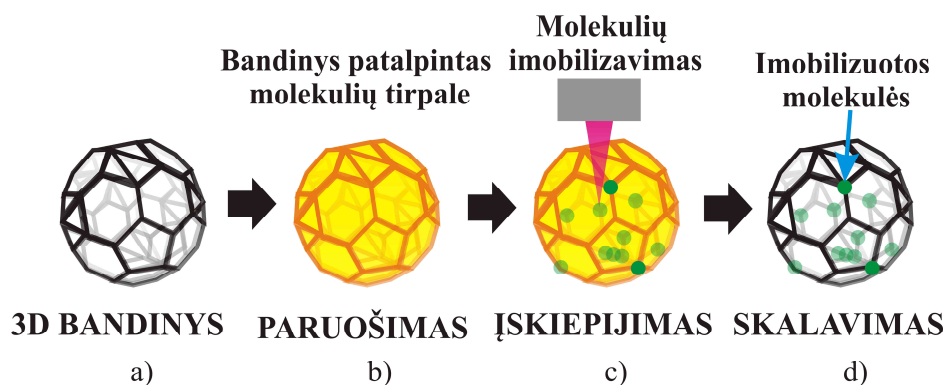
Dirbtiniai karkasai yra labai svarbūs, formuojant naujus audinius [93]. Pagrindinė karkasų funkcija yra sudaryti trimatę erdvę naujai formuojamam audiniui su norimos formos struktūra, palengvinti ląstelių lokalizaciją bei užtikrinti naujų audinių vystymąsi su atitinkamomis funkcijomis. Karkasai suteikia laikiną mechaninę atramą, pakankamą, kad atlaikytų in-vivo jėgas. Ši karkasų suteikiama mechaninė atrama turi išlikti, kol suprojektuotas audinys turės pakankamą mechaninį vientisumą pačiam save išsilaikyti.

Dirbtiniai karkasai turi būti panašūs į gamtinius, t. y. pagaminti iš biologiškai suderinamų medžiagų, porėti ir dėl to pralaidūs maisto medžiagoms, suteikiantys galimybę ląstelėms kontaktuoti tarpusavyje, tačiau kartu jie turi tarnauti kaip pagrindas ląstelėms prisitvirtinti ir suteikti mikroapliną, panašią į tą, kokia yra gyvame organizme.

Periodiniai dariniai, atliekantys karkasų vaidmenį, leidžia vykdyti kryptingus ir nuodugnius tyrimus audinių inžinerijos srityje, stengiantis suprasti ląstelė-medžiaga sąveikos ypatumus, tiriant vienu ar kitu medžiagų biosuderinamumą, bioskaidumą ir tinkamumą ląstelių auginimui bei ieškant tinkamos dirbtinio karkaso geometrinės formos konkrečiam taikymui.

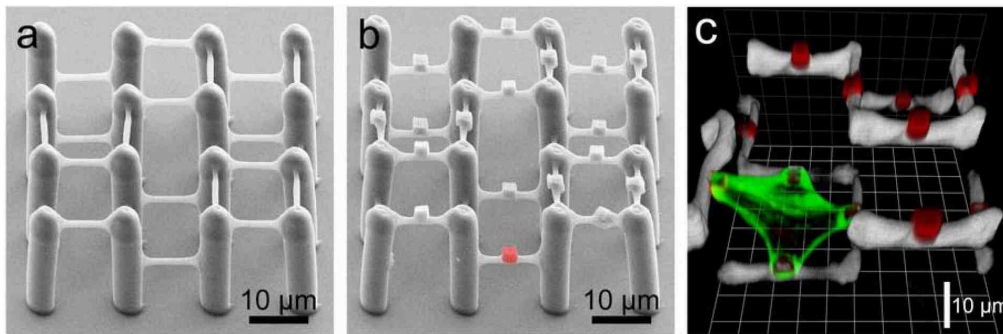
Paprastai dirbtiniai karkasai yra formuojami iš vienos medžiagos, pasižyminčios vienokia ar kitokia savybe (pvz.: bioskaidumu, tvirtumu, hidrofiliškumu ir t. t.). Tačiau karkasas sudarytas iš dviejų ar daugiau medžiagų gali būti kur kas funkcionalesnis ir artimesnis natūraliam karkasui. Viena iš technologijų leidžianti modifikuoti dirbtinius karkasus bei sukurti juos

būti išplaunamas organiniame tirpiklyje, tam, kad būtų pašalintos darinyje likusios nesurištos monomero ir fotoiniciatoriaus molekulės. Išplautas darinys yra patalpinamas į imobilizuojamų molekulių tirpalą ir laikomas jame tol kol prisigeria šių molekulių (16b pav.). Paprastai šis procesas užtrunka parą ar ilgiau. Tuomet, norimoje mikrodarinio vietoje lazerio pagalba yra imobilizuojamos pasirinktos molekulės (16c pav.). Šio proceso metu, apdorojamas darinys yra visuomet patalpintas imobilizuojamų molekulių tirpale. Kadangi molekulių imobilizavimas vyksta netiesinės sugerties metu, tai polimeras, iš kurio yra suformuotas darinys, yra skaidrus naudojamo lazerio spinduliuotei, o molekulės yra imobilizuojamos tik sufokusuoto lazerio pluošto židinyje. Netiesinė sugertis įgalina imobilizuoti molekules tiek darinio vidinėje pusėje, tiek išorinėje, t. y. visame darinio tūryje. Lazerio pluošto nepaveiktos molekulės yra neimobilizuojamos ir skalavimo metu pašalinamos iš mikrodarinio. Skalavimas paprastai vyksta organiniame tirpiklyje. Išskalavus bandinį yra gaunamas polimerinis darinys dekoruotas pasirinktomis molekulėmis (16d pav.).



16 pav. Fotoįskiepijimo proceso schema.

Fotoįskiepijimo technologija turi kelias potencialias taikymo sritis: jutikliai ir audinių inžinerija. Jutikliuose imobilizuotos molekulės gali atlikti jautraus elemento funkciją: pvz.: reaguodamos su tam tikromis molekulėmis gali sukurti signalą, kurį elektroninis elementas paverstų į elektrinį signalą, tinkamą apdorojimui ir vizualizavimui. Fotoįskiepijimo technologija leidžia sukurti konkrečių molekulių aptikimo jutiklius, kuriuos galima būtų integruoti pageidaujamoje vietoje.



17 pav. a) Dirbtinis karkasas suformuotas iš baltymus atstumiančios medžiagos; b) tas pats dirbtinis karkasas dekoruotas baltymus surišančia medžiaga (kubeliai); c) Ląstelės adhezija baltymais dekoruotame dirbtiniame karkase (konfokalinio mikroskopo nuotrauka) [96].

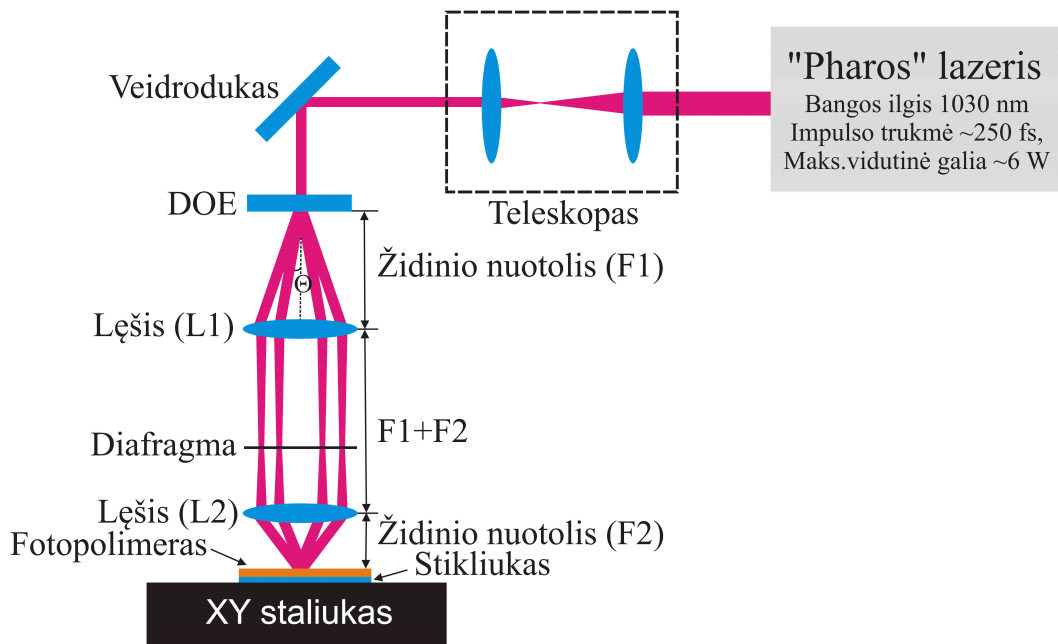
Kita perspektyvi ir labai įdomi fotoįskiepijimo technologijos pritaikymo sritis - audinių inžinerija. Yra žinoma, kad, imobilizuojant įvairias biomolekules (pvz.: peptidus, lamininą, fibronektiną ir t.t.), galima kontroliuoti ląstelių elgseną (migraciją, proliferaciją, diferenciaciją ir adheziją) [97]. Ląstelės yra linkusios prisitvirtinti prie paviršių, turinčių biomolekulių. Klein ir kt. [96] pademonstravo, kad suformavus dirbtinį karkasą iš medžiagos atstumiančios baltymus (17a pav.) ir į jį įkorporavus medžiagą, kuri suriša baltymus (17b pav. kubeliai) bei apsėjus tokį dirbtinį karkasą ląstelėmis, ląstelės linkusios tvirtintis prie baltymų turinčių kubelių (17c pav.). Taip pat yra daug ir kitų darbų, demonstruojančių biomolekulių įtaką ląstelių elgsenai [97, 98]. Tačiau dauguma biomolekulių imobilizavimo eksperimentų iki šiol buvo atliekama imobilizuojant biomolekules ant įvairių paviršių dvimatėje erdvėje. Daugiafotone sugertimi paremta fotoįskiepijimo technologija leidžia imobilizuoti biomolekules trimatėje erdvėje. Biomolekulių imobilizavimas trimatėje erdvėje atveria naujas galimybes audinių inžinerijos srityje, nes trimačiai dirbtiniai karkasai, dekoruoti įvairiomis biomolekulėmis, yra žymiai artimesni natūraliems karkasams. Tokių karkasų sukūrimas leistų įgauti naujų žinių apie ląstelių elgseną natūraliame audinyje ir atvertų naujas galimybes, kuriant dirbtinius audinius ar organus.

2 Eksperimentinė dalis

2.1 Interferencinė eksperimentinė sistema

Interferencinės litografijos eksperimentai buvo atliekami, naudojant eksperimentinę sistemą (18 pav.), kurią sudaro: femtosekundinis lazeris „Pharos“ („Šviesos konversija“), teleskopas, difrakcinis optinis elementas („Holo-OR“), dviejų lęšių sistema, diafragma ir XYZ pozicionavimo sistema („Aerotech“).

Eksperimentuose naudotas „Pharos“ lazeris, kurio parametrai buvo tokie: impulsų trukmė ~ 250 fs, impulsų pasikartojimo dažnis keičiamas nuo 1 kHz iki 600 kHz, fundamentinis bangos ilgis - 1030 nm, antros harmonikos bangos ilgis - 515 nm, maksimali vidutinė lazerio galia fundamentaliai harmonikai ~ 6 W, o antrai harmonikai ~ 3 W.



18 pav. Principinė eksperimentinė sistema naudota interferencinės litografijos eksperimentuose.

Eksperimentuose buvo naudojami difrakciniai optiniai elementai (DOE), kurie lazerio pluoštą išskaidydavo į daug difrakcinių maksimumų, bet paprastai ~ 80% pradinės lazerio pluošto energijos buvo sutelkiama keturiuose simetriškai išsidėsčiusiuose pirmos eilės difrakciniuose maksimumuose. Likusi pradinio lazerio pluošto energijos dalis (~ 20%) buvo sutelkiama nuliniame ir

aukštesnės eilės difrakciniuose maksimumuose. Daugumoje eksperimentų nulinės ir aukštesnės eilės difrakciniai maksimumai buvo uždengiami diafragma, o pirmos eilės difrakciniai maksimumai - praleidžiami. DOE pramušimo slenkstis $> 10 \text{ J/cm}^2$ 5 ns trukmės impulsams 1064 nm bangos ilgiui [99]. DOE ir diafragmos dėka gauti keturi identiški pluoštai 4F (dviejų lęšių) sistemos pagalba buvo suvedami erdvėje ir persiklojimo zonoje interferuodavo. Suformuotas interferencinis laukas buvo įrašomas į fotopolimerą, t. y. inicijuojamas fotopolimerizacijos procesas interferencinio intensyvumo skirstinio maksimumuose. Įrašius interferencinį lauką į fotopolimerą, bandinys buvo patalpinamas į organinį tirpiklį (4-metil-2-pentanoną arba izoproponolį), kuris interferenciniu lauku neapšviestas fotopolimero sritis pašalindavo, o apšviestas - ne. Po ryškinimo proceso organinis tirpiklis būdavo išgarinamas ir gaunamas periodinis mikrodarinys, kurio forma atkartodavo interferuojančių pluoštų interferencinį lauką.

2.1.1 Interferencinės sistemos techniniai apribojimai

Šiame skyrelyje aptarsime eksperimentuose naudotos interferencinės sistemos techninius apribojimus, formuojant mažo ir didelio periodo mikrodarinius.

2.1.1.1 Mažiausio periodo apribojimas

Teoriškai, mažiausias keturių identiškų pluoštų interferencinio lauko periodas gali būti paskaičiuotas iš (8), kai kampas tarp interferuojančių pluoštų ir optinės ašies yra lygus 90 laipsnių, tačiau realus mažiausias interferencinio lauko periodas, kurį galima suformuoti su eksperimentine sistema yra visada didesnis už teorinę ribą, dėl įvairių eksperimentinės sistemos ribojimų.

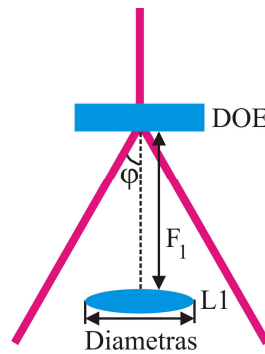
IL su DOE eksperimentinės sistemos formuojamo mikrodarinio periodas Λ priklauso nuo naudojamų lęšių židinio nuotolių ir DOE gardelės periodo [100]:

$$\Lambda = \frac{d F_2}{2 F_1} \quad (20)$$

kur, d - DOE gardelės periodas; F_1 ir F_2 - pirmo ir antro lęšių židinio nuotoliai.

Iš (20) lygties matyti, kad norint suformuoti periodinį darinį su kuo mažesniu periodu, reikia, kad pirmo lęšio L1 (18 pav.) židinio nuotolis F_1 būtų kaip galima didesnis, o antro lęšio L2 (18 pav.) židinio nuotolis F_2 bei naudojamo DOE gardelės periodas kaip galima mažesni. Iš čia ir seka mažiausio periodo ribojimas IL būdu formuojamam periodiniui mikrodariniui.

Didžiausias pirmo lęšio L1 židinio nuotolis F_1 , kuris gali būti naudojamas eksperimentinėje sistemoje yra ribojamas DOE pluoštų atlenkimo kampo φ ir lęšio L1 diametro (19 pav.). Kuo didesnis kampas φ , tuo DOE gardelės periodas d ir židinio nuotolis F_1 - mažesni. Šiuo atveju lęšio L1 židinio nuotolis ir diametras bei DOE atlenkimo kampas turi būti parinkti tokie, kad DOE atlenkti pluoštai tilptų į lęšį L1. Priešingu atveju pluoštų suvedimas į bandinį taptų neįmanomas (19 pav.).



19 pav. Mažiausio periodo ribojimas realioje eksperimentinėje sistemoje: φ - pluošto atlenkimo kampas; F_1 - pirmo lęšio židinio nuotolis; L1 - pirmas lęšis.

Kitas mažiausio periodo ribojimas atsiranda dėl antro lęšio L2 (18 pav.) matmenų. Kaip matyti iš (20) lygties, norint suformuoti kuo mažesnio periodo mikrodarinį, reikia, kad lęšio L2 židinio nuotolis būtų kuo trumpesnis. Todėl lęšio L2 židinio nuotolis turi būti parinktas toks, kad jo diametras būtų pakankamai didelis, kad į jį vis dar patektų lęšio L1 sukolinuoti nuo DOE difragavę pluoštai (18 pav.). Kadangi realaus lęšio židinio nuotolis negali būti mažesnis už lęšio radiusą dėl geometrinės lęšio formos, tai iš čia atsiranda ribojimas mažiausiam lęšio L2 židinio nuotoliui, o tuo pačiu ir mažiausiam galimam formuojamam mikrodarinio periodui.

Atsižvelgus į aukščiau paminėtus apribojimus galima įvertinti mažiausią galimą periodą konkrečiai eksperimentinei IL sistemai su konkrečiais

parametrais. Atliktuose IL eksperimentuose buvo naudojami DOE, kurių pluoštų atlenkimo kampai buvo 0,7 laipsnio (antrai lazerio harmonikai) ir 1,4 laipsnio (fundamentaliai lazerio harmonikai). Abiejų naudotų DOE gardelių periodai buvo $\sim 30 \mu\text{m}$. Eksperimentuose naudotų lęšių efektyvus diametras buvo $\sim 20 \text{ mm}$, o trumpiausias židinio nuotolis - 25 mm . Paprastai eksperimentuose lazerio pluošto diametras ($1/e^2$) prieš DOE buvo $\sim 1,6 \text{ mm}$. Atsižvelgus į šiuos parametrus galima apskaičiuoti maksimalų pirmo lęšio židinio nuotolį ($F_{1\text{maks}}$), kuomet nuo DOE difragavę pluoštai vis dar telpa į pirmą lęšį. Antros harmonikos atveju $F_{1\text{maks}}$ yra $\sim 680 \text{ mm}$, o fundamentalios harmonikos atveju - $\sim 340 \text{ mm}$. Tuomet iš (20) lygties seka, kad mažiausias periodas, kurį galima pasiekti, naudojant interferencinę eksperimentinę sistemą su DOE antrai lazerio harmonikai ir lęšiu L2, kurio židinio nuotolis F_2 yra 25 mm , yra $\sim 0,55 \mu\text{m}$, o fundamentaliai harmonikai - $\sim 1,1 \mu\text{m}$. Mažiausias suformuoto darinio periodas, kurį galima suformuoti su mūsų naudota IL eksperimentine sistema, yra proporcingas naudojamam lazerio bangos ilgiui ($\Lambda_{\text{darinio}} \sim \lambda_{\text{lazerio}}$).

2.1.1.2 Didžiausio periodo apribojimas

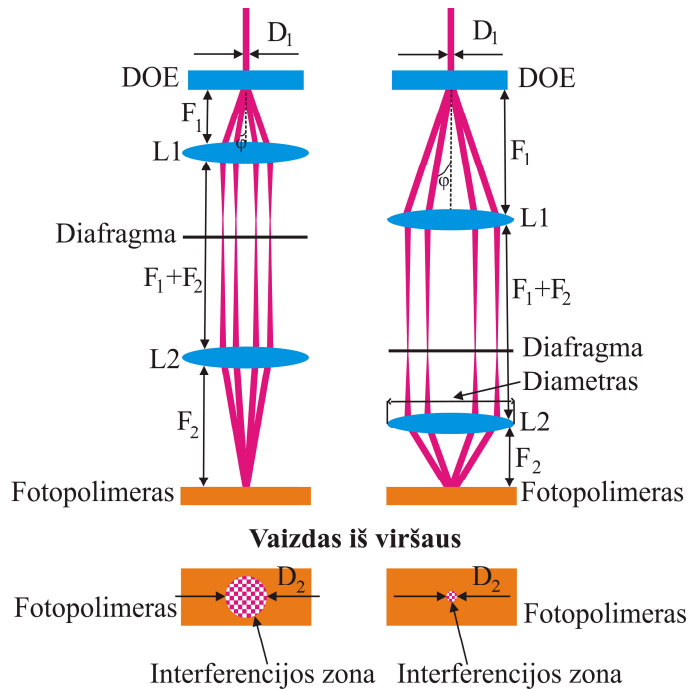
Didžiausiam formuojamo darinio periodui IL metodu nėra teorinės ribos, tačiau realiose eksperimentinėse sistemose ji egzistuoja ir atsiranda dėl DOE pramušimo slenksčio ir lazerio energijos trūkumo fotojautriame bandinyje (nebeužtenka energijos inicijuoti fotopolimerizacijos reakciją).

Panagrinėkime du IL eksperimentinės sistemos atvejus, kurie pavaizduoti 20 paveiksle. Kairėje 20 pav. pusėje pavaizduota IL eksperimentinė sistema didinimo atveju (formuojamo mikrodarinio periodas didesnis arba lygus už DOE gardelės periodą), o dešinėje - mažinimo atveju (formuojamo mikrodarinio periodas mažesnis už DOE gardelės periodą). Abiem atvejais yra naudojami tie patys optiniai elementai, tik pirmu atveju (kairėje) pirmo lęšio L1 židinio nuotolis yra dvigubai trumpesnis už lęšio L2, o antru atveju atvirkščiai. Pirmu atveju interferuojančių pluoštų persiklojimo zonos diametras padidėja du kartus (didinimas priklauso nuo pasirinktų lęšių židinio nuotolių

santykio), lyginant su pradiniu pluošto diametru (20 pav.), o antru atveju atvirkščiai - sumažėja du kartus. Vadinasi, pirmu atveju pluoštų persiklojimo zonoje intensyvumas sumažėja, o antru atveju padidėja, lyginant su pradiniu pluošto intensyvumu. Pluoštų persiklojimo intensyvumo ir pradinio pluošto intensyvumo santykio priklausomybė nuo interferuojančios zonos diametro ir pradinio pluošto diametro yra išreiškiama taip [29]:

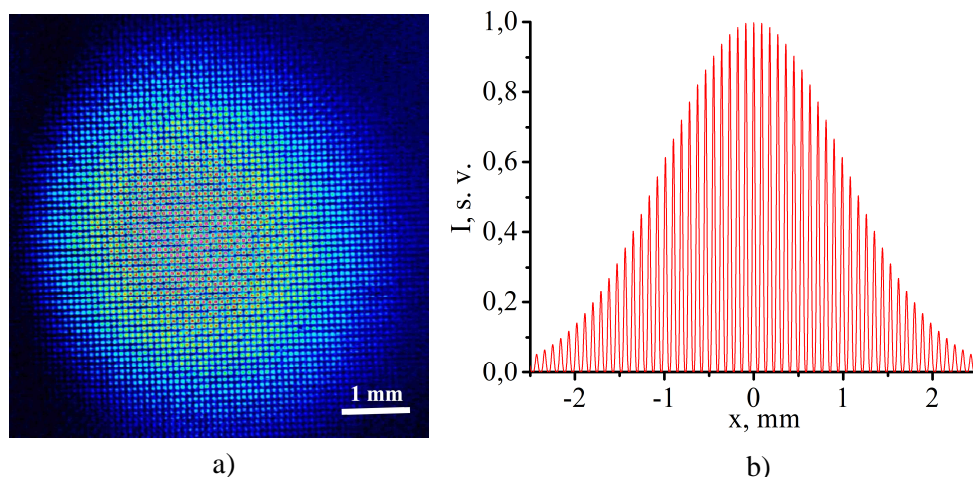
$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2, \quad (21)$$

kur I_2 - interferuojančių pluoštų persiklojimo zonos intensyvumas; I_1 - pradinio pluošto intensyvumas prieš DOE; D_2 - interferuojančių pluoštų persiklojimo zonos diameteras; D_1 - pradinio pluošto prieš DOE diameteras.



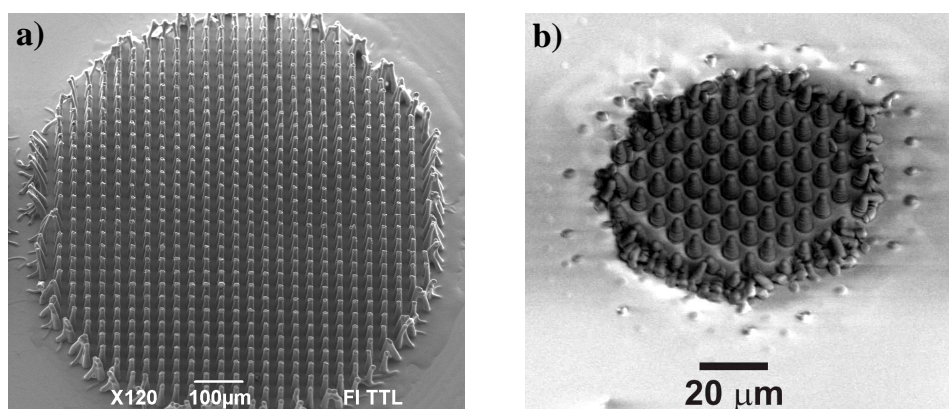
20 pav. IL eksperimentinės sistemos variacijos: kairėje – didinimas; dešinėje – mažinimas. Apačioje yra pavaizduotas bandinio vaizdas iš viršaus ir interferencinės zonos diameteras kiekvienu atveju. φ - DOE pluošto atlenkimo kampas; DOE – difrakcinis optinis elementas; F_1 – pirmo lęšio židinio nuotolis; $L1$ – pirmas lęšis; F_1+F_2 – pirmo ir antro lęšių židinių nuotolių suma; $L2$ – antras lęšis; F_2 – antro lęšio židinio nuotolis; D_1 – pradinio pluošto diameteras; D_2 – interferencinės zonos diameteras.

Šiuo atveju, intensyvumo skirstinio gaubtinė pluoštų persiklojimo zonoje yra Gauso formos (t. y. intensyvumas zonos centre yra didesnis nei krašte (21 pav.)), nes visuose atliktuose IL eksperimentuose buvo naudojami Gauso formos pluoštai.



21 pav. a) Keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys; b) sumodeliuotas keturių pluoštų intensyvumo skirstinys išilgai interferencinės zonos.

Iš (21) formulės matyti, kad pirmu atveju, pavaizduotu 20 pav. kairėje, intensyvumas interferencinėje zonoje yra keturis kartus mažesnis nei pradinio pluošto intensyvumas, o antru atveju (dešinėje) atvirkščiai - keturis kartus didesnis. Taigi, pirmu atveju intensyvumas interferencinėje zonoje yra net 16 kartų mažesnis, lyginant su intensyvumu interferencinėje zonoje antru atveju. Iš šio pavyzdžio matyti, kad formuojant didesnio periodo darinius, intensyvumas apdirbimo zonoje stipriai sumažėja. Dėl to darinių formavimo laikas pailgėja, nes, esant mažesniai intensyvumui, reikia ilgesnės ekspozicijos trukmės, norint pasiekti lazerinės apšvitos dozės vertę, viršijančią fotopolimerizacijos slenkstį.



22 pav. IL metodu suformuotų periodinių mikrodarinių su skirtingais periodais pavyzdžiai: a) 30 μm periodas, vidutinė lazerio galia $\sim 0,7 \text{ W}$; impulsų pasikartojimo dažnis 5 kHz; lazerinė ekspozicija 5 min; energijos tankis $\sim 0,04 \text{ J/cm}^2$; smailinis intensyvumas $\sim 0,15 \text{ TW/cm}^2$. b) 7,5 μm periodas, vidutinė lazerio galia $\sim 0,2 \text{ W}$, impulsų pasikartojimo dažnis 20 kHz, lazerinė ekspozicija 1 s; energijos tankis $\sim 1,02 \text{ J/cm}^2$; smailinis intensyvumas $\sim 3,4 \text{ TW/cm}^2$.

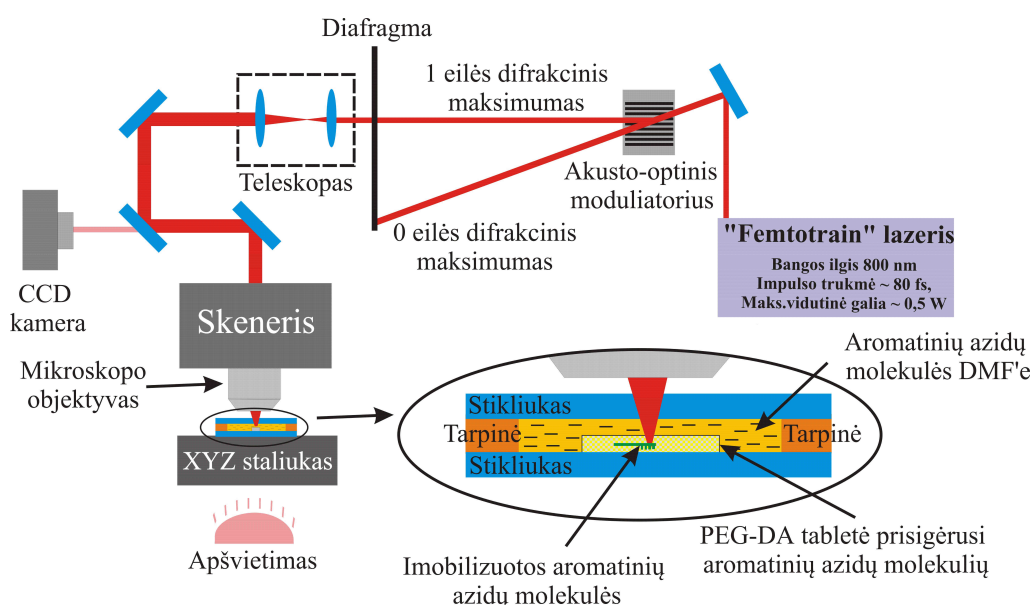
22 pav. pateikti IL metodu suformuotų dviejų periodinių mikrodarinių su skirtingais periodais (30 μm ir 7,5 μm) pavyzdžiai. Šie mikrodariniai buvo suformuoti, naudojant DOE su 30 μm gardelės periodu ir lęšius, kurių židinio nuotoliai 25 mm ir 50 mm bei 1030 nm lazerio bangos ilgį. 30 μm periodo darinio formavimo atveju pirmo lęšio židinio nuotolis buvo 25 mm, o antro 50 mm. 7,5 μm periodo darinio formavimo atveju atvirkščiai. 30 μm periodo darinys buvo formuojamas su $\sim 0,7$ W vidutine lazerio galia ir 5 kHz impulsų pasikartojimo dažniu bei 5 min lazerinės ekspozicijos trukme. Atitinkamai 7,5 μm periodo darinys buvo formuojamas su $\sim 0,2$ W vidutine lazerio galia ir 20 kHz impulsų pasikartojimo dažniu bei 1 s lazerinės ekspozicijos trukme. Nepaisant to, kad 7,5 μm periodo darinys buvo formuojamas su mažesne impulso energija nei 30 μm periodo darinys, tačiau jo lazerinės ekspozicijos trukmė buvo žymiai trumpesnė, lyginant su 30 μm periodo darinio ekspozicijos trukme, nes, kaip matyti iš 22 pav., skiriasi periodinių darinių plotai, suformuoti viena ekspozicija. Todėl ir energijos tankis apdirbimo srityje 7,5 μm periodo atveju yra žymiai didesnis nei 30 μm periodo atveju ir atitinkamai lygus $\sim 1,02$ J/cm² (smailinis intensyvumas $\sim 3,4$ TW/cm²) ir $\sim 0,04$ J/cm² (smailinis intensyvumas $\sim 0,15$ TW/cm²).

Vadinasi, didinant formuojamo darinio periodą, viena lazerine ekspozicija apdorota sritis didėja, o tuo pačiu mažėja ir intensyvumas joje. Kadangi didžiausias energijos tankis, kuris gali patekti į bandinį yra ribojamas DOE pramušimo slenksčio, tai egzistuoja riba didžiausiam formuojamo mikrodarinio periodui, nes į bandinį patenkanti lazerinės apšvitos dozės vertė gali būti per maža net ir esant didelėms lazerinės ekspozicijos trukmėms, kad viršytų fotopolimerizacijos slenkstį.

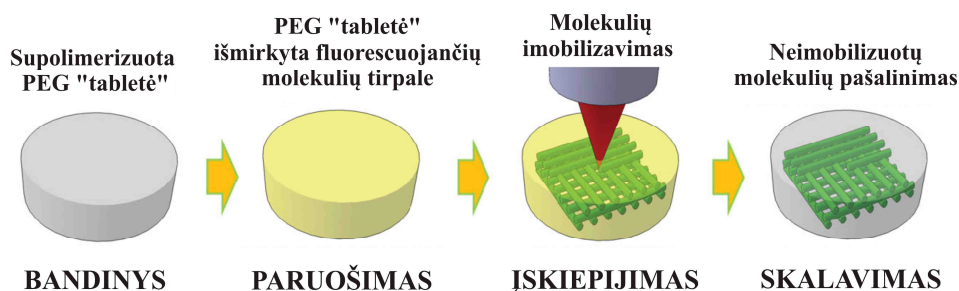
2.2 Fotoįskiepijimo eksperimentinė sistema

Fotoįskiepijimo eksperimentai buvo atliekami, naudojant eksperimentinę sistemą, kuri pavaizduota 23 paveiksle. Šią sistemą sudaro: titano safyro femtosekundinis lazeris „Femtotrain“ („High Q“), akusto-optinis moduliatorius, teleskopas, galvoskenneris „HurryScan“ („ScanLab“), 20x

mikroskopinis objektyvas („Zeiss“, NA=0,8), XYZ pozicionavimo staliukas ir CCD kamera. Femtosekundinis lazeris „Femtotrain“ generuoja ~ 80 fs trukmės impulsus su 73 MHz pasikartojimo dažniu. Lazerio maksimali vidutinė galia yra ~ 0,5 W, o centrinis bangos ilgis - 800 nm. Akustooptinis moduliatorius yra naudojamas greitam pluošto perjungimui ir vidutinės galios reguliavimui. Teleskopas išplečia lazerio pluoštą, kad jį būtų galima aščiau sufokusuoti į bandinį. Galvoskennerio dėka lazerio pluoštas yra skenuojamas bandinyje, o XYZ pozicionavimo staliukas gali judinti bandinį visomis trimis ašimis, praplėsdamas galvoskennerio darbinį lauką. CCD kameros dėka galima stebėti fotoįskiepijimo procesą tiesiogiai.



23 pav. Principinė eksperimentinė sistema naudota fotoįskiepijimo eksperimentuose.



24 pav. Fotoįskiepijimo eksperimento schema [5].

Fotoįskiepijimo eksperimento schema pavaizduota 24 paveiksle. Kaip matyti iš 24 pav., šis procesas susideda iš kelių etapų: 1) bandinio paruošimo; 2) molekulių imobilizavimo; 3) neimobilizuotų molekulių pašalinimo,

skalaujant bandinį.

PEG matricos paruošimas vyko taip: hidrogelis PEG-DA-700 (polietileno glikolio diakrilatas, kurio molekulinė masė 700) yra sumaišomas su DMF (dimetilformamido) tirpalu santykiu 50:50. Tada į PEG-DA:DMF tirpalą dar yra įmaišomas fotoiniciatorius Irgacure819, kurio koncentracija mišinyje yra 1%. Gautas mišinys patalpinamas į cilindro formos duobutes, kurių diametras 6 mm ir 5 min švitinamas ultravioletine šviesa (buvo naudojama „Intelliray 600“ ultravioletinė lempa). Apšvietus šviesa, įvyksta fotopolimerizacijos procesas ir fotopolimeras esantis cilindro formos duobutėse sukietėja. Tokiu būdu gaunamas „tabletės“ formos PEG matricos darinys (24a pav.), turintis didelius tarpus tarp molekulių. Tuomet PEG „tabletė“ yra patalpinama mažiausiai vienai savaitei į DMF tirpalą, reguliariai keičiant DMF tirpalą, tam, kad būtų išplautos likusios nesurištos monomero ir fotoiniciatoriaus molekulės.

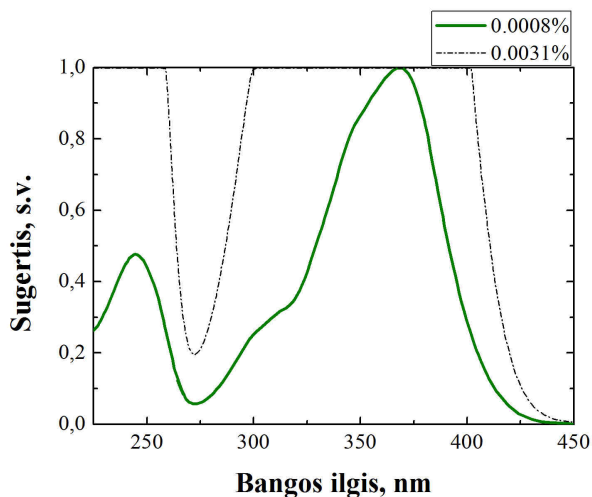
Išskalauta PEG „tabletė“ yra patalpinama į DMF tirpalą su 0,5% aromatinių azidų molekulių (AFA, AFA-3 arba BAC-M) koncentracija. Kadangi PEG „tabletės“ vidinė struktūra yra porėta, tai aromatinės azido molekulės gali laisvai judėti „tabletės“ viduje ir įsigerti į PEG „tabletę“ (panašiai kaip kempinė prisigeria vandens). Paprastai šis procesas trunka apie parą. Tokia aromatinių molekulių prisigėrusi PEG „tabletė“ yra paruošta fotoįskiepijimo eksperimentams.

Tuomet PEG „tabletė“ prisigėrusi aromatinių molekulių yra apdorojama lazeriu, t. y. vyksta aromatinių azido molekulių imobilizavimas norimoje PEG matricos vietoje (24c pav.). Šiuo atveju, dėl netiesinės sugerties molekulių imobilizacija vyksta tik sufokusuoto lazerio pluošto židinyje. Lazerio pluošto nepaveiktos fluorescuojančios molekulės neprisijungia prie PEG matricos ir pašalinamos iš jos, skalaujant PEG „tabletę“ DMF tirpale (24d pav.). Imobilizuotos aromatinės azidų molekulės pasižymi fluorescencija, todėl jas galima stebėti tiesiogiai lazeriniu skenuojančiu mikroskopu (LSM). Eksperimentų rezultatai buvo stebimi „LSM-700“ (Carl-Zeiss) lazeriniu skenuojančiu mikroskopu.

