

Die Herstellung von Scaffolds aus funktionellen Hybridpolymeren für die regenerative Medizin mittels Zwei-Photonen-Polymerisation

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Thomas Günther Stichel

aus Lohr a. Main

Würzburg 2014

Eingereicht am: 17.11.2014
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Bert Hecht
2. Gutachter: Dr. Martin Kamp
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Bert Hecht
2. Prüfer: Dr. Martin Kamp
3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquium: 26.02.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	7
2.	GRUNDLAGEN DER ZWEI-PHOTONEN-POLYMERISATION	11
2.1	Die Theorie der Zwei-Photonen-Absorption	11
2.1.1	Quantenmechanischer Ursprung der Zwei-Photonen-Absorption	11
2.1.2	Nichtlineare Optik	12
2.1.3	Der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient	13
2.2	Grundlagen der Laserphysik	14
2.2.1	Physik der ultrakurzen Laserpulse.....	14
2.2.1.1	Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen	14
2.2.1.2	Mathematische Beschreibung ultrakurzer Laserpulse	15
2.2.2	Gruppengeschwindigkeitsdispersion	16
2.2.3	Gauß'sche Optik – Propagation von Licht und Fokussierung	17
2.2.4	Effekte bei der Fokussierung von Laserpulsen	20
2.2.5	Fokussierung durch Medien mit unterschiedlichen Brechzahlen	20
2.2.6	Räumliche Strahlformung mittels diffraktiver optischer Elemente	22
2.2.6.1	Wirkungsweise von diffraktiven optischen Elementen	22
2.2.6.2	Mathematischer Formalismus.....	23
2.2.6.3	Einsatz von diffraktiven optischen Elementen in der Lasermaterialbearbeitung	24
2.3	Zwei-Photonen-Polymerisation	25
2.3.1	Photoinduzierte Vernetzung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren	25
2.3.1.1	Anorganisch-organische Hybridpolymere	25
2.3.1.2	Photoinitiatoren	26
2.3.1.3	Organische Vernetzung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren	28
2.3.2	Grundprinzip der Zwei-Photonen-Polymerisation	29
2.3.3	Mechanismen und vereinfachte mathematische Modelle zur Voxelbildung	30
2.3.4	Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik.....	32
3.	ANWENDUNGEN DER ZWEI-PHOTONEN-POLYMERISATION	35
3.1	Anwendungen in Photonik, Mikromechanik und Biomedizin	35

3.2	Zellträgerstrukturen (Scaffolds) für die regenerative Medizin	36
3.2.1	Regenerative Medizin und Tissue Engineering	36
3.2.2	Anforderungen an biologische Zellträgerstrukturen	37
3.2.3	Anwendungsbeispiele von biomedizinischen Scaffolds	38
4.	EXPERIMENTELLES	41
4.1	Anlage und Prozesskette	41
4.1.1	Grundaufbau und Charakteristika	41
4.1.2	Prozesskette zur Erzeugung von beliebigen Strukturen	43
4.1.3	Belichtungsstrategien	45
4.2	Verwendete Materialsysteme	46
4.3	Methoden zur Charakterisierung von Materialien und Strukturen	47
4.3.1	Konfokale μ -Raman-Spektroskopie	48
4.3.1.1	Der Raman-Effekt und Entstehung der Schwingungsspektren	48
4.3.1.2	Experimenteller μ -Raman-Aufbau	49
4.3.1.3	Bestimmung des Vernetzungsgrads	50
4.3.2	Messung der Druckfestigkeit	50
4.3.2.1	Theoretische Grundlagen	51
4.3.2.2	Mechanische Eigenschaften von anorganisch-organischen Hybridpolymeren	52
4.3.2.3	Experimenteller Aufbau	53
4.3.3	Dichtebestimmung nach dem Archimedischen Prinzip	53
4.3.4	Viskositätsbestimmung mittels Kegel-Platte-Verfahren	54
4.3.5	Rasterelektronenmikroskopie	54
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
5.1	Theoretische Betrachtungen und Simulationen zur Voxelbildung	55
5.1.1	Technisches Wechselwirkungsvolumen	57
5.1.1.1	Gauß'sche Näherung und vektorielle Beugungstheorie	58
5.1.1.2	Sphärische Aberration	59
5.1.1.3	Schwellwertverhalten	61
5.1.1.4	Zusammenfassung	63
5.1.2	Chemisches Wechselwirkungsvolumen	64
5.1.2.1	Diffusion der Radikale	64
5.1.2.2	Reale Molekülgröße und kinetische Kettenlänge	65
5.1.2.3	Zusammenfassung	66
5.1.3	Simulationen zur Reaktionskinetik der Zwei-Photonen-Polymerisation	66
5.1.3.1	Teilchendiffusion und Temperaturentwicklung	67
5.1.3.2	Vereinfachung und Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen	67
5.1.3.3	Einfluss von Terminierung und Inhibierung	68

5.1.3.4	Einfluss der Laserleistung auf den Reaktionsverlauf	70
5.1.3.5	Einfluss der Dunkelreaktion	72
5.1.3.6	Abhängigkeit der Konversion von der Laserleistung	74
5.1.3.7	Räumlich inhomogene Konversion	76
5.1.3.8	Zusammenfassung	76
5.2	Charakterisierung verschiedener Hybridpolymersysteme	78
5.2.1	Voxelbildung und Reaktionsverhalten	78
5.2.1.1	Erzeugung von Voxelfelder durch die „Ascending-Scan“-Technik	78
5.2.1.2	Verschiedene Materialsysteme	79
5.2.1.3	Einfluss der Fokussieroptik	84
5.2.1.4	Zusammenfassung	85
5.2.2	Konversionsgrad von durch Zwei-Photonen-Polymerisation hergestellten Strukturen	87
5.2.2.1	Konfokale μ -Raman-Spektroskopie an Linienstrukturen	88
5.2.2.2	Zuordnung der Schwingungsbanden und Auswertung	89
5.2.2.3	Fehleranalyse	90
5.2.2.4	Zeit- und leistungsabhängiges Vernetzungsverhalten	92
5.2.2.5	Zusammenfassung	93
5.2.3	Mechanische Eigenschaften und Konversionsgrad von Formkörpern	94
5.2.3.1	Präparation von Formkörpern	94
5.2.3.2	Vernetzungscharakteristik der Formkörper	95
5.2.3.3	Variation der Photoinitiatorkonzentration	96
5.2.3.4	Einfluss der Vernetzungsbedingungen	97
5.2.3.5	Unterschiedliche Materialsysteme	99
5.2.3.6	Zusammenfassung	101
5.3	Aufskalierung der Technologie der Zwei-Photonen-Polymerisation	102
5.3.1	Herausforderungen der Aufskalierung	102
5.3.1.1	Limitierte Belichtungsstrategien	102
5.3.1.2	Erhöhung der Bau- und Polymerisationsraten	103
5.3.1.3	Ableitung geeigneter Lösungskonzepte aus den Anforderungen	106
5.3.1.4	Auswahl des Materials	107
5.3.1.5	Zusammenfassung	107
5.3.2	Standardbelichtungsaufbau mit Objektiven mittlerer Numerischer Apertur	108
5.3.2.1	Defokus-Korrektur und Leistungsanpassung	108
5.3.2.2	Strukturierungsergebnisse	112
5.3.2.3	Zusammenfassung	115
5.3.3	Der Badaufbau – Konzept und Umsetzung eines neuen Belichtungsaufbaus	115
5.3.3.1	Experimenteller Aufbau und Charakteristik	115
5.3.3.2	In-situ-Charakterisierung der Intensity Point Spread Function	118
5.3.3.3	Optimierung der Point Spread Function durch Korrektur der sphärischen Aberration	120
5.3.3.4	Strukturierungsergebnisse	123
5.3.3.5	Zusammenfassung	126
5.3.4	Einsatz von diffraktiven optischen Elementen	127

5.3.4.1	Experimenteller Aufbau und Charakteristik.....	127
5.3.4.2	Simultane Herstellung mehrerer gleicher Strukturen	129
5.3.4.3	Herstellung einer einzigen Struktur durch eine Spot-Matrix.....	129
5.3.4.4	Zusammenfassung	132
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	135
7.	ENGLISCHE ZUSAMMENFASSUNG	139
8.	ANHANG	143
8.1	Mathematische Beschreibung eines fokussierten Lichtstrahls durch eine Grenzfläche	143
8.1.1	Vektorielle Beugungstheorie	143
8.1.2	Skalare Näherung.....	147
8.2	Einfluss der Teilchendiffusion auf die Reaktionskinetik	148
8.2.1	Iterative Lösung der Ratengleichung des Photoinitiators	149
8.2.2	Einfluss der Repetitionsrate auf die Simulation	149
8.2.3	Unterschied zwischen 1D- und 3D-Diffusion	151
8.2.4	Diffusion bei unterschiedlichen Belichtungszeiten	151
8.2.5	Diffusion bei unterschiedlichen Diffusionskonstanten	152
8.2.6	Fehlerabschätzung der Diffusionsberechnungen	153
8.3	Abschätzung der Temperaturentwicklung.....	155
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3	157
8.4.1	Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.3	157
8.4.2	Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.4	158
8.4.3	Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.5	158
8.4.4	Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.6	159
8.4.5	Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.7	159
8.5	Reduzierung der NA eines Objektivs durch eine Lochblende	159
8.6	Mathematica-Quellcodes	160
8.6.1	Diffusionsberechnungen des Photoinitiators	160
8.6.2	Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen	162
9.	LITERATURVERZEICHNIS.....	167
10.	SYMBOLVERZEICHNIS	179
10.1	Formelzeichen	179
10.2	Abkürzungen	182

11. VERÖFFENTLICHUNGEN	185
11.1 Konferenzbeiträge	185
11.2 Publikationen	185
11.3 Patente	186
12. DANKSAGUNG.....	187

1. Einleitung

Die aktuelle Technologie der Zwei-Photonen-Polymerisation erlaubt die Erzeugung dreidimensionaler Mikrostrukturen mit beliebigem Design und einer Detailtreue im Submikrometerbereich. Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufskalierung der Zwei-Photonen-Polymerisation mit Hinblick auf die Herstellung von makroskopischen Scaffolds für die regenerative Medizin zu leisten. Insbesondere sollen grundlegende Fragestellungen geklärt werden, welche zum einen die physikalischen und chemischen Hintergründe und zum anderen die Ingenieurs-technische Umsetzung der Technologie betreffen.

Die Herstellung von Scaffolds kann durch verschiedene Verfahren realisiert werden, welche gemeinhin in zwei Klassen, konventionelle Methoden und Rapid Prototyping-Verfahren, eingeteilt werden. Zu den konventionellen Methoden zählen beispielsweise Verfahren wie Gießverfahren/Salzauslaugung^[1-3], Phasentrennung^[1-3], Aufschäumen^[1-3] und das Verweben von Fasern^[1-3]. Diese Verfahren besitzen jedoch den Nachteil, dass eine präzise Kontrolle der Morphologie des Scaffolds (äußere Form, Porengrößen, Porendesign, Porenverteilung, Porosität, Interkonnektivität, interne Kanäle, etc.) nur unter Einschränkungen oder überhaupt nicht möglich ist, was eine zeitraubende und teure Nachbearbeitung der Scaffolds erfordert. Darüber hinaus beinhalten diese Methoden gewöhnlich auch den Einsatz von hochgradig toxischen Lösemittel, wie Chloroform oder Methylenchlorid^[4], und sind somit – wenn überhaupt – für die Anwendung nur bedingt geeignet.

Ein alternative Klasse von Herstellungsmethoden ist das Rapid Prototyping^[5-7]. Der Begriff des Rapid Prototyping (RP) wurde erstmalig in den frühen 1980er Jahren eingeführt und umfasst alle generativen Fertigungsverfahren, welche sich durch die Fähigkeit auszeichnen, komplexe dreidimensionale Gebilde mit beliebigem Design durch schichtweisen Aufbau zu erzeugen. Im Jahre 1990 wurden RP-Verfahren zum ersten Mal für biomedizinische Anwendungen vorgeschlagen^[4, 7, 8]. Besonders attraktiv ist hierbei die Perspektive, mit Hilfe klinischer Bildgebungsverfahren speziell an den Patienten und die Anwendung angepasste Scaffolds zu entwerfen und direkt per RP herzustellen. Das erspart die Zeit und die Kosten der Nachbearbeitung von Scaffolds. Die Vorteile des RP gegenüber den konventionellen Verfahren sind^[9]:

- Hohe Kontrolle über die innere Morphologie des Scaffolds (Porendesign, Porosität, etc.)
- Möglichkeit der Optimierung auf individuelle Anforderungen der Anwendung
- Hohe Kontrolle über das äußere Design des Scaffolds
- Keine Nachbearbeitung und weniger Materialverbrauch und damit Kostenreduktion
- Exzellente Reproduzierbarkeit mit nur geringen Fertigungsunterschieden
- Mechanische Eigenschaften der Scaffolds einstellbar und meist besser
- Bessere Interkonnektivität der Poren möglich und somit verbesserte Permeabilität, was vorteilhaft für Zellproliferation und -differentiation ist.

Die RP-Verfahren, welche bereits für die Herstellung von Scaffolds mit definierter äußerer und innerer Morphologie verwendet wurden, sind 3D-Drucken (engl.: Three-dimensional Printing (3DP))^[10-13], selektives Laserstrahlsintern (engl.: Selective Laser Sintering (SLS))^[3, 14, 15], Extrusion (engl.: Fused Deposition Modeling (FDM))^[3, 16, 17] und stereolithographische Verfahren (engl.: Stereolithography (SLA))^[18-21]. Alle diese Verfahren besitzen unterschiedliche Vor- und Nachteile. In Bezug auf die Herstellung von Scaffolds zeigen v. a.

pulverbasierende Verfahren, wie 3DP und SLS, Schwächen. So ist es aufgrund der Partikelgröße der Pulver (ca. 10 - 150 μm) nur schwer möglich, die geforderten morphologischen Gegebenheiten bezüglich Porengröße, Porosität und Interkonnektivität zu erfüllen.

Ein Verfahren mit vielversprechenden Resultaten bei der Herstellung von porösen Scaffold-Strukturen ist die Stereolithographie^[9, 22]. Bei dieser Methode wird ein fokussierter (UV-)Laserstrahl durch einen Scanner über ein durch die Strahlung härtpbares, flüssiges Polymer gerastert und auf diese Weise eine beliebig geformte zweidimensionale Schicht erzeugt. Durch Absenken einer Trägerplattform mit der verfestigten Schicht oder durch Anheben des Material-Füllstands im Material-Reservoir wird neues härtpbares Material für die nächste Schicht zur Verfügung gestellt und so sukzessive der gesamte Volumenkörper erzeugt^[18-22]. Der zu Grunde liegende physikalisch/chemische Mechanismus ist eine Polymerisationsreaktion, welche gewöhnlich durch einen Ein-Photonen-Absorptions-Prozess initiiert wird^[9, 22].

Viele kommerzielle, stereolithographische Systeme ermöglichen eine minimale Strukturgröße von ca. 20 μm bei Objektgrößen von mehreren Kubikzentimetern. Experimentelle Forschungsanlagen erzielen z. T. sogar eine laterale bzw. transversale Strukturauflösung von 5 bzw. 10 μm . Mit solchen Anlagen wurde bereits die Herstellung von Scaffolds mit hohem Detailgrad und hoher Porosität (> 70 %) demonstriert^[3, 23, 24]. Die hierbei verwendeten Photopolymere umfassen anorganisch-organische Hybridpolymere (ORMOCER®e)^[24], organische Polymere^[24] und Epoxide^[25], welche z. T. eine gute Biokompatibilität aufweisen^[26-28], sowie auch biodegradierbare Materialsysteme^[20, 21, 29]. Außerdem wurde bereits die stereolithographische Verarbeitung von zellenbeinhaltenden Hydrogelen demonstriert^[21, 30, 31].

Eine gravierende Schwäche der Stereolithographie ist die zeitraubende Schichtpräparation nach der Belichtung jeder einzelnen Schicht, welche nicht selten länger dauert als die eigentliche Belichtung der Schicht selbst. Bei der Präparation von sehr dünnen Schichten sind die rheologischen Eigenschaften des Materials sehr wichtig. Wird die Schichtpräparation lediglich durch die Gravitationskraft erreicht, d. h. durch Warten, bis sich von selbst eine glatte Harzoberfläche bildet, ist eine niedrige Viskosität vorteilhaft^[22]. Des Weiteren ist es auch möglich mit Hilfe eines Abstreifelements die Glättung der Schicht vorzunehmen. Auf diese Weise können minimale Schichtdicken von bis zu 10 μm erzeugt werden^[32].

Das Limit des vertikalen Auflösungsvermögens des Prozesses ist allerdings nicht durch die minimale Schichtdicke bestimmt, sondern durch die Eindringtiefe des Lichts, welches die Polymerisation initiiert^[22]. Dabei sollte die Eindringtiefe, bis zu der eine Polymerisation ausgelöst wird, die präparierte Schichtdicke nur geringfügig überschreiten, gerade so, dass noch ein Kontakt zwischen den polymerisierten Schichten hergestellt wird. Um dies für sehr dünne Schichten zu realisieren, muss die deponierte Lichtdosis so niedrig sein, dass diese gerade noch für die Polymerisation in der präparierten Schicht ausreicht und für die tieferen, verbliebenen Schichten zu niedrig ist. Hierfür sind hochabsorbierende Materialsysteme von Vorteil. Die Nachteile, die sich dennoch aus dieser Methode ergeben, sind die geringe mechanische Stabilität der belichteten Struktur, welche auf einen geringen Vernetzungszustand des Materials zurückzuführen ist, sowie die schwierige Kontrolle der vernetzten Schichtdicke und Überbelichtungsfehler^[22].

Ein weiteres, innovatives Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Strukturen ist die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP)^[33-35], welche einen Zwei-Photonen-Absorptions-Prozess^[36], d. h. die simultane Absorption zweier, gleichenergetischer Photonen, zur Initiierung der Polymerisation ausnutzt. Dieser Absorptionsprozess ist quadratisch abhängig von der Photonenflussdichte, weshalb dieser nur bei hohen Photonenflussdichten auftritt. Aus diesem Grund werden gemeinhin Ultrakurzpulslaser (mit hohen Spitzenintensitäten) sowie leistungsfähige Fokussierungsoptiken für die Zwei-Photonen-Polymerisation verwendet.

Die Wellenlänge des Lasers wird so gewählt, dass sie im Transmissionsbereich des Materialsystems liegt, wobei die halbe Wellenlänge sich innerhalb des Absorptionsbereichs des Materials oder des verwendeten Photoinitiators befinden muss. Dadurch sollte die Zwei-Photonen-Absorption der dominierende Absorptionsprozess sein und keine Ein-Photonen-Absorptionsprozesse beobachtet werden. Wird nun der Laser mit den o.g. Eigenschaften in das Material fokussiert, wird im Fokusbereich eine ausreichend hohe Photonenflussdichte erreicht, so dass die Zwei-Photonen-Absorption eine Polymerisationsreaktion auslöst^[33-35]. Diese Reaktion erfolgt in einem räumlich sehr begrenzten Volumen, einem sogenannten Voxel (Volumenpixel), dessen Form und Größe u. a. durch die verwendete Optik, die Belichtungsleistung und die Belichtungszeit gegeben ist. Bewegt man nun den Fokus relativ zum Material in drei Dimensionen, kann eine beliebige drei-

dimensionale Struktur erzeugt werden. Zur Erzeugung einer voluminösen Struktur werden in der Regel Schichten sukzessive aufeinandergesetzt, welche wiederum aus aneinander gereihten Linien bestehen.

Die Vorteile der Zwei-Photonen-Polymerisation gegenüber konventioneller Stereolithographie, die sich aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung zwischen Licht und Material ergeben, sind folgende: Zum einen handelt es sich bei der 2PP um eine echte 3D-Strukturierung; d. h. die entstehenden Voxel sind an sich schon dreidimensionale Gebilde, weswegen die zeitraubende Präparation von Schichten nicht notwendig ist. Und zum anderen können bei der Verwendung von Objektiven mit entsprechend hoher numerischer Apertur (z. B. 1,4) sehr kleine Strukturgrößen von unter 100 nm erzielt werden, was auf die Schwellwertcharakteristik und die Nichtlinearität der Licht-Material-Wechselwirkung zurückzuführen ist^[37, 38].

Die Möglichkeit der dreidimensionalen Herstellung von Bauelementen mit minimalen Strukturdetails im Bereich weit unter einem Mikrometer macht die 2PP äußerst attraktiv für den Einsatz in zahlreichen Forschungsbereichen der Mikromechanik, Optik oder Optoelektronik. Neben mikromechanischen Bauelementen^[33, 34, 39] sind insbesondere Lichtwellenleiter^[40, 41] zur optischen Datenübertragung und Photonische Kristalle^[42-53] zur Lichtmanipulation zu nennen. Weitere Anwendungsbereiche im Bereich der Optik sind Mikrolinsen^[54, 55], diffraktive optische Elemente^[56] oder optische Datenspeicher^[57].

Die biomedizinische Anwendung der 2PP ist erst seit etwa einer Dekade Gegenstand intensiver Forschung. Im Jahr 2003 demonstrierten *Pan et al.*^[58] erstmalig den Einsatz der 2PP für die Herstellung von dreidimensionalen Scaffold-ähnlichen Strukturen. Seither wurden zahlreiche weitere Forschungsarbeiten bezüglich der biomedizinischen Anwendung der 2PP sowie der Entwicklung neuer biokompatibler oder biodegradierbarer und gleichzeitig für 2PP tauglicher Materialien getätigt^[59-64]. Beispiele für biomedizinische Anwendungsbereiche der 2PP sind die Herstellung von Drug Delivery-Strukturen für die gezielte Medikamenteninjektion^[65-67] sowie die Fabrikation von dreidimensionalen Scaffolds für die regenerative Medizin^[28, 58-64, 68, 69].

Der Einsatz der 2PP zur Herstellung von Scaffolds offenbart die geringe Baurate (hergestelltes Volumen pro Zeit) als eine gravierende Schwäche der aktuellen 2PP-Technologie. Da bei den meisten Anwendungen (z. B. bei Photonischen Kristallen) ein möglichst hoher Detailgrad (Submikrometerbereich) im Vordergrund steht, sind Forschungssysteme oder kommerzielle Systeme bezüglich Präzision optimiert. So werden i. Allg. hochpräzise Piezo-Tische als Positionierungssystem sowie langsame Scan-Geschwindigkeiten unter 1 mm/s verwendet, was bei einer Rasterweite (Abstand zwischen Schichten bzw. Linien) von 1 μm einer Baurate von nur 10^{-6} cm^3/h entspricht. Solche Bauraten sind zu gering, um große Scaffolds in annehmbarer Zeit herzustellen. Des Weiteren sind alle bekannten Anlagekonzepte so entworfen, dass die maximale Strukturhöhe einer herzustellenden Struktur durch den Arbeitsabstand des Objektivs begrenzt ist. Im Falle von hochauflösenden Öl-Immersion-Objektiven mit hoher Numerischer Apertur kann lediglich eine maximale Strukturhöhe von wenigen dutzend Mikrometern realisiert werden.

Da Scaffolds makroskopische Objekte sind, welche in Abhängigkeit ihrer Anwendung ein Volumen von wenigen Kubikmillimetern (vgl. Blutgefäße, Gehörknöchelchen, etc.) bis vielen Kubikzentimetern (vgl. Finger-, Hand-, Schädelknochen, Knorpel, etc.) haben sollen, sind bestehende Anlagen aus genannten Gründen nicht tauglich für deren Herstellung. Aus diesem Grund ist die Aufskalierung bzw. Beschleunigung der 2PP-Technologie als zentraler Aspekt dieser Arbeit unabdingbar, welche mit neuen Anlagenkonzepten, optimierten Belichtungsparametern und leistungsfähigen photochemischen Harzen einhergehen muss.

Alle im Rahmen dieser Arbeit getätigten Untersuchungen sind auf die Spezifikationen der gegebenen Strukturierungsanlage und Materialien zugeschnitten. Das verwendete System beinhaltet einen Ultrakurzpulslaser, der 325 fs Pulse bei 1030 nm emittiert (verwendet wird die zweite Harmonische bei 515 nm), ein hochpräzises Positionierungssystem, bestehend aus drei luftgelagerten Lineartischen mit einer Reichweite von je 10 cm (y-, z-Richtung) bzw. 15 cm (x-Richtung) sowie verschiedene Objektive zur Fokussierung. Mit diesen Komponenten lassen sich komplexe dreidimensionale Strukturen mit minimalen Strukturgrößen von bis unter 1 μm erzeugen. Die Experimente wurden unter Verwendung UV-sensitiver anorganisch-organischer Hybridpolymere, aus der Materialklasse der ORMOCER[®] durchgeführt. Diese sind typischerweise für optische Anwendungen konzipiert, weisen z. T. allerdings auch eine Biokompatibilität gegenüber verschiedenen Zelllinien auf^[28, 70]. Dabei wurde auch das Material ORMOCER[®] MB-47 eingesetzt, welches von *M. Beyer* im Rahmen seiner Dissertation für biologische Anwendungen synthetisiert wurde^[71]. Es zeichnet sich durch

Biokompatibilität, teilweiser Biodegradierbarkeit und hervorragende Strukturierbarkeit durch die Zwei-Photonen-Polymerisation aus.

Der inhaltliche Aufbau der Arbeit gestaltet sich wie folgt. Im zweiten Kapitel werden zunächst die für das Verständnis der Arbeit wichtigen theoretischen Grundlagen behandelt. Hierzu gehören die Theorie der Zwei-Photonen-Absorption, benötigte Grundlagen der Laserphysik sowie die physikalisch/chemische Betrachtung der radikalischen Zwei-Photonen-Polymerisation. Im dritten Kapitel werden der Stand der Technik sowie die Anwendungsperspektiven der Zwei-Photonen-Polymerisation skizziert. Das Tissue Engineering (bzw. die regenerative Medizin) wird hierbei schwerpunktmäßig betrachtet, um die umfangreichen Anforderungen dieser Anwendung an das Strukturierungsverfahren zu verdeutlichen. Das vierte Kapitel beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit relevanten experimentellen Aufbauten und Analysemethoden sowie die zugehörigen theoretischen Grundlagen. Dabei wird der Aufbau der Strukturierungsanlage und die zugehörige Prozesskette, die verwendeten Materialsysteme sowie die wichtigsten Charakterisierungsmethoden (konfokale μ -Raman-Spektroskopie, Druckfestigkeitsmessung, etc.) des Materials und der Strukturen beschrieben.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit wird durch das fünfte Kapitel repräsentiert, welches in drei Abschnitte gegliedert ist. Im ersten Abschnitt wird die Zwei-Photonen-Polymerisation unter Berücksichtigung der experimentellen Randbedingungen theoretisch untersucht. Die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Mechanismen des Voxelbildungsprozesses werden in technisches und chemisches Wechselwirkungsvolumen eingeteilt. Das technische Wechselwirkungsvolumen entspricht dem Wechselwirkungsvolumen zwischen Lichtfeld und Material, welches zum einen durch die räumliche Charakteristik des Lichtfelds (Intensity-Point-Spread Function) und zum anderen durch das Schwellwertverhalten der Polymerisationsreaktion gegeben ist. Hierbei werden u. a. ein formeller Zusammenhang zwischen der Intensity-Point-Spread Function und dem technischen Wechselwirkungsvolumen über den Schwellwert hergestellt sowie der Einfluss von sphärischen Aberrationen auf die Intensity-Point-Spread Function für verschiedene Belichtungskonfigurationen untersucht. Unter dem chemischen Wechselwirkungsvolumen versteht man den Einflussbereich der Polymerisationsreaktion bzw. das räumliche Kettenwachstum, welches durch die komplexe Reaktionskinetik und den molekularen Aufbau des Polymers bestimmt ist. Vor dem Hintergrund der Aufskalierung der Zwei-Photonen-Polymerisation und den damit verbunden sehr kurzen Belichtungszeiten (< 10 ms) werden auf der Basis von gekoppelten Differentialgleichungen nach *Uppal & Shiakolas*^[72] umfangreiche Simulationen zur Reaktionskinetik des Prozesses durchgeführt.

Im zweiten Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten ORMOCER®-Systeme mit unterschiedlichen Photoinitiatoren bezüglich ihres Reaktionsverhaltens, ihres Vernetzungsgrades sowie ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die angewandten wichtigsten analytischen Methoden sind die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die μ -Raman-Spektroskopie sowie die Druckfestigkeitsprüfung. Zur Interpretation der Daten werden u. a. die im vorangegangenen Kapitel diskutierten chemisch-physikalischen Zusammenhänge herangezogen. Des Weiteren werden die Resultate in Hinblick auf die Herstellung von makroskopischen Strukturen bewertet.

Die Aufskalierung der Zwei-Photonen-Polymerisation wird schließlich im dritten Abschnitt demonstriert und diskutiert. Neben einer ausführlichen Darstellung der diesbezüglichen Herausforderungen werden verschiedene Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt, welche im Rahmen dieser Dissertation zu vielversprechenden Ergebnissen führten. Neben der Optimierung bestehender Belichtungsstrategien wurde insbesondere ein neuer Belichtungsaufbau entworfen, charakterisiert und eingesetzt, welcher erhebliche technische Vorteile gegenüber gängigen 2PP-Anlagen im Bezug auf die Herstellung von großen Strukturen (> 1 cm³) besitzt. Ein weiterer Schwerpunkt des Kapitels ist der Einsatz von diffraktiven optischen Elementen, mit welchen das Verfahren parallelisiert und damit beschleunigt werden konnte.

Schließlich werden im sechsten Kapitel die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und im Hinblick auf das Potential der Zwei-Photonen-Polymerisation für die Herstellung von Scaffolds bewertet.

2. Grundlagen der Zwei-Photonen-Polymerisation

In diesem Kapitel wird die Theorie der laserinduzierten Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) behandelt. Sie dient dem Verständnis dieser Arbeit sowie der Erklärung und Verdeutlichung von wichtigen Begriffen in den Bereichen der Laser- und Quantenphysik, der Optik und der radikalischen Polymerisation. Hierzu wird zunächst der Begriff Zwei-Photonen-Absorption (engl.: Two Photon Absorption (TPA)) grundlegend erklärt und Begriffe, wie der des effektiven TPA-Querschnitts, definiert. Im zweiten Abschnitt werden die benötigten Grundlagen zu Ultrakurzpulslasern, von Lichtpropagation und -manipulation sowie die grenzflächeninduzierte sphärische Aberration behandelt. Der letzte Abschnitt beschreibt die Klasse der anorganisch-organischen Hybridpolymere sowie deren organische Vernetzung durch die Absorption von Licht. Neben grundlegenden Erklärungen wird auch das reaktionskinetische Verhalten der beteiligten reaktiven Gruppen durch ein System von gekoppelten Differentialgleichungen mathematisch beschrieben.

2.1 Die Theorie der Zwei-Photonen-Absorption

2.1.1 Quantenmechanischer Ursprung der Zwei-Photonen-Absorption

Unter dem Begriff der Zwei-Photonen-Absorption (TPA) versteht man die simultane Absorption zweier, meist gleichenergetischer Photonen. Dieser nichtlineare optische Effekt wurde 1931 von der Physikerin und Nobelpreisträgerin *Maria Göppert-Mayer* erstmalig postuliert und theoretisch hergeleitet^[36], doch dauerte es genau 30 Jahre, bevor *Kaiser & Garrett* 1961 die Zwei-Photonen-Anregung in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ -Kristallen experimentell nachweisen konnten^[73]. Bahnbrechend für diesen Fortschritt war die Entwicklung des Rubinlasers als erster Laser überhaupt von *Theodore H. Maiman* im Jahre 1960^[74]. Seither wurden für die TPA zahlreiche Anwendungen erschlossen, wie z. B. für die Zwei-Photonen-Fluoreszenz-Mikroskopie^[75], für optische 3D-Datenspeicher^[57] sowie für die moderne 3D-Lithographie^[33, 35, 38, 76].

Die Anregung eines Elektrons vom Grundzustand in einen angeregten Zustand wird nach dem Bohr'schen Atommodell durch die Absorption eines einzelnen Photons mit ausreichender Energie $\hbar\omega_0$ initiiert. Diese nennt man Ein-Photonen-Absorption (engl.: Single-Photon Absorption (SPA)). Intuitiv richtig erscheint es, dass die gleiche Anregung auch durch zwei Photonen der Energie $\hbar\omega_0/2$ möglich ist, doch ist dies nicht nach der klassischen Theorie erklärbar. Eine korrekte mathematische Behandlung der TPA kann mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung erfolgen^[36, 77, 78]. So kann hierbei in einer expliziten Rechnung im Falle der Zwei-Photonen-Absorption mit Photonen gleicher Wellenlänge λ_0 vom Grundzustand $|i\rangle$ in einen angeregten Zustand $|f\rangle$ folgender effektiver Störterm $H_{\mu\nu}^{S,eff}$ konstruiert werden^[78]:

$$H_{\mu\nu}^{S,eff} = H_{i,\lambda_0,f,\lambda_0}^{S,eff} = \sqrt{n}\sqrt{n-1} \sum_m \frac{H_{i,\lambda_0,m,0}^S H_{m,\lambda_0,f,0}^S}{E_m - E_i + \hbar\omega_0} \quad (2.1.1)$$

mit der Zahl n der Photonen des Lichtfeldes und den Energien des Zwischenzustandes E_m bzw. Grundzustandes E_i . Diese Gleichung impliziert, dass der Zwei-Photonen-Übergang als eine Summe über das Produkt zweier Ein-Photonen-Matrixelemente berechnet wird. Das bedeutet, dass ein Zweistufenprozess angenommen wird, wobei über alle von $|i\rangle$ erreichbaren virtuellen Zuständen $|m\rangle$ summiert wird. Darüber hinaus ist wichtig, dass für die TPA andere Auswahlregeln als für die SPA gelten. Während sich bei der SPA bei den Dipolmatrixelementen in den Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand die Parität ändert, bleibt bei der TPA aufgrund des Zweistufenprozess die Parität insgesamt erhalten.

Da die Übergangswahrscheinlichkeit W pro Sekunde proportional zum Absolutquadrat von Gleichung (2.1.1) ist, erhält man für genügend große n das Resultat

$$W \propto n(n-1) \cong n^2. \quad (2.1.2)$$

Mit der Intensität $I \propto n$ folgt dann, dass die Wahrscheinlichkeit des Zwei-Photonen-Übergang quadratisch von der Intensität abhängt:

$$W \propto I^2. \quad (2.1.3)$$

Der virtuelle, quantenmechanische Zustand besitzt eine sehr kurze Lebensdauer von der Größenordnung $\hbar/\delta E$ (\sim fs), wobei δE die Energiedifferenz des virtuellen Zustandes zum nächsten realen Zustand darstellt^[79]. Daher ist der Begriff der simultanen Absorption durchaus gerechtfertigt und es ist nachvollziehbar, dass für diese Gleichzeitigkeit am gleichen Ort hinreichend große Photonendichten benötigt werden. Eine schematische Darstellung der TPA im Vergleich zur SPA ist in **Abbildung 2.1.1** gegeben.

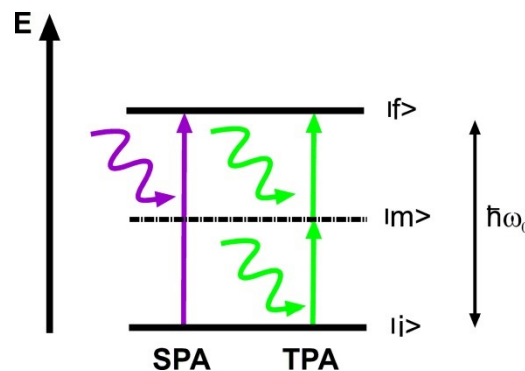


Abbildung 2.1.1: Durch ein Lichtfeld induzierter Übergang zwischen Anfangszustand $|i\rangle$ und Endniveau $|f\rangle$: SPA eines Photons mit der Frequenz $\hbar\omega_0$ und TPA zweier Photonen mit der Frequenz $\hbar\omega_0/2$.

2.1.2 Nichtlineare Optik

Die lineare Abhängigkeit einer physikalischen Größe von einer anderen ist fast immer eine Näherung, welche nur für einen begrenzten Wertebereich die richtigen Ergebnisse liefert. Im Falle linearer optischer Eigenschaften wird das Medium als eine Ansammlung von harmonischen Oszillatoren betrachtet, welche durch ein oszillierendes elektrisches Feld \vec{E} angeregt werden. Dieses Modell ist zwar für kleine Auslenkungen \vec{x} aus der Gleichgewichtslage gültig, bei hohen Feldstärken bzw. großen Auslenkungen jedoch muss es mit zusätzlichen nichtlinearen Termen modifiziert werden^[80]:

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + 2\Gamma\frac{d\vec{x}}{dt} + \tilde{\omega}_0^2\vec{x} + (a\vec{x}^2 + b\vec{x}^3 + \dots) = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad (2.1.4)$$

mit Γ als Dämpfungskonstante und $\tilde{\omega}_0$ als Schwingungsfrequenz. Sind die Beiträge der nichtlinearen Terme klein im Vergleich zum linearen Term, so kann die Lösung als eine Potenzreihe in \vec{E} entwickelt werden. Dies gilt auch für die induzierte Polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (2.1.5)$$

mit der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ und den Suszeptibilitäten höherer Ordnung $\chi^{(n)}$ mit $n > 1$. Da das elektrische Feld und die Polarisation Vektoren sind, ist $\chi^{(1)}$ ein Tensor zweiten Ranges, $\chi^{(2)}$ ein Tensor dritten Ranges, usw. Die Größenordnungen für die einzelnen Suszeptibilitäten sind $\chi^{(1)} = 1$, $\chi^{(2)} = 10^{-12} \text{ m/V}$ und $\chi^{(3)} = 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [79]. Zudem lässt sich zeigen, dass alle Suszeptibilitäten mit gerader Ordnung verschwinden, wenn das relevante System zentro-symmetrisch ist, d. h. wenn es ein Inversionszentrum aufweist. Dies gilt für die meisten Flüssigkeiten, Gase, amorphe Feststoffe, wie z. B. Glas, und auch für viele Kristallstrukturen [80].

Jede Ordnung mit $n > 1$ von $\chi^{(n)}$ begründet bestimmte nichtlineare Effekte. So ist $\chi^{(2)}$, falls das System nicht zentro-symmetrisch ist, verantwortlich für die optische Rektifikation, die Generierung der zweiten Harmonischen und den linearen elektro-optischen Effekt. $\chi^{(3)}$ hingegen steht in Verbindung mit dem optischen Kerr-Effekt, der feldinduzierten Generierung der Zweiten Harmonischen, dem Vier-Wellen-Mischen, der Generierung der Dritten Harmonischen und der Zwei-Photonen-Absorption [80].

2.1.3 Der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient

Betrachtet man die Intensität I eines Lichtstrahls entlang seiner Ausbreitungsrichtung z beim Durchgang durch ein Medium, so wird diese aufgrund von Absorptionsvorgängen geschwächt. Unter Berücksichtigung von linearer und nichtlinearer Absorption lässt sich dieser Vorgang durch eine Differentialgleichung beschreiben [80]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 - \dots \quad (2.1.6)$$

mit α_1 , α_2 und α_3 als Absorptionskoeffizienten für den Fall der Ein-, Zwei- und Drei-Photonen-Absorption. In den meisten Fällen, v. a. bei moderaten Intensitäten, sind die Beiträge der nicht-linearen Terme im Vergleich zum linearen Anteil so gering, dass sie vernachlässigt werden können, d. h. die SPA ist der dominierende Prozess. Damit wird Gleichung (2.1.6) zum Lambert-Beer'schen Gesetz [81]. An der zugehörigen Lösung erkennt man, dass die Abschwächung der Intensität lediglich von z und α_1 abhängt:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I \quad \rightarrow \quad I(z) = I(0) \cdot e^{-\alpha_1 z}. \quad (2.1.7)$$

Ist der lineare Absorptionskoeffizient $\alpha_1 \approx 0$, was z. B. für transparente Medien im sichtbaren Spektralbereich der Fall ist, können auch die nichtlinearen Terme den Absorptionsprozess dominieren. Unter der Annahme eines reinen TPA-Prozesses erhält man aus Gleichung (2.1.6) die Differentialgleichung zweiter Ordnung mit der Lösung $I(z)$, welche nicht nur von z , sondern auch von $I(0)$ selbst abhängig ist:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2 \quad \rightarrow \quad I(z) = \frac{I(0)}{1 + I(0)\alpha_2 z}. \quad (2.1.8)$$

Der TPA-Absorptionskoeffizient α_2 ist eine makroskopische Größe und steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem molekularen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt σ_2 . Dieser ist definiert als die Effizienz des Zwei-Photonen-Übergangs, also als Quotient der im Grundzustand absorbierten Energie und der Strahlungsdichte des eingestrahnten Lichtfeldes, und er besitzt die Einheit cm^4s .

Es gilt^[80]:

$$h\nu\alpha_2 = \sigma_2 N_0 \quad (2.1.9)$$

mit $h\nu$ als Energie der eingestrahnten Photonen und N_0 als Teilchendichte (cm^{-3}). Die experimentelle Bestimmung von σ_2 kann mit Hilfe der sogenannten „Z-Scan“-Methode vorgenommen werden^[48, 82-85].

Des Weiteren kann ein theoretischer Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ aus Gleichung (2.1.5) und dem Absorptionsquerschnitt σ_2 hergestellt werden. Hierzu betrachtet man den Energieaustausch zwischen dem Licht und dem Medium, wobei sich die zeitliche Änderung der Energie dW/dt durch das zeitliche Mittel des Produktes von \vec{E} und $\partial\vec{P}/\partial t$ berechnen lässt^[80, 86]. Werden nur dissipative Prozesse (Energieaustausch zwischen Lichtfeld und Molekülen) betrachtet, leisten meist nur die ungeraden Ordnungen von $\chi^{(n)}$ einen Beitrag zur Polarisation^[80]. Die niedrigste Ordnung der nichtlinearen Absorption, die TPA, wird durch $\text{Im}(\chi^{(3)})$ beschrieben. Analog entspricht $\text{Im}(\chi^{(5)})$ der Drei-Photonen-Absorption^[80]. Betrachtet man eine monochromatische Lichtquelle mit der Frequenz ω , kann mit Hilfe von Gleichung (2.1.5) die Energierate des TPA-Prozesses abgeleitet werden^[80]:

$$\frac{dW}{dt} = \langle \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \rangle = \frac{1}{2} \omega \text{Im}(E \cdot P) = \frac{8\pi^2 \omega}{n^2 c^2} I^2 \text{Im}(\chi^{(3)}), \quad (2.1.10)$$

wobei die Intensität I als $I = EE^*nc/(8\pi)$ definiert ist^[80]. E und P sind die Amplituden der entsprechenden Vektorfelder, n ist die Brechzahl und c die Lichtgeschwindigkeit.

Des Weiteren erhält man die Definition von σ_2 mit Hilfe der Ratengleichung der absorbierten Photonen $dn_p/dt = \sigma_2 NF^2$ mit N als Anzahl der absorbierenden Moleküle und $F = I/(h\nu)$ als Photonenfluss^[80]. Mit Hilfe von $dW/dt = (dn_p/dt)h\nu$ und Gleichung (2.1.10) erhält man den folgenden physikalischen Zusammenhang zwischen dem Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt σ_2 und der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ ^[80]:

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h\nu^2}{n^2 c^2 N} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (2.1.11)$$

2.2 Grundlagen der Laserphysik

2.2.1 Physik der ultrakurzen Laserpulse

Die für den TPA-Prozess notwendigen sehr hohen Photonendichten lassen sich lediglich mit Laserquellen erzielen, welche ihr Licht als sehr kurze Pulse emittieren. Im Gegensatz zu kontinuierlich emittierenden Lasern ermöglichen diese gepulsten Laser die Konzentration ihrer Energie, d. h. eine Erhöhung der Intensität bzw. Photonendichte auf einer kurzen Zeitskala. Als ultrakurze Pulse werden Laserpulse bezeichnet, deren Pulsdauern im Bereich von Piko- bis Femtosekunden angesiedelt sind. Dabei zeigen sie extrem hohe Pulsspitzenleistungen von einigen hundert kW bis in den GW-Bereich^[87].

2.2.1.1 Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen

Zur Erzeugung ultrakurzer Pulse werden i. Allg. modengekoppelte Laseroszillatoren verwendet^[88]. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass ihr laseraktives Medium eine hohe Verstärkungsbandbreite besitzt und die longitudinalen Moden des Laserresonators mit Hilfe entsprechender Techniken gekoppelt werden können.

Als Modenkopplung wird hierbei das Festlegen einer konstanten Phasenbeziehung zwischen einzelnen Moden bezeichnet. Interferieren nun diese Moden zu einem bestimmten Zeitpunkt konstruktiv, können kurzfristig Pulse mit sehr hohen Intensitäten erzeugt werden. Technisch kann diese Kopplung der Moden erreicht werden, wenn der Resonator nur hohe Intensitäten verstärkt, kleine aber diskriminiert^[89]. In weiterführenden Literaturquellen wird die Theorie der Modenkopplung mathematisch eingehend behandelt^[88, 90, 91].

Experimentell kann die Kopplung der Moden mit Hilfe des Kerr- bzw. Kerr-Linsen-Effekts realisiert werden^[79, 89]. Man nennt diese passive Modenkopplung daher auch Kerr-Linsen-Modenkopplung (KLM). Dieser Effekt tritt in optisch nicht-linearen Medien mit intensitätsabhängiger Brechzahl auf und führt dazu, dass hohe Intensitäten stärker fokussiert werden als niedrige. So können die intensitätsschwachen Moden mit Hilfe einer Blende im Resonator unterdrückt werden. Die KLM findet vor allem in Oszillatoren Verwendung, welche auf Titan-Saphir-Kristallen ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) als Verstärkermedium basieren, da diese selbst schon den Kerr-Effekt aufweisen^[79].

Eine weitere Möglichkeit der Modenkopplung ist die Verwendung eines epitaktisch hergestellten, sättigbaren Halbleiter-Absorberspiegels (engl.: Semiconductor Saturable Absorber Mirror (SESAM)) anstelle eines Resonatorspiegels^[92]. Dieser hat die Eigenschaft hohe Intensitäten stärker zu reflektieren als niedrigere, was der Funktion eines schnellen sättigbaren Absorbers gleichkommt. Im Zusammenspiel mit einer auftretenden Sättigung der Verstärkung resultiert eine Kopplung der Resonatormoden. Diese Art der Modenkopplung wird in dem in dieser Arbeit verwendeten Lasersystem (s. **Kapitel 4.1.1**) verwendet, welcher sich durch sehr stabile Pulse im Femtosekunden-Regime auszeichnet.

2.2.1.2 Mathematische Beschreibung ultrakurzer Laserpulse

Der zeitliche Verlauf des skalaren elektrischen Feldes $E(t)$ eines ultrakurzen Laserpulses kann dargestellt werden durch^[93, 94]:

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{I(t)} \exp\{i[\omega_0 t - \phi(t)]\} + c. c. \quad (2.2.1)$$

mit der Intensität $I(t) = |E(t)|^2$, der Trägerfrequenz ω_0 und der zeitlichen Phase $\phi(t) = \arctan\{Im[E(t)]/Re[E(t)]\}$. Der Ausdruck $\sqrt{I(t)}$ wird oft auch als die reale Amplitude des Pulses bezeichnet und beschreibt die Einhüllende des zeitlichen Profils^[93, 94]. Die äquivalente Beschreibung des Pulses im Frequenzraum ist gegeben durch^[93]

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{S(\omega)} \cdot \exp\{-i\varphi(\omega)\} \quad (2.2.2)$$

mit der spektralen Phase $\varphi(\omega) = -\arctan\{Im[\tilde{E}(\omega)]/Re[\tilde{E}(\omega)]\}$ und dem Spektrum $S(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2$.

Sowohl $\phi(t)$ als auch $\varphi(\omega)$ können in einer Taylor-Reihe entwickelt werden^[95]. Für die zeitliche Phase gilt $\phi(t) = \phi_0 + \omega_0 t + \tilde{\phi}(t)$ mit ϕ_0 als absoluter Phase und $\tilde{\phi}(t)$ als nichtlineare Modulation der Trägerfrequenz ω_0 . Durch Einsetzen in die Definition der Momentanfrequenz $\omega(t) = d\phi/dt$ erhält man die Gleichung:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\tilde{\phi}}{dt}. \quad (2.2.3)$$

Es lässt sich nun erkennen, dass sich $\omega(t)$ innerhalb des Pulses ändert, falls die Phase nichtlinear in der Zeit ($d\tilde{\phi}/dt \neq 0$) ist. Wenn das der Fall ist, spricht man auch von einem Chirp des Pulses^[93, 94]. Ein solcher Puls mit zugehöriger quadratischer Phase ist in **Abbildung 2.2.1** dargestellt.

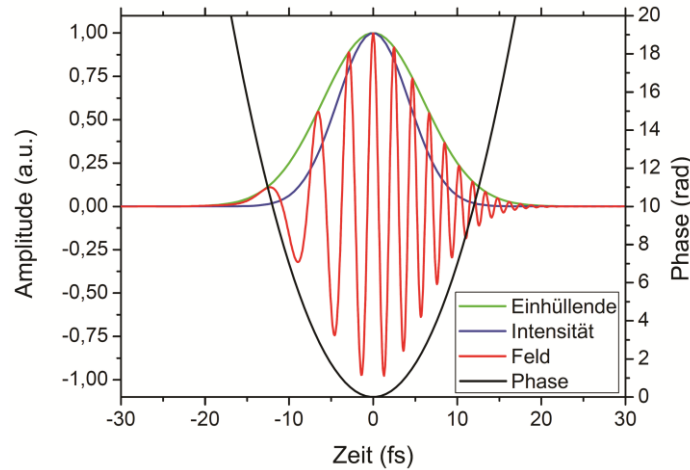


Abbildung 2.2.1: Positiv gechirpter Puls mit einer Pulsdauer von 10 fs (aus [89]).

Eine meist gute Näherung für den zeitlichen Pulsverlauf ist der Gauß-förmige Puls. Dies gilt insbesondere für aktiv modengekoppelte Lasersysteme, was z. B. aus der Haus-Master-Gleichung^[96] für einfache Systeme folgt. Der zeitliche Gauß-Puls wird durch folgenden Ausdruck beschrieben^[94]:

$$I(t) = |E_0^2| \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2\right) \quad (2.2.4)$$

mit der Pulsdauer bzw. Halbwertsbreite (engl.: Full Width Half Maximum (FWHM)) τ_p . Analog dazu lässt sich auch die spektrale Bandbreite $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$ als die Halbwertsbreite der spektralen Intensität $I(\omega)$ definieren.

Des Weiteren sind sech²-förmige Pulse ebenfalls eine gute Näherung für (v. a. passiv) modengekoppelte Lasersysteme^[74].

2.2.2 Gruppengeschwindigkeitsdispersion

Die Pulsdauer τ_p ist bei einem bestimmten $\Delta\omega$ bzw. $\Delta\nu$ prinzipiell durch das Puls-Bandbreite-Produkt begrenzt. Diese Parameter eines als Wellenpaket beschriebenen ultrakurzen Laserpulses sind über folgende Ungleichung miteinander verknüpft^[74]:

$$\tau_p \cdot \Delta\nu \geq K \Leftrightarrow \tau_p \cdot \Delta\lambda \cdot \frac{c}{\lambda^2} \geq K, \quad (2.2.5)$$

wobei die Konstante K von der zeitlichen Form des Pulses abhängig ist. Diese Gleichung folgt aus der Fouriertransformation zwischen $E(t)$ und $\tilde{E}(\omega)$. Die Konstante K ist hierbei von der Form des Wellenpaketes abhängig. Typische Zahlenwerte sind 0,44 für Gauß-Pulse und 0,31 für sech²-förmige Pulse^[74]. Aus dem Puls-Bandbreite-Produkt und den Laserparametern Wellenlänge und Pulsdauer lässt sich nun leicht die minimale spektrale Bandbreite des Lasers berechnen. So erhält man beispielsweise für einen Gauß-Puls mit einer Pulsdauer τ von 120 fs und einer Wellenlänge λ_0 von 800 nm eine minimale spektrale Breite $\Delta\lambda$ von etwa 8 nm, für einen Gauß-Puls mit einem τ_p von 325 fs bei 1030 nm errechnet man ein $\Delta\lambda$ von ca. 5 nm (s. **Kapitel 4.1.1**). Es zeigt sich, je kleiner τ_p , desto größer $\Delta\lambda$.

Die spektrale Breite der Pulse bewirkt, dass bei der Ausbreitung von Pulsen in Medien die Dispersion einen Einfluss auf die Pulsform nimmt. Dabei tritt, aufgrund der unterschiedlichen Propagationsgeschwindigkeiten der einzelnen spektralen Anteile, eine zeitliche Verbreiterung des Pulses mit zunehmender Propagation auf, die sogenannte Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD), wobei der Puls mit zunehmender Propagation auseinander läuft (Chirp). Eine positive GVD verursacht einen positiven Chirp; d. h. die größeren Wellenlängen propagieren mit höherer Geschwindigkeit, und eine negative GVD entspricht dem umgekehrten Fall. Da

die GVD i. Allg. nicht erwünscht ist, aber auch nicht verhindert werden kann, wendet man bei der Führung von fs-Pulsen häufig Kompensations- und Pulscompressionsmethoden an^[97]. Dabei wird der Puls vor dem Durchgang durch optische Komponenten vorkompensiert, um nach dem Durchgang das gewünschte Profil zu erhalten.

2.2.3 Gauß'sche Optik – Propagation von Licht und Fokussierung

Die Vorstellung, dass sich Licht geradlinig als ein Bündel von Lichtstrahlen ausbreitet, ist Gegenstand der geometrischen Optik. Da Licht jedoch Welleneigenschaften besitzt, ergeben sich in der Realität erhebliche Abweichungen von dieser Annahme, insbesondere bei der Ausbreitung von stark lokalisierter Laserstrahlung. Daher wird häufig bei der physikalischen Beschreibung von (fokussierten) Lichtstrahlen auf die Gauß'sche Optik zurückgegriffen. Die Besonderheiten und die resultierenden Gleichungen dieser Theorie werden im Folgenden kurz erläutert und skizziert, da sie im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertungen im Experimentalteil essentiell sind.

Der Ausgangspunkt der Gauß'schen Optik ist die zeitunabhängige Helmholtzgleichung (hier: skalare Näherung), welche aus den Maxwell-Gleichungen abgeleitet wird^[74, 88, 98]:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right) E(x, y, z) = 0 \quad (2.2.6)$$

mit $E(x, y, z)$ als skalare, elektrische Feldstärke als Funktion der kartesischen Ortskoordinaten x, y, z und der Wellenzahl k .

Bei der Lösung wird nun angenommen, dass die Wellenausbreitung in z -Richtung, d. h. in Ausbreitungsrichtung des „Pulses“, erfolgt und sich die Welle lokal (in der Umgebung etwa einer Wellenlänge) wie eine ebene Welle verhält, wobei die Normalen der Wellenfront paraxiale (z -achsennahe) Strahlen sind^[88]. Man erhält dann daraus die paraxiale Helmholtzgleichung, welche durch eine parabolische Welle (paraxiale Näherung einer Kugelwelle) gelöst werden kann^[74, 88]. Aus der parabolischen Welle lässt sich mit Hilfe einer Koordinatentransformation die Gauß'sche Welle ableiten. Hierzu wird z durch die komplexe Koordinate $q(z) = z + iz_R$ und $\sqrt{x^2 + y^2}$ durch den Radius r ersetzt. Nach der Separation der Amplitude und der Phase in der Lösung ergibt sich nun die Gauß'sche Welle als normierte Lösung der zeitunabhängigen Helmholtzgleichung^[88, 99]:

$$E(r, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w(z)} \exp \left[-i \left(\frac{kr^2}{2R(z)} + kz - \psi(z) \right) \right] \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} \right], \quad (2.2.7)$$

wobei die Größen $w(z)$ und $R(z)$ als Strahlradius und Krümmungsradius definiert sind. Es gilt^[88]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad \text{mit} \quad w(0) = w_0 = \sqrt{\frac{2z_R}{k}} = \sqrt{\frac{\lambda z_R}{\pi}}, \quad (2.2.8)$$

$$\psi(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \quad \text{und} \quad R(z) = z \left(1 + \frac{z_R^2}{z^2} \right). \quad (2.2.9)$$

$w(z)$ gibt den Abstand zur z -Achse an, bei dem die Intensität des Felds auf $1/e^2$ abgefallen ist. $w(0)$ ist der minimale Strahlradius, auch Strahltaillie genannt. Für $z = z_R$ vergrößert sich der Radius eines Gauß'schen Strahls auf das $\sqrt{2}$ -fache des Wertes $w(0)$, weshalb z_R auch als Fokusslänge oder Rayleighlänge bezeichnet wird. $R(z)$ stellt den Krümmungsradius der Phasenfronten dar, welcher im Ursprung divergiert. Der Verlauf des Strahlradius entlang der Ausbreitungsrichtung z und die Phasenflächen sind in **Abbildung 2.2.2** dargestellt. θ ist der Divergenzwinkel des Gauß-Strahls.

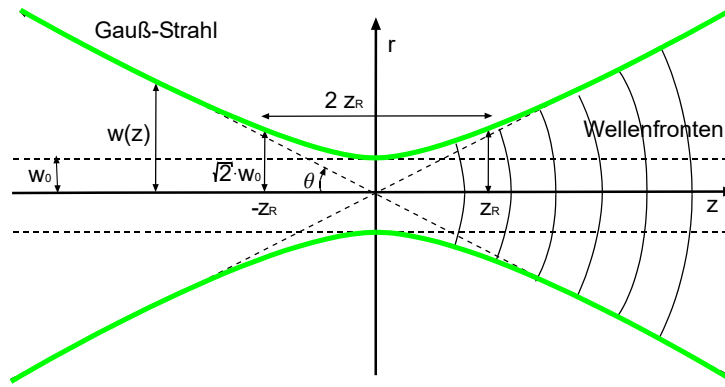


Abbildung 2.2.2: Schematische Darstellung der Ausbreitung eines Gauß-Strahls (nach [100]).

Das elektrische Feld $E(r, z)$ nach Gleichung (2.2.7) weist ein Maximum sowohl für $z = 0$ als auch für $r = 0$ auf. Weichen z oder r von 0 ab, dann nimmt auch das elektrische Feld ab, und damit auch die Leistungsdichte, welche proportional zu E^2 ist. Um nun einen Ausdruck für die Leistungsdichte bzw. die Intensität zu erhalten, kann man auf das Maximum normieren, indem man mit Hilfe von Gleichung (2.2.7) $E(0,0)$ ermittelt. Für das normierte elektrische Feld im Ursprung gilt dann^[88, 99]:

$$E(0,0) = \sqrt{\frac{2}{\pi w_0^2}} = E_0 \quad (2.2.10)$$

und für die normierte Intensität

$$I_{norm} = \frac{I(r, z)}{I(0,0)} = \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 \cdot \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right]. \quad (2.2.11)$$

Durch Flächenintegration der Intensitätsverteilung $I(r, z)$ aus Gleichung (2.2.11) erhält man den Zusammenhang zwischen der Laserleistung P_L und der maximalen Intensität $I(0,0) = I_0$. Es gilt^[74, 98]:

$$P_L = \frac{\pi}{2} w_0^2 I_0. \quad (2.2.12)$$

Diese Form der Ausbreitung der elektrischen Komponente des Lichtes nach Gleichung (2.2.7) wird auch als Gauß-Strahl bezeichnet. Sie beschreibt die Ausbreitung der so genannten TEM₀₀-Grundmoden im paraxialen Bereich, welcher nur achsennahe und schwach divergente Strahlen beinhaltet.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Helmholtzgleichung auch durch weit kompliziertere Wellen gelöst werden kann. Diese sogenannten Moden höherer Ordnung werden durch den Ansatz $E_m(x) = H_m(\xi)e^{-\xi^2/2}$ mit $\xi = f(x)$ dargestellt, wobei $H_m(\xi)$ als Gauß-Hermiteische Polynome bezeichnet werden und ein orthogonales Funktionensystem bilden^[88, 101]. Der Index m gibt die Ordnung des Polynoms sowie die Anzahl der Nullstellen an. Die Moden mit $m > 0$ sind i. Allg. jedoch für Laseranwendungen nicht praktikabel und werden oft schon in ihrer Entstehung durch eine entsprechende Charakteristik des Laserresonators unterdrückt.

Gauß-Strahlen lassen sich bei Kenntnis der Ausbreitungsrichtung durch zwei Parameter festlegen, entweder durch Ort und Größe des minimalen Strahlradius w_0 oder durch den Strahlradius $w(z)$ und den zugehörigen Krümmungsradius $R(z)$ oder durch die Parameter der komplexen Koordinate $q(z) = z + iz_R$. Des Weiteren ist an Gleichung (2.2.7) zu erkennen, dass jeder Gauß-Strahl divergiert. Dementsprechend ist die Beschreibung von parallelen Lichtstrahlen nicht möglich, woran auch der Unterschied zur geometrischen Optik deutlich wird. Im Fernfeld $z > z_R$ wächst der Strahlradius linear mit der Entfernung z und der Divergenzwinkel ergibt sich zu $\theta = w_0/z_R$. Hieraus kann man das Strahlparameterprodukt für die Gauß'sche Grundmode TEM₀₀ ableiten^[102]:

$$\theta = \frac{w_0}{z_R} = \frac{\lambda}{\pi \cdot w_0} \quad \Rightarrow \quad w_0 \theta = \frac{\lambda}{\pi}. \quad (2.2.13)$$

Existieren in einem Laserresonator Moden höherer Ordnung oder auch Überlagerungen verschiedener Moden, dann vergrößert sich die Strahltaillie und der Divergenzwinkel um den Faktor M im Vergleich zur Grundmode TEM_{00} . In diesem Fall erhält man für das Strahlparameterprodukt den Ausdruck^[102]

$$w_0\theta = M^2 \frac{\lambda}{\pi} \quad (2.2.14)$$

mit der Beugungsmaßzahl M^2 . Für einen idealen Gauß-Strahl (TEM_{00}) gilt: $M^2 = 1$.

Wird ein TEM_{00} -Strahl mit einer Strahltaillie w_0 durch eine Linse fokussiert, dann wird eine neue Strahltaillie w_f gebildet. In **Abbildung 2.2.3** ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Der Abstand z' der neuen Strahltaillie vom bildseitigen Brennpunkt F' ist gegeben durch^[103]:

$$z' = \frac{z \cdot f^2}{z^2 + z_R^2} \quad (2.2.15)$$

mit der Brennweite f , der Rayleigh-Länge z_R und mit z als dem Abstand der Strahltaillie w_0 vom eingangsseitigen Brennpunkt F . Der Radius w_f der bildseitigen Strahltaillie kann durch folgende Formel berechnet werden^[103]:

$$w_f^2 = w_0^2 \cdot \frac{z'}{z} = w_0^2 \cdot \frac{f^2}{z^2 + z_R^2} \quad (2.2.16)$$

Aus Gleichung (2.2.15) geht hervor, dass für $z = 0$ auch $z' = 0$ gilt. Das heißt nichts anderes, als dass die Strahltaillie des fokussierten Strahls im bildseitigen Brennpunkt F' positioniert ist, wenn die Strahltaillie des einfallenden Strahls im eingangsseitigen Brennpunkt liegt. Nach der geometrischen Optik müsste man in dieser Situation ein paralleles Strahlenbündel auf der Bildseite erwarten, in der Gauß'schen Optik wird allerdings nur die bestmögliche Annäherung an einen Parallelstrahl erreicht.

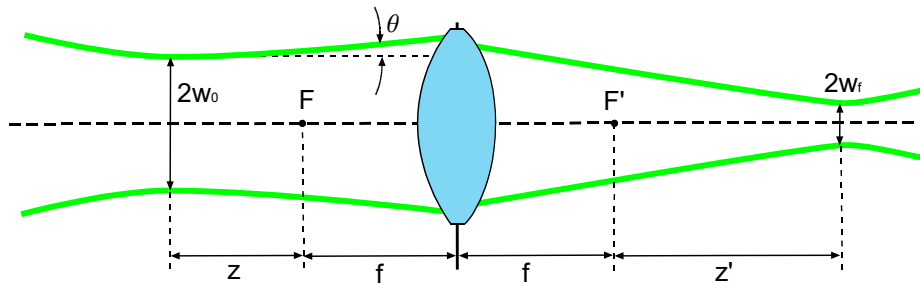


Abbildung 2.2.3: Schematische Darstellung der Fokussierung eines Gauß-Strahls (nach [103]).

Nimmt man nun an, dass ein gut kollimierter Strahl mit $z_R \gg z$ durch eine Linse fokussiert wird, gilt $z' = z \cdot f^2 / z_R^2$. Ist zusätzlich $z_R \gg f$, so ist $z' = 0$. Dies zeigt, dass bei guter Kollimation die erzeugte Strahltaillie im bildseitigen Brennpunkt der Linse liegt. Für diesen in der Praxis besonders wichtigem Fall kann für w_f der folgende Ausdruck genähert werden^[74, 103]:

$$w_f = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot w_0} \quad (2.2.17)$$

Ersetzt man nun f/w_0 durch $1/[\tan(\arcsin(NA/n))]$, wobei nun w_0 dem Radius der Linse entspricht, kann mit Hilfe dieser Gleichung die minimale Strahltaillie eines Objektivs näherungsweise berechnet werden. Dabei stellt NA die Numerische Apertur dar, welche durch

$$NA = n \cdot \sin(\theta) \quad (2.2.18)$$

definiert ist^[98]. Die Divergenz θ entspricht hier dem halben Öffnungswinkel des Objektivs und n ist die Brechzahl des Mediums, welches der Lichtkegel beim Verlassen des Objektivs transmittiert.

Schließlich ist anzumerken, dass die Beschreibung der Fokussierung von Laserstrahlen durch die Gauß'sche Theorie aufgrund der paraxialen Näherung nur für Linsen oder Objektive mit kleiner Numerischer Apertur gültig ist. So zeigt *Porrás*^[104], dass die tatsächliche minimale Strahltaile für einen Divergenzwinkel von 30° , welcher in etwa einer NA von 0,5 entspricht, etwa 10 % von der Gauß'schen Näherung abweicht. Für größere Winkel bzw. NAs ist diese Abweichung erheblich größer. Des Weiteren ist zu beachten, dass in der Realität bei der Fokussierung von Laserstrahlung Beugungseffekte durch die Apertur des Objektivs auftreten, welche die Gauß'sche Theorie nicht erfasst. Dies ist dann der Fall, wenn die Randbereiche des Laserstrahls durch die Apertur abgeschnitten werden, was i. Allg. erwünscht ist, um das Objektiv möglichst homogen auszuleuchten.

In den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit werden Objektive mit NAs im Bereich 0,4 bis 1,4 eingesetzt. Inwieweit die Gauß'sche Theorie mit exakteren Theorien, wie der vektoriellen Theorie nach *Richard & Wolf*^[105] (s. **Kapitel (2.2.5)**) übereinstimmt, wird in **Kapitel 5.1.1.1** für verschiedene NAs geprüft.

2.2.4 Effekte bei der Fokussierung von Laserpulsen

Die bisherigen Betrachtungen zur Fokussierung von Laserstrahlung gingen von einem in der Zeit kontinuierlichen und monochromatischen Strahlenbündel aus. Werden aber gepulste Laser, insbesondere Ultrakurz-pulslaser, verwendet, müssen zwei zusätzliche Effekte bedacht werden.

Zum einen kann die spektrale Breite der Pulse zu chromatischer Aberration durch die Fokussieroptik führen^[94]. Dieser Abbildungsfehler hat seinen Ursprung in der Tatsache, dass die Brennweite einer einfachen Linse aufgrund der Dispersion wellenlängenabhängig ist. Die Folge sind eine Unschärfe des Fokus und eine Vergrößerung der minimalen Strahltaile. Je kürzer die Pulse und je größer die spektralen Breiten sind, desto stärker ist die auftretende chromatische Aberration.

Zum anderen ist das zeitliche Profil der Pulse und deren Modulierung bzw. Verbreiterung durch die Fokussieroptik ein wichtiger Aspekt. So tritt beim Durchgang eines Pulses durch eine Linse aufgrund der unterschiedlichen Dicke des Glases eine radial variierende Gruppengeschwindigkeit und eine radial variierende Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl.: Group Velocity Dispersion (GVD)) auf^[94]. Im ersten Fall erreichen die Anteile aus den Randbereichen der Linse, welche weniger Glas durchlaufen, den Fokus früher als die Anteile der durch die zentralen Bereiche der Linse fokussierten Strahlen (engl.: Propagation Time Difference (PTD)). Dies führt zu einer zeitlichen Dehnung der Pulse und der Energiedeposition in einem Material. Im Falle der GVD werden die Pulse in Abhängigkeit von der radialen Lage unterschiedlich stark zeitlich gesteckt, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur zeitlichen Dehnung geleistet wird.

Beide genannten Effekte führen also zu einer räumlich-zeitlichen Verzerrung der Pulsfront, welche sich nachteilig auf die jeweilige Anwendungen auswirken können. Aus diesem Grund sind Kompensationsmethoden vorteilhaft. Mit dem Einsatz von Achromaten als Objektive lässt sich weitgehend die chromatische Aberration für einen bestimmten Wellenlängenbereich vermeiden^[106, 107].

2.2.5 Fokussierung durch Medien mit unterschiedlichen Brechzahlen

Moderne Objektive werden meist so konzipiert, dass jegliche Art von Aberrationen bestmöglich korrigiert werden. Allerdings gilt dies nur, wenn die bei der Konzeption vorgesehenen Arbeitsparameter, wie z. B. die Brechzahl des Immersionsmediums und des Deckglases und die eingesetzte Wellenlänge, auch experimentell gegeben sind. In den Bereichen der 3D-Mikrostrukturierung, von Laserpinzetten oder der optischen Datenspeicherung können chromatische Aberrationen relativ einfach für den relevanten Wellenlängenbereich korrigiert werden^[108]. Im Falle von sphärischen Aberrationen, welche durch Brechzahlinhomogenitäten entlang des Strahlengangs verursacht werden, ist die Korrektur im realen Experiment oft erheblich schwerer durchzuführen. So ist beispielsweise die Brechzahl des Immersionsmediums meistens nicht gleich der des Probenmaterials, in welches je nach Anwendung tief hinein fokussiert werden muss. Dieser Übergang des

fokussierten Strahls von einem Medium mit Brechzahl n_1 in ein Medium mit Brechzahl n_2 führt zu einer Verzerrung der Wellenfront, welche durch Brechung an der Grenzfläche der beiden Medien erzeugt wird. In **Abbildung 2.2.4** ist dieser Vorgang für die beiden Fälle $n_1 > n_2$ und $n_1 < n_2$ dargestellt^[108].

