

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Lazerinių tyrimų centras

Laurynas Čekanavičius  
POLIMERINIŲ TŪRINIŲ MIKRODARINIŲ ATSPARUMO FEMTOSEKUNDINEI  
LAZERINEI SPINDULIUOTEI TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos  
studijų programa

Studentas

Laurynas Čekanavičius

Leista ginti

2018-05-28

Darbo vadovas

dr. Mangirdas Malinauskas

Konsultantas

dokt. Linas Jonušauskas

Centro direktorius

prof. Roaldas Gadonas

Vilnius 2018

# Turinys

Įvadas .....	1
1 Literatūros apžvalga .....	4
1.1 Daugiafotonė polimerizacija .....	4
1.2 3DLL taikymas mikrooptikoje .....	6
1.3 Fotopolimerizacijoje naudojamos medžiagos .....	7
1.3.1 Organiniai fotopolimerai .....	8
1.3.2 Hibridiniai fotopolimerai .....	9
1.4 Optinės pažaidos slenkstis.....	13
2 Tyrimo metodika .....	15
2.1 Mikrodarinių formavimas .....	15
2.2 Optinės pažaidos slenksčio matavimas .....	18
2.3 Sugerties spektrų matavimas.....	22
3 Rezultatai ir jų aptarimas .....	23
3.1 Fotopolimerų sugerties spektrai.....	23
3.2 Skirtingų fotopolimerų optinės pažaidos slenksčio įvertinimas .....	23
3.2.1 Ember PR48 .....	23
3.2.2 SZ2080 + 1 % BIS.....	25
3.2.3 SU-8 .....	26
3.2.4 OrmoClear .....	28
3.2.5 SZ2080 + 1 % IRG .....	29
3.2.6 OrmoComp.....	30
3.2.7 SZ2080 be FI.....	32
3.3 SZ2080 senėjimo įtaka optinio atsparumo slenksčiui .....	33
3.4 Išmatuotų optinio atsparumo slenksčių palyginimas .....	35
4 Pagrindiniai rezultatai ir išvados .....	36
Literatūros sąrašas .....	37
Santrauka .....	41
Summary .....	42
Anotacija .....	44

# Įvadas

Viena iš pastaruoju metu sparčiai besivystančių mokslinių tyrimų krypčių - medžiagų mikroapdirbimas ultratrumpaisiais lazeriniais impulsais. Ji domina daug žadančiomis mokslinėmis, technologinėmis bei industrinėmis perspektyvomis. Mikroapdirbimo sistemose naudojamos tikslios optoelektrinės ir mechaninės technologijos, kurios diegiamos su ultratrumpųjų impulsų (ps ar fs trukmės) lazeriais. Itin aštriai ( $NA > 0,3$ ) fokusuojama ps ar fs spinduliuotė jose nukreipiama į medžiagos tūrį ar paviršius, o sukeliama terminiai bei fotojonizacijos procesai gali būti tiksliai valdomi. Taip paveiktos medžiagos, pvz. fotopolimero, modifikacija gali būti inicijuojama mažesniame nei 100 nm dydžio srityje [1, 2].

Besiplečiant šiai sričiai susiformavo atskira 3D lazerinės litografijos (angl. 3D laser lithography, toliau 3DLL) [2] rinka bei susikūrė dabar joje veikiančios užsienio ir lietuviškos kompanijos - Nanoscribe (Vokietija), Multiphoton Optics (Vokietija), Microlight 3D (Prancūzija), Workshop of Photonics (Lietuva), Femtika (Lietuva). Tuo pačiu metu augo ir būtent 3DLL pritaikytų fotopolimerų pasiūla, ištirtų taikymų sritis [2]. 3DLL technologija ir toliau sėkmingai vystoma biomedicininiam taikymui audinių inžinerijoje [3–5], funkcinių mikrodarinių kūrimui [6], mikrooptinių elementų formavimui [7–9] ir kitoms pritaikymo nišoms [2, 10].

Viena iš priežasčių, kodėl sunku kalbėti apie realius pramoninius taikymus, pavyzdžiui, mikrooptikos srityje, tai medžiagų, pasižyminčių ilgaamžiškumu ir optiniu atsparumu, stoka, nepakankamas esamų medžiagų savybių susistemimas. 3DLL technologija, nors ir turinti didelį potencialą, išlieka tik mokslinių tyrimų sritimi. Įvairios tyrėjų grupės jau pademonstravo galimybę naudoti mikrooptinius elementus juos formuojant tiesiogiai ant šviesolaidžio [11] bei pritaikyti 3DLL technologiją sudėtinių ir integruotų mikrokomponentų kūrimui [12].

Siekiant proveržio mikrooptinių elementų formavimo 3DLL būdu kuriant naujos kartos prietaisus preciziam šviesos erdvių ir spektrinių savybių valdymui, netiesinei mikroskopijai ar medžiagų apdirbimui, pirmiausia reikia rasti optiškai atsparius ir realiomis sąlygomis pritaikomus fotopolimerus ar kitus patrauklius mikrooptikos gamybos būdus. Šiuo tikslu naudoti kitas medžiagas, pvz. stiklą, neparanku. Optinio tikslumo apdirbimo būdai sudėtingi, o kokybė mikrooptikai nepakankama. Alternatyva - hibridiniai fotopolimerai, kurie pasižymėtų stiklui būdingomis fizikinėmis savybėmis, suformuotų elementų momentiniu ir ilgalaikiu optiniu atsparumu intensyviai lazerinei spinduliuotei. Norint sėkmingai vystyti mikrooptikos raidą, reikia kiekybiškai ištirti 3DLL suformuotus tūrinius trimačius (3D) mikrooptinius elementus, kurie savo optiniu atsparumu skiriasi nuo plonų plėvelių [13] ir storų elementų.

**Šio eksperimentinio darbo tikslas** – kokybiškai ir kiekybiškai įvertinti 3D mikrodarinių iš įvairių fotopolimerų optinio atsparumo slenksčius naudojant praktiškai įgyvendinamą ISO standartizuotos metodikos artinį, palyginti juos tarpusavyje bei su standartinėmis medžiagomis litografijoje, stereolitografijoje.

**Pagrindiniai uždaviniai:**

1. Ultrasparčiosios 3DLL būdu suformuoti vienodus mikrodarinių masyvus iš skirtingų fotopolimerų pirtakų;
2. Surinkti optinės pažaidos slenksčio matavimo grandinę;
3. Pritaikyti S-į-1 metodiką 3DLL suformuotų tūrinių mikrodarinių optinės pažaidos slenksčio nustatymui;
4. Įvertinti skirtingų fotopolimerų optinį atsparumą ir būdingus pažeidimus, galimus priežastinius mechanizmus;
5. Nustatyti fotopolimero senėjimo įtaką mikrodarinių optiniam atsparumui.

# 1 Literatūros apžvalga

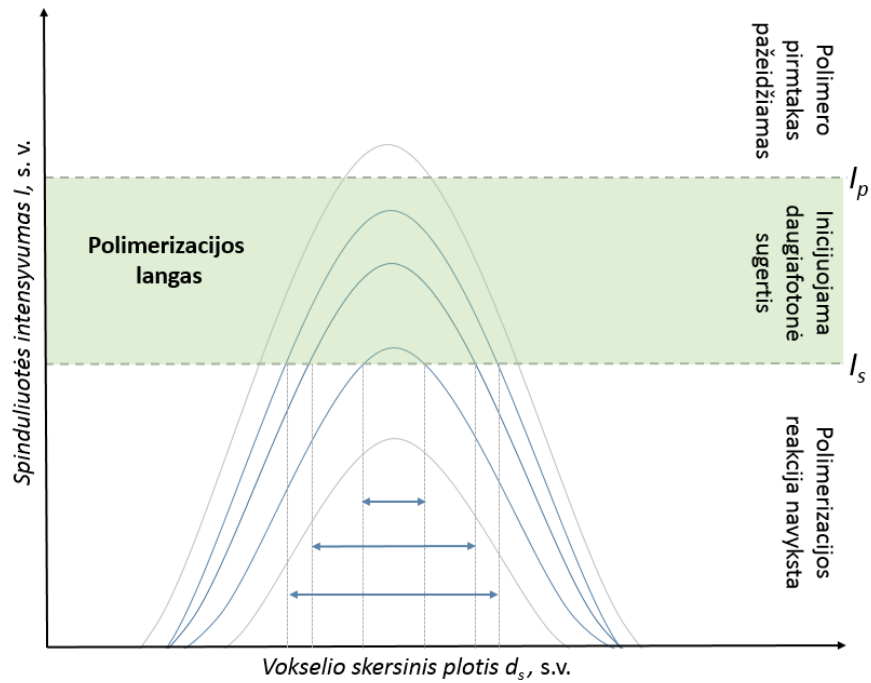
## 1.1 Daugiafotonė polimerizacija

3DLL, tiesioginio lazerinio rašymo atmaina, tai fotojautrių medžiagų 3D spausdinimo technologija paremta daugiafotone polimerizacija [14]. Šis reiškinys - netiesinis procesas, kurio metu aštriai fokusuotas lazerio spinduliuotės pluoštas skaidrios fotojautrios medžiagos tūryje sukelia netiesinę sugertį, o ji inicijuoja polimerizacijos reakciją. Jos metu nedidelės molekulinės masės monomerai jungiasi į didelės molekulinės masės grandinių tinklą, taip formuodamos polimerinę struktūrą. Fizikiniu požiūriu, sugerto fotono energija turi būti pakankama, kad elektronas galėtų būti sužadintas ir pereitų iš valentinės juostos į laidumo juostą, tokiu būdu išardant cheminę jungtį ir inicijuojant fotocheminius vyksmus. Jei medžiaga per labai trumpą laiką (virtualiųjų lygmenų gyvavimo trukmę) sugers kelis, palyginti nedidelės energijos (nepakankamos tiesioginiam realiųjų lygmenų sužaditimui), fotonus, gali vykti ir daugiafotonė sugertis, nes medžiagos ir spinduliuotės sąveika yra apsprendžiama ne tik tiesinės, bet ir netiesinės optikos reiškiniais [15]. Toks būdingas daugiafotonės sugerties optinis netiesiškumas leidžia ją lokalizuoti pakankamo fotopolimerizacijai intensyvumo šviesos poveikio srityse (1 pav.). Virsmai vykstantys daugiafotonės sąveikos pagrindu kontroliuojami keičiant lazerio spinduliuotės pluošto židinio padėtį (pluošto sąsmaukos centrą - vokselį). Tokiu būdu keičiant vokselio padėtį medžiagos tūryje formuojami trimačiai (3D), bet kokios formos, mikrodariniai.

Naudojami parametrai, kurie inicijuoja fotopolimerizacijos procesą, bet nepažeidžia polimero pirmtako, vadinami polimerizacijos langu, kuris apibrėžiamas kaip formavimui 3DLL būdu reikalingų gamybos parametrų rinkinys [9]. Šis terminas apibūdina pagal ribines vertes empiriškai nustatomą spinduliuotės intensyvumo intervalą (1 formulė), kai kiti sistemos parametrai laikomi nekintamais. Intervalo pradžioje negrįžtamos fotopolimerizacijos reakcijos slenkstinis intensyvumas  $I_s$ , o pabaigoje intensyvumo vertė, kai polimero pirmtakas optiškai pažeidžiamas  $I_p$ .

$$\Delta I = \frac{I_s}{I_p} \quad (1)$$

Fotopolimerizacijos reakcijos užkratas (radikalinės polimerizacijos atveju) yra reaktingų radikalų atsiradimas, kuris praktiškai įgyvendinamas į fotopolimero sudėtį įterpiant fotoiniciatoriaus (FI) priemaišų. Paprastai FI pasirenkamas taip, kad vienfotonės sugerties koeficientas naudojamam bangos ilgiui būtų nedidelis, taip daugiafotonę, dažniausiai dvifotonę, sugertį pavėrciant dominuojančiu procesu [16]. Sąveikos metu FI molekulės yra suskaldomos išardant cheminius ryšius ir sukuriama laisvieji radikalai. Elektronų sužaditimui dažniausiai reikalinga  $>3$  eV energija, kurią atitinka vienas  $\sim 400$ nm bangos ilgio fotonas arba du  $\sim 800$  nm bangos ilgio fotonai. Suminė energija turi būti pakankama, kad elektronas pereitų iš nesužadintos būsenos į sužadintą. Tarp jų yra  $E_g$  energijos skirtumas, kuris lygus  $E_g = h\omega$ , čia  $h$  - Planko



1 pav. Polimero pirmtake inicijuotos fotopolimerizacijos raiškos priklausomybė nuo lazerinės spinduliuotės intensyvumo.  $I_s$  - slenkstinis fotopolimerizacijos intensyvumas,  $I_p$  - intensyvumo slenkstinė riba, kai polimero pirmtakas optiškai pažeidžiamas.

konstanta,  $\omega$  - šviesos dažnis. Jei sugerta energija nepakankama, elektronas nėra sužadinas.

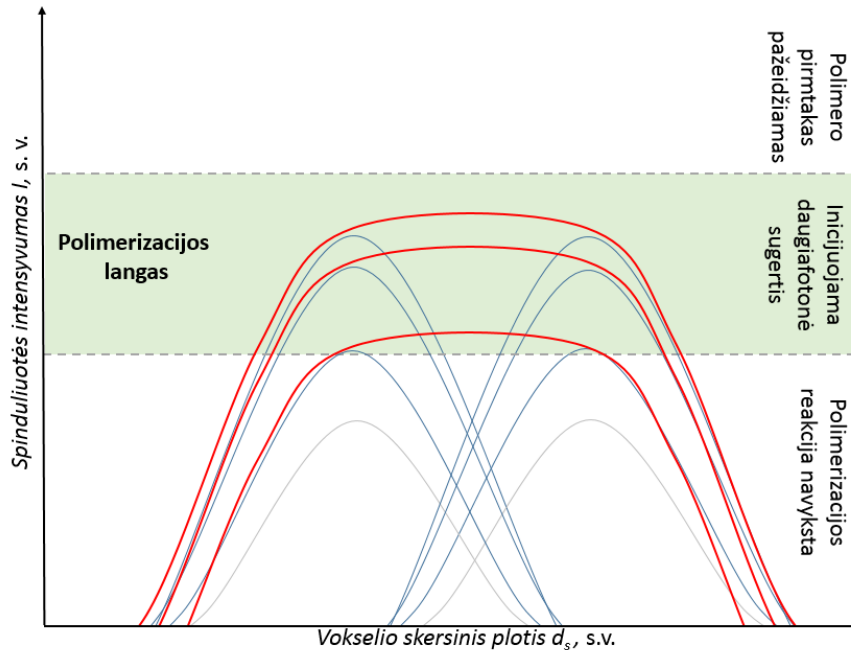
Netiesinės daugiafotonės sugerties mechanizmas įgyvendinamas naudojant ultratrumpuosius impulsus, kai tikimybė per lazerio impulso trukmę sugerti kelis fotonus lygi [16]:

$$p_{abs} = 0.5 \cdot \tau_p \cdot \delta_{NDS} \cdot \phi^N, \quad (2)$$

čia  $p_{abs}$  - daugiafotonės sugerties tikimybė,  $\tau_p$  - impulso trukmė,  $\delta_{NDS}$  - fotoiniciatoriaus daugiafotonės sugerties skerspjūvis, nusakantis lazerio spinduliuotės sugerties efektyvumą,  $\phi^N$  - fotonų srautas.

Taip apibūdinama subdifracinių matmenų lokalizuota fotopolimerizacija, kai monomerų grandinės jungiasi prie aktyviųjų centrų, taip formuodamos kietą polimerinę struktūrą. Atveju, kai daugelis tokių struktūrų formuojamos nedideliu tarpusavio atstumu, skyra ribojama sugertos energijos skirstinio. Nors priimta, jog medžiagą apdirbant femtosekundiniu režimu joje nepasireiškia terminiai efektai, dirbant didesniu dažniu (šimtų kHz eilės) pradeda reikštis termoakumuliaciniai efektai [17]. 3DLL atveju medžiagą formuojant daugiafotonės polimerizacijos pagalba, termoakumuliaciniai reiškiniai pasireiškia dirbant ir su 200 kHz pasikartojimo dažnio spinduliuote [18]. Nors medžiagai suteiktos energijos nepakanka tiesiogiai inicijuoti reakciją visoje periferinėje srityje, dalis jos vistiek yra sugerama. Esant pakankamam paveiktų zonų persiklojimui, intensyvumo suminė vertė šiame atstume yra pakankama polimerizuoti medžiagą

ne tik tiesiogiai paveiktose srityse, bet ir tarp jų (2 pav.) [19]. Tinkamai pasirinkus polimerizuojamų linijų ir sluoksnių persiklojimą, 3DLL būdu galima formuoti ne tik aukštos skyros, bet ir pilnai užpildyto tūrio darinius, pvz. mikrooptinius elementus.



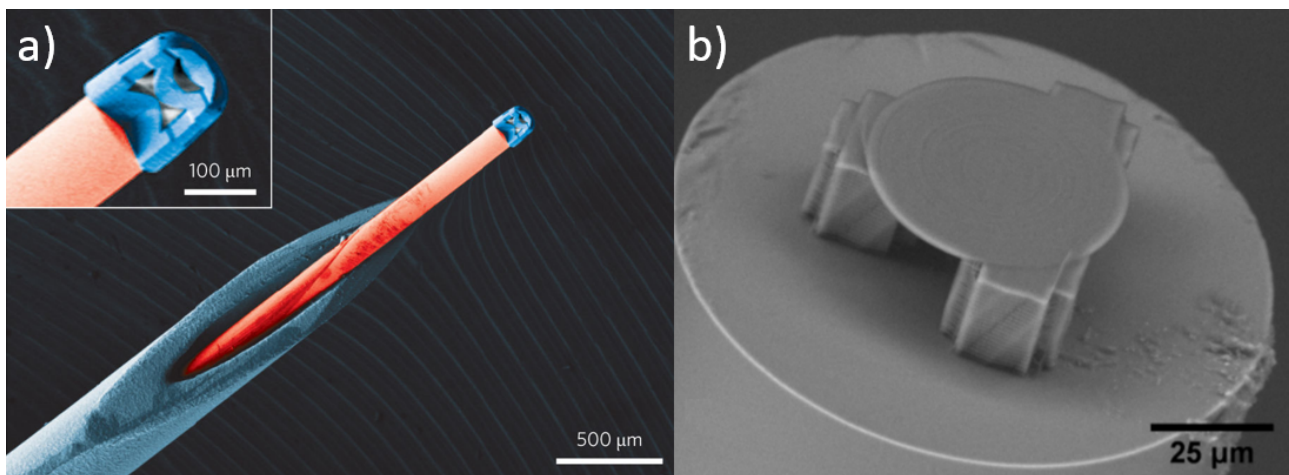
2 pav. Polimero pirmtake inicijuotos fotopolimerizacijos ploto priklausomybė nuo lazerinės spinduliuotės intensyvumo.

## 1.2 3DLL taikymas mikrooptikoje

Noras miniatiūrizuoti esamus optinius įrenginius ir sukurti naujus mikrooptinius, iki šiol technologiškai neįgyvendinamus, prietaisus skatina domėtis naujomis galimybėmis. Manoma, jog tiesioginis lazerinis rašymas paskatins proveržį ir leis sukurti norimos formos mikrooptinius komponentus būtent dėl savo unikalių technologinių galimybių. Pavyzdžiui, priešingai nei kitomis mikrooptikos gamybos technologijomis, 3DLL pranašumas yra ne tik bet kokios formos elemento užrašymas, bet ir jo optinė paviršiaus kokybė nereikalaujanti papildomo apdirbimo [20].

Siekiant šio tikslo kuriamos ir naujos medžiagos, kurios būtų skirtos rašymui daugiafotonės polimerizacijos būdu bei turėtų reikiamas optines savybes, pvz. aukštą pralaidumą regimojoje spektro srityje. 3DLL pagalba jau sukurti veikiantys įprastais laikomi elementai, kaip sferiniai [21] ir kūginiai mikrolęšiai [22], dielektriniai geometrinės fazės elementai [23], dispersiniai difrakciniai [24] bei daugiafunkciniai mikrooptiniai elementai [7] ir net kompaktiškos veikiančios mikrolęšių sistemos [12] (3 pav.).