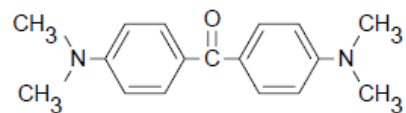
2.3 Naudotos medžiagos ir bandinių paruošimas

2.3.1 SZ2080

SZ2080 (cheminė formulė $C_4H_{12}SiZrO_2$) – tai hibridinis organinis-neorganinis polimeras legiruotas Zr metalu. Šis polimeras yra sintetinamas FORTH institute (Graikija) [61] ir gali būti vadinamas ORMOSIL'u (angl. ORganically MOdified SILica). SZ2080 susintetinamas, vykdant hidrolizės ir kondensacijos reakcijas, kurių metu metalų oksidai jungiasi su vandens molekulėmis. Reakcijos katalizatorius gali būti koks nors tirpiklis (HCl ar NH_3). SZ2080 pavadinime yra užkoduotas dviejų pagrindinių polimero komponentų (cirkonio propoksido (ZPO) ir metakriloksipropiltrimetoksisilano (MAPTMS)) molinis santykis. SZ2080 atveju ZPO ir MAPTMS santykis yra: 2:8. Keičiant junginių koncentracijų santykį, galima keisti medžiagos savybes, pvz.: cirkonio koncentracijos didinimas padidina medžiagos lūžio rodiklį ir mažina jos traukimąsi [61]. Būtent dėl mažo traukimosi ir tvirtumo SZ2080 puikiai tinka dariniams formuoti daugiafotonės polimerizacijos būdu.



a)



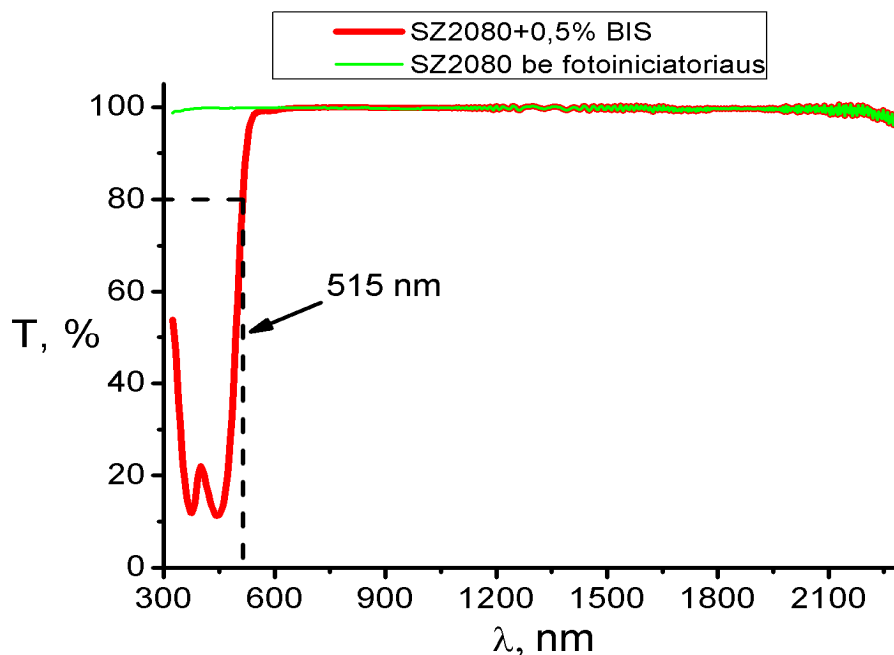
b)

25 pav. a) BIS sugerties spektras metanolio tirpale; b) BIS cheminė struktūrinė formulė.

Norint padidinti fotopolimerizacijos reakcijos kvantinę išeigą SZ2080 polimere, į jį yra įmaišomas fotoiniciatorius 4,4-bis(dimetilamino)benzofenonas (BIS), kurio koncentracija įvairiuose bandymuose buvo keičiama nuo 0,5% iki 2%. Šio fotoiniciatoriaus sugerties spektras metanolio tirpale pateiktas 25a pav.

(sugerties maksimumas yra ties ~ 370 nm), o cheminė struktūrinė formulė 25b paveiksle.

Prieš vykdant eksperimentus su SZ2080 bandiniais, jie buvo pakaitinami apie 30 min 95°C temperatūroje. Iš bandinių buvo išgarinamas tirpiklis ir jie sukietėjo. Taip paruošto fotopolimero SZ2080 su 0,5% BIS fotoiniciatoriaus koncentracija (SZ2080+0.5%BIS) optinio pralaidumo spektras yra pateiktas 26 paveiksle. Kaip matyti iš 26 pav., fotopolimeras SZ2080+0.5%BIS turi du sugerties maksimumus: ties 444 nm ir 376 nm. Sugertis ties 515 nm (antra eksperimentuose naudoto lazerio harmonika) yra $\sim 20\%$, o 1030 nm bangos ilgiui (pirma lazerio harmonika) fotopolimeras yra skaidrus, todėl fotopolimerizacijos reakcija su pirma lazerio harmonika gali būti inicijuota tik netiesinės sugerties dėka.



26 pav. Išmatuotas kietoje būsenoje esančio fotopolimero SZ2080 su 0,5% fotoiniciatoriaus BIS koncentracija ir be fotoiniciatoriaus pralaidumo spektrai.

Įvairių darinių formavimas SZ2080 fotopolimere vyksta jau kieto būvio medžiagoje, todėl SZ2080 bandiniuose suformuoti dariniai pasižymi labai mažu susitraukimo efektu. SZ2080 fotopolimere suformuoti dariniai yra ryškinami 2-metil-4-pentanono tirpiklyje, nes šviesa paveiktos fotopolimero sritys yra netirpios šiame tirpiklyje, o šviesa nepaveiktos SZ2080 sritys išlieka

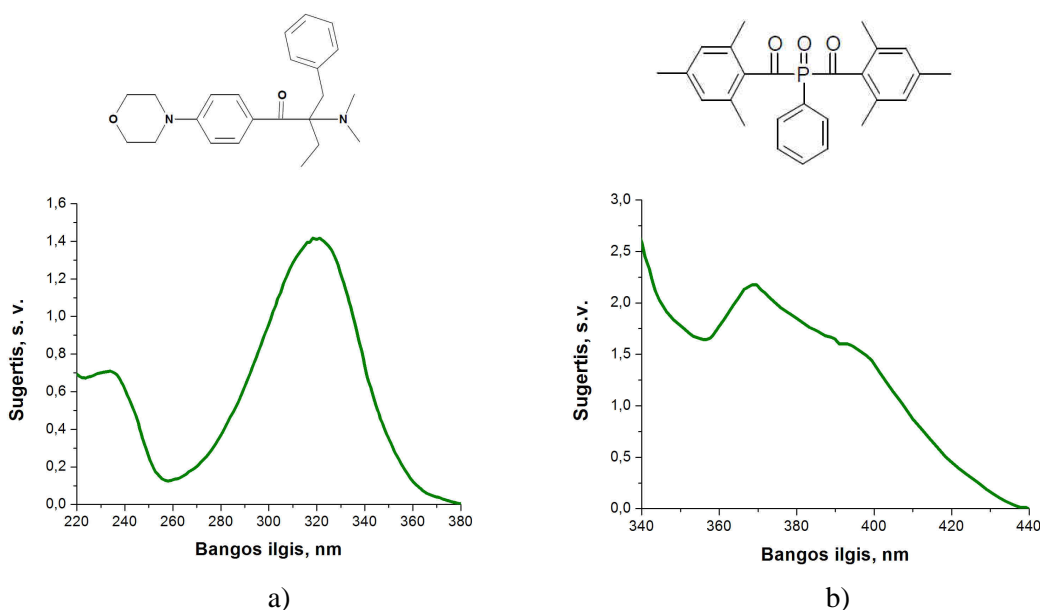
PEG-DA yra biosuderinama [3] ir bioskaidi [53] medžiaga t.y. ši medžiaga sukelia minimalią uždegiminę reakciją organizme ir po tam tikro laiko yra suskaidoma į nekenksmingas medžiagas. PEG-DA bioskaidumas priklauso nuo jo molekulinės masės ir sudėties [53]. Dėl šių savybių PEG-DA yra tinkamas karkasų formavimui ir taipogi gali būti panaudojamas įvairiuose biomediciniuose taikymuose: apsaugant nuo trombozės [105] ar nuo pooperacinių sąaugų formavimosi [106, 107], vaistų patekimui į organizmą [108], kaip biojutiklių danga [109, 110] ar ląstelių transplantacijai [111, 112].

PEG hidrogelis gali sugerti daug vandens, kuris prisideda prie maistinių medžiagų difuzijos, gelio viduje, todėl tai yra tinkama medžiaga dirbtiniams karkasams formuoti, nes karkasai iš PEG pasižymi savybėmis panašiomis į biologinių audinių. Didelis ląstelių gyvybingumas buvo pastebėtas įvairių tipų ląstelėms augintomis ant PEG hidrogelio [113].

Eksperimentuose buvo naudota skirtingos molekulinės masės PEG-DA polimerai, kurie yra skaidrūs infraraudonojoje srityje [114]. Interferencinės litografijos eksperimentuose naudoto PEG-DA molekulinė masė buvo 258, o graftingo - 700. Tai santykinai maža molekulinė masė, lyginant su kitais šios klasės fotopolimerais. Norint padidinti fotopolimerizacijos reakcijos inicijavimo kvantinę išeią į PEG-DA polimerą buvo įmaišomas fotoiniciatorius: IL eksperimentuose - Irgacure369 (Ciba, Šveicarija), o fotoįskiepijimo eksperimentuose - Irgacure819 (Ciba, Šveicarija). Šių fotoiniciatorių cheminės struktūrinės formulės ir sugerties spektrai pavaizduoti 28 paveiksle. Irgacure369 ir Irgacure819 yra komerciniai 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanono-1 (Irgacure369) ir bis(2,4,6-trimetilbenzol) fenilfosfinoksido (Irgacure819) pavadinimai.

IL eksperimentų metu PEG-DA polimere suformuoti dariniai keletą minučių buvo ryškinami izopropanolyje, o vėliau išdžiovinami kambario temperatūroje.

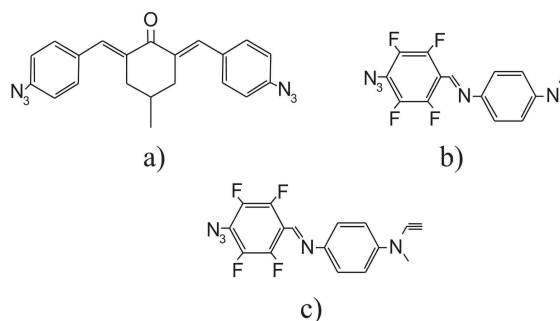
Fotoįskiepijimo eksperimentuose PEG-DA polimeras buvo naudojamas kaip matrica, kurioje imobilizuojamos aromatinių azidų (BAC-M, AFA, AFA-3) molekulės.



28 pav. Eksperimentuose naudotų fotoiniciatorių Irgacure369 (a) ir Irgacure819 (b) struktūrinės cheminės formulės ir sugerties spektrai acetonitrilo tirpale [115].

2.3.3 Aromatiniai azidai BAC-M, AFA, AFA-3 ir jų sintezė

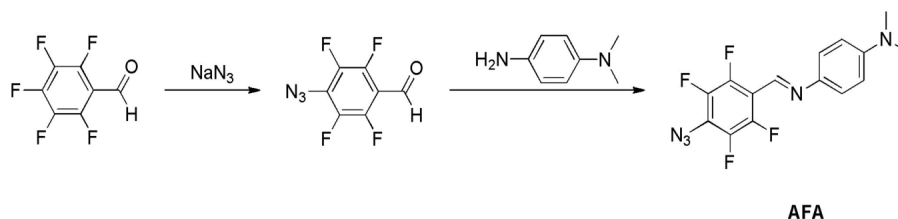
Graftingo eksperimentuose buvo naudoti šie aromatiniai azidai: 2,6-bis(4-azidobenzilideno)-4-metilcikloheksanas (BAC-M), N^1 -(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzilideno)- N^4 , N^4 -dimetilbenzeno-1,4-diaminas (AFA) ir (E)- N^1 -(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzilideno)- N^4 -metil- N^4 -(prop-2-in-1-il)benzeno-1,4-diaminas (AFA-3). Šių molekulių cheminės struktūrinės formulės pavaizduotos 29 paveiksle. BAC-M molekulę galima įsigyti iš Sigma-Aldrich kompanijos, o AFA ir AFA-3 molekulės buvo susintetintos Vienos technologijos universitete.



29 pav. Eksperimentuose naudotų aromatinių azidų cheminės struktūrinės formulės: a) BAC-M; b) AFA; c) AFA-3.

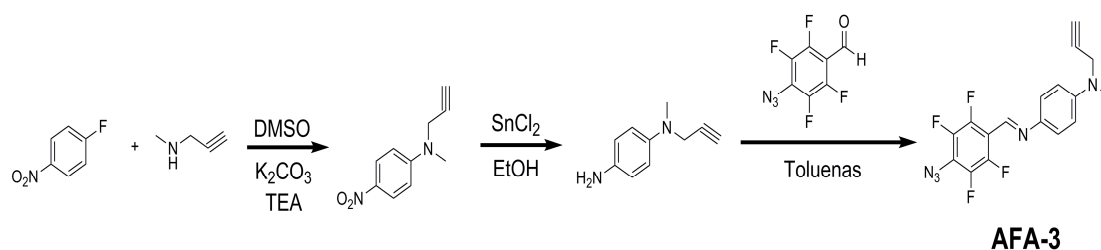
AFA sintezės schema pavaizduota 30 paveiksle. AFA molekulės sintezės procedūra: natrio azidas (NaN_3) ir pentafluorobenzaldehydas ištirpinami

acetono ir vandens mišinyje. Gautas mišinys kaitinamas 8 valandas, o tada atšaldomas iki kambario temperatūros ir praskiedžiamas vandeniu bei ekstrahuojamas (perskiriamas) eteriu ir išgarinamas. Gaunamas 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzaldehydas, kuris su N,N-dimetilbenzeno-1,4-diaminu ištirpinamas toluene. Šis tirpalas maišomas per naktį kambario temperatūroje ir išgarinamas vakuume. Tokiu būdu gaunami geltoni AFA milteliai.



30 pav. AFA sintezės schema.

AFA-3 sintezė pavaizduota 31 paveiksle. 4-fluoro-1-nitrobenzenas, N-metilpropargilaminas, kalio karbonatas (K_2CO_3) ir trietilaminas (TEA) ištirpinami dimetilsulfoksido (DMSO). Mišinys maišomas per naktį 50 °C temperatūroje ir po to supilamas į šaltą vandenį. Gautos nuosėdos surenkamos filtruojant ir nuplaunamos vandeniu bei 2-propanoliu ir gaunamas N-metil-4-nitro-N-(prop-2-in-1-il)anilinas. N-metil-4-nitro-N-(prop-2-in-1-il)anilinas ir alavo (II) chloridas ištirpinami etanolyje (EtOH). Mišinys yra maišomas ir kaitinamas 21 valandą. Nuosėdos pašalinamos centrifuguojant, tirpalas ekstrahuojamas etilo acetatu ir gaunamas N¹-metil-N¹-(prop-2-in-1-il)benzeno-1,4-diaminas. N¹-metil-N¹-(prop-2-in-1-il)benzeno-1,4-diaminas ir 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzaldehydas ištirpinami toluene. Gautas tirpalas maišomas per naktį kambario temperatūroje bei išgarinamas vakuume ir gaunami geltoni AFA-3 milteliai.



31 pav. AFA-3 sintezės schema.

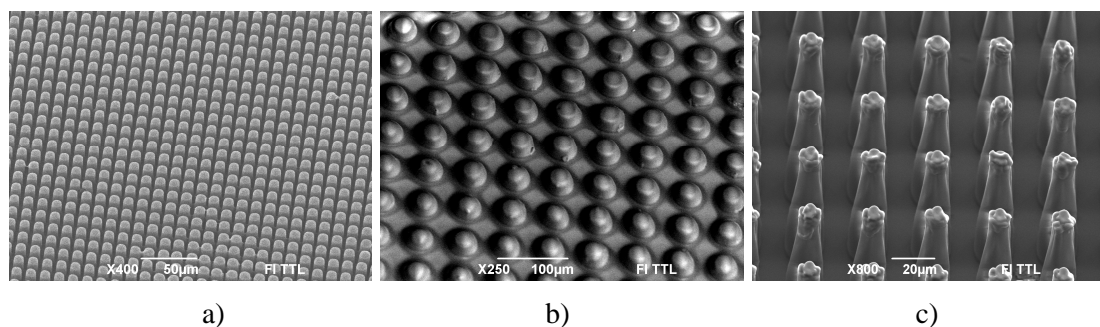
3 Interferencinės litografijos metodu formuojamų periodinių mikrodarinių formos valdymas

Šiame skyriuje aptarsime periodinių mikrodarinių, formuojamų IL metodu, formos valdymo galimybes, keičiant pluoštų skaičių, fazę, bangos ilgį ir kampą tarp interferuojančių pluoštų. Taip pat pademonstruosime periodinių mikrodarinių formavimo dideliame plote (didesniame nei viena lazerine ekspozicija apdirbamas plotas) galimybes ir aptarsime formuojamų mikrodarinių griuvimą įtakojančius veiksnius.

Čia pateikti rezultatai publikuoti „Lithuanian Journal of Physics“ [35] ir „Physics procedia“ [29] žurnaluose.

3.1 Lazerinio proceso parametrų įtaka mikrodarinių formai

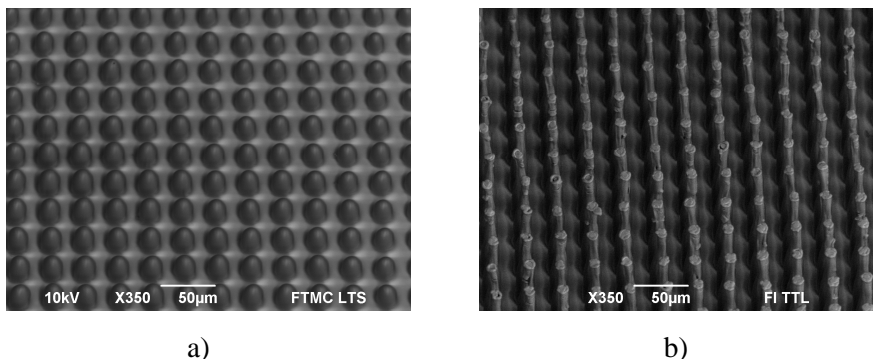
Naudojant keturių pluoštų interferenciją, IL būdu yra suformuojamas mikrostulpelių masyvas. Suformuotų mikrostulpelių su skirtingais periodais (12 μm , 60 μm ir 30 μm) SZ2080 fotopolimere pavyzdžiai, pateikti 32 paveiksle. Šie dariniai buvo suformuoti, naudojant skirtingą lazerio bangos ilgį, interferuojančių pluoštų suvedimo kampą ir ekspozicijos trukmę.



32 pav. Skirtingo periodo dariniai SZ2080 medžiagoje, pagaminti naudojant keturių pluoštų interferenciją: a) 12 μm (interferuojančių pluoštų suvedimo kampas $\theta \sim 1,74^\circ$), b) 60 μm ($\theta \sim 0,35^\circ$), c) 30 μm ($\theta \sim 1,4^\circ$). Lazerinio proceso parametrai: bangos ilgis 515 nm (a, b) ir 1030 nm (c), ekspozicijos trukmė 1 min (a, b) ir 5 min (c), impulso energija 6 μJ (a), 21 μJ (b) ir 140 μJ (c). SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

Formuojant stulpelių masyvą, svarbu yra ne tik periodas tarp stulpelių, bet ir laisvos erdvės tarpas tarp gretimų stulpelių (pavyzdžiui laštelių auginimui). Šis tarpas gali būti keičiamas, naudojant skirtingo bangos ilgio spinduliuotę arba valdant lazerinės spinduliuotės dozę (ekspozicijos trukmės ir vidutinės

lazerio galios sandaugą). Mikrostulpelių masyvai suformuoti, naudojant skirtingo bangos ilgio lazerinę spinduliuotę (fundamentinę ir antrą harmoniką) yra pavaizduoti 33 paveiksle.

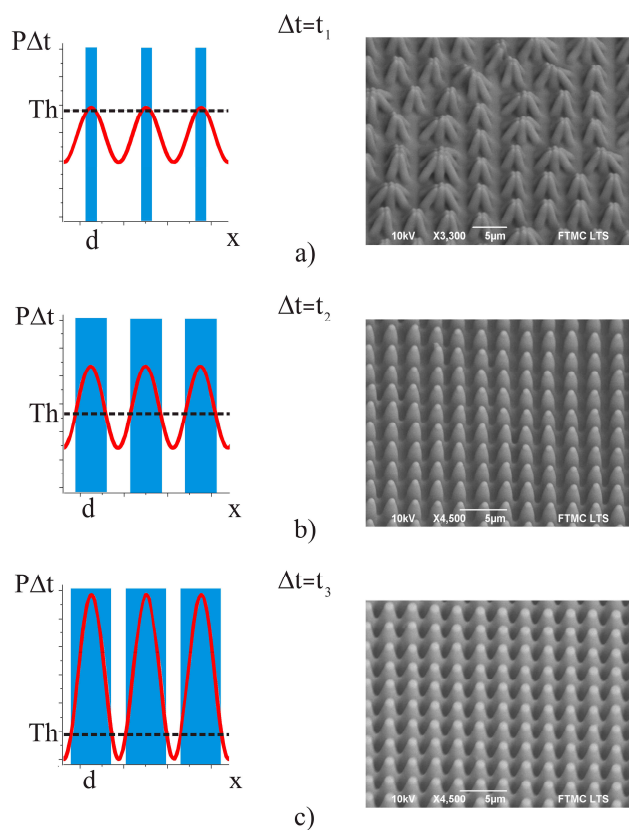


33 pav. 30 μm periodo stulpelių masyvai suformuoti SZ2080 fotopolimere naudojant: a) antrą lazerio harmoniką (515 nm) su vidutine lazerio galia ~ 270 mW, pasikartojimo dažniu – 100 kHz, smailiniu impulso intensyvumu $\sim 4,3$ GW/cm², ekspozicijos trukme 5 s ir BIS koncentracija 0,5 %; b) fundamentinę lazerio harmoniką (1030 nm), vidutinę lazerio galią ~ 700 mW, pasikartojimo dažnį – 5 kHz, smailinį impulso intensyvumą $\sim 0,22$ TW/cm², ekspozicijos laiką 5 min ir BIS koncentraciją 2 %. SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

Stulpeliai suformuoti, naudojant antrą harmoniką (515 nm) yra storesni, lyginant su fundamentine harmonika (1030 nm) suformuotais stulpeliais, nepaisant to, kad lazerinės apšvitos dozė, impulso energija ir fotoiniciatoriaus koncentracija fundamentinės harmonikos atveju yra atitinkamai 155 kartus, 51 kartą ir 4 kartus didesni, lyginant su antros harmonikos atveju. Viso to priežastis yra tai, kad antros harmonikos atveju lazerinė spinduliuotė yra sugerama vienfotoniškai, nes naudojamas lazerinės spinduliuotės bangos ilgis (515 nm) patenka į naudojamo fotopolimero (SZ2080+0,5%BIS) sugerties juostos kraštą (26 pav.), o fundamentinės harmonikos atveju, lazerinės spinduliuotės bangos ilgiui (1030 nm) naudojamas fotopolimeras SZ2080+2%BIS yra skaidrus. Todėl fotopolimerizacijos reakcija yra sukeliama tik vykstant daugiafotonei sugerčiai, kuriai sukelti reikia didelio spinduliuotės intensyvumo.

IL būdu formuojamų stulpelių storį galima kontroliuoti dar ir keičiant lazerinės apšvitos dozę. Mikrodarinių, suformuotų, naudojant skirtingą lazerinės apšvitos dozę, pavyzdžiai pateikti 34 paveiksle. Šiuo atveju lazerinė apšvitos dozė buvo keičiama, keičiant lazerinės ekspozicijos trukmę, o vidutinė

lazerio galia visais atvejais buvo naudojama tokia pati. Kai lazerinės ekspozicijos trukmė buvo trumpa (0,1 s), t. y. lazerinė apšvitos dozė buvo artima dozei, kuriai esant sugeneruojamas minimalus radikalų tankis reikalingas įvykti fotopolimerizacijos procesui (fotopolimerizacijos slenksčiui), tai suformuoti mikrodariniai buvo ploni ir per silpni, kad nesugriūtų veikiami kapiliarinių jėgų ryškinimo proceso metu (34a pav.) [4]. Didinant lazerinės spinduliuotės dozę, fotomodifikuotos sritys (mėlyna sritis 34 pav. kairėje) plėtėja, o suformuoti mikrodariniai tampa tvirtesni ir jau nesugriūna ryškinimo proceso metu (34b pav.). Toliau didinant lazerinės apšvitos dozę, fotopolimerizacijos slenkstis yra viršijamas dar didesnėje srityje, o atstumas tarp fotomodifikuotų sričių dar labiau sumažėja (34c pav.). Todėl yra suformuojamas mikrodarinys, kurio stulpeliai, dėl radikalų difuzijos iš vienos fotomodifikuotos srities į kitą, persikloja (34c pav.) [116].



34 pav. Mikrodariniai, suformuoti SZ2080+0.5%BIS fotopolimere, naudojant keturių pluoštų interferenciją ir skirtingas ekspozicijos trukmes: a) $t_1=0,1$ s; b) $t_2=0,5$ s; c) $t_3=1$ s. Kairėje pusėje pavaizduotas periodinio intensyvumo skirstinio pjūvis. Mėlyna sritis – lazerine spinduliuote fotomodifikuota sritis; Th – polimerizacijos slenkstis; d – fotomodifikuotos srities diametras; x – koordinatė; $P\Delta t$ – lazerinės apšvitos dozė. Dešinėje pusėje esantys dariniai buvo suformuoti su šiais lazerinio proceso parametrais: 515 nm, ~ 230 mW, 100 kHz, ~ 33 GW/cm²; darinių periodas - 2.5 μ m. SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

3.2 Lazerinio proceso parametrų įtaka periodinių mikrodarinių tvirtumui

Keičiant lazerinės apšvitos dozę, keičiasi ne tik formuojamų mikrodarinių matmenys, bet ir jų standumas. Mikrodarinių standumas priklauso nuo darinio formos ir jo matmenų. Plokštelės ir stulpelio formos mikrodarinių standumas S atitinkamai išreiškiami taip [117]:

$$S_{\text{plokštelei}} = \sqrt[3]{E} / \rho \quad (22)$$

$$S_{\text{stulpeliui}} = \sqrt{E} / \rho \quad (23)$$

kur E - Jungo modulis, o ρ – medžiagos tankis. Vadinasi, tokio pačio aukščio stulpelio standumas yra didesnis už plokštelės standumą, kai Jungo modulis E ir medžiagos tankis ρ abiem atvejais yra tokie patys. Kuo standesnis mikrodarinytis tuo jo sugriuvimo tikimybė ryškinimo proceso metu yra mažesnė. Ryškinimo proceso metu suformuotus mikrodarinius veikia kapiliarinės jėgos, kurios yra pagrindinė mikrodarinių griuvimo priežastis. Labai aukšti stulpeliai gali sugriūti ir dėl gravitacijos, neatlaikę savo svorio. Bendru atveju, kapiliarinė jėga yra proporcinga skysčio paviršiaus įtempimo koeficientui γ ir atsiranda dėl sistemos polinkio minimizuoti paviršiaus energiją. Kapiliarinės jėgos pasireiškimas priklauso nuo mikrodarinių geometrinės formos. Kapiliarinė jėga tarp dviejų plokštelių tarp kurių atstumas lygus D , yra išreiškiama taip [118]:

$$F = 2\pi H L \gamma \cos \Theta / D \quad (24)$$

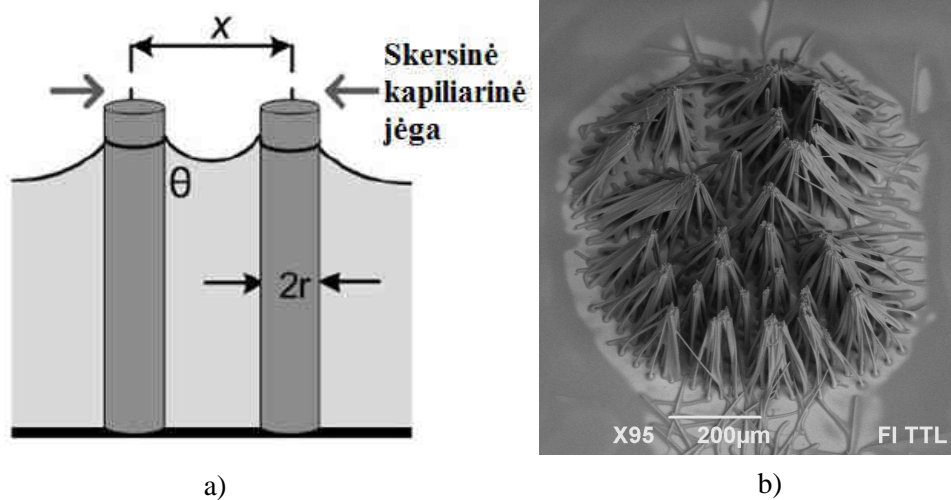
kur γ - paviršiaus įtempimo koeficientas; Θ - kontaktinis kampas; H – plokštumos aukštis; L – plokštumos ilgis.

Kapiliarinė jėga tarp dviejų skystyje (ryškale) panardintų stulpelių (35a pav.) yra išreiškiama taip [119]:

$$F = \frac{2\pi\gamma r^2 \cos^2 \Theta}{\sqrt{x^2 - 4r^2}} \quad (25)$$

kur r - stulpelio radiusas; γ - paviršiaus įtempimo koeficientas; Θ - kontaktinis stulpelio ir ryškalo kampas; x - atstumas tarp stulpelių centrų (periodas).

Skersinė kapiliarinė jėga tarp dviejų dalinai panardintų stulpelių atsiranda dėl skysčio paviršiaus deformacijos, kurią sukelia stulpelių ir skysčio sąveika (35a pav.). Iš (25) lygties matyti, kad skersinės kapiliarinės jėgos, veikiančios stulpelių skystyje, dydis priklauso nuo periodo tarp stulpelių, nuo stulpelių diametro, kontaktinio kampo ir paviršiaus įtempimo koeficiento.



35 pav. a) Skersinė kapiliarinė jėga tarp dviejų dalinai panardintų cilindų (stulpelių) [119]; b) viena lazerine ekspozicija suformuoti aukšti mikrostulpeliai ($> 100 \mu\text{m}$), kurie ryškinimo proceso metu sugriūna. Mikrostulpelių formavimo lazerinio proceso parametrai: lazerio bangos ilgis: 1030 nm, vidutinė lazerio galia $\sim 700 \text{ mW}$, pasikartojimo dažnis 5 kHz, ekspozicijos trukmė 2 min. Mikrostulpelių periodas: $30 \mu\text{m}$. SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

Stulpeliai veikiami kapiliarinių jėgų ryškinimo proceso metu sugriūna (35b pav.), jei jų Jungo modulio vertė yra mažesnė už kritinę vertę [120]:

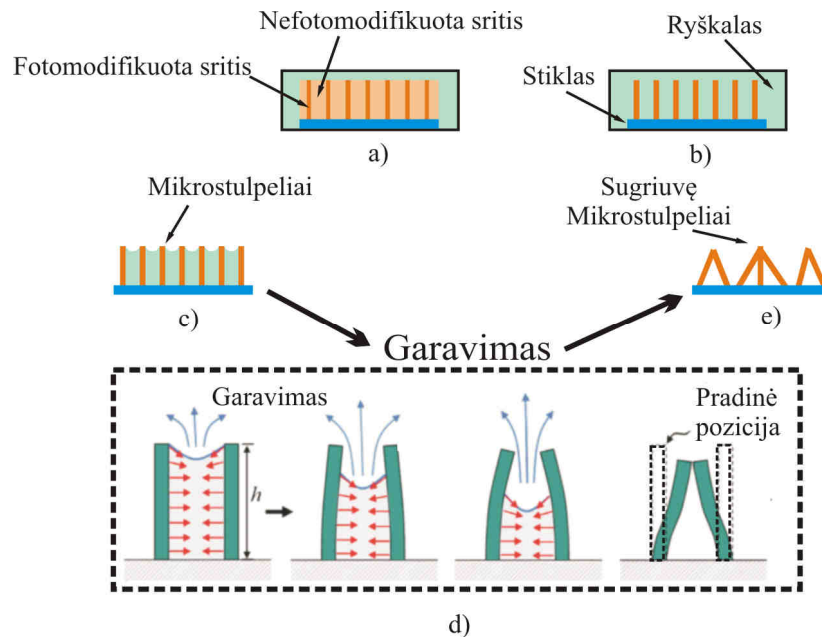
$$E_{kr} = \frac{24\gamma H^4}{(2r)^3 D^2} \quad (26)$$

kur r - stulpelio radiusas; H - stulpelio aukštis; γ - paviršiaus įtempimo koeficientas; $D = x - 2r$ yra tarpas tarp stulpelių.

Iš (26) lygties matyti, kad kritinis Jungo modulis didėja, didėjant stulpelių aukščiui ir mažėjant stulpelių diametru ir periodui tarp stulpelių. Vadinasi, kuo aukštesnis ir mažesnis diametro stulpelis bei mažesnis periodas tarp jų, tuo kritinis Jungo modulis bus didesnis ir tuo sunkiau bus stulpeliams išlikti stabiliems t. y. nesugriuvus.

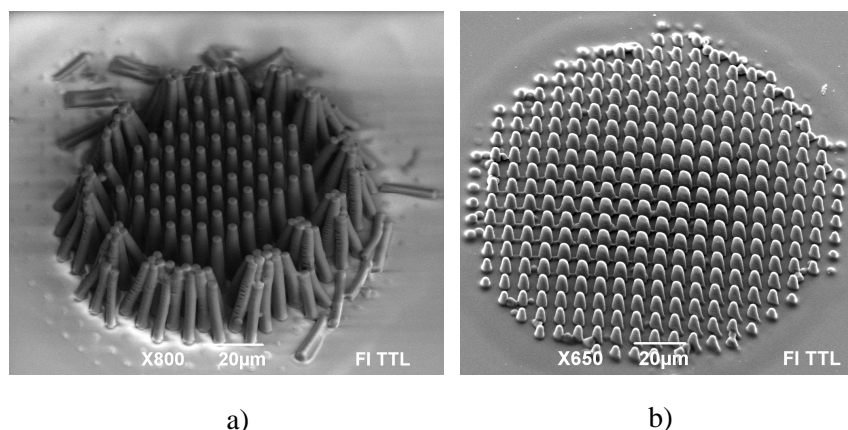
Fotopolimerizacijos būdu formuojamų polimerinių darinių Jungo modulis priklauso nuo lazerinės apšvitos dozės. Kuo lazerinė apšvitos dozė didesnė, tuo

formuojamų darinių kryžminių jungčių laipsnis (cheminių jungčių skaičius tarp polimero grandinių tūrio vienetu) (angl. degree of cross-linking) yra didesnis ir tuo formuojamų darinių Jungo modulis didesnis, dariniai – tvirtesni [121]. Kuo suformuoti mikrodariniai yra tvirtesni, tuo aukštesnius bei mažesnio periodo galima juos formuoti.



36 pav. Mikrostulpelių griuvimas ryškinimo proceso metu: a) ryškinimo proceso pradžia; b) mikrostulpelių masyvas ryškale; c) ryškalo likutis tarp mikrostulpelių; d) ryškalo garavimas ir mikrostulpelių griuvimas; e) sugriuvę mikrostulpeliai.

Stulpelių griuvimo procesas yra pavaizduotas 36 paveiksle. Neigiamo fotorezisto atveju, lazerine spinduliuote neapšviestos sritys ryškinimo proceso metu yra pašalinamos, o apšviestos paliekamos (36a pav.). Pašalinus šviesa neapšviestas fotopolimero sritis yra suformuojamas mikrostulpelių masyvas, kuris vis dar yra apsemtas ryškalo (36b pav.). Ištraukus suformuotus stulpelius iš indo pripildyto ryškalo, dalis ryškalo lieka tarp stulpelių. Dėl paviršiaus įtempimo ryškalas aplink kiekvieną suformuotą stulpelį išgaubia (jei jis yra drėkinantis) ir suformuoja meniską (36c pav.). Tokiu būdu tarp mikrostulpelių atsiranda kapiliarinė jėga, kurios veikiami mikrostulpeliai sugriūna. Supaprastintas stulpelių griuvimo procesas dėl kapiliarinių jėgų, garuojant ryškalui pavaizduotas 36d paveiksle. Šiuo atveju yra nagrinėjami tik du mikrostulpeliai tarp kurių yra ryškalas, o ne visas mikrostulpelių masyvas. Išgaravus ryškalui, gaunamas sugriuvusių stulpelių masyvas (36e pav.).



37 pav. Skirtingo aukščio mikrostulpelių masyvai suformuoti IL metodu su tokiais lazerinio formavimo proceso parametrais: lazerio bangos ilgis 1030 nm, pasikartojimo dažnis 20 kHz, vidutinė lazerio galia ~ 200 mW (a) ir ~ 400 mW (b), ekspozicijos trukmė 1 s (a) ir 4 s (b). Mikrostulpelių periodas - 7,5 μm . SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

Kaip matyti iš 37a pav., viena lazerine ekspozicija suformuoto mikrostulpelių masyvo krašte esantys mikrostulpeliai sugriūna. Tai gali lemti keletas priežasčių. Viena jų yra tai, kad kraštinis masyvo mikrostulpelis iš vienos pusės yra apsuptas oru, o iš kitos – ryškalu. Toliau nuo krašto esantys mikrostulpeliai iš abiejų pusių yra apsupti ryškalu, todėl kapiliarinių jėgų atstojamoji veikianti kraštinius mikrostulpelius yra nukreipta į mikrostulpelių masyvo centrą, o toliau nuo krašto esančius mikrostulpelius veikiančios kapiliarinės jėgos kompensuojasi.

Kita priežastis, kodėl dažnai kraštiniai mikrostulpeliai būna išgriuvę yra nepakankamas jų tvirtumas. Kaip matyti iš 37b pav., IL metodu viena lazerine ekspozicija suformuoti mikrodariniai interferencinės zonos centre yra storesni nei krašte, nes intensyvumo skirstinio gaubtinė interferencinėje zonoje yra Gauso formos (21b pav.). Todėl interferencinės zonos centre suformuoti mikrostulpeliai yra tvirtesni, nei krašte suformuoti stulpeliai.

