

Datum der Verteidigung:

8. Mai 2018

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Nolte,
Institute of Applied Physics,
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Ostendorf,
Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik,
Ruhr-Universität Bochum

Prof. Dr. Georg von Freymann,
Fachbereich Physik,
Arbeitsgruppe Optische Technologien und Photonik,
Technische Universität Kaiserslautern

Untersuchungen zur sub-100 nm Strukturierung
von Hybridpolymeren mittels Zwei-Photonen
Absorption und Anwendungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Sönke Steenhusen

Abkürzungsverzeichnis

Acronym	Bedeutung
2PP	Zwei-Photonen-Polymerisation
AFM	Atomic Force Microscopy
AOM	Akusto-Optischer Modulator
cw	continuous wave
DOE	Diffraktives Optisches Element
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FWHM	Full Width Half Maximum
IPSF	Intensity Point Spread Function
LSM	Laser Scanning Microscopy
MPA	Multi-Photon-Absorption
NA	Numerische Apertur
ND-Filter	Neutraldichtefilter
PSO	Position Synchronized Output
REM	Rasterelektronenmikroskop
SHG	Second Harmonic Generation
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscopy
STED	Stimulated Emission Depletion
TPA	Two-Photon-Absorption
Voxel	Volumen-Pixel

Verwendete Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche einer Bande im Raman-Spektrum	[1]
a	Beschleunigung des Achsensystems	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right]$
b	Exponent der nicht-linearen Absorption	[1]
c_1	Laterales Strahlzentrum in X-Richtung	[m]
c_p	Spezifische Wärmekapazität eines Stoffes	$\left[\frac{\text{J}}{\text{kgK}}\right]$
d	Voxelgröße oder Linienbreite	[m]
da	Startposition der Strukturierung relativ zum Substrat	[m]
d_{diff}	Durch Beugung begrenzte optische Auflösung	[m]
dH	Reaktionsenthalpie	[J]
dH_{poly}	Enthalpie pro Molekül	[J]
$d\omega$	Bandbreite eines Laserpulses	[Hz]
dT	Abfall der Transmission	[1]
D_X	Diffusionskonstante eines Moleküls X	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
dxy	Distanz zwischen zwei benachbarten Linien	[m]

Symbol	Bedeutung	Einheit
dz	Axiale Soll-Position des Brennpunkts	[m]
E_p	Energie eines Laserpulses	[J]
F	Fluenz der Laserstrahlung	$\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2}\right]$
f	Radikalfallenfaktor	[1]
f_L	Brennweite einer Fokussieroptik	[m]
h	Höhenunterschied	[m]
h_{Linse}	Höhe einer Mikrolinse	[m]
	Plancksches Wirkungsquantum	[Js]
I	Intensität der Laserstrahlung (Leistung pro Fläche)	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}\right]$
I_0	Spitzenintensität auf der optischen Achse bzw. im zeitlichen Zentrum eines Laserpulses	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}\right]$
k_i	Initiierungskonstante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}\right]$
k_p	Propagationskonstante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}\right]$
k_t	Terminierungskonstante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}\right]$
k_{therm}	Wärmeleitfähigkeit	$\left[\frac{\text{W}}{\text{mK}}\right]$
k_z	Inhibierungskonstante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}\right]$
L	Küvettenlänge	[m]
l	Länge einer strukturierten Linie	[m]
m	Steigung der Geraden bei Z-Scan-Messungen	$\left[\frac{1}{\text{W}}\right]$
M^2	Strahlqualität des Lasersystems	[1]
m_{mol}	Molmasse eines Stoffes X	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$
m_X	Masse eines Stoffes X	[kg]
N	Photonenfluss (entspricht $\frac{I}{\omega_0}$)	$\left[\frac{1}{\text{m}^2\text{s}}\right]$
n	Brechzahl	[1]
N_0	Photonenfluss auf der optischen Achse	$\left[\frac{1}{\text{m}^2\text{s}}\right]$
N_a	Avogadro-Konstante	$\left[\frac{1}{\text{mol}}\right]$
P	Laserleistung	[W]
p	Anzahl der vernetzenden Gruppen	[1]
Q	Wärmemenge	[J]
Q_{max}	Theoretisch mögliche Gesamtwärmemenge	[J]
r_{Linse}	Radius einer Mikrolinse	[m]
R_p	Polymerisationsrate	$\left[\frac{\%}{\text{s}}\right]$
s	Abweichung von der axialen Soll-Position des Brennpunkts	[1]
s_b	Strecke, bis das Achsensystem die Sollgeschwindigkeit erreicht hat	[m]
T	Transmissionsgrad	[1]
t	Belichtungszeit	[s]
T_0	Anfangstemperatur	[K]
t_b	Dauer bis das Achsensystem die Sollgeschwindigkeit erreicht hat	[s]

Symbol	Bedeutung	Einheit
t_{ges}	Dauer zum Schreiben einer Rasterlinie	[s]
t_l	An-Zeit des Lasers beim Schreiben einer Rasterlinie	[s]
v	Schreibgeschwindigkeit	$[\frac{m}{s}]$
v_{opt}	Geschwindigkeit, bei der die Gesamtdauer zum Schreiben einer Linie minimal ist	$[\frac{m}{s}]$
w_0	$1/e^2$ -Radius eines Gauß-förmigen Laserstrahls an seiner Taille bei $z = 0$	[m]
w_f	$1/e^2$ -Radius eines Gauß-förmigen Laserstrahls vor der Fokussierung	[m]
X_0	Anfangsdichte einer Substanz X	$[\frac{mol}{m^3}]$
x_a	Klingenposition einer Knife-Edge-Messung	[m]
z	Voxellänge	[m]
z_R	Rayleigh-Länge: Abstand vom Ort des minimalen Strahlradius, bei dem der Strahlradius um den Faktor $\sqrt{2}$ zugenommen hat.	[m]
α	Linearer Absorptionsquerschnitt	$[\frac{1}{m}]$
$\alpha_{M,X}$	Molarer linearer Absorptionsquerschnitt einer Substanz X	$[\frac{m^2}{mol}]$
$\alpha_{T,X}$	Spezifischer linearer Absorptionsquerschnitt einer Substanz X	$[m^2]$
β	Absorptionsquerschnitt der Zwei-Photonen-Absorption	$[\frac{m}{W}]$
β_G	Verhältnis von Eingangsapertur zu Strahlradius	[1]
ΔX	Fehler einer Messgröße X	[[X]]
ϵ	Elliptizität einer Intensitätsverteilung	[1]
ϵ_L	Elliptizität einer Linie	[1]
η	organischer Vernetzungsgrad	[%]
η_{diff}	Beugungseffizienz einer diffraktiven Struktur	[%]
η_{max}	Sättigungswert des organischen Vernetzungsgrads	[%]
λ	Wellenlänge	[m]
ν	Wiederholrate des Lasersystems	[Hz]
ω_0	Zentralkreisfrequenz eines Laserpulses	[Hz]
ϕ	Phasenunterschied	[rad]
ψ	Quantenausbeute bei der Anregung eines Photoinitiators	[1]
ρ	Konzentration von aktivierten Initiatorradikalen	$[\frac{1}{m^3}]$
ρ_0	Anfangskonzentration an Photoinitiatormolekülen	$[\frac{1}{m^3}]$
ρ_{th}	Schwellwert der Radikalkonzentration, bei dem eine Polymerisation ausgelöst wird	$[\frac{1}{m^3}]$
ρ_x	Dichte eines Stoffes X	$[\frac{kg}{m^3}]$
σ_2	Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt	$[m^4s]$
σ_2^*	Effektiver Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt (Produkt aus σ_2 und ψ)	$[m^4s]$
τ_p	$1/e^2$ -Dauer eines Laserpulses	[s]

Symbol	Bedeutung	Einheit
θ_{div}	Halber Öffnungswinkel oder Divergenzwinkel	[rad]

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Verwendete Symbole	I
1. Einleitung	3
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Grundlagen und Stand der Technik der Zwei-Photonen-Polymerisation	4
2.2. Fundamentale Mechanismen der Strukturentstehung	6
2.3. Einfaches Modell zur Strukturausbildung	10
2.4. Z-Scan	12
3. Experimenteller Teil	14
3.1. Materialien	14
3.1.1. Hybridpolymere als Resistmaterialien	14
3.1.2. Photoinitiatoren	16
3.1.3. Kompositmaterial für die Fokus-Vermessung	18
3.2. Anlage zur Strukturierung mit Zwei-Photonen-Polymerisation	18
3.2.1. Z-Scan	20
3.2.2. Probenpräparation und Entwicklung	21
3.3. Messverfahren	22
3.3.1. Atomic Force Microscopy und Mikro-Raman-Spektroskopie	22
4. Ergebnisse und Diskussion	23
4.1. Mechanismen der Voxelentstehung	23
4.1.1. Technisches Anregungsvolumen	23
4.1.2. Ausnutzen des Schwellwertverhaltens	37
4.1.3. Untersuchungen zum chemischen Reaktionsvolumen	43
4.2. Voruntersuchungen zur Strukturherstellung	65
4.2.1. Bestimmung des räumlichen Strahlprofils	66
4.2.2. Automatische Substraterkennung - Autofokus	67
4.2.3. Untersuchungen zur Strukturstabilität	68
4.2.4. Oberflächenrauheit	72
4.2.5. Dynamik des Positioniersystems	77
4.2.6. Optimierung der Rasterstrategie	78
4.3. Applikationsbeispiele	80
4.3.1. Mikrolinsen	80
4.3.2. Diffraktive optische Elemente	86
4.3.3. Weitere Strukturen	91
5. Zusammenfassung und Ausblick	98

6. Anhang	101
Liste eigener Veröffentlichungen	113
Ehrenwörtliche Erklärung	115
Lebenslauf	116
Danksagung	117
Literatur	118
Abbildungsverzeichnis	140
Tabellenverzeichnis	142

1. Einleitung

„Kann 3D-Druck die Welt verändern?“ - Diese provozierende Frage stellt der Washingtoner Think-tank Atlantic Council in seinem strategischen Ausblick vom Oktober 2011 [1]. Die Analysten kommen zu dem Schluss, dass additive Fertigung, wie z.B. Selektives Laser Sintern metallischer 3D-Bauteile, in Anbetracht der Möglichkeit die Produktion von Bauteilen stark zu delokalisieren, tatsächlich fundamentale Änderungen in der Weltwirtschaft hervorrufen könnte. Neben dieser angesprochenen Annäherung der Produktion an den Ort der Wertschöpfung und der damit verbundenen Deglobalisierung berge die Technologie das Potential aufgrund der wegfallenden Logistik enorme Mengen an CO₂ einzusparen. Darüber hinaus würden Möglichkeiten geschaffen, hoch-spezialisierte Produkte, oft auch für kleine Märkte mit spezifischen Anforderungen zu niedrigen Kosten zu schaffen, da additive Fertigung als generische Technologie kein Retooling beim Umstellen der Produktion benötigt.

Ein großes Potential für die additive Fertigung spezialisierter Komponenten birgt auch die Zwei-Photonen-Polymerisation mit ultrakurzen Laserpulsen, kurz 2PP, die als Analogon zum 3D-Druck auf mikroskopischen Skalen betrachtet werden kann [2–4]. Gewiss wird sie aufgrund der adressierten Größenordnungen nicht den sozioökonomischen Impact erreichen, der für den makroskopischen 3D-Druck erwartet wird („Dritte industrielle Revolution“). Dennoch bietet sie als Rapid Prototyping-Technologie die Perspektive für spezielle Anwendungsfelder maßgeschneiderte Lösungen zu liefern. Besonders in der Herstellung, Erforschung und Anwendung von Mikrostrukturen eröffnen sich durch 2PP Funktionen, die durch überwiegend planar arbeitende top-down oder bottom-up-Strukturierungsverfahren [5] bisher nicht realisierbar waren [2, 6]. So wird die 2PP z.B. eingesetzt, um photonische Kristalle [7–9] und Gewebestützstrukturen (Scaffolds) [10–14] für die biomedizinische Forschung herzustellen. Beide Gebiete profitieren hier von der inhärenten Möglichkeit der 3D-Strukturierung, die bei der 2PP aus einer räumlichen Einschränkung der Polymerisationsreaktion auf das Fokusvolumen der eingesetzten ultrakurzen Laserpulse resultiert. Für die Anwendung von mittels 2PP hergestellten Strukturen ist nicht nur die grundlegende Darstellbarkeit der dreidimensionalen Geometrien von Bedeutung, sondern auch die Eigenschaften des verwendeten Photopolymers. Dieses muss nicht nur mit der 2PP strukturierbar sein, sondern sollte auch nach der Fertigung im Bauteil anwendungsspezifische Eigenschaften aufweisen. Da die meisten in der Literatur verwendeten Photopolymere rein kommerziell erhältliche Standardmaterialien sind, die meist für ganz andere Anwendungen entwickelt wurden, ist i.A. nicht sichergestellt, dass die hergestellten Strukturen die für die Anwendung nötigen Materialeigenschaften aufweisen. Daher wurde im Rahmen dieser Dissertation die Materialklasse der anorganisch-organischen Hybridpolymere (ORMOCER[®]e¹) gewählt [15]. Die stellen eine variable Materialplattform dar, die anwendungsspezifisch angepasst werden kann. Ziel dieser Dissertation ist es daher die Strukturentstehung der ORMOCER[®]e mit der 2PP zu untersuchen und zu einem besseren Verständnis der Licht-Materie Wechselwirkung zu kommen. Im Fokus stehen dabei grundlegende Untersuchungen zur erreichbaren minimalen Strukturgröße, die im Bereich von 100 nm liegen sollte [16, 17]. Diese gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend auf konkrete

¹Eingetragene Marke der Fraunhofer Gesellschaft für Angewandte Forschung e.V.

Anwendungen, die sich überwiegend im Bereich der Mikrooptik befinden, übertragen. So ist der Anspruch und das Ziel dieser Dissertation den Prozess der 2PP auf einer geeigneten Materialplattform nutzbar zu machen, die es erlaubt, die hergestellten Strukturen in Anwendungsszenarien einzusetzen, die über den Stand der Technik hinausgehen. Dies können z.B. im Bereich der Mikrooptik besonders präzise abbildende und temperaturstabile Linsen sein oder im biomedizinischen Bereich Scaffolds aus neuartigen biokompatiblen ORMOCER[®]en.

Diese Dissertation gliedert sich wie folgt: Anschließend an die Einleitung werden zunächst die notwendigen Hintergründe zur Zwei-Photonen-Polymerisation, insbesondere die Theorie der Strukturentstehung, im theoretischen Teil erläutert. Dort werden auch weitere zum Verständnis der Verfahren und der Ergebnisse benötigte theoretische Grundlagen erarbeitet. Im folgenden experimentellen Teil werden die eingesetzten Strukturierungs- und Charakterisierungsverfahren, sofern sie nicht als Standardverfahren zu betrachten sind, sowie die verwendeten Materialien beschrieben. Der Hauptteil der Arbeit ist der dann folgende Ergebnis- und Diskussionsteil, der sich in zwei Abschnitte teilt. Zuerst sind grundlegende Untersuchungen zur Strukturentstehung in der 2PP Gegenstand der Diskussion, die dann im zweiten Abschnitt in verschiedene Anwendungsgebiete transferiert werden. Im abschließenden Teil der vorliegenden Arbeit werden die erlangten Ergebnisse im Kontext des Stands der Technik zusammengefasst und ein Ausblick auf eine gewinnbringende Weiterverwendung der Ergebnisse und sinnvolle Fortsetzung der Forschung auf diesem Gebiet gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen und Stand der Technik der Zwei-Photonen-Polymerisation

Die 2PP basiert i.A. auf einer photochemisch ausgelösten Verfestigungsreaktion eines Polymers, die auf einer lokalisierten Zwei-Photonen-Absorption beruht. Es handelt sich um einen Lithographie-Prozess, bei dem ähnlich wie in der konventionellen Lithographie (mit z.B. UV-Licht) die Interaktion des Lichts mit einem Photopolymer (auch als Photoresist oder Fotolack bezeichnet) derart räumlich gesteuert wird, dass nach einem Entwicklungsschritt mit einem geeigneten Lösemittel die gewünschte Struktur auf dem Substrat verbleibt. Eine 2PP ohne Entwicklungsschritt ist auch denkbar, was in Abschnitt 4.3.3.1 gezeigt ist. In der konventionellen Lithographie wird die Selektivität der belichteten Bereiche entweder durch eine Maskenbelichtung (konventionelle UV-Lithographie [18]) einer kompletten Resistschicht (paralleles Verfahren) oder durch das serielle Rastern eines Laserstrahls über die zu belichtenden Bereiche (Laserdirektschreiben mit continuous wave (cw) UV-Lasern [19]) erreicht. Bei beiden Verfahren kommt es überall, wo das Licht auf das Polymer trifft, zu einer Interaktion, deren Natur von der Art des Polymers bestimmt wird. Im Gegensatz zu diesen konventionellen Verfahren verwendet man bei der 2PP Laserpulse mit Pulsdauern im Femtosekunden-Bereich, deren Wellenlänge so gewählt wird, dass sie nicht mit dem Polymer interagieren. Das Photopolymer ist üblicherweise transparent, weil die Photonenenergie nicht ausreicht, um eine Anregung zu bewirken. Dadurch dass die ultrakurzen Laserpulse bei der 2PP in das Polymer fokussiert werden, kann es aber im Brennpunkt zu einem Zwei-Photonen-Übergang kommen, weil dort die dafür notwendigen Lichtintensitäten erreicht werden.

Durch Absorption zweier langwelliger Photonen können so die gleichen chemischen Änderungen ausgelöst werden, die auch in der konventionellen Lithographie die Definition der Strukturen bewirken. Dies ist anschaulich in Abbildung 1 (a) dargestellt. Durch die Begrenzung des Inter-

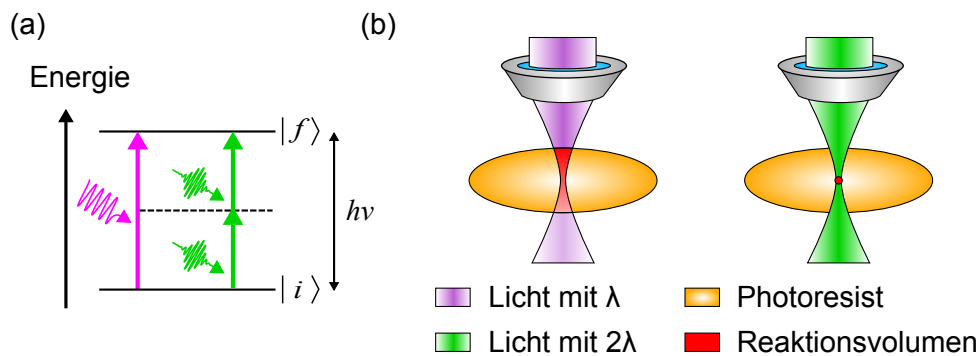


Abbildung 1: (a) Darstellung des TPA-Übergangs durch Absorption zweier langwelliger Photonen mit Energie $E_{if}/2$ (grün) statt eines kurzwelligen Photons hoher Energie E_{if} (violett). (b) Konventionelle UV-Strukturierung im Vergleich zur 2PP.

aktionsbereichs ausschließlich auf ein Volumen, in dem die Lichtintensität ausreichend hoch ist, können nun durch Bewegen des Brennvolumens im Raum dreidimensionale Strukturen in einem Prozessschritt erzeugt werden. Dies ist auch in Abbildung 1 (b) schematisch dargestellt. Die linke Illustration würde dem Laserdirekt schreiben entsprechen, während die rechte Hälfte das Prinzip der 2PP illustriert. Bisher wurde nur von einer „Interaktion“ des Lichts mit dem Photoresists gesprochen, weil zwischen zwei Arten von Resisten unterschieden wird [20]:

- Negativ Resiste verhalten sich derart, dass der Resist durch Polymerisation dort aushärtet, wo die Interaktion mit dem Licht stattfindet.
- Bei positiv Resisten wird die Löslichkeit des belichteten Resists z. B. durch Bindungsbruch erhöht, so dass nach der Entwicklung der nicht belichtete Bereich auf dem Substrat verbleibt.

Der Begriff 2PP adressiert spezifisch die Strukturierung eines negativ Resists mittels Polymerisation [21]. Dies erfordert nicht zwangsläufig einen Phasenübergang von flüssig nach fest während der Belichtung, sondern nur eine Verminderung der Löslichkeit im belichteten Bereich. Ähnliche 3D-Verfahren, wie z.B. das Induzieren von Volumenmodifikationen in Gläsern [22, 23] oder die Strukturierung von positiv Resisten durch licht-induzierten Bindungsbruch [24] nutzen generell Zwei- (TPA) oder Mehr-Photonen-Übergänge (MPA) zur Materialmodifikation [25]. Die Vor- und Nachteile des 2PP-Verfahrens sind Gegenstand der in dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungen und sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

- + Inhärente 3D-Strukturierung durch räumliche Begrenzung der Verfestigungsreaktion.
- + Durch passende Wahl von Optik und Schreibparametern lässt sich die 2PP sowohl für mikroskopische als auch für makroskopische Anwendungen skalieren.
- + Die räumliche Auflösung ist wegen eines Schwellwertprozesses nicht beugungslimitiert.
- Die 2PP ist ein serielles Verfahren mit sehr kleinen fundamentalen Struktureinheiten, die auch Volumen-Pixel (Voxel) genannt werden. Dadurch hängt die Herstellungsdauer für die

- gewünschte Struktur stark vom Gesamtvolumen und dem Rasterabstand ab.
- Die Strukturausbildung ist aufgrund von Aberrationen im Volumen nicht konstant.
- Das Prozessfenster der 2PP ist i.A. kleiner als bei konventionellen Prozessen. Die eingesetzten Materialsysteme brauchen eine hohe Sensitivität für den TPA-Übergang und dürfen weder thermisch geschädigt werden noch durch lineare Absorption der fs-Laserpulse aushärten.

Die Literatur im Bereich der 2PP beschreibt den Stand der Technik aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln. Während sich eine Reihe von Veröffentlichungen mit der Erforschung der physikalischen Grundlagen und der Prozessoptimierung beschäftigt, betrachten andere Veröffentlichungen die 2PP lediglich als Vehikel zur Realisierung von spezifischen Anwendungen, oft ohne dabei die phänomenologischen Grundlagen des Prozesses als möglichen Hemmschuh in Betracht zu ziehen. Zu erstgenannten Grundlagenuntersuchungen zählen z.B. Studien zur Polymerisationskinetik [26, 27] und Strukturentstehung unter Berücksichtigung der Strukturierungsparameter wie Pulseigenschaften (Dauer, Energie, Wellenlänge), des Materialsystems [10, 21, 28, 29] und der eingesetzten Fokussieroptik [30, 31] sowie Optimierungen der Rasterstrategie [32–34] und des Strukturierungsaufbaus [35]. Hinsichtlich der Anwendungen werden neben photonischen Kristallen und Scaffold-Strukturen diverse Applikationen einerseits in der Medizintechnik, wie Mikronadeln [36] und Mikrofluidiksysteme [37], aber vor allem in der Photonik adressiert. Hier sind insbesondere mikrooptische (Freiform-)Strukturen, wie Linsen [38, 39] und diffraktive Elemente [40, 41], neben Volumenstrukturierungen für optische Datenübertragung [42–46] zu nennen.

Bisher ist wenig betrachtet worden, wie sich verbesserte Prozessbedingungen und Materialeigenschaften auf der Anwendungsseite auswirken. Ein erfolgreiches Beispiel für eine auf die Bedürfnisse der 2PP angepasste Prozessführung ist der Einsatz von Dip-In-Lithographie, um quasi beliebige Strukturhöhen frei von Aberrationen in der 2PP zu erreichen [47, 48]. Diese Technik, bei der die Fokussieroptik in das Polymer eingetaucht wird, ist mittlerweile in Kombination mit Galvoscaner-Spiegeln die am häufigsten eingesetzte Ausführungsform zur Herstellung besonders hoher 3D-Mikrostrukturen. Weiterhin konnte die erreichbare Strukturauflösung durch Stimulated Emission Depletion (STED) inspirierte Lithographie [49, 50] deutlich verbessert werden, was allerdings einen signifikant erhöhten experimentellen Aufwand erfordert. Auch Ansätze zur Parallelisierung des Prozesses im Hinblick einer Steigerung des Durchsatzes sind z.B. anhand des Einsatzes von Raumlicht-Modulatoren [51] zu erkennen. Hinsichtlich der eingesetzten Materialien wurde bisher wenig zielgerichtete Entwicklung speziell für die 2PP betrieben. Zumeist werden kommerziell erhältliche, rein organische Polymere eingesetzt. Der Trend geht allerdings dahin, maßgeschneiderte Materialien, die mehr Funktionen als die bloße Bereitstellung eines dreidimensionalen Polymergerüsts bieten, für die 2PP einsatzfähig zu machen [21]. Auch an der Metallisierung von 2PP-Strukturen [52–57] und Polymerkompositen mit aktiven, z.B. magnetischen Eigenschaften [58, 59] wird geforscht.

2.2. Fundamentale Mechanismen der Strukturentstehung

Auch wenn die im vorherigen Abschnitt erläuterten Grundlagen der 2PP naheliegend erscheinen, herrschen in der Literatur unterschiedliche Meinungen zur Bedeutung der verschiedenen

Mechanismen für die Strukturentstehung. Bevor dies im Detail ausgeführt wird, soll ein grundlegendes Konzept zur Klassifizierung von Wechselwirkungsmechanismen eingeführt werden [16]:

Technisches Anregungsvolumen Fiktives Volumen, das alle Prozesse bis zur Anregung des Photoinitiators (siehe Abschnitt 3.1.2) im Photoresist beinhaltet. Dies beinhaltet experimentelle Randbedingungen, wie die Stabilität des Laser- und Positioniersystems sowie die Intensity Point Spread Function (IPSF) im zu strukturierenden Material. Auch Materialgrößen, wie die Ordnung der zu Grunde liegenden Absorptionsprozesse, der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt und die Quantenausbeute sind dem technischen Anregungsvolumen zu zuordnen.

Chemisches Reaktionsvolumen Nach der Anregung des Photoinitiators kommt es bei der radikalisch ausgelösten Polymerisation, die in den meisten ORMOCER[®]en genutzt wird (siehe Anhang A), i.A. nicht nur zu einer Ausbildung von polymerisierten Strukturen exakt dort, wo die Anregung stattgefunden hat. Im Zuge der Reaktionskinetik finden z.B. Diffusionsprozesse aller beteiligten Spezies (Radikale, Monomere, Inhibitoren) statt. Die Reaktion verläuft in den typischen Stadien einer radikalischen Polymerisation: Initiierung, Propagation und Terminierung [60]. Ferner sind die Monomergröße sowie die Gestalt des anorganischen Netzwerks (siehe Abschnitt 3.1.1) hinsichtlich des theoretisch kleinsten Voxels nicht zu vernachlässigen. Das chemische Reaktionsvolumen beinhaltet also die Prozesse, die erst nach der Anregung des Photoinitiators auftreten und u. U. auch ohne Anwesenheit von Licht alleine fortschreiten können.

Schwellwertprozesse Für die Lokalisierung der Verfestigungsreaktion ist erforderlich, dass die TPA-Anregung des Photoresists nur bei ausreichender Lichtintensität im Brennpunkt der Optik erfolgt. Ein scharf definierter *Absorptionsschwellwert* existiert nach dieser Vorstellung nicht, da die bloße Absorption des Lichts im Material keiner Stufenfunktion folgt. Es existiert hingegen ein *Polymerisationsschwellwert*, der auf Inhibierungseffekten, welche die Reaktion hemmen [61–63], beruht. Dies bedeutet, dass der Photoinitiator nach der Anregung nicht zwingend zur Reaktion beiträgt, sondern konkurrierende Reaktionswege bedeutsam sind [64, 65]. Am gravierendsten wirkt sich dabei gelöster Sauerstoff aus [66, 67]. Dieser Sauerstoffinhibierung liegen zwei Mechanismen zu Grunde [61, 68–71]. Der Sauerstoff kann direkt Energie vom angeregten Photoinitiator aufnehmen, bevor dieser nach typischerweise 100 ps in Radikale zerfällt (Intersystem-Crossing). Dieser Effekt wird auch als „Quenchen“ bezeichnet. Die gebildeten Radikale können außerdem mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen reagieren, die nicht mehr zur Polymerisationsreaktion beitragen [61, 72]. Zudem können auch Fluoreszenz und/oder Stöße mit anderen Molekülen, insbesondere Verunreinigungen zu einer Energieabgabe des angeregten Photoinitiators bzw. zur Deaktivierung eines gebildeten Radikals beitragen [49]. In der 2PP ist Inhibierung ein erwünschter Effekt, da der Polymerisationsschwellwert erst dann überschritten ist, wenn die Rate der Radikalerzeugung größer als die Rate der Inhibierung ist. Dies erlaubt eine theoretisch beliebige Verkleinerung des Voxels durch Anpassung der Photonendosis [73–75].

Neben dem Absorptionsschwellwert und dem Polymerisationsschwellwert kann noch von einem dritten Schwellwert gesprochen werden. Die Geometrie der gebildeten Strukturen oder des Voxels hängt stark von der Löslichkeit des polymerisierten Materials in der Entwicklungslösung ab.

Diese folgt einem Gradienten und stimmt nicht unbedingt mit der Schwelle überein, ab der eine Polymerisation bei der Belichtung stattfindet. Es verbleibt folglich nicht überall eine Struktur auf dem Substrat, wo während der Belichtung der Polymerisationsschwellwert überschritten wurde, sondern nur dort, wo der Vernetzungsgrad groß genug ist, um eine hinreichend schlechte Löslichkeit in der Entwicklungslösung zu verursachen [76, 77]. Dadurch kann der Voxel weiter verkleinert werden. Somit wird die Voxelgröße hauptsächlich durch die Lage des Polymerisationsschwellwertes relativ zur eingebrachten Photonendosis und den *Entwicklungsschwellwert* bestimmt. Dies ist in Abbildung 2 (a) beispielhaft gezeigt. Bei einer Verkleinerung der Voxelgröße, d , durch bloße

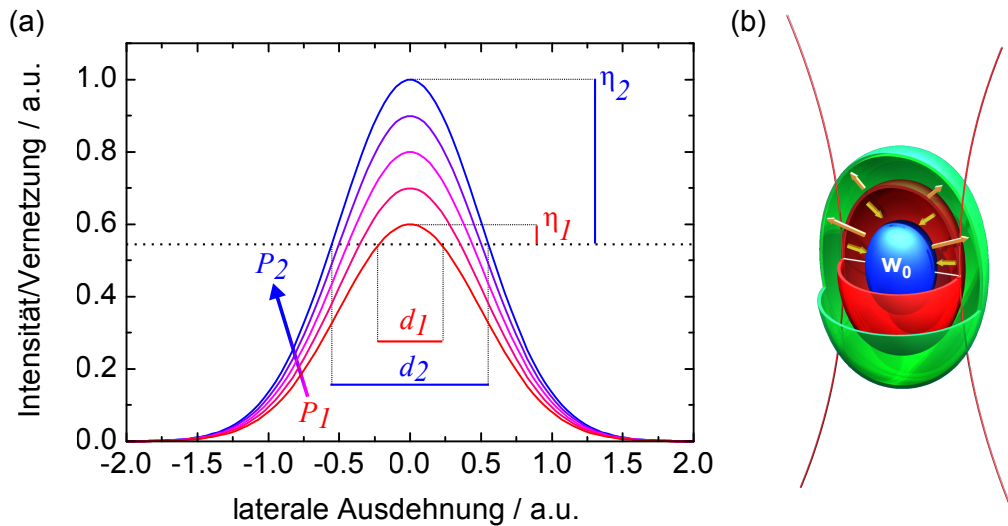


Abbildung 2: Schwellwertprozesses und der Wechselwirkungsmechanismen in der 2PP. (a) Je größer die verwendete Laserleistung, desto höher ist der resultierende Vernetzungsgrad und desto größer der resultierende Voxel. (b) Drei Wechselwirkungsmechanismen: Technisches Anregungsvolumen (rot), Chemisches Reaktionsvolumen (grün) und Schwellwertprozess (blau).

Verringerung der Laserleistung, P , sinkt entsprechend der Vernetzungsgrad, η . Dies ist verbunden mit einer Abnahme der mechanischen Stabilität der hergestellten Strukturen und wird in Abschnitt 4.2.3 näher untersucht. Abbildung 2 (b) stellt zur Übersicht die drei betrachteten Mechanismen zusammen [16]. Das technische Anregungsvolumen, dargestellt in rot und näherungsweise charakterisiert durch den minimalen Strahlradius, w_0 , gibt die Gestalt des Voxels vor. Das chemische Reaktionsvolumen, dargestellt in grün, bewirkt i.A. durch Diffusionsprozesse und Kettenwachstum eine Voxelgrößerung. Bedingt durch die in blau gezeichneten Wirkungen der Schwellwertprozesse schrumpft der Voxel auf das experimentell beobachtete Maß. Eine Aufteilung in rein Material-bedingte oder rein Optik-bedingte Mechanismen, ist nicht sinnvoll, da das Material durch seine Eigenschaften, wie Brechzahl und Transmissionsgrad, auch die Ausbildung der IPSF beeinflusst und somit Material und Optik miteinander wechselwirken².

Eine knappe Einführung in die Diskussion der beteiligten Mechanismen in der Literatur soll im Folgenden basierend auf den Ausführungen von Fischer et al. [26] gegeben werden. Dort wird auf unterschiedlichste physikalische Prozesse hingewiesen. Neben einer reinen Zwei-Photonen-

²Die Erklärung der Voxelentstehung durch Prozesse dieser drei Kategorien ist ein Konzept, dass im Rahmen dieser Dissertation entwickelt und näher untersucht wurde. Aus Gründen des Dokumentenaufbaus wird es hier schon als „Stand der Forschung“ eingeführt.

Absorption [78, 79] könne eine Wärmeansammlung im Brennpunkt und damit eine thermisch initiierte Polymerisation die Grundlage für die Verfestigung des Polymers sein [80, 81]. Dies sei besonders bei Lasersystemen mit hoher Wiederholrate der Fall, wenn die Zeit zwischen zwei Pulsen nicht ausreicht, um die eingetragene Wärme wieder abzuführen. Auch andere nicht-lineare Prozesse wie Lawinen- bzw. Mehr-Photonen-Ionisation wurden bereits postuliert [80, 82]. Fischer et al. führen selber an, dass die in ihren Untersuchungen belegbaren Mechanismen hauptsächlich auf Multi-Photonen-Absorption und anschließende Polymerisation zurückzuführen sind. Andere Mechanismen wurden dort explizit nicht beobachtet, obwohl z.B. Malinauskas et al. [80, 82] berechnen, dass die Abkühlzeit des Photopolymers länger ist als die Dauer zwischen zwei Pulsen ist und somit thermische Effekte bei Wiederholraten > 1 MHz eine Rolle spielen müssten. Die Wiederholrate des Lasersystems wirke sich nicht auf die Linienbreite, wohl aber auf die Auflösung des Prozesses aus. Ähnliches finden auch Emons et al. [83], die zusätzlich eine kurze Pulsdauer als Kriterium für kleine Strukturen anführen. Unstrittig ist, dass kürzere Pulse zu einer Erhöhung der Intensität und damit zu einer Begünstigung von nicht-linearen Anregungen führen.

Hinsichtlich der Dosisabhängigkeit der 2PP ist die Literatur geteilt. Dabei geht es um die Frage, wie eine Observable in der 2PP - typischerweise die Voxelgröße - von der eingestrahlten Photondosis abhängt. Die reine Zwei-Photonen-Absorption ist quadratisch von der Intensität abhängig [84]. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch die Voxelgröße gemäß einer Abhängigkeit $\propto t \cdot I^b$ mit $b = 2$ der Intensität folgt, wobei t die Belichtungszeit und I die eingestrahlte Intensität ist [3]. Andererseits zeigen Fischer et al. [26], dass es bei Wiederholraten, ν , kleiner als 100 kHz zu nicht-linearer Absorption von 5 bis 6 Photonen kommen kann. Vermutet wird daher eine Multi-Photonen-Anregung, allerdings nicht des $S_0 - S_1$ -Übergangs, der in Abbildung 1 (a) mit einem dem Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ angedeutet ist und einer elektronischen Anregung vom Grundzustand, S_0 , in den ersten angeregten Zustand, S_1 , entspricht, sondern in energetisch höhere Zustände, die aber chemisch in dieselben Reaktionskanäle führen. Neben einer durch die reine physikalische Anregung bedingten nicht-linearen Materialantwort, wird in der Literatur auch die nachgelagerte Reaktionskinetik als Grund für einen Exponenten > 1 diskutiert. So zeigen einige Veröffentlichungen eine dreidimensionale Strukturierbarkeit von Photopolymeren mit cw-Lasern, die nur auf die Vernetzungschemie und nicht auf nicht-lineare Absorptionsprozesse zurückzuführen ist [74, 85, 86]. Es wird vermutet, dass dies auf Sauerstoffinhibierung [27, 85] oder Photolyse von organischen Gruppen [87] zurückzuführen ist. Im Fall der nicht-linearen Abhängigkeit der Photonabsorption von der Lichtintensität ist das technische Anregungsvolumen im Vergleich zur linearen Absorption um den Faktor $1/\sqrt{b}$ kleiner und damit das Auflösungsvermögen theoretisch besser. Dies wird jedoch durch die verwendete längere Wellenlänge der Laserpulse kompensiert. Nicht eindeutig geklärt ist die Auswirkung von so genannten Reaktionsverdünnern, also zusätzlich in das Material eingebrachten reaktiven Monomeren. Emons et al. [83, 88] sehen in ihrem Einsatz eine valide Möglichkeit zur Verbesserung der erreichbaren kleinsten Strukturgröße, da sie zu einem höheren Vernetzungsgrad und somit zu einer größeren Stabilität von kleinen Strukturen während der Entwicklung führen. Im Hinblick auf die Auswahl und Effizienz von Photoinitiatoren sowie deren Vermessung (siehe Abschnitt 4.1.1.1) ist es erwähnenswert, dass es keine herrschende

Meinung bezüglich des positiven Einflusses eines besonders empfindlichen Materials auf die erreichbare Strukturbreite zu geben scheint [82, 89, 90].

Letztlich wird in den angegebenen Literaturstellen auch diskutiert, ob das chemische Reaktionsvolumen in der 2PP in Analogie zu einer UV-Anregung betrachtet werden darf [27]. Aufgrund der beinahe Dirac- δ -förmigen Anregung mit extrem hohen Intensitäten lassen sich ggf. andere zeitliche Abläufe und räumliche Verteilungen von Reaktionsspezies vermuten als in der UV-Belichtung. Für eine weitere Diskussion dieser Effekte sei auf Abschnitt 4.1.3.3 verwiesen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Voxelentstehung durch den Einfluss unterschiedlichster Prozessparameter und Materialsysteme nicht ganzheitlich verstanden ist. Ein Übergang zu analytischen Modellen wird in der Literatur an einigen Stellen versucht [76, 91–93]. Diese berücksichtigen aber meist nur einen Schwellwertprozess unter Vernachlässigung des chemischen Reaktionsvolumens und gelangen nahezu konsistent zu einer Abhängigkeit der Voxelgröße

$$d \propto \sqrt{\ln(c_{\text{Prozess}} I^2)}, \quad (1)$$

wobei c_{Prozess} eine Konstante ist, die die Prozessbedingungen enthält. Ein solches Modell nach Serbin et al. [94] soll im folgenden Abschnitt genauer ausgeführt werden.

2.3. Einfaches Modell zur Strukturausbildung

Um alle in Abschnitt 2.2 skizzierten Prozesse bewerten und damit die erreichbare Voxelgröße und andere Kenngrößen einer Struktur, wie z.B. Vernetzungsgrad, Oberflächenrauheit oder mechanische Eigenschaften vorhersagen zu können, wäre ein komplexes Formelwerk mit gekoppelten Differenzialgleichungen für die räumlichen Verteilungen aller beteiligten Moleküle notwendig, was nicht einfach oder nicht geschlossen zu lösen ist [76]. In Abschnitt 4.1.3.1 wird der Ansatz vorgestellt, mit möglichst wenig Näherungen die Strukturentstehung theoretisch simulieren zu können. Zur qualitativen Auswertung von experimentellen Daten, die z.B. in Abschnitt 4.1.2 diskutiert werden, können aber auch stark vereinfachte Modelle herangezogen werden.

Serbin et al. [94] haben z.B. ein theoretisches Modell entwickelt, das ein Gauß-förmiges Strahlprofil als Näherung des technischen Anregungsvolumens und den Polymerisationsschwellwert zur Vorhersage der lateralen Voxelgröße, d , und der Voxellänge, z , benutzt. Das chemische Reaktionsvolumen wird dabei nicht berücksichtigt. Grundsätzlich wird dabei davon ausgegangen, dass die zeitliche Änderung der Konzentration von aktivierten Initiatorradikalen, ρ , der Ratengleichung

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} = (\rho_0 - \rho(\vec{x}, t)) \sigma_2^* N(\vec{x}, t)^2 \quad (2)$$

folgt. Sie ist abhängig vom Produkt der verbleibenden Konzentration an nicht aktivierten Initiatorradikalen (Differenz der Initiatoranfangskonzentration, ρ_0 , und ρ), dem effektiven TPA-Querschnitt, σ_2^* , und dem Quadrat des eingebrachten Photonenflusses, N . Dabei ist der TPA-Querschnitt mit der Quanteneffizienz zu multiplizieren, um σ_2^* zu bekommen. Die quadratische Abhängigkeit von N geht direkt auf den TPA-Prozess zurück. Der Zusammenhang zur Strukturentstehung wird nun über die Annahme hergestellt, dass ρ lokal größer sein muss als der

Polymerisationsschwellwert, ρ_{th} . Zur Herleitung des Photonenflusses kann näherungsweise angenommen werden, dass die Intensität, I , einer zylindersymmetrischen Gauß-Verteilung gemäß

$$I(r, z, t) = I_0 \cdot \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) \cdot e^{-\frac{2r^2}{w_0^2}} \cdot e^{-\frac{2t^2}{\tau_p^2}} \quad (3)$$

folgt. Dabei charakterisieren die Pulsdauer, τ_p , die minimale Strahltaile, w_0 , und die Rayleigh-Länge, z_R , einen TEM₀₀-Laserpuls zeitlich und räumlich, wobei gilt:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (5)$$

$$\text{und} \quad \theta_{div} = \arctan \left(\frac{\lambda}{\pi w_0} \right) \quad (6)$$

Der Divergenzwinkel, θ_{div} , ist dabei der halbe Öffnungswinkel des Laserstrahls und λ steht für dessen Wellenlänge. Der Photonenfluss berechnet sich durch Division der Intensität mit dem Planck'schen Wirkungsquantum, h , und der Zentralkreisfrequenz, ω_0 . Die Spitzenintensität, I_0 , auf der optischen Achse ($r = 0$), lässt sich über Integration von Gleichung (3) berechnen, wenn angenommen wird, dass sich die Pulsenergie (Quotient aus mittlerer Laserleistung, P , und Repetitionsrate, ν) aus dem Flächenintegral der Fluenz der Laserstrahlung, F , und sich diese wiederum aus dem zeitlichen Integral der Intensität ergibt:

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{P}{\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y, t) dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, t) dx dy dt \\ &\stackrel{(3)}{=} I_0 \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r^2}{w_0^2}} r dr d\theta \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2t^2}{\tau_p^2}} dt \\ &= I_0 \cdot \frac{\pi w_0^2}{2} \cdot \tau_p \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \end{aligned} \quad (7)$$

Umstellen der Gleichung liefert

$$I_0 = \frac{P}{\nu} \cdot \frac{2}{\pi w_0^2} \cdot \frac{1}{\tau_p} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (8)$$

$$\text{und} \quad N_0 = \frac{P}{\nu} \cdot \frac{2}{\pi w_0^2} \cdot \frac{1}{\tau_p} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (9)$$

für die Intensität und den Photonenfluss auf der optischen Achse, N_0 . Unter der Bedingung $\rho > \rho_{th}$ und der Verwendung des radialen bzw. axialen Anteils von Gleichung (3) ergeben sich

dann durch Auflösen analytische Gleichungen für die Geometrie des resultierenden Voxels nach

$$d(t) = w_0[\ln(\sigma_2^* N_0^2 t \nu \tau / C)]^{1/2} \quad \text{und} \quad (10)$$

$$z(t) = 2z_R[(\sigma_2^* N_0^2 t \nu \tau / C)^{1/2} - 1]^{1/2} \quad \text{mit} \quad C = \ln\left(\frac{\rho_0}{(\rho_0 - \rho_{th})}\right). \quad (11)$$

Der zeitliche Charakter der Anregung wird vernachlässigt. Auf Basis dieses Modells werden die Voxeldimensionen in Abschnitt 4.1.2 angepasst und quantitative Schlussfolgerungen gezogen.

2.4. Z-Scan

Der Z-Scan ist eine am CREOL³ entwickelte Methode zur Messung von optischen Nichtlinearitäten [95, 96]. Grundlegend ist dabei die Annahme, dass in Anwesenheit von hohen Lichtintensitäten sowohl Brechung, als auch Absorption von Licht im Medium intensitätsabhängig sind. Für die Messung wird das Medium durch den ortsfesten Brennpunkt gepulster Laserstrahlung in Ausbreitungsrichtung des Lichts bewegt und dabei eine positionsabhängige (De-)Fokussierung aufgrund der nicht-linearen Brechung und/oder eine positionsabhängige Transmissionsabnahme aufgrund der nicht-linearen Absorption mittels geeigneter Strahlführung und passenden Detektoren beobachtet. Eine typische Anordnung für eine Z-Scan Messung ist in Abbildung 3 gezeigt und wird

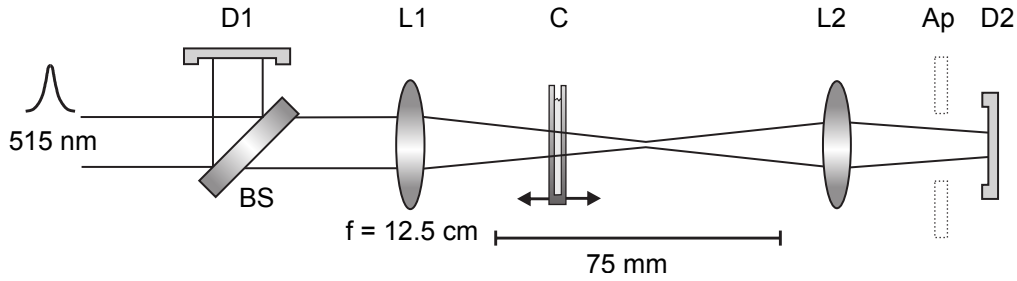


Abbildung 3: Aufbau zum Z-Scan Experiment. Laserpulse werden in eine Küvette (C) mit Initiatorlösung fokussiert (Linse L1) und das in Abhängigkeit von der Küvettenposition transmittierte Signal von einer Photodiode (D2) aufgenommen. Dafür wird es nach Durchgang durch die Küvette kollimiert (L2) und ggf. mit einer Blende (Ap) gefiltert. Zur Referenzmessung dient eine zweite Photodiode (D2) und ein Strahlteiler (BS).

in Abschnitt 3.2.1 näher beschrieben. Die Positionsabhängigkeit der Transmissionsabnahme resultiert dabei aus der Intensitätsabhängigkeit der Zwei- oder Mehr-Photonen-Absorption. Sobald sich das Medium im Fokus der Optik befindet, ist die Intensität und damit die Absorption am größten. Die zu Grunde liegende Theorie soll im Folgenden erläutert werden.

Der aus der linearen Optik bekannte Zusammenhang zwischen pro Wegeinheit absorbierten Intensität und dem linearen Absorptionskoeffizienten, α , der üblicherweise zum Lambert-Beer'schen Gesetz führt, muss in der nicht-linearen Optik um weitere Terme ergänzt werden:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 + \dots \quad (12)$$

³Center for Research and Education in Optics and Lasers, The College of Optics and Photonics, University of Central Florida

Der erste Summand auf der rechten Seite der Gleichung steht dabei für die lineare Absorption, der zweite für die TPA mit dem Absorptionsquerschnitt der Zwei-Photonen-Absorption, β , usw. Hier ist die quadratische Intensitätsabhängigkeit für den Fall einer reinen TPA deutlich zu erkennen. Unter Voraussetzung der so genannten „thin sample approximation“ [97], d.h. $z_R > L$, wobei L für die Dicke des Mediums steht, und Berücksichtigung von Absorptionsprozessen bis zur zweiten Ordnung in I folgt die relativ einfache Integralgleichung

$$\int_{I_{in}}^{I_{out}} \frac{1}{-\alpha I - \beta I^2} dI = \int_0^L dz. \quad (13)$$

Anschaulich wird zur Herleitung und damit zur einfachen Integrierbarkeit der Intensitätsterme angenommen, dass sich das räumliche Profil des Laserstrahls beim Durchqueren des Mediums nicht wesentlich ändert, so dass Gleichung (3) stark vereinfacht wird. Ansonsten würden die radial und axial abhängigen Anteile in Gleichung (3) ein einfaches Integrieren verbieten. Im Falle eines flüssigem Mediums entspricht L der Länge der verwendeten Küvette. Für den Abfall der Transmission, dT , folgt aus Gleichung (13):

$$dT(z) = 1 - \frac{I_{out}(z)}{I_{in}(z)} = 1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \beta I_{in} \left(\frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \right)} \quad (14)$$

Dabei lässt sich I_{in} analog zu Gleichungen (3) und (4) ausdrücken. Für die weitere Berechnung entfallen die radialen und zeitabhängigen Terme, da diese bei der Detektion ($z \gg z_R$) integriert werden und das Medium bzw. die Küvette als dünn angenommen wurde. Relevant bleibt nur der z -abhängige Teil, der einem Lorentz Profil folgt. Weiterhin folgt für kleine α

$$\exp(-\alpha L) \approx 1 \quad \text{und} \quad (15)$$

$$\frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \approx L. \quad (\text{Regel von L'Hospital}) \quad (16)$$

Eine Taylorentwicklung für $\beta I_0 L \ll 1$ liefert dann das genäherte Resultat

$$dT(z) \approx 1 - \frac{1}{1 + \beta I_{in}(z)L} \approx \beta I_{in}(z)L \quad (17)$$

$$= \frac{P}{\nu} \cdot \frac{2}{\pi w_0^2} \cdot \frac{1}{\tau_p} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \cdot \beta \cdot L. \quad (18)$$

Um aus dem Abfall der Transmission σ_2 berechnen zu können, muss nur noch nach

$$\sigma_2 = \frac{\beta \omega_0}{\rho_0} \quad (19)$$

mit β korreliert werden [98]. Dabei ist ρ_0 analog zu Gleichung (2) die Dichte an absorbierenden Molekülen. In der Praxis erweist es sich als sinnvoll, nicht nur eine Messung durchzuführen und daraus σ_2 zu berechnen, sondern eine leistungsabhängige Messreihe aufzunehmen. Aus der Steigung, m , der Geraden im Plot von $dT(z=0)$ (Tiefe des Transmissionsabfalls) gegen P kann σ_2

gemäß Gleichungen (18) und (19) bestimmt werden. Aus

$$dT(z=0) = P \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{2}{\pi w_0^2} \cdot \frac{1}{\tau_p} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \cdot \beta \cdot L = P \cdot m \quad (20)$$

folgt direkt

$$\sigma_2 = m \cdot \frac{\pi w_0^2}{2} \cdot \frac{\nu \tau_p}{1} \cdot \frac{\omega_0}{\rho_0} \cdot \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (21)$$

3. Experimenteller Teil

3.1. Materialien

3.1.1. Hybridpolymere als Resistmaterialien

Um für die vielfältigen Anwendungen der 2PP eine breite Materialbasis zur Verfügung zu haben und so direkt von den hier dargestellten Grundlagenuntersuchungen zu profitieren, wurde die Materialklasse der ORMOCER[®]e (OCs) als Photopolymere verwendet [15, 99]. Sie gehören zu den Hybridpolymeren, die Eigenschaften von glasartigen Materialien aufgrund ihres anorganischen Anteils mit denen von rein organischen Polymeren vereinen und damit ein großes Anwendungsfeld eröffnen. Da ihre anorganischen und organischen Anteile kovalent gebunden sind, werden sie zu den so genannten Klasse II-Hybridpolymeren gezählt [15, 100]. Die Herstellung von OCs als Photopolymere erfolgt durch einen modifizierten Sol-Gel Prozess, bei dem verschiedene Alkoxy-silane als Precursoren verwendet werden. Durch Hydrolyse- und (Poly-)Kondensationsreaktion bildet sich während der Synthese ein anorganisches [-Si-O-Si]_n-Netzwerk, das mit organischen Gruppen modifiziert ist. Dieses „Reaktionsprodukt“ ist meist klar und flüssig und kann in weiteren Schritten analog wie ein rein organisches Polymer prozessiert werden. Abbildung 4 zeigt dieses Materialkonzept schematisch. Die verwendeten Alkoxy-silane sind mit Seitengruppen zur Steuerung der chemischen und physikalischen Eigenschaften modifiziert. Besonders relevant sind organisch polymerisierbare Einheiten, wie z.B. Styryl-, (Meth-)Acrylate oder Epoxy-Gruppen, die nicht (oder nur zum Teil) während der Synthese reagieren und anschließend gezielt thermisch

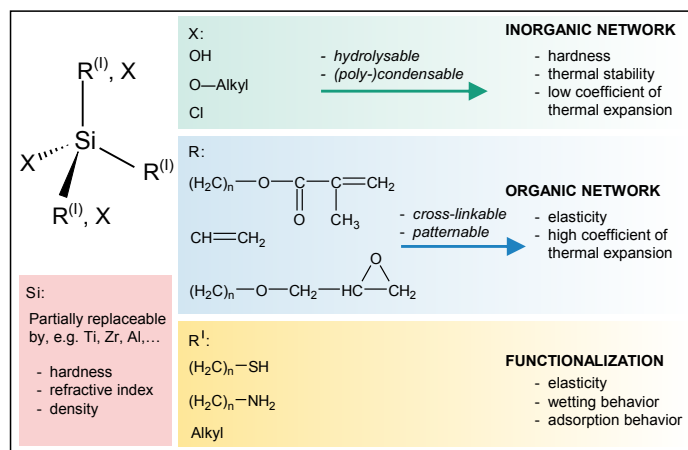


Abbildung 4: Materialkonzept der ORMOCER[®]e (nach [16]).

oder photochemisch vernetzen können, um so in den meisten OCs einen Phasenübergang von flüssig nach fest zu bewirken [101, 102]. Gegebenenfalls wird auch nur eine Löslichkeitsänderung von belichtetem oder thermisch behandeltem OC ausgelöst. Somit verhalten sich die meisten OCs wie negativ Resiste, wobei anzumerken ist, dass mittlerweile auch OCs mit positiv Verhalten entwickelt wurden [103]. Neben den organisch vernetzbaren Einheiten bilden andere funktionelle Seitengruppen eine Grundlage, um gezielt Eigenschaften, wie z.B. die Brechzahl, optische Dämpfung [104–106] oder die mechanischen Charakteristika wie E-Modul [107] und Kratzfestigkeit [108] zu beeinflussen. Weitere Strategien zur Einstellung der Materialeigenschaften sind das Einbringen von Fluor zur Verringerung der Brechzahl sowie der Einsatz von langkettigen organischen Molekülen, um die Elastizität des Materials gezielt einzustellen. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit anstatt des zentralen Si-Atoms Heteroelemente, wie Zirkon oder Titan, einzuführen, um z.B. im Fall von Titan die Brechzahl des Systems weiter zu erhöhen [28, 29, 109].

Ein grundsätzlicher Vorteil der Anwendung von OCs ist ihre Anpassbarkeit auf die jeweilige Anwendung durch Auswahl geeigneter Precursoren und der Synthesebedingungen. Im Allgemeinen weisen sie aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Gläsern sehr gute optische Eigenschaften, insbesondere eine vergleichsweise niedrige Dämpfung und einen hohen Widerstand gegen Materialalterung auf. Dies kommt den in Abschnitt 4.3 vorgestellten Anwendungen zugute. Gerade im Hinblick auf 3D-Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen ist die im Vergleich zu organischen Polymeren erhöhte mechanische Stabilität ein weiterer Vorteil, der in Abschnitt 4.2.3 näher untersucht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche OC-Systeme untersucht. Als Referenzsystem dient dabei ORMOCER[®]-I, folgend mit OC-I bezeichnet. Es wird aus den Precursoren Di-Phenyl-Silan-Diol (DPD) und 3-Methacryloxy-propyl-tri-methoxy-Silan (MEMO) hergestellt und verfügt somit über vernetzbare Methacrylat-Gruppen [104]. Abbildung 5 zeigt die Struktur und Synthese von OC-I schematisch [110]. Gut zu erkennen ist das anorganische $[-\text{Si-O-Si-}]_n$ -Netzwerk, das mit Phenyl-Ringen (DPD) und vernetzbaren Methacrylat-Gruppen modifiziert ist. In Vorbereitung auf die Abschnitte 4.1.3.2 und 4.2.3 sind die Bindungen, die wesentliche Raman-Schwingungen verursachen, eingezeichnet. Zu beachten ist, dass es bei allen Precursoren, die mehr als eine

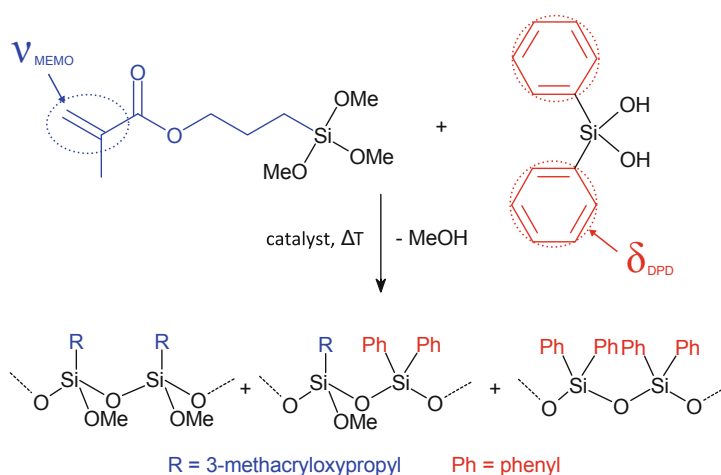


Abbildung 5: Precursoren und mögliche Struktureinheiten von OC-I [110]. Markiert sind die für charakteristische Raman-Banden verantwortlichen Schwingungen ν_{MEMO} und δ_{DPD} .

hydrolysierbare Bindung am Si-Atom haben, zu einer Monomergrößenverteilung kommt, weil die Kombinatorik eine Vielzahl von möglichen Konformationen mit DPD und MEMO erlaubt (als Monomer soll dabei im Folgenden das synthetisierte OC gemeint sein). Dieses Verhalten wurde für OC-I mit Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Die so bestimmte mittlere Monomergröße von 0.7 nm - 1 nm lieferte zusammen mit dem Verhältnis DPD:MEMO = 1:1 die Grundlage für theoretische Betrachtungen des molekularen Aufbaus von OC-I [110]. Neben OC-I wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere OC-Systeme untersucht:

- OC-27sc: Im Vergleich zu OC-I wurde lediglich die organisch vernetzbare Gruppe durch eine Styryl-Gruppe ausgetauscht. Dafür wurde anstatt von MEMO, p-Styryl-tri-methoxy-Silan (pSTMS) eingesetzt [17, 111, 112]. In Teilen können Unterschiede im Reaktionsverhalten der geänderten polymerisierbaren Gruppe zugeordnet werden. In OC-27sc befindet sich zudem ein Reaktionsinhibitor, der während der Synthese in nicht bekannter Menge verbraucht wird. Auch dieser kann das Reaktionsverhalten beeinflussen.
- OC-V: System aus drei verschiedenen Precursoren. Vernetzbare Einheit ist Acrylat [113–115].

Die Strukturformeln von OC-V und OC-27sc sind in den Abbildungen 6 (a) und (b) dargestellt.

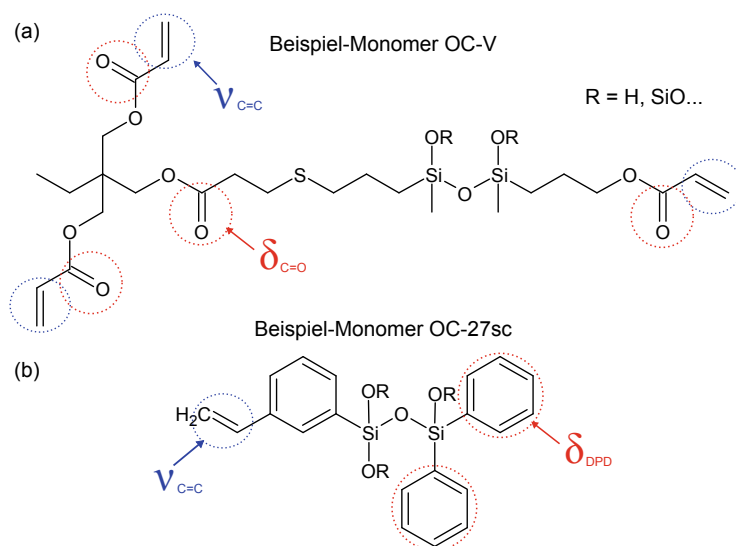


Abbildung 6: Mögliche Monomere von OC-V (a) und OC-27sc (b).

3.1.2. Photoinitiatoren

Um eine Vernetzung auszulösen, wird dem Photoresist üblicherweise ein Photoinitiator hinzugegeben, der effizient Licht absorbiert und anschließend in Radikale, die die Polymerisation auslösen, zerfällt [116–118]. Für die 2PP sind dabei drei Eigenschaften von Bedeutung:

1. Der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt, σ_2 , des Photoinitiators.
2. Die Quantenausbeute, ψ , die beziffert, welcher Anteil der angeregten Moleküle tatsächlich in Radikale zerfällt.

3. Die Reaktivität der gebildeten Radikale und ihre Sensitivität gegenüber Sauerstoff und Verunreinigungen (vergleiche Abschnitt 2.2) [64].

In dieser Arbeit wurden drei Initiatoren eingesetzt, deren Strukturformeln in Abbildung 7 gezeigt sind. Es handelt sich um die kommerziell erhältlichen Produkte Irgacure[®] 369 (2-Benzyl-

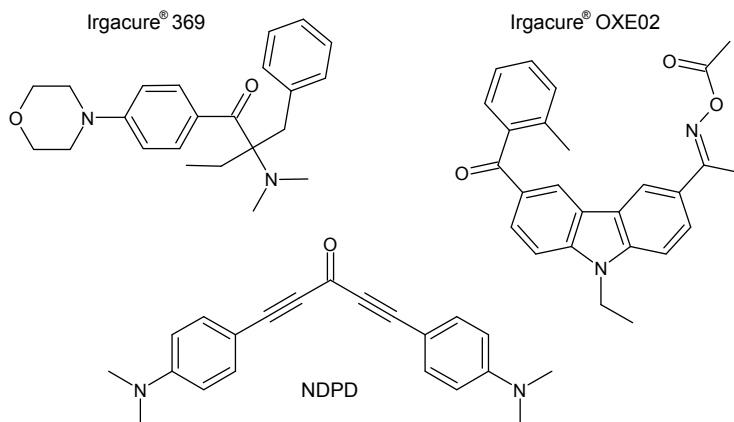


Abbildung 7: Struktur der verwendeten Photoinitiatoren.

-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1) und Irgacure[®] OXE02 ([1-[9-Ethyl-6-(2-Methylbenzoyl)Carbazol-3-yl]-Ethylideneamino] Acetate) sowie ein neuartiges System NDPD (1,5-Bis (4(dimethylamino)phenyl)penta-1,4-diyne-3-one), das speziell für ein hohes σ_2 optimiert wurde [44, 45, 119–121]. Im Folgenden werden die Photoinitiatoren mit Irg369, IrgOXE02 bzw. NDPD bezeichnet. Für ein Reaktionsschema, d.h. den Zerfall in Radikale und die Reaktion dieser mit dem Photoresist, sei auf Anhang A verwiesen. Da für die 2PP keine Ein-Photonen-Anregung erfolgen darf, ist ein vernachlässigbarer linearer Absorptionskoeffizienten bei $\lambda = 515 \text{ nm}$ erforderlich. Dies wurde mittels UV/VIS-Spektrometrie für alle verwendeten Photoinitiatoren verifiziert und ist in Abbildung 8 dargestellt. Zusätzlich sind auch weitere Initiatoren der Irgacure[®] Serie (184, 819, OXE01) vermessen worden. Zur Messung wurden die Initiatoren in Hexan gelöst und die Lösung

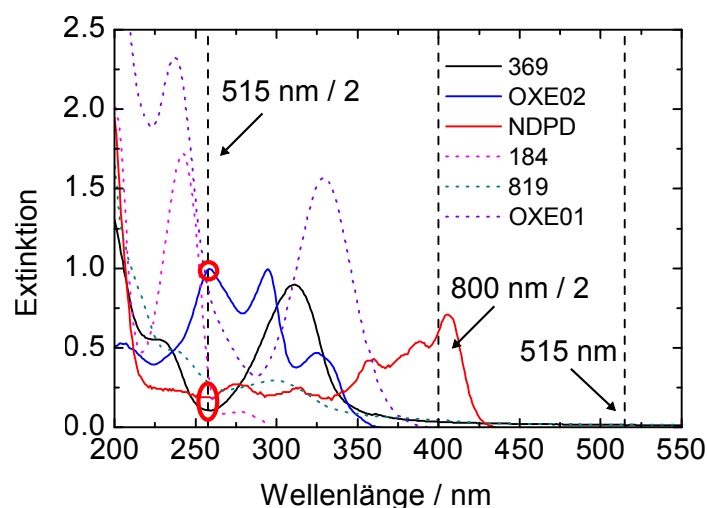


Abbildung 8: Spektren der verwendeten Photoinitiatoren der Irgacure[®] Serie. Der Überlapp mit der verwendeten Laserstrahlung ist durch senkrechte Balken angedeutet.

so lange verdünnt, dass die Extinktion im betrachteten Spektralbereich kleiner als 5 (Sättigung des Spektrometers) wurde. Außerdem sind senkrechte Balken eingezeichnet, die den Überlapp des Initiatorspektrums mit der verwendeten Wellenlänge andeuten sollen. Man erkennt deutlich, dass alle untersuchten Initiatoren die Grundvoraussetzung einer verschwindenden linearen Absorption bei 515 nm erfüllen. Anders als Irg369 und NDPD, bei denen die halbe Strukturierungswellenlänge (Zwei-Photonen-Übergang bei 515 nm entspricht näherungsweise einem linearen Übergang bei $515/2$) ein Minimum der Extinktion trifft, besteht bei IrgOXE02 ein sehr guter Überlapp für die verwendete Wellenlänge. Wenn auch σ_2 ausreichend groß ist, kann bei allen betrachteten Initiatoren eine Wechselwirkung mit der Laserstrahlung erwartet werden. Hingegen ist zu sehen, dass kein kommerziell erhältliches Produkt der Irgacure[®] Serie besonders gut für eine Strukturierung mit 800 nm geeignet ist. Die Absorption bei der halben Wellenlänge (400 nm) ist sehr gering. Dennoch wird diese Kombination aus Wellenlänge in der Literatur häufig eingesetzt [122–124].