Tokie kompaktiški funkciniai elementai gali būti integruojami į mikrooptines, mikrooptomechanines sistemas, naudojami mikrofluidikoje ar laboratorijų viename luste (angl. *lab-on-the-*



3 pav. Tiesiogiai ant šviesolaidžių 3DLL suformuotų funkcinių mikrooptinių elementų pavyzdžiai: a) tripletinis objektyvas [12]; b) hibridinis kūginis-asferinis lęšis [11].

chip) kūrimui. Pateiktuose pavyzdžiuose vaizduojami ant šviesolaidžio pagrindo suformuoti elementai, nes šviesolaidžiai efektyviai įsisavinami ne tik šviesos ir skaitmeninių signalų perdavime, bet ir jutiklių kūrimo bei kitose srityse. Dėl šioje pramonės šakoje įsigalėjusios konkurencijos ir technologinio varžymosi, sunkaus optinės kokybės šviesolaidžio galo apdirbimo ir substraktyvios gamybos ribojimų, 3DLL itin perspektyvi fotoninių prietaisų tiesioginiu integravimu. Lazerinio rašymo alternatyva leistų suvaldyti iš šviesolaidžio išeinančio pluošto difrakciją ir potencialiai pritaikyti šį sprendimą kolimuoti ar fokusuoti pluoštą, net integruoti mikrojutiklius [25].

Iki šiol lieka neatsakyti praktiniai funkcionalumo klausimai - kokios fotopolimerų struktūrinės savybės lemia jų ilgaamžiškumą ir atsparumą optinei spinduliotei, kurie fotopolimerai ir kuriose srityse šiuo metu yra tinkamiausi plataus masto mikrooptikos gamybos. Šie fizikiniai klausimai ir ateities perspektyvos paskatino mikrooptikos elementams svarbių savybių, kaip optinio atsparumo slenksčio nustatymo, tyrimus.

### 1.3 Fotopolimerizacijoje naudojamos medžiagos

Fotopolimerai skirstomi į organinius ir hibridinius (organinius-neorganinius). Šios klasės taip pat atitinkamai skirstomos:

- Organiniai - pagal savo funkcines grupes į akrilatus, epoksidus, vinilus.
- Hibridiniai pagal neorganinių priedų rūšį ir organinių monomerų grandines mišinyje.

Fotopolimerai taip pat gali būti skirstomi į neigiamus ir teigiamus, paruoštus fotopolimerizavimui ar reikalaujančius papildomo apdirbimo prieš darbą. Šiame darbe lyginami 3DLL, bei stereolitografijoje, litografijoje naudojami fotopolimerai, siekiant įsitikinti principiniu specialiai 3DLL sukurtų medžiagų pranašumu mikrooptiniuose ir, galbūt, kituose taikymuose [2]. Medžiagos tinkamos 3DLL dažniausiai pasižymi dvejomis pagrindinėmis sudedamosiomis dalimis



- sudėtyje esančiomis monomerų grandinėmis (arba monomerų-oligomerų grandinėmis) [26], iš kurių fotopolimerizacijos reakcijos metu formuojasi polimerinė stuktūra, bei fotojautrinimu FI dalimi medžiagoje (daugeliu atvejų). FI parenkami pagal tai, koku bangos ilgiu norima polimerizuoti medžiagą. Fotojautrintuose polimerų pirmtakuose fotopolimerizacijos reakcija prasideda lengviau - ties mažesniu  $I_s$ , polimerizacijos langas platesnis. Tiesa, tiesioginio lazerinio rašymo skyra mažesnė [9], bet tūrinių mikrodarinių rašymas spartesnis.

Toliau aptarsime eksperimente darbe naudotų fotopolimerų pirmtakų chemines ir fizikines savybes, FI įtaką.

### 1.3.1 Organiniai fotopolimerai

#### Ember PR48

Ember PR48 (*Autodesk*) neigiamas fotopolimero pirmtakas (JAV) sukurtas stereolitografijai, t.y. naudojimui su DLP (angl. *digital light projection*) skaitmeniniu UV šviesos projektavimu ir SLA (angl. *stereolithography*) spausdinimu pasluoksniui UV šviesa 3D spausdintuvais, kuriuose naudojami 385 - 405 nm bangos ilgio šviesos šaltiniai. Fotopolimeras sukurtas našiam spausdinimui UV šviesa, sukurti objektai yra skaidrūs. Šis fotopolimeras sudarytas iš akrilo grupes turinčių molekulių ir 0,4 % FI (Esstech TPO+ (2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfinoksidas). Polimero pirmtako poveikimui stereolitografijos būdu reikalinga mažesnė energijos dozė, nei natūralių biodervų sukietinimui [27], tačiau daugiafotonės sugerties ir atsparumo intensyviai lazerinei spinduliuotei rėmuose šis fotopolimeras pasirinktas kokybiniam mikrooptikai skirtų ir neskirtų fotopolimerų palyginimui. Polimero pirmtakas yra takus ir tinkamas darinių formavimui jame be papildomo paruošimo prieš darbą.

#### SU-8

SU-8 - neigiamas, epoksidinio pagrindo (funkcionalizuotas 8-epoksidininėmis grupėmis kiekvienoje molekulėje) fotopolimero pirmtakas, kuris plačiai naudojamas didelės erdvinės skyros mikrodarinių formavimui vienifotonės litografijos būdu. Šios reakcijos metu ultravioletinės spinduliuotės pluoštas projektuojamas per kaukę, taip sutinklinant monomerų grandines ir suformuojant tvirtą ir daugumai tirpiklių atsparų darinį [26].

Šiuo metu šis fotopolimeras komerciškai prieinamas ir parduodamas *MicroChem Corp* (JAV), *Gersteltec Sàrl* (Šveicarija) bei *Micro resist technology* (Vokietija) įmonių, kurios taip pat platina ir skirtingus šios medžiagos tipus, pritaikytus konkrečiau storio sluoksnio plėvelių formavimui. SU-8 mišiniai skiriasi savo tankiu, taigi ir tinkamumu plonų sluoksnių formavimui (angl. *spin-coating*). Eksperimentiniame darbe naudotas SU-8-2015 polimero pirmtakas, tinkamas iki 200  $\mu\text{m}$  sluoksnių formavimui. Medžiaga turi būti atkaitinama prieš darinių rašymą joje 3DLL būdu.

Šios medžiagos pritaikomumas 3DLL parentai daugiafotone polimerizacija plačiai aptartas literatūroje, o pirmą kartą išmėgintas G. Witzgall ir kitų tyrėjų komandos 1998 m. [28]. SU-8 regimojoje spektro dalyje, yra tinkama optinėms aptikimo sistemoms [29]. Kita vertus, jo lūžio rodiklis didesnis nei stiklo ( $n_{SU-8} = 1,598$  632,8 nm bangos ilgiui, ilgesniam bangos ilgiui praktiškai nekinta). Taip pat dėl kitų savo įvairiems taikymams tinkamų savybių, kaip biosutaikomumas [30], mechaninis ir cheminis atsparumas, SU-8 fotopolimero pirmtakas yra vienas iš plačiausiai naudojamų ir literatūroje aptariamų fotojautrių medžiagų. Populiarumui įtakos turėjo ir tai, kad medžiaga sukurta IBM korporacijos dar vėlyvaisiais 1980-aisiais.

### 1.3.2 Hibridiniai fotopolimerai

Optiniams bei kitiems taikymams aktyviai tobulinama atskira organinių-neorganinių fotopolimerų grupė, kuri veikiama zolių-gelių medžiagų sintezės pagrindu. Proceso metu kieta struktūra sukurama iš atskirų molekulių, kai monomerų grandinės suformuoja koloidinį (zolių) tirpalą, o šis yra integruoto tinklo (gelio) pirmtakas. Metodo pagalba sukuriama organiška funkcionalizuoti hibridiniai organiniai-neorganiniai polimerai ir susidariusios medžiagos dėl savo savybių gali būti klasifikuojamos kaip polimerai, keramika, silikatai [31]. Sukurtų medžiagų savybės gali būti kontroliuojamos varijuojant organinės ir neorganinės dalies santykį ir sąmoningai optimizuojamos pageidaujama pritaikymui [32].

Darbe ši fotopolimerų grupė plačiai aptariama dėl optinio pralaidumo regimojoje spektro srityje [32]. Galimybė keisti ir kontroliuoti fotopolimero fizikines savybes paskatino skirtingų ir iki šiol mokslinių tyrimų grupių vystomų bei komerciškai platinamų fotopolimerų klasių sukūrimą, tarp kurių ORMOCER (organiška modifikuota keramika), ORMOSIL (organiška modifikuota silicis) ir kitos. Hibridinių fotopolimerų sudėtis tinkamumui formuoti darinius 3DLL pagalba pritaikyta panaudojant germanį [33], silicį [34] ir cirkonį [32].

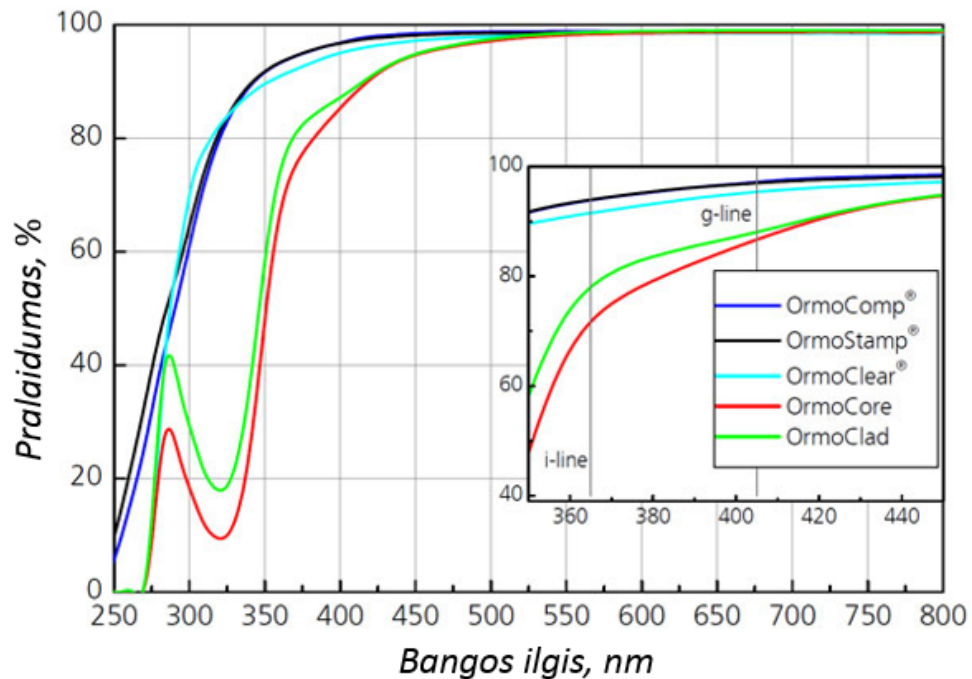
#### OrmoClear

Labai populiarus silikatinis neigiamas polimero pirmtakas, kuris sukurtas specialiai optiniams taikymams. Medžiaga yra itin pralaidi regimajai šviesai (iki 350 nm bangos ilgiui), todėl ji daugiausiai naudojama fotoninių elementų 3DLL gaminyje. Fotopolimeras taip pat pasižymi terminiu ir mechaniniu stabilumu. Medžiagos lūžio rodiklis 589 nm šviesai  $n_{OrmoClear} = 1,555$ , o ilgesnio bangos ilgių srityje, kaip ir SU-8, išlieka praktiškai toks pats. Ši medžiaga nereikalauja jokio apdirbimo prieš ar po lazerinio rašymo, o po lazerinio rašymo beveik nesusitraukia (gamintojo pateikiamai duomenimis 3 - 5 %).

Be optinių taikymų polimero pirmtakas naudojamas ir mikrobiologijoje, laboratorijų viename luste kūrimui, mikrofluidikoje.

## OrmoComp

ORMOCER grupės neigiamas fotopolimeras, savo prigimtimi panašus į OrmoClear fotopolimero pirmtaką. Jo lūžio rodiklis  $n_{OrmoComp} = 1,520$  (589 nm), ryškinimo metu jis labiau (5 – 7 %) traukiasi nei OrmoClear (iki 5 %). Medžiaga nereikalauja jokio papildomo terminio paruošimo prieš darbą su ja. Optinio pralaidumo palyginimui pateikiami ORMOCER grupės fotopolimerų pralaidumo spektrai (4 pav.).



4 pav. ORMOCER grupės fotopolimerų pirmtakų pralaidumo spektrai (adaptuota pagal *Micro resist technology* pateikiamus duomenis [35]).

Svarbu paminėti, jog šiame darbe mikrooptinių elementų panaudojimas aptariamas stiklo padėklų kontekste. OrmoComp savo ruožtu tinkamas naudoti su plastikiniais pagrindais, todėl, pavyzdžiui, mobiliųjų telefonų pramonėje šio fotopolimero perspektyvos didesnės. Kaip ir OrmoClear, šis fotopolimeras naudojamas ne tik optikoje, pvz. dirbtinių karkasų audinių inžinerijai spausdinimui [36].

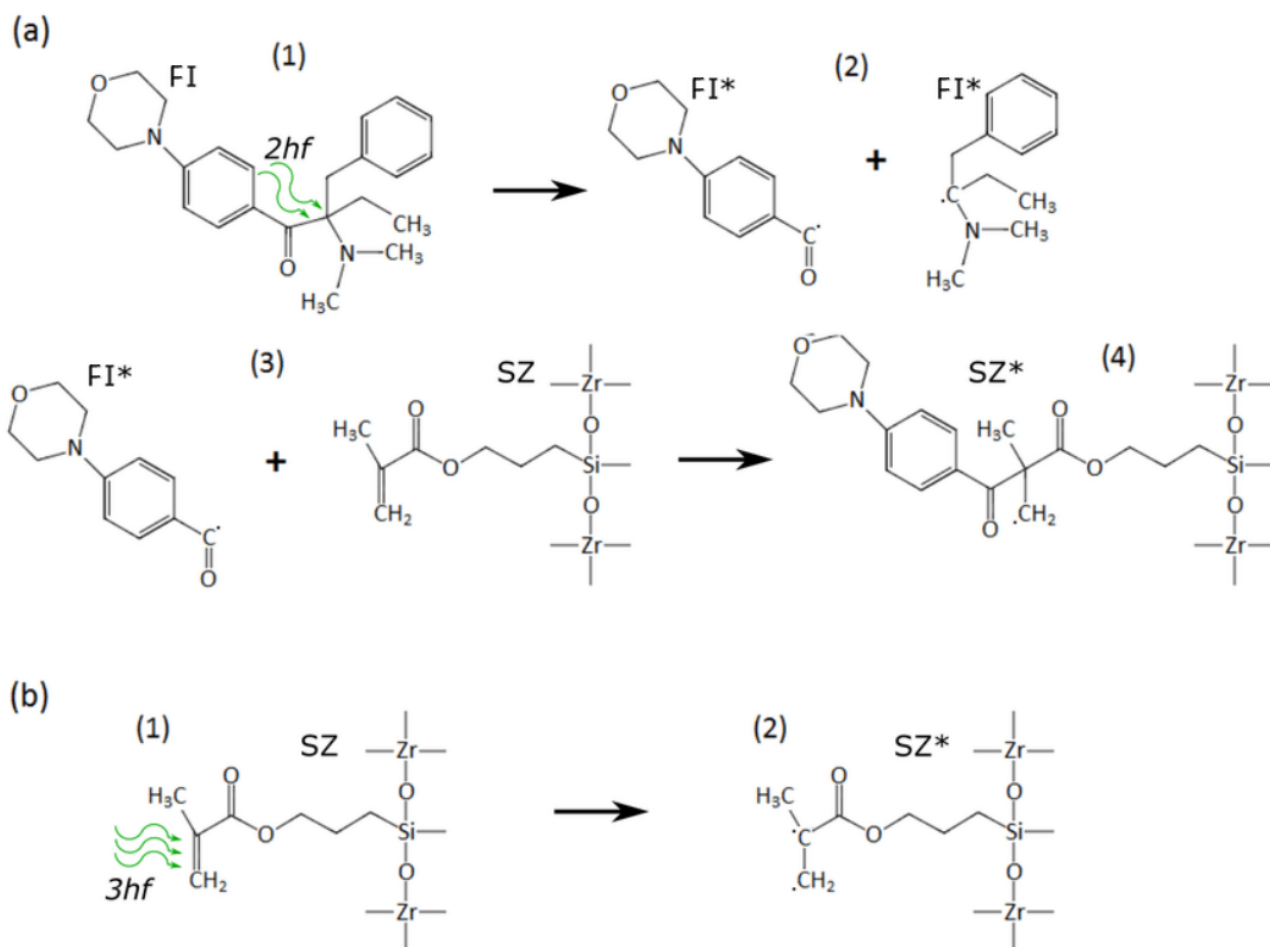
## SZ2080

Literatūroje SZ2080 (*FORTH*, Graikija) minimas dėl paprastai kartu vienai medžiagai nebūdingų charakteristikų - aukšto optinio pralaidumo, nežymaus traukimosi (0.6 %), kietos gelinės fazinės būsenos 3DLL rašymo metu [32]. Dėl savo unikalumo jis sėkmingai naudojamas labai įvairiuose tyrimuose - fotonikoje, šiame darbe aptariamoje mikrooptikoje, medicinoje ir kitų funkcinių 3D mikrodarinių formavime [2, 32].

Eksperimentiniame darbe naudotas grynas SZ2080 ir dviejų tipų jo mišiniai, kuriuose buvo įmaišyta vienoda dalis (1 %), bet skirtingų fotoniciatorių - Irgacure 369 (*Ciba Specialty Chemicals*, Šveicarija) (toliau IRG), 4,4'-bis(diethylamino)-benzofenonas (toliau BIS).

SZ2080 neigiamas polimero pirmtakas gaminamas zolių-gelių sintezės pagalba. Skaičiai pavadinime nurodo medžiagą sudarančių komponentų proporciją: 20 % junginio masės sudaro neorganinė dalis, o likusius 80 % - organinė. Medžiagos neorganinis tinklas sudarytas iš  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-$ , prie kurio prisijungia organiškai polimerizacijos proceso metu funkcionizuojamos metakrilatinės grandinės (5 pav.).

Fotojautrinto polimero pirmtako fotopolimerizavimas 3DLL būdu vyksta lazerio spinduliuotės pagalba nutraukiant silpną cheminį ryšį fotoiniciatoriaus molekulėje ir sukuriant du radikalus [37]. Pastarieji reaguoja su polimero pirmtaku ir dvigubo cheminio ryšio pagalba prisijungia prie SZ2080 monomero - oligomero. Ši reakcija yra grandininė ir radikalus prisijungę monomerai tarpusavyje suformuoja polimero tinklą (5 pav.).



5 pav. SZ2080 fotopolimerizacijos reakcija, kai a) medžiagoje yra FI, b) medžiaga nefotojautrinta (adaptuota pagal [9]).

SZ2080 fotopolimeras priklauso ORMOSIL klasei, t.y. medžiaga yra organiškai modifikuotas silicis. Varijuojant silicio bei cirkonio (neorganinė dalis) ir MMA (organinė dalis) proporciją

medžiagoje fotopolimero lūžio rodiklis gali būti keičiamas 1,49 - 1,53 ribose, o esant 20 % - 80 % proporcijai  $n_{SZ2080} = 1,507$  (632,8 nm). Ryškinimo metu polimeras taip pat mažai traukiasi [32], rašymo metu yra kieto gelio pavidalo, todėl su juo patogiu dirbti, nėra pavojaus, jog tūryje įrašyti dariniai pajudės iki bus formuojamas kitas sluoksnis. Praktiškai šios savybės realizuojamos polimero pirmtako lašą atkaitinant prieš darinių jame polimerizavimą, kai medžiaga susitraukia, nes išgaruoja tirpiklis (izopropanolis). SZ2080 biosutaikoma (tinkama karkasų audinių inžinerijoje gamybai), bei optiškai skaidri 400 nm - 2600 nm bangos ilgių srityje [38].

Be savo teigiamos įtakos reakcijai, FI naudojimas turi ir neigiamų aspektų. Fotoiniciatoriai, tai toksiškos medžiagos [39], kurios išlieka polimerizuotame darinyje, todėl fotopolimerai su FI nėra tinkami biologiniams taikymams. Nėgana to, jie skirti stipriai sugerčiai atitinkamose spektro srityse, todėl atitinkamai yra mažiau patrauklūs mikrooptiniams taikymams.

Norint įvertinti ar skirtingi fotoiniciatoriai tendencingai veikia optinio atsparumo slenkstį, naudotas SZ2080 fotojautrintas 1 % BIS. Šio fotoiniciatoriaus sugerties sritis yra iki 500 nm srityje [40], todėl jis nėra tinkamas optiniams taikymams regimojoje srityje. BIS FI naudojamas mikrodarinių formavimui artimosios infrarėdinės šviesos intervalo spinduliuote, nes fotopolimeras pasižymi našia dvifotone sugertimi šioje srityje. Dveji skirtingi polimerų pirmtakų mišiniai lyginti ir kokybiškai vertinant jiems būdingas optines pažaidas.