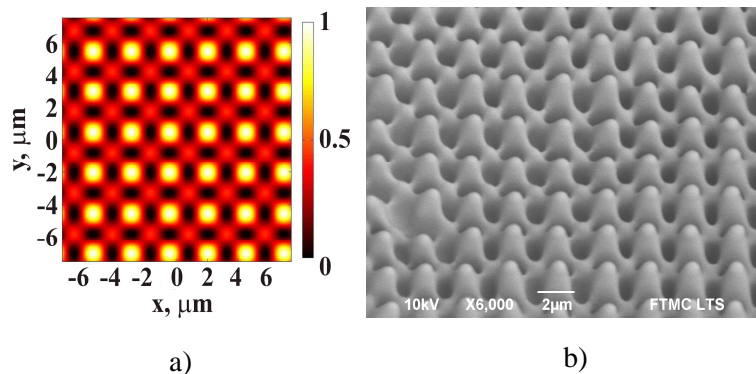
37 pav. pateikti suformuotų mikrostulpelių masyvai su vienodu periodu (7,5 μm) tik skirtingų aukščių (buvo formuojami skirtingo sluoksnio storio fotopolimeruose). 37a pav. atveju stulpelių aukštis yra > 20 μm , o 37b pav. - < 10 μm . Be to, 37b pav. atvaizduotų stulpelių formavimo lazerinė apšvitos dozė yra 8 kartus didesnė už 37a pav. atvaizduotų stulpelių, todėl 37b pav. pavaizduoti stulpeliai yra tvirtesni, nes didinant apšvitos dozę, formuojamo

mikrodarinio Jungo modulis didėja dėl didesnio kryžminių jungčių laipsnio [122]. Kadangi 37b pav. pavaizduoti stulpeliai yra mažesni ir tvirtesni už 37a pav. pavaizduotus stulpelius, tai jie beveik visi nesugriūna ryškinimo proceso metu, priešingai nei 37a pav. atveju, kai kraštiniai stulpeliai (silpniausi) ryškinimo proceso metu sugriūna.

Naudojant superkritinį skysčio džiovavimo metodą [123, 124] galima suformuoti aukštesnius mikrodarinius [125], nes superkritinės būsenos skystyje paviršiaus įtempimas beveik išnyksta ($\gamma \rightarrow 0$) ir kartu dingsta kapiliarinė jėga [122]. Tačiau šis metodas reikalauja specialios įrangos, nes superkritinė skysčio būseną yra pasiekama, esant dideliame slėgiui (1-10 MPa) ir aukštai temperatūrai (40-400 °C) [126], priklausomai nuo naudojamo ryškalo.

3.3 Periodiniai mikrodariniai, suformuoti keičiant keturių interferuojančių pluoštų fazes

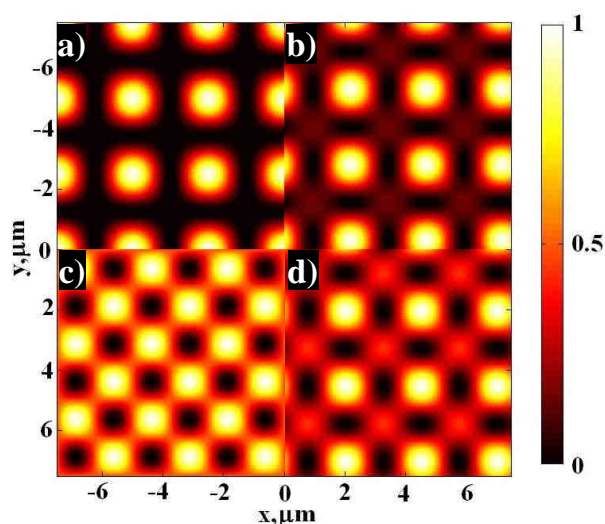
Formuojamų darinių formą galima valdyti, keičiant interferuojančių pluoštų fazę ar poliarizaciją. Keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys, kai dviejų vienas priešais kitą esančių pluoštų (\mathbf{k}_1 ir \mathbf{k}_3 2c pav.) fazės yra pastumtos per $3/8\pi$, lyginant su kitais dviem pluoštais (\mathbf{k}_2 ir \mathbf{k}_4 2c pav.) yra pavaizduotas 38a paveiksle. Eksperimentuose fazių postūmis tarp interferuojančių pluoštų buvo realizuotas, keičiant interferuojančių pluoštų optinio kelio ilgį.



38 pav. Teoriškai sumodeliuotas (a) ir IL metodu suformuotas (b) keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys, kai dviejų vienas priešais kitą esančių pluoštų fazės poslinkis $3/8\pi$. Darinys suformuotas, naudojant šiuos lazerinio proceso parametrus: bangos ilgis – 515 nm, vidutinė galia ~ 165 mW, pasikartojimo dažnis – 100 kHz, smailinis impulso intensyvumas 24 GW/cm^2 , ekspozicijos trukmė – 1 s SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

38b pav. yra pavaizduotas darinio, suformuoto interferencinės litografijos būdu, pavyzdys, atitinkantis 38a pav. esantį intensyvumo skirstinį. Šiuo atveju keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinyje atsiranda papildomas interferencijos maksimumas, kuris yra mažesnis už jį supančius keturis pagrindinius maksimumus, bet pakankamai intensyvus, kad inicijuotų polimerizacijos procesą. Dėl papildomo interferencijos maksimumo suformuojamas stulpelių masyvas, kuriame visi stulpeliai yra sujungti vienas su kitu, o tai padaro darinį tvirtesnį ir stabilesnį, todėl toks darinys nesuyra net ir atskyrus jį nuo padėklo (suformuojamas laisvai stovintis darinys).

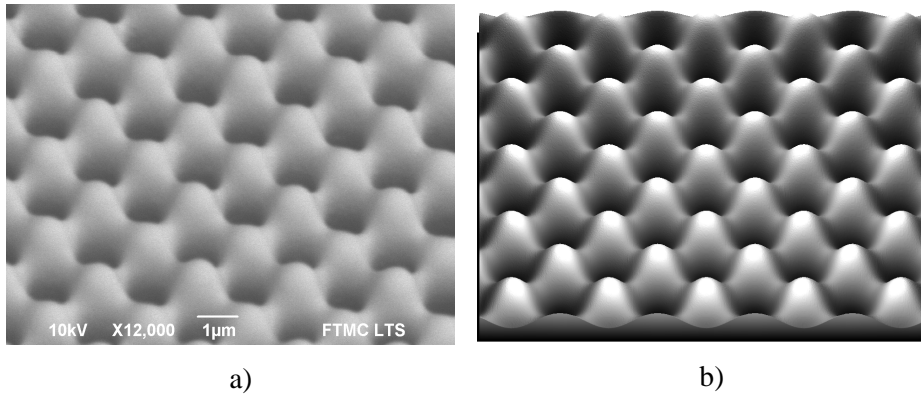
Daugiau sumodeliuotų keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinių su skirtingais dviejų pluoštų fazių poslinkiais pavaizduota 39 paveiksle.



39 pav. Keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys, kai dviejų vienas priešais kitą esančių pluoštų fazių poslinkis, lyginant su kitais dviem pluoštais yra: a) 0; b) $\pi/4$; c) $\pi/2$; d) $3/8\pi$.

Kai dviejų vienas priešais kitą esančių pluoštų fazės poslinkis yra $\pi/2$, lyginant su kitais dviem pluoštais, tai keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinio periodas sumažėja $\sqrt{2}$ karto (39c pav.), lyginant su identišku keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstiniu (39a pav.). Toks keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys vadinamas „šachmatų lenta“ [79]. „Šachmatų lentos“ darinio suformuoto SZ2080 fotopolimere pavyzdys, pateiktas 40a pav., o sumodeliuotas 3D intensyvumo

skirstinys - 40b paveiksle. „Šachmatų lentos“ intensyvumo skirstinį galima gauti ne tik keičiant interferuojančių pluoštų fazes, bet ir poliarizaciją. Kai dviejų vienas priešais kitą esančių pluoštų (\mathbf{k}_1 ir \mathbf{k}_3 2c pav.) poliarizacijos yra vienodos, o kitų dviejų pasuktos 90 laipsnių (\mathbf{k}_2 2c pav.) ir -90 laipsnių (\mathbf{k}_4 2c pav.), lyginant su \mathbf{k}_1 ir \mathbf{k}_3 pluoštų poliarizacijos vektoriais, tai tokių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys taip pat yra „šachmatų lenta“.

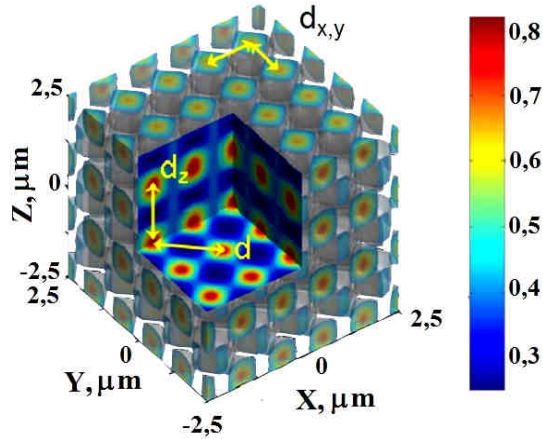


40 pav. a) „Šachmatų lentos“ formos darinys, suformuotas SZ2080+0.5%BIS fotopolimere, kai dviejų iš keturių interferuojančių pluoštų fazės skirtingos. Suformuoto darinio periodas yra $\sim 1,76 \mu\text{m}$. Darinys buvo suformuotas, naudojant tokius lazerinio proceso parametrus: bangos ilgis – 515 nm, vidutinė galia $\sim 230 \text{ mW}$, pasikartojimo dažnis – 100 kHz, smailinis impulso intensyvumas 33 GW/cm^2 , ekspozicijos trukmė – 1 s. SEM nuotraukose bandinys pakreiptas 34° kampų; b) sumodeliuotas „šachmatų lentos“ intensyvumo skirstinys.

3.4 Mikrodariniai, suformuoti, naudojant penkių pluoštų interferenciją

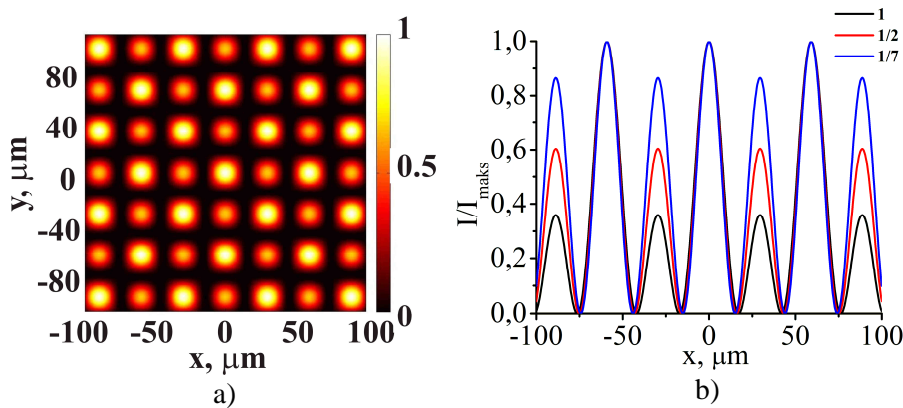
Penkių pluoštų interferencijos atveju, kai prie keturių simetriškai išsidėsčiusių pluoštų yra pridamas penktas centrinis pluoštas (pavaizduota 1 lentelėje), yra gaunamas trimatis interferencijos intensyvumo skirstinys (t. y. intensyvumas kinta ne tik x -y kryptimi, bet ir z kryptimi) (41 pav.). Šiuo atveju interferencinio intensyvumo skirstinio periodas x -y kryptimi ir z kryptimi atitinkamai kinta pagal (9) ir (10) lygtis. Iš (9) ir (10) lygčių matyti, kad, didėjant kampui Θ tarp kraštinių interferuojančių pluoštų ir centrinio pluošto (šio pluošto sklidimo kryptis sutampa su optine ašimi ir yra lygiagreti z ašiai), skirtumas tarp periodų x -y kryptimi ir z kryptimi mažėja, tačiau periodas z kryptimi visuomet yra didesnis nei x -y kryptimi, išskyrus kraštinį atvejį, kai kampas $\Theta = 90^\circ$. Jei kampas $\Theta < 10^\circ$, tai periodas z kryptimi yra daugiau nei

10 kartų didesnis už periodą x - y kryptimi. Todėl trimačius darinius, naudojant penkių pluoštų interferenciją galima suformuoti, tik suvedant pluoštus dideliais kampais ($> 10^\circ$).



41 pav. Penkių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys skaliarinės superpozicijos atveju (neįskaitoma pluoštų poliarizacija), kai kampas tarp kraštinių interferuojančių pluoštų ir centrinio pluošto $\Theta = 70,53^\circ$ [8].

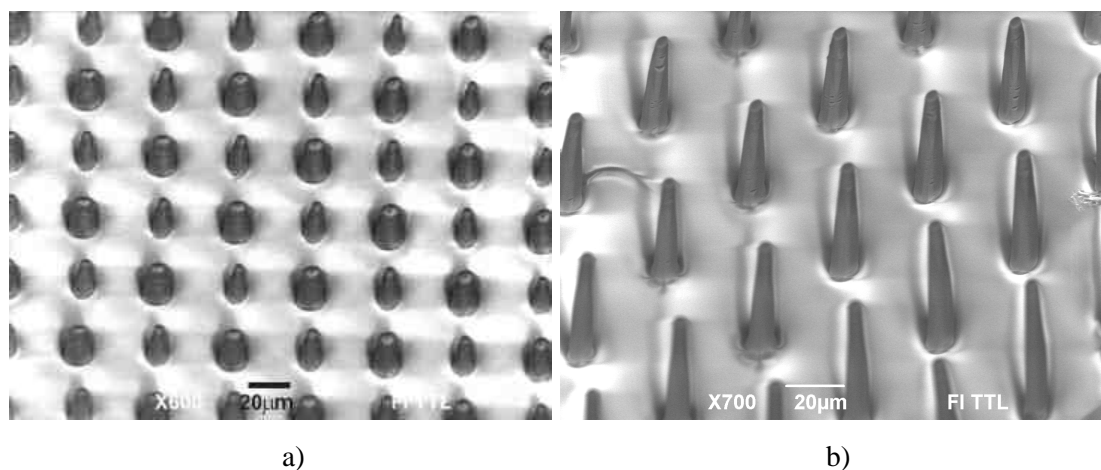
Prie keturių identiškų pirmos eilės difrakcinio maksimumo pluoštų pridėjus penktą nulinės eilės (centrinį) pluoštą, kai pluoštų suvedimo kampas $\Theta < 10^\circ$, interferencijos intensyvumo skirstinyje x - y plokštumoje yra stebimas dvigubo periodo efektas. Šiuo atveju x - y plokštumoje kas antro interferencinio maksimumo intensyvumas yra mažesnis nei šalia esančio interferencinio maksimumo (42a pav.), o periodas z kryptimi yra daugiau nei 10 kartų didesnis nei x - y plokštumoje, todėl į interferencinio lauko periodiškumą z kryptimi neatsižvelgiama.



42 pav. a) Penkių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys x - y plokštumoje, kai $z=0$ ir jo skerspjūvis išilgai x ašies (b), kai keturių pirmos eilės pluoštų intensyvumas yra toks pats, o penkto – centrinio pluošto intensyvumas 1, 2 ir 7 kartus mažesnis nei kraštinių pluoštų. Interferencinio skirstinio periodas $30 \mu\text{m}$.

Interferencinio intensyvumo skirstinio moduliacija x - y plokštumoje priklauso nuo centrinio pluošto intensyvumo. Mažėjant centrinio pluošto intensyvumui, moduliacijos gylis irgi mažėja, t. y. kas antro interferencijos maksimumo intensyvumas didėja, lyginant su greta esančio maksimumo intensyvumu. 42b pav. pavaizduota intensyvumo skirstiniai x - y plokštumoje, kai centrinio pluošto intensyvumas toks pats kaip ir keturių pirmos eilės pluoštų (juoda linija), perpus mažesnis (raudona linija) ir septynis kartus mažesnis (mėlyna linija).

Dariniai suformuoti iš SZ2080+2%BIS polimero, naudojant 42 pav. pavaizduotą intensyvumo skirstinį, yra pateikti 43 paveiksle. 43a pav. pavaizduotas mikrodarinyš, kuris buvo suformuotas $\sim 25 \mu\text{m}$ storio SZ2080 bandinyje, o 43b pav. - $\sim 60 \mu\text{m}$ storio bandinyje. Abiem atvejais, lazeriniai mikrodarinių formavimo proceso parametrai buvo vienodi: lazerio bangos ilgis – 1030 nm, vidutinė lazerio galia $\sim 400 \text{ mW}$, pasikartojimo dažnis – 5 kHz, smailinis impulso intensyvumas $\sim 0,13 \text{ TW/cm}^2$, ekspozicijos trukmė – 25 s, centrinio pluošto intensyvumas ~ 7 kartus mažesnis nei pirmos eilės DOE difrakcinio maksimumo pluoštų.



43 pav. Penkių pluoštų interferencijos būdu suformuoti dariniai, skirtingo storio fotopolimere: a) $\sim 25 \mu\text{m}$; b) $\sim 60 \mu\text{m}$. Lazeriniai proceso parametrai: lazerio bangos ilgis 1030 nm, vidutinė lazerio galia $\sim 400 \text{ mW}$, pasikartojimo dažnis – 5 kHz, smailinis impulso intensyvumas $\sim 0,13 \text{ TW/cm}^2$, BIS fotoiniciatoriaus koncentracija 2 %, ekspozicijos trukmė - 25 s, centrinio pluošto intensyvumas ~ 7 kartus mažesnis nei kitų keturių pluoštų. SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

Kaip matyti iš 43 pav., naudojant penkių pluoštų interferenciją buvo

suformuotas 2,5D darinys, o ne 3D, nes teoriškai įvertintas periodas z kryptimi eksperimento metu (~ 3,45 mm) buvo daug didesnis už naudoto fotopolimero sluoksnio storį.

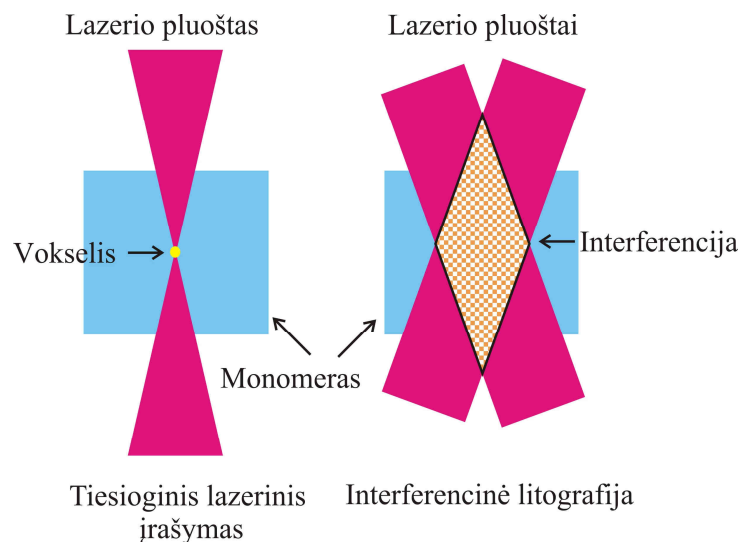
Šiuo atveju buvo suformuojamas mikrostulpelių masyvas, kurio kas antro stulpelio diametras buvo mažesnis lyginant su šalia esančiu stulpeliu. Plonesniame polimero sluoksnyje su mažesnio intensyvumo maksimumu suformuoti stulpeliai yra apie du kartus plonesni nei greta esantys, bet jie yra pakankamai tvirti, kad nesugriūtų ryškinimo proceso metu (43a pav.). Storesniame fotopolimero sluoksnyje plonesni suformuoti stulpeliai yra aukštesni, todėl ryškinimo proceso metu, dėl kapiliarinių jėgų, sugriūna (plačiau tai aptarta 3.2 skyriuje). Šiuo atveju lieka tik su didesnio intensyvumo interferenciniu maksimumu suformuoti stulpeliai (storesni). Todėl storesniame fotopolimero sluoksnyje yra suformuojamas darinys su dvigubai didesniu periodu nei turėtų būti (dvigubo periodo efektas).

Keturių pluoštų IL metodo su DOE atveju (kai pluoštų fazės ir poliarizacijos vienodos), norint suformuoti dvigubai didesnio periodo darinius reikia pakeisti lęšio L2 (20 pav.) židinio nuotolį į dvigubai ilgesnį. Keičiant lęšio L2 židinio nuotolį į dvigubai ilgesnį, pluoštų persiklojimo zonos diametras padvigubėja ir intensyvumas joje sumažėja 4 kartus (plačiau tai aptarta 2.1.1.2 skyriuje). Todėl intensyvumas interferencinėje zonoje gali būti mažesnis už fotopolimerizacijos slenkstį ir mikrodarinio formavimas įprastu keturių pluoštų IL metodu taptų neįmanomas.

Naudojant dvigubo periodo efektą, dvigubai didesnio periodo dariniai yra suformuojami nekeičiant lęšio L2 židinio nuotolio, todėl intensyvumas pluoštų persiklojimo zonoje yra toks pats, kaip ir formuojant dvigubai mažesnio periodo darinius įprastu keturių pluoštų interferencijos atveju. Dvigubo periodo efektas gali būti panaudotas kaip alternatyva, formuojant didelio periodo ir pakankamai aukštus darinius, kai įprastu keturių pluoštų IL metodu to nepavyksta padaryti. Pavyzdžiui, formuojant mikrodarinius daugiafotonės sugerties būdu, kai didelio periodo dariniams formuoti reikia didelio intensyvumo pluoštų persiklojimo zonoje.

3.5 Periodinių mikrodarinių formavimas dideliame tūryje

Vienas iš interferencinės litografijos technologijos pranašumų prieš kitas litografijos technologijas yra tai, kad periodiniai mikrodariniai, IL metodu viena lazerine ekspozicija, yra formuojami dideliame tūryje ($5 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$), kai tuo tarpu TLR metodo atveju, viena lazerine ekspozicija suformuojamas tik vienas tūrinis vokselis (diametras - nuo 400 nm iki 800 nm, o aukštis nuo 500 nm iki $1,5 \mu\text{m}$ [127]). Todėl didelių matmenų ($5 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$) periodinių mikrodarinių formavimas TLR metodu gali trukti ir ilgiau nei 24 h (priklausomai nuo formuojamo darinio formos ir dydžio), o IL metodu – vos kelias minutes. Esminis skirtumas tarp TLR ir IL technologijų pavaizduotas 44 paveiksle.

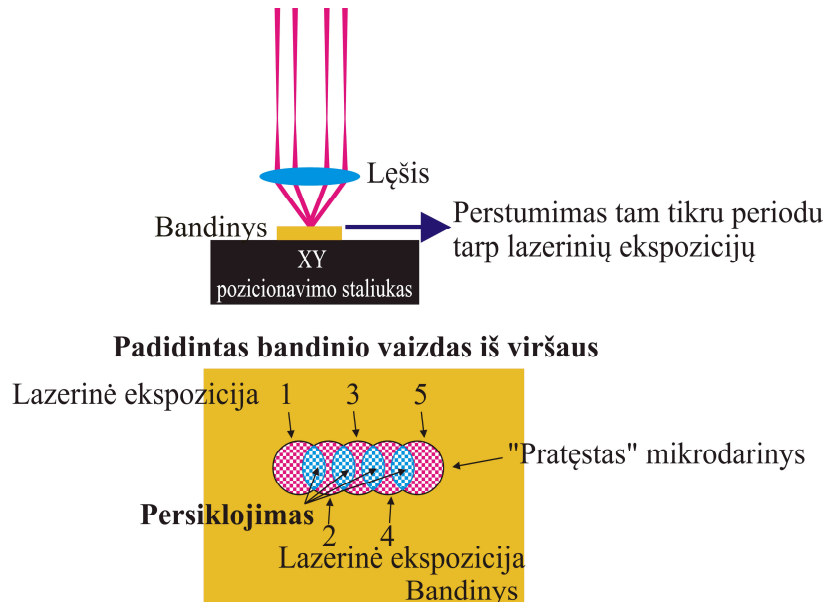


44 pav. TLR ir IL metodų palyginimas.

Norint suformuoti periodinį darinį didesniame tūryje nei interferuojančių pluoštų persiklojimo zonos tūris, reikia naudoti bandinio perstūmimą tarp lazerinės apšvitos ekspozicijų. Periodinio mikrodarinio formavimo dideliame tūryje (didesniame nei viena lazerine ekspozicija apdirbamas tūris) principas (mikrodarinio „pratęsimo“) pavaizduotas 45 paveiksle.

Vykdamas periodinio mikrodarinio „pratęsimą“ yra svarbu parinkti tinkamą bandinio poslinkio žingsnį tarp lazerinių ekspozicijų (turi būti formuojamo mikrodarinio periodo kartotinis), o taip pat reikia atsižvelgti į tai, kad interferencinio intensyvumo skirstinio gaubtinė interferencinėje zonoje yra

Gauso formos, todėl interferencinės zonos centre, viena lazerine ekspozicija formuojami dariniai su didesne lazerine apšvitos doze nei interferencinės zonos krašte.

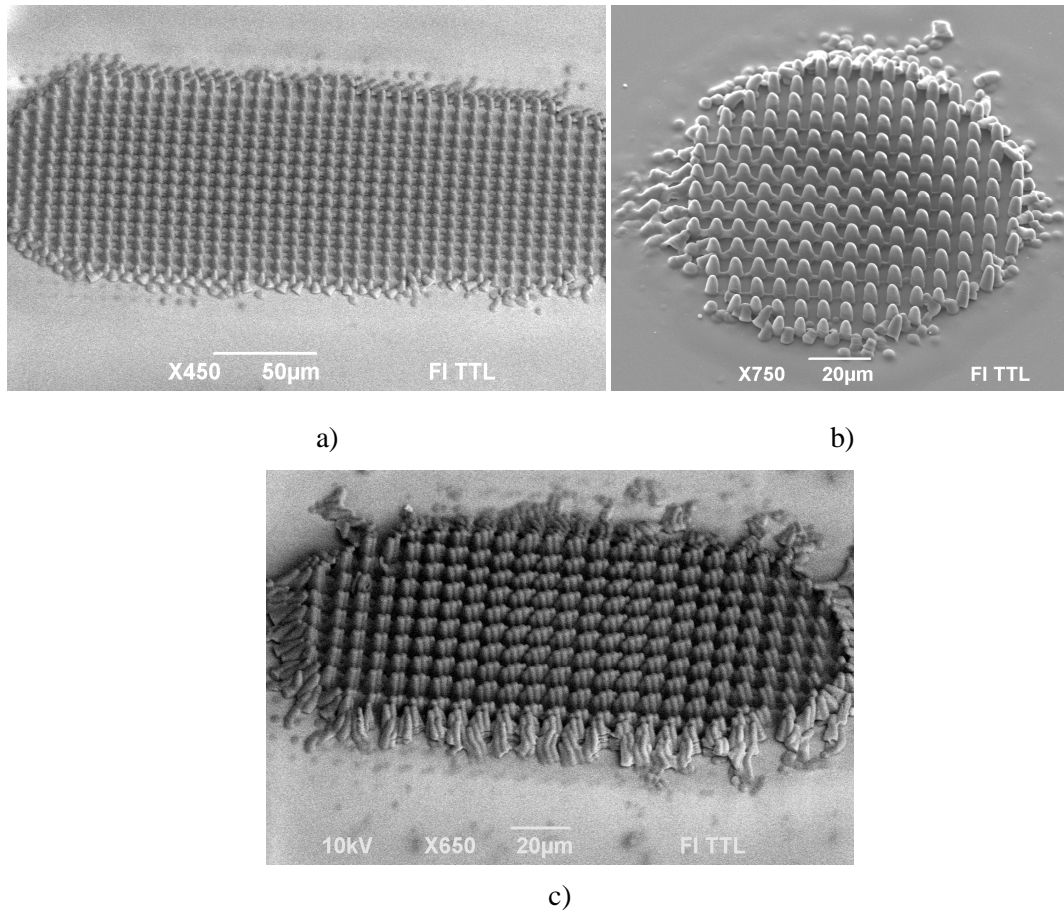


45 pav. Periodinio mikrodarinio „pratęsimo“ principas.

Norint suformuoti mikrodarinį, kurio struktūros elementai (pvz.: mikrostulpeliai) tiek darinio centre, tiek krašte būtų vienodi, reikia darinio „pratęsimo“ metu, parinkti tinkamą interferencinių zonų persiklojimą (45 pav.), t. y. vienos interferencinės zonos kraštas turi persikloti su kitos interferencinės zonos kraštu taip, kad interferencinės zonos krašte formuojami dariniai gautų tokią pačią lazerinę apšvitos dozę, kaip ir centrinėje interferencinės zonos dalyje formuojami dariniai. Remiantis tokiu principu buvo suformuotas „pratęstas“ periodinis mikrodarinys, kurio periodas $7,5 \mu\text{m}$ (46a pav.).

46a pav. pavaizduotas mikrodarinys yra 46b pav. pavaizduoto mikrodarinio tęsinys. 46b pav. yra pateiktas viena lazerine ekspozicija suformuotas mikrodarinys, kurio diametras yra $\sim 80 \mu\text{m}$. Formuojant 46a pav. pavaizduotą mikrodarinį buvo parinktas $30 \mu\text{m}$ bandinio poslinkio žingsnis tarp lazerinių ekspozicijų, kuris yra lygus keturiems struktūros periodams ($4 \times 7,5 \mu\text{m}$). Tinkamo poslinkio žingsnio parinkimas yra labai svarbu, nes parinkus netinkamą žingsnį (pvz. $32 \mu\text{m}$) yra suformuojamas mikrodarinys (46c pav.),

nebeatkartojantis viena lazerine ekspozicija suformuoto mikrodarinio (46b pav.).



46 pav. Periodiniai mikrodariniai suformuoti „pratęsimo“ būdu, kai žingsnis tarp lazerinių ekspozicijų yra 30 μm (a) ir 32 μm (c); b) Viena lazerine ekspozicija suformuotas periodinis mikrodarinys. Mikrodariniai suformuoti su tokiais lazerinio proceso parametrais: vidutinė lazerio galia ~ 400 mW, pasikartojimo dažnis 20 kHz, lazerio bangos ilgis 1030 nm, ekspozicijos trukmė 0,5 s. Mikrodarinių periodas – 7,5 μm . SEM nuotraukose bandiniai pakreipti 34° kampu.

3.6 Išvados

1. Priklausomai nuo naudojamo lazerio bangos ilgio, fotopolimerizacijos procesas bandinyje gali būti inicijuojamas vienfotoniškai arba daugiafotoniškai. Daugiafotonės sugerties atveju, fotopolimerizacijos procesui inicijuoti (t. y. sugeneruoti minimalų radikalų tankį), reikia didesnės lazerinės apšvitos dozės, nei vienfotonės sugerties atveju, todėl daugiafotoniškai fotomodifikuojamos sritys bandinyje yra mažesnės nei vienfotonės sugerties atveju. Dėl šios priežasties daugiafotoniškai formuojamų mikrostulpelių diametras yra mažesnis, lyginant su vienfotoniškai formuojamų mikrostulpelių,

net ir tuo atveju, kai lazerinės apšvitos dozė, naudojama daugiafotonės fotopolimerizacijos atveju yra smarkiai didesnė, lyginant su vienfotonės sugerties fotopolimerizacijos atveju.

2. IL metodu formuojamų mikrodarinių geometrinius parametrus galima kontroliuoti, keičiant lazerinę apšvitos dozę. Kuo lazerinės apšvitos dozė didesnė, tuo formuojami mikrostulpeliai yra storesni, aukštesni ir tvirtesni (dėl didesnio kryžminių jungčių laipsnio), o laisvos erdvės tarpas tarp jų mažesnis.

3. Dėl Gauso formos intensyvumo skirstinio pluoštų persiklojimo zonoje, interferencinės zonos centre formuojami mikrostulpeliai yra tvirtesni nei krašte dėl skirtingo kryžminių jungčių laipsnio (nulemia Gauso formos intensyvumo skirstinys), todėl ryškinimo proceso metu kraštiniai mikrostulpeliai dažnai sugriūna. Jų nugriuvimą lemia kapiliarinių jėgų atstojamoji.

4. Keičiant interferuojančių pluoštų fazes galima valdyti IL metodu formuojamų mikrodarinių formą ir periodą. Parinkus tinkamus fazių poslinkius tarp keturių interferuojančių pluoštų, galima sumažinti formuojamo mikrodarinio periodą $\sqrt{2}$ karto.

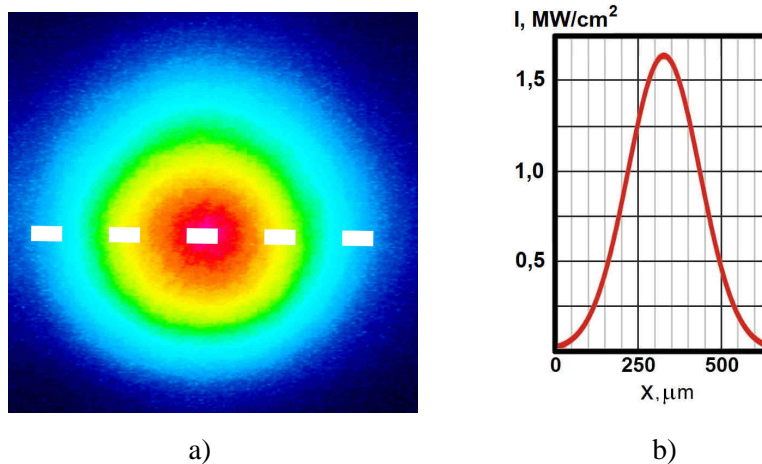
5. Naudojant penkių pluoštų interferenciją, daugiafotonės sugerties atveju ($\lambda=1030$ nm), kai pluoštų suvedimo kampas yra mažas ($< 10^\circ$, periodas z kryptimi daugiau nei 10 kartų didesnis nei x - y kryptimi), galima suformuoti mikrostulpelių masyvą, kurių periodas yra dvigubai didesnis nei klasikiniu keturių pluoštų atveju. Šis efektas gali būti panaudotas kaip alternatyva, formuojant didelio periodo ir pakankamai aukštus mikrostulpelius, kai keturių pluoštų interferencijos atveju to nepavyksta padaryti, dėl nepakankamo lazerio spinduliuotės intensyvumo interferencinėje zonoje.

6. Viena lazerine ekspozicija IL metodu suformuotus periodinius mikrodarinius galima „pratęsti“ didesniame plote, parinkus tinkamus lazerinio proceso parametrus ir tinkamą persiklojimą (turi būti formuojamo mikrodarinio periodo kartotinis) tarp interferencinių zonų.

4 Mikrovamzdelių masyvo formavimas IL metodu ir palyginimas su TLR ir OSR metodais

Pastaruoju metu polimeriniams mikrovamzdeliams ir jų gamybai yra skiriama vis daugiau dėmesio dėl jų panaudojimo galimybių mikrotėkams [128], katalizei [129, 130], audinių inžinerijai [131, 132], vaistų dozavimui [133-135] ar jutikliams [130, 136]. Mikrovamzdeliai gali būti formuojami įvairiais metodais: saviorganizacijos (angl. self assembly) [137], elektrosukimo (angl. electrospinning) [138, 139], tirpiklio garavimo sukkelto fazių atskyrimo (angl. solvent evaporation induced phase separation) [140], lazerinės polimerizacijos [62, 141] ir kt.

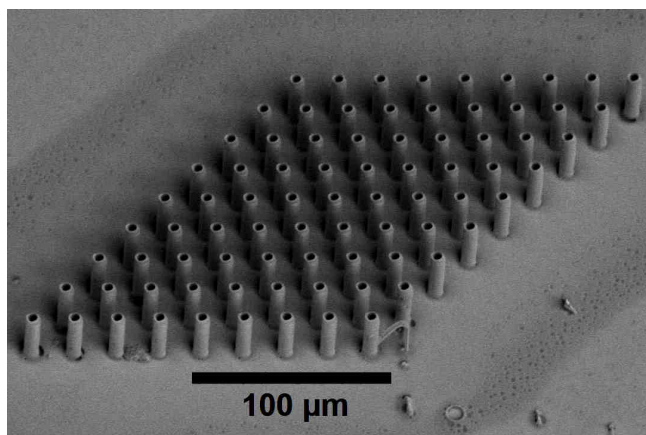
Šiame skyriuje plačiau panagrinėsime ir palyginsime mikrovamzdelių formavimo galimybes trimis lazerinės polimerizacijos metodais: tiesioginiu lazeriniu įrašymu (TLR), optinio sūkurio įrašymu paremtu daugiafotone fotopolimerizacija (OSR) ir interferencinės litografijos. Taip pat aptarsime kiekvieno iš šių metodų privalumus ir trūkumus, bei įvertinsime suformuotų mikrovamzdelių kokybę, formavimo greitį ir lazerinius proceso parametrus, su kuriais buvo formuojami mikrovamzdeliai. Čia pateikti rezultatai yra publikuoti žurnale „Journal of Micromechanics and Microengineering“ [62].



47 pav. a) Gauso pluošto intensyvumo skirstinys prieš objektyvą, naudotas TLR metodo atveju; b) Gauso pluošto profilis.

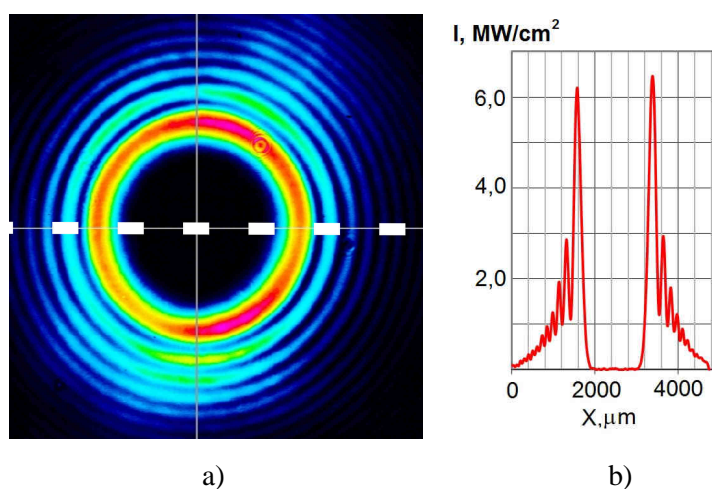
Visi trys aukščiau paminėti lazerinės polimerizacijos metodai yra paremti vienu ar kitu būdu suformuoto intensyvumo skirstinio įrašymu į fotopolimerą.

TLR atveju, Gauso pluoštas (47 pav.) yra sufokusuojamas į bandinį ir skenuojamas spirale. Šiuo atveju vyksta vokselių įrašymas į fotopolimerą, atkartojant mikrovamzdelio formą. Mikrovamzdelių, suformuotų TLR metodu su $0,85 \text{ TW/cm}^2$ smailinio intensyvumo impulsais ir 1 mm/s skenavimo greičiu, pavyzdys yra pateiktas 48 paveiksle.