3.1.3. Kompositmaterial für die Fokus-Vermessung

Zur experimentellen Bestimmung der IPSF wurde erstmals ein Kompositmaterial aus OC-I und Quantenpunkten (Quantum Dots = QDs) hergestellt. Letztere wurden von der Firma PlasmaChem GmbH bezogen und derart ausgewählt, dass sie mit dem Strukturierungslaser bei $\lambda = 515$ nm angeregt werden können und Licht mit einem spektralen Maximum bei $\lambda = 580$ nm emittieren. Es handelt sich um ca. 6 nm große ZnCdSeS-Nanopartikel, die mit organischen Liganden vom Hersteller hydrophob funktionalisiert wurden (Bezeichnung: PL-QD-OA-580).

Zur Formulierung des Komposits wurden 14.2 mg Partikel, 4.695 g THF (Tetrahydrofuran) und 4.948 g OC-I eingewogen und für 10 min im Ultraschallbad zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Anschließend wurde das Lösemittel bis zu einem Restlösemittelgehalt von 20 mg bei 40 °C im Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Herstellung der später verwendeten Probe wurde das Komposit zwischen zwei Deckgläser getropft, die mit einem weiteren 170 μ m dicken Deckglas separiert wurden. Zur Aushärtung wurde diese Probe für 1 min mit UV-Licht bestrahlt.

3.2. Anlage zur Strukturierung mit Zwei-Photonen-Polymerisation

Zur Herstellung der Mikro- und Nanostrukturen wurde das in Abbildung 9 gezeigte Strukturierungssystem verwendet. Auch die Z-Scan-Messungen sowie die Messungen aus Abschnitt 4.2.1 wurden an diesem System durchgeführt. Die von einem femtosekunden Oszillatorsystem (Amplitude Systems t-pulse 200) bei $\lambda = 1030$ nm emittierten Pulse durchlaufen zunächst einen akusto-optischen Modulator (AOM) zum schnellen Schalten des Pulszuges und anschließend die Generation der zweiten Harmonischen (SHG = Second Harmonic Generation), mit der sie auf die doppelte Frequenz konvertiert werden. Nach der SHG wird das Strahlprofil durch einen Raumlichtfilter (Newport 900M, Newport LP-05A), der aus einem 5x-Objektiv, einem 10 μ m-Pinhole, sowie einer Linse mit einer Brennweite von 31.8 mm besteht, gereinigt und aufgeweitet. Anschließend lässt sich die Laserleistung bzw. die Pulsenergie mit einer Kombination aus drehbarer $\lambda/2$ -Platte (Aerotech ADR-160) und Polarisationsstrahlteiler computergesteuert einstellen. Um das zur Fokussierung verwendete Objektiv (Zeiss Plan-Apochromat, Numerische Apertur (NA) = 1.4, 100x) optimal auszuleuchten, wird der Strahl zusätzlich mit einem Dreifach-Teleskop aufgeweitet

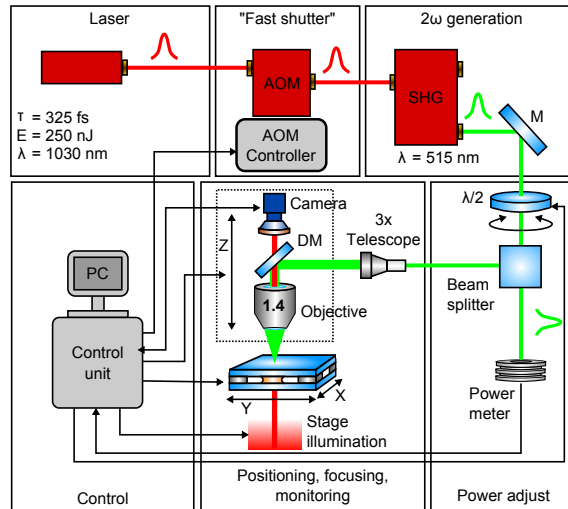


Abbildung 9: Anlage zur Strukturierung mit Zwei-Photonen-Polymerisation.

und anschließend mit einem dichroitischen Spiegel in das Objektiv geleitet. Dieses fokussiert die Laserpulse dann in die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Probe. Die technischen Daten des Lasersystems sind zur Übersicht in Tabelle 1 zusammengefasst. Zur Prozessbeobachtung während der

<i>Name</i>	<i>Wert</i>	<i>Einheit</i>
Pulsdauer (FWHM)*	325	fs
Pulsdauer ($1/e^2$)**	(355 ± 8)	fs
Pulsbandbreite*	3.7	nm
λ/λ_{SHG}	1030/515	nm
Repetitionsrate	10.1	MHz
minimaler Strahlradius* ($1/e^2$)	1.4	mm
Strahlqualität, M^2 *	1.2	
Max. Pulsenergie (1030 nm)	210	nJ

Tabelle 1: Technische Daten des verwendeten Lasersystems (*: Herstellerangaben; **mit interferometrischer Autokorrelation gemessen).

Strukturierung wird ein integriertes Mikroskop, das aus einer Rotlicht-LED, der Fokussieroptik und einer CCD-Kamera besteht, verwendet. Das rote Licht wird vom dichroitischen Spiegel nicht reflektiert und kann zur Abbildung verwendet werden, ohne mit dem Material zu interagieren. Die Positionierung des Brennpunkts erfolgt über luftgelagerte Lineartische (Aerotech ABL-1000) und zwar lateral (XY-Richtung) durch direktes Bewegen der Probe und axial (Z-Richtung) durch Positionierung der Fokussieroptik. Tabelle 2 fasst die technischen Daten des Positioniersystems zusammen. Zur automatischen Detektion der Probenoberfläche wurde ein konfokaler Aufbau mit einem Hilfslaser ($\lambda = 635$ nm) im Strukturierungsaufbau realisiert [125]. Dabei wird der Rückreflex der Fresnelreflexion der Grenzfläche von ORMOCER[®] und Deckglas auf ein 10 μ m Pinhole fokussiert und mittels einer verstärkten Photodiode (Thorlabs PDF10A) detektiert.

Über eine grafische Benutzeroberfläche werden zentral die wichtigsten Funktionen, wie Leistungskalibrierung, manuelle Positionierung und in-situ Prozessbeobachtung, gesteuert. Sämtliche Strukturierungsaufgaben werden durch eigens dafür erstellte Python-Skripte (www.python.org,

<i>Name</i>	<i>Wert</i>	<i>Einheit</i>
Maximaler Verfahrweg (X,Y,Z)	$100 \times 125 \times 100$	mm
Genauigkeit/Wiederholgenauigkeit	1	μm
kleinste Schrittweite/Encoderauflösung	2	nm
maximale Schreibgeschwindigkeit	300	mm/s
maximale Beschleunigung	10	mm/s^2

Tabelle 2: Technische Daten des verwendeten Positioniersystems (Herstellerangaben).

Version 2.6) programmiert, die letztendlich Maschinencode (G-Code) generieren. Dieser ist eine standardisierte Befehlssprache zur Ansteuerung von CNC-Anlagen [126], die vom Hersteller des Systems noch um spezifische Befehle, wie z.B. die Ansteuerung des Lasers oder Autofokus-Funktionen, erweitert wurde. Zur Synchronisation der Achsenposition mit dem Zustand des Lasers verfügt die Hardware über eine 2D PSO-Funktion (PSO = Position Synchronized Output). Diese erlaubt es, die Deposition von Laserenergie auch bei hohen Schreibgeschwindigkeiten ausreichend präzise zu ermöglichen, indem der Laser bei Erreichen oder Verlassen von definierten Positionen mit Schaltzeiten in der Größenordnung von μs geschaltet wird. So können z.B. in der XY-Ebene ähnlich einer Photomaske Bereiche definiert werden, in denen der Laser an- oder ausgeschaltet sein soll. Dies geschieht hardwareseitig und völlig unabhängig von den Positionierungsbefehlen. Zur Kontrolle des Systemstatus wird ein Tool namens „*NScope*“ (Aerotech GmbH, Version 2.55/4.0) verwendet, das als digitales Oszilloskop fungiert und die wichtigsten Parameter, wie Position, Schreibgeschwindigkeit, Beschleunigung und PSO-Status, in Echtzeit abfragt.

Die jeweils angegebenen Laserleistungen wurden typischerweise am transmittierenden Ausgang des polarisierenden Strahlteilers gemessen und entsprechen somit nicht der Leistung, die tatsächlich auf die Probe wirkt. Diese ist auch nicht direkt durch Messung zugänglich und hängt neben Verlusten an optischen Komponenten, wie Spiegeln und dem Objektiv, hauptsächlich vom Anteil, der an der Eingangsapertur des Objektivs abgeschnittenen Laserleistung ab. Letzteres ist wiederum vom minimalen Strahlradius abhängig, der auch durch die Verwendung des Raumlichtfilters maßgeblich gesteuert wird. Da dieser erst im Laufe der Arbeit in das System integriert wurde, ist bei der Deutung der Ergebnisse zu berücksichtigen, dass Leistungsangaben aus verschiedenen Abschnitten nicht zwingend korrespondieren. In den einzelnen Abschnitten sind aber relative Aussagen möglich.

3.2.1. Z-Scan

Zur Bestimmung der TPA-Eigenschaften der Photoinitiatoren wurde ein Z-Scan-Experiment aufgebaut. Die ankommenden 515 nm-Pulse werden mit einer Linse der Brennweite $f_L = 125 \text{ mm}$ in eine 1 mm lange Küvette (Hellma Optics 100QS; synthetisches Quartzglas Heraeus Suprasil) gefüllt mit Initiatorlösung fokussiert. Die Küvette wird mit einer Linearachse (Zaber Technologies T-LSR075A) parallel zur Ausbreitungsrichtung der Laserstrahlung durch den Brennpunkt bewegt. Nach Durchgang durch die Küvette wird das transmittierte Signal auf den Detektor (Thorlabs DET-100A) fokussiert. Zur Messung des nicht beeinflussten Referenzsignals wird ein Teil des Strahls mit einem Strahlteiler abgespalten und mit einer weiteren Photodiode (Thorlabs

DET-36A) detektiert. Je nach verwendeter Laserleistung wurden unterschiedliche Kombinationen von Neutraldichtefiltern verwendet, um die Photodioden nicht zu sättigen. Für Datenerfassung und Auswertung wurde ein LabVIEW-Programm [127] entwickelt. Bei jeder Messung wurde die Küvette jeweils zehn Mal vorwärts und rückwärts durch den Brennpunkt bewegt und entsprechend gemittelt. Die Photoinitiatoren wurden mit Konzentrationen von 2 Gew.-% (Irg369 und IrgOXE02) bzw. 0.01 Gew.-% (NDPD) in MIBK (Methyl-iso-butyl-keton), Ethanol und Hexan gelöst, um ggf. auch Einflüsse des Lösemittels nachweisen zu können.

3.2.2. Probenpräparation und Entwicklung

In dieser Arbeit wurde eine Probenkonfiguration gewählt, bei der sich das zu strukturierende Material zwischen zwei Deckgläsern der Kategorie 1.5H, die mit einem Abstandhalter ca. 100 μm voneinander separiert sind, befindet. Die Deckgläser bestehen aus Schott D 263TM M Borosilikatglas und haben eine Dicke von $(170 \pm 5) \mu\text{m}$. Um optimale Abbildungseigenschaften zu gewährleisten und gleichzeitig einen festen Ankerpunkt auf dem Substrat zu Beginn der Strukturierung zu haben, wurde an der Unterseite des oberen Deckglases geschrieben. Schematisch ist dies in Abbildung 10 dargestellt. Nachteilig ist hierbei, dass bei tiefer ins Material fortschreitender Strukturierung durch bereits polymerisiertes Material hindurch belichtet werden muss und dies zusätzlich zu den ohnehin auftretenden Aberrationen einen weiteren Verlust an Abbildungsqualität verursacht [128]. Bei einer alternativen Strategie, in der am unteren Deckglas mit dem Schreibprozess begonnen wird, ist die Verzerrung der IPSF so stark, dass keine gut definierten Strukturen herstellbar waren. Diverse andere Probenkonfigurationen sind grundsätzlich auch möglich aber eignen sich aus jeweils unterschiedlichen Gründen nicht für die Herstellung von sehr kleinen und präzisen Strukturen.

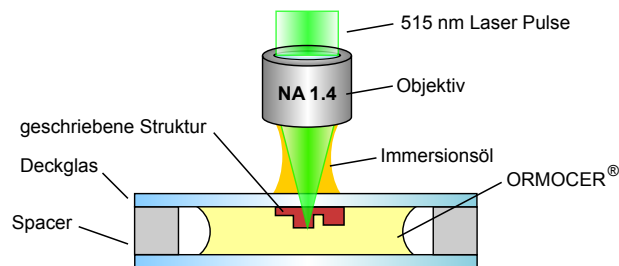


Abbildung 10: Probengeometrie bei der 2PP.

Nach der Strukturierung wurden die Strukturen mit einer 1:1 Mischung aus Isopropanol und MIBK für ca. 15 min entwickelt und anschließend mit reinem Isopropanol gespült. Im Laufe der Arbeiten hat sich herausgestellt, dass die Entwicklungszeit bei den verwendeten Systemen keine wesentliche Rolle für die resultierende Geometrie spielt. Das heißt, dass der in Abschnitt 2.2 eingeführte Entwicklungsschwellwert ausreichend scharf definiert ist und auch kein Aufsaugen der Entwicklerlösung in die belichtete Struktur bemerkbar war. Dies gilt zumindest für die eingesetzte Entwicklerlösung. Andere Chemikalien, insbesondere Chloroform, können bei längerer Einwirkzeit eine Degradation bei bestimmten OC-Systemen auslösen, was beispielsweise anhand von einfachen Liniengittern beobachtet wurde.

3.3. Messverfahren

3.3.1. Atomic Force Microscopy und Mikro-Raman-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der hergestellten Strukturen stand neben weiteren Messverfahren, wie Rasterelektronenmikroskop (REM) und Laser Scanning Microscopy (LSM) zur Bildgebung, ein kombiniertes Messgerät (WITec Alpha 300) zur Verfügung, das durch einen modularen Aufbau neben konfokaler Mikroskopie [129, 130], μ -Raman-Spektroskopie [131] auch Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM) [132, 133] und Atomic Force Microscopy (AFM) [134, 135] erlaubt. Ein Schema dieses Messgeräts zeigt Abbildung 11 für den Fall einer μ -Raman-Messung in Abbildung 11 (a) und in Abbildung 11 (b) für eine AFM-Messung [136]. Im Folgenden sollen die eingesetzten Modi knapp erläutert werden.

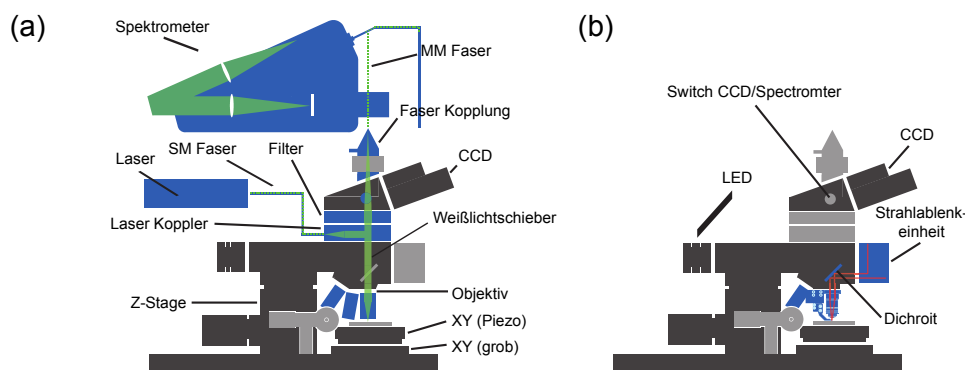


Abbildung 11: Schema des kombinierten Messgeräts WITec Alpha 300. (a) Konfiguration bei einer μ -Raman-Messung. (b) Konfiguration bei einer AFM-Messung (nach [136]).

3.3.1.1. Mikro-Raman-Messungen Mikro-Raman-Messungen werden typischerweise in einer reflektiven Anordnung durchgeführt, in der ein Laser mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ durch das Mikroskop mit hoher NA in die Probe fokussiert und das Streulicht mit demselben Mikroskop detektiert wird. Dabei ist ein konfokaler Aufbau mit nahezu beugungsbegrenzter Ortsauflösung realisiert, weil die Facetten der Fasern (zum Einkoppeln des Lichts und zur Detektion mit dem Spektrometer) als Blenden wirken. Üblicherweise werden Einzelspektren an definierten Punkten, die durch das Mikroskop vor der Messung beobachtet werden können, aufgenommen. Darüber hinaus kann auch ein Piezotisch benutzt werden, um durch Bewegung der Probe eine orts aufgelöste chemische Abbildung der Probe aufzunehmen. Zur Detektion der Spektren wurde ein Gitter mit 1800 Strichen pro mm verwendet, das eine Auflösung von 3 cm^{-1} erlaubt.

3.3.1.2. AFM-Messungen Zur Durchführung von AFM-Messungen wird zunächst der zu vermessende Ort auf der Probe grob mit einem 20x-Objektiv gesucht. Dann wird die magnetisch gehaltene AFM-Sonde mit einem Trägheitsantrieb in die Brennebene des Objektivs gebracht. Über den infraroten Feedbacklaser wird dann die Annäherung der Probe an die Sonde kontrolliert. Für die Vermessung von Polymeren wird der „Tapping“-Modus verwendet. Es besteht kein direkter Kontakt der Sonde mit der Probe. Stattdessen oszilliert die Sonde nahe der Probenoberfläche. Beim Rastern der Topographie wird die Amplitude der Cantilever-Schwingung durch eine

Z-Bewegung des Piezotisches konstant gehalten (Constant Force Modus).

3.3.1.3. Charakterisierung von Linsen Das Messgerät wurde zur Charakterisierung der Intensitätsverteilung von hergestellten Mikrolinsen modifiziert. Dafür wurde der Anregungslaser über ein invertiertes Mikroskop (nicht in Abbildung 11 dargestellt) in die Probe eingekoppelt. Allerdings wurde kein Objektiv verwendet, sondern die Probe großflächig mit einem kollimierten Strahl beleuchtet, so dass im Bereich einer einzelnen Mikrolinse eine homogene Ausleuchtung vorherrscht. Dann wurde die Intensitätsverteilung mit einem 100x-Objektiv ($NA = 0.9$) in lateralen Schichten durch Bewegung des Piezotisches in der XY-Ebene abgetastet. Die Abtastung in Z-Richtung (also in Ausbreitungsrichtung des Lichts) erfolgte automatisch durch eine iterierte Bewegung des aufrechten Mikroskops. Das so an einem beliebigen Punkt im Volumen hinter der Linse eingesammelte Licht wurde in eine Faser eingekoppelt und diese statt an das Spektrometer an einen Photomultiplier angeschlossen. Insgesamt konnten so nahezu automatisch Intensitätsverteilungen der hergestellten Mikrolinsen aufgenommen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Mechanismen der Voxelentstehung

4.1.1. Technisches Anregungsvolumen

4.1.1.1. Z-Scan Zunächst wurde mit dem Z-Scan Verfahren geprüft, welcher Photoinitiator die besten Eigenschaften bzgl. der Zwei-Photonen-Absorption aufweist. Andere Verfahren, wie Photolumineszenz, wurden nicht eingesetzt, da diese den TPA-Querschnitt tendenziell eher überschätzen und experimentell schwieriger umzusetzen sind [137, 138]. Eine Beispielmessung für NDPD ist in Abbildung 12 (a) gezeigt. Entsprechend Gleichung (18) wurde ein Lorentz-Profil

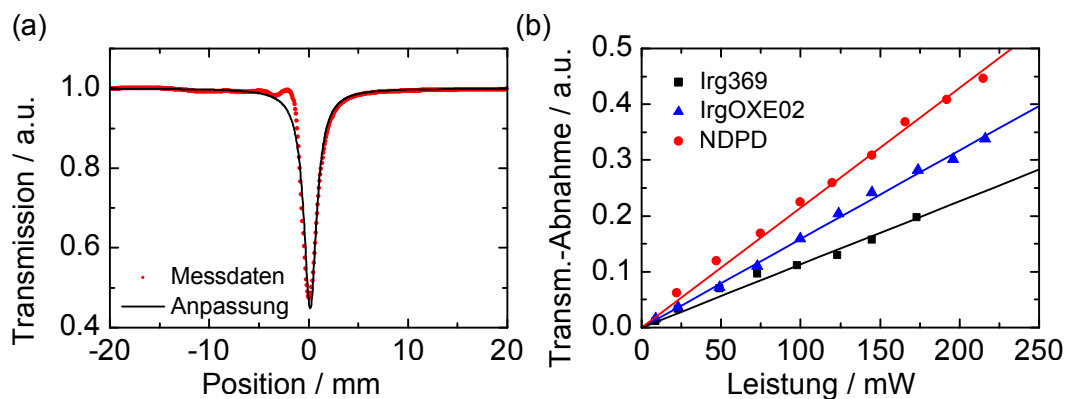


Abbildung 12: Ergebnisse der Z-Scan Messungen. (a) Beispielkurve für NDPD bei einer cw-Leistung von 243 mW (nur jeder fünfte Datenpunkt ist gezeigt). (b) Abhängigkeit der Transmissionsabnahme bei $z = 0$ von der einfallenden Laserleistung.

an die Messwerte angepasst, aus dessen Amplitude (Transmissionsabnahme bei $z = 0$) sich der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt berechnen ließe. Da diese Transmissionsabnahme nach Gleichung (18) nicht nur von σ_2 , ρ_0 und den Strahlparametern (w_0 , z_R), sondern auch von der einfallenden Leistung abhängt, wurden für jeden betrachteten Photoinitiator leistungsabhängige

Messungen durchgeführt. Dies ist in Abbildung 12 (b) dargestellt. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass die erlangten Resultate eine Mittelung von vielen unabhängigen Messungen sind und damit mehr Statistik in die Messung von σ_2 eingeht. Zusätzlich ist die lineare Abhängigkeit der Transmissionsabnahme von der einfallenden Leistung ein eindeutiger Beweis dafür, dass tatsächlich eine Zwei-Photonen-Absorption der zugrunde liegende Anregungsmechanismus ist. Derselbe Zusammenhang ist auch für das leistungsabhängige Fluoreszenzsignal von TPA-Fluorophoren in der Literatur nachgewiesen worden [84]. Nach Gleichung (21) lässt sich mit den bekannten Konzentrationen der Photoinitiator-Lösung (berechnet aus der eingewogenen Masse) und gegebenen Strahlparametern der TPA-Querschnitt aus den Steigungen in Abbildung 12 (b) berechnen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die angegebenen Fehler in σ_2 wur-

<i>Initiator</i>	<i>Irg369</i>	<i>IrgOXE02</i>	<i>NDPD</i>
$\rho_0 / 1/\text{m}^3$	4.25×10^{19}	3.72×10^{19}	1.71×10^{17}
Steigung / $1/\text{W}$	1.13	1.59	2.15
σ_2 / GM	2.01 ± 0.07	3.23 ± 0.08	950 ± 25
σ_2 (rel. zu 369)	1.00	1.60	472

Tabelle 3: Daten der mit Z-Scan vermessenen Photoinitiatoren ($1 \text{ GM} = 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$).

den per Fehlerfortpflanzung aus den fehlerbehafteten experimentellen Größen, τ_p , m , ρ_0 und w_0 berechnet (siehe Anhang B). Um den Fehler der Steigung zu ermitteln, wurde die Methode der größten und kleinsten Steigung verwendet. Der Fehler in ρ_0 ergibt sich aus der Genauigkeit der Waage, mit der der Photoinitiator eingewogen wurde ($\pm 0.1 \text{ mg}$). Den größten Anteil am Fehler hat die Bestimmung von w_0 , weil diese Größe nach Gleichung (21) quadratisch in die Berechnung von σ_2 einfließt. Zur Vermessung von w_0 wurden bei diesem Experiment verschiedene Strategien benutzt, die genauer in Anhang C und weiterführender Literatur erläutert sind [98]. Insgesamt wurde $w_0 = (12.4 \pm 2.6) \mu\text{m}$ den Berechnungen zu Grunde gelegt. Damit ist nach Gleichung (5) die „Thin Sample Approximation“ im Rahmen des Messfehlers noch erfüllt. Da sich Ungenauigkeiten in w_0 stark auf die Bestimmung von σ_2 auswirken, sind in Tabelle 3 zusätzlich alle Werte auf Irg369 normiert angegeben. Der Fehler der Pulsdauer beträgt 8 fs und resultiert aus hier nicht gezeigten Messungen mit interferometrischer Autokorrelation.

Eine systematische Fehlerquelle könnten konzentrationsabhängige Effekte sein, die in der Literatur diskutiert werden. So werden bei niedrigen Konzentrationen vergleichsweise höhere σ_2 -Werte gemessen [139]. Insgesamt lässt sich festhalten, dass Irg369 im Vergleich zu den anderen beiden untersuchten Molekülen den geringsten TPA-Querschnitt aufweist. Der TPA-Querschnitt von IrgOXE02 ist 60 % höher und NDPD zeigt einen um den Faktor 470 erhöhten TPA-Querschnitt. Die Einordnung der absoluten Werte gestaltet sich relativ schwierig. Li et al. [140] publizieren beispielsweise eine Größenordnung von $\sigma_2 = 300 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ bei $\lambda = 800 \text{ nm}$, während Serbin et al. [94] für Irg369 $\sigma_2 = 3 \times 10^{-63} \text{ m}^4 \text{ s}$ bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ aus Kurvenanpassungen von Voxelgrößenuntersuchungen erhalten. Letzteres erscheint trotz des geringen Überlapps der betrachteten Wellenlänge mit dem Initiatorspektrum sehr gering und lässt sich auch aus Abbildung 8 (Extinktion bei 400 nm im Vergleich zu 257.5 nm) nicht erklären. Schafer et al. [141] publizieren andererseits

$7 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 335 \text{ nm}$, was einem $S_0 - S_1$ mit 3.9 eV entspricht [26]. Dies korrespondiert zumindest bzgl. der Größenordnung mit den vorliegenden Messungen. Es ist anzumerken, dass eine direkte lineare Umskalierung des linearen Spektrums auf ein TPA-Spektrum i.A. aufgrund anderer quantenmechanischer Auswahlregeln nicht möglich ist. Antonov et al. [142] sowie Schafer et al. [141] zeigen jedoch, dass diese Auswahlregeln für komplexe Moleküle, wie Photoinitiatoren, aufgeweicht sind und sich das TPA-Spektrum tatsächlich in vielen Fällen durch das lineare Spektrum bei doppelter Wellenlänge approximieren lässt. Auch das ist allerdings umstritten, wie bei Rumi et al. [143] gezeigt wird. Ebenso wird die Theorie eines maximalen TPA-Querschnitts an der halben Bandlücke kontrovers diskutiert. So konstatieren einige Publikationen, dass die höchste TPA-Wahrscheinlichkeit bei $\approx 70\%$ der Bandlücke gegeben ist [144, 145]. Diverse weitere Veröffentlichungen, die sich mit dem Design und der Synthese von Photoinitiatoren beschäftigen, geben Werte für σ_2 zwischen $1 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ und $1000 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ an [89, 146–148]. Der besonders hohe TPA-Querschnitt von NDPD ist auf seine molekulare Struktur zurückzuführen. So wird der positive Einfluss von Donator-Akzeptor-Systemen, die mit π -konjugierten Brücken verbunden sind (z.B. $D - \pi - A - \pi - D$) auf die TPA vielfach diskutiert [146, 149–151]. Auch die Modifikation der π -konjugierten Brücke mit Stickstoff-Atomen soll einen Einfluss auf den TPA-Querschnitt bewirken [142]. NDPD wurde für einen hohen TPA-Querschnitt bewusst mit einer solchen modifizierten Donator-Akzeptor-Struktur synthetisiert.

Neben der TPA wurden bei den Messungen auch weitere Effekte beobachtet, die bei der Anfertigung dieser Arbeit nicht im Vordergrund standen. Zum Einen wurde beobachtet, dass der Transmissionsabfall bei gleichen experimentellen Parametern von der Art des Lösemittels abhängt. Vermutlich liegt dieser Beobachtung ähnlich wie in der Solvatochromie bei linearer Absorption eine Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittels zugrunde [152]. Das heißt, dass die tatsächlichen TPA-Querschnitte im OC quantitativ anders ausfallen können, als in Lösemitteln gemessen. Eine Z-Scan-Messung in OC war allerdings nicht möglich, da diese das Material ausgehärtet hätte und damit nicht nur die Küvette unbrauchbar geworden wäre, sondern auch der Polymerisationsvorgang aufgrund der ihn begleitenden Brechzahländerungen die Messung verfälscht hätte. Man könnte dies in weiteren Experimenten vermeiden, indem man immer unter der Polymerisationsschwelle misst. Dafür muss die Empfindlichkeit des Aufbaus deutlich erhöht werden. Zum anderen wurden auch Hinweise auf nicht-lineare Brechung gefunden.

Zur Interpretation der Ergebnisse sei darauf hingewiesen, dass ein großes σ_2 nicht automatisch in einer effektiven 2PP resultiert [153]. Dies liegt z.B. an der Quantenausbeute und der Reaktivität der Radikale. Hier unterscheiden sich verschiedene Photoinitiatoren teils erheblich, was z.B. dazu geführt hat, dass NDPD trotz seines hohen σ_2 praktisch für die hergestellten Strukturen (siehe Abschnitt 4.3) keine Verwendung fand, da mit den kommerziell erhältlichen Produkten eine ebenso hohe Vernetzung zu erreichen war und diese einfacher zu beziehen waren.

4.1.1.2. Simulation der Point Spread Function - Grundlagen Die zur Strukturierung verwendete Optik ist derart entworfen, dass sie nur direkt an der Unterseite des Deckglases eine optimale Abbildung aufweist. Je stärker man von diesen Designbedingungen abweicht, desto undefinierter ist die so genannte IPSF, also die räumliche Verteilung der Lichtintensität [154]. Dies liegt

hauptsächlich an sphärischen Aberrationen, die durch die Brechzahldifferenz zwischen Polymer und Deckglas verursacht werden [155, 156]. Durch die breiter werdenden w_0 und z_R kommt es zu einer Verschlechterung des räumlichen Auflösungsvermögens und einer Verringerung des organischen Vernetzungsgrads in der 2PP. Dies wurde mit dem Programm PSFLab [157] für verschiedene Szenarien simuliert, um die Auswirkungen auf das Strukturierungsergebnis im Volumen vorherzusagen zu können. In diesem Abschnitt werden die auftretenden Phänomene zuerst beschrieben und im anschließenden Abschnitt deren Konsequenzen für die Strukturierung diskutiert.

Die für die Simulationen nötigen Brechzahlen der verwendeten Medien wurden mittels Abbe-Refraktometrie bei Wellenlängen von 468, 589, 565, 1310 und 1550 nm gemessen und mittels Cauchy-Anpassung [158] die Brechzahl bei der Strukturierungswellenlänge $\lambda = 515$ nm ermittelt (siehe Anhang D für Details). In Tabelle 4 sind die Ergebnisse mit weiteren Simulationsparametern gezeigt. Außerdem wurde zum Vergleich eine Anpassung nach der Conrady Formel [159], die

<i>Name</i>	<i>Wert</i>	<i>Einheit</i>
Brechzahl Immersionsöl	1.5204	1.5204 (Herstl.)
Brechzahl Deckglas		1.5267 (Herstl.)
Brechzahl OC-I	1.5455	
Brechzahl OC-V	1.4959	
Brechzahl OC-27sc	1.6075	
Simulationswellenlänge	515	nm
Numerische Apertur	1.4	
Polarisationsrichtung	linear	

Tabelle 4: Simulationsparameter (Alle Brechzahlen bei $\lambda = 515$ nm).

der Cauchy Formel mit geänderten Exponenten in λ entspricht, durchgeführt. Die Dispersion nach beiden Modellen unterscheidet sich nur im langwelligen Bereich. Für die relevante Wellenlänge von 515 nm ergab sich nur eine vernachlässigbare Differenz in der vierten Nachkommastelle. Abbildung 13 zeigt anschaulich für OC-I wie sich die sphärischen Aberrationen auf die Ausbildung der IPSF bei einer Fokussierung mit einem Objektiv einer NA von 1.4 auswirken.

Abbildung 13 (a) zeigt die IPSF direkt an der Unterseite des Deckglases (Designfall mit einer Eindringtiefe, $dz = 0 \mu\text{m}$) und Abbildung 13 (b) die IPSF für $dz = 100 \mu\text{m}$. Positive Werte für dz bedeuten hier ein Eindringen ins OC. Aus Gründen der Lesbarkeit ist das Maximum der Falschfarbendarstellung in Abbildung 13 (b) zu (a) verschieden. Die gepunktete Linie im axialen Querschnitt bei $dz = 100 \mu\text{m}$ gibt die Z-Position des lateralen Querschnitts bei der höchsten Intensität an. Die Halbwertsbreiten sind jeweils gestrichelt in schwarz dargestellt, während zum Vergleich mit dem Designfall die Soll-Halbwertsbreiten mit rot angedeutet sind. Aufgrund der linearen Polarisation des Lichts ist die IPSF auch lateral leicht elliptisch [160] (was sich wegen des chemischen Wechselwirkungsvolumens experimentell nur unwesentlich auswirkt). Der mittlere minimale Strahlradius liegt im Designfall bei 170 nm und die Rayleigh-Länge bei 525 nm. Dies stimmt sowohl in lateraler als auch in axialer Richtung gut mit der Theorie des Auflösungsvermögens, $d_{diff,lat/ax}$, nach

$$d_{diff,lat} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (22)$$

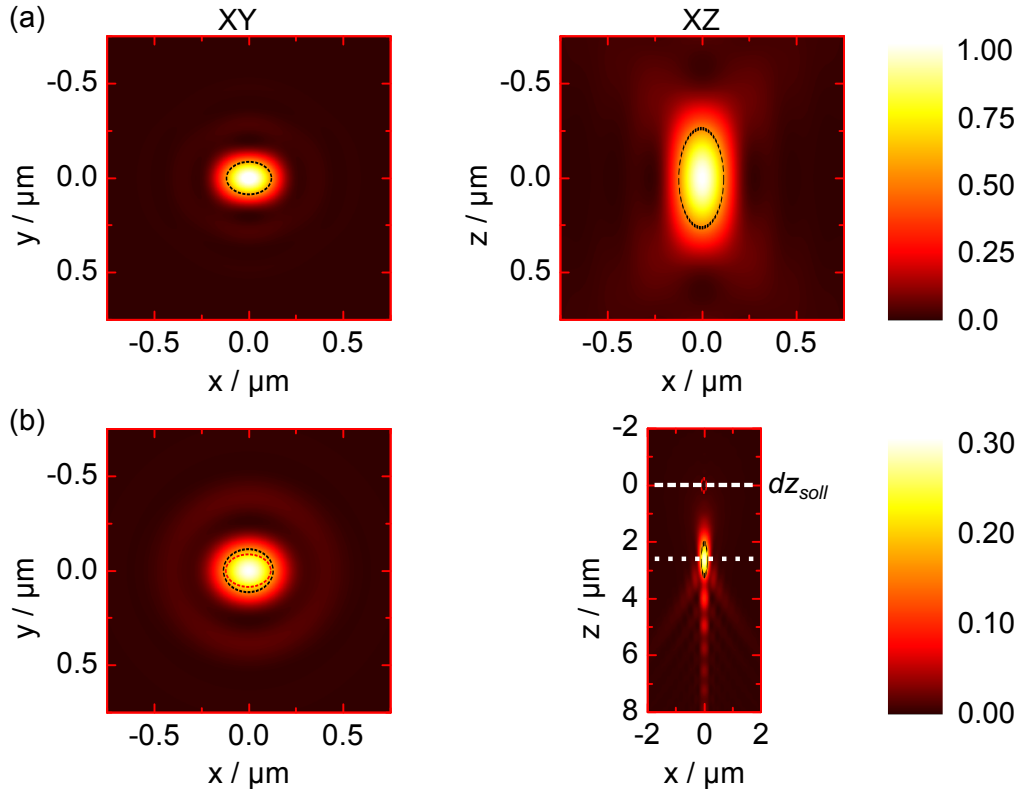


Abbildung 13: Ausbildung der IPSF mit einem Hoch-NA-Objektiv. (a) Designfall bei einer Eindringtiefe von $dz = 0 \mu\text{m}$. (b) Auswirkung von sphärischen Aberrationen bei $dz = 100 \mu\text{m}$.

und

$$d_{diff,ax} = \frac{2\lambda n}{NA^2} \quad (23)$$

überein, die jeweils 224 nm und 526 nm vorhersagt. Die lateralen Halbwertsbreiten liegen entsprechend bei $FWHM_X = 245 \text{ nm}$ und $FWHM_Y = 180 \text{ nm}$ ($FWHM = \sqrt{2 \ln 2} w_0$). Bei einer Eindringtiefe von $100 \mu\text{m}$ sind nun die Halbwertsbreiten der zentralen Maxima auf $FWHM_X = 270 \text{ nm}$ und $FWHM_Y = 235 \text{ nm}$ gestiegen. Besonders in axialer Richtung ist eine Verlängerung des Fokus auf $FWHM_Z = 1200 \text{ nm}$ festzustellen. Die aus der Simulation entnommenen Daten sind hier auf 5 bzw. 20 nm genau angegeben, da die Diskretisierung des Raums in der Simulation die tatsächliche Genauigkeit begrenzt. Bei einer Länge von $1.5 \mu\text{m}$ und einer Auflösung von 512 Punkten ergibt sich z.B. eine Genauigkeit von etwa 3 nm. Alle Breiten der IPSF sind der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 14 in Anhang E zusammengefasst.

Entsprechend der lateralen und axialen Verbreiterung der IPSF und des Auftretens von Nebenmaxima ist I_0 auf 29.3% im Vergleich zum Designfall abgefallen. Es lassen sich somit auf Basis von Abbildung 13 typische Phänomene bei der Fokussierung ins Volumen identifizieren:

- Eine Verzerrung der IPSF in axialer und lateraler Richtung, die
- mit einer Abnahme der Spitzenintensität im Zentrum der IPSF verbunden ist.
- Eine Ausbildung von Nebenmaxima.
- Eine axiale Verschiebung der Fokusposition (Focus-Shift, s) relativ zur Soll-Position.

Die Abnahme der Spitzenintensität im Volumen wurde für die in dieser Arbeit verwendete Belichtungskonfiguration und eine fiktive Fokussierung mit einem Objektiv der numerischen Apertur 0.5 (Luft) und einer Materialbrechzahl von $n = 1.5$ näher untersucht. Dies ist in Abbildung 14 (a) dargestellt. Hierbei bestätigt sich die Abnahme der Spitzenintensität auf 30% der Anfangsintensität.

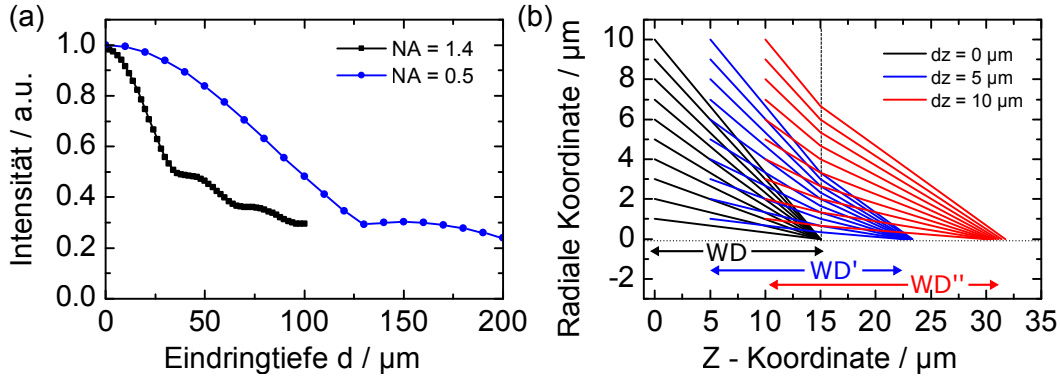


Abbildung 14: (a) Verlauf der Spitzenintensität für verschiedene Belichtungsszenarien. (b). Schematische Darstellung der Entstehung des axialen Focus-Shifts.

sität bei einer Fokussierung mit der Eindringtiefe $dz = 100 \mu\text{m}$. Ähnlich stark ist der Abfall bei der Fokussierung mit dem Niedrig-NA-Objektiv. Auffällig ist der nicht-lineare Verlauf der Intensitätsabnahme. Dies hat in der Praxis die Konsequenz, dass eine Anpassung der Spitzenintensität durch dz -abhängiges Erhöhen der Laserleistung nur möglich ist, wenn der Prozess vorher gut kalibriert wurde. Das Auftreten des Focus-Shifts ist intuitiv leicht zu verstehen und anhand von Abbildung 14 (b) schematisch für ein fiktives Belichtungsszenario und Eindringtiefen von $dz = 0, 5$ und $10 \mu\text{m}$ dargestellt. Betrachtet man z.B. den Randstrahl, lässt sich mit Hilfe geometrischer Optik leicht berechnen, dass für den Focus-Shift, also für den Faktor zwischen der mechanischen Bewegung des Objektivs dz und der Bewegung des Brennpunkts im Material dz' , die Gleichung

$$s = \frac{n_2 \sqrt{1 - \text{NA}^2/n_2^2}}{n_1 \sqrt{1 - \text{NA}^2/n_1^2}} \quad (24)$$

gilt. Dabei steht n_1 für die Brechzahl des Deckglases und n_2 für die Brechzahl des unvernetzten Photopolymers. Für den Fall, dass n_2 größer als n_1 ist, liegt ein positiver Focus-Shift vor. Umgekehrt für $n_2 < n_1$ verschiebt sich der Fokus in negative Richtung, also zum Deckglas hin. Eine vereinfachte Betrachtung bildet einfach den Quotienten beider Brechzahlen als Korrekturfaktor. Eine zusätzliche Simulation mit einfachem Raytracing ergibt, dass sich die fokussierten Strahlen in axialer Richtung an der Position häufen, die eine einfache Nutzung des Quotienten n_2/n_1 ergeben hätte. Da PSF-Lab Wellenoptik zur Berechnung der IPSF verwendet, wurden die Betrachtungen zum Focus-Shift außerdem mit diesem Tool durchgeführt. Das Resultat dieser Untersuchungen liegt zwischen der Betrachtung nach Gleichung (24) und dem Quotienten n_2/n_1 . Insgesamt kann nach diesen Untersuchungen für eine Fokussierung in OC-I mit der $\text{NA} = 1.4$ von einem Focus-Shift im Bereich $s = 1.017$ bis $s = 1.032$ ausgegangen werden.

Schließlich wurde der Effekt einer inhomogenen Ausleuchtung des Objektivs simuliert, was in

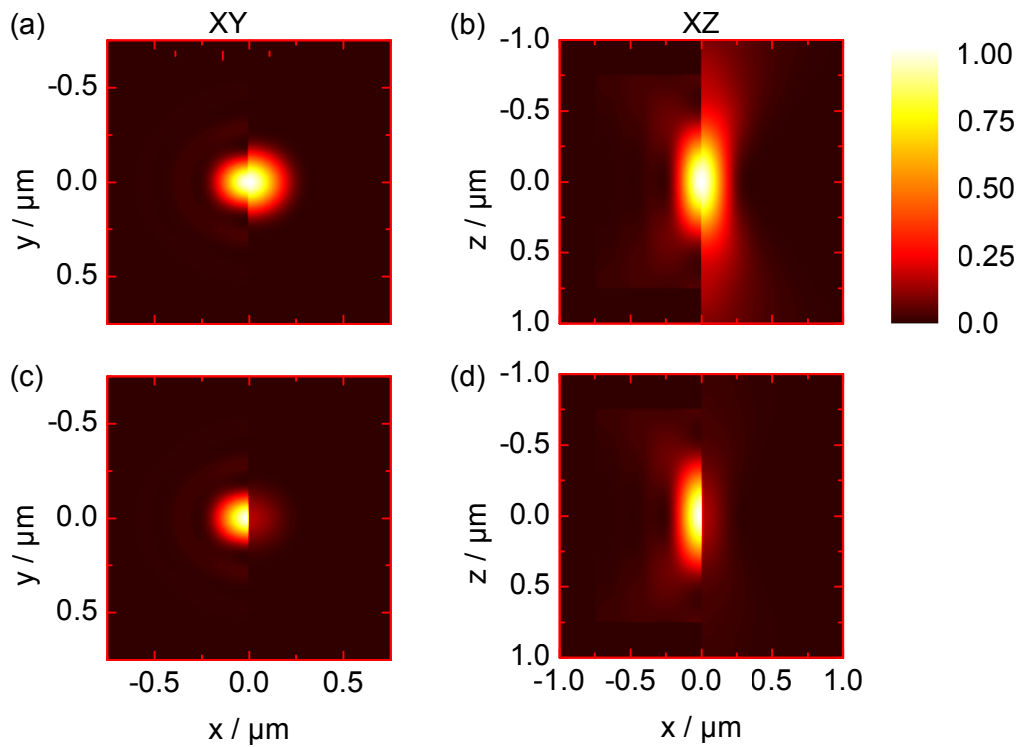


Abbildung 15: Einfluss der Ausleuchtung. (a) Radiale und (b) axiale IPSF mit angepasster Intensität. Jeweils mit homogener Ausleuchtung (linke Bildhälften) und inhomogener Ausleuchtung (rechte Bildhälften). (c) + (d) Gleiche Darstellung mit tatsächlicher Intensität.

Abbildung 15 dargestellt ist. Die Abbildungen 15 (a) und (b) zeigen jeweils die radiale (a) und axiale (b) IPSF, wobei die einzelnen Darstellungen jeweils den Fall homogener Ausleuchtung (linke Bildhälften) und inhomogener Ausleuchtung (rechte Bildhälften) zeigen. Dabei wurde im Fall der inhomogenen Ausleuchtung ein Verhältnis von Eingangsapertur zu Strahlradius, β_G , von 1.5 angenommen. Dies entspricht dem realistischen Fall eines Strahls mit einem $1/e^2$ -Radius von 1.5 mm bei einer Objektivapertur von 2.3 mm. Im Fall homogener Ausleuchtung gilt $\beta_G = 0$. Es ist deutlich zu erkennen, dass die IPSF bei inhomogener Ausleuchtung in beiden Ebenen vergrößert ist. Aufgrund der Sichtbarkeit wurden die jeweiligen Spitzenintensitäten in Abbildung 15 (a) und (b) auf 1 normiert. Tatsächlich tritt neben der Verbreiterung der IPSF auch eine Abnahme von I_0 auf, was in Abbildung 15 (c) und (d) zu sehen ist. Dort wurden die Intensitäten nicht normiert. I_0 ist aufgrund der nicht homogenen Ausleuchtung um 84.5 % gesunken. In der Praxis versucht man daher den eingehenden Laserstrahl möglichst stark aufzuweiten, damit nur die dann annähernd homogene Spitze der Gauß-förmigen Intensitätsverteilung in das Objektiv gelangt. Dies setzt allerdings ein ausreichend hohe verfügbare Laserleistung voraus, da ein Großteil am Rand des Objektivs abgeschnitten wird.

4.1.1.3. Simulation der Point Spread Function - Auswirkungen Um die Auswirkungen der Aberrationen auf das *Strukturierungsergebnis* eines Materials im Volumen vorhersagen zu können, wurden Intensitätsverteilungen für Eindringtiefen von $0 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ in $0.5 \mu\text{m}$ Schritten in den drei betrachteten OC-Systemen simuliert. In Abbildung 16 sind exemplarisch axiale (Abbildung 16 (a); $r = 0$) und laterale (Abbildung 16 (b); senkrecht zur optischen Achse; im

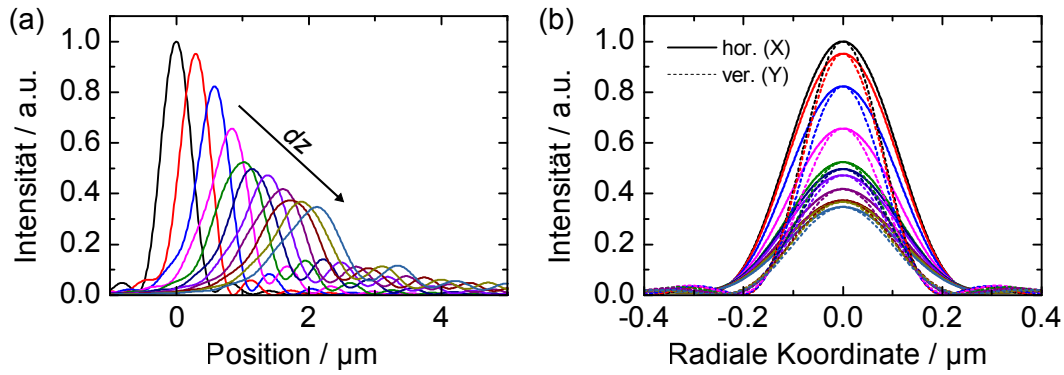


Abbildung 16: Querschnitte der IPSF für OC-I. (a) Axiale Querschnitte jeweils für steigende Eindringtiefen farblich kodiert und gegen den auftretenden Focus-Shift aufgetragen. (b) Laterale Querschnitte im Intensitätsmaximum.

Intensitätsmaximum) Intensitätsverläufe für OC-I dargestellt. Die Position in Abbildung 16 (a) bezieht sich auf die Abweichung von der axialen Soll-Position ($dz'-dz$). In beiden Abbildungen sind die zuvor beschriebenen Effekte Intensitätsabnahme, Verbreiterung der IPSF und Verschiebung der Sollposition des Intensitätsmaximums mit jeweils zunehmender Eindringtiefe (farblich kodiert) deutlich zu erkennen. Erwartungsgemäß zeigt OC-I einen positiven Focus-Shift sowie eine elliptische IPSF im Brennpunkt. Korrespondierende Abbildungen für OC-V und OC-27sc sind in Anhang F gezeigt. Die auftretenden Effekte sind dort ebenso sichtbar, wobei sie für OC-27sc aufgrund der größeren Brechzahldifferenz deutlich stärker ausgeprägt sind und der Focus-Shift für OC-V kleiner 1 ist. Für die Abhängigkeit des Intensitätsmaximums bei unterschiedlichen Eindringtiefen in den drei betrachteten Materialien ergeben sich die in Abbildung 17 dargestellten Verläufe. Deutlich sichtbar ist eine umso stärkere Abnahme je größer die Brechzahldifferenz zum

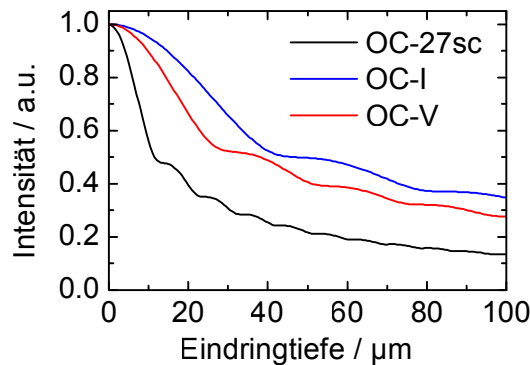


Abbildung 17: Maxima der IPSF in allen OC-Systemen in Abhängigkeit der Eindringtiefe.

Deckglas ist, also je stärker die auftretenden Aberrationen zu erwarten sind. Die Reihenfolge ist hier $OC-I < OC-V < OC-27sc$. Die Intensitätsabnahme erfolgt monoton aber mit Oszillationen, die umso kleinere Periodenlängen haben, je größer die Brechzahldifferenz zum Deckglas ist. Deren physikalischer Ursprung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Oszillationen sind in ähnlicher Form bei Betrachtung der Entwicklung der Halbwertsbreiten in den verschiedenen Koordinatenrichtungen erkennbar. Die ist in Abbildung 18 gezeigt (Abbildung 18 (a): laterale Richtung; Abbildung 18 (b): axiale Richtung). Auch in dieser Darstellung ist die leichte Elliptizität der IPSF

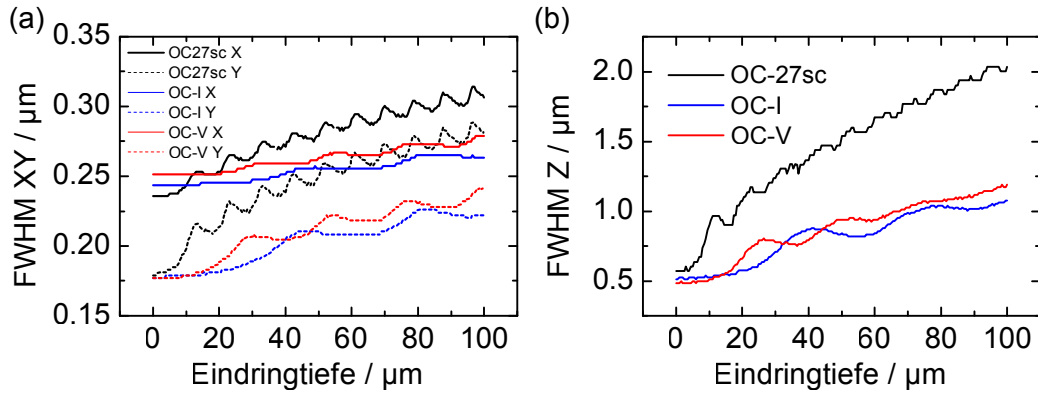


Abbildung 18: Breiten der IPSF in allen betrachteten OC-Systemen in Abhängigkeit der Eindringtiefe. (a) Breiten in der lateralen Ebene. (b) Breiten in axialer Richtung.

in der lateralen Ebene zu sehen, da die Ausbreitung in der Y-Ebene jeweils verkürzt ist. Um nun die Auswirkung der aberrierten IPSF auf die Voxelbildung vorhersagen zu können, wurde das in Abschnitt 2.2 vorgestellte Modell verwendet, bei dem die Parameter w_0 , z_R und I_0 entscheidend für die Geometrie des Voxels und den Vernetzungsgrad sind. In enger Anlehnung an Abbildung 2 wurde angenommen, dass sich ein Voxel ausbildet, wenn die IPSF in einem bestimmten Raumbereich einen Schwellwert überschreitet. Da dieser eine unbekannte Größe ist, wurden jeweils Schwellwerte von 0 bis 100 % der auftretenden Maximalintensität in 0.5 % Schritten betrachtet. Dafür wurde ein Python-Programm entwickelt, das jeweils die simulierten Intensitätsverteilungen auswertet und Durchmesser, Länge und Vernetzungsgrad des resultierenden Voxels in Abhängigkeit von Eindringtiefe und Schwellwert ausgibt. Beispielhafte Resultate für OC-I sind in Abbildung 19 (Voxeldurchmesser) und Abbildung 20 (Vernetzungsgrad) dargestellt. Der mit „I“ bezeichnete Teil der Abbildung stellt jeweils die betrachtete Größe (Voxeldurchmesser

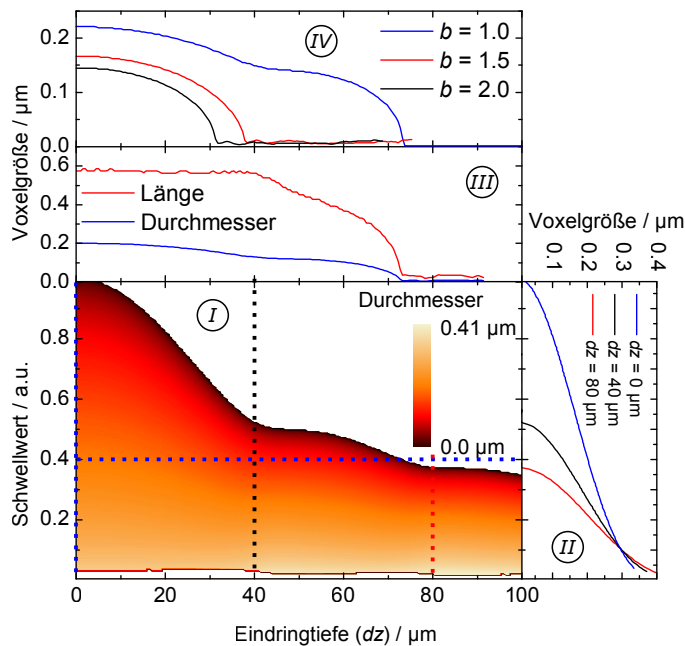


Abbildung 19: Auswirkungen von Aberrationen auf die Ausbildung des Voxeldurchmessers.

bzw. Vernetzungsgrad) als Falschfarbendarstellung dar, während der mit „II“ gekennzeichnete Teil der Darstellung Querschnitte bei 0, 40 und 80 μm zeigt. Für die Diskussion ist außerdem jeweils ein horizontaler Querschnitt bei verschiedenen willkürlich angenommenen Schwellwerten (40% in Abbildung 19 und 20% in Abbildung 20) gebildet worden. Dieser ist in den mit „III“ gekennzeichneten Bereichen zu finden, die jeweils um zusätzlich Informationen ergänzt wurden. In Abbildung 19 ist dies die Voxellänge und in Abbildung 20 der gleiche Querschnitt in anderen OCs. Schließlich zeigt jeweils der Bereich „IV“ den horizontalen Querschnitt jedoch unter Betrachtung verschiedener Exponenten der Lichtabsorption, b .

Man würde zunächst intuitiv erwarten, dass der Voxel mit zunehmender Eindringtiefe größer wird, da die IPSF breiter wird. Als gegenläufiger Effekt wirkt sich allerdings die Abnahme der Intensität aus, so dass es große Bereiche der Eindringtiefe gibt, in denen sich die Geometrie des Voxels kaum ändert (z.B. zu sehen anhand der Voxellänge in Abbildung 19 „III“ zwischen 0 und 40 μm). Gleichzeitig nimmt jedoch der Vernetzungsgrad stark ab, so dass resultierende Strukturen zwar optisch nicht verzerrt aussehen mögen, sich aber in ihrer Mechanik bei steigender Eindringtiefe signifikant verändern können [35]. Die Querschnitte in den Bereichen „II“ entsprechen physikalisch einer Abhängigkeit von der eingesetzten Laserleistung, da diese die IPSF gegenüber dem Schwellwert verschiebt. So erkennt man an den vertikalen Querschnitten in Abbildung 19 beispielsweise eine deutliche (und nicht-lineare) Zunahme des Voxeldurchmessers, bei kleineren Schwellwerten, also höherer Laserleistung. Dieser Verlauf ist abhängig von der jeweils verwendeten Eindringtiefe und bewirkt erwartungsgemäß ein Zunehmen der mindestens benötigten Laserleistung zur Ausbildung eines Voxels mit steigender Eindringtiefe. Ähnliches ist für den Vernetzungsgrad zu beobachten, wobei hier eine direkte lineare Abhängigkeit von der eingesetzten Laserleistung vorliegt. Dies resultiert lediglich aus dem hier stark vereinfachten Modell und ist unter Berücksichtigung der chemischen Vorgänge im OC nicht mehr gültig (siehe Abschnitt 4.2.3). Es ist außerdem zu disku-

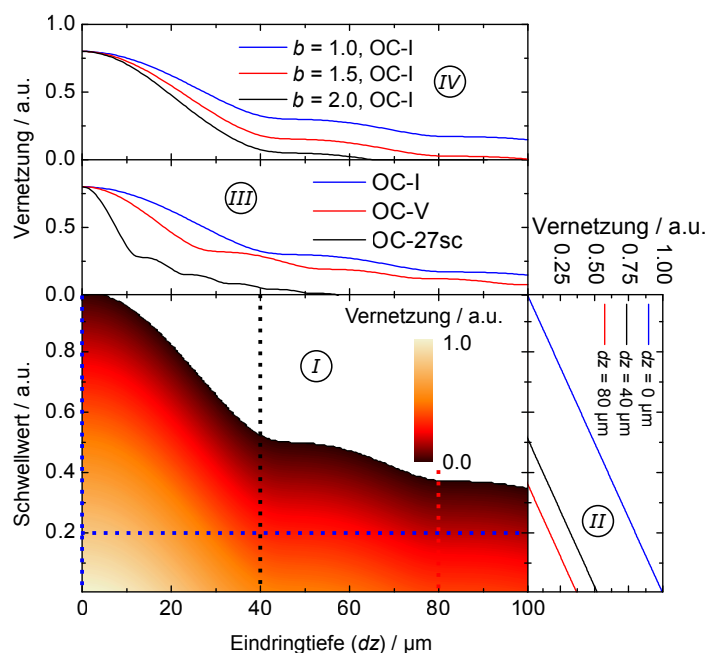


Abbildung 20: Auswirkungen von Aberrationen auf den Vernetzungsgrad eines Voxels.

tieren, dass die Falschfarbendarstellung in beiden Abbildungen aus der Annahme einer linearen Absorption, also einer direkten Umsetzung von Abbildung 2, resultiert. Dies ist, wie bereits in Abschnitt 2.2 diskutiert, nicht zulässig, da eine Dosisabhängigkeit mit $b > 1.0$ anzusetzen ist. Daher wurden zusätzlich $b = 1.5$ und $b = 2.0$ als Exponenten in den Querschnitten betrachtet. Hinsichtlich der Voxelgröße bestätigt sich bei Betrachtung des Bereichs „IV“ in Abbildung 19 zunächst die grundsätzliche Annahme, dass $b > 2.0$ das Absorptionsprofil und damit den Voxel verkleinert. Problematisch ist allerdings - und dies gilt auch für den Vernetzungsgrad -, dass die Reaktion insgesamt empfindlicher auf Änderungen der Eindringtiefe ist. So fällt z.B. der Vernetzungsgrad bei $b = 2.0$ deutlich schneller mit steigender Eindringtiefe, so dass bereits bei geringen Eindringtiefen $< 40 \mu\text{m}$ keine Strukturierung mehr möglich wäre. Andere in dieser Abbildung sichtbare Phänomene (Verhältnis Durchmesser zu Länge; Unterschiede zwischen den Materialien) sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden, da sie bereits vorher angesprochen wurden.

4.1.1.4. Bezug zu experimentellen Beobachtungen Die Aussagen der beiden vorangehenden Abschnitte lassen sich grundsätzlich auch experimentell nachweisen. Dazu können streuende oder fluoreszierende Nanopartikel (NPs), die als Delta-Funktion wirken, durch den Brennpunkt bewegt werden, um die IPSF abzutasten [161–164]. Dazu wurde eine Probe aus einem OC-I Komposit mit Quantenpunkten, die $\lambda = 515 \text{ nm}$ absorbieren und leicht rot-verschoben wieder emittieren, verwendet. Die hergestellte Probe wurde bezüglich ihrer Partikelverteilung mit einem Fluoreszenz-Mikroskop (Leica TCS SP8 X) in einem Volumen von $155 \mu\text{m}^3 \times 155 \mu\text{m}^3 \times 10.5 \mu\text{m}^3$ vermessen. Ein beispielhaftes Bild davon zeigt Abbildung 21 (a) anhand einer 2D-Projektion des gesamten vermessenen Volumens, aus der deutlich wird, dass es sich um keine monodisperse Verteilung handelt (Partikeldichte ist so gering, dass es in der Projektion aller gemessenen Bildebenen zu keiner Überlappung von mehreren Partikeln kommt). Dies schlüsselt Abbildung 21 (b) anhand

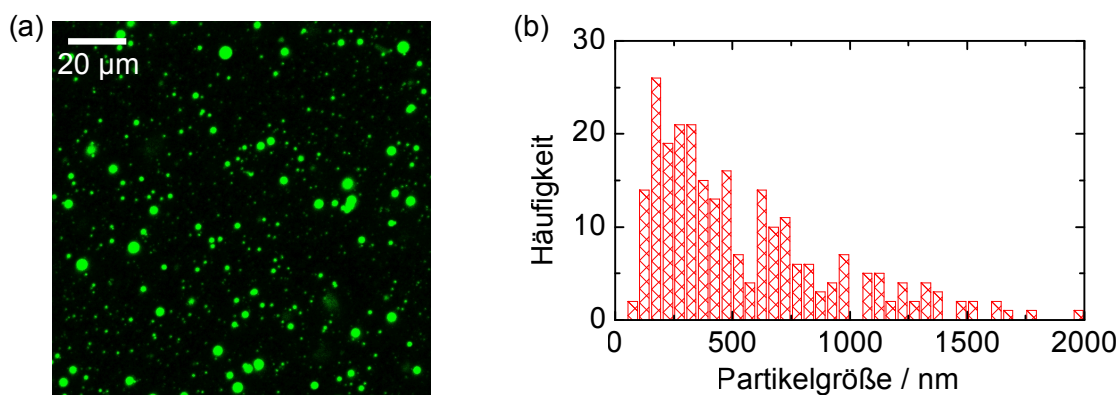


Abbildung 21: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im OC-NP-Komposit. (a) Fluoreszenzbild des Komposits. (b) Abgeleitete Partikelgrößenverteilung.

eines Histogramms, das Partikel(-agglomerationen) mit Durchmessern von 80 bis 1980 nm belegt, weiter auf. Somit gibt es einige Partikel in der Probe, die sich zum Abtasten der IPSF eignen. Die durchgeführten Messungen wurden durch die geringe Abtastrate des Detektors im 2PP Aufbau von 20 Hz und der damit verbundenen Auswirkung von sowohl axialen als auch lateralen Bewegungen der gesamten Probe (Drift) erschwert, da bei einer Auflösung von z.B. 200×200

Bildpunkten eine Aufnahmezeit von 33 min pro Schicht erforderlich war. Abbildung 22 zeigt die Auswirkungen einer zu schnellen Messwertaufnahme. Es ist zu sehen, dass Geschwindigkeiten von

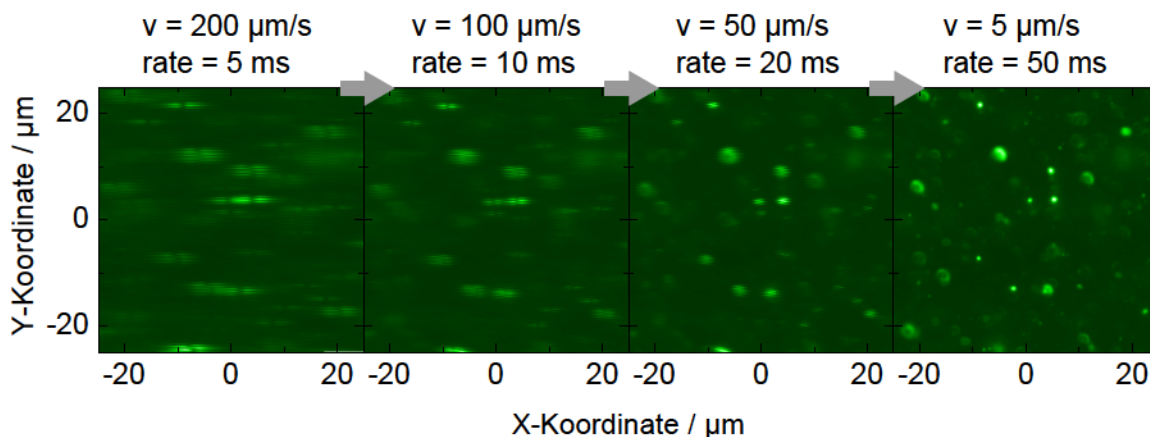


Abbildung 22: Abtastung des OC-QD-Komposits mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

50 bis 200 $\mu\text{m/s}$ in verzerrten Abbildungen resultieren. Die angezeigten Abtastraten beziehen sich auf die Datenerfassung. Erst eine Geschwindigkeit von 5 $\mu\text{m/s}$, die in Kombination mit 50 μm Kantenlänge exakt den benötigten 10 s pro Bildzeile entspricht, ist klein genug, um ein unverzerrtes Bild zu liefern. Somit konnte keine echte 3D Abtastung eines einzelnen Partikels erfolgen.