Eksperimentinių tyrimų metu pademonstruota dar viena SZ2080 savybė - galimybė inicijuoti našią fotopolimerizacijos reakciją FI priemaišų neturinčioje medžiagoje. Fotopolimerizacijos metu išlaisvinti elektronai įgreitinami intensyviame femtosekundinės spinduliuotės elektriniame lauke ir griūtinės jonizacijos proceso pagrindu gali išardyti cheminius ryšius [37]. Daugiafotonės sugerties ir griūtinės jonizacijos procesai sukelia tinklinimo procesą medžiagoje [41] ir leidžia suformuoti mikrodarinius nefotojautrintoje medžiagoje [9]. Nustatyta, jog grynas SZ2080 pasižymi aukštu optinio atsparumo slenkščiu [13], kuris buvo kiekybiškai įvertintas plonomis plėvelėmis ir kokybiškai mikrooptiniams komponentams, todėl eksperimentiniame darbe vertinamas ir mikrodarinių senėjimo poveikis optinio atsparumo slenkščio vertei.

Neigiama nefotojautrinto polimero formavimo pusė, jog polimerizacijos langas medžiagoje, sąlyginai, siauras. Suformuoti dariniai pluošto intensyvumui nesant šiame lange neišsilaiko ar yra netinkamos kokybės ir su FI. [9]. Trapumas sukeliamas dėl galimai neefektyvaus ir chaotiško tinklinimo proceso, kai sukuriama silpa polimerinė matrica. Nehomogeniškas cheminių jungčių pasiskirstymas taip pat sąlygoja didesnę nei iš fotojautrintos medžiagos suformuotų darinių paviršiaus šiukštumą [9]. Nepaisant to, 3DLL užrašytų mikrooptinių elementų kokybė  $\sim 30 \pm 3$  nm [21], kuri atitinka  $\sim \lambda/10$  regimojoje spektro srityje, todėl tokia paviršiaus kokybė jau yra tinkama optiniams taikymams. Dirbant polimerizacijos lange užrašyti dariniai yra tvirti, o spektrinės savybės pranašios, todėl pasirinkus tinkamą parametrų rinkinį galima sėkmingai formuoti įvairius sudėtingus mikrooptinius elementus.

## 1.4 Optinės pažaidos slenkstis

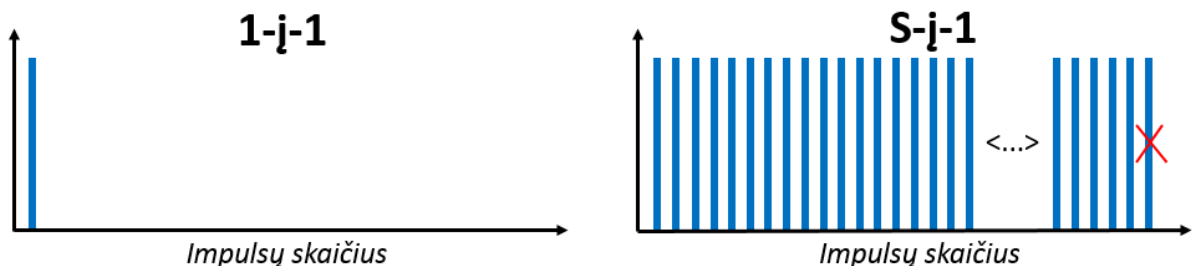
Optinio pažaidos slenkstis, dar vadinamas optinio atsparumo slenkščiu ir plačiau žinomas anglišku akronimu LIDT (angl. *laser-induced damage threshold*), yra nuo įvairių veiksnių priklausantis dydis. Šiam optinių medžiagų parametru įtaką daro 1 lentelėje aptariami bei kiti faktoriai. Optinio atsparumo slenkščio vertės priklauso ne tik nuo įrangos, kuria atliekami matavimai, bet ir nuo pasirinktos metodikos. Skiriami trys skirtingi matavimo metodai: **1-į-1**, **S-į-1**, **R-į-1**.

1 lentelė. Medžiagų optinio atsparumo slenkščiu įtaką darantys veiksniai.

Spinduliuotės bangos ilgis	Didėjant fotonų energijai optinės pažaidos slenkstis mažėja [42]
Impulsų trukmė	Sąlygojama terminių efektų, ilgėjant impulsų trukmei optinės pažaidos slenkstis mažėja [43]
Pasikartojimo dažnis	Šilumos pernašos ir terminės relaksacijos poveikis, didinant impulsų pasikartojimo dažnį optinės pažaidos slenkstis mažėja [44]

**1-į-1** metodu optinio atsparumo slenkstis nustatomas vieną paviršiaus tašką paveikiant vienu impulsu. Tokiu būdu ultratrumpųjų impulsų atveju optinę pažaidą sukelia netiesinė šviesos ir medžiagos sąveika, kaip netiesinė sugertis [45]. Medžiagos nuovargis nespėja pasireikšti.

**S-į-1** metodu vienas paviršiaus taškas, ar, kaip šio eksperimentinio darbo atveju, vienas mikrodarinys, veikiamas ne vienu, bet daugeliu (laisvai pasirinktu kiekiu) vienodos energijos impulsų (6 pav.). Matavimus atliekant šiuo būdu optinės pažaidos slenkstis mažesnis nei 1-į-1 atveju, nes spinduliuotės veikiama medžiaga nespėja relaksuoti, joje kaupiasi šiluma, pasireiškia neigiama esamų defektų įtaka optiniam atsparumui [45].



6 pav. 1-į-1 ir S-į-1 optinės pažaidos slenkščio matavimo metodikos.

**R-į-1** yra S-į-1 metodikos atmaina, kai vienas paviršiaus taškas paveikiamas vienu impulsų kiekiu, tačiau kiekviename taške energijos tankis vis didinamas. Optinės pažaidos slenkstis nustatomas taške, kuriame energijos tankis yra pakankamas sukelti optinę pažaidą. Šis matavimo būdas parankus, kai tiriamo paviršiaus plotas ribotas. Išmatuojama vertė jautri defektų pasiskirstymui, matavimo būdas nėra kiekybinis, todėl įvertintas optinės pažaidos slenkstis dažniausiai didesnis, nei išmatuotas S-į-1 metodu.

Artimiausias praktinių taikymų optinio atsparumo slenkščio vertes galima įvertinti vado-  
vaujantis S-į-1 metodika, dėl paprastos priežasties - optiniai elementai paprastai naudojami ilgą  
laiką. Ši metodika optinių elementų matavimui aprašoma ISO 21254-1:2011 ir ISO 21254-2:2011  
(jais atnaujinti ir atšaukti ISO 11254-1:2000 bei ISO 11254-2:2001) standartais [46].

Eksperimentinių matavimų metu medžiagoje pasireiškia skirtingi išliekamieji efektai. Pir-  
miausia gali būti pastebimi faziniai struktūros pokyčiai. Pereksponavimo atveju susikaupusi  
šiluma, įtempiai ir deformacijos priverčia medžiagą skilti, lydėtis, pasišalinti abliacijos metu ar  
kitaip negrįžtamai modifikuotis [45]. Pereksponavimo metu atsirandantys pažeidimai padeda  
nustatyti ne tik optinės pažaidos slenkstį, bet ir leidžia ištirti atsiradusių pažeidimų morfologi-  
jas.

Optinio atsparumo slenkstis yra kiekybinis dydis, todėl tiksli jo vertė nustatoma įvairiais  
metodais, dažniausiai tiesiškai aproksimuojant gautus rezultatus srityje, kur optinės pažaidos ti-  
kimybė nėra lygi 0 ar 100 procentų. Dėl tyrimo metodikos kiekybinės prigimties, įvedama statis-  
tinė paklaida, siekiant įvertinti matavimų tikslumą atlikus tiesinę rezultatų aproksimaciją [47].  
Optinės pažaidos slenkščio nustatymo grafikuose atvaizduojami optinės pažaidos tikimybių,  
kaip atsitiktinio kintamojo, standartiniai nuokrypiai (statistinė paklaida), kurie apskaičiuojami  
pagal formulę ( $p$  - optinės pažaidos tikimybė,  $n$  - matavimų viename taške skaičius):

$$\delta_p = \sqrt{\frac{p \cdot (1 - p)}{n}}. \quad (3)$$

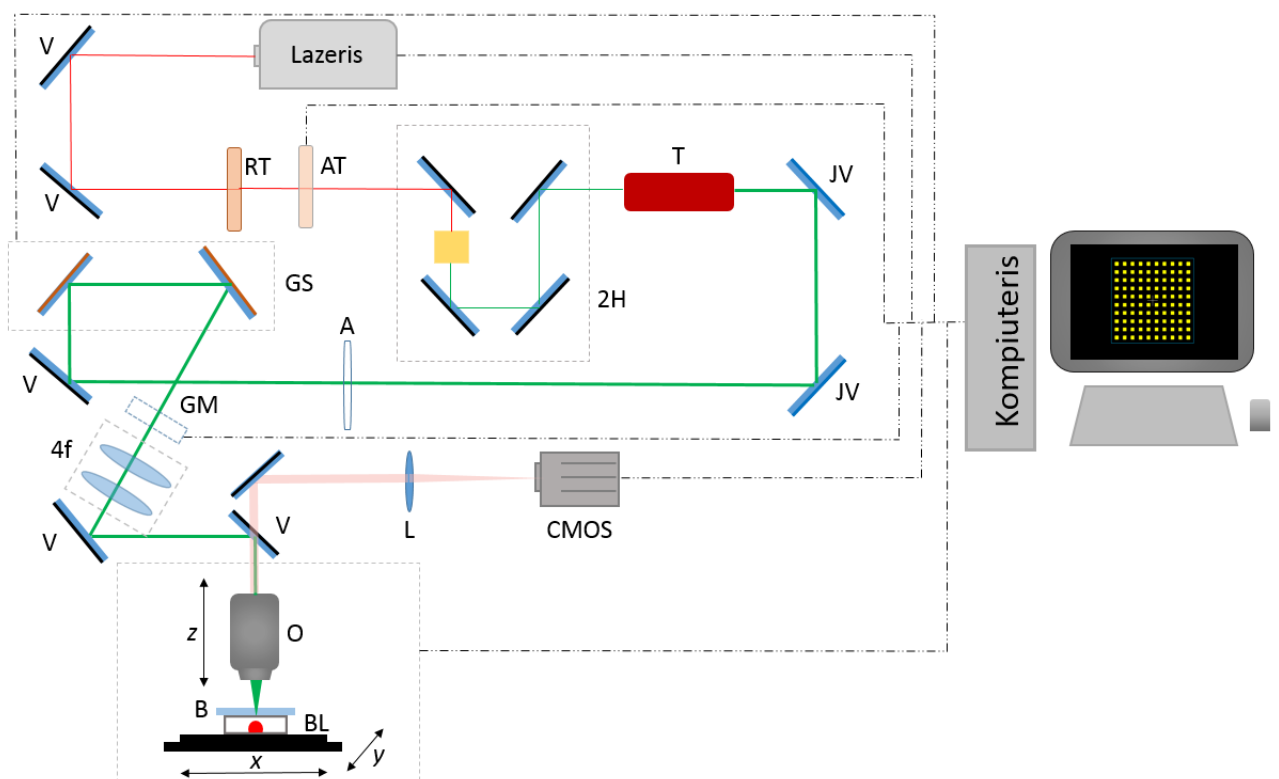
Mokslinių grupių tyrimais įrodyta, jog iš pažiūros panašūs dydžiai - abliacijos slenkstis  
ir optinio atsparumo slenkstis - gana stipriai skiriasi išmatuotomis slenkstinėmis vertėmis ir  
fizikine prigimtimi. Nepaisanto to, abu dydžiai gali būti patikimai įvertinti kiekybinių tyrimų  
metu [48].

Literatūroje aptariama, jog optinės pažaidos slenkstis skirtingiems bandiniams, nors ir pa-  
gamintiems tokiu pat būdu ir tos pačios medžiagos, skiriasi [45]. Tokie rezultatai gaunami dėl  
skirtingo defektų ir nešvarumų kiekio kiekviename bandinyje, o tai gali būti didelis iššūkis 3DLL  
būdu suformuotų mikrooptinių darinių sėkmingam taikymui. Tai nuoseklaus užrašymo meto-  
das, todėl jo praktinio pritaikymo sąlygos ir jų laikymasis gamybos metu taip pat gali turėti  
įtakos optinės pažaidos slenkščiui.

## 2 Tyrimo metodika

### 2.1 Mikrodarinių formavimas

Eksperimentiniam darbui atlikti naudotas Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Lazerinės nanofotonikos laboratorijos stendas (7 pav.). Šioje sistemoje naudojamas lazerinis šaltinis - Pharos lazeris (*Šviesos konversija*). Yb:KGV lazeris generuoja 300 fs trukmės impulsus, kurių bangos ilgis 1030 nm, o pasikartojimo dažnių intervalas 1–200 kHz. Mikrodarinių formavimui naudotas 200 kHz pasikartojimo dažnis bei 515 nm bangos ilgio spinduliuotė (antra harmonika).



7 pav. Eksperimentinio darbo metu naudotos lazerinės sistemos principinė optinė grandinė.

Lazerio pluoštui nukreipti naudoti V - dielektriniai veidrodžiai, o justiravimas prieš darbą su sistema buvo atliekamas JV - justiruojamais dielektriniais veidrodžiais bei A - apertūra spinduliuotės galios centro išlygiavimui optiniame kelyje. Norima lazerinės spinduliuotės galia buvo reguliuojama dvejais atenuatoriais dalį lazerio spinduliuojamos galios redukuojant RT - rankiniu atenuatoriumi ir vėliau kalibruojama AT - automatizuotu atenuatoriumi valdomu programine įranga bei GM - galios matuokliu. Tokiu būdu pasirenkamą galią galima kontroliuoti  $\mu\text{W}$  eilės tikslumu. Kadangi Pharos lazerio spinduliuotės bangos ilgis  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ , o lazerinė sistema neturi automatizuoto harmonikų generatoriaus, antra harmonika buvo generuojama 2H - antros harmonikos generavimo mazge kristalo ir nukreipiančių veidrodžių pagalba.



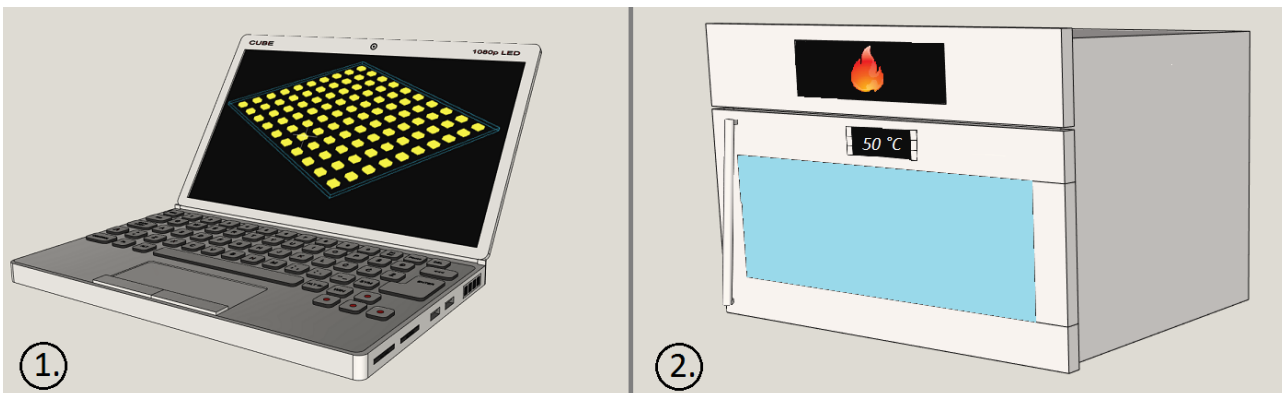
Taip pat sistemoje naudojamas T - teleskopas, kuriuo papildomai prieš objektyvo apertūrą lazerio pluoštas kolimuojamas ir išplečiamas siekiant ją užpildyti.

Prie BL - vakuuminio bandinių laikiklio pritvirtinto B - bandinio pozicionavimas buvo kontroliuojamas programine įranga (3DPoli), kuri valdo ANT130-110-XY ir ANT130-060-L-Z *Aerotech* linijinio poslinkio stalus. Šių stalų pagalba galima reguliuoti bandinių pozicionavimą x, y, z kryptimis. Greitesniam mikrodarinių masyvų formavimui pasitelktas 3DPoli programinės įrangos palaikomas *Aerotech* GS - galvano skenerių ir linijinio poslinkio stalų sinchronizavimo su lazeriu sprendimas IFOV (angl. *infinite field of view*), kartu su 4f - lęšių sistema pluošto skenavimui per objektyvo apertūrą. IFOV leidžia padidinti sistemos našumą, pašalinti lazeriu paveiktų zonų persiklojimo paklaidas (angl. *stitching errors*), išvengti zonų persiklojimų ar jų nesutapimo sąlygoto apdirbimo kokybės suprastėjimo. Į medžiagą lazerio spinduliuotės pluoštas fokusuotas O - *Nikon* objektyvu (20x didinimas, 0,45 skaitinė apertūra). Bandinio paviršiui aptikti ir mikrodarinių formavimą realiu metu stebėti naudotas integruotas mikroskopas, sudarytas iš O - objektyvo, L - lęšio ir CMOS - kameros, kuriuo fiksuojama per optinę sistemą praeinanti bandinių laikiklyje įmontuoto raudono šviesos diodo spinduliuotė.

Eksperimentiniams matavimams formuoti pasirinkti mikrodariniai buvo 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$  dydžio, tarp kurių buvo paliekami 150  $\mu\text{m}$  tarpai. Toks mikrodarinių išsidėstymas pasirinktas tam, kad dėmė, į kurią fokusuojamas pluoštas (65  $\mu\text{m}$ ), būtų palyginamai mažesnė už mikrodarinį tiksliai nusitaikymui į jo centrą. Taip pat siekta išvengti optinio pažeidimo metu galimai susidarančių atplaišų arba dėl lazerio spinduliuotės poveikio nuo stikliuko atplyšusių ir pasislinkusių mikrodarinių įtakos šalia esančių darinių optinio atsparumo matavimams. Visų medžiagų formavimui naudoti parametrai, esantys polimerizacijos lango viduryje (prieš objektyvą išmatuotų galių intervale nuo 0,1 mW iki 2 mW).

Polimerų pirmtakai laikomi sandariuose induose 3 °C temperatūroje. Bendras bandinių apdirbimas gali būti apibendrinamas į penkis atskirus etapus - programos sukūrimą mikrodarinių užrašymui, medžiagos paruošimą, darinių formavimą, bandinių ryškinimą, suformuotų darinių apžiūrą. Ruošiant bandinius nedidelis kiekis medžiagos užlašinamas ant 24 mm x 32 mm optiškai skaidraus stiklo pagrindo (storis 150  $\mu\text{m}$ ). Tam, kad bandiniai būtų lengviau polimerizuojami 3DLL būdu, jie yra kaitinami ant plytelės (išskyrus takius fotopolimerus, kaip OrmoClear, OrmoComp, Ember PR48) (8 pav.). Šio eksperimentinio darbo metu naudota 50 °C temperatūra, kurioje SZ2080, SZ2080 + 1 % BIS ir SZ2080 + 1 % IRG bandiniai atkaitinti po 90 minučių prieš darinių formavimo procesą, taip išgarinant jų sudėtyje esančius tirpiklius. SU-8 fotopolimero pirmtako atkaitinimo procesas buvo atliekamas vadovaujantis gamintojo rekomendacijomis: 15 minučių bandinį kaitinant 65 °C temperatūroje (iki jos išylant taip pat per 15 min.), papildomai kaitinant 135 minutes 95 °C temperatūroje (iki jos išylant per 15 min.).