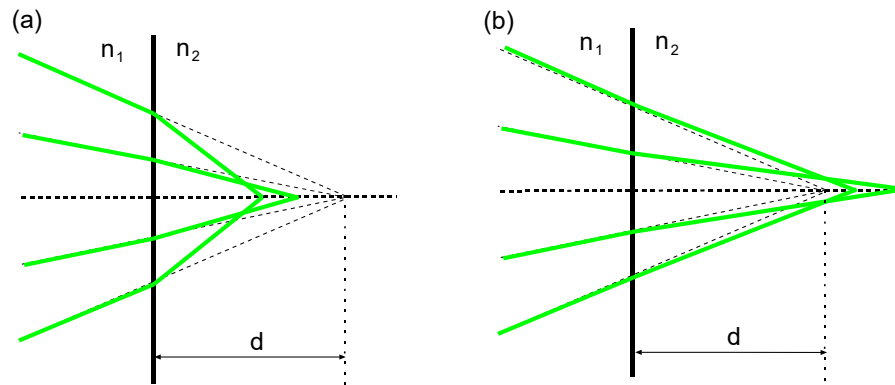


Abbildung 2.2.4: Schematische Darstellung der sphärischen Aberration für (a) $n_1 > n_2$ und (b) $n_1 < n_2$ mit der Fokustiefe (ohne Brechung) d (aus [108]).

Aus der Verzerrung der Wellenfront ergeben sich zwei Eigenschaften. Zum einen wird die ursprüngliche Position des Fokus verschoben, was als Defokussierung bezeichnet wird. Für den Fall $n_1 > n_2$ erfolgt eine Verschiebung in Richtung der Grenzfläche von zwei Medien, für den Fall $n_1 < n_2$ von der Grenzfläche weg. Diese Verschiebung lässt sich mit Hilfe der geometrischen Optik und des Snellius'schen Brechungsgesetzes^[98] für jeden Strahl eines bestimmten Divergenzwinkels explizit berechnen. In **Kapitel 5.3.2.1** wird diesbezüglich eine Formel abgeleitet, um die Defokussierung durch grenzflächeninduzierte sphärische Aberration eines Objektivs bei der 2PP abzuschätzen und zu korrigieren.

Der zweite wichtige Punkt ist die Unschärfe des Fokus v. a. entlang der axialen z-Richtung. Diese nennt man sphärische Aberration, und sie ist eine weitere Folge der Grenzflächenbrechung, wobei gemäß der geometrischen Optik die Strahlen aufgrund der unterschiedlichen Einfallswinkel unterschiedlich stark gebrochen werden und sich nicht mehr alle in einem Punkt (Fokus) schneiden. Als Maß für die Stärke der Aberration lässt sich eine Aberrationsfunktion $\psi(\theta_1, \theta_2, d)$ für eine gegebene Wellenlänge definieren, welche von der Fokustiefe d , den Brechzahlen und dem Divergenzwinkel der ein- und ausfallenden Strahlen abhängt. Es gilt^[108]:

$$\psi(\theta_1, \theta_2, -d) = -d(n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2) \quad (2.2.19)$$

mit den Divergenzwinkeln θ_1 und θ_2 vor und nach der Brechung, welche durch das Snellius'sches Brechungsgesetz^[98] miteinander verknüpft sind. Aus Gleichung (2.2.19) geht hervor, dass die sphärische Aberration linear abhängig von der Fokustiefe d ist. Nimmt man einen festen Wert für d an, wird $|\psi|$ größer für größere Brechzahlunterschiede $\Delta n = |n_1 - n_2|$ zwischen den Medien. Dies gilt auch für größere Winkel θ_1 , woraus folgt, dass die sphärische Aberration umso größer ist, je größer die NA des Objektivs ist.

Die Berechnung der fokalen Feldverteilung (engl.: Intensity Point-Spread Function (IPSF)) unter Einfluss der sphärischen Aberration kann mit Hilfe der vektoriellen Theorie unter Debye'scher Näherung durchgeführt werden, welche auf dem Brechungsintegral von *Richard & Wolf*^[105] basiert und von *Török & Varga*^[109] für vielschichtige Medien erweitert wurde. Im Anhang (s. **Kapitel 8.1**) wird die Herleitung dieser Theorie beispielhaft für ein zweischichtiges Medium skizziert sowie anschließend eine skalare Näherung abgeleitet.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der IPSFs verschiedener Belichtungsconfigurationen zur Verifizierung von sphärischen Aberrationen wurden mit Hilfe von PSF Lab realisiert. Diese Software ist als Freeware online verfügbar und basiert auf einer Veröffentlichung von *Nasse & Woehl*^[110], welche auf der vektoriellen Theorie von *Török & Varga*^[109] aufbaut.

2.2.6 Räumliche Strahlformung mittels diffraktiver optischer Elemente

Diese Kapitel behandelt die räumliche Strahlformung mit Hilfe von diffraktiven optischen Elementen, welche in **Kapitel 5.3.4** zur Parallelisierung der 2PP eingesetzt werden. Neben einer ausführlichen Diskussion der Wirkungsweise wird nun der mathematische Hintergrund beleuchtet sowie deren Einsatz für unterschiedliche Anwendungen erörtert.

2.2.6.1 Wirkungsweise von diffraktiven optischen Elementen

Refraktive Optiken, wie es Linsen sind, bedienen sich der Brechung an gewölbten glatten Oberflächen, um Licht abzulenken. Hier spielt das Snellius'sche Brechungsgesetz^[98] eine wichtige Rolle, welches einen Zusammenhang zwischen den Ein- und Ausfallswinkeln sowie den vorhandenen Brechzahlen herstellt. Daraus folgt, dass das optische Verhalten stark vom Brechzahlunterschied und der Oberflächenkrümmung der Linse abhängt, während der Einfluss der Wellenlänge nur „indirekt“ durch die Dispersion $n(\lambda)$ der verwendeten Materialien gegeben ist^[111].

Im Gegensatz dazu erfolgt bei diffraktiven optischen Elementen (DOEs) die Manipulation oder Ablenkung des Lichtes durch Beugung an einer mikrostrukturierten Oberfläche. Diese Oberfläche wirkt prinzipiell wie ein komplexes optisches Gitter, welches das einstrahlende Licht in verschiedene Beugungsordnungen aufspaltet. Nimmt man ein einfaches Liniengitter mit der Gitterkonstante g an, ist die Ablenkung durch die Gittergleichung^[98, 111] gegeben:

$$g \cdot \sin(\alpha_m) = m \cdot \lambda \quad (2.2.20)$$

mit α_m als Ablenkungswinkel, λ der Lichtwellenlänge und der Beugungsordnung m . Man erkennt nun, dass im Gegensatz zur Brechung die Ablenkungswinkel nicht von der Brechzahl abhängen, dafür aber von den Designparametern der Gitterstruktur g und „direkt“ von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts. Für optische Anwendungen liegen die typischen Werte für g im Bereich von 1 mm bis 1 μm ^[111].

Das durch das DOE gebeugte Licht wird i. Allg. auf eine Vielzahl von Beugungsordnungen m verteilt. Diese Eigenschaft ist meistens jedoch unerwünscht, da man einen möglichst hohen Anteil des einfallenden Lichts in genau eine Beugungsordnung ablenken möchte. Meistens wird hierbei $m = 1$ favorisiert. Das restliche Licht verteilt sich dann auf die Ordnungen $m \neq 1$ und wird als „störendes Streulicht“ betrachtet. Man definiert nun die Beugungseffizienz $\eta_m = I_m / I_0$ eines DOEs, welche das Verhältnis der Intensität in der gewünschten Beugungsordnung I_m zu der eingestrahnten Intensität I_0 widerspiegelt. Einfluss auf die Beugungseffizienz eines DOEs hat primär nicht die Gitterkonstante, sondern im Wesentlichen das gewählte Höhenprofil des Gitters^[111].

Grundsätzlich lassen sich zwei Arten von DOEs unterscheiden (s. **Abbildung 2.2.5**): Amplituden- und Phasen-DOEs. Beide Typen bestehen aus Mikrostrukturen, deren Größe nahe der optischen Wellenlänge liegen; doch sie unterscheiden sich grundsätzlich in ihrem Funktionsprinzip. Bei Amplituden-DOEs wird die Lichtausbreitung durch gezielte Abschwächung oder Auslöschung des Feldes durch absorbierende Bereiche manipuliert. Durch Überlagerung der restlichen transmittierenden Elementarwellen entsteht dann eine neue Wellenfront. Solche Amplituden-DOEs lassen sich sehr einfach durch lichtundurchlässige Beschichtungen (z. B. durch geeignete Metallschichten) auf einem Glassubstrat realisieren, in welche durch ein Mikrostrukturierungsverfahren offene, d. h. lichtdurchlässige Bereiche, realisiert werden. Die Funktionsweise von Phasen-DOEs hingegen basiert auf einem mikrostrukturiertem Oberflächenprofil (meist diskrete Höhenstufen) eines transparenten Materials. Bei Lichtdurchgang entsteht ein Phasenversatz und damit eine Deformation der Wellenfront, welche durch die lokal unterschiedlichen Weglängen hervorgerufen wird. Man kann zudem zwischen binären und Multi-Level Phasen-DOEs unterscheiden, wobei die Beugungseffizienz mit der Anzahl der Levels des DOEs zunimmt^[111, 112].

Während Phasen-DOEs meist eine bessere Effizienz aufweisen als Amplituden-DOEs, da keine absorbierenden Bereiche vorhanden sind, können Amplituden-DOEs in der Regel kostengünstiger hergestellt werden. Die Herstellung von DOEs kann durch eine Vielzahl von Mikrostrukturierungsverfahren realisiert werden,

wie z. B. durch Elektronen- und Laserstrahlolithographie, durch photolithographische Routinen^[111, 112] oder auch durch die Zwei-Photonen-Polymerisation^[113, 114].

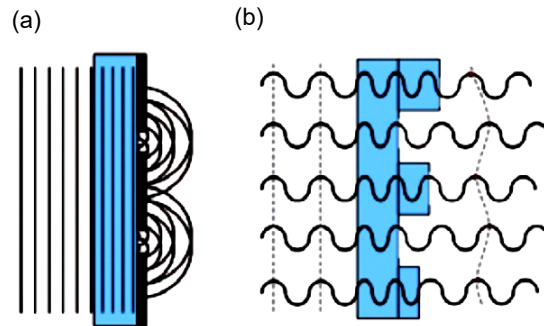


Abbildung 2.2.5: Funktionsprinzip von (a) Amplituden-DOEs und (b) Phasen-DOEs (aus [111]).

2.2.6.2 Mathematischer Formalismus

Da die optische Wirkung eines DOEs auf der Beugung von Licht an Mikrostrukturen beruht, muss für eine korrekte mathematische Behandlung die Wellennatur des Lichts berücksichtigt werden. Die Beschreibung dieser Eigenschaft lässt sich durch die, aus den Maxwell'schen Gleichungen abgeleiteten elektromagnetischen Wellengleichungen realisieren^[98, 115]. Mögliche Lösungen der Wellengleichung für das elektrische Feld sind die ebene Welle oder auch die Kugelwelle. Grundsätzlich lässt sich nach dem Huygens'schen Prinzip^[98] jede beliebige Wellenfront als eine Überlagerung von (an der Wellenfront gleichphasigen) Kugelwellen darstellen.

Die mathematische Beschreibung des Wellenfrontverhaltens einer Lichtwelle unter Einfluss eines DOEs wird nun in drei Schritten vollzogen. Der Prozess der Beugung ist in **Abbildung 2.2.6** am Beispiel eines einfachen Gitters dargestellt. Das elektrische Feld E wird als eine skalare Größe angenommen, d. h. der vektorielle Charakter und die daraus folgenden Polarisierungseffekte werden vernachlässigt.

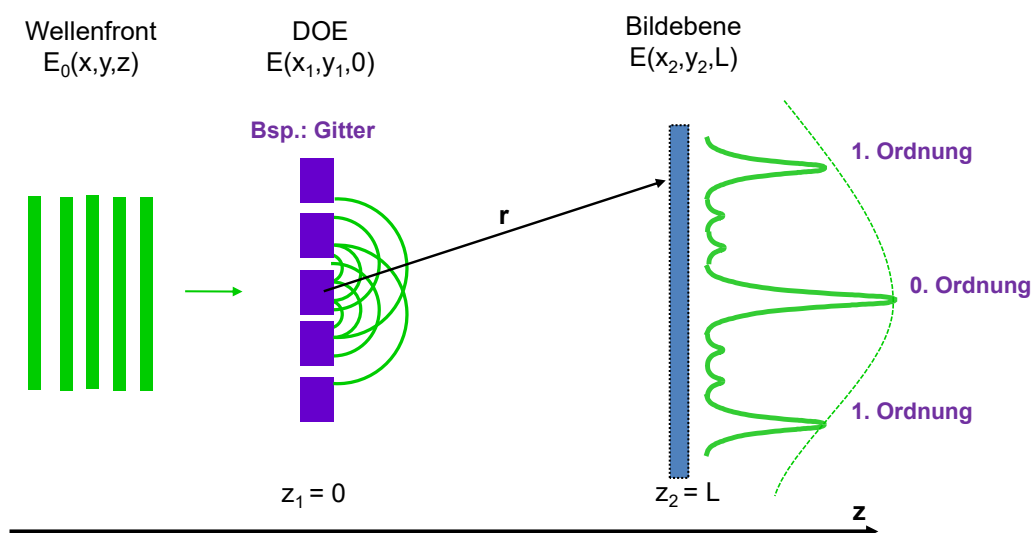


Abbildung 2.2.6: Schematische Darstellung der Beugung an einem diffraktiven optischen Element (nach [111]).

Als erstes wird ein Wellenfeld $E_0(x, y, z)$ mit definierter Amplitude und Phase aufgestellt, welche auf das DOE trifft. Dieses kann beispielsweise eine ebene Welle, eine Kugelwelle oder auch ein Gauß-Strahl sein. Anschließend wird die Deformation durch das DOE mit Hilfe der DOE-Transferfunktion $g(x_1, y_1)$ beschrieben,

welche die lokale Änderung der Amplitude und Phase des einfallenden Lichtes vornimmt. Man erhält das transformierte elektrische Feld am DOE durch

$$E(x_1, y_1, z = 0) = E_0(x_1, y_1, z = 0) \cdot g(x_1, y_1). \quad (2.2.21)$$

Um nun die Propagation der deformierten Wellenfront $E(x_1, y_1, z)$ bis zur Bildebene zu beschreiben, wird das Huygens'sche Prinzip angewandt. Dieses führt unter Anwendung des Green'schen Satzes^[98] für skalare Felder auf das Kirchhoff-Integral, welches die Berechnung der gesuchten Feldverteilung in der Bildebene erlaubt^[98, 111]:

$$E(x_2, y_2, z = L) = -\frac{i}{\lambda} \int_{-a}^a \int_{-b}^b E(x_1, y_1, z = 0) \cdot \frac{\exp[ikr]}{r} dx_1 dy_1 \quad (2.2.22)$$

mit

$$r = L \cdot \sqrt{1 + \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}{L^2}} \quad (2.2.23)$$

und der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$. Die explizite Berechnung des Integrals ist analytisch meistens gar nicht und numerisch häufig nur mit viel Aufwand durchführbar. Aus diesem Grund wird für den Fall einer weit entfernten Bildebene der Abstand r durch eine Reihenentwicklung approximiert, was auf die (meist) analytisch lösbare Fraunhofer-Näherung des Kirchhoffs-Integrals führt, welche gegeben ist durch^[98, 111]:

$$E(x_2, y_2, L) = -i \frac{\exp[ikL]}{\lambda L} \int_{-a}^a \int_{-b}^b E(x_1, y_1, 0) \cdot \exp\left[-ik \left(\frac{x_2 x_1 + y_2 y_1}{L}\right)\right] dx_1 dy_1. \quad (2.2.24)$$

Dieser Ausdruck für das elektrische Feld in der Bildebene entspricht aus mathematischer Sicht einer Fouriertransformation der Feldverteilung in der DOE-Ebene. Durch die dargestellten Integrale ist es möglich die Intensitätsverteilung $I(x_2, y_2) = |E(x_2, y_2)|^2$ in der Bildebene in Abhängigkeit des Bildabstandes für ein beliebiges DOE bei bekanntem eingestrahlttem Lichtfeld zu berechnen.

2.2.6.3 Einsatz von diffraktiven optischen Elementen in der Lasermaterialbearbeitung

Der Einsatz von DOEs als Strahlformer ist für die industrielle Lasermaterialbearbeitung von großer Bedeutung. Beim Laserschneiden, Laserbohren oder anderen ablativen Verfahren hat sich der Einsatz von DOEs zur Erzeugung eines „Top Hat“-Strahlprofils aus der typischen Gauß-förmigen Intensitätsverteilung des Lasers als sehr geeignet erwiesen^[111]. Ein solches Profil ermöglicht einen gleichmäßigeren Ablationsprozess und damit bessere Resultate bezüglich Sauberkeit und Gleichmäßigkeit der erzeugten Profile, Kanten oder Löcher. Des Weiteren werden auch zunehmend DOEs verwendet, welche Fokuslinienarrays oder Fokuspunktarrays für Parallelprozessierung erzeugen. Durch deren Einsatz können großflächige und gleichartige Bearbeitungsprozesse erheblich beschleunigt werden^[111].

Von großem Interesse sind DOE-Strahlformer für die Solarzellenfertigung. Zum einen müssen hier oft sehr große Flächen bearbeitet werden und zum anderen sind die qualitativen Anforderungen sehr hoch. So muss zum Beispiel die auf dem Silizium aufgebrachte stromleitende Deckschicht (ITO-Layer) selektiv abgetragen werden, um einzelne Bereiche elektrisch zu isolieren. Während bei Gauß-förmigen Strahlprofilen dabei die Gefahr besteht, dass die darunter liegende Siliziumschicht beschädigt wird, erlaubt ein „Top-Hat“-Profil eine saubere und gleichmäßig Abtragung^[111].

Die Verwendung von DOEs spielt auch bei der nichtlinearen Materialbearbeitung durch Ultrakurzpulslaser eine immer wichtigere Rolle. Dabei werden neben DOEs oft auch Spatial Light-Modulatoren (SLM) eingesetzt, welche als dynamisch modulierbares DOE fungieren^[116].

Yamaji et al.^[117] demonstrierten 2008 den Einsatz eines SLMs für die dreidimensionale Strukturierung von transparenten Materialien durch ein generiertes Hologramm. Des Weiteren beschreiben *Kuang et al.*^[118] im gleichen Jahr die Erzeugung von Multispots durch einen SLM für das parallele Bohren von Löchern durch einen fs-Pulslaser. Der Einsatz von DOEs für die Zwei-Photonen-Polymerisation wurde ebenfalls schon experimentell gezeigt. *Jennes et al.*^[119] demonstrierten 2008 die parallele Herstellung von vier gleichen Strukturen durch ein Multi-Spot-Array, welches mit Hilfe eines SLM erzeugt wurde. *Kelemen et al.*^[120] stellten im Jahr 2007 mittels einer durch DOEs erzeugte Multispot-Anordnung eine einzige komplexe Struktur her.

Im Rahmen dieser Arbeit werden DOEs zur Herstellung von Scaffold-Strukturen eingesetzt (s. **Kapitel 5.3.4**). Dabei wird mit Hilfe von Multi-Spot-Arrays eine Prozessbeschleunigung im Hinblick auf die Aufskalierung der 2PP erzielt.

2.3 Zwei-Photonen-Polymerisation

Der Einsatz der TPA zur dreidimensionalen Mikro- und Nanostrukturierung hat sich in der Vergangenheit für eine Reihe verschiedenster Materialien als sehr geeignet erwiesen. Zahlreiche Materialien mit sowohl Negativ- als auch mit Positivresistverhalten wurden verwendet, wie z. B. auf Epoxiden basierende kationische Photoresiste (SU8)^[51], Acrylate (SR9008, SR499, PEGDMA)^[57] oder anorganisch-organische Hybridpolymere^[35, 38, 49, 65, 67].

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der durch die TPA induzierte Polymerisation von anorganisch-organischen Hybridpolymeren, welche als Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) bezeichnet wird. Nach einer kurzen Erörterung des Grundprinzips werden die grundlegenden Aspekte der Materialklasse der Hybridpolymere, deren lichtinduzierte organische Polymerisation sowie das Funktionsprinzip eines Photoinitiators erklärt. Anschließend wird die Reaktionskinetik der beteiligten Prozesse mathematisch formuliert sowie gängige physikalische Modelle zur Beschreibung der 2PP erörtert.

2.3.1 Photoinduzierte Vernetzung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren

2.3.1.1 Anorganisch-organische Hybridpolymere

Anorganisch-organischen Hybridpolymere sind polymere Werkstoffe, welche anorganische und organische Struktureinheiten auf molekularer Ebene in sich vereinen. Diese Hybridpolymere werden bezüglich ihrer Bindungsart in zwei Klassen eingeteilt^[121]: Man unterscheidet Klasse I-Hybridpolymere, welche auf eine schwache Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindung, van der Waals Kräfte) zwischen organischem und anorganischem Bestandteil beruhen, sowie Klasse II-Hybridpolymere, deren organische und anorganische Anteile auf molekularer Ebene durch kovalente chemische Bindungen verbunden sind. Die am Fraunhofer ISC entwickelten ORMOCER[®]^[122] gehören zu den Klasse II-Hybridpolymeren^[123]. Der Markenname ORMOCER[®] wurde von **OR**ganically **MO**dified **CER**amics abgeleitet und beschreibt eine ganze Klasse von Materialien.

ORMOCER[®]e sind aufgrund ihres chemischen Aufbaus das Bindeglied zwischen Silikonen, organischen Polymeren und Gläsern/Keramiken. Sie besitzen den Charakter eines multifunktionalen Werkstoffes, da durch die Variation der funktionellen Gruppen die Materialeigenschaften an die jeweilige Anwendung angepasst werden können^[124, 125]. Das Einsatzspektrum reicht von Anwendungen in der Optik^[41, 126] über Dentalanwendungen^[123] bis hin zu biomedizinischen Anwendungen^[28, 38, 65].

Die Synthese von ORMOCER[®]en für optische, opto-elektronische und biomedizinische Anwendungen geschieht in der Regel über einen Sol-Gel-Prozess^[123]. Als Ausgangsmaterial (Precursor) werden Si-Alkoxide verwendet, welche mit organischen Gruppen funktionalisiert werden. In dieser Arbeit werden im Speziellen

Acrylat- bzw. Methacrylat-funktionalisierte ORMOCER®e verwendet. Durch Hydrolyse und Polykondensation werden diese dann in ein präpolymeres anorganisches Kondensat (Oligomere aus organisch funktionalisiertem anorganischem Netzwerk) überführt.

Die Oligomere weisen typische Strukturgrößen deutlich weniger als 10 nm auf^[127]. Über die Art und Menge des verwendeten Katalysators und der Alkoxysilaneduke/Precursoren oder anderer Synthesebedingungen (u. a. Temperatur, pH-Wert) lassen sich die Materialeigenschaften in Bezug auf die Anwendungsperspektive einstellen^[38, 128]. Der schematische Aufbau eines ORMOCER®s sowie Beispiele für unterschiedliche funktionelle Gruppen und Eigenschaften sind in **Abbildung 2.3.1** dargestellt.

Wie bereits erwähnt, spielen die organischen photochemisch aktiven Gruppen des ORMOCER®s für die weitere Prozessierung eine entscheidende Rolle. So lassen sich z. B. die organischen Acrylat- und Methacrylat-Gruppen durch Maßnahmen, wie die Zufuhr von Wärme (thermisch) oder die Bestrahlung durch Licht (photochemisch), organisch vernetzen^[121]. Bei diesem Vorgang, der in **Kapitel 2.3.1.3** eingehend beschrieben wird, ändert sich die Phase des Materials von einem flüssigen in einen festen Zustand, wobei letzterer Zustand unlöslich in gängigen Lösemitteln ist. Belichtet man das Material durch eine Maske, so können die unbelichteten Bereiche des Hybridpolymers durch Auswaschung mit einem Lösemittel entfernt werden. Das ORMOCER® besitzt somit den Charakter eines funktionalen Negativresists.

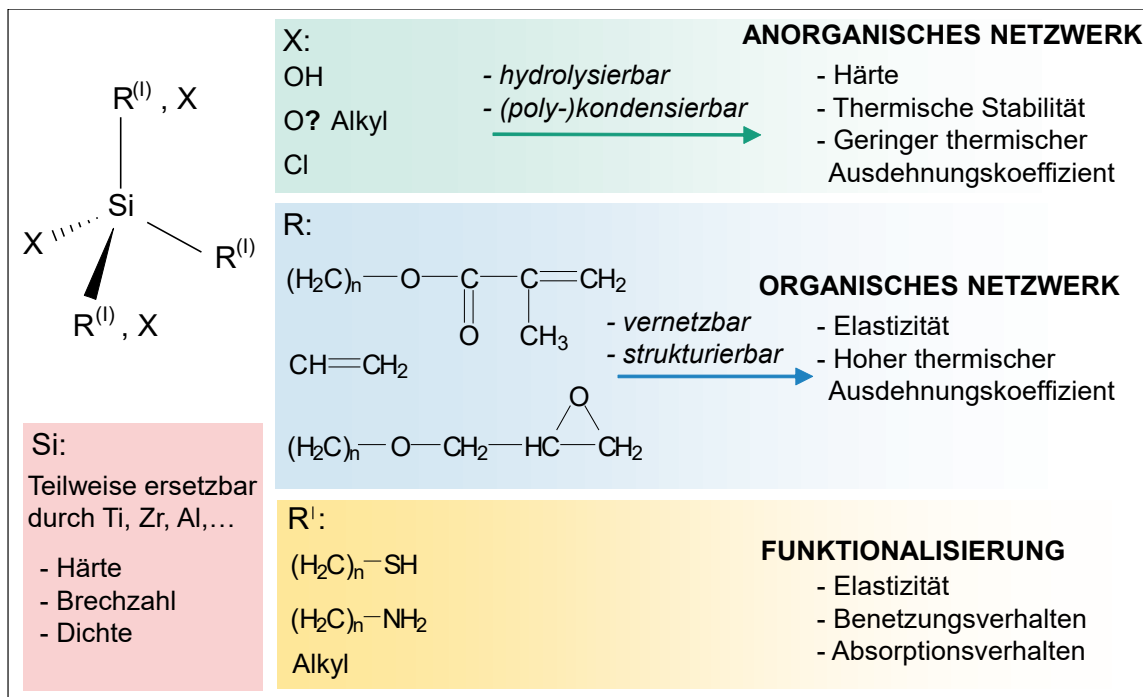


Abbildung 2.3.1: Schematischer Aufbau von ORMOCER®en mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (nach [38]).

2.3.1.2 Photoinitiatoren

Für die photochemische Vernetzung von ORMOCER®en muss das Licht durch die SPA oder die TPA unter Bildung von reaktiven Oligomer-/Monomer-Molekülen des Hybridmaterials absorbiert werden. Üblicherweise werden diese über den „Umweg“ eines Photoinitiators gebildet, da die Oligomere selbst nicht reaktionsaktiv genug sind. Dabei wird das Licht durch die Initiator-moleküle absorbiert und die Lichtenergie in chemische Energie in Form reaktiver Zwischenstufen (Radikale) umgewandelt, welche dann die reaktiven Oligomere bilden^[129-131].

Grundsätzlich lassen sich die Photoinitiatoren nach der Art ihrer Wirkungsweise einteilen. So unterscheidet man u. a. radikalische, kationische und anionische Photoinitiatoren^[129, 132-135]. Bei den in dieser Arbeit ver-

wendeten Substanzen handelt es sich ausschließlich um radikalische Initiatoren, die durch Belichtung in mehr oder weniger reaktive Radikale aufgespalten werden^[130, 131].

Der Anregungsprozess eines typischen radikalischen Photoinitiators ist in **Abbildung 2.3.2** am Beispiel von Irgacure® 369 (BASF, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1) dargestellt.

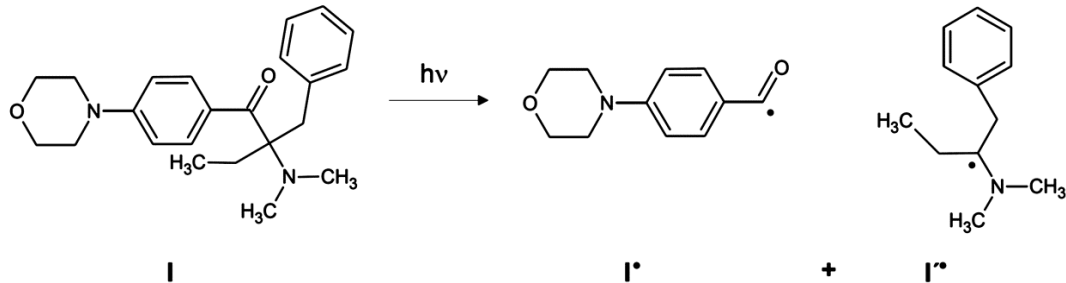


Abbildung 2.3.2: Zerfall des Irgacure® 369 Photoinitiators I in zwei Radikale (I^\bullet , I'^\bullet): Spaltung der kovalenten Bindung zwischen Carbonylgruppe vom α -Kohlenstoffatom durch Licht (nach^[136]).

Dieser gehört zur Klasse der α -Amino-Acetophenone und wird über den Norrish-Typ-I Mechanismus (Spaltung der kovalenten Bindung zwischen Carbonylgruppe vom alpha-Kohlenstoffatom) in zwei Radikale gespalten. Dabei ist das entstehende Benzoyl-Radikal i. Allg. die hauptinitiierende Spezies^[137, 138].

Nicht jedes absorbierte Photon führt eine Polymerisationsreaktion herbei. Vor diesem Hintergrund kann zum einen die Quanteneffizienz der Radikalerzeugung zum anderen die Quanteneffizienz der Polymerisationsreaktion definiert werden, welche mehrere Verlustmechanismen berücksichtigen.

Die Quanteneffizienz der Radikalerzeugung entspricht dem Verhältnis der entstehenden Radikale zur absorbierten Photonenzahl^[138]. Diese wird reduziert durch die Relaxation des photochemisch angeregten Initiators in den Grundzustand, ohne in Radikale zu zerfallen, sowie durch Inhibierung, indem die Anregungsenergie der angeregten Initiatormoleküle direkt auf z. B. Sauerstoff übertragen wird. In beiden Fällen wird der Initiator nicht verbraucht und steht für eine weitere Anregung zu Verfügung^[137-141].

Die Quanteneffizienz der Polymerisationsreaktion entspricht dem Verhältnis der reagierenden Radikale zur absorbierten Photonenzahl^[138]. Demnach wird sie nicht nur durch die gerade erwähnten Mechanismen reduziert sondern auch durch die Folgereaktionen der Radikale. In **Abbildung 2.3.3** sind mögliche Folgereaktionen nach Belichtung geeigneter Wellenlängen schematisch dargestellt, deren Produkte nicht in der Lage sind, eine Polymerisation auszulösen. Man unterscheidet (a) die Rekombination, (b) die Abspaltung von CO mit anschließender Disproportionierung (b1) oder Dimersierung (b2) sowie (c) den Protonenaustausch. Darüber hinaus können Inhibierungsreaktionen mit Radikalfängern stattfinden. Besonders atmosphärischer oder gelöster Sauerstoff kann mit den radikalisierten Initiatorfragmenten zu Peroxy-Radikalen reagieren, welche nicht reaktiv genug sind die Polymerisation auszulösen^[137-142].

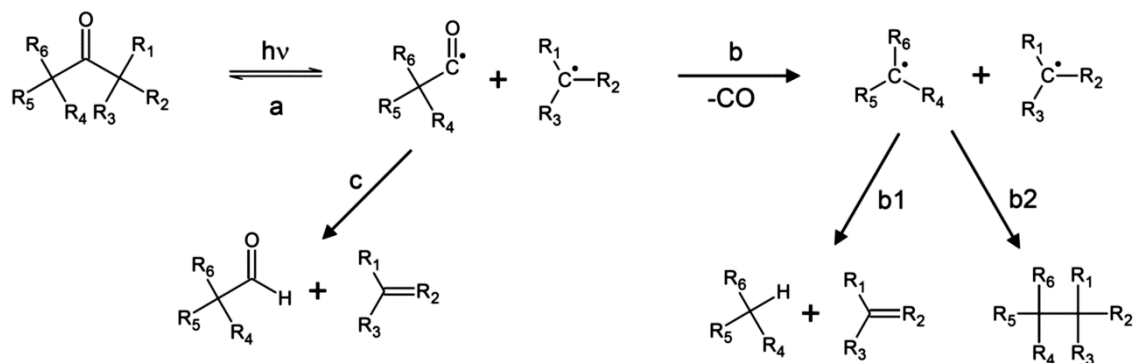


Abbildung 2.3.3: Photoinitiation eines Typ I-Photoinitiators und Folgereaktionen der Photoinitiation: (a) Rekombination, (b) Abspaltung von CO mit anschließender (b1) Disproportionierung oder (b2) Dimersierung sowie (c) Protonenaustausch (nach ^[141]).

Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Photoinitiators Irgacure® 369 tritt die CO-Abspaltung nur erschwert auf, was damit zusammenhängt, dass sich das ungepaarte Elektron beim Phenylradikal in einem sp^2 -Orbital befindet und nicht Mesomerie-stabilisiert ist^[143].

Für die Tauglichkeit und Leistungsfähigkeit eines Photoinitiators in Bezug auf die 2PP ist sein spektrales Absorptionsverhalten im besonderen Maße wichtig. So muss der Initiator im Bereich der verwendeten Wellenlänge zwei Eigenschaften erfüllen. Zum einen muss die SPA, also die lineare Absorption, vernachlässigbar klein sein, um die SPA als konkurrierenden Absorptionsprozess weitestgehend auszuschließen. Und zum anderen sollte der TPA-Querschnitt (s. **Kapitel 2.1.3**) ausreichend groß sein, um einen effizienten Prozess zu ermöglichen. Das relevante TPA-Spektrum, welches stark von den molekularen Eigenschaften des Initiators abhängt^[144-146], kann aus dem leicht zugänglichen linearen Absorptionsspektrum durch Verdopplung der Wellenlänge gewonnen werden^[147]. Allerdings ist anzumerken, dass dieses Verfahren nur als Näherung verstanden werden darf, da für die TPA andere Auswahlregeln als für die SPA gelten^[148] und somit von z. T. erheblichen Abweichungen des Spektrums (v. a. in den Amplituden der Absorptionsbanden) ausgegangen werden kann^[144, 145, 149].

2.3.1.3 Organische Vernetzung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren

Die Reaktion der radikalischen Polymerisation ist am Beispiel der vernetzbaren organischen Methacrylat-Gruppe in **Abbildung 2.3.4** gezeigt. Hierbei wird die C=C-Bindung des Methacrylats durch einen radikalisierten Photoninitiator gespalten. Es entstehen hochreaktive Oligomer/Monomer-Radikale, welche eine Kettenreaktion auslösen, bis diese aufgrund von Kettenabbruchsreaktionen zum Stillstand kommt. Das Fortschreiten der Polymerisation bzw. die Kettenbildung wird auch als Propagation bezeichnet^[150].

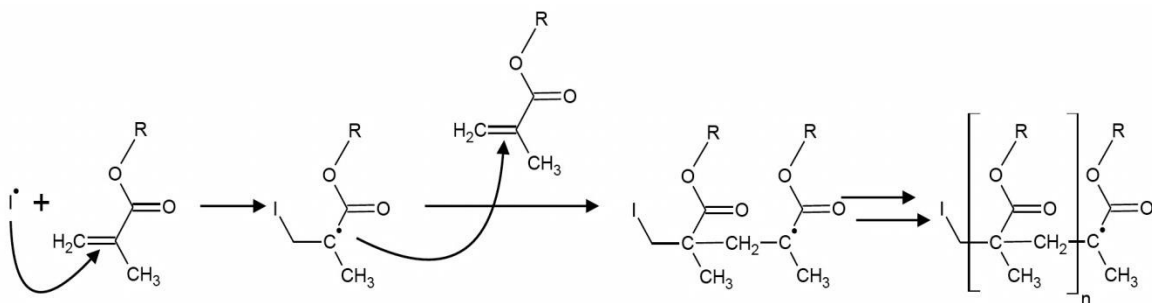


Abbildung 2.3.4: Initiierung und Propagation der radikalischen Polymerisation (aus [89]).

Die Kinetik des Polymerisationsprozesses wird durch die Propagation, die Initiierungsrate (der reaktiven Oligomer-Radikale) und durch diverse Kettenabbruchmechanismen bestimmt. Letztere werden häufig auch als Terminierungsprozesse bezeichnet. Man unterscheidet folgende Abbruchmechanismen^[72, 150, 151]:

- **Bimolekulare Terminierung:** Hierunter versteht man zum einen die Disproportionierung (b1), welche in **Abbildung 2.3.3** dargestellt ist. Dabei führt der Transfer eines Wasserstoffatoms zwischen zwei reaktiven Zentren bzw. Radikalen zum Abbruch der Polymerisationsreaktion. Und zum anderen beinhaltet die bimolekulare Terminierung die Rekombination zweier reaktiver zu einer unreaktiven Polymereinheit.
- **Kettenübertragung:** Bei dieser Reaktion wird das Radikal einer Polymereinheit auf ein anderes Molekül übertragen, wobei auch hier das Wachstum der Kette zum Stillstand kommt. Diese Übertragung kann z. B. durch Lösemittel oder Verunreinigungen erfolgen.
- **Radikalfallen:** Unter sogenannten Radikalfallen versteht man, dass ein reaktives Radikal mit „totem“ Polymer umschlossen ist und aufgrund geringer Beweglichkeit keinen Reaktionspartner mehr findet^[72].

Der Vernetzungsprozess des Hybridpolymers ist mit dem Verbrauch von Monomer/Oligomer-Einheiten verbunden. Der Vernetzungsgrad oder Konversionsgrad p berechnet sich aus der vorhandenen Konzentration des Monomers $[M]$ nach abgeschlossener Reaktion und der Anfangskonzentration $[M]_0$, d. h. die Konzentration der Monomer-Einheiten vor Beginn der Polymerisation^[152, 153]:

$$p = 100\% \cdot \left(1 - \frac{[M]}{[M]_0}\right) \quad (2.3.1)$$

2.3.2 Grundprinzip der Zwei-Photonen-Polymerisation

Sowohl bei der Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) als auch bei der konventionellen UV-Lithographie und Stereolithographie, welche im Folgenden auch Ein-Photonenpolymerisation (1PP) genannt wird, wird durch die Absorption von Licht bzw. Photonen in einem Photoresist eine photochemisch induzierte Reaktion initiiert. Diese erlaubt es, durch einen anschließenden Entwicklungsschritt eine definierte Struktur zu isolieren.

Der Unterschied zwischen 2PP und 1PP besteht v. a. im zugrunde liegenden Absorptionsprozess. Während bei der (maskenbasierten) UV-Lithographie und bei der auf einen UV-Laser basierenden Stereolithographie die SPA für die Initiierung der chemischen Reaktion sorgt, ist bei der 2PP die TPA der dominierende Prozess. Die daraus resultierenden Belichtungsverfahren sind schematisch in **Abbildung 2.3.5** dargestellt.

Die für 2PP verwendeten Belichtungsstrategien basieren auf der Verwendung eines Ultrakurzpuls lasers, dessen Wellenlänge so gewählt wird, dass sie im Transmissionsbereich des Materialsystems liegt, wobei die halbe Wellenlänge im Absorptionsbereich des Materials angesiedelt ist. Für die Praxis heißt das konkret, dass Wellenlängen im sichtbaren oder nahen infrarotem Spektralbereich verwendet werden. So lassen sich die gleichen Materialien einsetzen, welche sich auch in der konventionellen UV-Lithographie bewährt haben, da diese die Eigenschaften der Transparenz in diesem Spektralbereich erfüllen und für UV-Licht eine deutliche Absorption aufweisen.

Wird nun ein Laser mit den genannten Eigenschaften durch eine Optik in das Material fokussiert, kann im Fokus eine so hohe Spitzenintensität erreicht werden, dass die TPA eine Reaktion auslöst. Diese Reaktion erfolgt in einem räumlich sehr begrenzten Volumen, einem sogenannten Voxel (Volumenpixel), dessen Form und Größe u. a. durch die verwendete Optik, die Belichtungsleistung, die Belichtungszeit und das verwendete Material gegeben ist. Bewegt man nun den Fokus relativ zum Material in drei Dimensionen, kann eine beliebige dreidimensionale Struktur erzeugt werden.

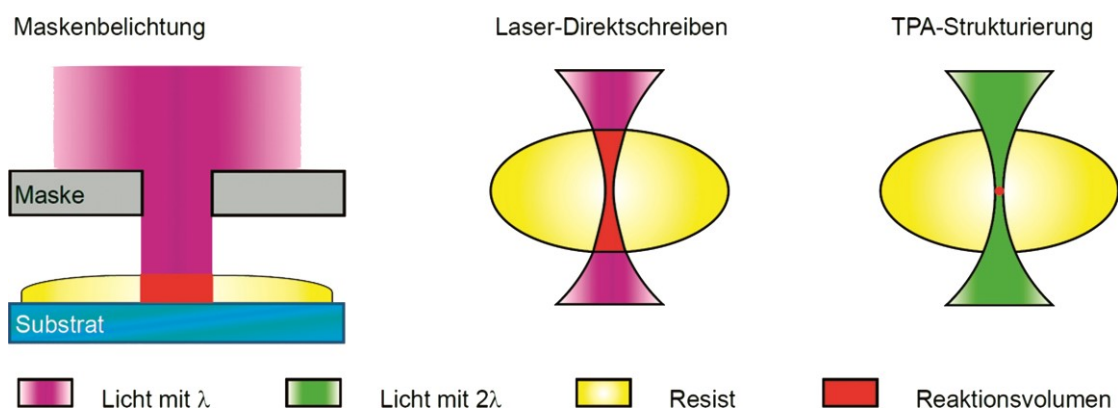


Abbildung 2.3.5: Vergleich von TPA-Strukturierung mit konventioneller UV-Lithographie durch Maskenbelichtung oder durch cw-Laser (nach [89]).

Die Ausnutzung der nichtlinearen TPA zur Strukturierung hat folgende Vorteile. Zum einen ist die 2PP im Gegensatz zu der konventionellen Lithographie ein tatsächlich dreidimensionales Strukturierungsverfahren. Während man in der konventionellen Stereolithographie zur Herstellung von 3D-Strukturen nach jedem Belichtungsschritt eine neue Materialschicht präparieren muss^[154], kann die 2PP darauf verzichten, was eine

Zeitersparnis zur Folge hat. Der zweite Vorteil zeigt sich in der erreichbaren minimalen Strukturgröße. Mit Hilfe eines Objektivs mit einer entsprechend hohen NA (z. B. 1,4) können Strukturbreiten von unter 100 nm erzielt werden^[37, 38, 155-157]. Damit ist das beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen (minimale Abstand zweier unterscheidbarer Punkte) $d_{min} = 0,61 \cdot \lambda / NA$ ^[101] des Objektivs unterschritten, was im Wesentlichen zwei Gründe hat. Einerseits verschmälert die nichtlineare (quadratische) Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der Intensität das räumliche Absorptionsprofil (s. **Abbildung 2.3.6 (a)**). Die FWHM verkleinert sich hierbei um den Faktor $\sqrt{2}$. Andererseits ist ein Schwellwertverhalten der Reaktion gegeben, wodurch erst ab einer definierten einstrahlenden Photonendosis eine merkbare Reaktion des Materials erfolgt. Werden nun die Belichtungsparameter so angepasst, dass die Schwelle nur geringfügig überwunden wird, können Strukturen erzeugt werden, welche die beugungsbedingte Auflösungsgrenze bei Weitem unterschreiten (s. **Abbildung 2.3.6 (b)**).

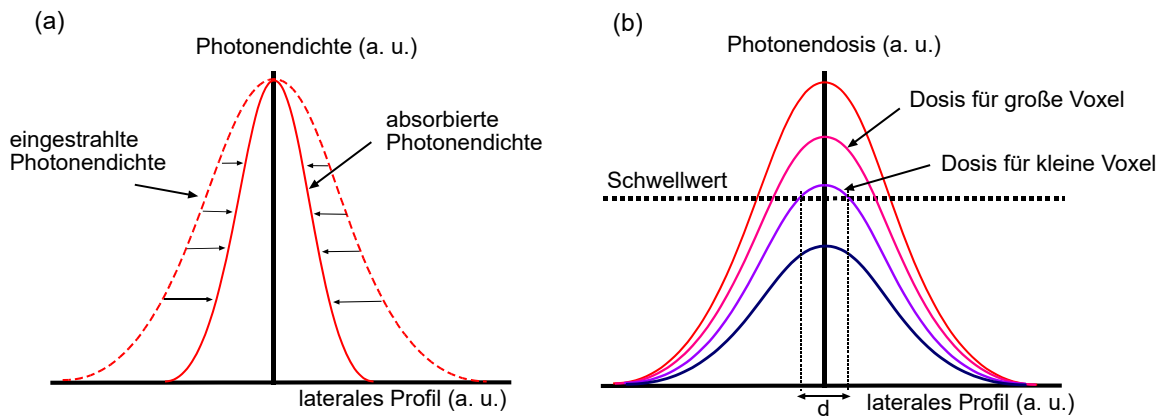


Abbildung 2.3.6: Laterales Absorptionsprofil (Gauß): (a) Nichtlineares Absorptionsverhalten. (b) Profil unter verschiedenen Energiedosen mit fiktivem Schwellwert: Durch Anpassung an die Schwelle können sehr kleine Reaktionsvolumina bzw. Voxel-durchmesser d geschaffen werden. Unterhalb des Schwellwerts wird das Material nicht mehr vernetzt.

2.3.3 Mechanismen und vereinfachte mathematische Modelle zur Voxelbildung

Die Größe eines Voxels bestimmt u. a. den Detailgrad einer durch 2PP hergestellte Struktur. Die Entstehung eines Voxels ist aufgrund der großen Zahl der Einflussgrößen sowie der komplexen Reaktionskinetik nur schwer mathematisch im vollen Umfang zu erfassen. Daher werden experimentelle Daten meist mit einfachen physikalischen Modellen ausgewertet^[35, 48, 158-160]. Insgesamt können die physikalisch/chemischen Mechanismen zur Voxelbildung in zwei Arten der Wechselwirkung eingeteilt werden^[38]:

- Das **technische Wechselwirkungsvolumen** entspricht dem Wechselwirkungsvolumen (WWV) zwischen Lichtfeld und Material. Es ist zum einen bestimmt durch die Charakteristik der fokalen IPSF, welche durch die NA der Fokussieroptik, etwaige sphärische oder chromatische Aberrationen, aber auch durch die zeitliche und räumliche Charakteristik des Laserstrahls und die Stabilität und Genauigkeit des Positionierungssystems gegeben ist. Zum anderen ist das technische WWV durch den Wechselwirkungsmechanismus, welcher durch das Schwellwertverhalten geprägt ist, bestimmt (vgl. **Kapitel 2.3.1**). Das Schwellwertverhalten basiert auf der Annahme, dass für eine ausreichende Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Material, d. h. für einen ausreichend hohen Konversionsgrad, ein definierter Photonfluss (bei definierter Belichtungszeit) gegeben sein muss. Demnach ist der Schwellwert eine Materialeigenschaft und sowohl durch das Absorptionsverhalten des Initiator-Materialsystems als auch durch reaktionskinetische Prozesse charakterisiert. Theoretisch könnten durch die Ausnutzung des Schwellwerts infinitesimal kleine Voxel dimensionen erzielt werden.
- Unter dem **chemischen Wechselwirkungsvolumen** versteht man den Einflussbereich der radikalischen Polymerisationsreaktion bzw. das räumliche Kettenwachstum. Dieses ist durch die Struktur und die reaktiven Gruppen des Materials, deren Reaktionskinetik, welche im Wesentlichen auf den Terminierungs-, Inhibierungs- und Propagationsreaktionen basiert, sowie durch die temperatur- und viskosi-

tätsabhängige molekulare Diffusion der Reaktionspartner bestimmt. Neben der realen Größe der Moleküle ist das chemische WWV ebenfalls eine Ursache dafür, dass keine infinitesimal kleinen Voxel nach dem Schwellwertprinzip erreicht werden können. Das chemische WWV bestimmt die tatsächliche Größe des Voxels und ist immer größer als das technische WWV.

Die hier vorgenommene Definition des technischen WWV unterscheidet sich von der bei *Houbertz et al.* [38] vorgenommenen Beschreibung, bei der der Schwellwertprozess nicht Bestandteil des technischen WWV ist. Diese Maßnahme wurde im Rahmen dieser Arbeit ergriffen, um die Aussagekraft des technischen Wechselwirkungsvolumens zu erhöhen. Denn die IPSF beschreibt zwar die Charakteristik der fokalen Intensitätsverteilung, gibt jedoch keine quantitative Auskunft über ein definiertes Volumen, in welchem die Wechselwirkung mit dem Material stattfindet. Daher wurde das Schwellwertverhalten in die Definition integriert, wodurch eine quantitative Bestimmung des technischen WWV möglich wird, indem eine theoretisch berechnete IPSF mit einem experimentell bestimmten Schwellwert in Verbindung gebracht wird (**s. Kapitel 5.1.1**).

Ein vereinfachtes physikalisches Modell zur Beschreibung der Voxelbildung wurde von *Serbin et al.* [35] im Jahre 2003 eingeführt. Dieses vernachlässigt jegliche reaktionskinetischen Einflüsse und basiert auf der Annahme, dass eine Schwellwertkonzentration der Radikale $[R]_{th}$ existiert, ab der eine ausreichende Vernetzung bzw. Verfestigung des Materials gegeben ist. So lässt sich das Polymerisationsverhalten über eine einzige Ratengleichung der Radikalverteilung $[R(\vec{r}, t')]$ beschreiben, welche mit Hilfe des Separationsansatzes analytisch gelöst bzw. integriert werden kann. Der Photonenfluss $F(\vec{r})$ (oder auch Photonenflussdichte) wird hierbei als zeitunabhängig angenommen. Es gilt:

$$\frac{\partial [R(\vec{r}, t')]}{\partial t} = \psi \cdot \sigma_2 \cdot ([P]_0 - [R(\vec{r}, t')]) F^2(\vec{r}) \xrightarrow{sep.} [R(\vec{r}, t')] = [P]_0 (1 - \exp(-\psi \cdot \sigma_2 F^2(\vec{r}) \cdot t')) \quad (2.3.2)$$

mit $[P]_0$ als Anfangskonzentration des Photoinitiators und ψ als Quanteneffizienz der Radikalerzeugung. Da die Lösung für einen zeitunabhängigen Photonenfluss gilt, was für gepulste Laser nicht der Fall ist, muss Gleichung (2.3.2) noch modifiziert werden. Die Zeit t' wird nun durch das Produkt aus Pulszahl und Pulsdauer $m \cdot \tau_p$ ersetzt, wobei $m = v \cdot t$ gilt. v ist die Repetitionsrate und t die gesamte Belichtungsdauer. Dieser Vorgang impliziert die Annahme, dass die Photonenflussdichte während eines einzelnen Pulses konstant ist. Setzt man nun für die Radikalverteilung $[R(\vec{r}, t)]$ den Schwellwert $[R]_{th}$ ein und nimmt einen Gauß'schen Photonenfluss $F(\vec{r}) = F(F_0, r, z)$ an, kann man nach den Ortskoordinaten r und z auflösen und erhält so die zeitliche Entwicklung der Voxeldimensionen. Der Voxeldurchmesser D'_{Voxel} berechnet sich zu

$$D'_{Voxel}(F_0, t) = 2 \cdot r(F_0, z = 0, t) = w_0 \sqrt{\ln \left(\frac{\psi \sigma_2 F_0^2 \tau_p v t}{\ln([P]_0 / ([P]_0 - [R]_{th}))} \right)} \quad (2.3.3)$$

und die Voxellänge L_{Voxel} zu

$$L_{Voxel}(F_0, t) = 2 \cdot z(F_0, r = 0, t) = 2z_R \sqrt{\frac{\psi \sigma_2 F_0^2 \tau_p v t}{\ln \left(\frac{[P]_0}{[P]_0 - [R]_{th}} \right)} - 1} \quad (2.3.4)$$

mit $F_0 = F(\vec{r} = 0)$ als maximalem Photonenfluss in der Strahltaile w_0 des Gaußstrahls und mit der Repetitionsrate v . Der maximale Photonenfluss kann ersetzt werden durch:

$$F_0 = \frac{2 \cdot \tilde{P}_L \cdot \Im}{\pi r_0^2 \tau_p v \hbar \omega_L} \quad (2.3.5)$$

mit der Laserleistung \tilde{P}_L , der Energie des Photons $\hbar \omega_L$ und dem Anteil des Lichtes \Im , der das Objektiv transmittiert [35]. Die tatsächliche Laserleistung beträgt damit $P_L = \tilde{P}_L \cdot \Im$. Die Voxellänge und der Voxeldurchmesser sind durch die belichtungsbedingten Parameter P_L, w_0, z_R, v, t und τ_p und den materialspezifischen Parameter $\psi, \sigma_2, [P]_0$ und $[R]_{th}$ bestimmt.

2.3.4 Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik von Polymerisationsreaktionen wird durch drei grundlegende Reaktionen bestimmt: Initiierung der Radikale, Propagation der Kettenreaktion sowie die Terminierung. Im Falle der radikalischen 2PP treten besondere Initiierungsbedingungen auf, welche in der Art bei konventioneller radikalischer 1PP nicht vorzufinden sind. So zeichnet sich die 2PP durch sehr kleine zeitliche (fs-Pulse) und räumliche (hohe NA) Interaktionsvolumina sowie durch ein nichtlineares Absorptionsverhalten aus, weswegen große Unterschiede im kinetischen Verhalten zwischen 1PP und 2PP zu erwarten sind^[72].

Im Folgenden wird ein mathematisches Modell, ein System aus gekoppelten DGLs, nach *Uppal & Shiakolas*^[72] vorgestellt, welches die zeitliche Änderung der Konzentration des Photoinitiators, der Radikale und des Monomers unter Berücksichtigung von Temperatur- und Diffusionseffekten beschreibt. Es beinhaltet die Annahmen, dass alle Reaktionen irreversibel verlaufen, die Monomereinheiten nur im Wachstumschritt verbraucht werden und die Reaktivität aller Radikale unabhängig von ihrer Kettenlänge gleich ist. Die Initiierung erfolgt durch die TPA unter Verwendung eines Ultrakurzpulslasers und einer stark fokussierenden Optik, wobei ein sehr kleines Volumen zur Polymerisation angeregt wird. Das vorgestellte Modell wird als Grundlage für die Simulationen zur Reaktionskinetik in **Kapitel 5.1.3** herangezogen.

Im Rahmen der Polymerisationsreaktion werden Temperaturbeiträge in dem betrachteten Volumen durch die lineare Absorption der eingestrahlten Intensität und den exothermen Reaktionsverlauf der Polymerisation berücksichtigt. Die räumlich-zeitliche Temperaturverteilung $T = T(x, y, z, t)$ lässt sich dann durch Gleichung (2.3.6) beschreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{\frac{k_{therm}}{\rho c_p} \hat{\Delta} T}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{\alpha_1 I [M]}{\rho c_p}}_{\text{Absorption}} + \underbrace{\frac{m_{mol} \Delta H}{\rho c_p} \frac{\partial [M]}{\partial t}}_{\text{exotherme Reaktion}}, \quad (2.3.6)$$

mit dem Laplace-Operator $\hat{\Delta} = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$, der thermischen Leitfähigkeit k_{therm} des Materials, seiner Dichte ρ , der spezifischen Wärme c_p , der Reaktionsenthalpie ΔH , dem molaren linearen Absorptionskoeffizienten des Monomers α_1 , der Intensitätsverteilung $I = I(\vec{r}, t)$, der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Monomerkonzentration $[M]$, der molaren Masse m_{mol} sowie der zeitlichen Änderung der Monomerkonzentration $\partial[M]/\partial t$.

Der Photoinitiator wird durch die TPA in zwei Radikale gespalten. Der Änderung der Initiatorkonzentration $[P]$ kann durch die Ratengleichung

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = \underbrace{D \cdot \hat{\Delta} [P]}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\psi \sigma_2 F^2 [P]}_{\text{Verbrauch}} \quad (2.3.7)$$

beschrieben werden, wobei der erste Term die Diffusion der Initiatormoleküle repräsentiert und der zweite Term den Verbrauch des Initiators durch die TPA-induzierte Spaltung. Der Verbrauch ist quadratisch abhängig vom Photonenfluss $F = F(\vec{r}, t)$, welcher durch $F = I/h\nu$ mit der Intensität in Zusammenhang steht. ψ ist die Quanteneffizienz, σ_2 der TPA-Querschnitt, ν die Repetitionsrate des Lasers und D die dem Photoinitiator entsprechende molekulare Diffusionskonstante. Die Quanteneffizienz der Radikalerzeugung ψ berücksichtigt nur Effekte, welche nicht zu einem Verbrauch des Photoinitiators führen (s. **Kapitel 2.3.1.2**).

Im Folgenden wird in der Notation zwar nicht zwischen den Diffusionskonstanten der unterschiedlichen Reaktionsteilnehmer unterschieden, doch es ist zu erwähnen, dass die Beträge der jeweiligen Konstanten D aufgrund der unterschiedlichen Teilchengrößen nicht als gleich anzunehmen sind.

Die Radikale sind essentiell für das Fortschreiten der Polymerisation. Die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration $[R]$ wird durch einen Diffusionsterm, einen Generationsterm und durch drei Terminierungsterme bestimmt:

$$\frac{\partial [R]}{\partial t} = D \cdot \hat{\Delta} [R] + \psi \sigma_2 F^2 [P] - \underbrace{(2k_T [R]^2 + (1-f)k_p [M][R] + k_z [Z][R])}_{\text{Terminierungsterme}}. \quad (2.3.8)$$

Der dritte Term beschreibt die bimolekulare Terminierung der Radikale mit der Terminierungskonstante k_T , während der vierte Term dem Verlust durch Radikalfallen zuzuordnen ist. Dabei ist der Faktor $(1 - f)$ mit $0 \leq f \leq 1$ der Bruchteil der Radikale, der durch Radikalfallen nicht mehr an der Propagation teilnehmen kann. $f = 1$ bedeutet, dass keine Radikalfallen auftreten und der vierte Term wegfällt. Die Propagationsreaktion erhält die Zahl der Radikale. k_p ist die Propagationsrate der Polymerisationsreaktion. Der letzte Term beschreibt die Terminierung der Reaktion durch einen Inhibitor mit der Konzentration $[Z]$ und der Inhibierungskonstante k_Z . Dieser Reaktionstyp wird gemeinhin auch als Kettenübertrag bezeichnet. Für die zeitliche Entwicklung des Inhibitors kann hier ebenfalls eine Ratengleichung aufgestellt werden:

$$\frac{\partial[Z]}{\partial t} = D \cdot \hat{\Delta}[Z] - k_Z[Z][R]. \quad (2.3.9)$$

k_T, k_p und k_Z werden im Folgenden auch als Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bezeichnet. Der Umsatz des Monomers ist durch die Propagation der Polymerisation bestimmt^[72, 159]. Die Änderung der Monomerkonzentration $\partial[M]/\partial t$ kann dargestellt werden durch:

$$\frac{\partial[M]}{\partial t} = D \cdot \hat{\Delta}[M] - k_p[R][M] \quad (2.3.10)$$

Der erste Term repräsentiert die Diffusion der Monomere, während der zweite Term die Abnahme der Monomerkonzentration M durch die Propagation beschreibt.

Mit Ablauf der radikalischen Polymerisation ändert sich nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Temperatur des Systems (s. Gleichung (2.3.6)). Diese Temperaturänderung hat über die Arrhenius-Beziehung^[150] unmittelbar Einfluss auf die Diffusionskonstante D sowie auf die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p, k_T und k_Z , welche gegeben sind durch:

$$D = D_0 \exp\left[\frac{-E_a}{\bar{R} \cdot T}\right] \quad \text{und} \quad k_i = k_{i0} \exp\left[\frac{-E_{ia}}{\bar{R} \cdot T}\right] \quad (2.3.11)$$

mit der Gaskonstanten \bar{R} . D_0 und k_{i0} sind die jeweiligen Vorfaktoren und $E_{(i)a}$ die entsprechenden Aktivierungsenergien mit $i = \{P, T, Z\}$.

Eine weitere physikalische Größe, deren Einfluss sich stark auf den Reaktionsverlauf auswirkt, ist die Viskosität des Systems. Diese ist an den Konversionsgrad gekoppelt, was dazu führt, dass die Viskosität im Verlauf der Reaktion um mehrere Größenordnungen steigt^[161]. Die Folgen dieser Viskositätszunahme machen sich in einer Abnahme der Diffusionskonstanten um mehrere Größenordnungen bemerkbar, welche nach der Stokes-Einstein-Gleichung^[162] umgekehrt proportional zur Viskosität ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p, k_T und k_Z repräsentieren alle chemische Reaktionen, welche mehr oder weniger diffusionskontrolliert sind. Unter „diffusionskontrolliert“ versteht man, dass die Diffusion der Reaktionspartner maßgeblich die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt („Reaktionspartner müssen sich finden“). Aus diesem Grund korrelieren die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ebenfalls mit der Viskosität, was auch hier in ihrer Abnahme mit zunehmender Konversion um mehrere Größenordnungen resultieren kann^[137, 163]. Besonders betroffen sind k_T und k_Z , welche aufgrund der geringeren Konzentration der Reaktionspartner stark diffusionskontrolliert sind. k_p hingegen ist weit weniger diffusionskontrolliert und kann auch bis zu hohen Konversionsgraden als konstant angenommen werden^[164]. Als Folge daraus ergibt sich der sogenannte Trommsdorff-Norish-Effekt oder auch Gel-Effekt^[165]. Dieser Effekt besagt, dass mit zunehmender Polymerisation und dem damit verbundenen Anstieg der Viskosität die Terminierungskonstante stark eingeschränkt wird, was zu einem Anstieg der Radikalkonzentration und der Polymerisationsrate trotz fortschreitendem Monomerumsatz führt. Hierbei nimmt auch die auftretende Reaktionswärme als verstärkender Effekt eine wichtige Rolle ein. Während dieser Phase der Polymerisationsreaktion nimmt der Vernetzungsgrad des Materials stark zu. Wenn anschließend bei hinreichendem Verbrauch des Monomers auch k_p diffusionskontrolliert wird, dann sinkt k_p und damit auch die Polymerisationsrate. Dies wird auch als eine Autoverglasung des Systems bezeichnet^[71, 166]. Der letztendlich erzielbare Konversionsgrad ist

schließlich dann erreicht, wenn die Viskosität so hoch wird, dass das System starr wird und dadurch keine Diffusion der Reaktionspartner mehr möglich ist. Man spricht hierbei auch von einer Diffusionsbegrenzung des Reaktionsmediums, wodurch nur selten Endkonversionsgrade von 100 % erzielt werden, da noch unreaktierte Monomere vorhanden sind^[71, 167].

3. Anwendungen der Zwei-Photonen-Polymerisation

Einer der bedeutsamsten Pioniere, die maßgeblich zur Entwicklung und Erforschung der 2PP-Technologie zur Herstellung von funktionellen Mikrostrukturen beigetragen haben, ist Satoshi Kawata, Professor am Lehrstuhl für angewandte Physik der Universität von Osaka. Durch seine Arbeitsgruppe wurde 1997 erstmalig der Einsatz der 2PP zur Herstellung von funktionellen Bauelementen publiziert^[34]. Es folgten weitere Publikationen durch *Kawata et al.*^[33] und *Sun et al.*^[39], welche sich mit der Herstellung und Charakterisierung verschiedener mikromechanischer Strukturen beschäftigten. Seither wurden zahlreiche weitere Anwendungsbereiche durch verschiedene Forschergruppen aus den Bereichen der Physik und Chemie erschlossen.

Dieses Kapitel fasst den Stand der Technik in Hinblick auf die verschiedensten Anwendungsperspektiven der 2PP-Technologie zusammen. Dabei stehen neben den Bereichen Photonik und Mikromechanik insbesondere die biomedizinischen Anwendungen im Vordergrund, welche gerade in den letzten Jahren eine immer größere Bedeutung erlangt haben.

3.1 Anwendungen in Photonik, Mikromechanik und Biomedizin

Die Möglichkeit der dreidimensionalen Herstellung von Bauelementen mit großer Strukturtreue und sehr hohen Strukturauflösungen im Bereich weit unter einem Mikrometer machen die 2PP äußerst attraktiv für den Einsatz in Bereichen der Mikromechanik, Photonik und Biomedizin.

Die ersten mikromechanischen Anwendungen wurden von Kawatas Arbeitsgruppe vorgeschlagen^[33, 34, 39]. In den jeweiligen Publikationen wurden spiralförmige Mikrofedern mit Größen von wenigen Mikrometern aus dem kommerziell erhältlichen Lack SCR-500 (Japan Synthetic Rubber Company, Ltd.) hergestellt und charakterisiert. Die Belichtung wurde durch ein Titan-Saphir-Lasersystem mit einer Emissionswellenlänge bei 780 nm, einer Pulslänge von 150 fs (bzw. 200 fs) und einer Repetitionsrate von 76 MHz realisiert.

Als Beispiel für durch 2PP generierte Wellenleiterstrukturen zur optischen Datenübertragung wurde von *Houbertz et al.*^[40, 41] ein Ansatz vorgestellt, der die gesamte Integration der Wellenleiterherstellung in Leiterplatten in nur drei Prozessschritten und mit nur einem Material ermöglicht. Während im ersten Schritt das ORMOCER®-Harz auf die Leiterplatte mit den vormontierten opto-elektronischen Bauelementen aufgebracht wird, erzeugt im zweiten Schritt ein gepulster fs-Puls-Laser mittels 2PP eine Verbindung zwischen den jeweiligen Elementen, deren Verlauf und Dimension durch die Positionierung des Lasers, der verwendeten Fokussieroptik und den Belichtungsparametern gegeben ist. Anschließend wird die gesamte Baugruppe thermisch gehärtet, wobei ein Brechzahlunterschied zwischen den durch 2PP belichteten und unbelichteten Bereichen als Voraussetzung für die Wellenleitung bestehen bleibt.

Eine weitere attraktive Anwendungsperspektive der 2PP ist die Fabrikation von lichtmanipulierenden photonischen Kristallen (PK)^[42]. Diese Strukturen, welche als Pendant zum elektrischen Halbleiter optische Bandlücken aufweisen können, stellen bezüglich Strukturgröße (Strukturperiodizität im Bereich der Wellenlänge) und -treue extreme Anforderungen an das Strukturierungsverfahren und die Materialien. Zudem

eröffnen sie aber auch eine Vielzahl neuer Anwendungsperspektiven, welche u. a. in den Forschungsbereichen Photonik (z. B. optische Datenübertragung) und Sensorik angesiedelt sind. Konkrete Anwendungen wurden bisher meist an Hand von zweidimensionalen Photonischen Kristallen demonstriert, welche mit Hilfe konventioneller Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden. Beispiele hierbei sind verlustminierte oder gebogene Wellenleiter^[43, 44] und die Herstellung von Resonatoren mit sehr hoher Güte und deren Einsatz in der Gassensorik^[45] oder in der optischen Datenübertragung, als Multiplexer oder optische Schalter^[46, 47]. Im Gegensatz zu den zweidimensionalen PKs können dreidimensionale PKs nicht mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden. Hier zeigt die 2PP-Technologie die bisher vielversprechendsten Ergebnisse, was in den letzten Jahren in zahlreichen Publikationen demonstriert wurde ^[48-52]. Erst im Jahre 2010 wurde von *Staude et al.*^[53] die Herstellung und Charakterisierung eines PKs aus Silizium mit einem Balkenabstand von etwa 600 nm und mit vollständiger Bandlücke im Bereich der für optischem Übertragung gängigen Wellenlänge von 1,55 μm veröffentlicht, welcher durch zweimaliges Abformen einer durch 2PP hergestellten Woodpile-Struktur erzeugt wurde.

Weitere Anwendungsgebiete im Bereich der Optik sind Mikrolinsen^[54, 55, 155], diffraktive optische Elemente^[56, 155] oder optische Datenspeicher^[57].

Die biomedizinische Anwendung der 2PP ist erst seit wenigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Im Jahr 2001 wurde von *Houbertz et al.*^[168] erstmalig der biomedizinische Einsatz der 2PP vorgeschlagen. Zwei Jahre später wurden die ersten dreidimensionalen Scaffold-ähnlichen Strukturen von *Pan et al.*^[58] realisiert. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches photosensitives Materialsystem (3D System, SL 5510) verwendet und unterschiedlich große Wabenstrukturen mit Hilfe eines Titan-Saphir-Lasersystems (780 nm, 45 fs) und eines Objektivs mit einer NA von 0,85 hergestellt. Seither wurden zahlreiche weitere Forschungsarbeiten bezüglich der biomedizinischen Anwendung der 2PP sowie der Entwicklung neuer biokompatibler oder biodegradierbarer und gleichzeitig für 2PP tauglicher Materialien getätigt^[28, 59, 71, 169]. Beispiele für biomedizinische Anwendungsbereiche der 2PP sind die Herstellung von Drug Delivery-Strukturen für die gezielte Medikamenteninjektion^[65-67] oder von biomechanischen Strukturen, wie z. B. Blutgefäßventile^[170] sowie die Herstellung von biologischen Zellträgerstrukturen für die regenerative Medizin, welche im Fachjargon auch als Scaffolds bekannt sind^[28, 58, 67-69, 171].