Für die Bestimmung der vorab postulierten Intensitätsabnahme mit höheren Eindringtiefen kann allerdings auch schnell abgetastet werden, da es nicht auf die akkurate räumliche Abtastung von Einzelpartikeln, sondern nur auf deren emittierte Maximalintensität ankommt. Dies wurde in zwei Messreihen bis zu einer Tiefe von 50 μm mit Intervallen von 0.5 μm bzw. 2.5 μm durchgeführt. Im Falle der größeren Intervalle wurde mehrfach an verschiedenen Positionen gemessen und gemittelt. Die jeweils höchste gemessene Intensität ist in Abbildung 23 in Abhängigkeit der Eindringtiefe gezeigt. Der angegebene Fehlerbalken ergibt sich bei der groben Messreihe aus der Standardabweichung von fünf einzelnen Messungen. Er ist vergleichsweise groß (10 bis 50 %), weil die Partikelverteilung im abgetasteten Bereich maßgebend für das aufgenommene Signal ist. Befindet sich in der abgetasteten Schicht kein Partikel, ist das Signal eher gering. Es können sich im abgetasteten Bereich auch agglomerierte Partikel befinden, so dass die gestreute Intensität

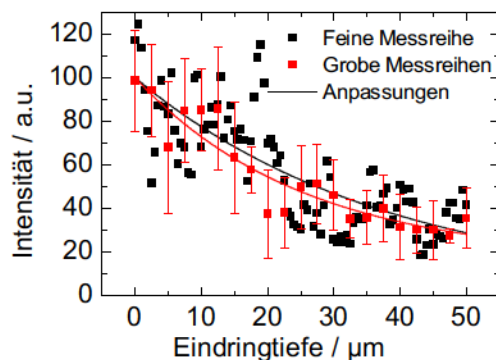


Abbildung 23: Gemessener Intensitätsverlust aufgrund von Aberrationen (Anpassung empirisch).

ein Vielfaches derer eines einzelnen Partikels beträgt. Bei der feinen Messreihe kann kein Fehler angegeben werden. In beiden Reihen ist ein Intensitätsverlust mit steigender Eindringtiefe zu beobachten. In einer Tiefe von $50\ \mu\text{m}$ liegt die gemessene Intensität bei 29% der Anfangsintensität. Dies stimmt auch in Anbetracht des großen Fehlers nicht mit der Theorie aus Abbildung 17, die einen Intensitätsverlust von 50% vorhersagt, überein. Gründe dafür könnten eine größere Brechzahl des verwendeten OCs als die für die Simulationen bestimmte Brechzahl oder durch die Agglomerationen zusätzlich eingebrachte Streuung sein. Die in Abbildung 17 angedeuteten Oszillationen der Intensität konnten aufgrund des großen Fehlers nicht nachgewiesen werden. Eine alternative Methode zur Vermessung der IPSF über NPs als Sonden ist die Verwendung einer CCD-Kamera bei gleichzeitiger flächiger Beleuchtung der Probe. Dies kann sehr schnell Schicht für Schicht erfolgen, wobei die erreichbare Ortsauflösung aufgrund des Sichtfeldes und der Pixelanzahl der Kamera stark begrenzt ist. Eine Messung für einen Partikel in einer Tiefe von $50\ \mu\text{m}$ ist in Abbildung 24 gezeigt. Dabei geben die Abbildungen 24 (a) und (b) jeweils den Verlauf von

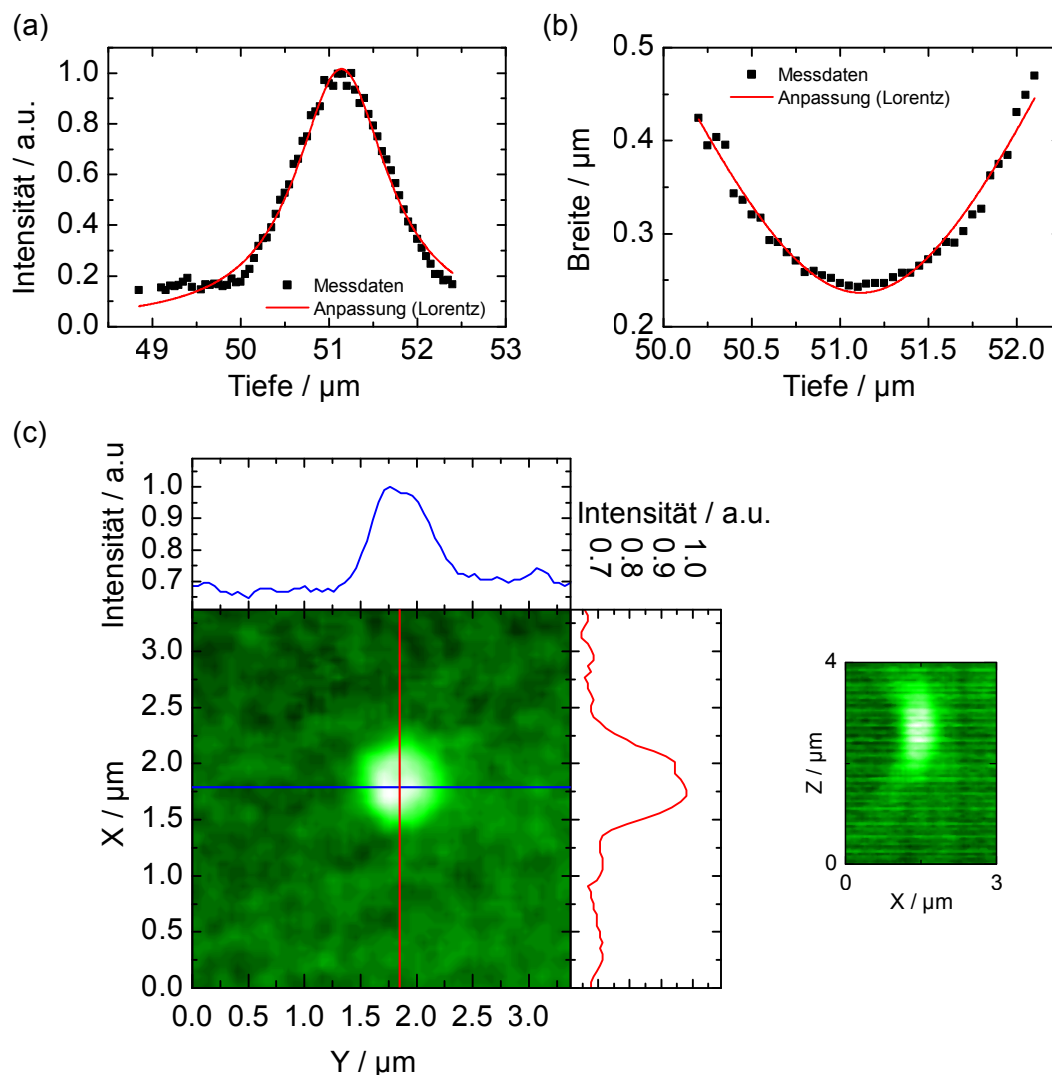


Abbildung 24: Auswertung eines einzelnen QDs. (a) Mittels 2D-Oberflächenanpassung bestimmte Maximalintensität. (b) Analog bestimmte Breite der IPSF. (c) Darstellung des QDs im Intensitätsmaximum mit Querschnitten.

Intensität und Breite der IPSF in Abhängigkeit der Tiefe wieder, wobei zur Erhebung der Daten 2D-Oberflächenanpassungen durchgeführt wurden. Die Intensität als 2D-Plot im Intensitätsmaximum zeigt schließlich Abbildung 24 (c) zusätzlich mit korrespondierenden Querschnitten in beide Koordinatenrichtungen. Ergänzend ist hier außerdem das entsprechende Profil in der XZ-Ebene dargestellt, das eindeutig die in Abschnitt 4.1.1.2 erörterte Elliptizität der IPSF belegt.

Insgesamt wurden für jede betrachtete Eindringtiefe (0, 25 und 50 μm) jeweils drei QDs ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Dafür wurden

dz	QD	w_0	$\overline{w_0}$	z_R^*	$\overline{z_R^*}$	z_R^{**}	$\overline{z_R^{**}}$
/ μm		/ nm					
0	1	175 ± 3		643 ± 37		628 ± 36	
	2	168 ± 15		388 ± 61		593 ± 36	
	3	180 ± 23	170	310 ± 26	447	587 ± 49	603
25	1	163 ± 13		511 ± 86		511 ± 25	
	2	164 ± 8		536 ± 65		517 ± 28	
	3	154 ± 14	161	414 ± 62	487	632 ± 34	553
50	1	235 ± 4		619 ± 18		650 ± 19	
	2	166 ± 12		300 ± 33		486 ± 37	
	3	176 ± 2	193	617 ± 28	512	565 ± 24	567

Tabelle 5: Ermittelte minimale Strahlradien und Rayleigh Längen der mit Kamerabildern aufgenommenen Intensitätsfunktionen. Dabei wurden w_0 und z_R^* nach Gleichung (4) und z_R^{**} nach Gleichung (3) angepasst. (Mittelwerte sind jeweils mit einem Balken gekennzeichnet).

analog zu Abbildung 24 Anpassungen nach Gleichung (3) und Gleichung (4) durchgeführt, wobei die unterschiedlichen Werte der Rayleigh Längen jeweils aus den verschiedenen Formeln herrühren (z_R^* aus Gleichung (4) und z_R^{**} aus Gleichung (3)). Die Fehler ergeben sich aus den Fehlern der Anpassung. Die Kalibrierung der Ortskoordinate auf das Kamerabild erfolgte über eine bekannte Bewegung des Linearachsensystems und Vergleich der korrespondierenden Kamerabilder. Nach der Theorie sollten z_R^* und z_R^{**} im Rahmen des Fehlers übereinstimmen. Dies ist nur teilweise der Fall, was zum Teil an der schlechten Qualität der Daten liegt. So konvergierte die 2D-Anpassung z.B. in einer Tiefe $dz = 0 \mu\text{m}$ und den QDs 2 und 3 nicht. Werden die Mittelwerte der Daten betrachtet, ist die postulierte Vergrößerung der jeweiligen Breiten nur teilweise zu beobachten. Im Fall von $dz = 50 \mu\text{m}$ und QD 1 ist zu erwähnen, dass von einer versehentlichen Aufnahme einer QD-Agglomeration ausgegangen werden kann. Auch wenn nun anhand von Einzelpunkten eine Verbreiterung der IPSF vermutet werden könnte, zeigen die Auswertungen hier, dass die Methode über Kamerabilder in der präparierten Probe keine ausreichend zuverlässigen Daten zum Nachweis liefern kann. Deutlich erkennbar ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen Breiten mit den in Abbildung 18 (a) und (b) prognostizierten Werten für OC-I (w_0 zwischen 177 μm 210 μm (kurze Achse); z_R zwischen 514 μm und 844 μm).

Um eine mögliche IPSF-Verbreiterung anhand von CCD-Bildern nachweisen zu können, wurden außerdem Bildserien aufgenommen und aus den Einzelbildern verschiedener Eindringtiefen jeweils Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Das Konzept dahinter sah vor, nur die kleinen „Partikel“,

die der Fluoreszenz von einem QD entsprechen, zu analysieren und die gemittelte Fläche (und daraus die Breite) gegenüber der Eindringtiefe aufzutragen. Die hier nicht gezeigten Daten deuten eine leichte Zunahme der IPSF-Breite um 5.7% bei $dz = 50 \mu\text{m}$ an. Das würde zwar mit der theoretischen Vorhersage korrespondieren. Jedoch sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar und es ist nicht auszuschließen, dass hier ein „Zufallstreffer“ erzielt wurde. Insgesamt lässt sich sagen, dass eine direkte Verknüpfung der hier vorgestellten Daten mit den vorher durchgeführten Simulationen aufgrund der Daten- und Probenqualität nicht möglich ist. Es wurde aber sichergestellt, dass mit dem verwendeten Aufbau tatsächlich beugungsbegrenzt gearbeitet werden konnte.

Die weitere Verknüpfung der IPSF-Ausbildung mit konkreten Strukturierungsergebnissen lässt sich ansonsten durch Bestimmung der Breite und der Vernetzung von frei schwebenden Linien herstellen [57, 83, 165]. Das Vorgehen wäre die gemessenen Daten an die Abbildungen 19 und 20 anzupassen und somit Erkenntnisse zur Lage des Entwicklungsschwellwertes und des Exponenten der nicht-linearen Absorption zu erhalten. Leider ließ sich dies in der Praxis nicht umsetzen, da in den verwendeten OC-Systemen keine stabilen hängenden Linien mit einem einmaligen Schreibvorgang herzustellen sind. Die geschriebenen Linien neigen dazu, an benachbarten Linien anzuhaften, so dass keine konsistente Auswertung von d und η in Abhängigkeit der Schreibleistung und der Tiefe möglich war.

4.1.2. Ausnutzen des Schwellwertverhaltens

Um einen Einblick in die Voxellentstehung unter Einfluss der verschiedenen Laser- und Materialparameter zu erlangen, wurden Voxelfelder mit dem „Ascending Scan“-Verfahren erzeugt [94, 166, 167]. Dabei wird in einem Array aus Voxeln in einer Richtung jeweils die axiale Position relativ zum Substrat, da , und in die andere Richtung ein weiterer, beliebiger Parameter variiert. Aus der Aufsicht dieses Feldes lässt sich - bei korrekt gewähltem da - der Durchmesser des Voxels bestimmen. Ist da zu niedrig, kommt es jedoch zu einem Abschneiden des Voxels („Voxel Truncation“), was in einer Unterschätzung des tatsächlichen Durchmessers resultiert. Gewünscht ist außerdem die Wahl einer geringfügig zu hohen axialen Position, so dass der entstandene Voxel umfällt und trotz des Entwicklungsprozesses auf dem Substrat verbleibt. Dieser umgekippte Voxel gibt Ausschluss über die Voxellänge. Ein resultierendes Voxelfeld ist in Abbildung 25 dargestellt. Dabei wurde OC-V mit 1 Gew.-% IrgOXE02 mit einem Parametersatz von $t = 100 \text{ ms}$ und $P = 0$ bis $300 \mu\text{W}$ strukturiert. Man erkennt deutlich, wie die Voxelgröße von links nach rechts, also mit steigender Laserleistung zunimmt. Gleichzeitig sind umgefallene Voxel zu sehen, wenn die Z-Position gerade ausreichend hoch über dem Substrat war. So eindeutig wie in Abbildung 25 waren die umgefallenen Voxel jedoch selten zu sehen bzw. eindeutig einem Parametersatz zuzuordnen, so dass im Folgenden ausschließlich der Voxeldurchmesser ausgewertet wird.

Ziel der Versuche war es zunächst zu verifizieren, dass das in Abschnitt 2.3 vorgestellte Modell auch für die in dieser Arbeit verwendeten OC-Systeme anwendbar ist. Trotz der im Modell gemachten Vereinfachungen sollten grundlegende Abhängigkeiten, z.B. der Einfluss von verschiedenen Photoinitiatoren zu bewerten sein. Da die Lichtabsorption in der 2PP und damit die Entwicklung der Voxelgröße stärker von der Laserleistung als von der Belichtungszeit abhängt,

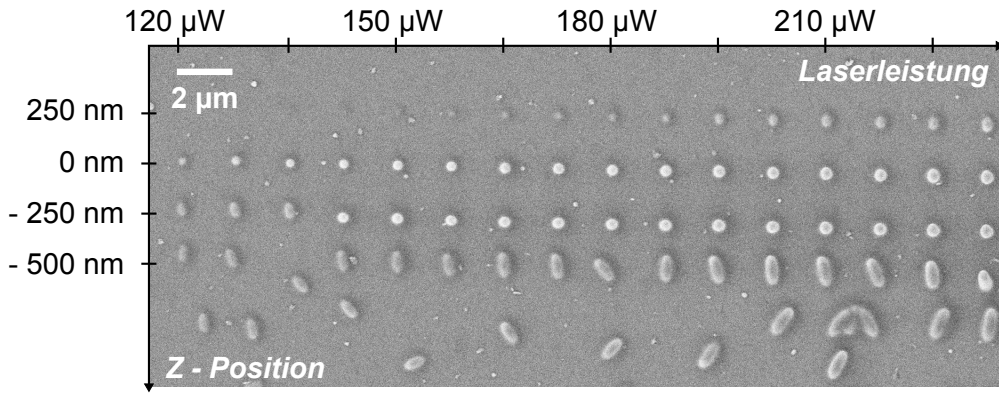


Abbildung 25: Voxelfeld aus OC-V und IrgOXE02. Von oben nach unten wurde die Z-Position vergrößert. Von links nach rechts wurde die Laserleistung erhöht.

wurde in den ausgewerteten Voxelfeldern t bei konstantem P variiert (Formeln (10) und (11)). Es wurden verschiedene Materialformulierungen der zuvor beschriebenen OC-Systeme und Photoinitiatoren in diversen Konzentrationen strukturiert. Einen Überblick über die dafür verwendeten Parameter und Materialsysteme liefert Tabelle 6. Jede Zeile dieser Tabelle entspricht einer her-

OC	Photoinitiator	ρ_0 / Gew.-%	Belichtungszeit / ms		
			90 μ W	120 μ W	150 μ W
OC-I	NDPD	0.01	305-500	205-400	205-400
	369	2	55-150	2.5-100	2.5-100
OC-V	OXE02	1	0.625-25	0.625-25	0.625-25
	NDPD	0.01	305-500	105-300	105-300
	369	0.25	205-400	202.5-300	102.5-200
		0.5	105-300	2.5-100	1.25-50
		1	1.25-50	0.625-25	0.625-25
		2	1.25-50	0.625-25	0.625-25
	3	1.25-50	1.25-50	0.3125-12.5	0.3125-12.5

Tabelle 6: Parameter für die Ascending Scan-Versuche. Es wurden drei konstante Laserleistungen verwendet und die Belichtungszeit in kleinen Intervallen verändert.

gestellten Probe, die jeweils so viele Voxelfelder enthält, wie die Spalte „Belichtungszeit / ms“ Unterspalten hat. Die dargestellten Parametersätze sind wiederum das Resultat von vorhergehenden Untersuchungen mit einem wesentlich größeren Parameterfenster. Diese waren nötig, weil bei den angestrebten Strukturgrößen keine direkte Beobachtung im Experiment möglich war und so zunächst für jede Materialformulierung ein passendes Fenster von Belichtungszeiten durch Strukturierung und REM-Analyse zu ermitteln war.

Aufgrund der dabei entstandenen Datenmenge können nicht alle Resultate vorgestellt werden. Zudem ist die Auswertung nicht für alle Voxel mit beliebiger Genauigkeit möglich. Insbesondere entweder zu schwach vernetzte oder zu große Voxel ließen sich mittels REM schlecht auswerten, weil sie nur sehr kontrastarm abgebildet werden konnten oder ihre Form keine eindeutige Bestimmung ihrer Größe zuließ. So war eine direkte Vergleichbarkeit von verschiedenen Materialsystemen

(OC + Photoinitiator) bei gleichen Laserparametern oft nicht gegeben. Daher werden an dieser Stelle in den Abbildungen 26 und 27 exemplarisch Ergebnisse für einen Teil der strukturierten Materialsysteme gezeigt. Es konnte zunächst die Erwartung, dass gemäß Gleichung (10) der Voxel-durchmesser für größere Laserleistungen bei gleicher Belichtungszeit steigt, bestätigt werden, was in Abbildung 26 (a) für OC-V mit 3 Gew.-% Irg369 zu sehen ist. Bei großen Belichtungs-

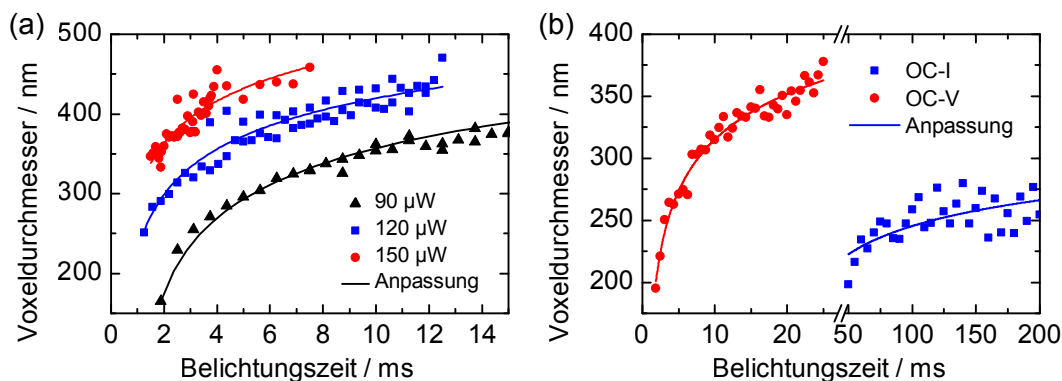


Abbildung 26: Auswertung der Ascending Scans. (a) Verschiedene Konstante Laserleistungen im selben Materialsystem (OC-V mit 3 Gew.-% Irg369). (b) Verschiedene OCs mit gleichem Initiatorgehalt und gleicher Leistung (2 Gew.-% Irg369; 120 µW) (nach [167]).

zeiten wird der Verlauf gemäß Theorie (geringe Variation des Logarithmus) deutlich flacher, so dass die Voxelgrößen nahezu konstant bleiben [76]. Die Anpassung der Messwerte wurde analog zu Gleichung (10) durchgeführt, wobei alle experimentellen Konstanten zu einer Einzigen vereint wurden, die Schwellwertkonzentration auf $\rho_{th} = 0.25$ Gew.-% fest eingestellt und die Initiatorkonzentration sowie die eingesetzte Laserleistung gemäß dem aktuellen Experiment angepasst wurden. Ergebnisparameter der Anpassung sind w_0 und σ_2 , was unten stehend diskutiert wird. Die Auswirkung von verschiedenen reaktiven Gruppen der OC-Systeme verdeutlicht Abbildung 26 (b), in der die erreichten Voxelgrößen für OC-I und OC-V mit jeweils 2 Gew.-% Irg369 und einer konstanten Laserleistung von 120 µW gezeigt sind. Man erkennt deutlich, dass das Acrylat-System OC-V erheblich weniger Belichtungszeit als das Methacrylat-System OC-I erfordert, um gleiche Voxelgrößen zu erzielen. Dies ist auf die Reaktivität der organisch vernetzbaren Gruppen zurückzuführen, die bei Acrylat größer als bei Methacrylat ist [168]. Diese Beobachtung zeigte sich auch in der Herstellung von 3D-Strukturen, da für OC-I tendenziell immer höhere Laserleistungen verwendet wurden als für OC-V. Allerdings ist die Reaktivität des Polymers nicht ausschließlich von der reaktiven Gruppe, sondern auch von der Gestalt des gesamten Moleküls, ggf. mit angehängtem anorganischen Netzwerk, abhängig. So ist es Bowman et al. [169–172] gelungen auch Vinyl-haltige Monomere mit Raten zu vernetzen, die denen von typischen Acrylaten entsprechen. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass eine gleiche Konzentration an Photoinitiator (Gew.-%) in verschiedenen OC-Systemen nicht der gleichen Zahl an Initiatormolekülen pro Volumen entspricht. Das bedeutet, dass die effektive Dichte an Initiatormolekülen um bis zu 20 % in verschiedenen OCs voneinander abweichen kann, obwohl die Konzentration in Gew.-% identisch ist. Nach Theorie sollten aus den Anpassungen w_0 und σ_2 eindeutig zu bestimmen sein. Dies ist allerdings nur bedingt möglich. Aufgrund der Vernachlässigung des chemischen Anregungsvolumens

ist eine echte quantitative Auswertung per se ausgeschlossen, sofern die Annahme gültig ist, dass sich dieses Wechselwirkungsvolumen auf die Strukturausbildung auswirkt. Außerdem ist der Polymerisationsschwellwert eine unbekannte Größe. Nach Gleichung (10) lässt sich diese bei einer Anpassung mit σ_2 beliebig austauschen, so dass aus Anpassungen nur relative Werte für σ_2 angegeben werden können. Dies erschwert insbesondere den Vergleich verschiedener Materialsysteme, wie in Abbildung 26 (b) gezeigt, und genauso den Vergleich verschiedener Anfangskonzentrationen sowie verschiedener Initiatorarten im selben OC-System. In allen drei Fällen sind unterschiedliche Schwellwertkonzentrationen zu erwarten. Im Fall aus Abbildung 26 (b) ergab sich z.B. ein um den Faktor 16 abweichender (relativer) Wert für σ_2 aus den Anpassungen. Neben unterschiedlichen Schwellwertkonzentrationen kann dies u.U. auch auf die in Abschnitt 4.1.1.1 diskutierten solvatochromen Effekte in verschiedenen polaren Medien zurückzuführen sein. Im Falle von verschiedenen konstanten Leistungen, wie in Abbildung 26 (a) gezeigt, ergeben Anpassungen bedingt konsistente (aber aufgrund des vernachlässigten chemischen Anregungsvolumens stark überschätzte) Werte für w_0 ($90 \mu\text{W} \rightarrow 371 \text{ nm}$, $120 \mu\text{W} \rightarrow 352 \text{ nm}$, $150 \mu\text{W} \rightarrow 370 \text{ nm}$) aber leistungsabhängige Werte für σ_2 ($90 \mu\text{W} \rightarrow 1.54 \text{ GM}$, $120 \mu\text{W} \rightarrow 2.20 \text{ GM}$, $150 \mu\text{W} \rightarrow 2.99 \text{ GM}$). Letzteres ist mit der verwendeten Theorie, wahrscheinlich aufgrund der dort gemachten Näherungen nicht zu erklären. Der Einfluss von verschiedenen Initiatorkonzentration ist in Abbildung 27 (a) anhand der Strukturierung von OC-V mit Irg369 und Konzentrationen von 1, 2 und 3 Gew.-% dargestellt. Es

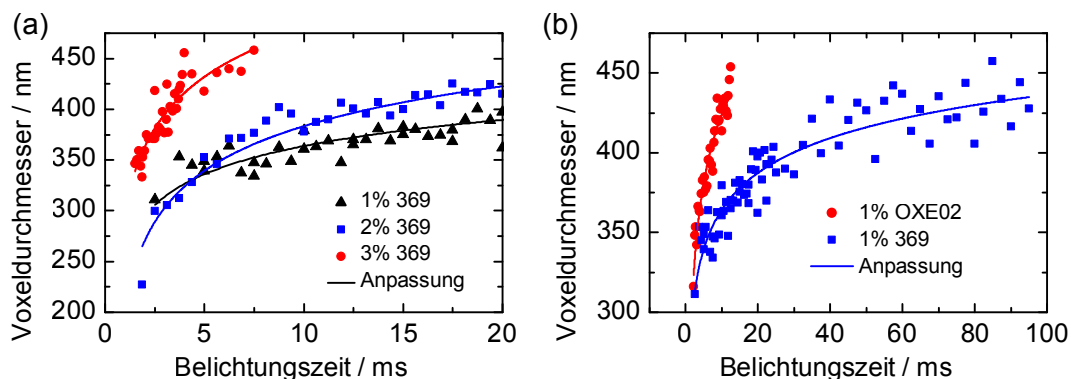


Abbildung 27: Beispielhafte Auswertung der Ascending Scans. (a) Verschiedene Initiatorkonzentrationen im gleichen OC und gleicher Laserleistung (OC-V; $150 \mu\text{W}$). (b) Verschiedene Initiatoren im selben OC und gleicher Laserleistung (OC-V; $150 \mu\text{W}$) (nach [167]).

ist zu sehen, dass ein höheres ρ_0 bei gleicher Photonendosis einen größeren Voxel liefert. Dies ist intuitiv nachvollziehbar, weil die Konzentration des Photoinitiators die Ausbildung des organischen Netzwerkes insofern beeinflusst, dass eine höhere Rate für Ketteninitiierung entsteht. Dieses Verhalten konnte z.B. anhand der Brechzahl für vernetzte Systeme mit unterschiedlichen ρ_0 nachgewiesen werden [105, 173, 174]. Es ist zudem erkennbar, dass die Voxel zwar wie erwartet bei gleicher Photonendosis größer sind, wenn ρ_0 größer ist, aber die Kurven nicht äquidistant verlaufen. Dieses kann schon mit dem einfachen Modell erklärt werden, ist aber ggf. auch durch die Reaktionskinetik weiter begünstigt. Dass sich die Anpassungskurven schneiden, sollte unabhängig von der Modellvorstellung nicht der Fall sein. Höchstwahrscheinlich ist es auf Ungenauigkeiten bei der Auswertung der Voxelgröße bei kleinen Dimensionen zurückzuführen. In diesem Grenzbereich

kleiner Voxel macht sich die „Voxel Truncation“ tendenziell stärker bemerkbar. Außerdem stehen in diesem Regime meist nur wenige Voxel zur Auswertung zur Verfügung.

In Abbildung 27 (b) ist die Wirkung von verschiedenen Initiatoren, Irg369 und IrgOXE02, im selben OC-System (hier OC-V) mit jeweils 1 Gew.-% gezeigt. Man erkennt, dass IrgOXE02 bei vergleichbarer Photonendosis größere Voxel entstehen lässt und damit eine deutlich höhere Prozesseffizienz ausweist. Erneut wird hier die Unzulänglichkeit des Modells deutlich, da ein niedrigerer Wert für σ_2 in IrgOXE02 als in Irg369 gefunden wurde, was direkt im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.1.1 steht. Für $\sigma_{2,369}$ wurde $7.6 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ und für $\sigma_{2,OXE02}$ wurde $5.6 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ ermittelt. Nicht näher erläutert sind hier Ergebnisse für NDPD als Photoinitiator. Generell wurde beobachtet, dass mit diesem Initiator ähnliche Ergebnisse, wie in den Abbildungen 26 und 27 gezeigt, zu erzielen waren. Dabei konnte die nötige Anfangskonzentration aufgrund des höheren TPA-Querschnitts um den Faktor 200 gesenkt werden.

Insgesamt zeigen die hier erläuterten Untersuchungen, dass die Vorhersagen des einfachen theoretischen Wachstumsmodells durch Anpassungen nur qualitativ reproduziert werden konnten. Es ist zusammenfassend keine Systematik bei der Bestimmung von w_0 und σ_2 aus den Anpassungen erkennbar. Zudem ist es mit den Standardmaterialien OC-I und OC-V bei keinem Parametersatz gelungen, eine Voxelgröße deutlich unter 200 nm zu realisieren. Daher wurden analoge Untersuchungen in dem Styryl-System OC-27sc durchgeführt. Die Reaktivität von Styryl-basierten Polymeren ist bekannterweise niedrig, so dass davon auszugehen war, dass die Effekte des chemischen Anregungsvolumens, insbesondere die Kettenfortpflanzung, eine vergleichsweise kleine Rolle spielen und nicht zur Strukturvergrößerung beitragen. Zudem beinhaltet OC-27sc einen Reaktionsinhibitor, der sich hemmend auf die organische Polymerisation auswirkt und somit zu einer Verkleinerung des Voxels führen könnte. Die Ergebnisse der Untersuchungen von OC-27sc sind für verschiedene konstante Laserleistungen unter Verwendung von 1 Gew.-% Irg369 in Abbildung 28 (a) dargestellt [30]. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die kleinsten auswertbaren

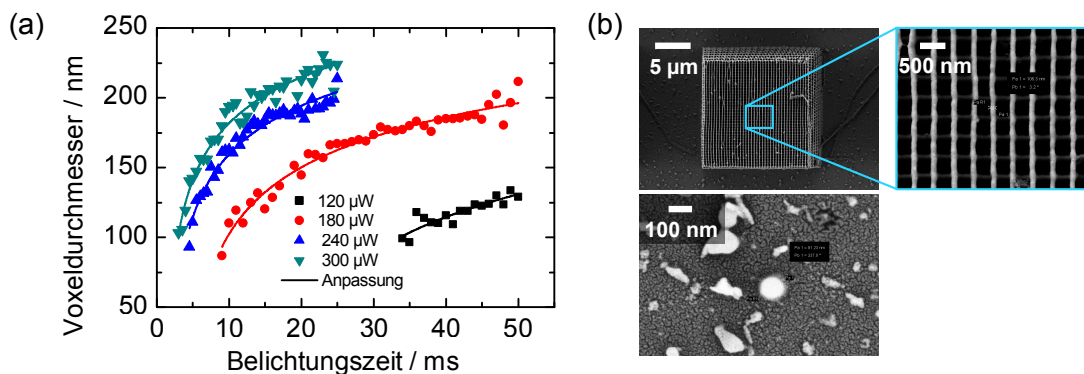


Abbildung 28: Strukturierung von OC-27sc. (a) Ascending Scan bei konstanter Leistung (1 Gew.-% Irg369). (b) Photonische Kristallstruktur sowie kleinster Voxel.

Voxel für alle Laserleistungen unter der 100 nm Grenze liegen. Die Anpassungen ergaben hier für w_0 und σ_2 : $120 \mu\text{W} \rightarrow 203 \text{ nm}$, $180 \mu\text{W} \rightarrow 200 \text{ nm}$, $240 \mu\text{W} \rightarrow 202 \text{ nm}$, $300 \mu\text{W} \rightarrow 208 \text{ nm}$ sowie $120 \mu\text{W} \rightarrow 0.016 \text{ GM}$, $180 \mu\text{W} \rightarrow 0.023 \text{ GM}$, $240 \mu\text{W} \rightarrow 0.031 \text{ GM}$, $300 \mu\text{W} \rightarrow 0.031 \text{ GM}$. Die Werte für w_0 sind hier innerhalb der Versuchsreihe mit konstanten Leistungen wieder kon-

sistent aber deutlich kleiner, als zuvor bei beispielsweise OC-V, was auf ein kleineres chemisches Anregungsvolumen hindeuten könnte. Die aus den Anpassungen bestimmten Daten für σ_2 sind wieder leistungsabhängig und etwa um den Faktor 100 im Vergleich zu OC-V aus Abbildung 26 vermindert, was sich durch unterschiedliche hohe Quanteneffizienzen, verschiedene Schwellwertkonzentrationen und schließlich wieder auf Unzulänglichkeiten des Modells zurückführen lässt. Dass insgesamt mit diesem Materialsystem nicht nur eine Strukturgröße, sondern auch eine Linienbreite von um 100 nm erreichbar ist, zeigt zudem Abbildung 28 (b) anhand von photonischen Kristallstrukturen. Zusätzlich ist hier auch der kleinste gemessene Voxel der Ascending Scan-Experimente an OC-27sc gezeigt. Die kleinste Linienbreite liegt bei 106 nm und die Voxelgröße bei 91 nm. Die Abweichung von kleinster Voxelgröße und der Linienbreite ist dadurch zu erklären, dass die Geschwindigkeit zur Herstellung der Kristallstruktur nicht exakt mit der Belichtungszeit des kleinsten Voxels korrespondiert. Erstaunlich ist dabei, dass die Linienbreite im Fall der Kristallstrukturen nicht direkt auf dem Substrat, sondern im Volumen (bei $dz \approx 10 \mu\text{m}$) mit ca. $\lambda/5$ deutlich unter der Beugungsbegrenzung liegt. Dies wäre nach Abschnitt 4.1.1.3 nicht unbedingt zu erwarten gewesen, weil in OC-27sc mit einer Brechzahl von 1.6075 starke tiefenabhängige Aberrationen auftreten. Unter Umständen ist hier exakt der zuvor beschriebene Effekt der Kompensation von Voxelverbreiterung durch eine breitere IPSF und Verkleinerung durch eine sinkende Maximalintensität zu beobachten. Offensichtlich trägt der auftretende Schwellwerteffekt der Reaktion, der u.U. durch den anwesenden Inhibitor verstärkt wird, erheblich zum Auflösungsvermögen der 2PP bei. Dies wird auch durch die Tatsache untermauert, dass zum Zeitpunkt der Durchführung der Ascending Scan-Experimente noch kein Raumlichtfilter in den Aufbau integriert war, was eine nicht beugungsbegrenzte Abbildung in dieser Serie von Experimenten bedeutet.

Weiterhin wurden auch Experimente mit $\lambda = 1030 \text{ nm}$ durchgeführt. Dabei sollte nach Abbildung 8 eine Drei-Photonen-Absorption auftreten. In der Tat konnten damit auch Strukturen z.B. in OC-V mit 3 Gew.-% IrgOXE02 oder OC-I mit 3 Gew.-% Irg369 hergestellt werden [167]. Die dafür notwendigen Leistungen lagen bei mehreren mW (z.B. 12 mW für 3D-Kristallstrukturen), was die höhere Ordnung des Absorptionsprozesses im Vergleich zur 2PP bei $\lambda = 515 \text{ nm}$ impliziert. Bei diesen Experimenten wurde eine minimale Voxelgröße von 155 nm erreicht, was sogar $\lambda/7$ entspricht und erneut auf einen ausgeprägten Schwellwertprozess hindeutet [16, 167].

Wie oben diskutiert, basieren die hier dargestellten Untersuchungen zwar auf einer Vielzahl von Proben, aber jeweils nur mit wenigen auswertbaren Voxeln. Dadurch streuen die bestimmten Voxelgrößen teils sehr stark. Um diese Studien statistisch zu untermauern, wurde neben dem Ascending Scan-Verfahren als Ergänzung eine weitere Prozedur zur systematischen Auswertung der Voxelgröße eingesetzt. Analog zum Ascending Scan wurden jeweils Einzelfelder aus 10×10 Voxeln mit den gleichen Parametern erzeugt. Nun wurden mehrere dieser Felder zu einem zweidimensionalen Array zusammengesetzt, wobei in einer Richtung die Belichtungszeit und in der anderen Richtung die Z-Position relativ zum Substrat (da) variiert wurde. Für die Einstellung von da wurde jeweils eine Autofokus-Prozedur (siehe Abschnitt 4.2.2) mit da als axiale Verschiebung durchgeführt. Solche Arrays wurden nun in verschiedenen Materialformulierungen mit jeweils konstanten Laserleistungen erzeugt. Aufgrund der Vielzahl der entstandenen Voxel wurde eine

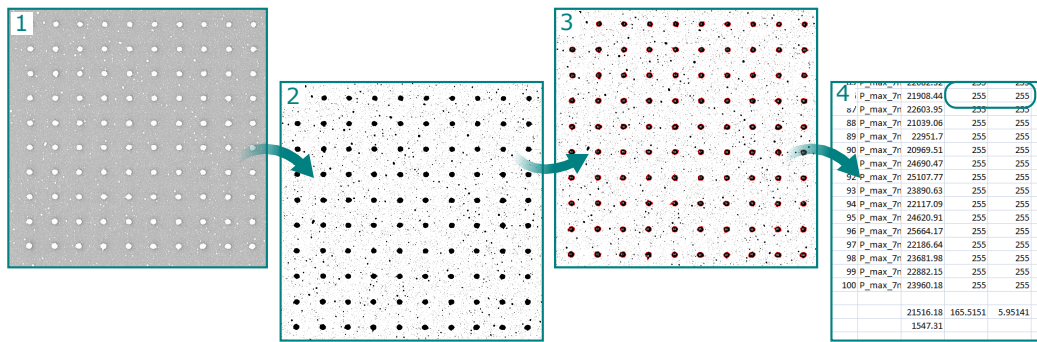


Abbildung 29: Semi-automatische Prozedur zur Voxelvermessung mit ImageJ.

semi-automatisierte Auswerteprozedur eingesetzt. Aufgenommene REM-Bilder wurde per Skriptbefehl in das Programm „ImageJ“ (<https://imagej.nih.gov/ij/>, Version 1.49v) geladen. Dort wurden sie mit Hilfe eines Farbschwellwertes binärisiert und die Durchmesser der jeweils 10×10 Voxel anschließend mit der „Analyze Particle“ Funktion ermittelt. Dies ist in Abbildung 29 exemplarisch dargestellt. Ein typisches Ergebnis für OC-27sc zeigt Abbildung 30. Offensichtlich

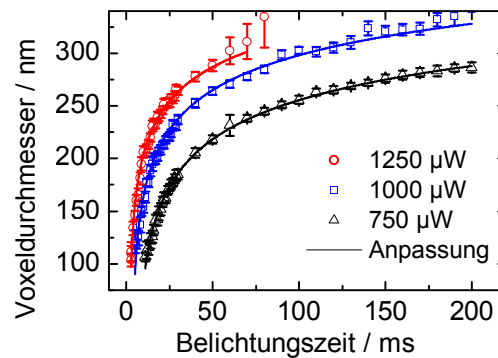


Abbildung 30: Erneute Voxelgrößenuntersuchung in OC-27sc mit jeweils 10×10 Voxel pro Datenpunkt (1 Gew.-% Irg369).

entspricht dies dem bereits in Abbildung 28 (a) sichtbaren Verlauf, wobei die mittleren Laserleistungen aufgrund des nun verwendeten Raumlichtfilters deutlich höher ausfallen und zusätzlich auch größere Belichtungszeiten verwendet wurden. Deutlich zu sehen ist, dass alle Messwerte im Rahmen des statistischen Fehlers auf der Anpassungskurve liegen. Die Anpassungsparameter sind hier: $750 \mu\text{W} \rightarrow 242 \text{ nm}$, $1000 \mu\text{W} \rightarrow 249 \text{ nm}$, $1250 \mu\text{W} \rightarrow 241 \text{ nm}$ sowie $750 \mu\text{W} \rightarrow 2.1 \times 10^{-3} \text{ GM}$, $1000 \mu\text{W} \rightarrow 2.7 \times 10^{-3} \text{ GM}$, $1250 \mu\text{W} \rightarrow 2.9 \times 10^{-3} \text{ GM}$. Bemerkenswert ist hier, dass die Anpassungsparameter w_0 und σ_2 nicht mit denen aus Abbildung 28 (a) korrespondieren. Die Werte für w_0 stimmen in diesen Fall gut mit der Theorie nach Gleichung (22) überein. Die angepassten TPA-Querschnitte sind entgegen dem vereinfachten Modell erneut stark von der eingestrahlten Laserleistung abhängig und deutlich niedriger als in den zuvor gezeigten Untersuchungen. Analoge Messungen in OC-I und OC-V sind in Anhang G zu finden.

4.1.3. Untersuchungen zum chemischen Reaktionsvolumen

Im folgenden Abschnitt sollen Aspekte des chemischen Wechselwirkungsvolumens näher betrachtet werden. Das dies nicht zu vernachlässigen ist, wurde bereits Abschnitt 4.1.2 adressiert und wird

ebenso in der Literatur deutlich (z.B. [16, 128]). In Abschnitt 4.1.3.1 werden zunächst die Grundlagen einer numerischen Simulation erarbeitet, die anschließend auf eine gepulste UV-Belichtung, die zeitaufgelöst spektroskopisch betrachtet wird, übertragen werden. Abschnitt 4.1.3.3 führt diese Simulation anschließend für die 2PP weiter. In Abschnitt 4.1.3.4 folgen abschließend experimentelle Daten zum chemischen Wechselwirkungsvolumen.

4.1.3.1. Simulation der Reaktionskinetik Zur Diskussion der im Experiment beobachteten Vernetzungsreaktion ist ein konkretes Verständnis des Polymerisationsprozesses notwendig. Im Folgenden wird dieses Verständnis auf Basis numerischer Simulationen erarbeitet, wofür im Wesentlichen auf die Theorie von Uppal, Pikulin, Bityurin et. al [175, 176] zurück gegriffen wird. Die dabei berücksichtigten Mechanismen beschreiben Bowman et al. [169] sehr ausführlich. Andere Veröffentlichungen in diesem Bereich greifen auf ähnliche Ansätze (z.B. das Aufstellen von Raten-gleichungen) zurück, stellen aber keinen Zusammenhang zur 2PP her (z.B. [75, 177]).

Die durch die Photopolymerisation erreichten Materialeigenschaften hängen signifikant von physikalischen Randbedingungen, wie Temperatur, Polymerzusammensetzung, Lichtintensität, etc. ab [178, 179]. Dafür sind die räumlichen und zeitlichen Verteilungen der an der Reaktion beteiligten Spezies zu analysieren. Dazu gehören die Verteilung der Initiatordichte, $P(\vec{x}, t)$, der Radikaldichte, $R(\vec{x}, t)$, der Monomerdichte, $M(\vec{x}, t)$ und der Inhibitordichte, $Z(\vec{x}, t)$. Die Dichten (Einheit mol/m³) werden folgend mit eckigen Klammern der Form $[X]$ abgekürzt. Zudem spielt die Temperaturentwicklung durch Lichtabsorption und die exotherme Polymerisationsreaktion eine wichtige Rolle, da relevante Größen, wie die Viskosität und die Diffusionskoeffizienten, temperaturabhängig sind. Man kann für den Reaktionsprozess nachfolgend ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen aufstellen:

$$\frac{\partial[Z]}{\partial t} = D_Z \Delta[Z] - k_z[Z][R] \quad (25)$$

$$\frac{\partial[M]}{\partial t} = D_M \Delta[M] - k_p[M][R] \quad (26)$$

$$\frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} = \frac{k_{therm}}{c_p \rho_{OC}} \Delta T(\vec{x}, t) + \frac{dH_{Poly}}{c_p \rho_{OC}} \frac{\partial[M]}{\partial t} + \frac{\alpha_{M,OC} I[M]}{c_p \rho_{OC}} \quad (27)$$

Für den Fall einer TPA-Anregung wird dies durch die nicht-linearen Anregungsterme

$$\frac{\partial[R]}{\partial t} = D_R \Delta[R] + \Psi \sigma_2 N(\vec{x}, t)^2 [P] - (2k_t[R]^2 + (1-f)k_p[M][R] + k_z[Z][R]) \quad (28)$$

$$\text{und } \frac{\partial[P]}{\partial t} = D_P \Delta[P] - \Psi \sigma_2 N(\vec{x}, t)^2 [P] \quad (29)$$

ergänzt. Bei einer Anregung mit UV-Licht nehmen diese die Gestalt

$$\frac{\partial[R]}{\partial t} = D_R \Delta[R] + \alpha_{T,Ini} N(\vec{x}, t) [P] - (2k_t[R]^2 + (1-f)k_p[M][R] + k_z[Z][R]) \quad (30)$$

$$\text{und } \frac{\partial[P]}{\partial t} = D_P \Delta[P] - \alpha_{T,Ini} N(\vec{x}, t) [P] \quad (31)$$

an. In diesen Ratengleichungen treten Diffusionsterme sowie Gewinn- („+“) bzw. Verlustterme („-“) durch die photochemische Anregung und den laufenden Reaktionsprozess, beschrieben durch die Geschwindigkeitskonstanten k_p , k_z und k_t , auf. Die Konstante für Initiierung, k_i , steckt in der in der photochemischen Anregung und der bimolekularen Terminierung (k_t) wurde noch die Terminierung durch Inhibitoren (k_z) hinzugefügt. Außerdem wurde ein Radikalfallenfaktor, f , aufgenommen, der beschreibt, dass ein Teil der gebildeten Radikale durch räumliche Hinderung in stark vernetzten Systemen nicht an der Reaktion teilnimmt [175, 180–183]. Im Fall der Temperaturentwicklung werden neben dem Diffusionsterm auch Terme für die exotherme Reaktion und die Erwärmung durch Lichtabsorption des Polymers berücksichtigt. Der Effekt von Wärmeleitung mit der Wärmeleitfähigkeit, k_{therm} , wurde in den Simulationen nicht berücksichtigt, da keine belastbaren Daten über die Wärmeleitfähigkeit der betrachteten OC-Systeme vorlagen und Vorabschätzungen ergaben, dass die exotherme Reaktion der dominierende Term ist.

In diesem vorgeschlagenen Ansatz sind bereits einige Vereinfachungen gemacht, da z.B. nur eine reaktionstreibende Spezies, nämlich die Initiatorradikale berücksichtigt werden. Tatsächlich können auch Monomerradikale verschiedener Länge (n-fach polymerisiert) zur weiteren Reaktion beitragen. Ferner können diese im Fall der betrachteten OC-Systeme aufgrund des anorganischen Anteils auch stark unterschiedliche Gestalt haben. In der Literatur herrscht die Meinung, dass die bimolekulare Reaktion von Radikal und C=C-Bindung unabhängig von der Kettenlänge ist [184, 185], jedoch gibt es auch Belege für abweichendes Verhalten bei geringen Polymerisationsgraden (<10 % bis 50 %), die im Folgenden eine Rolle spielen [186, 187]. Jede an der Reaktion beteiligte Spezies hätte somit ihre Werte für k_p und k_t sowie eigene Diffusionskonstanten, D_X . Außerdem wäre bei einer vollständigen Beschreibung des Systems zu beachten, dass sich sämtliche Reaktions- und Diffusionskonstanten beim Phasenübergang von flüssig nach fest ändern würden. In den Simulationen wurde daher für k_t eine Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad nach

$$k_t = k_{t,0}(1 - [M]/M_0), \quad (32)$$

wobei M_0 die anfängliche Monomerdichte ist, angenommen. Analog zu beachten ist ferner die Beschreibung der Lichtabsorption. Bei der Temperaturänderung wird die Intensität (Einheit W/m^2) betrachtet. Entsprechend verkörpert $\alpha_{M,OC}$ einen Absorptionsquerschnitt des OCs pro Mol (Einheit: m^2/mol). Anders ist es bei der photochemischen Anregung. Hier reagiert das Initiatorradikal mit einem spezifischen Koeffizienten, $\alpha_{T,Ini}$ (Einheit: m^2), bei der UV Belichtung bzw. mit σ_2 , bei der TPA-Anregung auf einen eingestrahnten Photonenfluss, N (Einheit: $1/(\text{m}^2 \text{ s})$).

Das durch die Gleichungen (25) bis (31) beschriebene Reaktionsverhalten wurde mit dem numerischen DGL-Solver von Mathematica (Wolfram Research, Version 5.2) gelöst und die zeitliche Entwicklung der einzelnen Verteilungen betrachtet. Die dafür verwendeten Größen werden in den folgenden Abschnitten erläutert und sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Ihre Bedeutung ist außerdem dem Symbolverzeichnis zu entnehmen. Die Quellen der Daten in Tabelle 7 stammen überwiegend aus eigenen Messdaten, z.T. aber auch aus Datenblättern der Hersteller (Absorptionsquerschnitte von Initiatoren) und Veröffentlichungen.

Größe	OC-I	OC-V	OC-27sc	Einheit	Quelle
P_0	63	58	32	mol/m ³	eingewogen
M_0	3028	5591	3299	mol/m ³	Aus ρ_{OC} und m_{mol} berechnet
m_{mol}	387	220	364	g/mol	berechnet aus Zusammensetzung
dH_{Poly}	-57	-80	-60	kJ/mol	[188, 189]
ρ_{OC}	1172	1230	1201	kg/m ³	gemessen
p	1	1.24	1	m ²	aus Zusammensetzung
$\alpha_{M,OC}$	2.48	1.40	9.64	10 ⁻³ m ² /mol	gemessen
$\alpha_{T,Irg369}$		7.74		10 ⁻²² m ²	Datenblatt, Einwaage
$\alpha_{T,IrgOXE02}$		1.74		10 ⁻²¹ m ²	Datenblatt, Einwaage
$\sigma_{2,Iri369}$		10		10 ⁻⁵⁸ m ⁴ s	Abschnitt 4.1.1.1
T_0		300		K	-
f		0.9817		-	[175, 180]
c_p		1450		J/(kg K)	[190]

Tabelle 7: Allgemeine Parameter für die Simulation der Reaktionskinetik.

Um die unbekanntes Geschwindigkeitskonstanten, k_X , und die Anfangsmenge an Inhibitor, Z_0 , zu ermitteln, wurden Messungen mit UV-Differential Scanning Calorimetry (DSC) an den betrachteten OC-Systemen durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass Z_0 in OC-I und OC-V chemisch betrachtet der im Resist gelöste Sauerstoff ist, während bei OC-27sc zusätzlich der eingebrachte Inhibitor eine Rolle spielt. Im Folgenden wird daher allgemein von Inhibitor gesprochen. Die DSC-Messungen liefern mit dem Vernetzungsgrad und der Polymerisationsrate, R_p , Größen, die sich gut mit den Simulationen darstellen lassen. Somit konnte die Qualität der Simulation mit experimentellen Daten validiert werden.

Eine typische Messung für OC-V ist in Abbildung 31 (a) gezeigt. Dabei wurde die Probe dreimal für jeweils 8 s belichtet. Die gemessene Größe ist der Wärmefluss der exothermen Polymerisa-

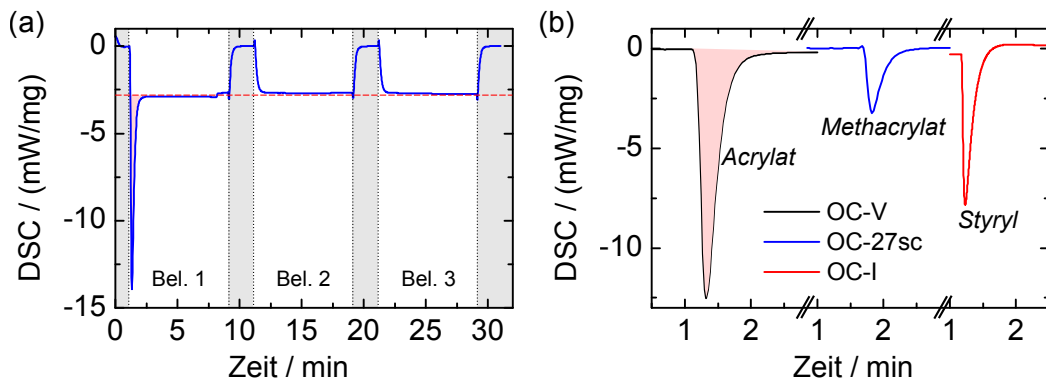


Abbildung 31: Beispielfhafte UV-DSC Messungen. (a) Typisches Messsignal mit 3 Belichtungen. (b) Korrigiertes Signal für die drei betrachteten OC-Systeme.

tionsreaktion sowie von Geräte-spezifischen Wärmeflüssen (Aufheizung durch Beleuchtung etc.). Letztere ergeben sich aus den Belichtungen 2 und 3 und lassen sich unter der Annahme, dass das Material nach der ersten Belichtung vollständig polymerisiert ist, vom Wärmefluss der ersten Belichtung abziehen, um ausschließlich den Wärmefluss der photochemisch ausgelösten Polymerisation zu erhalten. Zunächst wird ein exothermer Wärmefluss beobachtet, der innerhalb kurzer

Zeit ein Minimum erreicht und anschließend langsamer auf 0 mW/mg zurückgeht. Dies ist in Abbildung 31 (b) für alle OC-Systeme gezeigt. Dort ist zu erkennen, dass sich die freigesetzten Wärmemengen der einzelnen Systeme während der Belichtung signifikant voneinander unterscheiden, was unterschiedlichen Enthalpien pro Molekül, dH_{poly} , für die verschiedenen vernetzbaren Gruppen, einer unterschiedlichen Anzahl von vernetzbaren Gruppen, p , und den jeweiligen erreichten Vernetzungsgraden zuzuschreiben ist.

Durch Korrektur mit der eingesetzten Probenmasse erhält man die freigesetzte Reaktionsenthalpie, dH . Die umgesetzte Wärmemenge, Q , lässt sich durch Integration von dH berechnen, was in Abbildung 31 (b) für OC-V ebenfalls angedeutet ist. Nach Kamal et al. [191–193] ist die freigesetzte Wärmemenge proportional zum Vernetzungsgrad der sich aus dem Quotienten von aktueller Wärmemenge und der theoretisch möglichen Gesamtwärmemenge, Q_{max} , ergibt:

$$\eta(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} = \frac{Q(t)}{\frac{m_{OC}}{m_{mol}} \cdot p \cdot dH_{poly}}. \quad (33)$$

Dabei berechnet sich Q_{max} aus der eingewogenen Probenmasse, m_{OC} , dem Molgewicht des betrachteten OCs, m_{mol} , sowie p und dH_{poly} . Weiterhin lässt sich die Polymerisationsrate aus der Ableitung von η bestimmen:

$$R_p(t) = \frac{d\eta}{dt}. \quad (34)$$

Der Verlauf der Vernetzung ist in Abbildung 32 (a) anhand von OC-I gezeigt. Im Moment des Einschaltens der UV-Lichtquelle ist eine sprunghafter Anstieg zu sehen. Anschließend folgt eine monotone Steigung, bis der Vernetzungsgrad schließlich in eine Sättigung geht. Dieser Verlauf lässt sich mit einem sigmoidalen Profil nach

$$\eta(t) = \eta_{max}/(1 + \exp(k(t - t_c))) \quad (35)$$

anpassen, was auch in Abbildung 32 (a) zu sehen ist. Dabei beschreibt η_{max} den Sättigungswert des Vernetzungsgrads. k und t_c sind weitere Parameter der Anpassung. Die sich daraus ergebende Rate ist in Abbildung 32 (b) dargestellt. Gemäß der oben erläuterten Herleitung steigt sie schnell an und geht anschließend etwas langsamer auf Null zurück, wenn η_{max} erreicht ist. Ihre Gestalt entspricht dem Inversen des DSC-Signals.

Interessant ist die Betrachtung der Rate in der Auftragung gegen den Vernetzungsgrad in Abbildung 32 (c). Hier ist deutlich zu erkennen, dass R_p zunächst ein Maximum bei niedrigen Umsätzen erreicht und schließlich auf Null fällt, wenn der maximale Umsatz erreicht ist. Der Kurvenverlauf lässt sich mit der Formel

$$R_p(\eta) = a(\eta - c)^n \exp(-b(\eta - c)) + d \quad (36)$$

beschreiben, wobei hier auf kein physikalisches Modell zurück gegriffen wird, sondern lediglich eine geeignete Funktion mit den Parametern a , b , c , d und n zum Abgleich mit den Simulationsergebnissen gefunden wurde. Die Kurve lässt sich somit grob in zwei Bereiche aufteilen. Zuerst kommt ein Bereich steigender Polymerisationsrate trotz eines hohen Monomerverbrauchs (und somit sinkender C=C-Konzentration; vergleiche Abbildung 33 (a)). Anschließend folgt ein Bereich

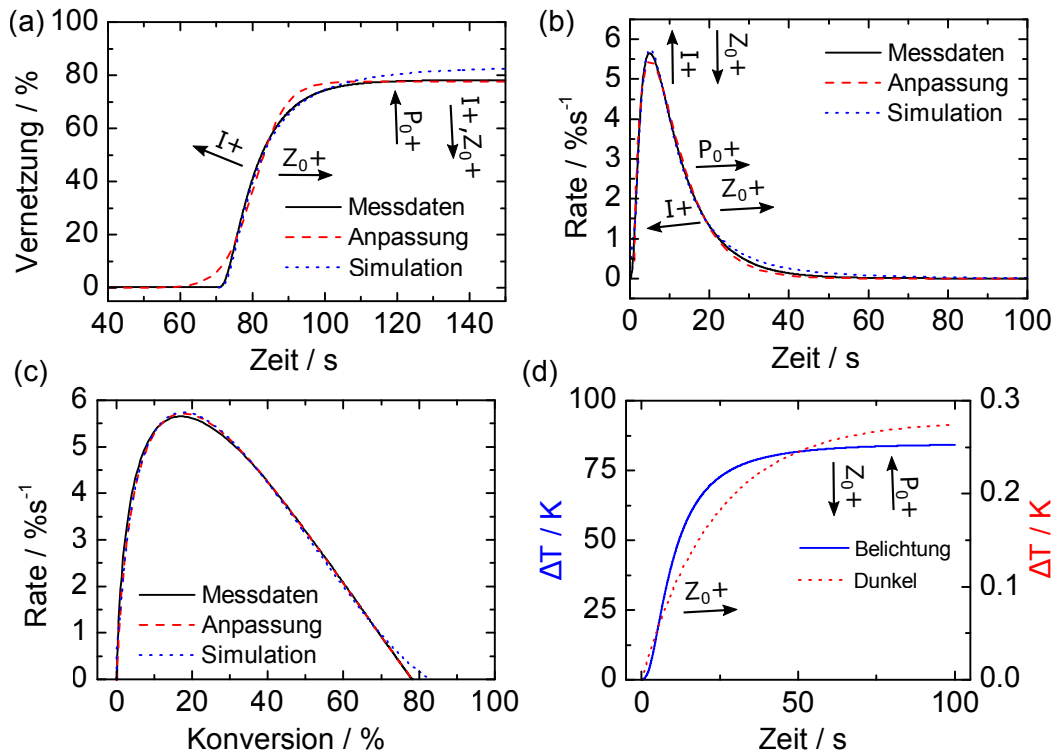


Abbildung 32: Darstellung der wichtigsten Reaktionsgrößen. (a) Vernetzungsgrad. (b) Rate zeitabhängig. (c) Rate gegen Vernetzungsgrad. (d) Temperaturentwicklung. Neben Anpassungen und Simulationsergebnissen sind jeweils auch Tendenzen für den Einfluss abweichender Intensitäten und Stoffanfängerkonzentrationen angedeutet.

sinkender Rate bei hohem Umsatz. Dieses Verhalten ist in der Literatur als Trommsdorff-Effekt bekannt [168, 194–196]. Der anfängliche Anstieg der Polymerisationsrate wird zusätzlich durch eine steigende Temperatur, deren Verlauf in Abbildung 32 (d) dargestellt ist, verstärkt. Sie steigt im Lauf der Reaktionsdauer von 100s um 81.6K an (blaue Linie) und würde selbst ohne weitere Belichtung durch die Dunkelreaktion noch um weitere 0.244K steigen (rote Linie). In den Simulationen hat sich gezeigt, dass dieser Anstieg zu großen Teilen durch die Reaktionswärme verursacht wird und der Wärmeeintrag durch Lichtabsorption vernachlässigbar ist. Zu beachten ist allerdings, dass keine Wärmeleitung in den Simulationen berücksichtigt wurde, so dass die tatsächliche Temperaturänderung geringer ausfallen dürfte. Der fallende Bereich der Kurve in Abbildung 32 (c) ist der Verfestigung des Polymers geschuldet. Die Rate, mit der C=C Doppelbindungen reagieren können, wird diffusions-kontrolliert, weil der Massentransport behindert ist, so dass es trotz einer möglicherweise hohen Radikalkonzentration und weiterer Belichtung zu keiner weiteren Vernetzung kommt [187, 197, 198]. Laut Bowman et al. [169] ist davon insbesondere k_t betroffen, was eben in Gleichung (32) Ausdruck findet. Auch k_z sei stark diffusionskontrolliert, was in diesen Simulationen aber aufgrund des sehr schnellen Verbrauchs von Inhibitor (vergleiche Abbildung 33 (b)) nicht berücksichtigt wurde. Letztendlich sei k_p die einzige Reaktionskonstante, die nur wenig vernetzungsabhängig ist.

Die Simulation des Vernetzungsprozesses für die OC-Systeme wurde nun so durchgeführt, dass zunächst die Größen $\eta(t)$ und $R_p(t)$ simuliert wurden. Da neben den eingangs erwähnten Größen

k_t , k_p und k_z auch die Intensität in der UV-DSC, I , und Z_0 unbekannt sind, musste die Simulation mit einer Parameteriteration durchgeführt werden, um schrittweise dem experimentellen Ergebnis nahe zu kommen. Dafür wurde folgende Prozedur verwendet:

- 1) Numerische Lösung des Systems partieller gekoppelter Differentialgleichungen mit Parametersatz P_n im Zeitraum t_0 bis t_{max} .
- 2) Definition von Vernetzung $\eta(t) = 100(1 - [M]/M_0)$ und Rate $R_p(t) = 100[M]'/M_0$.
- 3) Weiter mit nächstem Parametersatz, wenn die simulierte Vernetzung mehr als 5% von der experimentell bestimmten abweicht.
- 4) Erstellung einer Wertetabelle von R_p als Funktion von η mit nicht äquidistanten Zeitintervallen, da die Datenpunkte bei äquidistanten Intervallen ungleichmäßig verteilt wären, was die weitere Bearbeitung erschwert hätte.
- 5) Berechnung zweier Güteparameter für die Iteration: a) Summe der Differenzenquadrate von experimentellen Daten nach Gleichung (36) und Wertetabelle aus Punkt 4. b) Simulierter Vernetzungsgrad $\eta(t_{max})$.
- 6) Iteration mit nächstem Parametersatz P_{n+1} .