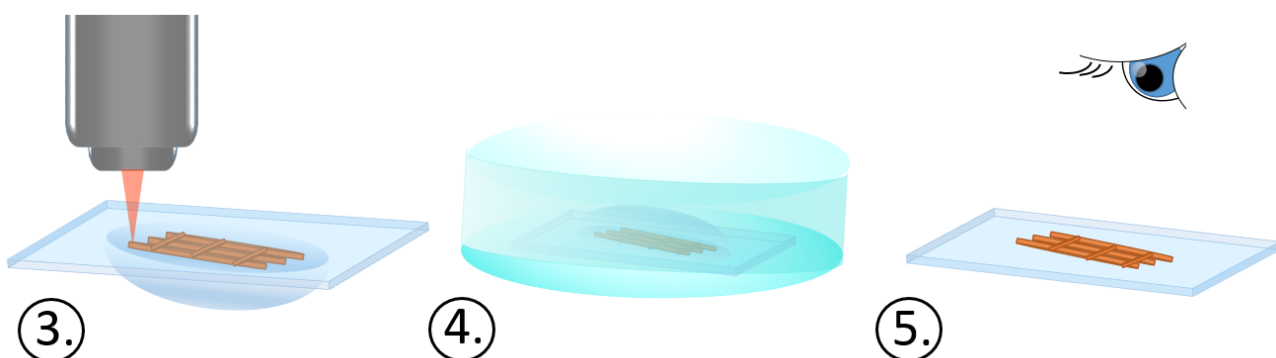
Pluošto išplėtimas siekiant užpildyti visą objektyvo apertūrą bei jo optinio kelio valdymas iki bandinio leidžia pasirinkti į jį veikiančios spinduliuotės galią ir poveikį medžiagai didele erdvine



8 pav. Mikrodarinių formavimo etapai. 1 - 3DLL programos mikrodarinių rašymui sukūrimas, 2 - polimero pirmtako paruošimas bandinį atkaitinant (ne visais atvejais) reikiamoje temperatūroje.

skyra ( $<250$  nm). Polimerų pirmtakai buvo polimerizuojami lazerinės spinduliuotės pluoštą fokusuojant per optiškai skaidrų stikliuką (storis  $150\ \mu\text{m}$ ), ant kurio laikosi polimero pirmtakas (bandinys laikiklyje yra medžiaga į apačią) (9 pav.).

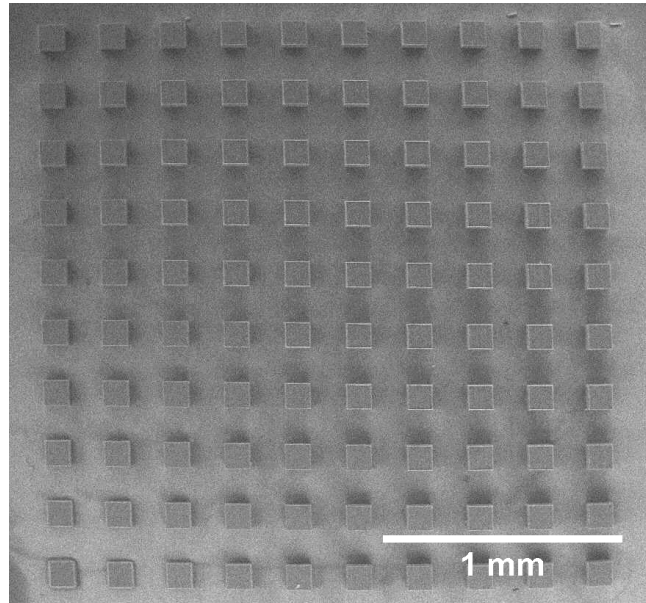
Po mikrodarinių masyvo suformavimo femtosekundinės 3DLL būdu SZ2080 šeimos bandiniai buvo ryškinami po 90 minučių juos laikant 4-metil-2-pentanone (*Acros Organics*). Tokiu būdu išplaunamas polimero pirmtakas (nepolimerizuota medžiaga) ir paliekamas (išryškinama) 3DLL būdu suformuotas mikrodarinys. Kiti fotopolimerai tirpikliu išplaunant polimero pirmtako liekanas buvo ryškinami skirtinguose ryškikliuose, pvz. PGMEA (SU-8, ryškinimo trukmė 45 min., izopropanolyje (Ember PR48)).



9 pav. Mikrodarinių rašymo ir ryškinimo etapai. 3 - norima struktūra femtosekundiniu lazeriu įrašomas polimero pirmtako tūryje, 4 - suformuotas darinys išryškinamas tirpiklyje atskiriant nepolimerizuotą medžiagą, 5 - ant stiklo pagrinduko išryškintas mikrodarinys apžiūrimas.

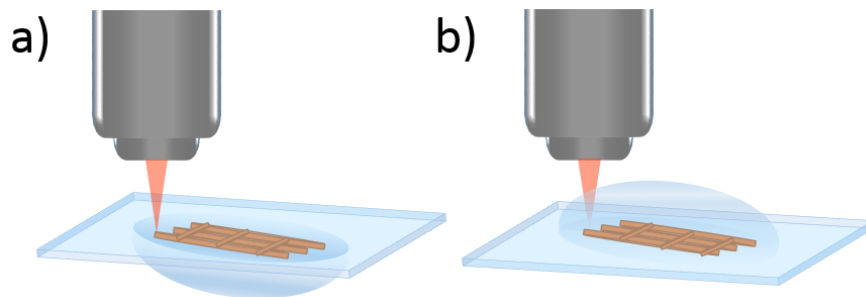
Siekiant eliminuoti stiklinės plokštelės netikslaus pozicionavimo  $z$  ašimi įtaką atliekamam eksperimentui (kreivumas vietomis siekė  $\sim 15\ \mu\text{m}$  2 mm atstume), kiekvieno masyvo formavimo pradžioje buvo atliekamas programinis plokštumos kompensavimas. Prieš pradėdant mikro-

darinių formavimą nustatoma bandinio paviršiaus padėtis trijuose tolimuosiuose apdirbamos srities kampuose, tarp kurių yra bent 3 mm atstumas. Tokiu būdu suformuojami mikrodariniai yra beveik vienodo aukščio, net jei plokštuma x arba y kryptimi turi vertikalaus polinkio kampą (10 pav.).



10 pav. Padidintas 100 polimerizuotų mikrodarinių masivas, kurio vaizdas fiksuotas SEM.

Analogišku būdu mėginta dirbti lašu į viršų (11 pav.), tačiau net ir po plokštumos kompensavimo optinio kelio skirtumas dėl skirtingo lūžio rodiklio ir lašo gaubtinės fotopolimere skyrėsi pakankamai, jog nebūtų įmanoma patikimai formuoti atsikartojančius mikrodarinių masyvus.



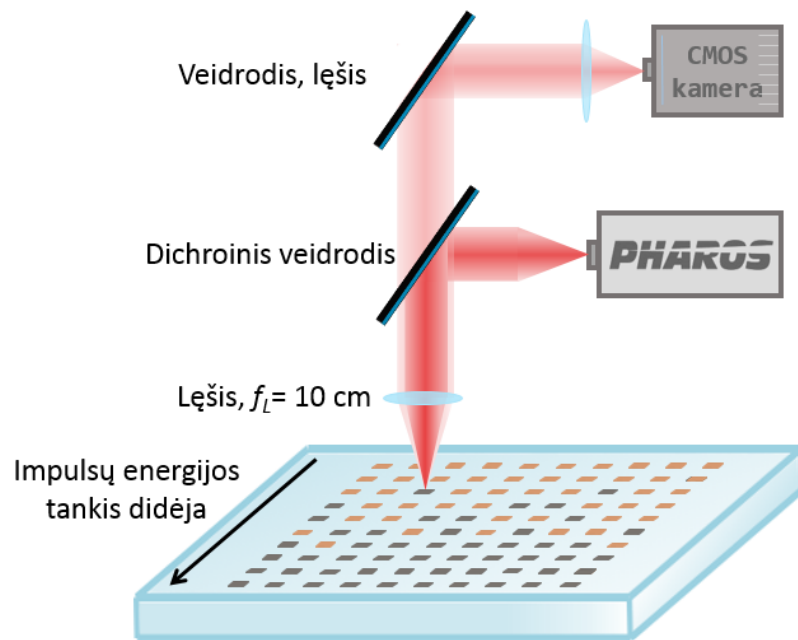
11 pav. Lazerinio rašymo fotopolimerų pirmtakuose būdai pluoštą fokusuojant: a) per stiklą, dirbant lašu į apačią; b) per fotopolimero pirmtaką, dirbant lašu į viršų.

## 2.2 Optinės pažaidos slenksčio matavimas

Siekiant kokybiškai ir kiekybiškai įvertinti 3D mikrodarinių iš įvairių fotopolimerų optinės pažaidos slenksčius naudojant praktiškai įgyvendinamą ISO standartizuotos metodikos artinį, visi matavimai buvo atliekami ta pačia perrinkta lazerine sistema (12 pav.), kurioje vietoje

Nikon objektyvo (20x didinimas, 0,45 skaitinė apertūra) naudotas  $f = 10$  cm židinio nuotolio lęšis bei 100 kHz, 1030 nm bangos ilgio spinduliuotė (pirma Pharos harmonika). Tokios sąlygos pasirinktos, kad į lazerio veikiamą sritį patektų didelis defektų kiekis, bet nebūtų veikiamas darinio kraštas, pasirinkto bangos ilgio srityje nebūtų polimerų pirmtakams būdingų sugerties linijų. Kiekybinis tyrimas buvo atliekamas vadovaujantis S-į-1 metodika, naudojant vienodomis sąlygomis paruoštus bandinius. Prieš 60 sekundžių eksponavimą intensyvia spinduliuote, tikslus pozicionavimas kiekvienam mikrodariniui buvo atliekamas atskirai naudojantis virtualiu taikiniu, taip norint išvengti pluošto sąveikos su mikrodarinio kraštu, kuris pasižymi skirtingu optinės pažaidos slenksčiu.

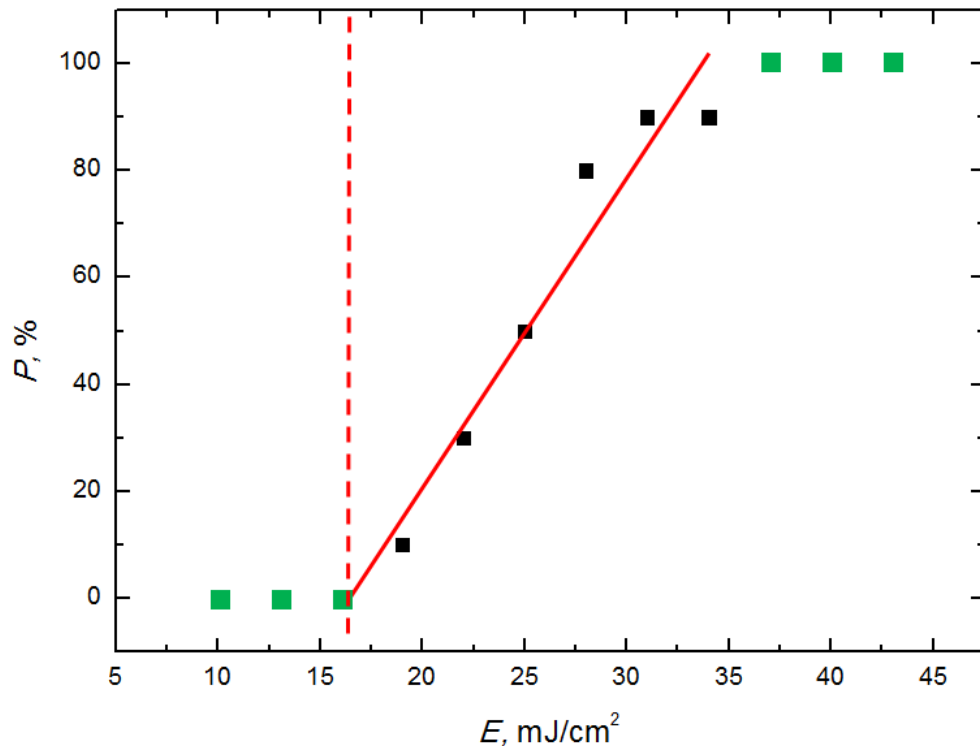
Pasirinktas matavimo būdas skirtas įvertinti artimą realiam taikymui optinės pažaidos slenkstį, kai darinys eksponuojamas ilgą laiką. Tyrimo pobūdis kiekybinis, todėl eksponavimo trukmė apribota 60 sekundžių kiekvieną mikrodarinį paveikiant 6 milijonais impulsų. Mikrodarinių matricoje kiekvienoje eilutėje esantys tūriniai mikrodariniai paveikiami vienodai, energijos tankį keičiant nuo vienos eilutės pereinant prie kitos. Tokiu būdu matomi rezultatai, kur pirmose eilutėse pažeidžiami visi mikrooptiniai elementai. Vėliau seka eilutės, kuriose pažeidžiama tik dalis darinių. Galiausiai paskutinėse eilutėse nebepažeidžiamas nei vienas mikrodarinys. Taip gaunamas tikimybinis rezultatų pasiskirstymas (vienas taškas grafike atitinka 10 mikrodarinių), kaip keičiant impulsų energijos tankį kinta tikimybė sukelti optinę pažaidą.



12 pav. Optinės pažaidos slenksčio matavimo sistemos principinė schema.

Matavimų metu nustatytas verčių pasiskirstymas tiesiškai aproksimuotas  $0\% < P < 100\%$  srityje, optinės pažaidos slenksčio vertė kiekvienai medžiagai laikant tašką, kuriame ši tiesė kerta

abscisių ašį (13 pav.). Toks aproksimavimo metodas yra sutartinis ir aprašomas optinių paviršių optinio atsparumo įvertinimui skirtoje ISO standartizuotoje metodikoje. Joje taip pat priimta, jog nepaisant galimai esamų skirtingų optinės pažaidos mechanizmų, bendruoju atveju gauti rezultatai gali būti įvertinami tiesinės aproksimacijos pagalba. Galimi ir kiti aproksimavimo metodai, kaip netiesinis aproksimavimas, aproksimavimas dvejomis tiesėmis (jei kokybiškai galima išskirti atsirandančius skirtingų tipų optinius pažeidimus), tiesiškai aproksimuojant intervalą  $0\% < P < 100\%$  taip pat įskaitant pirmus  $P=0\%$ ,  $P=100\%$  grafiko taškus (13 pav.). Šiame darbe naudotas aproksimavo būdas pasirinktas dėl savo universalumo ir pritaikomumo vienodai įvertinti optinės pažaidos slenkstį skirtingais atvejais. Taip pat dėl realistiško rezultatų nustatymo, nes gaunama vertė yra mažesnė, nei  $0\% < P < 100\%$  įskaitant pirmus  $P=0\%$ ,  $P=100\%$  taškus atveju. Dėl šios priežasties nuspręsta, jog apskaičiuotas optinės pažaidos slenkstis neviršys realaus ir eksperimentiniu darbu gauti rezultatai nebus pateikiami sąmoningai juos pervertinant.



13 pav. Optinio atsparumo slenkščio (raudona punktyrinė linija) įvertinimo metodas tiesiškai aproksimuojant kintamų tikimybių intervalą (juodi taškai grafike) pavyzdys, kur  $P$  - optinės pažaidos tikimybė,  $E$  - impulsų energijos tankis.

Rezultatų grafikuose pateikiamos energijos tankio vertės apskaičiuotos pagal formulę:

$$E = \frac{P_v \cdot k}{\omega \cdot S}, \quad (4)$$

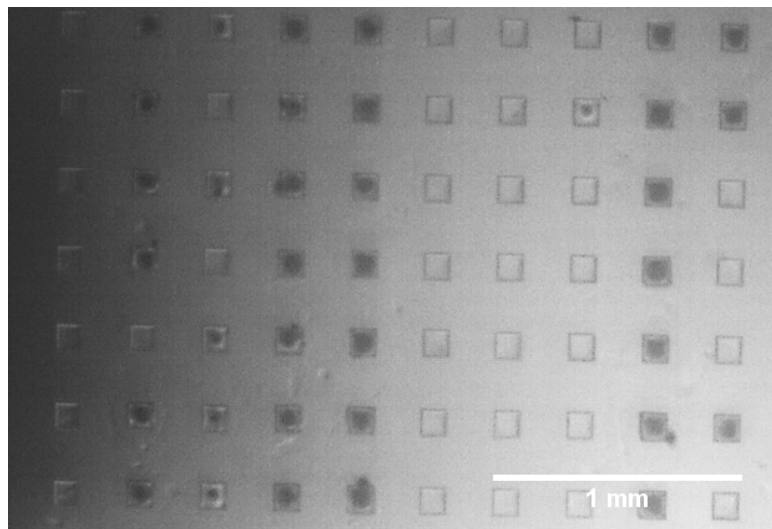
čia  $P_v$  - vidutinė galia,  $k$  - patiriamų galios nuostolių koeficientas,  $\omega$  - spinduliuotės pasikartojimo dažnis,  $S$  - pluošto sąsmaukos plotas. Eksponuojant darinį ilgą laiką, energijos tankis

gali būti siejamas su akumuliuota energijos doze, kuri taip pat pateikiama rezultatuose:

$$D = E \cdot \omega \cdot t_e, \quad (5)$$

čia  $E$  - spinduliuotės energijos tankis,  $\omega$  - lazerio pasikartojimo dažnis,  $t_e$  - darinio ekspozavimo spinduliuote trukmė.

Registruojant rezultatus nustatyti skirtingoms medžiagoms būdingi optiniai pažeidimai, todėl darbo rezultatuose aptariama ir kokybinė tyrimo pusė - tūriniuose mikrodariniuose registruoti optiniai pažeidimai ir jų galimi priežastiniai mechanizmai. Pirminiai rezultatai buvo registruojami eksperimentą stebint realiu laiku (14 pav.). Po to kiekvienas bandinys papildomai ištirtas skenuojančių elektronų mikroskopu (Hitachi TM-1000), optiniu mikroskopu (Olympus BX51 su Qimaging CCD kamera), optiniu profilometru (Sensofar PLμ2300), kuris buvo naudojamas, kaip konfokalinis mikroskopas. Optiniais pažeidimais laikyti matomi struktūros fiziniai ir spalviniai pokyčiai. Bandiniai buvo tiriami skirtingais prietaisais, dėl ribotų įrangos galimybių - optinis mikroskopas buvo ribotas savo skyros (iki 40x didinimas), o skenuojančiu elektronų mikroskopu nebuvo įmanoma nustatyti tūrinių pažeidimų.



14 pav. Integruotu optiniu mikroskopu stebimų mikrodarinių pažeidimų vaizdas.

Optinio atsparumo slenksčio vertė gali būti aprašoma formule (6), kurioje kintamieji atitinkamai yra  $P$  - optinio pažeidimo tikimybė,  $E$  - vidutinis impulsų energijos tankis,  $a$  - tiesinės apksimacijos kreivės nuolydis  $a = \frac{\Delta P}{\Delta E}$ ,  $b$  - konstanta:

$$P = aE + b. \quad (6)$$

Kadangi ieškomas optinio atsparumo slenkstis atitinka slenkstinę impulsų energijos tankio vertę  $E_s$ , kai optinės pažeidimo tikimybė  $P = 0$ , jis  $E_s$  gali būti aprašomas, kaip:

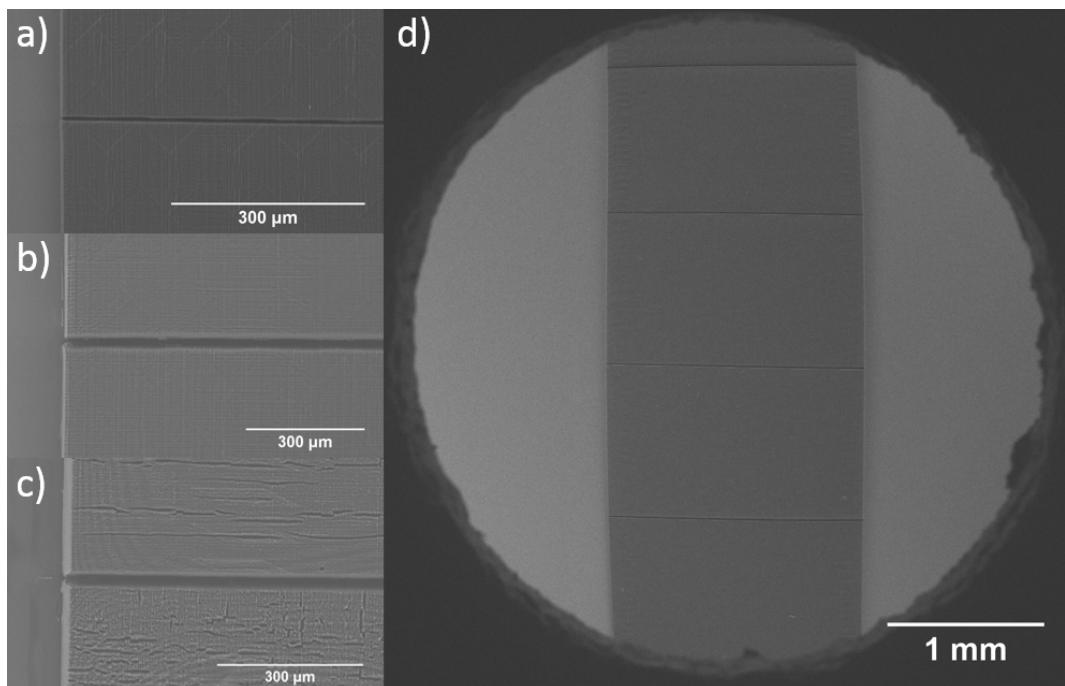
$$E_s = -\frac{a}{b}. \quad (7)$$

Apskaičiuojant tiesinio aproksimavimo paklaidą  $\delta_E$  remtasi standartine formule įvertinant  $a$  ir  $b$  suminę paklaidą:

$$\delta_E = E \sqrt{\left(\frac{\delta_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\delta_b}{b}\right)^2}. \quad (8)$$

### 2.3 Sugerties spektrų matavimas

Fotopolimerų sugerties spektrai išmatuoti Shimadzu UV-3101PC spektrofotometru (spektroinis diapazonas 190-3200 nm, 0,1 nm rezoliucija). Matavimai atlikti naudojant 1 nm plyšį su papildoma apertūra pluošto įėjimui, siekiant išvengti matavimo netikslumų dėl netikslaus bandinio pozicionavimo, kai dalis pluošto į jį nepataiko. Pluoštas krito statmenu kampu į stikliuko pagrindą, ne tiesiogiai į polimerinę struktūrą, tam kad atspindžio ir sklaidos nuostoliai visiems bandiniams būdų panašūs. Sugerties spektrų įvertinimui 3DLL būdu suformuoti  $\geq 10 \text{ mm}^2$  (7 mm ilgio) bandiniai. Priklausomai nuo fotopolimerų sudėties, kai kurie jų (SZ2080) buvo linę skilti ryškinimo metu. Tokio dydžio matmenų darinių formavimui 3DLL technologija medžiagos nėra pritaikytos (15 pav.). Šiuo tikslu dariniai nebuvo vienalyčiai, o sudaryti iš 7 vienodų segmentų su 2  $\mu\text{m}$  tarpais, tam kad mažiau suskiltų besitraukdami ryškinimo metu.