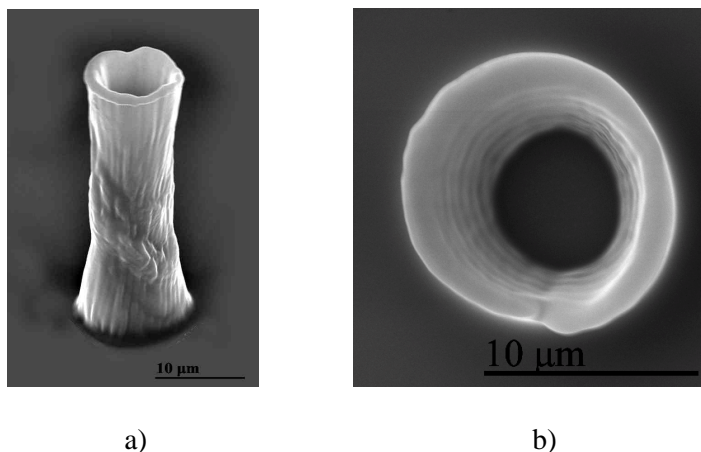


48 pav. Mikrovamzdelių masyvas suformuotas TLR metodu, naudojant 515 nm lazerio bangos ilgį, $0,25 \text{ nJ}$ impulso energiją ir 200 kHz pasikartojimo dažnį. SEM nuotraukoje bandinys pakreiptas 34° kampu.

OSR atveju, optinio sūkurio (topologinis krūvis $m=10$) pagalba (49 pav.), keičiant židinio plokštumą 1 mm/s greičiu z kryptimi į fotopolimerą įrašomas mikrovamzdelis (50 pav.). Šiuo atveju, optinis sūkurys yra suformuojamas S-bangine plokšte [142], kuri iškreipia bangos frontą taip, kad jis tampa sraigtinis. Šviesos intensyvumas optinio sūkurio centre yra visuomet lygus nuliui, o fazė neapibrėžta.

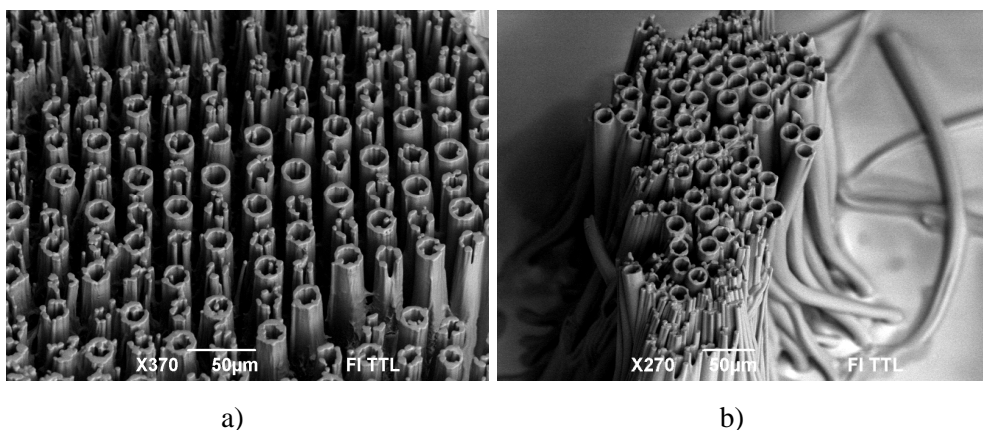


49 pav. a) Optinio sūkurio (kai topologinis krūvis lygus 10) intensyvumo skirstinys prieš objektyvą, naudotas OSR metodo atveju; b) optinio sūkurio profilis.



50 pav. Mikrovamzdelis suformuotas optinio sūkurio įrašymo metodu, naudojant 515 nm lazerio bangos ilgį, 0,03 μJ impulso energiją ir 200 kHz pasikartojimo dažnį: (a) bandinys pasuktas 45 laipsnių kampu; (b) vaizdas iš viršaus.

IL atveju, į fotopolimerą yra įrašomas keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinys (21 pav.), judinant bandinį 10 μm radiuso apskritimu 1 mm/s greičiu. Mikrovamzdelių suformuotų IL metodu pavyzdžiai skirtingo sluoksnio storio fotopolimere pateikti 51 paveiksle. Dėl kapiliarinių jėgų poveikio ryškinimo proceso metu aukšti mikrovamzdeliai sugriūna ir suformuoja mikrovamzdelių klasterį (51b pav.).



51 pav. Mikrovamzdelių (radiusas ~ 10 μm) masyvo pavyzdžiai suformuoti interferencinės litografijos metodu su vidutine lazerio galia ~ 300 mW, pasikartojimo dažniu - 5 kHz, bangos ilgiu – 1030 nm, impulso energija ~ 60 μJ, bandinio ekspozicijos trukme - 1 min ir bandinio judėjimo 10 μm radiuso apskritimu greičiu - 1 mm/s, skirtingo sluoksnio storio fotopolimere SZ2080: a) ~ 250 μm; b) ~ 350 μm. Bandiniai pasukti 34° kampu.

Šiuo atveju, mikrovamzdeliai buvo formuojami, naudojant pirmą lazerio harmoniką (1030 nm) (skirtingai nei TLR ir OSR atvejais). SZ2080+2%BIS fotopolimeras (iš kurio buvo formuojami mikrovamzdeliai) yra skaidrus 1030 nm lazerio bangos ilgiui. Dėl daugiafotonės sugerties mikrostulpeliai yra

plonesni ir statesnių kraštų nei tiesinės sugerties atveju (plačiau aptarta 3.1 skyriuje), todėl judinant bandinį pavyksta suformuoti mikrovamzdelius. Naudojant antrą lazerio harmoniką (515 nm), dėl pasireiškiančios tiesinės sugerties mikrovamzdelių suformuoti nepavyko. Šiuo atveju vietoj mikrovamzdelių buvo suformuojami storesni mikrostulpeliai.

4.1 Mikrovamzdelių formavimo lazerinių procesų parametrų palyginimas TLR, OSR ir IL metodams

48, 50 ir 51 pav. pateiktų mikrovamzdelių formavimo lazerinių procesų parametrų palyginimas visais trimis metodais yra pateiktas 2 lentelėje. Iš čia matyti, kad mikrovamzdelių formavimas IL metodu reikalauja didelės energijos impulsų, nes vienos lazerinės ekspozicijos metu apdirbama didelė sritis ir formuojama daug vamzdelių vienu metu. TLR atveju tokių didelės energijos impulsų nereikia, nes šiuo atveju lazerio pluoštas yra aštriai sufokusuojamas į mažą tūrinį pikselį (vokselį) ir dėl to smailinis impulso intensyvumas labai išauga. Impulso energija naudota OSR metodu nėra tokia didelė kaip IL metodu, bet didesnė nei TLR atveju, nes optinio sūkurio matmenys yra žymiai didesni už vokselio matmenis, bet mažesni už vienos lazerinės ekspozicijos metu IL metodu apdorojamą sritį.

2 Lentelė. Lazerinių procesų parametrų palyginimas visais trim mikrovamzdelių formavimo metodais.

	Lazerio bangos ilgis, μm	Vidutinė lazerio galia, mW	Pasikartojimo dažnis, kHz	Impulso energija, μJ	Impulso smailinės energijos tankis (Φ), J/cm^2	Impulso smailinis intensyvumas (I), TW/cm^2
TLR	515	0,05	200	0,00025	0,25	0,85
OSR	515	6	200	0,03	0,04	0,12
IL	1030	300	5	60	0,17	0,53

Nepaisant mažiausios impulso energijos, TLR metodo atveju, smailinis impulso energijos tankis ir intensyvumas šiuo atveju yra didžiausias, lyginant su kitais dviem metodais, nes viena lazerine ekspozicija apdorojama sritis yra

pati mažiausia. IL ir OSR atveju yra naudojami didesnės energijos impulsai, tačiau dėl didesnės viena lazerine ekspozicija apdorojamos srities IL ir OSR metodų atveju smailinis impulso energijos tankis ir intensyvumas yra mažesni.

Smailinis impulso energijos tankis 2 lentelėje buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$\Phi = \frac{1}{|m|!} \left(\frac{|m|}{e} \right)^{|m|} \frac{2E_p}{\pi w_0^2} n \quad (27)$$

kur m – topologinis krūvis; e – Eulerio skaičius ($\approx 2,718$); E_p – impulso energija; n – pluoštų skaičius; w_0 - TLR atveju, pluošto sąsmaukos radiusas; arba IL atveju, viena lazerine ekspozicija apdorotos srities radiusas; arba OSR atveju, optinio sūkurio radiusas. w_0 skirtingiems mikrovamzdelių formavimo metodams yra skirtingas:

$$w_0 = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (\text{TLR}) \quad (28)$$

kur λ - lazerio spinduliuotės bangos ilgis; NA – naudoto objektyvo skaitinė apertūra.

$$w_0 = \frac{F_2}{F_1} w_1 \quad (\text{IL}) \quad (29)$$

kur w_1 - pradinio pluošto radiusas; F_1 - pirmo lęšio židinio nuotolis; F_2 - antro lęšio židinio nuotolis.

$$w_0 = \frac{r_{\text{maks}}}{2\sqrt{\frac{m}{2}}} \quad (\text{OSR}) \quad (30)$$

kur r_{maks} - atstumas, tarp maksimalių energijos tankio reikšmių; m – topologinis krūvis.

Smailinis impulso intensyvumas 2 lentelėje buvo apskaičiuotas taip:

$$I = \frac{1}{|m|!} \left(\frac{|m|}{e} \right)^{|m|} \frac{2P}{\pi w_0^2} n \quad (31)$$

kur P – smailinė impulso galia; kiti žymėjimai yra tokie patys kaip ir (27) formulėje. Smailinė impulso galia apskaičiuojama pagal formulę:

$$P = k \frac{E_p}{\tau_p} \quad (32)$$

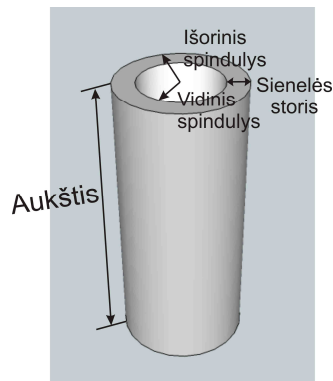
kur τ_p – impulso trukmė; k – koeficientas priklausantis nuo impulso formos; Gausiniam impulsui jis yra lygus 0,94 [143].

Formulėse (27) ir (31) yra atsižvelgta į naudojamų pluoštų skaičių, nes smailinis impulso tankis ir intensyvumas interferuojančių pluoštų interferencinio skirstinio maksimumuose priklauso nuo interferuojančių pluoštų skaičiaus.

Visi skaičiavimai buvo atlikti remiantis tokiomis prielaidomis: 1) topologinis krūvis TLR ir IL metodams yra lygus 0, nes šiuose eksperimentuose buvo naudojami Gausiniai pluoštai; 2) topologinis krūvis OSR metodo atveju buvo lygus 10; 3) pluoštų skaičius OSR ir TLR atvejais buvo lygus 1; 4) IL atveju buvo naudojami keturi pluoštai; 5) lazerio bangos ilgis TLR atveju buvo lygus 515 nm; 6) TLR eksperimentuose naudoto objektyvo skaitinė apertūra buvo 1,25; 7) IL atveju naudotų pirmo ir antro lęšių židinio nuotoliai atitinkamai lygūs 25 mm ir 50 mm; 8) pradinis lazerio pluošto diametras IL atveju buvo ~ 0,3 mm; 9) Atstumas r_{maks} , tarp maksimalių energijos tankio reikšmių buvo nustatytas išmatavus suformuoto mikrovamzdelio diametrą (50b pav.). Nustatytas atstumas yra lygus ~ 11,4 μm .

4.2 Suformuotų mikrovamzdelių matmenų palyginimas

Skirtingais metodais suformuotų ir aukščiau aprašytų mikrovamzdelių matmenys (aukštis, vidinis ir išorinis spindulys ir sienelės storis; 52 pav.) pateikti 3 lentelėje.



52 pav. Mikrovamzdelių matmenys.

3 Lentelė. Mikrovamzdelių suformuotų trejais skirtingais metodais matmenys.

	Vidinis spindulys, μm	Išorinis spindulys, μm	Sieneles storis, μm	Aukštis, μm
TLR	~ 3	~ 5	~ 2	~ 40
OSR	~ 3	~ 6,4	~ 3,4	~ 60
IL	~ 8	~ 10	~ 2	~ 250

4.3 Mikrovamzdelių formavimo trukmių palyginimas TLR, OSR ir IL metodams

Kadangi visais trimis metodais suformuotų mikrovamzdelių matmenys (tiek aukštis, tiek spinduliai) buvo skirtingi, tai norint palyginti mikrovamzdelių formavimo laikus skirtingais metodais, kaip atskaitos taškas buvo pasirinktas mikrovamzdelis, suformuotas optinio sūkurio įrašymo metodu (vidinis spindulys ~ 3 μm , aukštis ~ 60 μm , formavimo laikas 0,06 s).

TLR atveju, vieno mikrovamzdelio (vidinis spindulys ~ 3 μm , aukštis ~ 40 μm ; 48 pav.) formavimo trukmė buvo 20 s. Tačiau šio mikrovamzdelio aukštis yra 1,5 karto mažesnis nei OSR metodu suformuoto mikrovamzdelio. Todėl TLR metodu suformuoto mikrovamzdelio formavimo trukmė, kurio matmenys atitiktų OSR metodu suformuoto mikrovamzdelio matmenis, turėtų būti 1,5 karto didesnė (30 s), nes TLR metodu formuojamų darinių formavimo trukmė tiesiškai priklauso nuo formuojamo darinio matmenų [52].

IL metodu viena lazerine ekspozicija buvo formuojamas visas mikrovamzdelių masyvas, o ne vienas mikrovamzdelis. Todėl vieno mikrovamzdelio formavimo trukmė IL metodui buvo apskaičiuota lazerinės ekspozicijos trukmę (1 min) padalinus iš mikrovamzdelių skaičiaus, suformuotų viena lazerine ekspozicija (~ 400), t.y. ~ 0,15 s. Tačiau šiuo atveju, IL metodu suformuotų mikrovamzdelių matmenys yra didesni už atskaitos tašką pasirinkto mikrovamzdelio matmenis (3 lentelė).

IL metodu suformuoto mikrovamzdelio, kurio matmenys atitiktų atskaitos tašką pasirinkto mikrovamzdelio matmenis, formavimo trukmė yra apskaičiuojama remiantis tokia prielaida: OSR metodu suformuoto

mikrovamzdelio vidinis spindulys yra $\sim 3 \mu\text{m}$, o IL metodu suformuotų mikrovamzdelių sienelių storis yra $\sim 2 \mu\text{m}$. Vadinasi, formuojant IL metodu mikrovamzdelį, kurio vidinis spindulys $\sim 3 \mu\text{m}$, išorinis spindulys bus $\sim 5 \mu\text{m}$, t. y. du kartus mažesnis nei 51 pav. pavaizduotų mikrovamzdelių. Todėl, vieno mikrovamzdelio, suformuoto IL metodu ir kurio matmenys atitinka OSR metodu suformuoto mikrovamzdelio matmenis, formavimo trukmė bus 0,075 s. Čia taip pat atsižvelgiama, kad mikrovamzdelių formavimo trukmė IL metodo atveju nepriklauso nuo mikrovamzdelio aukščio, nes interferencinio lauko intensyvumo pasiskirstymas z kryptimi gali siekti keletą milimetrų [35].

Vieno mikrovamzdelio, kurio aukštis $\sim 60 \mu\text{m}$ ir vidinis spindulys $\sim 3 \mu\text{m}$, formavimo laikų palyginimas visais trim metodais yra pateiktas 4 lentelėje.

Kaip matyti iš 4 lentelės, ilgiausiai vieną mikrovamzdelį užtrunka suformuoti TLR metodu (~ 30 s), IL ir OSR metodu formuojamų mikrovamzdelių trukmės yra palyginamos (0,075 s ir 0,06 s, atitinkamai). OSR metodas leidžia suformuoti $\sim 60 \mu\text{m}$ aukščio ir $\sim 3 \mu\text{m}$ vidinio spindulio mikrovamzdelį ~ 500 kartus greičiau nei TLR metodo atveju bei 1,25 karto greičiau nei IL atveju. Verta pažymėti, kad IL metodu mikrovamzdelių formavimo laiką galima sumažinti, didinant viena lazerine ekspozicija apdorojamo paviršiaus plotą.

4 Lentelė. Vienodų matmenų ($60 \mu\text{m}$ aukščio ir $3 \mu\text{m}$ vidinio spindulio) vieno mikrovamzdelio ir jų masių formavimo trukmių palyginimas visiems trim polimerizacijos metodams.

	Vieno mikrovamzdelio formavimo trukmė, s	400 mikrovamzdelių formavimo trukmė, s
TLR	30	~ 12012 (200 min)
OSR	0,06	~ 36
IL	0,075	~ 30

Lyginant mikrovamzdelių masių formavimo trukmes skirtingais fotopolimerizacijos metodais, reikia atsižvelgti į tai, kad IL metodu visas mikrovamzdelių masivas yra suformuojamas viena lazerine ekspozicija. Todėl IL metodo atveju nėra sugaištama laiko bandinio pozicionavimui

(„nevažiuojama“ nuo vieno mikrovamzdelio formavimo vietos iki kito mikrovamzdelio formavimo vietos), kas TLR ir OSR metodų atvejais yra neišvengiama, todėl laiko tarpas, kuris sugaištamas, pozicionuojant bandinį tarp dviejų mikrovamzdelių TLR ir OSR atvejais turi būti įskaičiuotas į mikrovamzdelių masyvo formavimo trukmę:

$$t_{\text{masyvas}} = M(t_{\text{vamzdelio}} + t_{\text{pozicionavimas}}) \quad (33)$$

kur t_{masyvas} – mikrovamzdelių masyvo formavimo trukmė TLR ir OSR metodams; M – masyvo dydis; $t_{\text{vamzdelio}}$ – vieno mikrovamzdelio formavimo trukmė TLR ir OSR metodams; $t_{\text{pozicionavimas}}$ – laiko tarpas, per kurį bandinys perstumiamas iš vieno mikrovamzdelio formavimo vietos į kito mikrovamzdelio formavimo vietą.

Kai pozicionavimo greitis ir atstumas tarp mikrovamzdelių atitinkamai yra 1 mm/s ir 30 μm , o masyvo dydis 400, tai mikrovamzdelių formavimo laikas OSR metodu padidėja apie 40 %, vien dėl bandinio pozicionavimo. Tuomet IL metodas mikrovamzdelių masyvo formavimui tampa efektyvesnis už TLR ir OSR metodus, net ir su aukščiau paminėtais lazerinio proceso parametrais. Šiuo atveju, formuojant IL metodu 400 mikrovamzdelių masyvą, kurių aukštis $\sim 60 \mu\text{m}$ ir vidinis spindulys $\sim 3 \mu\text{m}$, formavimo laikas yra 400 kartų trumpesnis nei TLR metodu ir 1,2 karto trumpesnis, lyginant su analogiško masyvo formavimu OSR metodu (4 lentelė).

Kiekvienas iš šių metodų pasižymi tam tikrais privalumais ir trūkumais. Kaip matyti iš aukščiau pateiktų paveikslų, geriausia suformuoto mikrovamzdelio kokybė ir atsikartojamumas yra TLR metodu suformuotų mikrovamzdelių. Taip pat ši technologija pasižymi lankstumu, nes galima formuoti įvairių diametrų ir aukščių mikrovamzdelius bei integruoti juos į jau suformuotas sistemas, tačiau šio metodo našumas yra ganėtinai mažas, ypač formuojant pakankamai didelių ($> 100 \mu\text{m}$) mikrodarinių masyvus. OSR metodo atveju suformuotų mikrovamzdelių kokybė ir atsikartojamumas yra gera ir šio metodo našumas yra gan didelis, bet šiuo metodu galima formuoti tik fiksuotos žiedinės formos darinius. IL metodu suformuotų mikrovamzdelių kokybė yra palyginama su kitais lazerinės polimerizacijos metodais

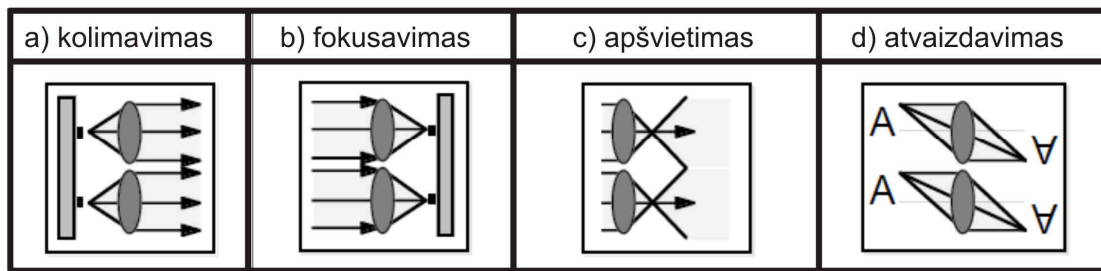
suformuotų mikrovamzdelių kokybe, o mikrovamzdelių formavimo našumas, lyginant su TLR ir OSR metodais, yra didesnis. Parinkus tinkamus formavimo parametrus, IL būdu suformuotų mikrovamzdelių kokybę galima pagerinti.

4.4 Išvados

1. Mikrovamzdelių masyvo formavimo sparta yra didžiausia, naudojant interferencinės litografijos (IL) metodą, lyginant su OSR ir TLR metodais, nes IL atveju visas mikrovamzdelių masyvas formuojamas viena lazerine ekspozicija.
2. TLR metodo atveju, formuojamų mikrovamzdelių kokybė ir atsikartojamumas, lyginant su IL ir OSR metodais, yra geriausias, tačiau formavimo greitis mažiausias.
3. Nepaisant mažiausios impulso energijos, TLR metodo atveju, smailinis impulso energijos tankis ir intensyvumas šiuo atveju yra didžiausias, lyginant su kitais dviem metodais, nes viena lazerine ekspozicija apdorojama sritis yra pati mažiausia. IL ir OSR atveju yra naudojami didesnės energijos impulsai, tačiau dėl didesnės viena lazerine ekspozicija apdorojamos srities IL ir OSR metodų atveju smailinis impulso energijos tankis ir intensyvumas yra mažesni.

5 Mikrolęšių formavimas interferencinės litografijos būdu

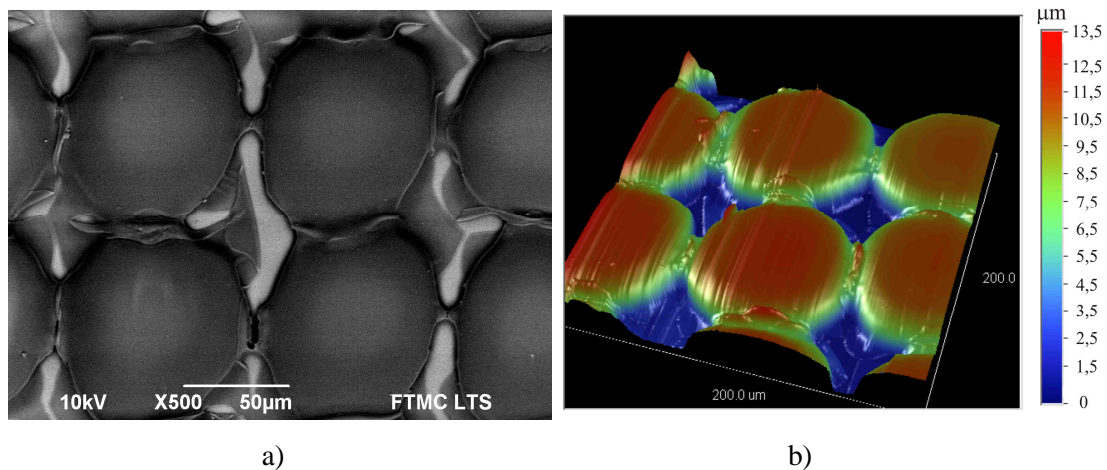
Šiame skyriuje aptarsime periodinių mikrodarinių, galinčių atlikti mikrolęšių funkcijas (53 pav.), formavimą IL būdu. Taip pat aptarsime jų parametrų valdymo galimybes, keičiant lazerinę apšvitos dozę, fotopolimero sluoksnio storį ir interferencinio intensyvumo moduliacijos periodą.



53 pav. Pagrindinės mikrolęšių masyvo atliekamos funkcijos įvairiose optinėse ar optoelektroninėse sistemose: a) kolimavimas; b) fokusavimas; c) apšvietimas; d) atvaizdavimas [144].

5.1 Mikrolęšių formos susidarymas

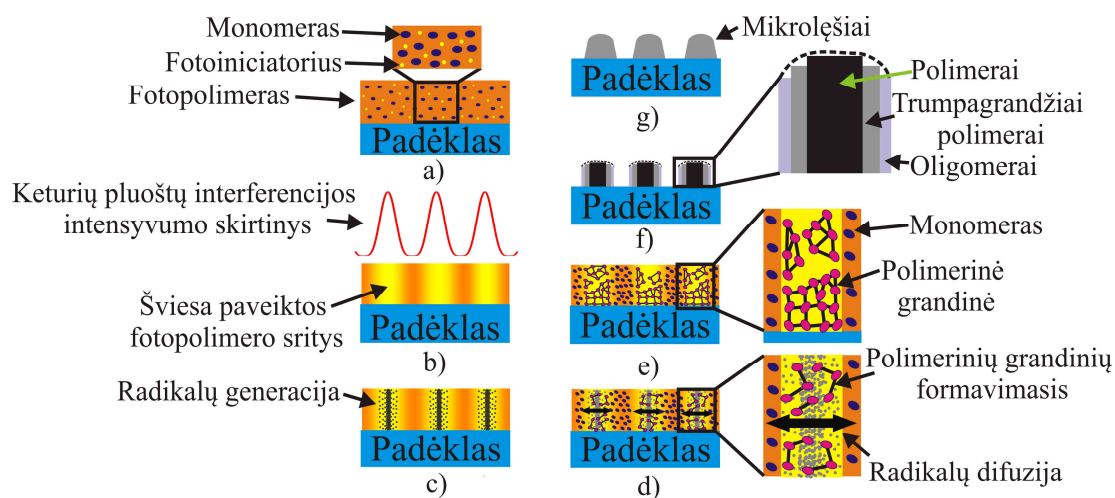
Interferencinės litografijos būdu, ploname fotopolimero sluoksnyje (apie 20 μm) viena lazerine ekspozicija, galima suformuoti mikrodarinius, kurių forma yra panaši į mikrolęšius (54 pav.).



54 pav. Mikrolęšių suformuotų IL būdu (vidutinė lazerio galia ~ 530 mW, pasikartojimo dažnis - 10 kHz, bangos ilgis - 515 nm, ekspozicijos trukmė - 5 min) pavyzdys: a) SEM nuotrauka; b) trimatis profilis išmatuotas profilometru 200 x 200 μm^2 plote.

Schematinis mikrolęšių susidarymo procesas interferencinės litografijos metodu yra pavaizduotas 55 paveiksle. Iš pradžių „spin coating“ metodu [145]

padėklas (plonas (~ 150 μm) stikliukas) yra padengiamas apie 20 μm storio SZ2080+0,5%BIS fotopolimeru. Vėliau, kaitinant bandinį apie 20 min 95 °C temperatūroje, yra išgarinamas tirpiklis ir bandinys sukietėja. Taip paruoštas bandinys (55a pav.) yra paveikiamas interferenciniu šviesos lauku (55b pav.). Šviesos paveiktose srityse pradeda generuotis radikalai, kurių tankis interferencinio maksimumo centrinėje dalyje yra didesnis nei krašte (55c pav.), nes keturių pluoštų interferencijos skirstinys yra ketvirto laipsnio kosinuso funkcija ((5) lygtis). Tokiu būdu per visą fotopolimero aukštį pradeda formuotis trumpos polimerinės grandinės (55d pav.). Polimerinės grandinės susiformavusios šalia padėklo esančiose srityse prisitvirtina prie padėklo ir toliau auga prisijungdamos monomerus. Lygiai taip pat polimerinės grandinės auga ir viršutiniuose fotopolimero sluoksniuose, bet kadangi jos nėra prisitvirtinusios prie padėklo, tai ryškinimo proceso metu yra išplaunamos (55e pav.).



55 pav. Mikroležų formavimo procesas IL metodu: a) bandinys prieš paveikiant šviesa; b) bandinio apšvietimas interferenciniu lauku; c) radikalų generacijos inicijavimas; d) polimerinių grandinių formavimosi pradžia ir tuo pačiu metu vykstanti radikalų difuzija; e) polimerinės grandinės augimas; f) suformuotas mikrodarinys ir jo vidinė sandara; g) mikroležų susidarymas dėl mikrodarinio susitraukimo ir jį veikiančios sunkio jėgos.

Tuo pačiu metu formuojasi ne tik trumpos polimerinės grandinės, bet ir vyksta radikalų difuzija iš šviesa paveiktos srities į nepaveiktą sritį (55d pav.) bei monomerų difuzija, kurios kryptis yra priešinga radikalų difuzijos kryptčiai (iš šviesa neapšviestų sričių į šviesa apšviestas sritis), nes formuojantis polimerinėms grandinėms monomerų tankis apšviestoje fotopolimero srityje

mažėja. Be difuzijos proceso dar vyksta ir radikalų nykimo procesas. Visų pirma, dėl jų jungimosi su monomerais (polimerizacijos proceso inicijavimo), o taip pat dėl radikalų sąveikos su kitais radikalais arba deguonimi. Sugeneruotų radikalų tankis apšviestoje fotopolimero zonoje yra baigtinis, nes esant pakankamai ilgai lazerinei ekspozicijai, visos fotoiniciatoriaus molekulės, esančios apšviestoje zonoje, virsta radikalais, t. y. šviesa apšviesta sritis yra nuskurdinama (nebėra fotoiniciatoriaus molekulių). Dėl šios priežasties formuojamų mikrodarinių aukštis, esant pakankamai didelei ekspozicijos trukmei, įsisotina.

Keturių pluoštų interferencinės litografijos metu formuojami stulpeliai įgauna mikrolęšių formą dėl keletos priežasčių:

1) stulpeliai pradeda augti nuo apačios, nepaisant to, kad polimerinės grandinės formuojasi visame šviesa paveiktame fotopolimero tūryje. Eksperimentų rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad polimerinės grandinės neprisitvirtinusios prie padėklo yra išplaunamos ryškinimo proceso metu;

2) prie padėklo prisitvirtinusios polimerinės grandinės augimo greitis (R_p) yra didesnis didesnio intensyvumo (I) zonoje ($R_p \sim \sqrt{I}$ [146]), t.y. šiuo atveju centrinė stulpelio dalis auga greičiau nei kraštinė ir dėl to užauga aukštesnė;

3) centrinė suformuotų mikrostulpelių dalis yra tvirtesnė nei kraštinė dalis dėl formavimo metu naudoto interferencinio maksimumo intensyvumo skirstinio. Mikrostulpelių centrinėje dalyje, kur naudojamas didesnis šviesos intensyvumas, formuojasi ilgos polimerinės grandinės, o kraštuose, kur naudojamas mažesnis šviesos intensyvumas - trumpos polimerinės grandinės (55f pav.). Ilgos polimerinės grandinės labiau linkusios susipinti tarpusavyje nei trumpos polimerinės grandinės, todėl jos geriau „sulimpa“, sudarydamos didesnę cheminių jungčių skaičių tarpusavyje, t. y. jų kryžminio sujungimo laipsnis yra didesnis. Didesnis kryžminio sujungimo laipsnis mikrostulpelio centre nei krašte lemia didesnę mikrostulpelių tvirtumą centre [122], todėl sunkio jėgos veikiamo mikrostulpelių kraštinė dalis susmunka labiau nei centrinė;

4) po ryškinimo proceso vyksta suformuoto mikrostulpelių susitraukimas, kur tvirtesnė sritis traukiasi mažiau nei silpnesnė [127].

Visos aukščiau paminėtos priežastys lemia, kad IL metodu formuojami mikrostulpeliai su sferos dalies formos viršūne (55g pav.) ir turintys mikrolėšiams būdingas savybes. IL metodu yra formuojami mikrostulpeliai įgaudavo mikrolėšių formą tik tiesinės sugerties atveju (515 nm), nes šiuo atveju fotopolimerizacijos slenkstis yra žemesnis, lyginant su netiesinės sugerties atveju. Netiesinės sugerties atveju yra formuojami statūs mikrostulpeliai, kurių forma nepanaši į mikrolėšio formą (plačiau 3.1 skyriuje). Norint formuoti mikrolėšius IL metodu, reikia naudoti tokį spinduliuotės bangos ilgį, kurį fotopolimeras sugeria tiesiškai.

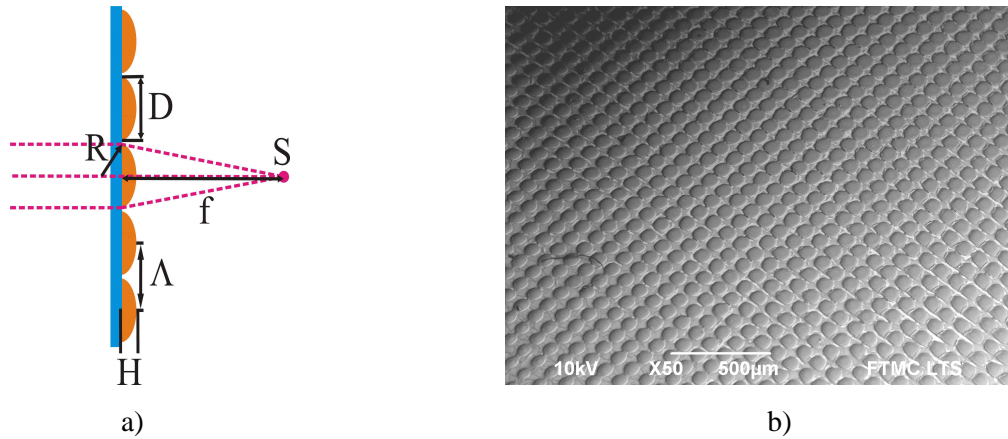
Mūsų mikrolėšių formavimo eksperimentuose buvo naudojamas 515 nm bangos ilgis (antra lazerio harmonika), kurį SZ2080+0,5%BIS fotopolimeras sugeria tiesiškai.

5.2 Mikrolėšių charakterizavimas

IL metodu suformuoti mikrolėšiai buvo charakterizuojami, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM) „JEOL JSM-6490LV“, profilometrą „Dektak 150+“, atominės jėgos mikroskopą (AFM) „Veeco Dimension Edge“ ir optinį mikroskopą „Nikon Eclipse LV100“. Šiais prietaisais buvo nustatyti suformuotų mikrolėšių masyvo geometriniai parametrai (56a pav.), įvertinta jų paviršiaus kokybė ir pademonstruota, kad suformuoti mikrolėšiai gali atlikti vaizdo perkėlimą.

5.2.1 Charakterizavimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

SEM pagalba buvo gautos suformuotų mikrolėšių nuotraukos ir nustatytas atstumas (periodas) tarp jų. 56b pav. yra pateikta mikrolėšių masyvo dideliame plote ($\sim 3,5 \text{ mm}^2$) SEM nuotrauka. Šiame paveiksle pavaizduota tik dalis viena lazerine ekspozicija suformuoto mikrolėšių masyvo. Visas viena lazerine ekspozicija suformuoto mikrolėšių masyvo diametras yra $\sim 8 \text{ mm}$, o plotas $\sim 50 \text{ mm}^2$.



56 pav. a) Geometriniai parametrai charakterizuojantys mikrolęšių masyvą: R – kreivumo radiusas; D – mikrolęšių diametras; H – mikrolęšių aukštis; A – atstumas tarp mikrolęšių; f – mikrolęšių židinio nuotolis; S – sufokusuoto pluošto diametras židinyje. b) Mikrolęšių masyvas suformuotas IL metodu viena lazerine ekspozicija su tokiais lazeriniais proceso parametrais: vidutinė lazerio galia ~ 530 mW, pasikartojimo dažnis - 10 kHz, bangos ilgis – 515 nm, ekspozicijos trukmė - 5 min. Atstumas tarp mikrolęšių 90 μm. SEM nuotraukoje bandinys pakreiptas 34° kampu.

5.2.2 Charakterizavimas profilometru

Profilometru „Dektak 150+“ buvo išmatuoti mikrolęšių profiliai (57 pav.). Iš išmatuotų profilių buvo nustatyti mikrolęšių diametras ir aukštis, o kreivumo radiusas (R) randamas, aproksimavus išmatuotą mikrolęšio profilį „Origin“ programa sferos dalimi (58 pav.). Šiuo atveju buvo naudojama tokia sferos dalies lygtis:

$$z(x) = z_0 + \sqrt{R^2 - (x - x_0)^2} \quad (34)$$

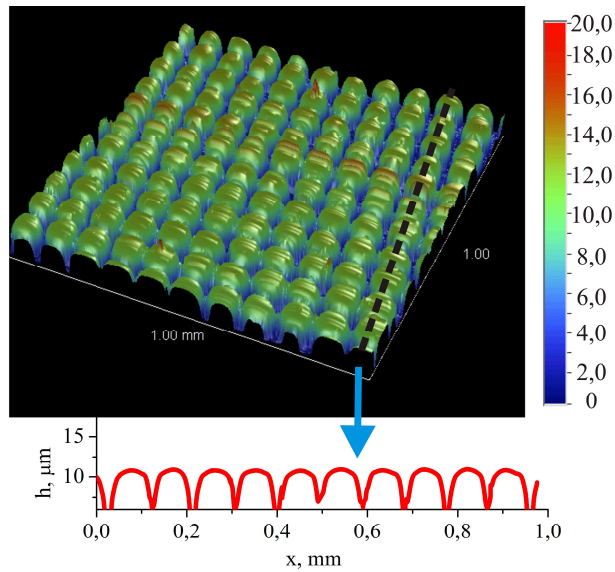
kur x_0 ir z_0 - sferos centro koordinatės; x ir z – sferos paviršiaus koordinatės; R – sferos radiusas.

Išmatavus mikrolęšio geometrinius parametrus, galima apskaičiuoti ir kitus mikrolęšio parametrus: židinio nuotolį (f) ir skaitinę apertūrą (NA) [147]:

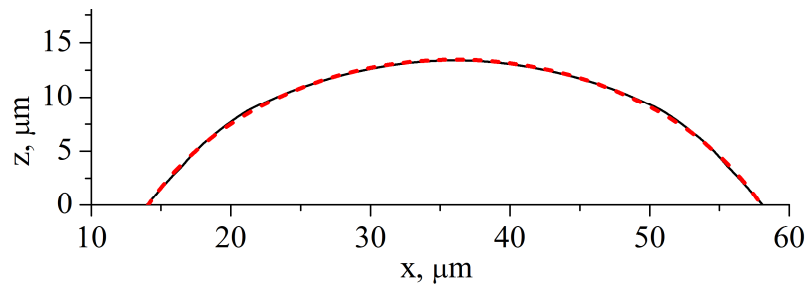
$$f = \frac{R}{n-1} \quad (35)$$

$$NA = \frac{D}{2f} \quad (36)$$

kur n – medžiagos, iš kurios suformuotas mikrolęšis, lūžio rodiklis; D – mikrolęšio diametras; R – mikrolęšio paviršiaus kreivumo radiusas.