Der Parametersatz P_m , bei dem die Summe der Differenzenquadrate minimal ist, entspricht der optimalen Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten. Dies ist exemplarisch für OC-I ebenfalls in Abbildung 32 angedeutet. Die Ergebnisse dieser Prozedur fasst Tabelle 8 zusammen. Auffällig sind zunächst die unterschiedlichen Ergebnisse für die Lichtintensität. Diese

Größe	I	Z_0	k_p	k_t	k_z	$\eta(t_{max})$	$\eta_{max,exp}$
Einheit	W/m ²	mol/m ³	mol/(m ³ s)			%	
OC-I	113.0	9.40	4.50×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.670	82.85	78.38
OC-V	40.7	13.75	2.66×10^{-3}	4.0×10^{-8}	0.201	43.55	42.62
OC-27sc	147.2	11.20	2.80×10^{-3}	8.9×10^{-4}	0.360	34.81	34.85

Tabelle 8: Ergebnisse der Anpassung von Simulation und UV-DSC-Daten.

ist eine durch das Gerät vorgegebene, konstante Größe. Unterschiede lassen sich nur durch die Quantenausbeute erklären, die für OC-V am größten zu sein scheint (weniger Intensität notwendig). Zusätzlich kann die Effizienz des Photoinitiators im Verlauf der Polymerisation abnehmen, weil gebildete Radikale nicht zwingend einen geeigneten Reaktionspartner finden [199, 200].

Die ermittelte Größenordnung der Inhibitor-dichte, Z_0 , ist konsistent zur Literatur, die ausschließlich direkt im Resist gelösten Sauerstoff betrachtet. Hier werden Daten zwischen 1 mol/m³ [201] und 6 mol/m³ [27, 202] angegeben, was durchgängig etwas niedriger als die ermittelten Werte ist. Dass die ermittelte Inhibitoranfangskonzentration bei OC-27sc ähnlich wie in OC-I und OC-V ist, bedeutet entweder, dass der zusätzlich eingebrachte Inhibitor bereits während der OC-Synthese vollständig verbraucht wurde oder dass in OC-27sc generell weniger Sauerstoff gelöst ist, und die Summe „Sauerstoff + zusätzlicher Inhibitor“ insgesamt eine Inhibitoranfangskonzentration wie in OC-I und OC-V bewirkt.

Ungewöhnlich sind die sehr niedrigen Werte für k_p und k_t , die in der Literatur meist mit mindestens

einer Größenordnung mehr angegeben werden [27, 115, 202]. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Bandbreite an möglichen Werten vom verwendeten Materialsystem abhängt und in der Literatur überwiegend rein organische Polymere betrachtet wurden. Außerdem wurde beobachtet, dass k_t nur einen sehr geringen Einfluss auf die Übereinstimmung von Simulation und Experiment hat. Selbst einige Größenordnungen Unterschied bewirken nur minimale Abweichungen. Tendenziell wäre außerdem zu schlussfolgern, dass OC-I und OC-27sc kürzere Ketten der Reaktionspezies bilden, da sie ein deutlich größeres k_t als OC-V aufweisen [203]. Diese Interpretation ist aufgrund der Komplexität der OC-Systeme allerdings gewagt. Das Verhältnis von k_z zu k_p ($k_z/k_p \gg 1$) ist in allen OC-Systemen groß, weshalb von einem stark inhibierten System gesprochen werden kann [204]. Anders als in wenig inhibierten Systemen, wo die bimolekulare Terminierung (k_t) die Polymerisationsrate limitiert, ist R_p hier direkt proportional zur Initiierungsrate [205]. Etwas verwunderlich ist der Vergleich von k_p der drei OC-Systeme. Es wäre zu erwarten, dass OC-V das am schnellsten reagierende System ist, während OC-27sc eher reaktionsträge ist. Allerdings bezieht sich die Theorie dahinter nur auf die vernetzbare Gruppe selbst und nicht auf den organischen Rest sowie das anorganische Netzwerk. Die in der Simulation erreichten Vernetzungsgrade, $\eta(t_{max}) = \eta_{max}$, stimmen sehr gut mit dem Experiment überein.

Mit den Simulationen lassen sich, wie oben angedeutet, die Dichten aller Reaktionspezies nachvollziehen. Dies ist in Abbildung 33 sowohl für die Reaktion unter Belichtung, als auch für die folgende Dunkelreaktion gezeigt. Dort ist anhand von OC-I zu sehen, wie Monomer-, Inhibitor-

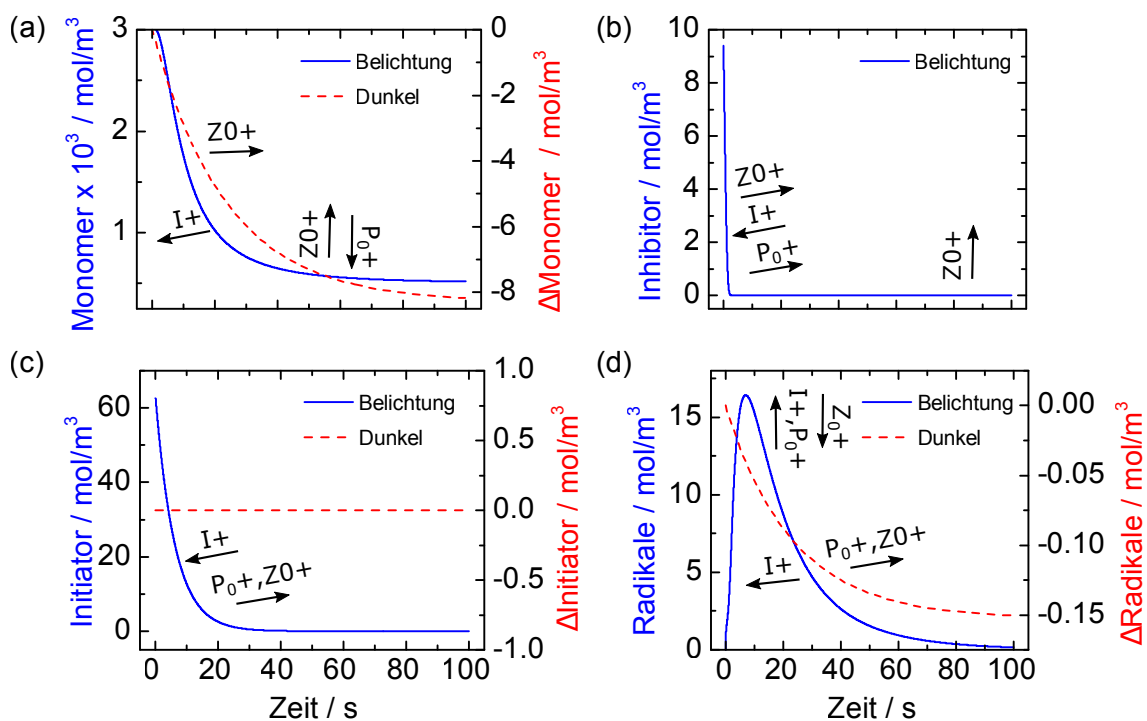


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf der Dichten der simulierten Reaktionspartner.

und Initiator-dichten (Abbildung 33 (a) bis (c)) anfangs schnell und zum Ende der Reaktion langsamer monoton abfallen. Inhibitor und Initiator werden im Laufe der Reaktion vollständig verbraucht. Vom Monomer verbleibt aufgrund von Radikalfallen, Inhibierung, Terminierung und

des anorganischen Anteils (sterische Hinderung) immer ein endlicher Teil, so dass η nie 100 % erreicht. Es wurde auch beobachtet, dass der Inhibitor hauptsächlich das Einsetzen der Reaktion verzögert und anschließend keinen Einfluss mehr auf die Reaktion hat. Das lässt sich relativ einfach mit einer anfänglichen Reaktion von Sauerstoff und zugesetztem Inhibitor (OC-27sc) mit den gebildeten Radikalen erklären, die solange erfolgt, bis alle Inhibitormoleküle verbraucht sind. Die Radikaldichte hat zu Beginn der Reaktion aufgrund der Inhibierung einen leichten Knick, erreicht anschließend ihr Maximum und geht dann wieder gegen Null. Bemerkenswert ist hier die Vorhersage des Trommsdorff-Effekts. Gegen Ende der Reaktion sind zwar noch Radikale (Abbildung 33 (d)) und Monomere (Abbildung 33 (a)) vorhanden, es kommt aber zu keiner weiteren Vernetzung (Abbildung 32 (a)), weil die Radikale anschaulich gesehen die verbleibenden Monomere räumlich nicht mehr erreichen. In der Dunkelperiode ändern sich erwartungsgemäß weder Inhibitor- noch Initiatordichten. Es trotzdem zu einer geringen Nachvernetzung, die sich in einer weiter sinkenden Radikal- und Monomerdichte äußert. Diese Dunkelperiode ist vor allem für die in den folgenden Abschnitten betrachteten Mehrfachbelichtungen relevant.

Die Auswirkungen von abweichenden Simulationsparametern I , Z_0 und P_0 auf die jeweiligen Dichten sowie auf η und R_p sind in den Abbildungen 32 und 33 mit Pfeilen angedeutet. Damit werden überwiegend die Trends wiedergegeben, die man intuitiv vermuten würde. Eine Erhöhung der Anfangsinitiatordichte, P_0 , würde z.B. zu einem größeren η_{max} und einem größeren Temperaturanstieg führen. Aus Gründen der Übersicht sind die Einflüsse der kinetischen Konstanten nicht eingezeichnet und werden hier kurz zusammengefasst: Eine Erhöhung von k_p bewirkt eine erhöhte Polymerisationsrate am Anfang der Reaktion. Daraus resultieren weniger Radikale und folglich weniger bimolekulare Terminierung am Anfang der Reaktion, was in der Folge zu einem höheren η_{max} führt. Durch eine Erhöhung von k_t wird der Beginn der Reaktion herausgezögert, weil die Rekombination von gebildeten Initiatorradikalen begünstigt wird. Dadurch verringert sich η_{max} , obwohl die maximale Polymerisationsrate gleich bleibt. Variationen in k_z schließlich haben kaum einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion bis auf einen schnelleren Verbrauch des Inhibitors. Nicht eindeutig ist die Rolle der UV-Intensität. T. Stichel [115] zeigt beispielsweise für eine gepulste Belichtung, dass in bestimmten Szenarien eine erhöhte Intensität nicht zu einem höheren Vernetzungsgrad führt. In Abhängigkeit der Belichtungszeit gäbe es eine jeweils optimale Intensität für hohe Vernetzung. In den hier gezeigten Simulationen wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet, der in Abbildung 34 gezeigt ist. Bei steigender Intensität bleibt η_{max} zuerst konstant und ist einzig von der chemischen Zusammensetzung des Materialsystems abhängig. Bei unrealistisch hohen Intensitäten sinkt η_{max} jedoch deutlich. Dies lässt sich phänomenologisch recht gut begründen. Bei niedrigen Intensitäten kommt es zu Beginn der Reaktion zu vergleichsweise kleinen Radikaldichten, die deutlich unter P_0 liegen. So können im Verlauf der Reaktion noch Radikale erzeugt werden, die dem System als neue Polymerisationskeime dienen. Bei hohen Intensitäten hingegen ist die Radikaldichte so hoch, dass quasi alle Initiator-moleküle in Radikale zerfallen sind ($[R] \rightarrow P_0$). Dies resultiert in hohen Polymerisationsraten, aber auch in der Bildung überwiegend kurzer Ketten und ausgeprägter bimolekularer Terminierung von Monomeren [206, 207]. Dies äußert sich in einem geringen maximalen Vernetzungsgrad. Bei sehr hohen Intensitäten Erfolg

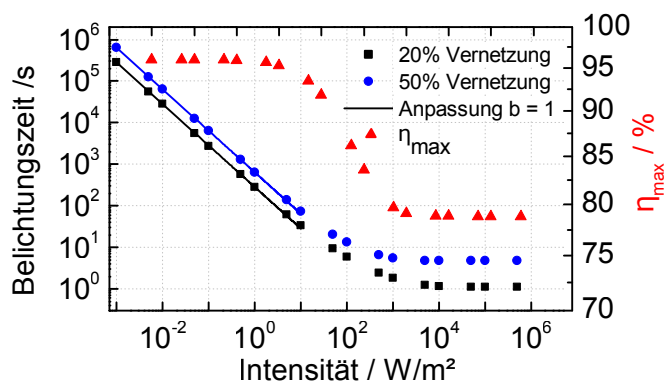


Abbildung 34: Dosisabhängigkeit der kontinuierlichen UV-Belichtung. Gezeigt ist jeweils die nötige Belichtungszeit für 20 bzw. 50 % Vernetzungsgrad und der maximale Vernetzungsgrad.

keine Änderung im Verhalten des Polymers, weil bei Beginn der Belichtung quasi instantan alle Initiator-moleküle angeregt werden und der zeitliche Verlauf der Reaktion nur noch von der folgenden Reaktionskinetik abhängt. Es ist außerdem eingezeichnet, bei welchen Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Intensität ein η von 20 % bzw. 50 % erreicht ist. Gemäß der Theorie einer linearen Absorption folgt der Vernetzungsgrad zuerst einer Gesetzmäßigkeit $\eta \propto tP^b$ mit $b = 1$. Erst bei sehr hohen Intensitäten ist $b = 0$, da alle Initiator-moleküle in Radikale zerfallen sind und es zu einer konstant maximalen Radikaldichte kommt.

4.1.3.2. Zeitabhängigkeit der Vernetzung Um von der kontinuierlichen Belichtung des vorherigen Abschnitts die Brücke zu den Belichtungen in der 2PP mit sehr hohen Wiederholraten zu schlagen, wurde die Vernetzung der OC-Materialsysteme unter verschiedenen Belichtungsbedingungen zusätzlich in-situ mittels μ -Raman-Spektroskopie studiert. Auch hier ist die maßgebliche Kenngröße der erreichte Vernetzungsgrad, der sich gemäß

$$\eta = 100 \times \left[1 - \frac{A_p/A_r}{A'_p/A'_r} \right] \quad (37)$$

aus den Spektren berechnen lässt [105, 123, 153]. Dazu vergleicht man eine für die Polymerisation charakteristische Bande (z.B. C=C bei Methacrylaten, „Polymerisationsbanden“) mit einer von der Prozessierung weitestgehend unabhängigen Referenzbande und setzt deren Verhältnis in Relation zum unbelichteten Photopolymer. Entsprechend bezeichnet A die Fläche der jeweiligen Bande (p: Polymerisationsbande; r: Referenzbande) und die gestrichelten Größen beziehen sich auf das unbelichtete Photopolymer. Ein Beispiel für μ -Raman-Spektren von OC-I zeigt 35 (a). Es ist jeweils das Spektrum von OC-I ohne Photoinitiator (schwarz), das Spektrum mit Photoinitiator (blau) und das Spektrum einer vernetzten Schicht (rot) dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass der Photoinitiator trotz der geringen Konzentration im Spektrum sichtbar ist (z.B. durch einen zusätzlichen Peak bei 1660 cm^{-1} (siehe Pfeil)). Für die semi-quantitative Bestimmung des Vernetzungsgrads sollte folglich auch das unbelichtete Photopolymer bereits mit zugefügtem Initiator gemessen werden. Außerdem ist die Abnahme der für eine Polymerisation von Methacrylat-Gruppen charakteristischen Bande bei 1640 cm^{-1} nach der Bestrahlung mit UV-Licht erkennbar. Analoge Beispielspektren für OC-V und OC-27sc sind in Anhang H gezeigt.

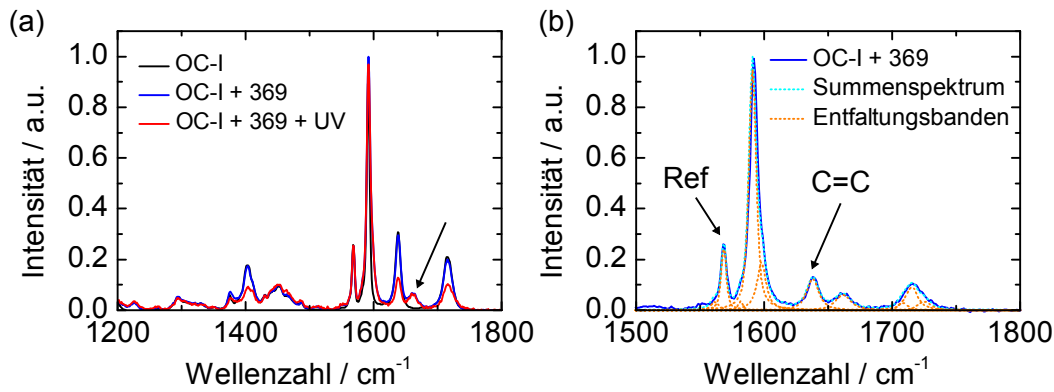


Abbildung 35: Spektren von OC-I. (a) Spektrum des reinen Materials (schwarz), Spektrum des Materials mit Photoinitiator (blau), Spektrum nach UV-Belichtung (rot). (b) Beispielentfaltung eines OC-I Spektrums im Bereich von 1500/cm bis 1800/cm.

Im Vorgriff auf Abschnitt 4.2.3 soll an dieser Stelle bereits die Auswerteprozedur für die μ -Raman-Spektren erläutert werden. Im für die Auswertung relevanten Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} liegen nicht nur die gesuchten Polymerisations- und Referenzbanden, sondern auch eine Vielzahl anderer Banden, die sich zum Teil überlagern und somit die genaue Bestimmung der Bandenflächen erschweren. Aus diesem Grund wurde eine Entfaltung mit der Software Omnic (Thermo Electron Corporation / ThermoFisher, Version 7.2) durchgeführt. Dabei werden alle erkennbaren Peaks durch einzelne Voigt-Profile (Überlagerung der natürlichen Linienbreite (Lorentz) und Stoßverbreiterung (Gauß) [208]) beschrieben und das resultierende Summenspektrum dem gemessenen Spektrum angepasst [174]. Diese Prozedur ist beispielhaft für OC-I in Abbildung 35 (b) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Summenspektrum (türkis) als Überlagerung der einzelnen Entfaltungsbanden (orange) das gemessene Spektrum (blau) sehr gut reproduziert. Die Entfaltung trennt somit die sich überlagernden Banden und liefert direkt die gemäß Gleichung (37) benötigten Bandenflächen zur Berechnung des Vernetzungsgrads.

Zur Bestimmung des zeitlichen Einflusses der Belichtung wurden nun zunächst unvernetzte (flüssige) Schichten der betrachteten Materialien im Verbund aus zwei Deckgläsern (unter Luftabschluss; analog zum verwendeten Aufbau in der 2PP) mit einer UV-Lichtquelle (Dr. Hönle Bluepoint) für 120 s/180 s (OC-I/OC-27sc) kontinuierlich sowie in 10 s Intervallen mehrfach für 5 s und in 5 s Intervallen mehrfach für 1 s bzw. 0.5 s belichtet, so dass vier einzelne Reihen gemessen wurden. Die eingestellte Leistungsdichte kann nicht angegeben werden, da die Lichtquelle unkalibriert war und die Austrittsfläche des Lichtleiters aufgrund der Geometrie des Gerätes in einem schiefen Winkel zur Probe angebracht wurde. Während der Belichtung wurde eine so genannte „Time Series“, also eine zeitaufgelöste μ -Raman-Messung mit einer Auflösung von 28 ms aufgenommen, die zu jedem Zeitpunkt ein volles Spektrum liefert. Hierbei ist ein ausreichend starkes Raman-Signal und damit eine hohe Leistung des Anregungslasers notwendig. Um eine etwaige Vernetzung des Materials durch den Anregungslaser auszuschließen, wurde vor jeder Messung eine Zeitserie in einer vorher unbelichteten Probe ohne UV-Beleuchtung ausgeführt und die Höhe der Polymerisationsbande beobachtet. Die Leistung des Anregungslasers wurde nun solange reduziert, bis keine Abnahme der C=C-Bande beobachtet werden konnte. Außerdem wurde

sichergestellt, dass die Probenbeleuchtung, die einen nicht zu vernachlässigenden UV-Licht Anteil aufweist, keine Vernetzung des Materials auslösen kann. Dafür wurde eine UV-Filterfolie in den Strahlengang eingebracht. Details zu diesen Voruntersuchungen sind in Anhang I gezeigt, der sich ausführlich mit einer Fehlerbetrachtung der im Weiteren gezeigten Messungen beschäftigt.

Aufgrund der Menge der aufgenommenen Spektren lies sich die Entfaltungsprozedur nicht wie in Abschnitt 4.2.3 konsequent durchführen. Stattdessen wurde eine Kalibrierung der Informationen aus den Spektren auf den Vernetzungsgrad durchgeführt. Dazu standen einerseits hoch aufgelöste Messungen mit sehr langer Integrationszeit (=wenig Rauschen) der „nassen“ Schicht sowie der durchbelichteten Probe (η_{max}) und andererseits entfaltete „Momentaufnahmen“ der Zeitserien zur Verfügung. Die Momentaufnahmen (8 pro Messreihe) wurden jeweils entfaltet und der zeitabhängige Vernetzungsgrad bestimmt. Parallel wurde die Zeitserie ausgewertet, indem ein Gauß-Filter auf die relevanten Banden gelegt wurde. Dieser ergab Höhe und Breite der Banden. Aus diesen Daten wurde eine „Quasi-Vernetzung“ berechnet. Anschließend wurde die aus der Entfaltung bestimmte Vernetzung mit der Quasi-Vernetzung durch lineare Anpassung verknüpft. Für die Entfaltung der Spektren wurden die in Tabelle 9 zusammengefassten Banden zwischen 1500 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} verwendet. Dabei sind die Polymerisationsbanden fett und die Referenzbanden kursiv markiert.

	<i>369</i>	<i>OXE02</i>	<i>OC-I</i>	<i>OC-27sc</i>	<i>OC-V + OXE02</i>	<i>OC-V + 369</i>
Peak	Wellenzahl / cm^{-1}					
1				1505		
2			1560	1545		1555
3		1570	<i>1570</i>	<i>1570</i>	1570	
4			1580			
5			1590	1590		
6	1595	1595		1595	1595	1595
7			1600	1600		
8			1615		1620	1620
9			1640	1630	1635	1635
10	1665	1660	1660	1665	1660	1665
11			1685			
12			1705	1705		
13			1715			
14			1720		<i>1725</i>	<i>1725</i>
15	1738	1738				
Anzahl	3	4	12	9	6	6

Tabelle 9: Entfaltungsbanden für die semi-quantitative μ -Raman-Auswertung. **Fett:** Polymerisationsbanden; *Kursiv:* Referenzbanden.

Referenzbanden kursiv markiert. Für sämtliche Materialien resultieren die Polymerisationsbanden aus C=C-Streckschwingungen im Bereich von 1630 bis 1640 cm^{-1} . Die Referenzbanden stammen von C=C-Deformationsschwingungen von Aromaten (1570 cm^{-1}) für OC-I und OC-27sc sowie C=O-Carbonyl-Streckschwingungen (1725 cm^{-1}) für OC-V. Zur Veranschaulichung sind diese Banden im Fall von OC-I in Abbildung 35 (b) markiert und in die Strukturformeln der Substanzen unter Abschnitt 3.1.1 an den entsprechenden Bindungen eingezeichnet. Es ist anzumerken,

dass der Ursprung jeder Bande in den gemessenen Spektren nicht eindeutig zu identifizieren ist. Dies liegt zum Teil an der starken Überlagerung der Banden und einer Verschiebung sowie Verbreiterung durch die lokale chemische Umgebung [152, 209]. Ebenso sind die Banden des Initiators sehr unterschiedlich wahrnehmbar. Die Bande bei 1738 cm^{-1} ist z.B. in den zusammengesetzten Spektren erwartungsgemäß (geringe Konzentration des Photoinitiators) kaum zu sehen, während Banden bei 1595 , 1660 und 1665 cm^{-1} sehr dominant sind und im reinen OC nicht vorkommen. Die auf Basis von Entfaltungen durchgeführte Kalibrierung der Zeitserien für OC-27sc zeigt Abbildung 36 (a). Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen den tatsächlich entfalteten Spektren

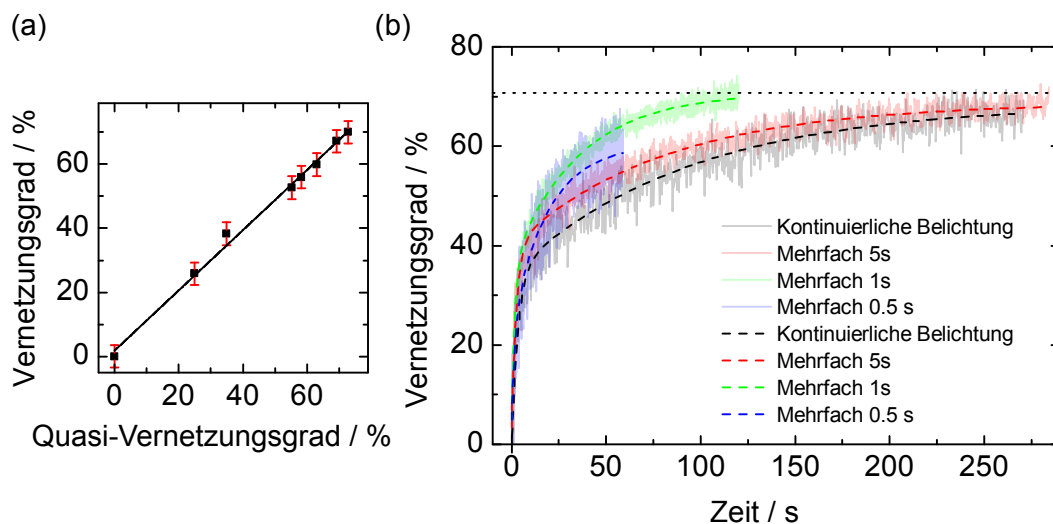


Abbildung 36: Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads für OC-27sc. (a) Kalibrierung der Zeitserien. (b) Darstellung für kontinuierliche Belichtung über 300 s und mehrfache Einzelbelichtungen für OC-27sc (Volle Linie: Messdaten; gestrichelte Linie: Anpassung).

und den „Quasi-Vernetzungsgraden“ zu sehen, so dass sich jedes Spektrum aus der Messung ohne Entfaltung schnell auf einen tatsächlichen Vernetzungsgrad umrechnen lässt. Die daraus ermittelte Zeitabhängigkeit des Vernetzungsgrads ist schließlich in Abbildung 36 (b) dargestellt. Um die einzelnen Messungen in Abbildung 36 (b) vergleichen zu können, wurde die Zeitachse jeweils so verschoben, dass der Nullpunkt mit dem Moment des Einschaltens der UV-Lampe übereinstimmt. Zusätzlich wurde die Zeitachse derart skaliert, dass für die Mehrfachbelichtungen nur die effektive Belichtungszeit und nicht die Pause zwischen den einzelnen Belichtungen dargestellt ist. So hat z.B. die Gesamtdosis bei einer Mehrfachbelichtung mit 5 s den gleichen Wert wie bei einer kontinuierlichen Messung. Die effektive Belichtungszeit beträgt bei beiden Messungen also 180 s, obwohl die Messzeit bei der Mehrfachbelichtung doppelt so hoch war.

Es ist zu erkennen, dass der erreichte Vernetzungsgrad nicht ausschließlich von der Belichtungs-dosis abhängt, sondern auch davon, wie diese Dosis insgesamt appliziert wurde. Tendenziell führt eine kontinuierliche Belichtung zu niedrigeren Vernetzungsgraden als Mehrfachbelichtungen. Dies kann durch die fortschreitenden Dunkelreaktionen verursacht sein (vergleiche Abbildung 33). Außerdem kann es für einen hohen Vernetzungsgrad günstig sein, nicht kontinuierlich ggf. zu viele Radikale zur Verfügung zu stellen (begünstigte bimolekulare Terminierung), sondern im Lauf der Reaktion erst dann wieder Radikale zu erzeugen, wenn die Reaktion nach einem UV-Puls zum

Erliegen gekommen ist. Bei diesem Verhalten scheint es ein optimales Intervall von 1 s zu geben, bei dem der Zugewinn an Vernetzung im Vergleich zur kontinuierlichen Belichtung am größten ist. Ein analoges, aber nicht so stark ausgeprägtes Verhalten mit kürzeren Zeitkonstanten wurde auch in OC-I gefunden (Anhang J). OC-V mit IrgOXE02 konnte nicht auf diese Weise gemessen werden, da es beim Einschalten der UV-Lampe stark fluoreszierte und das Messsignal dadurch nicht mehr auswertbar war. Es wird insgesamt deutlich, dass eine gepulste Belichtung zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrads führt. Der Grund für ein optimales Intervall von 1 s lässt sich allerdings mit den vorliegenden Daten nicht erklären und korrespondiert auch nicht mit typischen Zeitkonstanten der radikalischen Polymerisation, die im Bereich von ns bis ps liegen.

Da der unter verschiedenen Belichtungsbedingungen erreichte Vernetzungsgrad auch im weiteren die zu betrachtende Größe sein soll, wurden die gemessenen Daten mit einer zweiteiligen Exponentialfunktion nach

$$\eta = \eta_{max} + A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2} \quad (38)$$

angepasst. In dieser Funktion gibt es zwei Zeitkonstanten, τ_1 und τ_2 , zwei Vorfaktoren, A_1 und A_2 , einen Einschaltzeitpunkt, t_0 , sowie mit η_{max} den Vernetzungsgrad, der sich bei $t \rightarrow \infty$ einstellen würde. Das obige Modell dient empirisch der Bestimmung von η_{max} ohne konkrete theoretische Annahmen. Es sei jedoch angemerkt, dass andere Anpassungsmodelle z.B. eine Exponentialfunktion keine gute Übereinstimmung liefern. Ferner verwenden Babewa et al. [206] für ein System mit zwei unterschiedlich schnell reagieren Spezies ein ähnliches Modell mit zwei Exponentialtermen und zwei verschiedenen Zeitkonstanten. In dem hier betrachteten Fall könnte z.B. der schnelle Anstieg von η die Phase beschreiben, in der Inhibitor verbraucht wird und noch sehr viel Monomer zur Verfügung steht. Der zweite, langsamere Teil, wäre Kennzeichen des Trommsdorff-Effekts mit einer diffusionskontrollierten Reaktion und dem Phasenübergang von fest nach flüssig.

Die in-situ gemessenen Vernetzungsgrade wurden außerdem mit Simulationen verglichen. Für OC-27sc ist dabei allerdings problematisch, dass die Simulationen nur zu sehr geringen Werten für η führen. Für eine qualitative Diskussion sind die Ergebnisse dennoch in Abbildung 37 gezeigt. Während bei den Simulation, die auf den UV-DSC-Messungen beruhen, nur Werte von 35 % resultierten, ergaben μ -Raman-Messungen bis zu 70 %. Diese Diskrepanz, die bei OC-I und OC-V

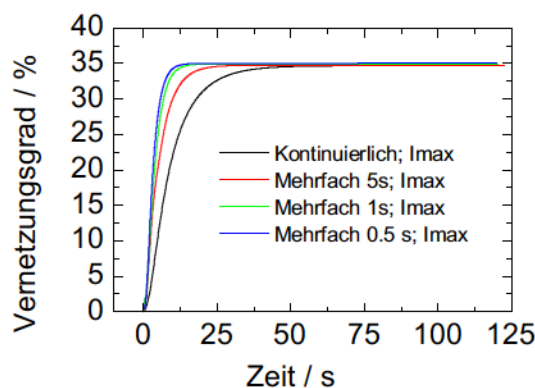


Abbildung 37: Simulierter Vernetzungsgrad für verschiedene Belichtungen von OC-27sc.

nicht festzustellen war, geht u.U. auf die hohe Viskosität von OC-27sc zurück, die dazu geführt haben könnte, dass der thermische Kontakt zum Messtigel in der DSC-Messung ggf. nicht optimal war und so der Wärmefluss unterschätzt wurde. Analog zur Messung steigt η in den Simulationen bei gepulster Belichtung deutlich schneller an als bei kontinuierlicher Belichtung (relativ gesehen auf die absolute Belichtungszeit). Ein Einfluss auf den erreichten Sättigungswert ist aber kaum zu sehen. Dies kann gesamt betrachtet nur dadurch zu erklären sein, dass in Abbildung 36 der Sättigungswert η_{max} eben noch nicht erreicht und die Extrapolation mit Gleichung (38) zu unpräzise ist. Es ist außerdem anzumerken, dass die Reaktion in den Simulationen erheblich schneller als im Experiment verläuft. Der Grund dafür konnte nicht vollständig geklärt werden.

Wie in Abschnitt 4.1.3.1 diskutiert, ist der Verlauf der Vernetzung sowie der Sättigungswert ebenfalls von der eingestrahelten Intensität abhängig. Dies zeigt Abbildung 38 (a) beispielhaft für OC-I und eine Belichtung in 0.5s Intervallen. In diesem Fall und ebenso für andere Belichtungs-

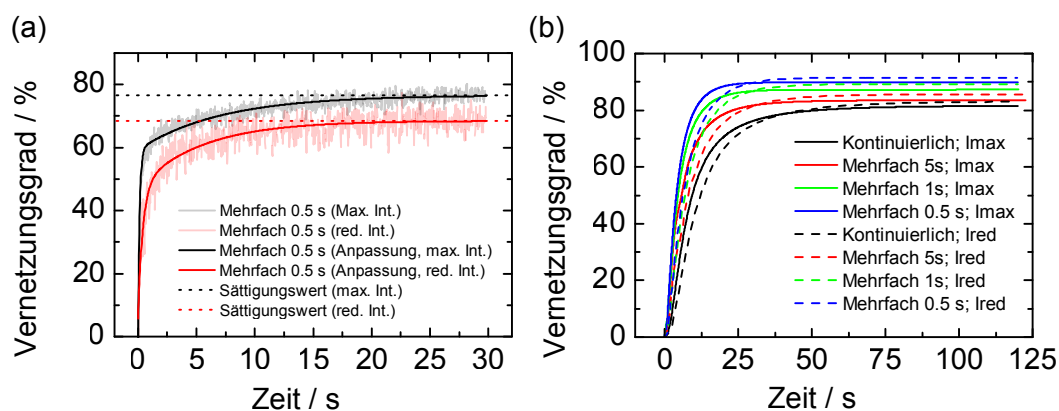


Abbildung 38: Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads mit verschiedenen Intensitäten für OC-I. (a) Experiment mit $t = 0.5$ s. (b) Simulation mit allen Belichtungsszenarien.

intervalle ist der Vernetzungsgrad umso höher, je größer die Intensität ist. Dabei verlaufen die Kurven in den Diagrammen für größere Belichtungszeiten nahezu äquidistant. Die dazugehörige Simulation ist in Abbildung 38 (b) dargestellt. Hier wurde die (experimentell nicht bekannte) Intensität der UV-Lampe in den Simulationen so gewählt, dass die Größenordnung des resultierenden Vernetzungsgrads mit den experimentellen Ergebnissen korrespondiert. Ähnlich dem Experiment verläuft die Reaktion anfangs schneller, wenn die Intensität erhöht wird. Andererseits kreuzen sich die Kurven im Verlauf der Reaktion, so dass das aus Abschnitt 4.1.3.1 erwartete Verhalten niedrigerer Vernetzung bei höherer Intensität beobachtet wird. Hier korrespondieren Experiment und Simulation zum ersten Mal nicht einmal qualitativ.

Die experimentellen Ergebnisse der gepulsten Belichtung konnten so nur teilweise und nicht quantitativ durch Simulationen bestätigt werden. Dies betrifft zunächst die positive Auswirkung von gepulster Belichtung auf η im Allgemeinen. Nicht konsistent sind z.T. die unterschiedlichen Zeitkonstanten sowie vor allem die Intensitätsabhängigkeit. Dennoch wurde zum ersten Mal die Entwicklung des Vernetzungsgrads in Abhängigkeit der Belichtung in-situ zeitabhängig beobachtet und die Resultate in Teilen mit Simulationen reproduziert. Ein Überblick über die Parameter der Anpassungen ist ebenfalls in Anhang J zu finden.

4.1.3.3. Simulation der Zwei-Photonen-induzierten Vernetzung Die in den beiden vorigen Kapiteln erarbeiteten Methoden zur Reaktionskinetik in kontinuierlich und gepulst belichteten OC-Systemen wurden anschließend eingesetzt, um Aspekte der 2PP zu betrachten. Der Initiierungsprozess in der 2PP unterscheidet sich fundamental von der UV-Belichtung, weil die Aufnahme der Energie quasi instantan während eines Pulses erfolgt. Guymon et al. [178, 210] belegen, dass die Reaktion auf kleinen Skalen und vor allem in räumlich beschränkten Systemen gänzlich anders verlaufen kann, als auf der makroskopischen Ebene. Im Folgenden wird gezeigt, dass dies auch in der 2PP von großer Relevanz ist.

Radikaldichte der Zwei-Photonen-Polymerisation Auch wenn eine Belichtung mit UV-Licht gut zu simulieren ist, sind die zu ziehenden Schlussfolgerungen nur in Teilen auf die 2PP zu übertragen, weil die physikalischen und chemischen Bedingungen gänzlich anders sind [26, 27, 75, 211]. Insbesondere ist zu vermuten, dass die Entstehung von Radikalen aus Initiator-molekülen aufgrund der quasi Dirac- δ -förmigen Anregung mit extrem hohen Intensitäten anders verläuft. Daher wurde die Entwicklung der Radikaldichte, $R(\vec{x}, t)$, zunächst iterativ durch Addieren von Laserpulsen betrachtet. Dabei gilt

$$P_i(x, y, z) = P_{i-1}(x, y, z)(1 - \psi\sigma_2(N_0f(x, y, z))^2\sqrt{\pi/2\tau_p}) \quad (39)$$

für die Entwicklung des Initiators, wobei f die räumliche Verteilung beschreibt und für N_0 Gleichung (9) gilt. Ähnlich gilt

$$R_i(x, y, z) = R_{i-1}(x, y, z) + P_{i-1}(x, y, z)(\psi\sigma_2(N_0f(x, y, z))^2\sqrt{\pi/2\tau_p}) \quad (40)$$

für die gebildeten Initiatorradikale. In Abbildung 39 sind die so errechneten Maxima der 3D-Verteilung in Abhängigkeit der Pulsanzahl und der Laserleistung für OC-I dargestellt. Für σ_2

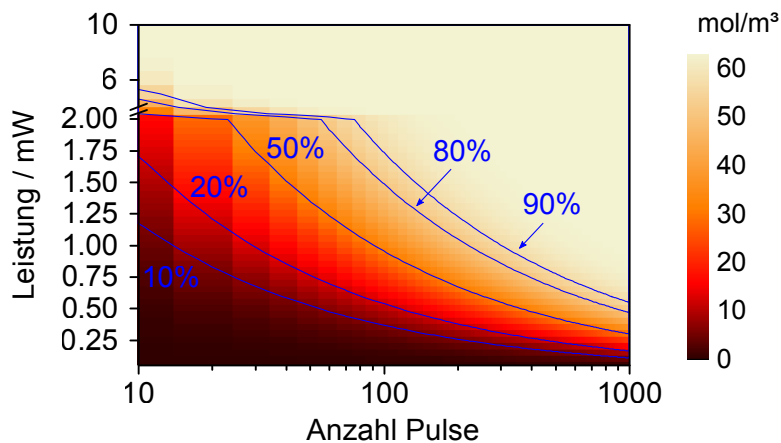


Abbildung 39: Simulierte maximale Radikaldichte in der 2PP am Beispiel von OC-I. Bei typischen Strukturierungsleistungen (\approx mW) reichen bereits einige hundert Pulse, um nahezu alle Initiator-moleküle im Zentrum des Voxels in Radikale zerfallen zu lassen.

wurde $10 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s}$ angesetzt, was der Größenordnung aus den Messungen (Abschnitt 4.1.1.1) entspricht. Es ist deutlich zu sehen, dass bereits moderate Leistungen ausreichen, um nach wenigen

hundert Pulsen einen Großteil der Initiator-moleküle anzuregen. Hier wurden wegen des limitierten Arbeitsspeichers nur 1000 Pulse, also eine Belichtungsdauer von $100\ \mu\text{s}$, betrachtet. Diese Beobachtung vertreten auch Fischer et al. [26], die die Anregungswahrscheinlichkeit bei $\nu = 80\ \text{MHz}$ abschätzen. Ein einziges Initiator-molekül würde während der Belichtungszeit bis zu 21 Anregungsvorgänge erfahren. Dabei wird die reine Wahrscheinlichkeit einer Anregung des Initiator-moleküls während einer Belichtungsdauer von $3.3\ \text{ms}$ ohne weitere Reaktionsmechanismen (Zerfall in Radikale, Quantenausbeute, etc.) betrachtet. Folglich wären selbst bei geringen Quantenausbeuten am Ende der Belichtung alle Moleküle in Radikale zerfallen. Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch Leatherdale und DeVoe [75], die die Initiierungsrate der 2PP mit der aus einer UV-Belichtung vergleichen und auf einen Unterschied von sechs Größenordnungen kommen. Daher ist davon auszugehen, dass in einem realistischen Belichtungsszenario selbst bei Bewegung des Fokus mit typischen Geschwindigkeiten alle Initiator-moleküle ($P_0 = 63\ \text{mol/m}^3$) in Radikale zerfallen und sich somit eine Verarmungszone an Initiator im Zentrum des Voxels bzw. einer Linie ausbildet. Dies führt dazu, dass die Reaktion bis zu drei Größenordnungen schneller als in der 1PP abläuft und andere Mechanismen dominieren (z.B. wenig Radikal-Radikal-Terminierung, stärkerer Einfluss von Diffusion und Inhibierung) [27].

Entwicklung der Voxelgröße Die oben beschriebene Addition von Pulsen und die daraus folgende Ausbildung einer räumlich verteilten Radikaldichte kann direkt genutzt werden, um die Bildung eines Voxels zu simulieren. Dafür wurde analog zu dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Modell angenommen, dass ein stabiler Voxel nur entsteht, wenn die lokale Radikaldichte eine Schwellwertdichte überschreitet. In Anlehnung an Serbin et al. [94] wurde eine Schwellwertdichte von $0.25\ \%$ angenommen, was einer Radikaldichte von $[R] = 7.9\ \text{mol/m}^3$ bei einer Initiator-dichte von $P_0 = 63\ \text{mol/m}^3$ entspricht. Wie in Abschnitt 4.1.2 ist auch bei den in Abbildung 40 darge-

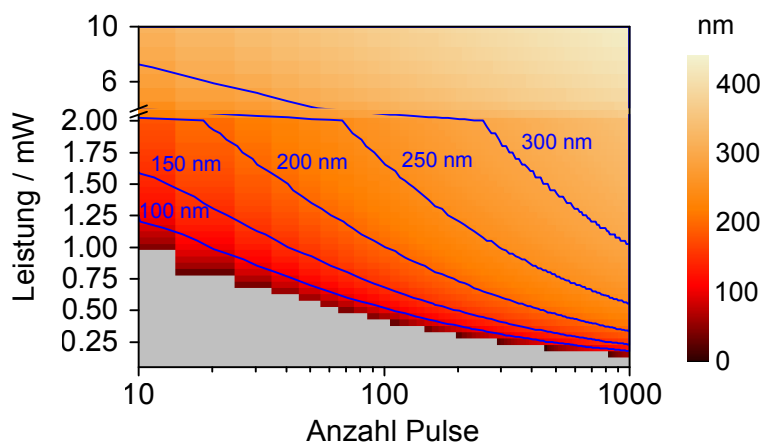


Abbildung 40: Simulation der Voxelgröße aus der Radikaldichte in Abhängigkeit der Pulsanzahl und der verwendeten Laserleistung.

stellten Simulationsergebnissen zu erkennen, dass die Wahl der Photonendosis (Belichtungszeit und Leistung) die Voxelgröße definiert und es Bereiche gibt, die noch nicht zur Ausbildung eines Voxels führen. Erwartungsgemäß kann die Voxelgröße unter der Beugungsgrenze liegen.

Nun besteht die Aussage der bisherigen Abschnitte zur Entwicklung der Voxelgröße darin, dass

nicht nur die Radikaldichte, wie in Abbildung 40 betrachtet, sondern der Vernetzungsprozess selbst die entscheidende Größe, also Kennzeichen eines stabilen Voxels ist. Als eindrucksvoller Beleg dafür können Veröffentlichungen betrachtet werden, die gezielt die Reaktionskinetik verändern, so dass beispielsweise invers auf die Photonendosis reagierende Systeme entstehen [212]. Aus diesem Grund wurde das in den Gleichungen (25) bis (28) beschriebene Gleichungssystem mit den in Tabelle 8 gezeigten Parametern für den Fall von OC-I und einer Belichtungszeit von 100 μs gelöst. Dafür wurden 1000 Simulationsschritte aufeinanderfolgend ausgeführt und die Anfangsbedingungen der Moleküldichten jeweils aus den Dichten nach 100 ns (Zeit zwischen zwei Laserpulsen) und der hinzukommenden Laser-induzierten Dichte nach den Gleichungen (39) und (40) gebildet. Die wichtigste Beobachtung ergab sich bereits nach wenigen Simulationsläufen. Mit den aus der kontinuierlichen Belichtung bekannten kinetischen Konstanten lies sich keine Vernetzung erzielen, um im Simulationszeitraum mit realistischen Intensitäten einen stabilen Voxel zu generieren. Beispielsweise beträgt η nach 100 μs und $P = 1 \text{ mW}$ nur 0.0044 %. Der Grund für dieses Verhalten ist schnell deutlich. Im Vergleich zur UV-Belichtung ist die integrierte Belichtungsdauer bei der 2PP extrem klein. Das Verhältnis zwischen Dunkelreaktion und Reaktion unter Licht/-Radikalzufuhr ist entsprechend wesentlich größer. Daher müssen die kinetischen Konstanten, k_p , k_t und k_z in der 2PP größer sein. So wurden weitere Simulationen durchgeführt, um die kinetischen Konstanten derart anzupassen, dass ein realitätsnaher Vernetzungsprozess abgebildet wird. Im Folgenden wurde daher mit $k_p = 1000 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, $k_t = 500 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ und $k_z = 500 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ gerechnet, um die empirisch erreichten Vernetzungsgrade zu erlangen. Da diese kinetischen Konstanten nun nicht mehr direkt durch Anpassung von Simulationen an UV-DSC-Messungen ermittelt wurden, sind die folgenden Ausführungen als qualitativ zu betrachten.

Einfluss von Diffusion Aufgrund der räumlich strukturierten Anregung und des damit verbundenen Erzeugens und Verbrauchens von Reaktionspartnern kommt es zur Diffusion von Initiator-molekülen, Radikalen, Sauerstoff sowie Monomeren bzw. auch größeren Oligomeren. In der Literatur wird bereits beschrieben, dass Diffusionsprozesse einen Einfluss auf die Voxelentstehung in der 2PP haben können [27, 75]. Bisher ist dies jedoch nur von Uppal und Shiakolas [175] sowie Pikulin und Bityurin [176] betrachtet worden. Die dort verwendeten Bedingungen unterscheiden sich aber sowohl hinsichtlich des Materialsystems als auch der Laserparameter (Wellenlänge und Wiederholrate) stark von den in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Bedingungen. Daher soll im Folgenden abgeschätzt werden, wie stark sich Diffusionsprozesse bei einer Belichtung von OCs mit $\lambda = 515 \text{ nm}$ und $\nu = 10 \text{ MHz}$ auswirken können.

Die beteiligten Reaktionspartner diffundieren mit verschiedenen Konstanten, die experimentell nicht direkt zugänglich sind und von der Größe der jeweiligen Moleküle, der Viskosität des Materials und der Temperatur abhängen. Nach der Einstein-Stokes-Gleichung diffundieren kleine Moleküle schneller als Große. Babewa et al. [206] geben z.B. für Monomere ihres selbst entwickelten Polymersystems eine Größenordnung von $D_M = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und für längere Ketten $D_M = 4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ an. Letztere Größenordnung geben auch Müller et al. [27] für Sauerstoff an, was angesichts der unterschiedlichen Größe nicht nachvollziehbar ist. Realistischer scheint die Abschätzung von Leatherdale und DeVoe [75] mit $D_Z = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ zu sein. Schließlich lie-

gen die Angaben von Uppal und Shiakolas [175] und Pikulin und Bityurin [176] zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m^2/s . Aufgrund dieser massiv unsicheren Datenlage wurde für folgende Abschätzungen stark vereinfachend angenommen, dass alle Reaktionspartner (Radikale, Monomere und Initiatormoleküle) mit dem gleichen D diffundieren und $D_X = 1 \times 10^{-10}$ m^2/s sowie 1×10^{-9} m^2/s verwendet. Bei größeren Konstanten wird die Schwellwertdichte von 33% in OC-I (vergleiche Abschnitt 4.2.3) nicht überschritten und kleinere Konstanten zeigen kaum einen Unterschied zur Simulation ohne Diffusion (betrachtet anhand der Radikaldichte). Zusätzlich wurde eine erhöhte Inhibierung (durch zusätzlich eingebrachte Inhibitormoleküle) in Form eines größeren Z_0 von $20 \text{ mol}/\text{m}^3$ und eines größeren k_z von $1000 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ betrachtet.

Die zeitlichen Entwicklungen von Voxelgröße (Annahme eines stabilen Voxels bei $\eta = 33\%$), Vernetzung und Radikaldichte, die sich aus diesen Simulationen ergeben haben, sind in Abbildung 41 dargestellt. Dort ist die jeweilige Diffusionskonstante (bzw. die Variation mit mehr Inhibierung)

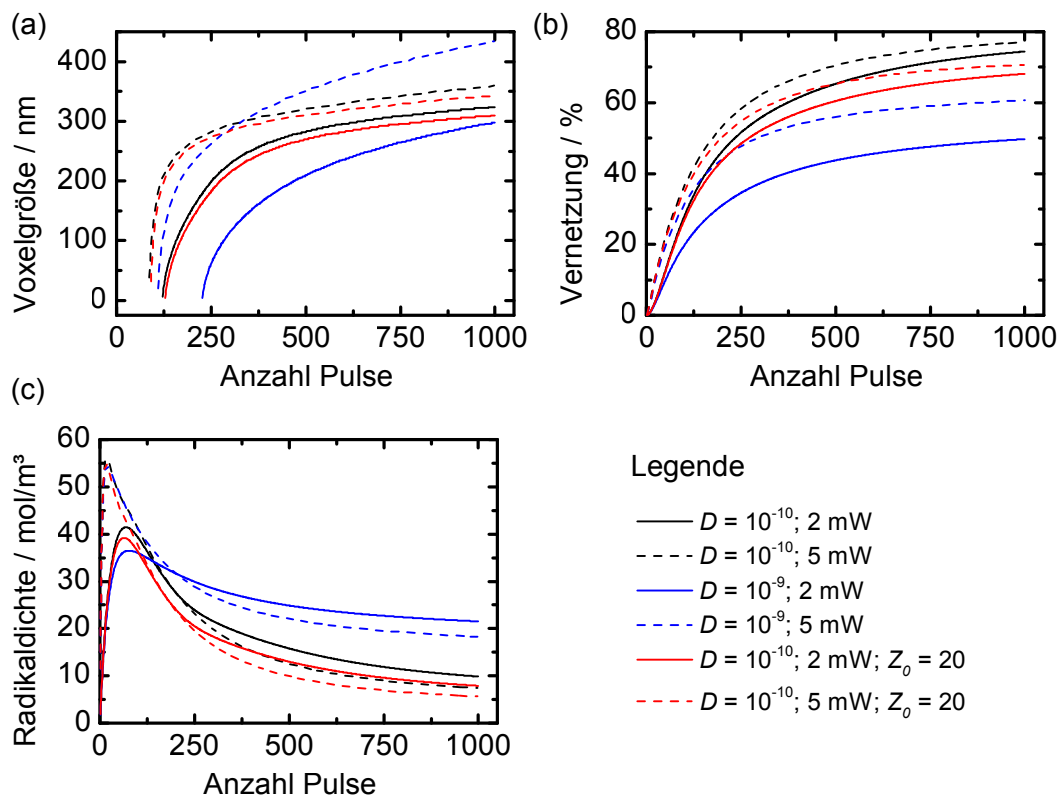


Abbildung 41: Simulation von (a) Voxelgröße, (b) Vernetzung und (c) Radikaldichte in OC-I während einer Belichtung mit 1000 Pulsen (entspricht im verwendeten Aufbau $100 \mu\text{s}$).

jeweils farblich kodiert, während eine erhöhte Laserleistung gestrichelt dargestellt ist. Man erkennt, dass eine erhöhte Laserleistung zu mehr Vernetzung und größeren Voxeln führt. Besonders für die Simulation mit starker Diffusion ist das der Fall. Ansonsten ergeben mehr Diffusion und Inhibierung ($Z_0 = 20 \text{ mol}/\text{m}^3$) bei gleichen Parametern kleinere Voxel. Interessant ist zu beobachten, dass die Radikaldichte gemäß Trommsdorff-Effekt verläuft und in allen Szenarien ihr Maximum durchschritten hat, bevor sich der Voxel ausbildet.

Aus Platzgründen wird hier nicht der radiale Verlauf der Reaktionspartner unter Einfluss von Diffusion gezeigt. Wie zu erwarten, nehmen die Maxima der jeweiligen Dichten deutlich ab und

die Breiten zu je weiter die Zeit in der Dunkelperiode voran schreitet. Einen guten Einblick in die Auswirkung von Diffusion zeigt eine Momentaufnahme nach $100\ \mu\text{s}$, die in Abbildung 42 zu sehen ist. Mit $D_M = 1 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ sind unabhängig von der Inhibierung alle Initiatormoleküle im

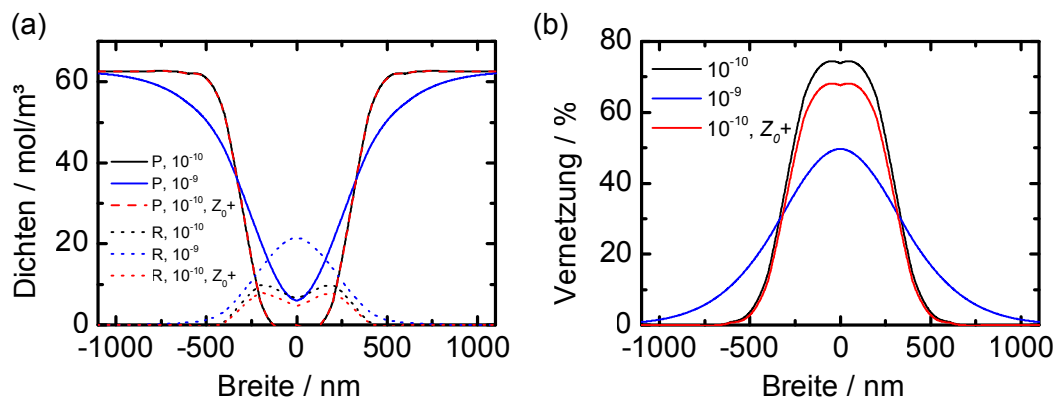


Abbildung 42: Momentaufnahme nach 1000 Laserpulsen. (a) Initiator und Radikaldichten. (b) Vernetzungsgrad.

Zentrum der Verteilung verbraucht, was in Abbildung 42 (a) gezeigt ist. Nur bei erhöhter Diffusion (blaue Linie) sind noch Initiatormoleküle vorhanden, weil diese aus den nicht verarmten Bereichen wieder in die Anregungszone diffundieren. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Diffusionsprozesse auch deshalb von großer Bedeutung sind, da sie dem Prozess essentielle Reaktionspartner wieder zuführen können. Bei $D_X \approx 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ würde eine $200\ \text{nm}$ messende Verarmungszone bereits nach weniger als $100\ \mu\text{s}$ wieder zu 50% angereichert sein [75]. Die Radikaldichte, ebenfalls in Abbildung 42 (a) gezeigt, verhält sich ebenso diffusionsabhängig. Bei hoher Diffusion ist sie entgegen den Erwartungen erhöht, was auf die erhöhte Präsenz von Initiatormolekülen, die angeregt werden können, zurückzuführen ist. Außerdem ist ein Einfluss der Inhibierung zu beobachten der bei gleichem D zu einer global verminderten Radikaldichte führt. Anhand von Abbildung 42 (b) ist deutlich zu erkennen, dass die erhöhte Radikaldichte im Zentrum bei größerer Diffusion nicht zwangsläufig zu mehr Vernetzung führt. Hier ist es analog zu Abbildung 41 so, dass weniger Diffusion und weniger Inhibierung (kein erhöhtes Z_0) einen hohen Vernetzungsgrad bewirken.

Was bedeutet das konkret für die Stabilität eines Voxels und ggf. für den kleinsten stabilen Voxel? Dazu wird im Folgenden ein Voxel mit konstanter Größe aber aus unterschiedlichen Szenarien betrachtet. Dazu gehören, wie bereits oben betrachtet, unterschiedliche Diffusionskonstanten und zusätzliche Inhibierung aber auch die Frage, ob dieser Voxel mit wenig Leistung und langer Belichtungszeit oder viel Leistung und kurzer Belichtungszeit erzeugt wurde. Exemplarisch ist dies in Abbildung 43 für einen Voxel mit $d = 400\ \text{nm}$ gezeigt. Hier sind die unterschiedlichen Szenarien erneut farblich kodiert, während eine hohe Laserleistung durch gestrichelte Linien angezeigt wird. Man erkennt, dass in allen Szenarien ein Voxel gleicher Gestalt entsteht, da der Entwicklungsschwellwert von 33% an derselben Position überschritten wird. Die Stabilität des Voxels, also der Anteil des Profils, der über dem Schwellwert liegt, ist aber grundlegend verschieden. Zuerst fällt auf, dass es günstig ist, einen Voxel länger mit weniger Leistung zu belichten, um eine hohe Stabilität bei gleichbleibender Größe zu erreichen. Ein einfaches Substituieren von Leistung und

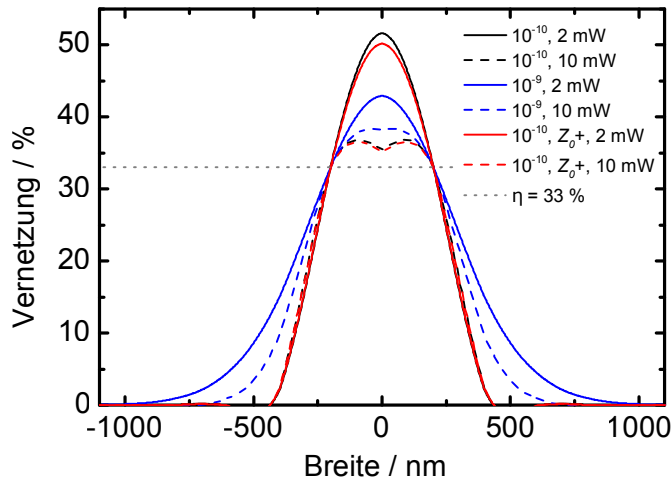


Abbildung 43: Vernetzung eines 400 nm großen Voxel in verschiedenen Szenarien.

Belichtungszeit ist folglich nicht sinnvoll. Dies ist vor allem im Hinblick auf kleine Strukturen relevant. Bei niedrigen Leistungen und damit längeren Belichtungszeiten ist dann auch eine niedrige Diffusion positiv für stabile Voxel. Umgekehrt scheint es bei hohen Leistungen zu sein, wo eine hohe Diffusion in stabileren Voxeln resultiert. Dieser Effekt ist aber nicht besonders stark ausgeprägt. Eine zusätzliche Inhibierung wirkt sich nur bei niedrigen Leistungen merklich aus. Die erarbeiteten Mittel zur Simulation des Vernetzungsgrads lassen sich zur Bearbeitung vielfältiger weiterer Fragestellungen heranziehen. Dazu kann z.B. die Frage nach der Abhängigkeit von der Pulsdauer (entspricht mehr instantan generierten Radikalen pro Puls) gehören. Auch die Entwicklung des Inhibitors (unabhängig, ob es sich nur um Sauerstoff oder zusätzlich eingebrachte inhibierende Moleküle wie bei OC-27sc handelt) wäre interessant auszuwerten. Hier wäre die Frage, ob dieser während der Simulationszeit verbraucht wird und es ggf. ein Art Unstetigkeit im Verlauf der Voxelgröße oder des Vernetzungsgrads gibt, wenn der Inhibitor verbraucht ist, interessant. Zuletzt ist auch die Betrachtung verschiedener Diffusionskonstanten der Reaktionspartner relevant, da sich diese allein aufgrund ihrer Größe nicht gleich schnell bewegen.

4.1.3.4. Dosisabhängigkeit der Strukturentstehung Wie im theoretischen Teil erläutert, gibt es unterschiedliche Auffassungen darüber, wie das Photopolymer auf die eingestrahlte Photondosis reagiert. Dass dies nicht nur gemäß einer I^2 -Abhängigkeit geschehen muss, belegen bereits einige Publikationen, die sich mit der 3D-Lithographie mit Ein-Photonen-Belichtung beschäftigen [74, 85, 86]. In diesem Abschnitt soll grundsätzlich untersucht werden, ob auch OC-Systeme eine nicht quadratische Abhängigkeit von I aufweisen. Dafür wurden zunächst die zuvor eingeführten Simulationen durch Addition mehrerer Pulse ausgewertet. Entlang der in Abbildung 40 eingezeichneten Linien konstanter Voxelbreite lässt sich die Dosisabhängigkeit auswerten, wenn man annimmt, dass die Voxelgröße direkt von der eingestrahlten Dosis gemäß

$$d \propto tP^b \quad (41)$$

abhängt. Eine Auftragung der Belichtungszeit gegen die Laserleistung im Log-Log-Diagramm liefert dann als Steigung den (negativen) Exponenten der Intensitätsabhängigkeit, b . Für die Simulation von OC-I ist dies in Abbildung 44 gezeigt. Abgesehen von numerischen Ungenauigkeiten

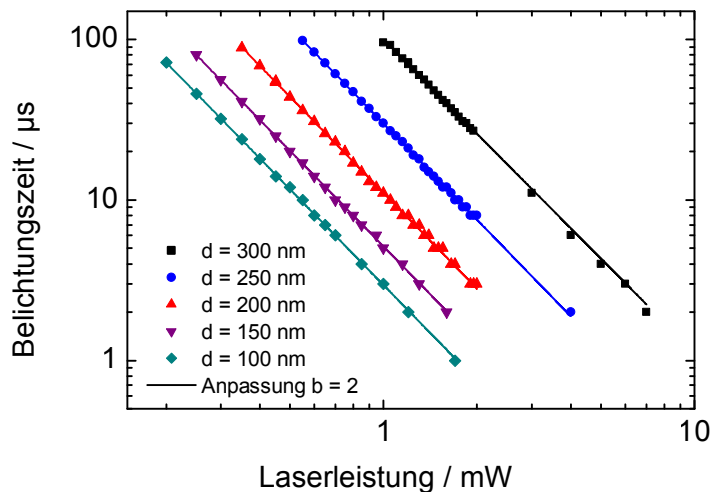


Abbildung 44: Simulation der Dosisabhängigkeit aus Radikaldichte.

liegt der Exponent für alle Voxeldurchmesser bei $b = 2$. Dies erscheint angesichts der physikalisch von I^2 abhängigen Anregung und der Vernachlässigung der Reaktionschemie offensichtlich.

Experimentell wurde die Dosisabhängigkeit auf zwei Arten untersucht. Zuerst wurde eine tP^2 -Abhängigkeit gemäß Abschnitt 2.3 unterstellt und in OC-V mit 0.5 Gew.-% IrgOXE02 Voxeln erzeugt, bei denen gemäß Gleichung (10) das Produkt aus quadratischer Laserleistung und Belichtungszeit tP^2 konstant war. Die Resultate davon sind in Abbildung 45 gezeigt. Anhand von

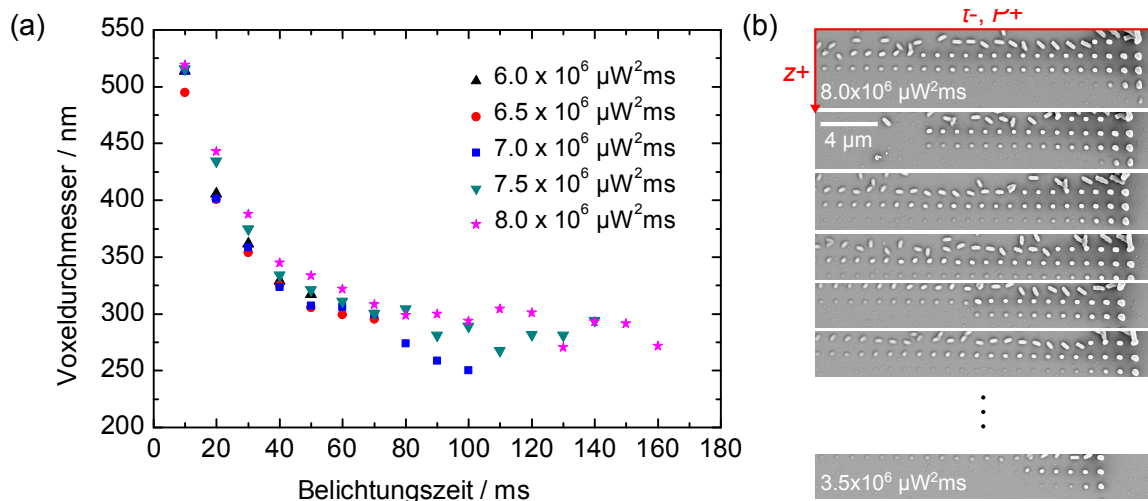


Abbildung 45: Voxeldurchmesser mit konstantem tP^2 . (a) Diagramm für verschiedene konstante Werte für tP^2 . (b) Zugehörige REM Aufnahmen.

Abbildung 45 (a) ist deutlich zu erkennen, dass eben keine gleichbleibende Voxeldurchmesser, also horizontale Linien im Diagramm, für gleiche tP^2 -Werte erzielt wurden. Besonders bei kurzen Belichtungszeiten und dem entsprechend erhöhten Laserleistungen steigen die Voxeldurchmesser stark an. Eine Häufung von kleinen Voxeldurchmessern bei langen Belichtungszeiten kann als Beleg für die

in Abschnitt 4.1.3.3 diskutierte erhöhte integrierte Gesamtstabilität des Voxels bei langer Belichtung gesehen werden. Abbildung 45 (b) zeigt zur Veranschaulichung die korrespondierenden REM-Aufnahmen. Das einfache Modell aus Abschnitt 2.3 ist folglich aufgrund der Vernachlässigung des chemischen Anregungsvolumens nicht ausreichend.