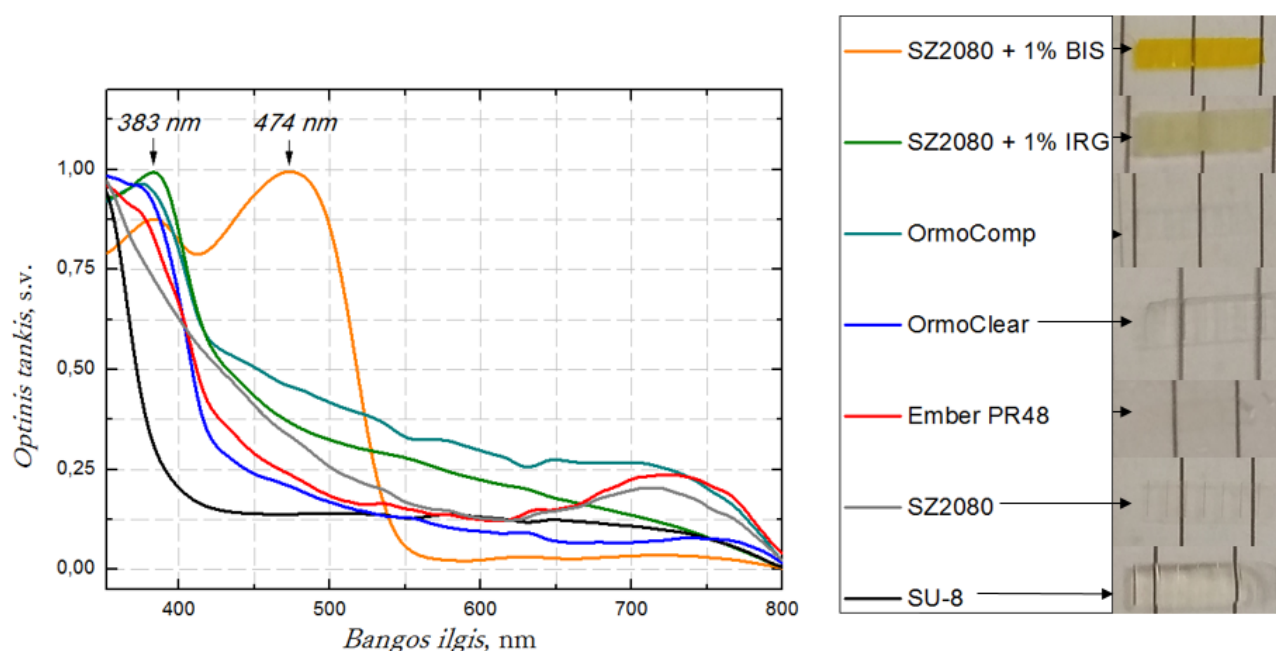


15 pav. Sugerties matavimams 3DLL būdu iš skirtingų fotopolimerų paruoštų bandinių fragmentai: a) OrmoComp, b) SZ2080 be FI, c) SZ2080 + 1% IRG, d) OrmoClear.

## 3 Rezultatai ir jų aptarimas

### 3.1 Fotopolimerų sugerties spektrai

Išmatuoti sugerties spektrai patvirtina, jog visi fotopolimerai po rašymo 3DLL būdu neturi aiškių sugerties sričių optinio atsparumo matavimui pasirinkto bangos ilgio srityje. Ši spektro dalis neatvaizduojama, nes sugerties linijų srityje nuo 800 nm nebuvo. Gauti rezultatai koreliuoja su literatūroje pateikiamais polimerų pirmtakų sugerties spektrais (polimerizuotos medžiagos sugerties spektrai nepateikiami). Matavimų rezultatai rodo, jog būdinga sugerties sritis BIS fotoiniciatoriui yra 474 nm bangos ilgių srityje, o IRG - 383 nm. Sunormavus sugerties spektrus taip pat matoma sugerties sritis 780 nm srityje, tačiau ji nebūdinga visiems panašios sudėties bandiniams, todėl šis rezultatas greičiausiai yra dėl normavimo išryškėjęs artefaktas. Išlieka tikimybė, jog atliekant matavimus bandiniai nebuvo tinkamai padedami optiniame kelyje, todėl analogiškus sugerties spektrų matavimus pravartu pakartoti su būtent mikrometrinių matmenų sugerties matavimams pritaikyta įranga.



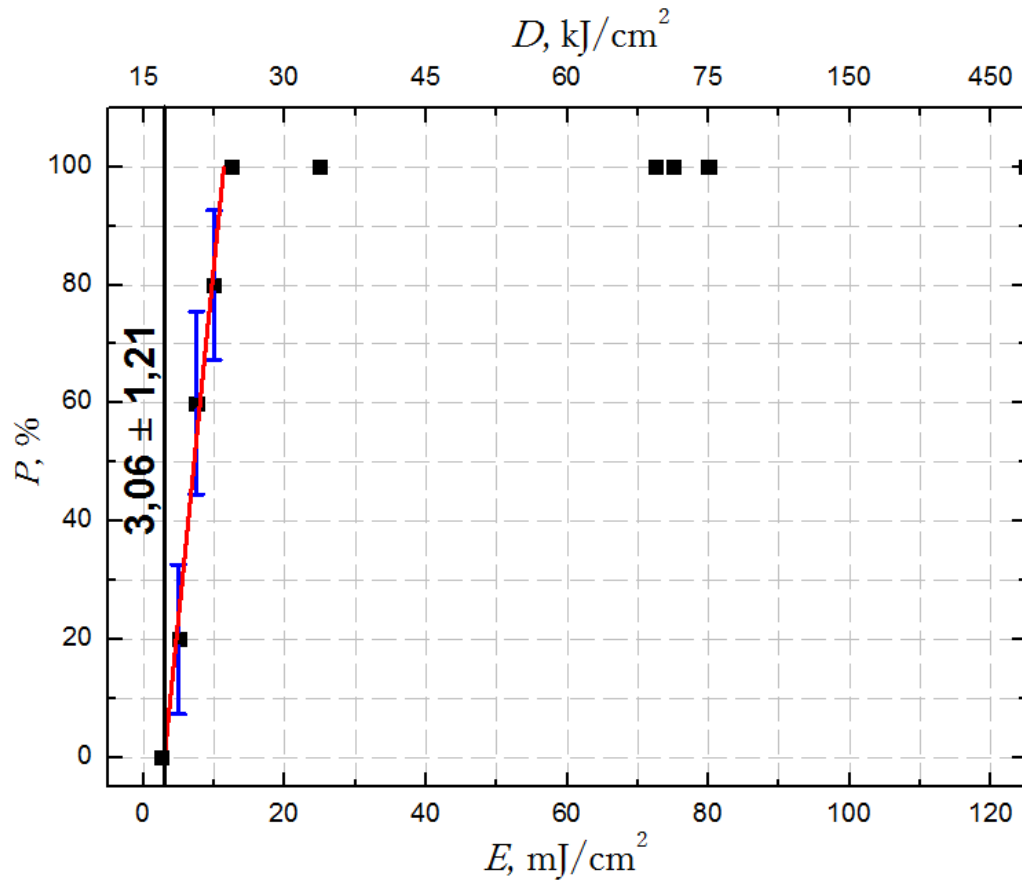
16 pav. Skirtingų fotopolimerų sugerties spektrai ir naudotų bandinių nuotraukos.

### 3.2 Skirtingų fotopolimerų optinės pažaidos slenksčio įvertinimas

#### 3.2.1 Ember PR48

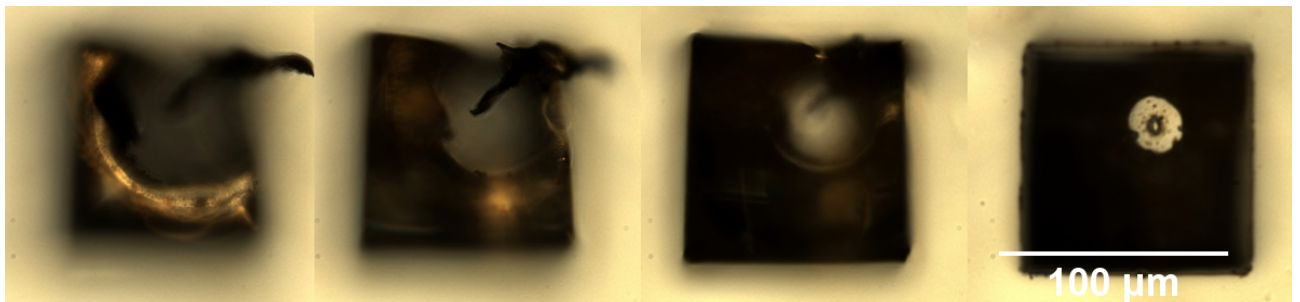
Naudojantis S-į-1 metodika nustatyta, jog Ember PR48 optinio atsparumo slenkstis pats mažiausias (17 pav.). Ši vertė atitinkamai  $E_{PR48} = 3,06 \pm \text{mJ}/\text{cm}^2$ .





17 pav. Ember PR48 optinės pažeidos slenksčio įvertinimas.

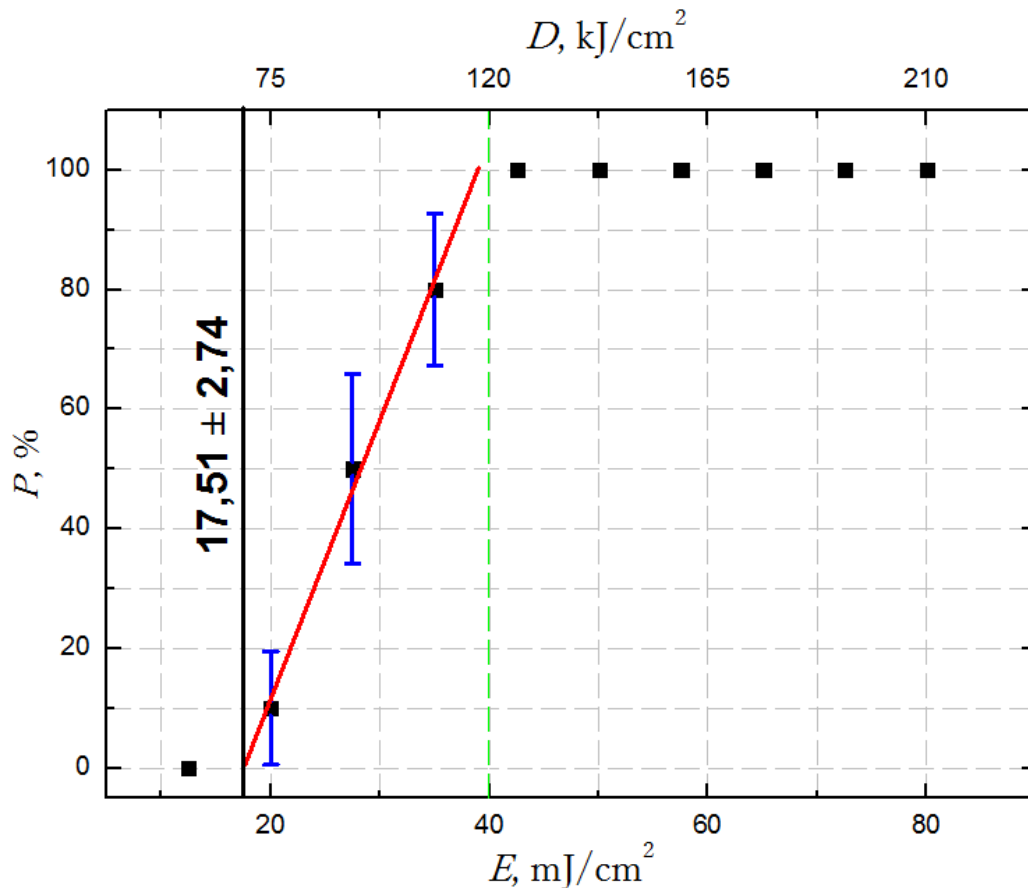
Pažeidos apžiūros metu pastebėti tik paviršiniai pažeidimai, poveikis mikrodariniams lokalizuotas (18 pav.), todėl galimai dominuojantis optinės pažeidos mechanizmas netiesinė sugertis. Ember PR48 sukurtas efektyviai sugerti 405 nm bangos ilgio spinduliuotę (*Autodesk 3D* spausdintuvo naudojamas bangos ilgis), todėl aštraus fokusavimo sąlygomis ši savybė gali sąlygoti spinduliuotės ir fotopolimero sąveiką, kai dirbant fs režimu išauga netiesinės sugerties tikimybė.



18 pav. Ember PR48 mikrodarinio Olympus optiniu mikroskopu matoma pažeida fokusuojant į jo tūrį (nuoraukos iš kairės į dešinę).

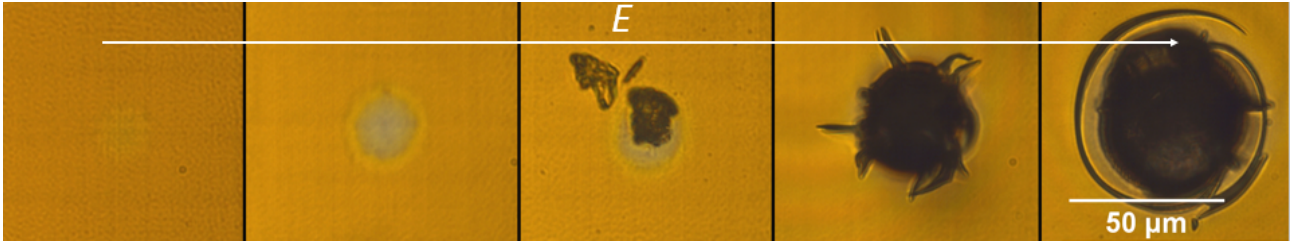
### 3.2.2 SZ2080 + 1 % BIS

Rezultatai aptariami optinio atsparumo slenksčio didėjimo tvarka. 1 % BIS fotojautrintas organinis-neorganinis fotopolimeras pasižymėjo  $E_{SZ2080+BIS} = 17,51 \pm 2,74 \text{ mJ/cm}^2$  (19 pav.). Skenuojančiu elektronų mikroskopu registruojant pažeistų mikrodarinių skaičių pastebėta, jog elektronų pluoštas nuo stiklo pagrinduok atplėšė dalį pažeistų tūrinių darinių, kurios galimai atšoko nuo stiklo eksponavimo intensyvia spinduliuote metu. Situacija kartojosi ir su kitais fotopolimerais, todėl galima teigti, kad kai kuriais atvejais SEM gali būti netinkamas būdas optinio atsparumo slenksčio registravimui, ypač lyginant pažeidimų morfologijas.



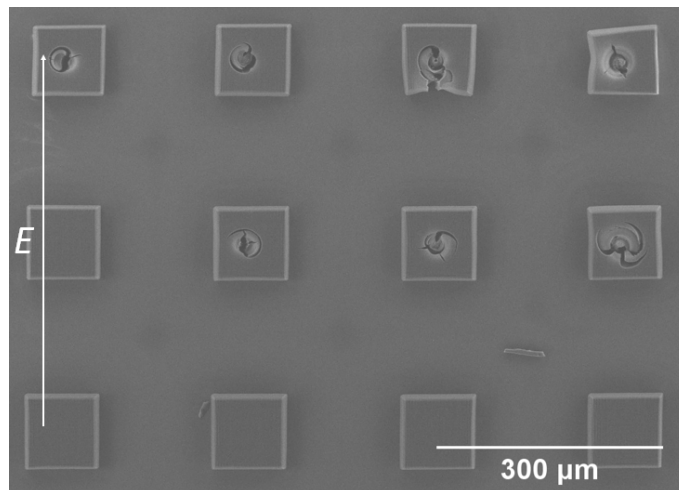
19 pav. SZ2080 + 1 % BIS optinės pažeidos slenksčio įvertinimas.

Rezultatų registravimo metu taip pat pastebėta, jog išsiskiria slenkstinė energijos į plotą vertė ( $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ ), kuri skiria dvejų tipų pažeidimus. Kai energijos tankis  $> 100 \text{ mJ/cm}^2$ , stebimi pažeidimai yra apdegimai, medžiagoje matomas pažeidimo krateris ar nuo paviršiaus nuplėšti mikrodarinių segmentai. Esant  $< 120 \text{ kJ/cm}^2$  energijos dozei registruojami tik spalvinių pokyčiai (20 pav.), kurie indikuoja fazinius pokyčius medžiagoje. Kadangi spalvą dariniui suteikia BIS FI, o jis taip sugeria šviesą iki  $\sim 500 \text{ nm}$  bangos ilgio, tikėtina, jog šio FI radikalai atplėšiami nuo polimerinės grandinės ir struktūra yra taip silpninama.



20 pav. SZ2080 + 1 % BIS mikrodarinių būdingos pažaidos, energijos tankis didėja iš kairės į dešinę.

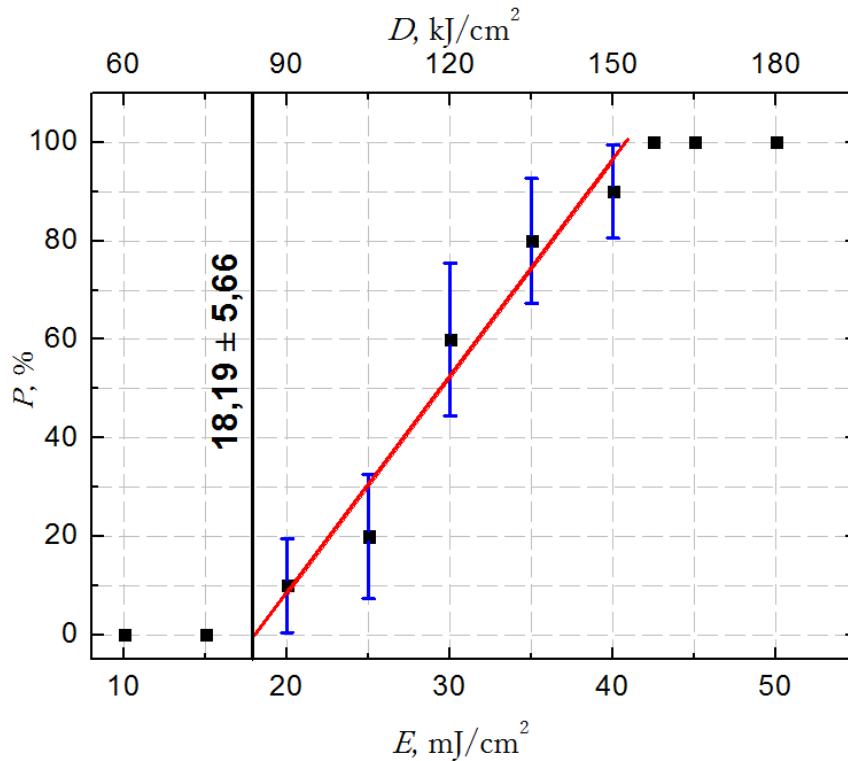
Tokie spalviniai pokyčiai taip pat nematomi su SEM, o tai dar kartą patvirtina, jog šis mikroskopijos būdas nėra tinkamas optinės pažaidos slenksčio matavimams. Su SEM aiškiai matomos mikrodarinių deformacijos, pvz. paviršiniai skilimai. Pastarieji nurodo, jog pažeidimo metu medžiaga besideformuodama įsitempia ir skyla, kaip stiklas.