57 pav. „Dektak 150+“ profilometru išmatuotas mikrolęšių profilis 1 mm² plote.

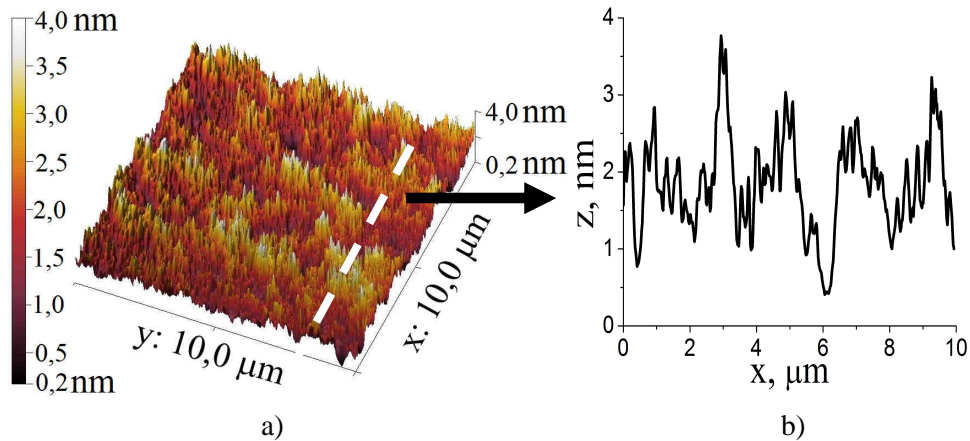


58 pav. IL metodu suformuoto mikrolęšio profilis išmatuotas „Dektak 150+“ profilometru (juoda linija) ir aproksimuotas sferos dalimi (raudoni brūkšniai). Mikrolęšio lazerinio formavimo proceso parametrai: vidutinė lazerio galia ~ 630 mW; bangos ilgis 515 nm; pasikartojimo dažnis 100 kHz; ekspozicijos trukmė 10 s. Išmatuotas mikrolęšio radiusas ~ 25 μm.

5.2.3 Charakterizavimas atominės jėgos mikroskopu

Atominės jėgos mikroskopu (AFM) buvo įvertintas IL būdu suformuotų mikrolęšių paviršiaus nelygumas. Šiuo atveju buvo atlikti 8 matavimai skirtingose mikrolęšių masvyo, kurio periodas 90 μm, vietose. Kiekviename matavime skenavimo plotas buvo 100 μm² (10 x 10 μm²). Vieno iš skenavimo pavyzdys yra pateiktas 59a pav. (trimatis mikrolęšio paviršiaus nelygumo profilis) ir nelygumų kitimas išilgai punktyrinės linijos 59b paveiksle.

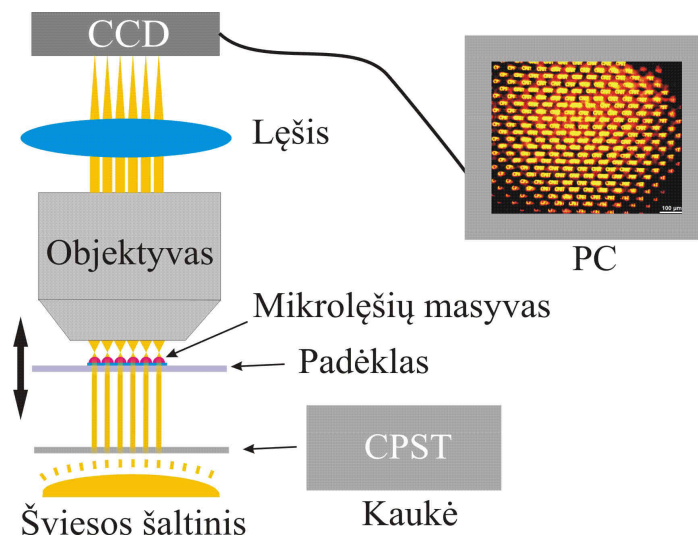
AFM skenavimo rezultatai parodė, kad mikrolęšių paviršiaus nelygumas yra mažesnis už 4 nm, tai yra mažiau už $\lambda/10$, kai $\lambda > 400$ nm. IL metodu suformuotų mikrolęšių paviršiaus šurkštumas yra palyginamas su kitais mikrolęšių formavimo metodais [148].



59 pav. Atominių jėgų mikroskopu išmatuotas mikrolęšio paviršiaus nelygumas: trimatis profilis $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ plote (a) ir dvimatis profilio kitimas išilgai punktyrinės linijos trimačiame profilyje (b).

5.2.4 Mikrolęšių testavimas optinio mikroskopo pagalba

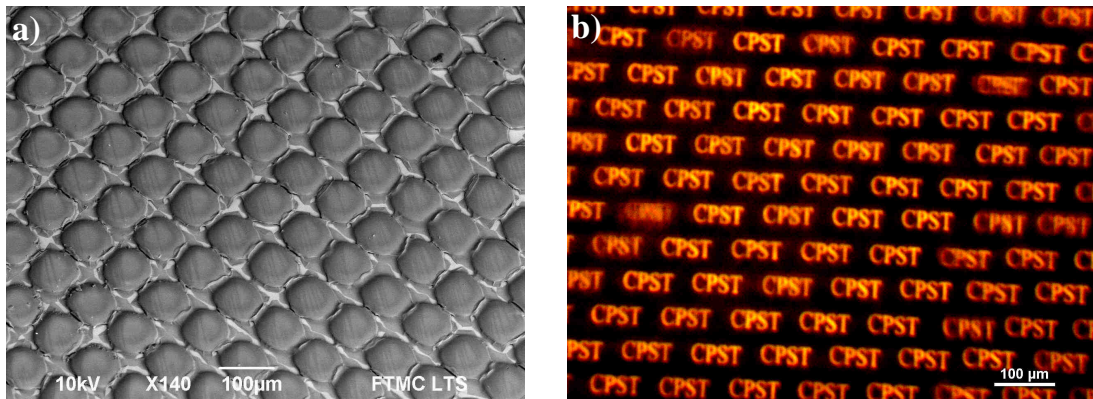
Naudojant optinį mikroskopą „Nikon Eclipse LV100“, buvo testuojami IL būdu suformuoti mikrolęšiai. Jų testavimas vyko, atliekant vaizdo perkėlimo eksperimentus. Vaizdo perkėlimo eksperimento principinė schema pavaizduota 60 paveiksle. Šviesos šaltinis apšviečia užrašo kaukę ir suformuoja norimą užrašą (pvz.: „CPST“), kuris mikrolęšių, objektyvo, fokusuojančio lęšio bei CCD kameros dėka, atvaizduojamas kompiuterio ekrane. „CPST“ užrašo perkėlimas IL metodu suformuotais mikrolęšiais (61a pav.), pavaizduotas 61b paveiksle.



60 pav. „CPST“ užrašo atvaizdavimo mikrolęšiais principinė schema.

Vaizdo perkėlimo eksperimentai patvirtina, kad IL metodu suformuoti mikrolęšiai gali atlikti mikrolęšių funkcijas (53 pav.).

IL metodu iš SZ2080 medžiagos suformuoti mikrolėšiai gali būti panaudoti įvairiuose infraraudonosios spinduliuotės detektavimo taikymuose, nes pasižymi dideliu optiniu pralaidumu infraraudonojoje srityje (> 98%) bei aukštu terminiu ir mechaniniu stabilumu. Be to, jų optinio pažeidimo slenkstis yra palyginamas su įprastinių optinių dangų pažeidimo slenksčiais, o paviršiaus šiurkštumas tenkina optiniams elementams keliamus lygumo reikalavimus.

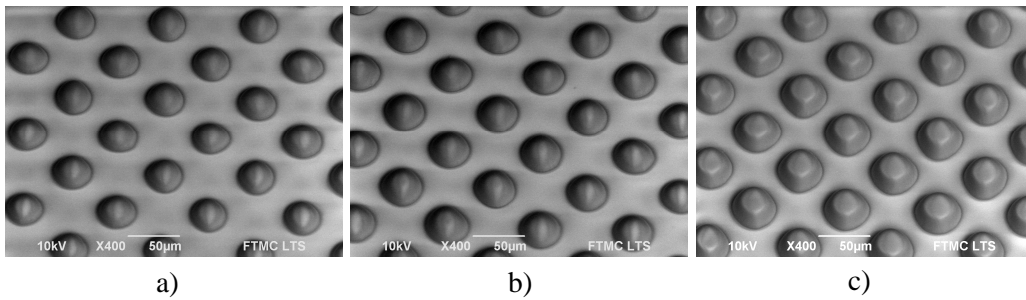


61 pav. „CPST“ užrašo atvaizdavimas (b) IL metodu suformuotu mikrolėšių masyvu, kurio periodas 90 μm (a).

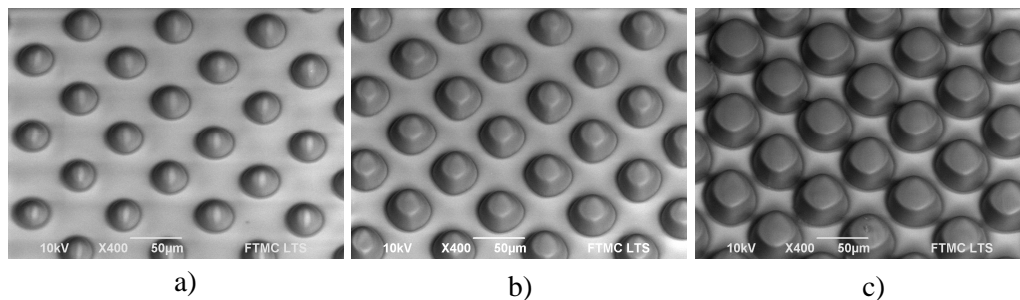
5.3 Mikrolėšių parametrų valdymas

IL metodu formuojamų mikrolėšio parametrus (kreivumo radiusą, diametrą, aukštį ir t.t.) galima valdyti, keičiant lazerinės ekspozicijos trukmę, vidutinę lazerio galią, fotopolimero storio sluoksnį arba formuojamo mikrolėšių masyvo periodą. Šių formavimo proceso parametrų įtaką formuojamiems mikrolėšiams aptarsime šiame skyriuje.

Lazerinės ekspozicijos įtaka formuojamų mikrolėšių parametrams buvo tirta, suformuojant tame pačiame bandinyje tris mikrolėšių masyvus su vienoda vidutine lazerio galia (~ 630 mW), bet naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: 10 s, 15 s ir 30 s ir tris mikrolėšių masyvus su vienoda ekspozicijos trukme (30 s), bet su skirtinga vidutine lazerio galia (~ 470 mW, ~ 630 mW ir ~ 930 mW). Atstumas tarp suformuotų mikrolėšių buvo ~ 60 μm . Mikrolėšių suformuotų, naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes SEM nuotraukos pateiktos 62 pav., o skirtingą vidutinę galią 63 pav. Šiose nuotraukose pavaizduoti mikrolėšiai, kurie buvo suformuoti interferencinės zonos centre (kur intensyvumas didžiausias).



62 pav. Mikrolęšių masyvai suformuoti IL metodu, naudojant tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW) ir skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: a) 10 s, b) 15 s ir c) 30 s. Atstumas tarp lęšių yra ~ 60 μm. Lazerio bangos ilgis 515 nm, pasikartojimo dažnis 100 kHz. Bandiniai SEM nuotraukose pakreipti 34° kampu.

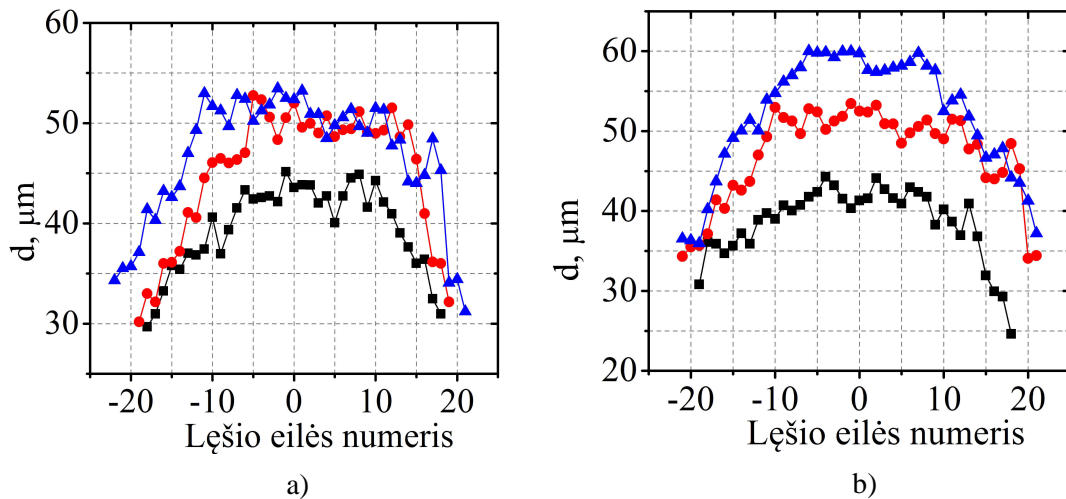


63 pav. Mikrolęšių masyvai suformuoti interferencinės litografijos metodu, naudojant tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s) ir skirtingas vidutines lazerio galias: a) 470 mW, b) 630 mW s ir c) 930 mW. Atstumas tarp lęšių yra ~ 60 μm. Lazerio bangos ilgis 515 nm, pasikartojimo dažnis 100 kHz. Bandiniai SEM nuotraukose pakreipti 34° kampu.

5.3.1 Mikrolęšių diametro kontrolė, keičiant lazerinę apšvitos dozę

Išsamiau panagrinėsime mikrolęšių diametro kitimą, keičiant lazerinę ekspoziciją arba vidutinę lazerinę galią.

64a pav. pavaizduota viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių diametro kitimas išilgai interferencinės zonos, naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW), o 64b pav. naudojant skirtingą vidutinę lazerio galią ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s). X ašyje yra atidėta viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių eilės numeriai. Mikrolęšiams numeriai buvo suteikti tokia tvarka: apdirbimo zonos centre suformuotam mikrolęšiui suteikiamas nulinis numeris, į kairę nuo centrinio lęšio esančių mikrolęšių numeriai mažėja, o į dešinę didėja. Tokia mikrolęšių numeravimo tvarka leidžia lengviau palyginti mikrolęšių, suformuotų su skirtinga lazerinės apšvitos doze, parametrus. Skirtingų apšvitos dozių atveju yra suformuojamas skirtingas mikrolęšių skaičius.



64 pav. Viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių diametrų kitimas išilgai interferencinės zonos: a) naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: 10 s (juodi kvadratai), 15 s (raudoni apskritimai), 30 s (mėlyni trikampiai) ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW); b) naudojant skirtingas vidutines lazerio galias: ~ 470 mW (juodi kvadratai), ~ 630 mW (raudoni apskritimai), ~ 930 mW (mėlyni trikampiai) ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s).

Iš 64 pav. matyti, kad formuojamų mikrolęšių diametras priklauso tiek nuo lazerinės ekspozicijos trukmės, tiek nuo vidutinės lazerio galios. Taip pat matosi, kad viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių diametrai nėra vienodi. Interferencinės zonos krašte suformuotų mikrolęšių diametras yra mažesnis nei zonos centre, nes intensyvumo skirstinio gaubtinė išilgai interferencinės zonos yra Gauso formos (21b pav.).

Iš 64a pav. matyti, kad formuojant mikrolęšius su vienodos energijos impulsais ir keičiant ekspozicijos trukmę, centrinėje interferencinės zonos dalyje formuojamų mikrolęšių diametrai, naudojant ekspozicijos trukmes 15 s ir 30 s, yra beveik vienodi (skiriasi ne daugiau kaip 5%). Šiuo atveju mikrolęšių diametrai išsotina, nes fotopolimero apdorojimo zonoje yra aktyvuojami visi fotoiniciatoriai ir daugiau naujų radikalų nebėra generuojama. Mikrolęšių diametrą dar galima šiek tiek padidinti, naudojant didesnės energijos impulsus (keičiant smailinį interferencinio maksimumo intensyvumą (64b pav.), tačiau maksimalus IL metodu formuojamas mikrolęšio diametras negali viršyti interferencijos intensyvumo skirstinio periodo. Esant labai didelei lazerinei apšvitos dozei dėl radikalų difuzijos formuojami mikrolęšiai pradeda perkloti vienas kitą.

5.3.1.1 Mikrolęšių diametro teorinis įvertinimas

IL metodu suformuotų mikrolęšių diametras priklauso nuo lazerinės ekspozicijos metu sugeneruotų radikalų tankio ρ , kurio kitimą vienfotonės sugerties atveju, analogiškai netiesinės sugerties atvejui [7], galima užrašyti taip:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho)\sigma_1 N \quad (37)$$

kur ρ - radikalų tankis, t - laikas, ρ_0 - pradinis fotoiniciatoriaus molekulių tankis, σ_1 - tiesinės sugerties skerspjūvis, N - fotonų srautas.

Radikalų tankio kitimo lygtyje (37) yra neatsižvelgiama į sugeneruotų radikalų difuziją ir jų mažėjimą dėl radikalų reakcijos su deguonimi arba radikalų reakcijos vienas su kitu.

Sugertą galią tūrio vienetė galima užrašyti:

$$q = -\frac{dI}{dz} = \alpha I \quad (38)$$

čia q - sugerta spinduliuotės galia tūrio vienetė, I - lazerio spinduliuotės intensyvumas, z - išilginė koordinatė, α - tiesinės sugerties koeficientas.

Tiesinės sugerties atveju, galima paskaičiuoti per bandinį praėjusios spinduliuotės intensyvumą, nes diferencialinė lygtis (38) su kraštine sąlyga $I(z=0) = I_{z=0}$ turi sprendinį, žinomą kaip Lamberto-Bero-Bugerio dėsnis [149]:

$$I(z) = I_{z=0} e^{-\alpha z} \quad (39)$$

čia $I_{z=0}$ – krantinčios spinduliuotės intensyvumo vertė.

Silpnai sugeriančiai medžiagai pritaikius Teiloro eilutės artinį $e^{-\delta} \approx 1 - \delta$, $\delta \ll 1$ lygtį (39) galima perrašyti:

$$I(z) = I_{z=0} e^{-\alpha z} \approx I_{z=0} (1 - \alpha z) \quad (40)$$

SZ2080+0,5%BIS fotopolimero pralaidumas (T) naudotam lazerio bangos ilgiui (515 nm) ir esant 1 mm bandinio storiui, yra ~ 80 %. Iš čia seka, kad fotopolimero sugerties koeficientas $\alpha = -1/z \ln T = 2.2 \text{ cm}^{-1}$. Kadangi

mikrolešių formavimo eksperimentuose bandinio storis buvo $\sim 20 \mu\text{m}$ arba $\alpha z \approx 0,0044 \ll 1$, tai galime naudoti supaprastintą (40) išraišką. Tada tūrio vienetė sugerta galia nekinta visame bandinio storyje ir priklauso tik nuo skersinės krintančio intensyvumo koordinatės:

$$q(x) = \alpha I(x) \quad (41)$$

Logiška manyti, kad sugertas energijos tankis proporcingas kritusių fotonų srautui, padaugintam iš sugerties skerspjūvio:

$$q \propto \sigma_1 N \quad (42)$$

Tuomet, pasinaudojus (41) ir (42) lygtimis, radikalų augimo lygtį (37) galima perrašyti taip:

$$\frac{\partial \rho(x)}{\partial t} = \alpha (\rho_0 - \rho(x)) I(x) \quad (43)$$

Ši diferencialinė lygtis turi sprendinį, kuris nusako sugeneruotų radikalų tankį tam tikru lazerinės apšvitos momentu:

$$\rho(x) = \rho_0 \left[1 - \exp\left(-\alpha I(x) \tau_p f_{\text{rep}} t\right) \right] \quad (44)$$

čia τ_p - lazerio impulso trukmė, f_{rep} - lazerio pasikartojimo dažnis, t - ekspozicijos trukmė.

Keturių pluoštų interferencijos atveju, erdvėje moduluotą fotonų srautą galime užrašyti panaudojus (5) ir (8) išraiškas:

$$I(x) = I_0 \cos^4\left(\frac{\pi}{\sqrt{2}\Lambda} x\right) \quad (45)$$

čia $I(x)$ - intensyvumo pasiskirstymo funkcija keturių pluoštų interferencijos atveju, I_0 - smailinė interferencinio maksimumo intensyvumo vertė, x - skersinė koordinatė, Λ - moduliacijos periodas.

Išraišką (45) įstačius į (44) lygtį, gauname radikalų tankio kitimo, sukulto keturių pluoštų interferencinio lauko, tam tikru lazerinės apšvitos momentu, išraišką:

$$\rho(x) = \rho_0 \left[1 - \exp\left(-\alpha I_0 \cos^4\left(\frac{\pi}{\sqrt{2}\Lambda} x\right) \tau_p f_{\text{rep}} t\right) \right] \quad (46)$$

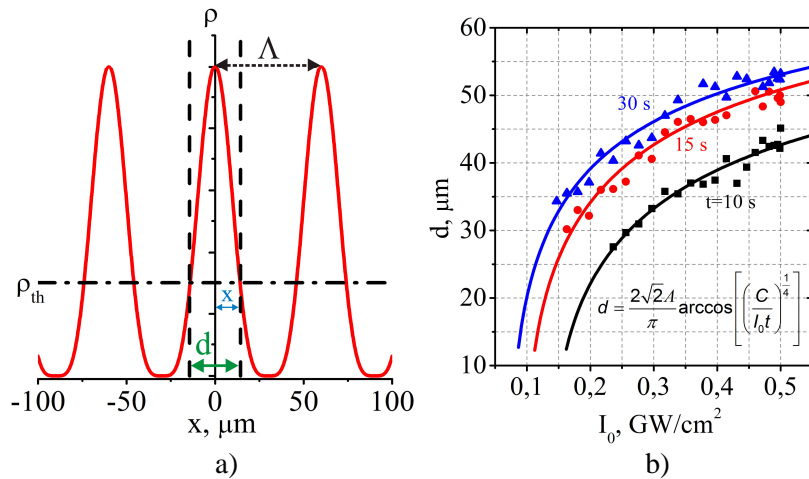
Kadangi polimerizacija yra slenkstinis procesas, t.y. ji vyksta tik toje srityje, kur radikalų tankis ρ viršija polimerizacijos slenkstį ρ_{th} [127], tai teigus, kad interferencinės litografijos metodu suformuoto mikrolęšio diametras d yra lygus sričiai, kurioje radikalų tankis viršija polimerizacijos slenkstį ($\rho(x)=\rho_{th}$), gauname mikrolęšio diametro d (65a pav.) išraišką:

$$d = 2x = \frac{2\sqrt{2}\Lambda}{\pi} \arccos \left[\left(\frac{\ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{th}} \right)}{\alpha I_0 \tau_p f_{rep} t} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (47)$$

Pažymėję $C = \frac{1}{\alpha \tau_p f_{rep}} \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{th}} \right)$, perrašome (47) išraišką:

$$d = \frac{2\sqrt{2}\Lambda}{\pi} \arccos \left[\left(\frac{C}{I_0 t} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (48)$$

Lygtis (48) teoriškai nusako interferencinės litografijos būdu suformuotų mikrolęšių diametro priklausomybę nuo smailinio interferencinio maksimumo intensyvumo ir nuo ekspozicijos trukmės.



65 pav. a) Keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinio sugeneruotas radikalų tankio pasiskirstymas išilgai x ašies; b) išmatuotų (taškai) ir apskaičiuotų (linijos) IL metodu suformuotų mikrolęšių diametrų verčių priklausomybė nuo smailinio interferencinio maksimumo intensyvumo, naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: 10 s (juoda), 15 s (raudona), 30 s (mėlyna).

IL eksperimentų metu suformuotų mikrolęšių diametro kitimas nuo

smailinio interferencinio maksimumo intensyvumo, naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes, pavaizduotas 65b pav. Eksperimentų metu suformuotų mikrolęšių diametrų vertės aproksimuotos (48) lygtimi. Iš 65b pav. matyti, kad suformuotų mikrolęšių diametrai, kai lazerinės ekspozicijos trukmės buvo 10 s ir 15 s, tiesiogiai priklauso nuo ekspozicijos trukmės.

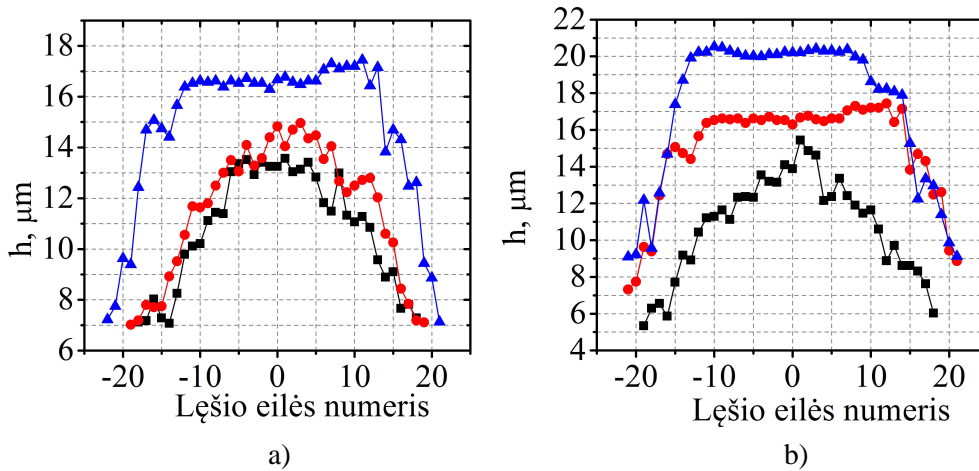
Kai ekspozicijos trukmė buvo 30 s, suformuotų mikrolęšių diametrai jau nebeprisiklauso tiesiogiai nuo ekspozicijos trukmės, nes mikrolęšių, suformuotų, esant 30 s ekspozicijos trukmei, diametrai yra panašūs į mikrolęšių diametrus, suformuotus, esant 15 s ekspozicijos trukmei. Vadinasi, 15 s ekspozicijos trukmės atveju, yra pasiekama beveik maksimali formuojamo mikrolęšio diametro vertė, kurią galima padidinti, tik keičiant smailinį interferencinio maksimumo intensyvumą, bet ne ekspozicijos trukmę.

5.3.2 Mikrolęšių aukščio valdymas, keičiant lazerinę apšvitos dozę

Lazerinė apšvitos dozė lemia ne tik formuojamų mikrolęšių diametrą, bet ir aukštį. Viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių aukščių kitimas išilgai interferencinės zonos yra pavaizduotas 66 pav., naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW) ir naudojant skirtingą vidutinę lazerio galią ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s). Šiuo atveju mikrolęšių numeracija yra analogiška 64 pav. naudotai numeracijai. Iš 66 pav. matyti, kad mikrolęšių aukštis centrinėje interferencinės zonos dalyje yra didesnis nei pakraštyje (dėl intensyvumo skirtumo interferencinėje zonoje). Formuojamų mikrolęšių aukštis didėja, tiek didėjant lazerinės ekspozicijos trukmei (66a pav.), tiek vidutinei lazerio galiai (66b pav.).

Kaip matyti iš 66 pav., formuojant mikrolęšius su 10 s ir 15 s lazerinėmis ekspozicijomis bei 630 mW vidutine galia arba 30 s lazerine ekspozicija ir 470 mW vidutine galia, jų aukštis priklauso nuo smailinės interferencinio maksimumo intensyvumo vertės t. y. interferencinės zonos centre formuojami aukštesni mikrolęšiai, o krašte žemesni. Tačiau, formuojant mikrolęšius su 30 s lazerine ekspozicija ir 630 mW arba 930 mW vidutine galia, mikrolęšių

aukščiau centrinėje interferencinės zonos dalyje suvienodėja (įsisotina), nepaisant to, kad smailinės intensyvumo vertės skiriasi. Mikroležiu aukščių įsisotinimą lemia keletas priežasčių: pirma, tai naudojamo fotopolimero sluoksnio storis, antra – radikalų difuzija.



66 pav. Viena lazerine ekspozicija suformuotų mikroležiu aukščių kitimas išilgai interferencinės zonos: a) naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: 10 s (juodi kvadratai), 15 s (raudoni apskritimai), 30 s (mėlyni trikampiai) ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW); b) naudojant skirtingas vidutines lazerio galias: 470 mW (juodi kvadratai), 630 mW (raudoni apskritimai), 930 mW (mėlyni trikampiai) ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s).

Formuojamų mikroležiu aukščio priklausomybė nuo smailinio interferencinio maksimumo intensyvumo, naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes, pavaizduota 67a paveiksle. Iš čia matyti, kad mikroležiu aukštis yra proporcingas kvadratinei šakniai iš smailinio intensyvumo ($h \sim \sqrt{I_0}$), o tai reiškia, kad mikroležiu augimą lemia polimerizacijos greitis (R_p), nes jis taip pat yra proporcingas kvadratinei šakniai iš smailinio intensyvumo [150]:

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} \sqrt{\Phi \sigma [A] I \tau_p \nu / [2(\hbar \omega)^2]} \quad (49)$$

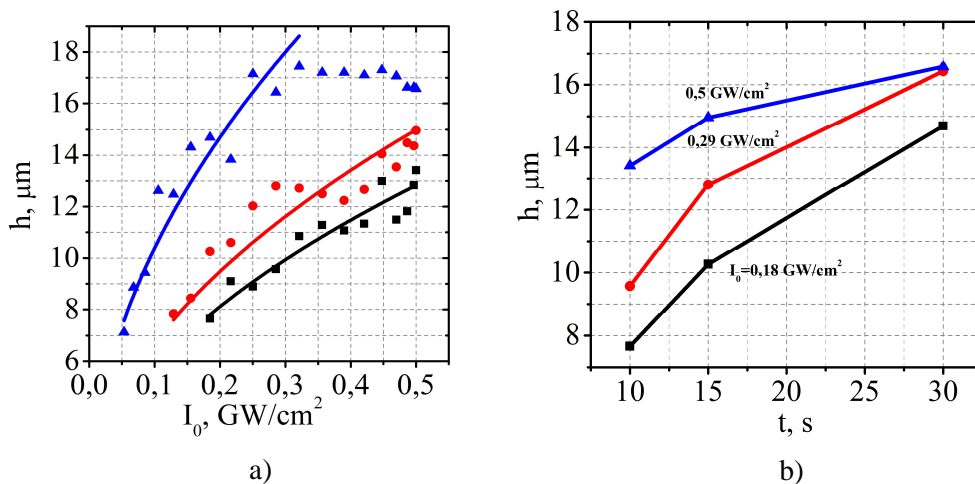
kur k_p – grandininės reakcijos sklaidimo konstanta, k_t – grandininės reakcijos nutraukimo konstanta, Φ - fotoinicijavimo kvantinė išeiga, t.y. sužadinto fotoinicijatoriaus tikimybė tapti radikalų, σ - vienfotonės sugerties skerspjūvis, $[A]$ – fotoinicijatoriaus koncentracija, $\hbar \omega$ - fotono energija, I – šviesos intensyvumas, τ_p – impulso trukmė, ν - lazerio pasikartojimo dažnis.

Pažymėję $\Phi\sigma[A] = K_i$ ir $I\tau_p\nu / [2(\hbar\omega)^2] = K_1$, (49) lygtį galima perrašyti taip [150]:

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} \sqrt{K_i K_1} \quad (50)$$

kur K_i - fotopolimero parametras, K_1 – šviesos šaltinio (lazerio) parametras.

Kadangi eksperimentų metu mikrolęšių masyvas buvo formuojamas viena lazerine ekspozicija ir tame pačiame bandinyje, tai vienintelis iš polimerizacijos greitį lemiančių parametru, kuris kito, buvo smailinis interferencinio intensyvumo maksimumas. Vadinas, galima daryti prielaidą, kad formuojamų mikrolęšių aukštis yra proporcingas polimerizacijos greičiui ($h \sim R_p$).



67 pav. a) IL metodu suformuotų mikrolęšių aukščio priklausomybė nuo interferencinio maksimumo smailinės intensyvumo vertės skirtingoms ekspozicijos trukmėms: 10 s (juodi kvadratai), 15 s (raudoni apskritimai), 30 s (mėlyni trikampiai) ir b) mikrolęšių aukščio kitimas nuo lazerinės ekspozicijos trukmės, esant skirtingoms interferencinio maksimumo smailinio intensyvumo vertėms: 0,18 GW/cm² (juoda), 0,29 GW/cm² (raudona), 0,5 GW/cm² (mėlyna).

67b pav. pavaizduotas mikrolęšių aukščio kitimas nuo lazerinės ekspozicijos trukmės, esant skirtingoms interferencinio maksimumo smailinio intensyvumo vertėms. Iš čia matyti, kad didėjant lazerinės ekspozicijos trukmei, mikrolęšių aukščio augimo greitis lėtėja, o esant didesnėms lazerinės ekspozicijos trukmėms (30 s) ir smailinio intensyvumo (>0,3 GW/cm²) vertėms, įsisotina (t. y. nustoja augti). Mikrolęšių aukščio augimo greičio lėtėjimą lemia polimerizacijos greičio lėtėjimas dėl

mažėjančios sugeneruotų radikalų koncentracijos, nes sugeneruotų radikalų tankis apšviestoje fotopolimero zonoje yra baigtinis, todėl, naudojant pakankamai ilgą lazerinės ekspozicijos trukmę, visos fotoiniciatoriaus molekulės, esančios apšviestoje fotopolimero zonoje, virsta radikalais, t. y. apšviesta sritis yra nuskurdinama (nebėra fotoiniciatoriaus molekulių). Nuskurdintoje fotopolimero srityje radikalų generacija nebevyksta, nepaisant to, kad lazerinė apšvita vis dar vyksta, o jų tankis, tik mažėja dėl radikalų difuzijos ir dėl sąveikos su kitais radikalais, monomerais arba deguonimi. Dėl šios priežasties formuojamų mikrodarinių aukštis, esant pakankamai didelei ekspozicijos trukmei, įsisotina.

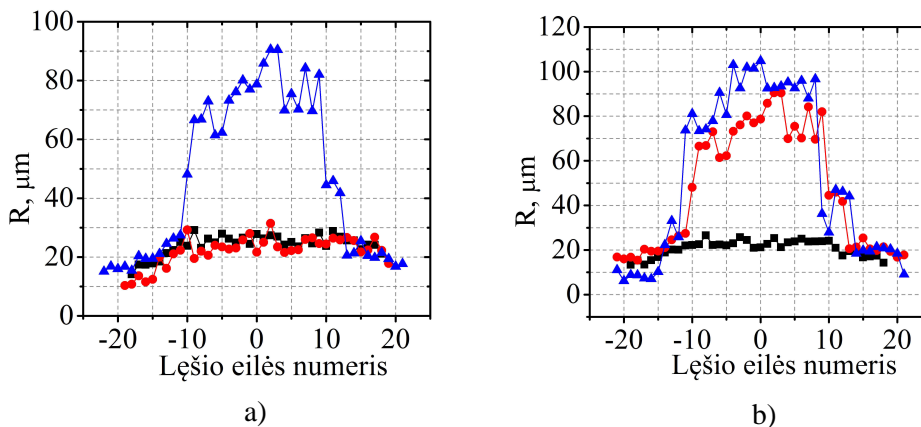
Tačiau ne tik radikalų difuzijos reiškinys yra svarbus mikrodarinių aukščio sočiai. Kaip matyti iš 66b pav., kad formuojant mikrolėšius su didesnės energijos impulsais, jų aukščio sotis įvyksta, esant didesnėms mikrolėšių aukščio vertėms. Ši mikrolėšių aukščio soties vertės padidėjimą lemia polimerinės grandinės augimo greitis. Polimerinės grandinės augimo greitis priklauso nuo smailinio intensyvumo [151]. Kuo smailinis intensyvumas didesnis, tuo polimerinės grandinės augimo greitis didesnis ((49) lygtis). Todėl, naudojant didesnės energijos lazerinius impulsus, polimerinė grandinė auga sparčiau. Polimerinei grandinei augant sparčiau, polimerinės grandinės augime yra sunaudojamas didesnis radikalų kiekis, o jų nykimas dėl difuzijos ir reakcijos su deguonimi yra mažesnis, todėl monomerų konversija į polimerą, esant didesnėms impulso energijoms, yra didesnė. Vadinasi, formuojamo mikrodarinio aukščio sotį lemia du konkuruojantys reiškiniai: polimerinės grandinės augimo greitis ir radikalų difuzija.

5.3.3 Mikrolėšių kreivumo radiuso valdymas, keičiant lazerinę apšvitos dozę

Vienas svarbiausių mikrolėšių parametrų yra jų paviršiaus kreivumo radiusas, todėl gebėjimas kontroliuoti šį IL metodu formuojamų mikrolėšių parametą yra labai svarbus. 68 pav. pavaizduota viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolėšių kreivumo radiusų kitimas išilgai interferencinės zonos:

a) naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW); b) naudojant skirtingą vidutinę lazerio galią ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s). Šiuo atveju mikrolęšių numeracija yra analogiška 64 pav. naudotai numeracijai.

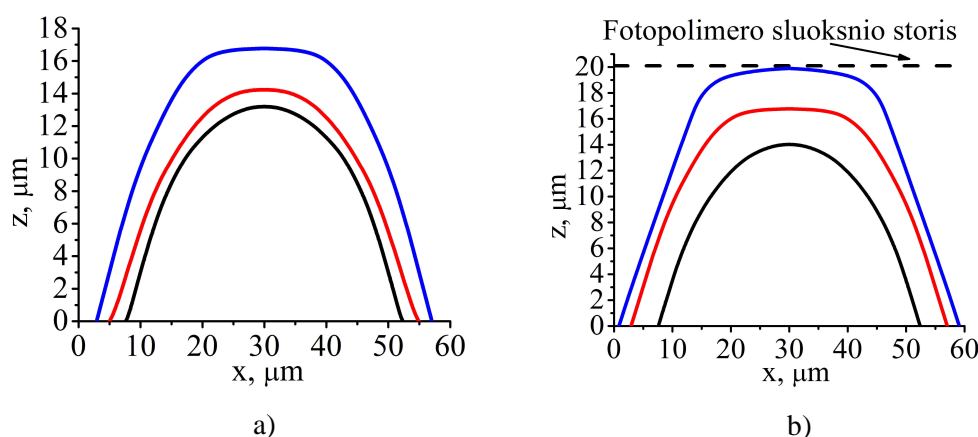
Iš 68 pav. matyti, kad esant trumpesnėms lazerinės ekspozicijos trukmėms (10 s ir 15 s) arba mažesnei vidutinei lazerio galiai (~ 470 mW), formuojamų mikrolęšių kreivumo radiusų vertės yra tarp 20 μm ir 30 μm ir jų vertės išilgai interferencinės zonos yra pasiskirstę gan tolygiai. Formuojamų mikrolęšių kreivumo radiusų vertės centrinėje interferencinės zonos dalyje, naudojant 30 s ekspozicijos trukmę ir 630 mW bei 930 mW vidutinę lazerio galią ima skirtis (radiusas padidėja apie 5 kartus). Šis kreivumo radiuso padidėjimas yra susijęs su formuojamų mikrolęšių aukščio sotimi (69 pav.).