Daher wurden die experimentellen Daten aus Abschnitt 4.1.2 für OC-27sc so ausgewertet, wie es oben für die simulierten Daten erläutert wurde. Abbildung 46 zeigt die Auswertungen der Daten von OC-27sc aus Abbildung 30. Es wurden nur diese Datensätze verwendet, da sie zumindest je-

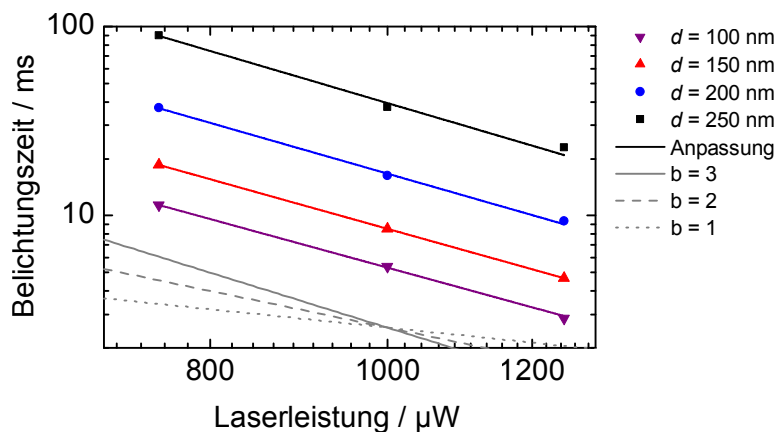


Abbildung 46: Dosismodell für den Exponent der Strukturentstehung in OC-27sc jeweils aus drei interpolierten Punkten aus Paaren von t und P .

weils drei Datenpunkte für unterschiedliche Kombinationen für t und P und zudem einen breiten Korridor auswertbarer Voxelgrößen liefern. Für die Anpassung nach dem Potenzgesetz wurden die Voxelgrößen gemäß Gleichung (10) angepasst und Wertepaare für Größen von 100 bis 250 nm gebildet. Dabei ist der Exponent im Diagramm negativ, weil Gleichung (41) als Funktion $t(P)$ umgestellt wurde. Sehr schön zu sehen ist, dass die Wertepaare einem Potenzgesetz mit gleichem Exponenten folgen. Dieser liegt bei 2.73 ± 0.10 und steigt bei größer werdender Voxelgröße leicht an. Anders als in der Literatur z.T. vermutet kann ein thermischer Prozess ($b = 1$) als alleinige Grundlage für die Strukturentstehung zumindest in OC-27sc trotz der hohen Repetitionsrate damit ausgeschlossen werden. Auch eine Überlagerung eines thermischen Prozesses mit einer TPA, bei der man eine Dosisabhängigkeit $1 < b < 2$ erwarten würde, ist auszuschließen. Vielmehr könnte eine zusätzliche Drei-Photonen-Absorption, die bereits zuvor in OC-Systemen beobachtet wurde [167], eine Rolle spielen.

4.2. Voruntersuchungen zur Strukturherstellung

Die Herstellung funktioneller Strukturen mittels 2PP erfordert eine passende Wahl des Materialsystems auf der einen Seite sowie eine Optimierung des Schreibprozesses abhängig von der jeweils adressierten Anwendung auf der anderen Seite [213]. Im Bereich der mikrooptischen Anwendungen ist z.B. ein Material von optischer Qualität, das heißt hauptsächlich niedriger Absorption (bzw. hoher Transmission) bei der Designwellenlänge und passender Brechzahl nötig. Zudem muss der Schreibvorgang derart angepasst sein, dass Voxelgröße, Rasterabstand und Positioniergenauigkeit des Achsensystems eine hohe Qualität der Oberfläche ermöglichen. Gleichzeitig soll eine niedri-

ge Herstellungsdauer der Strukturen gehalten werden, indem man die Schreibgeschwindigkeit möglichst groß wählt. Da eine Änderung der Schreibgeschwindigkeit wiederum die Voxelgröße entsprechend Gleichung (10) sowie die Genauigkeit des Achsensystems beeinflusst, ist für jede hergestellte Struktur ein individueller Optimierungsprozess notwendig. Ziel dabei ist es, einen guten Kompromiss aus Strukturqualität (Genauigkeit, Stabilität, Rauheit) und Herstellungsdauer zu finden. Zusätzlich spielen technische Aspekte wie die Dynamik des Positioniersystems und die Rasterstrategie eine wichtige Rolle. In den folgenden Abschnitten werden diese Aspekte im Hinblick auf die Anwendung hergestellter Strukturen detailliert untersucht. Außerdem werden fundamentale experimentelle Voraussetzungen, wie ein geeignetes räumliches Strahlprofil sowie die Genauigkeit der Substratadressierung, die dem Auffinden des Übergangs zwischen Substrat und OC entspricht, verifiziert.

4.2.1. Bestimmung des räumlichen Strahlprofils

Um optimale Abbildungseigenschaften der verwendeten Hoch-NA-Optik zu gewährleisten, sollte diese möglichst mit einem kollimierten Laserstrahl mit homogener Intensität ausgeleuchtet werden (vergleiche Abschnitt 4.1.1.2) [154]. Dies sind Kriterien, die per se nicht gegeben sind. Durch die SHG kommt es zur Ausbildung eines elliptischen Strahlprofils, obwohl das verwendete Lasersystem ein nahezu Gauß-förmiges Strahlprofil emittiert. Dies ist in Abbildung 47 (a) gezeigt.

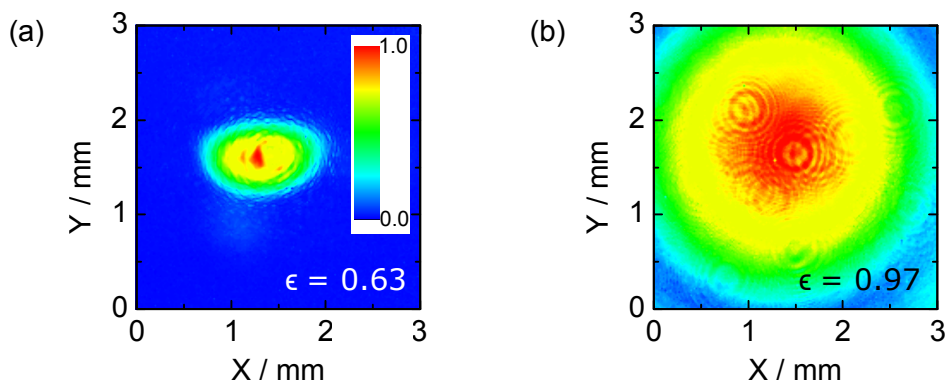


Abbildung 47: Messungen des räumlichen Strahlprofils. (a) Strahlprofil direkt nach SHG. (b) Strahlprofil nach Raumlichtfilterung.

Die Elliptizität, ϵ , also das Verhältnis von kleiner ($w_{0,1,X}$) zu großer ($w_{0,1,Y}$) Achse des Strahlprofils beträgt 0.63. Aus diesem Grund filtert der nachträglich installierte Raumlichtfilter nach der SHG die nicht erwünschten Raumfrequenzen aus dem Strahlprofil derart, dass annähernd eine $TEM_{0,0}$ -Mode herauskommt. Das Resultat dieser Filterung ist in Abbildung 47 (b) zu sehen. Der Strahlradius beträgt hier $w_{0,2} = (1.16 \pm 0.06)$ mm. Da dies nach wie vor zu klein im Sinne einer homogenen Objektivausleuchtung ist, folgt wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, eine zusätzliche Aufweitung des Laserstrahls. Nach dieser liegt ein rundes Strahlprofil mit der Breite $w_{0,3} = (3.82 \pm 0.12)$ mm vor. Der Fehler ergibt sich hierbei aus den Standardabweichungen aus jeweils fünf Messungen. Die Elliptizität des Strahls beträgt nach der Raumlichtfilterung $\epsilon = 0.97$, was einer nahezu runden IPSF entspricht.

Zur Messung der jeweiligen Strahlradien kamen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Der von

der SHG emittierte Strahl konnte zu Beginn der Arbeiten mit einem CCD-Beamprofiler (Dataray WinCamD) charakterisiert werden [214]. Für weitere direkte Messungen nach Installation des Raumlichtfilters stand nur eine günstige CMOS-Kamera zur Verfügung, die aufgrund von Nicht-Linearitäten, Sättigung und einer geringen Anzahl an Graustufen (8-bit) im Vergleich zu CCD-Beamprofilern ungenau ist. Die Breiten wurden daher im Vergleich zu anderen Messmethoden um bis zu 30 % überschätzt. Außerdem ist die Sensorfläche nicht für die Vermessung des aufgeweiteten Strahls ausreichend. Daher wurde der Strahlradius mit Hilfe des Knife-Edge-Verfahrens bestimmt [215–217]. Hierfür wird eine Rasierklinge durch den zu vermessenden Laserstrahl bewegt und die Transmission hinter der Rasierklinge in Abhängigkeit der Klingenposition gemessen. Typische Knife-Edge-Messungen sind in Abbildung 48 gezeigt. Unter der Annahme einer Gauß-förmigen

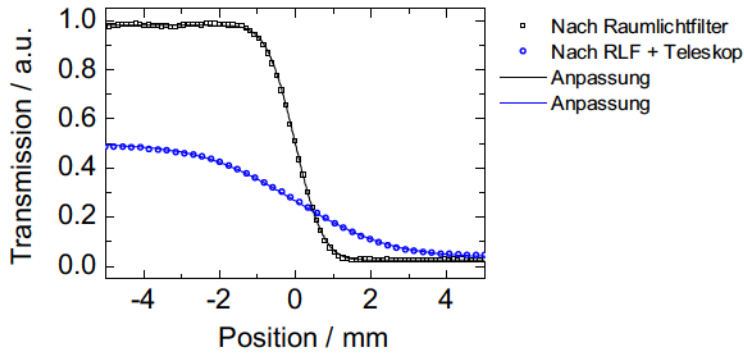


Abbildung 48: Ergebnisse der Knife-Edge-Messungen für den Strahl nach Raumlichtfilterung und nach Aufweitung.

Intensitätsverteilung folgt die transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Klingenposition $I(x_a)$ durch Integration über den Teil des Strahlprofils, der nicht von der Rasierklinge verdeckt ist:

$$I(x_a) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{x_a} I_0 \exp\left(-\frac{2\left((x-c_1)^2 + (y-d_1)^2\right)}{w_0^2}\right) dx dy \quad (42)$$

$$\propto \frac{1}{4} \pi w_0^2 \left(1 - \operatorname{erf}\left((x_a - c_1) \sqrt{\frac{2}{w_0^2}}\right)\right). \quad (43)$$

Dabei geben c_1 und d_1 die Zentren des Strahls in X- und Y-Richtung an. Gemessen wurde zunächst direkt hinter der Kollimationslinse des Raumlichtfilters (Strahlradius $w_{0,2}$) und hinter dem 3-fach-Teleskop (Strahlradius $w_{0,3}$), wobei mehrfach mit verschiedenen Leistungen gemessen wurde, um Sättigungseffekte des Detektors zu vermeiden. Aus Kurvenanpassungen konnten dann $w_{0,2}$ und $w_{0,3}$ bestimmt werden. Anhand der Kantensteilheit der Transmissionskurven lässt sich ein breiteres Strahlprofil nach dem Teleskop erkennen. Nach Kurvenanpassung mit Gleichung (42) ergeben sich die bereits oben angegebenen Strahlradien.

4.2.2. Automatische Substraterkennung - Autofokus

Für die Anhaftung der hergestellten Strukturen auf dem Substrat ist es notwendig, den Startpunkt der Strukturierung in Z-Richtung relativ zum Substrat gesehen sehr genau und reproduzierbar einzustellen („Autofokus“). Besonders für die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen diffraktiven Ele-

mente ist eine mehrfache Substratadressierung mit einer Genauigkeit kleiner 50 nm aufgrund der Höhenabhängigkeit der Phasenverzögerung erforderlich. Abbildung 49 zeigt den typischen Signalverlauf der Substratadressierung mit dem Hoch-NA-Objektiv und einem Übergang von OC zu Glas. Anhand einer Anpassung ist deutlich zu erkennen, dass der Signalverlauf entsprechend der

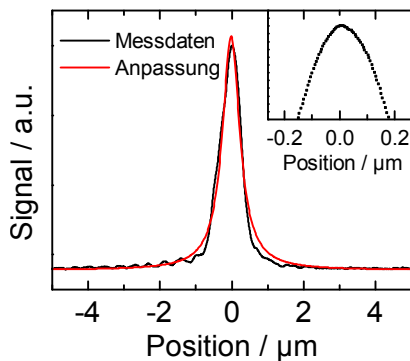


Abbildung 49: Signalverlauf des Autofokussystems mit einer numerischen Apertur von 1.4 (Eingesetztes Diagramm: Vergrößerung des Maximums).

Theorie nach Gleichung (3) einem Lorentz-Profil mit der Rayleigh-Länge $z_R = 294$ nm folgt. Dies entspricht der Rayleigh-Länge, die man in einem beugungsbegrenzten System gemäß Gleichung (5) erwarten würde ($z_{R,Theorie} = 307$ nm). Die Genauigkeit der Substratadressierung lässt sich anhand des eingesetzten Diagramms in Abbildung 49 erkennen. Sie ergibt sich direkt aus der Auflösung der Abtastung (hier 5 nm), da es im Signalverlauf ein einziges deutliches Maximum gibt, auf das die absolute Z-Position referenziert wird. Dieses Vorgehen ist sehr reproduzierbar. Eine Reihe von 100 Autofokus-Vorgängen an der selben Stelle liefert eine Schwankungsbreite (RMS) von 12.5 nm. Für Details zu diesen Genauigkeitsbestimmungen sei an dieser Stelle auf Anhang K verwiesen.

4.2.3. Untersuchungen zur Strukturstabilität

Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, wirkt sich die eingesetzte Photonendosis nicht nur auf die Geometrie, sondern auch auf den Vernetzungsgrad und damit auf die mechanische Stabilität der geschriebenen Strukturen aus. Ein anschauliches Beispiel zeigt Abbildung 50.

Dort wurde für die Strukturen in der linken Bildhälfte zu wenig Laserleistung verwendet, so dass

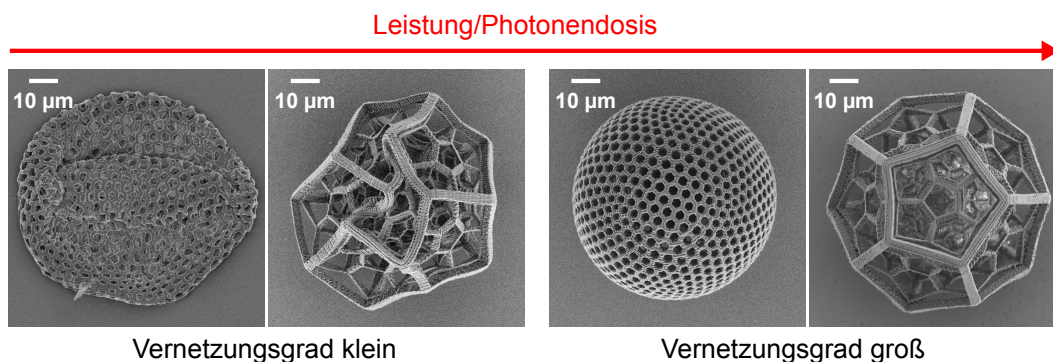


Abbildung 50: 3D Strukturierung mit verschiedenen Photonendosen.

sie kollabieren. Hingegen wurden die Strukturen in der rechten Bildhälfte mit ausreichend hoher Laserleistung geschrieben. Um den Einfluss der Photonendosis auf den Vernetzungsgrad mittels μ -Raman-Spektroskopie untersuchen zu können, wurden $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ große Quader in den drei Materialien mit verschiedenen Laserleistungen ($\hat{=}$ Photonendosen) und Rasterabständen, dxy , geschrieben. Zur Aufnahme jedes Spektrums wurde 5 s integriert und jeweils 10 mal gemessen. Anschließend wurde ein Untergrundabzug mit einem Polynom 4. Ordnung auf die Spektren angewendet und diese nach der in Abschnitt 4.1.3.2 beschriebenen Prozedur entfaltet.

Die ermittelten Vernetzungsgrade sind für OC-I und OC-27sc in Abbildung 51 gezeigt. Die Da-

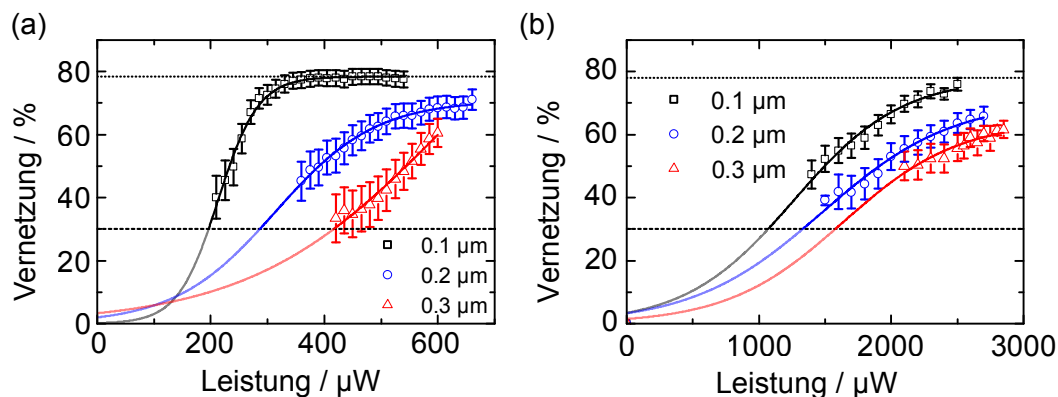


Abbildung 51: Leistungsabhängige Vernetzung OC-I (a) und OC-27sc (b). Die durchgezogenen Linien stellen die jeweilige Anpassung nach Gleichung (35) dar.

tenpunkte sind wurden mit einem sigmoidalen Profil angepasst, das den gemessenen Verlauf gut wiedergibt. Es ist allerdings anzumerken, dass eine derartige Anpassung nur oberhalb des minimal beobachteten Vernetzungsgrads physikalisch sinnvoll ist. Daher ist jeweils eine Schwelle (gestrichelt) bei $\eta \approx 30\%$ eingezeichnet. Zusätzlich geben die gepunkteten Linien den Sättigungswert der sigmoidalen Anpassung an. Für eine korrespondierende Messung in OC-V sei auf Anhang L verwiesen. Diese ist stark verrauscht, was an der relativ starken Fluoreszenz von IrgOXE02 liegt. In allen OC-Systemen ist die Vernetzung umso größer, je kleiner dxy ist. Das ist leicht zu verstehen, da bei kleinerem dxy automatisch mehr Gesamtdosis während der Herstellung auf das Material einwirkt. Der räumliche Überlapp zweier Rasterlinien ist größer, so dass ein größeres η resultiert. Auffällig ist außerdem, dass OC-27sc die größte Leistung zur Ausbildung stabiler Quader benötigt. Dies korrespondiert mit Beobachtungen aus den Abschnitten 4.1.2 und 4.2.4 und kann einerseits durch die träger reagierende Styryl-Gruppe und andererseits durch ggf. im System nach der Synthese verbleibenden Inhibitor erklärt werden.

In der Literatur wurde bisher noch nicht untersucht, wie sich der Vernetzungsgrad auf die mechanischen Eigenschaften von 2PP-Strukturen auswirkt. Beide Größen hängen nur indirekt miteinander zusammen. Unbestritten dürfte sein, dass ein hoher Vernetzungsgrad mechanisch günstiger und daher in den meisten Applikationen vorteilhaft ist. Allerdings lassen sich die Vernetzungsgrade von verschiedenen Systemen nicht direkt miteinander vergleichen, da die mechanischen Eigenschaften von der restlichen chemischen Struktur des Photopolymers (insbesondere bei OC-Systemen der Gestalt der Anorganik und der Anzahl der vernetzbaren Gruppen) abhängen [27]. Aus diesem

Grund wurden mittels AFM Kraft-Abstandskurven an den mit μ -Raman-Spektroskopie vermessenen Quadern gemessen. Ein Beispiel ist Abbildung 52 gezeigt. Die AFM-Sonde wird dafür der

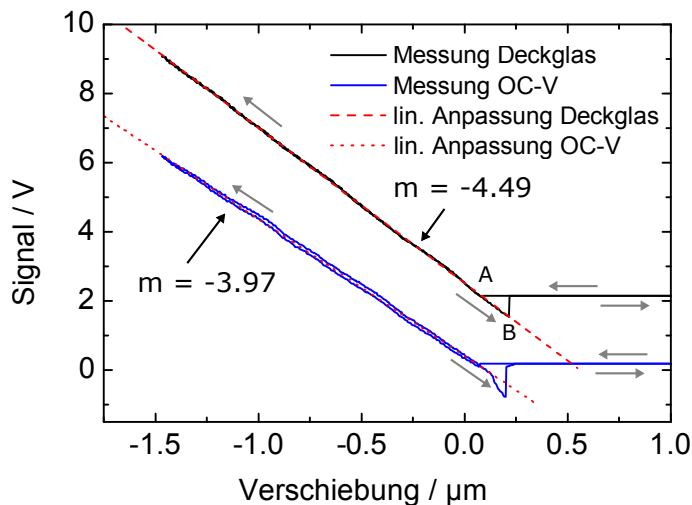


Abbildung 52: Beispielhafte Kraft-Abstandskurven von OC-V und dem Substrat.

Probe (in der Abbildung einem OC-V Quader und dem Substrat) angenähert, bis sie in Kontakt kommt (Punkt A). Bei weiterer Annäherung verbiegt sich der Cantilever in Abhängigkeit seiner Federkonstante und des E-Moduls des Quaders. Dabei resultiert eine stärkere Auslenkung des Cantilevers in einer größeren Steigung der Kraft-Abstandskurve. Aus dieser Steigung lässt sich das E-Modul des Materials berechnen und es gilt, dass das E-Modul umso größer ist, je größer die Steigung ist. Beim Zurückziehen der Sonde kommt es zu einem verzögerten Ablösen des Cantilevers aufgrund von Wechselwirkungskräften zwischen Probe und Sonde (Punkt B). Anhand der unterschiedlichen Steigungen in Abbildung 52 wird deutlich, dass der vermessene OC-V Quader weicher als das Deckglas sein muss, da die Auslenkung des Cantilevers aufgrund des nachgebenden Materials geringer ist. Eine wirklich konsistente Auswertung und Kalibrierung der Messungen von mechanischen Eigenschaften von Polymeren ist sehr komplex und wird ausführlich in der Literatur beschrieben [218]. Daher werden im Folgenden nur die Steigungen der Kraft-Abstandskurven als Messgrößen (E-Modul in a.u.-Einheiten) verwendet und am Ende Messungen von Partnern (Jan Rys, ETH Zürich) mittels Nanoindentierung zum Vergleich heran gezogen.

Die Auswertung der Kraft-Abstandskurven ist in Abbildung 53 in Abhängigkeit der verwendeten Laserleistung für alle betrachteten OC-Systeme dargestellt. Der relative Fehler der Steigungen aus der Anpassung liegt im Bereich von 0.1%. Auch die Standardabweichung aus mehreren Messungen liegt in diesem Bereich. Es ist zunächst anhand von Abbildung 53 (a) für OC-I und OC-27sc zu sehen, dass die Messwerte jeweils um $\pm 2.5\%$ streuen und kein klarer Trend bzgl. des Einflusses von d_{xy} und P erkennbar ist. Dies ist entweder so zu deuten, dass die Methode nicht geeignet ist, um die mechanischen Eigenschaften dieser OC-Systeme zu bestimmen oder dass beide Materialien, sobald sie ausreichend vernetzt sind, ein nahezu konstantes E-Modul haben. Etwas anders ist die Situation bei OC-V, was in Abbildung 53 (b) zu sehen ist. Hier zeigen mehrere Datenpunkte bei niedrigen Leistungen ein bis zu 11.7% vermindertes E-Modul. Somit ergeben die vorliegenden Daten, dass das E-Modul bei OC-I und OC-27sc unabhängig vom resultierenden Vernetzungsgrad

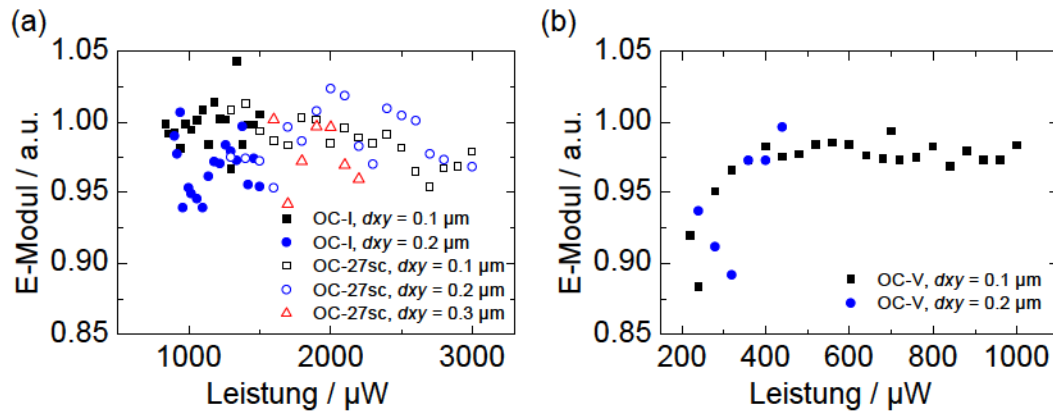


Abbildung 53: Steigungen der Kraft-Abstandskurven für die betrachteten OC-Systeme.

ist, während es in OC-V eine Korrelation zwischen Vernetzungsgrad und E-Modul gibt. Dies ist in Abbildung 54 gezeigt. Die Daten wurden hier (ohne ein zu Grunde liegendes physikalische Modell) mit einem exponentiellen Wachstum angepasst. Zu bedenken ist, dass $\Delta\eta$ bei mehreren Prozent liegt. Diese horizontalen Fehlerbalken sind aus Gründen der Lesbarkeit nicht eingezeichnet. Auch wenn die Messwerte noch relativ breit streuen, konnte somit zum ersten Mal überhaupt

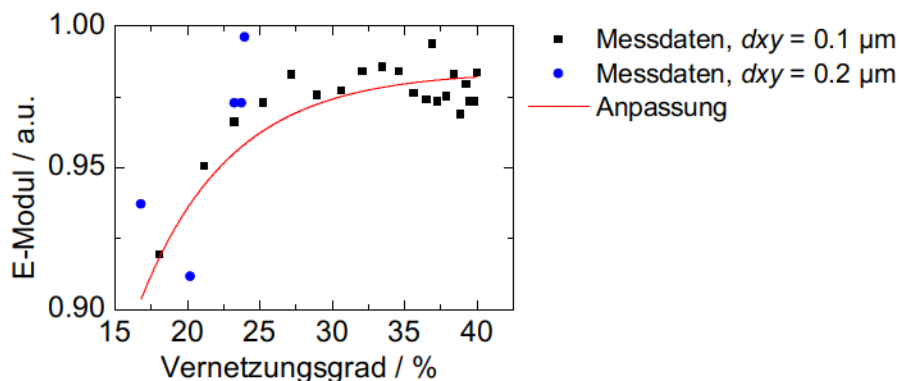


Abbildung 54: Korrelation von Vernetzungsgrad und mechanischen Eigenschaften in OC-V.

die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Vernetzungsgrad und somit von den Parametern der 2PP-Strukturierung angedeutet werden. Dies wird in weiteren Experimenten mit systematisch mittels Nanoindentierung von 2PP Strukturen verifiziert werden.

Ein Ausblick auf diese Messungen soll an dieser Stelle knapp gegeben werden. Die oben vermessenen Quader wurden an der ETH Zürich mit Hilfe eines Nanoindenters nach der Oliver-Pharr-Methode vermessen [219]. Dafür wurde eine sphärische Spitze mit $5 \mu\text{m}$ Radius verwendet. Aus diesen Messungen ergaben sich E-Moduli von 309 MPa für OC-I, 314 MPa für OC-V und 344 MPa für OC-27sc. Dies korreliert gut mit Daten aus vorherigen Messungen [115]. Wichtig ist anzumerken, dass die Ergebnisse im Rahmen des Fehlers unabhängig von η sind, was die Messungen der Kraft-Abstandskurven für den Fall von OC-I und OC-27sc im Wesentlichen bestätigt. Anders als der Vernetzungsgrad, der monoton mit der Photonendosis ansteigt, deuten diese vorläufigen Messungen darauf hin, dass das E-Modul nahezu unabhängig vom Vernetzungsgrad ist.

4.2.4. Oberflächenrauheit

Um das Zusammenspiel von Voxelgröße bzw. Linienbreite mit dem gewählten Rasterabstand und dessen Einwirkung auf die Oberflächenqualität bewerten zu können, wurden einfache Quader mit einer Schreibgeschwindigkeit von $500 \mu\text{m/s}$ geschrieben. Dafür wurde der Rasterabstand von $d_{xy} = 0.1$ bis $0.5 \mu\text{m}$ in $0.1 \mu\text{m}$ -Schritten verändert und die Laserleistung zwischen $P = 1$ und 4mW in 1mW -Schritten variiert. Anschließend wurde als Maß für die Qualität der Oberfläche deren RMS-Rauheit mittels AFM bestimmt sowie zum Vergleich REM-Aufnahmen erstellt. Zwei Extremfälle dieser Untersuchungen sind exemplarisch für OC-V in Abbildung 55 dargestellt.

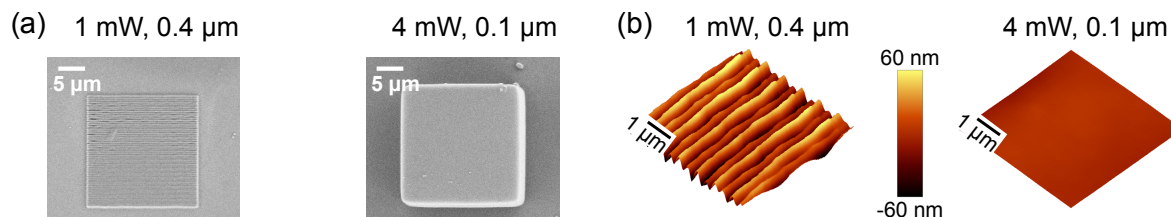


Abbildung 55: Oberflächenrauheit in Abhängigkeit des Rasterabstands und der Laserleistung. (a) REM-Aufnahmen der zwei betrachteten Extremfälle. (b) Korrespondierende AFM-Messungen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kombination von hohen Rasterabständen mit geringen Laserleistungen zu gitterartigen Strukturen mit großer Oberflächenrauheit führt. Im Gegensatz zum Parametersatz $d_{xy} = 0.4 \mu\text{m}$, $P = 1 \text{mW}$, der eine RMS-Rauheit von 29.2nm ergab, kann diese mit $d_{xy} = 0.1 \mu\text{m}$, $P = 4 \text{mW}$ auf 3.7nm reduziert werden.

Dieses in Abbildung 55 plakativ dargestellte Verhalten wurde im Weiteren detaillierter mit den in Abschnitt 4.2.3 betrachteten Quadern untersucht. Zunächst lässt sich die Oberflächenrauheit mit dem Rasterabstand und der Linienbreite durch Simulationen sehr gut verknüpfen. Dazu wurde ein Skriptprogramm geschrieben, das eine Oberfläche bestehend aus einem 1D Gitter von elliptischen Rasterlinien gegebener Breite, d , und Elliptizität, ϵ_L , simuliert. Unter Betrachtung verschiedener d_{xy} wurde nun die Oberflächenrauheit auf einer Fläche von $4 \mu\text{m}^2$ als R_a - und RMS -Wert berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 56 (a) simulierte

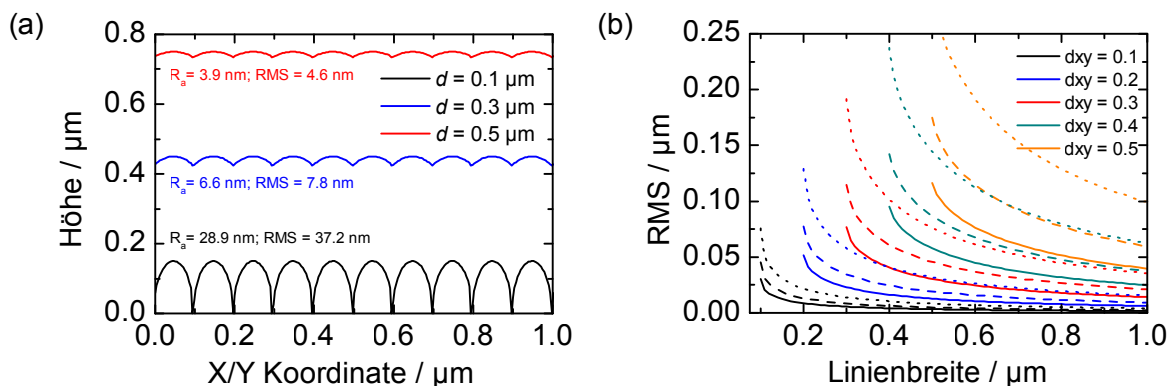


Abbildung 56: Simulation von Oberflächenrauheiten. (a) Oberflächenprofile mit unterschiedlichen Linienbreiten bei $d_{xy} = 0.1 \mu\text{m}$. (b) Simulierte Rauheiten (RMS) für verschiedene d_{xy} (durchgezogene Linie: $\epsilon_L = 2$; gestrichelte Linie: $\epsilon_L = 3$; gepunktete Linie: $\epsilon_L = 5$).

Oberflächenprofile bei $\epsilon_L = 3$ und $d_{xy} = 0.1 \mu\text{m}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächenrauheit mit zunehmender Linienbreite abnimmt und z.B. für $d = 0.5 \mu\text{m}$ nur noch 4.6 nm (RMS) beträgt. Außerdem liegt die mittlere Oberfläche erwartungsgemäß bei größeren Linienbreiten höher, da auch die Linienhöhe steigt. Für Linienbreiten zwischen $0.1 \mu\text{m}$ und $1.0 \mu\text{m}$ ist der RMS -Wert für verschiedene d_{xy} und ϵ_L in Abbildung 56 (b) gezeigt. Allgemein gilt hier, dass die Rauheit klein ist, wenn die Elliptizität der Linie und der Rasterabstand klein sind sowie die Linienbreite groß ist. Dabei nimmt die Rauheit zunächst mit steigender Linienbreite stark ab, ändert sich aber nicht mehr signifikant, wenn die Linienbreite etwa zwei- bis dreimal größer als der Rasterabstand ist.

Die Oberflächen der geschriebenen Quader wurden im Weiteren mit LSM statt AFM vermessen, wobei vorher verifiziert wurde, dass beide Methoden vergleichbare Daten liefern. Die gemessenen Oberflächen sind auszugsweise in Abbildung 57 dargestellt. Von links nach rechts wird hier eine steigende Laserleistung betrachtet. Dabei ist für OC-V in der obersten Zeile von Abbildung 57

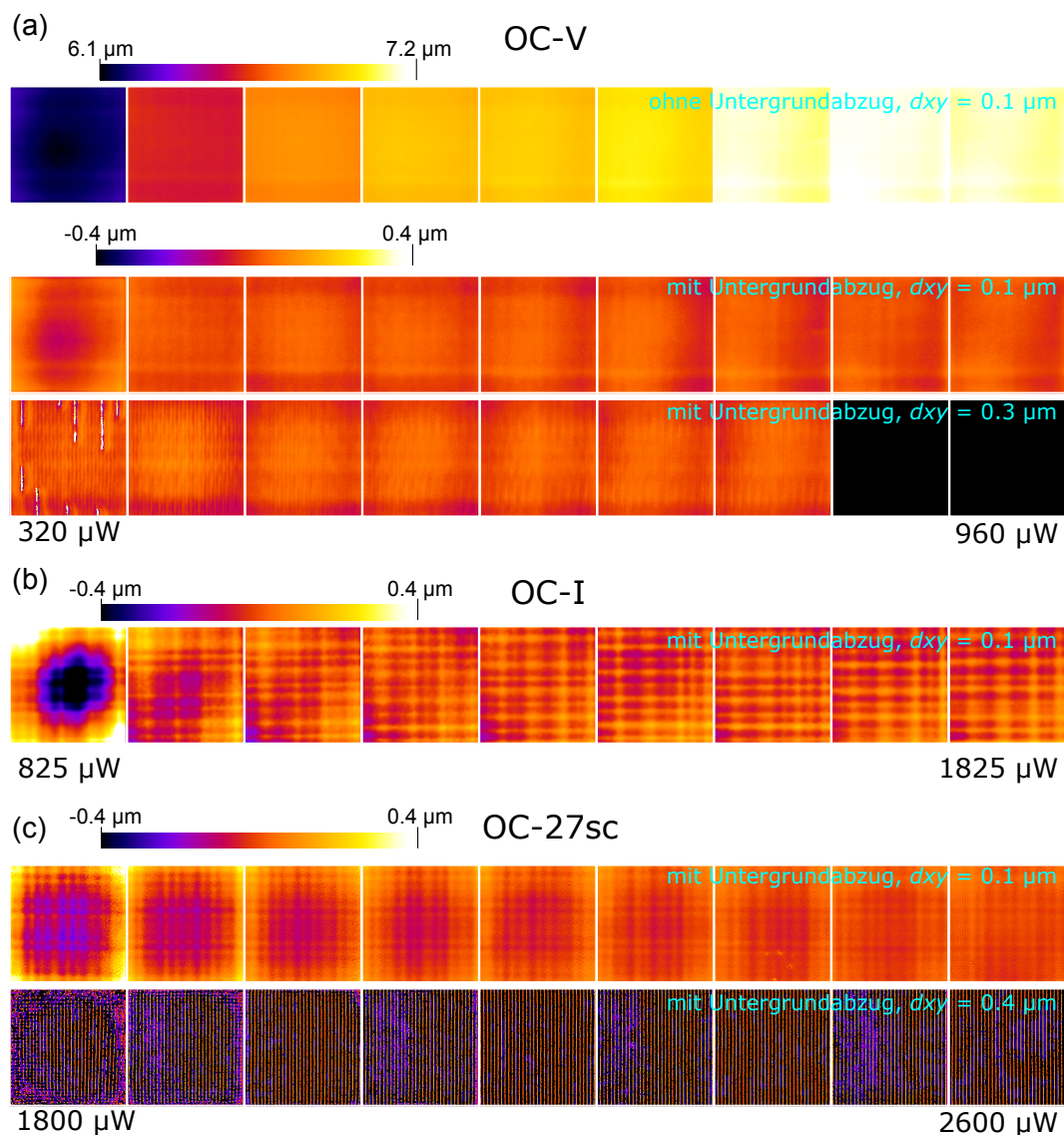


Abbildung 57: Oberflächenaufnahmen der drei OC-Systeme. (a) OC-I (b) OC-V (c) OC-27sc.

(a) das typische Ansteigen der Quaderhöhe aufgrund einer ansteigenden Linienhöhe dargestellt. Durch Abzug der mittleren Höhe (Untergrundabzug) lässt sich in den weiteren Zeilen die Rauheit der Oberfläche deutlich besser beobachten. Sie nimmt generell mit steigender Leistung ab, wobei es Unterschiede zwischen den Systemen gibt. OC-V liefert generell sehr glatte Oberflächen, während es bei OC-I (Abbildung 57 (b)) und OC-27sc (Abbildung 57 (c)) zur Ausbildung von Überstrukturen (Welligkeit, Krümmung an den Kanten) kommt. OC-27sc zeigt außerdem die Bildung einer „Kristallstruktur“ (mit Lücken zwischen den Linien) bei großen Rasterabständen, was in der unteren Zeile von Abbildung 57 (c) zu sehen ist. Die in Abbildung 57 beispielhaft gezeigten Arten von Oberflächen werden in Abbildung 58 erneut aufgegriffen und lassen sich allgemein in vier Bereiche einteilen.

- 1) Unregelmäßige und teilweise eingefallene Struktur wegen zu schwacher Vernetzung
- 2) Regelmäßige Struktur mit sich nicht berührenden Rasterlinien
- 3) Regelmäßige Struktur mit sich berührenden Rasterlinien
- 4) Defekte durch Laser

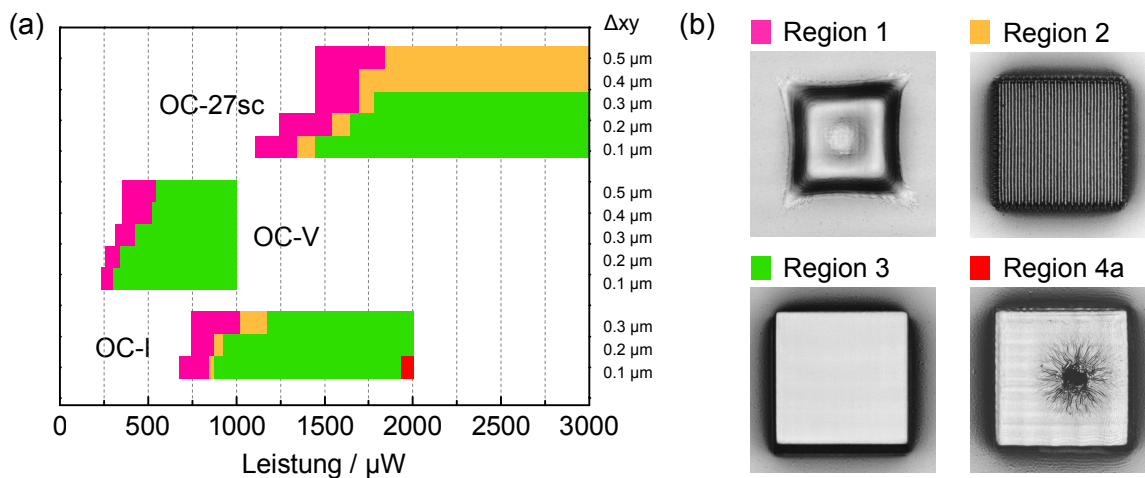


Abbildung 58: Oberflächenregime der drei OC-Systeme. (a) Auftreten der vier Bereiche in den betrachteten OC-Systemen. (b) Beispielhafte Aufnahmen.

Abbildung 58 (a) stellt das Auftreten dieser Bereiche für die drei OC-Systeme in Abhängigkeit der Laserleistung und des Rasterabstands dar. Typische zugehörige Oberflächen sind anhand von Mikroskopiebildern in Abbildung 58 (b) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das Bearbeitungsfenster für OC-V bereits bei kleinen Leistungen beginnt, während OC-I mehr und OC-27sc nochmals mehr Leistung erfordern, was mit der Reaktivität der vernetzbaren Gruppe (und ggf. noch verbleibenden Inhibitor in OC-27sc) korreliert. Bei OC-V gibt es einen kleinen Bereich 1 mit Deformationen aufgrund schwacher Vernetzung. Bei steigender Leistung bilden fast alle Quader, die nach der Entwicklung noch vorhanden sind, glatte Oberflächen (Bereich 3) aus. Ein Auftreten von Gitterstrukturen ist bei den verwendeten Parametern nicht zu beobachten. Anders ist es bei OC-I und vor allem OC-27sc. Letzteres zeigt einen ausgedehnten Bereich 2, in dem sich regelmäßige Gitter bilden. Diese diskrete Ausbildung ist z.B. für den Anwendungsbereich photonischer Kristalle erforderlich (siehe auch Abbildung 28). Wie groß das Bearbeitungsfenster insgesamt ist,

lässt sich nur für OC-I ableiten, da bei den anderen Materialien die Laserzerstörschwelle nicht erreicht wurde. Diesbezüglich können im Übrigen zwei Mechanismen diskutiert werden, die für weitere Versuche interessant zu untersuchen wären.

- 1) Erreichen der Laserzerstörschwelle durch die nicht-lineare Absorption von Einzelpulsen. Hier wäre bereits die Energie eines Pulses ausreichend, um chemische Bindungen der Oligomere zu brechen bzw. die organischen Anteile des Materials zu schädigen. Gleichzeitig würde das auch bedeuten, dass diese Zerstörschwelle unabhängig von der Gesamteinwirkdauer der Strahlung bzw. der Schreibgeschwindigkeit ist.
- 2) Zerstörung des Materials aufgrund von akkumulierter thermischer Belastung durch lineare und nicht-lineare Absorption. Hier würden das Material durch die geringe Restabsorption bei gleichzeitig starker Fokussierung analog zum Einsatz von cw-Lasern in starker Abhängigkeit der eingebrachten Dosis geschädigt werden.

Die Ausprägung beider Effekte dürfte stark von der eingesetzten Pulsenergie in Kombination mit der Wiederholrate abhängig sein. Nach derzeitigem Stand ist nicht eindeutig zu beantworten, welcher Zerstörmechanismus in der 2PP dominiert. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten fanden sich häufig Hinweise auf ein von der Gesamtdosis abhängiges Verhalten, also auf eine Temperaturerhöhung aufgrund von Absorptionsprozessen. Andererseits sind aber ebenso geschwindigkeitsunabhängige Zerstörswellen beim Einsatz eines schnellen Galvoscanners beobachtet worden. Hier liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der hohen Geschwindigkeiten und damit großen räumlichen Abstände zweier Laserpulse die nicht-lineare Absorption dominiert und es nicht primär zu einer thermischen Akkumulation sondern einer direkten Schädigung der absorbierenden Gruppen kommt. Ferner wären auch Aussagen von Fischer et al. [26] zu verifizieren, die behaupten, dass Blasenbildung und Materialschädigung auf Mikroverunreinigungen im Material zurückzuführen sind und daher ein stochastischer Prozess zu Grunde liegt. Dies sei von der Wiederholrate des Lasersystems abhängig, wobei es insbesondere bei hohen Wiederholraten zu einer schnellen Absorption von thermischer Energie und damit massiver Materialschädigung käme. Es ist außerdem zu beachten, dass im Material verbleibendes Lösemittel schnell verdampfen und somit zu einer verstärkten Blasenbildung führen kann.

Die mittels LSM bestimmten Rauheiten sind in Abbildung 59 in Abhängigkeit von P und dxy dargestellt. Grundsätzlich folgen sie qualitativ dem in Abbildung 56 (b) simulierten Trend, dass der RMS-Wert monoton für kleine dxy und große P (größere Linienbreiten) sinkt und bei großen P ein Plateau erreicht. Dabei sind die minimal erreichbaren Rauheiten bei den kleineren Rasterabständen fast identisch. In der Theorie ist hier eine größere Diskrepanz zu sehen. Dies liegt an der Vernetzung von zwei benachbarten Linien, die sich aufgrund des „Proximity“ Effekts gegenseitig beeinflussen und quasi zusammenwachsen [164, 220]. Dadurch werden verbleibende Lücken zwischen den Rasterlinien ausgeglichen. Besonders ausgeprägt ist dies bei OC-V, wo bereits bei mittleren Leistungen von $700\ \mu\text{W}$ sehr geringe Rauheiten erreicht werden. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die erreichten Rauheiten deutlich größer sind, als theoretisch erwartet. Dies lässt sich durch den Einfluss von globalen Oberflächenverzerrungen erklären. Diese resultieren aus dem

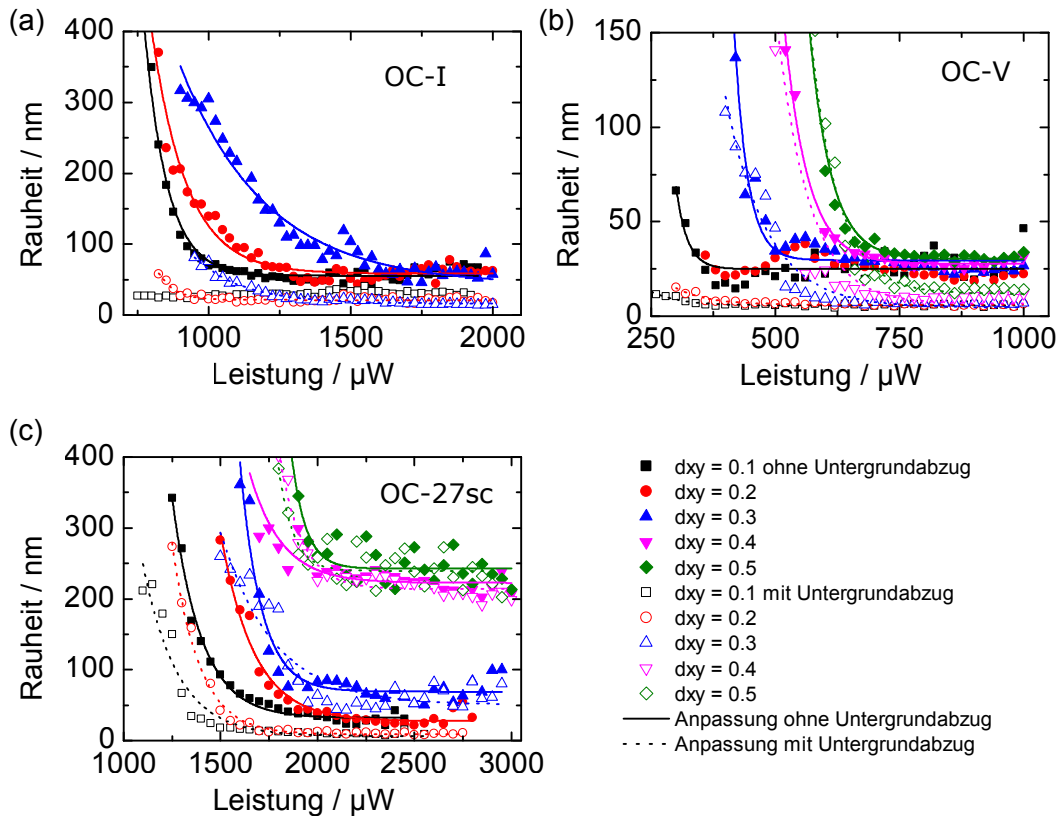


Abbildung 59: Rauheit (RMS) in Abhängigkeit der Leistung für die drei OC-Systeme.

Herstellungsprozess z.B. durch räumlich inhomogenen Schrumpf an den Kanten der Quader und machen sich in einer Welligkeit auf der Oberfläche bemerkbar. Dies wurde jeweils durch eine 2D-Polynomsabstraktion korrigiert, so dass die durch die Rasterung hervorgerufenen mikroskaligen Rauheiten isoliert werden konnten. In Abbildung 59 ist dies durch die nicht gefüllten Datenpunkte und die nicht durchgehenden Linien illustriert.

Ganz anders als OC-V verhält sich OC-27sc. Wie bei OC-I und OC-V sind hier auch geringe Rauheiten für $dxy = 0.1 \mu\text{m}$ und $dxy = 0.2 \mu\text{m}$ vorhanden. Bei großen Rasterabständen (0.4 und 0.5 μm) gibt es unabhängig von der Leistung keinen Überlapp zwischen geschriebenen Linien, so dass ein regelmäßiges Gitter in der letzten Lage entsteht. Die auf diesem Gitter gemessenen Rauheiten sollten hier nur als qualitativ angesehen werden, weil das LSM zwischen den Rasterlinien keine Datenpunkte aufnehmen kann. Die einzelnen Linien sind hier offenbar sehr stabil und fast unabhängig voneinander entstanden. Abgesehen vom Bereich sehr geringer Leistungen wird bei allen Materialien bei steigender Leistung sehr schnell eine konstante Restrauheit erreicht, die nur im Falle von sich ausbildenden Gitterstrukturen (getrennte Linien) bei OC-27sc ab $dxy = 0.4 \mu\text{m}$ nahezu unabhängig vom Rasterabstand ist. Um die erreichbaren minimalen RMS-Werte näher zu betrachten, wurden die Daten empirisch mit der Funktion

$$\text{RMS} = A \exp\left(-\frac{P}{P_0}\right) + \text{RMS}_0 \quad (44)$$

angepasst, bei der RMS_0 die Lage des Plateaus beschreibt. Die somit ermittelten Werte für RMS_0 sind sowohl für das Experiment als auch die Simulation in Tabelle 10 zusammengefasst.

Rasterabstand	$dxy = 0.1 \mu\text{m}$	$dxy = 0.2 \mu\text{m}$	$dxy = 0.3 \mu\text{m}$
Simulation	RMS_0 / nm		
Elliptizität 2	2.6	7.3	15.5
Elliptizität 3	3.9	11.5	23.3
Elliptizität 5	5.2	15.7	32.0
Experiment	RMS_0 / nm (ohne / mit Polynomabzug)		
OC-I	55.4 / 32.9	58.4 / 21.2	42.6 / 16.1
OC-V	24.9 / 5.7	30.3 / 6.1	29.6 / 4.6
OC-27sc	32.0 / 6.4	27.5 / 8.9	69.0 / 50.5

Tabelle 10: Minimale Rauheit (RMS) aus Simulation und Experiment.

Hier ist zu sehen, dass erreichten Rauheiten nach Polynomabzug in der gleichen Größenordnung wie in der Simulation liegen. Sofern sich noch keine voneinander getrennten Linien ausbilden, ist OC-I das raueste Materialsystem, dessen höhere Rauheit gegenüber der Simulation ggf. durch eine intrinsische Materialrauheit zu erklären ist. OC-V bildet die glattesten Oberflächen aus, was auf einen stark ausgeprägten „Proximity“ Effekt hindeutet. Insbesondere sind die Rauheiten bei großen Rasterabständen kleiner als in der Simulation, was auf eine Art „Selbstglättung“ hindeutet, und im Experiment somit Vorteile bringt. Waller et al. [220] diskutieren als Ursachen dafür Effekte aus der Reaktionskinetik, wie z.B. das fortschreitende Kettenwachstum und molekulare Diffusion von Radikalen und Sauerstoff. Dies könnte auch in OC-V ein Grund für den Proximity Effekt sein, da sich die Reaktionskinetik aufgrund des molekularen Aufbaus signifikant von den anderen OC-Systemen unterscheidet. Andererseits können Mechanismen aus der Belichtung, wie Dosisakkumulation bei Mehrfachbelichtung und Lichtstreuung, die ebenfalls von Waller et al. diskutiert werden, bei OC-V stärker ausgeprägt sein, weil die Polymerisationsschwelle deutlich niedriger liegt als bei OC-I und OC-27sc.

Für die weiteren Experimente im Bereich der Mikrooptik wird entsprechend der obigen Untersuchungen aufgrund des günstigen Bearbeitungsfensters, der geringen Rauheit und der fast binären Materialantwort (entweder ist eine glatte Struktur vorhanden oder nicht) OC-V als Material gewählt. Dabei sei hier darauf hingewiesen, dass Aussagen bzgl. der Oberflächenrauheit noch keine hohe Oberflächengenauigkeit garantieren.

4.2.5. Dynamik des Positioniersystems

Die Genauigkeit des Achsensystems beinhaltet neben der absoluten Positionsgenauigkeit im Raum ebenso Wiederholgenauigkeit, Geschwindigkeits- und Beschleunigungsfehler. Die in Abschnitt 3.2 beschriebene PSO-Funktion stellt lediglich sicher, dass der Laser an den gewünschten Koordinaten im Raum angeschaltet ist. Allerdings kann es aufgrund der hohen beschleunigten Masse des Achsensystems zu deutlichen Geschwindigkeitsfehlern kommen, die sich z.B. in Form von Verdickungen oder Einbränden am Rand der Struktur auswirken [75, 166, 221, 222]. Dieses Verhalten

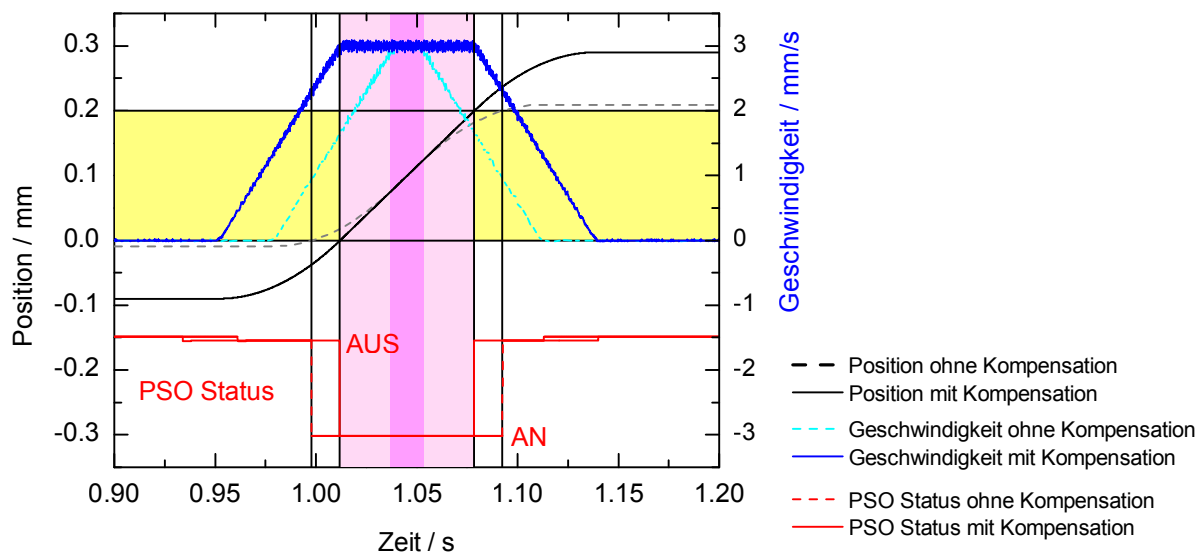


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der Position und der Schreibgeschwindigkeit des Achsen-systems für einen Beschleunigungsvorgang auf 3 mm/s und anschließender Abbremsung. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem Fall ohne Beschleunigungsstrecken.

ist exemplarisch mit aufgenommenen Daten für das Schreiben einer 200 µm langen Linie (in gelb angedeutet) in Abbildung 60 dargestellt.

In schwarz, blau und rot sind jeweils die Position, die Geschwindigkeit und der Status des Lasers für zwei Testfälle dargestellt: 1. Verwendung einer ca. 100 µm langen Beschleunigungsstrecke sowie Bremsstrecke (durchgezogene Linien). 2. Minimale Beschleunigungsstrecke (gestrichelte Linien). Man erkennt deutlich, dass der PSO-Status im Falle einer fehlenden Beschleunigungsstrecke bereits „An“ ist und den Laser freigibt, wenn das System noch nicht die Soll-Geschwindigkeit erreicht hat. Nur für einen kurzen Zeitraum vom ca. 20 % der Gesamtbelichtungszeit ist dies der Fall (in rosa angedeutet). Hingegen wird deutlich, dass bei Wahl einer geeigneten Beschleunigungsstrecke der Laser erst dann angeschaltet wird, wenn das PSO Fenster mit der Soll-Geschwindigkeit angefahren wurde. Der Überlapp von PSO-Fenster, Schreibgeschwindigkeit und Laser-Status ist optimal. Folglich ist die Verwendung von Beschleunigungs- sowie Bremsstrecken und ein akkurates Schalten des Lasers obligatorisch. Ein konkretes Beispiel für das hier vorgestellte Verhalten wird in Abschnitt 4.3.1 aufgeführt. Zusätzlich wurde in Abhängigkeit von der zu realisierenden Struktur jeweils geprüft, ob ungewollte Schwingungen bei z.B. hohen Beschleunigungen oder einer hohen Frequenz von Anfahren und Abbremsen auftreten. Dabei wurde meist anstatt einer gleichmäßig beschleunigten Bewegung eines Sinus-förmige Beschleunigung gewählt.

4.2.6. Optimierung der Rasterstrategie

Je nach Art der zu erzeugenden Struktur kann die Rasterstrategie ausschlaggebend für die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Herstellung sein. Der Standard in der 2PP ist nach wie vor - analog zum 3D Druck - eine Strukturierung in aufeinander folgenden Schichten und eine abwechselnde Füllung mit Linien in X- oder Y-Richtung. Bei Geometrien mit Rotationssymmetrie, wie z.B. Linsen oder Wellenleitern, ist allerdings die Verwendung von gekrümmten Trajekturen z.B. mittels „CW“ bzw. „CCW“ Befehlen im G-Code vorteilhaft, da die Trajektorien mit der Oberfläche

korrespondieren [32]. Auch eine Strukturierung der Hülle und anschließendes UV-Belichten des verbleibenden, flüssigen Kerns, kann sinnvoll sein und wird in Abschnitt 4.3.1 gezeigt.

Darüber hinaus ist zu beachten, dass die oben erläuterten Beschleunigungsstrecken in Abhängigkeit von der Linienlänge, l , der Beschleunigung, a und der gewünschten Schreibgeschwindigkeit, v , gewählt werden müssen. Diesbezüglich wird im Folgenden gezeigt, dass es eine optimale Schreibgeschwindigkeit für jede Strukturgröße gibt. Zunächst lässt sich die Länge einer Beschleunigungsstrecke, s_b , herleiten aus den Gesetzen der gleichmäßig beschleunigten Bewegung nach

$$s_b = \frac{a}{2} t_b^2 \quad t_b = \frac{v}{a} \quad \frac{v^2}{2a}. \quad (45)$$

Die Gesamtdauer zum Schreiben einer Linie, t_{ges} , setzt sich nun zusammen aus der bloßen Liniendauer, t_l , und der Beschleunigungsdauer, t_b , gemäß

$$t_{ges} = 2t_b + t_l = 2\frac{v}{a} + \frac{l}{v}. \quad (46)$$

Diese Funktion hat einen linearen und einen hyperbolischen Anteil in v und durchläuft ein Minimum, das die Beschleunigung des Achsensystems als Parameter hat. Die optimale Geschwindigkeit lässt sich nun einfach durch Differenzieren von t_{ges} berechnen:

$$\frac{t_{ges}}{v} = \frac{2}{a} - \frac{l}{v_{opt}^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad (47)$$

$$\Rightarrow v_{opt} = \sqrt{\frac{la}{2}} \quad (48)$$

$$\stackrel{(48) \text{ in } (46)}{\Rightarrow} t_{opt} = 2 * \text{sqrt} \frac{2l}{a} \quad (49)$$

$$\stackrel{(48) \text{ in } (45)}{\Rightarrow} s_{b,opt} = 0.25l \quad (50)$$

Anhand von Gleichung (48) lässt sich eindeutig erkennen, dass die optimale Geschwindigkeit umso größer ist, je größer auch die Beschleunigung des Achsensystems und die Linienlänge sind. Die Beschleunigungsstrecke misst unter der Verwendung der optimalen Geschwindigkeit exakt ein Viertel der Linienlänge. Unter Ausnutzung der in Tabelle 2 gegebenen Parameter lässt sich leicht berechnen, dass eine Linienlänge von 18 mm nötig wäre, um die maximale Geschwindigkeit des Achsensystems des Systems optimal zu nutzen. Diese Größe ist fern von den unten gezeigten Strukturen. Anhand einer Falschfarbendarstellung kann in Abbildung 61 für die hier gezeigten Anwendungsfälle die optimale Geschwindigkeit für gegebene a und l abgelesen werden. Um Schwingungen und Oszillationen der Achsensystems durch zu hohe Beschleunigung des Achsensystems zu vermeiden, wurde diese bewusst auf $a = 500 \text{ mm/s}^2$ reduziert (gestrichelte Linie in Abbildung 61). Bei einer typischen Strukturgröße von $100 \mu\text{m}$ wäre z.B. eine Geschwindigkeit des Achsensystems von 5 mm/s optimal (Anwendung: Mikrolinsen). Bei $l = 1 \text{ mm}$ sind es 15.8 mm/s (Anwendung: Diffraktive Optische Elemente). Damit wird deutlich, dass es bei den unten gezeigten Strukturen hinsichtlich der Herstellungsdauer noch weiteres Optimierungspotential gibt - sofern das Materialsystem den hohen Geschwindigkeiten folgen kann und sich weder die Genauig-

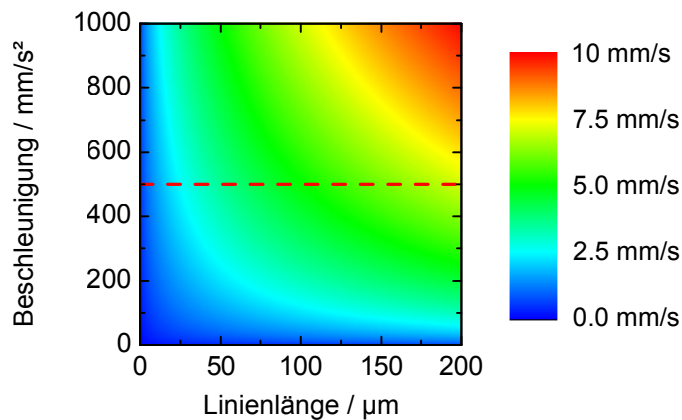


Abbildung 61: Optimale Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Beschleunigung des Achsensystems und der Linienlänge.

keit noch das Zusammenspiel von Rasterabstand und Voxelgröße bei der erhöhten Geschwindigkeit des Achsensystems auf die Strukturqualität auswirken [223].

4.3. Applikationsbeispiele

Im folgenden Abschnitt sollen die oben erarbeiteten Grundlagen, die zur Erzeugung von hoch aufgelösten Strukturen im Volumen nötig sind, zur Erzeugung von verschiedenen 3D-Strukturen angewendet werden. Zu den genutzten Grundlagen gehört auf Seiten der Materialwahl insbesondere die Kombination aus OC-V und IrgOXE02, die einen hohen TPA-Querschnitt sowie eine hohe Reaktivität aufweist (hohe Positioniergeschwindigkeiten möglich) und auch sehr glatte Oberflächen für mikrooptische Anwendungen ermöglicht. Auch die experimentellen Randbedingungen einer sehr präzisen Substratadressierung und einer optimierten Rasterstrategie unter Verwendung von Beschleunigungsstrecken finden Anwendung. Zudem wird der in Abschnitt 4.1.1.2 analysierte Focus-Shift im Anwendungsfall einer diffraktiven Optik in Betracht gezogen und kompensiert.

4.3.1. Mikrolinsen

Die Herstellung von Mikrolinsen - insbesondere Asphären - mit der 2PP ist bereits Stand der Technik. Guo et al. [32] konnten z.B. bereits sehr präzise gefertigte Linsenarrays zeigen und Gisibl et. al [38] demonstrierten erst kürzlich eindrucksvoll neuartige Multikomponentensysteme. Offen sind allerdings Fragestellungen der Fertigungsgeschwindigkeit und der verwendeten Materialsysteme, die i.d.R. nicht für optische Systeme geeignet sind. Daher wird in diesem Abschnitt die schnelle Herstellung von Mikrolinsen in OC-V diskutiert.