3.2 Zellträgerstrukturen (Scaffolds) für die regenerative Medizin

Ein attraktiver und technologisch anspruchsvoller Anwendungsbereich der 2PP ist die Fabrikation von zellwachstumsfördernden, dreidimensionalen Scaffolds für die regenerative Medizin^[28, 58, 67-69, 171]. Im Folgenden wird nun detailliert auf die Grundlagen, auf die technologischen Anforderungen sowie auf den Stand der Technik eingegangen.

3.2.1 Regenerative Medizin und Tissue Engineering

Die regenerative Medizin (v. lat. regeneratio = Neuenstehung) befasst sich mit der Heilung verschiedenster Erkrankungen oder Verletzungen durch die Wiederherstellung defekter Zellen, Geweben oder Organen. Dies wird zum einen durch die Anregung der körpereigenen Regenerationsfähigkeit erreicht und zum anderen durch die Transplantation von biologischem Gewebe^[172]. Ein Teilgebiet der regenerativen Medizin ist das Tissue Engineering (TE), welches die Bereitstellung bzw. Konstruktion von lebendem Gewebe als vorzugsweise dreidimensionales Konstrukt körpereigener Zellen bezeichnet^[173-178]. Bei diesem noch recht jungen, stark inter- und transdisziplinären Wissenschaftsgebiet (Biologie, Chemie, Medizin, Physik) wurden innerhalb der letzten 15 bis 20 Jahre enorme Fortschritte erzielt^[172]. Dabei wurden die Methoden des TE angewendet um verschiedene Gewebearten zu synthetisieren, wie Haut^[179-184], Knochen^[185-191], Leber^[192-195], Darm^[178, 196-198], Speiseröhre^[199-202], Herzklappen^[203-206], Muskel^[207-209], Zunge^[210-212], vaskuläre Systeme^[213-216], Sehnen und Bänder^[217-219], Knorpel^[220-223] und Nervengewebe^[224-226]. Hierbei hat insbesondere die For-

schung mit Stammzellen^[173, 227, 228] und der Einsatz von Wachstumsfaktoren^[229-231] zur Unterstützung der Zell-Proliferation und -Differenzierung zahlreiche neue Möglichkeiten für Anwendung des TE eröffnet.

Das Prinzip des TE ist schematisch in **Abbildung 3.2.1** verdeutlicht. Es zeigt die einzelnen Schritte, angefangen von der Zellenentnahme am Patienten (Biopsie) über Zellkultivierung und Zellvermehrung bis hin zur Entwicklung von bioartifiziellen Regeneraten und Implantaten unter Verwendung von Hormonen, Wachstumsfaktoren und biologischen Zellträgerstrukturen^[172]. Anschließend folgt die Implantation in den Patienten. Der Vorteil von aus patienteneigenen (autologen) Zellen gezüchteten Geweben besteht darin, dass keine Immunreaktion im Patienten hervorgerufen wird^[172].

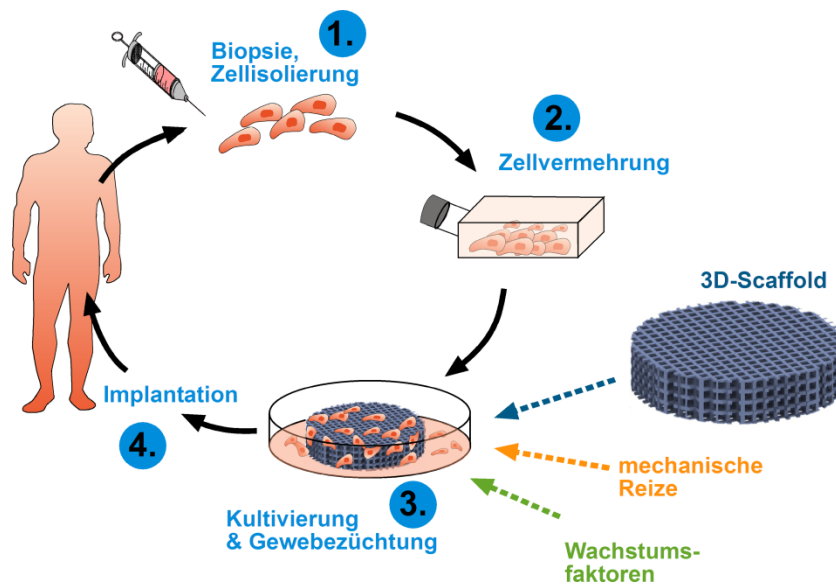


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung des Prinzips des Tissue Engineerings mit autologen Zellen (nach [232]).

Ein wesentlicher Bestandteil dieses Prozesses sind poröse Trägerstrukturen, die sogenannten Scaffolds. Diese Strukturen fungieren als eine künstliche, extrazelluläre Matrix und unterstützen die Züchtung von Zellen *in vitro* und/oder *in vivo*, indem sie den Zellen Halt geben und die optimalen Bedingungen für eine erfolgreiche Proliferation und Differenzierung schaffen^[174].

Eine erhebliche Schwierigkeit der Gewebezüchtung ist, dass Zellen während der Vermehrung *in-vitro* ihre Funktionalität verlieren können. Dieser Vorgang wird als Dedifferenzierung bezeichnet und tritt dann auf, wenn die Interaktionsfähigkeit zwischen den Zellen gestört ist oder für die Differenzierung nötige Hormone oder Wachstumsfaktoren fehlen^[172]. Zum Beispiel ist ein wichtiger Wachstumsfaktor für die Bildung von Blutgefäßen eine kontrollierte Umströmung der Zellen mit der Nährflüssigkeit^[233], was durch den Einsatz entsprechender Bioreaktoren realisiert werden kann^[233].

Den meisten durch TE hergestellten Gewebetypen ist gemein, dass sie aus nur einer oder wenigen Zellarten bestehen. Bei Organen, wie z. B. Leber- oder Nierenparenchym, ist der biologische Aufbau so komplex, dass eine *in vitro*-Züchtung bisher nicht gelungen ist. Hierfür müssten neben vielfältigen Parenchymzellen v. a. auch Blutgefäße und Stützgefäße, also Cokulturen unterschiedlicher Zelltypen, gezüchtet werden^[234, 235].

3.2.2 Anforderungen an biologische Zellträgerstrukturen

Die Entwicklung von bioartifiziellen Regeneraten ist ein komplexer Schritt, der hohe Anforderungen an die beteiligten Technologien und Materialien stellt. Neben der Zufügung gewebespezifischer Wachstumsfaktoren ist der Scaffold, der als dreidimensionales, strukturelles Grundgerüst dient, ein wichtiger Bestandteil^[236]. Dabei wird eine Reihe von Anforderungen an die Struktur und das Material, aus dem diese Struktur hergestellt wird, gestellt, um optimale Bedingungen für eine Proliferation und Differenzierung der Zellen zu ermöglichen.

Es sind folgende Voraussetzungen für einen funktionierenden Scaffold bekannt^[236-238]:

- Das Material des Scaffolds und dessen Abbauprodukte sollten biokompatibel sein, d. h. nicht toxisch gegenüber Zellen (zytotoxisch). Auch kann gegebenenfalls ein biodegradierbares Verhalten des Biomaterials von Vorteil sein, wobei dann die Degradation simultan mit dem Aufbau des Gewebes stattfinden sollte^[239]. Biomaterialien, die für Scaffolds schon eingesetzt wurden, sind entweder natürlichen Ursprungs, wie Kollagen^[240, 241], Gewebekleber^[242, 243] oder Hyaluronsäure^[244, 245], oder werden auf künstlichem Weg synthetisiert. Diese künstlichen Materialien sind beispielsweise synthetische Polymere, wie u. a. aliphatische Polyester^[246, 247], Polyhydroxyalkanoate^[248, 249], Polyethylenglycol^[250, 251], oder auch anorganische Materialien, wie Hydroxylapatit^[252, 253], Tricalciumphosphat^[254, 255], Keramik und Glas^[256, 257].
- Der Scaffold muss die richtige Morphologie besitzen: Dabei beeinflussen die Porosität, Porenform und -größe sowie die Scaffold-Oberfläche maßgeblich die Zellmigration sowie die Diffusion von Biofaktoren (Wachstumsfaktoren, Nährstoffe, Sauerstoff, etc.) innerhalb des Scaffolds und damit die Proliferation und Differentiation. Im Allgemeinen ist eine hoch poröse Struktur (80 - 90 %) mit hoher Interkonnektivität von Vorteil. Die Poren sollten eine entsprechende Größe besitzen, dass eine Infiltration durch die jeweiligen Zellen, deren Größe abhängig vom Zelltyp ist (eukaryotische Zellen: 10 - 100 μm ^[258]), sowie gegebenenfalls eine Vaskulogenese (Bildung von Blutgefäßen) möglich ist. Zudem muss die Oberfläche des Scaffolds groß sein, damit genug Adhäsionsfläche für die Zellen zur Verfügung steht, weshalb die Poren auch nicht zu groß sein dürfen. Im Allgemeinen werden Porengrößen im Bereich von 20 bis 400 μm angestrebt^[259].
- Der Scaffold muss eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um das im Vorfeld bestimmte Design auch während des Zellwachstums in vivo oder in vitro zu erhalten. Dabei spielt sowohl das Design des Scaffolds als auch die mechanischen Eigenschaften des Trägermaterials eine große Rolle. Falls das Elastizitätsmodul des Scaffolds nicht im Bereich von 10 bis 1500 MPa ("hard tissue") oder im Bereich von 0,4 bis 350 MPa ("soft tissue") liegt, wird wahrscheinlich jegliche Zellformierung aufgrund starker Deformation fehlschlagen^[260].
- Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Beschaffenheit der Scaffold-Oberfläche zu einer positiven Interaktion (Bioaktivität) zwischen Scaffold-Material und Zellen führt. Die Oberflächenstruktur besitzt großen Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften der Zellen auf dem Scaffold und bestimmt damit auch die Proliferationsrate, Migration und Differentiation der Zellen. Besonders von Vorteil sind Oberflächen, die die nano-skalige Faserstruktur einer natürlichen Extrazellulärmatrix (EZM) imitieren^[261, 262] oder mit bioaktiven Molekülen, wie z. B. zellbindenden Peptiden oder Peptid-Fragmenten, beschichtet sind^[263]. Auch wurde gezeigt, dass ein nanostrukturierter Kollagen-Scaffold die mechanischen Eigenschaften von gezüchteten Blutgefäßimplantaten verbessern kann^[264].

Die zahlreichen Anforderungen an Strukturdesign und Material verdeutlichen, dass der Scaffold eine signifikante Rolle im TE spielt. Bezüglich des Strukturdesigns besteht die große Herausforderung darin, dass ein funktionsfähiger Scaffold gegenläufige Eigenschaften, wie gute mechanische Stabilität und hohe Permeabilität für Biofaktoren, vereinen muss. Zu diesem Zweck muss eine Balance zwischen der Dichte des Scaffolds und der Porosität, welche für jede spezifische Anwendung (Knochen, Knorpel, etc.) und jedes eingesetzte Material unterschiedlich ist, gefunden werden.

3.2.3 Anwendungsbeispiele von biomedizinischen Scaffolds

Die Herstellung der von biomedizinischen Scaffolds mittels 2PP hat in den letzten Jahren vermehrt an Aufmerksamkeit gewonnen. Im Folgenden werden nun einige konkrete Beispiele, chronologisch angeordnet, aus dem Stand der Technik skizziert, welche sich mit der Scaffold-Herstellung aus unterschiedlichen Materialien durch die 2PP beschäftigen.

Im Jahre 2006 wurde von *Cunningham et al.*^[60] die Herstellung von Strukturen aus Proteinen mit Hilfe der 2PP demonstriert. Dabei wurde der Prozess durch Verwendung eines Ti: Saphir-Lasersystems mit 780 nm und Bengalrosa (Sigma) als Photoinitiator initiiert.

Schlie et al.^[70] wiesen 2007 die Tauglichkeit eines mit Hilfe der 2PP strukturierbaren ORMOCER®s (ORMOCOMP®) mit dem Photoinitiator Irgacure® 369 für den Einsatz für Zellwachstumsstrukturen nach. Dabei wurden CHO-Zellen, GFSHR-17 Granulosa-Zellen, GM7373 Endothel-Zellen und SH-SY5Y Neuroblasten zur Besiedelung von Glas und ORMOCOMP Schichten (durch UV-Licht gehärtet) und Strukturen (durch 2PP hergestellt) verwendet. Es wurden keine signifikanten Unterschiede in der Proliferationsrate zwischen Glas und ORMOCOMP® festgestellt.

Tayalia et al.^[61] untersuchten die Zellausbreitung in dreidimensionalen Polymer-Scaffolds und publizierten die Ergebnisse im Jahr 2008. Die Scaffolds wurden mit Hilfe der 2PP aus einem viskosem Trigactylat-System hergestellt und besaßen eine Größe von mehreren hundert Mikrometern. Dabei wurden unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Zellkulturen in Abhängigkeit der Porengrößen gemessen, wobei eine stetige Reduktion der Geschwindigkeit mit kleiner werdenden Poren festgestellt wurde.

Die 2PP-Herstellung von biodegradierbaren Scaffolds wurde erstmals von *Claeyssens et al.*^[62] im Jahre 2009 demonstriert. Das verwendete biodegradierbare Polymersystem basiert auf Polycaprolacton, ein Polyester, welcher auf ähnlichen Zeitskalen degradiert wie i. Allg. der Aufbau von Gewebe stattfindet^[63]. Die hergestellten Scaffolds waren wenige hundert Mikrometer groß^[62].

Im Jahre 2010 zeigten *Klein et al.*^[71] die Bestimmung von Zellkräften mit Hilfe von deformierbaren Scaffoldstrukturen. Dabei wird ein filigraner Scaffold vor und nach Zellbesiedelung vermessen und anhand der Deformationen die Kräfte quantifiziert. Die Kalibrierung der Scaffolds wurde vorher mit einem AFM vorgenommen.

Kürzlich (2011) publizierten *Ovsianikov et al.* gleich mehrmals auf diesem Gebiet. Zum einen wurde über die Herstellung und die Zellwachstumseigenschaften von Scaffolds mit der Größe von wenigen Millimetern aus physiologisch abbaubarer Gelatine berichtet^[265]. Und zum anderen wurden Zytotoxizitätsuntersuchungen an Hand von Scaffolds aus den PEG(Polyethylenglykol)-Materialien SR259 (Sartomer, Paris, Frankreich) und SR610 (Sartomer, Paris, Frankreich) und den additiven Photoinitiatoren Irgacure® 369 und 2959 (BASF) durchgeführt^[64]. Dabei wurde festgestellt, dass die Zytotoxizität durch Alterung des polymerisierten Scaffolds reduziert wird. Die Scaffolds besaßen eine Größe von wenigen hundert Mikrometern.

4. Experimentelles

Dieses Kapitel dient der Erläuterung und Skizzierung aller relevanten Komponenten zur experimentellen Realisierung der 2PP sowie der verwendeten Präparations- und Analysemethoden. Hierzu gehören neben den verwendeten Materialien und Anlagekomponenten auch die eingesetzten Belichtungsstrategien und -routinen. Die verwendeten Analysemethoden sind die μ -Raman-Spektroskopie zur semiquantitativen Bestimmung von organischen Vernetzungsgraden, die Druckfestigkeitsprüfung, die Rasterelektronenmikroskopie, die Dichtemessung nach dem Archimedischem Prinzip^[266] sowie die Messung der Viskosität nach dem Kegel-Platte-Verfahren^[267].

4.1 Anlage und Prozesskette

4.1.1 Grundaufbau und Charakteristika

Der Grundaufbau der Strukturierungsanlage ist in **Abbildung 4.1.1** dargestellt. Das Lasersystem, ein diodengepumpter Ytterbium-Laser (*Amplitude Systems*), emittiert 325 fs Pulse (sech²-Profil) bei einer Wellenlänge von 1030 nm, einer mittleren Ausgangsleistung von etwa 2,5 W und einer Repetitionsrate von 10,1 MHz. Der Laserstrahl wird in einen akusto-optischen Modulator (AOM) geführt, der das computergestützte Ein- und Ausschalten des Lasers bei einer Schaltzeit von < 1 ms erlaubt. Beim Durchgang durch den AOM gehen ca. 25 % der Laserleistung verloren. Anschließend erfolgt in einem entsprechenden Modul die Generierung der zweiten Harmonischen (engl.: Second Harmonic Generation (SHG)) bzw. die Frequenzverdoppelung. Die resultierende Wellenlänge von 515 nm wird mit einer Umwandlungseffizienz von etwa 40 % (im Vergleich zur Ausgangsleistung des Lasers) erreicht.

Um die Laserleistung für den Strukturierungsprozess einstellen zu können, wird eine Anordnung verwendet, welche aus einer automatisch drehbaren $\lambda/2$ -Platte, einem polarisierenden Strahlteiler und einem Leistungsmesskopf besteht. Durch Rotation der $\lambda/2$ -Platte kann das linear polarisierte Laserlicht um einen definierten Winkel gedreht werden. Der Strahlteiler spaltet den Strahl in zwei Teilstrahlen auf, wobei einer der Strahlen auf den Leistungsmesskopf gelenkt und der andere für die Strukturierung eingesetzt wird. Dabei ist das Teilungsverhältnis durch den Polarisationswinkel des eintretenden Strahls gegeben. Auf diese Weise ist nach einer Kalibrierung per Computer die gewünschte Laserleistung vor dem bzw. während des Strukturierungsprozesses einstellbar. Der für die Strukturierung relevante Teilstrahl wird mittels Teleskop aufgeweitet und kollimiert, um eine gute Ausleuchtung des Objektivs zu gewährleisten. Die Charakteristik des in das Objektiv einzukoppelnden Laserstrahls wurde mit einem Shack-Hartmann-Sensor vermessen.

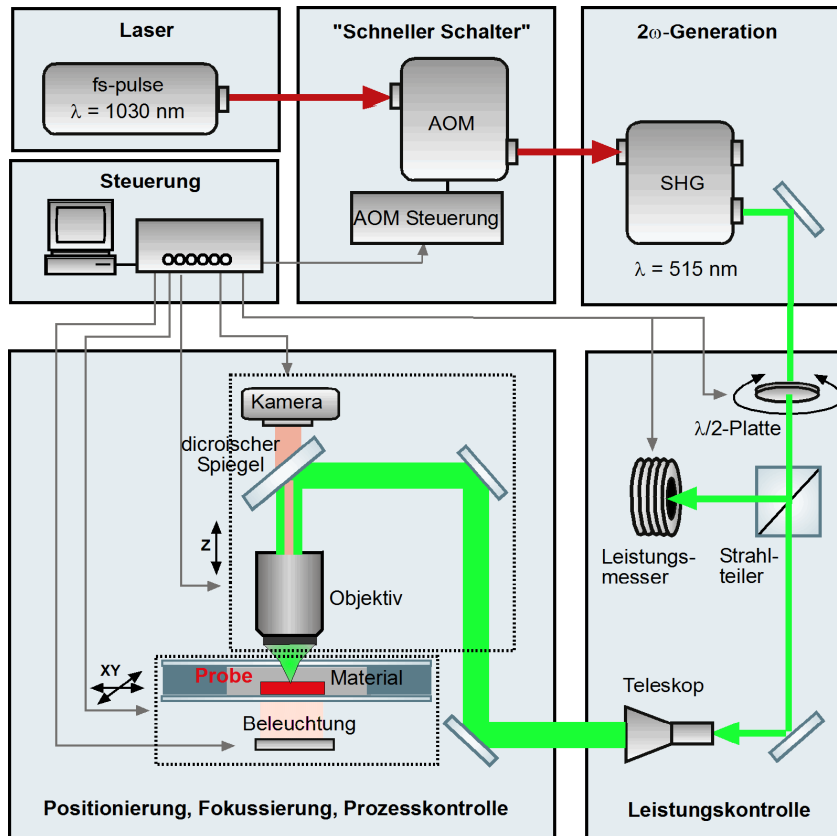


Abbildung 4.1.1: Schematischer Grundaufbau der Strukturierungsanlage (nach [38]).

Die Wellenfront sowie das Strahlprofil sind in

Abbildung 4.1.2 dargestellt. Es wurde ein elliptisches Strahlprofil mit einer großen bzw. kleinen Halbachse von 4,61 mm bzw. 4,02 mm festgestellt, was einer Elliptizität von 0,87 entspricht. Des Weiteren weist die Phasenfront nur geringe Aberrationen bzw. Abweichungen von der idealen Wellenfront (Gauß) bei einer Standardabweichung des Wellenfrontfehlers von 0,24 auf.

Die Beobachtung der Strukturierung erfolgt in-situ durch eine CCD-Kamera unter Zuhilfenahme eines dichroischen Spiegels und einer roten Lichtquelle. Dabei durchscheint das rote Licht die Probe, wird anschließend durch das Objektiv aufgefangen und durch den dichroischen Spiegel transmittiert, bevor es auf die CCD-Kamera trifft. Die Struktur ist selbst aufgrund geringer Brechzahlunterschiede zwischen unbelichtetem und belichtetem Material gut sichtbar für Strukturgrößen ab eins bis zwei Mikrometer.

Das Positionierungssystem besteht aus drei druckluftgelagerten linearen Verschiebetischen (*Aerotech*), die eine relative Bewegung des Fokusbereichs zur Probe in alle drei Raumrichtungen (x , y , z) ermöglichen. Der Gesamtverfahrweg beträgt 150 mm (in x -Richtung) bzw. 100 mm (y -, z -Richtung) bei einer Positionierungsgenauigkeit von $< 1 \mu\text{m}$. Die maximale Beschleunigung der Verschiebetische liegt bei 10 m/s^2 , die maximale Positionierungsgeschwindigkeit bei 300 mm/s . Die in dieser Arbeit eingesetzten Konfigurationen des Positionierungssystems bzw. die Belichtungsstrategien sind in **Kapitel 4.1.3** näher beschrieben.

Die Software *M3D Control*^[268] zur Steuerung der Anlage (Positionierungs-, Observierungssystem, AOM, Leistungsregelung) beinhaltet neben rudimentären Funktionen zur manuellen Steuerung auch automatisierte Routinen, welche als Module in die Software integriert sind. Diese Module erlauben die Herstellung von Voxel- und Linienfeldern nach dem Ascending-Scan-Verfahren^[76] sowie auch die Verarbeitung von 3D-Modellen im STL (Stereotype Lithography)-Dateiformat. Die Module übersetzen die entsprechenden Aufgaben in die Maschinensprache G-Code^[269], welcher als txt-Datei an den Controller des Positionierungssystem übertragen wird.

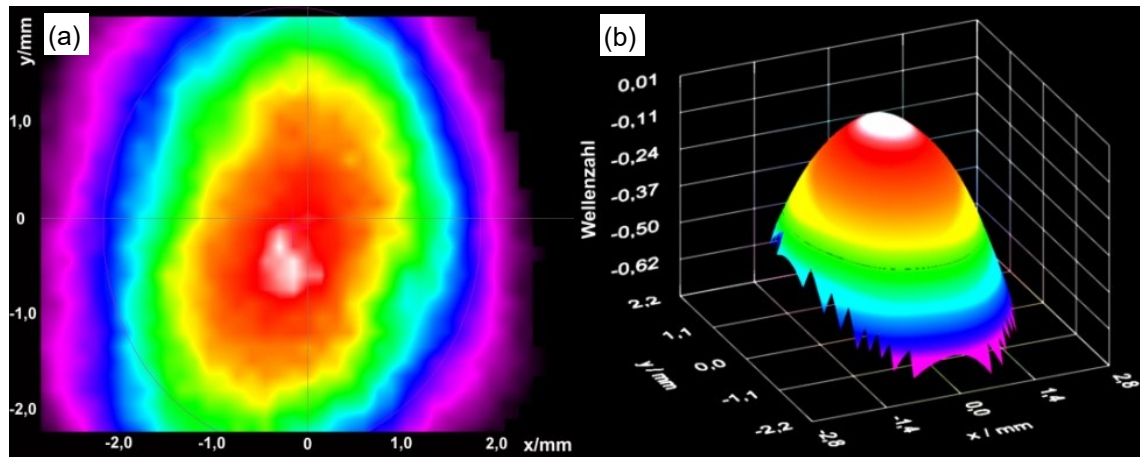


Abbildung 4.1.2: (a) Strahlprofil und (b) Phasenfront des Laserstrahls vor Einkopplung in das Objektiv wurde mit Hilfe eines Shack-Hartmann-Sensors bestimmt.

4.1.2 Prozesskette zur Erzeugung von beliebigen Strukturen

Die Herstellung von beliebigen Strukturen, wie z. B. von Voxeln, Linien oder Scaffolds, umfasst eine Reihe von Prozessschritten, welche nun im Folgenden skizziert werden. Dabei ist anzumerken, dass für die Fabrikation von einfachen Linien und Voxeln die Prozessschritte 1 und 2 nicht relevant sind.

- **Prozessschritt 1 (Design und Aufbereitung von CAD-Modellen):** Zur Erzeugung oder Abänderung von zu strukturierenden dreidimensionalen CAD-Modellen wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Programme verwendet:
 - *AutoCAD® Inventor 2009*: Das CAD-Programm erlaubt das Designen und Erstellen von geometrischen 3D-Modellen sowie das Durchführen von Bool'schen Operationen, d. h. die Verknüpfung verschiedener 3D-Modelle zu einem einzigen Modell^[270].
 - *K3D Surf* (Freeware) ist ein Oberflächengenerator, der mathematische Formeln visualisiert und als 3D-Model auslesen kann^[271].

Die Modelle werden im Hinblick auf die jeweilige Anwendungsperspektive entworfen. Damit die Verarbeitbarkeit durch die Strukturierungssoftware gewährleistet ist, müssen die 3D-Modelle eine geschlossene Oberfläche besitzen und als STL-Datei vorliegen. Bei der Erstellung von funktionellen Scaffold-Modellen ist die Vereinigung von Freiform-3D-Modellen, welche z. B. aus Computertomographie(CT)-Daten generiert wurden, und entworfenen Porenstrukturen wünschenswert. Dies kann mit Hilfe von Bool'schen Operationen (Schnittmenge) realisiert werden, wie es in **Abbildung 4.1.3** am Beispiel eines Handknochens (Phalanx) dargestellt ist.

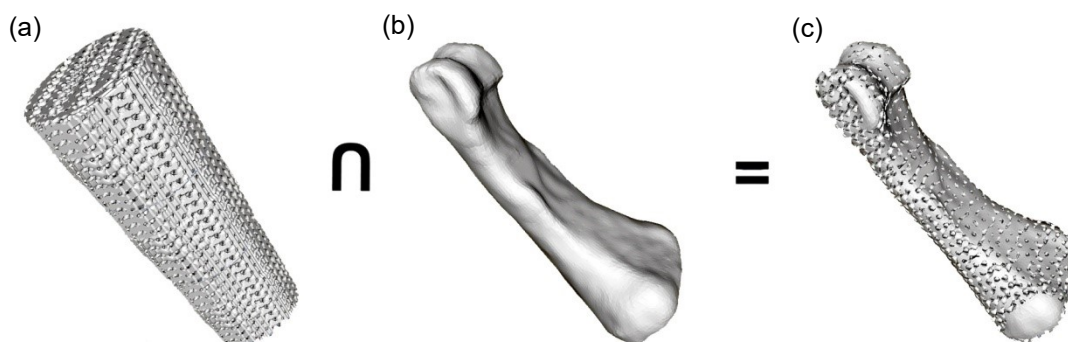


Abbildung 4.1.3: Schnittmenge zweier 3D-Modelle führt zum porösen Scaffold-Design (Einzelbild (b) nach [272]).

- **Prozessschritt 2 (Aufbereitung von STL-Dateien):** Die 3D-Modelle werden durch die Strukturierungssoftware aufbereitet, wobei Trajektorien generiert werden, entlang welcher der Fokus des Objektivs relativ zu der Probe durch das Positionierungssystem geführt wird. Dazu wird als erstes das Model entlang der optischen Achse (z -Richtung) in Schichten geschnitten, was auch als „slicen“ bezeichnet wird. Man erhält die geschlossenen Konturlinien des 3D-Modells in einem einstellbaren Abstand, welcher fortan als Slice-Abstand bezeichnet wird. Im zweiten Schritt wird die durch die Konturlinien definierte Ebene (x - y -Ebene) mit geraden Linien gefüllt („hatchen“), welche wahlweise in x - oder y - Richtung orientiert sind. Der Abstand der Linien wird als Hatch-Abstand bezeichnet. Sowohl diese Linien, als auch die Konturlinien können als Trajektorie zur Strukturierung dienen. Der Hatch- und der Slice-Abstand, welche in **Abbildung 4.1.4** graphisch dargestellt sind, stellen wichtige Parameter für die Strukturierung der Modelle dar. Für die Wahl des Slice-Abstands muss beachtet werden, dass der Überlapp der Voxel gewährleistet ist, d. h. er muss klein genug gewählt werden, damit jede Schicht in Kontakt zueinander steht. Bei der Generierung der Hatch-Linien kann optional eine Beschleunigungsstrecke in Abhängigkeit von der Scan-Geschwindigkeit (Geschwindigkeit der relativen Bewegung zwischen Probe und Fokus bei Belichtung) in die Trajektorie eingerechnet werden. Diese garantiert, dass die gewünschte Scan-Geschwindigkeit vor dem Einschalten des Lasers erreicht ist.

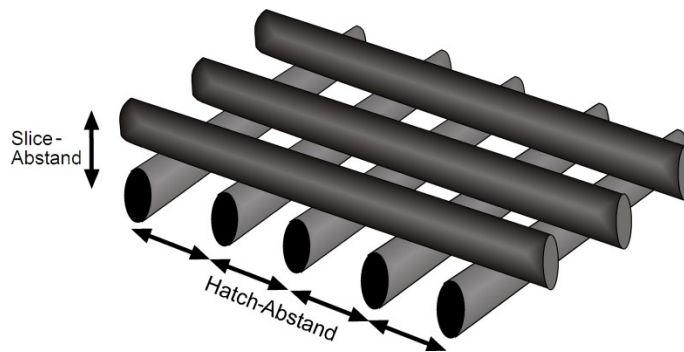


Abbildung 4.1.4: Slice- und Hatch-Abstand definieren die Trajektorien der relativen Laserfokusbewegung.

- **Prozessschritt 3 (Einbau der Probe):** Die Probe wird auf dem Positionierungssystem eingebaut, wobei die Belichtungskonfiguration (vgl. **Kapitel 4.1.3**) bestimmt, ob die Probe auf dem x - y - oder dem z -Verschiebetisch installiert wird.
- **Prozessschritt 4 (Justierung der Anlage):** Wesentliche Bestandteile sind die Kalibrierung der Leistungsmessung unter Berücksichtigung von Verlusten (z. B. durch Clipping des Laserstrahls am Objektiv, etc.), die Justierung des Strahlengangs sowie das Auffinden des Startpunktes der Strukturierung (Grenzfläche zwischen Probenträger und Material).
- **Prozessschritt 5 (Parameter und Belichtung):** In Abhängigkeit des verwendeten Softwaremoduls sind diverse Parametereinstellungen relevant. Nach deren Ausführung wird der G-Code generiert und an den Controller des Positionierungssystems übergeben. Drei verschiedene Software-Module sind standardmäßig in der Anlagensoftware integriert.
 - **STL-Modul:** Nach Aufbereitung der STL-Dateien (s. **Prozessschritt 2**) sind die Parameter Hatch- und Slice-Abstand bereits definiert. Weitere einzustellende Parameter sind die Scan-Geschwindigkeit und die Laserleistung.
 - **Voxel-Feld:** Einstellende Parameter, welche zugleich innerhalb des Feldes variiert werden können, sind Laserleistung, Belichtungszeit, Voxelabstände (dx , dy , dz) und Voxelzahl.
 - **Linien-Feld:** Einstellende Parameter sind: Laserleistung, Scan-Geschwindigkeit, Linienlänge, Linienabstände (dx , dy , dz) und Linienzahl.
- **Prozessschritt 6 (Entwicklung):** Die Entwicklung der erzeugten Strukturen aus den hier verwendeten Hybridpolymeren erfolgt mit einer Mischung aus MIBK (Methylisobutyketon) und Isopropanol. Bei diesem

Vorgang wird das unbelichtete Polymer vollständig entfernt, während das belichtete als solide Struktur auf dem Probenträger in Analogie zur klassischen UV-Lithographie zurückbleibt.

- **Prozessschritt 7 (Trocknung):** Zuletzt wird die fertige Struktur durch Ausdampfen des Lösemittels an der Luft getrocknet.

4.1.3 Belichtungsstrategien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Belichtungs- und Positionierungsstrategien eingesetzt. Der Standardaufbau, d. h. die Probe mit Probenträger ist in der Ebene (x, y) und das Objektiv entlang der optischen Achse (z) beweglich, beinhaltet drei Ausführungsformen (s. **Abbildung 4.1.5 (a-c)**). Der Badaufbau (s. **Abbildung 4.1.5(d)**) ist ein zentraler Aspekt bei der Herstellung von großen Scaffold-Strukturen und wird in **Kapitel 5.3.3** im Detail behandelt.

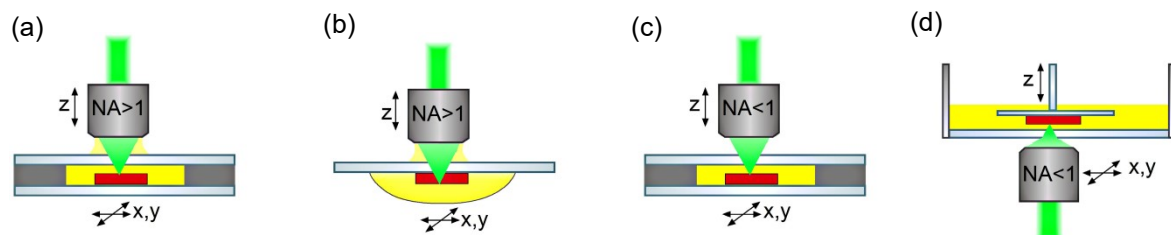


Abbildung 4.1.5: Belichtungs- bzw. Positionierungsstrategien: (a, b) Standardaufbau mit Immersionsölobjektiv, (c) Standardaufbau mit Luftobjektiv und (d) Badaufbau.

In der Ausführungsform aus **Abbildung 4.1.5 (a)** wurde ein Öl-Immersions-Objektiv (Zeiss) mit einer NA von 1,4 und einen Arbeitsabstand von etwa 300 μm eingesetzt. Die Probe selbst besteht aus einer Menge an Harz, welche durch zwei Mikroskop-Deckgläser mit Dicken von jeweils 170 μm und einem 110 μm dicken Spacer eingeschlossen ist. Die Strukturierung startet an einem Punkt der Grenzfläche des unteren Deckglases mit dem Material, welches als Ankerpunkt dient. Die maximale Strukturhöhe ist durch die Spacer-Dicke bestimmt. Bei größeren Spacer-Dicken begrenzt der Arbeitsabstand (abzüglich der Dicke des Deckglases) die maximal mögliche Strukturhöhe. Der Aufbau erlaubt die Herstellung von Mikrostrukturen mit Strukturgrößen kleiner 100 nm^[38, 155].

Abbildung 4.1.5 (b) zeigt eine Ausführungsform, welche ebenfalls das Öl-Immersions-Objektiv verwendet. Die Probe besteht jedoch lediglich aus einem einzelnen Mikroskop-Deckglas, an dessen Unterseite das Harz als anhaftender Tropfen angebracht ist. Die Strukturierung startet an der Unterseite des Deckglases und setzt sich nach unten hin fort. Dies führt dazu, dass der Strahl im Verlauf der Strukturierung zunehmend durch die bereits verfestigte Struktur geführt wird. Da das verfestigte Harz eine andere Brechzahl besitzt als das flüssige Harz, können Aberrationen des Fokus mit zunehmender Eindringtiefe eintreten, was sich auch auf die Strukturierung auswirkt. Aus diesem Grund ist diese Methode vor allem nur für sehr kleine Strukturen, wie z. B. Linien- oder Voxelfelder, sinnvoll.

Im Zusammenhang mit dem Aufbau aus **Abbildung 4.1.5 (c)** wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Luftobjektive aus dem Hause Nikon verwendet. Diese Achromate besitzen eine NA von 0,45 bzw. 0,60 und einen Arbeitsabstand von 8,2 bzw. 3,6 mm. Die Probe besteht aus einer Menge an Harz, welche durch zwei Mikroskop-Deckgläser und einem Spacer eingeschlossen ist. Hierbei sind unterschiedliche Spacer mit den Dicken 1 bis 10 mm verfügbar. Die maximale Strukturhöhe ist bei diesem Aufbau durch den Arbeitsabstand des verwendeten Objektivs begrenzt. Es können Strukturen von mehreren Millimetern Ausdehnung mit einer minimalen Strukturauflösung von wenigen Mikrometern hergestellt werden. Des Weiteren ist es möglich diese Objektive mit dem Standardaufbau aus **Abbildung 4.1.5 (b)** zu kombinieren.

Zur Herstellung großer Strukturen wird der Badaufbau aus **Abbildung 4.1.5 (d)** eingesetzt. Dieser besteht aus einem Materialreservoir mit transparentem Boden, in welchem eine Probenplattform angebracht ist, welche in axialer Richtung (z) beweglich ist. Die eingesetzten Luftobjektive (Nikon) werden in der Ebene (x, y) be-

wegt und dessen Fokus von unten in das Materialreservoir geführt. Auf diese Weise lassen sich Strukturen herstellen, deren Höhen nicht mehr durch den Arbeitsabstand des Objektivs begrenzt sind.

4.2 Verwendete Materialsysteme

Für die Strukturierung wurden insgesamt drei unterschiedliche ORMOCER®-Systeme verwendet, die sich untereinander in ihrem molekularen Aufbau unterscheiden (s. **Abbildung 4.2.1**).

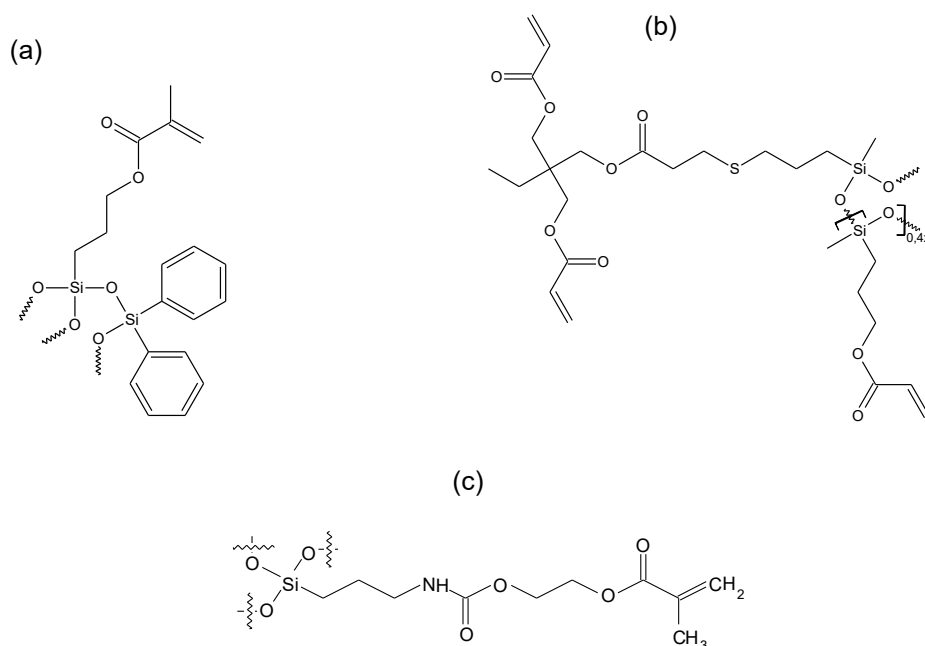


Abbildung 4.2.1: Strukturformeln der Oligomere von (a) OC-I, (b) OC-V und (c) MB-47.

ORMOCER® I (OC-I) ist ein Hybridpolymer, welches v. a. als optisches Material bekannt ist^[126], aber darüber hinaus auch gute Biokompatibilität besitzt^[28, 70]. Die OC-I-Oligomere besitzen als organisch vernetzbare Gruppen Methacrylate und sind darüber hinaus mit Phenyl funktionalisiert, wobei Methacrylat- und Phenylgruppen kovalent an ein anorganisches Si-O-Si-Grundgerüst gebunden sind.

ORMOCER® V (OC-V) ist ein Acrylat-basiertes Material. Organisch vernetzbare Acrylate sind für ihre hohe Reaktivität bekannt und werden daher sehr häufig in der Stereolithographie angewandt^[22]. Zellwachstumsversuche an durch UV-Licht vernetzten Proben zeigten allerdings, dass OC-V nicht biokompatibel gegenüber Maus-Fibroblasten der Linie L929 ist.

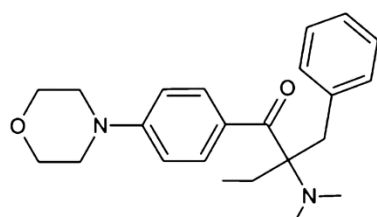
ORMOCER® MB-47 (MB-47) wurde von *M. Beyer* im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und umfangreich charakterisiert^[71]. Das Oligomer besteht aus einer Methacrylat-Gruppe, welche über eine physiologisch spaltbare Carbamatgruppe mit dem anorganischen Grundgerüst Si-O-Si verbunden ist. Daraus resultiert die Eigenschaft der partiellen physiologischen Degradierbarkeit. Vorgenommene Zelltests an durch UV-Licht vernetzten Proben haben gezeigt, dass eine sehr gute Biokompatibilität gegenüber Maus-Fibroblasten L929 gegeben ist.

Als Photoinitiator wurden zwei Produkte der Firma Ciba Geigy (jetzt Bestandteil der BASF), zum einen Irgacure® 369 und zum anderen Irgacure® Oxeo2, verwendet, deren Strukturformeln in **Abbildung 4.2.2** dargestellt sind. Irgacure® 369 (im Folgenden auch als Ini1 bezeichnet) wurde bereits in einigen Publikatio-

nen eingesetzt^[35, 48, 56]. Er besitzt bei 515 nm einen TPA-Absorptionsquerschnitt von etwa 0,7 GM^[38] (1 GM = 10⁻⁵⁰ cm⁴ · s/(Photon · Molekül)). Der Spaltungsmechanismus wurde bereits in **Kapitel 2.3.1.2** erklärt und wird als Norrish-Typ-I Mechanismus bezeichnet.

Der Photoinitiator Irgacure[®] Oxe02 (im Folgenden auch als Ini2 bezeichnet) ist weit weniger bekannt. Er zeichnet sich durch einen hohen TPA-Absorptionsquerschnitt von etwa 1,4 GM^[38] bei 515 nm und einem Spaltungsmechanismus aus, der sich von dem des Irgacure[®] 369 unterscheidet. Die Reaktion beginnt mit der Spaltung der N–O-Bindungen. Direkt an diese schließen sich weitere Fragmentierungsreaktionen an, wobei ein Iminyl-Radikal entsteht, welches die Vernetzung startet^[71, 273]. Da das Iminyl-Radikal keine weiteren Nebenreaktionen eingehen kann und eine Rekombination aufgrund der Fragmentierung der Spaltprodukte ebenfalls nicht mehr möglich ist, handelt es sich beim Irgacure[®] Oxe02 um einen sehr effizienten Photoinitiator.

(a)



(b)

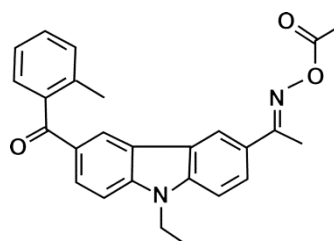


Abbildung 4.2.2: Strukturformeln von (a) Irgacure[®] 369 und (b) Irgacure[®] Oxe02 (nach [273, 274]).

Die im Rahmen dieser Arbeit vorrangig verwendeten Materialformulierungen sind in **Tabelle 4.2.1** zusammengefasst. Bei der Präparation der Materialsysteme hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit von Ini2 in den Methacrylatsystemen OC-I und MB-47 zu schlecht ist, weshalb dieser nur zusammen mit OC-V verwendet wurde.

ORMOCER [®] -Typ	Photoinitiator	Konzentration (Gew.-%)
OC-I	Ini 1	0,1; 0,5; 1; 2
OC-V	Ini 1	2
OC-V	Ini 2	2
MB-47	Ini 1	2

Tabelle 4.2.1: Materialformulierungen und eingesetzte Initiatorkonzentrationen.

4.3 Methoden zur Charakterisierung von Materialien und Strukturen

Zwei Analysemethoden und deren theoretische Grundlagen, welche im Folgenden nun detailliert behandelt werden, sind die konfokale μ -Raman-Spektroskopie und die Druckfestigkeitsprüfung. Bei beiden Methoden sind die Theorie und die Messmethodik essentiell für die Auswertung der Messresultate. Die μ -Raman-Spektroskopie erlaubt die semiquantitative Bestimmung des Vernetzungsgrads des Materialsystems, während mit Hilfe der Druckfestigkeitsprüfung die mechanischen Eigenschaften von vernetzten Strukturkörpern quantifiziert werden können.

Die Strukturbestimmung der Proben wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie realisiert. Des Weiteren wurden Materialdichten mit dem Archimedischen Prinzip^[266] und Viskositäten mit dem Kegel-Platte-Verfahren^[267] bestimmt.

4.3.1 Konfokale μ -Raman-Spektroskopie

Für die experimentelle Bestimmung des Vernetzungsgrades der hergestellten Strukturen wird die konfokale μ -Raman-Spektroskopie angewandt, ein spektroskopisches Verfahren, welches schon häufig für die Untersuchung von Synthese und Polymerisation von Hybridpolymeren verwendet wurde^[151, 275-279]. Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende Material mit monochromatischem, stark fokussiertem Licht bestrahlt und das Streuspektrum mit einem Spektrometer bestimmt. Aufgrund inelastischer Streuung sind neben der eingestrahlten Frequenz, welche durch elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) verursacht wird, auch andere Frequenzbanden zu beobachten. Deren Frequenzunterschiede zum eingestrahlten Licht werden durch die für das Material charakteristischen Energien von Schwingungs- und Rotationsniveaus, etc. definiert und erlauben daher den Rückschluss auf die Zusammensetzung des Materials.

4.3.1.1 Der Raman-Effekt und Entstehung der Schwingungsspektren

Der inelastische Streuprozess wird auch als Raman-Effekt^[280] bezeichnet. Dieser beschreibt die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht, bei der entweder ein Energieübertrag von Licht auf Materie (Stokes-Banden) oder von Materie auf Licht (Anti-Stoke-Banden) und damit eine Frequenzverschiebung bzw. Raman-Verschiebung des gestreuten Lichts gegenüber dem eingestrahltem Licht stattfindet^[78, 79, 281]. Hier spielen die diskreten Schwingungszustände der Moleküle eine wichtige Rolle, welche wahlweise Energie aufnehmen (angeregt werden) oder abgeben (abgeregt werden). Das Prinzip der inelastischen und elastischen Streuung sowie die resultierenden Schwingungsbanden sind schematisch in **Abbildung 4.3.1** dargestellt.

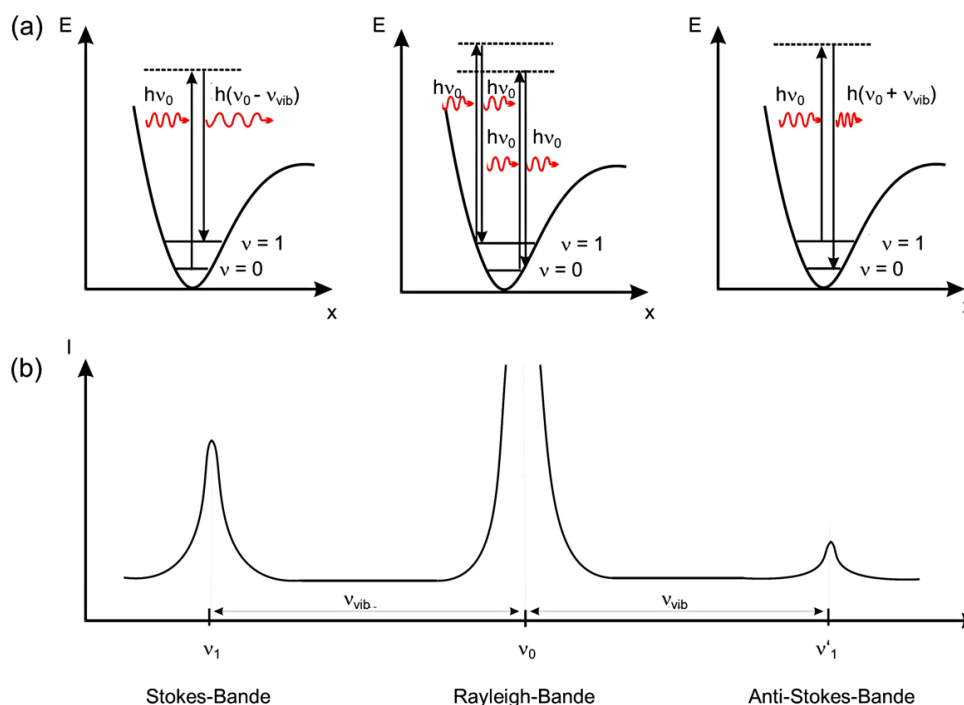


Abbildung 4.3.1: (a) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Streumechanismen (die Energieniveaus mit durchgezogener Linie sind Schwingungszustände und die mit gestrichelter Linie sind virtuelle Niveaus mit sehr kurzer Lebensdauer im Bereich von 10^{-18} s). (b) Darstellung der Absorptionsbanden der Streumechanismen (aus [151]).

Die physikalische Grundlage der Streuung liegt in der Polarisierbarkeit von Atomen begründet (vgl. **Kapitel 2.1.2**). Die Polarisierbarkeit α ist der Proportionalitätsfaktor des linearen Zusammenhangs $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ zwischen dem anregenden elektrischen Feld \vec{E} und dem induzierten Dipolmoment $\vec{\mu}$. Sie ist ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver relativ zu negativer Ladung im Molekül/Atom beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. Je höher die Polarisierbarkeit, desto leichter kann ein Dipolmoment durch ein elektrisches Feld induziert und das System zum Schwingen angeregt werden.

Der Raman-Effekt ist wie die TPA ein nichtlinearer optischer Effekt dritter Ordnung. Eine eingehende quantenmechanische Herleitung des Raman-Effekts kann in zahlreichen Quellen nachvollzogen werden^[78, 79]. Ein wichtiges Resultat der quantenmechanischen Betrachtungen ist die Auswahlregel der Raman-Spektroskopie, welche besagt, dass die inelastische Streuung nur dann auftreten kann, wenn sich während der Schwingung des Moleküls die Polarisierbarkeit ändert.

Die Anti-Stokes-Streuung, bei der das eingestrahlte Licht eine Energiezunahme von $h\nu_{vib}$ erfährt, ist bei üblichen Messbedingungen ($T \approx 25 \text{ °C}$) aufgrund der nach Boltzmann verteilten Besetzung der Energie- und Schwingungsniveaus von wesentlich geringerer Intensität als die Stokes-Streuung^[78]. Aus diesem Grund werden in der Raman-Spektroskopie die Stokes-Banden bevorzugt gemessen. Des Weiteren handelt es sich bei der Raman-Streuung um einen äußerst ineffektiven Prozess, dessen Intensität durch die folgende Abhängigkeit bestimmt ist^[282]:

$$I_{inel.} = I_0 \cdot \left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right)_0^2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda} \right)^4, \quad (4.3.1)$$

mit der eingestrahnten Intensität I_0 , der Polarisierbarkeit α , dem Bindungsabstand q_v und der eingestrahnten Wellenlänge λ .

4.3.1.2 Experimenteller μ -Raman-Aufbau

Der verwendete konfokale μ -Raman-Aufbau (Alpha 300 WiTec) ist schematisch in **Abbildung 4.3.2** skizziert. Hierbei wird ein monochromatischer cw-Laser der Wellenlänge 532 nm mit Hilfe eines Objektivs auf die Probe fokussiert. Das elastisch und inelastisch gestreute Licht wird durch das Objektiv aufgefangen und durch einen Strahlteiler sowie durch einen holographischen Notch-Filter, der eine Bandsperre für einen kleinen Spektralbereich generiert, geführt. Beide Elemente bezwecken, dass das elastisch gestreute Licht fast vollständig aus dem Strahl entfernt wird. Schließlich koppelt das inelastische Streulicht in einen Lichtwellenleiter ein, welcher das detektierte Signal zum Spektrometer führt. Der Lichtwellenleiter fungiert als eine Art Lochblende (Pinhole) und blendet sämtliches Licht außerhalb des Fokus' aus, wobei die Größe der Blende die örtliche Auflösung sowie die Bandenintensität beeinflusst.

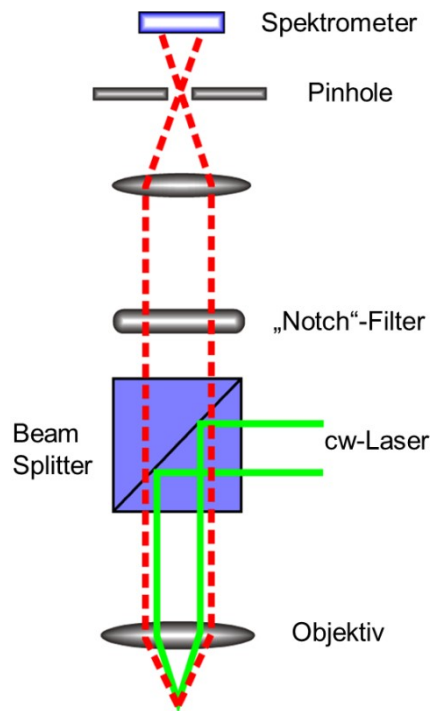


Abbildung 4.3.2: Schematische Darstellung des μ -Raman-Aufbaus sowie des Strahlengangs des Laserlichtes (grün) und des gestreuten Lichtes (rot).

4.3.1.3 Bestimmung des Vernetzungsgrads

Aus **Kapitel 2.3.1** ist bekannt, dass die C=C-Bindung der ORMOCER[®]-Oligomere durch die radikalische organische Vernetzung radikalisiert und in C-C-Bindungen umgesetzt werden. Daraus resultiert eine Intensitätsabnahme der Bande der C=C-Streckschwingung bei etwa 1640 cm^{-1} mit fortschreitender Vernetzung, welche bei Anwesenheit einer geeigneten Referenzbande semiquantitativ ausgewertet werden kann. Dabei ergibt sich der Umsetzungsgrad p , der im folgenden auch Vernetzungsgrad oder Konversionsgrad genannt wird, aus Gleichung (2.3.1) zu^[153, 283, 284]:

$$p = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{A_{C=C}}{A_{Ref}} / \frac{A'_{C=C}}{A'_{Ref}} \right) \right]. \quad (4.3.2)$$

$A_{C=C}$ bzw. A_{Ref} sind die Flächen unter der C=C- bzw. Referenzbande der zu vermessenden (polymerisierten) Probe. Als Referenzbande wird ein Peak gewählt, welcher unabhängig vom Fortschreiten der Polymerisation ist. Meist wird hierbei die Bande der Carbonylstreckschwingung (C=O) zwischen 1720 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} gewählt^[153, 283, 284]. $A'_{C=C}$ bzw. A'_{Ref} sind dagegen die Flächen der gleichen Banden des unvernetzten Materials, so dass der relative Umsatz der C=C-Bindungen durch Gleichung (4.3.2) gegeben ist.

4.3.2 Messung der Druckfestigkeit

Bei der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Körpern und Materialien wurde der Druckfestigkeitsmessung anderen Methoden (Zugfestigkeitsmessungen, Biegetests) den Vorzug geben. Dies hat im Wesentlichen praktische Gründe. Zum einen wurde abgeschätzt, dass die Herstellungszeit von zylindrischen Proben (für die Druckfestigkeitsmessung) kürzer ist als von Zug- und Biegestäbchen. Zum anderen ist zu erwarten, dass poröse Strukturen im filigranen Stäbchen-design erhebliche Probleme bezüglich Stabilität und Probehandhabung verursachen.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Druckfestigkeitsmessung knapp erörtert sowie wichtige Begriffe der statischen Mechanik erklärt.

4.3.2.1 Theoretische Grundlagen

Unter Mechanik versteht man den Einfluss von Kräften auf die Form und Bewegung von Körpern und Systemen. Man unterscheidet zwei Arten von Mechanik, die statische und die dynamische Mechanik. Die statische Betrachtung nimmt an, dass das zu betrachtende System in Ruhe ist, d. h. dass die Summe aller Kräfte und Momente gleich null ist. Die dynamischen Studien hingegen betreffen die Bewegung eines Systems oder Körpers, welche durch Kräfte hervorgerufen werden^[285].

Die Messung mechanischer Eigenschaften, wie z. B. Elastizitätsmodul oder maximale Druckfestigkeit, ist Gegenstand der statischen Mechanik. Die meisten Verfahren diesbezüglich nutzen den Einfluss einer gerichteten Kraft (Kraftvektor \vec{F}) auf einen fixierten Körper, was in einer Verformung des Körpers, d. h. in einer relativen Verschiebung von Strukturelementen des Körpers, resultiert. Man unterscheidet drei Arten von Kräften, die Zugkraft, die Druckkraft oder die Scherkraft, welche alle durch ihre Richtung und ihre Wirkungsweise auf den Körper bestimmt sind. Diese sind in **Abbildung 4.3.3** schematisch dargestellt^[285].

Gängige Verfahren vermessen die auftretenden Kräfte mit Hilfe einer Kraftdose, wobei die totale Verformung des Probenkörpers in Richtung der Kraft durch die Bewegung des Kraftaufnehmers definiert ist. Auf diese Weise werden Kraft-Weg-Diagramme aufgezeichnet, welche das mechanische Verhalten der Probe widerspiegeln und die Bestimmung von strukturbedingten und materialbedingten Charakteristika erlauben. Um allerdings verschiedene Proben miteinander vergleichen zu können, ist die Umwandlung in normalisierte Spannungs-Deformations-Diagramme nötig. Diese erhält man durch Transformation der physikalischen Größen Kraft und Weg in Spannung und Deformation unter Berücksichtigung der Probengeometrie^[285].

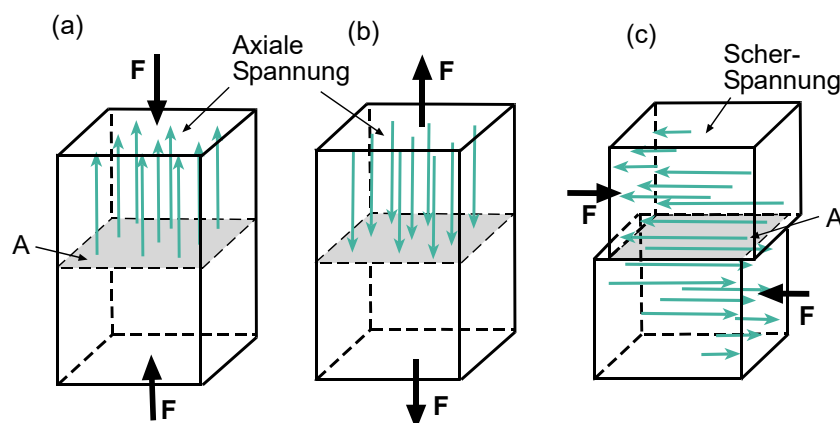


Abbildung 4.3.3: Schematische Darstellung von (a) Druck-, (b) Zug- und (c) Scherkräften auf einen statischen Körper (nach [285]).

Die Spannung $\vec{\sigma}$ kann als normalisierte Kraft angesehen werden und ist definiert durch^[285]:

$$\vec{\sigma} = \frac{\vec{F}}{A}, \quad (4.3.3)$$

mit A als die Angriffsfläche der Kraft. Die axiale Spannung kann sowohl Zugspannung als auch Druckspannung sein. Unter transversaler Spannung bzw. Scherspannung versteht man die Spannung, welche entsteht, wenn eine Kraft parallel zur Körperoberfläche wirkt (vgl. **Abbildung 4.3.3 (c)**).

Das Wirken einer Kraft bzw. Spannung auf einen Körper ruft eine Deformation hervor. So verformt sich ein Körper der Länge L um den Betrag ΔL . Die relative Deformation bzw. Verformung ε ist definiert als^[285]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}. \quad (4.3.4)$$

Ein typisches Beispiel eines Spannungs-Verformungs-Diagramms ist in **Abbildung 4.3.4** dargestellt. Der Kurvenverlauf beinhaltet verschiedene charakteristische Bereiche. Im Hook'schen oder linearen Bereich liegt eine direkte Proportionalität zwischen Spannung und Deformation vor. Die Deformation ist reversibel. Die Proportionalitätskonstante wird als das Elastizitätsmodul E_{mod} bezeichnet und gibt die Steigung der Kurve an. Der elastische Bereich geht am „Yield-Point“ in einen stark nichtlinearen Verlauf über. Hier liegt in der Regel ein plastisches Materialverhalten vor, d. h. die Verformung ist nun irreversibel. Bei Kunststoffen ist die plastische Verformung meist mit einem hohen viskoelastischen Anteil gekoppelt^[286], was dazu führt, dass bei Entlastung die Verformung mit zeitlicher Verzögerung teilweise kompensiert wird. Letztendlich kommt es zum Bruch bzw. Versagen des Probenkörpers. Der maximale Spannungswert wird als die maximale Bruchfestigkeit bezeichnet. Die Fläche unter der Kurve stellt die bis zum Bruch durch den Körper aufgenommene Energie dar^[285].

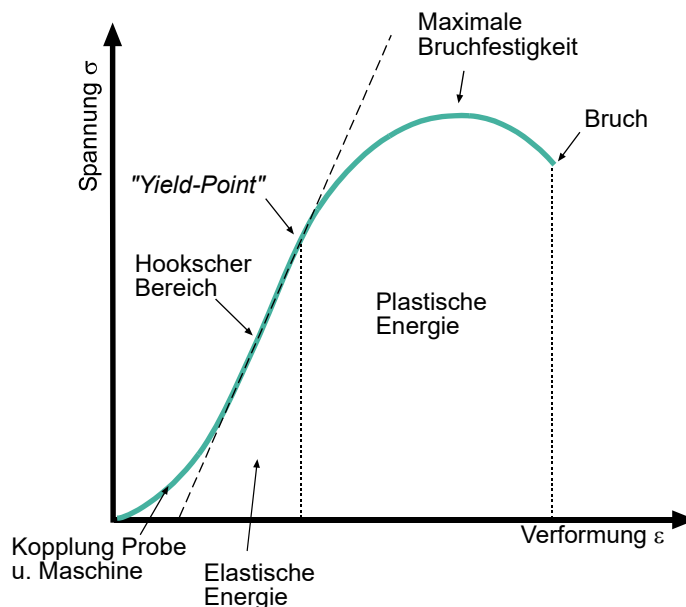


Abbildung 4.3.4: Typisches Beispiel eines Spannungs-Verformungs-Diagramms (nach [285]).

Wird ein Probenkörper beispielsweise durch Druck in axialer Richtung komprimiert, dann nimmt im Gegenzug dessen die transversale Ausdehnung zu. Das Verhältnis zwischen relativer Ausdehnung ε_{trans} und der relativen Kompression ε_{axial} wird als das Poisson-Verhältnis bezeichnet^[285].

Dieser Zusammenhang ist auch für Zugbelastungen gegeben. In diesem Fall nimmt die transversale Breite ab. Das Poisson-Verhältnis ist i. Allg. kleiner 0,5. Dies kommt daher, da der Probenkörper unter Zugbelastung nicht sein Volumen verkleinern bzw. unter Kompression vergrößern kann.

4.3.2.2 Mechanische Eigenschaften von anorganisch-organischen Hybridpolymeren

ORMOCER®e sind amorphe Materialien, deren polymere Ketten zufällig im dreidimensionalen Raum angeordnet sind. Ist ein homogener Vernetzungsprozess gegeben, weisen ORMOCER®e auf makroskopischer Ebene eine hohe strukturelle Homogenität auf. Werden sie durch eine äußere Kraft verformt, dann werden die molekularen (kovalenten) Bindungen gestreckt und verdreht. Aus diesem Grund ist der mikroskopische Aufbau entscheidend für die mechanischen Eigenschaften der ORMOCER®e. So können diese durch Variation der Netzwerkdichte, was beispielsweise durch das Einbringen von „Spacern“ zwischen den anorganischen und organischen Gruppen realisiert werden kann, oder auch durch Netzwerkfüllstoffe eingestellt werden^[123, 287]. Hohe Netzwerkdichte, kurze Spacer und auch der Einsatz von Netzwerkfüllstoffen, führen zu hohen Elastizitätsmodulen. Das Spektrum an erreichbaren Elastizitätsmodulen von ORMOCER®en reicht von etwa 70 MPa bis 17000 MPa^[123, 287].

Die Netzwerkdicke des ORMOCER[®]s wird ebenfalls durch den erreichten Vernetzungsgrad des Materials beeinflusst. Dementsprechend sind bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden auch verschiedene mechanische Eigenschaften zu erwarten. So wird ein höherer Umsetzungsgrad von C=C-Bindungen gemeinhin mit höheren Härte-Werten in Verbindung gebracht^[288, 289].

Die meisten Polymere und auch die ORMOCER[®]e zeichnen sich durch viskoelastisches Verhalten aus, was einer Kombination aus viskosem und elastischem Verhalten entspricht^[290]. Es beruht auf einer zeitverzögerten Gleichgewichtseinstellung der Makromoleküle zueinander während oder nach der mechanischen Belastung. Diese Vorgänge können Streck- oder Entschlaufungsvorgänge der Makromoleküle sein^[290]. Die Viskoelastizität hat zur Folge, dass die Geschwindigkeit der Verformung sowie die Temperatur Einfluss auf das Spannungs-Verformungs-Verhalten des Probenkörpers hat. Dabei ist bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit und einer Erniedrigung der Temperatur ein steilerer Anstieg der Spannungs-Verformungs-Kennlinie und damit ein größeres Elastizitätsmodul zu erwarten. Die Viskoelastizität kann gemeinhin durch folgende Merkmale in Erscheinung treten^[291]:

- **Relaxation:** Wird ein Körper ruckartig deformiert und die Deformation anschließend aufrechterhalten, dann ist mit der Zeit ein Rückgang der Spannung zu verzeichnen.
- **Hysterese:** Ein Körper, der zyklisch be- und entlastet wird, besitzt in den Phasen der Be- und Entlastung unterschiedliche Elastizitätsmodule.
- **Kriechen:** Ein Körper, der unter einer konstanten Spannung steht, erfährt eine mit der Zeit fortschreitende Deformation.

Die plastische Verformung von amorphen Polymeren tritt inhomogen auf, d. h. es bilden sich Verformungszonen^[292]. Es können zwei Arten der Deformation unterschieden werden^[292]: Scherbanden und Mikrorisse. Scherbanden sind schmale Zonen starker Scherverformungen und treten in einem Winkel von 45° zu der Hauptspannung auf. Hierbei orientieren sich Polymerketten entlang dieser Scherbanden, ohne dass eine Volumenänderung stattfindet. Die Scherbandenbildung unterstützt die Belastbarkeit des Materials, da es sich hierbei um einen energievernichtenden Prozess handelt. Mikrorisse sind Bereiche, welche aus kleinen Lücken sowie aus stark deformiertem Polymer bestehen. Diese Zonen sind bevorzugt senkrecht zur Spannungsachse orientiert, wobei die molekularen Ketten selbst parallel zur Spannungsachse ausgerichtet sind. Die Bildung von Mikrorissen stellt den plastischen Verformungsmechanismus dar, der besonders bei spröden Polymeren von Bedeutung ist, aber auch in duktilen Polymeren auftreten kann. Bei letzteren ist Scherbandenbildung der dominante plastische Verformungsmechanismus.

4.3.2.3 Experimenteller Aufbau

Die Druckfestigkeitsmessungen wurden mit der Universalprüfmaschine Z100 der Firma Zwick/Roell aus Ulm durchgeführt. Es wurden zylindrische Proben von der Größe weniger Millimeter durch ein Werkzeug mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 3 mm/min komprimiert. Als Kraftaufnehmer wurden die 100 N- und die 5 kN-Messdosen eingesetzt. Durch Auslesen der Kraft bei Verformung wurden Spannungs-Verformungs-Diagramme aufgenommen. Das Elastizitätsmodul wurde aus der Steigung des Hook'schen Bereichs der Messkurve bestimmt.

Die Herstellung der zylindrischen Proben wurde mit 2PP als auch mit 1PP realisiert und ist in **Kapitel 5.2.3.1** ausführlich beschrieben.

4.3.3 Dichtebestimmung nach dem Archimedischen Prinzip

Das Archimedische Prinzip^[266] wird für die Messung von Dichten angewandt. Es besagt, dass die Auftriebskraft eines Körpers in einem Medium genauso groß ist wie die Gewichtskraft des vom Körper verdrängten Mediums. Es erlaubt die Bestimmung der Dichte eines massiven Körpers ohne das Volumen des Körpers zu kennen. Eine detaillierte Beschreibung des Prinzips ist beispielsweise in *Bergmann & Schäfer*^[293] gegeben.

4.3.4 Viskositätsbestimmung mittels Kegel-Platte-Verfahren

Die Viskosität der ORMOCER®e wurde mit einem Rheometer bestimmt, welches das Kegel-Platte-Verfahren^[267] anwendet. Bei diesem Verfahren rotiert ein Kegel (mit sehr flachem Winkel) in einem genau definierten Abstand über einer Platte, wobei sich das Material in dem entstehenden Spalt befindet. Aus der ermittelten Schubspannung, der Drehzahl sowie aus den bekannten geometrischen Kegeldaten lässt sich die Viskosität berechnen.