68 pav. Viena lazerine ekspozicija suformuotų mikrolęšių kreivumo radiusų kitimas išilgai interferencinės zonos: a) naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes: 10 s (juodi kvadratai), 15 s (raudoni apskritimai), 30 s (mėlyni trikampiai) ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW); b) naudojant skirtingas vidutines lazerio galias: 470 mW (juodi kvadratai), 630 mW (raudoni apskritimai), 930 mW (mėlyni trikampiai) ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s).

Norint išsiaiškinti formuojamų mikrolęšių kreivumo radiuso kitimą nuo lazerinės ekspozicijos ir vidutinės lazerio galios, panagrinėkime 69 pav. pavaizduotus mikrolęšių profilius, suformuotus: a) naudojant skirtingas lazerinės ekspozicijos trukmes ir tą pačią vidutinę lazerio galią (~ 630 mW); b) naudojant skirtingą vidutinę lazerio galią ir tą pačią lazerinės ekspozicijos trukmę (30 s). Iš čia matyti, kad mikrolęšių formai didesnę įtaką turi vidutinė lazerio galia nei ekspozicijos trukmė, nes naudojant ~ 470 mW vidutinę lazerio

galią ir 30 s ekspozicijos trukmę, formuojamų mikrolęšių matmenys yra mažesni, nei naudojant ~ 630 mW vidutinę lazerio galią ir 15 s ekspozicijos trukmę. Šis skirtumas matyti ir 5 lentelėje, kurioje pateikti 69 pav. pavaizduotų mikrolęšių parametrų vertės, naudojant įvairias ekspozicijos trukmes ir vidutines lazerio galias. Šiuo atveju lyginami centrinėje interferencinės zonos dalyje suformuotų mikrolęšių parametrai. Dalis 5 lentelėje pateiktų mikrolęšių parametrų yra išvestiniai dydžiai (židinio nuotolis, skaitinė apertūra ir sufokusuoto pluošto diametras).



69 pav. IL metodu suformuotų mikrolęšių profilių palyginimas: (a) keičiant lazerinės ekspozicijos trukmę (10 s – juoda, 15 s – raudona, 30 s – mėlyna), kai vidutinė lazerio galia 630 mW ir (b) keičiant vidutinę lazerio galią (470 mW – juoda, 630 mW – raudona, 930 mW – mėlyna), kai lazerinės ekspozicijos trukmė 30 s.

5 Lentelė. Mikrolęšių parametrų palyginimas, kai jų formavimui naudojamos skirtingos lazerinės apšvitos dozės.

P , mW	t , s	d , μm	h , μm	R , μm	f , μm	NA	S , μm
470	30	~ 44,1	~ 14,1	~ 23,9	~ 47,8	~ 0,46	~ 0,8
630	10	~ 43,6	~ 13,3	~ 26,3	~ 52,6	~ 0,41	~ 0,9
630	15	~ 49,6	~ 14,3	~ 29,9	~ 59,8	~ 0,41	~ 0,9
630	30	~ 53,5	~ 16,8	~ 78,7	~ 157,4	~ 0,17	~ 2,1
930	30	~ 58,6	~ 19,9	~ 101,9	~ 203,8	~ 0,14	~ 2,6

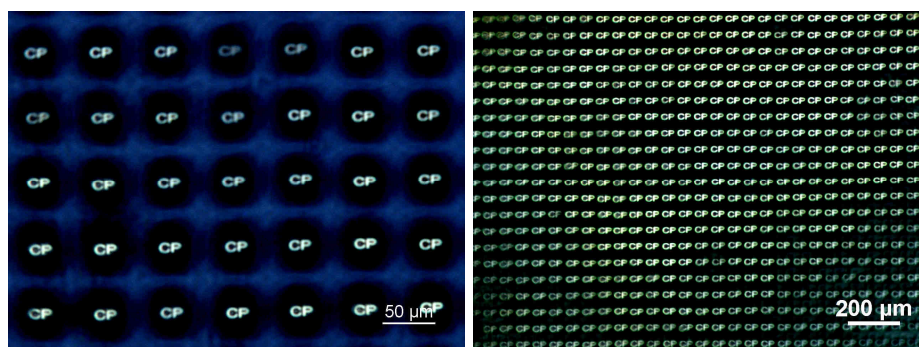
kur P – vidutinė lazerio galia, t – ekspozicijos trukmė, d – mikrolęšio diametras, h – mikrolęšio aukštis, R – mikrolęšio radiusas, f – mikrolęšio židinio nuotolis apskaičiuotas pagal (35) formulę, NA – mikrolęšio skaitinė apertūra apskaičiuota pagal (36) formulę, S – minimalus mikrolęšių sufokusuoto HeNe lazerio pluošto diametras, apskaičiuotas pagal

$$S = \frac{4M^2\lambda f}{\pi D} \quad [147] \text{ formulę, kai lazerio } M^2=1, \text{ bangos ilgis } 632,8 \text{ nm, o pluošto diametras } D \text{ yra lygus mikrolęšio diametru.}$$

Tiek iš 5 lentelėje pateiktų duomenų, tiek iš 69 pav. matyti, kad, naudojant trumpesnes ekspozicijos trukmes (10 s ir 15 s) arba mažesnes vidutines lazerio galias (~ 470 mW), mikrodarinių kreivumo radiusas yra mažesnis nei, naudojant didesnes vidutines lazerio galias ir ilgesnes ekspozicijos trukmes. Naudojant trumpesnes ekspozicijos trukmes ir mažesnes vidutines lazerio galias, kreivumo radiusą lemia skirtingi polimerizacijos greičiai formuojamo mikrolęšio centre ir krašte (dėl interferencinio maksimumo intensyvumo skirstinio). Naudojant ilgesnes ekspozicijos trukmes (≥ 30 s) ir didesnes už 630 mW vidutines lazerio galias, formuojamų mikrolęšių kreivumo radiusą lemia radikalų generacijos sotis, dėl kurios centrinė mikrolęšio dalis nustoja augti (nebėra laisvų radikalų arba riboja fotopolimero sluoksnio storis), o kraštinė sritis vis dar auga (nes dar turi laisvų radikalų). Todėl, po tam tikro laiko kraštinė darinio dalis pasiveja centrinę dalį ir tokiu būdu formuojamų mikrolęšių profilis pradeda plokštėti, o jų kreivumo radiusas didėti. Tuo pačiu didėja ir išvestiniai mikrolęšių parametrai: židinio nuotolis ir mikrolęšiu sufokusuoto pluošto diametras, o skaitinė mikrolęšio apertūra - mažėja (5 lentelė). Vadinasi, naudojant mažesnę lazerinės apšvitos dozę, yra suformuojami didesnės skaitinės apertūros ir trumpesnio židinio nuotolio mikrolęšiai, o naudojant didesnę lazerinės apšvitos dozę - mažesnės skaitinės apertūros ir ilgesnio židinio nuotolio mikrolęšiai. Naudojant didelę lazerinės apšvitos dozę (ekspozicijos trukmė ≥ 30 s ir vidutinė lazerio galia ≥ 630 mW) yra formuojami mikrodariniai, turintys beveik plokščias viršūnes (didelius kreivumo radiusus) (63b, c pav. ir 69 pav.), bet nepaisant to, šie mikrodariniai vis dar gali perkelti vaizdą (70 pav.).

Formuojamų mikrolęšių kreivumo radiusą lemia ne tik interferencinis intensyvumo skirstinys, bet ir po ryškinimo proceso vykstantis polimero traukiamasis, kuris yra mažesnis toje mikrodarinio srityje, kurioje buvo naudotas didesnis šviesos intensyvumas formavimo proceso metu [127]. Be to, suformuotų mikrodarinių centrinė dalis yra tvirtesnė nei jų pakraščiai (periferinė dalis) dėl intensyvumo skirstinio, nes mikrodarinių centre polimerinės grandinės yra ilgesnės nei krašte (skirtingas polimerizacijos

laipsnis ir tuo pačiu Jungo modulis [122]). Todėl mikrodarinių periferinė dalis, veikiamą sunkio jėgos, susispaudžia labiau nei centrinė dalis, suformuodama lėšio formos mikrodarinių. Taigi, IL metodu formuojamų mikroležsių radiusą lemia naudojama lazerinė apšvitos dozė, o taip pat ir individualios naudojamo fotopolimero savybės, tokios kaip susitraukimas ar Jungo modulis.



a)

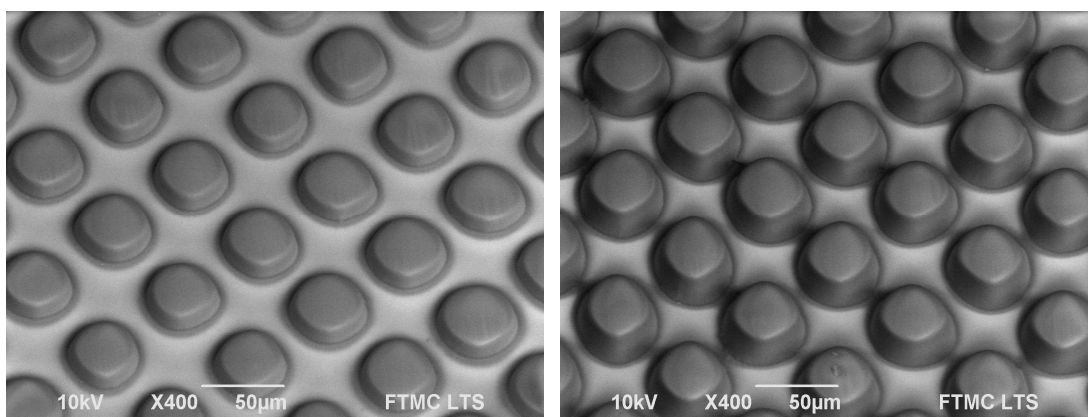
b)

70 pav. „CP“ raidžių atvaizdavimas, panaudojant mikroležsių masyvus suformuotus vienos lazerinės ekspozicijos metu su 630 mW (a) ir 930 mW (b) lazerio vidutine galia bei 30 s lazerinės ekspozicijos trukme.

5.3.4 Mikroležsių kreivumo radiuso valdymas, keičiant fotopolimero sluoksnio storį

Formuojamo mikrodarinių kreivumo radiusas taip pat priklauso ir nuo eksperimentuose naudojamo fotopolimero sluoksnio storio. 71 pav. pateiktos SEM nuotraukos mikrodarinių, suformuotų su vienoda lazerine apšvitos doze (930 mW ir 30 s) skirtingo fotopolimero sluoksnio storio bandiniuose (a) ~ 12 μm ir b) ~ 20 μm). Iš jų matyti, kad skirtingo fotopolimero sluoksnio storio bandiniuose formuojamų mikrodarinių forma skiriasi, nors abiem atvejais yra naudojama vienoda lazerinė apšvitos dozė.

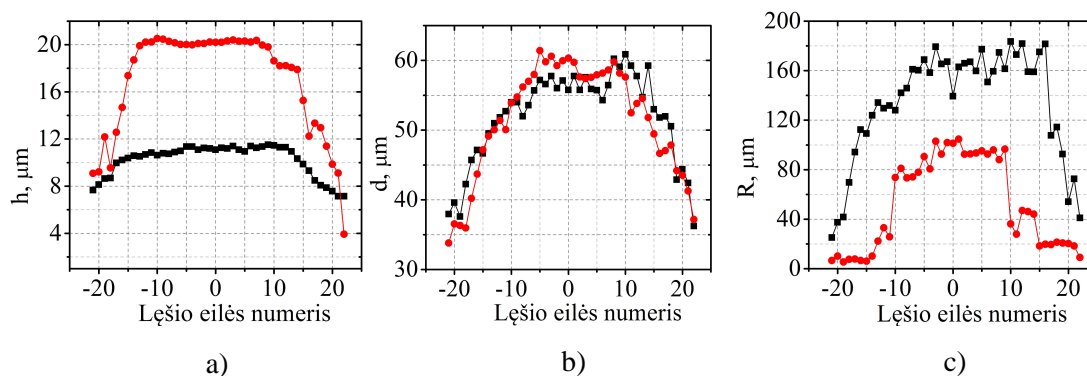
Išsamiau panagrinėsime skirtingo fotopolimero sluoksnio storio bandiniuose suformuotų mikroležsių parametrų kitimą, kai mikroležsių formavime naudojama vienoda lazerinės apšvitos dozė. 72 pav. pateikti, viena lazerine ekspozicija, naudojant vienodą lazerinę apšvitos dozę, suformuotų mikroležsių aukščiai (a), diametrai (b), ir kreivumo radiusai (c), išmatuoti išilgai interferencinės zonos, skirtingo fotopolimero sluoksnio storio bandiniuose. 72 pav. mikroležsių numeracija yra analogiška 64 pav. naudotai mikroležsių numeracijai.



a)

b)

71 pav. IL metodu suformuotų mikrolęšių pavyzdžiai, naudojant vienodą lazerinę apšvitos dozę (930 mW ir 30 s), bet skirtingo sluoksnio storio fotopolimerą (a) ~ 12 μm ir b) ~ 20 μm). Atstumas tarp suformuotų mikrolęšių yra ~ 60 μm. Bandiniai SEM nuotraukose pakreipti 34° kampu.



a)

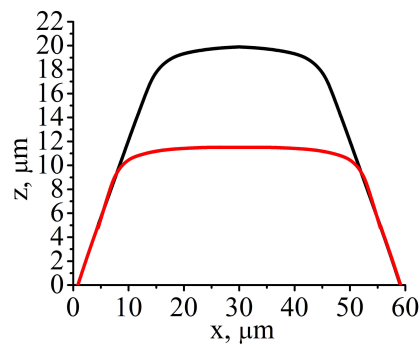
b)

c)

72 pav. Viena lazerine ekspozicija, skirtingo fotopolimero SZ2080 sluoksnio storio (juodi kvadratai ~ 12 μm, raudoni apskritimai ~ 20 μm) bandiniuose suformuotų mikrolęšių aukščio (a), diametro (b) ir kreivumo radiuso (c) kitimas išilgai interferencinės zonos. Šiuo atveju mikrolęšių masyvai buvo formuojami, naudojant vienodą lazerinę apšvitos dozę (930 mW ir 30 s).

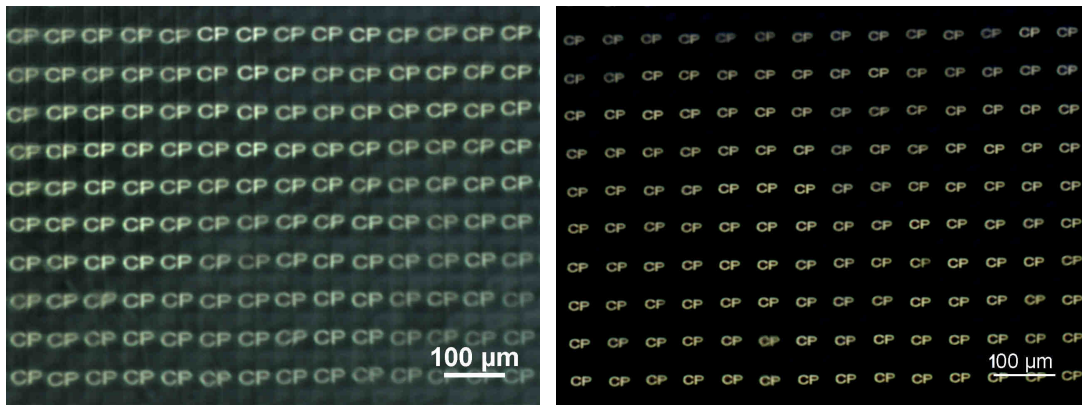
Iš 72 pav. matyti, kad formuojamų mikrolęšių aukštį riboja fotopolimero sluoksnio storis, nes suformuotų mikrolęšių aukščiai yra lygūs naudoto fotopolimero sluoksnio storiui (72a pav.). Šiuo atveju mikrolęšių diametrai yra beveik identiški (72b pav.), nes abiejuose bandymuose buvo naudota vienoda lazerinė apšvitos dozė. Suformuotų mikrolęšių radiusai abiem atvejais skiriasi ir kaip matyti iš 72c pav., plonesnio storio bandinyje yra suformuojami didesnio kreivumo radiuso mikrolęšiai. Dviejų mikrolęšių profilių, suformuotų skirtingo sluoksnio storio bandiniuose su vienoda lazerinės apšvitos doze, palyginimas pateiktas 73 pav. Šis palyginimas patvirtina 72 pav. pateiktus rezultatus, kad suformuotų mikrodarinių diametrai yra beveik identiški, o

skiriasi tik jų aukštis, kuris lemia suformuotų mikrolęšių kreivumo radiuso pokytį.



73 pav. IL metodu skirtingo sluoksnio storio fotopolimere (raudona linija ~ 12 μm, juoda ~ 20 μm) suformuotų mikrolęšių profilių palyginimas. Formavimo metu naudota vienoda lazerinė apšvitos dozė (~ 930 mW ir 30 s).

Įrodymas, kad 71 pav. pavaizduoti mikrodariniai veikia kaip mikrolęšiai, yra pateiktas 74 pav., kur panaudojant mikrolęšių masyvus, yra realizuojamas vaizdo (užrašo „CP“) perkėlimas.



a)

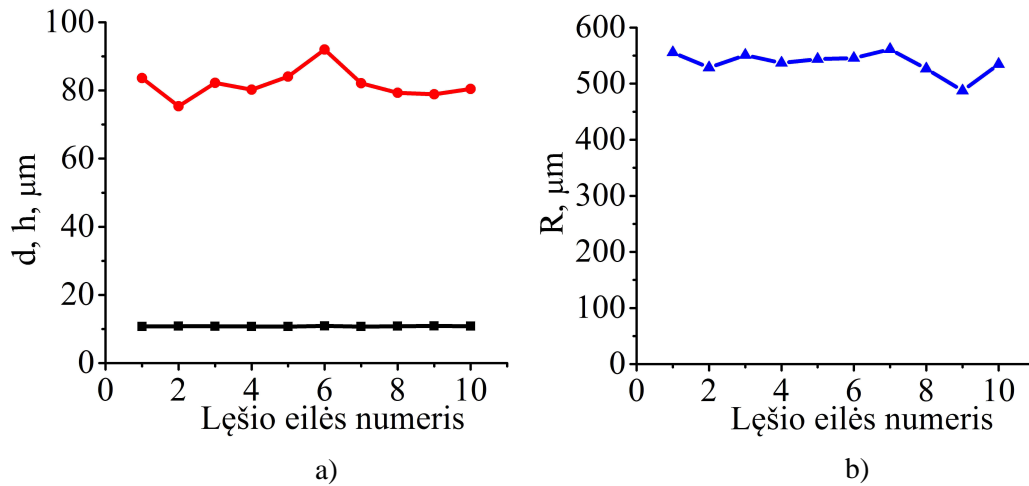
b)

74 pav. „CP“ raidžių atvaizdavimas panaudojant mikrolęšių masyvus suformuotus viena lazerine ekspozicija skirtingo sluoksnio storio fotopolimere (a) ~ 12 μm ir b) ~ 20 μm). Formavimo metu naudota vienoda lazerinės apšvitos dozė (~ 930 mW ir 30 s).

5.3.5 Mikrolęšių kreivumo radiuso valdymas, keičiant interferencinio intensyvumo moduliacijos periodą

Kaip matyti iš (47) lygties, kad formuojamų mikrolęšių diametrą galima keisti ne tik, keičiant lazerinę apšvitos dozę, bet ir keičiant interferencinio intensyvumo skirstinio periodą. Tuo galima įsitikinti apdorojus 57 pav. pateiktus mikrolęšių profilius (75 pav.) Su didesniu moduliacijos periodu suformuotų mikrolęšių diametras yra apie 80 μm, aukštis apie 11 μm, o

kreivumo radiusas viršija 0,5 mm. Šiuo atveju formuojami didelio kreivumo radiuso mikrolėšiai (61 pav.). Vadinasi, interferencijos intensyvumo periodas taip pat yra svarbus faktorius, įtakojantis formuojamų mikrolėšių parametrus.



75 pav. Mikrolėšių aukščio (juodi kvadratai) ir diametro (raudoni apskritimai) (a) bei kreivumo radiuso (b) kitimas centrinėje interferencinės zonos dalyje. Mikrolėšių formavimui buvo naudotas interferencinis skirstinys, kurio moduliacijos periodas 90 μm , ekspozicijos trukmė 5 min ir vidutinė galia ~ 530 mW.

5.4 Išvados

1. Keturių pluoštų interferencinės litografijos metodu, vienfotonės sugerties atveju, formuojamų mikrostulpelių viršus įgauna sferos dalies formą dėl skirtingo lokalaus kryžminio sujungimo laipsnio ir polimero susitraukimo kiekvieno stulpelio centre ir krašte. Šie du parametrai priklauso nuo lokalaus ir kintančio laike radikalų tankio, valdomo radikalų generacijos ir difuzijos procesų interferenciškai sužadintame fotopolimere.

2. Mikrostulpeliai, kurių viršūnės yra sferos dalies formos (mikrolėšiai), gali atlikti vaizdo perkėlimą ir tenkina optiniams elementams keliamus paviršiaus šiurkštumo reikalavimus, o jų formavimas IL metodu yra lankstus formavimo būdas, leidžiantis valdyti formuojamų mikrolėšių diametą, aukštį bei kreivumo radiusą (židinio nuotolį) keliais būdais:

- keičiant lazerinę dozę (vidutinę lazerio galią arba ekspozicijos trukmę);
- keičiant interferencinio intensyvumo skirstinio periodą;
- parenkant skirtingą fotopolimero sluoksnio storį.

3. IL eksperimentuose pagamintų mikrolęšių kreivumo radiuso vertė kito nuo 20 μm iki 0,5 mm, tačiau keičiant įvairius mikrolęšių formavimo parametrus šį intervalą galima praplėsti. Eksperimentiškai išmatuoti mikrolęšių geometriniai parametrai (aukštis ir diametras) puikiai atitiko teoriškai paskaičiuotus mikrolęšių geometrinius parametrus.

4. Be formavimo lankstumo, IL metodas pasižymi dar ir našumu, nes viena lazerine ekspozicija yra suformuojamas visas mikrolęšių masyvas, kurį gali sudaryti daugiau nei 1000 mikrolęšių. Todėl, IL metodas yra patrauklus ir paprastas būdas suformuoti įvairaus periodo ir židinio nuotolio mikrolęšių masyvus dideliame plote.

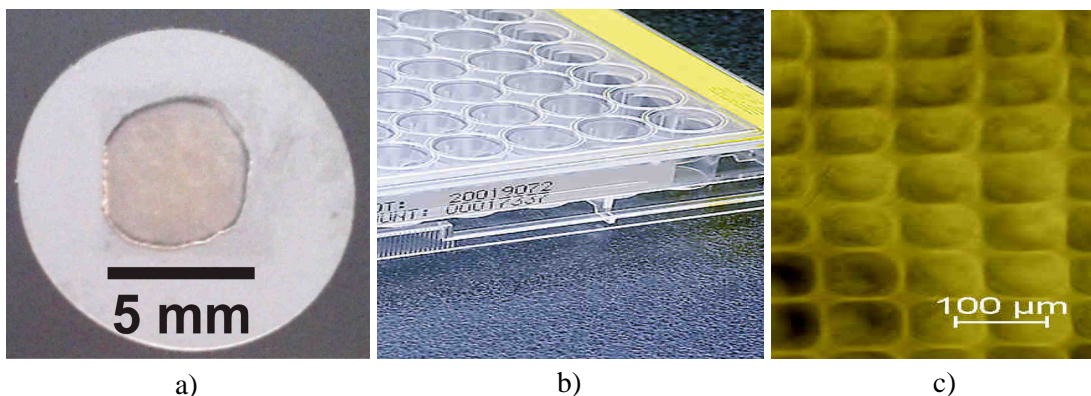
6 Karkasų ląstelėms auginti formavimas interferencinės litografijos būdu

Šiame skyriuje pateiksime interferencinės litografijos būdu iš PEG-DA-258 (molekulinė masė - 258) hidrogelio suformuotų įvairaus periodo karkasų pavyzdžius ir aptarsime ląstelių augimą ant šių karkasų įtakojančius veiksnius. Čia pateikti rezultatai yra publikuoti „Proceedings of SPIE“ žurnale [152].

6.1 Karkasų iš PEG-DA-258 formavimas

Karkasų formavime buvo pasirinktas hidrogelis PEG-DA-258 dėl savo hidrofiliškumo ir biosuderinamumo [153] bei tinkamumo įvairiems biomedicininiais (vaistų išnešiojimas [153], žaizdų gydymas [154]) ir audinių inžinerijos [155]) taikymams.

Karkasai keturių pluoštų IL metodu buvo formuojami ant stiklinio padėklo (76a pav.) arba ant specialiai karkasų auginimui pritaikytų polistireno šulinėlių (76b pav.) dugno (76c pav.), naudojant vieną arba kelias (mikrodarinio „pratęsimo“ atveju, žr. 3.5 skyriuje) lazerines ekspozicijas, priklausomai nuo eksperimentuose keliamų reikalavimų formuojamų karkasų dydžiui.

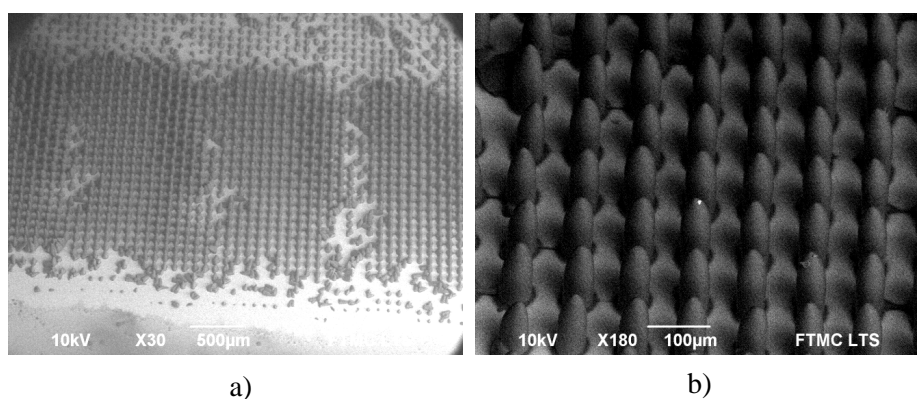


76 pav. a) Viena lazerine ekspozicija suformuoto karkaso ant stiklinio padėklo pavyzdys; b) polistireninių šulinėlių pavyzdys [156]; c) Karkasų suformuotų ant polistireninių šulinėlių dugno pavyzdys.

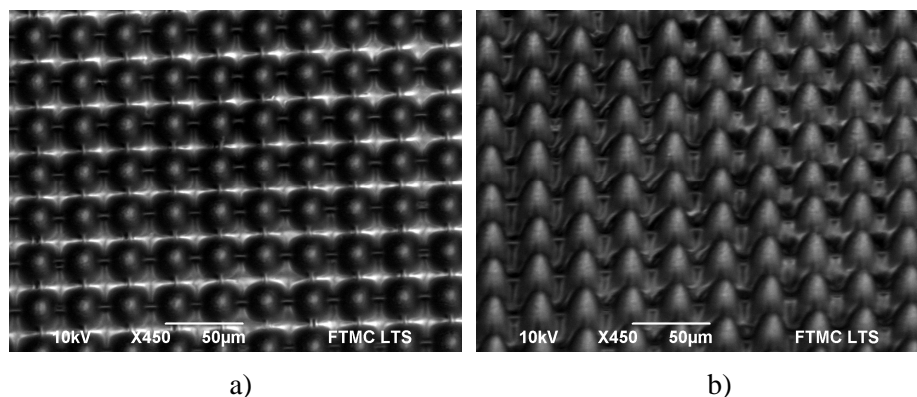
Viena lazerine ekspozicija galima suformuoti karkasus, kurių matmenys būtų apie $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (76a pav.), o naudojant mikrodarinių „pratęsimo“ principą aprašytą 3.5 skyriuje, galima suformuoti labai didelius karkasus (centimetrų eilės) per ganėtinai trumpą laiką (kelias minutes). Šiuo atveju ryškinimo procese buvo naudojamas izopropanolis, į kurį fotomodifikuotas PEG-DA-258

bandinys būdavo įmerkiamas vienai minutei, tam, kad būtų išplautos šviesa nepaveiktos fotopolimero sritys. Po to bandinys išdžiovinamas ir paruošiamas *in vitro* eksperimentams.

Skirtingų periodų karkasų, suformuotų iš PEG-DA-258 interferencinės litografijos būdu, pavyzdžiai pateikti 77 ir 78 paveiksluose. Jų periodai atitinkamai yra $\sim 90 \mu\text{m}$ ir $\sim 30 \mu\text{m}$, stulpelių aukštis $\sim 100 \mu\text{m}$ ir $\sim 50 \mu\text{m}$, plotis $\sim 45 \mu\text{m}$ ir $\sim 20 \mu\text{m}$, o tarpas tarp stulpelių $\sim 45 \mu\text{m}$ ir $\sim 10 \mu\text{m}$.



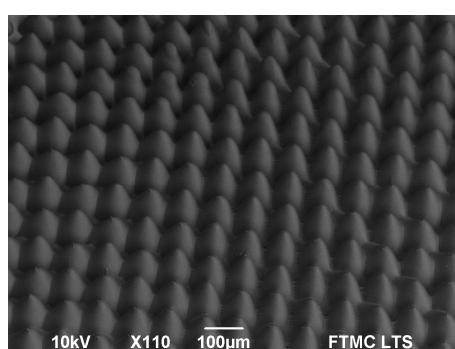
77 pav. IL metodu suformuotas $\sim 90 \mu\text{m}$ PEG-DA-258 karkasas, naudojant kelias lazerines ekspozicijas. Lazeriniai karkaso formavimo proceso parametrai: lazerinė ekspozicijos trukmė 15 s, impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz, vidutinė lazerio galia $\sim 540 \text{ mW}$, bangos ilgis – 515 nm, smailinis impulso intensyvumas $\sim 3 \text{ GW/cm}^2$: a) bendras vaizdas; b) priartintas vaizdas. Bandiniai SEM nuotraukose pakreipti 34° kampu.



78 pav. IL metodu suformuotas $\sim 30 \mu\text{m}$ periodo PEG-DA-258 karkasas. Lazeriniai karkaso formavimo proceso parametrai: lazerinė ekspozicijos trukmė 5 min, impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz, vidutinė lazerio galia $\sim 1,36 \text{ W}$, bangos ilgis – 515 nm, smailinis impulso intensyvumas $\sim 0,15 \text{ GW/cm}^2$: a) vaizdas iš viršaus; b) vaizdas pakreipus bandinį 34° kampu.

77 pav. pavaizduotas karkasas buvo suformuotas, naudojant optinę schemą su lęšiais L1 ir L2 (18 pav.), kurių židinio nuotolis atitinkamai 25 mm ir 150 mm, o 78 pav. – 25 mm ir 50 mm. Abiem atvejais buvo naudotas tas pats DOE, kurio gardelės periodas $\sim 30 \mu\text{m}$. Formuojamų karkasų stulpelių aukštis,

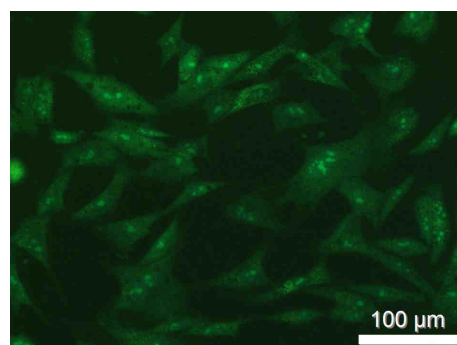
storis ir tarpas tarp stulpelių priklauso nuo interferencinio intensyvumo skirstinio ir lazerinės apšvitos dozės. Kuo didesnė lazerinė apšvitos dozė, tuo formuojami stulpeliai yra storesni ir aukštesni, o tarpas tarp stulpelių mažesnis. 79 pav. pateiktas mikrodarinio, suformuoto su ~ 12 kartų didesne lazerine doze nei 77 pav. pateiktas karkasas, pavyzdys. Kaip matyti iš 79 pav. suformuotų stulpelių diametras padidėja beveik dvigubai ir užpildo tuščią erdvę tarp stulpelių. Vadinasi, tarpas tarp stulpelių gali būti kontroliuojamas ne tik keičiant formuojamo mikrodarinio periodą, bet ir keičiant lazerinę dozę su kuria yra formuojamas mikrodarinys.



79 pav. Periodinis darinys suformuotas iš PEG-DA-258 fotopolimero IL metodu kai ekspozicijos trukmė 3 min, pasikartojimo dažnis 100 kHz ir vidutinė lazerio galia ~540 mW, smailinis impulso intensyvumas ~ 3 GW/cm². Bandinys SEM nuotraukoje pakreiptas 34° kampu.

6.2 Ląstelių užsėjimas ir bandinių paruošimas SEM analizei

Ant IL metodu suformuotų PEG-DA-258 karkasų buvo užsėta 3 ml triušio raumenų miogeninių ląstelių suspensijos, kurios viename mililitre buvo 5×10^4 ląstelių (80 pav.). Ląstelės ant bandinių buvo auginamos terpėje IMDM [157] tam tikrą laiko tarpą (priklausomai nuo eksperimento 2 arba 4 dienas), esant 37° C temperatūrai.



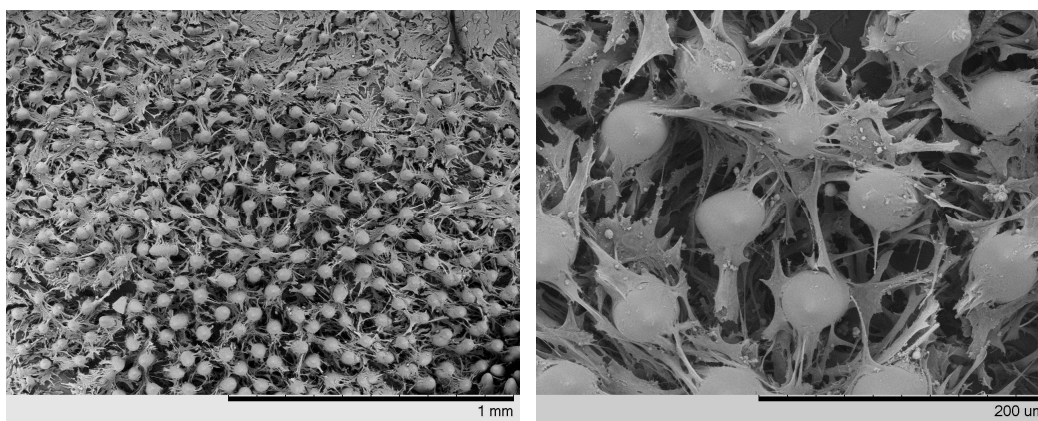
80 pav. Eksperimentuose naudotos triušio raumenų miogeninės ląstelės.

Po auginimo bandiniai buvo fiksuojami, norint padaryti jų SEM nuotraukas. Ląstelių fiksavimas vyko keliais etapais: 1) pašalinama ląstelių terpė; 2) užlašinama 2 ml 2,5% vandens glutaraldehido tirpalo ir laikoma 30 min kambario temperatūroje; 3) bandiniai išplaunami distiliuotame vandenyje tris kartus po 10 min; 4) užlašinamas 2ml 2% vandens osmio tetraoksido tirpalas ir skalaujama 20 min kambario temperatūroje; 5) bandiniai išplaunami vėl tris kartus po 10 min distiliuotame vandenyje; 6) bandiniai dehidratuojami, plaunant penkis kartus po 5 min etanolyje su gradientiškai didėjančia koncentracija: 25%, 50%, 75%, 90% ir 96%; 7) bandiniai išdžiovinami, naudojant kritinio taško džiovyklę („K850“, Quorum Technologies); 8) bandiniai padengiami 20 nm aukso sluoksnio storiu, naudojant metalizatorių („Q150R“, Quorum Technologies); 9) bandiniai tiriami, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą „TM-1000“, Hitachi.

6.3 Ląstelių augimas ant karkasų (citotoksiškumo tyrimas)

Iš pradžių buvo vykdomi karkasų citotoksiškumo tyrimai, norint įsitikinti ar suformuoti karkasai yra tinkami ląstelių auginimui. Tam tikslui buvo suformuoti 90 μm periodo karkasai ant stiklinio padėklo (77 pav.) ir ant polistireninių šulinėlių dugno (76c pav.). Ant karkasų buvo užsėtos triušio raumenų miogeninės ląstelės (80 pav.), kurios buvo auginamos 4 dienas. Ant šulinėlių dugno augintų ląstelių populiacija mažėjo ir galiausiai išmirė. Jų mažėjimą lėmė nesurišti monomerai [53], kuriuos išplauti iš uždaramo tūryje suformuoto mikrodarinio yra sudėtingiau, nepaisant to, kad bandiniai buvo savaitę skalaujami etanolyje ir dar savaitę fosfato druskos (PBS) tirpale. Ant stikliukų suformuotų karkasų triušio raumenų miogeninės ląstelės augo geriau ir buvo stebimas ląstelių populiacijos didėjimas. Šį rezultatą greičiausiai lėmė tai, kad karkasų plovimo metu iš karkasų, suformuotų ant atviro paviršiaus yra lengviau pašalinti nesurištus monomerus, o ne tai, kad karkasai buvo formuojami ant skirtingų medžiagų paviršiaus, nes tiek stiklas, tiek polistirenas yra ne citotoksiškos medžiagos (kontrolės metu ląstelių populiacijos augo tiek ant stiklo tiek ant polistireno). Nesurišti monomerai yra citotoksiški, nes dėl

mažo monomerų molekulių dydžio, jie patenka į ląstelės vidų ir sąveikaudami su ląstelei gyvybiškai svarbiomis molekulėmis (baltymais, fosfolipidais ir t. t.), ją nužudo. Surišti monomerai (polimerai) jau yra per dideli (jų dydis nuo nesurištų monomerų gali skirtis keliolika kartų), kad galėtų patekti į ląstelės vidų, todėl polimerai, priešingai nei nesurišti monomerai, jau gali būti ir nebe citotoksiški (polimerų citotoksiškumas jau yra apsprendžiamas išorinės ląstelė-polimeras sąveikos).



a)

b)

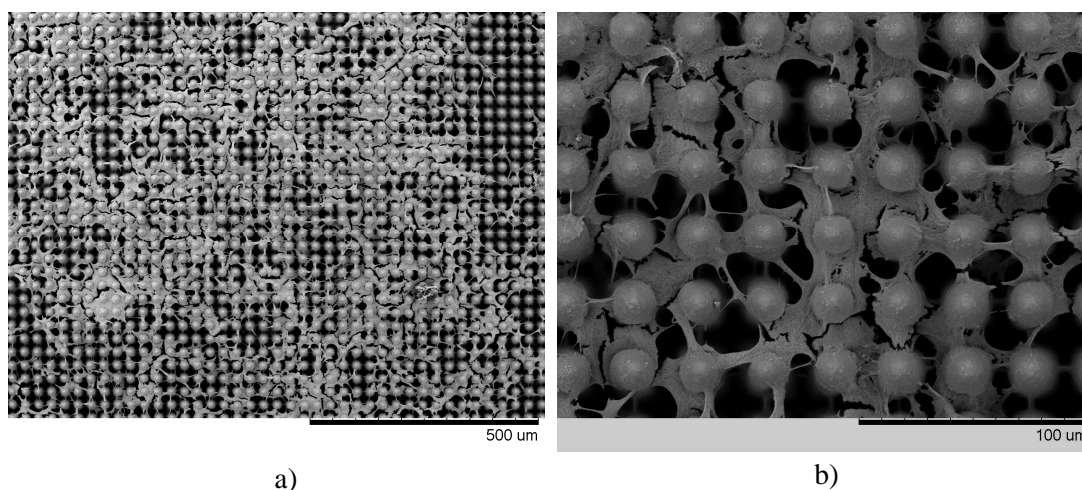
81 pav. Periodinė struktūra iš PEG-DA-258 su keturias dienas augintomis triušio raumenų miogeninėmis kamieninėmis ląstelėmis (a ir b skirtingi didinimai).