21 pav. SZ2080 + 1 % BIS su SEM daryta nuotrauka po optinio atsparumo matavimo.

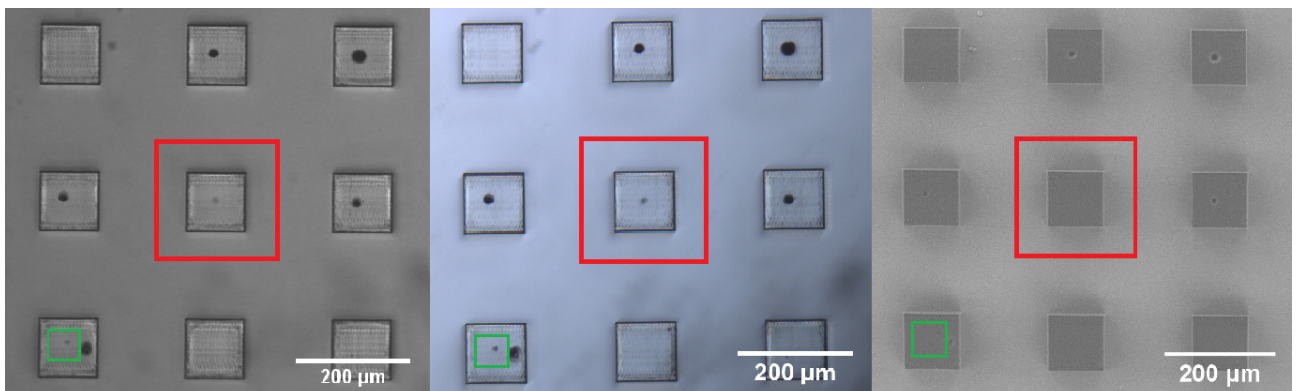
### 3.2.3 SU-8

Litografijoje naudojamas SU-8 fotopolimeras, kuris populiarius ne tik standartinėje litografijoje, bet ir 3DLL, pasirinktas palyginimui su kitais fotopolimerais dėl savo plataus taikymo didelio kontrasto darinių formavime [49], nepasižymėjo aukštu optiniu atsparumu. Neretai minimas SU-8 skaidrumas šviesai, tačiau, nepaisant to, išmatuota organinio fotopolimero optinio atsparumo vertė tesiekė  $E_{SU-8} = 18,19 \pm 5,66 \text{ mJ/cm}^2$  (22 pav.). Galima pastebėti, jog matavimų pasiskirstymas itin nuoseklus ir jokių atsiktinių nukrypimų nuo normos nepastebėta. Tai parodo, jog SU-8 yra homogeniškas, defektai pasiskirstę tolygiai, nes medžiagą sudarančios vienodos epoksidinės molekulės joje išsidėsčiusios tvarkingai. Rezultatai taip pat patvirtina, jog pasirinkta matavimų imtis bendru atveju yra pakankama lyginamajam tyrimui atlikti.



22 pav. SU-8 optinės pažaidos slenksčio įvertinimas.

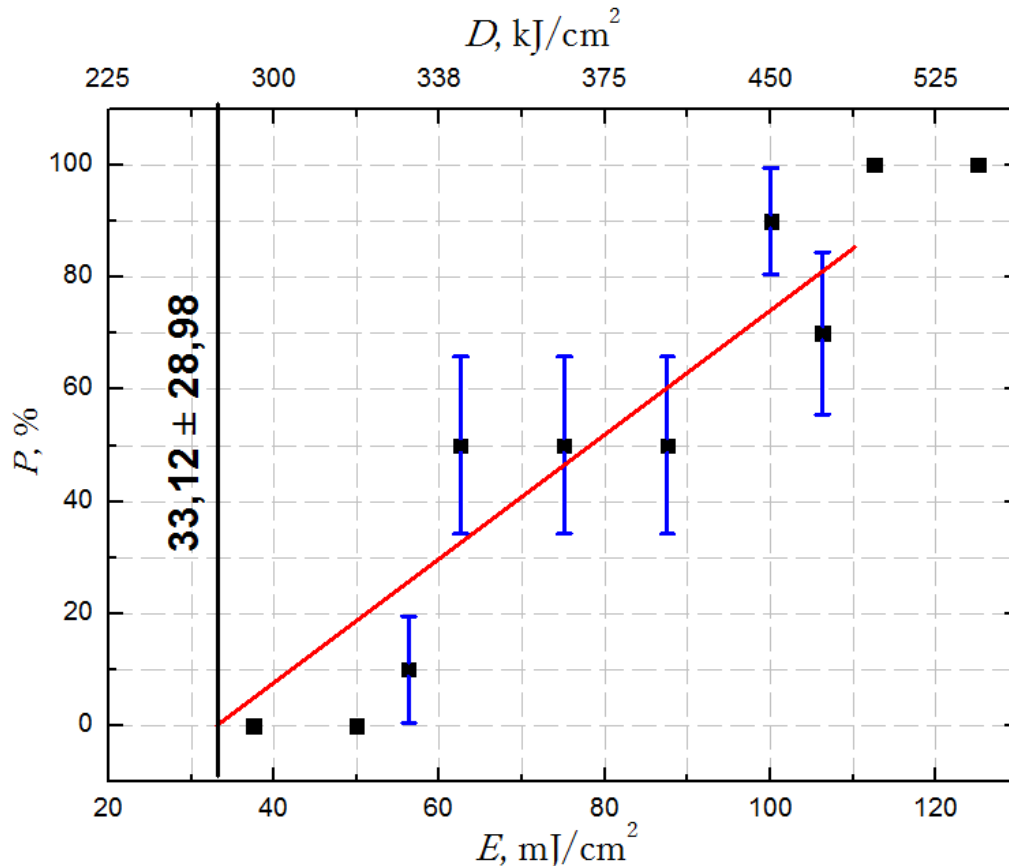
Svarbu pabrėžti, jog SU-8 tūriniuose dariniuose registruoti ir būtent tūriniai pažeidimai, kurie nematomi su SEM (23 pav.). Kadangi veikiant lazerio spinduliuote mikrodariniai buvo peregsponuojami, sudėtinga atsakyti ar pažeidimai prasidėjo tūryje, dėl ten esančių defektų, pvz. mikroburbuliukų. Tikėtina, jog pažeidimo židinyje buvo SU-8 fotopolimero ir stiklo pagrinduko sandūroje. SU-8 lūžio rodiklis gan aukštas ir prastai atitinkantis stiklo lūžio rodiklį. Dėl šio skirtumo dviejų terpių sandūroje galėjo susidaryti atspindys, kuris konstruktyviai interferuodamas su kritusia spinduliuote potencialiai sukėlė pažeidimą.



23 pav. Optinės pažaidos SU-8 mikrodariniuose registravimo skirtingais prietaisais palyginimas, nuotraukos iš kairės į dešinę darytos: konfokaliniu mikroskopu, optiniu mikroskopu, SEM.

### 3.2.4 OrmoClear

Prieš tyrimą bene perspektyviausia laikytas fotopolimeras OrmoClear pasižymėjo vienu prasčiausiu optiniu atsparumu  $E_{OrmoClear} = 33,12 \pm 28,98 \text{ mJ/cm}^2$  (24 pav.).

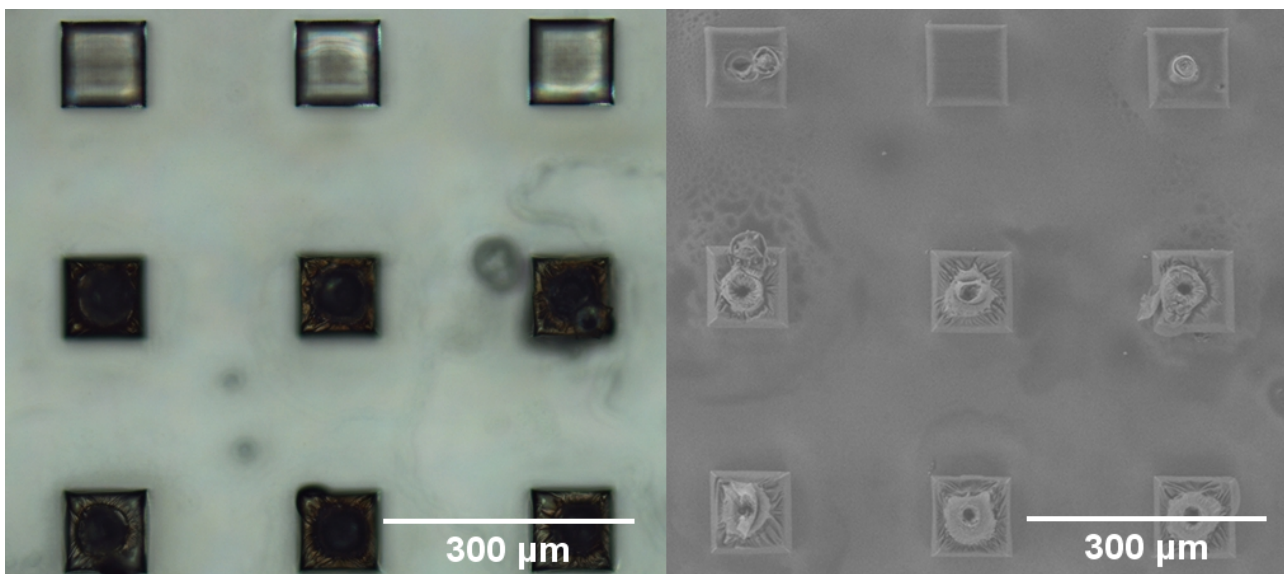


24 pav. OrmoClear optinės pažaidos slenksčio įvertinimas.

Verta pastebėti, jog įvertinus galimą statistinę paklaidą, kai kurie taškai nukrypsta nuo aproksimacijos tiesės. Galima priežastis nevienodas defektų pasiskirstymas mikrodarinių masve. Kadangi optinio atsparumo matavimai buvo pakartotiniai, atliekami su keletu bandinių, nustatyta, jog šie nuokrypiai kartojasi.

Galima stipri sugertis taip pat negalėjo turėti lemiamo poveikio, dėl literatūros apžvalgoje aptarto organiškai modifikuotų keramikų aukšto pralaidumo regimojoje spektro dalyje. Vienas iš būdų išvengti šio atsitiktinio išmatuotų verčių pasiskirstymo - didinti matuojamų darinių imtį bandinyje.

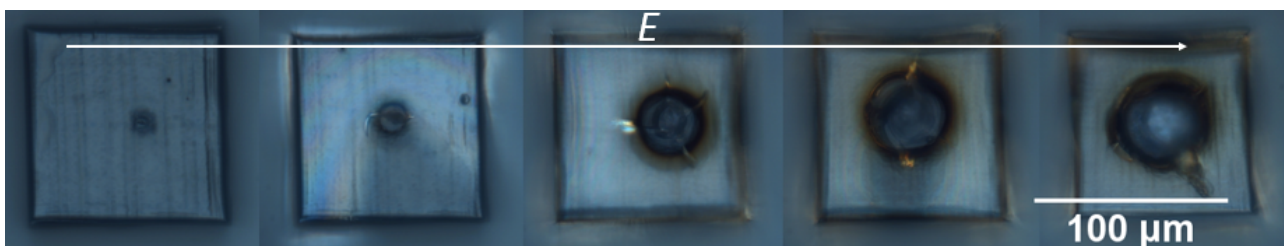
Vis dėlto nepabrėžta, tačiau OrmoClear fotopolimero pirmtakui suteikiamas palyginti neilgas galiojimo terminas, po kurio pasibaigimo gamintojas neatsako už medžiagos stabilumą. Tikėtina, jog medžiagai senstant mažėja reakcijos centrų skaičius joje, mišinyje yra susidariusių antrinių fazių, kurios nebėra fotojautrios ir tinkamos 3DLL. Stebint būdingus pažeidimus taip pat nepastebėta skilimų, pažeistose vietose fotopolimeras buvo persilydęs (25 pav.).



25 pav. OrmoClear optinės pažaidos morfologijos, stebimos optiniu mikroskopu (kairėje), SEM (dešinėje). Nuotraukos ne to paties masivo fragmento.

### 3.2.5 SZ2080 + 1 % IRG

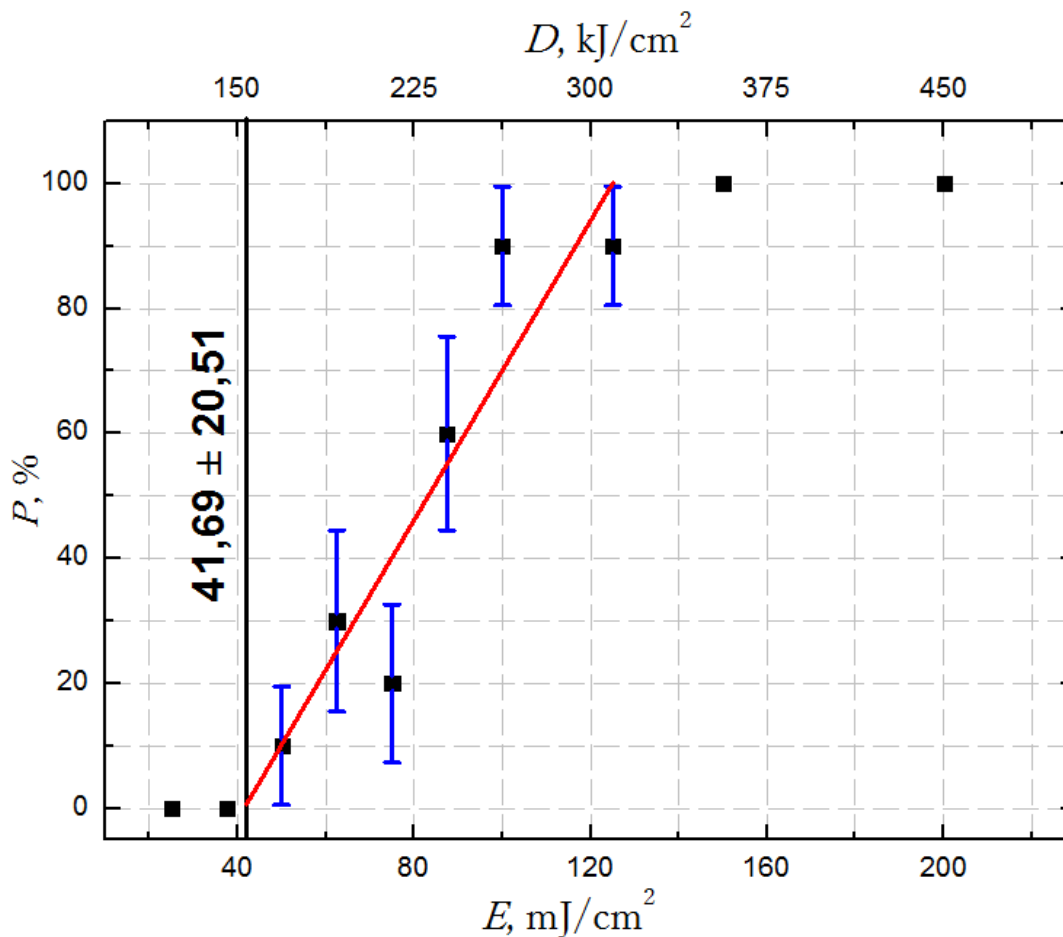
Optinės pažaidos morfologijos panašios į SZ2080 + 1 % BIS. Pažeidimo kraterio kraštuose pastebimi skilimai. IRG FI yra praktiškai nespaltotas (geltonuoja tik sendamas), spalviniai pažeidimai neišsiskyrė.



26 pav. SZ2080 + 1 % IRG optinės pažaidos morfologijos, spinduliuotės intensyvumas mažėja iš kairės į dešinę.

Su SZ2080 + 1 % BIS lyginamas fotopolimero su FI mišinys turi didesnę išmatuotą optinio atsparumo slenkstį -  $E_{SZ2080+IRG} = 41,69 \pm 20,51 \text{ mJ/cm}^2$  (27 pav.). Nors rezultatas kiek geresnis, galima drąsiai teigti, jog ši medžiaga nėra žymiai tinkamesnė mikrooptiniams taikymams. Tokią optinio atsparumo vertę galėjo lemti mažesnė FI sugertis.

Svarbu paminėti, jog gautų rezultatų pasiskirstymas nėra visiškai tolygus, tačiau stiprių nuokrypių taip pat nėra. Tikėtina, jog optinės pažaidos tikimybę galima sumažinti naudojant 0.5 % IRG koncentracijos medžiagą, tačiau FI įtaka optinės pažaidos slenksčiui iš dalies vistiek išliktų, skirtusi tik jo laipsnis.

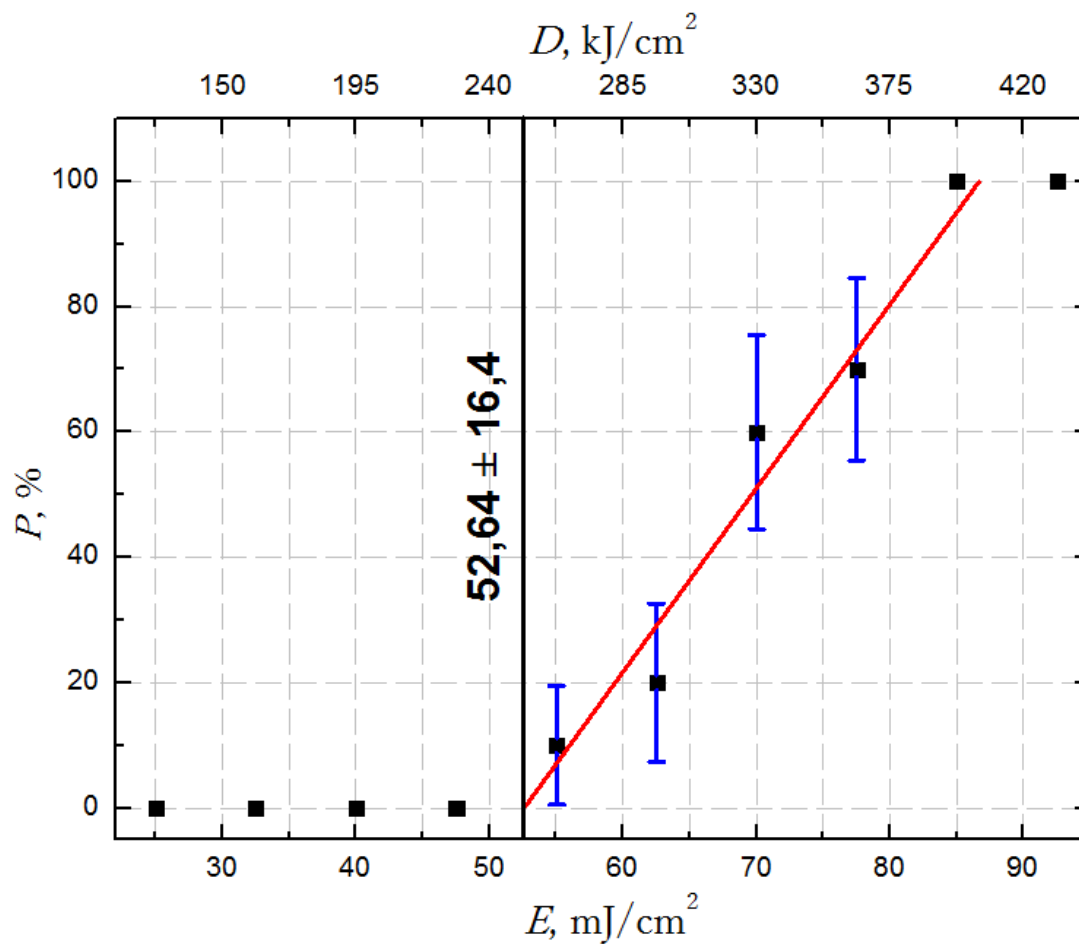


27 pav. SZ2080 + 1 % IRG optinės pažaidos slenksčio įvertinimas.