4.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erlaubt die Erzeugung von stark vergrößerten Abbildern eines Objekts. Dies wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls erreicht, der über das abzubildende Objekt geführt wird und mit diesem wechselwirkt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise kann in *Goldstein et al.*^[294] nachvollzogen werden. Im Rahmen der Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop *Supra 25* der *Carl Zeiss AG* verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit präsentiert und diskutiert. Insgesamt stehen drei Schwerpunktbereiche im Vordergrund. Im ersten Abschnitt wird die Zwei-Photonen-Polymerisation unter Berücksichtigung der experimentellen Randbedingungen theoretisch untersucht. Dabei werden die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Mechanismen des Voxelbildungsprozesses in technisches und chemisches Wechselwirkungsvolumen eingeteilt und Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten durch Berechnungen abgeleitet. Des Weiteren werden vor dem Hintergrund der Aufskalierung der Zwei-Photonen-Polymerisation auf der Basis von gekoppelten Differentialgleichungen nach *Uppal & Shiakolas*^[72] umfangreiche Simulationen zur Reaktionskinetik des Prozesses durchgeführt.

Im zweiten Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten ORMOCER®-Systeme mit unterschiedlichen Photoinitiatoren bezüglich ihres Reaktionsverhaltens, ihres Vernetzungsgrades sowie ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert und diskutiert. Die angewandten wichtigsten analytischen Methoden sind die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die μ -Raman-Spektroskopie sowie die Druckfestigkeitsprüfung.

Die Aufskalierung der Zwei-Photonen-Polymerisation wird schließlich im dritten Abschnitt betrachtet. Neben einer ausführlichen Darstellung der diesbezüglichen Herausforderungen werden verschiedene Lösungsmöglichkeiten zur Herstellung makroskopischer Strukturen aufgezeigt. Dabei wird auch ein neuer Belichtungsaufbau vorgestellt, welcher die Herstellung von Strukturen mit theoretisch unbegrenzten Strukturhöhen ermöglicht. Darüber hinaus wird der Einsatz von diffraktiven optischen Elementen zur Parallelisierung bzw. Beschleunigung der 2PP demonstriert.

5.1 Theoretische Betrachtungen und Simulationen zur Voxelbildung

Die Bildung eines Voxels ist ein sehr komplexer und dynamischer Prozess, der durch belichtungs- und materialspezifische Parameter sowie durch die Kinetik der Polymerisationsreaktion bestimmt ist. In **Kapitel 2.3.3** wurde die Einteilung der Voxel bildenden Mechanismen in technisches und chemisches Wechselwirkungsvolumen vorgenommen. Die in diesem Kapitel ausgearbeiteten Fragestellungen betreffen diese unterschiedlichen Mechanismen des Voxelbildungsprozesses. Dabei wird u. a. die IPSF für unterschiedliche Belichtungs-konfigurationen bestimmt sowie ein formeller Zusammenhang zwischen der IPSF und dem technischen Wechselwirkungsvolumen über den Schwellwert hergestellt. Außerdem werden umfangreiche Simulationen zur Reaktionskinetik der 2PP durchgeführt mit dem Ziel, Erkenntnisse über den Einfluss von belichtungs- und materialspezifischen Faktoren auf die Polymerisationsreaktion zu gewinnen.

Die Parameter, die für die Simulationen verwendet werden, sind in **Tabelle 5.1.1** aufgelistet und entsprechen dem verwendeten Laser- und Materialsystem. Die Materialparameter werden in Hinblick auf die Formulierung OC-I mit einem Initiatorgehalt von 2 Gew.-% In1 gewählt. Da für das System nicht alle Größen bekannt sind, wurden z. T. auch Werte anderer oder, wenn möglich, vergleichbarer Materialsysteme herangezogen. Dies gilt für die spezifische Wärmekapazität, den Wärmeleitkoeffizienten, den Radikalfallen-Faktor, die Quanteneffizienz sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

physikalische Größe	Abkürzung	Wert	Einheit
Wellenlänge	λ	515	nm
Pulsdauer	t_p	325	fs
Repetitionsrate	ν	10,1	MHz
Laserleistung	P_L	0,1 - 10	mW
Einkoppelanteil von P_L	ξ	1/3	-
Belichtungszeit	t	0,01 - 100	ms
Strahltaile	w_0	250	nm
Rayleighlänge	z_R	380	nm
chemische Größe	Abkürzung	Wert	Einheit
Quanteneffizienz	ψ	0,99 ^[72]	-
TPA-Querschnitt (Ini1)	σ_2	0,67 ^[38]	GM
Dichte (OC-I)	ρ_{OCI}	1,137 ^[295]	g/ml
Dichte (Ini1)	ρ_{Ir369}	1,18 ^[274]	g/ml
Molare Masse (OC-I)	m_{mol}	377,53 ^[295]	g/mol
Lin. Absorptionskoeffizient	α_1	0,09 ^[295]	dB/cm
Wärmekapazität	c_p	1,47 ^[296]	kJ/(K · kg)
Wärmeleitkoeffizient	$k_{therm.}$	0,22 ^[295]	W/(m · K)
Molare Masse (Ini1)	m_{mol}	366,5 ^[274]	g/mol
Reaktionsenthalpie (OC-I)	H	-50 ^[295]	J/g
Photoinitatorgehalt	P_0	2	Gew.-%
Photoinitiatorkonzentration	$[P]_0$	0,062	mol/l
Monomerkonzentration	$[M]_0$	2,95 ^[295]	mol/l
Propagationskonstante	k_p	10 ⁶ ^[297]	l/(mol · s)
Terminierungskonstante	k_T	10 ⁷ ^[297]	l/(mol · s)
Inhibierungskonstante	k_Z	10 ⁹ ^[297]	l/(mol · s)
Radikalfallen-Faktor	f	0,9817 ^[72, 298]	-

Tabelle 5.1.1: Verwendete Laserstrahl- und Materialparameter für Simulationen zur Reaktionskinetik der ZPP.

Für die spezifische Wärmekapazität c_p wurde ein Literaturwert von Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, da dieses, ebenso wie das Materialsystem OC-I, Methacrylate enthält. Für den Wärmeleitkoeffizienten $k_{therm.}$ wurde der bekannte Wert des ORMOCER®-IV verwendet^[295]. Das ORMOCER®-IV beinhaltet Acrylate als photochemisch vernetzbare Gruppe und wird als Lichtwellenleitermaterial eingesetzt^[299]. Der Radikalfallen-Faktor f wurde den theoretischen Betrachtungen von *Perry & Young*^[298] entnommen. Eine experimentelle Bestimmung dieser Größe wurde nach aktuellem Kenntnisstand bisher nicht durchgeführt. Die Quanteneffizienz ψ wurde nach *Uppal & Shiakolas*^[72] mit 0,99 als sehr hoch angenommen, was dem Wert des Lucirin TPO-L-Initiators entspricht^[300]. Es ist wahrscheinlich, dass sich die Quanteneffizienz des eigentlich eingesetzten Ini1 deutlich davon unterscheidet, was im Rahmen der Betrachtungen allerdings vernachlässigt werden kann. Dies liegt daran, dass ψ definitionsgemäß im Rahmen des mathematischen Modells (s. **Kapitel 2.3.4**) die Quanteneffizienz der Radikalerzeugung darstellt und nur Effekte, welche den Initiator nicht verbrauchen, berücksichtigt. Sie beeinflusst somit lediglich den Betrag der benötigten Laserleistung und nimmt keinen qualitativen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion.

Die Parameter, welche mit großer Unsicherheit behaftet sind und die Polymerisationskinetik gravierend beeinflussen, sind die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p , k_T und k_z . Für ORMOCER®e wurden diese Werte bisher noch nicht bestimmt. Und auch in der Literatur findet man für vergleichbare Materialsysteme z. T. sehr unterschiedliche Angaben oder aber keinerlei Auskunft über die Herkunft der Werte. Beispielsweise geben *Xing et al.*^[297] bei der Betrachtung der 2PP eines Materials, welches aus Methacrylsäure (MAA) als Monomer und Dipentaerythritolhexaacrylat (DEP-6A) als Vernetzer besteht, ein k_p von 10^6 l/mol/s an, während *Uppal & Shiakolas*^[301] ohne Bezug zum Material ein k_p von 10^3 l/mol/s für theoretische Berechnungen verwenden. Die hier im Rahmen der Simulationen verwendeten Werte wurden von *Xing et al.*^[297] übernommen, da das dort verwendete Materialsystem ebenfalls Methacrylate als organisch vernetzbare Gruppen beinhaltet.

5.1.1 Technisches Wechselwirkungsvolumen

Das Aussehen und die Form eines Voxels ist grundlegend durch das technische Wechselwirkungsvolumen bestimmt, welches durch die IPSF und durch den Schwellwert der Reaktion gegeben ist. Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 5.1.1** verdeutlicht. Hier ist die IPSF des Objektivs mit einer NA von 1,4 mit den erzeugten Voxeln bei einer Belichtungszeit von je 10 ms und bei verschiedenen Leistungen gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass bei unterschiedlichen Laserleistungen der Schwellwert in unterschiedlichen Bereichen der IPSF erreicht wird und die Voxeloberflächencharakteristik qualitativ gut mit den jeweiligen Äquiintensitätsflächen der IPSF übereinstimmt.

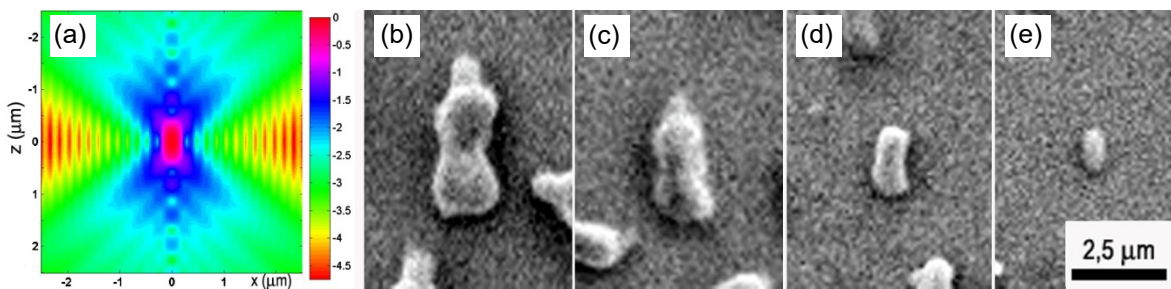


Abbildung 5.1.1: (a) Mit der Software PSFLab^[302] berechnete IPSF (logarithmische Auftragung) und Voxel aus MB-47 (mit 2 Gew.-% InI1), hergestellt bei den Leistungen (b) $P_L = 780 \mu\text{W}$, (c) $P_L = 520 \mu\text{W}$, (d) $P_L = 280 \mu\text{W}$ und (e) $P_L = 120 \mu\text{W}$ mit einer NA von 1,4.

Um die Voxelbildung zu verstehen, ist die genaue Kenntnis der IPSF von großer Bedeutung. Das Aussehen der IPSF ist durch die NA der Fokussieroptik sowie durch die Pupillenfunktion an der Eintrittsapertur maßgebend bestimmt. Trifft der Laserstrahl mit einer räumlich homogenen Intensitätsverteilung auf die Eintrittsapertur, dann werden i. Allg. die geringsten Werte für die Strahltaillen und Rayleigh-Längen erreicht. Die meisten physikalischen Modelle zur Auswertung experimenteller Daten legen der fokalen IPSF näherungsweise einen Gauß-Strahl zu Grunde, welcher auf der paraxialen Theorie basiert (s. **Kapitel 2.2.3**). Des Weiteren werden meist keine sphärischen Aberrationen berücksichtigt, welche im Rahmen der angewandten Belichtungsstrategien durch Grenzflächenbrechung auftreten können und die IPSF signifikant beeinflussen. Die theoretischen Grundlagen hierzu wurden bereits in **Kapitel 2.2.5** ausführlich behandelt.

Im folgenden Abschnitt wird die IPSF der Gauß'schen Näherung^[88, 98] und der vektoriellen Beugungstheorie^[105, 109] miteinander verglichen, um die Tauglichkeit der Gauß'schen Näherung für die formelle Beschreibung der IPSF im Experiment zu beurteilen. Dabei werden die Ergebnisse der vektoriellen Theorie als realitätsnah angenommen, da diese, im Gegensatz zur Gauß'schen Theorie, die exaktere Theorie ist und auch für die Berechnung von stark fokussierten Lichtstrahlen geeignet ist (vgl. **Kapitel 8.1**).

Des Weiteren wird die sphärische Aberration in Bezug auf die verwendeten Belichtungsanordnungen der 2PP simuliert und die Ergebnisse diskutiert. Die Berechnungen nach der vektoriellen Theorie wurden mit Hilfe der Software PSF Lab^[302] durchgeführt. Im letzten Abschnitt wird das Schwellwertverhalten als Basis

für die Herleitung eines Modells zur Bestimmung des technischen Wechselwirkungsvolumens in Abhängigkeit von der im Material während der Belichtung deponierten Leistung ausgenutzt.

5.1.1.1 Gauß'sche Näherung und vektorielle Beugungstheorie

In **Abbildung 5.1.2 (a, b)** sind die axialen und radialen Komponenten z und r der normierten IPSF der drei im Rahmen der Arbeit verwendeten Objektive (NA: 1,4, 0,45, 0,6) nach der Gauß'schen Theorie sowie mit der vektoriellen Theorie (*PSF Lab*) berechnet und dargestellt. Die Parameter des Gauß-Strahls, die Strahltaile w_0 und die Rayleigh-Länge z_R wurden für die jeweiligen NAs mit Hilfe von Gleichung (2.2.17) bestimmt. Aus den Gleichungen (2.2.8) und (2.2.11) geht hervor, dass die radiale IPSF einer Gauß-Verteilung und die axiale IPSF einer Lorentz-Verteilung entsprechen.

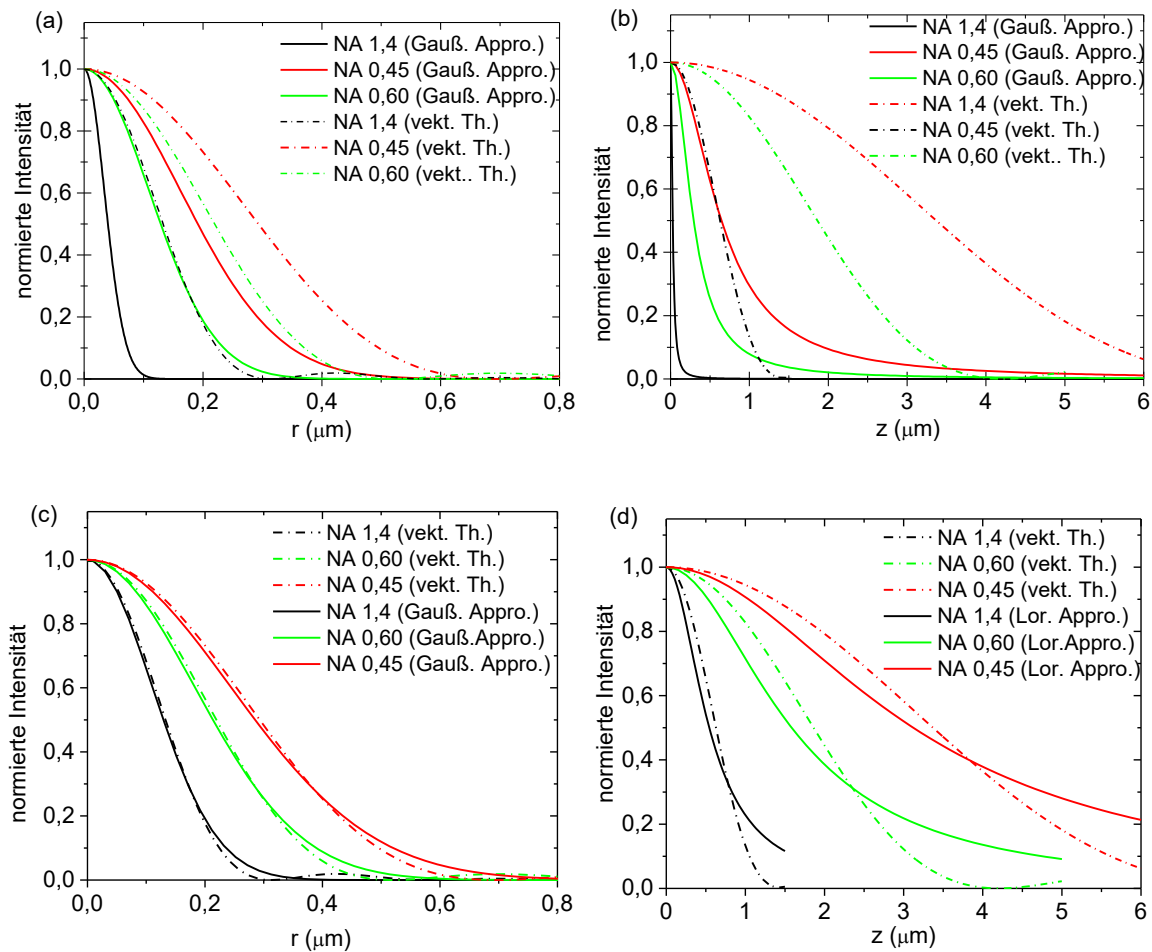


Abbildung 5.1.2: (a, b) Berechnung der radialen (r) und axialen (z) IPSF bei unterschiedlichen NAs nach der vektoriellen bzw. der Gauß'schen Theorie. (c, d) Approximation (Gauß, Lorentz) der radialen und axialen IPSF der vektoriellen Theorie durch die Gauß'sche Theorie.

Bei der Berechnung durch die vektorielle Theorie wurde der Idealfall angenommen, d. h. es wurde eine homogene Intensitätsverteilung an der Eintrittspupille des Objektivs zugrunde gelegt und die Brechzahl n des zu transmittierenden Mediums gemäß dem Designfall für Luftobjektive als $n = 1$ bzw. für das Öl-Immersions-Objektiv als $n = 1,515$ angenommen. Im letzten Fall wird angenommen, dass die Brechzahl des Immersionsmediums gleich der des Standarddeckglases ist. Der Designfall entspricht den experimentellen Gegebenheiten, auf die das Objektiv abgestimmt ist und bei denen eine IPSF ohne sphärische Aberrationen zu erwarten ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass, wie erwartet, bei allen untersuchten NAs erhebliche Abweichungen zwischen den nach der Gauß'schen und denen nach der vektoriellen Theorie berechneten IPSFs existieren. So ist die paraxiale Näherung nicht geeignet, die IPSF bei den betrachteten NAs zufriedenstellend zu berechnen, weil sie, besonders entlang der axialen Richtung (z), zu deutlich schmaleren Intensitätsverteilungen führt.

In **Abbildung 5.1.2 (c, d)** wird die qualitative Form eines Gauß-Strahls mit der IPSF verglichen, die mit Hilfe der vektoriellen Theorie berechnet wurde. Zu diesem Zweck wurden die Kurven der vektoriellen Theorie mit einer Gauß-Verteilung bzw. Lorentz-Verteilung approximiert. Hier zeigt sich, dass die qualitative Form der radialen IPSF gut mit der des Gauß-Strahls übereinstimmt, während die axiale IPSF deutlich von der Form der Lorentz-Verteilung abweicht. Demnach ist die Anwendung der Gauß'schen Theorie zur Beschreibung der axialen IPSF oder auch des axialen fokalen Photonenerflusses F nicht geeignet.

5.1.1.2 Sphärische Aberration

Die Software *PSF Lab*^[302] erlaubt die gleichzeitige Berücksichtigung dreier Medien mit unterschiedlichen Brechzahlen und damit die theoretische Berechnung von sphärisch aberrierten IPSFs. **Abbildung 5.1.3** zeigt eine schematische Darstellung des Strahlengangs durch drei unterschiedliche Medien (n_1, n_2, n_3) im Hinblick auf die verwendeten Belichtungsstrategien (s. **Kapitel 4.1.3**). Hier werden die Fokuspositionen z_d und $z_{d'}$ relativ zum Koordinatenursprung sowie die Fokustiefe d für den nicht-aberrierten Fall und die tatsächliche Fokustiefe d' definiert. Der Betrag von $z_{d'} - z_d$ bzw. $d' - d$ entspricht der Defokussierung des Systems.

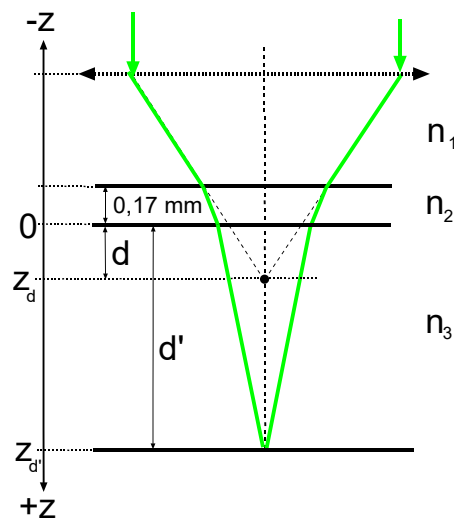


Abbildung 5.1.3: Schematische Darstellung des Strahlengangs nach der Fokussierung durch ein dreischichtiges Medium mit den Brechzahlen n_1 (Immersionsöl oder Luft), n_2 (Mikroskopdeckglas) und n_3 (ORMOCER®).

Es werden folgende Konfigurationen untersucht. Die Simulationsergebnisse sind in **Abbildung 5.1.4** dargestellt.

- **Konfiguration 1:** Das Objektiv mit der NA von 1,4 wird im Standardbelichtungsaufbau (s. **Abbildung 4.1.5 (a, b)**) verwendet. Das fokussierte Licht durchdringt das Immersionsöl ($n_1 = 1,515$), das Mikroskopdeckglas ($n_2 = 1,515$) mit einer Dicke von $170 \mu\text{m}$ und gelangt in das Harz ($n_3 = 1,53$). Der Füllfaktor β_G (s. Gleichung (8.1.13) im Anhang) wird auf null gesetzt, was gleichbedeutend ist mit einer homogenen Intensität an der Eintrittsapertur des Objektivs. $z_d = 0$ (mit $d = 0$) entspricht der Position des Fokusses an der Grenzfläche Deckglas/Harz. Das Objektiv wurde für diesen Fall konzipiert und korrigiert die durch das Deckglas entstehenden sphärischen Aberrationen durch Vorkompensation. Demnach entspricht $z_d = 0$ dem Designfall, wobei dann eine aberrationsfreie IPSF zu erwarten ist.
- **Konfiguration 2:** Das Objektiv mit der NA von 0,6 wird im Standardbelichtungsaufbau sowie im Badaufbau (s. **Abbildung 4.1.5 (c, d)**) verwendet. Das fokussierte Licht gelangt über die Luft ($n_1 = 1$) und das

Mikroskopdeckglas in das ORMOCER®. Der Füllfaktor β_G wird wieder gleich null gesetzt. $z_d = 0$ entspricht der Position des Fokusses bei der Grenzfläche von Deckglas und Harz. Da hier jedoch kein Design-Fall vorherrscht, muss für diesen Parameter eine aberrierte IPSF erwartet werden. Bei Position $z_d = -170 \mu\text{m}$ an der Grenzfläche von Luft und Deckglas ist hingegen die aberrationsfreie IPSF zu erwarten.

- **Konfiguration 3:** Diese Konfiguration entspricht **Konfiguration 2** mit dem Unterschied, dass das Objektiv eine NA von 0,45 besitzt.

Abbildung 5.1.4 zeigt die IPSF einer NA von 1,4 (**Konfiguration 1**) für verschiedene, experimentell relevante Fokustiefen d bzw. Fokuspositionen z_d . Die Ergebnisse zeigen, dass trotz des geringen Brechzahlunterschieds zwischen dem Deckglas und dem Harz eine deutliche Verbreiterung der IPSF auftritt. Die Strahltaille (FWHM) vergrößert sich nur geringfügig von 240 nm ($z_d = 0 \mu\text{m}$) auf 250 nm ($z_d = 75 \mu\text{m}$), die Fokusbereich (FWHM) steigt jedoch deutlich von 510 nm ($z_d = 0 \mu\text{m}$) auf 780 nm ($z_d = 75 \mu\text{m}$) an. Die Maximalintensität bei $z_d = 75 \mu\text{m}$ vermindert sich auf 49 % gegenüber dem Wert für $z_d = 0 \mu\text{m}$, wie die Auftragung aus **Abbildung 5.1.5 (a)** zeigt.

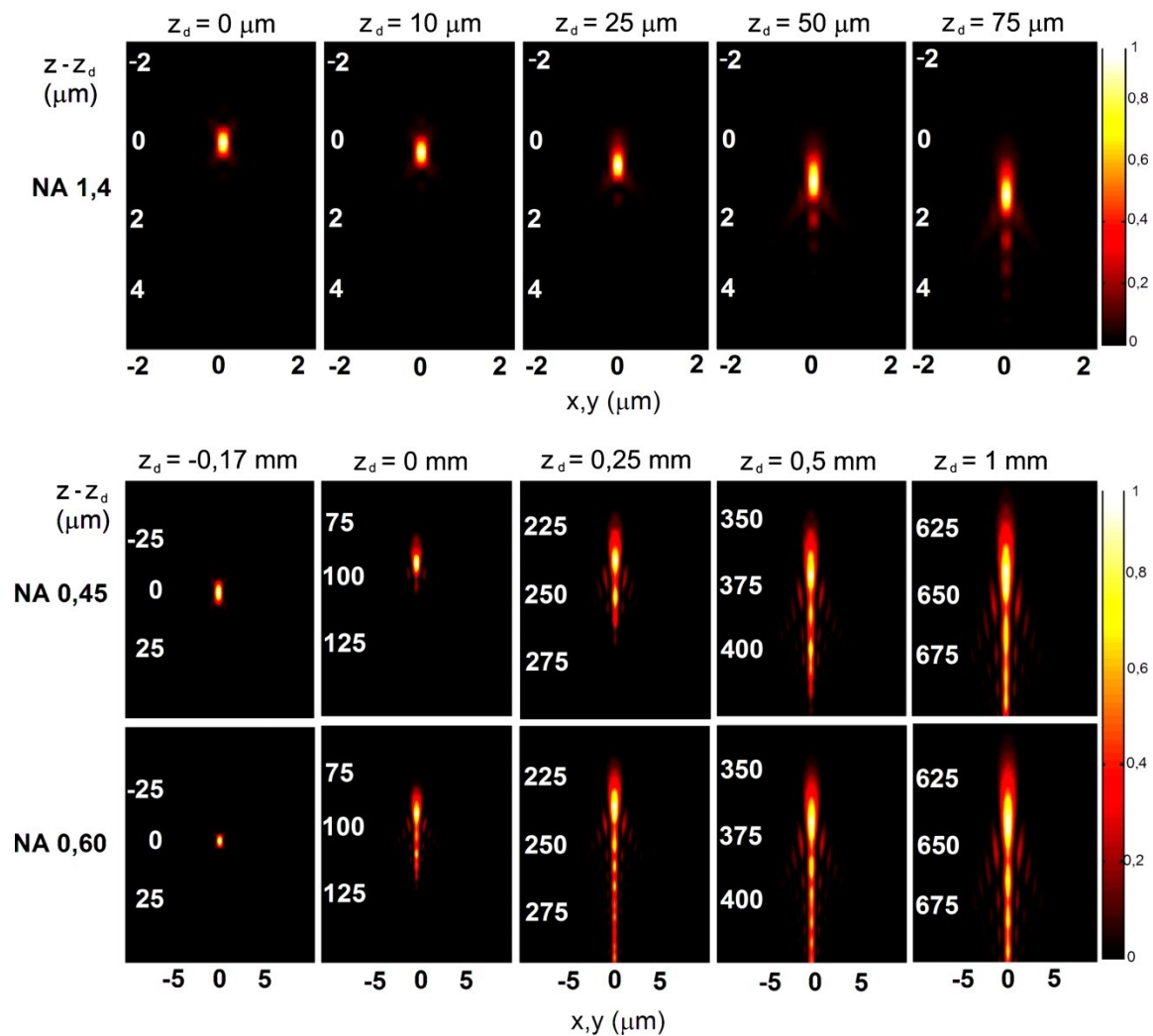


Abbildung 5.1.4: Falschfarbenplot (lineare Auftragung) der IPSF verschiedener NAs (**Konfigurationen 1 bis 3**) bei verschiedenen Fokustiefen bzw. Fokuspositionen. Die Intensitäten der einzelnen Plots sind auf Eins normiert. Der Koordinatenursprung definiert die Position des Fokus im Designfall (vgl. **Abbildung 5.1.3**). Die Abweichung vom Ursprung wird als Defokussierung bezeichnet.

Die **Abbildung 5.1.4** zeigt zudem auch die IPSF der Luftobjektive mit einer NA von 0,60 und 0,45 (**Konfigurationen 2 u. 3**) für verschiedene Fokustiefen. Wie erwartet findet eine deutliche Verbreiterung sowie eine Defo-

kussierung der IPSF mit zunehmender Fokustiefe statt. Bei der Verbreiterung treten zunehmend Nebenmaxima auf der dem Objektiv abgewandten Seite auf, wobei deren Intensität und Abstand zueinander sich mit zunehmender Fokustiefe vergrößern. Die Verbreiterung ist bei einer NA von 0,60 deutlich stärker ausgeprägt als bei einer NA von 0,45, was dazu führt, dass bei beiden NAs bei $z_d = 0 \mu\text{m}$ sehr ähnliche Fokusdimensionen erzielt werden. Dabei nimmt die lokale FWHM der Fokusbreite bzw. -länge des lokalen Hauptmaximums bei einer NA von 0,60 von 454 nm auf 599 nm bzw. von $3,7 \mu\text{m}$ auf $7,0 \mu\text{m}$ zu, während sie bei einer NA von 0,45 von 598 nm auf 599 nm bzw. von $6,7 \mu\text{m}$ auf $7,4 \mu\text{m}$ zunimmt. Unter dem lokalen FWHM des Hauptmaximums versteht man die Breite bzw. Länge des Hauptmaximums beim halben Wert der Differenz der Intensitäten zwischen Hauptmaximum und dem nächstem Minimum.

Die lokalen FWHMs bei $z_d > 0$ verhalten sich für beide NAs ähnlich. Sie liegen bei einer Fokustiefe von 1 mm bei 970 nm (Breite) und $11,5 \mu\text{m}$ (Länge) für die NA von 0,60 und bei 970 nm und $12,0 \mu\text{m}$ für die NA von 0,45. Die Defokussierung bzw. der Abstand des tatsächlichen Fokus von der Position des Fokus im Designfall bei $z = 0$ ist bei beiden NAs fast gleich, was durch die identische Skala der z -Achse offensichtlich wird.

Das Verhalten der Maximalintensitäten mit der Fokustiefe ist in **Abbildung 5.1.5** dargestellt. Typischerweise nehmen bei allen Kurven die Intensitäten mit zunehmender Fokustiefe ab, was eine Folge der dabei zunehmenden Unschärfe des Fokus ist (vgl. **Kapitel 2.2.5**). Deutlich zu erkennen ist, dass die Intensität bei größeren NA mit zunehmender Fokustiefe auch stärker abfällt. Diese Beobachtung spiegelt die Aberrationsfunktion aus Gleichung (2.2.19) wieder, welche nicht nur von der Fokustiefe abhängt, sondern ebenfalls vom maximalen Divergenzwinkel der Strahlen und damit der NA. Der geringste Abfall ist demnach bei einer NA von 0,45 zu beobachten.

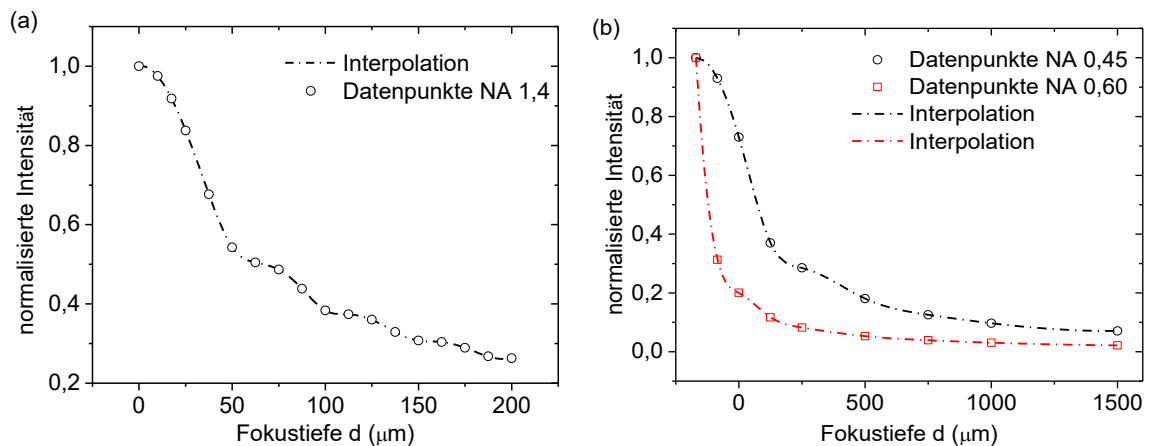


Abbildung 5.1.5: Simuliertes Verhalten (Berechnung diskreter Werte) der normalisierten Intensität des Hauptmaximums bei zunehmender Fokustiefe d für eine NA von (a) 1,4 und (b) 0,45 bzw. 0,60.

5.1.1.3 Schwellwertverhalten

Durch einfache Überlegungen kann die IPSF über den Schwellwert mit dem technischen WWV korreliert werden. Hierzu wird zuerst eine Transformation der Koordinaten, von welchen die IPSF abhängt, durchgeführt. Dabei ist wichtig, dass die IPSF rotationssymmetrisch um die z -Achse und spiegelsymmetrisch zur x - y -Ebene bei $z = 0$ ist, was i. Allg. bei nicht-aberrierten IPSFs der Fall ist. So können die Ortskoordinaten r, z durch den Durchmesser $D'_{tech} = 2 \cdot r$ und die Länge $L_{tech} = 2 \cdot z$ ersetzt werden. Außerdem wird die Intensität auf Eins normiert und anschließend die fokale Photonendichte $F(D'_{tech}, L_{tech}, F_0)$ mit der maximalen Photonendichte F_0 konstruiert:

$$IPSF(P_L, r, z) \rightarrow IPSF_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech}) \rightarrow F(D'_{tech}, L_{tech}, F_0) = F_0 \cdot IPSF_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech}). \quad (5.1.1)$$

Es gilt nun die Annahme, dass für eine bestimmte Belichtungszeit t ein Schwellwert der Photonenflussdichte $F_{th(reshold)}$ existiert, ab welchem die Polymerisationsreaktion in einem ausreichenden Maße stattfindet und eine stabile Struktur entsteht, die aus dem nichtbelichteten Material herausentwickelt werden kann. Daher kann Gleichung (5.1.1) nun mit einem konstanten Wert F_{th} gleichgesetzt werden. Damit die resultierende Gleichung erfüllt ist, muss die maximale Photonenflussdichte ebenfalls von L_{tech} und D'_{tech} abhängen. Aus

$$F_{th} = \text{const.} = \frac{F_0(P_L, D'_{tech}, L_{tech})}{\text{Const.} \cdot P_L(D'_{tech}, L_{tech})} \cdot \text{IPSF}_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech}) = \underbrace{\dots}_{\times \frac{F_{th}}{F_{th}} = \frac{F_{th}}{\text{Const.} \cdot P_{L,th}}} = F_{th} \cdot \frac{P_L(D'_{tech}, L_{tech})}{P_{L,th}} \cdot \text{IPSF}_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech}) \quad (5.1.2)$$

folgt die fokale Leistungsverteilung

$$P_L(D'_{tech}, L_{tech}) = \frac{P_{L,th}}{\text{IPSF}_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech})}. \quad (5.1.3)$$

$P_{L,th}$ ist die Schwellwertleistung. In Gleichung (5.1.2) wird der lineare Zusammenhang zwischen F_0 und P_L bzw. zwischen F_{th} und $P_{L,th}$ mit der Konstanten Const. ausgenutzt, um den Photonenfluss aus der Gleichung zu eliminieren. Analog zu dieser Betrachtung kann statt der fokalen Photonenflussdichte $F(D'_{tech}, L_{tech}, F_0)$ die fokale Leistungsverteilung $P_L(D'_{tech}, L_{tech}, P_L)$ direkt konstruiert und mit der Schwellwertleistung korreliert werden. Man erhält die Gleichung

$$P_{L,th} = \text{const.} = P_L(D'_{tech}, L_{tech}) \cdot \text{IPSF}_{nor.}(D'_{tech}, L_{tech}), \quad (5.1.4)$$

welche sich direkt in Gleichung (5.1.3) umformen lässt.

Die fokale Leistungsverteilung $P_L(D'_{tech}, L_{tech})$ weist jedem Durchmesser D'_{tech} bzw. jeder Länge L_{tech} eine definierte Laserleistung P_L zu. Anschaulicher sind allerdings die Umkehrfunktionen $D'_{tech}(P_L)$ und $L_{tech}(P_L)$, welche jedem Leistungswert einen Durchmesser oder eine Länge zuordnen. Diese beiden Funktionen charakterisieren fortan das technische WWV. Nähert man des Weiteren das technische WWV als Ellipsoiden an, dann kann aus L_{tech} und D'_{tech} sein Volumen berechnet werden. In **Abbildung 5.1.6** sind die charakteristischen Größen des technischen WWV in Abhängigkeit der Laserleistung P_L (in Einheiten von $P_{L,th}$) graphisch dargestellt. Sie basieren auf aberrationsfreien IPSFs bei verschiedenen NAs, welche mit Hilfe von *PSF Lab* berechnet wurden.

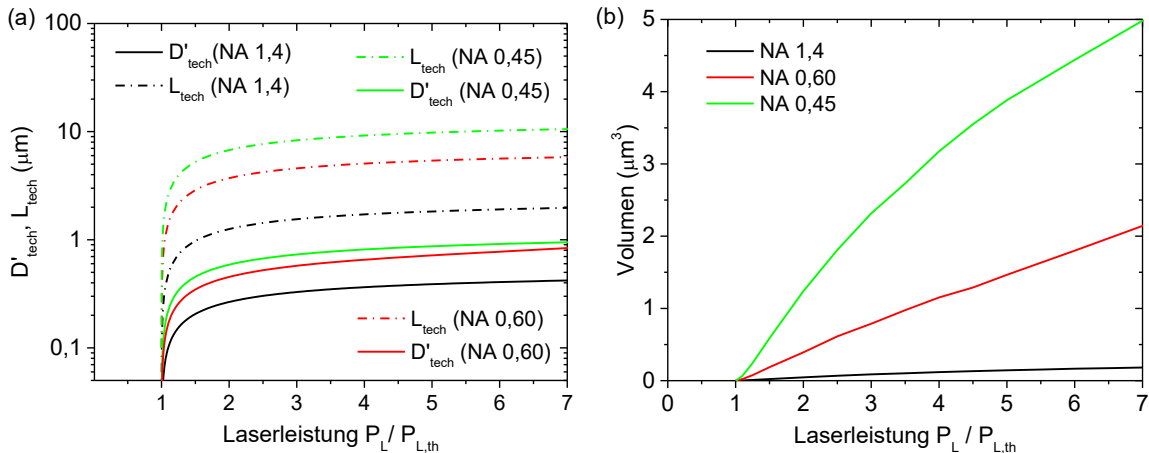


Abbildung 5.1.6: Verhalten des (a) Durchmessers und der Länge sowie des (b) Volumens des technischen Wechselwirkungsvolumens mit zunehmender Laserleistung bei unterschiedlichen NAs. Das Volumen wurde aus dem Durchmesser und der Länge unter Annahme eines Ellipsoiden berechnet.

Aus den Simulationen lässt sich des Weiteren das Aspektverhältnis L_{tech}/D'_{tech} berechnen. Diese sind unabhängig von der Laserleistung. Für die NAs 1,4, 0,60 und 0,45 ergeben sich Aspektverhältnisse von etwa 3,7, 8 und 11.

Das soeben abgeleitete Modell weist eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zum Modell von *Serbin et al.*^[35] (s. **Kapitel 2.3.3**) auf. Setzt man in Gleichung (5.1.3) die IPSF eines Gaußstrahls ein und löst nach D'_{tech} bzw. L_{tech} auf, dann erhält man Ausdrücke, welche im Wesentlichen den Gleichungen (2.3.3) und (2.3.4) entsprechen, nämlich

$$D'_{tech}(P_L) = w_0 \sqrt{\ln\left(\frac{P_L^2}{P_{L,th}^2}\right)} \quad (5.1.5)$$

und

$$L_{tech}(P_L) = 2z_R \sqrt{\frac{P_L}{P_{L,th}} - 1} \quad (5.1.6)$$

mit der Strahltaile w_0 und Rayleigh-Länge z_R .

Gleichung (5.1.3) als wesentliches Resultat zeigt, dass bei Kenntnis der IPSF und der Schwellwertleistung das technische Wechselwirkungsvolumen in Abhängigkeit der Laserleistung bestimmt werden kann. Die IPSF kann, wie gezeigt, mit Hilfe der vektoriellen Beugungstheorie für die spezifischen Belichtungskonfigurationen berechnet werden. Im Gegensatz dazu kann der Schwellwert theoretisch nur sehr schwer erfasst werden, da dieser von der Reaktionskinetik der Polymerisation abhängt, welche wiederum nur durch ein System von schwer löslichen, gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben werden kann (s. **Kapitel 2.3.4**). Schließlich muss die Schwellwertleistung $P_{L,th}$ in komplexer Form von den materialspezifischen (und z. T. viskositäts- und temperaturabhängigen) Parametern ($k_p, k_r, k_z, \sigma_2, \psi$), den Anfangskonzentrationen der reaktiven Gruppen ($[P]_0, [M]_0, [Z]_0$) sowie von der Belichtungszeit t abhängen. Allerdings ist eine experimentelle Abschätzung der Schwellwertleistung für ein gegebenes Materialsystem durch die Variation der Laserleistung (bei konstanter Belichtungszeit) innerhalb von Voxel- oder Linienfeldern realisierbar. Dabei werden üblicherweise die Voxeldimensionen gegenüber der Laserleistung aufgetragen und aus den Daten mit Hilfe einer Fitfunktion ein Schwellwertleistungswert approximiert, bei der ein infinitesimal kleiner Voxel zu erwarten ist. Meist liegt dieser Wert sehr nahe am Leistungswert, bei dem gerade noch ein Voxel hergestellt werden konnte.

Bei der Ableitung des technischen WWV über den Schwellwert zeigt sich, dass der funktionale Zusammenhang zwischen eingestrahelter Photonenflussdichte $F(r, z, F_0)$ und der erzeugten Radikalkonzentration $[R(r, z, F_0)]$ nicht relevant ist. Es muss lediglich die Eindeutigkeit zwischen dem Schwellwert der Photonenflussdichte F_{th} und dem Schwellwert der Radikalkonzentration $[R]_{th}$ gegeben sein. Dies ist erkennbar, wenn man den Ansatz $[R]_{th} = const$ mit $[R(r, z, F_0)] \sim F^2(r, z, F_0)$ wählt und analog zu der Herleitung der Gleichung (5.1.3) betrachtet. Als Ergebnis erhält man wieder Gleichung (5.1.3). Darin zeigt sich, dass es für das technische WWV im Rahmen der Definition unerheblich ist, ob dem Schwellwertprozess ein lineares oder ein nichtlineares Absorptionsverhalten zu Grunde liegt.

5.1.1.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die IPSF der Gauß'schen Näherung^[88, 98] und der vektoriellen Beugungstheorie^[105, 109] miteinander verglichen sowie die IPSF für die verwendeten Belichtungskonfigurationen berechnet. Außerdem wurde das technische WWV mit der IPSF korreliert.

Wie zu erwarten war, wurden bei allen untersuchten NAs erhebliche Abweichungen zwischen den nach Gauß und denen nach der vektoriellen Theorie berechneten IPSFs festgestellt. Des Weiteren wurde deutlich, dass die qualitative Form der radialen IPSF gut mit der des Gauß-Strahls übereinstimmt, während die axiale IPSF deutlich von der Form der Lorentz-Verteilung abweicht. Demnach ist die Anwendung der Gauß'schen Theorie zur Beschreibung der axialen IPSF oder auch des axialen fokalen Photonenflusses F nicht geeignet.

Die IPSFs wurden ebenfalls im Hinblick auf die verwendeten Belichtungskonfigurationen und NAs bei unterschiedlichen Fokustiefen berechnet. Wie bereits aus der Literatur bekannt, treten mit zunehmender Fokustiefe immer deutlichere sphärische Aberrationen auf, welche zudem umso stärker sind, je größer die NA ist^[108, 110]. Sphärische Aberrationen wirken sich dadurch aus, dass die Schärfe des Fokus abnimmt, wobei zunehmend Nebenmaxima auf der dem Objektiv abgewandten Seite der IPSF auftreten und somit die Intensität des Hauptmaximums abnimmt.

Ein wesentliches Resultat des Kapitels stellt Gleichung (5.1.3) dar. Diese Gleichung wurde aus dem Schwellwertprinzip abgeleitet und erlaubt die Berechnung des technischen WWV aus der IPSF und der Schwellwertleistung. Man erhält die Funktion $D'_{tech}(P_L)$ als Durchmesser des technischen WWV als Funktion der Laserleistung P_L sowie $L_{tech}(P_L)$ als die Länge des technischen WWV. Beide werden in **Kapitel 5.2.1** zur Auswertung und Interpretation der Experimente angewendet. Während die Schwellwertleistung experimentell bestimmt wird, wird mit Hilfe der vektoriellen Beugungstheorie die IPSF für die spezifischen Belichtungskonfigurationen ermittelt.

Eine beispielhafte Bestimmung der Funktionen $D'_{tech}(P_L)$ und $L_{tech}(P_L)$ nach Gleichung (5.1.3) wurde für aberrationsfreie IPSFs bei den NAs 0,45, 0,60 und 1,4 durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die resultierenden Aspektverhältnisse L_{tech}/D'_{tech} unabhängig von der applizierten Leistung sind. Zur Bestimmung des Volumens wurde das technische WWV außerdem als Ellipsoid approximiert.

Außerdem wurde festgestellt, dass das abgeleitete Modell eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zum Modell von *Serbin et al.*^[35] (s. **Kapitel 2.3.3**) aufweist. Dies ist zu erkennen, wenn man in Gleichung (5.1.3) die IPSF eines Gaußstrahls einsetzt und nach D'_{tech} bzw. L_{tech} auflöst. Dann erhält man Ausdrücke, welche im Wesentlichen den Gleichungen (2.3.3) und (2.3.4) entsprechen.

5.1.2 Chemisches Wechselwirkungsvolumen

Unter dem chemischen Wechselwirkungsvolumen (WWV) versteht man das tatsächliche Ausdehnungsvolumen der radikalischen Polymerisationsreaktion (vgl. **Kapitel 2.3.3**). Es ist die Ursache dafür, dass über die Anpassung der Leistung an den Schwellwert keine infinitesimal kleinen Voxel erzeugt werden können. Das chemische WWV ist zum einen durch die Diffusion von Radikalen im Rahmen der Polymerisationsreaktion und zum anderen durch die reale Ausdehnung der entstehenden Polymerketten bestimmt. Beide Aspekte werden im Folgenden näher betrachtet und quantitativ abgeschätzt.

5.1.2.1 Diffusion der Radikale

Die Diffusion von Teilchen beruht auf der thermischen Eigenbewegung von Teilchen und führt dazu, dass ein Konzentrationsgradient mit fortschreitender Zeit verringert wird. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Stärke der Diffusion bzw. für die Beweglichkeit der Teilchen und kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung^[303] für kugelförmige Teilchen in Flüssigkeiten berechnet werden. Es gilt:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_{\text{Teilchen}}} \quad (5.1.7)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T des Mediums, der dynamischen Viskosität η des Mediums sowie dem Durchmesser d_{Teilchen} des diffundierenden Teilchens. Die Diffusion der Radikale ist somit von der Größe der Radikale abhängig. Da die radikalische Polymerisation ein Kettenbildungsprozess ist, besteht ein Größenunterschied von etwa ein bis zwei Größenordnungen zwischen den kleinsten Radikalen (Fragment des Photoinitiators) und den größten (fortgeschrittene, reaktive Polymerkette). Im Folgenden wird das mathematische Modell von *Pikulin et al.*^[304] angewendet, um eine quantitative Abschätzung der diffusionsbedingten Auflösungsgrenze für 2PP-Strukturen für das Modellsystem OC-I mit 2 Gew.-% Ini1 zu erhalten.

Das Modell unterscheidet zwischen zwei Klassen von Radikalen, den „großen“ unbeweglichen Radikalen sowie den „kleinen“ diffundierenden Radikalen. Es betrachtet die Diffusion zweier aktiver Radikalzentren, wobei jedes Zentrum als Delta-Funktion initialisiert wird. Diese entwickeln sich innerhalb der charakteristischen Reaktionszeit t^* in zwei sich überlappende Gaußverteilungen, wobei ein minimaler Abstand der Radikalzentren L_{min} definiert wird, bei welchem die Unterscheidung der resultierenden Gauß-Verteilungen gerade noch möglich ist. Konkret bedeutet dies, dass es unmöglich ist, zwei getrennte Strukturen mit Hilfe der 2PP durch zwei Laserstrahlen zu erzeugen, welche in einem Abstand kleiner L_{min} positioniert sind, egal wie gut diese fokussiert sind. Nach *Pikulín et al.*^[304] entspricht L_{min} in etwa der charakteristischen Diffusionslänge L^* :

$$L_{min} \cong L^* = \sqrt{D_I(k_p[M]_0)^{-1}} \quad (5.1.8)$$

mit der Diffusionskonstanten D_I der „kleinen“ Radikale, der Propagationskonstanten k_p und der Monomerkonzentration $[M]_0$. Der Term $(k_p[M]_0)^{-1}$ stellt die charakteristische Reaktionszeit t^* dar.

Die Berechnung von L_{min} für das Modellsystem OC-I erfordert die Kenntnis der physikalischen Größen D_I , k_p und $[M]_0$. k_p und $[M]_0$ kann der **Tabelle 5.1.1** entnommen werden. Der Diffusionskoeffizient D_I kann mit Hilfe von Gleichung (5.1.7) bei Raumtemperatur (300 K) zu $1,4 \cdot 10^{-13}$ m²/s berechnet werden. Dabei wurde für die Viskosität η des OC-I ein Wert von 4,3 Pa·s eingesetzt, welcher nach dem Kegel-Platte-Verfahren (s. **Kapitel 4.3.4**) bestimmt wurde. Als Teilchendurchmesser $d_{Teilchen}$ wurde 0,75 nm angenommen, was aus der chemischen Strukturformel des radikalisierten Ini1 abgeschätzt wurde. Es stellt das kleinste Radikal dar und besitzt damit das größte Diffusionspotential.

Die charakteristische Reaktionszeit t^* berechnet sich zu 340 ns. Sie gibt Auskunft über die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems. Eine Verbindung zu möglichen belichtungsspezifischen Prozessparametern der 2PP kann mit t^* allerdings nicht hergestellt werden, da hierfür wesentliche Auskünfte im Modell von *Pikulín et al.*^[304] zur gesamten Reaktionskinetik des Systems fehlen (keine Inhibierung und Terminierung). Für den minimalen Radikalabstand L_{min} erhält man einen Wert von 0,2 nm. Dieser Wert ist sehr gering, was zum einen auf die sehr kleine Diffusionskonstante und zum anderen auf die sehr kurze charakteristische Reaktionszeit zurückzuführen ist. Bei der Interpretation dieser Werte sollte bedacht werden, dass die zur Berechnung verwendete Propagationskonstante aus **Tabelle 5.1.1** nicht für OC-I bestimmt wurde und damit eine entsprechende Unsicherheit in der Abschätzung gegeben ist. Setzt man aber eine um drei Größenordnungen geringere Propagationskonstante ein, dann vergrößert sich die charakteristische Reaktionszeit um drei Größenordnungen, doch L_{min} lediglich von 0,2 auf 6,8 nm. Somit deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Teilchendiffusion für das OC-I minimale Strukturgrößen im Bereich weniger Nanometer erlauben dürfte.

5.1.2.2 Reale Molekülgröße und kinetische Kettenlänge

Die Ausdehnung der entstehenden Polymerketten ist zum einen durch die Anordnung der Ketten und zum anderen auch durch die Kettenlänge selbst bestimmt. Während die Anordnung aufgrund des stochastisch verlaufenden Polymerisationsprozesses nur schwer vorhersagbar ist und eine amorphe Struktur gebildet wird, kann durch einfache Überlegungen erkannt werden, dass die Durchschnittskettenlänge (Anzahl der Monomere) im Bereich mehrerer Dutzend liegen muss. Dies ergibt sich, wenn man die sehr einfache Näherung annimmt, dass jedes Initiator-molekül das Wachstum einer Kette initiiert bis das gesamte Monomer verbraucht ist und anschließend bimolekulare Terminierung jeweils zwischen zwei reaktiven Ketten stattfindet. Demnach lässt sich die durchschnittliche Kettenlänge aus den Konzentrationen des Monomers und des Initiators durch $2 \cdot [M]_0/[P]_0$ einfach abschätzen.

Nach dieser Abschätzung ergibt sich für das Modellsystem aus OC-I und 2 Gew.-% Ini1 mit der Monomerkonzentration $[M]_0 = 2,953$ mol/l und der Initiator-konzentration $[P]_0 = 0,062$ mol/l (vgl. **Tabelle 5.1.1**) eine durchschnittliche Kettenlänge von 96 Monomereinheiten.

Eine exaktere Betrachtung kann mit Hilfe der Definition der kinetischen Kettenlänge erfolgen. Die kinetische Kettenlänge $\bar{\nu}$ gibt an, wie viele Monomermoleküle durch ein Initiatorradikal polymerisiert werden, bevor

das entstandene Polymerradikal durch eine Terminierungsreaktion vernichtet wird. Sie ist also durch das Verhältnis der Geschwindigkeit der Propagationsreaktion v_p zur Summe der Geschwindigkeiten v_T aller Terminierungsreaktionen gegeben^[305]:

$$\bar{v} = \frac{v_p}{\sum_T v_T} \quad (5.1.9)$$

In Anlehnung an **Kapitel 2.3.4**, unter Beachtung der dort erwähnten Kettenabbruchmechanismen (biomolekulare Terminierung, Radikalfallen und Inhibierung), kann folgender Ausdruck für die kinetische Kettenlänge hergeleitet werden:

$$\bar{v} = \frac{k_p[M][R]}{2k_T[R]^2 + (1-f)k_p[M][R] + k_Z[Z][R]} \quad (5.1.10)$$

Dieser Ausdruck der kinetischen Kettenlänge hängt nun stark von den zeitabhängigen Teilchenkonzentrationen der Reaktionsteilnehmer ab. Damit stellt auch die kinetische Kettenlänge selbst eine zeitabhängige Größe dar, welche die gebildete Kettenlänge für jeden Zeitpunkt der Reaktion beschreibt. Da die Terminierungsterme alle im Nenner der Gleichung stehen, sagt diese Gleichung voraus, dass für lange Kettenlängen geringe Terminierungsraten günstig sind. Das Verhalten der kinetischen Kettenlänge nach Gleichung (5.1.10) wird im Rahmen der Simulationen in **Kapitel 5.1.3** für gegebene Prozessparameter untersucht.

5.1.2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Einflussgrößen des chemischen Wechselwirkungsvolumens diskutiert. Unter dem chemischen Wechselwirkungsvolumen versteht man das tatsächliche Ausdehnungsvolumen der radikalischen Polymerisationsreaktion, welches das technische Wechselwirkungsvolumen im Rahmen der gegebenen Definition (s. **Kapitel 2.3.3**) immer überschreitet. Aufgrund des chemischen WWV können über die Anpassung der Leistung an den Schwellwert keine infinitesimal kleinen Voxel erzeugt werden. Die Ursache ist zum einen die Diffusion der Radikale und zum anderen die reale Ausdehnung der entstehenden Polymerketten.

Es wurde ein mathematisches Modell von *Pikulin et al.*^[304] eingesetzt, um eine quantitative Abschätzung der diffusionsbedingten Auflösungsgrenze für 2PP-Strukturen für das Modellsystem OC-I mit 2 Gew.-% Ini1 zu erhalten. Dabei wurde für den minimalen Radikalabstand L_{min} ein sehr geringer Wert von 0,2 nm ermittelt. In Anbetracht der Unsicherheit der zur Berechnung verwendeten Propagationskonstante wurde aus den Betrachtungen abgeleitet, dass die Teilchendiffusion für das OC-I minimale Strukturgrößen im Bereich weniger Nanometer erlauben dürfte.

Des Weiteren wurde durch einen einfachen Ansatz die durchschnittliche Kettenlänge des Materialsystems bestimmt. Nach dieser Abschätzung ergibt sich für das Modellsystem aus OC-I und 2 Gew.-% Ini1 eine durchschnittliche Kettenlänge von 96 Monomereinheiten.

Eine exaktere Berechnung der Kettenlänge kann mit Hilfe der Definition der kinetischen Kettenlänge erfolgen, welche durch das Verhältnis der Geschwindigkeit der Propagationsreaktion v_p zur Summe der Geschwindigkeiten v_t aller Terminierungsreaktionen gegeben ist^[305]. Mit Hilfe der in **Kapitel 2.3.4** erwähnten Kettenabbruchmechanismen wurde Gleichung (5.1.10) abgeleitet, welche die gebildete Kettenlänge für jeden Zeitpunkt der Reaktion beschreibt. Diese Gleichung wird zur Berechnung der kinetischen Kettenlänge im Rahmen der Simulationen in **Kapitel 5.1.3** für unterschiedliche Prozessparameter verwendet.

5.1.3 Simulationen zur Reaktionskinetik der Zwei-Photonen-Polymerisation

Die in diesem Kapitel ausgearbeiteten Fragestellungen betreffen die Reaktionskinetik der radikalischen 2PP. Die mathematischen Zusammenhänge der Reaktionspartner wurden in Form eines Systems von gekoppelten

Differentialgleichungen in **Kapitel 2.3.4** ausführlich erörtert und bilden das Grundgerüst für die folgenden Betrachtungen^[72].

Im Verlauf des Kapitels wird das Gleichungssystem stark vereinfacht, indem die Temperatur und die Teilchendiffusion vernachlässigt werden, um dieses anschließend mit *Mathematica 8.0*^[306] zu lösen. Dabei werden die Einflüsse der unterschiedlichen Terminierungs- und Inhibierungsreaktionen sowie der unterschiedlichen Prozessparameter (Belichtungsdauer, Laserleistung, etc.) auf das zeitliche Verhalten der Konzentrationen der Reaktionspartner (Photoinitiator, Radikale, Monomer, Inhibitor), des Konversionsgrades, der Polymerisationsrate und der kinetischen Kettenlänge untersucht. Da der Konversionsgrad direkt mit den Eigenschaften eines Voxels (Form, Größe, mechanische Eigenschaften) korreliert, wird außerdem die räumlich-zeitliche Charakteristik des Konversionsgrades im Fokus eines Gauß'schen Strahls simuliert. Insgesamt erlauben die Ergebnisse ein tiefgehendes Verständnis des Ablaufs der radikalischen 2PP sowie wichtige Erkenntnisse bezüglich der Optimierung von Prozessparametern zur Herstellung von 2PP-Strukturen mit kurzen Belichtungszeiten.

5.1.3.1 Teilchendiffusion und Temperaturentwicklung

Wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Aufskalierung der 2PP für die Herstellung von makroskopischen Objekten mit angemessenen Herstellungszeiten. Da hierbei hohe Scan-Geschwindigkeiten des Fokus von mehr als 1 mm/s benötigt werden, sollte bei der Betrachtung von Prozessen mit sehr kurzen Belichtungszeiten kleiner 1 ms die Teilchendiffusion der Reaktionsteilnehmer im Gleichungssystem (s. **Kapitel 2.3.4**) vernachlässigt werden können. Eine Belichtungszeit von 1 ms entspricht einer Scan-Geschwindigkeit von 1 mm/s bei einem Strahldurchmesser von 1 μm . Des Weiteren wird nach *Pikulin et al.*^[304] jegliche erzeugte Wärme auf sehr kurzen Zeitskalen durch Wärmediffusion abgeleitet, weswegen auch die Temperatur für die Dauer des Prozesses als konstant angenommen werden kann.

Zur Abschätzung der Teilchendiffusion wurde ein iteratives Simulationsmodell entwickelt und mit *Mathematica 8.0*^[306] umgesetzt. Da bei der Umsetzung z. T. starke Näherungen in die Berechnungen einfließen und nur die Frage nach der Vernachlässigbarkeit der Teilchendiffusion beantwortet werden sollte, ist das Modell kein wesentliches Resultat dieser Arbeit. Das Modell sowie auch die Abschätzung der Temperaturentwicklung wird im Anhang (s. **Kapitel 8.2** und **8.3**) detailliert betrachtet und diskutiert.

Aus den Betrachtungen geht hervor, dass die Teilchendiffusion bei Belichtungszeiten kleiner 10 ms sowie die Temperaturerhöhung durch Reaktionswärme und lineare Absorption vernachlässigt werden können. Diese Annahme ermöglicht eine starke Vereinfachung der gekoppelten DGLs (s. **Kapitel 2.3.4**) und damit eine einfachere mathematische Behandlung und Lösung.

5.1.3.2 Vereinfachung und Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen

Unter Vernachlässigung der Diffusionsterme vereinfacht sich das gekoppelte partielle DGL-System zweiter Ordnung (Gleichungen (2.3.7) bis (2.3.10)) zu einem gekoppelten, linearen System erster Ordnung. Die relevanten Gleichungen des Systems haben nun folgende Form:

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = -\psi\sigma_2\nu\tau_p F^2[P], \quad (5.1.11)$$

$$\frac{\partial[Z]}{\partial t} = -k_z[Z][R], \quad (5.1.12)$$

$$\frac{\partial[M]}{\partial t} = -k_p[R][M] \quad \text{und} \quad (5.1.13)$$

$$\frac{\partial[R]}{\partial t} = \psi\sigma_2\nu\tau_p F^2[P] - (2k_T[R]^2 + (1-f)k_p[M][R] + k_z[Z][R]) . \quad (5.1.14)$$

$[R]$, $[P]$, $[M]$ und $[Z]$ sind die Radikal-, Photoinitiator-, Monomer- und Inhibitor-Konzentration. Der Photonenfluss $F = F(F_0, \vec{r})$ wird als konstant für die Dauer eines Pulses angenommen. Die Lösung des Gleichungssystems wird mit einem numerischen DGL-Solver in *Mathematica 8.0*^[306] durchgeführt (s. Quellcode im Anhang (**Kapitel 8.6.2**)).

5.1.3.3 Einfluss von Terminierung und Inhibierung

Die Ratengleichung, die die zeitliche Radikalkonzentration beschreibt (s. Gleichung (5.1.14)), berücksichtigt die Verlustmechanismen biomolekulare Terminierung, Radikalfallen und Inhibierung. Im Folgenden wird der Einfluss der jeweiligen Terme auf das zeitliche Verhalten des Systems untersucht.

Die verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sowie die Anfangskonzentrationen des Monomers und Photoinitiators sind in **Tabelle 5.1.1** aufgelistet. Die Anfangskonzentration des Inhibitors (Sauerstoff) $[Z]$ im System war nicht bekannt. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass für ein funktionierendes System $[P] \gg [Z]$ gilt. Wäre $[P] \approx [Z]$, dann würden die meisten erzeugten Initiatorradikale vom Inhibitor, welcher den höchsten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten besitzt, abgefangen und es könnte kein Vernetzungsprozess stattfinden. In der Literatur wird für Sauerstoff als Inhibitor ein $[Z]$ von $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l angegeben^[297]. In den folgenden Simulationen wird ein fiktiver Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l verwendet, der vermutlich zu hoch angesetzt ist, aber gewährleistet, dass dessen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der reaktiven Gruppen und den Konversionsgrad qualitativ festgestellt werden kann. Als mittlere Laserleistung wurde 0,5 mW verwendet. Um die Einflüsse der jeweiligen Terminierungsterme abzuschätzen, werden folgende Fallbeispiele untersucht.

- **1. Fall:** Es werden keinerlei Verlustmechanismen betrachtet.
- **2. Fall:** Es werden Radikalfallen betrachtet.
- **3. Fall:** Es wird bimolekulare Terminierung betrachtet.
- **4. Fall:** Es wird Inhibierung betrachtet.
- **5. Fall:** Es werden Radikalfallen, bimolekulare Terminierung und Inhibierung betrachtet. Die biomolekulare Terminierung wird als konversionsunabhängig angenommen.
- **6. Fall:** Es werden Radikalfallen, bimolekulare Terminierung und Inhibierung betrachtet. Die Viskositäts- bzw. Konversionsabhängigkeit der Terminierungskonstante wird näherungsweise durch die Funktion $k_{T^*} = k_T \cdot (1 - p/100)$ realisiert (vgl. Trommsdorff-Norish-Effekt in **Kapitel 2.3.4**). Dieser lineare Zusammenhang entspricht lediglich einer groben Näherung, doch eignet sich für eine qualitative Einschätzung des Einflusses der Konversionsabhängigkeit der Terminierungskonstante auf die Reaktionskinetik. Umfangreiche Betrachtungen zur Terminierungskinetik werden beispielsweise von *Feldermann*^[163] und *Buback*^[163, 307] durchgeführt. Beide Autoren berücksichtigen die unterschiedlichen Möglichkeiten der Annäherung von Reaktionspartnern (Translationsdiffusion, Segmentdiffusion, Reaktionsdiffusion), woraus sich für k_{T^*} komplexe Abhängigkeiten von der Viskosität ergeben^[137, 163, 307, 308].

Die Ergebnisse der Simulationen sind in **Abbildung 5.1.7** dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der Photoinitiator-Konzentration (s. **Abbildung 5.1.7 (a)**) ist in allen Fallbeispielen gleich (Kurven deckungsgleich), da der Verbrauch des Initiators nach Gleichung (5.1.11) nicht an die übrigen Gleichungen gekoppelt ist. Es liegt ein exponentieller Abfall der Konzentration vor. Die zeitliche Entwicklung der übrigen reaktiven Gruppen hingegen unterscheidet sich z. T. sehr stark, was im Folgenden diskutiert wird.

Der **1. Fall** berücksichtigt keinerlei Terminierungseffekte und ist daher als „nicht-physikalisch“ einzustufen. Da keine Inhibierung betrachtet wird, bleibt die Inhibitor-Konzentration konstant. Auch ist die kinetische Kettenlänge für diesen Fall nicht definiert. Aufgrund fehlender Terminierung werden sehr hohe Radikalkon-

zentrationen erzielt, da im gleichen Maße Radikale erzeugt werden, wie Photoinitiator verbraucht wird. Hohe Radikalkonzentrationen führen schließlich auch zu hohen Polymerisationsraten, weswegen der maximale Konversionsgrad sehr schnell erreicht wird. Der Abfall der Polymerisationsrate auf null nach Durchschreiten eines Maximums ist auf den Verbrauch des Monomers zurückzuführen. Ist für diesen nicht-physikalischen Fall das Monomer vollständig verbraucht, liegt ein Konversionsgrad von 100 % vor.

Radikalfallen und die biomolekulare Terminierung (**2.** u. **3. Fall**) verursachen jeweils eine starke Reduktion der Radikalkonzentration sowie der maximalen Polymerisationsrate. Auch zeigt sich, dass aufgrund der geringeren maximalen Polymerisationsrate das Monomer nicht so schnell verbraucht ist, weswegen der Abfall der Rate wesentlich geringer ist. Die Reaktion findet also über einen längeren Zeitraum als bei dem **1. Fall** statt. Die Folge ist ein langsamerer Anstieg des Konversionsgrades mit einem Sättigungswert bei 100 % für den **2. Fall** und knapp 90 % für den **3. Fall**. Während für den **2. Fall** der Abfall der Polymerisationsrate nur auf den Verbrauch des Monomers zurückzuführen ist, unterstützt im **3. Fall** auch die schwindende Radikalkonzentration den Abfall der Polymerisationsrate. Daher wird im **3. Fall** kein Konversionsgrad von 100 % erreicht. Des Weiteren ergibt sich für den **2. Fall** eine konstante kinetische Kettenlänge von 55 Monomereinheiten, da sich im Hinblick auf Gleichung (5.1.10) die zeitabhängige Radikal- und Monomerkonzentration heraus kürzt. Der Betrag ist so dann durch den Radikalfallen-Faktor $(1 - f)$ bestimmt. Betrachtet man den **3. Fall**, dann beginnt die kinetische Kettenlänge bei $t = 0$ in einer Singularität, fällt dann stark ab und nimmt dann leicht wieder zu. Dieser Kurvenverlauf ergibt sich aus dem Quotienten $[M]/[R]$, wobei $[R] = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt. Der Betrag des Minimums ist durch k_p/k_T bestimmt. Eine höhere Propagationskonstante k_p führt so zu längeren Ketten.

Der Einfluss eines Inhibitors (**4. Fall**) macht sich dadurch bemerkbar, dass die als erstes entstehenden Radikale sehr schnell abgefangen werden, bis der Inhibitor erschöpft ist (s. **Abbildung 5.1.7 (c)**). Dadurch verzögert sich das Einsetzen der Polymerisation, was an Hand der Abbildungen der Polymerisationsrate und des Konversionsgrades deutlich wird (s. **Abbildung 5.1.7 (d)** und **(e)**). Ist der Inhibitor erschöpft, dann läuft die weitere Polymerisation für den **4. Fall** ungehindert, d. h. ohne Terminierungseinflüsse, ab. Da die Konzentration des Inhibitors $[Z]$ sehr schnell auf null fällt, kann auch hier keine kinetische Kettenlänge bestimmt werden.