Zunächst wird dafür eine optimierte Rasterstrategie angewendet. Anstatt das komplette Volumen in allen Raumrichtung zu Rastern, wie es z.B. Guo et al. [32] zeigen, wurde nur die Hülle der Linsen mittels 2PP erzeugt und die gesamte Struktur nach der Entwicklung für 5 min unter UV-Licht nachvernetzt. Dabei werden in axialer Richtung aufeinanderfolgende und kleiner werdende Ringe verwendet, um die Oberfläche auszuhärten. Durch diese Kombination aus bloßer Rasterung der Hülle mit einer kreisförmigen Rasterstrategie konnte die Herstellungsdauer pro Linse von einigen Stunden im Falle der Volumen-XYZ-Rasterung auf 1.5 min reduziert werden. Um diese Strategie

qualitativ zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 62 mittels μ -Raman-Spektroskopie aufgenommene Querschnitte einer Mikrolinse direkt nach der 2PP-Herstellung und Entwicklung (Abbildung 62 (a)) und nach der anschließenden UV-Belichtung (Abbildung 62 (b)). Zur Bildgebung wurden

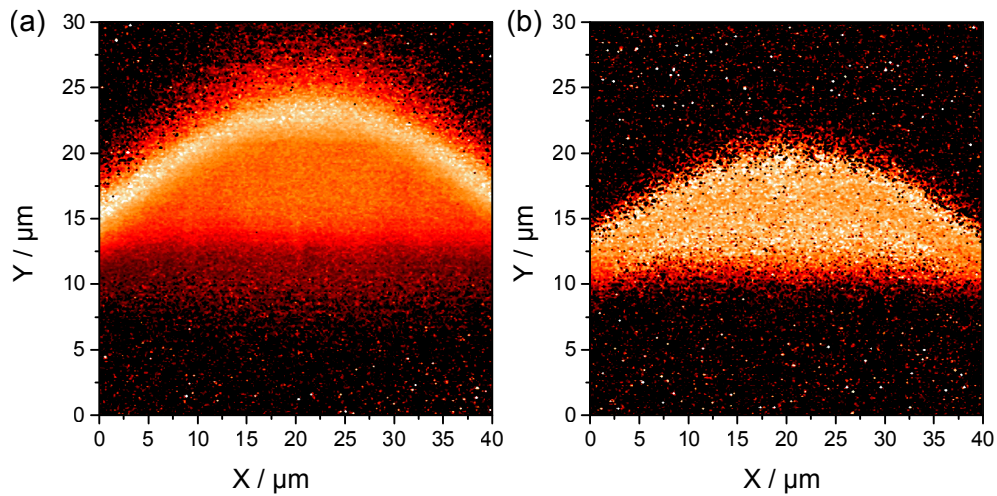


Abbildung 62: μ -Raman-Imaging der hergestellten Linsen. Helle Farben stehen für einen hohen Vernetzungsgrad (beliebige Einheiten). (a) Direkt nach der 2PP Herstellung und Entwicklung. (b) Nach UV-Aushärtung des flüssigen Kerns.

entlang eines Schnitts senkrecht zum Substrat 256×256 μ -Raman-Spektren aufgenommen. Die Farbe gibt die Intensität der C=C-Bande im μ -Raman-Spektrum wieder, wobei eine helle Farbe eine niedrige Bandenintensität und damit einen hohen Vernetzungsgrad bedeutet. Entsprechend der Rasterstrategie ist in Abbildung 62 (a) nur die Hülle vernetzt, während in Abbildung 62 (b) das gesamte Volumen der Linse durch die anschließende UV-Flutbelichtung ausgehärtet ist.

Für eine beugungsbegrenzte Abbildung einer Mikrolinse wird eine Oberflächengenauigkeit von $\lambda/4$ (Rayleigh Kriterium [159]) bzw. sogar eine Rauheit von $\lambda/14$ (Maréchal Kriterium [224, 225]) gefordert. Um diesen Spezifikationen gerecht zu werden, muss die Rasterstrategie so optimiert werden, dass keine Artefakte entstehen, die die Oberflächenparameter negativ beeinflussen. Solche Artefakte sind in Abbildung 63 anhand von Durchlichtmikroskopieaufnahmen einer Mikrolinse gezeigt. In Abbildung 63 (a) wurde die Linsenoberfläche ringförmig gerastert. Aufgrund fehlender Beschleunigungs- und Verzögerungsstrecken sowie der immer gleichen Wahl von Start- und End-

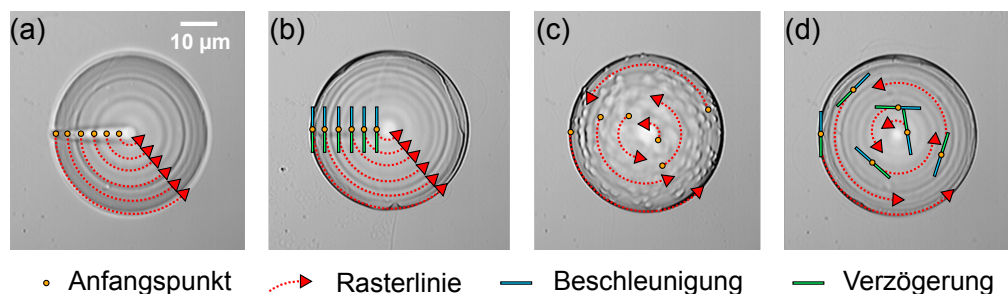


Abbildung 63: Optimierungen der Rasterstrategie. (a) Einfaches ringförmiges Rastern. (b) Verwendung von Beschleunigungsstrecken. (c) Zufällig verteilte Start- und Endpunkte. (d) Kombination von zufälligen Start- und Endpunkten sowie Beschleunigungsstrecken.

punkt der Linie, kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Linie auf der Linsenoberfläche. Durch Verwendung von Beschleunigungsstrecken kann dieses Artefakt reduziert werden, was in Abbildung 63 (b) zu sehen ist. Hier wurde der Geschwindigkeitsfehler eliminiert, der andernfalls zu erhöhten Voxellängen am Anfang und am Ende einer Linie beiträgt. Ein anderer Effekt, der ebenfalls zu leichten Erhebungen auf der Linsenoberfläche führt, ist der endliche räumliche Überlapp von Anfangs- und Endpunkt einer Linie. Dies ist schwer z.B. mit verkürzten Ringumfängen zu kompensieren. Deshalb wurden die Belichtungstrajektorien so programmiert, dass Anfangs- und Endpunkte verschiedener Ringe stochastisch auf der Linsenoberfläche verteilt werden (Abbildung 63 (c)). Hier bilden sich zufällig verteilte „Noppen“ auf der Linsenoberfläche aus. Erst eine Kombination von zufällig verteilten Start- und Endpunkten sowie Beschleunigungsstrecken liefert eine homogene Oberfläche, was schließlich in Abbildung 63 (d) dargestellt ist. Daher wurde diese Strategie bei allen im Folgenden hergestellten Mikrolinsen angewendet. Weiterhin müssen die Auswirkungen der Herstellungsparameter, wie Rasterabstand und Laserleistung, untersucht werden, um nicht schon durch zu grobe Rasterung eine inhärente Oberflächenrauheit zu verursachen. Daher wurden gemäß der Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.4 $v = 500 \mu\text{m/s}$, $dxy = 0.1 \mu\text{m}$ und $P > 500 \mu\text{W}$ zur Herstellung der Linsen verwendet. Da die Linsenoberfläche gekrümmt ist, kann die Elliptizität des Voxels trotz konstanter Ringabstände auf der Oberfläche eine Rolle bei der Strukturausbildung spielen. Daher wurde ein Array aus Linsen mit variierender Laserleistung geschrieben. Die Laserleistung wurde dabei von $P = 1000 \mu\text{W}$ auf $P = 1800 \mu\text{W}$ in $100 \mu\text{W}$ -Schritten erhöht. Zusätzlich wurde die Startposition, also die Position des ersten Rings relativ zum Substrat, mit Hilfe des Autofokussystems variiert, um axiale Verschiebungen des Strukturierungs- und Autofokuslasers zu kompensieren und die Linse somit exakt auf der Substratoberfläche zu positionieren. Die Startposition wurde in $0.25 \mu\text{m}$ -Schritten von $da = -2.0 \mu\text{m}$ bis $da = 0.0 \mu\text{m}$ variiert (bei negativen Werten erfolgt die Positionierung tiefer im Polymer). Anschließend wurde die Oberfläche jeder hergestellten Linse mittels LSM vermessen und die Messdaten mit einer 2D-Oberfläche an das Design angepasst.

Als Zielgeometrie wurde eine asphärische (rotationssymmetrische) Oberflächenfunktion gewählt, um das Potential der 2PP für die Herstellung von speziellen Mikrooptiken, die nicht oder nur sehr aufwendig mit anderen Verfahren herstellbar sind, zu demonstrieren. Die resultierende Linse soll eine Höhe von $h_{Linse} = 10 \mu\text{m}$, einen Radius von $r_{Linse} = 25 \mu\text{m}$ und eine Brennweite von $f_L = 50 \mu\text{m}$ haben. Entsprechend dieser Vorgaben wurde mit der kommerziellen Raytracing Software Zemax (Zemax LLC, Version 15) unter Annahme einer Brechzahl von 1.502 (gemessen mittels Abbé Refraktometrie an UV-belichtetem OC-V) eine Optimierung derart durchgeführt, dass einfallendes Licht mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ in einen beugungsbegrenzten Brennpunkt gebrochen wird. Das Optimierungsergebnis ist die Funktion

$$Z(r) = cr^2 / \left(1 + \sqrt{1 - (1 + k)c^2r^2} \right) \quad (51)$$

mit $c = -39.811$

und $k = -2.257$.

Die 2D-Anpassung der mittels LSM gemessenen Linsenoberflächen gemäß Gleichung (51) ergibt die besten Anpassungs-Parameter $c = -38.680$ und $k = -2.225$ für $P = 1500 \mu\text{W}$ und $da = -0.25 \mu\text{m}$. Sie weichen nur 3.18% vom Design ab. Die verbleibende Abweichung könnte durch eine leichte Verkipfung der Probe beim Strukturieren und/oder Vermessen hervorgerufen worden sein. Zwar wurden die gemessenen Daten um einen möglichen Untergrund korrigiert. Diese numerische Korrektur ist aber nicht beliebig präzise, da sie nur von allen Datenpunkten eine Ebene abzieht, statt das gesamte Objekt physikalisch in eine nicht gekippte Lage zu drehen. Dies führt unweigerlich zu Ungenauigkeiten in der Anpassung. Außerdem kann eine nicht vollständig ausbleibende Polymerisationsschrumpfung, die ggf. nicht räumlich isotrop erfolgt, Abweichungen von der programmierten Oberfläche verursachen [206]. Eine letzte Erklärung für die verbleibenden Abweichungen wäre, dass das Inkrement für P und da noch kleiner gewählt werden muss, um die angepassten Parameter c und k weiter dem Design anzunähern. Abbildung 64 zeigt die Oberflächencharakterisierung der Linse mit der größten Übereinstimmung zum Design.

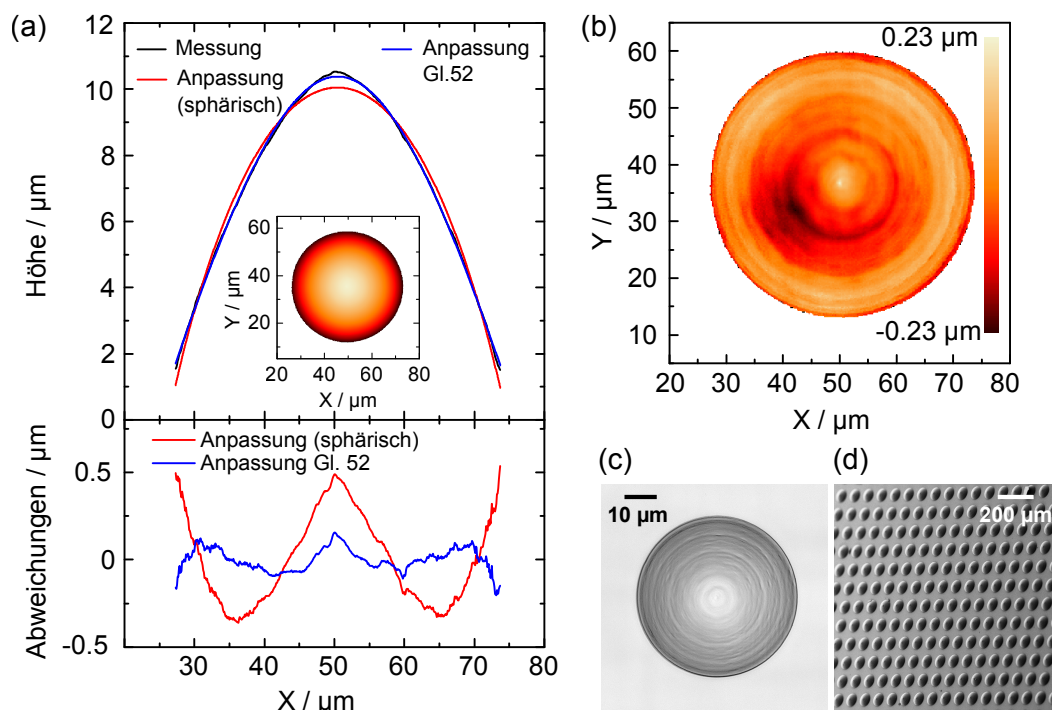


Abbildung 64: Charakterisierung der Asphäre. (a) Querschnitt der Linse (schwarz) und angepasste Daten (sphärisch: rot; Design: blau). (b) 2D Darstellung der Oberflächenabweichungen. (c) Mikroskopaufnahme einer Einzellinse. (d) Hergestelltes Linsenarray im REM.

Dazu sind in Abbildung 64 (a) ein Querschnitt der hergestellten Linse (schwarz) und die angepassten Daten gezeigt. Insgesamt ist auf den ersten Blick eine recht gute Übereinstimmung der Anpassung nach Gleichung (51) (blau) mit der hergestellten Oberfläche zu erkennen. Um das deutliche Abweichen der Topographie von einer Sphäre zu verdeutlichen, wurden die Daten außerdem mit einer sphärischen Funktion angepasst (rot).

Eine genauere Betrachtung der Abweichungen vom Design ist im unteren Teil von Abbildung 64 (a) dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Abweichungen zur sphärischen Funktion erwartungsgemäß mit $\pm 500 \text{ nm}$ signifikant sind. Allerdings sind auch Abweichungen zum Design

- besonders im Zentrum der Linse - vorhanden, die maximal ± 200 nm betragen. Detaillierter ist dies in Abbildung 64 (b) anhand einer 2D-Falschfarbendarstellung gezeigt. Die erkennbare Erhebung im Zentrum der Linse könnte durch die enger werdenden Kreisbahnen, dadurch höhere Beschleunigungen und schließlich größere Positionierfehler verursacht worden sein. Außerdem ist es denkbar, dass Initiatorradikale, die entlang eines Rasterrings gebildet werden, aufgrund der kurzen zeitlichen Abfolge von Ringen im Zentrum der Linse auch die Strukturausbildung in den jeweils folgenden Rasterringen beeinflussen. Dieses chemische „Übersprechen“ auf den nächsten Rasterring würde zu einer Erhöhung führen und konnte bereits in der Literatur beobachtet werden [92]. Die Abweichungen am unteren Rand der Linse sind unter Umständen durch Einflüsse des Substrats auf die Strukturausbildung zurückzuführen. Die RMS-Abweichungen auf der Oberfläche der Linse betragen 76 nm, was kleiner als $\lambda/7$ ist und für mittels 2PP hergestellte Linsen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik darstellt. So publizieren Gissibl et al. [226] beispielsweise Abweichungen von bis zu ± 1 μm . Eine Mikroskopaufnahme einer Einzellinse ($v = 500$ $\mu\text{m/s}$, $P = 1800$ μW , $da = -0.25$ μm , $dxy = 0.1$ μm) zeigt schließlich Abbildung 64 (c). Die Wahl einer optimierten Rasterstrategie mit einem effizient auf die Laserstrahlung reagierendem Polymer und die dadurch ermöglichte Verkürzung der Herstellungsdauer auf 1.5 min ermöglicht insgesamt die Herstellung von Linsenarrays in deutlich verkürzter Zeit. Dies ist in Abbildung 64 (d) anhand eines Ausschnitts aus einem 25×25 Mikrolinsenarray demonstriert. Neben den generellen Fertigungsungenauigkeiten sind ringförmige Modulationen im Oberflächenprofil zu erkennen, die auch in der Literatur zu finden sind [80]. Diese werden durch Instabilitäten der Laserleistung hervorgerufen, die mit einer zur Herstellungszeit der Ringe passenden Periodendauer (> 1 Hz) auftreten. Diese Ringe verschlechtern die Abbildungseigenschaften der Linse, weil sie das einfallende Licht streuen, könnten aber in Zukunft durch aktive Stabilisierung der Laserleistung mittels PID-Regelung beseitigt werden. Außerdem konnte in weiterführenden Experimenten gezeigt werden, dass Leistungsschwankungen durch die Verwendung von schneller Galvoscanntechnik zeitlich gemittelt werden und die Herstellung einer sehr glatten und präzisen Oberfläche in OC-V möglich ist. Dies ist in Abbildung 65 exemplarisch für zwei ähnliche Linsen dargestellt. Abbildung 65 (a) zeigt das typische Auftreten von Ringen auf der Oberfläche, die

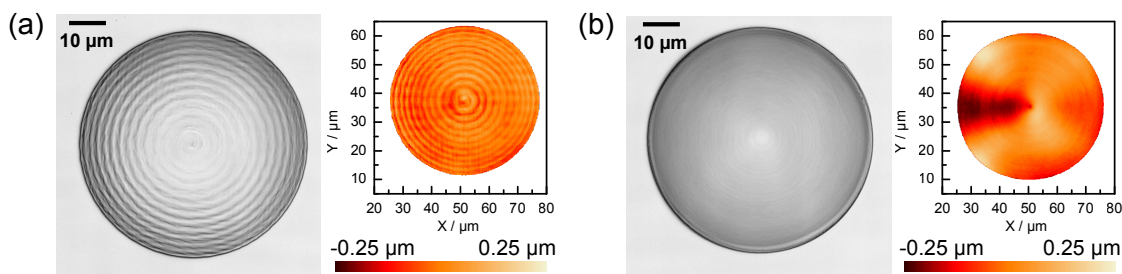


Abbildung 65: Vergleich von Herstellungsstrategien. (a) Mit Linearachsensystem durch kreisförmige Bewegung (b) Mit Galvoscanersystem (XY-Rasterung).

man in der Falschfarbendarstellung (nach Abzug einer mittleren Oberfläche) deutlich sieht. Diese Ringe sind bei der Verwendung eines Galvoscaners in Abbildung 65 (b) deutlich unterdrückt, wobei zu erkennen ist, dass hier die Herausforderung eher in der korrekten Realisierung einer

hohen Oberflächengenauigkeit liegt.

Eine optische Charakterisierung der hergestellten Linsen wurde mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dazu wurden 128 axiale Schnitte mit einer Auflösung von 256×256 Bildpunkten in einem Volumen von $10 \times 10 \times 25 \mu\text{m}^3$ (XYZ) aufgenommen. Um diese Schnitte detaillierter zu betrachten, wurde die radiale Intensitätsverteilung im Brennpunkt, $I(r, z = 0)$, sowie die Maximalintensität auf der optischen Achse und die Entwicklung der Strahlentaille jeweils in Abhängigkeit von der axialen Position untersucht. Dies ist in Abbildung 66 dargestellt. Anhand von Abbildung 66 (a) lässt sich ein minimaler Strahlradius von $w_0 = 650 \text{ nm}$

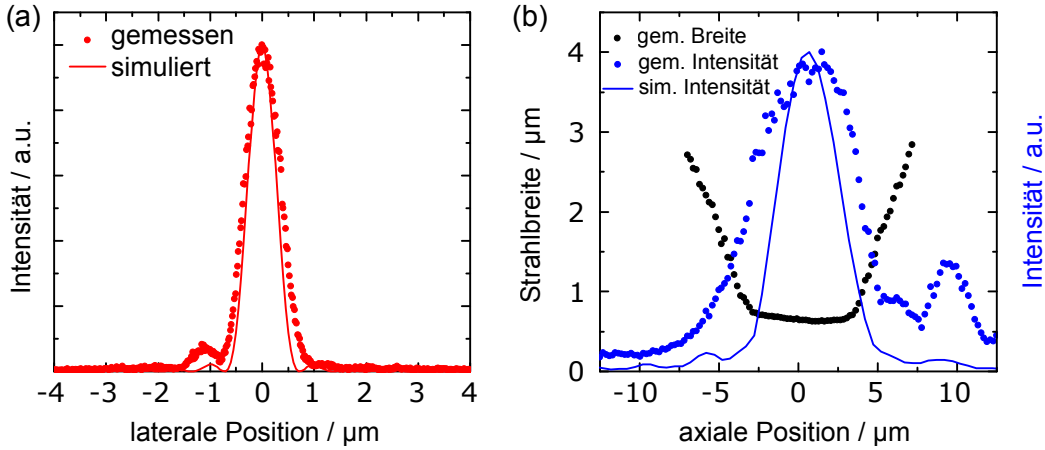


Abbildung 66: Optische Charakterisierung der Mikrolinse durch schichtweise Aufnahme der Intensitätsverteilung. (a) Intensität im Brennpunkt, $I(r, z = 0)$. (b) Spitzenintensität auf der optischen Achse und w_0 in Abhängigkeit der axialen Position.

anpassen. Andererseits liefert die Simulation $w_0 = 503 \text{ nm}$. Die Abweichung beider Werte ist durch die Messung selbst zu begründen. Zur Abtastung der IPSF der Linse wird die IPSF eines Hoch-NA-Objektivs verwendet. Das resultierende Signal ist eine Faltung beider IPSF. Folglich entspricht das gemessene Signal nur der tatsächlichen IPSF der Linse, wenn man ein δ -Delta Funktion zur Abtastung nutzen würde. Dieser Effekt lässt sich für die verwendeten IPSF abschätzen, wenn man jeweils eine Gauß-Funktionen als Näherung annimmt. Die resultierende Breite, $w_{0,Signal}$, einer Faltung von zwei Gauß-Verteilungen beträgt

$$w_{0,Signal} = \sqrt{(w_{0,1}^2 + w_{0,2}^2)}. \quad (52)$$

$w_{0,1}$ lässt sich mit $0.61 \lambda/\text{NA} = 361 \text{ nm}$ abschätzen. Mit der simulierten Strahlentaille würde sich somit eine Signalbreite von $w_{0,Signal} = 619 \text{ nm}$ ergeben, was deutlich besser mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Der Effekt der Signalabtastung mit einer endlichen NA ist auch in Abbildung 66 (b) evident, da das gemessene $I_0(z)$ deutlich breiter als der simulierte Verlauf ist. Hier ist außerdem die Ausbildung eines zweiten Intensitätsmaximums zu sehen. Dies ist ein Indikator für durch Oberflächenfehler verursachte Aberrationen.

4.3.2. Diffraktive optische Elemente

Neben rotationssymmetrischen refraktiven Optiken wurden auch Diffraktive Optische Elemente (DOEs) hergestellt, die z.B. eine Gauß-förmige Intensitätsverteilung definiert beugen können. Typischerweise werden solche Elemente durch Verfahren, wie UV- oder Elektronenstrahlolithographie, hergestellt [227, 228], wobei die Herstellung umso aufwendiger wird, je mehr Phasenlevel das DOE aufweisen soll. Bei Anwendungen, die eine hohe Beugungseffizienz, η_{diff} , des DOEs erfordern, ist eine möglichst hohe Anzahl an Phasenleveln, N , das Ziel, da sie direkt die theoretisch erreichbare Beugungseffizienz vorgibt. Für einfache Beugungsgitter, wie z.B. periodische Gitter zur Strahlaufteilung (Multispot), lässt sich η_{diff} in der l -ten Beugungsordnung analytisch über die Formel

$$\eta_{diff,l}^N = \left\{ \frac{\sin[\pi(l - \phi_0)]}{\pi l} \cdot \frac{\sin[\pi l/N]}{\sin[(\pi/N) \cdot (l - \phi_0)]} \right\} \quad (53)$$

berechnen [229]. Bei nicht periodischen Phasenfunktionen existieren solche theoretischen Werte jedoch nicht. In vorgelagerten Arbeiten konnte allerdings mittels numerischer Simulationen von DOEs eine Beugungseffizienz von 63 % für ein binäres DOE und 87 % für ein 16-Stufen DOE gezeigt werden [230].

Mit der 2PP ist es möglich, DOEs mit beliebig vielen Phasenleveln zu erzeugen, was Jia et al. [41] gezeigt haben. Dort wurde mit 256-Phasenleveln eine Effizienz von 84 % erreicht. Dass die theoretische Beugungseffizienz von 98 % nicht erreicht wurde, liegt an der dort gewählten Schreibstrategie. Es wurde jeder einzelne Pixel des DOEs meanderförmig gerastert. Dabei entstanden Pixel mit einer nicht planaren und quadratischen Oberfläche, so dass die hergestellte beugende Funktion nicht dem Design entsprach. Außerdem betrug die maximale Geschwindigkeit nur 60 $\mu\text{m/s}$, was zu hohen Herstellungsdauern führte.

Aus diesem Grund wurde eine alternative Rasterstrategie entwickelt, die eine Strukturierung mit bis zu 10 mm/s bei gleichzeitig hoher Oberflächenqualität und einer beliebigen DOE-Größe erlaubt. Dafür wurde die PSO-Funktion der Strukturierungshardware eingesetzt. Abbildung 67 stellt dies schematisch dar. Auch hier werden Beschleunigungs- und Verzögerungsstrecken eingesetzt, um eine konstante Geschwindigkeit des Achsensystems während der Strukturierung zu gewährleisten. Zudem wird die Fläche des DOEs mittels XY-Rasterung auf den jeweils erforderlichen Pixelhöhen gerastert. Um möglichst wenig Beschleunigung zu erfordern, also eine möglichst kontinuierliche Bewegung zu ermöglichen, prüft die entwickelte Software für jede Rasterlinie auf jeder Schichthöhe die Anzahl und Lage der Schnittpunkte einer Rasterlinie mit den Pixeln des DOEs. Entsprechend wird dies in positionsabhängige Ansteuerungsbefehle für den Laser umgesetzt. Aufgrund von axialen Drifts während der Strukturierung, die wegen Kapillarkräften zwischen Substrat und Objektiv auf einer Zeitskala von z.T. mehreren Stunden auftraten und einer möglichen Substratverkipfung wird außerdem nicht die gesamte Fläche des DOEs in einem Lauf gerastert, sondern dieses in mehrere Kacheln zerlegt. Vor dem Schreiben jeder Kachel und wahlweise auch während des Schreibens einer Kachel, insbesondere beim Wechsel der aktuellen Schreibhöhe, kann die z-Position mit dem Autofokussystem erneut absolut auf das Substrat referenziert und auf die aktuelle Schreibhöhe angepasst werden.

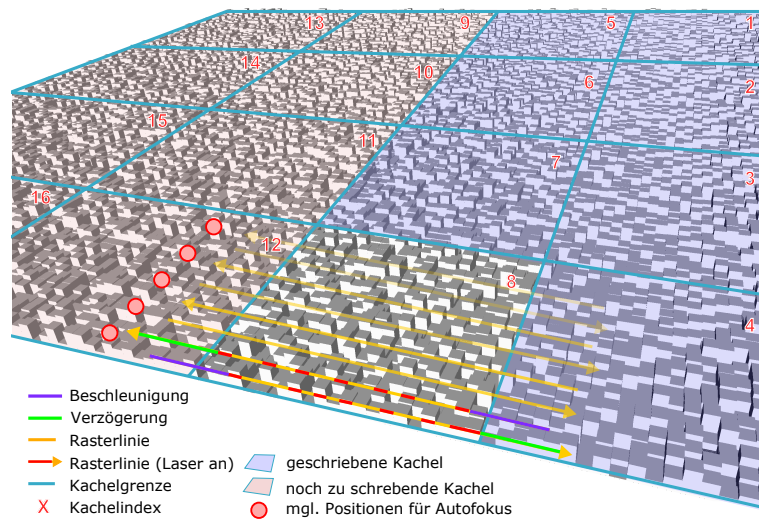


Abbildung 67: Rasterstrategie für die Herstellung von DOEs. Durch Benutzung der PSO-Funktion wird die 2PP während der schnellen Rasterung des Elements genau dort ausgelöst, wo die Rasterlinien die Pixel des Designs treffen.

Untersucht wurde zuerst ein möglicher Einfluss der Kachelung auf die Topographie des DOEs. Dazu zeigt Abbildung 68 LSM und REM Aufnahmen eines Test-DOEs mit einer Pixelbreite von 2 μm . Es ist nur ein minimaler Unterschied in Form von leichten Artefakten an den Kachelgrenzen

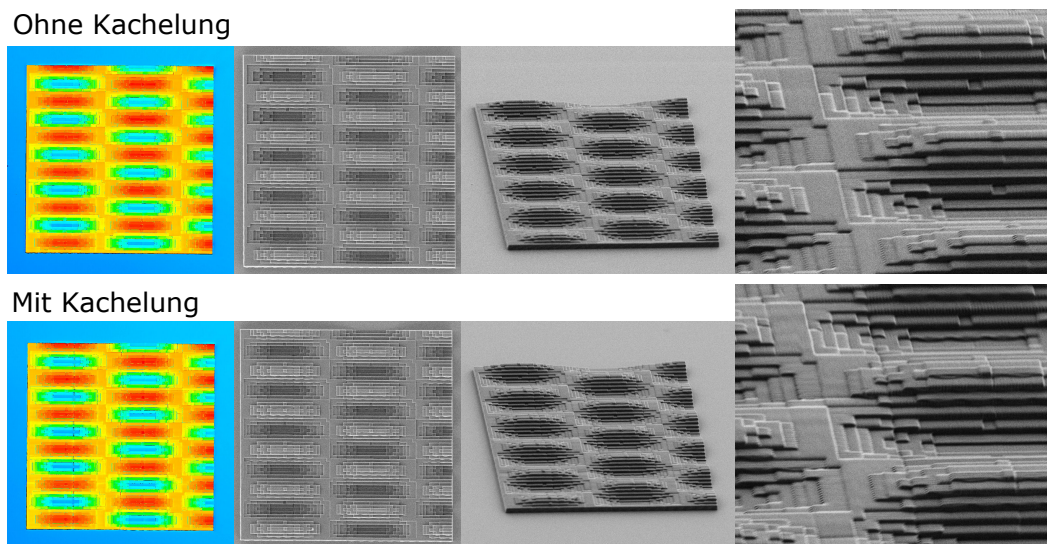


Abbildung 68: Einfluss der Kachelung auf die Topographie eines DOEs.

zwischen der oberen Zeile (ohne Kachelung) und der unteren Zeile (mit Kachelung) zu erkennen. Bei der Herstellung ist außerdem die Brechzahlfehlanspassung und damit der in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebene Focus-Shift zu berücksichtigen. Um diesen zu quantifizieren, wurden systematisch (4 × 4)-Test-DOEs bestehend aus je 16 Pixeln in unterschiedlicher Anordnung geschrieben und mittels AFM und LSM vermessen. Ohne zusätzliche Korrektur weichen die gemessenen Höhen um den Faktor 0.889 ± 0.020 von der Sollhöhe ab. Daher wurde ein entsprechender Korrekturfaktor von 1.125 verwendet. Dies ist in Abbildung 69 (a) vor der Kalibrierung und Abbildung 69 (b) nach erfolgter Kalibrierung anhand von 1.5 μm hohen Pixeln gezeigt [39]. Da der Focus-Shift

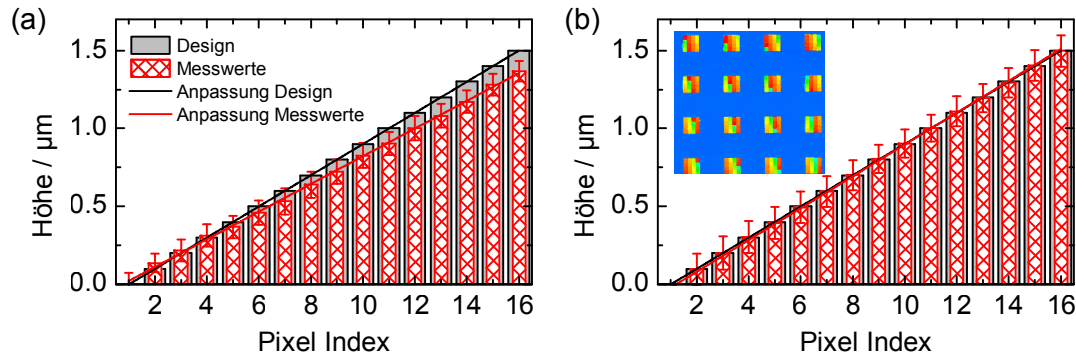


Abbildung 69: DOE-Pixelhöhen. (a) Mittels LSM ermittelte Pixelhöhe und (b) Pixelhöhe nach Korrektur um den Faktor 1.125

linear ist, kann dieses Ergebnis auch auf andere Pixelhöhen angewendet werden. Im Inset von Abbildung 69 (b) ist außerdem ein solches Kalibrier-DOE dargestellt.

Nach erfolgter Kalibrierung wurde zur Demonstration eines großen DOEs ein 16-Stufen DOE berechnet, das als Beugungsbild das bekannte Bild von Albert Einstein mit herausgestreckter Zunge generiert, wenn es mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ beleuchtet wird (das Design dafür ist erst an späterer Stelle in Abbildung 72 zu sehen). Dafür wurde ein noch nicht veröffentlichter Algorithmus des Fraunhofer IOF in Jena verwendet, der statt 2π -Phasensprüngen größere Phasensprünge, ϕ , verwendet, um eine höhere Effizienz zu erreichen. Dadurch resultieren gemäß der bekannten Gleichung

$$h = \frac{\lambda\phi}{2\pi(n_2 - n_1)} \quad (54)$$

nicht maximal $1.5 \mu\text{m}$ hohe Pixel, sondern Pixel mit Höhen zwischen $h = 0 \mu\text{m}$ und $6.42 \mu\text{m}$ (Brechzahl von OC-V ≈ 1.502). Die Höhen der einzelnen Pixel entsprechen exakt ganzzahligen Vielfachen des Quotienten aus maximaler Höhendifferenz und dem jeweiligen geschriebenen Phasenlevel (hier 16). Das berechnete DOE wurde auf einer Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ aus (16×16) einzelnen Kacheln mit einer Pixelgröße von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ geschrieben und anschließend charakterisiert. Zunächst wurde die Verteilung der einzelnen Höhenlevel und die Qualität des DOEs an den Rändern der Kacheln mittels LSM überprüft. Abbildung 70 zeigt Ausschnitte aus der Mitte dieses DOEs (50x Vergrößerung) und von den vier Ecken (150x Vergrößerung). Eine sinnvolle Abbildung aller 1024×1024 DOE-Pixel ist aus Darstellungsgründen nicht möglich. Wie in den Voruntersuchungen (Abbildung 68) sind auch hier fast keine Nähte an den Übergängen zwischen den Kacheln zu erkennen.

Neben dieser bloßen Qualitätskontrolle wurde die Topographie des hergestellten DOEs stichprobenartig mit dem Design verglichen. Dazu wurden je ca. (30×40) DOE-Pixel aus den Ecken des hergestellten DOEs auf Bildpixel numerisch diskretisiert (effektive Reduzierung der Daten- bzw. Bildauflösung) und mit den entsprechenden Pixeln des Designs verglichen. Die Auswertung für die untere Rechte Kante des DOEs ist in Abbildung 71 zu sehen. Für alle ausgewerteten 24321 Pixel ergab sich als Steigung der gemessenen Pixelhöhen, wenn man sie gegen die DOE-Stufe (oder Pixel Index) aufträgt, $(0.4373 \pm 0.0100) \mu\text{m}$ was im Rahmen des Fehlers gut mit dem Design ($0.4278 \mu\text{m}$) korrespondiert. Die einzige Abweichung ist eine konstante Stufe von

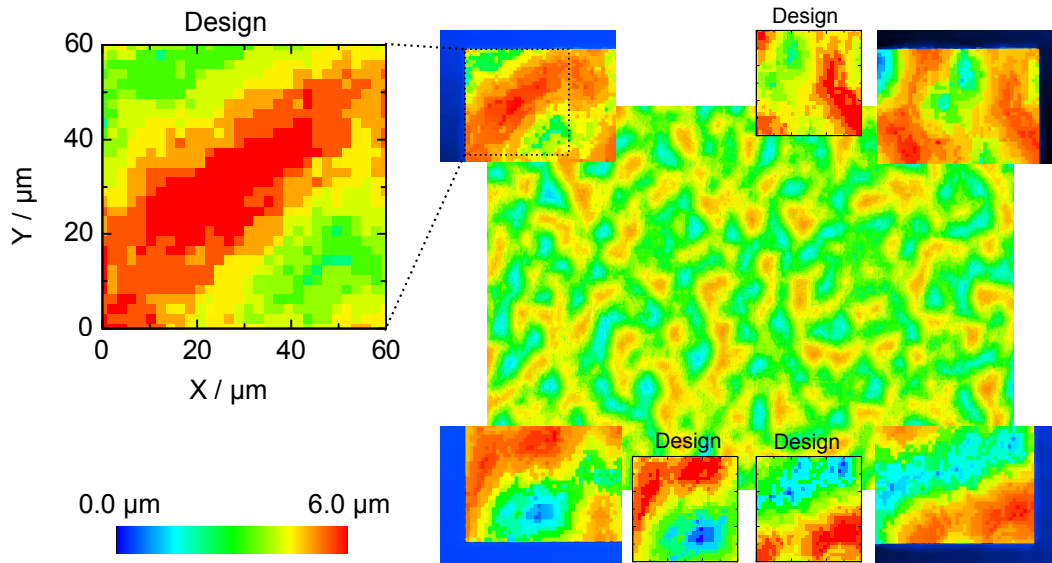


Abbildung 70: Topographie des hergestellten großen DOEs im Vergleich zum Design.

0.4 μm , die eine gleichbleibende Phase verursacht und auch in Abbildung 71 (a) erkennbar ist. Die Hauptfehlerquelle bei dieser Auswertung ist die Diskretisierung der DOE-Pixel auf Bildpixel, die von der Einstellung des gemessenen Bildausschnitts abhängt. Entspricht dieser in seiner Ausdehnung nicht einem ganzzahligen Vielfachen des Designs, wird beim Reduzieren auf die Designauflösung ggf. durch zwei DOE-Pixel interpoliert. Dies führt dazu, dass in Differenzbildern zwischen Design und hergestellter Struktur Pixelabweichungen von bis zu $\pm 0.4 \mu\text{m}$ auftreten, die nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, wenn man beispielsweise die Höhe im Zentrum eines Pixels mit der Designhöhe vergleicht. Dieser Effekt ist in Abbildung 71 (b) gut zu erkennen.

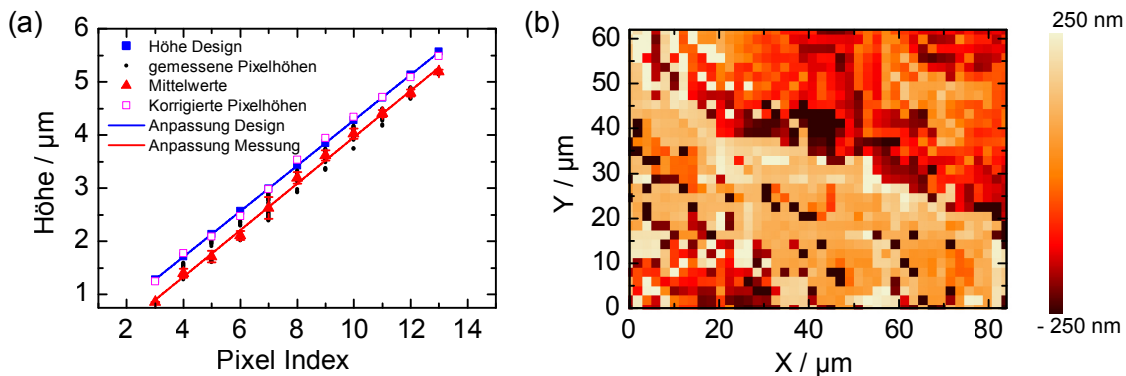


Abbildung 71: Höhenauswertung der unteren rechten Kante des hergestellten großen DOEs. (a) Verlauf der Pixelhöhen nach DOE-Stufe. (b) Differenzbild der Topographie.

Obwohl die Topographie des hergestellten DOEs also mit dem Design übereinstimmt, ist das Beugungsbild unerwartet schlecht. Dies ist in Abbildung 72 zu sehen, in dem Abbildung 72 (a) die Zielintensitätsverteilung, Abbildung 72 (b) das berechnete Phasenprofil in Graustufen und letztendlich Abbildung 72 (c) das resultierende Beugungsbild zeigt. Ein Großteil der Intensität verbleibt in der 0. Beugungsordnung (heller Punkt in der Bildmitte) und der Kontrast des

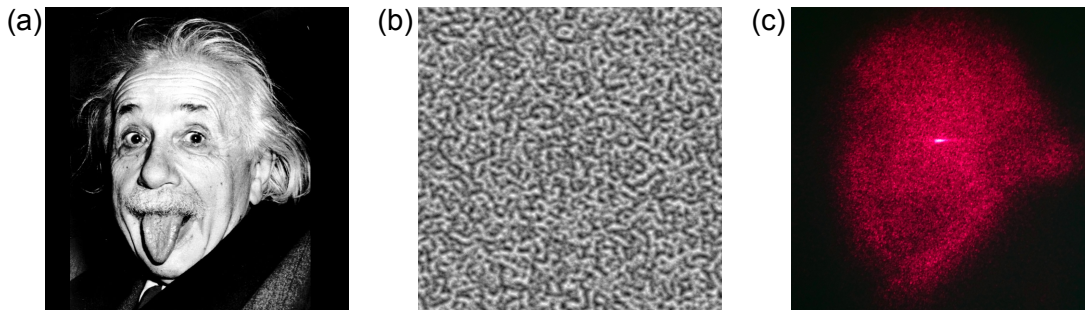


Abbildung 72: Design und Beugung des hergestellten DOEs. (a) Zielintensitätsverteilung. (b) Berechnetes Design. (c) Beugungsmuster des hergestellten DOEs.

Beugungsbildes ist sehr schlecht. Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass bei der Berechnung des DOEs davon ausgegangen wurde, dass ein Vielfaches der in Abbildung 72 (b) gezeigten Phasenverteilung mit einem Laser beleuchtet wird. Dies war bei der Messung nicht der Fall. Ein möglicher Grund für die hohe Intensität in der 0. Beugungsordnung kann durch genaue Betrachtung des Designs identifiziert werden. Dafür wurden die Höhen aller Pixel sortiert und in Abbildung 73 auf eins normiert aufgetragen. Wie erwartet liegen die Höhen kontinuierlich

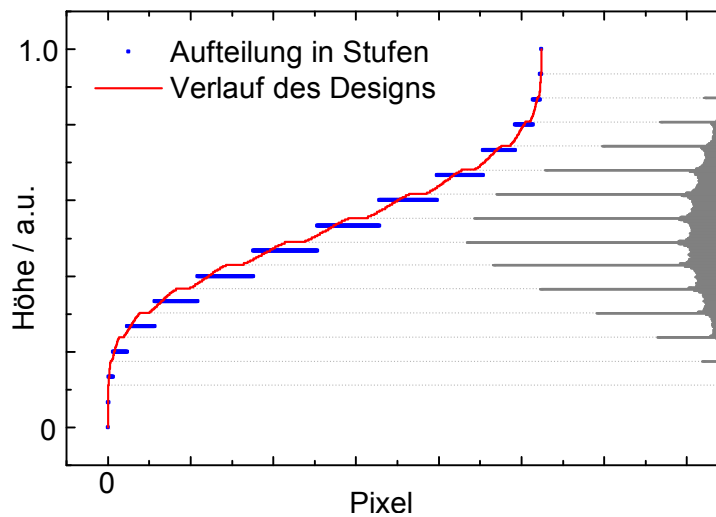


Abbildung 73: Analyse des DOE-Designs. (a) Nach Höhe aufsteigend sortierter Verlauf aller DOE Pixel, Diskretisierung für die Herstellung und Histogramm. (b) Graustufenbild als Design (oben) und resultierendes Beugungsbild (unten).

zwischen 0 und 1, was 0 bis 255 Graustufen entspricht und an der roten Linie erkennbar ist. Allerdings gibt es insgesamt 14 Grauwerte, die besonders häufig vorkommen, was im grau eingezeichneten Histogramm zu erkennen ist. Bei der numerischen Diskretisierung der 16 DOE-Stufen wurden die Grauwerte allerdings direkt auf die Höhen von 16 Stufen herunter gerechnet (blau eingezeichnete Punkte). Dadurch korrespondierte die Diskretisierung offensichtlich nicht mit der Häufigkeitsverteilung der Graustufen, so dass ein Großteil der hergestellten DOE-Pixel nicht auf der richtigen Höhe liegt. Der Unterschied beträgt dabei deutlich über 100 nm, was sich auf die Beugung des Lichts auswirkt. In weiteren Versuchen soll daher eine zum Design passende Diskretisierung vorgenommen werden. Außerdem soll die Herstellung von DOEs unter Verwendung von

Galvoscantern untersucht werden. Durch die Bewegung des Brennpunkts im Sichtfeld des Objektivs muss deutlich weniger Masse als bei Verwendung von Lineartischen beschleunigt werden, was zu einer Prozessbeschleunigung um den Faktor 100 führen kann. Dabei spielen sicherlich andere Fertigungs-relevante Einflüsse, wie z.B. die Planarität des Sichtfeldes und Homogenität der Intensität im Sichtfeld, eine große Rolle. Auch der Vernetzungsgrad des OCs wird sich aufgrund der höheren Geschwindigkeiten ändern, selbst wenn eine ähnliche Photonendosis eingebracht wird, wie in den hier vorgestellten Versuchen. Zusammen mit Abformtechniken bietet die 2PP von DOEs insgesamt das Potential für eine Fertigung auch größerer Stückzahlen [40, 231].

4.3.3. Weitere Strukturen

4.3.3.1. Index-Strukturierung Eine weitere Anwendung der 2PP ist die Herstellung von optischen Wellenleitern durch fs-Laser-induzierte Erhöhung der Brechzahl wie z.B. von Bichler, Houbertz und anderen [43, 173, 232, 233] gezeigt. Dabei ist besonders vorteilhaft, dass der Wellenleiter erst nach der Montage der zu verbindenden Komponenten - z.B. eine Laserdiode und eine Photodiode - erzeugt wird und diese Komponenten somit nicht mit den kleinen Toleranzen der Optik von wenigen Mikrometern positioniert werden müssen. Außerdem ist die Wellenleiterherstellung mittels TPA gegenüber konventioneller UV-Lithographie erheblich vereinfacht. Während dort bis zu 20 Prozessschritte inkl. mehrerer Entwicklungsschritte notwendig sind, beschränkt sich die TPA-Herstellung typischerweise auf das Aufbringen des Materials (Überschichten der zu verbindenden Komponenten), eine Vorbehandlung (thermisch oder UV-Licht), das Schreiben des Wellenleiters und einen abschließenden Fixierungsschritt. Ein Entwicklungsschritt, wie typischerweise in der 2PP durchgeführt, ist hier i.A. nicht nötig.

Auf molekularer Ebene beruht der Prozess auf einer Laser-induzierten, lokalen Verarmung von schnell beweglichen Monomeren. Während der Prozessierung wird bereits eine Vernetzung und damit eine Verdichtung sowie eine Brechzahlerhöhung induziert. Entscheidend ist die nachgelagerte so genannte Selbstentwicklung, bei der bewegliche Monomere in der vernetzten Matrix in die belichteten Bereiche diffundieren und eine weitere Verdichtung herbeiführen (Massentransport) [206, 234–236]. Polymerkettenwanderung ist ein dem entgegengesetzter Prozess [206].

Bisher wurde dieser Prozess meist mit fs-Verstärkersystemen und entsprechend hohen Pulsenergien ausgelöst [46, 237]. Nur wenige Gruppen verwenden fs-Oszillatorsysteme, um Brechzahlkontraste mittels TPA zu induzieren [238–240]. Die folgenden Ausführungen demonstrieren, dass es ebenso möglich ist, in OC-Systemen mit Laseroszillatoren Indexstrukturen zu erzeugen. Dafür wurde ein modifiziertes Materialsystem, das OC-V ähnelt und Monomere enthält, verwendet.

Als Demonstratorstrukturen wurden senkrecht zum Substrat Wellenleiter mit einer Länge von 75 μm geschrieben. Die Probenkonfiguration gleicht dabei der in Abschnitt 3.2.2 Beschriebenen. Anders als im Stand der Technik, wo aufgrund der geringen eingesetzten NA meist nur elliptische Wellenleiterquerschnitte möglich waren und die Wellenleiter Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$ (Multimode) aufwiesen, wurde hier das Hoch-NA-Objektiv eingesetzt und der Querschnitt des Wellenleiters über die Rastertrajektorien definiert. Dies ist schematisch in Abbildung 74 (a) für zirkulare-, elliptische- und Gradientenindex-Geometrien gezeigt. Für die Strukturierung wurden Durchmes-

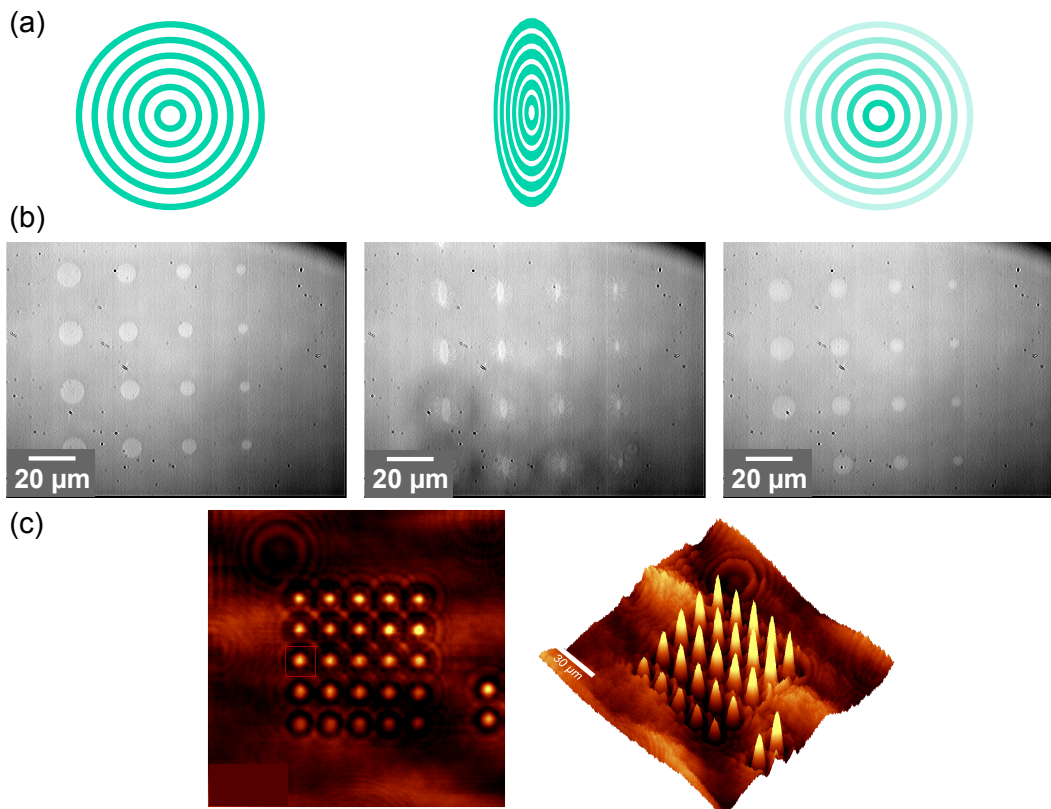


Abbildung 74: Herstellung von Wellenleitern mittels 2PP. (a) Schematische Darstellung der Trajektorien zur Realisierung verschiedener Wellenleiter-Querschnitte. (b) Mikroskopaufnahmen der gefertigten Wellenleiter. (c) Transmittierte Intensität.

ser zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$, Rasterabstände von $0.25\ \mu\text{m}$ (radial) und $0.5\ \mu\text{m}$ (axial) und ein Leistungsbereich von $1300\ \mu\text{W}$ bis $2200\ \mu\text{W}$ in $100\ \mu\text{W}$ -Schritten gewählt. Bei den elliptischen Wellenleitern beträgt die Elliptizität 3:1 und bei den Gradientenindexleitern wurde die Leistung von innen nach außen um insgesamt $1000\ \mu\text{W}$ ausgehend von der eingestellten Maximalleistung linear vermindert. Beispielhafte Arrays dieser Wellenleiter zeigt Abbildung 74 (b) im Durchlicht-Mikroskop für die betrachteten Geometrien. Es ist deutlich zu sehen, dass der geschriebene Bereich bereits heller erscheint, was auf Lichtleitung hindeutet. Auch die drei Geometrien konnten gut dargestellt werden, wobei der Indexgradient (rechts) kaum zu sehen ist. Hier wäre ein weiteres Absenken der Laserleistung ggf. bei Erhöhung des gesamten Durchmessers in weiteren Versuchen angebracht. Die Lichtleitung der Indexstrukturen wurde mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Aufbau ermittelt und ist in Abbildung 74 (c) für runde Wellenleiter gezeigt. Dabei wurde das Laserlicht mit dem invertierten Mikroskop auf die unten liegende Facette der Wellenleiter fokussiert und gleichzeitig das Objektiv des oberen Mikroskops lateral in Deckung gebracht. Beim Bewegen der Probe wird somit ein hohes Intensitätssignal gemessen, wenn sich ein Wellenleiter genau zwischen den Brennpunkten beider Objektive befindet und so das unten eingekoppelte Licht oben wieder auskoppelt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass diese Messung der Lichtleitung nicht exakt die im Wellenleiter geführte(n) Mode(n) abbildet, sondern nur generell die Lichtleitung per se belegt. Grund dafür ist, dass die Probe selbst zwischen beiden Objektiven bewegt wird und nicht nur das obere Objektiv die ausgekoppelte Mode abtastet. Wäre

dies möglich gewesen, hätte die ausgekoppelte Intensitätsverteilung und die numerische Apertur des Wellenleiters bestimmt werden können, was Rückschlüsse auf den im Wellenleiter realisierten Brechzahlhub erlaubt hätte. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Brechzahlhubs basiert auf einer numerischen Auswertung des Modenbildes auf einer CCD-Kamera [241]. Auch dies war nicht anwendbar, weil sich die im Gerät verbaute Kamera nicht derart hinsichtlich Empfindlichkeit und Belichtung einstellen lässt, dass eine akkurate Abbildung der Mode möglich war. Insgesamt bietet die TPA-Strukturierung großes Potential für die präzise Fertigung von 3D-Single-Mode Wellenleitern mit wählbarer Querschnittsgeometrie, auch wenn nach aktuellem Stand keine konkreten Aussagen über den realisierbaren Indexhub, mögliche Krümmungsradien und Verluste gemacht werden können und die Fertigungsgeschwindigkeit für Anwendungen außerhalb des Labors zu gering ist. Ebenso ist die Fertigung von Volumen-Indexstrukturen prinzipiell möglich.

4.3.3.2. Vortexplatten Die 2PP eignet sich außerdem zur Herstellung von Phasenplatten, die optische Vortices generieren können. Darauf soll im Folgenden knapp eingegangen werden. Vortexplatten dienen dazu eine homogene Intensitätsverteilung in eine ringförmige Mode (auch Donut-Mode genannt) umzuwandeln [242, 243]. Diese hat die spezielle Eigenschaft keine Intensität auf der optischen Achse aufzuweisen, womit sie sich z.B. für Anwendung in der STED-Mikroskopie und STED-Lithographie eignet [50, 77, 244, 245]. Die mathematische Voraussetzung zur Generation der Donut-Mode ist eine zusätzliche zirkular von 0 bis 2π variierende Phase mit einem sehr scharfen Übergang und einer zentralen Diskontinuität. Diese Phase wird in einer Vortexplatte durch die vom Licht durchlaufene Topographie erzeugt.

Zur Realisierung von Vortexplatten mit der 2PP wurden zwei Rasterstrategien eingesetzt: 1. Volle XYZ-Rasterung des Volumens und 2. Rasterung in Spiralbahnen analog zu der Strategie aus Abschnitt 4.3.1, jedoch mit einer gleichzeitigen Z-Bewegung bei der Erzeugung eines Ringes. Das Resultat für eine volle XYZ-Rasterung einer solchen Platte ist in Abbildung 75 anhand von REM- und AFM-Aufnahmen für eine Stufenhöhe von $4.3\ \mu\text{m}$ gezeigt. Diese Platte mit $250\ \mu\text{m}$ Radius

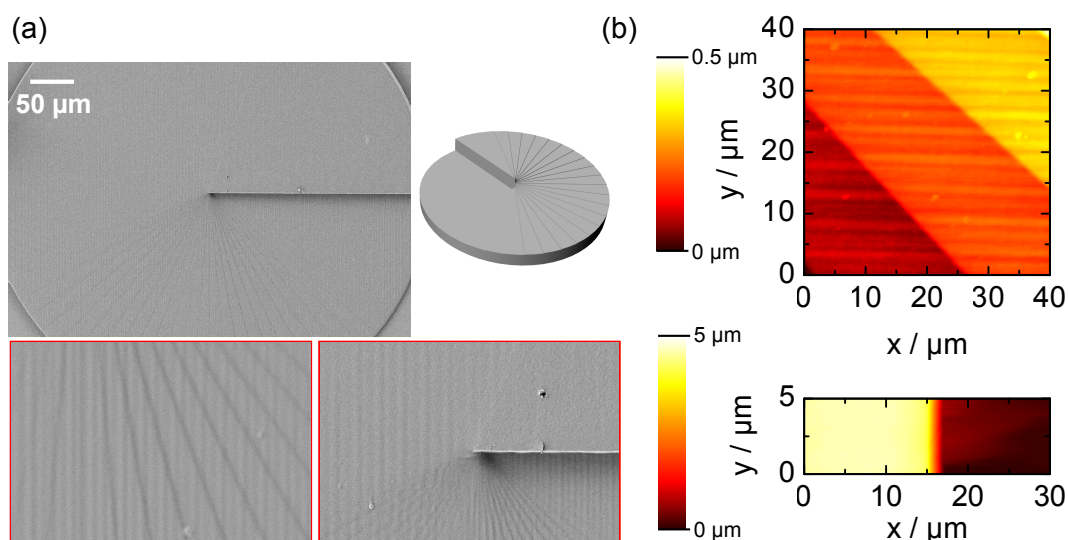


Abbildung 75: Mit voller XYZ Rasterung hergestellte Vortexplatte. (a) REM Aufnahmen und CAD Design. (b) AFM-Topographiecharakterisierung.

wurde in OC-V mit $P = 4000 \mu\text{W}$, $v = 1 \text{ mm/s}$ und $dxy = 0.2 \mu\text{m}$ geschrieben. In beiden Aufnahmen sind deutlich Teile der 40 einzelnen Segmente, die bei der Z-Stapelung der Lagen entstanden sind, zu sehen. Diese weisen eine Höhendifferenz der Größenordnung 100 nm auf, was im oberen Teil von Abbildung 75 (b) sehr gut zu sehen ist. Neben diesen gewollten axialen Abstufungen ist hier auch eine Modulation der auf der gesamten Oberfläche in X-Richtung zu sehen, deren Periode von ca. $2.5 \mu\text{m}$ (Peak-to-Valley-Höhe ca. 30 nm bis 50 nm) nicht mit dxy korreliert. Der Ursprung dieser Modulation könnten auch hier Schwankungen der Laserleistung sein oder ggf. auch Inferenzeffekte beim Fokussieren des Lasers durch bereits polymerisierte Lagen innerhalb der Struktur. Im unteren Teil von Abbildung 75 (b) ist die Topographie der maximalen Stufe, die auf $5 \mu\text{m}$ eingestellt wurde, zu sehen.

Eine Rasterung mit Spiralbahnen ist in Abbildung 76 gezeigt. Hier wurde eine Platte mit Radius

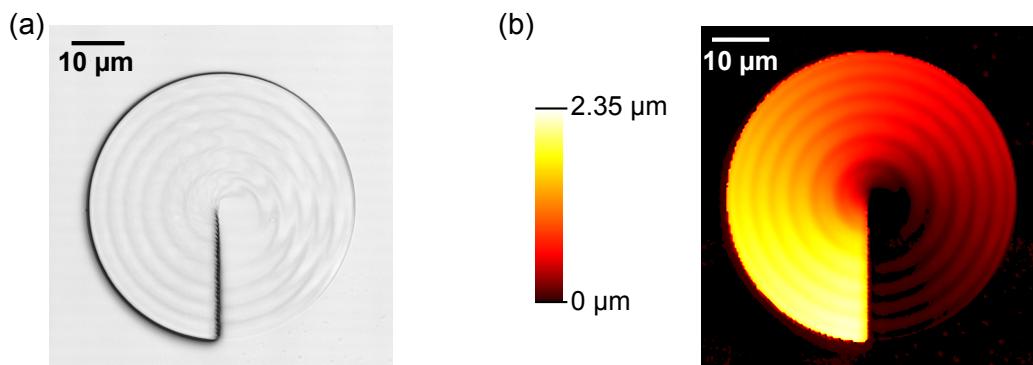


Abbildung 76: Mit spiralförmiger Rasterung hergestellte Vortexplatte. (a) Optische Aufnahme (b) Höhenbild.

$25 \mu\text{m}$ ebenfalls in OC-V realisiert, wobei $dr = 0.1 \mu\text{m}$, $v = 500 \mu\text{m/s}$ und $P = 1800 \mu\text{W}$ gewählt wurden. Die eingestellte Sollhöhe beträgt $2.5 \mu\text{m}$. Anhand der Abbildung im Lichtmikroskop und LSM ist sehr gut zu sehen, dass die geforderte Geometrie mit den obigen Parametern gut reproduziert wurde. Allerdings befindet sich die Diskontinuität nicht exakt in der Mitte, was ggf. mit den sehr hohen radialen Beschleunigungen und damit erhöhten Positionsfehlern der Achsen im Zentrum der Platte zusammenhängen kann. Eventuell erzeugt die Aufnahme am Lichtmikroskop aufgrund der fehlenden Tiefenschärfe auch nur einen falschen Eindruck der Lage der Diskontinuität. Außerdem sind analog zu den Mikrolinsen aus Abschnitt 4.3.1 ringförmige Modulationen mit Periode $3.2 \mu\text{m}$ und Peak-to-Valley-Höhe von 100 nm zu beobachten, die auch hier mit Schwankungen der Laserleistung zu begründen wären.

Insgesamt konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass beide Rasterstrategien für die Herstellung von Vortexplatten grundsätzlich geeignet sind. Allerdings beträgt die Herstellungsdauer mit voller XYZ-Rasterung ein Vielfaches der ringförmigen Rasterung. In weiteren Versuchen ist die Sollhöhe auf einen Phasenunterschied von 2π einzustellen. Dazu ist nach mit einer maximalen Höhe nach Gleichung (54) eine Höhe von $h = 1259 \text{ nm}$ bei $\lambda = 632 \text{ nm}$ notwendig. Außerdem ist der Radius der Platte in den mm -Bereich auszudehnen und die optische Funktion z.B. ähnlich wie bei Gissibl et al. [246], die allerdings eine andere Geometrie verwenden, nachzuweisen.

4.3.3.3. Axikon-Hybridlinsen Eine ringförmige Intensitätsverteilung lässt sich auch durch eine Kombination einer Axikon-Linse mit einer herkömmlichen fokussierenden Optik realisieren, wobei dabei kein optischer Vortex wie im vorangehenden Abschnitt entsteht [38, 247]. Bhuian et al. [248, 249] schlagen vor, dies zur Beschleunigung der Herstellung von ringförmigen Strukturen einzusetzen. Durch diese semi-parallele Belichtung bei der jeweils ein durch die ringförmige Intensität ebenfalls ringförmiger Voxel innerhalb einer Belichtungsdauer $t < 1$ s entsteht, können insbesondere poröse Scaffolds für Zellkulturexperimente sehr effizient hergestellt werden. Noch weiter würde sich diese Parallelisierung voran treiben lassen, wenn man mehrere ringförmige Voxel in einem Array nebeneinander hätte. Daher wurde eine Kombination von Axikon und Fokussierlinse mit ringförmiger IPSF durch einen mikrooptischen Ansatz realisiert. Das Design einer solchen „Axikon-Hybrid“-Mikrolinse ist in Abbildung 77 (a) gezeigt.

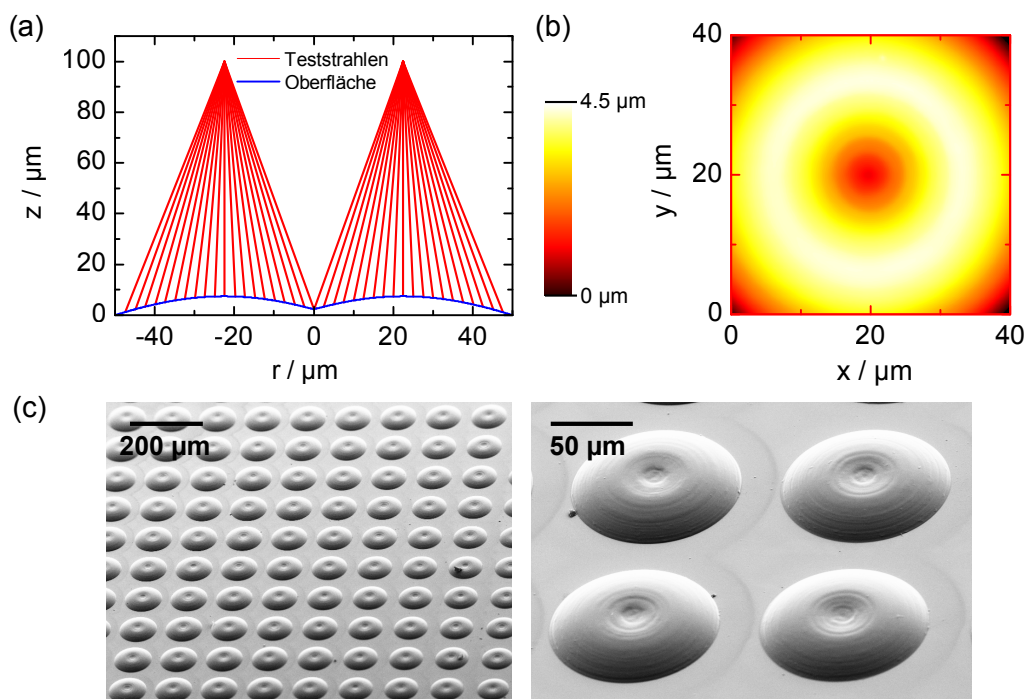


Abbildung 77: Design und Charakterisierung der Axikon-Hybridlinse. (a) Design der Axikon-Hybridlinse. (b) Charakterisierung der Oberfläche mit AFM. (c) REM-Aufnahmen einer Linsenanordnung.