Po keturių dienų bandiniai suformuoti ant stikliuko su ląstelėmis buvo užfiksuoti ir paruošti SEM analizei. Iš gautų SEM nuotraukų (81 pav.) matyti, kad po keturių dienų ląstelės augo ir dalinosi ant IL metodu suformuotų PEG-DA-258 karkasų, prisitvirtindamos prie jų ir sąveikaudamos tarpusavyje. Pasiūlyta karkaso forma pasižymi tarpusavyje susietų kanalų tinklo sistema (daug laisvos erdvės, leidžiančios ląstelėms sąveikauti tarpusavyje), todėl gali būti tinkama kraujagyslių auginimui, nes tokia sistema leistų vyksti maistinių medžiagų ir metabolizmo atliekų apytakai.

6.4 Karkasų periodo įtaka kamieninių ląstelių augimui

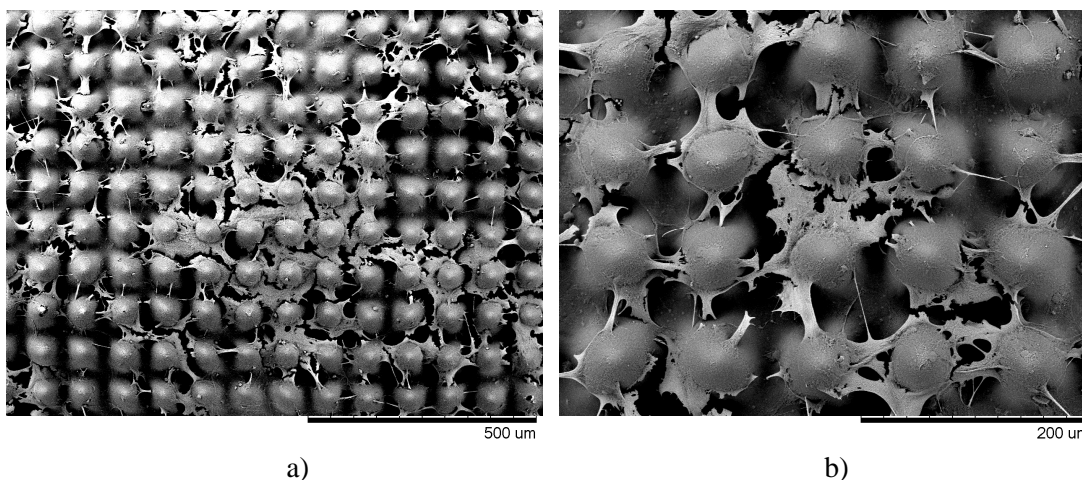
Neskaitant pagrindinių reikalavimų karkasams: tinkamo poros dydžio, paviršiaus krūvio, grublėtumo, hidrofobiškumo ir t.t., porų susietumas taip pat vaidina svarbų vaidmenį ląstelių-karkaso sąveikoje. Yra pademonstruota, kad nepakankamas biosuskaidomų hidrofobiškų karkasų porėtumas riboja ląstelių augimą ir naujų audinių formavimąsi [158]. Norint išsiaiškinti kokią įtaką

ląstelių proliferacijai (ląstelių augimui dalijimosi būdu) ir adhezijai turi IL suformuotų karkasų periodas, buvo atliktas specialus eksperimentas. Ant skirtingo periodo (~ 90 μm ir ~30 μm) karkasų, pavaizduotų 77 ir 78 pav., buvo užsėtos triušio raumenų miogeninės ląstelės ir auginamos dvi dienas (48 h) terpėje IMDM, esant 37° C temperatūrai. Po 48 h bandiniai buvo fiksuoti ir paruošti SEM analizei. Eksperimento metu gauti rezultatai pavaizduoti 82 ir 83 paveiksluose.



82 pav. 30 μm karkaso iš PEG-DA-258 su dvi dienas (48 h) augintomis triušio raumenų miogeninėmis ląstelėmis (a ir b skirtingi didinimai).

Iš 82 ir 83 pav. pateiktų rezultatų matyti, kad miogeninių ląstelių populiacija yra didesnė ant 30 μm periodo karkaso nei ant 90 μm periodo karkaso. Tai patvirtinta faktą, kad ląstelių proliferaciją įtakoja suformuoto karkaso periodas.



83 pav. 90 μm karkaso iš PEG-DA-258 su dvi dienas (48 h) augintomis triušio raumenų miogeninėmis ląstelėmis (a ir b skirtingi didinimai).

Miogeninių ląstelių dydis yra nuo 20 μm iki 60 μm (80 pav.), todėl geresnė ląstelių adhezija prie 30 μm periodo karkaso gali būti paaiškinama tuo, kad tarpai tarp stulpelių 30 μm periodo karkase ($\sim 10 \mu\text{m}$) yra mažesni už eksperimente naudotų ląstelių dydį, todėl ląstelės gali lengviau prisitvirtinti prie stulpelių ir per kanalus tarp stulpelių sąveikauti su kitomis ląstelėmis. Ląstelių proliferacija vyksta ir prie didesnio periodo ($\sim 90 \mu\text{m}$) PEGDA-258 karkaso, bet dėl didesnių tarpų tarp karkaso stulpelių ($\sim 45 \mu\text{m}$) ląstelėms sunkiau prisitvirtinti prie karkaso ir sąveikauti tarpusavyje. Šiuo atveju stebima ląstelių proliferacija yra mažesnė nei prie 30 μm periodo karkaso.

6.5 Išvados

1. IL metodu vos per keletą minučių galima suformuoti praktiniams taikymams tinkamų matmenų (kvadratinio centimetro dydžio) karkasus iš biosuderinamos ir biosuskaidomos medžiagos (PEG-DA-258).

2. IL metodu ant stikliukų suformuoti PEG-DA-258 karkasai nėra citotoksiški ir triušio raumenų miogeninės ląstelės ant jų prisitvirtinta, dauginasi ir sąveikauja tarpusavyje.

3. IL metodu ant polistireninių šulinėlių (uždaroje erdvėje) suformuoti PEG-DA-258 karkasai yra citotoksiški, nes šiuo atveju nepavyksta išskalauti visų karkasuose esančių nesurištų monomerų, kurie patekę į ląstelių vidų, sąveikaudami su gyvybiškai svarbiomis ląstelių molekulėmis (baltymais, fosfolipidais ir t. t.), jas nužudo.

4. Keičiant karkasų geometrinius parametrus, galima kontroliuoti kamieninių ląstelių proliferaciją. Triušio raumenų miogeninės ląstelės geriau auga ant karkasų, kuriuose tarpas tarp stulpelių yra mažesnis, bet artimas auginamų ląstelių dyžiui.

7 Polimerinių darinių modifikavimas fotoįskiepijimo metodu

Fotografavimo technologija yra pagrįsta netiesine šviesos ir medžiagos sąveika, kuri leidžia modifikuoti jau suformuotų periodinių mikrodarinių chemines ar fizikines savybes. Fotoįskiepijimo metu molekulės yra tiksliai pritvirtinamos norimoje medžiagos vietoje. Ši technologija gali būti panaudota, auginant audinius arba kuriant mikrojutiklius. Fotoįskiepijimas leidžia valdyti cheminius signalus, „pasakydamas“ ląstelėms kur prisitvirtinti prie karkaso. Jutiklių technologijoje: tiksliai imobilizuotos molekulės gali reaguoti su aplinkos molekulėmis.

Šiame skyriuje palyginsime naujai susintetintų aromatinių azidų AFA ir AFA-3 bei komercinio azido BAC-M imobilizavimo proceso režimo langus PEG matricoje bei įvertinsime šių molekulių imobilizavimo erdvines skyras. Taipogi, pademonstruosime imobilizuotos AFA-3 molekulės gebėjimą CUAAC „klik“ cheminės reakcijos dėka prisijungti „MegaStokes dye 673“ molekulę, kuri pasižymi stipria fluorescencija ties 673 nm.

Visi fotoįskiepijimo eksperimentai buvo atlikti TLR metodo pagalba, siekiant išsiaiškinti naujai susintetintų aromatinių azidų molekulių tinkamumu fotoįskiepijimo technologijai. Fotoįskiepijimo technologija gali būti panaudota IL metodu suformuotų periodinių mikrodarinių cheminių ar fizikinių savybių modifikavimui. Dviejų technologijų apjungimas, leistų formuoti periodinius mikrodarinius, pasižyminčius specifinėmis savybėmis (pvz.: ląstelių proliferacijos kontrolė ir t. t), dideliu našumu.

Čia pateikti rezultatai publikuoti „Optical Materials“ ir „Chemical Communications“ žurnaluose [16, 159].

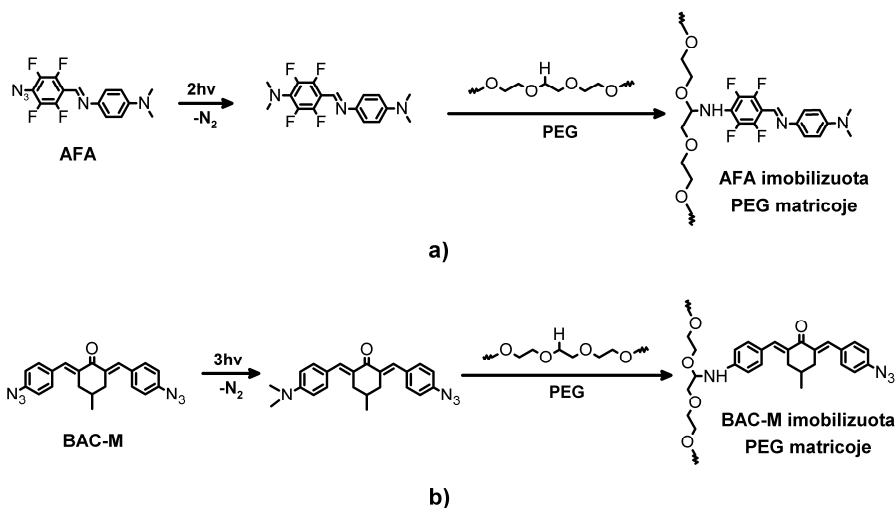
7.1 AFA ir AFA-3 molekulių testavimas

Iš pradžių buvo atlikti eksperimentai, norint įsitikinti ar naujai susintetintų aromatinių azidų AFA ir AFA-3 molekulės yra tinkamos fotoįskiepijimo procesui. Tuo tikslu, 2.2 skyriuje aprašytu būdu buvo paruoštos PEG-DA „tabletės“ (išmirkomos DMF tirpale turinčiame 0,5% AFA arba AFA-3

molekulių) ir atlikti fotoįskiepijimo eksperimentai su eksperimentine sistema pavaizduota 23 paveiksle.

Paruoštos PEG „tabletės“ yra skaidrios artimosios infraraudonosios srities spinduliuotei, todėl femtosekundinio lazerio pluoštas (800 nm) prasiskverbia į PEG „tabletės“ vidų ir inicijuoja fotoįskiepijimo chemines reakcijas tik aštriai sufokusuoto pluošto židinyje, t. y. PEG bandinio viduje.

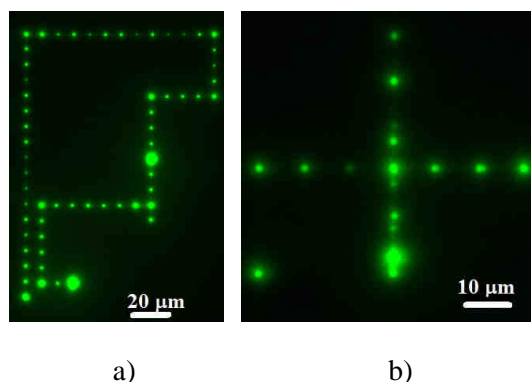
AFA ir AFA-3 molekulių fotoįskiepijimo cheminės reakcijos pavaizduotos 84a ir 91a paveiksluose. Jos yra analogiškos BAC-M molekulių fotoįskiepijimo proceso cheminėms reakcijoms (84b pav.). Iš šių cheminių reakcijų matyti, kad sufokusuoto lazerio pluošto židinyje dėl netiesinės sugerties yra sukeliama aromatinių azidų fotolizė t.y. N-N cheminio ryšio disociacija, kurios dėka susidaro azotas ir nitreno junginys. Labai reaktyvus nitreno junginys nedelsiant įsiterpia tarp C-H cheminio ryšio, imobilizuodamas aromatinio azido molekulę PEG matricoje. Ši imobilizavimo cheminė reakcija yra universali, nes yra tinkama įvairioms matricoms turinčioms C-H arba N-H cheminių ryšių.



84 pav. AFA (a) ir BAC-M (b) molekulių fotolizė ir paskiau sekantis imobilizavimas PEG matricoje.

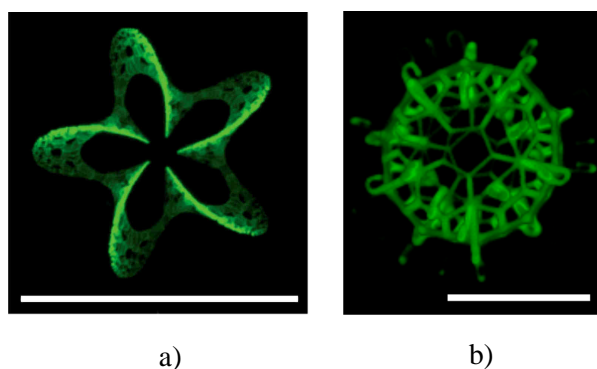
Keičiant lazerio pluošto židinio padėtį *x-y* plokštumoje į PEG „tabletę“ gali būti įrašoma bet kokia geometrinė figūra (85 pav.). Po įrašymo proceso, PEG tabletė yra skalaujama apie parą DMF tirpale, reguliariai keičiant DMF tirpalą. Išskalavus PEG „tabletę“ atliekama LSM analizė, kurios metu įsitikinama, kad AFA ir AFA-3 molekulės yra imobilizuotos PEG matricoje (85 pav.).

Iš 85 pav. matyti, kad esant didesnei lazerinei ekspozicijai, AFA ir AFA-3 molekulių imobilizuojama daugiau (didesni šviečiantys taškai LSM nuotraukose). Tokiu būdu yra patvirtinamas AFA ir AFA-3 molekulių tinkamumas fotoįskiepijimo procesui.



85 pav. AFA (a) ir AFA-3 (b) molekulių imobilizavimas, kai vidutinė lazerio galia ~350 mW, lazerio bangos ilgis 800 nm, impulsų pasikartojimo dažnis 73 MHz, ekspozicijos trukmė didesniems šviečiantiems taškams > 1 s, kitiems ~ 1 s.

Naudojant fotoįskiepijimo technologiją, aromatinės azidų molekules galima imobilizuoti PEG matricoje ir trimatėje erdvėje. 86 pav. pavaizduota BAC-M ir AFA molekulių trimačių darinių liuminescenciniai vaizdai PEG matricoje.

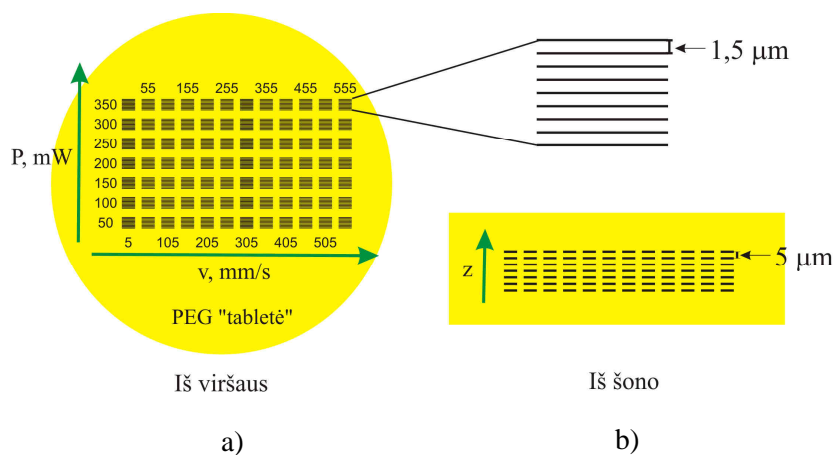


86 pav. 3D molekulių imobilizavimo pavyzdžiai: a) BAC-M darinys „Echinodermania“ [5]; b) AFA - „Locky Ball“. Mastelio skalė 200 μm.

7.2 AFA, AFA-3 ir BAC-M molekulių imobilizavimo proceso režimų matricų palyginimas

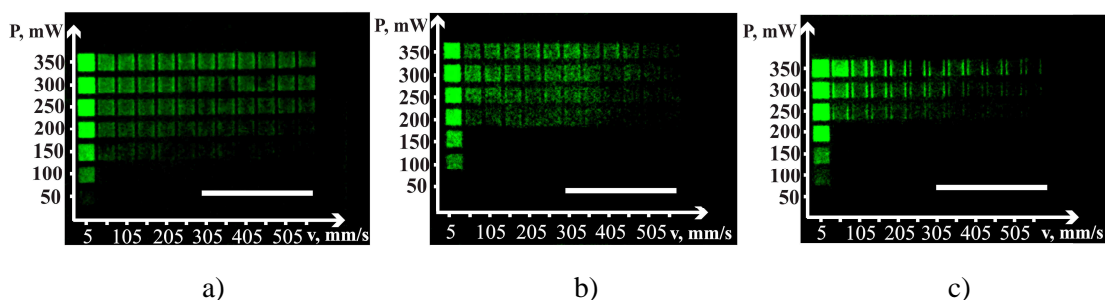
Įsitikinus, kad naujai susintetintos AFA ir AFA-3 molekulės yra tinkamos fotoįskiepijimo procesui yra atliekamas jų imobilizavimo proceso režimų matricų palyginimas su komerciniu azidu BAC-M. Aromatinių azidų imobilizavimo PEG „tabletėse“ proceso režimų matricos nustatomos tokiu

būdu: į PEG „tabletę“ įrašomas linijų masyvas tarp kurių atstumas y kryptimi yra $1,5 \mu\text{m}$ (87a pav.). Tuomet pakeičiama lazerio pluošto židinio padėtis z kryptimi (bandinys nuleidžiamas $5 \mu\text{m}$) ir virš jau įrašyto linijų masyvo įrašomas dar vienas linijų masyvas su identiškais lazerinio proceso parametrais. Iš viso z kryptimi buvo įrašomi septyni linijų sluoksniai tarp kurių atstumas $5 \mu\text{m}$, o x - y kryptimi jų padėtys buvo identiškos (87b pav.). Toliau, analogiškai aukščiau aprašytam būdai, tik keičiant lazerinio proceso parametrus (vidutinę galią ir skenavimo greitį), buvo įrašomi laukelių masyvai į PEG „tabletę“. Lazerinio proceso parametrai šiame eksperimente buvo keičiami taip: vidutinė galia keičiama nuo 50 mW iki 350 mW , didinant kas 50 mW , o skenavimo greitis keičiamas nuo 5 mm/s iki 555 mm/s , didinant po 50 mm/s . Eksperimentų metu vidutinė lazerio galia buvo matuojama prieš objektyvą. Atlikus fotoįskiepijimą, bandiniai buvo išplaunami DMF tirpale ir stebimi lazerinio skenuojančio mikroskopo (LSM) pagalba.



87 pav. Aromatinių molekulių imobilizavimo proceso režimų matricos PEG matricoje tyrimo schema.

Aromatinių azidų (AFA, AFA-3, BAC-M) imobilizavimo procesų režimų matricos, stebimos LSM dėka, yra pavaizduotos 88 paveiksle. Iš 88 pav. matyti, kad AFA molekulių imobilizavimo proceso režimų matrica yra didžiausia, lyginant su AFA-3 ir BAC-M, o AFA molekulių didesnė už BAC-M molekulių. Vadinasi, AFA molekulės gali būti imobilizuotos, esant mažesnėms vidutinėms lazerio galioms ir didesniems skenavimo greičiams, nei AFA-3 ar BAC-M molekulės.



88 pav. Aromatinių azido molekulių (AFA (a), AFA-3 (b) ir BAC-M (c)) imobilizavimo proceso režimų matricos PEG matricoje. X ašyje aromatinių azidų molekulių imobilizuojamos, keičiant skenavimo greitį nuo 5 mm/s iki 555 mm/s, kas 50 mm/s, y ašyje – keičiant vidutinę lazerio galią nuo 50 mW iki 350 mW, kas 50 mW. Mastelio skalė 500 μm .

Šiuos rezultatus lemia tai, kad AFA ir AFA-3 molekulių PEG matricoje imobilizuojamos dvifotonės sugerties dėka, o BAC-M molekulių – trifotonės, naudojant ~ 800 nm bangos ilgio lazerinę spinduliuotę, o taip pat, ir tai, kad AFA molekulių dvifotonės sugerties skerspjūvis yra didesnis už AFA-3 molekulių.

Trifotonės sugerties tikimybė yra mažesnė nei dvifotonės, todėl, norint imobilizuoti BAC-M molekules PEG matricoje, reikia didesnio lazerinės spinduliuotės intensyvumo nei AFA ar AFA-3 molekulių imobilizavimo atveju.

Aromatinių molekulių netiesinės sugerties skerspjūviai ~ 800 nm bangos ilgiui buvo išmatuoti Z skenavimo metodu [94]. Išmatuoti dvifotonės sugerties skerspjūviai AFA ir AFA-3 molekulių atitinkamai lygūs: $1,78 \times 10^{-48} \text{ cm}^4\text{s}$ (178 GM) ir $1,60 \times 10^{-48} \text{ cm}^4\text{s}$ (160 GM) o trifotonės sugerties skerspjūvis BAC-M molekulių - $1,19 \times 10^{-78} \text{ cm}^6\text{s}^2$.

Iš 88 pav. matyti, kad imobilizuotų aromatinių molekulių fluorescencijos intensyvumas tiesiogiai koreliuoja su naudota vidutine lazerio galią ir skenavimo greičiu. Naudojant didesnę vidutinę lazerio galią ir mažesnę skenavimo greitį yra imobilizuojama daugiau molekulių, dėl to fluorescencijos intensyvumas yra didesnis. Imobilizuotų aromatinių molekulių fluorescencijos intensyvumas parodo molekulių imobilizavimo lygį, t. y. imobilizuotų molekulių kiekį (kuo daugiau imobilizuotų molekulių, tuo stipresnė stebima molekulių fluorescencija).

Imobilizavimo lygis gali būti valdomas, keičiant vidutinę lazerio galią arba

skenavimo greitį. Tokia trimatė erdvinė gradientinė kontrolė negali būti įgyvendinta tradiciniais fotolitografijos metodais. Trimačiai biocheminių reagentų gradientai yra labai svarbūs daugybėje biotechnologijos taikymų [6].

Fotoįskiepijimo eksperimentų metu taip pat pastebėta, kad imobilizuotų BAC-M molekulių fluorescencijos intensyvumas, esant didelėms vidutinėms lazerio galioms (> 200 mW) ir mažiems skenavimo greičiams (5 mm/s) yra didesnis nei AFA ar AFA-3 molekulių, imobilizuotų su tais pačiais lazeriniais parametrais. Tai gali būti paaškinta tuo, kad BAC-M molekulės turi chromoforą ketocianiną (angl. ketocyanine), kuris pasižymi stipria fluorescencija [160].

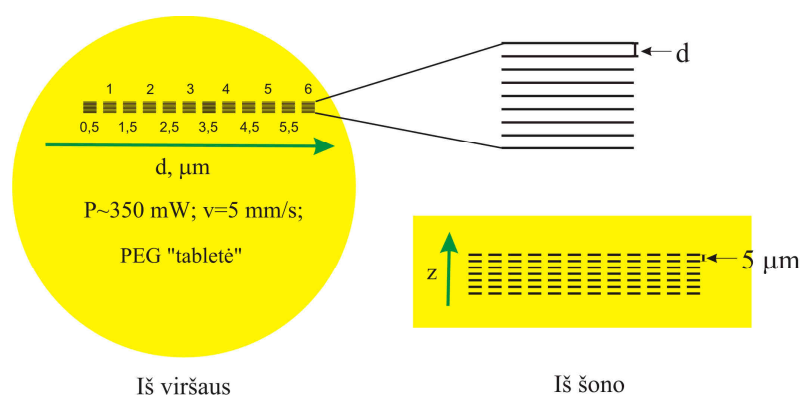
7.3 AFA, AFA-3 ir BAC-M molekulių imobilizavimo erdvinės skyros palyginimas

Norint įvertinti AFA, AFA-3 ir BAC-M molekulių imobilizavimo PEG matricoje erdvinę skyrą buvo atliktas eksperimentas, kurio schema pavaizduota 89 paveiksle. Šio eksperimento esmė yra nustatyti mažiausią imobilizuotų aromatinių azido molekulių linijų plotį, naudojant ~ 350 mW vidutinę lazerio galią, 5 mm/s skenavimo greitį ir 20x mikroskopo objektyvą, kurio NA=0,8.

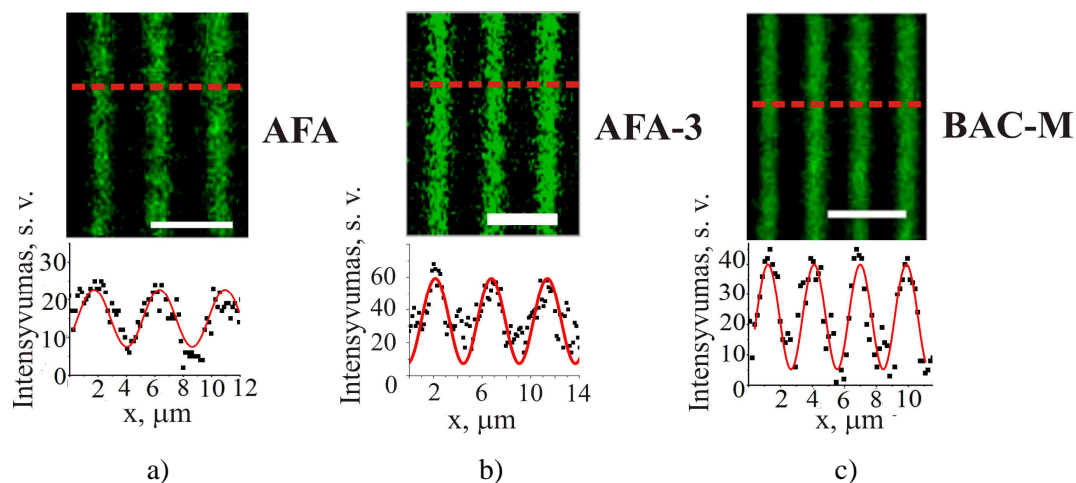
Tam tikslui į PEG „tabletes“, išmirkytas vienodos koncentracijos aromatinių azidų tirpale (molinė molekulių koncentracija 14 mmol/l), naudojant aukščiau paminėtus lazerinio proceso parametrus, buvo įrašomi linijų masyvai tarp kurių atstumas y kryptimi buvo keičiamas nuo 0,5 μm iki 6 μm , didinant kas 0,5 μm . Kiekviename laukelyje z kryptimi buvo įrašomi septyni sluoksniai identiškų linijų masyvų (atstumas tarp sluoksnių 5 μm) (89 pav.).

Atlikus fotoįskiepiją, bandiniai buvo išplaunami DMF tirpale. Tuomet, LSM pagalba, nustatomas laukelis, kuriame dar galima vizualiai išskirti atskiras linijas, sudarytas iš imobilizuotų molekulių (90 pav.). Nustatytas laukelis buvo apdorojamas LSM programinės įrangos „ZEN2011“ pagalba ir gaunamas intensyvumo skirstinio skerspjūvis skersai imobilizuotų molekulių linijų (raudona brūkšninė linija 90 pav.). Iš intensyvumo skirstinio skerspjūvio

$1/e^2$ lygyje „Origin“ programos pagalba yra išskaičiuojamas, linijos sudarytos iš imobilizuotų molekulių, plotis. Tokiu būdu, išskaičiuotas imobilizuotų BAC-M molekulių PEG matricioje mažiausias linijos plotis, esant aukščiau paminėtiems lazerinio proceso parametrams yra apie $2,5 \mu\text{m}$, o AFA ir AFA-3 atitinkamai – apie $4,1 \mu\text{m}$ ir $3,6 \mu\text{m}$. Esant mažesniems atstumams tarp linijų nei jų plotis, išskirti atskiras linijas iš LSM duomenų yra neįmanoma. Tai patvirtina ir imobilizavimo proceso režimo langų nustatymo eksperimentuose stebimi kvadratų masyvai (88 pav.), nors aromatinės azido molekulės buvo imobilizuojamos linijomis tarp kurių atstumas buvo $1,5 \mu\text{m}$.



89 pav. Aromatinių molekulių imobilizavimo skyros PEG matricioje tyrimo schema.



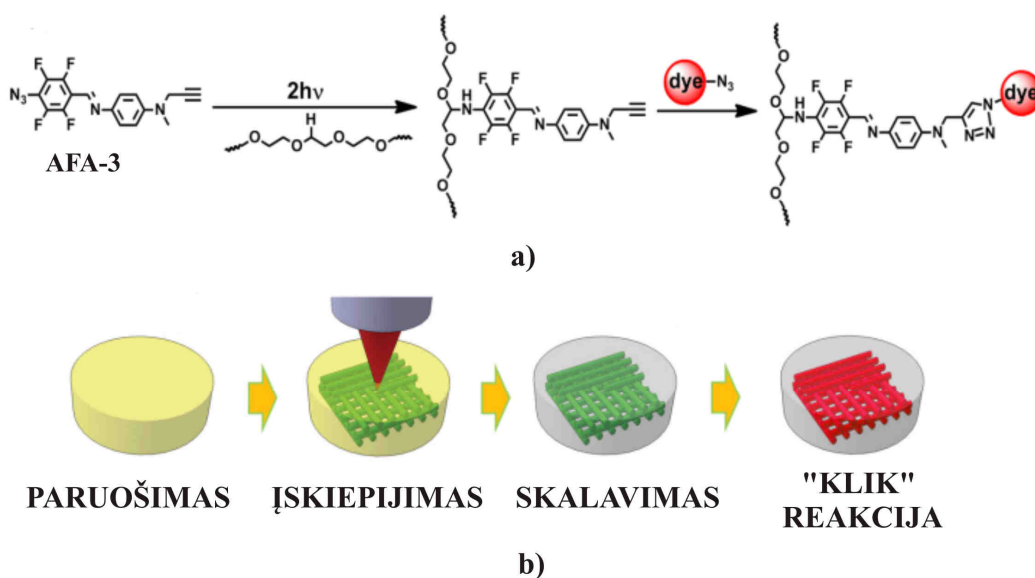
90 pav. Atskiros linijos, sudarytos iš PEG matricioje imobilizuotų aromatinių azido molekulių (AFA (a), AFA-3 (b) ir BAC-M (c)) ir fluorescencijos intensyvumo skirstinio pjūviai išilgai raudonų punktyrinių linijų. Molekulės buvo imobilizuojamos PEG matricioje, esant $\sim 350 \text{ mW}$ vidutinei lazerio galiai ir 5 mm/s skenavimo greičiui. Atstumas tarp linijų: $4,5 \mu\text{m}$ (a, b) ir $3 \mu\text{m}$ (c). Mastelio skalė $5 \mu\text{m}$.

Iš atliktų erdvinės skyros įvertinimo eksperimentų matyti, kad naudojant BAC-M molekules, dėl trifotonės sugerties gaunama geresnė erdvinė skyra nei

AFA ar AFA-3, kurių imobilizavimas vyksta dvifotoniškai. Todėl BAC-M molekulių imobilizavimas trimatėje erdvėje yra tikslesnis. Taip pat, dėl mažesnio dvifotonės sugerties skerspjūvio AFA-3 molekulių erdvinė skyra yra šiek tiek geresnė už AFA molekulių.

7.4 AFA-3 molekulė – tiltas tarp fotoįskiepijimo ir „klik“ chemijos

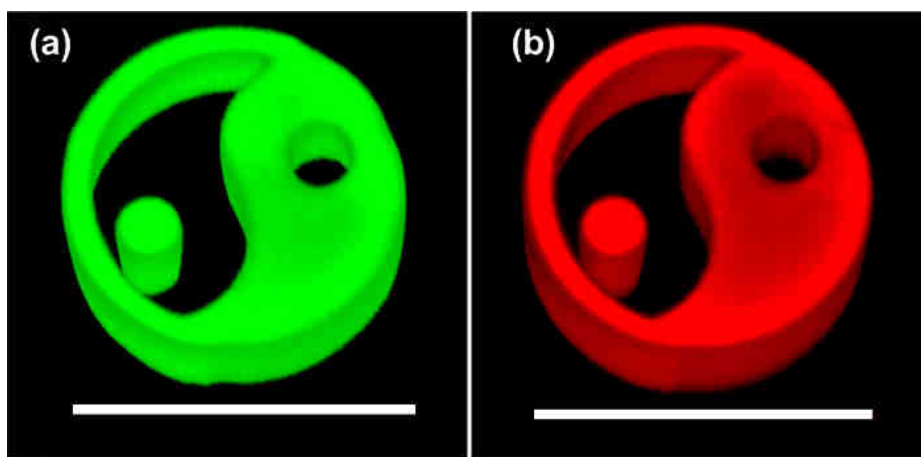
Šiame skyrelyje pademonstruosime fotoįskiepijimo technologijos ir „klik“ chemijos apjungimo galimybę, naudojant Vienos technologijos universitete susintetintą AFA-3 molekulę. Atliktuose eksperimentuose buvo naudota variu katalizuojama azido alkino ciklizacijos (CuAAC) cheminė reakcija, kuri atitinka „klik“ cheminei reakcijai keliamus reikalavimus [161]: plačiai pritaikoma, greitai atliekama, produktai yra stabilūs ir didelės išeigos.



91 pav. AFA3 molekulės imobilizavimas PEG matricoje ir azido „MegaStokes dye 673“ prijungimas „klik“ cheminės reakcijos dėka: a) cheminės reakcijos; b) schematinis proceso atvaizdavimas.

AFA-3 molekulė yra AFA molekulės modifikacija, turinti trigubą cheminį ryšį. Šis trigubas cheminis ryšys leidžia išnaudoti CuAAC cheminę reakciją, kurios dėka prie PEG matricoje imobilizuotos AFA-3 molekulės galima prijungti įvairias molekules, turinčias azido funkcinę grupę (R-N₃) (91 pav.). Atliktuose eksperimentuose buvo pasirinktas azidas „MegaStokes dye 673“, kuris pasižymi stipria fluorescencija ties 673 nm, kai tuo tarpu PEG matricoje

imobilizuota AFA-3 molekulė ne fluorescuoja ties šiuo bangos ilgiu. Prieš „klik“ cheminę reakciją PEG matricoje imobilizuotos AFA-3 molekulės fluorescuoja žaliai (92a pav.), o po „klik“ reakcijos – raudonai (92b pav.). Fluorescencijos spalvos pokytis yra įvykusios CuAAC „klik“ cheminės reakcijos indikacija: AFA-3 molekulė prisijungia azidą „MegaStokes dye 673“.



92 pav. Imobilizuotų PEG matricoje molekulių LSM nuotraukos: a) prieš „klik“ reakciją (žadinama 488 nm); b) po „klik“ reakcijos (žadinama 555 nm). Mastelio skalė nuotraukose 500 μm .

Fotoįskiepijimo ir „klik“ chemijos apjungimas yra paprastas ir universalus būdas imobilizuoti įvairias molekules trimatėje erdvėje. Pademonstruota technologija gali būti panaudota biojutiklių kūrime ir audinių inžinerijoje. Naudojant šią technologiją galima būtų realizuoti 3D biomolekulių (peptidų, proteinų ir t.t.) imobilizavimą karkasuose suformuotuose iš biosuderinamų ir skaidžių medžiagų. Tokiu būdu sintetinius karkasus, paverčiant panašesnius į natūralų tarpląstelinį užpildą.

7.5 Išvados

1. Naudojant fotoįskiepijimo technologiją, galima lazerio apšvita inicijuoti kovalentišką aromatinių azidų BAC-M, AFA ir AFA-3 prisijungimą prie PEG matricos.
2. Fotoįskiepijimo inicijavimo slenkstinė vertė AFA ir AFA-3 junginiams yra žemesnė nei BAC-M dėl skirtingos netiesinės sugerties prigimties (BAC-M – trifotonė, AFA ir AFA-3 - dvifotonė).
3. Dėl skirtingos netiesinės sugerties prigimties AFA ir AFA-3 junginių

įskiepijimo proceso režimų matricos yra didesnės nei BAC-M molekulei, o imobilizavimo erdvinė skyra mažesnė. AFA ir AFA-3 imobilizuotų molekulių mažiausi nustatyti linijų pločiai PEG matricoje, atitinkamai lygūs – apie 4,1 μm ir 3,6 μm , o BAC-M - apie 2,5 μm , kai molekulės imobilizuojamos ~ 350 mW vidutine lazerio galia ir 5 mm/s skenavimo greičiu bei naudojamas 0,8 skaitinės apertūros objektyvas.