Bei Berücksichtigung aller Terminierungseffekte (**5.** u. **6. Fall**) werden die niedrigsten maximalen Polymerisationsraten, Radikalkonzentrationen und Konversionsgrade erreicht. Der Konversionsgrad konvergiert für den **5. Fall** gegen 65 % und für den **6. Fall** gegen 75 %. Die Unterschiede zwischen beiden Fällen zeigen, dass die konversionsabhängige Abnahme des Terminierungskoeffizienten k_T , wie erwartet, zu einem höheren Konversionsgrad führt. Da in beiden Fällen die Radikalkonzentration schwindet, bevor das Monomer vollständig verbraucht wird, sind die Konversionsgrade deutlich kleiner 100 %. Des Weiteren ergibt sich für den **5.** u. **6. Fall** ein komplexes zeitliches Verhalten der kinetischen Kettenlänge. Die kinetische Kettenlänge beginnt bei null und steigt dann stark an. Dies spiegelt die Überwindung der Inhibierung wieder. So können erst Ketten gebildet werden, wenn der Inhibitor verbraucht ist. Danach durchläuft die kinetische Kettenlänge ein Maximum und fällt dann ab. Dieses Verhalten ist auf den Anstieg der Radikalkonzentration und den daraus folgenden Anstieg der Terminierungsrate zurückzuführen (Rate der bimolekularen Terminierung von $[R]$ abhängig). So führen hohe Radikalkonzentrationen zu vielen, aber kurzen Ketten, während geringe Konzentrationen in wenige, aber lange Ketten resultieren. Dies zeigt sich auch im anschließenden Durchschreiten eines Minimums und im wiederkehrenden Anstieg, wo die Radikalkonzentration durch Verbrauch des Initiators stetig abnimmt. Bemerkenswert ist auch, dass das Maximum der kinetischen Kettenlänge durch den Radikalfallen-Faktor $(1 - f)$ gegeben ist. Dies zeigt sich darin, dass die konstante kinetische Kettenlänge nach dem **2. Fall** nie überschritten, sondern höchsten tangiert wird.

In den Betrachtungen der folgenden Kapitel wird ausschließlich der **6. Fall** angenommen, da dieser alle im Rahmen des Modells zugänglichen Kettenabbruchmechanismen sowie die Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_T berücksichtigt. Die Autoverglasung bzw. die Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p ist nicht enthalten (vgl. **Kapitel 2.3.4**). Dennoch zeigt sich in den berechneten zeitlichen Verläufen der Konversion und der Polymerisationsrate eine qualitativ gute Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten von *Beyer*^[71] und *Lovell et al.*^[166].

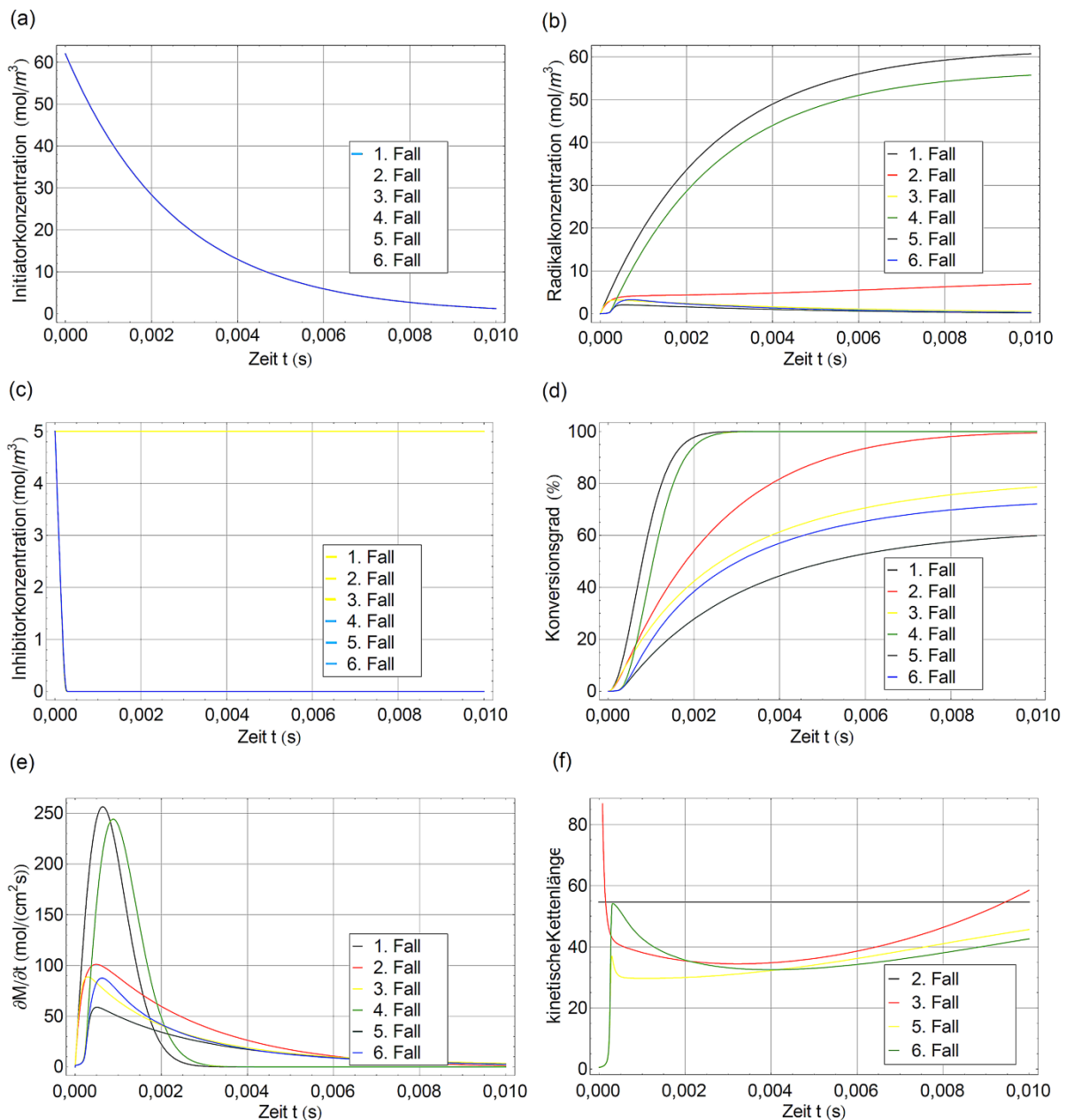


Abbildung 5.1.7: Zeitlicher Verlauf (a) der Initiatorkonzentration, (b) der Radikalkonzentration, (c) der Inhibitorkonzentration, (d) des Konversionsgrades, (e) der Polymerisationsrate $\partial[M]/\partial t$ und (f) der kinetischen Kettenlänge für die verschiedenen Fallbeispiele (s. Text) bei einer Laserleistung von 0,5 mW.

5.1.3.4 Einfluss der Laserleistung auf den Reaktionsverlauf

Im Folgenden wird der Einfluss der Laserleistung auf den zeitlichen Verlauf der Konzentration der reaktiven Gruppen und der Konversionsgrade untersucht. Für die Größenordnung der Konzentration des Inhibitors wurde 10^{-4} mol/l angenommen^[297]. Die Ergebnisse der Simulationen sind in **Abbildung 5.1.8** dargestellt.

Abbildung 5.1.8 (a) zeigt, dass der Photoinitiator durch unterschiedliche Leistungen unterschiedlich schnell verbraucht wird. Während bei Leistungen größer 1 mW der Initiator sehr schnell verbraucht ist, ist bei einer applizierten Leistung von 0,25 mW am Ende der Belichtung noch gut ein Drittel des Initiators vorhanden.

Das zeitliche Verhalten der Radikalkonzentration ist in **Abbildung 5.1.8 (b)** dargestellt. Hohe Leistungen führen zu hohen maximalen Radikalkonzentrationen, aber auch zu einem umso schnelleren Abfall durch Ver-

brauch des Initiators. Bei einer applizierten Leistung P_L von 0,25 mW bleibt die Radikalkonzentration über den gesamten Zeitraum der Belichtung annähernd konstant, da hier die Initiatorkonzentration auch am Ende des Belichtungszeitraums nur auf etwa ein Drittel abgefallen ist. Bei einer Leistung P_L größer 30 mW zeigt sich, dass die Radikalkonzentration kurzzeitig annähernd 62 mol/m³ erreicht, also der Photoinitiator beinahe vollständig innerhalb kürzester Zeit ($\sim 1 \mu\text{s}$) radikalisiert wird.

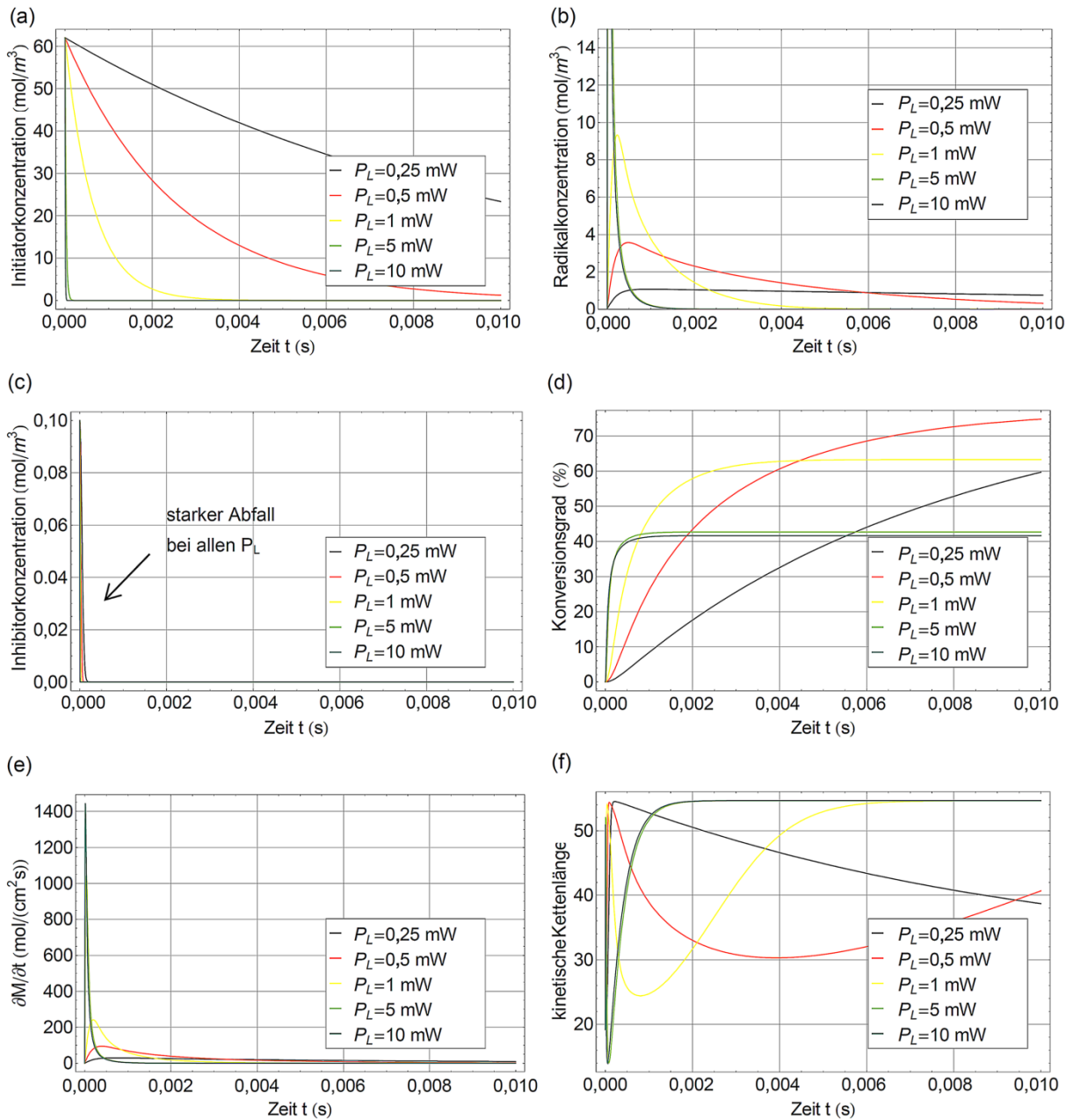


Abbildung 5.1.8: Zeitlicher Verlauf (a) der Initiatorkonzentration, (b) der Radikalkonzentration, (c) der Inhibitorkonzentration, (d) des Konversionsgrades, (e) der Polymerisationsrate $\partial M/\partial t$ und (f) der kinetischen Kettenlänge für verschiedene Laserleistungen.

Der Inhibitor wird sehr schnell zu Anfang der Reaktion verbraucht (s. **Abbildung 5.1.8 (c)**). Da die Verbrauchsrate von der Radikalkonzentration abhängt, wird der Inhibitor bei hohen Radikalkonzentrationen, also bei hohen Leistungen am schnellsten verbraucht.

Der zeitliche Verlauf des Konversionsgrades (s. **Abbildung 5.1.8 (d)**) wird stark durch die Laserleistung P_L beeinflusst. Mit zunehmender Leistung steigt der Konversionsgrad schneller an, stagniert jedoch dann frü-

her, da der Photoinitiator verbraucht ist und keine Radikale mehr gebildet werden können. Diese Beobachtung wurde im Rahmen des Modells aus **Kapitel 2.3.4** auch von *Uppal & Shiakolas*^[72] gemacht. Das Sättigungslevel ist abhängig von der Leistung, wobei mit niedrigeren P_L höhere Sättigungslevels bzw. Konversionsgrade erreicht werden, da der Photoinitiator langsamer verbraucht wird und so Radikale über einem längeren Zeitraum vorhanden sind. Daher schneiden sich die verschiedenen Verlaufskurven in der Abbildung. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bei weiter zunehmenden Leistungen ($P_L > 10$ mW) das Level der Sättigung bei 42 % Konversion konstant bleibt (nicht in **Abbildung 5.1.8 (d)** dargestellt). Dieser Grenzwert ist durch die Konzentrationen der beteiligten reaktiven Gruppen bestimmt. So kann im Rahmen des Simulationsmodells durch höhere Initiatorkonzentrationen der Konversionsgrad des Sättigungslevels erhöht werden.

In **Abbildung 5.1.8 (e)** ist der zeitliche Verlauf der Polymerisationsrate bei verschiedenen Laserleistungen dargestellt. Wie auch die Radikalkonzentration, nimmt das Maximum der Polymerisationsrate mit zunehmender Leistung stark zu. Es gelten die gleichen Beobachtungen wie bei der obigen Betrachtung der Radikalkonzentrationen.

Die niedrigeren Sättigungslevel mit zunehmender Leistung spiegeln sich im Verhalten der kinetischen Kettenlänge wieder (s. **Abbildung 5.1.8 (f)**). So zeigt sich, dass die kinetische Kettenlänge vom anfänglichen Maximum auf ein lokales Minimum abfällt, wobei der Abfall umso stärker ist, je größer die Laserleistung ist. Die Ursache hierfür ist die Terminierungsrate, welche an die auftretende Radikalkonzentration gekoppelt ist. Ist die Radikalkonzentration hoch, ist auch die Terminierungsrate hoch, was schließlich zu kürzeren Ketten und aufgrund des anschließenden raschen Abfalls der Radikalkonzentration auf null auch zu niedrigeren Konversionsgraden führt.

Die aus den Simulationen hervorgehende Leistungsabhängigkeit des Sättigungskonversionsgrades wurde nach aktuellem Kenntnisstand experimentell bisher nicht beobachtet. Dies liegt vermutlich daran, dass bisherige Vernetzungsgraduntersuchungen in der Regel mit großflächiger UV-Belichtung bei vergleichsweise niedrigen Intensitäten stattfinden, wobei der Verbrauch des Photoinitiators deutlich niedriger ist. So ist generell davon auszugehen, dass der Photoinitiator im Rahmen einer UV-Belichtung nie vollständig verbraucht wird, da die Starre des Systems durch Diffusionsbegrenzung (vgl. **Kapitel 2.3.4**) schon vorher erreicht wird^[309]. In **Kapitel 5.2.2** werden daher zur Überprüfung der Simulationsergebnisse Konversionsgraduntersuchungen von durch 2PP hergestellte Proben durchgeführt.

5.1.3.5 Einfluss der Dunkelreaktion

Unter Dunkelreaktion versteht man das weitere Fortschreiten der Polymerisation nach dem Ausschalten des Lasers. Im Gegensatz zu kationischen Polymerisationsreaktionen von, zum Beispiel, Epoxidsystemen, findet bei der radikalischen Polymerisation von acrylat- und methacrylatbasierten Harzsystemen eine Dunkelreaktion auf deutlichen kürzeren Zeitskalen statt^[22, 137, 138]. So werden bei Epoxidsystemen Dunkelreaktionszeiten von Minuten bis Stunden beobachtet, während bei Acrylaten die Reaktion im Wesentlichen innerhalb einer Sekunde nach der Belichtung abgeschlossen ist^[138].

Zur Abschätzung der Zeitskala der Dunkelreaktion wurde das Gleichungssystem unter Ausschluss einer Laserquelle und unter Annahme einer definierten Startkonzentration an Radikalen gelöst. Das Verhalten der Radikalkonzentration und des Konversionsgrades ist in **Abbildung 5.1.9** für verschiedene Startkonzentrationen $[R]_0$ dargestellt. Die verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sowie die Anfangskonzentrationen des Monomers sind in **Tabelle 5.1.1** aufgelistet.

Aus **Abbildung 5.1.9 (a)** geht hervor, dass nach einer Zeitdauer von 1 ms die Radikale größtenteils terminiert sind und die Dunkelreaktion zum Stillstand kommt. Dabei ist egal, wie hoch die Radikalkonzentration zu Beginn war, denn höhere Radikalkonzentrationen fallen deutlich schneller ab. Dies zeigt wieder, dass die Terminierungsrate umso größer ist, je größer die Radikalkonzentration ist. Nichtsdestotrotz stehen innerhalb dieses Zeitraums bei höheren Anfangskonzentrationen auch mehr Radikale für die Reaktion zu Verfügung.

In **Abbildung 5.1.9 (b)** ist zu sehen, dass durch die Dunkelreaktion ein bedeutender Beitrag zum Konversionsgrad geleistet werden kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Radikalkonzentration zu Beginn der Reaktion hoch ist, da dann auch mehr Kettenreaktionen gestartet werden. Nimmt man im Rahmen des

betrachteten Modellsystems (vgl. **Tabelle 5.1.1**) an, dass der Photoinitiator bei Reaktionsbeginn vollständig radikalisiert ist und $[R]_0 = 62 \text{ mol/m}^3$ gilt, steigt der Konversionsgrad während der Dunkelreaktion auf ca. 42 % (s. **Abbildung 5.1.9 (b)**). Bei niedrigeren Radikalkonzentrationen werden dementsprechend geringere Konversionsgrade erzielt. Die vollständige Radikalierung innerhalb kürzester Zeit ($\sim 1 \mu\text{s}$) des Initiators kann im Rahmen des Simulationsmodells mit Hilfe von hinreichend großen Belichtungsleistungen erreicht werden, wie in **Kapitel 5.1.3.4** geschildert wurde.

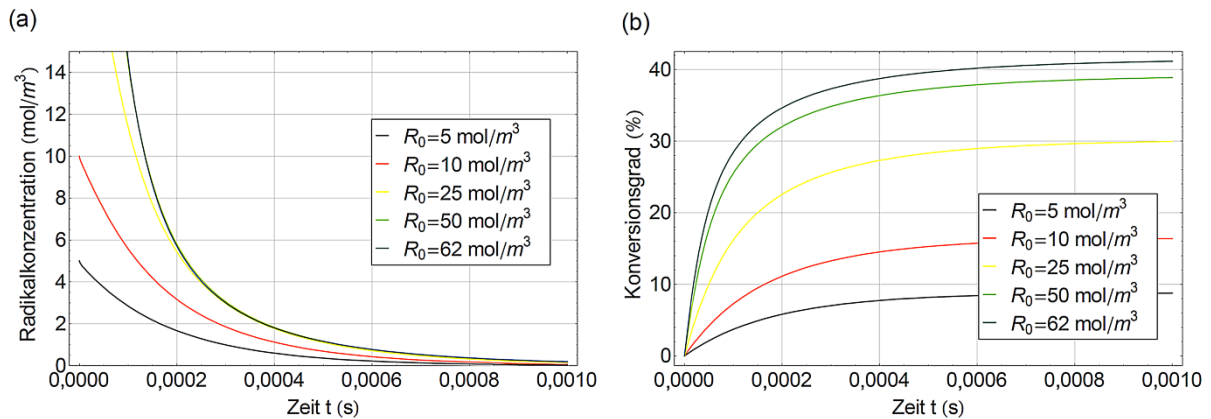


Abbildung 5.1.9: Zeitlicher Verlauf (a) der Radikalkonzentration und (b) des Konversionsgrades für verschiedene Radikalstartkonzentrationen ohne Laserbelichtung (Dunkelreaktion).

Folglich ist die Charakteristik der Dunkelreaktion besonders wichtig für den Einsatz sehr kurzer Belichtungszeiten für die 2PP. So zeigt sich, dass die Reaktion bei Belichtungszeiten kleiner 1 ms im Wesentlichen innerhalb der Dunkelperiode stattfindet. Für infinitesimal kleine Belichtungszeiten definiert die Dunkelreaktion den vollständigen Reaktionsablauf. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von *Decker & Elzaouk*^[310] und *Decker & Moussa*^[311] bei UV-Laser-Lithographie (1PP) mit hohen Intensitäten gemacht, wobei allerdings epoxidbasierte Harzsysteme verwendet wurden. Dabei wurde festgestellt, dass die Dunkelreaktion nach der Belichtung des Materials durch intensive Laserpulse 90 bis 100 % der gesamten Reaktion ausmachen kann.

Um einen möglichst großen Umsatz bzw. Konversionsgrad innerhalb der Dunkelreaktion zu erzielen, sind ein hoher Propagationskoeffizient und ein niedriger Terminierungskoeffizient vorteilhaft. Dies zeigen die Simulationsergebnisse aus **Abbildung 5.1.10**. Hierbei wurden außerdem verschiedene Photoinitiatorkonzentrationen verwendet, wobei entsprechend der Initiatorkonzentration die Monomerkonzentration angepasst wurde. Des Weiteren wurde angenommen, dass der Initiator zur Zeit $t = 0$ vollständig radikalisiert vorliegt.

Ein Vergleich von **Abbildung 5.1.10 (a)** und **Abbildung 5.1.10 (c)** zeigt, dass der nach abgeschlossener Dunkelreaktion erreichte Sättigungskonversionsgrad vom Verhältnis k_p/k_t abhängt. Beide Simulationen verwenden unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei gleichem Verhältnis. Der Unterschied besteht nur in der Reaktionszeit der Dunkelreaktion. So läuft in **Abbildung 5.1.10 (c)** mit den größeren Koeffizienten die Reaktion schneller ab (Sättigungskonversion wird schneller erreicht) als in **Abbildung 5.1.10 (a)**. Insgesamt zeigt sich, je größer das Verhältnis k_p/k_T ist, desto größer ist der Konversionsgrad. Dabei ist anzumerken, dass die Terminierungsreaktionen im realen Fall immer schneller sind als die Propagationsreaktionen^[337]. Daher ist $k_p/k_T = 1$ in **Abbildung 5.1.10 (b)** als unrealistisch anzusehen.

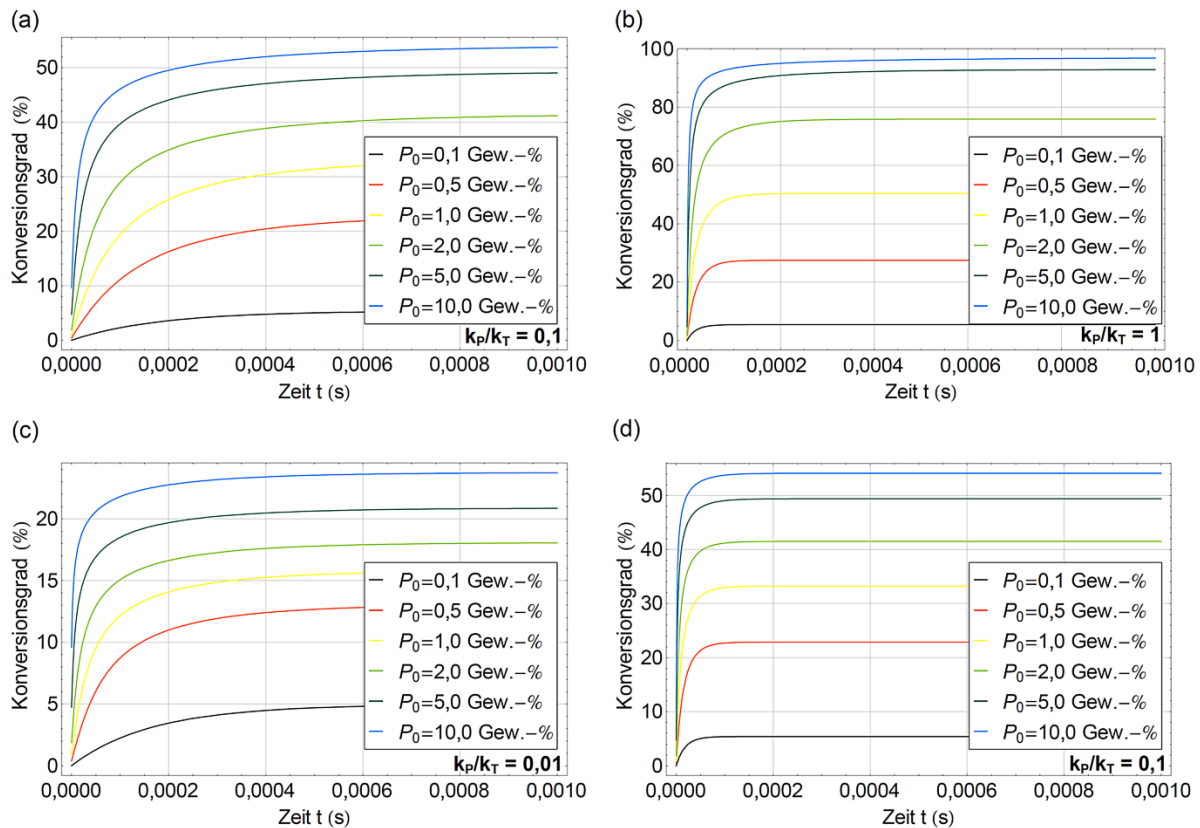


Abbildung 5.1.10: Zeitlicher Verlauf des Konversionsgrades der Dunkelreaktion für verschiedene Initiatorkonzentrationen und verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten mit (a) $k_p = 10^5 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ und $k_T = 10^6 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$, (b) $k_p = 10^6 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ und $k_T = 10^6 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$, (c) $k_p = 10^5 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ und $k_T = 10^7 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ und (d) $k_p = 10^6 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ und $k_T = 10^7 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$.

Des Weiteren zeigen die Simulationen auch, dass der Sättigungskonversionsgrad mit steigender Konzentration des Photoinitiators zunimmt. Gerade im Bereich von 0 bis 2 Gew.-% wirkt sich die Konzentration gravierend aus, während bei weiterem Anstieg von 2 auf 10 Gew.-% die Zunahme des Konversionsgrades vergleichsweise gering ist. Sehr ähnliche Beobachtungen wurden im Rahmen von experimentellen Untersuchungen mit OC-I und Ini1 von Houbertz *et al.*^[153] gemacht. Dabei wurden mittels FTIR-Spektroskopie die Konversionsgrade bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen nach UV-Belichtung bestimmt, wobei über einem Gehalt von 2 Gew.-% nur eine sehr geringe Zunahme des Konversionsgrads festgestellt werden konnte.

Insgesamt zeigen die Resultate, dass für den Einsatz kurzer Belichtungszeiten für die 2PP hinreichend große Photoinitiatorkonzentrationen unabdingbar sind. Unter Annahme eines anzustrebenden Konversionsgrades von mindestens 40 % muss das Materialsystem für eine erfolgreiche 2PP bei sehr kurzen Belichtungszeiten nach den Simulationen ein Verhältnis k_p/k_T von mindestens 0,1 und eine Photoinitiatorkonzentration von mindestens 2 Gew.-% besitzen.

5.1.3.6 Abhängigkeit der Konversion von der Laserleistung

Es wurden Simulationen durchgeführt und die Abhängigkeit des Konversionsgrades von der Laserleistung für verschiedene Belichtungszeiten aufgetragen (s. **Abbildung 5.1.11**). Da z. T. sehr kurze Belichtungszeiten verwendet wurden, ist die Berücksichtigung der Dunkelreaktion in den Simulationen unabdingbar. Zu diesem Zweck wurde ein gesamter Reaktionszeitraum von 10 ms berücksichtigt, wobei die eingestrahelte Photonenflussdichte als Stufenfunktion (Belichtung „an“ und „aus“) modelliert wurde. Es wurden zwei verschiedene Terminierungskoeffizienten verwendet.

In den Abbildungen erkennt man, dass anfangs eine sigmoidale Abhängigkeit von der Laserleistung besteht, welche in einen exponentiellen Abfall auf ein bestimmtes Sättigungslevel übergeht. Dies gilt für die Belichtungszeiten 1 und 10 ms. Bei kleinen Belichtungszeiten (0,1 u. 0,01 ms) entfällt der exponentielle Abfall und die Konversion folgt lediglich dem sigmoidalen Verlauf. Dabei ist bei beiden Belichtungszeiten das Sättigungslevel gleich. Der exponentielle Abfall zeigt, dass hohe Leistungen nicht unbedingt auch zu höheren Konversionsgraden führen. Dies liegt daran, dass im Rahmen des Simulationsmodells bei hohen Leistungen der Photoinitiator in sehr kurzer Zeit vollständig verbraucht wird, wodurch der Hauptanteil der Konversion durch die anschließende „Quasi“-Dunkelreaktion zu Stande kommt. Die höchsten Konversionsgrade werden bei den Leistungen erzielt, bei denen der Photoinitiator so verbraucht wird, dass über den vollständigen Belichtungszeitraum Radikale für die Reaktion verfügbar sind.

Bei den kurzen Belichtungszeiten 0,1 u. 0,01 ms wird der Hauptanteil der Konversion durch die Dunkelreaktion verursacht. In diesen Belichtungszeiträumen wird fast nur der Photoinitiator radikalisiert, wobei dann die höchsten Konversionsgrade in der anschließenden Dunkelreaktion erzielt werden, wenn alle Initiator-moleküle in Radikale gespalten werden. Hierfür sind ausreichende Leistungen notwendig.

Das gezeigte und beschriebene Verhalten zeigt, dass die Parameter Leistung und Zeit nicht gegenseitig austauschbar sind und eine niedrigere Belichtungszeit nicht unbedingt durch eine höhere Leistung ausgeglichen werden kann. So kann schließlich davon ausgegangen werden, dass für ein gegebenes Material, unabhängig von der applizierten Leistung, die erzielbaren Konversionsgrade bei kurzen Belichtungszeiten geringer sind als bei langen Belichtungszeiten. Da diesbezüglich keine experimentelle Untersuchungen bekannt sind und Vernetzungsuntersuchungen mit UV-Licht in der Regel mit langen Belichtungszeiten im Bereich vieler Sekunden einher gehen, werden in **Kapitel 5.2.2** Konversionsgrade von durch 2PP bei verschiedenen Leistungen hergestellten Linien bestimmt und diskutiert.

Des Weiteren zeigt der Unterschied der Kurven aus **Abbildung 5.1.11 (a)** und **(b)**, dass das Sättigungslevel des Konversionsgrades vom Terminierungskoeffizienten k_T abhängig ist. Während bei $k_T = 10^6 \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$ ein Wert von ca. 42 % erreicht wird, wird bei $k_T = 10^7 \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$ lediglich ein Wert von ca. 17 % erzielt. Die Verhältnisse k_p/k_T sind jeweils 0,1 und 0,01. Die beiden Sättigungslevels entsprechen den Werten für 2 Gew.-% Initiator in den **Abbildung 5.1.10 (a)** und **(c)**, wobei die gleichen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten verwendet wurden.

Insgesamt zeigt sich also, dass für hohe Vernetzungsgrade bei niedrigen Belichtungszeiten ein möglichst hohes Verhältnis k_p/k_T sehr wichtig ist. Soll also eine stabile Struktur bei möglichst kurzen Belichtungszeiten entstehen, ist die Bevorzugung von hochreaktiven Materialsystemen mit niedrigen Terminierungskoeffizienten sinnvoll.

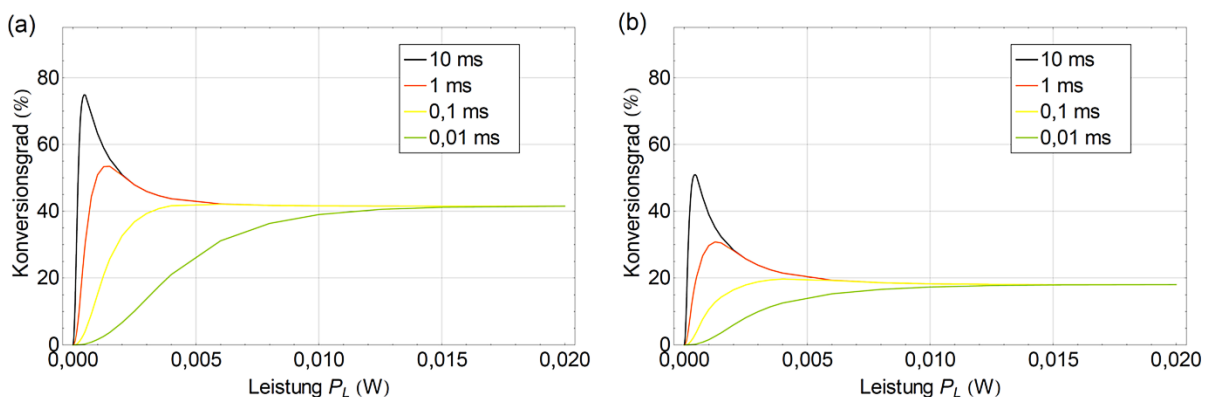


Abbildung 5.1.11: Konversionsgrad in Abhängigkeit von der Laserleistung bei unterschiedlichen Belichtungszeiten bei einem k_T von (a) $10^6 \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$ bzw. (b) $10^7 \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$. k_p ist jeweils gleich bei $10^5 \text{ mol/(l}\cdot\text{s)}$.

5.1.3.7 Räumlich inhomogene Konversion

Da die Laserleistung im Fokus gemäß der IPSF deponiert wird, ist zu erwarten, dass deren räumliche Charakteristik sich auf den spatialen Verlauf des Konversionsgrades innerhalb des Voxels widerspiegelt. Für die Berechnungen wurde ein Gauß-Strahl mit den Parametern aus **Tabelle 5.1.1** verwendet. **Abbildung 5.1.12** zeigt die zeitliche Entwicklung (bei 0,1, 1, 10, 100 und 1000 ms) des spatialen Konversionsgrades bei eingeschaltetem Laser für verschiedene Leistungen.

Für kleine Leistungen überträgt sich das Intensitätsprofil des Laserfokus innerhalb des betrachteten Zeitraums qualitativ direkt auf das Konversionsprofil des Voxels (s. **Abbildung 5.1.12 (a)**). Bei höheren Leistungen jedoch ergibt sich mit zunehmender zeitlicher Entwicklung eine Abweichung des Konversionsprofils des Voxels vom Intensitätsprofil des Laserfokus. So wird der Voxel größer, doch der Konversionsgrad im Inneren des Voxels bleibt z. T. deutlich kleiner als in den Flanken des Voxels. Dieser besitzt demnach also einen niedriger vernetzten Kern sowie eine stärker vernetzte Hülle.

Dieser „hüllenartige“ Konversionsverlauf wird erst ab einer Zeit t von 1 ms sichtbar (s. **Abbildung 5.1.12 (d)**). Zum Zeitpunkt $t = 0,1$ ms ist dieser Verlauf nicht zu beobachten und im Zentrum befindet sich das Konversionsmaximum, wobei dies bei allen Leistungen der Fall ist. Daraus lässt sich schließen, dass bei kleinen Belichtungszeiten (< 1 ms) im Zentrum des Voxels stets die größten Konversionsgrade vorzufinden sind. Hierbei ändert auch die anschließende Dunkelreaktion nichts, die gegebenenfalls den Konversionsgrad insgesamt noch anhebt, aber keinen Einfluss mehr auf das Profil selbst ausübt.

Das beobachtete Verhalten ist konform mit der Beobachtung aus dem vorhergehenden Kapitel, welches zeigte, dass die Parameter Leistung und Zeit nicht austauschbar sind. Daher lassen sich die dort aufgeführten Argumente und Erklärungen auch zur Erklärung der Entstehung des „hüllenartigen“ Konversionsverlaufs heranziehen.

Für die Konversionsverläufe mit $t > 10$ ms ist zubeachten, dass die Diffusion der Reaktionsteilnehmer im Modell nicht berücksichtigt wird. Demnach können hier Diffusionseffekte in der Realität einen Einfluss nehmen, welche möglicherweise in einer deutlichen Abschwächung des hüllenartigen Verlaufs und damit einem weniger ausgeprägten lokalen Konversionsminimum im Zentrum des Voxels resultieren.

5.1.3.8 Zusammenfassung

Die wichtigsten Resultate der Simulationen in Bezug auf den Einsatz kurzer Belichtungszeiten für die Aufskalierung der 2PP werden nun noch einmal genannt und diskutiert. Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse in Thesen ist im Anhang in **Kapitel 8.4** zusammengefasst. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass das Simulationsmodell auf Annahmen bzw. Näherungen beruht und z. T. nicht bestätigte Parameter eingesetzt werden. Aus diesem Grund versteht es sich, dass quantitative Angaben immer vor diesem Hintergrund angezweifelt werden können. Nichtsdestotrotz werden Zusammenhänge, Abhängigkeiten und Tendenzen deutlich. In **Kapitel 5.2.2** werden zur Überprüfung der Simulationsergebnisse Konversionsgraduntersuchungen durchgeführt.

Ein wesentliches Resultat ist, dass die Parameter Leistung und Zeit nicht gegenseitig austauschbar sind. Das heißt, dass kurze Belichtungszeiten nicht immer durch höhere Leistungen ausgeglichen werden können.

Höhere Laserleistungen führen zwar zu einer schnelleren Reaktion, doch auch zu einer schnellen Erschöpfung des Initiators, einer hohen Terminierungsrate und kürzeren Ketten und damit zu einer Sättigung des Konversionsgrades bei niedrigeren Levels (Sättigungskonversionsgrad). Die Abhängigkeit des Konversionsgrades von der Laserleistung folgt anfangs einem sigmoidalen Verlauf und geht in einen exponentiellen Abfall auf ein konstantes Sättigungslevel über. Dies gilt für große Belichtungszeiten. Für kleine Belichtungszeiten entfällt der exponentielle Abfall. Eine Folge dieses Verhaltens ist zudem die prognostizierte Erzeugung von Voxeln mit „hüllenartigem“ Konversionsprofil bei hohen Leistungen. Dabei stellt sich im Zentrum des Voxels aufgrund der Erschöpfung des Photoinitiators ein lokales Minimum ein.

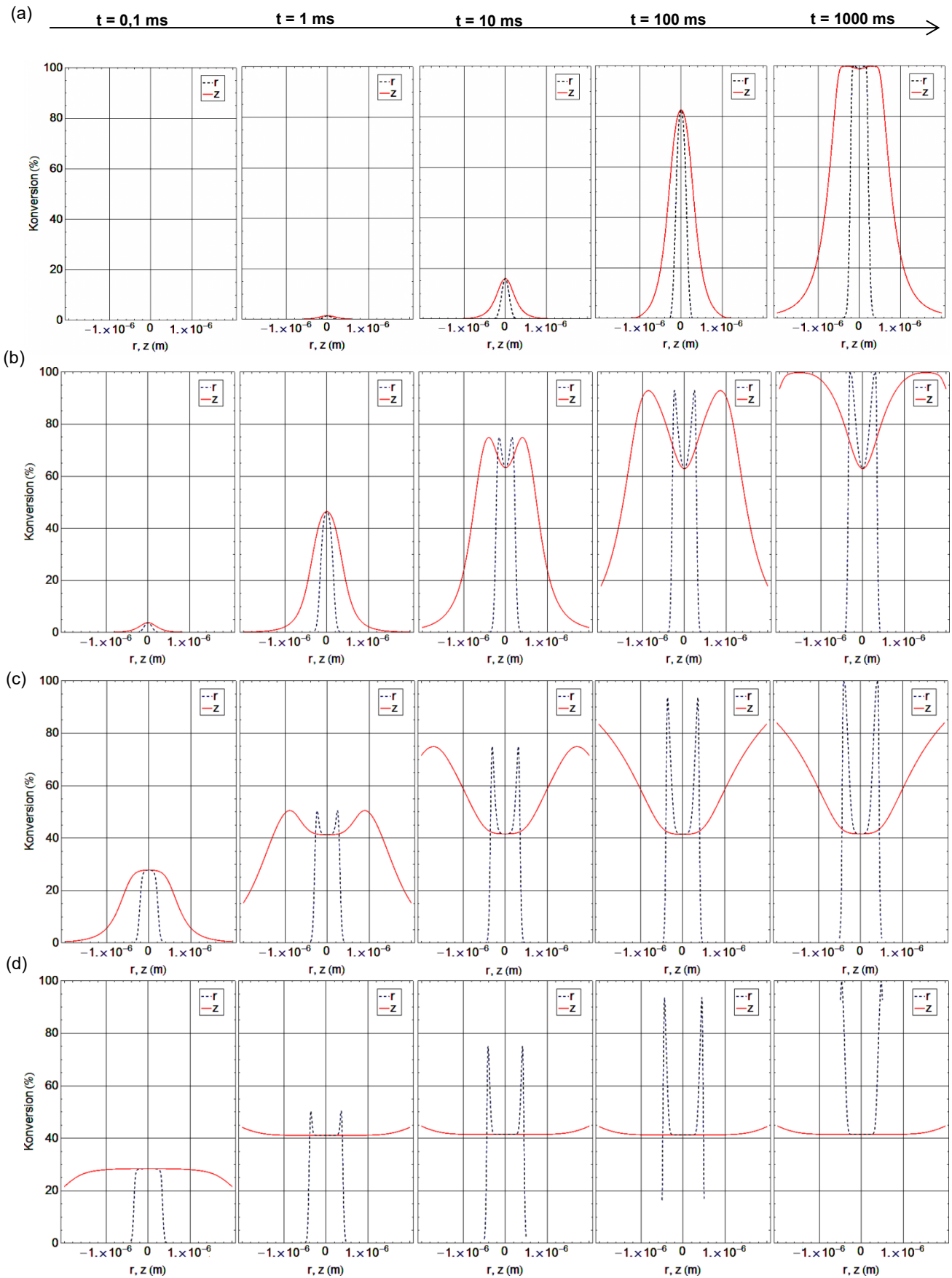


Abbildung 5.1.12: Berechnetes zeitliches und spationales Verhalten des Konversionsgrades für die Laserleistungen (a) 0,1, (b) 1, (c) 10 und (d) 100 mW.

Bei entsprechend kurzen Belichtungszeiten (< 1 ms) ist davon auszugehen, dass die Reaktion im Wesentlichen in der Dunkelperiode stattfindet. Um ausreichend hohe Konversionsgrade zu gewährleisten, sind hohe Leistungen nötig, die den Initiator auf sehr kurzer Zeitskala ($\ll 1$ ms) vollständig radikalisieren. Die erreichbaren Sättigungskonversionsgrade durch die Dunkelreaktion sind ebenfalls von der Konzentration des Photoinitiators abhängig. Im Bereich von 0 bis 2 Gew.-% wirkt sich ein Anstieg der Konzentration gravierend aus. Insgesamt zeigt sich, dass für den Einsatz kurzer Belichtungszeiten für die 2PP hinreichend große Photoinitiatorkonzentrationen unabdingbar sind. Unter Annahme eines anzustrebenden Konversionsgrades von mindestens 40 % muss das Materialsystem für eine erfolgreiche 2PP bei sehr kurzen Belichtungszeiten nach den Simulationen ein Verhältnis k_p/k_T von mindestens 0,1 und eine Photoinitiatorkonzentration von mindestens 2 Gew.-% besitzen.

5.2 Charakterisierung verschiedener Hybridpolymersysteme

In diesem Kapitel werden verschiedene ORMOCER[®]-Systeme mit unterschiedlichen Photoinitiatoren bezüglich ihres Reaktionsverhaltens, ihres Vernetzungsgrades sowie ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die angewandten wichtigsten analytischen Methoden sind die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die μ -Raman-Spektroskopie sowie die Druckfestigkeitsprüfung. Die Ergebnisse werden u. a. im Hinblick auf die gewonnenen Erkenntnisse der theoretischen Betrachtungen aus **Kapitel 5.1** diskutiert.

5.2.1 Voxelbildung und Reaktionsverhalten

Im folgenden Abschnitt wird die Voxelbildung bei unterschiedlichen Materialsystemen und Fokussierungsbedingungen untersucht. Hierfür wurden Voxel mittels 2PP hergestellt, entwickelt und deren Länge und Durchmesser vermessen. Die aus diesen Ergebnissen jeweilig zu bestimmenden charakteristischen Größen sind die Polymerisationsrate R_p (Volumen/Zeit/Leistung), die Schwellwertleistung $P_{L,th}$ und das Aspektverhältnis L/D' (Länge/Durchmesser). Des Weiteren werden die Ergebnisse mit dem theoretisch zu erwartendem technischen Wechselwirkungsvolumen verglichen, um den Einfluss des chemischen Wechselwirkungsvolumens abschätzen zu können. Die theoretischen Berechnungen des technischen WWV wurden, angepasst an die jeweiligen experimentellen Konfigurationen, mit *PSF Lab* durchgeführt (vgl. **Kapitel 5.1.1.2**).

5.2.1.1 Erzeugung von Voxelfelder durch die „Ascending-Scan“-Technik

Die Untersuchung der Voxelbildung wurde an Hand von Voxelfeldern vorgenommen, welche mit der in **Kapitel 4.1.2** vorgestellten Ascending-Scan-Verfahren^[76] hergestellt wurden. Bei allen Untersuchungen wurde auf den Standardbelichtungs Aufbau aus **Abbildung 4.1.5 (b)** zurückgegriffen, bei dem unter Einsatz des Öl-Immersionsobjektivs (mit einer NA von 1,4) eine qualitativ hochwertige IPSF ohne Aberrationen im für die Herstellung relevanten Bereich (Grenzfläche Deckglas/Harz) erwartet werden kann. Die homogene Ausleuchtung der Eingangsapertur des Objektivs wurde mit Hilfe eines Raumlichtfilters (engl.: Spatial Filter)^[98] und eines Teleskops zur Strahlaufweitung realisiert (s. **Kapitel 4.1.1**) und garantiert die vollständige Ausnutzung der NA.

Das in **Abbildung 5.2.1** beispielhaft gezeigte Voxelfeld wurde in OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 bei einer konstanten Belichtungszeit von 10 ms pro Voxel generiert. Die variablen Parameter sind die Schrittweiten der z -Position mit $\Delta z = 0,5 \mu\text{m}$ sowie der Laserleistung ΔP_L von 0,25 mW. Es wurde das Objektiv mit der NA von 1,4 verwendet, wobei durch eine Lochblende mit 1 mm Durchmesser (vor der Eingangsapertur des Objektivs) die NA auf $0,72 \pm 0,05$ herabgesetzt wurde (s. **Kapitel 8.5** im Anhang).

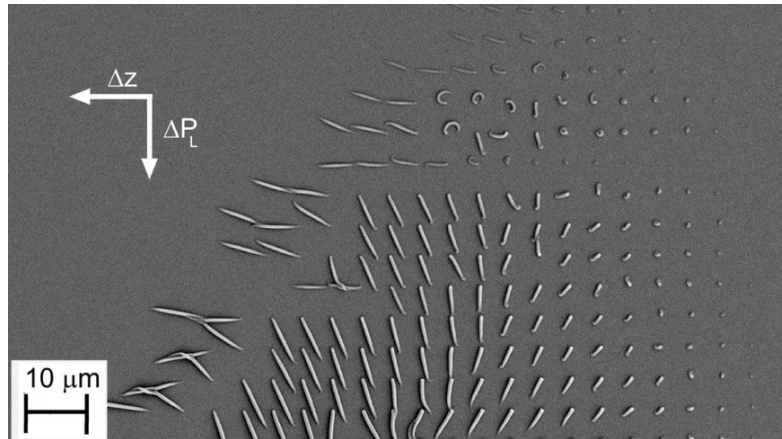


Abbildung 5.2.1: REM-Aufnahme eines Voxelfeldes, hergestellt in OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 mit einer NA von $0,72 \pm 0,05$.

Aus den REM-Aufnahmen wurden die jeweiligen Voxeldurchmesser und -längen ermittelt. Zur Berechnung des Voxelvolumens wurde die Form des Voxels als Ellipsoid angenommen. Die Voxeldurchmesser wurden an Hand der aufrecht stehenden oder liegenden Voxel bestimmt. Die Bestimmung der Länge erfolgte nur an liegenden Voxel, wobei bevorzugt Voxel ausgewählt wurden, welche im Randbereich des Feldes vorzufinden sind, da hier die Voxel vollständig aus dem Substrat herausragten. Bei der Bestimmung dieser Daten wurde eine Messungenauigkeit für die Voxellänge von 6 % und für den Voxeldurchmesser von 8 % abgeschätzt. Diese resultiert zum einen aus dem Ablesefehler, der sich aufgrund unscharfer Voxelkonturen ergibt, und zum anderen aus tatsächlich unterschiedlichen Voxelgrößen, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Oszillationen der Laserleistung zurückzuführen sind. So konnten regelmäßig bei experimentellen Untersuchungen Oszillationen der Laserleistung von bis zu 10 % beobachtet werden. Des Weiteren ist die Bestimmung der Voxellänge zusätzlich noch bei sich biegender oder nicht ganz eben liegenden Voxeln fehlerhaft.

5.2.1.2 Verschiedene Materialsysteme

Die erste Fragestellung betrifft den Einfluss des Materialsystems auf den Voxelbildungsprozess. Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Formulierungen eingesetzt: OC-V mit Ini1, OC-V mit Ini2, OC-I mit Ini1 und MB-47 mit Ini1 (vgl. Kapitel 4.2). Der Feststoffgehalt des Initiators betrug in jedem Fall 2 Gew.-%. Aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen der Monomere und Initiatormoleküle ergeben sich unterschiedliche Konzentrationen in Molprozent (Mol.-%) (vgl. Tabelle 5.2.1). Die Materialformulierungen wurden für die Herstellung von Voxelfelder mit einer NA von 1,4, einer Belichtungsdauer pro Voxel von 10 ms und den variablen Parametern z und P_L verwendet. Die Messwerte, Voxellänge L und Voxeldurchmesser D' sind in **Abbildung 5.2.2** in Abhängigkeit der Laserleistung P_L dargestellt. Die Fehlerbalken der Voxeldurchmesser und -länge sind aus dem Grund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Materialsystem	Molmasse des Monomers (g/mol)	Molmasse des Initiators (g/mol)	Konz. Initiator (Gew.-%)	Konz. Initiator (Mol.-%)
OC-I mit Ini1	377,53 ^[295]	366,50 ^[274]	2	2,06
MB-47 mit Ini1	266,32 ^[71]	366,50 ^[274]	2	1,46
OC-V mit Ini1	498,80 ^[295]	366,50 ^[274]	2	2,70
OC-V mit Ini2	498,80 ^[295]	412,48 ^[71]	2	2,41

Tabelle 5.2.1: Molare Massen der in den Materialsystemen enthaltenen Monomere und Initiatoren sowie die Initiatorkonzentrationen in Gewichts- und Molprozent.

Zur Bestimmung des technischen WWVs mit Hilfe von Gleichung (5.1.3) ist die Kenntnis der IPSF und der Schwellwertleistung $P_{L,th}$ nötig. Während die IPSF bei einer Fokustiefe von $d = 0$ (s. Konfiguration 1 in **Kapitel 5.1.1.2**) berechnet wird, muss die Schwellwertleistung aus den experimentellen Daten der Voxel abgeschätzt werden. Nimmt man an, dass die Schwellwertleistung jene Leistung ist, welche zu einem Voxel mit entsprechend hohem Konversionsgrad führt, dass dieser nach dem Entwicklungsschritt gerade noch bestehen bleibt, dann liegt die Schwellwertleistung im Intervall zwischen der Leistung, bei der gerade noch ein Voxel erzeugt wird, und der entsprechend niedrigeren Leistung, bei der kein Voxel mehr beobachtet wird. Näherungsweise wird hierbei der Mittelwert der beiden Leistungen als $P_{L,th}$ festgelegt, wobei sich daraus ergebende Unsicherheiten in der Bestimmung der technischen WWVen in **Abbildung 5.2.2** durch die grau hinterlegten Bereiche hervorgehoben werden.

Die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.2** zeigen, dass die Schwellwertleistungen $P_{L,th}$ der Materialien sich zum Teil stark unterscheiden. Alle Werte sind in **Tabelle 5.2.2** zusammengefasst. OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 hat sich als das sensitivste System mit einer Schwellwertleistung von $50 \pm 2 \mu\text{W}$ erwiesen. Die Voxeldimensionen liegen bei allen Materialsystemen in der gleichen Größenordnung. Insgesamt werden Voxel Durchmesser D' zwischen 180 und 800 nm und Voxel Längen L zwischen 300 nm und $2 \mu\text{m}$ erzielt. Allerdings zeigt sich auch, dass L und D' sich deutlich von L_{tech} und D'_{tech} unterscheiden.

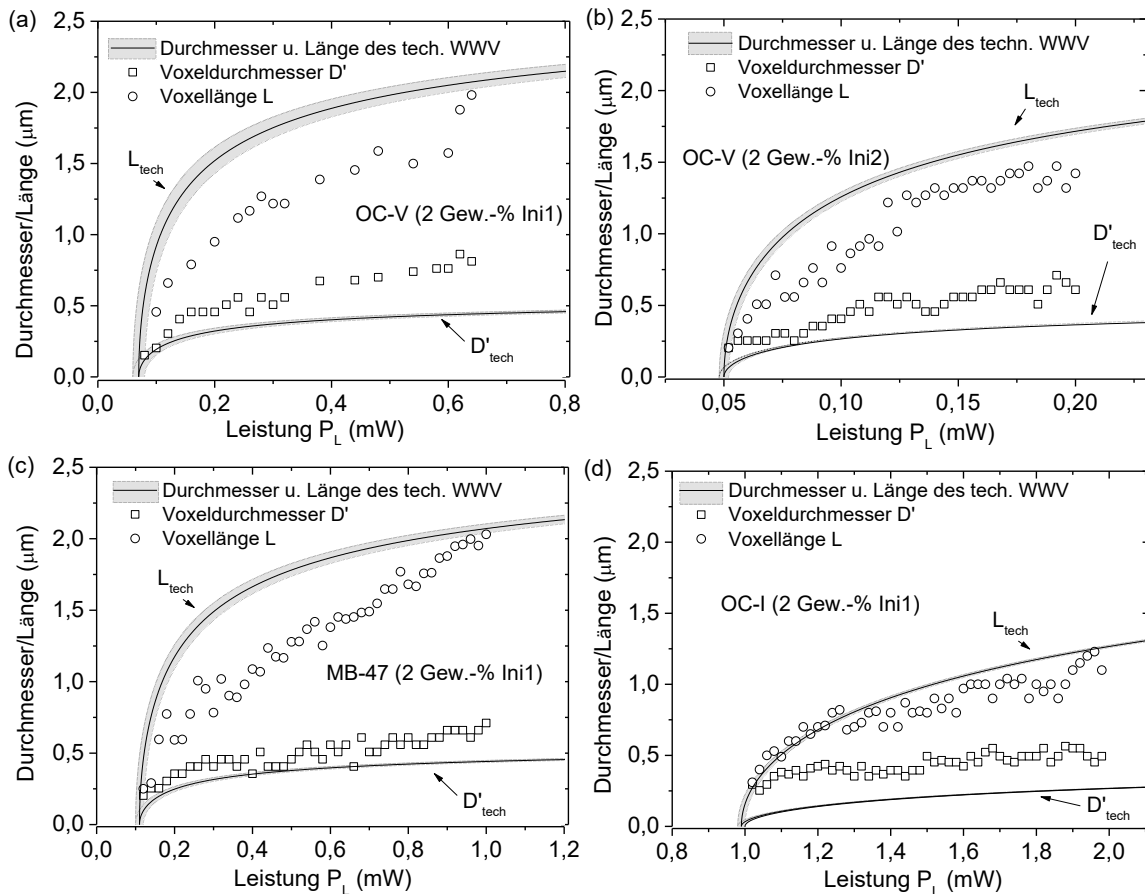


Abbildung 5.2.2: Experimentelle Voxelgröße L und -durchmesser D' in Abhängigkeit von der Laserleistung P_L im Vergleich mit dem berechneten technischen Wechselwirkungsvolumen (L_{tech}, D'_{tech}) für die Materialsysteme (a) OC-V mit 2 Gew.-% (2,70 Mol.-%) Ini1, (b) OC-V mit 2 Gew.-% (2,41 Mol.-%) Ini2, (c) MB-47 mit 2 Gew.-% (1,46 Mol.-%) Ini1 und (d) OC-I mit 2 Gew.-% (2,06 Mol.-%) Ini1.

Betrachtet man zuerst nur den Durchmesser D' des Voxels im Vergleich zu dem D'_{tech} des technischen WWV, stellt man fest, dass D' bei allen Leistungen größer als D'_{tech} ist. Diese Beobachtung bestätigt, dass die Größe eines Voxels durch das chemische WWV definiert ist, welches immer die Größe des technischen WWV über-

schreitet (vgl. **Kapitel 2.3.3**). Bildet man außerdem die Differenz zwischen $D'(P_L)$ und $D'_{tech}(P_L)$, dann zeigt sich tendenziell, dass die Differenz $\Delta D'_{chem}$ leistungsunabhängig ist. Dies kann auch anschaulich aus dem annähernd parallelen Verlauf von D' und D'_{tech} mit zunehmenden P_L abgeschätzt werden. Hier gilt somit der empirische Zusammenhang:

$$D'(P_L) = D'_{tech}(P_L) + \Delta D'_{chem} \quad (5.2.1)$$

mit

$$\Delta D'_{chem} = D'(P_L) - D'_{tech}(P_L) \quad (5.2.2)$$

Durch Vergleich der experimentellen Daten $D'(P_L)$ mit $D'_{tech}(P_L)$ aus **Abbildung 5.2.2** wurde das $\Delta D'_{chem}$ der jeweiligen Materialsysteme ermittelt. In **Tabelle 5.2.2** sind die berechneten Werte zusammengefasst. Auffällig ist, dass das MB-47 im Vergleich zum OC-I ein deutlich geringeres $\Delta D'_{chem}$ aufweist, obwohl beide Materialsysteme auf Methacrylaten als reaktive Gruppen basieren. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass das Reaktionsverhalten eines Polymers nicht nur von der reaktiven Gruppe, sondern von der gesamten molekularen Struktur abhängt. So besitzt MB-47 im Vergleich zu OC-I eine deutlich höhere Viskosität bei einer allerdings kleineren molaren Masse der Monomere (vgl. **Tabelle 5.2.1** u. **Tabelle 5.2.2**). Die von der molekularen Struktur des Systems abhängigen intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen dann die sich bildende Netzwerkstruktur.

OC-V zeigt bei verschiedenen Photoinitiatoren im Rahmen der Fehlergrenzen stets ein sehr ähnliches $\Delta D'_{chem}$. Dies deutet darauf hin, dass $\Delta D'_{chem}$ im Wesentlichen durch die molekulare Struktur des Monomers und dessen Reaktionskinetik beeinflusst wird. Die $\Delta D'_{chem}$ der unterschiedlichen Monomere hingegen sind verschieden, was erwartet werden kann, da sich die Reaktionskinetik von OC-V von OC-I und MB-47 aufgrund ihrer unterschiedlichen reaktiven Gruppen (OC-V: Acrylat-System, OC-I, MB-47: Methacrylat-basierte Systeme) stark unterscheidet.

Bisher wurde lediglich die Durchmesser D' der Voxel betrachtet. Dabei wurde festgestellt, dass die Voxel größer als die Durchmesser D'_{tech} der berechneten technischen WWVen sind. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.2**, dass die experimentellen Voxel-Längen L kleiner als die Längen L_{tech} der technischen WWVen sind, was zu einem negativen ΔL_{chem} (Differenz zwischen L und L_{tech}) führen würde. Dies widerspricht der Annahme, dass das chemische WWV und damit die Voxelgröße immer größer als technische WWV ist.

Der Ursprung dieser Abweichung kann nicht mit Sicherheit abgeleitet werden. Einerseits kann die Korrektheit der Berechnung von L_{tech} angezweifelt werden, da die Berechnung der fokalen Intensitätsverteilung mit Hilfe von PSF Lab nicht explizit den Einsatz gepulster Laserstrahlung berücksichtigt (vgl. **Kapitel 8.1**). Daher sind eventuell auftretende Effekte wie chromatische Aberration und GVD nicht enthalten (vgl. **Kapitel 2.2.4**). Andererseits könnte die Abweichung von L_{tech} auf eine Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Material zurückzuführen sein.

So treten bei der Fokussierung ultrakurzer Laserpulse sehr hohe Spitzenintensitäten auf, welche bekanntlich nicht nur die Zwei-Photonen-Absorption als nichtlineare Wechselwirkung zwischen Lichtpuls und Material zur Folge haben kann, sondern z. B. auch den intensitätsabhängigen, optischen Kerr-Effekt^[79] (vgl. **Kapitel 2.1.2**). Der Kerr-Effekt kann zu einer Selbstfokussierung (engl.: Self-Focussing) und auch Filamentbildung (engl.: Self-Trapping) eines Laserstrahls innerhalb eines Mediums führen, wenn ein Laserstrahl in seinem Profil ein sehr hohes Intensitätsmaximum aufweist, um das herum die Intensität radial abfällt. Dadurch erhöht sich im Zentrum die Brechzahl und somit die optische Dicke des Mediums gegenüber der Umgebung, wodurch eine so genannte Kerr-Linse entsteht und eine Krümmung der Wellenfront und somit eine Verstärkung der Intensitätsspitze herbeiführt^[79]. Neben dem Kerr-Effekt kann ebenso die Photopolymerisation die Selbstfokussierung verursachen^[312]. Hierbei wird die Brechzahländerung durch die Polymerisation selbst bewirkt, wobei diese zudem permanent und um mehrere Größenordnungen größer als die durch den Kerr-Effekt verursachte Änderung ist^[312]. Während die Reaktionszeit des Kerr-Effekts typischerweise im Femtose-

kunden-Bereich liegt, findet die Photopolymerisation auf Zeitskalen im Millisekunden-Bereich und größer (entsprechende der Reaktionszeit) statt. Im Hinblick auf die beobachtete Abweichung von L_{tech} kann es schließlich möglich sein, dass eine Brechzahländerung des Mediums im Fokus noch während der Voxelentstehung die Voxelentstehung selbst beeinträchtigt. Dabei wirkt der allmählich entstehende Voxel selbst als Linse, welche die IPSF bei andauernder Belichtung „verkürzt“.

Zur alternativen Erklärung der Abweichung von L_{tech} ist denkbar, dass ähnliche Wechselwirkungsmechanismen auftreten, welche auch bei sogenannten optischen Pinzetten oder Fallen zum Tragen kommen. Optische Pinzetten (oder Fallen) sind in der Lage kleine dielektrische Partikel im Fokus eines gebündelten Lichtstrahls festzuhalten und zu manipulieren. Dabei wechselwirkt das Partikel mit dem elektromagnetischen Feld eines eingestrahnten Lichtstrahls, indem ein elektrischer Dipol induziert wird. Die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Lichts mit dem induzierten Dipolfeld des Partikels führt zu einer Kraft proportional zum elektrischen Feldgradienten in Richtung der maximalen Lichtintensität^[313]. Diese Kraft wird durch einen zweiten Effekt überlagert, welcher auch als klassischer Strahlungsdruck interpretierbar ist. Dabei führt die Streuung des Lichtstrahls am Partikel zu einem Impulsübertrag nach den Regeln der Impulserhaltung, wobei effektiv eine Kraft in Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls entsteht^[313]. Falls der Strahl stark genug fokussiert und das Partikel hinreichend klein (kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge) ist, überwiegt die Gradientenkraft die Kraft aufgrund des Strahlungsdruckes, wodurch die Erzeugung einer stabilen dreidimensionalen Falle möglich wird. In Hinblick auf die Polymerisationsreaktion im Fokus eines stark fokussierten Laserstrahls sind daher ebenso Gradientenkräfte denkbar, welche die reagierenden Moleküle in Richtung der maximalen Intensität bewegen und so die Voxelentstehung manipulieren.

In wie weit die beiden vorgeschlagenen Effekte einen Einfluss auf den Voxelbildungsprozess ausüben und die Abweichung von L_{tech} erklären können, kann abschließend nicht gesichert ausgesagt werden. Dafür bedarf es umfangreiche theoretische Überlegungen und Berechnungen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

In **Abbildung 5.2.3** sind die Voxelvolumina sowie die Aspektverhältnisse bei variabler Laserleistung graphisch dargestellt. Das Verhalten der Voxelvolumina mit zunehmender Leistung wurde linear approximiert und die Steigung bestimmt, woraus die Polymerisationsrate R_P abgeleitet wurde. Der linearen Approximation liegt kein theoretisches Modell zu Grunde. Es wurde lediglich eine phänomenologische Auswertung auf Basis der experimentellen Daten vorgenommen, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Materialsysteme zu ermöglichen.

Abbildung 5.2.3 (a) zeigt das Voxelvolumen mit zunehmender Leistung für die unterschiedlichen Materialsysteme. In **Abbildung 5.2.3 (b)** sind die jeweilig erzielten Aspektverhältnisse der Voxel in Abhängigkeit von der Leistung abgebildet.

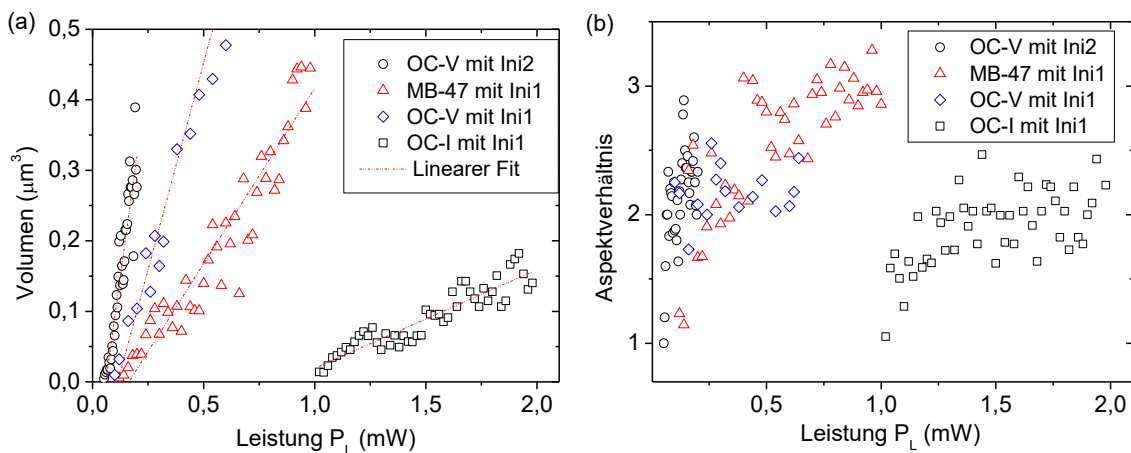


Abbildung 5.2.3: Verhalten des (a) Voxelvolumens und des (b) Aspektverhältnisses bei einer NA von 1,4 mit zunehmender Leistung P_L für verschiedene Materialsysteme.

Die aus der linearen Approximation ermittelten Polymerisationsraten R_p sind zusammen mit den jeweiligen Schwellwertleistungen, der Viskosität η und $\Delta D'_{chem}$ in **Tabelle 5.2.2** zusammengefasst. Die Viskosität der präpolymeren Harze wurde nach dem Kegel-Platte-Verfahren bestimmt (s. **Kapitel 4.3.4**). Das Material mit der höchsten Polymerisationsrate und der niedrigsten Schwellwertleistung ist OC-V mit 2 Gew.-% Ini2. Wird das gleiche Polymer zusammen mit dem Initiator Ini1 verwendet, dann fällt R_p um einen Faktor von ca. 0,5 ab. Dies entspricht dem Unterschied zwischen den beiden TPA-Querschnitten der Initiatoren (s. **Kapitel 4.2**).

Die Polymerisationsraten der beiden OC-V-Systeme sind deutlich höher als die Raten der Materialsysteme MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1 und OC-I mit 2 Gew.-%. Dies bestätigt, dass Acrylat-Materialsysteme gemäß der höheren Propagationskonstante k_p reaktiver als Methacrylat-Systeme sind^[37, 165, 314].

Des Weiteren ist der Unterschied der Polymerisationsraten zwischen den beiden Methacrylat-Systemen MB-47 und OC-I bemerkenswert. So übersteigt das R_p des MB-47 das OC-I um einen Faktor von ca. 3,5. Dies kann nicht auf die unterschiedliche Initiatorkonzentration zurückgeführt werden, welche in Mol.-% bei OC-I mit Ini1 größer ist als bei MB-47 mit Ini1 (vgl. **Tabelle 5.2.1**). Schließlich zeigt dies, dass die Reaktionskinetik eines Systems nicht nur von den reaktiven Gruppen selbst, sondern auch von der Gesamtstruktur des Moleküls abhängig ist. Eine weitere mögliche Ursache für die unterschiedlichen Polymerisationsraten ist auch die unterschiedliche Viskosität der Materialsysteme. So wurde für das MB-47 eine erheblich größere Viskosität η bestimmt, wodurch eine kleinere Diffusionskonstante und damit eine Reduzierung der stark diffusionskontrollierten Terminierungsreaktionen resultieren. Da die Propagationskonstante k_p deutlich weniger diffusionskontrolliert ist (vgl. **Kapitel 2.3.4**), vergrößert sich das Verhältnis k_p/k_T , was zu einer Beschleunigung der Polymerisationsreaktion führt^[315].