Im Wesentlichen besteht es aus einer Kombination der Oberflächen eines Axikons und einer Fokussierlinse und damit der optischen Wirkung beider Elemente. Zur Berechnung der IPSF wurde ein Programm geschrieben, das die (noch zu definierende) rotationssymmetrische Oberfläche entlang des Profils abtastet und die lokale Krümmung der Oberfläche nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz derart berechnet, dass ein parallel zur optischen Achse einfallender Strahl genau in die gewünschte Position des Ringes gebrochen wird. So entsteht nach Iteration der Prozedur über die Oberfläche der Linse vom Linsenaußenradius bis in ihr Zentrum eine kontinuierliche Oberflächenfunktion. Für die weiteren Experimente wurde eine Linse mit Radius $r = 50 \mu\text{m}$ und der maximalen Höhe $h_{Linse} = 7.43 \mu\text{m}$ berechnet. Diese fokussiert das Licht in einen Ring mit Radius $r_{Ring} = 22.5 \mu\text{m}$ in einer Entfernung von $f_L = 100 \mu\text{m}$. Anschließend wurde das

Profil mit Hilfe eines Skriptprogramms in G-Code umgewandelt und mit derselben Strategie wie in Abschnitt 4.3.1 strukturiert. Eine so hergestellte Linse ist in Abbildung 77 (b) anhand einer AFM-Messung (Ausschnitt) und in Abbildung 77 (c) in einer REM-Aufnahme gezeigt. Als Material wurde erneut OC-V und als Herstellungsparameter $v = 500 \mu\text{m/s}$, $d_{xy} = 0.1 \mu\text{m}$ und $P = 3000 \mu\text{W}$ gewählt. Es ist gut zu erkennen, dass das rotationssymmetrische Linsenprofil trotz der vergleichsweise geringen Höhe dargestellt werden konnte. Wie bereits diskutiert, sind auch hier in den REM-Aufnahmen ringartige Überstrukturen zu erkennen, die auf Schwankungen der Laserleistung zurückgeführt werden können und ggf. zu einer ungewollten Beugung des einfallenden Lichts führen.

Zur Überprüfung der optischen Funktion wurden die IPSF mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verfahren abgetastet. Dafür wurden 40 Bilder über eine Distanz von $200 \mu\text{m}$ mit einer

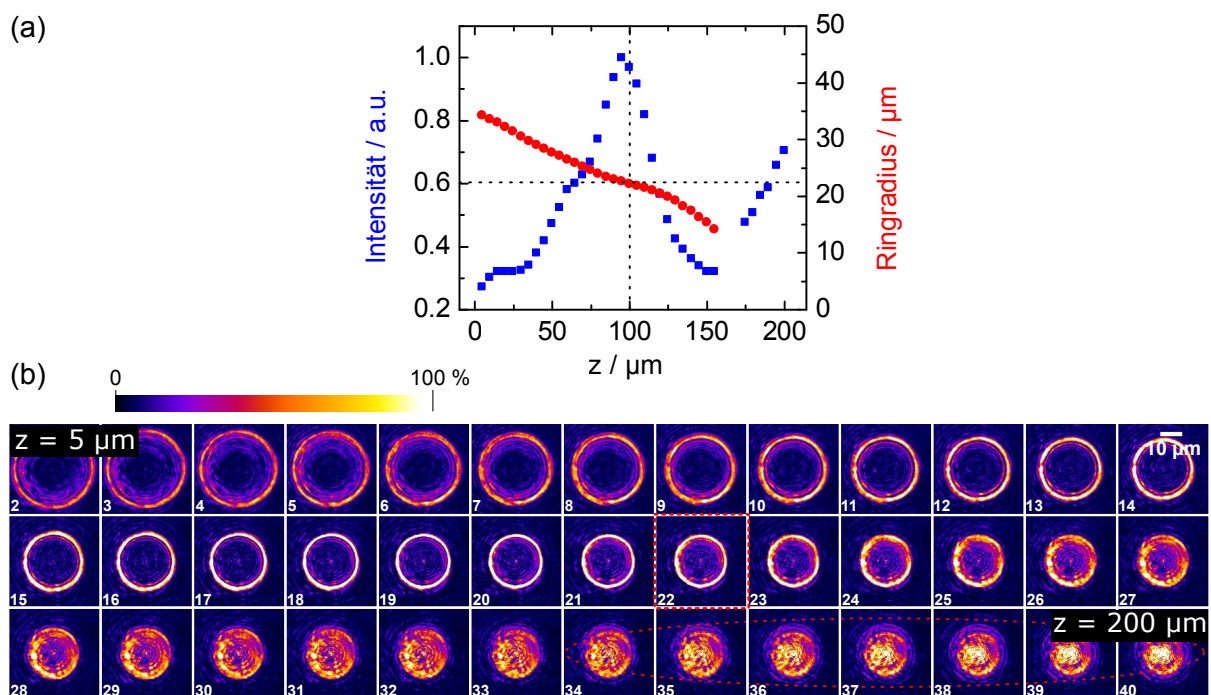


Abbildung 78: Optische Charakterisierung der Axikon-Hybridlinse. (a) Entwicklung der maximalen Intensität und des Ringradius in Abhängigkeit der Z-Position. (b) Z-abhängige Serie der lateralen IPSF.

Auflösung von 256×256 Bildpunkten und einer Größe von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Diese wurden mittels einer 2D-Oberflächenanpassung angepasst, wobei als Funktion eine mit Abstand $r_{Ring}(z)$ um das Ringzentrum rotierende Gauß-Glocke zugrunde gelegt wurde. Die so bestimmte Maximalintensität, I_0 , und der resultierende Ringradius sind in Abbildung 78 (a) gegen den Abstand von der Linsenoberfläche aufgetragen. Dabei wird insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie deutlich, d.h. die Intensität erreicht bei einer Brennweite von $94.5 \mu\text{m}$ ihr Maximum und der Ring hat dort einen Radius von $22.5 \mu\text{m}$. Auffällig ist allerdings auch eine erneutes Ansteigen der Intensität in größerer Entfernung. Dies wurde auch von Bhuian et al. [248] beobachtet und ist charakteristisch für die Anordnung aus Axikon und konvexer Linse. Es entsteht ein lateral sehr schmales, aber axial weit ausgedehntes Intensitätsmaximum. Im Rahmen

einer Strukturierung wäre dies allerdings nicht zwingend hinderlich, da der daraus resultierende Voxel weit entfernt von der Zielstruktur entstehen würde und mangels eines Kontaktpunkts zum Substrat oder zu bereits verfestigtem Polymer bei der Entwicklung verloren gehen würde. Die in Abbildung 78 (a) bereits ausgewerteten Daten sind in Abbildung 78 (b) anhand von Ausschnitten aus den aufgenommen Bildern dargestellt. Auch hier sind die oben beschriebenen Effekte in Bild 22 anhand des Rings mit maximaler Intensität und den Bildern 34 bis 40 anhand des weiteren Intensitätsmaximums klar zu sehen.

Wie oben angedeutet, ließe sich die Herstellung von Scaffolds mit ringförmigen Einheitszellen mit dieser recht einfachen Methode stark beschleunigen. Eine „Einheitszelle“ mit 50 μm Durchmesser und 20 μm Höhe würde z.B. konventionell gefertigt ca. 20 separate Ringe erfordern, deren Herstellung jeweils mit $v = 0.5 \text{ mm/s}$ ca. 0.5 s (inkl. Beschleunigung und Abbremsen) dauern würde. Das bedeutet eine Dauer von ca. 10 s pro Einheitszelle. Unter Einsatz der „Axikon-Hybrid“-Mikrolinse müsste nur die Z-Position während der Belichtung um die geforderte Zellhöhe verändert werden, was bei typischen Belichtungszeiten von Voxeln im Bereich 100 ms, innerhalb von 1 bis 2 s geschehen könnte. Stankevicius et al. [250] gehen sogar von einer Beschleunigung um den Faktor 500 aus. Außerdem liegt großes Potential in der Verwendung eines Arrays als multi-fokales Element zur weiteren Parallelisierung der Herstellung.

4.3.3.4. Künstliche Blutgefäße Schließlich soll in diesem Abschnitt ein knapper Ausblick auf Anwendungen der 2PP im Bereich Life-Science gegeben werden. In der Literatur finden sich bereits viele Publikationen, die sich mit der Herstellung von speziell geformten Strukturen für gesteuertes Zellwachstum - so genannten Scaffolds - beschäftigen [10–14, 16]. Hierfür ist die 2PP prädestiniert, weil hochaufgelöste 3D Strukturen benötigt werden, um das Verhalten von Zellen entweder nur zu analysieren oder sogar im Bereich des Tissue-Engineerings für künstlichen Gewebeersatz zu unterstützen und zu steuern. Für diesen Bereich ist das Vorhandensein von Kapillargefäßen für die Versorgung des künstlichen Gewebes mit Nährstoffen sowie für die Entsorgung von Stoffwechselendprodukten unerlässlich. Daher wurde die 2PP-Herstellung von künstlichen Kapillaren untersucht. Abbildung 79 zeigt exemplarische Resultate für ein verzweigtes Gefäß. Dabei ist in Abbildung 79 (a) eine einfache Röhre als volle Struktur und zur Veranschaulichung aufgeschnitten dargestellt. Zur Fertigung wurde auch hier die Rasterung auf die Struktur angepasst. Da diese in der XY-Ebene liegt aber z.T. rotationssymmetrisch in der YZ-Ebene ist, wurden ringförmige Trajektorien in der YZ-Ebene in Kombination mit Beschleunigungsstrecken eingesetzt. Die Trajektorien lassen sich so realisieren, dass der Laser zeitweise ausgeschaltet wird und so gezielt Poren auf der Kapillare erzeugt werden, was in Abbildung 79 (b) zu sehen ist. Diese dienen im Tissue Engineering als Zugangswege für Nährstoffe oder Wachstumsfaktoren. Aus der Literatur ist außerdem bekannt, dass Zellwachstum durch mikroskopische Ankerpunkte begünstigt werden kann [251–253]. Diese zeigen Abbildung 79 (c) als geschlossene und (d) erneut als aufgeschnittene Struktur. Hier wurden gezielt einzelne Voxel an zufällig verteilten Stellen auf die Kapillarwand mit den in Abschnitt 4.1.2 gefundenen Parametern geschrieben. Zur Herstellung wurden jeweils Ringe im Abstand $dx = 0.5 \mu\text{m}$ bei $P = 800 \mu\text{W}$ und $v = 100 \mu\text{m/s}$ aneinander gereiht. Die Porengröße beträgt 2 μm und der Röhrendurchmesser liegt zwischen 12 und

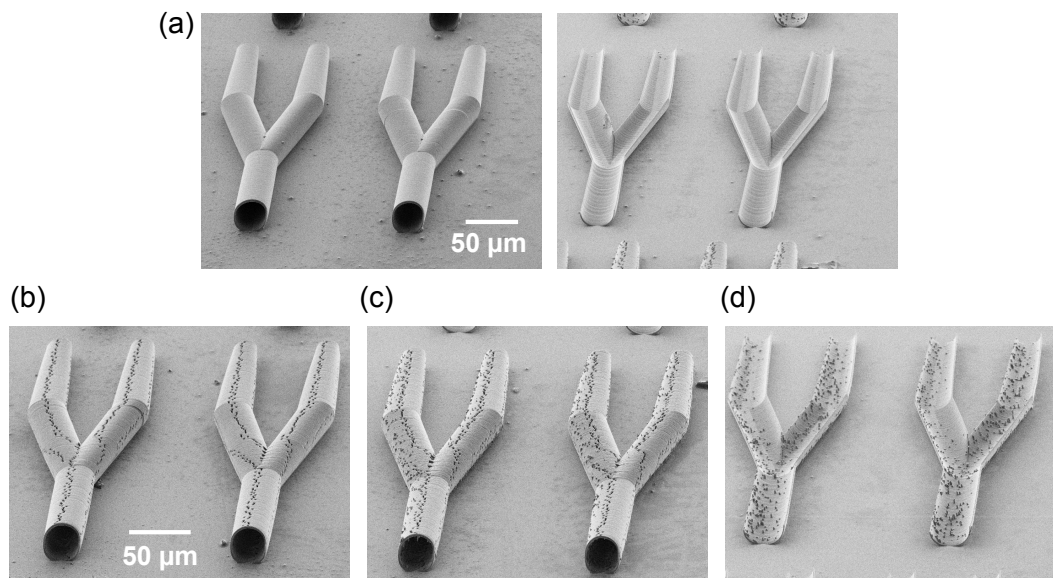


Abbildung 79: Mit 2PP hergestellte künstliche Blutgefäße. (a) Einfache Kapillare. (b) Kapillare mit $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großen Poren. (c) Kapillare mit Poren und Ankerpunkten. (d) Kapillare mit Ankerpunkten aufgeschnitten. (Zum Teil aus [17])

$20\ \mu\text{m}$ (je nach Position). Als Material fand OC-V Verwendung. Somit wurden erstmals mittels 2PP mikroskopische Hohlstrukturen mit Funktionalisierung in Form von Poren und Ankerpunkten hergestellt, die als künstliche Blutgefäße eingesetzt werden können. Eine dafür notwendige Charakterisierung der Zellwechselwirkung mit den hergestellten Strukturen erfolgt derzeit beim Projektpartner (Universität Würzburg und Fraunhofer IGB).

Neben der generellen Darstellbarkeit der Struktur spielen bei Life-Science Anwendungen auch andere Materialfaktoren eine entscheidende Rolle. So reagieren die Zellen sehr empfindlich auf unterschiedliche mechanische Eigenschaften des (3D) Substrats [254]. Auch die generelle Biokompatibilität des Materials sowie eine potentielle Degradierbarkeit sind Gegenstand aktiver Forschung [11, 255–259]. Die hinsichtlich der Herstellung von Kapillaren gefundenen Ergebnisse lassen sich außerdem ausgezeichnet auf den Bereich der Mikrofluidik übertragen, für den extrem feine 3D Leitungssysteme mit z.B. Filtern, Verzweigungen und sogar beweglichen Teilen denkbar wären.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Dissertation war es, den 2PP-Prozess auf einer neuen Materialplattform nutzbar zu machen, die den Stand der Technik erheblich verbessert. Diese Materialplattform der ORMOCER[®]e bietet maßgeschneiderte Eigenschaftsprofile für die jeweils adressierte Applikation. Dafür wurden im ersten Teil der Arbeit fundamentale Studien zur Vertiefung des Prozessverständnisses durchgeführt. Hier wurde eindrucksvoll gezeigt, dass die Voxellentstehung auf drei grundlegende Wechselwirkungsmechanismen - technisches Anregungsvolumen, Schwellwertprozess und chemisches Reaktionsvolumen - zurückzuführen ist. Diese Mechanismen wurden für neuartige OC-Systeme jeweils untersucht, wobei beispielsweise die nicht-lineare Absorption der Photoinitiatoren anhand von Z-Scan Experimenten, die den TPA-Querschnitt liefern, eindeutig nachgewiesen wurde. Neben der Effizienz der physikalischen Anregung konnte gezeigt werden, dass die räumliche Anregung

des Photoinitiators und die dadurch ausgelöste Vernetzungsreaktion im 3D-Volumen nicht konstant verläuft. Anhand von Simulationen und in Teilen auch durch experimentelle Daten wurde dabei deutlich, wie sehr sich Aberrationen auf die Z-Position des Brennpunkts und auf dessen Breite auswirken, was direkt zu Konsequenzen in der Strukturentstehung führt. Dazu gehört vor allem eine Stauchung oder Streckung der 3D-Struktur (je nach Brechzahl des OC-Systems) und eine tiefenabhängige Geometrie und Vernetzung des Voxels.

Der in inhibierten Materialsystemen auftretende Schwellwerteffekt wurde in dieser Arbeit ausgenutzt, um die erreichbare Strukturgröße deutlich unter die Beugungsbegrenzung zu bringen. Erstmals konnten in einem Styryl-haltigen OC-System Voxelgrößen im Bereich von 100 nm reproduzierbar erreicht werden, ohne dafür auf aufwendige Techniken wie STED-Lithographie zurückgreifen zu müssen. Bemerkenswert ist auch, diese Strukturdimensionen im 3D Volumen zu erhalten, was anhand einer Woodpile Struktur demonstriert wurde.

Im Rahmen der Voxelgrößenuntersuchungen konnte mehrfach nachgewiesen werden, dass sich einfache in der Literatur vertretene Wachstumsmodelle nur sehr bedingt auf die eingesetzten OC-Systeme übertragen lassen. So waren anhand von Modellen nur quantitative Aussagen z.B. über den Einfluss von Laserparametern (Leistung und Belichtungszeit) aber auch von Materialeigenschaften wie Typ des Photoinitiators und dessen Menge sowie die Art der vernetzbaren Gruppe auf die Voxelbildung zu treffen. Deswegen wurde erstmals ein numerisches Modell zur Simulation der Vernetzungsmechanismen in der 2PP entwickelt, das auf experimentellen Daten aus UV-DSC Experimenten beruht. Nur auf diese Weise ließen sich komplexere Mechanismen des chemischen Reaktionsvolumens näher betrachten. Dies funktionierte für eine kontinuierliche UV-Belichtung so gut, dass simulierte und experimentelle Daten für Vernetzungsgrad und Polymerisationsrate nahezu deckungsgleich waren. Je mehr der gepulste Anregungscharakter in Betracht gezogen wurde, desto größer waren allerdings die Abweichungen. Dies war zunächst in zeitaufgelösten μ -Raman-Experimenten evident, die erstmals die Vernetzung unter kontinuierlicher und gepulster Bestrahlung in den betrachteten OC-Systemen in-situ betrachtet haben. Als einer der Gründe für die starken Diskrepanzen zwischen kontinuierlicher UV-Belichtung und fs-Laser-Belichtung konnte eindeutig die sehr hohe Radikaldichte in der 2PP und damit verbundene abweichende Reaktionskonstanten identifiziert werden. Auch wenn die Simulationen somit nur qualitativen Charakter hatten, wurde gezeigt, dass sich Diffusion und Inhibierung negativ auf die Stabilität von Voxeln auswirken und es günstiger ist, die Belichtungszeit statt der Laserleistung bei konstanter Voxelgröße zu erhöhen.

Im Vorgriff auf den Applikationsteil wurde außerdem erstmals und systematisch mittels μ -Raman-Spektroskopie untersucht, wie der Vernetzungsgrad und schließlich die mechanischen Eigenschaften von den Herstellungsparametern Laserleistung und Rasterabstand abhängen. Hier wurde deutlich, dass mit der 2PP ähnliche Vernetzungsgrade wie in der konventionellen Lithographie zu erreichen sind. Außerdem wurde die Ausbildung von Oberflächen in den betrachteten OC-Systemen ausführlich untersucht. Dabei wurde nachgewiesen, dass sich OC-V am besten für mikrooptische Anwendungen eignet, weil es ein schnell reagierendes System mit einem starken Proximity-Effekt und entsprechend kleiner Rauheit ist.

Mit den gewonnenen fundamentalen Erkenntnissen, die insbesondere die Wahl des am besten geeigneten Materialsystems für die Anwendung ermöglicht haben, wurden verschiedene anwendungsrelevante Mikrostrukturen hergestellt, die im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt wurden. Dazu gehören asphärische Mikrolinsen, deren präzise Herstellung signifikant beschleunigt werden konnte. Die Genauigkeit der Herstellung ist gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbessert, reicht aber noch nicht für eine beugungsbegrenzte Abbildung. Im Falle von DOEs konnte ebenfalls eine gegenüber dem Stand der Technik stark verbesserte, sehr präzise und schnelle Herstellung demonstriert werden, wobei dort insbesondere die Kompensation des Focus-Shifts essentiell für eine korrekte Darstellung der DOE-Pixel ist. Außerdem ermöglicht die gewählte Schreibstrategie die Herstellung lateral ausgedehnter DOEs, die frei von Kachelartefakten sind.

Um zu demonstrieren, welche weiteren Anwendungsfelder sich durch ein gutes Prozessverständnis eröffnen, wurden abschließend weitere mikrooptische Strukturen, wie Vortexplatten und speziell geformte Linsen zur Generation von ringförmigen Brennvolumina aber auch optische Wellenleiter mit formbaren Querschnitten hergestellt. Einen Ausblick im Hinblick auf biologische Anwendungen und Mikrofluidik wurde schließlich mit der Herstellung von Hohlstrukturen in Form von funktionalisierten Y-Verteilern eindrucksvoll gegeben.

Selbstverständlich bleiben nach den hier dargestellten Untersuchungen noch viele Fragen offen. So kann kein ganzheitliches Fazit bezüglich der Voxelbildung gezogen werden, weil die beteiligten Prozesse viel zu komplex sind. Auch hinsichtlich der Vielzahl an möglichen Materialsystemen, die nicht nur kompatibel zum 2PP-Prozess sein müssen, sondern auch für die spätere Anwendung günstige Eigenschaften erfordern, scheint es taktisch sinnvoll, nicht alle möglichen Aspekte zu untersuchen und zu verstehen, sondern sich auf die Einflüsse zu beschränken, die für den Fertigungsprozess relevant sind. In weiteren Versuchen soll daher zunächst mit den in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen weiter gearbeitet und dabei insbesondere auf Galvoscan-nerntechnik zur weiteren Prozessbeschleunigung zurückgegriffen werden. Für 2.5D-Strukturen ist ebenfalls die Untersuchung von Replikationsprozessen erforderlich. Materialeitig ist besonders die Verwendung von Thiol-Systemen eine Option in der Zukunft, da diese viele Nachteile der Radikalpolymerisation (langsame Rate, Schrumpfung und Spannung, verbleibende Monomere, Inhibierung) nicht zeigen. Auch die Strukturierung von Komposit-Systemen bestehend aus OC-Matrix und Nanopartikeln sowie von aktiven oder metallischen Materialsystemen könnte in der Zukunft ganz neue Anwendungsfelder erschließen.

6. Anhang

A. Reaktionsschema von Irg369 und Kettenbildung

Abbildung 80 stellt die Anregung des Photoinitiators Irg369 und eine anschließende Kettenbildungsreaktion mit Methacrylat beispielhaft dar.

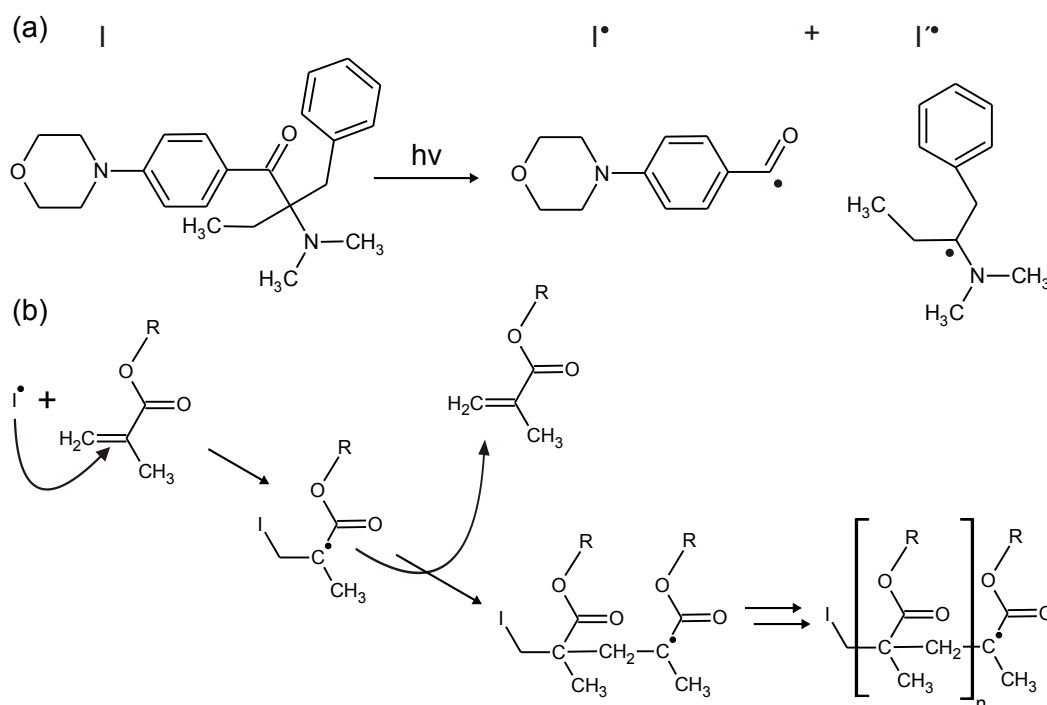


Abbildung 80: Zerfalls- und Reaktionsschema von Irg369. (a) Zerfall des Photoinitiatormoleküls nach Absorption eines oder mehrerer Photonen ($h\nu$) durch Norrish Typ I Zerfall [100]. (b) Kettenbildung durch Reaktion des Photoinitiatorradikals mit Methacrylat.

B. Fehlerfortpflanzung bei Z-Scan

Der Fehler im TPA-Querschnitt wurde nach Gleichung (21) aus den fehlerbehafteten Größen m , w_0 , τ_p und ρ_0 durch Fehlerfortpflanzung bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass ρ_0 keine direkte Observable ist, sondern sich nach

$$\rho_0 = \frac{\text{Teilchenzahl}}{\text{Volumen}} = \frac{N_A \cdot m_i / M_i}{m_l / \varrho_l} \quad (55)$$

berechnen lässt. Dabei bezeichnen m_X und M_X jeweils die eingewogenen Massen und Molmassen von Photoinitiator (i) und Lösemittel (l) und N_A die Avogadro Konstante. ϱ_l ist die Dichte des Lösemittels. Es sind also insgesamt fünf fehlerbehaftete Größen für die Fehlerfortpflanzung zu berücksichtigen. Alle Konstanten oder mit hinreichender Genauigkeit bekannten Größen lassen sich in der Konstanten

$$\text{const} = \frac{\nu \omega_0 M_i}{N_A \varrho_l L} \cdot \sqrt{\frac{\pi^3}{6}} \quad (56)$$

zusammenfassen. Für den TPA-Querschnitt bleibt dann die vereinfachte Formel

$$\sigma_2 = \text{const} \cdot \frac{mw_0^2\tau_p m_1}{m_i}. \quad (57)$$

Für die Abschätzung des Fehlers in σ_2 wird jetzt die allgemeine Formel zur Fehlerfortpflanzung auf Gleichung (57) angewendet:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_2 &= \left(\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial m} \Delta m \right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial w_0} \Delta w_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial \tau_p} \Delta \tau_p \right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial m_1} \Delta m_1 \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial m_i} \Delta m_i \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{\text{const}}{m_i} \left(\left(\frac{2m\tau_p w_0 m_1 \Delta w_0}{1} \right)^2 + \left(\frac{2mw_0^2 m_1 \Delta \tau_p}{1} \right)^2 + \left(\frac{2mw_0^2 \tau_p \Delta m_1}{1} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{2mw_0^2 \tau_p m_1 \Delta m_i}{m_i} \right)^2 + \left(\frac{2w_0^2 \tau_p m_1 \Delta m}{1} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (58)$$

Ein Δ vor den einzelnen Größen bezeichnet immer den absoluten Fehler, ΔX , in der jeweiligen Größe X . Als Quelle für $\Delta\tau_p$ werden in der Arbeit nicht gezeigte Messungen mit interferometrischer Autokorrelation herangezogen. Der Fehler in der Steigung, Δm , ergibt sich aus der Anpassungsgüte von Abbildung 12 (b). Für die Fehler der Massen von Photoinitiator und Lösemittel wird die relative Ungenauigkeit der Analysenwaage von 0.1 % herangezogen.

C. Bestimmung der Strahlparameter für Z-Scan

Der minimale Strahlradius bei Fokussierung der ultrakurzen Pulse in den Z-Scan-Experimenten ist, wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben, aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des Transmissionsminimums entscheidend für die Auswertung der Z-Scan-Daten. Er kann auf unterschiedliche Weise bestimmt werden:

- 1) Direkte Vermessung des Strahlprofils entlang der optischen Achse mit einer Kamera. Hierfür wurde eine Kamera auf eine Linearachse montiert und in Abhängigkeit des Abstands von der Linse ($f_L = 12.5$ cm) das Strahlprofil gemessen. Dies ist in Abbildung 81 dargestellt. Aus dieser Messung lässt sich w_0 auf drei Arten bestimmen:
 - a) Kleinstes w_0 aus Datenpunkten der direkten Messung.
 - b) w_0 aus Anpassung an den Divergenzwinkel nach Gleichung (6).
 - c) Lorentzanpassung an den minimalen Strahlradius nach Gleichungen (4) und (5).
- 2) Aus Anpassung der Transmissionskurven mit einem Lorentzprofil nach Gleichung (18).

Abgesehen von der Methode der kleinsten Datenpunkte, die per se den kleinsten Strahlradius überschätzt, liefern die anderen Methoden im Rahmen des Fehlers konsistente Ergebnisse. Dies ist in Tabelle 11 gezeigt. Für die lange Achse ergibt sich ein kleinster Strahlradius $w_{0,X} = 14.08 \mu\text{m}$ und für die kurze Achse $w_{0,Y} = 10.01 \mu\text{m}$. Die Anpassung nach Gleichung (18)

Methode	1 a)		1 b)		1 c)		2
	lang	kurz	lang	kurz	lang	kurz	
$w_{null}/\mu\text{m}$	22.20	17.80	14.05	10.00	14.10	10.02	12.42
z_R/mm	3.01	1.93	1.20	0.61	1.21	0.61	0.98

Tabelle 11: Ermittelte Strahlradien und Rayleigh Längen für Z-Scan-Messungen. „Lang“ bezieht sich auf die lange Achse des elliptischen Strahls und „kurz“ entsprechend auf die kurze Achse.

liefert mit $w_0 = 12.42 \mu\text{m}$ erwartungsgemäß eine Strahltaile zwischen beiden Extremen. Im Mittel lässt sich $z_R = 1.17 \text{mm}$ ableiten, so dass die „Thin Sample Approximation“ noch zulässig ist.

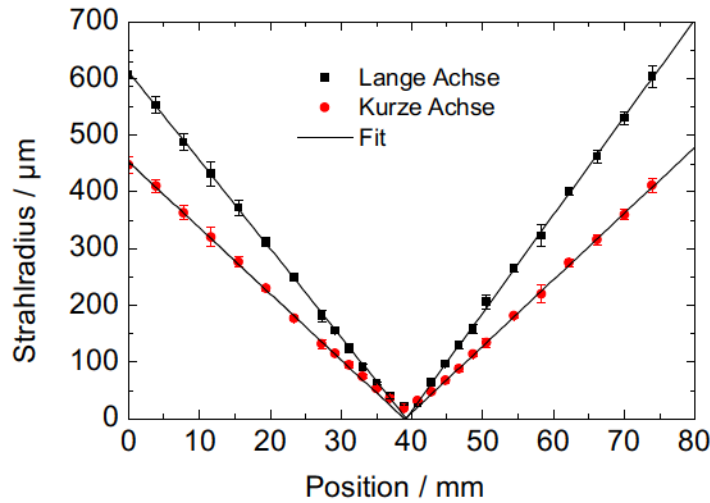


Abbildung 81: Bestimmung der Strahlparameter für die Z-Scan-Messungen. Entlang des Strahlengangs wurde $w(z)$ mittels einer Kamera, die auf einem Lineartisch montiert war, bestimmt.

Betrachtet man den genutzten Strahl, der in Abbildung 47 (a) gezeigt ist, lässt sich die Beugungsmaßzahl, M^2 , abschätzen. Unter Beachtung der verwendeten Strahlaufweitung um den Faktor 3 ergeben sich durch Oberflächenanpassung von Abbildung 47 (a) und Verwendung von

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_f}, \quad (59)$$

wobei w_f für den Strahlradius vor der Linse steht, mögliche minimale Strahlradien von $w_{0,X} = 6.92 \mu\text{m}$ und $w_{0,Y} = 11.03 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich $M_X^2 = 1.45$ und $M_Y^2 = 1.28$.

D. Brechzahlen von ORMOCER[®], Immersionsöl und Substrat

Für die Simulationen der IPSF wurden die Brechzahlen der verschiedenen Medien mittels Abbe-Refraktometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammen mit den Herstellerangaben für das verwendete Immersionsöl 518F von Zeiss und für die Deckgläser aus D263 M Glas zusammengestellt. Dabei wurden für die ORMOCER[®]e jeweils mehrere Chargen gemessen und dann gemittelt. Die Standardabweichung lag dabei meist im Bereich der vierten Nachkommastelle. Nur

$\lambda[\text{nm}]$	n						
	Öl	Öl*	Deckglas	Deckglas*	OC-I	OC-V	OC-27sc
435.8	-	1.5290	-	-			
480.0	-	1.5237	-	-			
486.0	1.5228	-	1.5291	-	1.5482	1.4983	1.6132
546.1	-	1.5180	-	1.5255			
589.0	1.5149	-	1.5214	-			
589.3	-	1.5151	-	1.5230	1.5384	1.4895	1.5965
643.8	-	1.5124	-	-			
656.0	1.5124	-	1.5185	-	1.5343	1.4868	1.5902
1310.0	1.4961	-	1.5059	-	1.5124	1.4690	1.5688
1550.0	1.4928	-	1.4983	-	1.5076	1.4647	1.5506

Tabelle 12: Mittels Abbe-Refraktometrie bestimmte Brechzahlen (*: Herstellerangaben).

bei 1550 nm, wo die Messskala schwer abzulesen ist, beträgt sie bis zu 2×10^{-3} . Nach Messung wurden die Daten mit der Cauchy-Formel

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (60)$$

angepasst und daraus ein Brechzahlwert für 515 nm bestimmt. Für die Cauchy-Koeffizienten, A , B und C ergaben sich die in Tabelle 13 dargestellten Werte. Dabei ist die Wellenlänge immer in Nanometern zu verwenden.

	A	B	C
Immersionsöl (Messung)	1.489 78	11 495.6	$-8.805 37 \times 10^8$
Immersionsöl (Hersteller)	1.497 62	6247.1	$-5.472 36 \times 10^7$
Deckglas	1.501 30	8179.9	$-3.839 48 \times 10^8$
OC-I	1.503 54	16 034.8	$-1.300 11 \times 10^9$
OC-V	1.460 23	13 805.3	$-1.149 15 \times 10^9$
OC-27sc	1.561 70	12 196.7	$-1.141 27 \times 10^7$

Tabelle 13: Cauchy-Koeffizienten der verschiedenen Medien.

E. Breiten der IPSF Simulationen

Tabelle 14 stellt die simulierten Breiten der IPSF für OC-I dar. Die Werte resultieren zum einem aus einer Gauß-förmigen Anpassung mittels Origin, die w_0 liefert, sowie zum anderen direkt zum Programm PSFLab, das wiederum die FWHM angibt. Ein Vergleich der Spalten „Origin“ und „PSFLab“ durch Multiplikation mit dem Umrechnungsfaktor $\sqrt{2 \ln 2}$, um von der $1/e^2$ -Breite auf die FWHM-Breite zu kommen, liefert im Rahmen der Simulationsgenauigkeit gute Übereinstimmung. Aufgrund der komplizierten IPSF in XZ-Richtung bei $dz = 100 \mu\text{m}$ war eine einfache Gauß-Anpassung nicht sinnvoll.

Tiefe	Richtung	XY-Breiten / nm		Richtung	XZ-Breiten / nm	
		Origin	PSFLab		Origin	PSFLab
0 μm	X	196.4	243.1	X	201.4	243.1
	Y	145.0	178.2	Z	437.1	526.3
100 μm	X	219.9	271.7	X	-	272.2
	Y	185.1	233.4	Z	-	1201

Tabelle 14: Breiten der IPSF

F. Querschnitte der IPSF Simulationen für OC-27sc und OC-V

In Abschnitt 4.1.1.3 wurden die Auswirkungen von Aberrationen auf die Ausbildung der IPSF diskutiert. Dabei wurden axiale und laterale Querschnitte der IPSF ausschließlich für OC-I gezeigt. Analoge Diagramme wurden auch für OC-V und OC-27sc simuliert. Die daraus resultierenden

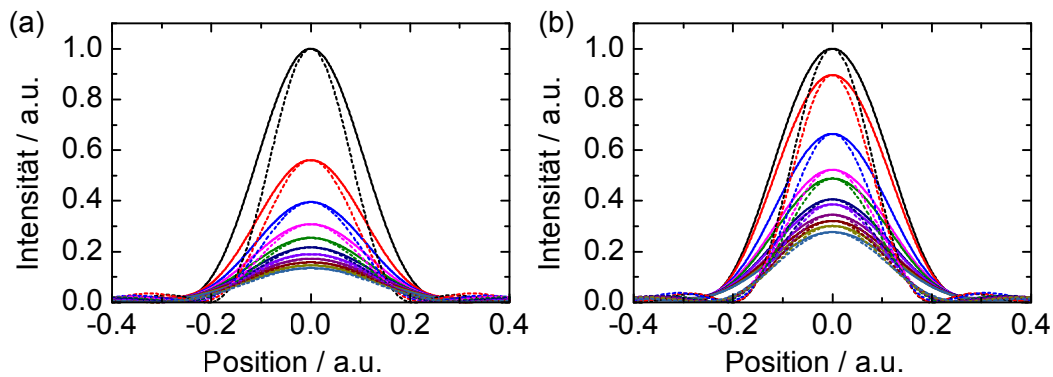


Abbildung 82: Laterale Querschnitte der IPSF für (a) OC-27sc und (b) OC-V.

lateralen Querschnitte sind in Abbildung 82 gezeigt. Die axialen Querschnitte beider Systeme zeigt schließlich Abbildung 83.

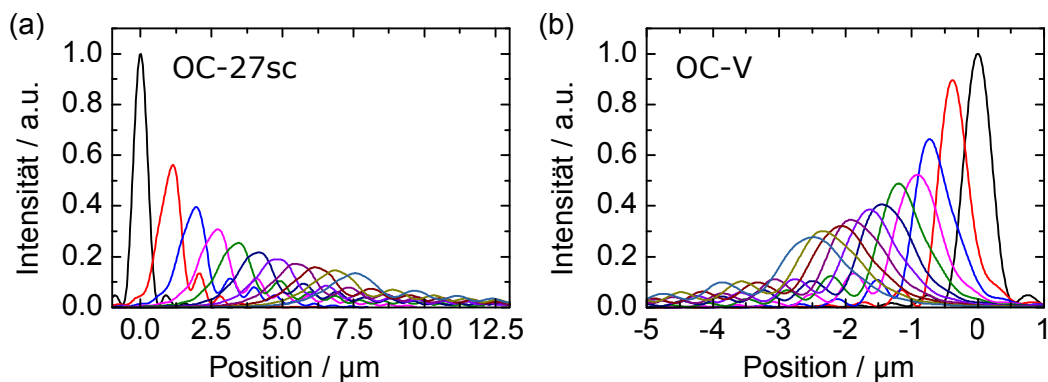


Abbildung 83: Axiale Querschnitte der IPSF für (a) OC-27sc und (b) OC-V.

G. Voxelgrößen in OC-I und OC-V

Analog zur Voxelgrößen-Auswertung mit OC-27sc anhand von 100 Voxeln pro Parametersatz wurden auch OC-I und OC-V nach demselben Schema ausgewertet. Dies ist in Abbildung 84

dargestellt.

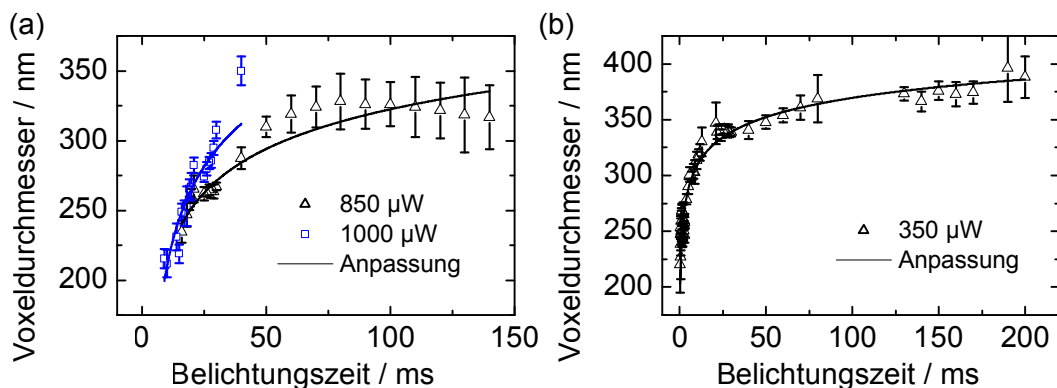


Abbildung 84: Voxelgrößenuntersuchung mit jeweils 10×10 Voxeln pro Datenpunkt. (a) OC-I (b) OC-V, jeweils mit Anpassungen nach Gleichung (10).

H. Mikro-Raman-Referenzbanden

Abbildung 85 zeigt beispielhafte μ -Raman-Spektren von OC-V und OC-27sc. Dargestellt ist jeweils das unbelichtete OC ohne Photoinitiator (schwarz), der unbelichtete OC-Photoresist (blau) und das Spektrum einer belichteten Probe (rot).

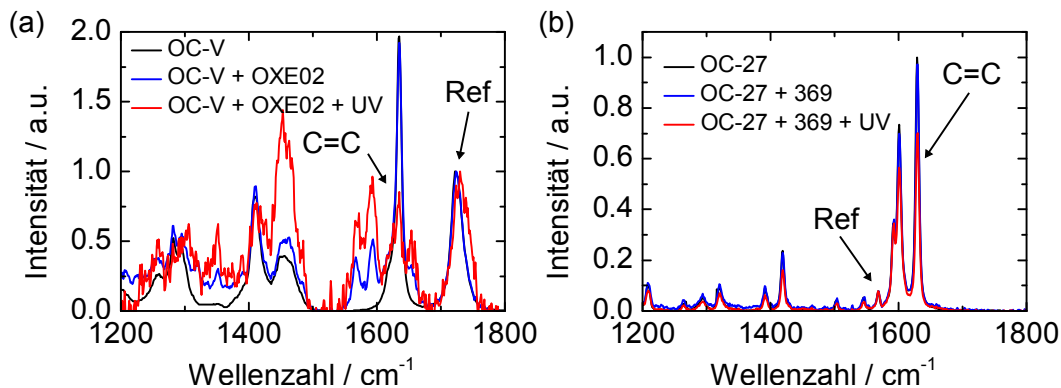


Abbildung 85: Referenzspektren. (a) OC-V (b) OC-27sc.

I. Fehlerbetrachtung zu den Mikro-Raman-Messungen

Erfahrungen in der Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass je nach konkret angewandter Auswerteprozedur stark unterschiedliche Vernetzungsgrade im selben Materialsystem errechnet wurden. Daher soll an dieser Stelle eine ausführliche Fehlerdiskussion zu dieser Art von Messung durchgeführt werden. Grundsätzlich lassen sich die auftretenden Fehlerquellen in drei Kategorien aufteilen: 1. Fehler bei der Aufnahme der Spektren. 2. Fehler bei der Auswertung der Spektren. 3. Fehler durch ungleichmäßige Vernetzung.

Fehler bei der Aufnahme der Spektren Um einen Einfluss der Messung auf den Vernetzungsgrad auszuschließen, wurde vor den μ -Raman-Messungen geprüft, ob eine Beaufschlagung der Proben mit der Probenbeleuchtung und dem Anregungslaser in den Spektren zu sehen ist. Dafür wurde zuerst eine Schicht aus OC und Photoinitiator mit dem 100x-Ölimmersionsobjektiv für ca. 60 s betrachtet und danach orstaufgelöst Spektren aufgenommen. Exemplarisch ist dies für OC-I in Abbildung 86 (a) anhand eines Bildes bestehend aus 64 x 64 Einzelspektren gezeigt. Die Falschfarbendarstellung ergibt sich dabei aus einer Gauß-förmigen Anpassung der Fläche der C=C-Bande („Polymerisationsbande“). Helle Bereiche stehen für eine große C=C-Bandenintensität, während dunkle Bereiche eine Abnahme der C=C-Bande und damit einen erhöhten Vernetzungsgrad bedeuten. Die Fläche, in der die Probe offensichtlich beeinflusst wurde, entspricht der Lichtfleckgröße der Probenbeleuchtung. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Messungen ein Filter vor die Probenbeleuchtung montiert, der den UV-Anteil des Spektrums blockiert. Bei einer Wiederholung der Messung konnte mit dem Filter kein Einfluss der Probenbeleuchtung nachgewiesen werden. Neben einer durch die Probenbeleuchtung ausgelösten Vernetzung kann es ebenso passieren, dass

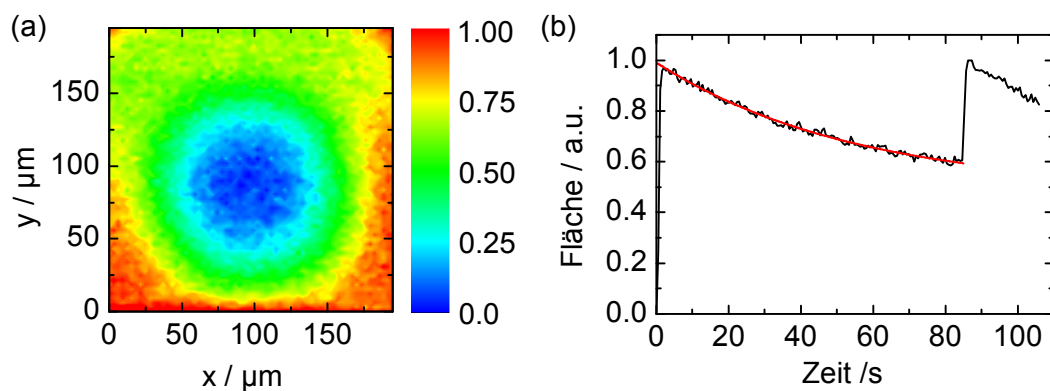


Abbildung 86: Einfluss der Messung auf den Vernetzungsgrad. (a) Einfluss der Probenbeleuchtung auf die C=C-Bande. Gezeigt ist die Fläche der Bande, die im Bereich der Probenbeleuchtung deutlich abgenommen hat (b) Zeitaufgelöste Messung der C=C-Bande während der Messung bei voller Anregungsintensität (OC-27sc).

der 532 nm-Anregungslaser eine Polymerisation des OCs auslöst und so den Vernetzungsgrad vergrößert. Normalerweise zeigen die verwendeten Photoinitiatoren bei dieser Wellenlänge zwar keine Absorption (siehe Abbildung 8). Es ist jedoch denkbar, dass aufgrund der hohen Intensitäten (ca. 50 mW auf eine Fläche mit Radius 300 nm) bei der μ -Raman-Messung auch der mittels UV-VIS-Spektroskopie kaum messbare lineare Absorptionsquerschnitt ausreicht, um das Material (weiter) zu polymerisieren.

Daher wurde die Fläche der vernetzbaren Bande zeitaufgelöst gemessen und der Verlauf bei der höchsten Laserleistung beobachtet. Dies ist in Abbildung 86 (b) für eine Messung in OC-27sc gezeigt. Dafür wurden 200 Spektren mit einer Integrationszeit von je 0.5 s aufgenommen und Gauß-förmig angepasst. Es ist deutlich zu sehen, dass bei der maximalen Laserleistung eine Polymerisation auftritt, da die Fläche der C=C-Bande nach dem Einschalten des Lasers deutlich abnimmt. Bei ca. 85 s wurde eine neue Stelle auf dem Material dem Laser ausgesetzt, was zunächst in einem instantanen Ansteigen der C=C-Bandenfläche mit folgender laserinduzierter Abnahme

führt. In einigen Materialsystemen wurde außerdem Fluoreszenz beobachtet, die mit einer Zeitkonstante von einigen Sekunden abklingt. Dies führte ebenfalls zu einer Abnahme der Fläche der vernetzbaren Bande. Hierbei sind allerdings auch die Flächen der übrigen Banden - auch der Referenzbande - in gleichem Maße gesunken, so dass insgesamt betrachtet werden musste, ob die Abnahme der vernetzbaren Bande nur aufgrund der abnehmenden Fluoreszenz oder aufgrund einer laserinduzierten Vernetzung auftrat.

Bei der Aufnahme der Spektren kann das Gitter des Interferometers rotiert werden, um das spektrale Zentrum auf den Bereich einzustellen, den man für die Auswertung betrachten möchte. Im Idealfall sollte dies keinen Einfluss auf die für die Bestimmung des Vernetzungsgrads relevanten Verhältnisse der Banden zueinander haben, weil nur die Intensität des gesamten aufgenommenen Spektrums verändert wird. Um einen eventuellen Einfluss zu prüfen, wurde das spektrale Zentrum zunächst auf 1640 cm^{-1} (Standardmessung) und außerdem an den Rand des relevanten Bereichs auf 1300 cm^{-1} gelegt. Generell haben der C=C- und der Referenzpeak wie erwartet unterschiedliche Intensitäten, je nachdem, welches Zentrum eingestellt ist. Das heißt, dass der dabei entstehende Fehler, wenn man die relativen Fehler der Einzelpeaks in die Auswertung des Verhältnisses mit einbezieht, relativ groß ist. Betrachtet man aber nur das Verhältnis von C=C zu Referenzbande, ergeben sich lediglich relative Abweichungen von 2.0 - 3.9 %.

Fehler bei der Auswertung der Spektren Da sich bei der Aufnahme der Mikro-Raman-Spektren das Summenspektrum nur in Ausnahmefällen aus scharf getrennten Banden zusammensetzt und der Ursprung einiger Signale davon nicht eindeutig zuzuordnen ist, hat die Entfaltungsprozedur einen gewissen Einfluss auf das errechnete Resultat. Dies betrifft im Wesentlichen vier Effekte:

1) **Art der Bandenanalyse**

Zunächst sollte für jede Auswertung, die an einem Materialsystem durchgeführt wird, exakt dieselbe Art der Bandenanalyse (Anzahl, Lage und Breite der Einzelbanden) durchgeführt werden. Es hat sich zum Beispiel gezeigt, dass ein Unterschied im Vernetzungsgrad von bis zu 12 % (absolut!) resultiert, wenn man eine im Referenzpeak erkennbare Schulter nicht als zweiten Peak in die Entfaltung mit aufnimmt.

2) **Art der unbelichteten Referenz**

Da in allen betrachteten Fällen die Banden des Photoinitiators mit den Banden des Photoresists überlagern, ist es nicht sinnvoll, das reine OC als Referenz zu verwenden. Man könnte annehmen, dass der Effekt der Überlagerung durch die Entfaltung weniger stark auftritt. Tatsächlich erhält man aber Unterschiede im Vernetzungsgrad von bis zu 11 % (absolut).

3) **Wahl der Referenzbande**

Bei den Auswertungen hat sich weiterhin gezeigt, dass es meist sinnvoll ist, die C=O-Bande als Referenz zu wählen. Zwar würden theoretisch auch andere Banden von der Vernetzung unabhängig bleiben. Jedoch sind viele davon meist mit den Banden des Photoinitiators überlagert, so dass die Bestimmung ihrer Fläche stark fehlerbehaftet ist. Insgesamt kann ein absoluter Fehler von bis zu 20 % im Vernetzungsgrad resultieren, wenn man nicht eine klar isolierte Referenzbande wählt.

4) Art des Untergrundabzugs

Um zu prüfen, ob die Art des Untergrundabzugs für die Auswertung eine Rolle spielt, wurden je zwei verschiedene Methoden getestet. Bei der Auswertung der einzelnen Banden kam eine relative Abweichung der Bandenflächen von 2 bis 2.3 % zwischen den beiden Methoden heraus. Hier ist es meist so, dass Abweichungen der einzelnen Peaks in die gleiche Richtung gehen. So ist der relative Fehler, wenn man das Verhältnis von C=C- zu Referenzbande bildet, mit 1.7 % noch mal deutlich geringer.

Diese Fehlerquellen können durch eine einheitliche Wahl einer adäquaten Auswertestrategie für das zu betrachtende Materialsystem weitestgehend minimiert werden. Dennoch kommt noch ein Fehler durch Mehrfachauswertung hinzu. Wertet man dasselbe Spektrum mehrfach aus und definiert jeweils die Banden, aus denen das Summenspektrum gebildet werden soll, neu, ergibt sich ebenfalls ein Fehler in den Bandenflächen. Dies hängt damit zusammen, dass der Algorithmus, der die Anpassung des Summenspektrums an das experimentell bestimmte Spektrum durchführt, nicht zwangsläufig immer in dasselbe Minimum hineinläuft. Der relative Fehler der Bandenflächen bei Mehrfachauswertung liegt bei ca. 3.2 %. Werden allerdings die Verhältnisse der Banden betrachtet, ist der relative Fehler mit 2.8 % etwas kleiner, weil Abweichungen von Auswertung zu Auswertung fast ausschließlich in die gleiche Richtung gehen.

Fehler durch ungleichmäßige Vernetzung Bei Messungen an belichteten Proben kommt noch eine weitere Fehlerquelle hinzu, die bei Harzmessungen deutlich schwächer ausgeprägt ist. Wird an verschiedenen Stellen auf der gleichen Probe gemessen, ergeben sich Abweichungen der Bandenflächen von durchschnittlich 7.4 % (Auswertung an neun verschiedenen Stellen, mit zwei Methoden des Untergrundabzugs und mit je zwei verschiedenen Banden). Beim Verhältnis der Banden ist es mit 6.4 % zwar etwas weniger aber generell kann nicht gesagt werden, dass die Streuung von verschiedenen Messungen jeweils in die gleiche Richtung geht und dies ein Grund für den kleineren relativen Fehler ist. Es muss allerdings auch angemerkt werden, dass der generelle Fehler beim (Mehrfach-) Auswerten (siehe oben) auch hier zu Buche schlägt.

Fehlerfortpflanzung

Der Fehler des Vernetzungsgrads, $\Delta\eta$, lässt sich mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus den Fehlern der Bandenflächen, ΔA , errechnen. Es folgt dafür mit Gleichung (35):

$$\Delta\eta = 100 \sqrt{\left(\frac{A'_r \Delta A_p}{A'_p A_r}\right)^2 + \left(\frac{A_p A'_r \Delta A'_p}{A_p^2 A_r}\right)^2 + \left(\frac{A_p A'_r \Delta A_r}{A'_p A_r^2}\right)^2 + \left(\frac{A_p \Delta A'_r}{A'_p A_r}\right)^2} \quad (61)$$

Der insgesamt größte Fehler nach Festlegung auf eine einheitliche Analyse (Untergrundabzug, Art der unbelichteten Referenz, Wahl der Referenzbande, Art der Bandenanalyse) resultiert im Falle von belichteten Proben aus der Statistik bei der Messung von vielen Stellen (7.4 %). Daher wurde er für die Fehlerfortpflanzung verwendet. Für die unbelichtete Referenz wurde der Fehler durch Mehrfachauswertung von 3.2 % für die Fehlerfortpflanzung angenommen. Diese Fehler wurden in Gleichung (61) eingesetzt.

J. Zeitabhängigkeit der Vernetzung - Ergänzung

Ergänzend zur zeitaufgelöst gemessenen Vernetzung von OC-27sc zeigt Abbildung 87 eine analoge Messung für OC-I.

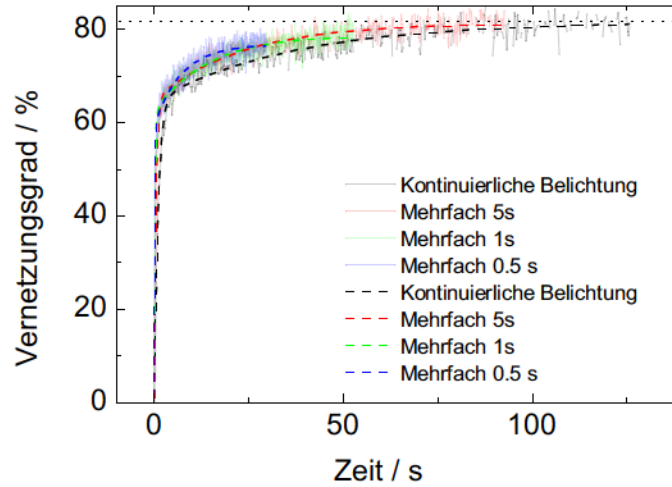


Abbildung 87: Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads für OC-I bei kontinuierlicher und mehrfacher Einzelbelichtung.

Die Parameter aller durchgeführten Anpassungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Belichtung	kont.			5 s			1 s			0.5 s		
	K_0 %	τ_1 s	τ_2 s	K_0 %	τ_1 s	τ_2 s	K_0 %	τ_1 s	τ_2 s	K_0 %	τ_1 s	τ_2 s
OC-I (I_{max})	82	1.0	36.6	81	0.5	23.2	79	0.2	14.2	77	0.1	7.1
OC-I (I_{red})	73	1.7	25.3	74	1.1	28.6	73	0.6	13.8	68	0.4	5.5
OC-27sc	69	3.3	93.6	69	2.6	80.4	71	1.9	35.3	60	2.1	19.6
OC-V 0.1 %	65	0.9	51.7									
OC-V 0.25 %	70	1.1	38.1									
OC-V 0.5 %	81	1.2	42.8				<i>nicht gemessen</i>					
OC-V 1.0 %	87	1.3	179									

Tabelle 15: Anpassungsparameter der zeitaufgelösten Vernetzung.

K. Autofokus - Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Um die Zuverlässigkeit der Autofokusprozedur zu prüfen, wurden auf einem einfachen nicht strukturierten Substrat (Deckglas), auf das OC aufgetropft wurde, zwei Versuchsreihen durchgeführt:

- 1) 100-fache Ausführung der Autofokusprozedur an derselben Stelle.
- 2) (32×32) Messungen auf einer Substratfläche von 1.6×1.6 mm² einem Abstand von je 50 µm.

Bei der Durchführung von Versuchsreihe 1 konnte zunächst beobachtet werden, dass die bestimmten Oberflächenpositionen einen zeitlichen Drift in der gefundenen Z-Position der Grenzfläche aufweisen. So wurde das Maximum des zurück reflektierten Lasers immer tiefer im OC gefunden. Dies ist in Abbildung 88 (a) dargestellt. Da ein Probensetup gemäß Abbildung 10 verwendet

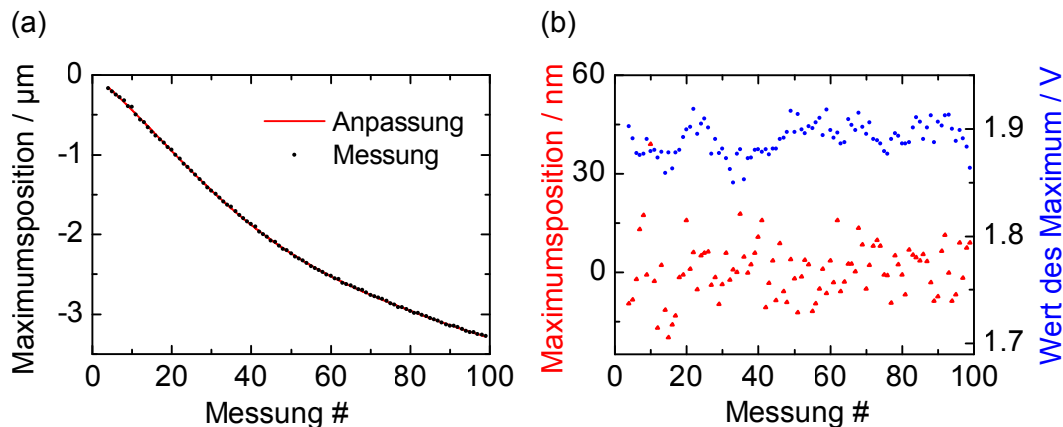


Abbildung 88: Genauigkeit der Autofokusprozedur bei Mehrfachmessung an derselben Stelle. (a) Langsamer axialer Drift der Maximumsposition während 100 Messungen. (b) Um Polynomianpassung korrigierte Maximumspositionen und Maximumswerte der 100 Messungen.

wurde, deutet diese Beobachtung darauf hin, dass das Deckglas sich im Verlauf der Messung insgesamt vom Objektiv weg bewegt oder durchgebogen hat. Dies ist wahrscheinlich auf wirkende Kapillarkräfte, die aufgrund des Immersionsöls zwischen dem sehr dünnen Deckglas und dem Objektiv auftreten, zurückzuführen. Anhand der immer kleiner werdenden Steigung der Kurve in Abbildung 88 (a) kann geschlossen werden, dass sich nach längerer Wartezeit ein Gleichgewicht einstellt und der in Abschnitt 4.3.2 als problematisch beschriebene axiale Drift verschwinden würde. Aufgrund von konstanten lateralen und axialen Bewegungen während der Strukturierung ist aber nicht davon auszugehen, dass dies in der Praxis passiert.

Dieser im Vergleich zur einzelnen Messung langsame Drift wurde aus den experimentellen Daten durch eine Anpassung mit einem Polynom 5. Ordnung eliminiert. Abbildung 88 (b) stellt die korrigierten Resultate für die Position des Maximums (detektierte Position der Oberfläche) und zusätzlich den Wert des Maximums dar. Es ist zu erkennen, dass beide Größen zwar leicht schwanken, aber die Maximumsposition weitestgehend innerhalb eines Peak-to-Valley Intervalls von ± 20 nm verbleibt. Die Standardabweichung der Maximumsposition beträgt 8.83 nm.

Bei der 2. Versuchsreihe wurde ein ähnlicher langsamer Drift beobachtet und durch eine zweidimensionale Oberflächenanpassung mit einem Polynom 5. Ordnung analog zu Versuchsreihe 1 korrigiert. Die Resultate zeigt Abbildung 89 (a) in Graufstufendarstellung. Es scheint, als seien die gefundenen Maximumspositionen zufällig in einem Intervall zwischen ± 170 nm verteilt. Die Standardabweichung beträgt hier 43.78 nm. Allerdings folgen die Maximumspositionen, deren Häufigkeiten in Abbildung 89 (b) dargestellt sind, anders als das Auge vermuten würde, keiner statistischen Verteilung (χ^2 -Test ist negativ). Es ist also davon auszugehen, dass es trotz der theoretischen Genauigkeit des Verfahrens (Auflösung der axialen Abtastung) zu unerwarteten Ausreißern kommen kann, was bei der Interpretation von Strukturierungsergebnissen berücksich-

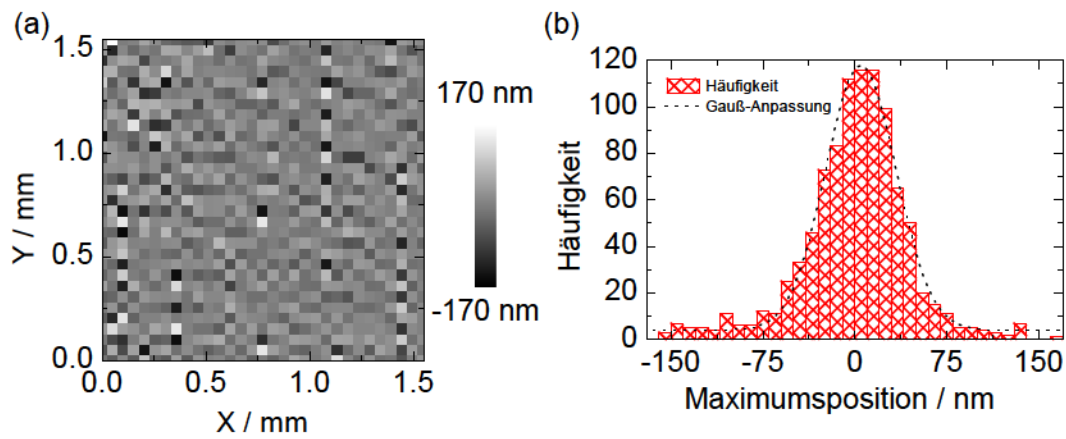


Abbildung 89: Genauigkeit der Autofokusprozedur entlang einer Ebene. (a) Mittels Polynom-Anpassung korrigierte Maximumpositionen auf der abgetasteten Ebene. (b) Verteilung der Häufigkeiten der Maximumpositionen.

tigt werden muss. Dennoch verfügt die entwickelte automatische Substraterkennung über eine ausreichend kleine Standardabweichung, um den Anforderungen der Anwendung gerecht zu werden.

L. Untersuchungen zur Strukturstabilität - Ergänzung

Die Entwicklung der Vernetzungsgrads von OC-V in Abhängigkeit der verwendeten Laserleistung und verschiedener Rasterabstände ist in Abbildung 90 dargestellt.

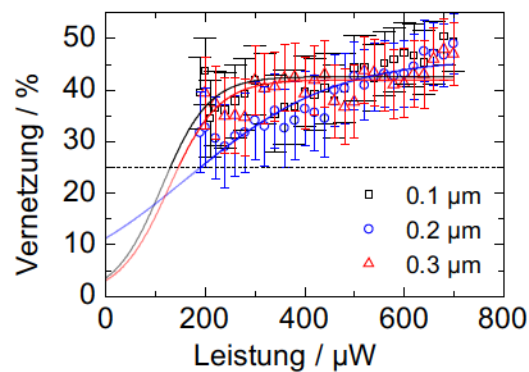


Abbildung 90: Leistungsabhängiger Vernetzungsgrad für OC-V.

Liste eigener Veröffentlichungen

Veröffentlichungen Peer Review

- S. Fessel, A. M. Schneider, S. Steenhusen, R. Houbertz, and P. Behrens. “Towards an atomistic model for ORMOCER[®]-I: application of forcefield methods”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 63(3), 356–365, 2012.
- F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte, and A. Tünnermann. “Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100 nm feature sizes by two-photon polymerization”. *Journal of Laser Applications*, 24(4), 042014, 2012.
- T. Stichel, B. Hecht, S. Steenhusen, R. Houbertz, and G. Sextl. “Two-photon polymerization setup enables experimental mapping and correction of spherical aberrations for improved macroscopic structure fabrication”. *Optics Letters*, 41(18), 4269–4272, 2016.
- C. Weingarten, S. Steenhusen, M. Hermans, E. Willenborg, and J. H. Schleifenbaum. “Laser polishing and 2PP structuring of inside microfluidic channels in fused silica”. *Microfluidics and Nanofluidics*, 21(11), 165, 2017.
- J. Rys, S. Steenhusen, C. Schumacher, C. Cronauer, and C. Daraio. “Locally addressable material properties in 3D micro-architectures”. *Nature Materials*, submitted, 2017.