### 3.2.6 OrmoComp

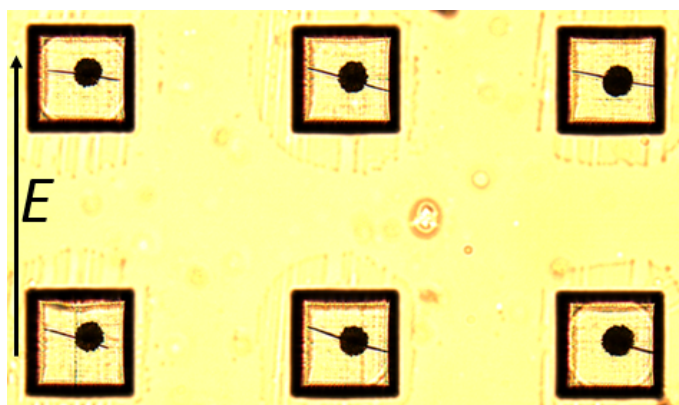
Antroji tyrime naudota organiškai modifikuota keramika parodė kur kas geresnius optinio atsparumo rezultatus -  $E_{OrmoComp} = 52,64 \pm 16,4 \text{ mJ/cm}^2$  (28 pav.). Prieš tai aptariant galimas optinės pažaidos priežastis susitelkta į fizikines fotopolimero savybes. Kadangi matavimų metu mikrodariniai ilgą laiką veikiami spinduliuote, kitas galimas pažeidimo mechanizmas sukliamas akumuliuojant atitinkamą energijos dozę.

OrmoComp būdingi skilimai aplink pažeidimo kraštus. Toks poveikis nurodo, jog įtempiai susitelkia spinduliuotės poveikio zonoje ir aplink ją. Stebint eksperimentą realiu laiku buvo pastebimas ne tolygus, bet momentinis pažeidimas. Pavyzdžiui, spinduliuote veikiant OrmoComp mikrodarinį atsakas veikiant  $\sim 70 \text{ mJ/cm}^2$  spinduliuote buvo stebimas tik po  $> 30 \text{ s}$  ir stipraus blyksnio ir atgalinio spinduliavimo formate. Toks atoveiksmis leidžia manyti, jog medžiagai suteikus pakankamą energijos dozę, akumuliuojama energija skatina ją šilti, o pasiekus kritinę temperatūrą medžiaga skyla poveikio zonoje ir toliau yra veikiamą (lydosi) atsivėrusio plyšio srityje.



28 pav. OrmoComp optinės pažeidos slenksčio įvertinimas.

Tokia pažeidimo mechanizmo prielaida paaiškina, kodėl kai kurie fotopolimerai skyla (29 pav.), kodėl mikrodariniai lengviau pažeidžiami juos lazeriu eksponuojant ne tiksliai centre, o darinio krašte (susikaupusiai šilumai nėra kur pasišalinti).

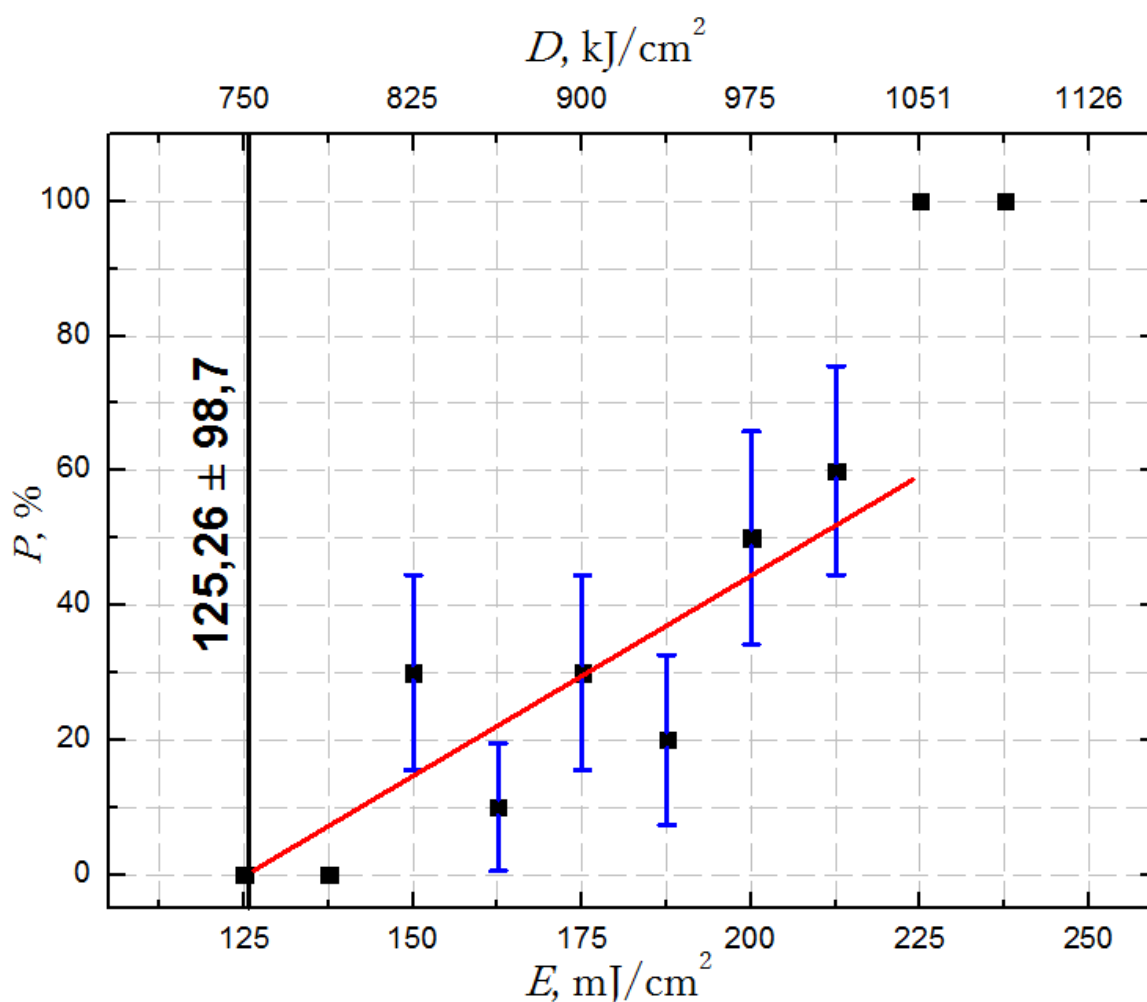


29 pav. OrmoComp optinės pažeidos morfologijos, spinduliuotės intensyvumas didėja iš kairės į dešinę.



### 3.2.7 SZ2080 be FI

Aukščiausiu optinio atsparumo slenksčiu pasižymėjo SZ2080 be FI fotopolimeras. Išmatuota slenksčio vertė  $E_{SZ2080} = 125,26 \pm 98,7 \text{ mJ/cm}^2$  (30 pav.). Matyti, jog gauti rezultatai nėra tolygiai pasiskirstę. Viena iš priežasčių - per maža matuojamų mikrodarinių imtis. Kita vertus, pasirinktos imties pakako įvertinti kitų fotopolimerų atsparumą. Taip pat įtakos turėti galėjo kiti faktoriai, kaip papildomų dalelių koncentracijos kiekis atsirandantis ryškinant medžiagą, po to kai nuo stikliuko nusiplaudavo žymėjimui naudotas užrašas, kurio stengtasi vengti, todėl tokių priemaišų kiekis buvo minimalus. Nepaisant to, kai kurie mikrodariniai buvo pažeidžiami tik tam tikrose masvyvo vietose, dažniausiai nereguliarūs pramušimai įvykdavo masvyvo kraštuose.



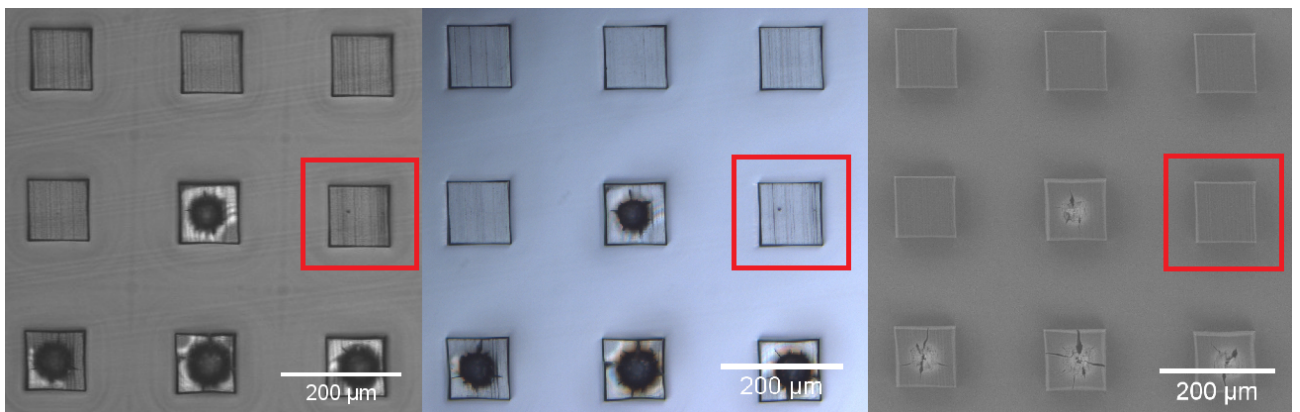
30 pav. Nefotojautrinto SZ2080 optinės pažeidimo slenksčio įvertinimas.

Be to, jei šis faktorius darė įtaką matavimams, ji turėjo būtų vienoda visiems bandiniams. Vis dėlto trys arčiausiai optinio atsparumo slenksčio pažeisti mikrodariniai buvo masvyvo krašte ir išlieka tikimybė, jog net ir po programinio plokštumos kompensavimo, mikrodarinių aukštis

masyve šiek tiek skyrėsi ir to galėjo pakakti, kad optinės pažaidos tikimybė išaugtų. Svarbu paminėti, jog analogiška situacija pasikartojo kitų nefotojautrinto SZ2080 bandinių matavimo metu.

Tiesinės aproksimacijos paklaidos taip pat siekia beveik 80 %. Bendroju atveju net ir tokia didelė paklaida leistina, nes tyrimu siekiama nustatyti tendenciją, kurios medžiagos, ar jų grupė, yra tinkamiausia optiniams taikymams. Pakartotinai atliekant eksperimentą taip pat neužregistruotas nei vienas atvejis, kai mikrodarinys pažeidžiamas esant mažesniai nei  $120 \text{ mJ/cm}^2$  energijos tankiui (atitinka  $\sim 800 \text{ kJ/cm}^2$  energijos dozę).

Įdomu tai, kad FI nebuvimas medžiagoje leido optinio atsparumo slenkstį padidinti net tris kartus. Atsitiktinis optinių pažeidimų tikimybės išsidėstymas taip pat gali būti aiškinamas silpnesniu nei fotojautrintoje medžiagoje sutinklinimu. Ryšiai tarp grandinių fotopolimerizacijos metu kuriami gan chaotiškai, o tiesioginiu lazeriniu rašymu sukurti mikrodariniai gali būti pakankamai skirtingi, jog tokių defektų pakaktų sąlygoti elemento optinį pažeidimą.

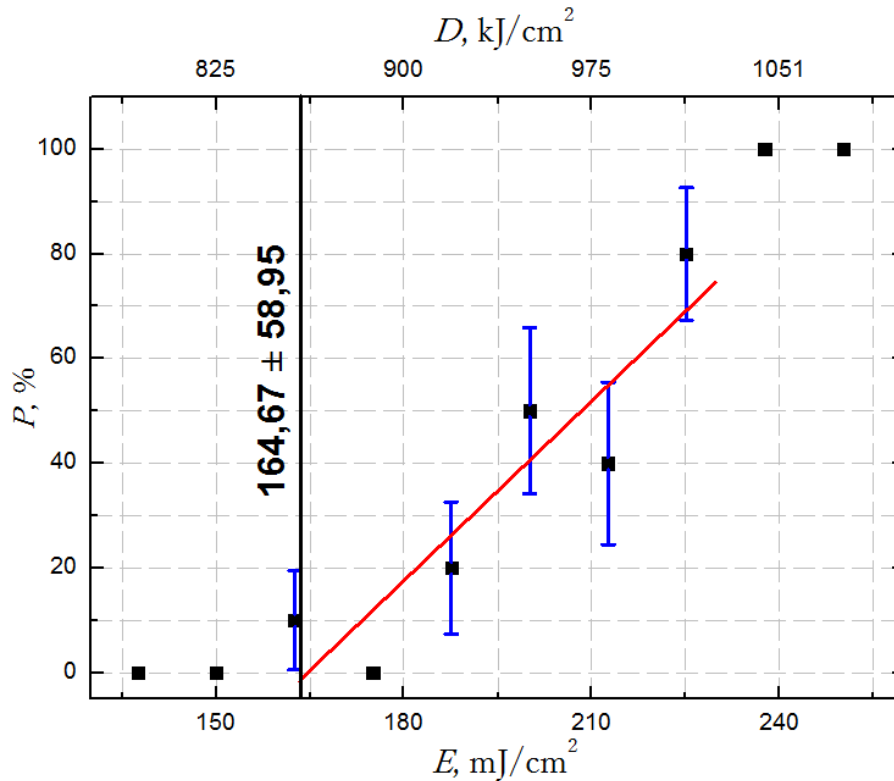


31 pav. Optinės pažaidos registravimo nefotojaurinto SZ2080 mikrodariniuose skirtingais prietaisais palyginimas, nuotraukos iš kairės į dešinę darytos: konfokaliniu mikroskopu, optiniu mikroskopu, SEM.

### 3.3 SZ2080 senėjimo įtaka optinio atsparumo slenksčiui

S-į-1 metodiką pritaikius sendinto SZ2080 bandinio matavimui, išmatuotas optinės pažaidos slenkstis netgi didesnis, nei nesendintų bandinių -  $E_{SZ2080+1metai} = 164,67 \pm 58,95 \text{ mJ/cm}^2$  (32 pav.).

Įvertinus kitų tyrėjų grupių rezultatus matuojant fotopolimerinių plėvelių optinį atsparumą, nuspręsta nustatyti galimai geriausiu optiniu atsparumu pasižyminčio SZ2080 fotopolimero senėjimo poveikį. Metus laikytas bandinys, kuris tą laiką buvo tamsioje vietoje, nors specialiai nesaugotas nuo šviesos, turėjo leisti įvertinti, ar sendami 3DLL suformuotos dariniai tampa optiškai mažiau atsparūs.



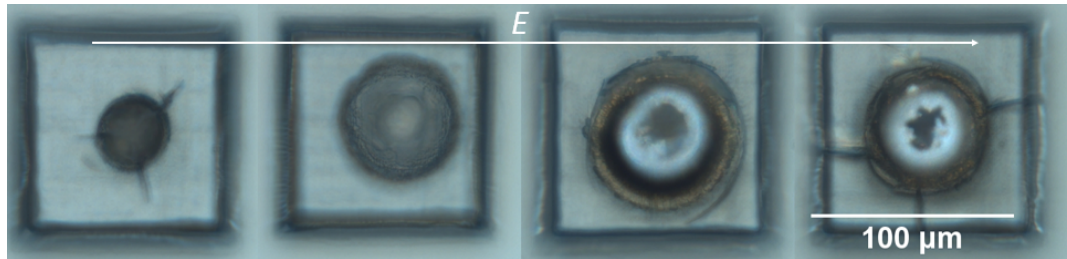
32 pav. Vienų metų senumo nefotojautrinto SZ2080 fotopolimero optinės pažaidos slenksčio įvertinimas.

Šiuos rezultatus galime interpretuoti dvejopai. Pirma, apskaičiuotų paklaidų ribose tiek sendinto, tiek nesendinto SZ2080 optinės pažaidos slenksčiai palyginami. Nustatytas skirtumas paprasčiausiai gali būti sąlygotas nevienodo ir atsitiktinio defektų pasiskirstymo, kurie galėjo atsirasti atkaitinant medžiagą, įrašant struktūrą ar ryškinimo metu. Taip pat neatitiktumas gali būti sąlygotas tiesinio aproksimavimo metodo, kuris yra tik sutartinis ir nebūtinai yra tinkamiausias įvertinti tūrinio fotopolimerinių mikrodarinių optinį atsparumą.

Antra vertus, nefotojautrintam SZ2080 būdingi silpnesni cheminiai ryšiai nei fotojautrintai medžiagai. Toks interpretavimas priimtinas, nes ir dirbant fotopolimerizacijos lange gali nutikti taip, jog dėl įrangos nestabilumo užrašytas mikrodarinys nėra taip homogeniškai supolimerizuotas, kaip buvo apskaičiuota. Taip pat galėjo nutikti, jog kambario temperatūroje laikytas bandinys sugerdamas šilumą suformavo tvaresnę sujungtų polimerinių grandinių tinklą, kuris iš ties yra optiškai atsparesnis. Negana to, kambario temperatūroje galėjo išgaruoti likusi izopropanolio tirpiklio dalis, nedidelė organinių hibridinės medžiagos komponentų dalis, o likusi labiau neorganinė struktūra tapo atsparesnė. Norint detaliau atsakyti, kas sąlygojo šį rezultatą, eksperimentą reikia pakartoti su didesne bandinių imtimi, arba tęsti tyrimus su skirtingomis organinės-neorganinės dalies proporcijomis medžiagoje, tirti 3DLL būdu suformuotus ir po to aukštoje temperatūroje ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) atkaitintus (dalis organinių komponentų pašalinami

po rašymo 3DLL būdu) SZ2080 darinius [50].

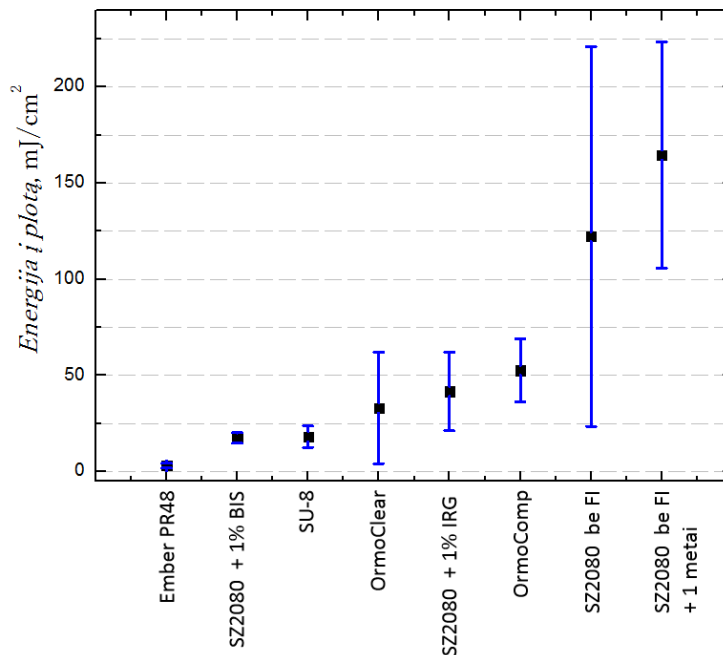
Mikrodarinių pažeidimų morfologijos panašios, tačiau galima būtų įvertinti, jog užregistruotas mažesnis darinių su skilimais aplink spinduliuotės poveikio sritį kiekis (33 pav.).



33 pav. Vienų metų senumo nefotojautrinto SZ2080 fotopolimero būdingų optinių pažeidimų morfologijos.

### 3.4 Išmatuotų optinio atsparumo slenksčių palyginimas

Vadovaujantis S-i-1 optinės pažeidos slenksčio matavimo metodika, išmatuoti skirtingų fotopolimerų optinio atsparumo slenksčiai. Rezultatų suvestinėje matyti, jog SZ2080 pademonstravo geriausius rezultatus, tačiau dėl atsitiktinio rezultatų pasiskirstymo matavimo paklaidos taip pat didžiausios. Nors lieka neatsakytų klausimų, tęsiant optiškai atsparių fotopolimerų paiešką potencialiai didžiausią perspektyvą turi organiškai modifikuotas silicis.



34 pav. Skirtingų fotopolimerų optinės pažeidos slenksčio palyginimas.

## 4 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Parodyta, kad pritaikius S-į-1 standartizuotos ISO metodikos artinį tiesioginiu lazeriniu rašymu suformuotų tūrinių mikrodarinių optinės pažaidos slenksčio nustatymui, išmatuotas hibridinių organinių-neorganinių fotopolimerų (skirtų 3DLL) optinis atsparumas didesnis ( $> 100 \text{ mJ/cm}^2$ ), nei organinių fotopolimerų ( $< 40 \text{ mJ/cm}^2$ ).
2. Išmatuota, jog iš 7 tirtų skirtingų fotopolimerų geriausiu optiniu atsparumu pasižymi nefotojautrintas SZ2080 fotopolimeras -  $E_{SZ2080} = 125,26 \pm 98,7 \text{ mJ/cm}^2$ .
3. Parodyta, kad, kokybiškai tiriant fotopolimerams būdingas optinės pažaidos morfologijas, galima išskirti skirtingų pažaidos mechanizmų sąlygotus pažeidimus ir įvertinti galimą jų priežastingumą, FI įtaką.
4. Įvertinus nefotojautrinto SZ2080 senėjimo įtaką mikrodarinių optiniam atsparumui, nustatyta, jog mikrodariniams senstant jų optinis atsparumas nemažėja, o jos optinės pažaidos slenkstis, priešingai, galimai net išauga dėl susidarancio tvirtesnio polimerinių grandinių tinklo ir pilnai išgaruojančio izopropanolio tirpiklio.