Die Schwellwertleistungen $P_{L,th}$ der Materialsysteme unterscheiden sich zum Teil stark. Die geringsten Werte werden mit dem OC-V erzielt, während OC-I mit 2 Gew.-% Ini1 das höchste $P_{L,th}$ benötigt (vgl. **Tabelle 5.2.2**). Auffällig ist die deutlich geringere Schwellwertleistung des MB-47 gegenüber dem OC-I, wobei beide Materialien Methacrylat-Systeme sind und MB-47 sogar einen kleineren Initiatorgehalt bezogen auf die Stoffmenge aufweist. Diese unterschiedlichen Werte deuten darauf hin, dass Inhibierungseffekte in OC-I einen größeren Einfluss ausüben als in MB-47. Möglicherweise ist dies durch mehr gelösten Sauerstoff im OC-I begründet. Allerdings kann hier die Schwellwertleistung und die Inhibierung nicht zweifelsfrei miteinander korreliert werden, da es möglich ist, dass Solvatochromie den TPA-Koeffizienten des Photoinitiators beeinflusst^[316]. Solvatochromie heißt, dass der TPA-Absorptionskoeffizient nicht nur vom verwendeten Photoinitiator, sondern auch von der Umgebungsmatrix des Initiators, also vom Hybridpolymer, abhängt. Folglich muss dieser Effekt beim Vergleich der Schwellwertleistungen verschiedener Materialsysteme berücksichtigt werden.

Materialsystem	OC-V 2 Gew.-% Ini2 (2,41 Mol.-% Ini2)	OC-V 2 Gew.-% Ini1 (2,70 Mol.-% Ini1)	MB-47 2 Gew.-% Ini1 (1,46 Mol.-% Ini1)	OC-I 2 Gew.-% Ini1 (2,06 Mol.-% Ini1)
R_p ($\mu\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{mW})$)	229 ± 13	117 ± 9	50 ± 3	14 ± 1
$P_{L,th}$ (μW)	50 ± 2	70 ± 10	110 ± 10	1010 ± 10
$\Delta D'_{chem}$ (nm)	185 ± 77	206 ± 96	124 ± 52	231 ± 40
η (Pa·s)	11,1	11,5	1469,6	4,3

Tabelle 5.2.2: Ermittelte charakteristische Materialdaten (mit z. T. Standardabweichungen), die Polymerisationsrate R_p , die Schwellwertleistung $P_{L,th}$, die Differenz zwischen chem. und tech. WWV $\Delta D'_{chem}$ und die Viskosität η .

Abbildung 5.2.3 (b) zeigt das Aspektverhältnis der generierten Voxel, das größtenteils im Bereich 1,5 bis 3 liegt. Auffällig ist es, dass die Voxel aus MB-47 tendenziell das größte Aspektverhältnis aufweisen. Im Hinblick auf die ebenfalls abweichende Viskosität und das kleine $\Delta D'_{chem}$ lässt sich die Ursache dieser Beobachtung vermutlich auf einen, diffusionsbedingt, anderen reaktionskinetischen Verhalten zurückführen.

So ist es möglich, dass die sehr hohe Viskosität des MB-47 die Diffusion der Reaktionsteilnehmer erschwert. Dadurch wird die Vergrößerung des Voxels im Rahmen des chemischen WWV gehemmt, da die Radikale

schlichtweg unbeweglicher sind und nicht so schnell aus dem technischen WWV hinausdiffundieren können. Dies führt zu kleineren $\Delta D'_{chem}$, aber auch zu größeren Aspektverhältnissen mit der Annahme, dass die Vergrößerung des technischen WWV durch $\Delta D'_{chem}$ isotrop ist. Für den Vergleich zweier Materialsysteme mit unterschiedlichem $\Delta D'_{chem}$ ($\Delta D'^*_{chem}$, $\Delta D'^{**}_{chem}$) und gleichem technischem WWV (L_{tech} , D'_{tech}) gilt somit

$$\frac{L_{tech} + \Delta D'^*_{chem}}{D'_{tech} + \Delta D'^*_{chem}} > \frac{L_{tech} + \Delta D'^{**}_{chem}}{D'_{tech} + \Delta D'^{**}_{chem}}, \quad (5.2.3)$$

mit $\Delta D'^{**}_{chem} > \Delta D'^*_{chem}$ unter der Voraussetzung $\frac{L_{tech}}{D'_{tech}} > 1$.

5.2.1.3 Einfluss der Fokussieroptik

Um den Einfluss der Fokussieroptik auf die Voxelbildung zu ermitteln, wurden Voxelfelder mit einer NA von 0,72 in OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 bei einer Belichtungszeit von 10 ms pro Voxel hergestellt. Dabei wurde das Öl-Immersions-Objektiv mit einer zusätzlichen Aperturblende mit einem Durchmesser von 1 mm versehen, wodurch die NA des Objektivs von 1,4 auf $0,72 \pm 0,05$ reduziert wurde (vgl. **Kapitel 8.5**). Die Ergebnisse wurden in **Abbildung 5.2.4** mit dem berechneten, technischen WWV sowie den analogen Ergebnissen bei einer NA von 1,4 aus **Kapitel 5.2.1.2** verglichen. Dabei wurde für jeden Voxel die Differenz des Durchmessers bzw. der Länge mit dem technischen WWV ($\Delta D'_{chem} = D' - D'_{tech}$ bzw. $\Delta L_{chem} = L - L_{tech}$) berechnet.

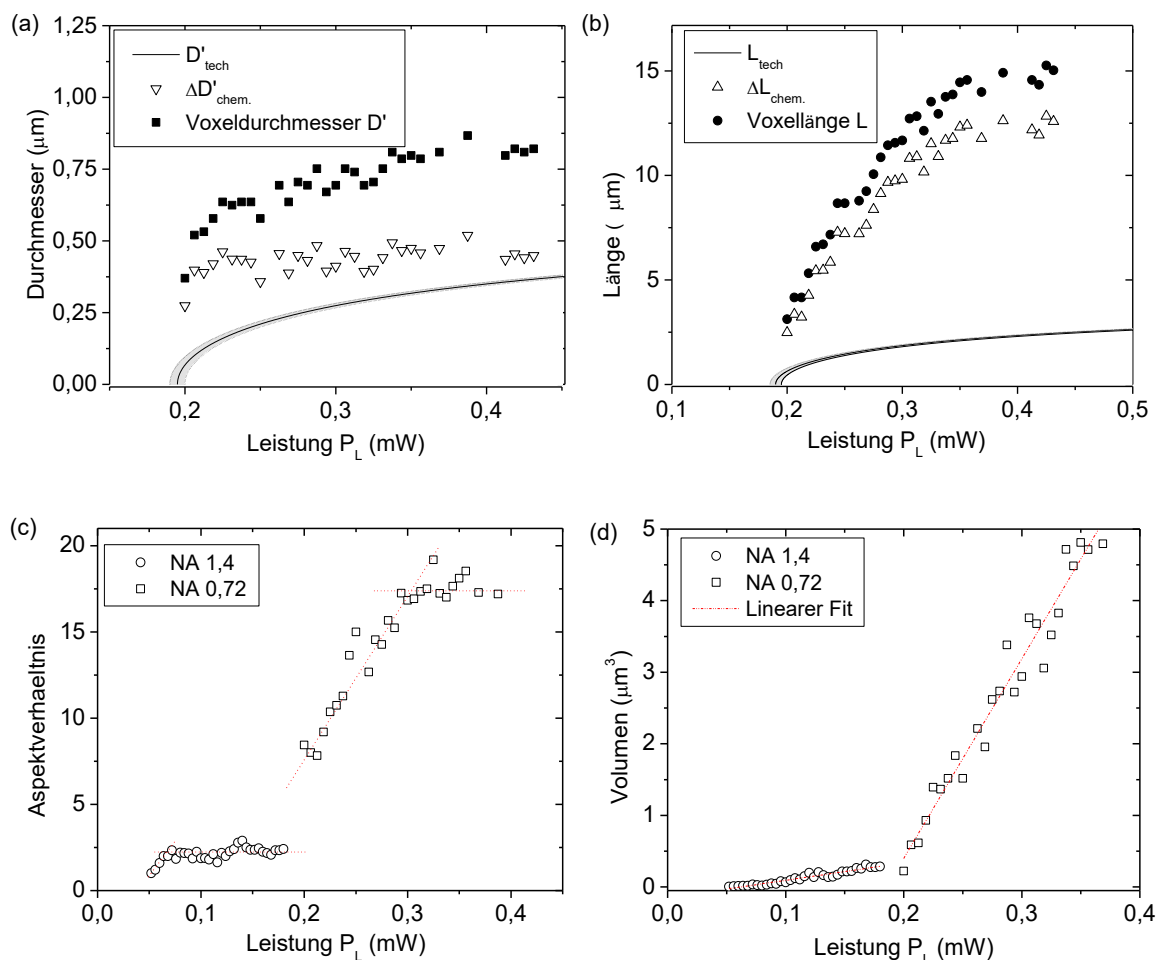


Abbildung 5.2.4: (a) Voxelradius D' und (b) Voxelhöhe L in Abhängigkeit von der Laserleistung P_L bei einer NA von 0,72 und dem Materialsystem OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 im Vergleich zu dem berechneten technischen Wechselwirkungsvolumen (D'_{tech} , L_{tech}). Verhalten des (c) Aspektverhältnisses und des (d) Voxelvolumens für OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 mit zunehmender Leistung P_L für verschiedene NA.

Das aus **Abbildung 5.2.4 (a)** nach Gleichung (5.2.2) berechenbare $\Delta D'_{chem}$ entspricht in etwa 400 nm und ist damit etwa doppelt so groß wie der äquivalente Wert aus **Tabelle 5.2.2**, welcher mit einer NA von 1,4 im gleichen Material realisiert wurde. Berechnet man analog dazu ein ΔL_{chem} aus **Abbildung 5.2.4 (b)**, dann erhält man Werte zwischen 4 bis 12 μm in Abhängigkeit von P_L , was um mehr als das zehnfache größer als das $\Delta D'_{chem}$ ist. Des Weiteren zeigt **Abbildung 5.2.4 (c)**, dass die generierten Voxel sehr hohe Aspektverhältnisse aufweisen, welche das Aspektverhältnis des technischen WWV von etwa 8 erheblich übertreffen.

Die Unterschiede der $\Delta D'_{chem}$ für verschiedene NA zeigen, dass $\Delta D'_{chem}$ offensichtlich abhängig vom technischen WWV bzw. der Charakteristik der IPSF ist. Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen erklärt werden. Das technische WWV zeigt an, in welchem Volumen der Schwellwert für eine ausreichende Konversion erreicht wird. Allerdings werden auch außerhalb dieses Volumens Radikale erzeugt und es findet Polymerisation statt. Bei kleineren NAs sind die Flanken der IPSF abseits der Maximalintensität flacher als bei größeren NAs. Dies heißt, dass bei kleineren NAs abseits der Schwellwertzone (erfüllte Schwellwertbedingung) mehr Radikale zu finden sind, welche mit Radikalketten aus der Schwellwertzone bimolekular terminieren. Dies führt zu einer Vergrößerung von $\Delta D'_{chem}$. Dieser Effekt wird unterstützt durch einen geringeren Radikalverlust durch Diffusion, welcher durch kleinere Radikalgradienten im Bereich der Schwellwertzone bei kleineren NAs hervorgerufen wird. Hierbei wirkt zudem die quadratische Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Lichtintensität als verstärkender Faktor.

Als Folge daraus lässt sich auch schließen, dass die Vergrößerung des technischen WWV durch die Reaktionskinetik ebenso wie die IPSF bezüglich axialer und transversaler Richtung anisotrop ist. Diese Annahme wurde auch von *Sun et al.*^[317] getroffen. Demnach ist ΔL_{chem} größer als $\Delta D'_{chem}$, was auch mit dem Experiment übereinstimmt.

Des Weiteren zeigt sich aus **Abbildung 5.2.4 (b)** und **(c)**, dass ΔL_{chem} und das Aspektverhältnis der Voxel leistungsabhängig sind. $\Delta D'_{chem}$ in **Abbildung 5.2.4 (a)** ist hingegen nur wenig von der Laserleistung abhängig. Diese Beobachtung ist möglicherweise ebenso auf eine nichtlineare Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Material zurückzuführen. Denn die sehr großen Werte für ΔL_{chem} legen die Vermutung nahe, dass hier nicht allein reaktionskinetische Prozesse auftreten. So könnte Filamentbildung (engl.: Self-Trapping) die Ursache sein, welche als Folge von Selbstfokussierung auftreten kann, wobei durch induzierte Brechzahlunterschiede im Verlauf der Polymerisationsreaktion der Lichtstrahl geführt wird und in einer verstärkten Propagation der Reaktion entlang der Lichtführung resultiert^[312]. Dieser Effekt ist abhängig von der Laserleistung^[312].

Die Polymerisationsrate R_p ist erwartungsgemäß von der Fokussieroptik abhängig. **Abbildung 5.2.4 (d)** zeigt, dass R_p durch die niedrigere NA stark vergrößert wird. Während bei einer NA von 1,4 eine Rate R_p von $(220 \pm 13) \mu\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mW}$ ermittelt wurde, konnte bei der niedrigeren NA von 0,72 ein deutlich größeres R_p von $(2790 \pm 106) \mu\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mW}$ erzielt werden. Das entspricht einer Vergrößerung der Rate um einen Faktor 12. Die Schwellwertleistung bei der NA von 0,72 ist mit 200 μW etwa einen Faktor von 3,8 größer als bei einer NA von 1,4. Dieser höhere Wert kommt dadurch zu Stande, dass aufgrund der weniger starken Fokussierung die Maximalintensität der IPSF niedriger ist und daher die Schwellwertbedingung erst bei höheren Leistungen erfüllt wird.

5.2.1.4 Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss des Materialsystems und der Fokussieroptik auf den Voxelbildungsprozess untersucht. Dabei wurden insgesamt vier unterschiedliche Formulierungen eingesetzt: OC-V mit Ini1, OC-V mit Ini2, OC-I mit Ini1 und MB-47 mit Ini1. Der Feststoffgehalt des Initiators betrug in jedem Fall 2 Gew.-%, welcher allerdings aufgrund unterschiedlicher molarer Massen der Monomere und Initiatoren in unterschiedliche Konzentrationen in Molprozent resultierte. Die aus den experimentellen Daten gewonnenen charakteristischen Größen sind die Schwellwertleistung $P_{L,th}$, die Polymerisationsrate R_p und die Viskosität η .

Des Weiteren wurden die Voxelgrößen mit dem berechneten technischen WWV korreliert. $\Delta D'_{chem}$ stellt die Differenz zwischen dem Durchmesser des technischen WWV D'_{tech} und dem Durchmesser des chemischen WWV (tatsächliche Voxelgröße D') dar. Dieser Vergleich ist ein essentieller Bestandteil des Kapitels, da nur

dadurch Kenntnisse über den Einfluss der Reaktionskinetik auf die Voxelbildung gewonnen werden können. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 hat sich als das sensitivste Materialsystem mit einer Schwellwertleistung von nur $50 + 2 \mu\text{W}$ erwiesen. Da das OC-V mit 2 Gew.-% Ini1 eine deutlich höhere Schwellwertleistung besitzt und dazu noch eine geringfügig höhere Initiatorkonzentration in Mol.-%, kann man schlussfolgern, dass der Initiator Ini2 effektiver als Ini1 ist. OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 ist zudem auch das reaktivste System mit der höchsten Polymerisationsrate.

Generell sind die Polymerisationsraten der OC-V-Systeme deutlich höher als die Raten der Materialsysteme MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1 und OC-I mit 2 Gew.-% Ini1. Dies bestätigt, dass Acrylat-Materialsysteme gemäß der höheren Propagationskonstante k_p reaktiver als Methacrylat-Systeme sind^[165, 314].

Bei der Untersuchung der beiden Methacrylat-Systeme MB-47 und OC-I zeigt sich, dass das R_p des MB-47 das OC-I bei gleichem Initiator um einen Faktor von ca. 3,5 übersteigen, trotz dessen, dass die Initiatorkonzentration in Mol.-% bei MB-47 die niedrigere ist. Hier zeigt sich, dass die Reaktionskinetik eines Systems nicht nur von den reaktiven Gruppen selbst, sondern auch von der Gesamtstruktur des Moleküls abhängig ist. Eine weitere mögliche Ursache für die unterschiedlichen Polymerisationsraten ist auch die unterschiedliche Viskosität der Materialsysteme. So besitzt das MB-47 eine erheblich größere Viskosität η , wodurch eine kleinere Diffusionskonstante und damit eine Reduzierung der stark diffusionskontrollierten Terminierungsreaktionen resultieren, was zu einer Beschleunigung der Polymerisationsreaktion führt^[315].

Das unterschiedliche reaktionskinetische Verhalten von MB-47 und OC-I spiegelt sich auch in den ermittelten $\Delta D'_{chem}$ wieder. MB-47 weist im Vergleich zum OC-I ein deutlich geringeres $\Delta D'_{chem}$ auf, obwohl beide Materialsysteme auf Methacrylaten als reaktive Gruppen basieren.

Das Acrylat-System OC-V zeigt bei verschiedenen Photoinitiatoren im Rahmen der Fehlergrenzen ein sehr ähnliches $\Delta D'_{chem}$. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionskinetik durch die molekulare Struktur des Monomers und dessen Reaktionskinetik und weniger durch den Initiator beeinflusst wird. Der Initiator nimmt lediglich Einfluss auf Effizienz der Radikalerzeugung bei einer definierten Laserleistung und damit auf den Schwellwert.

Die Polymerisationsrate R_p und die Schwellwertleistung $P_{L,th}$ sind erwartungsgemäß von der Fokussieroptik abhängig. So wurden zum einen eine Vergrößerung der Rate um einen Faktor von 12 erzielt, indem statt eines Objektivs mit einer NA von 1,4 eine NA von 0,72 verwendet wurde. Und zum anderen zeigte sich, dass die Schwellwertleistung dabei um einen Faktor von etwa 3,8 ansteigt, was an der niedrigeren Maximalintensität der IPSF der kleineren NA liegt. Das bei diesen Experimenten verwendete Materialsystem war OC-V mit 2 Gew.-% Ini2.

Des Weiteren zeigte sich, dass $\Delta D'_{chem}$ von der Fokussieroptik abhängt ist und sich für kleinere NAs vergrößert. $\Delta D'_{chem}$ ist also abhängig vom technischen WWV bzw. der Charakteristik der IPSF. Daraus wurde abgeleitet, dass unterschiedliche Radikalgradienten nahe der Schwellwertzone, welche mit unterschiedlichen IPSFs einhergehen, die Ausbreitung der Polymerisation durch Kettenwachstum aus der Schwellwertzone heraus beeinflussen. Hierbei wirkt zudem die quadratische Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Lichtintensität als verstärkender Faktor.

Die Aspektverhältnisse der Voxel sind deutlich von der Fokussieroptik abhängig. Während bei einer NA von 1,4 Aspektverhältnisse von 1,5 bis 3 erzielt wurden, führte die Verwendung der NA von 0,72 zu Aspektverhältnissen zwischen 9 und 18. Die Tendenz unterschiedlicher Aspektverhältnisse in Abhängigkeit der NA wird durch die Berechnung der Aspektverhältnisse der zugehörigen technischen WWV bestätigt. Allerdings gibt es hier dennoch deutliche Diskrepanzen, welche im Wesentlichen auf ΔL_{chem} zurückzuführen sind.

ΔL_{chem} ergibt sich aus der Differenz zwischen der experimentellen Voxellänge L und der Länge des technischen WWV L_{tech} . Bei der Verwendung einer NA von 1,4 wurde festgestellt, dass L stets kleiner als L_{tech} ist, was in einem negativem ΔL_{chem} resultiert und der Annahme widerspricht, dass das chemische WWV immer größer als das technische WWV ist. Diese Beobachtung ist möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Material zurückzuführen. So könnte Selbstfokussierung^[79, 312], welche als Folge des optischen Kerr-Effekts oder der durch die Polymerisation bedingte Brechzahländerung, dazu führen, dass im

Fokus eine voxelförmige Linse entsteht, welche die IPSF bei andauernder Belichtung beeinträchtigt bzw. „verkürzt“. Des Weiteren ist nicht ausgeschlossen, dass ähnliche Wechselwirkungsmechanismen auftreten, welche auch bei sogenannten optischen Pinzetten oder Fallen zum Tragen kommen. Allerdings sind für eine gesicherte Erklärung der Abweichung von L_{tech} umfangreiche theoretische Überlegungen und Berechnungen notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Im Gegensatz dazu wurde mit einer NA von 0,72 festgestellt, dass die experimentellen Voxellängen L größer als L_{tech} waren. Dabei wurde ein ΔL_{chem} von 4 bis 12 μm in Abhängigkeit von der Laserleistung ermittelt. Diese Abweichung ist wahrscheinlich ebenfalls auf eine nichtlineare Wechselwirkung zwischen Material und Lichtfeld zurückzuführen. So kann Filamentbildung als Folge des Effekts der Selbstfokussierung von Licht eine verstärkte Propagation der Reaktion entlang der Lichtführung hervorrufen^[312].

Die genannten Erklärungen zur Entstehung von ΔL_{chem} sind unbestätigte Thesen und bedürfen weiterer Untersuchungen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. Unklar ist, auf welcher Zeitskala diese Wechselwirkungen stattfinden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich für die Herstellung der Voxel, die Belichtungszeit von 10 ms weiter zu reduzieren, um die Wechselwirkungszeit zwischen Lichtfeld und Material zu verringern. Optimal wäre eine Einzelpuls-Belichtung. Hierbei würde die Belichtung abgeschlossen sein, noch bevor eine Polymerisationsreaktion im Material stattfinden kann. Die stattfindende Reaktion entspräche damit einer reinen Dunkelreaktion (vgl. **Kapitel 5.1.3.5**). Dies setzt ein leistungsfähiges Materialsystem mit einem hohen TPA-Querschnitt, einer hohen Quanteneffizienz und einem hohen Verhältnis k_p/k_T voraus.

5.2.2 Konversionsgrad von durch Zwei-Photonen-Polymerisation hergestellten Strukturen

Bei der Herstellung von funktionellen Bauelementen unter Ausnutzung photochemisch induzierter Prozesse, wie z. B. der 2PP, ist der erzielte Konversionsgrad von großer Bedeutung. Neben der chemischen Struktur des Materialsystems bestimmt der Konversionsgrad die mechanischen Eigenschaften des Bauelements (vgl. **Kapitel 4.3.2.2**). Die mechanischen Eigenschaften sind insbesondere für Scaffold-Strukturen sehr wichtig.

In **Kapitel 5.1.3** wurden die komplexen reaktionskinetischen Einflüsse auf den Konversionsgrad theoretisch betrachtet. Dabei wurde deutlich, dass die Parameter Belichtungszeit und Belichtungsleistung die Reaktion auf unterschiedliche Weise beeinflussen und nicht jeder Konversionsgrad durch die beliebige Wahl dieser Parameter erzielt werden kann. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das Vernetzungsverhalten v. a. von den materialspezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_t sowie der Konzentration des Photoinitiators abhängt.

Im folgenden Abschnitt werden experimentelle Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten durchgeführt. Dazu werden Strukturen bei unterschiedlichen Parametern hergestellt und mit Hilfe der konfokalen μ -Raman-Spektroskopie Schwingungsspektren aufgenommen. Diese Spektren werden für die Ermittlung des Konversionsgrades nach Gleichung (4.3.2) herangezogen. Die Spektren und deren Ergebnisse werden ausgewertet und im Hinblick auf die gewonnenen Erkenntnisse aus **Kapitel 5.1.3** diskutiert. Des Weiteren wird eine Erörterung möglicher Fehlerquellen des Messprinzips vorgenommen.

Als zu vermessende Strukturen wurden einfache Linien gewählt. Diese gewährleisten eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen aus **Kapitel 5.1.3**. Im Gegensatz zu aus Linien zusammengesetzten Strukturen, wie z. B. Rechtecken, sind hier Mehrfachbelichtungen durch Überlappung ausgeschlossen. Mehrfachbelichtungen können den Vernetzungsgrad gravierend beeinflussen, wenn z. B. noch unverbrauchter Photoinitiator im Reaktionvolumen vorhanden ist oder die Zeit zwischen den Belichtungsschritten ausreichend lang ist, dass verbrauchter Photoinitiator und verbrauchtes Monomer durch Diffusion wieder ersetzt werden kann. Die Diffusion von unverbrauchtem Monomeren wird häufig zur Erzeugung von Indexstrukturen zur optischen Wellenleitung ausgenutzt. Dabei diffundiert unverbrauchtes Monomer in bereits vernetztes Polymer und erhöht dadurch die Dichte und den Brechungsindex des Polymers. Zuletzt wird durch einen finalen großflächigen Belichtungsschritt die komplette Probe vernetzt, wobei das Indexprofil erhalten bleibt^[318, 319].

5.2.2.1 Konfokale μ -Raman-Spektroskopie an Linienstrukturen

Die zu vermessenden Linien wurden mit Hilfe der Belichtungsstrategie aus **Abbildung 4.1.5 (b)** unter Verwendung des Luftobjektives mit einer NA von 0,60 hergestellt, wobei die z -Position und die Laserleistung P_L variiert wurden. Die Länge der Stiche beträgt $50\ \mu\text{m}$, die Höhe bzw. Breite in Abhängigkeit von der Laserleistung 5 bis $20\ \mu\text{m}$ bzw. $0,8$ bis $1,5\ \mu\text{m}$. Des Weiteren wurden verschiedene Scan-Geschwindigkeiten verwendet und die schon in **Kapitel 5.2.1** verwendeten Materialformulierungen untersucht.

Die Aufnahme der Spektren wurde mit Hilfe des in **Kapitel 4.3.1.2** beschriebenen μ -Raman-Aufbaus durchgeführt. Das dafür verwendete Objektiv mit einer NA von 0,9 erlaubt hierbei die räumlich hochaufgelöste Aufnahme von Schwingungsspektren. Die Fokuslänge und die Fokusbreite der IPSF wurden mit Hilfe von *PSF Lab* für eine Wellenlänge von $532\ \text{nm}$ zu $1,71\ \mu\text{m}$ (FWHM) und $0,33\ \mu\text{m}$ (FWHM) bestimmt, woraus ein laterales bzw. axiales optisches Auflösungsvermögen von $\Delta x = 0,66\ \mu\text{m}$ bzw. $\Delta z = 3,42\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden kann. Aufgrund der Proportionalität zwischen der eingestrahelten Intensität und der gestreuten Intensität nach Gleichung (4.3.1) ist davon auszugehen, dass das optische Auflösungsvermögen auch dem spatialen Auflösungsvermögen der μ -Raman-Messung entspricht. Die Methode zur Vermessung der Linien ist in **Abbildung 5.2.5** schematisch dargestellt. Pro Leistungswert wurde eine Linie ausgewählt und an vier bis fünf unterschiedlichen Stellen entlang der Linie mit Hilfe der μ -Raman-Spektroskopie untersucht. Die Integrationszeit pro Messung eines Spektrums wurde auf $3\ \text{s}$, die Anzahl der Spektren, über die im Rahmen einer einzigen Messung gemittelt wird, auf 8 gesetzt. Aus jeder der vier bis fünf Messungen einer mittels 2PP erzeugten Linie wurde der Konversionsgrad bestimmt. Anschließend wurde der Mittelwert mit Standardabweichung gebildet und über die Belichtungsleistung aufgetragen.

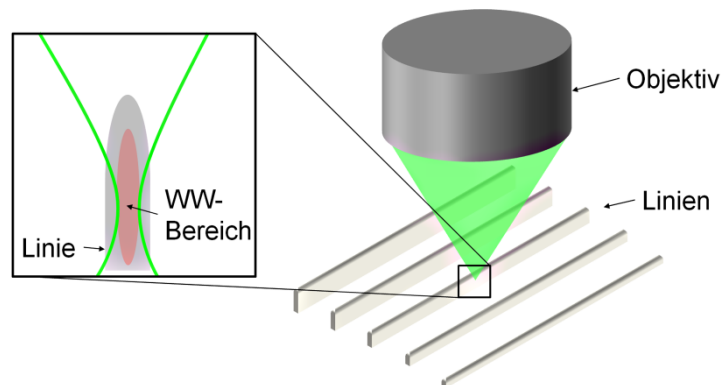


Abbildung 5.2.5: Methode zur Vermessung von Linien aus ORMOCER[®] durch μ -Raman-Spektroskopie: Der Fokus wird so eingestellt, dass der Wechselwirkungsbereich (WW-Bereich) im Inneren einer Linie positioniert ist.

Bei der Auswertung und Diskussion der Spektren müssen folgende zusätzliche Charakteristika der angewandten μ -Raman-Spektroskopie berücksichtigt werden:

Zum einen ist anzunehmen, dass das Auflösungsvermögen der Messung bzw. der Wechselwirkungsbereich durch die Brechung beim Übergang des Lasers von Luft ins ORMOCER[®] beeinträchtigt wird^[320-322]. Entsprechend der Geometrie der Linien wird der fokussierte Laserstrahl an der Grenzfläche zwischen Luft und Linienkante gebrochen, was zu starker sphärischer Aberration führt. Somit kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, dass, trotz guter Justierung, das Zentrum des WW-Bereichs im zentralen Bereich der ORMOCER[®]-Linie liegt, wie es in **Abbildung 5.2.5** idealisiert dargestellt ist. Vielmehr ist zu erwarten, dass ein deutlich in axialer Richtung vergrößerter Wechselwirkungsbereich vorliegt.

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass der Konversionsgrad innerhalb eines Voxels und damit auch innerhalb einer Linie inhomogen sein kann. Das gegebene Profil kann dabei nach **Kapitel 5.1.3.7** ein Konversionsmaximum im Zentrum aufweisen oder auch einer Schale mit lokalem Minimum im Zentrum entsprechen. Folglich ist für die Raman-Messung realistisch, dass innerhalb des WW-Bereichs ein inhomogener Konversionsgrad vorliegt. Das gemessene Raman-Signal entspricht demnach einem Mittelwert über diesen WW-Bereich, wobei der Mittelwert gemäß der fokalen Intensitätsverteilung des Messlasers gewichtet wird, da das Raman-Signal nach Gleichung (4.3.1) intensitätsabhängig ist. Allerdings ist anzunehmen, dass diese

Konversionsgradunterschiede innerhalb eines Voxels so gering sind, dass diese auch bei einem hohen optischen Auflösungsvermögen des Messobjektivs durch semiquantitative Bestimmung mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nicht verifiziert werden können^[309].

5.2.2.2 Zuordnung der Schwingungsbanden und Auswertung

Das Schwingungsspektrum eines komplexen Moleküls kann in zwei Bereiche klassifiziert werden, nämlich in Gerüstschwingungen und in lokalisierte Schwingungen. Als Gerüstschwingungen werden Schwingungen des gesamten Moleküls bezeichnet, welche vorwiegend im Bereich zwischen 600 und 1300 cm^{-1} auftreten. Dieser Bereich ist charakteristisch für das jeweilige Molekül, weshalb er auch als Fingerprintbereich bezeichnet wird^[278]. Im Falle der ORMOCER®e können hier geringe Unterschiede in den Synthesebedingungen, welche sich auf die Bildung des $[\text{Si}-\text{O}]_n$ -Netzwerk auswirken, detektiert werden. Die Absorptionsbanden oberhalb von 1500 cm^{-1} werden von den Bindungen funktioneller Gruppen ausgelöst. Daher werden diese auch als lokalisierte Schwingungen bezeichnet, welche typischerweise Valenz- und Deformationsschwingungen sind. Die für die Bestimmung des Konversionsgrades erforderlichen Schwingungsbanden befinden sich in diesem Bereich. Es handelt sich dabei um die Carbonylstreckschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ zwischen 1720 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} als Referenzbande, welche nicht am Polymerisationsprozess beteiligt ist und daher schon in zahlreichen vergleichbaren Untersuchungen als Referenz verwendet wurde^[153, 283, 284], sowie um die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung der photochemisch vernetzbaren Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen, deren Intensität vom Vernetzungszustand des Materialsystems abhängt. Letztere Streckschwingung des Acrylats bildet wegen der cis/trans-Isomerie ein Dublett bei 1634 cm^{-1} und bei 1618 cm^{-1} ^[323], während reine Methacrylatssysteme aufgrund der zusätzlichen CH_3 -Gruppe lediglich eine Bande bei 1634 cm^{-1} aufweisen^[323]. Die relevanten Spektralbereiche der untersuchten Materialsysteme sowie die Zuordnungen der Banden sind in **Abbildung 5.2.6** gezeigt.

Neben den für die Auswertung relevanten Banden $\nu(\text{C}=\text{C})$ und $\nu(\text{C}=\text{O})$ sind in deren Umgebung noch weitere Banden sichtbar. Zwei Banden treten bei 1592 und 1569 cm^{-1} auf. Diese Schwingungsbanden stammen von $(\text{C}=\text{C})$ -Deformationsschwingungen mono- und disubstituierter Aromaten und sind in **Abbildung 5.2.6** durch $\delta_{ar}(\text{C}=\text{C})$ gekennzeichnet^[323]. Bei allen Materialsystemen werden diese Banden durch den Photoinitiator hervorgerufen. Allerdings fällt auf, dass diese Banden besonders ausgeprägt beim OC-I-System auftreten. Die Ursache hierfür ist Diphenylsilandiol, welches ein Bestandteil des OC-I-Hybridpolymers ist und einen zusätzlichen Beitrag zur Bandenintensität leistet. Eine weitere Bande kann bei 1665 cm^{-1} identifiziert werden. Diese Bande ist die Carbonyl-Streckschwingung des Photoinitiators $\nu_l(\text{C}=\text{O})$, welche vornehmlich im Spektrum des unbelichteten Materials auftritt. Die kleinere Wellenzahl dieser Bande im Gegensatz zur Carbonyl-Streckschwingung des Hybridpolymers $\nu(\text{C}=\text{O})$ kommt dadurch zu Stande, dass sie durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird^[324], während das bei der Carbonyl-Bande des Hybridpolymers nicht der Fall ist.

Die Bestimmung des Konversionsgrads nach Gleichung (4.3.2) setzt die Kenntnis der Bandenflächen der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden für vernetzte und unernetzte Proben voraus. Zur Ermittlung der Bandenflächen wurden die Spektren mit Hilfe der Programme *WiTec Project* und *OMNIC* der Firma *Thermo* ausgewertet. Hierbei wurde bei allen Spektren eine einheitliche Auswertroutine angewendet, um eine sinnvolle Fehlerabschätzung zu ermöglichen.

Zuerst wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt (*WiTec Project*), d. h. es wurde das Untergrundrauschen vom Spektrum abgezogen. Anschließend wurde der Bereich des Spektrums, welcher die relevanten Banden beinhaltet, einer Entfaltung unterzogen (*OMNIC*). Die Entfaltung ist nötig, da die bereits oben erwähnten Banden z. T. mit den zur Auswertung relevanten Banden ($(\text{C}=\text{C})$ - und $(\text{C}=\text{O})$ -Bande) überlappen und so deren eingeschlossene Fläche vergrößern und damit das Ergebnis verfälschen. Bei der Entfaltung werden Halbwertsbreite, Lage und Höhe der Peaks so angepasst, dass das Summenspektrum möglichst genau dem Originalspektrum entspricht. Als das im Rahmen der Entfaltung verwendete Bandenprofil wurde das Voigt-Profil ausgewählt. Theoretisch sollten die Bandenprofile, aufgrund der Lebensdauer der angeregten Zustände, eine Lorentz-Funktion aufweisen. Da jedoch die Banden durch instrumentelle Faktoren beeinflusst werden, ist eine Form der Banden als eine Faltung von Gauß- und Lorentzprofil zu erwarten, was dem Voigt-Profil entspricht^[325].

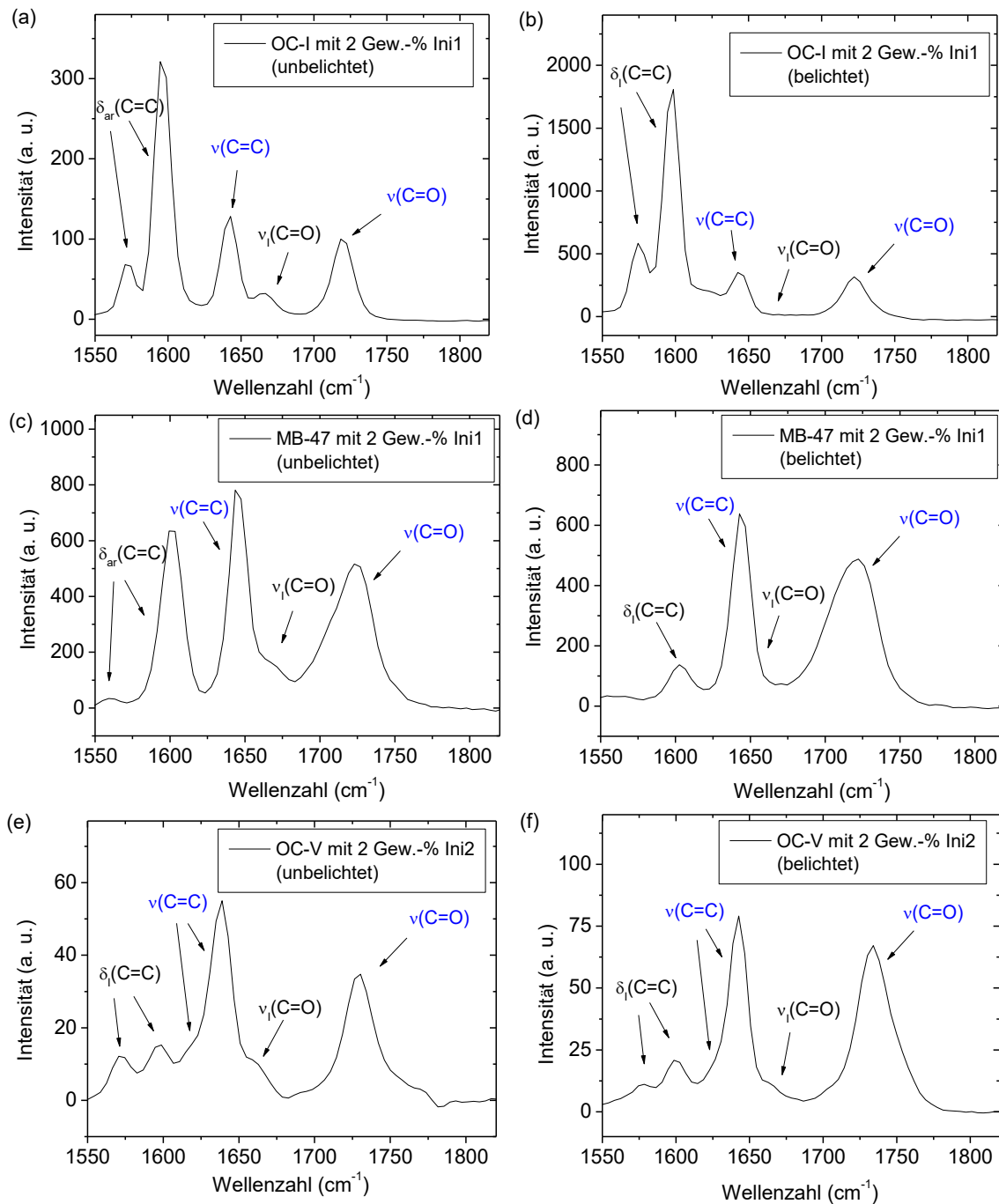


Abbildung 5.2.6: Relevante Spektralbereiche mit Zuordnung der Banden für die Materialsysteme (a, b) OC-I mit 2 Gew.-% Ini1, (c, d) MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1 und (e, f) OC-V mit 2 Gew.-% Ini2, jeweils für unbelichtete und belichtete Proben.

5.2.2.3 Fehleranalyse

Der im Rahmen der noch folgenden Resultate angezeigte Fehler ist die Standardabweichung, welche aus den verschiedenen Messungen einer einzigen Linie und der Ermittlung der jeweiligen Konversionsgrade zu Stande kommt. Daneben wird nun eine Fehlerabschätzung durchgeführt, um die Aussagekraft der Methode zu ermitteln. Hierfür werden diverse Fehlerquellen erörtert und, wenn möglich, quantifiziert.

Der absolute Fehler des Konversionsgrades Δp ist über das Fehlerfortpflanzungsgesetz mit den Fehlern der Bandenflächen der (C=C)- und (C=O)-Banden verknüpft:

$$\Delta p = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial A_{C=C}}\right)^2 \cdot \Delta A_{C=C}^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial A_{C=O}}\right)^2 \cdot \Delta A_{C=O}^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial A'_{C=C}}\right)^2 \cdot \Delta A'^2_{C=C} + \left(\frac{\partial p}{\partial A'_{C=O}}\right)^2 \cdot \Delta A'^2_{C=O}} \quad (5.2.4)$$

Für den konkreten Fall erhält man einen Ausdruck, welcher die Berechnung von Δp aus den relativen Bandenfehlern und dem jeweiligen Konversionsgrad p zulässt:

$$\Delta p = (100 - p) \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{C=C}}{A_{C=C}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{C=O}}{A_{C=O}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A'_{C=C}}{A'_{C=C}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A'_{C=O}}{A'_{C=O}}\right)^2} \quad (5.2.5)$$

Die Bestimmung der Bandenflächen wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen durch die Basislinienkorrektur und zum anderen durch die Entfaltung der relevanten Banden.

Bei der Basislinienkorrektur wird eine Basislinie definiert und der verrauschte Untergrund des Spektrums abgezogen. Die Wahl der Basislinie beeinflusst die zu bestimmenden Bandenflächen, daher ist es von Vorteil, wenn das Spektrum von hoher Qualität, d. h. rauscharm ist. Ist das Spektrum aufgrund eines schwachen Messsignals stark verrauscht oder tritt Fluoreszenz auf, was sich als ein verrauschter, sehr breiter Peak im Spektrum bemerkbar macht, dann ist die richtige Wahl der Basislinie erheblich erschwert und der Fehler vergrößert sich. Das Auftreten von Fluoreszenz erweist sich als besonders nachteilig für die richtige Wahl der Basislinie, da nicht nur das Rauschen, sondern auch die Krümmung des breiten Peaks in die Korrektur einfließen muss.

Fluoreszenz tritt dann auf, wenn durch die Einstrahlung des μ -Raman-Lasers auch Elektronenübergänge angeregt werden^[326]. Nach der Anregung werden zunächst die angeregten Schwingungszustände strahlungslos deaktiviert. Daran schließt sich der strahlende elektronische Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Systems in einen elektronischen Zustand niedrigerer Energie an, d. h. die Fluoreszenz erfolgt bei kleineren Frequenzen als die Absorption, weshalb die Fluoreszenz im μ -Raman-Spektrum sichtbar ist^[278, 327-329].

Bei der Untersuchung der ORMOCER[®]e wurden häufig Fluoreszenzerscheinungen bei ausgehärteten Proben beobachtet. Im Zusammenhang mit Raman-Spektroskopie wird die Unterdrückung von Fluoreszenz auch als Quenching bezeichnet. Hierunter versteht man die strahlungslose Energieabgabe des angeregten Fluorophors an ein anwesendes Quenchemolekül, wodurch die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Quantenausbeute der Fluoreszenz verringert wird^[327, 330]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde besonders stark in den Messungen an Formkörpern (bei allen Materialsystemen) aus **Kapitel 5.2.3** Fluoreszenz beobachtet, was zeigt, dass hier kaum eine Unterdrückung der Fluoreszenz stattfindet. Eine erhöhte Tendenz zur Fluoreszenz wird u. a. mit thermischen Zersetzungsprozessen in Verbindung gebracht^[329]. Möglicherweise führt die lange UV-Belichtung der Formkörper ebenso zu einer beginnenden Zersetzung des Polymers und damit zu ausgeprägten Fluoreszenzsignalen.

Der Flächenfehler als Folge der Basislinienkorrektur wurde an Hand verschiedener Spektren ermittelt, welche keine bis lediglich geringe Fluoreszenz aufwiesen. Hierbei wurden verschiedene Lagen der Basislinie gewählt und die Auswirkungen der Korrektur auf die Bandenfläche bestimmt. So konnte ein Flächenfehler von ca. 3 bzw. bei starker Fluoreszenz von ca. 6 % abgeschätzt werden. Mit Hilfe von Gleichung (5.2.5) ergibt sich daraus bei einem Konversionsgrad von 50 % ein absoluter Fehler von 3 bzw. 6 % und bei einem Konversionsgrad von 70 % ein absoluter Fehler von 1,8 bzw. 3,6 %.

Die Schwierigkeit bei der Entfaltung der Banden liegt darin, die genaue Lage und Form aller Banden zu kennen, welche sich innerhalb des relevanten Spektrumbereichs befinden. Besonders die Carbonylbande des Hybridpolymers ist problematisch, da diese oft eine sehr unterschiedliche Form aufgrund variierender chemischer Umgebung während der Vernetzung aufweist^[151]. Des Weiteren treten noch eins bis zwei Carbonylbanden des Initiators im Spektrum auf, die sowohl mit der Carbonylbande des Hybridpolymers als auch mit der (C=C)-Streckschwingung überlappen und nicht immer eindeutig zu entfalten sind. Da bei überlappenden Banden schon kleine Variationen der Bandenlage die ermittelten Bandenflächen beeinflussen, liegt in der

Entfaltung das größte Fehlerpotential. Als relativer Flächenfehler für die Carbonylbande des Hybridpolymers wurde ein Wert von 10 % abgeschätzt; für die (C=C)-Streckschwingung wurde ein Flächenfehler von ca. 5 % ermittelt. Für diese Abschätzungen wurden beispielhaft an einem Spektrum Entfaltungen mit unterschiedlichen Bandenlagen durchgeführt. Nach Gleichung (5.2.5) ergibt sich nun ein absoluter Konversionsfehler Δp von 7,9 % bei einem Konversionsgrad von 50 % bzw. 4,7 % bei einem Konversionsgrad von 70 %.

Eine weitere Fehlerquelle systematischer Art betrifft insbesondere die Aufnahme von Spektren von unvernetztem ORMOCER®. So wurde bei zunehmender Messzeit der Probe eine leichte Abnahme der (C=C)-Bande *in-situ* beobachtet, woraus sich schließen lässt, dass der Messlaser eine geringfügige Polymerisation des Materials auslöst. Dieser invasive Effekt ist auf lineare Absorption des Lasers im Fokus bei einer Wellenlänge von 532 nm zurückzuführen, wodurch eine Polymerisationsreaktion initiiert wird^[329]. Zur Minimierung dieses Verhaltens wurde für die Messung der unvernetzten Proben bevorzugt ein rasterndes Verfahren angewandt. Das bedeutet, es wurde ein Linien- oder Flächen-Scan mit 20 bis 100 Messpunkten durchgeführt, wobei die Integrationszeit der einzelnen Messpunkte mit 0,02 bis 1 s sehr kurz gewählt wurde, und anschließend ein Mittelwertspektrum gebildet. Auf diese Weise wurde erreicht, dass eine initiierte Polymerisation während der Messung weitgehend verhindert wird. Nichtsdestotrotz kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Bandenflächenverhältnis $A'_{C=C}/A'_{Ref.}$ für die Nassmessung systematisch zu klein bestimmt wurde, was als Folge in kleineren Vernetzungsgraden resultiert.

5.2.2.4 Zeit- und leistungsabhängiges Vernetzungsverhalten

Die μ -Raman-Spektroskopie wurde verwendet, um die Vernetzungsgrade von Linien zu bestimmen, welche aus unterschiedlichen Materialien bei unterschiedlichen Leistungen und verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten v_{scan} erzeugt wurden.

Die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.7** zeigen die ermittelten Konversionsgrade der mit unterschiedlichen Leistungen und Scan-Geschwindigkeiten hergestellten Linien. Die verwendeten Scan-Geschwindigkeiten 0,1, 1, 10 und 100 mm/s entsprechen dabei Belichtungszeiten von etwa 10, 1, 0,1 und 0,01 ms bei der Annahme eines Voxeldurchmessers von 1 μ m. Die einzelnen Messwerte mit Standardabweichung repräsentieren vier bis sechs Messungen, welche an einer einzelnen Linie durchgeführt wurden. Es zeigt sich, dass Konversionsgrade im Bereich zwischen 35 und 60 % erreicht wurden. Tendenziell ist dabei zu erkennen, dass im Bereich der Schwellwertleistung (hier: kleinste Laserleistung, bei der eine Linie hergestellt und mit μ -Raman-Spektroskopie vermessen werden konnte) die niedrigsten Vernetzungsgrade vorzufinden sind. Mit zunehmender Laserleistung stellt sich jedoch dann sehr schnell eine Sättigung der Konversion ein. Während bei OC-I und MB-47 Sättigungskonversionsgrade von etwa 40 bis 50 % ermittelt wurden, liegt der Sättigungsbebereich des OC-V bei etwa 50 bis 60 %. Dieser höhere Konversionsgrad des OC-V ist vermutlich einer größeren Propagationskonstante k_p zuzuschreiben. Das OC-V beinhaltet Acrylat-Gruppen als vernetzbare Einheiten, welche reaktiver als Methacrylate sind^[165, 314]. Eine höhere Propagationskonstante kann nach den theoretischen Simulationen aus **Kapitel 5.1.3** zu höheren Konversionsgraden führen.

Vergleicht man die ermittelten Konversionsgrade für OC-I mit μ -Raman-Untersuchungen von *Houbertz et al.*^[38], kann eine geringe Abweichung festgestellt werden, welche vermutlich auf die unterschiedliche Methodik der Probenherstellung zurückzuführen sind. Während im Rahmen dieser Arbeit Linienstrukturen mit einem Objektiv mit einer NA von 0,6 hergestellt wurden, erzeugten *Houbertz et al.* Rechtecke aus aneinandergereihten, sich überlappenden Linien mit einer NA von 1,4. Diese Überlappung führte schließlich bei einer Scan-Geschwindigkeit von 0,1 mm/s zu höheren Sättigungskonversionsgraden im Bereich von 50 bis 60 % (vgl. **Kapitel 5.2.3.2**).

Des Weiteren zeigen die Graphen aus **Abbildung 5.2.7**, dass die Konversionsgrade für die jeweiligen Materialsysteme bei allen Scan-Geschwindigkeiten sich auf einem im Rahmen der Fehlergrenzen gleichem Niveau befinden. Lediglich bei einer Scan-Geschwindigkeit von 0,1 mm/s ist die Tendenz zu höheren Konversionsgraden zuerkennen. Damit kann der in **Kapitel 5.1.3** theoretisch prognostizierte Abfall der Konversionsgrade mit zunehmender Scan-Geschwindigkeit mit entsprechend variierenden Belichtungszeiten nicht als verifiziert angesehen werden.

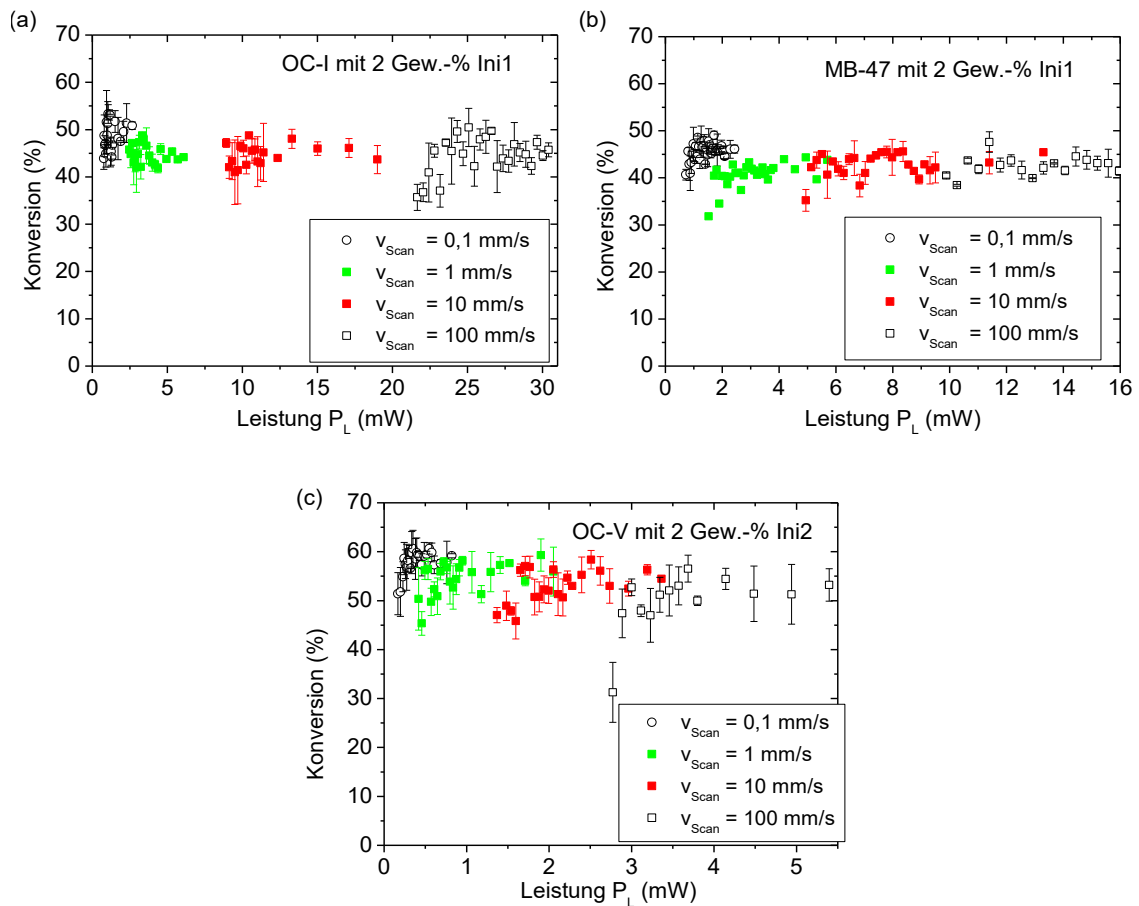


Abbildung 5.2.7: Durch μ -Raman-Spektroskopie ermittelte, leistungsabhängige Konversion bei verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten für (a) OC-I (mit 2 Gew.-% Ini1), (b) MB-47 (mit 2 Gew.-% Ini1) und (c) OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2).

Vergleicht man die Graphen aus **Abbildung 5.2.7** mit den Simulationen aus **Abbildung 5.1.11**, so kann man Übereinstimmungen im Verlauf erkennen. So zeigen die Experimente ebenfalls einen anfänglichen Anstieg und das Einstellen einer Sättigung. Die deutliche Überhöhung bei langen Belichtungszeiten bzw. langsamen Scan-Geschwindigkeiten und der anschließende Abfall auf das Sättigungslevel, welche die Simulationen aufweisen, sind im Experiment jedoch nicht sichtbar. Möglicherweise ist die Überhöhung in der Realität auf Grund von Diffusionseinflüssen geringer und im Rahmen der Fehlergrenzen der Messmethode nicht sichtbar (vgl. **Kapitel 5.1.3.7**). Um dies zu klären, wäre möglicherweise eine optimierte Messmethodik hilfreich. Dabei empfiehlt sich der Einsatz eines Öl-Immersionsobjektiv für die Einkopplung des Messlasers in die zu vermessende Linie, um die Beeinträchtigung der Auflösung durch sphärische Aberration zu reduzieren (vgl. **Kapitel 5.2.2.1**).

5.2.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit Hilfe der μ -Raman-Spektroskopie semiquantitativ Vernetzungsgrade mittels 2PP hergestellten Strukturen bestimmt (vgl. **Kapitel 5.2.1**). Die Messungen wurden an einfachen Linien durchgeführt, welche mit unterschiedlichen Laserleistungen und Scan-Geschwindigkeiten hergestellt wurden.

Im Rahmen der Fehleranalyse des Messprinzips wurden statistische und systematische Fehler diskutiert. Als Fehler sind Bandenflächenfehler aufgrund von Rauschen, Fluoreszenz und abweichende Bandenlage sowie die Einflussnahme des Messlasers auf unvernetzte ORMOCER®-Proben zu benennen. Die Standardabweichungen vieler Messwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die abgeschätzten Fehler aus dem Bandenflächenfehler und dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Es wurden Konversionsgrade im Bereich zwischen 35 und 60 % erreicht. Im Bereich der Schwellwertleistung wurden die niedrigsten Vernetzungsgrade beobachtet. Mit zunehmender Laserleistung stellt sich jedoch dann sehr schnell eine Sättigung der Konversion ein, was bereits auch von *Houbertz et al.*^[38] für mittels 2PP hergestellte Strukturen durch Raman-Messungen gezeigt wurde.

Bei OC-V wurden mit etwa 50 bis 60 % im Vergleich zu MB-47 und OC-I die höchsten Konversionsgrade gemessen. Dies ist vermutlich einer größeren Propagationskonstante k_p zuzuschreiben, da OC-V Acrylat-Gruppen als vernetzbare Einheiten beinhaltet, welche reaktiver als Methacrylate sind^[165, 314]. Eine höhere Propagationskonstante kann nach den theoretischen Simulationen aus **Kapitel 5.1.3** zu höheren Konversionsgraden führen.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Konversionsgrade für die jeweiligen Materialsysteme bei allen Scan-Geschwindigkeiten sich auf einem im Rahmen der Fehlergrenzen gleichem Niveau befinden. Damit kann der in **Kapitel 5.1.3** theoretisch prognostizierte Abfall der Konversionsgrade mit zunehmender Scan-Geschwindigkeit mit entsprechend variierenden Belichtungszeiten nicht verifiziert werden.

Vergleicht man die Konversionsgrad-Laserleistung-Kennlinien von Simulation und Experiment, so kann man Übereinstimmungen im Verlauf erkennen. So zeigen die Experimente ebenfalls einen anfänglichen Anstieg und das Einstellen einer Sättigung. Die deutliche Überhöhung bei langen Belichtungszeiten bzw. langsamen Scan-Geschwindigkeiten und der anschließende Abfall auf das Sättigungslevel, welche die Simulationen aufweisen, sind im Experiment jedoch nicht sichtbar. Möglicherweise ist die Überhöhung in der Realität auf Grund von Diffusionseinflüssen geringer und im Rahmen der Fehlergrenzen der Messmethode nicht sichtbar (vgl. **Kapitel 5.1.3.7**). Zur Klärung empfiehlt sich der Einsatz eines Öl-Immersionsobjektiv für die Einkopplung des Messlasers in die zu vermessende Linie, um die Beeinträchtigung der Auflösung durch sphärische Aberration zu reduzieren (vgl. **Kapitel 5.2.2.1**).

5.2.3 Mechanische Eigenschaften und Konversionsgrad von Formkörpern

Das mechanische Verhalten eines Materials ist durch die molekulare und intermolekulare Struktur, also durch die Art und Anordnung der Atome im Festkörper und durch die Bindungsverhältnisse bestimmt.

Im folgenden Kapitel werden mechanische Untersuchungen an Formkörpern durchgeführt und diskutiert. Dabei werden unterschiedliche Materialien eingesetzt sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Vernetzungsbedingungen geprüft. Wichtige charakteristische Größen der Formkörper sind neben dem Elastizitätsmodul E_{Modul} und der Bruchfestigkeit F_V auch der Vernetzungsgrad p sowie die Dichte ρ .

Als Methode zur Bestimmung der Vernetzungsgrade wurde die konfokale μ -Raman-Spektroskopie mit dem Objektiv mit einer NA von 0,2 angewandt. Die Aufnahme der Spektren, die Auswerterroutinen sowie die Zuordnung der Banden wurde analog zu **Kapitel 5.2.2** durchgeführt. Die Mechanik der Formkörper wurde durch Druckfestigkeitsmessungen geprüft. Die Dichte wurde mit Hilfe des Prinzip von Archimedes^[266] bestimmt.

5.2.3.1 Präparation von Formkörpern

Die Herstellung von Formkörpern wurde sowohl durch die 1PP als auch durch die 2PP realisiert. Bei der 1PP wurde das unvernetzte Harz in eine transparente Form gegeben und durch UV-Belichtung ausgehärtet. Auf diese Weise wurden zylindrische Proben mit 4 mm Durchmesser und 5 mm Höhe hergestellt. Um für jeden Probenkörper die gleichen Vernetzungsbedingungen zu gewährleisten, wurde eine einheitliche Belichtungs-routine angewandt. Als Bestrahlungsquelle wurde UV-Licht (Hauptpeak des Spektrums bei ca. 365 nm) eines Mask-Aligners mit einer Strahlungsleistung von 20 mW/cm² verwendet. Die Lichtquelle wurde dabei direkt über der aufrecht stehenden Form (stehender Zylinder) platziert. Um nun eine möglichst homogene Durchvernetzung des Formkörpers zu erreichen, wurde die Probe nach einminütiger Belichtung gewendet und von der anderen Seite bestrahlt. Insgesamt wurden die Proben jeweils dreimal gewendet, was in einer gesamten Belichtungszeit von 4 min bei 20 mW/cm² resultierte. Die sehr lange Belichtungsdauer von 4 min garantiert, dass in allen Bereichen des Formkörpers der maximal mögliche Vernetzungsgrad (Sättigung) erreicht wird.

Die Seite, die jeweils als erstes belichtet wurde, wurde als die Oberseite betrachtet und markiert. Dies ermöglichte die mechanischen Tests bei immer gleicher Orientierung der Formkörper zum Werkzeug durchzuführen. Nach der Belichtung wurde die Form vom Probenkörper mechanisch entfernt, wobei darauf geachtet wurde keine Randabplatzungen zu erzeugen. Für die Dichtemessungen und mechanischen Tests wurden nur Probenkörper verwendet, welche von hoher Qualität waren und keine (mit bloßem Auge sichtbaren) Blasen sowie keine bis wenige Randabplatzungen aufwiesen. Derartige Defekte können die Messung gravierend verfälschen, da lokale Belastungsspitzen auftreten können, welche zu einem vorzeitigem Versagen der Probe führen^[285]. Pro Charge wurden fünf bis sieben Formkörper erzeugt und charakterisiert.

Mit Hilfe der 2PP wurden zylindrische Formkörper mit 4 mm Höhe und 3 mm Durchmesser hergestellt. Die angewandte Belichtungsstrategie ist der in **Abbildung 4.1.5** gezeigte Badaufbau, welcher aufgrund seines Designs gewährleistet, dass während der gesamten Herstellung eines Formkörpers auf makroskopischer Ebene die gleichen Vernetzungsbedingungen (*IPSF* konstant) gegeben sind. Nach der Herstellung wurden die Formkörper zehn Minuten zur Entfernung des unvernetzten Harzes in MIBK/Isopropanol gegeben, auf der Oberseite markiert und anschließend vom Substrat abgelöst. Pro Charge wurden 5 bis 7 Formkörper erzeugt und charakterisiert.

5.2.3.2 Vernetzungscharakteristik der Formkörper

Die Vernetzungscharakteristik von durch die 1PP hergestellten Formkörpern wurde an Hand eines Formkörpers aus OC-I mit 0,1 Gew.-% *Ini1* überprüft. Aufgrund der Belichtungsmethode ist es nicht auszuschließen, dass ein inhomogener Konversionsgrad entlang der axialen Richtung vorliegt.

Die ermittelten Vernetzungsgrade von mittels 1PP hergestellten Formkörpern aus OC-I, welche aus μ -Raman-Messungen in neun unterschiedlichen Bereichen innerhalb des Körpers bestimmt wurden, sind in **Abbildung 5.2.8** schematisch dargestellt. Zu diesem Zweck wurde der entsprechende Formkörper in Scheiben geschnitten. Da die zugrunde liegenden μ -Raman-Spektren einen starken Fluoreszenzhintergrund aufwiesen, war die Auswertung der Spektren erschwert; so wurde ein absoluter Fehler von etwa 8,3 % bei einer Konversion von 70 % abgeschätzt. Hierbei wurden die absoluten Fehler des Untergrundabzugs und der Entfaltung als unabhängig voneinander angenommen und addiert. Im Rahmen dieses Fehlers konnten keine Inhomogenitäten innerhalb des Formkörpers verifiziert werden.

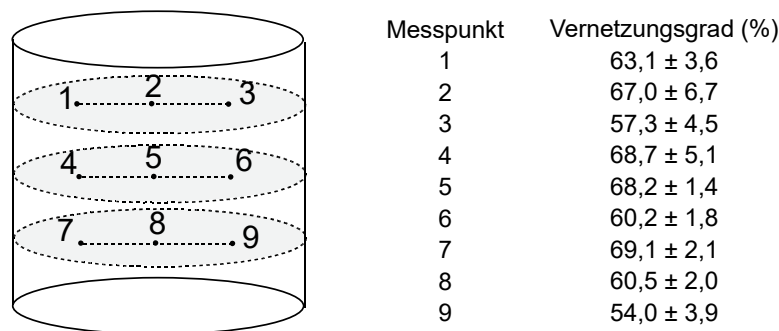


Abbildung 5.2.8: Schematische Darstellung der Messpunkte und zugehörige Vernetzungsgrade (mit Standardabweichung) eines Formkörpers aus OC-I mit 0,1 Gew.-% *Ini1*, hergestellt durch 1PP.

Bei den Formkörpern, welche mit Hilfe der 2PP hergestellt wurden und in **Kapitel 5.2.3.4** diskutiert werden, ist aufgrund der angewandten Belichtungsstrategie (Badaufbau) ein makroskopisch homogen vernetzter Formkörper zu erwarten, da während der Strukturierung die *IPSF* und damit auch die Vernetzungsbedingungen immer gleich sind. Auf mikroskopischer Ebene jedoch ist es möglich, dass eine inhomogene Vernetzungscharakteristik vorliegt, was an der inhomogenen Energiedeposition durch die *IPSF* selbst liegt. Die mikroskopische Vernetzungscharakteristik ist durch die *Slice-* und *Hatch-*Parameter, die Laserleistung und die *IPSF* bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass sowohl Kreuzungspunkte von Linien auftreten, als auch ein unterschiedlich großer Überlapp der angrenzenden Linien. Da diese mikroskopischen Inhomogenitäten

jedoch periodisch im gesamten Formkörper auftreten, ist eine Beeinträchtigung der Qualität der Druckfestigkeitsmessungen nicht zu erwarten.

Eine inhomogene mikroskopische Vernetzungscharakteristik der Formkörper konnte mit Hilfe von μ -Raman-Flächenscans auch mit dem Objektiv mit einer NA von 0,9 nicht nachgewiesen werden. Das optische Auflösungsvermögen des Objektivs von $\Delta x = 0,66 \mu\text{m}$ (vgl. **Kapitel 5.2.2.1**) hätte eigentlich für den verwendeten Hatch-Abstand von $2,5 \mu\text{m}$ ausreichen müssen, um Vernetzungsgradunterschiede zwischen Linienzentrum und Linienzwischenraum bei einem Abstand von $1,25 \mu\text{m}$ aufzulösen. Möglicherweise sind die auftretenden Schwankungen des Vernetzungsgrades aufgrund deutlichen Überlapps der Linien zu gering für diese Methode.

5.2.3.3 Variation der Photoinitiatorkonzentration

Die Photoinitiatorkonzentration beeinflusst gravierend das Vernetzungsverhalten des Systems. So kann durch unterschiedliche Initiatorkonzentrationen der Vernetzungsgrad variiert werden^[151], was auch die theoretischen Berechnungen aus **Kapitel 5.1.3** bestätigen. Es wurde festgestellt, dass eine Verminderung der Initiatorkonzentration zu einer Abnahme der Konversion sowie zu längeren Polymerketten führen kann.

Als Material für das Experiment wurde OC-I mit Ini1 (0,1, 0,5, 1, 2 Gew.-%) gewählt. Die Formkörper wurden nach der Belichtung für eine Zeit t_{La} von 3 h dunkel und trocken bei Raumtemperatur gelagert und dann der Druckfestigkeitsmessung unterzogen. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung sind in **Abbildung 5.2.9 (a)** dargestellt. Die jeweiligen schattierten Bereiche stellen die Standardabweichungen dar. Im Rahmen der einzelnen Kurven können drei Abschnitte unterschieden werden: der reversible Hook'sche Bereich, der irreversible plastische Bereich (mit viskoelastischem Anteil) und der Bruchbereich. In **Abbildung 5.2.9 (b)** sind die bestimmten Elastizitätsmodule zusammen mit den Vernetzungsgraden über die Initiatorkonzentration aufgetragen. Für die Bestimmung des Vernetzungsgrades wurde ein jeweils ein Zylinder der verschiedenen Chargen verwendet. Dabei wurden μ -Raman-Spektren am Messpunkt 5 (s. **Abbildung 5.2.8**) aufgenommen.

Die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.9** und **Tabelle 5.2.3** zeigen, dass die Konzentration des Initiators die mechanischen Eigenschaften der Formkörper stark beeinflusst. Mit abnehmender Konzentration fällt das Elastizitätsmodul E_{Modul} erst langsam und dann sehr stark ab; der Wert der Deformation dL/L bei der maximalen Bruchfestigkeit F_V hingegen nimmt mit fallender Konzentration zu. Dies zeigt, dass das Elastizitätsmodul und die Duktilität in einem begrenzten Rahmen über die Initiatorkonzentration eingestellt werden kann.

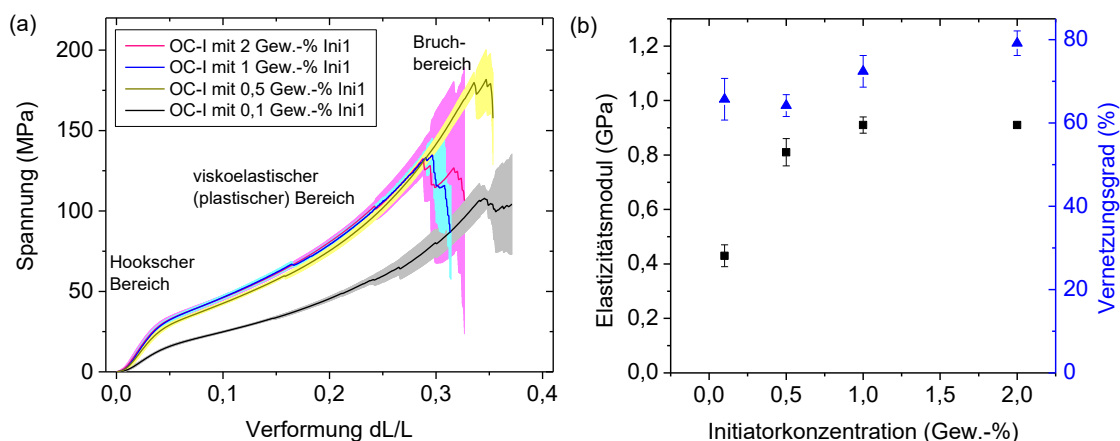


Abbildung 5.2.9: (a) Spannungs-Verformungs-Diagramme von OC-I (mit Ini1) bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen; (b) Elastizitätsmodul und Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration.