4. Prie PEG matricoje įskiepytos AFA-3 molekulės, „klik“ cheminės reakcijos (CuAAC) dėka, galima prijungti kitą azido molekulę, pasižyminčią stipria fluorescencija ties 673 nm.

5. Toks paprastas ir universalus būdas atveria naujas galimybes biojutiklių kūrimo ir audinių inžinerijoje, nes molekulių imobilizavimas vyksta trimatėje erdvėje ir tiksliai norimoje vietoje, o trimatė erdvinė gradientinė kontrolė yra labai svarbi daugybėje biotechnologijos taikymų.

Darbo išvados

1. Interferencinės litografijos metodu formuojamų mikrodarinių geometrinius parametrus ir tvirtumą galima valdyti, keičiant interferuojančių pluoštų fazes, lazerinę apšvitos dozę ir naudojant skirtingus lazerio bangos ilgius. Dėl Gauso formos intensyvumo skirstinio interferencinėje zonoje, interferencinės zonos centre formuojami mikrostulpeliai yra tvirtesni nei krašte, todėl ryškinimo proceso metu kraštiniai mikrostulpeliai dažnai sugriūna. Jų nugriuvimą lemia kapiliarinių jėgų atstojamoji.
2. Viena lazerine ekspozicija suformuotus periodinius mikrodarinius galima „pratęsti“ didesniame plote, parinkus tinkamus lazerinio proceso parametrus ir tinkamą persiklojimą tarp interferencinių zonų.
3. Interferencinės litografijos metodu, mikrovamzdelių masyvo formavimo sparta yra didžiausia, lyginant su kitais litografijos metodais, paremtais daugiafotone fotopolimerizacija: tiesioginiu lazeriniu įrašymu ir optinio sūkurio įrašymu, nes interferencinės litografijos atveju visas mikrovamzdelių masyvas yra formuojamas viena lazerine ekspozicija.
4. Tiesioginio lazerinio įrašymo metodo atveju, formuojamų mikrovamzdelių kokybė ir atsikartojamumas, lyginant su interferencinės litografijos ir optinio sūkurio įrašymo metodais, yra geriausias, tačiau formavimo greitis mažiausias.
5. Keturių pluoštų interferencinės litografijos metodu, vienfotonės sugerties atveju, formuojamų mikrostulpelių viršus įgauna sferos dalies formą dėl skirtingo lokalaus kryžminio sujungimo laipsnio ir polimero susitraukimo kiekvieno stulpelio centre ir krašte. Tokie mikrostulpeliai (mikrolėšiai) gali atlikti vaizdo perkėlimą ir tenkina optiniams elementams keliamus paviršiaus šiurkštumo reikalavimus.
6. Mikrolėšių formavimas IL metodu yra lankstus formavimo būdas, leidžiantis valdyti formuojamų mikrolėšių diametrą, aukštį bei kreivumo radiusą (židinio nuotolį) keliais būdais:
 - keičiant lazerinę dozę (vidutinę lazerio galią arba ekspozicijos trukmę);

- keičiant interferencinio intensyvumo skirstinio periodą;
 - parenkant skirtingą fotopolimero sluoksnio storį.
7. IL metodu ant stikliukų suformuoti PEG-DA-258 karkasai nėra citotoksiški ir ant jų triušio raumenų miogeninės ląstelės prisitvirtinta, dauginasi ir sąveikauja tarpusavyje. Keičiant karkasų geometrinius parametrus, galima kontroliuoti kamieninių ląstelių proliferaciją. Triušio raumenų miogeninės ląstelės geriau auga ant karkasų, kuriuose tarpas tarp stulpelių yra mažesnis, bet artimas auginamų ląstelių dydžiui.
 8. IL metodu ant polistireninių šulinėlių (uždaroje erdvėje) suformuoti PEG-DA-258 karkasai yra citotoksiški, nes šiuo atveju nepavyksta išskalauti karkasuose esančių nesurištų monomerų, kurie patekę į ląstelės vidų sąveikauja su ląstelei gyvybiškai svarbiomis molekulėmis (baltymais, fosfolipidais ir t. t.) ir jas nužudo.
 9. Fotoįskiepijimo inicijavimo slenkstinė vertė AFA ir AFA-3 molekulėms yra žemesnė nei BAC-M dėl skirtingos netiesinės sugerties prigimties (BAC-M – trifotonė, AFA ir AFA-3 - dvifotonė). Dėl šio priežasties AFA ir AFA-3 junginių įskiepijimo proceso režimų matricos PEG matricoje yra didesnės, o įskiepijimo erdvinė skyra mažesnė, lyginant su BAC-M molekulėmis. Mažiausi nustatyti įskiepitų molekulių linijų pločiai PEG matricoje atitinkamai lygūs – apie 4,1 μm ir 3,6 μm , o BAC-M - apie 2,5 μm , kai molekulės įskiepijamos ~ 350 mW vidutine lazerio galia ir 5 mm/s skenavimo greičiu bei naudojamas 20x mikroskopo objektyvas, kurio NA=0,8.
 10. Prie PEG matricoje įskieptos AFA-3 molekulės, „klik“ cheminės reakcijos (CuAAC) dėka, galima prijungti kitą azido molekulę, pasižyminčią stipria fluorescencija ties 673 nm. Toks paprastas ir universalus būdas atveria naujas galimybes biojutiklių kūrimo ir audinių inžinerijoje, nes molekulių imobilizavimas vyksta trimatėje erdvėje ir tiksliai norimoje vietoje, o trimatė erdvinė gradientinė kontrolė yra labai svarbi daugybėje biotechnologijos taikymų.

Literatūros sąrašas

- [1] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkakis and H. Misawa, "Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 725-727, 2001.
- [2] G. P. Wang, C. Tan, Y. Yi and H. Shan, "Holography for one-step fabrication of three-dimensional metallodielectric photonic crystals with a single continuous wavelength laser beam", *J. Mod. Opt.* **50**, 2155 - 2161, 2003.
- [3] A. F. Lasagni, D. Yuan, P. Shao and S. Das, "Periodic Micropatterning of Polyethylene Glycol Diacrylate Hydrogel by Laser Interference Lithography Using Nano- and Femtosecond Pulsed Lasers", *Adv. Eng. Mater.* **11**, B20-B24, 2009.
- [4] E. Stankevicius, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat and G. Raciukaitis, "Fabrication of periodic micro-structures by multi-photon polymerization using the femtosecond laser and four-beam interference", *Mat. Sci. (Medžiagotyra)* **17**, 244-248, 2011.
- [5] A. Ovsianikov, Z. Li, J. Torgersen, J. Stampfl and R. Liska, "Selective Functionalization of 3D Matrices Via Multiphoton Grafting and Subsequent Click Chemistry", *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3429-3433, 2012.
- [6] M. S. Hahn, J. S. Miller and J. L. West, "Three-Dimensional Biochemical and Biomechanical Patterning of Hydrogels for Guiding Cell Behavior", *Adv. Mater.* **18**, 2679-2684, 2006.
- [7] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich and M. Popall, "Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics", *Opt. Lett.* **28**, 301-303, 2003.
- [8] S. Juodkakis, V. Mizeikis and H. Misawa, "Three-dimensional microfabrication of materials by femtosecond lasers for photonics applications", *J. Appl. Phys.* **106**, 051101-051114, 2009.
- [9] H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, "Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 786-788, 1999.
- [10] M. Malinauskas, P. Danilevicius, D. Baltriukiene, M. Rutkauskas, A. Žukauskas, Z. Kairyte, G. Bickaускаite, V. Purlys, D. Paipulas, V. Bukelskiene and R. Gadonas, "3D Artificial polymeric scaffolds for stem cell growth fabricated by femtosecond laser", *Lith. J. Phys.* **50**, 75-82, 2010.
- [11] A. Matei, M. Zamfirescu, C. Radu, M. Dinescu, E. Buruiana, T. Buruiana, L. Sima and S. Petrescu, "Laser processing of ormosils for tissue engineering applications", *Appl. Phys. A Mater.* **104**, 821-827, 2011.
- [12] M. Maldovan and E. Thomas, "Periodic materials and interference lithography for photonics, phononics and mechanics", Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [13] Z. Wang, G. Zhao, W. Zhang, Z. Feng, L. Lin and Z. Zheng, "Low-cost micro-lens arrays fabricated by photosensitive sol-gel and multi-beam laser interference", *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.* **10**, 667-673, 2012.
- [14] C. M. Cesa, N. Kirchgebner, D. Mayer, U. S. Schwarz, B. Hoffmann and R. Merkel, "Micropatterned silicone elastomer substrates for high resolution analysis of cellular force patterns", *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 034301-034310, 2007.
- [15] M. T. Yang, N. J. Sniadecki and C. S. Chen, "Geometric Considerations of Micro- to Nanoscale Elastomeric Post Arrays to Study Cellular Traction Forces", *Adv. Mater.* **19**, 3119-3123, 2007.
- [16] Z. Li, A. Ajami, E. Stankevicius, W. Husinsky, G. Račiukaitis, J. Stampfl, R. Liska and A. Ovsianikov, "3D photografting with aromatic azides: A comparison between three-photon and two-photon case", *Opt. Mater.* **35**, 1846-1851, 2013.

- [17] M. Deubel, G. Von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch and C. Soukoulis, "Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications", *Nat. Mater.* **3**, 444-447, 2004.
- [18] H.-B. Sun and S. Kawata, "Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication", *Adv. Polym. Sci.* **170**, 169-273, 2004.
- [19] S. Wu, J. Serbin and M. Gu, "Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication", *J. Photochem. Photobiol., A* **181**, 1-11, 2006.
- [20] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas and R. Gadonas, "A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses", *J. Opt.* **12**, 035204, 2010.
- [21] D. N. Silva, M. Gerhardt De Oliveira, E. Meurer, M. I. Meurer, J. V. Lopes Da Silva and A. Santa-Bárbara, "Dimensional error in selective laser sintering and 3D-printing of models for craniomaxillary anatomy reconstruction", *J. Cranio-Maxillofacial Surg.* **36**, 443-449, 2008.
- [22] D. Sin, X. Miao, G. Liu, F. Wei, G. Chadwick, C. Yan and T. Friis, "Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation", *Mat. Sci. Eng. C* **30**, 78-85, 2010.
- [23] X. Liu and P. X. Ma, "Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds", *Biomaterials* **30**, 4094-4103, 2009.
- [24] A. Salerno, M. Oliviero, E. Di Maio, S. Iannace and P. Netti, "Design of porous polymeric scaffolds by gas foaming of heterogeneous blends", *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **20**, 2043-2051, 2009.
- [25] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning and A. J. Turberfield, "Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography", *Nature* **404**, 53-56, 2000.
- [26] M. P. Lutolf and J. A. Hubbell, "Synthetic biomaterials as instructive extracellular microenvironments for morphogenesis in tissue engineering", *Nat. Biotech.* **23**, 47-55, 2005.
- [27] E. Alsberg, H. A. Von Recum and M. J. Mahoney, "Environmental cues to guide stem cell fate decision for tissue engineering applications", *Expert Opinion on Biological Therapy* **6**, 847-866, 2006.
- [28] T. Kondo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, S. Matsuo and H. Misawa, "Fabrication of three-dimensional periodic microstructures in photoresist SU-8 by phase-controlled holographic lithography", *New J. Phys.* **8**, 250, 2006.
- [29] E. Stankevicius, M. Malinauskas and G. Raciukaitis, "Fabrication of Scaffolds and Micro-Lenses Array in a Negative Photopolymer SZ2080 by Multi-Photon Polymerization and Four-Femtosecond-Beam Interference", *Physics Procedia* **12**, 82-88, 2011.
- [30] T. Young, "The Bakerian Lecture. Experiments and calculations relative to physical optics", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **94**, 1-16, 1804.
- [31] V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa, "Femtosecond laser microfabrication of photonic crystals", in: "3D Laser Microfabrication", WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
- [32] E. Hecht, "Optics", Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [33] K. M. Baker, "Highly Corrected Submicrometer Grid Patterning on Curved Surfaces", *Appl. Opt.* **38**, 339-351, 1999.
- [34] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis and H. Misawa, "Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2758-2760, 2003.
- [35] E. Stankevicius, M. Gedvilas, B. Voisiat, M. Malinauskas and G. Raciukaitis, "Fabrication of periodic micro-structures by holographic lithography", *Lith. J. Phys.* **53**, 227-237, 2013.
- [36] M. Ellman, A. Rodríguez, N. Pérez, M. Echeverria, Y. K. Verevkin, C. S. Peng, T. Berthou, Z. Wang, S. M. Olaizola and I. Ayerdi, "High-power laser interference

- lithography process on photoresist: Effect of laser fluence and polarisation*", Appl. Surf. Sci. **255**, 5537-5541, 2009.
- [37] H. Misawa, T. Kondo, S. Juodkakis, V. Mizeikis and S. Matsuo, "*Holographic lithography of periodic two- and three-dimensional microstructures in photoresist SU-8*", Opt. Express **14**, 7943-7953, 2006.
- [38] J. Li, Y. Liu, X. Xie, P. Zhang, B. Liang, L. Yan, J. Zhou, G. Kurizki, D. Jacobs, K. S. Wong and Y. Zhong, "*Fabrication of photonic crystals with functional defects by one-step holographic lithography*", Opt. Express **16**, 12899-12904, 2008.
- [39] P. M. Duffieux, "*The Fourier Transform and its Applications to Optics*", Wiley, New York, 1983.
- [40] A. A. Maznev, T. F. Crimmins and K. A. Nelson, "*How to make femtosecond pulses overlap*", Opt. Lett. **23**, 1378-1380, 1998.
- [41] S. Juodkakis, V. Mizeikis and H. Misawa, "*Three-Dimensional Structuring of Resists and Resins by Direct Laser Writing and Holographic Recording*", Adv. Polym. Sci. **213**, 157-206, 2008.
- [42] Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda, "*Lines of periodic hole structures produced by laser ablation using interfering femtosecond lasers split by a transmission grating*", Appl. Phys. A **77**, 399-401, 2003.
- [43] S. Maruo and K. Ikuta, "*Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization*", Appl. Phys. Lett. **76**, 2656-2658, 2000.
- [44] S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata, "*Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization*", Opt. Lett. **22**, 132-134, 1997.
- [45] M. Malinauskas, A. Zukauskas, G. Bickauskaite, R. Gadonas and S. Juodkakis, "*Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses*", Opt. Express **18**, 10209-10221, 2010.
- [46] M. Malinauskas, P. Danilevicius and S. Juodkakis, "*Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses*", Opt. Express **19**, 5602-5610, 2011.
- [47] A. Žemaitaitis, "*Polimerų fizika ir chemija*", Technologija, Kaunas, 2001.
- [48] A. W. Hui and A. E. Hamielec, "*Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study*", J. Appl. Polym. Sci. **16**, 749-769, 1972.
- [49] J. V. Crivello, M. Fan and D. Bi, "*The electron beam-induced cationic polymerization of epoxy resins*", J. Appl. Polym. Sci. **44**, 9-16, 1992.
- [50] L. P. Lee, S. A. Berger, D. Liepmann and L. Pruitt, "*High aspect ratio polymer microstructures and cantilevers for bioMEMS using low energy ion beam and photolithography*", Sens. Actuators A **71**, 144-149, 1998.
- [51] A. Matei, M. Dinescu, E. Buruiana, T. Buruiana, S. Petcu and M. C., "*Ormosils scaffolds produced by laser processing for fibroblast cell growth*", Digest J. Nanomater. Biostruct. **6**, 29-35, 2011.
- [52] M. Malinauskas, P. Danilevicius, E. Balciunas, S. Rekstyte, E. Stankevicius, D. Baltriukiene, V. Bukelskiene, G. Raciukaitis and R. Gadonas, "*Applications of nonlinear laser nano/microlithography: fabrication from nanophotonic to biomedical components*", Proc. SPIE **8204**, 820407-820411, 2011.
- [53] A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löbner, K. Sternberg, K. P. Schmitz and A. Haverich, "*Three-dimensional laser micro- and nano-structuring of acrylated poly(ethylene glycol) materials and evaluation of their cytotoxicity for tissue engineering applications*", Acta Biomater. **7**, 967-974, 2011.
- [54] C. A. Durst, M. P. Cuchiara, E. G. Mansfield, J. L. West and K. J. Grande-Allen, "*Flexural characterization of cell encapsulated PEGDA hydrogels with applications for tissue engineered heart valves*", Acta Biomater. **7**, 2467-2476, 2011.
- [55] M. Malinauskas, V. Purlys, A. Zukauskas, M. Rutkauskas, P. Danilevicius, D. Paipulas, G. Bickauskaite, L. Bukelskis, D. Baltriukiene, R. Sirmenis, A.

- Gaidukeviciute, V. Bukelskiene, R. Gadonas, V. Sirvydis and A. Piskarskas, "Large Scale Laser Two-Photon Polymerization Structuring for Fabrication of Artificial Polymeric Scaffolds for Regenerative Medicine", AIP Conf. Proc. **1288**, 12-17, 2010.
- [56] C. G. A. Del Campo, "SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography", J. Micromech. Microeng. **17**, 81-95, 2007.
- [57] K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkazis and H. Misawa, "Three-dimensional circular spiral photonic crystal structures recorded by femtosecond pulses", J. Non-Cryst. Solids **352**, 2390-2394, 2006.
- [58] G.-J. Wang, K.-H. Ho and C.-C. Hsueh, "Biodegradable polylactic acid microstructures for scaffold applications", Microsyst. Technol. **14**, 989-993, 2008.
- [59] A. Ovsianikov, A. Deiwick, S. Van Vlierberghe, M. Pflaum, M. Wilhelmi, P. Dubruel and B. Chichkov, "Laser Fabrication of 3D Gelatin Scaffolds for the Generation of Bioartificial Tissues", Materials **4**, 288-299, 2011.
- [60] K. Rezwani, Q. Z. Chen, J. J. Blaker and A. R. Boccaccini, "Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering", Biomaterials **27**, 3413-3431, 2006.
- [61] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. Maccraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari and C. Fotakis, "Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication", ACS Nano **2**, 2257-2262, 2008.
- [62] E. Stankevicius, T. Gertus, M. Rutkauskas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, R. Gadonas, V. Smilgevičius and M. Malinauskas, "Fabrication of micro-tube arrays in photopolymer SZ2080 by using three different methods of a direct laser polymerization technique", J. Micromech. Microeng. **22**, 065022, 2012.
- [63] J. H. Moon, S. Yang, W. Dong, J. W. Perry, A. Adibi and S.-M. Yang, "Core-shell diamond-like silicon photonic crystals from 3D polymer templates created by holographic lithography", Opt. Express **14**, 6297-6302, 2006.
- [64] Y. Yang, Q. Li and G. P. Wang, "Design and fabrication of diverse metamaterial structures by holographic lithography", Opt. Express **16**, 11275-11280, 2008.
- [65] M. Han, W. Lee, S.-K. Lee and S. S. Lee, "3D microfabrication with inclined/rotated UV lithography", Sens. Actuators A **111**, 14-20, 2004.
- [66] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography", Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 550-575, 1998.
- [67] M. L. Griffith and J. W. Halloran, "Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography", J. Am. Ceram. Soc. **79**, 2601-2608, 1996.
- [68] C. Schizas, V. Melissinaki, A. Gaidukeviciute, C. Reinhardt, C. Ohrt, V. Dedoussis, B. Chichkov, C. Fotakis, M. Farsari and D. Karalekas, "On the design and fabrication by two-photon polymerization of a readily assembled micro-valve", Int. J. Adv. Manuf. Tech. **48**, 435-441, 2010.
- [69] M. Malinauskas, "Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization", J. Opt. **12**, 124010, 2010.
- [70] D. Wu, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, J.-N. Wang, J. Wang, R. Wang, H. Xia and H.-B. Sun, "Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices", Lab Chip **9**, 2391-2394, 2009.
- [71] A. Ovsianikov, A. Ostendorf and B. N. Chichkov, "Three-dimensional photofabrication with femtosecond lasers for applications in photonics and biomedicine", Appl. Surf. Sci. **253**, 6599-6602, 2007.
- [72] S. Qu, X. Chen, D. Chen, P. Yang and G. Chen, "Poly(methyl methacrylate) CE microchips replicated from poly(dimethylsiloxane) templates for the determination of cations", Electrophoresis **27**, 4910-4918, 2006.
- [73] C. H. Choi, M. W. Lee, B. H. O, S. G. Lee, S. G. Park and E. H. Lee, "Fabrication of micro-photonic devices using embossing technique", Microelectron. Eng. **83**, 1336-1338, 2006.

- [74] P. Danilevičius, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, V. Purlys, M. Rutkauskas, T. Gertus, D. Paipulas, J. Matukaitė, D. Baltrikienė and M. Malinauskas, "*Laser-Micro/Nanofabricated 3D Polymers for Tissue Engineering Applications*", *Latv. J. Phys.* **48**, 32-43, 2011.
- [75] Y.-J. Pan and R.-J. Yang, "*Fabrication of UV epoxy resin masters for the replication of PDMS-based microchips*", *Biomed. Microdevices* **9**, 555-563, 2007.
- [76] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud and H. Launois, "*Electron beam lithography: resolution limits and applications*", *Appl. Surf. Sci.* **164**, 111-117, 2000.
- [77] R. L. Seliger, R. L. Kubena, R. D. Olney, J. W. Ward and V. Wang, "*High-resolution, ion-beam processes for microstructure fabrication*", *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1610-1612, 1979.
- [78] S. Juodkakis, "*Sculpturing of photonic crystals by ion beam lithography: towards complete photonic bandgap at visible wavelengths*", *Opt. Express* **19**, 5802-5810, 2011.
- [79] B. Voisiat, M. Gedvilas, S. Indrišius and G. Raciukaitis, "*Flexible Microstructuring of Thin Films Using Multi-beam Interference Ablation with Ultrashort Lasers*", *J. Laser Micro/Nanoeng.* **6**, 185-190, 2011.
- [80] L. Maigyte, T. Gertus, M. Peckus, J. Trull, C. M. Cojocar, V. Sirutkaitis and K. Staliunas, "*Manifestation of spatial filtering performed by 3D photonic crystals*", *Proc. SPIE* **8425**, 842501-842506, 2012.
- [81] J. Trull, L. Maigyte, V. Mizeikis, M. Malinauskas, S. Juodkakis, C. Cojocar, M. Rutkauskas, M. Peckus, V. Sirutkaitis and K. Staliunas, "*Formation of collimated beams behind the woodpile photonic crystal*", *Phys. Rev. A* **84**, 033812, 2011.
- [82] A. Ovsianikov, A. Gaidukeviciute, B. N. Chichkov, M. Oubaha, B. D. Macraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari and C. Fotakis, "*Two-Photon Polymerization of Hybrid Sol-Gel Materials for Photonics Applications*", *Laser Chem.* **2008**, 1-7, 2008.
- [83] Q. Ya, W.-Q. Chen, X.-Z. Dong, T. Rodgers, S. Nakanishi, S. Shoji, X.-M. Duan and S. Kawata, "*Dual photonic band gap and reversible tuning of 3D photonic crystal fabricated by multiphoton polymerization with photoresponsive polymer*", *Appl. Phys. A Mater.* **93**, 393-398, 2008.
- [84] L. Bing, L. Yikun, L. Juntao, S. Liyan, L. Yongyao, Z. Jianying and W. Kam Sing, "*Fabrication of large-size photonic crystals by holographic lithography using a lens array*", *J. Micromech. Microeng.* **22**, 035013, 2012.
- [85] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov and M. F. Limonov, "*Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals*", *Physical Review E* **61**, 5784-5793, 2000.
- [86] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz and J. Bur, "*A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths*", *Nature* **364**, 251-253, 1998.
- [87] Z. Xiang and L. Zhaowei, "*Superlenses to overcome the diffraction limit*", *Nat. Mater.* **7**, 435-441, 2008.
- [88] R. V. Shack, "*Production and use of a lenticular Hartmann screen*", *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 648-697, 1971.
- [89] S. Matsuo, S. Juodkakis and H. Misawa, "*Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array*", *Appl. Phys. A Mater.* **80**, 683-685, 2005.
- [90] J.-Y. Yu, D. B. Holland, G. A. Blake and C.-L. Guo, "*The wide-field optical sectioning of microlens array and structured illumination-based plane-projection multiphoton microscopy*", *Opt. Express* **21**, 2097-2109, 2013.
- [91] R. Völkel, H. P. Herzig, P. Nussbaum, P. Blattner, R. Dändliker, E. Cullmann and W. B. Hügler, "*Microlens lithography and smart masks*", *Microelectron. Eng.* **35**, 513-516, 1997.

- [92] R. D. Barnard, *"Thermoelectricity in metals and alloys"*, Taylor & Francis, London & New York, 1972.
- [93] B.-S. Kim and D. J. Mooney, *"Development of biocompatible synthetic extracellular matrices for tissue engineering"*, Trends Biotechnol. **16**, 224-230, 1998.
- [94] A. Ovsianikov, Z. Li, A. Ajami, J. Torgersen, W. Husinsky, J. Stampfl and R. Liska, *"3D grafting via three-photon induced photolysis of aromatic azides"*, Appl. Phys. A Mater. **108**, 29-34, 2012.
- [95] A. Ovsianikov, V. Mironov, J. Stampfl and R. Liska, *"Engineering 3D cell-culture matrices: multiphoton processing technologies for biological and tissue engineering applications"*, Expert Rev. Med. Devices **9**, 613-633, 2012.
- [96] F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. V. Freymann, M. Wegener and M. Bastmeyer, *"Two-Component Polymer Scaffolds for Controlled Three-Dimensional Cell Culture"*, Adv. Mater. **23**, 1341-1345, 2011.
- [97] C. B. Herbert, T. L. McLernon, C. L. Hypolite, D. N. Adams, L. Pikus, C. C. Huang, G. B. Fields, P. C. Letourneau, M. D. Distefano and W.-S. Hu, *"Micropatterning gradients and controlling surface densities of photoactivatable biomolecules on self-assembled monolayers of oligo(ethylene glycol) alkanethiolates"*, Chemistry & Biology **4**, 731-737, 1997.
- [98] J. E. Leslie-Barbick, C. Shen, C. Chen and J. L. West, *"Micron-scale spatially patterned, covalently immobilized vascular endothelial growth factor on hydrogels accelerates endothelial tubulogenesis and increases cellular angiogenic responses"*, Tissue Eng. Part A **17**, 221-229, 2011.
- [99] <http://www.holoor.co.il>
- [100] E. Molotokaite, M. Gedvilas, G. Raciukaitis and V. Girdauskas, *"Picosecond laser beam interference ablation of thin metal film on glass substrate"*, J. Laser Micro/Nanoeng. **5**, 74-79, 2010.
- [101] A. Žukauskas, K. K. Tikuišis, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, R. Gadonas, C. Reinhardt and M. Malinauskas, *"Single-step direct laser fabrication of complex shaped microoptical components"*, Proc. SPIE **8428**, 84280-84289, 2012.
- [102] L. Gallais, B. Mangote, M. Zerrad, M. Commandré, A. Melninkaitis, J. Mirauskas, M. Jeskevic and V. Sirutkaitis, *"Laser-induced damage of hafnia coatings as a function of pulse duration in the femtosecond to nanosecond range"*, Appl. Opt. **50**, C178-C187, 2011.
- [103] A. Melninkaitis, D. Miksys, R. Grigonis, V. Sirutkaitis, D. Tumosa, G. Skokov and D. Kuzma, *"Multiple pulse laser-induced damage of antireflection coated lithium triborate"*, Proc. SPIE **5963**, 59631-59638, 2005.
- [104] H.-C. Moeller, M. K. Mian, S. Shrivastava, B. G. Chung and A. Khademhosseini, *"A microwell array system for stem cell culture"*, Biomaterials **29**, 752-763, 2008.
- [105] J. L. Hill-West, S. M. Chowdhury, M. J. Slepian and J. A. Hubbell, *"Inhibition of thrombosis and intimal thickening by in situ photopolymerization of thin hydrogel barriers"*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **91**, 5967-5971, 1994.
- [106] A. S. Sawhney, C. P. Pathak, J. J. Van Rensburg, R. C. Dunn and J. A. Hubbell, *"Optimization of photopolymerized bioerodible hydrogel properties for adhesion prevention"*, J. Biomed. Mater. Res. **28**, 831-838, 1994.
- [107] J. L. Hill-West, S. M. Chowdhury, R. C. Dunn and J. A. Hubbell, *"Efficacy of a resorbable hydrogel barrier, oxidized regenerated cellulose, and hyaluronic acid in the prevention of ovarian adhesions in a rabbit model"*, Fertil Steril **62**, 630-634, 1994.
- [108] Y. An and J. A. Hubbell, *"Intraarterial protein delivery via intimately-adherent bilayer hydrogels"*, J. Controlled Release **64**, 205-215, 2000.
- [109] C. P. Quinn, C. P. Pathak, A. Heller and J. A. Hubbell, *"Photo-crosslinked copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate, poly(ethylene glycol) tetra-acrylate and ethylene dimethacrylate for improving biocompatibility of biosensors"*, Biomaterials **16**, 389-396, 1995.

- [110] R. J. Russell, M. V. Pishko, C. C. Gefrides, M. J. Mcshane and G. L. Coté, "A Fluorescence-Based Glucose Biosensor Using Concanavalin A and Dextran Encapsulated in a Poly(ethylene glycol) Hydrogel", *Anal. Chem.* **71**, 3126-3132, 1999.
- [111] C. P. Pathak, A. S. Sawhney and J. A. Hubbell, "Rapid photopolymerization of immunoprotective gels in contact with cells and tissue", *JACS* **114**, 8311-8312, 1992.
- [112] J. Elisseeff, W. Mcintosh, K. Anseth, S. Riley, P. Ragan and R. Langer, "Photoencapsulation of chondrocytes in poly(ethylene oxide)-based semi-interpenetrating networks", *J. Biomed. Mater. Res.* **51**, 164-171, 2000.
- [113] S. Varghese and J. Elisseeff, "Hydrogels for Musculoskeletal Tissue Engineering Polymers for Regenerative Medicine", *Adv. Polym. Sci.* **203**, 95-144, 2006.
- [114] C. S. Bahney, T. J. Lujan, C. W. Hsu, M. Bottlang, J. L. West and B. Johnstone, "Visible light photoinitiation of mesenchymal stem cell-laden bioresponsive hydrogels", *European cells & materials* **22**, 43-55; discussion 55, 2011.
- [115] <http://www.basf.com>
- [116] M. Malinauskas, G. Bickauskaite, M. Rutkauskas, D. Paipulas, V. Purlys and R. Gadonas, "Self-Polymerization of nano-fibers and nano-membranes induced by two-photon absorption", *Lith. J. Phys.* **50**, 135-140, 2010.
- [117] M. F. Ashby, L. J. Gibson, U. Wegst and R. Olive, "The Mechanical Properties of Natural Materials. I. Material Property Charts", *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **450**, 123-140, 1995.
- [118] J. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Academic Press, London, 1992.
- [119] D. Chandra, "Capillary force in high aspect-ratio micropillar arrays", Dissertation, University of Pennsylvania, Philadelphia, 2009.
- [120] T. Tanaka, M. Morigami and N. Atoda, "Mechanism of Resist Pattern Collapse during Development Process", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6059-6064, 1993.
- [121] M. Miwa, K. Douoka, S. Yoneyama, S. Tuchitani, Y. Kosihmoto and R. Kaneko, "Young's module control of the microcantilever made by micro-stereolithography", *Proc. SPIE* **5719**, 6-13, 2005.
- [122] T. Kondo, S. Juodkazis and H. Misawa, "Reduction of capillary force for high-aspect ratio nanofabrication", *Appl. Phys. A* **81**, 1583-1586, 2005.
- [123] M. Mchugh and V. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [124] C. Eckert, B. Knutson and P. Debenedetti, "Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing", *Nature* **383**, 313-318, 1996.
- [125] L. Amato, S. S. Keller, A. Heiskanen, M. Dimaki, J. Emnéus, A. Boisen and M. Tenje, "Fabrication of high-aspect ratio SU-8 micropillar arrays", *Microelectron. Eng.* **98**, 483-487, 2012.
- [126] J. Riddick, W. Bunger and T. Sakano, "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification", John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [127] J. Serbin, "Fabrication of photonic structures by two-photon polymerization", Dissertation, Cuvillier Verlag, Gottingen, 2004.
- [128] D. J. Thurmer, C. Deneke, M. Yongfeng and G. O. Schmidt, "Process integration of microtubes for fluidic applications", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223507, 2006.
- [129] X. Yang, L. Wang and S. Yang, "Facile route to fabricate large-scale silver microtubes", *Mater. Lett.* **61**, 2904-2907, 2007.
- [130] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner and J. H. Wendorff, "Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics", *Polym. Adv. Technol.* **16**, 276-282, 2005.
- [131] A. Migliore, F. Vozzi, G. Vozzi and A. Ahluwalia, "Controlled in vitro growth of cell microtubes: towards the realisation of artificial microvessels", *Biomed. Microdevices* **10**, 81-88, 2008.

- [132] A. Khademhosseini, R. Langer, J. Borenstein and J. P. Vacanti, "Microscale technologies for tissue engineering and biology", Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **103**, 2480-2487, 2006.
- [133] M. R. Abidian, D. H. Kim and D. C. Martin, "Conducting-Polymer Nanotubes for Controlled Drug Release", Adv. Mater. **18**, 405-409, 2006.
- [134] K. Takei, T. Kawashima, T. Kawano, H. Kaneko, K. Sawada and M. Ishida, "Out-of-plane microtube arrays for drug delivery—liquid flow properties and an application to the nerve block test", Biomed. Microdevices **11**, 539-545, 2009.
- [135] S. D. Gittard, R. J. Narayan, C. Jin, A. Ovsianikov, B. N. Chichkov, N. A. Monteiro-Riviere, S. Staflien and B. Chisholm, "Pulsed laser deposition of antimicrobial silver coating on Ormocer® microneedles", Biofabrication **1**, 041001, 2009.
- [136] C.-Y. Chao, T. Ling and L. J. Guo, "Label-Free Biochemical Sensors Based on Optical Microresonators", in: "Advanced photonic structures for biological and chemical detection", Springer, New York, 2009.
- [137] X. Liu and J. Huang, "Facile fabrication of free-standing microtubes composed of colloidal spheres", New J. Chem. **36**, 1729-1732, 2012.
- [138] S. Vempati and T. S. Natarajan, "Flexible polymer microtubes and microchannels via electrospinning", Mater. Lett. **65**, 3493-3495, 2011.
- [139] C. Kim, Y. I. Jeong, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, M. Endo and J.-W. Lee, "Synthesis and Characterization of Porous Carbon Nanofibers with Hollow Cores Through the Thermal Treatment of Electrospun Copolymeric Nanofiber Webs", Small **3**, 91-95, 2007.
- [140] P. Dayal and T. Kyu, "Porous fiber formation in polymer-solvent system undergoing solvent evaporation", J. Appl. Phys. **100**, 043512-043516, 2006.
- [141] B. Mills, J. A. Grant-Jacob, M. Feinaeugle and R. W. Eason, "Single-pulse multiphoton polymerization of complex structures using a digital multimirror device", Opt. Express **21**, 14853-14858, 2013.
- [142] <http://www.altechna.com/>
- [143] N. G. Smith, K. Kalli and K. Sugden, "Advances in Femtosecond Micromachining and Inscription of Micro and Nano Photonic Devices", in: "Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics", Intech, India, 2010.
- [144] P. Nussbaum, R. Völkel, H. P. Herzig, M. Eisner and S. Haselbeck, "Design, fabrication and testing of microlens arrays for sensors and microsystems", Pure Appl. Opt.: J. Eur. Opt. Soc. Part A **6**, 617-636, 1997.
- [145] Y. Natsume and H. Sakata, "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating", Thin Solid Films **372**, 30-36, 2000.
- [146] R. Makuška, "Polimerizacijos reakcijų mechanizmai", Vilniaus universitetas, Vilnius, 2011.
- [147] U. P. Kumar, N. K. Mohan and M. P. Kothiyal, "Characterization of micro-lenses based on single interferogram analysis using Hilbert transformation", Opt. Commun. **284**, 5084-5092, 2011.
- [148] H. Ottevaere, R. Cox, H. P. Herzig, T. Miyashita, K. Naessens, M. Taghizadeh, R. Völkel, H. J. Woo and H. Thienpont, "Comparing glass and plastic refractive microlenses fabricated with different technologies", J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **8**, S407-S429, 2006.
- [149] D. F. Swinehart, "The Beer-Lambert Law", J. Chem. Educ. **39**, 333, 1962.
- [150] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau and C. Andraud, "Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser", Opt. Lett. **27**, 1348-1350, 2002.
- [151] T. F. Scott, C. J. Kloxin, D. L. Forman, R. R. Mcleod and C. N. Bowman, "Principles of voxel refinement in optical direct write lithography", J. Mater. Chem. **21**, 14150-14155, 2011.
- [152] E. Stankevicius, E. Balciunas, M. Malinauskas, G. Raciukaitis, D. Baltriukiene and V. Bukelskiene, "Holographic lithography for biomedical applications", Proc. of

- SPIE **8433**, 843312-843317, 2012.
- [153] C. C. Lin and K. S. Anseth, "*PEG hydrogels for the controlled release of biomolecules in regenerative medicine*", *Pharm. Res.* **26**, 631-643, 2009.
- [154] M. Kokabi, M. Sirousazar and Z. M. Hassan, "*PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing*", *Eur. Polym. J.* **43**, 773-781, 2007.
- [155] K. Haraguchi, T. Takehisa and M. Ebato, "*Control of Cell Cultivation and Cell Sheet Detachment on the Surface of Polymer/Clay Nanocomposite Hydrogels*", *Biomacromolecules* **7**, 3267-3275, 2006.
- [156] <http://www.tpp.ch>
- [157] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [158] V. Keskar, N. W. Marion, J. J. Mao and R. A. Gemeinhart, "*In Vitro Evaluation of Macroporous Hydrogels to Facilitate Stem Cell Infiltration, Growth, and Mineralization*", *Tissue Eng. Part. A* **15**, 1695-1707, 2009.
- [159] Z. Li, E. Stankevicius, A. Ajami, G. Raciukaitis, W. Husinsky, A. Ovsianikov, J. Stampfl and R. Liska, "*3D alkyne-azide cycloaddition: spatiotemporally controlled by combination of aryl azide photochemistry and two-photon grafting*", *Chem. Commun.* **49**, 7635-7637, 2013.
- [160] J. M. Eisenhart and A. B. Ellis, "*Perturbation of the excited-state properties of trans,trans-1,5-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-pentadien-3-one through adduct formation and silica gel adsorption*", *J. Org. Chem.* **50**, 4108-4113, 1985.
- [161] H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, "*Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*", *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004-2021, 2001.