## Literatūros sąrašas

- [1] L. Li, J. T. Fourkas, Multiphoton polymerization, *Mater. Today* **10**(6), 30–37 (2007).
- [2] M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. Juodkasis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, *Light Sci. Appl.* **5**(8), e16133 (2016).
- [3] P. Danilevičius, S. Rekštytė, E. Balčiūnas, A. Kraniauskas, R. Širmenis, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis, A. Piskarskas, M. Malinauskas, Laser 3D micro/nanofabrication of polymers for tissue engineering applications, *Opt. Laser Technol.* **45**, 518–524 (2013).
- [4] J. Mačiulaitis, M. Deveikytė, S. Rekštytė, M. Bratchikov, A. Darinskas, A. Šimbelytė, G. Daunoras, A. Laurinavičienė, A. Laurinavičius, R. Gudas, M. Malinauskas, R. Mačiulaitis, Preclinical study of SZ2080 material 3D microstructured scaffolds for cartilage tissue engineering made by femtosecond direct laser writing lithography, *Biofabrication* **7**(1), 015015 (2015).
- [5] A. Accardo, M.-C. Blatche, R. Courson, I. Loubinoux, C. Thibault, L. Malaquin, C. Vieu, Multiphoton direct laser writing and 3D imaging of polymeric freestanding architectures for cell colonization, *Small* **13**(27), 1700621 (2017).
- [6] M. Schumann, T. Bückmann, N. Gruhler, M. Wegener, W. Pernice, Hybrid 2D-3D optical devices for integrated optics by direct laser writing, *Light Sci. Appl.* **3**(6), e175 (2014).
- [7] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, A. Gaidukevičiūtė, I. Sakellari, M. Farsari, S. Juodkasis, Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization, *J. Opt.* **12**(12), 124010 (2010).
- [8] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Sub-micrometre accurate free-form optics by three-dimensional printing on single-mode fibres, *Nat. Commun.* **7**, 11763 (2016).
- [9] L. Jonušauskas, D. Gailevičius, L. Mikoliunaitė, D. Sakalauskas, S. Sakirzanovas, S. Juodkasis, M. Malinauskas, Optically clear and resilient free-form micro-optics 3D-printed via ultrafast laser lithography, *Materials* **10**(1), 12 (2017).
- [10] Y.-L. Zhang, Q.-D. Chen, H. Xia, H.-B. Sun, Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing, *Nano Today* **5**(5), 435–448 (2010).
- [11] A. Žukauskas, V. Melissinaki, D. Kaškelytė, M. Farsari, M. Malinauskas, Improvement of the fabrication accuracy of fiber tip microoptical components via mode field expansion, *J. Laser Micro/Nanoeng.* **9**(1), 68–72 (2014).

- [12] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Two-photon direct laser writing of ultra-compact multi-lens objectives, *Nat. Photonics* **10**(8), 554–560 (2016).
- [13] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, T. Jukna, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, Characterization of photopolymers used in laser 3D micro/nanolithography by means of laser-induced damage threshold (LIDT), *Opt. Mater. Express* **4**(8), 1601–1616 (2014).
- [14] A. Žukauskas, M. Malinauskas, G. Seniutinas, S. Juodkazis, Rapid laser optical printing in 3d at a nanoscale, in J. Stampfl, R. Liska, A. Ovsianikov (eds.), *Multiphoton Lithography* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016), 1–23.
- [15] A. Dubietis, A. Couairon, E. Kučinskas, G. Tamošauskas, E. Gaižauskas, D. Faccio, P. D. Trapani, Measurement and calculation of nonlinear absorption associated with femtosecond filaments in water, *Appl. Phys. B* **84**(3), 439–446 (2006).
- [16] J. B. Mueller, J. Fischer, M. Wegener, Reaction mechanisms and in situ process diagnostics, in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization* (Elsevier, 2016), 82–101.
- [17] K. Sugioka, Y. Cheng, Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication, *Appl. Phys. Rev.* **1**(4), 041303 (2014).
- [18] M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances, *Phys. Rep.* **533**(1), 1–31 (2013).
- [19] I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, V. Purlys, C. Fotakis, A. Pikulin, N. Bityurin, M. Vamvakaki, M. Farsari, Diffusion-assisted high-resolution direct femtosecond laser writing, *ACS Nano* **6**(3), 2302–2311 (2012).
- [20] A. Žukauskas, M. Malinauskas, E. Brasselet, S. Juodkazis, 3D micro-optics via ultrafast laser writing: Miniaturization, integration, and multifunctionalities, in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization* (Elsevier, 2016), 268–292.
- [21] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, R. Gadonas, A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, *J. Opt.* **12**(3), 035204 (2010).
- [22] A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, B. N. Chichkov, R. Gadonas, Closely packed hexagonal conical microlens array fabricated by direct laser photopolymerization, *Appl. Opt.* **51**(21), 4995–5003 (2012).
- [23] X. Wang, A. A. Kuchmizhak, E. Brasselet, S. Juodkazis, Dielectric geometric phase optical elements fabricated by femtosecond direct laser writing in photoresists, *Appl. Phys. Lett.* **110**(18), 181101 (2017).

- [24] T. P. Xiao, O. S. Cifci, S. Bhargava, H. Chen, T. Gissibl, W. Zhou, H. Giessen, K. C. Toussaint, E. Yablonovitch, P. V. Braun, Diffractive spectral-splitting optical element designed by adjoint-based electromagnetic optimization and fabricated by femtosecond 3D direct laser writing, *ACS Photonics* **3**(5), 886–894 (2016).
- [25] V. Melissinaki, M. Farsari, S. Pissadakis, A fiber-endface, fabry-perot vapor microsensor fabricated by multiphoton polymerization, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **21**(4), 344–353 (2015).
- [26] A. Selimis, V. Mironov, M. Farsari, Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing, *Microelectron. Eng.* **132**, 83–89 (2015).
- [27] E. Skliutas, S. Kasetaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaite, M. Malinauskas, Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing, *Opt. Eng.* **57**(04), 1 (2018).
- [28] G. Witzgall, R. Vrijen, E. Yablonovitch, V. Doan, B. J. Schwartz, Single-shot two-photon exposure of commercial photoresist for the production of three-dimensional structures, *Opt. Lett.* **23**(22), 1745–1747 (1998).
- [29] V. Pinto, P. Sousa, V. Cardoso, G. Minas, Optimized SU-8 processing for low-cost microstructures fabrication without cleanroom facilities, *Micromachines* **5**(3), 738–755 (2014).
- [30] P. K. Dey, B. Pramanick, A. Ravi, S. Show, S. Das, Microstructuring of SU-8 resist for mems and bio-applications, *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.* **3**((1)), 118–129 (2010).
- [31] W.-S. Kim, R. Houbertz, T.-H. Lee, B.-S. Bae, Effect of photoinitiator on photopolymerization of inorganic-organic hybrid polymers (ORMOCER®), *J. Polym. Sci. B* **42**(10), 1979–1986 (2004).
- [32] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication, *ACS Nano* **2**(11), 2257–2262 (2008).
- [33] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, A. Gaidukevičiūre, Z. Balevičius, A. Piskarskas, C. Fotakis, S. Pissadakis, D. Gray, R. Gadonas, M. Vamvakaki, M. Farsari, 3D microoptical elements formed in a photostructurable germanium silicate by direct laser writing, *Opt. Lasers Eng.* **50**(12), 1785–1788 (2012).
- [34] R. Houbertz, L. Fröhlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Bräuer, J. Serbin, B. Chichkov, Inorganic-organic hybrid polymers for information technology: from planar technology to 3D nanostructures, *Adv. Eng. Mater.* **5**(8), 551–555 (2003).



- [35] Micro resist technology, Transmittance of ORMOCERE photopolymers, [microresist.de/en/products/hybrid-polymers/uv-imprint-uv-moulding/ormocomp\(2018-05-24\)](http://microresist.de/en/products/hybrid-polymers/uv-imprint-uv-moulding/ormocomp(2018-05-24)).
- [36] A. Ovsianikov, S. Schlie, A. Ngezahayo, A. Haverich, B. N. Chichkov, Two-photon polymerization technique for microfabrication of CAD-designed 3D scaffolds from commercially available photosensitive materials, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* **1**(6), 443–449 (2007).
- [37] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **18**(10), 10209 (2010).
- [38] Q. Sun, S. Juodkazis, N. Murazawa, V. Mizeikis, H. Misawa, Femtosecond laser photopolymerization of photonic and free-movable microstructures in sol-gel hybrid resist, in W. V. Schoenfeld, J. J. Wang, M. Loncar, T. J. Suleski (eds.), *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics III* (SPIE, 2010).
- [39] A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löb-ler, K. Sternberg, K.-P. Schmitz, 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 Biomaterialia* **7**(3), 967–974 (2011).
- [40] V. Rajamanickam, L. Ferrara, A. Toma, R. P. Zaccaria, G. Das, E. D. Fabrizio, C. Libe-rale, Suitable photo-resists for two-photon polymerization using femtosecond fiber lasers, *Microelectron. Eng.* **121**, 135–138 (2014).
- [41] R. Buividas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, Nano-groove and 3D fabrication by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, *Opt. Mater. Express* **3**(10), 1674 (2013).
- [42] L. Gallais, D.-B. Douti, M. Commandre, G. Batavičiūtė, E. Pupka, M. Ščiuka, L. Smala-kys, V. Sirutkaitis, A. Melninkaitis, Wavelength dependence of femtosecond laser-induced damage threshold of optical materials, *J. Appl. Phys.* **117**(22), 223103 (2015).
- [43] M. F. Koldunov, A. A. Manenkov, Theory of laser-induced inclusion-initiated damage in optical materials, *Opt. Eng.* **51**(12), 121811–1 (2012).
- [44] B. J. Nagy, L. Gallais, L. Vamos, D. Oszetzky, P. Racz, P. Dombi, Direct comparison of kilohertz- and megahertz-repetition-rate femtosecond damage threshold, *Opt. Lett.* **40**(11), 2525 (2015).
- [45] A. A. Manenkov, Fundamental mechanisms of laser-induced damage in optical materials: today’s state of understanding and problems, *Opt. Eng.* **53**(1), 010901 (2014).

- [46] Lasers and laser-related equipment — Test methods for laser-induced damage threshold — Part 1: Definitions and general principles, [iso.org/obp/ui/iso:std:iso:21254:-1:ed-1:v1:en](https://www.iso.org/obp/ui/iso:std:iso:21254:-1:ed-1:v1:en) (2018-05-24).
- [47] G. Batavičiūtė, P. Grigas, L. Smalakys, A. Melninkaitis, Revision of laser-induced damage threshold evaluation from damage probability data, *Rev. Sci. Instrum.* **84**(4), 045108 (2013).
- [48] N. Sanner, O. Uteza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics, *Appl. Phys. A* **94**(4), 889–897 (2009).
- [49] A. del Campo, C. Greiner, SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography, *J. Micromech. Microeng.* **17**(6), R81–R95 (2007).
- [50] D. Gailevičius, L. Jonušauskas, D. Sakalauskas, Z. Hayran, H. Kurt, M. Turduev, S. Šarkirzanovas, S. Juodkazis, V. Mizeikis, R. Gadonas, K. Staliunas, M. Malinauskas, Laser nanolithography and pyrolysis of SZ2080 hybrid for slowing light in 3D photonic crystals, in G. von Freymann, W. V. Schoenfeld, R. C. Rumpf (eds.), *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics X* (SPIE, 2017).

# Santrauka

## Polimerinių tūrinių mikrodarinių atsparumo femtosekundinei lazerinei spinduliutei tyrimas

Laurynas Čekanavičius

Siekiant proveržio mikrooptinių elementų formavimo 3DLL būdu kuriant naujos kartos prietaisus preciziniam šviesos erdvinių ir spektrinių savybių valdymui, netiesinei mikroskopijai ar medžiagų apdirbimui, pirmiausia reikia rasti optiškai atsparias ir realiomis sąlygomis pritaikomas medžiagas ar kitus patrauklius mikrooptikos gamybos būdus. Šiuo tikslu naudoti, pvz. stiklą, neparanku. Optinio tikslumo apdirbimo būdai sudėtingi, o kokybė mikrooptikai nepakankama. Alternatyva - hibridiniai fotopolimerai, kurie pasižymėtų stiklui būdingomis fizikinėmis savybėmis, suformuotų elementų momentiniu ir ilgalaikiu optiniu atsparumu intensyviai lazerinei spinduliutei. Norint sėkmingai vystyti mikrooptikos raidą, reikia kiekybiškai ištirti 3DLL suformuotus tūrinius trimačius mikrooptinius elementus, kurie savo optiniu atsparumu skiriasi nuo plonų plėvelių ir storų elementų.

Šiame eksperimentiniame darbe siekta kokybiškai ir kiekybiškai įvertinti 3D mikrodarinių iš įvairių fotopolimerų optinio atsparumo slenksčius naudojant praktiškai įgyvendinamą ISO standartizuotos metodikos artinį, palyginti juos tarpusavyje bei su standartinėmis litografijoje, stereolitografijoje naudojamomis medžiagomis.

Nustatyta, kad ultrasparčiosios 3D lazerinės litografijos būdu iš skirtingų fotopolimerų pirmtakų suformuotų vienodų mikrodarinių masyvų išmatuotas optinis atsparumas skiriasi. Parodyta, kad pritaikius S-į-1 ISO metodikos artinį tiesioginiu lazeriniu rašymu suformuotų tūrinių mikrodarinių optinės pažaidos slenksčio nustatymui, išmatuotas hibridinių organinių-neorganinių fotopolimerų (skirtų 3DLL) optinis atsparumas didesnis ( $> 100 \text{ mJ/cm}^2$ ), nei organinių fotopolimerų ( $< 40 \text{ mJ/cm}^2$ ).

Iš 7 tirtų skirtingų fotopolimerų geriausiu optiniu atsparumu pasižymi nefotojautrintas SZ2080 fotopolimeras -  $E_{SZ2080} = 125,26 \pm 98,7 \text{ mJ/cm}^2$ . To paties fotopolimero skirtingais FI fotojautrinti mišiniai pasižymėjo daugiau nei tris kartus mažesniu optinės pažaidos slenksčiu. Įvertinus nefotojautrinto SZ2080 senėjimo įtaką mikrodarinių optiniam atsparumui, nustatyta, jog dariniai sendami netampa optiškai mažiau atsparūs, o optinės pažaidos slenkstis, priešingai, galimai net išauga dėl susidarančio tvirtesnio polimerinių grandinių tinklo, pilnai išgaruojančio tirpiklio.

Kokybiškai tiriant fotopolimerams būdingas optinės pažaidos morfologijas, galima išskirti skirtingų pažaidos mechanizmų sąlygotus pažeidimus ir įvertinti galimą jų priežastingumą. Šiam vertinimui reikalinga tinkama įranga, kaip pakankamo didinimo optinis mikroskopas. Skenuojantis elektronų mikroskopas tokiems matavimams nėra tinkamas, nes elektronų pluoštas papildomai pažeidžia paveiktus mikrodarinius, neįmanoma registruoti nepaviršinių pažeidimų.

# Summary

## Resilience of Volumetric Polymer Microstructures to Femtosecond Irradiation Laurynas Čekanavičius

In order to achieve breakthrough in micro-optical elements formation by 3D laser lithography, initiate development of new generation devices for precise spatial, spectral light properties control, nonlinear microscopy and materials processing, first of all, it is necessary to find optically resilient and under real conditions practically implementable materials. For this purpose, the use of such materials as glass is inconvenient. Its' optical precision machining methods are complex and expensive, quality is often insufficient for micro-optical applications. An alternative - photopolymers that demonstrate similar to glass physical properties, formed elements have instantaneous and long-term optical resilience to intensive laser radiation. In order to successfully develop area of micro-optics, it is important to quantitatively investigate 3DLL formed volumetric micro-optical elements and their optical resilience.

In this experimental work it was aimed to qualitatively and quantitatively assess laser-induced damage thresholds (LIDT) of 3D micro-structures by 3DLL formed from various photopolymers using the practically applicable ISO standardized methodology, comparing them with each other and with standard in lithography, stereolithography materials.

It has been determined that measured optical resilience of ultrafast 3D laser lithography produced uniform structures from various prephotopolymers differ. It was demonstrated, that after applying S-on-1 standardized ISO methodology for by direct laser writing formed volumetric polymer microstructures LIDT, measured optical resilience of hybrid organic-inorganic photopolymers (developed for 3DLL) is higher ( $> 100 \text{ mJ/cm}^2$ ) compared to organic photopolymers ( $< 40 \text{ mJ/cm}^2$ ).

From the 7 investigated different photopolymers, the best optical resilience is of the non-photosensitised SZ2080 photopolymer -  $E_{SZ2080} = 125,26 \pm 98,7 \text{ mJ/cm}^2$ . LIDT values of the same photoresist with different photoinitiators were more than three times lower than SZ2080 without photoinitiator. Assessing the influence of aging effect of SZ2080 on the microstructures optical resilience, it was found that the structure is not optically diminishing in time, and its LIDT, on the contrary, may even increase due to the formation of a stronger network of polymer chains by more effective crosslinking, solvent completely evaporates.

Qualitatively investigating the optical damage morphologies characteristic to certain photopolymers, it is possible to distinguish the damage caused by different mechanisms and to evaluate the possible causality. This evaluation requires appropriate equipment, such as sufficiently magnifying optical microscope. The scanning electron microscope is not suitable for such measurements, since the electron beam additionally affects the irradiated microstructures, it is impossible to record non-surface damage.

ČEKANA VIČIUS, Laurynas. Polimerinių tūrinių mikrodarinių atsparumo femtosekundinei lazerinei spinduliotei tyrimas: Lazerinių technologijų magistro studijų programos baigiamasis darbas. Vad. dr. Mangirdas Malinauskas. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 45 p.

## **Anotacija**

Darbe nagrinėjamas iš skirtingų fotopolimerų pirmtakų suformuotų tūrinių mikrodarinių optinis atsparumas veikiant juos daugeliu lazerio spinduliuotės impulsų. Nustatyta, jog hibridinių organinių-neorganinių fotopolimerų skirtų 3DLL optinis atsparumas didesnis, nei organinių fotopolimerų. Išmatuota, jog didžiausias optinės pažeidimo slenkstis būdingas nefotojautrintam SZ2080, kuris yra organiškai modifikuotas silicis. Parodyta, kad S-į-1 standartizuotos ISO metodikos praktiškai įgyvendinamas artinys pritaikomas tiesioginiu lazeriniu rašymu suformuotų tūrinių mikrodarinių optinės pažeidimo slenkščio nustatymui. Pademonstruota, jog optines pažeidimas tiriant optiniu mikroskopu galima kokybiškai įvertinti skirtingiems fotopolimerams būdingus optinius pažeidimus, galimą jų priežastingumą.

## Pagal baigiamąjį darbą parengti pranešimai ir publikacijos

### Pranešimai konferencijose:

1. L. Jonušauskas, L. Čekanavičius, G. Rimšelis, D. Gailevicius, M. Malinauskas, „The optical damage threshold of femtosecond 3D nanolithography produced microstructures under intense femtosecond irradiation“, SPIE Photonics West 2018, San Franciskas, JAV, 2018.
2. L. Čekanavičius, L. Jonušauskas, M. Malinauskas, „The optical damage threshold of femtosecond 3D nanolithography produced microstructures under intense femtosecond irradiation“, Open Readings 2018, Vilnius, Lietuva, 2018.
3. L. Jonušauskas, L. Čekanavičius, A. Butkutė, M. Malinauskas, „Quantitative investigation of laser induced damage threshold of femtosecond laser lithography produced 3D structures“, 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Edinburgas, Jungtinė Karalystė, 2018. (priimtos tezės)
4. L. Jonušauskas, L. Čekanavičius, A. Butkutė, M. Malinauskas, „Qualitative and quantitative investigation of free-form fs laser made structures to intense ultrafast laser radiation“, 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Vilnius, Lietuva, 2018. (priimtos tezės)

### Publikacijos:

1. L. Jonušauskas, L. Čekanavičius, G. Rimšelis, D. Gailevicius, M. Malinauskas, „The optical damage threshold of 3D nanolithography produced microstructures under intense femtosecond irradiation“, Proc. SPIE 10544, **1054417** (2018).
2. L. Čekanavičius, L. Jonušauskas, A. Butkutė, M. Malinauskas, „Methods and challenges in laser-induced damage threshold evaluation of volumetric photopolymerized microstructures“, Proc. SPIE 10677, **106772K** (2018).
3. Rengiama publikacija Applied Surface Science žurnalui, turinčiam 3,37 cituojamumo rodiklį.