Die Messungen der Vernetzungsgrade aus **Abbildung 5.2.9 (b)** bestätigen die Erwartung, dass der Konversionsgrad mit abnehmender Initiatorkonzentration abnimmt^[151]. Leider lassen die Messergebnisse diesbezüglich keine zweifelsfreien quantitativen Aussagen zu, da die zugrunde liegenden jeweiligen Raman-Messungen

einen stark ausgeprägten Fluoreszenzhintergrund aufwiesen und dadurch ein großer Fehler bei der Auswertung erwartet werden kann.

Die Varianz der mechanischen Eigenschaften geht zweifelsohne mit unterschiedlichen Vernetzungscharakteristiken einher. Die experimentellen Ergebnisse zusammen mit den theoretischen Betrachtungen in **Kapitel 5.1.3** lassen nun die Schlussfolgerung zu, dass geringere Konversionsgrade und längeren Polymerketten das Elastizitätsmodul und die Duktilität des Materials erhöhen. Die Ursache hierfür ist, dass diese Charakteristika mit einer größeren Beweglichkeit der Ketten unter Krafteinfluss einhergehen. Zudem besitzen längere Polymerketten mehr Spielraum bei Entschlaufungsvorgängen (vgl. **Kapitel 4.3.2.2**).

Phys. Kenngröße	$P = 0,1$ Gew.-%	$P = 0,5$ Gew.-%	$P = 1,0$ Gew.-%	$P = 2,0$ Gew.-%
E_{Modul} (GPa)	$0,43 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,01$
F_V (MPa)	131 ± 21	178 ± 37	131 ± 22	117 ± 43
dL/L bei F_V	$0,38 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$
p (%)	$65,7 \pm 5,0^*$	$64,2 \pm 2,6^*$	$72,4 \pm 3,8^*$	$79,2 \pm 2,9^*$
ρ (g/cm ³)	$1,211 \pm 0,008$	$1,201 \pm 0,005$	$1,199 \pm 0,006$	$1,199 \pm 0,007$
t_{La} (h)	3	3	3	3

Tabelle 5.2.3: Charakteristische Daten der Formkörper aus OC-I mit Ini1 bei unterschiedlichen Konzentrationen P (*starke Fluoreszenz bei μ -Raman-Messungen).

5.2.3.4 Einfluss der Vernetzungsbedingungen

Des Weiteren wurden Formkörper mit Hilfe der 2PP und des Badaufbaus (vgl. **Kapitel 4.1.3**) aus OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2) hergestellt. Es wurden zwei unterschiedliche Chargen A und B erzeugt, wobei bei jeder dieser Chargen unterschiedliche Belichtungsleistungen verwendet wurden. Zum Vergleich wurde eine Charge C aus dem gleichen Material durch konventionelle UV-Belichtung mit dem Maskaligner hergestellt.

- **Charge A:** Die Slice- und Hatch-Parameter wurden so gewählt, dass eine lückenlose Vernetzung des Formkörpers bei Verwendung des Objektivs mit einer NA von 0,45 und der eingestellten Laserleistung erreicht wird: $P_L = 14$ mW, $d_{Hatch} = 2,5$ μ m, $d_{Slice} = 50$ μ m, $v_{Scan} = 30$ mm/s.
- **Charge B:** Die Slice- und Hatch-Parameter wurden analog zu Charge A gewählt. Es wurde eine kleinere Laserleistung verwendet: $P_L = 10,5$ mW, $d_{Hatch} = 2,5$ μ m, $d_{Slice} = 50$ μ m, $v_{Scan} = 30$ mm/s.
- **Charge C:** Die Proben dieser Charge wurden durch das UV-Licht des Mask-Aligners 4 min lang belichtet (vgl. **Kapitel 5.2.3.1**).

Die Formkörper wurden nach der Herstellung für eine Dauer t_{La} von 3 h dunkel und trocken bei Raumtemperatur gelagert und dann der Druckfestigkeitsmessung unterzogen. Einer der Zylinder wurde ebenfalls für die Bestimmung der Vernetzungsgrade verwendet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.2.10** und **Tabelle 5.2.4** dargestellt.

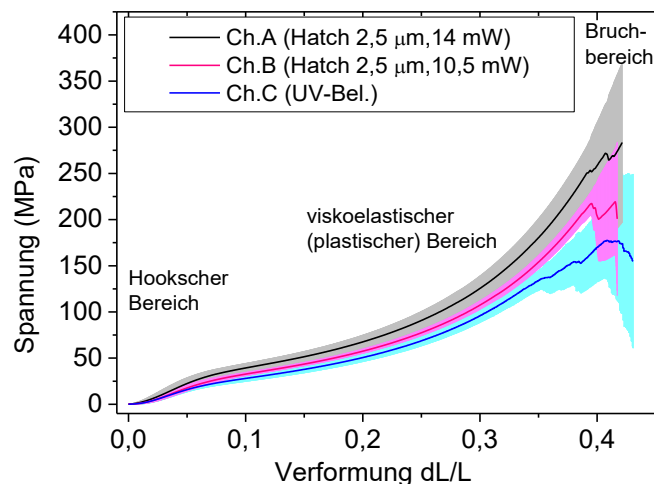


Abbildung 5.2.10: Spannungs-Verformungs-Diagramme von Formkörpern aus OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2). Die Formkörper wurden mit Hilfe der 2PP bei unterschiedlichen Parametern (Charge A, B) und durch UV-Belichtung (Charge C) hergestellt.

Phys. Kenngröße	Charge A (2PP, 14mW)	Charge B (2PP, 10,5mW)	Charge C (UV)
E_{Modul} (GPa)	$0,57 \pm 0,14$	$0,41 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,06$
F_V (MPa)	310 ± 100	278 ± 110	200 ± 64
dL/L bei F_V	$0,41 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,01$
p (%)	$66,7 \pm 4,2^*$	$65,4 \pm 1,3^*$	$62,0 \pm 3,6^*$
ρ (g/cm ³)	$1,198 \pm 0,016$	$1,224 \pm 0,022$	$1,205 \pm 0,023$
t_{La} (h)	3	3	3

Tabelle 5.2.4: Charakteristische Daten von Formkörpern dreier Chargen aus OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2). Die Formkörper wurden mit Hilfe der 2PP bei unterschiedlichen Parametern (Charge A, B) und durch UV-Belichtung (Charge C) hergestellt (*starke Fluoreszenz bei μ -Raman-Messungen).

Die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.10** und **Tabelle 5.2.4** zeigen, dass bei allen Chargen meist ähnliche Resultate erzielt wurden. Auch die erzielten Dichten und Vernetzungsgrade sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch bei etwa 1,2 g/cm³ und 65 %.

Vergleicht man die Chargen A und B, dann gibt es dort jedoch einen signifikanten Unterschied im Elastizitätsmodul E_{Modul} . So ist E_{Modul} von Charge A, welche mit einer Laserleistung von 14 mW hergestellt wurde, größer als das E_{Modul} von Charge B, welche mit einer kleineren Laserleistung von 10,5 mW erzeugt wurde.

Die wahrscheinliche Ursache des größeren Elastizitätsmoduls bei Charge A ist, dass die größere applizierte Laserleistung zu größeren Voxel und damit zu einem größeren Überlapp angrenzender Linien führt. Diese Doppelbelichtung im Bereich des Überlapps erhöht den Vernetzungsgrad (was allerdings nicht signifikant aus den Messungen hervorgeht), wenn zum einen ein nicht verbrauchter Photoinitiator im Reaktionsvolumen vorhanden ist oder die Zeit zwischen den Belichtungsschritten ausreichend lang ist, dass der verbrauchte Photoinitiator durch Diffusion wieder ersetzt werden kann. Einen Hinweis auf einen derartigen Effekt geben die Vernetzungsgraduntersuchungen aus **Kapitel 5.2.2**. Dort wurden mit dem gleichen Material durch einfache Belichtung Linien produziert, bei denen durchwegs kleinere Vernetzungsgrade gemessen wurden. Ein höherer Vernetzungsgrad steht nach den Untersuchungen aus **Kapitel 5.2.3.3** mit größeren Elastizitätsmodulen im Zusammenhang.

Der Vergleich von Charge A und B mit Charge C zeigt, dass durch 2PP hergestellte Formkörper größere Elastizitätsmodule als durch 1PP hergestellte Formkörper aufweisen können, wenn die Laserleistung hinreichend

groß gewählt wird. Dabei können allerdings ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Vernetzungsgraden der Chargen festgestellt werden.

Diese Beobachtung widerspricht den Erwartungen, die aus den Simulationen in **Kapitel 5.1.3** ableitbar sind. Dort wurde gezeigt, dass lange Belichtungszeiten (mit angepasster Leistung) eher zu höheren Vernetzungsgraden und längeren Ketten führen. Demnach müsste die UV-Belichtung (Charge C), welche bekanntlich mit geringen Photonendosen und langen Belichtungszeiten (> 1 s) arbeitet^[151], in größeren Vernetzungsgraden und größeren Elastizitätsmodulen resultieren.

Die widersprüchliche Beobachtung kann ebenfalls durch die Doppelbelichtung im Rahmen der 2PP erklärt werden. So können bei einer Doppelbelichtung insgesamt mehr Photoinitiatormoleküle an der Reaktion teilnehmen als bei einer Einzelbelichtung. Die Ursache dafür ist, dass die Initiatormoleküle zwischen den Belichtungsschritten aus der Umgebung in das schon bereits polymerisierte Volumen im Überlappbereich hineindiffundieren und den verbrauchten Photoinitiator ersetzen. Dadurch steht dem Prozess insgesamt eine höhere Initiatorkonzentration zur Verfügung, was schließlich zu höheren Vernetzungsgraden als bei der Einzelbelichtung im Rahmen der 2PP oder der UV-Belichtung führt.

Des Weiteren ist bekannt, dass hohe Radikalkonzentrationen, wie sie bei den kurzen Belichtungszeiten der 2PP generiert werden, zu kürzeren kinetischen Kettenlängen führen (vgl. **Kapitel 5.1.3**). Kürzere Ketten besitzen weniger Spiel für Entschlaufungsvorgänge unter mechanischer Belastung und können größere Elastizitätsmodule hervorrufen.

Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich bei den maximalen Bruchfestigkeiten F_V der Chargen. F_V ist bei Charge B größer als bei Charge C, was vermutlich an der besseren Oberflächengüte der durch 2PP hergestellten Proben liegt. Bei den Proben aus Charge C, welche durch UV-Belichtung einer Gussform hergestellt werden, sind z. T. kleinste Randabplatzungen sichtbar. Diese werden durch das Auslösen des Formkörpers aus der Form hervorgerufen, welche in der Druckfestigkeitsmessung zu Spannungsspitzen und zum vorzeitigen Versagen führen können^[285].

5.2.3.5 Unterschiedliche Materialsysteme

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien MB-47, OC-I und OC-V wurde ebenfalls durch Druckfestigkeitsmessungen durchgeführt. Die Probenpräparation wurde analog zu **Kapitel 5.2.3.1** gehandhabt.

Die Formkörper wurden nach der Herstellung für eine Dauer t_{La} von sieben Tagen dunkel und trocken im Reinraum bei Raumtemperatur gelagert. Dadurch wurde sichergestellt, dass mögliche Lösemittelrückstände, wie z. B. Methanol, die aufgrund unterschiedlicher Synthesebedingungen in unterschiedlichen Mengen in den einzelnen Hybridpolymeren vorhanden sind oder aber durch den Entwicklungsprozess aufgenommen wurden, vor der Charakterisierung verdampft sind. Dies erhöht die Aussagekraft und Interpretierbarkeit der Ergebnisse. Ein Vergleich der ermittelten Elastizitätsmodule sowie der Dichten des OC-I oder OC-V mit den vorangegangenen Messwerten der gleichen Materialien aus **Tabelle 5.2.3** oder **Tabelle 5.2.4** zeigt in der Tat, dass hier deutlich höhere Werte erzielt wurden.

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung sind in **Abbildung 5.2.11** und **Tabelle 5.2.5** dargestellt. Die jeweiligen schattierten Bereiche der Spannungs-Verformungs-Diagramme stellen wieder die Standardabweichungen dar. Die Vernetzungsgrade wurden bei allen Formkörper im Zentrum am Messpunkt 5 (s. **Abbildung 5.2.8**) mit Hilfe der μ -Raman-Spektroskopie bestimmt.

Die Ergebnisse aus **Abbildung 5.2.11** und **Tabelle 5.2.5** zeigen, dass MB-47 und OC-I sehr ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Das Elastizitätsmodul E_{Modul} ist nahezu identisch und auch die maximale Bruchfestigkeit F_V sowie die maximale Verformung dL/L bei F_V stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein. Die Dichte des MB-47 ist geringfügig höher als die des OC-I. Der Vernetzungsgrad kann nicht verglichen werden, da die Spektren des OC-I aufgrund starker Fluoreszenz nicht auswertbar waren.

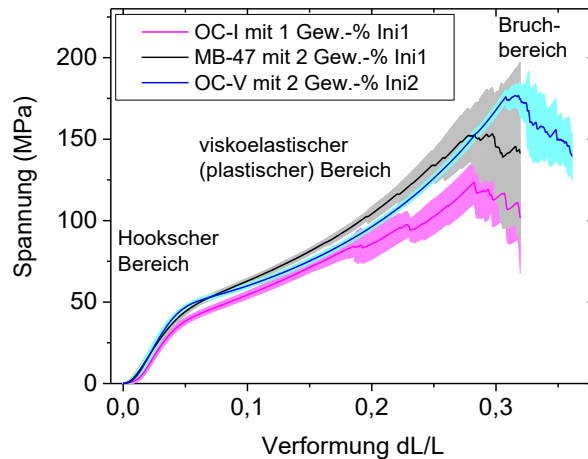


Abbildung 5.2.11: Spannungs-Verformungs-Diagramme von OC-I (mit 2 Gew.-% Ini1), MB-47 (mit 2 Gew.-% Ini1) und OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2).

Die sehr vergleichbaren Werte sind nachvollziehbar, wenn man die Monomerstrukturen beider Materialien betrachtet (s. **Abbildung 4.2.1**). Beide Monomere besitzen nur eine Methacrylat-Gruppe und damit eine einzige vernetzbare C-C-Doppelbindung. Da die Methacrylat-Gruppe das organische Netzwerk bildet, bestimmt es u. a. die Dichte und damit auch die Elastizität des Hybridpolymers (vgl. **Abbildung 2.3.1**). Des Weiteren besitzen beide Monomere neben der organischen Gruppe nur eine weitere funktionelle Gruppe. Diese sind zwar unterschiedlich, doch führen im Rahmen der Untersuchungen nicht zu unterschiedlichen Dichten und mechanischen Eigenschaften.

Phys. Kenngröße	MB-47 2 Gew.-% Ini1 (1,46 Mol.-% Ini1)	OC-I 2 Gew.-% Ini1 (2,06 Mol.-% Ini1)	OC-V 2 Gew.-% Ini2 (2,41 Mol.-% Ini2)
E_{Modul} (GPa)	$1,19 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,05$
F_V (MPa)	163 ± 44	132 ± 11	173 ± 26
dL/L bei F_V	$0,29 \pm 0,3$	$0,29 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,01$
p (%)	$84,9 \pm 1,7^*$	(nicht bestimmbar*)	$72,1 \pm 1,1^*$
ρ (g/cm ³)	$1,235 \pm 0,012$	$1,216 \pm 0,002$	$1,278 \pm 0,002$
t_{Lag} (d)	7	7	7

Tabelle 5.2.5: Charakteristische Daten der Formkörper aus verschiedenen Materialien (*starke Fluoreszenz bei der μ -Raman-Messung).

Für das OC-V wurde ein E_{Modul} und ein ρ ermittelt, welche signifikant größer sind als die Werte der beiden anderen Materialien. Auch die Bruchfestigkeit F_V und dL/L bei F_V sind tendenziell größer. Ein höherer Vernetzungsgrad des OC-V konnte im Rahmen der μ -Raman-Messungen nicht bestätigt werden. So wurde für MB-47 ein größerer Vernetzungsgrad ermittelt als für das OC-V.

Diese Beobachtungen zur Mechanik lassen sich wieder mit Blick auf die molekulare Struktur der Monomere erklären (s. **Abbildung 4.2.1**). Im Gegensatz zu MB-47 und OC-I besitzt das OC-V mehr als eine vernetzbare Acrylat-Gruppe. Dadurch können einzelne Monomere mehrfach miteinander vernetzt werden, was zu einem dichteren Polymernetzwerk führt, deren Ketten sich gegeneinander schwerer verschieben lassen. Die Folge ist ein größeres Elastizitätsmodul und eine größere Bruchfestigkeit von OC-V.

5.2.3.6 Zusammenfassung

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von vernetzten Strukturen wurden Druckfestigkeitsmessungen an zylindrischen Formkörpern durchgeführt. Dabei wurden die Materialien OC-I, OC-V und MB-47 eingesetzt sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Vernetzungsbedingungen (1PP, 2PP, Laserleistung, etc.) untersucht. Wichtige charakteristische Größen der Formkörper waren neben dem Elastizitätsmodul E_{Modul} , der Bruchfestigkeit F_V und der Deformation dL/L auch der Vernetzungsgrad p sowie die Dichte ρ . Die Bestimmung der Vernetzungsgrade war aufgrund starker Fluoreszenz während den spektroskopischen Messungen erschwert. Aus diesem Grund sind diese Ergebnisse stark fehlerbehaftet (vgl. **Kapitel 5.2.2.3**), was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

Es zeigte sich, dass die Wahl der Konzentration des Initiators die mechanischen Eigenschaften der Formkörper stark beeinflusst. Mit abnehmender Konzentration fällt das Elastizitätsmodul E_{Modul} erst langsam und dann sehr stark ab; der Wert der Deformation dL/L bei der maximalen Bruchfestigkeit F_V hingegen nimmt mit fallender Konzentration zu. Diese Varianz der mechanischen Eigenschaften ist auf unterschiedliche Vernetzungscharakteristiken zurückzuführen. Aus den Experimenten wurde, unter Berücksichtigung der Simulationen aus **Kapitel 5.1.3** geschlussfolgert, dass Konversionsgradunterschiede und unterschiedliche Kettenlängen die Ursache für das beobachtete Verhalten sind.

Die applizierte Laserleistung beeinflusst ebenfalls die mechanischen Eigenschaften von durch die 2PP hergestellten Formkörpern. So wurde festgestellt, dass mit einer Erhöhung der Laserleistungen eine signifikante Vergrößerung des Elastizitätsmoduls einhergeht. Dies wurde mit einem größeren Überlapp angrenzender Linien bei höheren Leistungen begründet. Im Bereich des Überlapps findet Doppelbelichtung statt, was zu einem erhöhten Vernetzungsgrad führt, wenn zum einen nicht verbrauchter Photoinitiator im Reaktionsvolumen vorhanden ist oder die Zeit zwischen den Belichtungsschritten ausreichend lang ist, dass der verbrauchte Photoinitiator durch Diffusion wieder ersetzt werden kann. Diese Schlussfolgerung lässt sich ebenfalls aus den Simulationsergebnissen aus **Kapitel 5.1.3** ableiten.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die 2PP gegenüber der 1PP nur geringe Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Formkörper hervorruft. Auch die ermittelten Dichten und Vernetzungsgrade sind vergleichbar. Erst bei hinreichend hohen Laserleistungen wurden tendenziell höhere Elastizitätsmodule bei den durch die 2PP hergestellten Formkörpern ermittelt, was ebenfalls durch die auftretende Doppelbelichtung angrenzender Linien und der daraus resultierenden Erhöhung des Vernetzungsgrades erklärt wurde. So diffundieren zwischen den Belichtungsschritten unverbrauchte Initiatormoleküle aus der Umgebung in das schon bereits polymerisierte Volumen im Überlappbereich hinein und ersetzen den verbrauchten Photoinitiator. Dadurch steht dem Prozess insgesamt eine höhere Initiatorkonzentration zur Verfügung, was schließlich zu höheren Vernetzungsgraden als bei der Einzelbelichtung im Rahmen der 2PP oder der UV-Belichtung führt.

Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass MB-47 und OC-I sehr ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Elastizitätsmodule sind nahezu identisch und auch die maximale Bruchfestigkeit F_V sowie die maximale Verformung bei F_V stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein. Die Dichte des MB-47 ist geringfügig höher als die des OC-I. Die sehr vergleichbaren Werte wurden auf die Ähnlichkeit der Monomerstrukturen beider Materialien zurückgeführt. Beide Monomere besitzen nur eine Methacrylat-Gruppe und damit eine einzige vernetzbare C-C-Doppelbindung sowie nur eine weitere funktionelle Gruppe.

Für das OC-V wurde ein E_{Modul} und ein ρ ermittelt, welche signifikant größer sind als die Werte der beiden anderen Materialien. Auch F_V und dL/L bei F_V sind tendenziell größer. Diese Beobachtungen wurden wieder auf die molekulare Struktur der Monomere zurückgeführt. Im Gegensatz zu MB-47 und OC-I besitzt das OC-V mehr als eine vernetzbare Acrylat-Gruppe. Dadurch können einzelne Monomere mehrfach miteinander vernetzt werden, was zu einem dichteren Polymernetzwerk führt, deren Ketten sich gegeneinander schwerer verschieben lassen.

5.3 Aufskalierung der Technologie der Zwei-Photonen-Polymerisation

Die Herstellung von makroskopischen, porösen Scaffold-Strukturen mittels 2PP erfordert die Aufskalierung der Technologie. Im folgenden Abschnitt werden die Herausforderungen diesbezüglich diskutiert sowie Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt, welche im Rahmen dieser Dissertation zu vielversprechenden Ergebnissen führten. Insbesondere ist zu erwähnen, dass ein neuer Belichtungsaufbau entworfen und aufgebaut wurde, welcher die Herstellung von homogenen, sehr großen Strukturen ($>1 \text{ cm}^3$) erlaubt. Ein weiterer Schwerpunkt des Kapitels ist der Einsatz von diffraktiven optischen Elementen, mit welchen das Verfahren parallelisiert und damit beschleunigt werden konnte.

5.3.1 Herausforderungen der Aufskalierung

Die Aufskalierung der Technologie stellt hohe Anforderung zum einen an die verwendeten Materialien und zum anderen an die belichtungstechnische Umsetzung. Es werden nun die technischen Limitierungen bisheriger Anlagen sowie das Potential bezüglich Prozessbeschleunigung diskutiert, bevor die Auswahl des Materials und die Ableitung geeigneter Belichtungskonzepte vorgenommen werden.

5.3.1.1 Limitierte Belichtungsstrategien

Typische 2PP-Strukturierungsanlagen realisieren die relative Bewegung zwischen Fokus des Objektivs und Probe dadurch, dass das Objektiv in der axialen Richtung (z) und die Probenhalterung samt Probe in der Ebene (x, y) bewegt wird (vgl. **Abbildung 4.1.5 (a-c)**). Dabei werden für die Positionierung meist Piezo-Tische verwendet, welche eine sehr hohe Positionierungsgenauigkeit auch bei wiederholtem Anfahren besitzen.

Solche Anlagen sind für die Herstellung von makroskopischen Strukturen mit Größen von über 1 cm^3 ungeeignet, was im Wesentlichen zwei Gründe hat. Zum einen ist der maximale Verfahrensweg der Piezo-Tische stark begrenzt auf wenige Millimeter. Und zum anderen ist die maximale Strukturhöhe durch den Arbeitsabstand des Objektivs limitiert, welcher durch das Design und die NA des Objektivs bestimmt wird. Die in der 2PP eingesetzten Objektive besitzen mittlere bis sehr hohe NAs ($0,45^{[331]}$ bis $1,4^{[332]}$), was in geringen Arbeitsabständen von ca. 10 bis 0,1 mm resultiert. Objektive oder Scanner-Linsen mit kleineren NAs ($NA < 0,2$) besitzen zwar größere Arbeitsabstände von bis zu mehreren Zentimetern, sind für die Mikrostrukturierung jedoch nicht tauglich, da die Rayleigh-Länge bei kleinen NAs sehr groß ist und dementsprechend lange Voxel mit hohen Aspekt-Verhältnissen generiert werden. Durchgeführte Experimente zeigten, dass mit einem Objektiv mit einer NA von 0,22 keine Voxel mit einer Länge von kleiner als $60 \mu\text{m}$ in OC-I generiert werden können.

Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung ist in **Abbildung 5.3.1 (a)** die Abhängigkeit der Rayleigh-Länge z_R und der Strahltaillie w_0 sowie das Aspektverhältnis z_R/w_0 des Gauß-Strahls von der NA dargestellt. Bei der Berechnung wurde in Gleichung (2.2.13) θ durch $\arcsin(NA)$ ersetzt und Gleichung (2.2.8) verwendet. Die Graphen zeigen einen erheblichen Anstieg der Rayleigh-Länge und des Aspektverhältnisses unterhalb einer NA von 0,2. **Abbildung 5.3.1 (b)** zeigt das nach Gleichung (5.1.6) berechnete Verhalten der Voxellänge für verschiedenen Rayleigh-Längen eines Gauß-Strahls. Die Voxellänge wird hierbei näherungsweise der axialen Länge L_{tech} des technischen WWV gleichgesetzt, wobei reaktionskinetische Effekte nicht berücksichtigt werden. Im Hinblick dessen, dass der Bereich nahe der Schwellwertleistung $P_{L,th}$ experimentell nicht oder nur mit sehr kleinen Vernetzungsgraden realisierbar ist, zeigt die Grafik, dass große Rayleigh-Längen von größer $20 \mu\text{m}$ ($NA < 0,2$) zu sehr langen Voxeln ($\approx 40 \mu\text{m}$ bei $P_L = 2 \cdot P_{L,th}$) mit einem großen Aspektverhältnis (Voxellänge zu Voxelradius) von ca. 20 führen.

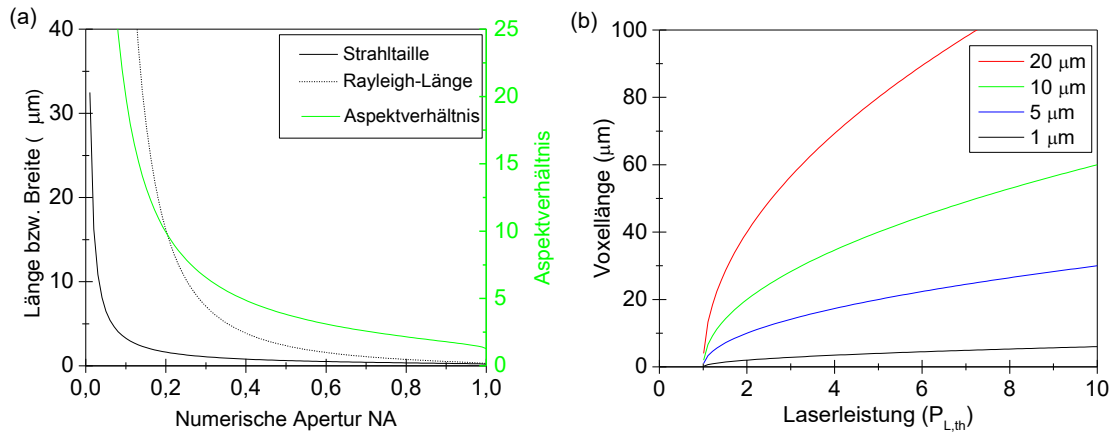


Abbildung 5.3.1: (a) Gauß'sche Fokusparameter und Aspektverhältnis als Funktion der NA und (b) Voxellänge bei verschiedenen Rayleigh-Längen in Abhängigkeit der Laserleistung für einen Gauß-Strahl mit Lorentz-Profil entlang der Ausbreitungsrichtung.

Derartige Voxel erschweren die Mikro-3D-Strukturierung. So wird durch die Länge der Voxel die vertikale Detailgenauigkeit von hergestellten Strukturen stark eingeschränkt, was für die Herstellung von z. B. interkonnektierenden Porensystemen bedeutet, dass Porendurchgänge in der horizontalen Ebene (x, y) mit einem Durchmesser kleiner 40 μm überhaupt nicht und mit Durchmessern zwischen 40 bis 100 μm höchstens mit stark vermindertem Detailgrad realisierbar sind.

5.3.1.2 Erhöhung der Bau- und Polymerisationsraten

Die 2PP ist wie die meisten RP-Verfahren ein serielles Verfahren. Das heißt nichts anderes, als dass Strukturen Punkt für Punkt, Linie für Linie und Schicht für Schicht aufgebaut werden. Ein Vorteil der 2PP-Methode gegenüber anderen laserbasierten RP-Verfahren (z. B. Stereolithographie) ist der echte 3D-Charakter der Methode, welcher die zeitintensive Präparation der Schicht während des Prozesses überflüssig macht. So muss bei der konventionellen Stereolithographie (Ein-Photonen-Polymerisation) nach jeder Strukturierung einer Schicht mit Hilfe eines Dispenser- u. Glättungssystem eine neue Harzschicht mit homogener Dicke aufgebracht werden. Dieser Prozess dauert nicht selten länger als die Aushärtung der Schicht selbst^[32].

Allerdings wurde die 2PP bisher meist für die Herstellung von sehr kleinen Mikrostrukturen mit Größen im Bereich weniger Dutzend Mikrometern verwendet. Einige wenige Publikationen berichten von Strukturgrößen im Bereich weniger Hundert Mikrometer^[38, 61, 65, 68, 170]. Die Anlagen und Belichtungsparameter wurden hinsichtlich hoher Strukturauflösungen und Strukturtreue optimiert, um beispielsweise Photonische Kristalle oder mikromechanische Präzisionselemente herzustellen^[39, 52]. Würden diese dabei verwendeten Parameter zur Herstellung von makroskopischen Objekten (>1 cm³) angewandt, wäre mit mehreren Jahren oder Jahrzehnten als Herstellungszeit zu rechnen. Aus diesem Grund ist die Prozessbeschleunigung ein unabdingbarer Aspekt der Aufskalierung des 2PP-Verfahrens.

Zwei physikalische Größen, welche die Herstellungszeit charakterisieren, sind die Polymerisationsrate und die Baurate. Unter der Polymerisationsrate versteht man das Volumen, das pro Sekunde polymerisiert wird (vgl. **Kapitel 5.2.1**). Sie ist bestimmt durch die Scan-Geschwindigkeit des Lasers sowie durch die Voxelgröße selbst, welche wiederum durch die Scan-Geschwindigkeit und die Fokussieroptik gegeben ist. Eine Erhöhung beider Parameter führt zu einer Erhöhung der Polymerisationsrate. Die Baurate ist definiert als das erzeugte strukturelle Volumen pro Stunde. Dabei wird eine etwaige Porosität innerhalb der Struktur als integraler Teil der Struktur betrachtet. Die Baurate ist bestimmt durch die Scan-Geschwindigkeit v_{scan} sowie durch den Hatch- und Sliceabstand d_{Hatch} und d_{Slice} . In erster Näherung, d. h. ohne die Berücksichtigung von Beschleunigungs- und Anfahrtstrecken des Positionierungssystems, berechnet sich die Baurate R_{Bau} durch:

$$R_{Bau} = d_{Hatch} \cdot d_{Slice} \cdot v_{scan} \tag{5.3.1}$$

Die Einheit der Baurate ist Volumen pro Zeit. Die Entwicklung der Baurate nach dieser Gleichung in Abhängigkeit von realistisch erreichbaren Parametern ist in **Abbildung 5.3.2** graphisch dargestellt.

Für die Herstellung von optischen Bauelementen, wie z. B. photonische Kristallstrukturen werden meist langsame Scan-Geschwindigkeiten von 0,1 bis 1 mm/s und Slice- und Hatch-Abstände im Bereich 1 μm verwendet, was in sehr kleinen Bauraten von 10^{-7} bis 10^{-6} cm^3/h resultiert. Die Herstellung von Scaffolds stellt allerdings weit geringere Anforderungen an die Detailtreue und die minimalen Strukturdimensionen, weswegen wesentlich größere Scan-Geschwindigkeiten und Slice- und Hatch-Abstände verwendet werden können. So wird zwar die Genauigkeit des Verfahrens reduziert, doch auch die Bauraten erhöht. Die **Abbildung 5.3.2** zeigt, dass bei einer Scan-Geschwindigkeit von 300 mm/s (maximale Geschwindigkeit des in der Arbeit verwendeten Positionierungssystems) erst bei Slice- und Hatch-Abständen von etwa 30 μm Bauraten mit Größenordnungen im Bereich 1 cm^3/h erreicht werden.

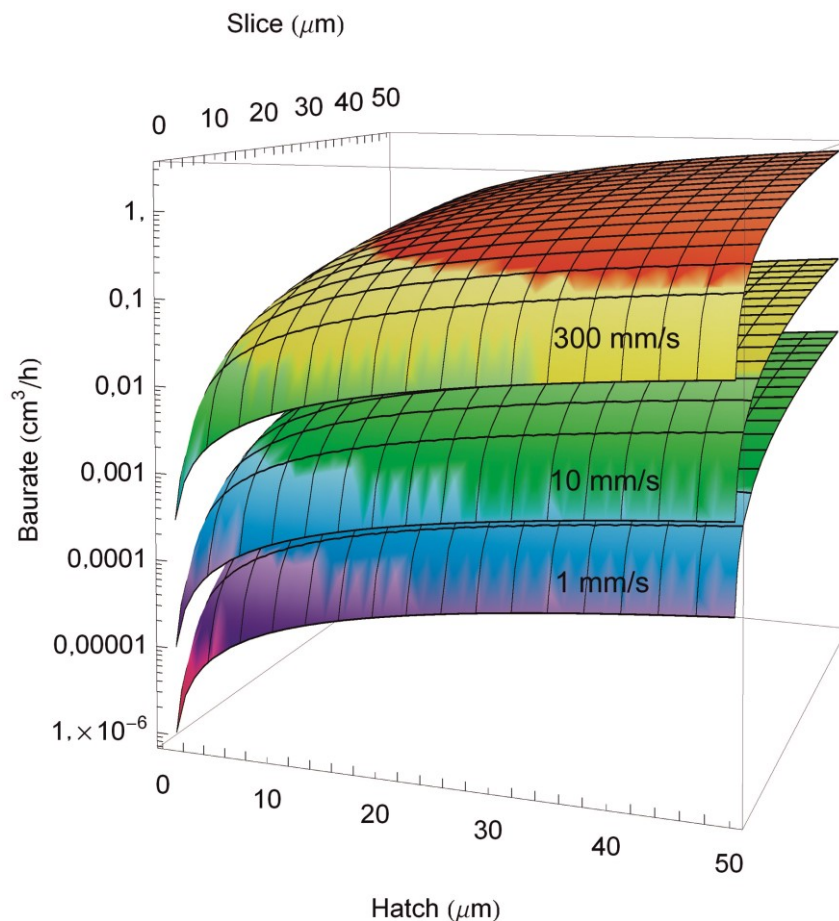


Abbildung 5.3.2: Baurate in Abhängigkeit des Slice- und des Hatch-Abstandes bei drei verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten (1, 10, 300 mm/s).

Die Erhöhung der Polymerisationsrate durch die Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit ist zum einen durch die Spezifikationen des Lasers und zum anderen durch das Materialsystem begrenzt. So muss die Ausgangsleistung des Lasers hoch genug sein, um auch bei sehr kurzen Belichtungszeiten die Schwellwertbedingung für eine ausreichende Polymerisation zu erfüllen. Des Weiteren bestimmt die Repetitionsrate des Laser, bis zu welcher Scan-Geschwindigkeit ein Überlapp der Pulse während des Scan-Vorgangs gewährleistet ist. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass bei einer Repetitionsrate von 10 MHz und einer Scan-Geschwindigkeit von 300 mm/s eine Anzahl von lediglich 3,3 Pulsen innerhalb einer Strecke (Fokusbereich) von 1 μm deponiert wird. Das entspricht einer effektiven Belichtungszeit von etwa 1 ps bei einer Pulslänge von 325 fs in einem Zeitraum von 3,3 μs .

Auf Seiten des Materialsystems bestimmen der TPA-Koeffizient, die Quanteneffizienz sowie das Reaktionsvermögen bzw. das Verhältnis k_p/k_T die maximale Scan-Geschwindigkeit. Der TPA-Koeffizient und die

Quanteneffizienz müssen ausreichend hoch sein, damit bei der verfügbaren Laserleistung innerhalb der durch die Scan-Geschwindigkeit gegebenen Belichtungszeit der Photoinitiator annähernd vollständig in reaktionsfähige Radikale zerfällt. Die vollständige Radikalisierung ist nötig, da bei diesen kurzen Belichtungszeiten die Reaktion im Wesentlichen innerhalb der anschließenden Dunkelperiode stattfindet (vgl. **Kapitel 5.1.3.5**). Innerhalb dieser Dunkelperiode muss schließlich eine ausreichende Polymerisation des Materials realisierbar sein, weswegen das Reaktionsvermögen des Materials entsprechend hoch sein muss.

Zudem ist zu berücksichtigen, dass auch im Rahmen der belichtungstechnischen Umsetzung mit Hilfe eines Positioniersystems eine Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit nicht zwangsläufig zu einer Beschleunigung des Prozesses führen muss. Die Ursache hierfür liegt in der Annahme begründet, dass eine Beschleunigungsstrecke des Positionierungssystems benötigt wird, um die jeweilige Geschwindigkeit zu erreichen. Betrachtet man die Belichtung einer Linie mit der Länge s_0 und einer konstanten Scan-Geschwindigkeit v_{scan} , wobei die Zeit der Beschleunigung auf v_{scan} und der Abbremsung auf null berücksichtigt wird, dann ergibt sich für die Zeitdauer der Bewegung t_{Linie} folgender Ausdruck^[333]:

$$t_{Linie} = 2 \cdot v_{scan}/a_0 + s_0/v_{scan} \tag{5.3.2}$$

mit der konstanten Beschleunigung a_0 .

In **Abbildung 5.3.3 (a)** sieht man, dass t_{Linie} ein Minimum durchläuft. Dieses Minimum ist stark abhängig vom Beschleunigungsvermögen des Positionierungssystems. Die Scan-Geschwindigkeit, für die das Schreiben einer Linie die geringste Zeit in Anspruch nimmt, stellt die optimale Scan-Geschwindigkeit dar. Diese ist in Abhängigkeit von der zu belichtenden Strecke s_0 für verschiedene Werte von a_0 in **Abbildung 5.3.3 (b)** aufgezeigt. Man erkennt, dass für den Einsatz von hohen Scan-Geschwindigkeiten von größer 100 mm/s (bei Berücksichtigung der Beschleunigungsstrecke) ein hohes Beschleunigungsvermögen durch das Positionierungssystem günstig ist.

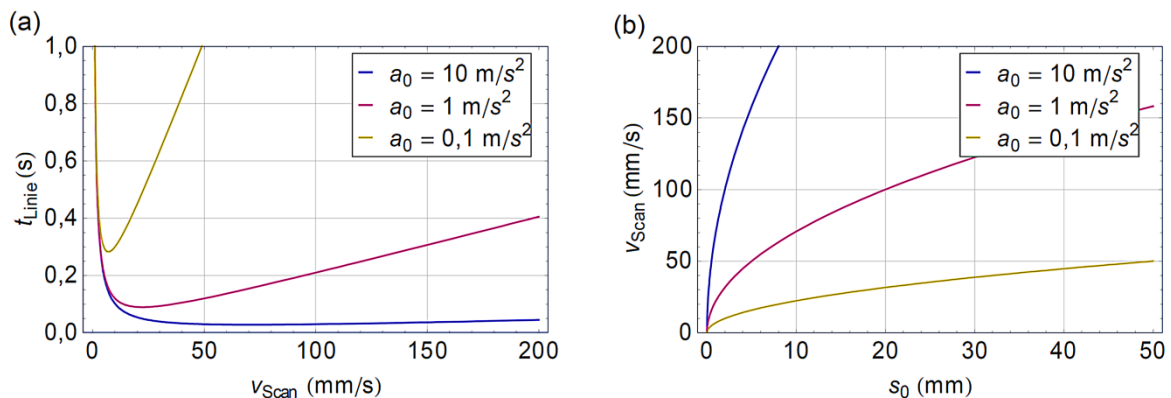


Abbildung 5.3.3: (a) Zeitdauer der Bewegung des Positionierungssystems für die Belichtung einer Linie mit der Länge $s_0 = 1 \text{ mm}$ bei verschiedenen a_0 in Abhängigkeit Scan-Geschwindigkeit sowie (b) optimale Scan-Geschwindigkeit ($dt_{Linie}/dv_{scan} = 0$) bei verschiedenen a_0 in Abhängigkeit von der Linienlänge.

Das in **Kapitel 4.1.1** vorgestellte Positionierungssystem erlaubt maximale Beschleunigungen von 10 m/s^2 . Betrachtet man wiederum die Herstellungszeit eines Kubikzentimeters mit einem Hatch- und Slice-Abstand von $30 \mu\text{m}$, dann lässt sich eine maximale Baurate von $0,36 \text{ cm}^3/\text{h}$ bei einer optimalen Scan-Geschwindigkeit von 224 mm/s berechnen. Diese Baurate ist etwa um einen Faktor von 2,7 kleiner als der entsprechende Wert aus **Abbildung 5.3.2** ohne Berücksichtigung der Beschleunigungsstrecke.

5.3.1.3 Ableitung geeigneter Lösungskonzepte aus den Anforderungen

Der Einsatz der 2PP zur Herstellung makroskopischer Objekte ($> 1 \text{ cm}^3$) erfordert neue Belichtungsstrategien unter Verwendung leistungsfähiger Technologien.

Aus den Betrachtungen der vorangegangenen Kapitel geht hervor, dass die Leistungsfähigkeit des Positionierungssystems von großer Bedeutung ist. So muss dieses einerseits einen ausreichend großen Verfahrbereich ($> 1 \text{ cm}$) sowie andererseits eine hohe Positioniergeschwindigkeit und hohe Beschleunigungen ermöglichen. Piezo-Tische sind aufgrund ihres stark limitierten Verfahrbereichs ungeeignet. Linearachsensysteme hingegen erlauben große Verfahrbereiche und hohe Geschwindigkeiten und sind damit prinzipiell tauglich für die Herstellung großer Strukturen. Allerdings sind sie aufgrund ihrer Masse in ihrem Beschleunigungsvermögen eingeschränkt. Das in **Kapitel 4.1.1** vorgestellte Positionierungssystem erlaubt eine maximale Beschleunigung von 10 m/s^2 , welche für eine Strecke von 10 mm die optimale Scan-Geschwindigkeit auf 224 mm/s beschränkt. Daraus berechnet sich für einen Kubikzentimeter mit einem Hatch- und Slice-Abstand von $30 \mu\text{m}$ eine maximale Baurate von $0,36 \text{ cm}^3/\text{h}$, was im Vergleich zu typischen Bauraten von 1PP-Stereolithographie-Anlagen von bis über $50 \text{ cm}^3/\text{h}$ sehr gering ist^[334].

Eine Möglichkeit der Prozessbeschleunigung der 2PP ist die Parallelisierung des Belichtungsprozesses. Dies kann beispielsweise durch DOEs realisiert werden, welche durch Beugung Multi-Spot-Arrays oder andere Spotformen erzeugen. So wird die Polymerisationsrate erhöht, ohne dass die minimal erzeugbare Strukturgröße reduziert wird. In **Kapitel 5.3.4** wird die Verwendung von DOEs zur Prozessbeschleunigung umfangreich untersucht.

Des Weiteren muss die Einschränkung der Strukturhöhe durch den Arbeitsabstand des Objektivs aufgehoben werden. Der Einsatz von Objektiven mit ausreichend großer NA und besonders großem Arbeitsabstand bringt zwar eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu standardmäßigen Objektiven, doch auch hier können, je nach Objektiv und NA, nur etwa wenige Millimeter Arbeitsabstand erreicht werden. Aus diesem Grund ist die Entkopplung von Arbeitsabstand und Strukturhöhe durch andere Belichtungsstrategien sinnvoll.

Eine Möglichkeit zur Entkopplung von Arbeitsabstand und Strukturhöhe ist die sogenannte Dip-in-Methode^[335-337]. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass ein Öl-Immersions-Objektiv mit hoher NA in direktem Kontakt mit dem zu polymerisierenden Material steht, wobei durch die beliebig wählbare axiale Position des Objektivs beliebig hohe Strukturen erzielt werden können. Die Funktionsweise der Methode ist in **Abbildung 5.3.4** dargestellt.

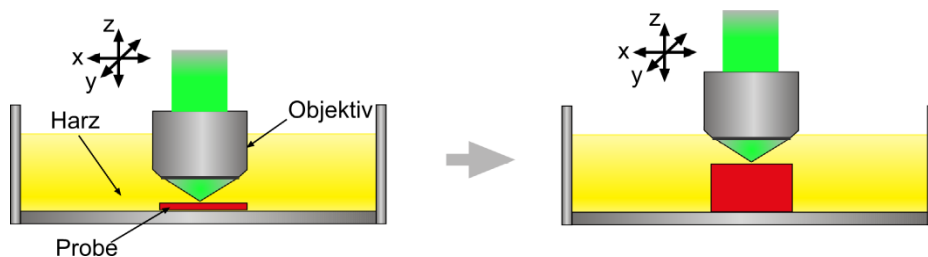


Abbildung 5.3.4: Prinzip der Dip-in-Methode zur Herstellung von Strukturen mit Hilfe der 2PP (nach [337]).

Ein Vorteil dieser Methode ergibt sich daraus, dass das zu polymerisierende Material auch gleichzeitig das Immersionsmedium darstellt. Ist die Brechzahl des Harzes an das Objektiv angepasst bzw. gleich dem eigentlichen Immersionsmediums, dann können aberrationsfreie Voxel bei jeder axialen Position hergestellt werden. Mit entsprechenden Objektiven mit hoher NA sind damit qualitativ hochwertige, mit feinsten Details ausgestattete Strukturen mit theoretisch unbegrenzter Strukturhöhe möglich^[335, 336]. Allerdings ergibt sich aus dem direkten Kontakt des Objektivs mit dem Harz auch ein schwerwiegender Nachteil. Denn bewegt man das Objektiv im Material mit hoher Geschwindigkeit, entstehen Turbulenzen im Material und hohe Widerstandskräfte gegen das Objektiv. Daher ist es für hohe Scan-Geschwindigkeiten von Vorteil, wenn das Material niedrigviskos ist, was die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ORMOCER®e nicht sind. Daher wurde die Dip-in-Methode für die Aufskalierung der 2PP hier nicht weiter verfolgt.

Als weitere Möglichkeit der Entkopplung von Arbeitsabstand und Strukturhöhe wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Badaufbau eingeführt und eingesetzt^[38, 337]. Der Badaufbau besteht aus einem Materialreservoir mit transparentem Boden, in welchem eine Probenplattform angebracht ist, die in axialer Richtung (z) beweglich ist. Der Laserstrahl wird von unten über ein Luftobjektiv, welches in der Ebene (x, y) bewegt werden kann, in das Materialreservoir geführt. Eine ausführliche Erläuterung und Diskussion des Aufbaus wird in **Kapitel 5.3.3** vorgenommen. Neben der Entkopplung der Strukturhöhe vom Arbeitsabstand ist der Einsatz von Luftobjektiven mit mittlerer NA zur Erzeugung größerer Voxel und damit höherer Polymerisationsraten ein wichtiger Vorteil für die Aufskalierung der 2PP zur Herstellung von Scaffold-Strukturen.

5.3.1.4 Auswahl des Materials

Als Materialsysteme sind besonders empfindliche und reaktionsschnelle Materialien mit einer großen Polymerisationsrate von Vorteil, welche auch bei sehr kurzen Belichtungszeiten einen ausreichend hohen Konversionsgrad erreichen. Dies wird einerseits durch einen Photoinitiator mit einem hohen TPA-Querschnitt und einer hohen Quanteneffizienz erreicht und andererseits durch hochreaktive organisch vernetzbare Gruppen mit einem großen Verhältnis k_p/k_T . Die konkreten Vorteile, die sich aus diesen Materialcharakteristika ergeben, sind folgende:

- Es wird weniger Laserleistung (niedrige Schwellwertleistungen) bei hohen Scan-Geschwindigkeiten benötigt: Da Ultrakurzpuls laser i. Allg. nur über mäßige Leistungsreserven verfügen, ist dies von entscheidendem Vorteil gerade im Hinblick auf etwaige Parallelisierungsverfahren (Multi-Spot-Matrix durch DOEs, etc.).
- Kleine Schwellwertdosen mit entsprechend großem Abstand zur Zerstörungsschwelle (maximale anwendbare Photonendosis, bevor Blasenbildung auftritt^[338]) des Materials resultieren in einem sehr großen Parameterbereich für die Strukturierung, weshalb die Voxelgrößen über einen großen Bereich über die Belichtungs-dosis skaliert werden können.
- Die Simulationen aus **Kapitel 5.1.3** zeigen, dass mit größeren k_p höhere Vernetzungsgrade bei kurzen Belichtungszeiten erreicht werden können. Da die mechanische Stabilität mit dem Vernetzungsgrad korreliert, ist ein ausreichend hoher Konversionsgrad bei der Herstellung von makroskopischen Strukturen sehr wichtig, damit beim Entwicklungs- und Trocknungsschritt des Prozesses die Strukturen nicht kollabieren.

Das Material, welches im Rahmen dieser Arbeit umfangreich untersucht wurde und die höchste Sensitivität und Polymerisationsrate besaß, ist das Acrylat-basierte Material OC-V mit 2 Gew.-% Ini2. Aufgrund dieser Vorteile wurde dieses System für die Strukturierungen von makroskopischen Objekten bevorzugt verwendet.

5.3.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Herausforderungen der Aufskalierung der 2PP im Hinblick auf die Herstellung von makroskopischen Scaffolds diskutiert, wobei sowohl technische als auch materialspezifische Aspekte betrachtet wurden. Anschließend wurden geeignete Belichtungsstrategien abgeleitet und die Auswahl der Materialien vorgenommen.

Typische 2PP-Strukturierungsanlagen sind aufgrund mehrerer Einschränkungen nicht für die Herstellung von makroskopischen Strukturen geeignet. Besonders problematisch ist die standardmäßig verwendete Belichtungsstrategie, bei welcher die maximal erzeugbare Strukturhöhe durch den Arbeitsabstand des Objektivs begrenzt ist. Da nur Objektive mit mittlerer bis sehr hoher NA (0,45^[331] bis 1,4^[332]) mit entsprechend geringen Arbeitsabständen in der 2PP sinnvoll eingesetzt werden können, sind lediglich maximale Strukturhöhen von wenigen Millimetern möglich. Eine weitere Problematik stellt die Herstellungszeit von Strukturen durch die 2PP dar. Typische Prozessparameter führen zu sehr kleinen Bauraten von 10^{-7} bis 10^{-6} cm³/h, welche nicht für die Herstellung von makroskopischen Objekten tauglich sind.

Die Erhöhung der Baurate kann durch Anpassung der Prozessparameter erfolgen. Neben größeren Scan-Geschwindigkeiten können auch größere Slice- und Hatch-Abstände verwendet werden, da die Herstellung von Scaffolds eine geringere Anforderung an die Detailtreue und die minimale Strukturdimensionen stellt als mikrooptische Strukturen wie Photonische Kristalle.

Die Erhöhung der Baurate und der Polymerisationsrate über die Scan-Geschwindigkeit hat mehrere technologische Grenzen. Neben den Spezifikationen des Lasers (Ausgangsleistung, Repetitionsrate) und des Materialsystems (TPA-Querschnitt, Quanteneffizienz, Reaktionsvermögen) ist das Beschleunigungsvermögen des Positioniersystems entscheidend. So zeigte sich, dass eine Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit nicht zwangsläufig zu einer Beschleunigung des Prozesses führen muss, wenn das Beschleunigungsvermögen gering ist und eine unverhältnismäßig große Beschleunigungsstrecke des Positionierungssystems benötigt wird, um die jeweilige Geschwindigkeit zu erreichen.

Aus der maximal spezifizierten Beschleunigung von 10 m/s^2 des verwendeten Positioniersystems errechnet sich für eine Strecke von 10 mm eine optimale Scan-Geschwindigkeit von 224 mm/s , welche kleiner ist als die maximal spezifizierte Scan-Geschwindigkeit von 300 mm/s des Positioniersystems. Betrachtet man die Herstellungszeit eines Kubikzentimeters mit einem Hatch- und Slice-Abstand von $30 \mu\text{m}$, dann lässt sich eine maximale Baurate von $0,36 \text{ cm}^3/\text{h}$ bei einer Scan-Geschwindigkeit von 224 mm/s berechnen.

Für die Aufskalierung der 2PP sind Materialsysteme mit hohem TPA-Querschnitt, hoher Quanteneffizienz und großem Verhältnis k_p/k_T von Vorteil, welche auch bei sehr kurzen Belichtungszeiten einen ausreichend hohen Konversionsgrad erreichen. Das Material, welches in **Kapitel 5.2** umfangreich untersucht wurde und in diesen Bereichen die besten Resultate hervorbrachte, ist das OC-V mit 2 Gew.-% Ini2.

Des Weiteren muss die Einschränkung der Strukturhöhe durch den Arbeitsabstand des Objektivs aufgehoben werden. Dies kann zum einen durch die Dip-in-Methode und zum anderen durch den Badaufbau realisiert werden. Die Dip-in-Methode erlaubt die Herstellung von sehr detailreichen Strukturen, doch ist aufgrund des direkten Kontakts von Material und Objektiv in der Scan-Geschwindigkeit eingeschränkt. Dies ist beim Badaufbau nicht der Fall. Der Badaufbau ermöglicht zudem den Einsatz von Luftobjektiven mit mittlerer NA, welche größere Voxel und damit höhere Polymerisationsraten zulassen.

5.3.2 Standardbelichtungsaufbau mit Objektiven mittlerer Numerischer Apertur

Für die Herstellung von Scaffolds mittels 2PP wurde der Belichtungsaufbau nach **Abbildung 4.1.5 (c)** eingesetzt^[339]. Ein Nachteil dieser Strategie ist, dass die Höhe der erzeugten Struktur durch den Arbeitsabstand des Objektivs begrenzt ist. Die maximal erzeugbare Strukturhöhe berechnet sich aus dem Arbeitsabstand multipliziert mit dem Defokus-Korrekturfaktor, welcher im folgenden Kapitel näher erläutert wird. Im Rahmen des Aufbaus wurden zwei Luftobjektive mit einer NA von $0,45$ bzw. $0,60$ und mit Arbeitsabständen von $8,2 \text{ mm}$ bzw. $3,8 \text{ mm}$ eingesetzt.

5.3.2.1 Defokus-Korrektur und Leistungsanpassung

Da Luftobjektive und keine Öl-Immersion-Objektive verwendet werden, muss das fokussierte Licht einen deutlichen Brechzahlssprung von $n = 1$ (Luft) auf $n = 1,515$ (Glas) überwinden. Dabei tritt Grenzflächenbrechung auf, welche in Defokussierung und sphärischer Aberration resultiert (vgl. **Kapitel 2.2.5**). Der Brechzahlssprung von Glas ($n = 1,515$) auf OC-I ($n \approx 1,53$) ist vergleichsweise gering, weswegen er bei folgenden Betrachtungen vernachlässigt wird.

Die Defokussierung bewirkt, dass die Bewegung des Fokus nicht mit der Bewegung des Objektivs übereinstimmt. Dieser Versatz eines jeden Teilstrahls mit dem Divergenzwinkel θ kann geometrisch mit Hilfe des Snellius'schen Brechungsgesetzes abgeleitet werden. Ersetzt man dann den Divergenzwinkel θ mit der halben NA nach Gleichung (2.2.18), erhält man für eine Fokussieroptik mit einer gegebenen NA den Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Objektivs Δz_1 und der Verschiebung des Fokus Δz_2 .

Dieser ist gegeben ist durch

$$\Delta z_2 = D \cdot \Delta z_1 = \frac{n_2 \sqrt{1 - \frac{(NA/2)^2}{n_2^2}}}{n_1 \sqrt{1 - \frac{(NA/2)^2}{n_1^2}}} \cdot \Delta z_1, \quad (5.3.3)$$

wobei D der Defokus-Korrekturfaktor ist. Die Verschiebungen Δz_1 und Δz_2 des Objektivs und des Fokus sind schematisch in **Abbildung 5.3.5 (a)** verdeutlicht.

Die Abhängigkeit des Defokus-Korrekturfaktors von der NA ist in **Abbildung 5.3.5 (b)** gezeigt. Für die Berechnung der Graphen wurden die Medien Luft ($n_1 = 1$) und das Hybridpolymers OROMOCER®-I ($n_2 \approx 1,53$) (s. **Kapitel 4.2**) angenommen. Für eine NA von 0,45 bzw. 0,60 berechnet sich nach Gleichung (5.3.3) ein Defokus-Korrekturfaktor von 1,54 bzw. 1,56. Der Vergleich diese Werte mit den entsprechenden Berechnungen mit Hilfe der vektoriellen Theorie aus **Kapitel 5.1.1.2** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

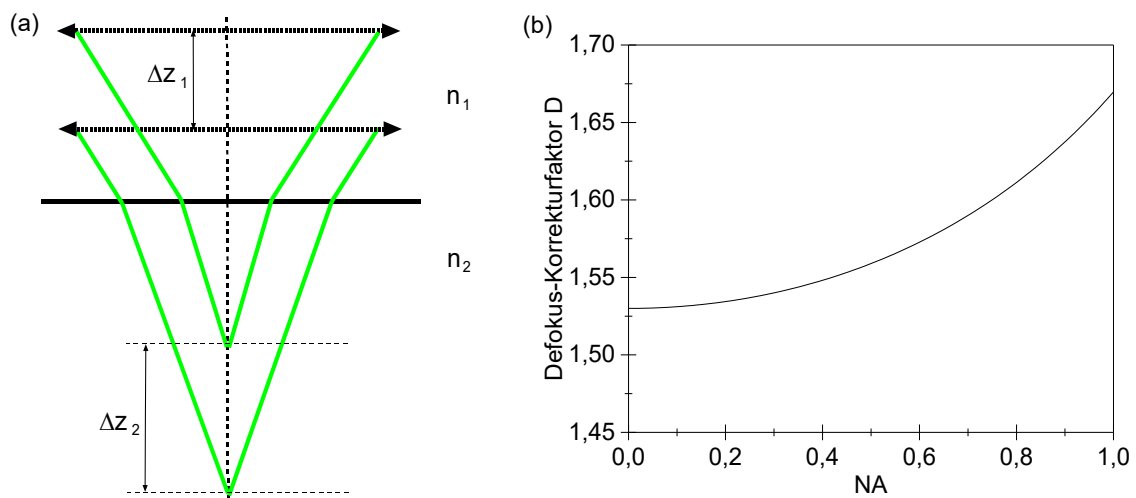


Abbildung 5.3.5: (a) Schematische Darstellung der Grenzflächenbrechung für $n_1 < n_2$. Diese führt zu unterschiedlichen Verschiebungen Δz_1 und Δz_2 des Objektivs und des Fokus. (b) Defokus-Korrekturfaktor in Abhängigkeit von der Numerischen Apertur ($n_1 = 1, n_2 = 1,53$).

Um die Streckung der Struktur während des Strukturierungsprozesses um den jeweiligen Defokus-Korrekturfaktor zu vermeiden, wurde eine Korrektur-Routine in die Software implementiert, welche die Bewegung des Objektivs nach dem Faktor korrigiert. In **Abbildung 5.3.6** ist die Wirkung dieser Routine an Hand von zwei hergestellten Steigbügel (Gehörknöchelchen des menschlichen Ohrs, 3D-Modell von McGill Universität^[340]) demonstriert. Der nicht korrigierte Steigbügel ist um einen Faktor von etwa 1,55 gestreckt gegenüber dem korrigierten Steigbügel, was gut mit dem zu erwartenden Wert nach Gleichung (5.3.3) übereinstimmt.

Eine weitere Folge der Grenzflächenbrechung ist die sphärische Aberration. Das bedeutet, dass sich die IPSF besonders in axiale Richtung (z) mit zunehmender Fokustiefe verbreitert und die maximale Intensität reduziert wird. Da die fokale IPSF unmittelbar Einfluss auf die Voxelcharakteristik hat, kann im Rahmen der hier verwendeten Belichtungsstrategie entlang der axialen Richtung ein inhomogener Einfluss auf die Strukturierung erwartet werden. Dies liegt daran, dass die Fokustiefe und damit auch der Betrag der sphärischen Aberration während der Strukturierung kontinuierlich variiert werden.

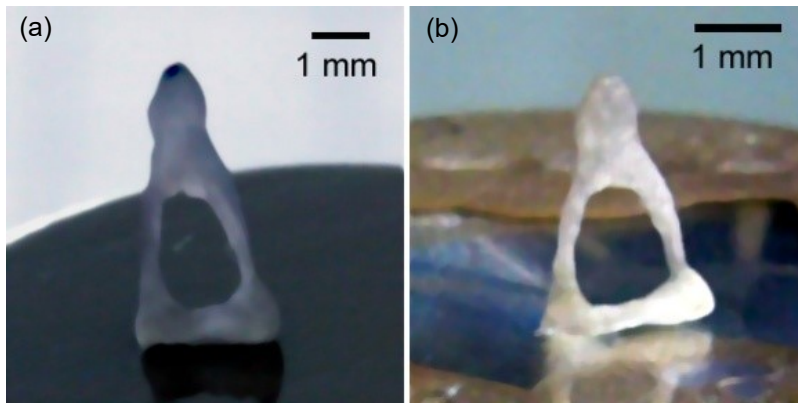


Abbildung 5.3.6: Steigbügel aus OC-I (mit 2 Gew.-% Ini1) hergestellt mit einer NA von 0,45 (a) ohne und (b) mit Defokus-Korrektur (aus [339]).

Der Einfluss der sphärischen Aberration auf die Strukturierung von Scaffolds ist in **Abbildung 5.3.7** gezeigt^[339]. Das verwendete Scaffold-Design gibt eine Größe von $500 \times 500 \times 500 \mu\text{m}^3$ und Porengrößen von $100 \mu\text{m}$ vor. Die Scaffolds wurden mit einer NA von 0,60 unter Verwendung eines 1 mm-Spacers (Abstandhalter) in OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2) hergestellt. Die Scan-Geschwindigkeit betrug $2,5 \text{ mm/s}$, der Hatch- und Slice-Abstand $5 \mu\text{m}$ und die Herstellungszeit 18 min pro Scaffold.

Die Scaffolds aus **Abbildung 5.3.7** weisen eine deutliche Inhomogenität entlang der vertikalen Achse auf. Diese ist besonders bei **Abbildung 5.3.7 (a)** ausgeprägt, wobei sich die Form eines umgekehrten Trapezoids (im axialen Schnitt) ergibt, wenn man die unterste Säulenreihe des Scaffolds, die stark nach Innen gebogen ist, außer Acht lässt.

Diese Inhomogenität kann nicht durch Polymerisationsschrumpfung erklärt werden. Diese führt lediglich zu einer inhärenten Schrumpfung des polymerisierten Materials selbst, welche vom Material sowie vom Vernetzungsgrad abhängt^[49, 341]. Die Geometrie einer Struktur ist dadurch nicht betroffen.

Die Strukturgeometrie wird hingegen erst während des Entwicklungs- und Trocknungsprozesses deformiert. Hierbei treten Kapillarkräfte auf, welche dadurch entstehen, dass der Hatch-Abstand von $5 \mu\text{m}$ größer als die Linienbreite (ca. $1 \mu\text{m}$) ist, wodurch Raum für ein Zusammenziehen der Struktur bei der Entfernung des Harzes oder des Lösemittels aus der porösen Struktur vorhanden ist^[342]. Dieser Effekt ist stark abhängig von der mechanischen Stabilität der Struktur, welche wiederum durch die strukturellen Gegebenheiten (Voxelgröße bzw. Raum des polymerisierten Volumens) und dem Vernetzungsgrad gegeben ist.

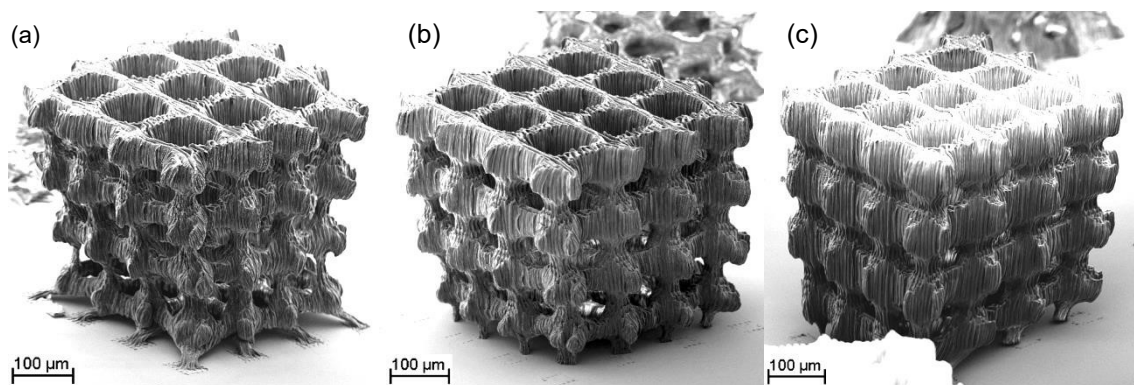


Abbildung 5.3.7: Scaffolds aus OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2) hergestellt mit einer Laserleistung P_L von (a) 2,0 mW, (b) 2,3 mW und (c) 2,5 mW (aus [339]).

Dieses Phänomen ist am deutlichsten in **Abbildung 5.3.7 (a)** zu sehen. Die untersten Säulen besitzen noch festen Kontakt zum Substrat, wodurch die ursprüngliche Herstellungsgröße vor dem Entwicklungsprozess nachweisbar ist. Daraus lässt sich eine laterale Verkleinerung von etwa 25 % an der schmalsten Stelle des Scaffolds bis 15 % an der breitesten Stelle (oben) abschätzen. Die untersten Säulen sind stark hin zum Zent-

rum des Scaffolds verbogen. Dadurch werden die Spannungen abgebaut, welche aufgrund der Zwangsbedingung "Substrat" und den Kapillarkräften auftreten. Es kann nun davon ausgegangen werden, dass oberhalb dieser Zone die tatsächliche Deformationscharakteristik ersichtlich wird. Diese gleicht einem umgekehrten Trapezoiden, welche ein inhomogenes Deformationsverhalten entlang der vertikalen Achse offenbart, was auf inhomogene mechanische Stabilität und damit auf eine inhomogene Deposition der Laserleistung hinweist.

Diese inhomogene Deposition entlang der z-Achse ist auf sphärische Aberrationen zurückzuführen, welche mit einer Abnahme der maximalen Intensität I_0 der IPSF mit zunehmender Fokustiefe in Verbindung steht. Auf diese Weise werden die Vernetzungsbedingungen, d. h. die Voxelgröße und der Vernetzungsgrad, entlang der z-Achse variiert. Während ein großes I_0 zu stabilen Strukturen mit einem tendenziell höherem Vernetzungsgrad und damit geringerer Deformation führt, ruft ein niedriges I_0 instabile Strukturen mit niedrigerem Vernetzungsgrad und stärkerer Deformation hervor^[331].

Um nun die sphärische Aberration und deren Folgen zu minimieren und die Strukturierungsergebnisse zu optimieren, ist es nahe liegend, die Leistung während des Prozesses anzupassen, um die maximale Intensität der IPSF konstant zu halten. Hierfür wird nun im ersten Schritt die Variation bzw. der Verlust mit zunehmender Fokustiefe quantifiziert. Zu diesem Zweck wurden Linien mit einer NA von 0,60 bei verschiedenen Fokustiefen und Laserleistungen geschrieben und die Schwellwertleistung bestimmt, was mit Hilfe des Live-Observierungssystem in-situ erreicht wurde. Die Schwellwertleistung $P_{L,th}(d')$ ist folglich für jenen Fall definiert als die minimale Leistung, mit der noch Linien beobachtet werden konnten. Die Fokustiefe d' ist definiert als die tatsächliche Fokustiefe. $d' = 0$ entspricht einer Fokusposition an der Luft-Glas-Grenzfläche. Die Scan-Geschwindigkeit betrug 0,5 mm/s. Die Messwerte sind in **Abbildung 5.3.8 (a)** dargestellt. Die lineare Approximation ($m \cdot d' + P_{L,0}$) ergibt eine Steigung m von 0,23 mW/mm und ein $P_{L,0} = P_{L,th}(d' = 0)$ von 155 μ W. **Abbildung 5.3.8 (b)** zeigt den prozentualen Leistungsverlust $P_{L,Verlust} = 1 - P_{L,0}/P_{L,th}(d')$ mit zunehmender Fokustiefe d' .

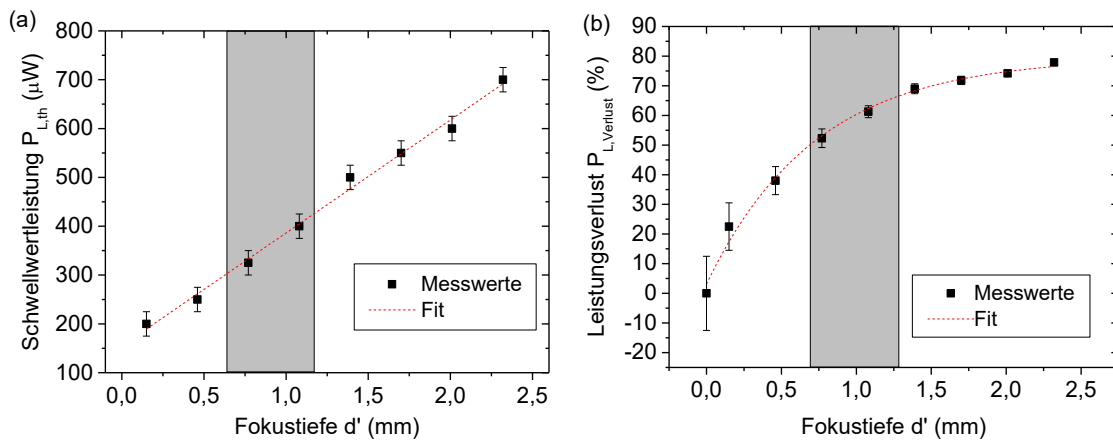


Abbildung 5.3.8: (a) Schwellwertleistung und (b) Leistungsverlust mit zunehmender Fokustiefe: Der grau hinterlegte Bereich entspricht der Fokustiefe, innerhalb welcher die Scaffolds hergestellt wurden (aus [339]).