Buchkapitel

- R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, and G. Sextl. “Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses”. In *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*. F. J. Duarte (Ed.), InTech, 2010. ISBN 9789533072425.
- F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, T. S. Asche, J. Nickel, S. Nolte, N. Tucher, P. Josten, K. Obel, H. Wolter, S. Fessel, A. M. Schneider, K.-H. Gärtner, C. Beck, P. Behrens, A. Tünnermann, and H. Walles. “Two-photon polymerization of inorganic-organic polymers for biomedical and microoptical applications”. In *Optically Induced Nanostructures Biomedical and Technical Applications*. K. König and A. Ostendorf (Eds.), De Gruyter, 2015. ISBN 9783110354324.

Patente

- R. Houbertz, T. Stichel, and S. Steenhusen, “Vorrichtung sowie Verfahren zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen,” DE201010020158; WO2011141521; US20130056910, 2010.

Konferenzbeiträge mit Paper

- S. Steenhusen, T. Stichel, R. Houbertz, and G. Sextl. “Multi-photon polymerization of inorganic-organic hybrid polymers using visible or IR ultrafast laser pulses for optical or optoelectronic devices”. *Proceedings of SPIE*, 7591-14, 2010.

- S. Steenhusen, R. Houbertz, and G. SEXTL. “3D sub-diffraction limit patterning of hybrid polymers with visible and infrared laser pulses”. *Proceedings of LPM2010*, 2010.
- S. Steenhusen, F. Burmeister, H.-C. Eckstein, and R. Houbertz. “Two-photon polymerization of hybrid polymers for applications in micro-optics”. *Proceedings of SPIE*, 93530K, 2015.
- S. Steenhusen, S. Hasselmann, and G. Domann. “Strategies for rapid and reliable fabrication of microoptical structures using two-photon polymerization”. *Proceedings of SPIE*, 101150S, 2017.

Konferenzbeiträge ohne Paper

- S. Steenhusen, N. Tucher, and R. Houbertz. “Tailored hybrid materials for sub-100 nm two-photon lithography and micro optical applications”. SPIE Photonics West, San Francisco, 2012.
- S. Steenhusen and R. Houbertz. “3D Optical Interconnects - From Research to Reality”. MRS Spring Meeting, San Francisco, 2012, Invited.
- S. Steenhusen, T. Grunemann, and R. Houbertz. “Hybrid polymer optical waveguides written by two-photon processing for 3D interconnects”. SPIE Photonics West, San Francisco, 2013.
- S. Steenhusen, R. Houbertz, Z. Falk, S. Stender, and G. SEXTL. “Hybrid polymers for data and telecom applications”. SPIE Photonics West, San Francisco, 2013.
- S. Steenhusen, S. Hasselmann, and G. Domann. “Femtosecond laser processing and replication of customized hybrid materials for microoptical applications”. 634. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef, 2017.
- S. Steenhusen, M. Groß, S. Hasselmann, and G. Domann. “Additive manufacturing of complex diffractive and refractive microoptics using femtosecond laser processing”. 4th European Seminar on Precision Optics Manufacturing, Teisnach, 2017.

Andere

- S. Steenhusen. “3D printing goes micro”. *Physics World, Optics and Photonics Focus*, 2017.
- S. Steenhusen, S. Hasselmann, B. Stender, and R. Houbertz. “Additive Fertigung mit ultrakurzen Laserpulsen”. *Photonik Ausgabe* 3, 2017

Preise

- Green Photonics Award der SPIE 2013 in der Kategorie “Communication”

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- 1) Jan Rys - Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nach der Oliver-Pharr-Methode
- 2) Frank Burmeister - Design der beugungsbegrenzten, asphärischen Mikrolinse

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift d. Verfassers

Lebenslauf

Adresse Randersackererstr. 18-20
97072, Würzburg

Geburtsort Westerstede

Geburtsdatum 27. September 1982

Nationalität Deutsch

Telefon 0171/5211655

Email soenke.steenhusen@googlemail.com

Ausbildung

2002 Abitur am Ubbo-Emmius-Gymnasium Leer
Note - 1.8

2003 - 2008 Studium der Physik an der Universität Würzburg
Abschlussnote „sehr gut“

2007 - 2008 Diplomarbeit über „Mikrostrukturierung von Hybridpolymeren mit
Zwei-Photonen-Absorption“
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg

seit 1.1.2009 Doktorarbeit über „Untersuchungen zur sub-100 nm Strukturierung
von Hybridpolymeren mittels Zwei-Photonen Absorption und An-
wendungen“
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg

Beruflicher Werdegang

Seit 1.1.2012 Vollzeitstelle am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC als
wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Optik & Elektronik

Seit 1.1.2013 Stellvertretender Abteilungsleiter der Abteilung Optik & Elektronik

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, ohne die die Erstellung dieser Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen wären. Dazu gehören namentlich:

- Prof. Dr. Stefan Nolte und Dr. Ruth Houbertz, die mir überhaupt die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit anzufertigen und großen fachlichen Input geleistet haben.
- Prof. Dr. Gerhard Sextl, der erhebliche Mittel zur Bereitstellung von 2PP-Hardware bereitgestellt hat.
- Gerhard Domann, der mir als Abteilungsleiter im sehr langen Bearbeitungszeitraum immer den Rücken freigehalten hat und die 2PP-Technologie stets promotet.
- Dr. Thomas Hofmann, der mir als stellvertretender Institutsleiter dankenswerter Weise die Pistole auf die Brust gesetzt hat und mich zu einer Deadline in 2016 trotz laufender Projekte und anderer wichtiger Arbeiten freiwilligte.
- Jan Rys für die Hilfe bei den mechanischen Daten und extrem konstruktive Diskussion.
- Frank Burmeister als ehemaligen Leidensgenossen im DFG-Projekt.
- Martin Emmert für die Hilfe bei der Auswertung der Partikelverteilungen.
- Sebastian Hasselmann und Nico Tucher als unermüdliche Mitstreiter an der Technologie und geduldige Diskussionspartner.
- Zarah Falk, Lorenz Herrmann, Timo Grunemann und Henning Lorrman für eine glorreiche Zeit im gemeinsamen engen, lauten aber extrem lustigen Büro.
- Sigrid Arzuman, Carola Cronauer, Adelheid Martin und Jonas Strobelt für stete Motivation, vollen Datendrang und toller Hilfe bei Laborarbeiten.

Außerdem danke ich allen hier nicht explizit erwähnten Personen, die in welcher Form auch immer, zum Gelingen beigetragen haben. Dazu zählen vor allem die vielen Kollegen vom Fraunhofer ISC, die nicht nur fachlichen, sondern auch seelischen Input geleistet haben, diverse Projektpartner, die immer ein offenes Ohr für Diskussionen hatten und eine gute Zusammenarbeit ermöglicht haben, sowie letztendlich auch alle Personen aus meinem privaten Umfeld, die immer wieder für ausreichend mentalen Ausgleich gesorgt haben.

Literatur

- [1] T. Campbell, C. Williams, O. Ivanova, and B. Garret, *Could 3D Printing Change the World? Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing*. Strategic Foresight Report, Atlantic Council, 2011.
- [2] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, “Finer features for functional microdevices,” *Nature*, vol. 412, no. 6848, pp. 697–698, 2001.
- [3] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, “Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization,” *Optics Letters*, vol. 22, no. 2, pp. 132–134, 1997.
- [4] K. S. Lee, R. H. Kim, D. Y. Yang, and S. H. Park, “Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 6, pp. 631–681, 2008.
- [5] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, “Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, no. 1–2, pp. 2–27, 2012.
- [6] M. Farsari and B. N. Chichkov, “Materials processing: Two-photon fabrication,” *Nature Photonics*, vol. 3, no. 8, pp. 450–452, 2009.
- [7] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 2008.
- [8] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, “Photonic crystals: putting a new twist on light,” *Nature*, vol. 386, no. 6621, pp. 143–149, 1997.
- [9] M. Deubel, M. Wegener, A. Kaso, and S. John, “Direct laser writing and characterization of “Slanted Pore” Photonic Crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 11, pp. 1895–1897, 2004.
- [10] A. Doraiswamy, T. Patz, R. J. Narayan, B. Chichkov, A. Ovsianikov, R. Houbertz, R. Modi, R. Auyeung, and D. B. Chrisey, “Biocompatibility of CAD/CAM ORMOCER[®] polymer scaffold structures,” *MRS Proceedings*, vol. 845, p. AA2.4, 2004.
- [11] F. Claeysens, E. A. Hasan, A. Gaidukeviciute, D. S. Achilleos, A. Ranella, C. Reinhardt, A. Ovsianikov, S. Xiao, C. Fotakis, M. Vamvakaki, B. N. Chichkov, and M. Farsari, “Three-Dimensional Biodegradable Structures Fabricated by Two-Photon Polymerization,” *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 3219–3223, 2009.
- [12] T. M. Hsieh, C. W. B. Ng, K. Narayanan, A. C. A. Wan, and J. Y. Ying, “Three-dimensional microstructured tissue scaffolds fabricated by two-photon laser scanning photolithography,” *Biomaterials*, vol. 31, pp. 7648–7652, 2010.

- [13] A. Ovsianikov, S. Schlie, A. Ngezhahayo, A. Haverich, and B. N. Chichkov, “Two-photon polymerization technique for microfabrication of CAD-designed 3D scaffolds from commercially available photosensitive materials,” *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, vol. 1, no. 6, pp. 443–449, 2007.
- [14] P. Danilevicius, R. A. Rezende, Pereira, Frederico D. A. S., A. Selimis, V. Kasyanov, P. Y. Noritomi, da Silva, Jorge V. L., M. Chatzinikolaidou, M. Farsari, and V. Mironov, “Burr-like, laser-made 3D microscaffolds for tissue spheroid encagement,” *Biointerphases*, vol. 10, no. 2, p. 021011, 2015.
- [15] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, and L. Nicole, “Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 2, pp. 696–753, 2011.
- [16] R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, and G. Sextl, “Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses,” in *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission* (F. J. Duarte, ed.), InTech, 2010.
- [17] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, T. S. Asche, J. Nickel, S. Nolte, N. Tucher, P. Josten, K. Obel, H. Wolter, S. Fessel, A. M. Schneider, K.-H. Gärtner, C. Beck, P. Behrens, A. Tünnermann, and H. Walles, “Two-photon polymerization of inorganic-organic polymers for biomedical and microoptical applications,” in *Optically Induced Nanostructures Biomedical and Technical Applications* (K. König and A. Ostendorf, eds.), De Gruyter, 2015.
- [18] B. Wu and A. Kumar, “Extreme ultraviolet lithography: A review,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 25, no. 6, pp. 1743–1761, 2007.
- [19] M. Rothschild and D. J. Ehrlich, “A review of excimer laser projection lithography,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 6, no. 1, pp. 1–17, 1988.
- [20] S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. Oxford series in electrical engineering, Oxford University Press, 1996.
- [21] M. Farsari, M. Vamvakaki, and B. N. Chichkov, “Multiphoton polymerization of hybrid materials,” *Journal of Optics*, vol. 12, no. 12, p. 124001, 2010.
- [22] S. Nolte, M. Will, J. Burghoff, and A. Tünnermann, “Ultrafast laser processing: new options for three-dimensional photonic structures,” *Journal of Modern Optics*, vol. 51, no. 16-18, pp. 2533–2542, 2004.
- [23] R. R. Gattass and E. Mazur, “Femtosecond laser micromachining in transparent materials,” *Nature Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, 2008.
- [24] W. H. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Y. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, and S. R. Marder, “An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication,” *Science*, vol. 296, no. 5570, pp. 1106–1109, 2002.

- [25] K. Sugioka and Y. Cheng, “Ultrafast lasers - reliable tools for advanced materials processing,” *Light: Science & Applications*, vol. 3, p. e149, 2014.
- [26] J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, and M. Wegener, “Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 22, pp. 26244–26260, 2013.
- [27] J. B. Mueller, J. Fischer, F. Mayer, M. Kadic, and M. Wegener, “Polymerization Kinetics in Three-Dimensional Direct Laser Writing,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 38, pp. 6566–6571, 2014.
- [28] R. Houbertz, P. Declerck, S. Passinger, A. Ovsianikov, J. Serbin, and B. N. Chichkov, “Investigations on the generation of photonic crystals using two-photon polymerization (2PP) of inorganic - organic hybrid polymers with ultra-short laser pulses,” *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 204, pp. 3662–3675, 2007.
- [29] I. Sakellari, A. Gaidukeviciute, A. Giakoumaki, D. Gray, C. Fotakis, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Reinhardt, A. Ovsianikov, and B. N. Chichkov, “Two-photon polymerization of titanium-containing sol-gel composites for three-dimensional structure fabrication,” *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 100, no. 2, pp. 359–364, 2010.
- [30] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte, and A. Tünnermann, “Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100 nm feature sizes by two-photon polymerization,” *Journal of Laser Applications*, vol. 24, no. 4, p. 042014, 2012.
- [31] F. Burmeister, U. D. Zeitner, S. Nolte, and A. Tünnermann, “High numerical aperture hybrid optics for two-photon polymerization,” *Optics Express*, vol. 20, no. 7, pp. 7994–8005, 2012.
- [32] R. Guo, S. Xiao, X. Zhai, J. Li, A. Xia, and W. Huang, “Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization,” *Optics Express*, vol. 14, no. 2, pp. 810–816, 2006.
- [33] M. Malinauskas, A. Zukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadoonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, A. Gaidukeviciute, I. Sakellari, M. Farsari, and S. Juodkazis, “Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization,” *Journal of Optics*, vol. 12, no. 12, 2010.
- [34] T. W. Lim, S. H. Park, and D. Y. Yang, “Contour offset algorithm for precise patterning in two-photon polymerization,” *Microelectronic Engineering*, vol. 77, no. 3-4, pp. 382–388, 2005.
- [35] T. Stichel, B. Hecht, S. Steenhusen, R. Houbertz, and G. Sextl, “Two-photon polymerization setup enables experimental mapping and correction of spherical aberrations for improved macroscopic structure fabrication,” *Optics Letters*, vol. 41, no. 18, pp. 4269–4272, 2016.

- [36] S. D. Gittard, A. Ovsianikov, N. A. Monteiro-Riviere, J. Lusk, P. Morel, P. Minghetti, C. Lenardi, B. N. Chichkov, and R. J. Narayan, “Fabrication of polymer microneedles using a two-photon polymerization and micromolding process,” *Journal of diabetes science and technology*, vol. 3, no. 2, pp. 304–311, 2009.
- [37] L. Amato, Y. Gu, N. Bellini, S. M. Eaton, G. Cerullo, and R. Osellame, “Integrated three-dimensional filter separates nanoscale from microscale elements in a microfluidic chip,” *Lab on a Chip*, vol. 12, no. 6, pp. 1135–1142, 2012.
- [38] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, and H. Giessen, “Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 8, pp. 554–560, 2016.
- [39] S. Steenhusen, F. Burmeister, H.-C. Eckstein, and R. Houbertz, “Two-photon polymerization of hybrid polymers for applications in micro-optics,” *Proceedings of SPIE*, vol. 9353, p. 93530K, 2015.
- [40] E. Harnisch, M. Russev, J. Klein, N. König, H. Crailsheim, and R. Schmitt, “Optimization of hybrid polymer materials for 2PP and fabrication of individually designed hybrid microoptical elements thereof,” *Optical Materials Express*, vol. 5, no. 2, pp. 456–461, 2015.
- [41] B. H. Jia, J. Serbin, H. Kim, B. Lee, J. F. Li, and M. Gu, “Use of two-photon polymerization for continuous gray-level encoding of diffractive optical elements,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 7, p. 073503, 2007.
- [42] M. P. Joshi, H. E. Pudavar, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, and B. A. Reianhardt, “Three-dimensional optical circuitry using two-photon-assisted polymerization,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 2, pp. 170–172, 1999.
- [43] R. Houbertz, H. Wolter, V. Schmidt, L. Kuna, V. Satzinger, C. Wächter, and G. Langer, “Optical waveguides embedded in PCBs - a real world application of 3D structures written by TPA,” *MRS Proceedings*, vol. 1054, pp. 1054–FF01–04, 2007.
- [44] R. Houbertz, V. Satzinger, V. Schmid, W. Leeb, and G. Langer, “Optoelectronic printed circuit board: 3D structures written by two-photon absorption,” *Proceedings of SPIE*, vol. 7053, p. 70530B, 2008.
- [45] J. Kumpfmüller, K. Stadlmann, V. Satzinger, Z. Li, J. Stampfl, and R. Liska, “Two-photon-induced Microfabrication of Flexible Optical Waveguides,” *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, vol. 6, no. 3, pp. 195–198, 2011.
- [46] G. Langer, V. Satzinger, V. Schmidt, G. Schmid, and W. R. Leeb, “PCB with fully integrated optical interconnects,” *Proceedings of SPIE*, vol. 7944, p. 794408, 2011.
- [47] R. Houbertz, T. Stichel, and S. Steenhusen, “Vorrichtung sowie Verfahren zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen,” *DE201010020158, WO2011141521, US20130056910*, 2010.

- [48] T. Bückmann, N. Stenger, M. Kadic, J. Kaschke, A. Frölich, T. Kennerknecht, C. Eberl, M. Thiel, and M. Wegener, “Tailored 3D Mechanical Metamaterials Made by Dip-in Direct-Laser-Writing Optical Lithography,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 20, pp. 2710–2714, 2012.
- [49] J. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, “The Materials Challenge in Diffraction-Unlimited Direct-Laser-Writing Optical Lithography,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 32, pp. 3578–3582, 2010.
- [50] T. F. Scott, B. A. Kowalski, A. C. Sullivan, C. N. Bowman, and R. R. McLeod, “Two-Color Single-Photon Photoinitiation and Photoinhibition for Subdiffraction Photolithography,” *Science*, vol. 324, no. 5929, pp. 913–917, 2009.
- [51] N. J. Jenness, K. D. Wulff, M. S. Johannes, M. J. Padgett, D. G. Cole, and R. L. Clark, “Three-dimensional parallel holographic micropatterning using a spatial light modulator,” *Optics Express*, vol. 16, no. 20, pp. 15942–15948, 2008.
- [52] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, and M. Wegener, “Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer,” *Science*, vol. 325, no. 5947, pp. 1513–1515, 2009.
- [53] E. Blasco, J. Müller, P. Müller, V. Trouillet, M. Schön, T. Scherer, C. Barner-Kowollik, and M. Wegener, “Fabrication of Conductive 3D Gold-Containing Microstructures via Direct Laser Writing,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 18, pp. 3592–3595, 2016.
- [54] K. Vora, S. Kang, S. Shukla, and E. Mazur, “Fabrication of disconnected three-dimensional silver nanostructures in a polymer matrix,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 6, p. 063120, 2012.
- [55] Y.-S. Chen, A. Tal, and S. M. Kuebler, “Route to Three-Dimensional Metallized Microstructures Using Cross-Linkable Epoxide SU-8,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 16, pp. 3858–3860, 2007.
- [56] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata, “Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization,” *Optics Express*, vol. 14, no. 2, pp. 800–809, 2006.
- [57] A. Radke, F. Wolff, H. Giessen, and T. Klotzbücher, “Fabrication of dielectric and metallo-dielectric 3D nanostructures by direct laser writing and electroless plating,” *Proceedings of SPIE*, vol. 7585, p. 75850M, 2010.
- [58] W.-K. Wang, Z.-B. Sun, M.-L. Zheng, X.-Z. Dong, Z.-S. Zhao, and X.-M. Duan, “Magnetic Nickel-Phosphorus/Polymer Composite and Remotely Driven Three-Dimensional Micro-machine Fabricated by Nanoplatin and Two-Photon Polymerization,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 22, pp. 11275–11281, 2011.

- [59] R. A. Farrer, C. N. LaFratta, L. Li, J. Praino, M. J. Naughton, B. E. A. Saleh, M. C. Teich, and J. T. Fourkas, "Selective Functionalization of 3-D Polymer Microstructures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 6, pp. 1796–1797, 2006.
- [60] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, *Organic Chemistry*. OUP Oxford, 2012.
- [61] C. Decker and the Society of Manufacturing Engineers, *Ultraviolet Curing Chemistry: Past, Present and Future*. Creative manufacturing engineering program, Society of Manufacturing Engineers, 1987.
- [62] K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, "Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I," *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, no. 1, pp. 92–100, 2003.
- [63] K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, "Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II," *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, no. 1, pp. 101–111, 2003.
- [64] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, and M. W. George, "Probing the Reactivity of Photoinitiators for Free Radical Polymerization: Time-Resolved Infrared Spectroscopic Study of Benzoyl Radicals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 50, pp. 14952–14958, 2002.
- [65] S. Jockusch, I. V. Koptug, P. F. McGarry, G. W. Sluggett, N. J. Turro, and D. M. Watkins, "A Steady-State and Picosecond Pump-Probe Investigation of the Photophysics of an Acyl and a Bis(acyl)phosphine Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 47, pp. 11495–11501, 1997.
- [66] T. Y. Lee, C. A. Guymon, E. S. Jonsson, and C. E. Hoyle, "The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization," *Polymer*, vol. 45, no. 18, pp. 6155–6162, 2004.
- [67] A. Espanet, C. Ecoffet, and D. J. Lougnot, "PEW: Photopolymerization by evanescent waves. Revealing dramatic inhibiting effects of oxygen at submicrometer scale," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 37, no. 13, pp. 2075–2085, 1999.
- [68] O. Soppera, S. Jradi, and D. J. Lougnot, "Photopolymerization with microscale resolution: Influence of the physico-chemical and photonic parameters," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 46, no. 11, pp. 3783–3794, 2008.
- [69] A. K. O'Brien, N. B. Cramer, and C. N. Bowman, "Oxygen inhibition in thiol–acrylate photopolymerizations," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 2007–2014, 2006.
- [70] A. K. O'Brien and C. N. Bowman, "Modeling the Effect of Oxygen on Photopolymerization Kinetics," *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 15, no. 2, pp. 176–182, 2006.

- [71] L. Gou, B. Ophelm, C. N. Coretsopoulos, and A. B. Scranton, “Consumption of the molecular oxygen in polymerization systems using photosensitized oxidation of dimethylantracene,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 193, no. 5, pp. 620–627, 2006.
- [72] A. K. O’Brien and C. N. Bowman, “Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 7, pp. 2501–2506, 2006.
- [73] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. T. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, and J. W. Perry, “65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography,” *Optics Express*, vol. 15, no. 6, pp. 3426–3436, 2007.
- [74] S. Maruo and K. Ikuta, “Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 19, pp. 2656–2658, 2000.
- [75] C. A. Leatherdale and R. J. DeVoe, “Two-photon microfabrication using two-component photoinitiation systems: effect of photosensitizer and acceptor concentrations,” *Proceedings of SPIE*, vol. 5211, 2003.
- [76] S. Zissi, A. Bertsch, J.-Y. Jézéquel, S. Corbel, D. J. Lougnot, and J. C. André, “Stereolithography and microtechniques,” *Microsystem Technologies*, vol. 2, no. 2, pp. 97–102, 1996.
- [77] J. Fischer and M. Wegener, “Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, no. 1, pp. 22–44, 2013.
- [78] H.-B. Sun and S. Kawata, “Two-Photon Laser Precision Microfabrication and Its Applications to Micro-Nano Devices and Systems,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, no. 3, p. 624, 2003.
- [79] M. Göppert-Mayer, “Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen,” *Annalen der Physik*, vol. 401, no. 3, pp. 273–294, 1931.
- [80] M. Malinauskas, P. Danilevicius, and S. Juodkazis, “Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses,” *Optics Express*, vol. 19, no. 6, pp. 5602–5610, 2011.
- [81] T. Baldacchini, S. Snider, and R. Zadayan, “Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses,” *Optics Express*, vol. 20, no. 28, pp. 29890–29899, 2012.
- [82] M. Malinauskas, A. Zukauskas, G. Bickaускаite, R. Gadonas, and S. Juodkazis, “Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses,” *Optics Express*, vol. 18, no. 10, pp. 10209–10221, 2010.
- [83] M. Emons, K. Obata, T. Binhammer, A. Ovsianikov, B. N. Chichkov, and U. Morgner, “Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses,” *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 7, pp. 942–947, 2012.

- [84] C. Xu and W. W. Webb, "Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 13, no. 3, pp. 481–491, 1996.
- [85] P. Mueller, M. Thiel, and Martin Wegener, "3D direct laser writing using a 405 nm diode laser," *Optics Letters*, vol. 39, no. 24, pp. 6847–6850, 2014.
- [86] M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, "Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 22, p. 221102, 2010.
- [87] W. Knolle, T. Scherzer, S. Naumov, and R. Mehnert, "Direct (222 nm) photopolymerisation of acrylates. A laser flash photolysis and quantum chemical study," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 67, no. 3-4, pp. 341–345, 2003.
- [88] V. F. Paz, M. Emons, K. Obata, A. Ovsianikov, S. Peterhänsel, K. Frenner, C. Reinhardt, B. Chichkov, U. Morgner, and W. Osten, "Development of functional sub-100 nm structures with 3D two-photon polymerization technique and optical methods for characterization," *Journal of Laser Applications*, vol. 24, no. 4, p. 042004, 2012.
- [89] J. F. Xing, W. Q. Chen, J. Gu, X. Z. Dong, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. M. Duan, and S. Kawata, "Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator: combination of radical stabilization and large two-photon cross-section achieved by N-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl)carbazole derivatives," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 14, pp. 1433–1438, 2007.
- [90] S. H. Park, T. W. Lim, D.-Y. Yang, R. H. Kim, and K.-S. Lee, "Improvement of spatial resolution in nano-stereolithography using radical quencher," *Macromolecular Research*, vol. 14, no. 5, pp. 559–564, 2006.
- [91] P. Danilevicius, S. Rekstyte, E. Balciunas, A. Kraniauskas, R. Sirmenis, D. Baltriukiene, V. Bukelskiene, R. Gadonas, V. Sirvydis, A. Piskarskas, and M. Malinauskas, "Laser 3D micro/nanofabrication of polymers for tissue engineering applications," *Optics & Laser Technology*, vol. 45, pp. 518–524, 2013.
- [92] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Zukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, and R. Gadonas, "A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses," *Journal of Optics*, vol. 12, no. 3, p. 035204, 2010.
- [93] Y. Liu, L. Pyrak-Nolte, and D. Nolte, "General 3D microporous structures fabricated with two-photon laser machining," *Proceedings of SPIE*, vol. 6886, p. 68860Y, 2008.
- [94] 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," *Optics Letters*, vol. 28, no. 5, pp. 301–303, 2003.

- [95] M. Sheikbaha, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements," *Optics Letters*, vol. 14, no. 17, pp. 955–957, 1989.
- [96] M. Sheikbaha, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, 1990.
- [97] M. Sheikbaha, A. A. Said, D. J. Hagan, M. J. Soileau, and E. W. Van Stryland, "Nonlinear refraction and optical limiting in "thick" media," *Optical Engineering*, vol. 30, no. 8, pp. 1228–1235, 1991.
- [98] A. Ajami, W. Husinsky, R. Liska, and N. Pucher, "Two-photon absorption cross section measurements of various two-photon initiators for ultrashort laser radiation applying the Z-scan technique," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, vol. 27, no. 11, pp. 2290–2297, 2010.
- [99] M. Popall, R. Houbertz, L. Fröhlich, U. Streppel, P. Dannberg, S. Westenhofer, and M. Gale, "ORMOCER[®]s - Inorganic-organic hybrid materials for integrated, diffractive and refractive microoptics: Synthesis, processing, and applications in optical components," *Glass Science and Technology*, vol. 76, pp. 53–58, 2003.
- [100] C. Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerisation," *Progress in Polymer Science*, vol. 21, no. 4, pp. 593–650, 1996.
- [101] R. Houbertz, L. Fröhlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, and B. N. Chichkov, "Inorganic-organic hybrid polymers for information technology: from planar technology to 3D nanostructures," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 551–555, 2003.
- [102] R. Houbertz, H. Wolter, P. Dannberg, J. Serbin, and S. Uhlig, "Advanced packaging materials for optical applications: bridging the gap between nm-size structures and large-area panel processing," *Proceedings of SPIE*, vol. 6126, p. 612605, 2006.
- [103] D. Collin and G. Domann, "Silane, Hybridpolymere und Photolack mit Positiv-Resist Verhalten sowie Verfahren zur Herstellung," *DE102013003329*, 2014.
- [104] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, and A. Brauer, "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices," *Thin Solid Films*, vol. 442, no. 1-2, pp. 194–200, 2003.
- [105] R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich, and W. S. Kim, "Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic-organic hybrid polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 7, pp. 1105–1107, 2004.

- [106] S. Uhlig, L. Fröhlich, M. X. Chen, N. Arndt-Staufenbiel, G. Lang, H. Schröder, R. Houbertz, M. Popall, and M. Robertsson, “Polymer optical interconnects - A scalable large-area panel processing approach,” *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 29, no. 1, pp. 158–170, 2006.
- [107] H. Wolter, W. Storch, and H. Ott, “New Inorganic/Organic Copolymers (Ormocer[®]s) for Dental Applications,” *MRS Proceedings*, vol. 346, 1994.
- [108] G. Schottner, “Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3422–3435, 2001.
- [109] P. Declerck, *Synthesis and technological processing of hybrid organic-inorganic materials for photonic applications*. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 2011.
- [110] S. Fessel, A. M. Schneider, S. Steenhusen, R. Houbertz, and P. Behrens, “Towards an atomistic model for ORMOCER[®]-I: application of forcefield methods,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 63, no. 3, pp. 356–365, 2012.
- [111] S. Cochet, *Synthesis and characterisation of inorganic-organic polymeric materials and their alkoxy silane precursors for micro system applications*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, 2002.
- [112] M. Popall, R. Houbertz, S. Cochet, H. Wolter, K. Ohmori, and T. Sato, “Polymerizable compositions, cured products obtained therewith, and use of these materials,” *US9434818B2*, 2016.
- [113] K. Rose, H. Wolter, and W. Glaubitt, “Multifunctional Acrylate Alkoxysilanes for Polymeric Materials,” *MRS Proceedings*, vol. 271, 1992.
- [114] H. Wolter, W. Glaubitt, and K. Rose, “Multifunctional (Meth)Acrylate Alkoxysilanes a New Type of Reactive Compounds,” *MRS Proceedings*, vol. 271, 1992.
- [115] T. G. Stichel, *Die Herstellung von Scaffolds aus funktionellen Hybridpolymeren für die regenerative Medizin mittels Zwei-Photonen-Polymerisation*. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 2016.
- [116] W. S. Kim, R. Houbertz, T. H. Lee, and Y. S. Bae, “Effect of photoinitiator on photopolymerization of inorganic-organic hybrid polymers (ORMOCER[®]),” *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 42, no. 10, pp. 1979–1986, 2004.
- [117] K. D. Belfield, K. J. Schafer, Y. U. Liu, J. Liu, X. B. Ren, and E. W. Van Stryland, “Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging,” *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 837–849, 2000.

- [118] L. R. Gatechair and D. Wostratzky, "Photoinitiators: A Review of Mechanisms and Applications," in *Adhesive Chemistry: Developments and Trends* (L.-H. Lee, ed.), Springer, 1984.
- [119] C. Heller, N. Pucher, B. Seidl, K. Kalinyaprak-Icten, G. Ullrich, L. Kuna, V. Satzinger, V. Schmidt, H. C. Lichtenegger, J. Stampfl, and R. Liska, "One- and two-photon activity of cross-conjugated photoinitiators with bathochromic shift," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 45, no. 15, pp. 3280–3291, 2007.
- [120] R. Infuehr, N. Pucher, C. Heller, H. Lichtenegger, R. Liska, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, and J. Stampfl, "Functional polymers by two-photon 3D lithography," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 4, pp. 836–840, 2007.
- [121] B. Seidl and R. Liska, "Mechanistic investigations on a diynone type photoinitiator," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, no. 1, pp. 44–54, 2007.
- [122] A. Ovsianikov, S. Passinger, R. Houbertz, and B. N. Chichkov, "Three Dimensional Material Processing with Femtosecond Lasers," in *Laser Ablation and its Applications* (C. Phipps, ed.), Springer, 2007.
- [123] T. Baldacchini, M. Zimmerley, C.-H. Kuo, E. O. Potma, and R. Zadoyan, "Characterization of microstructures fabricated by two-photon polymerization using coherent anti-stokes Raman scattering microscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 38, pp. 12663–12668, 2009.
- [124] V. Schmidt, L. Kuna, V. Satzinger, G. Jakopic, and G. Leising, "Two-photon 3D lithography: A Versatile Fabrication Method for Complex 3D Shapes and Optical Interconnects within the Scope of Innovative Industrial Applications," *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, vol. 2, no. 3, pp. 170–177, 2007.
- [125] B. J. Jung, H. J. Kong, B. G. Jeon, D.-Y. Yang, Y. Son, and K.-S. Lee, "Autofocusing method using fluorescence detection for precise two-photon nanofabrication," *Optics Express*, vol. 19, no. 23, pp. 22659–22668, 2011.
- [126] DIN, "Programmaufbau für numerisch gesteuerte Arbeitsmaschinen," 1983.
- [127] C. Elliott, V. Vijayakumar, W. Zink, and R. Hansen, "National Instruments LabVIEW: A Programming Environment for Laboratory Automation and Measurement," *Journal of the Association for Laboratory Automation*, vol. 12, no. 1, pp. 17–24, 2007.
- [128] R. DeVoe, H. Kalweit, C. Leatherdale, and T. Williams, "Voxel shapes in two-photon microfabrication," *Proceedings of SPIE*, vol. 4797, 2003.
- [129] R. H. Webb, "Confocal optical microscopy," *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, no. 3, p. 427, 1996.

- [130] S. W. Paddock, “Principles and practices of laser scanning confocal microscopy,” *Molecular Biotechnology*, vol. 16, no. 2, pp. 127–149, 2000.
- [131] L. Opilik, T. Schmid, and R. Zenobi, “Modern Raman Imaging: Vibrational Spectroscopy on the Micrometer and Nanometer Scales,” *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 379–398, 2013.
- [132] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, and A. Muray, “Development of a 500 Å spatial resolution light microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 13, no. 3, pp. 227–231, 1984.
- [133] S.-f. Wu, “Review of near-field optical microscopy,” *Frontiers of Physics in China*, vol. 1, no. 3, pp. 263–274, 2006.
- [134] N. Jalili and K. Laxminarayana, “A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences,” *Mechatronics*, vol. 14, no. 8, pp. 907–945, 2004.
- [135] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003.
- [136] T. Dieing, *Alpha 300: Your Configuration*. WITec GmbH, 2008. Handbuch.
- [137] K. Kamada, “Characterization of two-photon absorption and its resonance enhancement by Z-scan method,” *Proceedings of SPIE*, vol. 5516, 2004.
- [138] K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino, and K. Ohta, “Two-photon-absorption-induced accumulated thermal effect on femtosecond Z-scan experiments studied with time-resolved thermal-lens spectrometry and its simulation,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 20, no. 3, pp. 529–537, 2003.
- [139] A. Ajami, P. Gruber, M. Tromayer, W. Husinsky, J. Stampfl, R. Liska, and A. Ovsianikov, “Evidence of concentration dependence of the two-photon absorption cross section: Determining the “true” cross section value,” *Optical Materials*, vol. 47, pp. 524–529, 2015.
- [140] Z. Li, M. Siklos, N. Pucher, K. Cicha, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, G. Gescheidt, J. Stampfl, and R. Liska, “Synthesis and structure-activity relationship of several aromatic ketone-based two-photon initiators,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 17, pp. 3688–3699, 2011.
- [141] K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, and D. J. Hagan, “Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators,” *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, vol. 162, no. 2-3, pp. 497–502, 2004.
- [142] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta, and F. S. Kamounah, “A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D- π -A molecules- π -bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 6, pp. 1193–1197, 2003.

- [143] M. Rumi, S. Barlow, J. Wang, J. W. Perry, and S. R. Marder, “Two-Photon Absorbing Materials and Two-Photon-Induced Chemistry,” in *Photoresponsive Polymers I* (S. R. Marder and K.-S. Lee, eds.), Springer, 2008.
- [144] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Elsevier Science, 2003.
- [145] R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, “Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n_2 in wide bandgap solids,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 32, no. 8, pp. 1324–1333, 1996.
- [146] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Q. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, “Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication,” *Nature*, vol. 398, no. 6722, pp. 51–54, 1999.
- [147] C. Martineau, R. Anemian, C. Andraud, I. Wang, M. Bouriau, and P. L. Baldeck, “Efficient initiators for two-photon induced polymerization in the visible range,” *Chemical Physics Letters*, vol. 362, no. 3-4, pp. 291–295, 2002.
- [148] C. R. Mendonca, D. S. Correa, T. Baldacchini, P. Tayalia, and E. Mazur, “Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L,” *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 90, no. 4, pp. 633–636, 2008.
- [149] M. Albota, D. Beljonne, J. L. Bredas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, C. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, and C. Xu, “Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections,” *Science*, vol. 281, no. 5383, pp. 1653–1656, 1998.
- [150] M. Drobizhev, A. Karotki, A. Rebane, and C. W. Spangler, “Dendrimer molecules with record large two-photon absorption cross section,” *Optics Letters*, vol. 26, no. 14, pp. 1081–1083, 2001.
- [151] Y. P. Yi, L. Y. Zhu, and Z. G. Shuai, “Theoretical designs of molecular photonics materials,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 17, no. 1, pp. 12–22, 2008.
- [152] C. Reichardt and T. Welton, “Solvent Effects on the Absorption Spectra of Organic Compounds,” in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, pp. 359–424, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [153] K. Cicha, Z. Li, K. Stadlmann, A. Ovsianikov, R. Markut-Kohl, R. Liska, and J. Stampfl, “Evaluation of 3D structures fabricated with two-photon-photopolymerization by using FTIR spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, p. 064911, 2011.
- [154] B. R. Masters and P. So, *Handbook of Biomedical Nonlinear Optical Microscopy*. Oxford University Press, 2008.

- [155] V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa, “Femtosecond Laser Microfabrication of Photonic Crystals,” in *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications* (H. Misawa and S. Juodkazis, eds.), Wiley, 2006.
- [156] P. Török and P. Varga, “Electromagnetic diffraction of light focused through a stratified medium,” *Applied Optics*, vol. 36, no. 11, pp. 2305–2312, 1997.
- [157] M. J. Nasse and J. C. Woehl, “Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 27, no. 2, pp. 295–302, 2010.
- [158] A.-L. Cauchy, “Sur la réfraction et la réflexion de la lumière,” *Bulletin de Férussac*, vol. 14, pp. 6–10, 1830.
- [159] A. E. Conrady, *Applied Optics and Optical Design, Part Two*. Dover Books on Physics, Dover Publications, 2014.
- [160] H. B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, and S. Kawata, “Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 6, pp. 1104–1106, 2003.
- [161] R. W. Cole, T. Jinadasa, and C. M. Brown, “Measuring and interpreting point spread functions to determine confocal microscope resolution and ensure quality control,” *Nature Protocols*, vol. 6, no. 12, pp. 1929–1941, 2011.
- [162] C.-Y. Dong, K. König, and P. So, “Characterizing point spread functions of two-photon fluorescence microscopy in turbid medium,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 8, no. 3, pp. 450–459, 2003.
- [163] S. Guldbrand, C. Simonsson, M. Smedh, and M. B. Ericson, “Point spread function measured in human skin using two-photon fluorescence microscopy,” *Proceedings of SPIE*, vol. 7367, p. 73671R, 2009.
- [164] E. H. Waller, M. Renner, and G. von Freymann, “Active aberration- and point-spread-function control in direct laser writing,” *Optics Express*, vol. 20, no. 22, pp. 24949–24956, 2012.
- [165] J. Serbin, *Fabrication of Photonic Structures by Two-Photon Polymerization*. Dissertation, Universität Hannover, Hannover, 2004.
- [166] H. B. Sun, T. Tanaka, and S. Kawata, “Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 20, pp. 3673–3675, 2002.
- [167] S. Steenhusen, T. Stichel, R. Houbertz, and G. Sextl, “Multi-photon polymerization of inorganic-organic hybrid polymers using visible or IR ultrafast laser pulses for optical or optoelectronic devices,” *Proceedings of SPIE*, vol. 7591, p. 759114, 2010.
- [168] G. Odian, *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience, 2004.

- [169] C. N. Bowman and C. J. Kloxin, "Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions," *AIChE Journal*, vol. 54, no. 11, pp. 2775–2795, 2008.
- [170] K. A. Berchtold, J. Nie, J. W. Stansbury, B. Hacıoglu, E. R. Beckel, and C. N. Bowman, "Novel Monovinyl Methacrylic Monomers Containing Secondary Functionality for Ultrarapid Polymerization: Steady-State Evaluation," *Macromolecules*, vol. 37, no. 9, pp. 3165–3179, 2004.
- [171] A. E. Rydholm, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, "Effects of neighboring sulfides and pH on ester hydrolysis in thiol-acrylate photopolymers," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, no. 4, pp. 449–455, 2007.
- [172] H. Kilambi, S. K. Reddy, E. R. Beckel, J. W. Stansbury, and C. N. Bowman, "Influence of Secondary Functionalities on the Reaction Behavior of Monovinyl (Meth)Acrylates," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 4, pp. 641–643, 2007.
- [173] R. Houbertz, "Laser interaction in sol-gel based materials - 3-D lithography for photonic applications," *Applied Surface Science*, vol. 247, no. 1-4, pp. 504–512, 2005.
- [174] V. Fodermeyer, *Spektroskopische Untersuchung zur lichtinduzierten Vernetzung von Hybridpolymeren*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, 2009.
- [175] N. Uppal and P. S. Shiakolas, "Modeling of temperature-dependent diffusion and polymerization kinetics and their effects on two-photon polymerization dynamics," *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS*, vol. 7, no. 4, p. 043002, 2008.
- [176] A. Pikulin and N. Bityurin, "Spatial resolution in polymerization of sample features at nanoscale," *Physical Review B*, vol. 75, no. 19, p. 195430, 2007.
- [177] D. L. Forman, G. L. Heuvelman, and R. R. McLeod, "Materials development for photo-inhibited super-resolution (PINSR) lithography," *Proceedings of SPIE*, vol. 8249, p. 824904, 2012.
- [178] C. A. Guymon and C. N. Bowman, "Kinetic Analysis of Polymerization Rate Acceleration During the Formation of Polymer/Smectic Liquid Crystal Composites," *Macromolecules*, vol. 30, no. 18, pp. 5271–5278, 1997.
- [179] N. B. Cramer, E. R. Beckel, A. W. Harant, T. Davies, D. L. Williamson, and C. N. Bowman, "Formation of a host nanostructure for ferroelectric liquid crystals using thiol-ene polymers," *Liquid Crystals*, vol. 29, no. 10, pp. 1291–1296, 2002.
- [180] M. F. Perry and G. W. Young, "A Mathematical Model for Photopolymerization From a Stationary Laser Light Source," *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 14, no. 1, pp. 26–39, 2005.
- [181] J. G. Kloosterboer, "Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics," *Advances in Polymer Science Proceedings*, pp. 1–61, 1988.

- [182] S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, and D. R. Eaton, "Radical trapping and termination in free-radical polymerization of methyl methacrylate," *Macromolecules*, vol. 23, no. 4, pp. 1144–1150, 1990.
- [183] E. Andrzejewska, "Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers," *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 4, pp. 605–665, 2001.
- [184] G. T. Russell, R. G. Gilbert, and D. H. Napper, "Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymerizations. 1. Theory," *Macromolecules*, vol. 25, no. 9, pp. 2459–2469, 1992.
- [185] G. T. Russell, R. G. Gilbert, and D. H. Napper, "Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymerizations. 2. Modeling methodology and application to methyl methacrylate emulsion polymerizations," *Macromolecules*, vol. 26, no. 14, pp. 3538–3552, 1993.
- [186] M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. J. T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, and M. A. Winnik, "Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. II. Outstanding dilemmas and recommendations," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 30, no. 5, pp. 851–863, 1992.
- [187] G. A. O'Neil and J. M. Torkelson, "Modeling Insight into the Diffusion-Limited Cause of the Gel Effect in Free Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 32, no. 2, pp. 411–422, 1999.
- [188] V. Pamedytytė, M. J. M. Abadie, and R. Makuška, "Photopolymerization of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate studied by photocalorimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, no. 3, pp. 579–588, 2002.
- [189] S. Bebe, X. Yu, R. A. Hutchinson, and L. J. Broadbelt, "Estimation of Free Radical Polymerization Rate Coefficients Using Computational Chemistry," *Macromolecular Symposia*, vol. 243, no. 1, pp. 179–189, 2006.
- [190] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999.
- [191] D. Avci and L. J. Mathias, "Synthesis and photopolymerizations of phosphate-containing acrylate/(di)methacrylate monomers from 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate," *Polymer Bulletin*, vol. 54, no. 1, pp. 11–19, 2005.
- [192] A. Maffezzoli, A. Pietra, S. Rengo, L. Nicolais, and G. Valletta, "Photopolymerization of dental composite matrices," *Biomaterials*, vol. 15, no. 15, pp. 1221–1228, 1994.
- [193] M. Beyer, *Untersuchungen zu photovernetzbaaren und biokompatiblen (Hybrid-)Polymeren*. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 2013.
- [194] V. E. Trommsdorff, H. Köhle, and P. Lagally, "Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 1, no. 3, pp. 169–198, 1948.

- [195] M. J. Ballard, D. H. Napper, R. G. Gilbert, and D. F. Sangster, "Termination-rate coefficients in methyl methacrylate polymerizations," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 24, no. 5, pp. 1027–1041, 1986.
- [196] G. T. Russell, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, "Termination in free-radical polymerizing systems at high conversion," *Macromolecules*, vol. 21, no. 7, pp. 2133–2140, 1988.
- [197] K. S. Anseth, K. J. Anderson, and C. N. Bowman, "Radical concentrations, environments, and reactivities during crosslinking polymerizations," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 197, no. 3, pp. 833–848, 1996.
- [198] S. Zhu and A. E. Hamielec, "Chain-length-dependent termination for free radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 22, no. 7, pp. 3093–3098, 1989.
- [199] D. L. Kurdikar and N. A. Peppas, "Method of determination of initiator efficiency: application to UV polymerizations using 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone," *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 733–738, 1994.
- [200] M. D. Goodner and C. N. Bowman, "Modeling Primary Radical Termination and Its Effects on Autoacceleration in Photopolymerization Kinetics," *Macromolecules*, vol. 32, no. 20, pp. 6552–6559, 1999.
- [201] T. Scherzer and H. Langguth, "The effect of temperature on the induction period in the photoinitiated polymerization of tripropylene glycol diacrylate," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 185, no. 1–4, pp. 276–282, 2001.
- [202] C. Decker and A. D. Jenkins, "Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations," *Macromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1241–1244, 1985.
- [203] T. M. Lovestead, K. A. Berchtold, and C. N. Bowman, "Modeling the Effects of Chain Length on the Termination Kinetics in Multivinyl Photopolymerizations," *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 11, no. 7, pp. 729–738, 2002.
- [204] R. A. Marcus and N. Sutin, "Electron transfers in chemistry and biology," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, vol. 811, no. 3, pp. 265–322, 1985.
- [205] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [206] T. Babeva, I. Naydenova, S. Martin, and V. Toal, "Method for characterization of diffusion properties of photopolymerisable systems," *Optics Express*, vol. 16, no. 12, p. 8487, 2008.
- [207] B. A. Howell, *Introduction of Macromolecular Science/polymeric Materials Into the Foundational Course in Organic Chemistry*. ACS symposium series, ACS, 2013.
- [208] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [209] P. Suppan and N. Ghoneim, *Solvatochromism*. Royal Society of Chemistry, 1997.

- [210] C. A. Guymon, E. N. Hoggan, N. A. Clark, T. P. Rieker, D. M. Walba, and C. N. Bowman, “Effects of Monomer Structure on Their Organization and Polymerization in a Smectic Liquid Crystal,” *Science*, vol. 275, no. 5296, p. 57, 1997.
- [211] 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,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 37, pp. 14150–14155, 2011.
- [212] M. P. Stocker, L. Li, R. R. Gattass, and J. T. Fourkas, “Multiphoton photoresists giving nanoscale resolution that is inversely dependent on exposure time,” *Nature Chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 223–227, 2011.
- [213] X. Zhou, Y. Hou, and J. Lin, “A review on the processing accuracy of two-photon polymerization,” *AIP Advances*, vol. 5, no. 3, p. 030701, 2015.
- [214] A. E. Siegman, “How to (Maybe) Measure Laser Beam Quality,” *Diode Pumped Solid State Lasers: Applications and Issues*, p. MQ1, 1998.
- [215] D. R. Skinner and R. E. Whitcher, “Measurement of the radius of a high-power laser beam near the focus of a lens,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 5, no. 3, p. 237, 1972.
- [216] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de La Clavière, E. A. Franke, and J. M. Franke, “Technique for Fast Measurement of Gaussian Laser Beam Parameters,” *Applied Optics*, vol. 10, no. 12, pp. 2775–2776, 1971.
- [217] J. M. Khosrofian and B. A. Garetz, “Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data,” *Applied Optics*, vol. 22, no. 21, pp. 3406–3410, 1983.
- [218] S. K. Kalliapan, *Characterization of Physical Properties of Polymers Using AFM Force-Distance Curves*. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 2007.
- [219] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [220] E. H. Waller and G. von Freymann, “Spatio-Temporal Proximity Characteristics in 3D μ -Printing via Multi-Photon Absorption,” *Polymers*, vol. 8, no. 8, 2016.
- [221] S. M. Kuebler, M. Rumi, T. Watanabe, K. Braun, B. H. Cumpston, A. A. Heikal, L. L. Erskine, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, and J. W. Perry, “Optimizing Two-Photon Initiators and Exposure Conditions for Three-Dimensional Lithographic Microfabrication,” *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 657–668, 2001.

- [222] C. J. Schwarz, A. V. V. Nampoothiri, J. C. Jasapara, W. Rudolph, and S. R. J. Brueck, “Demonstration of two-photon lithography,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, no. 6, pp. 2362–2365, 2001.
- [223] B. Stender, W. Mantei, and R. Houbertz, “From Lab to Fab — High-Precision 3D Printing,” *Laser Technik Journal*, vol. 14, no. 2, pp. 20–23, 2017.
- [224] E. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1980.
- [225] A. Maréchal, “Etudes des effets combinés de la diffraction et des aberration géométrique sur l’image d’un point lumineux,” *Revue d’Optique Théorique et Instrument*, vol. 26, pp. 257–277, 1947.
- [226] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, and H. Giessen, “Sub-micrometre accurate free-form optics by three-dimensional printing on single-mode fibres,” *Nature Communications*, vol. 7, 2016.
- [227] D. C. O’Shea and the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, *Diffraction Optics: Design, Fabrication, and Test*. SPIE Press Monograph, SPIE, 2004.
- [228] M. R. Taghizadeh, P. Blair, B. Layet, I. M. Barton, A. J. Waddie, and N. Ross, “Design and fabrication of diffractive optical elements,” *Microelectronic Engineering*, vol. 34, no. 3, pp. 219–242, 1997.
- [229] G. J. Swanson, *Binary optics technology: Theoretical limits on the diffraction efficiency of multilevel diffractive optical elements: Technical report*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 1991.
- [230] N. Tucher, *Aufbau einer Strukturierungsanlage zur großflächigen Herstellung hybridpolymerer 3D-Strukturen mittels Zwei-Photonen-Polymerisation*. Diplomarbeit, Universität Münster, Münster, 2011.
- [231] A. Koroleva, S. Schlie, E. Fadeeva, S. D. Gittard, P. Miller, A. Ovsianikov, J. Koch, R. J. Narayan, and B. N. Chichkov, “Microreplication of laser-fabricated surface and three-dimensional structures,” *Journal of Optics*, vol. 12, no. 12, p. 124009, 2010.
- [232] S. Bichler, S. Feldbacher, R. Woods, V. Satzinger, V. Schmidt, G. Jakopic, G. Langer, and W. Kern, “Functional flexible organic-inorganic hybrid polymer for two photon patterning of optical waveguides,” *Optical Materials*, vol. 34, no. 5, pp. 772–780, 2012.
- [233] R. Woods, S. Feldbacher, D. Zidar, G. Langer, V. Satzinger, G. Schmid, W. Leeb, and W. Kern, “Development and characterization of optoelectronic circuit boards produced by two-photon polymerization using a polysiloxane containing acrylate functional groups,” *Applied Optics*, vol. 52, no. 3, pp. 388–393, 2013.

- [234] V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris, and M. L. Schilling, “Quantitative model of volume hologram formation in photopolymers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 9, pp. 5913–5923, 1997.
- [235] V. Moreau, Y. Renotte, and Y. Lion, “Characterization of DuPont photopolymer: determination of kinetic parameters in a diffusion model,” *Applied Optics*, vol. 41, no. 17, pp. 3427–3435, 2002.
- [236] S. Piazzolla and B. K. Jenkins, “First-harmonic diffusion model for holographic grating formation in photopolymers,” *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, vol. 17, no. 7, pp. 1147–1157, 2000.
- [237] R. Woods, S. Feldbacher, G. Langer, V. Satzinger, V. Schmidt, and W. Kern, “Epoxy silicone based matrix materials for two-photon patterning of optical waveguides,” *Polymer*, vol. 52, no. 14, pp. 3031–3037, 2011.
- [238] S. Klein, A. Barsella, H. Leblond, H. Bulou, A. Fort, C. Andraud, G. Lemerrier, J. C. Mulatier, and K. Dorkenoo, “One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 21, p. 211118, 2005.
- [239] A. Schleunitz, J. J. Klein, R. Houbertz, M. Vogler, and G. Gruetzner, “Towards high precision manufacturing of 3D optical components using UV-curable hybrid polymers,” *Proceedings of SPIE*, vol. 9368, 2015.
- [240] A. Schleunitz, J. J. Klein, A. Krupp, B. Stender, R. Houbertz, and G. Gruetzner, “Evaluation of hybrid polymers for high-precision manufacturing of 3D optical interconnects by two-photon absorption lithography,” *Proceedings of SPIE*, vol. 10109, p. 1010905, 2017.
- [241] K. Morishita, “Index profiling of three-dimensional optical waveguides by the propagation-mode near-field method,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 4, no. 8, pp. 1120–1124, 1986.
- [242] M. W. Beijersbergen, R. P. C. Coerwinkel, M. Kristensen, and J. P. Woerdman, “Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate,” *Optics Communications*, vol. 112, no. 5-6, pp. 321–327, 1994.
- [243] N. R. Heckenberg, R. McDuff, C. P. Smith, H. Rubinsztein-Dunlop, and M. J. Wegener, “Laser beams with phase singularities,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 24, no. 9, pp. S951–S962, 1992.
- [244] S. W. Hell and J. Wichmann, “Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy,” *Optics Letters*, vol. 19, no. 11, pp. 780–782, 1994.
- [245] S. W. Hell, “Far-field optical nanoscopy,” *Science*, vol. 316, no. 5828, pp. 1153–1158, 2007.

- [246] T. Gissibl, M. Schmid, and H. Giessen, “Spatial beam intensity shaping using phase masks on single-mode optical fibers fabricated by femtosecond direct laser writing,” *Optica*, vol. 3, no. 4, pp. 448–451, 2016.
- [247] G. Cojoc, C. Liberale, P. Candeloro, F. Gentile, G. Das, F. de Angelis, and E. Di Fabrizio, “Optical micro-structures fabricated on top of optical fibers by means of two-photon photopolymerization,” *Microelectronic Engineering*, vol. 87, pp. 876–879, 2010.
- [248] B. Bhuiyan, R. J. Winfield, S. O’Brien, and G. M. Crean, “Pattern generation using axicon lens beam shaping in two-photon polymerisation,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 4, pp. 841–844, 2007.
- [249] R. J. Winfield, B. Bhuiyan, S. O’Brien, and G. M. Crean, “Refractive femtosecond laser beam shaping for two-photon polymerization,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 11, p. 111115, 2007.
- [250] E. Stankevicius, T. Gertus, M. Rutkauskas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, R. Gadonas, V. Smilgevicius, and M. Malinauskas, “Fabrication of micro-tube arrays in photopolymer SZ2080 by using three different methods of a direct laser polymerization technique,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, no. 6, p. 065022, 2012.
- [251] K. E. Healy, C. H. Thomas, A. Rezania, J. E. Kim, P. J. McKeown, B. Lom, and P. E. Hockberger, “Kinetics of bone cell organization and mineralization on materials with patterned surface chemistry,” *Polymer Scaffolding and Hard Tissue Engineering*, vol. 17, no. 2, pp. 195–208, 1996.
- [252] G. Maheshwari, G. Brown, D. A. Lauffenburger, A. Wells, and L. G. Griffith, “Cell adhesion and motility depend on nanoscale RGD clustering,” *Journal of Cell Science*, vol. 113, no. 10, pp. 1677–1686, 2000.
- [253] C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, and D. E. Ingber, “Geometric Control of Cell Life and Death,” *Science*, vol. 276, no. 5317, pp. 1425–1428, 1997.
- [254] A. J. Engler, M. A. Griffin, S. Sen, C. G. Bönnemann, H. L. Sweeney, and D. E. Discher, “Myotubes differentiate optimally on substrates with tissue-like stiffness,” *Journal of Cell Biology*, vol. 166, no. 6, p. 877, 2004.
- [255] K. Obel, *Synthese und Charakterisierung partiell degradierbarer Hybridpolymere für biomedizinische Anwendungen*. Dissertation, Universität Würzburg, Würzburg, 2016.
- [256] R. J. Narayan, A. Doraiswamy, C. Jin, P. Mageswaran, P. Mente, R. Modi, R. Auyeung, D. B. Chrisey, A. Ovsianikov, and B. Chichkov, “Two photon induced polymerization of organic-inorganic hybrid biomaterials for microstructured medical devices,” *Acta Biomaterialia*, vol. 2, no. 3, pp. 267–275, 2006.

- [257] R. J. Narayan, C. M. Jin, A. Doraiswamy, I. N. Mihailescu, M. Jelinek, A. Ovsianikov, B. Chichkov, L. Harris, and D. B. Chrisey, “Laser processing of advanced bioceramics,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 12, pp. 1083–1098, 2005.
- [258] S. Engelhardt, E. Hoch, K. Borchers, W. Meyer, H. Krüger, G. E. M. Tovar, and A. Gillner, “Fabrication of 2D protein microstructures and 3D polymer–protein hybrid microstructures by two-photon polymerization,” *Biofabrication*, vol. 3, no. 2, p. 025003, 2011.
- [259] J. E. Koskela, S. Turunen, L. Ylä-Outinen, S. Narkilahti, and M. Kellomäki, “Two-photon microfabrication of poly(ethylene glycol) diacrylate and a novel biodegradable photopolymer—comparison of processability for biomedical applications,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 23, no. 6, pp. 992–1001, 2012.

Abbildungsverzeichnis

1.	Zwei-Photonen-Übergang und Vergleich von 1PP mit 2PP	5
2.	Illustration des Schwellwertprozesses und der Wechselwirkungsmechanismen	8
3.	Z-Scan Aufbau	12
4.	Materialkonzept der ORMOCER [®] e	14
5.	Precursoren und Struktureinheiten von OC-I	15
6.	Mögliche Monomere von OC-V und OC-27sc	16
7.	Struktur der verwendeten Photoinitiatoren	17
8.	Spektren der verwendeten Photoinitiatoren	17
9.	2PP-Strukturierungsanlage	19
10.	Probengeometrie bei der 2PP	21
11.	Schema des kombinierten Messgeräts WITec Alpha 300	22
12.	Z-Scan Ergebnisse	23
13.	IPSF Simulationen: Laterale und axiale Querschnitte	27
14.	IPSF Simulationen: Abschwächung der I_0 und Fokus-Verschiebung	28
15.	IPSF Simulationen: Einfluss inhomogener Ausleuchtung	29
16.	Querschnitte der IPSF für OC-I	30
17.	Maxima der IPSF für OC-I, OC-V und OC-27sc	30
18.	Breiten der IPSF für OC-I, OC-V und OC-27sc	31
19.	Auswirkungen von Aberrationen auf die Ausbildung des Voxeldurchmessers	31
20.	Auswirkungen von Aberrationen auf den Vernetzungsgrad eines Voxels	32
21.	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im OC-NP-Komposit	33
22.	Abtastung des OC-QD-Komposits mit verschiedenen Geschwindigkeiten	34
23.	Gemessener Intensitätsverlust aufgrund von Aberrationen	34
24.	Auswertung der IPSF eines einzelnen Quantenpunkts	35
25.	Beispielvoxelfeld aus OC-V und IrgOXE02	38
26.	Auswertung Ascending Scans 1	39
27.	Auswertung Ascending Scans 2	40
28.	Voxelgrößenuntersuchung in OC-27sc	41
29.	Semi-automatische Prozedur zur Voxelvermessung	43
30.	Statistische Voxelgrößenuntersuchung in OC-27sc	43
31.	Beispielhafte UV-DSC Messungen	46
32.	Messung, Anpassung und Simulation von Reaktionsgrößen	48
33.	Zeitlicher Verlauf der Dichten der simulierten Reaktionspartner	50
34.	Dosisabhängigkeit der kontinuierlichen UV-Belichtung	52
35.	Referenzspektrum von OC-I und Beispielentfaltung	53
36.	Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads für OC-27sc	55
37.	Simulierter Vernetzungsgrad für verschiedene Belichtungsszenarien in OC-27sc	56
38.	Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads mit verschiedenen Intensitäten	57
39.	Simulierte maximale Radikaldichte in der 2PP	58

40.	Simulation der Voxelgröße aus Radikaldichte	59
41.	Simulation von Voxelgröße, Vernetzung und Radikaldichte in OC-I	61
42.	Dichten und Vernetzungsgrad nach 1000 Pulsen	62
43.	Vernetzung eines 400 nm großen Voxel in verschiedenen Szenarien	63
44.	Simulation der Dosisabhängigkeit aus Radikaldichte	64
45.	Voxelgrößen mit konstantem Produkt aus quadratischem Photonenfluss und Be- lichtungszeit	64
46.	Dosismodell für den Exponent der Strukturentstehung in OC-27sc	65
47.	Messungen des räumlichen Strahlprofils	66
48.	Knife Edge Messungen	67
49.	Signalverlauf des Autofokussystems	68
50.	3D Strukturierung mit verschiedenen Photonendosen	68
51.	Leistungsabhängige Vernetzung von OC-I und OC-27sc	69
52.	Beispielhafte Kraft-Abstandskurven	70
53.	Steigungen der Kraft-Abstandskurven für die betrachteten OC-Systeme	71
54.	Korrelation von Vernetzungsgrad und mechanischen Eigenschaften in OC-V	71
55.	Untersuchungen zur Rauheit	72
56.	Simulation von Oberflächenrauheiten	72
57.	Untersuchungen zur Rauheit der drei ORMOCER [®] e	73
58.	Oberflächenregime der drei ORMOCER [®] e	74
59.	Rauheit in Abhängigkeit der Leistung für die drei ORMOCER [®] e	76
60.	Beschleunigungsstrecke	78
61.	Optimale Geschwindigkeit	80
62.	μ -Raman-Imaging der hergestellten Linsen	81
63.	Optimierungen der Rasterstrategie bei der Herstellung von Mikrolinsen	81
64.	Charakterisierung der Asphäre	83
65.	Linsenherstellung mit Galvoscaner	84
66.	Optische Charakterisierung der Mikrolinse	85
67.	Rasterstrategie für die Herstellung von DOEs	87
68.	Einfluss der Kachelung auf die DOE-Topographie	87
69.	Kalibrierung der DOE-Pixelhöhen	88
70.	Topographie des hergestellten großen DOEs	89
71.	Höhenauswertung des hergestelltes großen DOEs	89
72.	Design und Beugungsbild des hergestellten DOEs	90
73.	Analyse des DOE-Designs	90
74.	Herstellung von Wellenleitern mittels 2PP	92
75.	Mit voller XYZ Rasterung hergestellte Vortexplatte	93
76.	Mit spiralförmiger Rasterung hergestellte Vortexplatte	94
77.	Design und Charakterisierung der Axikon-Hybridlinse	95
78.	Optische Charakterisierung der Axikon-Hybridlinse	96

79.	Mit 2PP hergestellte künstliche Blutgefäße	98
80.	Zerfalls- und Reaktionsschema von Irg369	101
81.	Bestimmung der Strahlparameter für die Z-Scan-Messungen	103
82.	Laterale Querschnitte der IPSF für OC-27sc und OC-V.	105
83.	Axiale Querschnitte der IPSF für OC-27sc und OC-V.	105
84.	Statistische Voxelgrößenuntersuchung in OC-I und OC-V	106
85.	Referenzspektren von OC-V und OC-27sc	106
86.	Einfluss der Messung auf den Vernetzungsgrad	107
87.	Zeitliche Abhängigkeit des Vernetzungsgrads für OC-I	110
88.	Genauigkeit der Autofokusprozedur bei Mehrfachmessung	111
89.	Genauigkeit der Autofokusprozedur entlang einer Ebene	112
90.	Leistungsabhängiger Vernetzungsgrad für OC-V	112

Tabellenverzeichnis

1.	Technische Daten des verwendeten Lasersystems	19
2.	Technische Daten des verwendeten Positioniersystems	20
3.	Daten der mit Z-Scan vermessenen Photoinitiatoren	24
4.	Simulationsparameter (Alle Brechzahlen bei $\lambda = 515$ nm).	26
5.	Ermittelte Breiten der IPSF	36
6.	Parameter für die Ascending Scan-Versuche	38
7.	Allgemeine Parameter für die Simulation der Reaktionskinetik	46
8.	Anpassungsparameter der Simulation der Reaktionskinetik	49
9.	Entfaltungsbanden für die semi-quantitative μ -Raman-Auswertung	54
10.	Minimale Rauheit aus Simulation und Experiment	77
11.	Ermittelte Strahlradien und Rayleigh Längen für Z-Scan-Messungen.	103
12.	Mittels Abbe-Refraktometrie bestimmte Brechzahlen (*: Herstellerangaben).	104
13.	Cauchy-Koeffizienten der verschiedenen Medien.	104
14.	Breiten der IPSF	105
15.	Anpassungsparameter der zeitaufgelösten Vernetzung	110