Mit Hilfe der gemessenen Kurve aus **Abbildung 5.3.8 (a)** kann nun die Laserleistung während der Strukturierung der Scaffolds angepasst werden. Für die Laserleistung $P_L(d')$, welche in Abhängigkeit zur Fokustiefe eingestellt wird, ist folgender Zusammenhang gegeben:

$$P_L(d') = \frac{P_L^*}{P_{L,0}} \cdot P_{L,th}(d') \tag{5.3.4}$$

mit P_L^* als der tatsächlichen, im Fokus deponierten Laserleistung. Durch diese Anpassung wird P_L^* bei der graduellen Veränderung der Fokustiefe konstant gehalten. Die maximale Fokustiefe d' beträgt ca. 1,17 mm und entspricht der Summe aus Spacerdicke (1 mm) und Deckglasdicke (170 μ m). Während der Herstellung von Scaffolds mit Leistungsanpassung wurde die Laserleistung von $P_L(d' = 1,17$ mm) (erste Schicht) auf

$P_L(d' = 0,62 \text{ mm})$ (letzte Schicht) linear reduziert. Dabei entspricht $P_L(d' = 0,62 \text{ mm})$ ca. 68 % von $P_L(d' = 1,17 \text{ mm})$.

Die Ergebnisse der Strukturierungen sind in **Abbildung 5.3.9** für verschiedene Parametersätze gezeigt. Die Scaffolds weisen eine sehr hohe Homogenität entlang der axialen Richtung auf. Zudem ist eine Verringerung der vertikalen Porendurchmesser mit zunehmenden Leistungswerten zu beobachten, was durch längere Voxel bei höheren Leistungen zu Stande kommt.

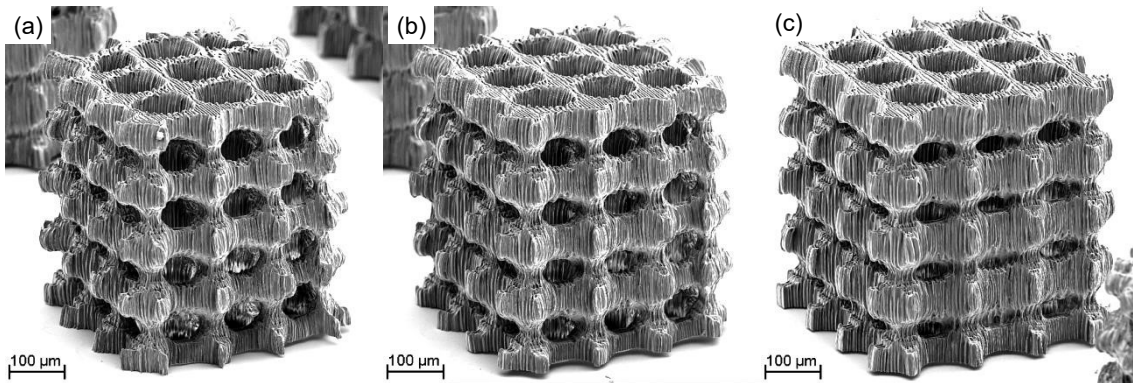


Abbildung 5.3.9: Scaffolds aus OC-V (mit 2 Gew.-% Ini2), hergestellt mit (a) $P_L(d'_{1,17\text{mm}}) - P_L(d'_{0,62\text{mm}}) = 2,50 - 1,70 \text{ mW}$, (b) $2,55 - 1,75 \text{ mW}$ und (c) $3,10 - 2,15 \text{ mW}$ (aus [339]).

5.3.2.2 Strukturierungsergebnisse

Die beschriebene Belichtungsstrategie wurde für die Herstellung verschiedener Strukturen mit teilweise funktionellem Hintergrund eingesetzt. Eine Auswahl der Strukturen wird im Folgenden gezeigt und diskutiert. Vor der Herstellung dieser Strukturen wurde in der Regel die Ermittlung der optimalen Parameter an Hand von Linienfeldern oder Teststrukturen durchgeführt. Die optimalen Parameter sind die Parameter, welche die beste Detailauflösung bei ausreichender mechanischer Stabilität in annehmbarer Zeit (Minuten bis wenige Stunden) hervorbringen. Die mechanische Stabilität wurde subjektiv an Hand von Deformationserscheinungen an den fertigen Strukturen beurteilt.

Als Material wurde das OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 sowie das biokompatible und teilweise degradierbare MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1 verwendet. In **Tabelle 5.3.1** sind die Prozess- und Designparameter zu den Strukturen zusammengefasst. Die relevanten Parameter sind die Laserleistung P_L , die NA, die Spacer-Dicke d_{spacer} , der Slice- und Hatch-Abstand d_{slice} und d_{Hatch} , die Scan-Geschwindigkeit v_{scan} , das Material sowie die Herstellungszeit t_B . REM- oder Lichtbildaufnahmen der Strukturen sind in **Abbildung 5.3.10** dargestellt.

Abbildung 5.3.10 (a) zeigt einen Scheiben-Scaffold aus OC-V. Die Abmessungen des Scaffolds wurden so gewählt, dass dieser idealerweise in die für Zelltests verwendbaren Well-Platten passt. Im Rahmen der Dissertation von *Beyer*^[71] wurden Zellwachstumsuntersuchungen an solchen Scheiben-Scaffolds durchgeführt, wobei unterschiedliche Herstellungsparameter und Materialien (OC-V, OC-I, MB-47) eingesetzt wurde. Die hergestellten Scaffolds weisen neben den kubischen Poren, welche durch das CAD-Model vorgegeben sind und die Infiltration des Scaffolds mit Zellen erlauben, auch kleine röhrenförmige Poren mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern auf. Diese sind in der Detail-REM-Aufnahme aus **Abbildung 5.3.10 (b)** ersichtlich. Sie resultieren aus dem großen Hatch-Abstand, welcher mit $10 \mu\text{m}$ deutlich größer als der Voxel- bzw. Liniendurchmesser von ca. $11 \mu\text{m}$ ist. Der Einfluss dieser Strukturcharakteristik auf das Zellwachstum wurde in der Dissertation von *Beyer*^[71] untersucht. Für den Scheiben-Scaffold aus **Abbildung 5.3.10 (a, b)** wurde insgesamt eine Porosität von ca. 80 % abgeschätzt.

Die Drug-Delivery-Struktur aus **Abbildung 5.3.10 (c)** wurde in MB-47 gefertigt. Die seitlichen Einlässe der Struktur sind sehr designtreu realisiert, was zeigt, dass hier die optimale Belichtungs-dosis gefunden wurde. Höhere Dosen würden dazu führen, dass die seitlichen Einlässe aufgrund langer Voxel zunehmend verschwinden, während kleinere Dosen in mechanisch instabile und deformierte Strukturen resultieren.

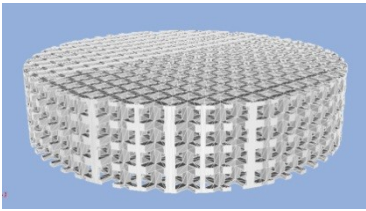
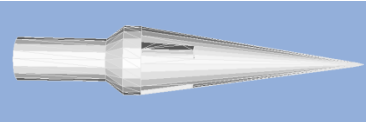
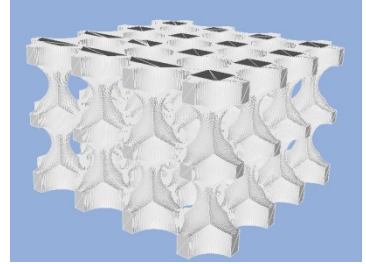
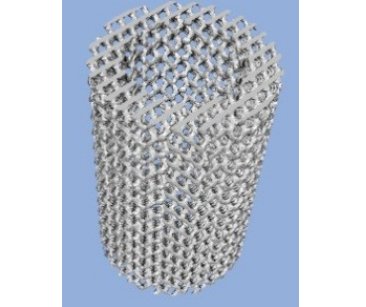
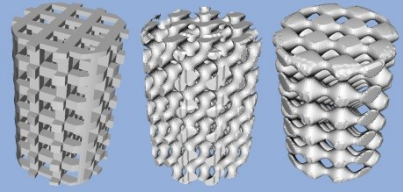
Struktur aus:	CAD-Design	Beschreibung	Material	NA d_{Spacer}	P_L v_{Scan}	d_{slice} d_{Hatch}	t_B
Abbildung 5.3.10 a, b		Scheiben-Scaffold - Höhe: 2 mm - Durchmesser: 5,5 mm - Kubische Poren mit 0,2 mm Kantenlänge - Software: AutoCAD® Inventor	OC-V + 2 Gew.-% Ini2	0,45 3 mm	3,5 mW 10 mm/s	20 µm 10 µm	1 h 35 min
Abbildung 5.3.10 c		Drug-Delivery-Struktur - Länge: 215 µm - Durchmesser: 40 µm - Software: AutoCAD® Inventor	MB-47 + 2 Gew.-% Ini1	0,60 0,4 mm	0,7 mW 0,1 mm/s	2,5 µm 1 µm	6 min
Abbildung 5.3.10 d		Scaffold - Höhe: 0,3 mm - Kantenlänge: 0,5 mm - Runde Poren mit Radius von 0,1 mm - Software: AutoCAD® Inventor	MB-47 + 2 Gew.-% Ini1	0,60 0,4 mm	3 mW 1 mm/s	5 µm 5 µm	18 min
Abbildung 5.3.10 e		Blutgefäß-Scaffold - Höhe: 3 mm - Durchmesser: 2 mm - Diamant-Struktur - Software: K3D Surf	OC-V + 2 Gew.-% Ini2	0,60 4 mm	4,5-3,3 mW 5 mm/s	10 µm 10 µm	4 h 40 min
Abbildung 5.3.10 f-h	 kubische Struktur Gyroid-Struktur Schwartz'sche Struktur	Zylindrische Scaffolds - Höhe: 4 mm - Durchmesser: 3 mm - Porosität 70 % - Software: AutoCAD® Inventor u. K3D Surf	OC-V + 2 Gew.-% Ini2	0,45 5 mm	3,9-2,5 mW 10 mm/s	10 µm 10 µm	4 h 30 min

Tabelle 5.3.1: Prozess- und Designparameter der mittels 2PP hergestellten Strukturen aus Abbildung 5.3.10.

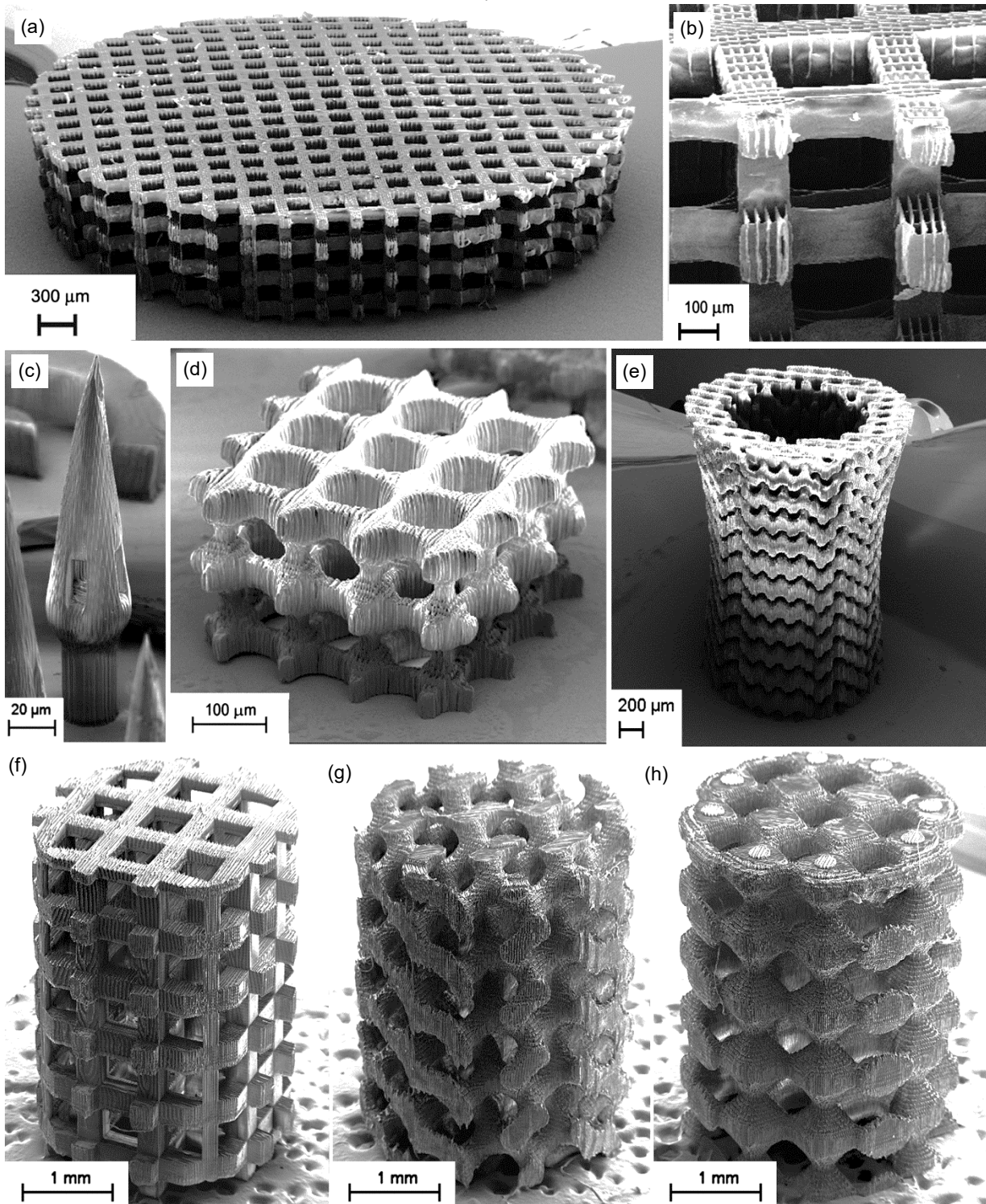


Abbildung 5.3.10: (a) Scheiben-Scaffold aus OC-V mit 2 Gew.-% Ini2, (b) Detailaufnahme des Scheiben-Scaffold aus (a), (c) Drug Delivery-Struktur aus MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1, (d) kleiner Scaffold aus MB-47 mit 2 Gew.-% Ini1, (e) Blutgefäß-Scaffold aus OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 und (f-h) zylindrische Scaffolds mit unterschiedlicher innerer Struktur aus OC-V mit 2 Gew.-% Ini2.

Abbildung 5.3.10 (d) zeigt einen ebenfalls in MB-47 hergestellten kleinen Scaffold. Auch dieser Scaffold zeichnet sich durch sehr hohe Designtreue aus, was die sehr gute Anwendbarkeit des biodegradierbaren Materialsystems für die 2PP verdeutlicht.

In **Abbildung 5.3.10 (e)** ist ein weiterer Scaffold abgebildet, welcher in OC-V hergestellt wurde. Dieser besitzt ein röhrenartiges Design, welches einem Blutgefäß nachempfunden wurde. Er weist außerdem eine diamantartige Porenstruktur auf. Die Abbildung suggeriert, dass der Scaffold in seiner Mitte eingeschnürt ist. Dies ist allerdings ein Darstellungsfehler, der durch das REM verursacht wurde.

Die höchsten Scaffolds, welche mit dem Standardaufbau hergestellt wurden, sind in **Abbildung 5.3.10 (f-h)** gezeigt. Das zylinderförmige Design der Scaffolds eignet sich für mechanische Untersuchungen durch Druckfestigkeitsmessungen. Es wurden dazu drei verschiedenartige Porentypen entworfen. Die Scaffolds wurden mit Hilfe der Leistungsanpassung hergestellt und anschließend 2 h lang in die Entwicklerlösung gegeben. Diese lange Zeit war notwendig, um die vollständige Entfernung des nicht verfestigten Harzes aus dem Inneren der porösen Struktur zu gewährleisten. Danach wurden die Scaffolds für 2 min zur Nachhärtung mit UV-Licht belichtet. Die auf diese Weise hergestellten Scaffolds weisen eine hohe Homogenität entlang der axialen Richtung (z) auf. Dies zeigen Messungen an seitlichen REM-Aufnahmen, wobei festgestellt wurde, dass der axiale Durchmesser der Poren entlang der axialen Richtung konstant bleibt.

5.3.2.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem auf Luftobjektiven basierendem Standardaufbau millimetergroße Scaffold-Strukturen sehr einfach und in einem vertretbaren Zeitrahmen hergestellt werden können. Dabei wurden auch eine Defokus-Korrektur sowie eine Leistungsanpassung vorgenommen, mit deren Hilfe die Qualität der erzeugten Strukturen erheblich verbessert werden konnte. Während die Defokus-Korrektur die Streckung der Struktur entlang der axialen (z) Richtung ausgleicht, welche durch Grenzflächenbrechung am Übergang von Luft zu Glas hervorgerufen wird, korrigiert die Leistungsanpassung den fokustiefenabhängigen Leistungsverlust durch sphärische Aberration. Insbesondere die Leistungsanpassung hat sich zur Erzeugung von hohen, homogenen Strukturen als sehr wichtig erwiesen.

Die mit Hilfe des Aufbaus maximal erzeugbare Strukturhöhe ist durch das Objektiv begrenzt. Sie kann durch das Produkt aus Arbeitsabstand und Defokus-Faktor berechnet werden. So erhält man für das Objektiv mit einer NA von 0,45 eine maximale Strukturhöhe von ca. 12,5 mm und für das Objektiv mit einer NA von 0,60 eine Höhe von ca. 5,5 mm.

Insgesamt wird deutlich, dass sich der Standardaufbau für die Herstellung von millimetergroßen Test-Scaffold-Strukturen eignet. Solche Scaffold-Strukturen können beispielsweise für Zellwachstumsversuche oder für mechanische Belastungstests eingesetzt werden.

5.3.3 Der Badaufbau – Konzept und Umsetzung eines neuen Belichtungsaufbaus

Die weitere Aufskalierung der Technologie im Hinblick auf die Herstellung makroskopischer Strukturen erfordert neue Anlagenkonzepte. Im Rahmen dieser Dissertation wurde auf Basis einer bestehenden Anlage ein Badaufbau entworfen und umgesetzt^[38], welcher die maximale Strukturhöhe vom Arbeitsabstand des Objektivs entkoppelt und damit die Herstellung von großen Strukturen ($> 1 \text{ cm}^3$) erlaubt. Der experimentelle Aufbau, die Charakteristik sowie die Strukturierungsergebnisse werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

5.3.3.1 Experimenteller Aufbau und Charakteristik

Das Belichtungskonzept, welches im Detail in **Abbildung 5.3.11** schematisch dargestellt ist, besteht aus einem Materialbad mit transparentem Boden, einer in axialer Richtung (z) beweglichen Probenplattform und einem Objektiv, welches sich in der Ebene (x, y) bewegt und dessen Fokus von unten in das Materialreservoir

geführt wird. Die Einkopplung des Lasers in das Objektiv wird durch eine bewegbare Optik, bestehend aus zwei bewegbaren Spiegeln, realisiert und erfordert eine sehr gute Kollimation des Laserstrahls sowie eine exakte Justierung des Strahlengangs, damit an jeder x - y -Position das Objektiv im gleichen Maße ausgeleuchtet werden kann. Die Herstellung von Strukturen erfolgt schichtweise, wobei nach jeder strukturierten Schicht die Probenplattform sukzessive aus dem Materialreservoir heraus bewegt wird. Die in-situ-Beobachtung des Strukturierungsprozesses ist durch einen dichroischen Spiegel und eine CCD-Kamera möglich, welche die rote Probenbeleuchtung registriert. Die Kamera befindet sich zusammen mit dem Objektiv auf dem x - y -Verschiebetisch.

Der Badaufbau besitzt entscheidende Vorteile gegenüber den bekannten Standardbelichtungsstrategien. Zum einen wird die maximale realisierbare Strukturhöhe nicht mehr durch den Arbeitsabstand des Objektivs, sondern durch den Verfahrensweg der Probenplattform begrenzt, der i. Allg. (z. B. bei luftgelagerten Linear-tischen) den Arbeitsabstand des Objektivs deutlich übersteigt. Somit können theoretisch jegliche Art von Objektivs, Luftobjektive als auch Öl-Immersions-Objektive, im Rahmen des Aufbaus für die Herstellung von großen Strukturen eingesetzt werden. Zum anderen ist die Fokustiefe während der Strukturierung konstant. Dies hat zur Folge, dass sich der Betrag der sphärischen Aberration und damit die IPSF im Verlauf der Strukturierung nicht ändert und sehr homogene Strukturierungsergebnisse (entlang axialer Richtung) erwartet werden können. Ein Anpassen der Leistung zur Kompensation der Verluste bezüglich der Maximalintensität, wie es in **Kapitel 5.3.2** durchgeführt wird, ist somit nicht nötig. Zusätzlich kann die sphärische Aberration für jene konstante Fokustiefe korrigiert werden, um die IPSF und damit die Strukturierungsergebnisse zu optimieren.

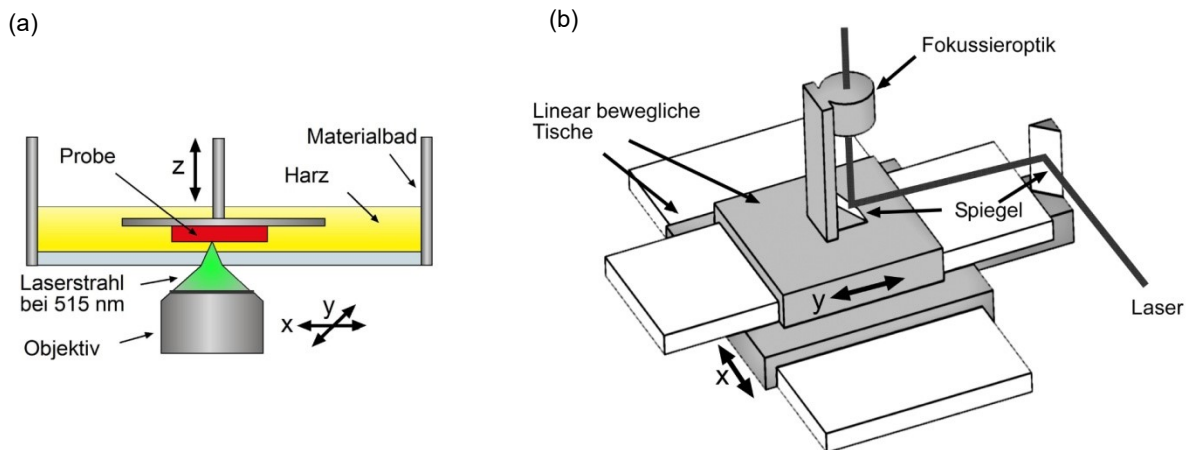


Abbildung 5.3.11: Schematische Darstellung des (a) Badaufbaus und des (b) Prinzips der Einkopplung des Lasers durch Spiegel, welche durch Lineartische in der Ebene (x,y) beweglich sind. Das Materialbad mit der in z beweglichen Probe befindet sich oberhalb des Objektivs bzw. der Fokussieroptik.

In **Abbildung 5.3.12 (a)** ist das vor dem Umbau geplante Design des Badaufbaus dargestellt. Der tatsächlich realisierte Aufbau ist in der photographischen **Abbildung 5.3.12 (b)** gezeigt. Beide unterscheiden sich lediglich durch die Fixierung des Objektivs. Während das Design eine einfache Ein-Punkt-Befestigung des Objektivs zeigt, wurde tatsächlich eine Drei-Punkt-Befestigung angewandt. Der Grund hierfür ist, dass die einfache Befestigung im Experiment nicht stabil genug war und bei der Beschleunigung des Objektivs so starke Vibrationen auftraten, dass selbst bei langsamen Scan-Geschwindigkeiten große Ungenauigkeiten in der Strukturierung beobachtet wurden (stark schlangenförmige Linien). Die Drei-Punkt-Befestigung des Objektivs verminderte dieses Problem deutlich, konnte es aber nicht vollständig verhindern, was sich besonders bei schnell aufeinanderfolgenden Beschleunigungs- und Abbremsvorgängen bemerkbar machte. Aus diesem Grund wurde zusätzlich bei der Strukturierung von Scaffold-Strukturen die Scan-Geschwindigkeit gleich der maximalen Verfahrensgeschwindigkeit des Positionierungssystems gesetzt. Auf diese Weise wurde erreicht, dass entlang einer abzufahrenden Linie keine unnötigen Vibrationen erzeugende Beschleunigungen zwischen dem zyklischen Ein- und Ausschalten des Lasers (zur Generierung der Poren der Scaffolds) stattfanden und Scaffolds (s. **Kapitel 5.3.3.4**) mit einer entsprechend der Anwendung ausreichend hohen Strukturierungsgenauigkeit hergestellt werden konnten.

Eine weitere technische Einschränkung, welche im Vorfeld der Umbauplanung nicht konkret abschätzbar war, ist, dass das x - y -Positionierungssystem bei standardmäßigen Beschleunigungswerten (10 m/s^2) den Fehler „overcurrent“ verursachte und sich deaktivierte. Die Ursache hierfür ist die im Vergleich zur Standardkonfiguration größere zu beschleunigende Masse (Spiegel samt Halterung, Objektiv und Kamera) resultiert. Um diesen Fehler zu beheben, wurde der Beschleunigungswert herabgesetzt. Erst bei einem Wert von $0,5 \text{ m/s}^2$ war eine problemlose Strukturierung mit dem Aufbau möglich. Diese Maßnahme begrenzte die optimale Scan-Geschwindigkeit des Prozess bei einer Linienlänge von 2 bzw. 10 mm auf etwa 10 bzw. 50 mm/s.

Die beiden genannten technischen Probleme (Vibrationen, geringes Beschleunigungsvermögen) sind auf das Konstruktionsdesign der beweglichen Optik zurückzuführen. Bei der Planung dieser Konstruktion wurde besonders auf die Adaptierbarkeit von vorhandenen Komponenten der bestehenden Anlage sowie auf die prinzipielle Funktionalität des Aufbaus Wert gelegt. Im Rahmen der Weiterentwicklung dieses Prototyps empfiehlt es sich nun die Konstruktion im Hinblick auf die Steifigkeit der Objektivfixierung und das Gewicht zu optimieren. Naheliegender ist es auch, auf einen möglichst tiefen Schwerpunkt der Konstruktion zu achten, um Kippbewegungen der Optik bezüglich der Bewegungsebene einzudämmen. Eine tiefliegende Position des Objektivs hat des Weiteren den Vorteil, dass eine Kippbewegung durch reduzierte Hebelwirkung die Fokuspersion weniger beeinflusst.

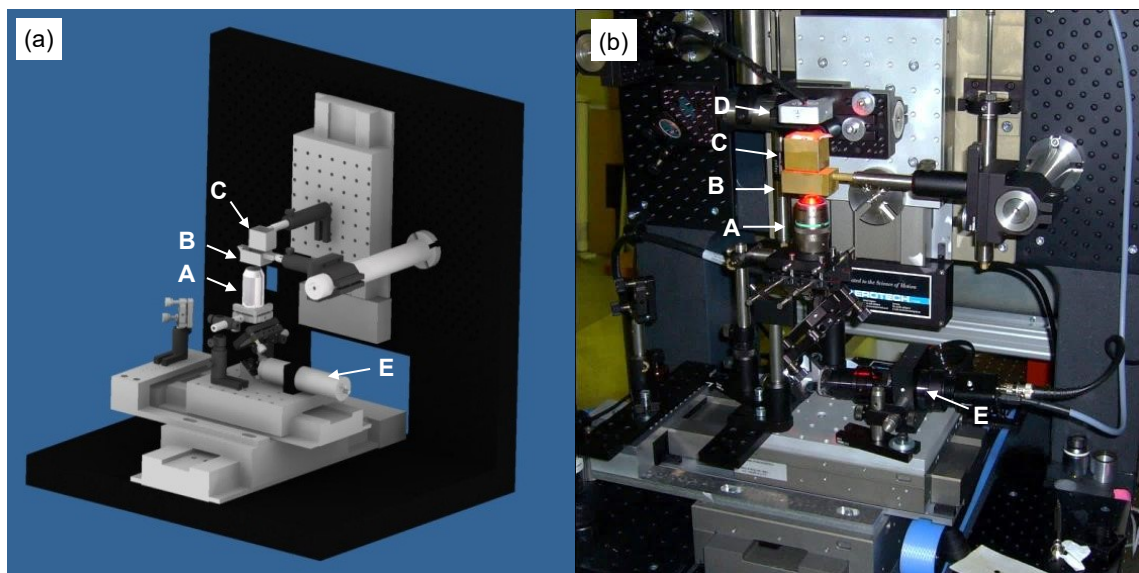


Abbildung 5.3.12: (a) Geplantes Design des Badaufbaus sowie (b) Foto des realisierten Aufbaus mit Objektiv (A), Materialbad (B), Probenhalter (C), Beleuchtung (D) und CCD-Kamera (E).

Zusammen mit dem Badaufbau wurden zwei Luftobjektive mit einer NA von 0,45 bzw. 0,60 eingesetzt. Beide Objektive sind mit einem Korrekturring ausgestattet, der es erlaubt grenzflächeninduzierte sphärische Aberrationen zu korrigieren. Diese Korrekturvorrichtung ist standardmäßig für den mikroskopischen Einsatz entworfen und erlaubt die Korrektur der sphärischen Aberration, welche durch den Übergang von Luft in ein Mikroskop-Deckglas mit der Brechzahl von 1,515 entsteht. Der Korrekturring ist hierbei für Deckglasdicken von 0 bis 2 mm einstellbar. Da die betrachteten ORMOCER® eine Brechzahl von etwa 1,53 besitzen, kann die Korrekturvorrichtung auch für den Strukturierungsaufbau sinnvoll eingesetzt werden. Hierbei kann maximal eine Fokustiefe (Summe aus Glasbodendicke des Materialbades und Harztiefe) von 2 mm korrigiert werden.

Die Voxelgrößen, die mit dem Objektiv mit der NA von 0,45 erzeugt wurden, besaßen, abhängig von der Leistung, einen Durchmesser von etwa $0,5$ bis $2,5 \mu\text{m}$ und eine Länge von 5 bis $50 \mu\text{m}$. Mit einer NA von 0,60 wurden Voxelgrößen von etwa $0,5$ bis $2,0 \mu\text{m}$ (Durchmesser) bzw. 5 bis $40 \mu\text{m}$ (Länge) erzielt. Im Rahmen des Badaufbaus hat sich eine Fokustiefe des Objektivs zwischen $0,5$ und 1 mm als am praktikabelsten erwiesen. Bei einer zu kleinen Fokustiefe, welche zugleich mit einem geringen Abstand zwischen dem Glasboden

des Materialbades und der Probenhalterung einher geht, besteht die Gefahr, dass bei unangepassten Leistungen (z. B. bei der Justage) entstehende Voxel am Glasboden des Bades anhaften und ihn „verschmutzen“. Größere Fokustiefen benötigen eine entsprechend größere Füllmenge im Bad.

5.3.3.2 In-situ-Charakterisierung der Intensity Point Spread Function

Die IPSF beeinflusst im hohen Maße die Form eines Voxels (vgl. **Kapitel 5.1.1**). Nimmt man nun vereinfacht an, dass der tatsächliche Voxel dem technischen WWV entspricht, dann können direkt Rückschlüsse von der Voxelform bzw. von der Voxelfeldcharakteristik auf die IPSF gezogen werden. Vor dem Hintergrund dieser Annahme wird im Folgenden der Badaufbau eingesetzt, um die axiale IPSF bei verschiedenen Fokustiefen experimentell abzubilden. Dabei wird ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Voxelfeldcharakteristik und der IPSF hergestellt und die experimentellen Ergebnisse mit der theoretisch zu erwartenden IPSF verglichen. Schließlich wird die Korrektur der sphärischen Aberration mit Hilfe des Korrekturrings für variable Deckgläser vorgenommen, um die Qualität der IPSF in-situ zu optimieren. Eine optimierte IPSF ist anzustreben, um kleinere Voxel und damit möglichst kleine Details bei der Strukturierung zu erzielen.

Die experimentelle Abbildung der axialen IPSF wurde mit Hilfe von Voxelfeldern realisiert, welche nach dem „Ascending-Scan“-Verfahren^[76] hergestellt wurden (vgl. **Kapitel 5.2.1**). Eine Eigenschaft des Voxelfeldes besteht darin, dass es in seiner Gesamtheit indirekt die axiale IPSF widerspiegelt. So kann die Kontur des Voxelfeldes als eine Äquipotentiallinie angesehen werden, für die die minimale Bedingung für eine ausreichende Vernetzung gegeben ist. Nach **Kapitel 2.3.3** kann dieser Kontur eine minimale Radikaldichte (Schwelle) zugeordnet werden, welche über Gleichung (2.3.5) mit dem Photonenfluss korreliert. Wird im Rahmen des Voxelfeldes die Laserleistung P_L variiert (und die Belichtungszeit pro Voxel konstant gehalten), dann zeigt die Kontur den Schwellwert des Photonenflusses F_{th} an. Dieser Sachverhalt erlaubt die Herleitung eines mathematischen Zusammenhangs zwischen der normalisierten, axialen Intensity Point Spread Function $IPSF_{z,norm.}$ und der experimentellen Voxelfeldfunktion $P_L(z)$, welche aus der Kontur eines Voxelfeldes hervorgeht und jeder z -Koordinate eine Laserleistung zuordnet:

$$F_{th} = const. = \frac{F_0(P_L(z)) \cdot IPSF_{z,norm.}}{\kappa \cdot P_L(z)} = \frac{\dots}{\kappa \cdot \frac{F_{th}}{F_{th}} = \frac{F_{th}}{\kappa \cdot P_{L,th}}} = F_{th} \cdot \frac{P_L(z)}{P_{L,th}} \cdot IPSF_{z,norm.} \quad (5.3.5)$$

$$\Rightarrow IPSF_{z,norm.} = \frac{P_{L,th}}{P_L(z)}, \quad (5.3.6)$$

mit der Schwellwertlaserleistung $P_{L,th}$, welche die minimale Laserleistung darstellt, bei der gerade noch Voxel erwartet werden können. Analog zu Gleichung (2.3.5) wird hier auch die Proportionalität zwischen dem maximalen Photonenfluss F_0 und der Laserleistung P_L mit der Konstante κ angenommen.

Da die sphärische Aberration besonders die Charakteristik der axialen IPSF beeinflusst, kann das Ascending-Scan-Verfahren^[76] dafür angewandt werden, die sphärische Aberration experimentell für verschiedene, diskrete Fokustiefen zu quantifizieren. Für diese Aufgabe eignet sich der Badaufbau am besten, da nur er gewährleistet, dass die Fokustiefe während der Herstellung eines Voxelfeldes konstant ist. Mit diesem Setup wurden Voxelfelder bei verschiedenen Fokustiefen d hergestellt und mit theoretischen Berechnungen verglichen. Die Variablen innerhalb des Feldes sind die z -Koordinate des Fokus mit der diskreten Schrittweite $\Delta z = 1 \mu\text{m}$ und die Laserleistung P_L mit $\Delta P_L = 250 \mu\text{W}$. Die Belichtungszeit und die Voxelabstände wurden konstant bei 10 ms und 20 μm gehalten. Die Untersuchungen beschränken sich auf das Objektiv mit der NA von 0,60.

Die Voxelfelder aus **Abbildung 5.3.13** wurden mit einer NA von 0,60 beispielhaft bei zwei verschiedenen Fokustiefen in OC-I mit 1 Gew.-% Ini1 hergestellt. Die Felder indizieren Nebenmaxima der IPSF auf der dem Objektiv abgewandten Seite, welche typisch für sphärische Aberrationen sind. Die Ausprägung sowie die Abstände der Nebenmaxima sind abhängig von der Fokustiefe (vgl. **Kapitel 5.1.1.2**). Durch Interpolation der Konturlinie des Voxelfeldes kann die Voxelfeld-Funktion $P_L(z)$ generiert werden, wobei $P_L(z_0) = P_{L,th}$ gilt.

Mit Hilfe von Gleichung (5.3.6) kann nun die experimentelle, axiale $IPSF_{z,norm.}$ aus $P_L(z)$ abgeleitet werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5.3.14** dargestellt und werden dort mit den theoretisch berechneten Kurven verglichen. Für die Simulationen mit $PSF\ Lab^{[302]}$ wurden folgende Parameter verwendet: $NA = 0,60$, $\lambda = 515\text{ nm}$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1,515$, und $n_3 = 1,53$, $\beta_G = 1,4$.

Vergleicht man nun Theorie mit Experiment, dann zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Ein kleiner Unterschied bezüglich der Verhältnisse der Peak-Intensitäten kann festgestellt werden, was vermutlich damit zusammenhängt, dass die reale Pupillenfunktion nicht exakt mit der in der Simulation verwendeten Pupillenfunktion übereinstimmt. Die gemessenen FWHMs der elliptischen Strahltaille des Lasers sind $w_{0,x} = 4\text{ mm}$ und $w_{0,y} = 4,6\text{ mm}$, in der Simulation wurde allerdings ein Mittelwert von $w_0 = 4,3\text{ mm}$ angenommen, da $PSF\ Lab$ lediglich die Verarbeitung rotationssymmetrischer Gauß'scher Strahlprofile als Pupillenfunktion erlaubt.

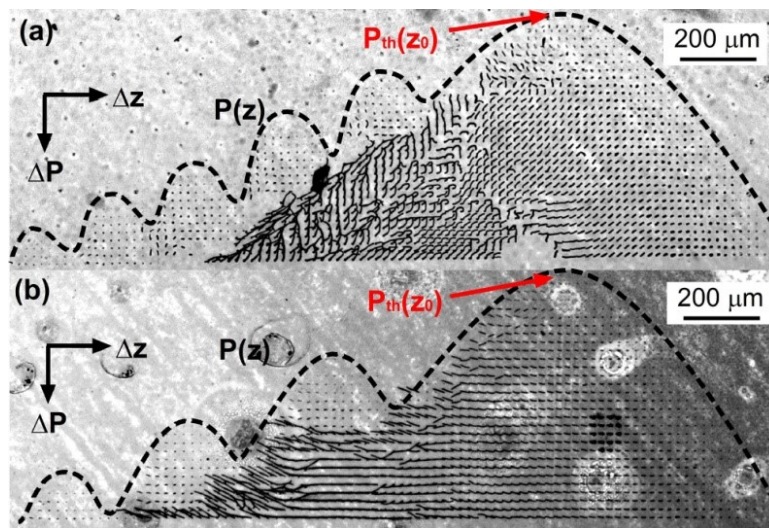


Abbildung 5.3.13: Voxelfelder aus OC-I mit 1 Gew.-% Ini1, hergestellt mit einer NA von 0,6 bei einer Fokustiefe von (a) $(1,4 \pm 0,1)$ mm und (b) $(2,2 \pm 0,1)$ mm. Die Voxelfeldfunktion $P_L(z)$ entspricht der Interpolation der Kontur (gestrichelte Linie) (aus [343]).

Ein weiterer Unterschied zwischen Experiment und Theorie betrifft die Ausprägung der Minima zwischen den Haupt- und Nebenmaxima. So sind die Minima der experimentellen IPSF gegenüber der theoretischen Kurve nicht so tief und stark ausgeprägt. Als wahrscheinliche Ursachen sind hier die Reaktionskinetik und/oder nichtlineare optische Effekte zu nennen. Deren Einfluss wird im Rahmen des folgenden Kapitels ausführlich diskutiert.

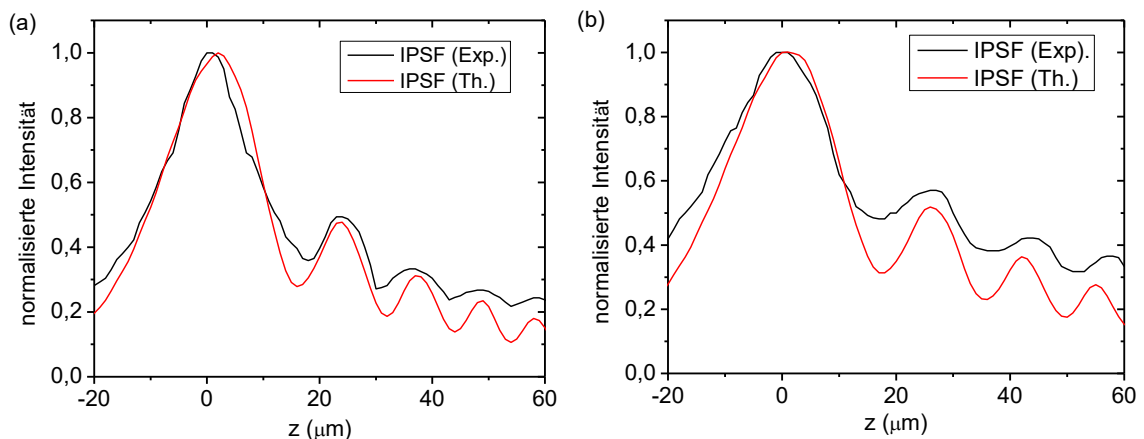


Abbildung 5.3.14: Experimentell und theoretisch bestimmte $IPSF_{z,norm.}$ für das Objektiv mit einer NA von 0,60 bei einer Fokustiefe d von (a) $(1,4 \pm 0,1)$ mm und (b) $(2,2 \pm 0,1)$ mm (aus [343]).

5.3.3.3 Optimierung der Point Spread Function durch Korrektur der sphärischen Aberration

Die ermittelten IPSF des vorangegangenen Kapitels zeigen, dass erhebliche sphärische Aberrationen auftreten. Wie in **Kapitel 5.3.3.1** bereits erwähnt, ist es ein großer Vorteil des Badaufbaus, dass die Fokustiefe, einmal eingestellt, während des Strukturierungsprozesses konstant bleibt. So behält auch die IPSF ihre Charakteristik, was die beste Voraussetzung für die Herstellung von homogenen Strukturen ist und die Korrektur von sphärischen Aberrationen vereinfacht.

Die vorhandenen Luftobjektive besitzen Korrekturringe zur Korrektur von sphärischen Aberrationen, welche durch den Einsatz von Mikroskopdeckgläser hervorgerufen werden. Hierbei sind Deckglasdicken zwischen 0 und 2 mm einstellbar. Da der durchsichtige Boden des Materialbehälters nur eine Dicke von 0,17 mm aufweist (Mikroskopdeckglas), kann die übrige Reserve des Korrekturrings dafür eingesetzt werden, die durch das Eindringen in das Harz entstehenden sphärischen Aberrationen ebenfalls zu korrigieren. Hierbei ist von Vorteil, dass das Harz eine sehr ähnliche Brechzahl besitzt wie das Deckglas, weshalb bei einer realen Fokustiefe von 1,83 mm im Harz die Einstellung des Korrekturrings auf ein 2 mm dickes Deckglas die Aberration gut korrigieren sollte. Im Folgenden wird der Korrekturring des Objektivs mit der NA von 0,60 genutzt, um die sphärische Aberration zu reduzieren und die IPSF zu verbessern. Inwieweit eine Verbesserung zu erwarten ist, wird a priori durch die Simulation verschiedener Konfigurationen abgeschätzt. Folgenden fünf Konfigurationen werden untersucht:

Konfiguration 1 entspricht dem Design-Fall des Objektivs ohne Deckglas-Korrektur, d. h. hier befindet sich der Fokus in Luft und es findet keine Grenzflächenbrechung statt.

In **Abbildung 5.3.15 (a)** ist die **Konfiguration 2** schematisch gezeigt. Hierbei wird ebenfalls das Objektiv ohne den Einsatz der Deckglas-Korrektur verwendet. Des Weiteren wird eine Fokustiefe von $d' = 2$ mm angenommen. Die Differenz $d' - d$ stellt den absoluten Wert der Defokussierung dar.

Konfiguration 3 aus **Abbildung 5.3.15 (b)** beinhaltet die Korrekturmaßnahme für ein 2 mm dickes Deckglas. Ist die Korrektur perfekt, wovon in Rahmen der Simulationen ausgegangen wird, dann ist an der dem Objektiv abgewandten Seite des Deckglases eine aberrationsfreie IPSF zu erwarten.

In **Abbildung 5.3.15 (c)** wird die 2 mm-Deckglaskorrektur auf das reale System angewandt. In Anbetracht der Tatsache, dass der Brechzahlunterschied zwischen Glas und Harz nur gering ist, ist zu erwarten, dass die besten Resultate im Bereich nahe der Fokustiefe $d' = 1,83$ mm erzielt werden. Diese Fokustiefe, addiert mit der Deckglasdicke von 0,17 mm, ergibt 2 mm, was der Dicke des Deckglases in **Konfiguration 3** entspricht. **Konfiguration 4a** ist für diese Konfiguration mit der Fokustiefe $d' = 1,83$ mm. **Konfiguration 4b** hingegen beinhaltet eine Fokustiefe d' von 2 mm, welche tatsächlich im Experiment angewandt wurde. Diese Fokustiefe war experimentell am einfachsten realisierbar und wurde daher für eine prinzipielle Verifizierung der Optimierungsroutine angewandt.

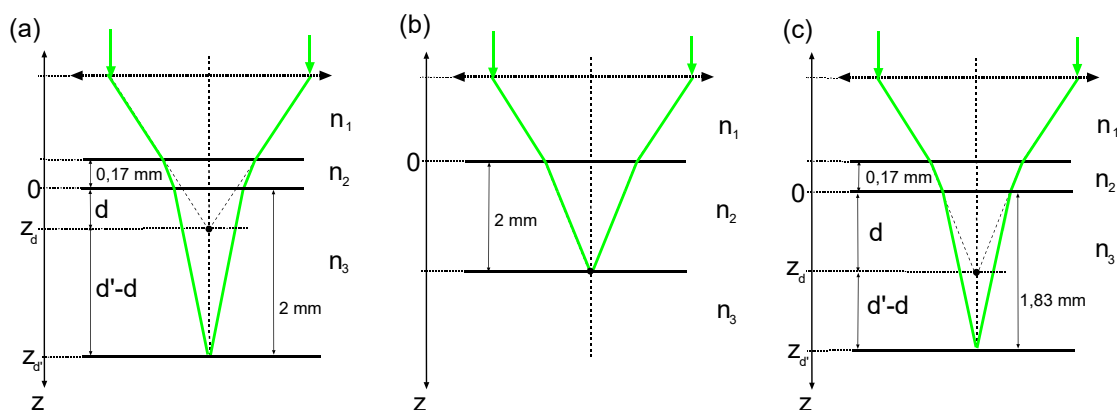


Abbildung 5.3.15: Konfiguration des Objektivs mit $n_1 = 1$ (Luft), $n_2 = 1,515$ (Deckglas) und $n_3 = 1,53$ (Harz) (a) ohne Deckglas-korrektur, (b) mit Korrektur für ein Deckglas mit 2 mm Dicke im Design-Fall und (c) mit Korrektur für ein Deckglas mit 2 mm Dicke in der experimentellen Umgebung.

Die bei allen Konfigurationen gleichen Simulationsparameter sind: $NA = 0,60$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $n_1 = 1$, $n_2 = 1,515$, und $n_3 = 1,53$, $\beta_G = 1,4$. Die berechneten Parameter der IPSF der verschiedenen Konfigurationen werden in **Tabelle 5.3.2** zusammengefasst.

Die großen Unterschiede in den Fokusparametern zwischen **Konfiguration 1** und **2** bestätigen die starke sphärische Aberration durch die Grenzflächenbrechung beim Übergang von Luft in Glas. Die Werte der **Konfiguration 3** sind nahezu identisch mit denen aus **Konfiguration 2**, was auf eine perfekte Korrektur der deckglasbedingten sphärischen Aberration hindeutet. Lediglich die Maximalintensität ist geringer, was reflexionsbedingten Verlusten zuzuschreiben ist (vgl. **Kapitel 8.1**). Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Fokusbreite und -länge in **Konfiguration 4a** gegenüber den Werten aus **Konfiguration 3** nur geringfügig zugenommen hat, was darauf hindeutet, dass der geringe Brechzahlunterschied zwischen Harz und Glas bei der gegebenen NA und Fokustiefe nur zu geringen sphärischen Aberrationen führt. Im Gegensatz dazu erreicht die Defokussierung $d' - d$ einen Wert von immerhin $32 \text{ }\mu\text{m}$.

Konfiguration	Strahltaile (FWHM) (μm)	Fokuslänge (FWHM) (μm)	Lokale Fokuslänge (μm)	Intensität (a. u.)	$d' - d$ (μm)
1	0,55	4,21	4,05	2,32	-
2	1,05	28,04	24,08	0,21	779
3	0,55	4,24	3,98	2,29	-
4a	0,56	4,48	4,41	2,13	32
4b	0,65	8,64	8,42	1,13	86

Tabelle 5.3.2: Parameter der IPSF für verschiedene Konfigurationen bei einer NA von 0,60.

Konfiguration 4b führt erwartungsgemäß zu größeren Aberrationen als **Konfiguration 4a**, wobei sich die Fokuslänge beinahe verdoppelt und die Intensität halbiert. Trotzdem sind jene Werte wesentlich geringer als die Werte der **Konfiguration 2** ohne jegliche Korrektur. Die Defokussierung erreicht hier einen Wert von $86 \text{ }\mu\text{m}$.

Schließlich kann aus den Werten der Defokussierung der **Konfigurationen 4a** und **4b** durch lineare Regression die ideale Fokustiefe d' abgeschätzt werden, bei der keine sphärische Aberrationen und Defokussierung im Experiment auftreten sollten. Diese ergab ein d' von $1,73 \text{ }\mu\text{m}$. Durch Simulationen mit dieser Fokustiefe wurden fast die gleichen Strahlparameter erzielt wie bei **Konfigurationen 1** und **3**. Zur prinzipiellen experimentellen Verifizierung der Optimierung der axialen IPSF durch den Korrekturring wurde **Konfiguration 4b** analog zu **Kapitel 5.3.3.2** untersucht. Die tatsächliche Qualität der Korrektur ist in **Abbildung 5.3.16** im Vergleich zu der theoretisch berechnete axialen IPSF gezeigt.

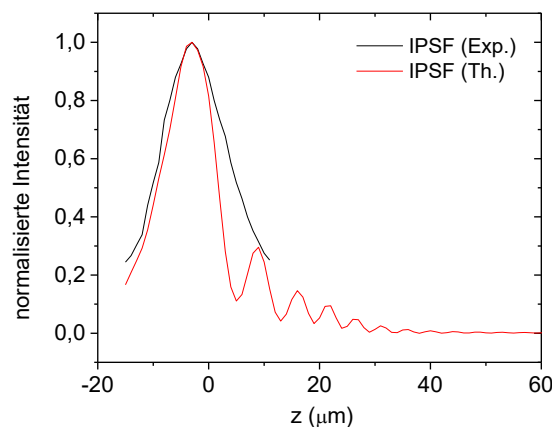


Abbildung 5.3.16: Experimentell und theoretisch bestimmte $IPSF_{z,norm}$ nach **Konfiguration 4b** für das Objektiv mit einer NA von 0,60 bei einer Fokustiefe d' von $2,0 \pm 0,1 \text{ mm}$ (aus [343]).

Vergleicht man die experimentelle IPSF mit Korrektur aus **Abbildung 5.3.16** mit der experimentellen IPSF ohne Korrektur aus **Abbildung 5.3.15**, dann stellt man fest, dass mit Korrektur keine Nebenmaxima auftreten. Dies sowie die deutlich schmalere IPSF der korrigierten IPSF bestätigen eine deutliche Verbesserung der IPSF durch die Korrekturmaßnahme.

In **Abbildung 5.3.16** zeigt der Vergleich von Theorie und Experiment auch Abweichungen. Nach den theoretischen Berechnungen sollen aufgrund der nicht perfekten Korrektur auch Nebenmaxima mit geringer Intensität auftreten, welche jedoch im Experiment nicht beobachtet werden konnten. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist, dass im Rahmen der eingesetzten Leistungswerte die Schwelle der Polymerisation für die Nebenmaxima nicht erreicht wurde. Darüber hinaus weicht die experimentelle IPSF von der theoretisch berechneten IPSF an der Flanke des Peaks ab. Diese Abweichung betrifft bevorzugt die Seite des Peaks, welche dem Objektiv abgewandt ist. Dies ist durch zwei unterschiedliche Effekte erklärbar.

Zum einen ist die Beobachtung ein Indiz dafür, dass das chemische WWV bzw. das Kettenwachstum die Voxellänge beeinflusst. Dieser Effekt lässt sich an Hand von **Abbildung 5.3.17** verstehen, welche die Entstehung eines Voxelfeldes nach dem Ascending Scan-Verfahren verdeutlicht. Während also die Seite des Peaks, welche dem Objektiv zugewandt ist, nur durch Voxel repräsentiert werden, deren Spitze aus dem Substrat herausragen, geht die abgewandte Seite aus Voxel hervor, welche beinahe vollständig aus dem Substrat herausragen. Dabei ist wichtig, dass sich die Voxelspitzen an der Position z_2 genau dann erst ausbilden, wenn das technische WWV aus dem Substrat in das Harz eintritt, wohingegen die Voxel an der Position z_1 aufgrund des chemischen WWV auch dann noch am Substrat haften bleiben, wenn das technische WWV bereits nicht mehr in Kontakt mit dem Substrat steht. Somit müsste für ein fehlerfreies Abbilden der IPSF Position z_1' bestimmt werden, was an Hand der Voxelfelder jedoch nicht möglich ist. Schließlich führt dies zu einer systematischen Verbreiterung der Voxelfeldfunktion bzw. des Peaks genau auf der Seite, welche dem Objektiv abgewandt ist.

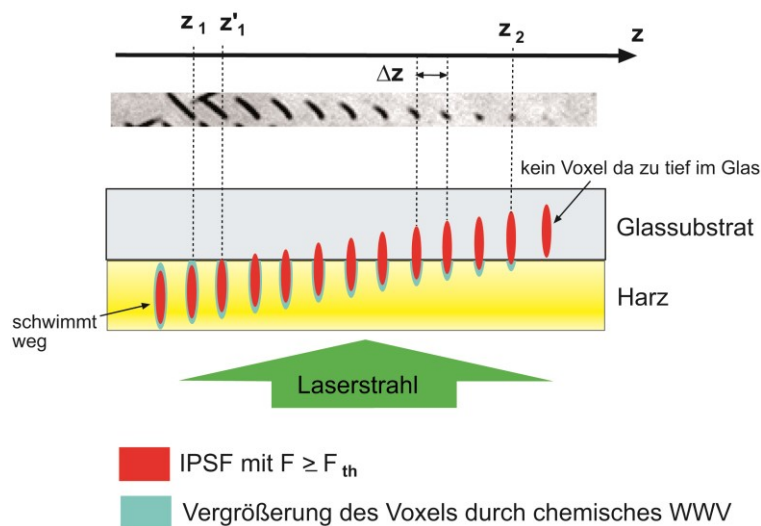


Abbildung 5.3.17: Skizze zum Einfluss der Reaktionskinetik auf das Resultat bei der angewendeten Methode zur experimentellen Bestimmung der IPSF, welche auf dem Ascending Scan-Verfahren beruht.

Zum anderen ist auch ein Einfluss durch Filamentbildung^[312] denkbar (vgl. **Kapitel 5.2.1.2** und **Kapitel 5.2.1.3**). Diese bewirkt eine Verlängerung der Voxel auf der dem Objektiv abgewandten Seite durch verstärkte Propagation der Reaktion entlang der Lichtführung, was ebenfalls zu einer fehlerbehafteten Bestimmung von z_1 führt. Hierfür spricht auch, dass die Verbreiterung stark von der Laserleistung abhängig ist. So ist der Peak an der Basis am größten, welcher durch jene Voxel repräsentiert wird, welche mit der größten Laserleistung erzeugt wurden. Diese Beobachtung ist qualitativ konform mit den Beobachtungen aus **Kapitel 5.2.1.3**. Dort wurde festgestellt, dass das ΔL mit zunehmender Leistung ansteigt bzw. ein mit der Leistung

zunehmender Unterschied zwischen der Länge des chemischen und der Länge des technischen WWV auftritt.

5.3.3.4 Strukturierungsergebnisse

Der beschriebene Aufbau wurde für die Herstellung von makroskopischen Strukturen eingesetzt. Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele diskutiert. Die Designs und die Prozessparameter sind in **Tabelle 5.3.3** zusammengefasst und die Strukturierungsergebnisse sind in **Abbildung 5.3.18** und **Abbildung 5.3.19** abgebildet. Das zumeist verwendete Material ist das OC-V mit 2 Gew.-% Ini2. Wie auch die Untersuchungen aus **Kapitel 5.2.1** schon zeigten, zeichnet sich das Materialsystem durch eine hohe Polymerisationsrate aus.

Abbildung 5.3.18 (a) zeigt eine Freiheitsstatue mit einer Höhe von 2 cm aus OC-V. Aus der Herstellungszeit und dem Volumen des Modells lässt sich eine Baurate von 3,2 mm³/h berechnen. Die Entwicklungszeit in der Entwicklerlösung betrug ca. 30 min und reichte aus, um nicht vernetztes Material von der Oberfläche der Struktur zu entfernen. Das nicht vernetzte Material, welches sich innerhalb der röhrenartigen Mikroporen, welche durch den Hatch-Abstand bedingt sind (vgl. **Kapitel 5.3.2.2**), befindet, wurde hingegen nicht entfernt, sondern nachträglich durch UV-Licht ausgehärtet.

In **Abbildung 5.3.18 (b)** sind lebensgroße Modelle der menschlichen Gehörknöchelchen dargestellt, welche ebenfalls in OC-V hergestellt wurden. Wie die Freiheitsstatue wurden auch diese Strukturen 30 min entwickelt und mit UV-Licht nachgehärtet.

Abbildung 5.3.18 (c, d) zeigt einen Scaffold, dessen Design mit Hilfe von *AutoCAD® Inventor* erstellt wurde und ein Re-Design eines von der *Phoenix GmbH & Co. KG* vorgeschlagenen Designs ist. Die Detail-REM-Aufnahme zeigt, dass aufgrund des Hatch-Abstandes die bekannte röhrenartige Mikroporosität besteht (vgl. **Kapitel 5.3.2.2**). Aus der Herstellungszeit und dem Volumen der Gesamtstruktur (inkl. Poren) berechnet man eine Baurate von 6,2 mm³/h. Um sicher zu gehen, dass das nicht vernetzte Harz aus den Poren vollständig herausgelöst wird, wurde eine Entwicklungszeit von 1 h gewählt.

Eine Scaffold-Struktur nach einem Design von *George W. Hart*^[344] mit einer sehr hohen Porosität von ca. 80 % ist in **Abbildung 5.3.18 (e, f)** abgebildet. Aus der Herstellungszeit und dem Gesamtvolumen (inkl. Poren) lässt sich eine Baurate zu 10,7 mm³/h berechnen. Auch dieser Scaffold weist die bekannte röhrenartige Mikroporosität auf. Trotz dessen und des filigranen Designs war die Struktur stabil genug die Entwicklungszeit von 30 min und die anschließende Trocknung zu überstehen.

Die **Abbildung 5.3.19** zeigt einen porösen Scaffold mit der äußeren Form eines menschlichen Steigbügels (Gehörknöchelchen). Der Scaffold wurde mit einer NA von 0,45 in OC-I mit 1 Gew.-% Ini1 hergestellt. Die Ermittlung der optimalen Belichtungsparameter für die Herstellung einer solchen filigranen Struktur mit relativ kleinen Poren hat sich als schwierig erwiesen. Denn ist die Belichtungs-dosis zu hoch, dann sind die Voxel zu lang und die horizontale Porendurchlässigkeit (Porendurchmesser entlang der axialen Richtung (z) größer null) nicht mehr gegeben. Ist die Belichtungs-dosis zu gering, dann ist der Vernetzungsgrad nicht ausreichend und die Struktur nicht stabil genug um den Entwicklungsprozess zu überstehen. Das Ergebnis aus **Abbildung 5.3.19** zeigt, dass die horizontale Porendurchlässigkeit gegeben ist. Die Porenradien liegen bei ca. 50 μm (axial (z)) und 60 μm (horizontal (x, y)) und sind damit deutlich kleiner als der vom Design vorgegebene Radius von 80 μm . Während der axiale Porenradius aufgrund des hohen Aspektverhältnis der Voxel bzw. der Länge der Voxel reduziert wird, ist der verringerte horizontale Porenradius im Wesentlichen durch Deformation durch Kapillarkräfte zurückzuführen^[69], welche bekanntlich während des Entwicklungsprozesses innerhalb der röhrenförmigen Poren auftreten (vgl. **Kapitel 5.3.2.1**).


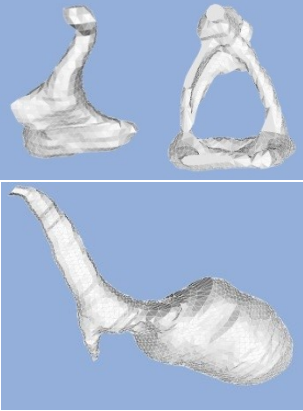
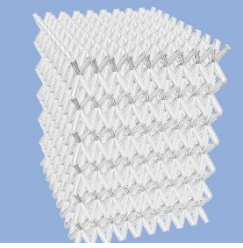
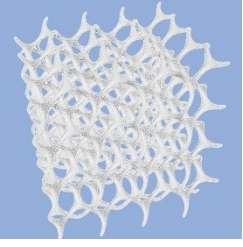

Struktur aus:	CAD-Design	Beschreibung	Material	NA	P_L v_{Scan}	d_{Slice} d_{Hatch}	t_B
Abbildung 5.3.18 a		<p>Freiheitsstatue</p> <ul style="list-style-type: none"> - Höhe: 2 cm - Quelle: Thingiverse^[345] 	<p>OC-V + 2 Gew.-% Ini2</p>	0,45	<p>4,25 mW 7,5 mm/s</p>	<p>15 μm 10 μm</p>	35 h
Abbildung 5.3.18 b		<p>Gehörknöchelchen (Amboss, Steigbügel, Hammer)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Längen: 3 – 5 mm - Quelle: Mc Gill Universität^[340] 	<p>OC-V + 2 Gew.-% Ini2</p>	0,45	<p>4,25 mW 7,5 mm/s</p>	<p>15 μm 10 μm</p>	-
Abbildung 5.3.18 c, d		<p>Scaffold</p> <ul style="list-style-type: none"> - Höhe: 7 mm - Kantenlänge: 6 mm - Quelle: Phoenix GmbH & Co. KG 	<p>OC-V + 2 Gew.-% Ini2</p>	0,45	<p>4,25 mW 7,5 mm/s</p>	<p>15 μm 10 μm</p>	34 h
Abbildung 5.3.18 e, f		<p>Scaffold</p> <ul style="list-style-type: none"> - Höhe: 4 mm - Kantenlänge: 4 mm - Quelle: George W. Hart^[344] 	<p>OC-V + 2 Gew.-% Ini2</p>	0,45	<p>4,25 mW 7,5 mm/s</p>	<p>15 μm 10 μm</p>	6 h
Abbildung 5.3.19 a, b		<p>Poröser Steigbügel</p> <ul style="list-style-type: none"> - Höhe: 3 mm - Durchmesser: 2 mm - Porengröße: 80 μm - Quelle: Mc Gill Universität^[340] - Software: AutoCAD® Inventor 	<p>OC-I + 1 Gew.-% Ini1</p>	0,45	<p>8,5 mW 2,5 mm/s</p>	<p>10 μm 5 μm</p>	40 min

Tabelle 5.3.3: Prozess- und Designparameter der mittels 2PP hergestellten Strukturen aus Abbildung 5.3.18 und Abbildung 5.3.19

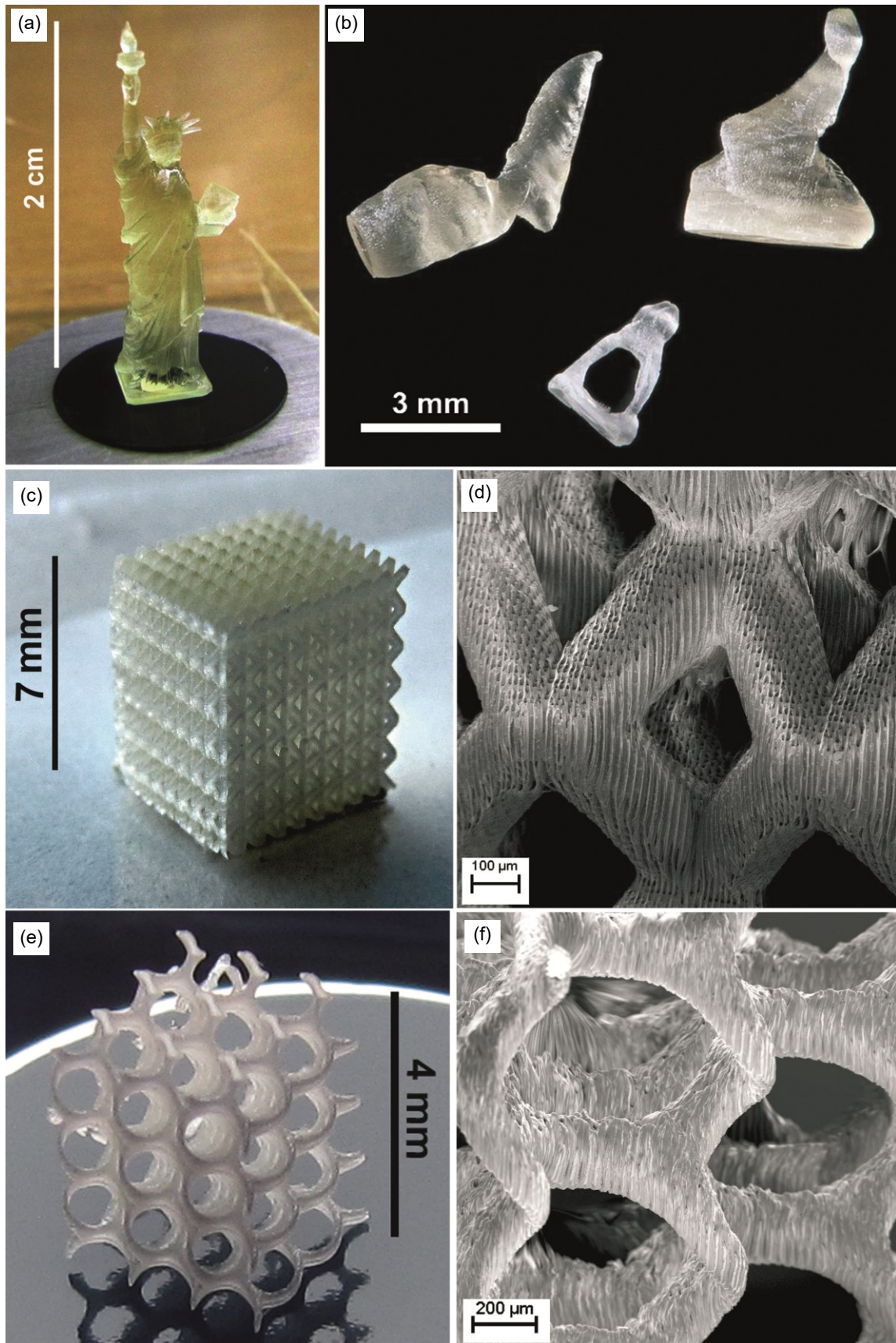


Abbildung 5.3.18: Makro-Aufnahmen (a) der Freiheitsstatue und (b) der Gehörknöchelchen in Originalgröße aus OC-V mit 2 Gew.-% Ini2, (c, d) Makro- u. Detail-REM-Aufnahme einer Scaffold-Struktur, modifiziert nach einem Design von Phoenix GmbH & Co. KG, (e, f) Makro- u. Detail-REM-Aufnahme einer Scaffold-Struktur nach George W. Hart^[344].

Vergleicht man die Herstellung der verschiedenen Beispiele im Hinblick auf die der Strukturierung folgenden Nachbehandlung, so zeigt sich, dass zwischen massiven Strukturen (z. B. die Freiheitsstatue) und zwischen Scaffold-Strukturen unterschieden wurde. Massive Strukturen wurden nicht so lang in der Entwicklerlösung belassen, nur so lange, bis die Oberfläche der Struktur von nicht vernetztem Material befreit war. Auf eine Entfernung des nicht vernetzten Materials innerhalb der durch den Hatch bedingten röhrenförmigen Poren wurde nicht abgezielt, da experimentelle Versuche im Vorfeld gezeigt haben, dass die Entfernung des Materials innerhalb dieser sehr schmalen, aber zugleich millimeterlangen Poren auch bei sehr langen Entwicklungszeiten (> 3 h) im Ultraschallbad nicht erreicht werden kann. Daher wurde nach der Entwicklung eine Nachbelichtung mit UV-Licht durchgeführt, um auch das in den Poren befindliche Material zu vernetzen. Die Scaffolds hingegen wurden länger in der Entwicklerlösung belassen, da hier die Entfernung des nicht vernetzten Materials aus dem Inneren des Scaffolds essentiell für die Funktion ist. Die Entfernung ist hier möglich, da die durch das Design gegebenen Poren wesentlich größer sind als die durch den Hatch-Abstand entstehenden röhrenförmigen Poren.

Des Weiteren wird aus den Strukturierungsergebnissen auch das Potential des Badaufbaus deutlich. So wurde erstmalig mittels 2PP eine Strukturhöhe von 2 cm erreicht und Strukturen mit interkonnektierenden Porensystemen mit Porenradien im Bereich von 50 bis 500 μm realisiert. Die maximal erzielte Baurate betrug 10,7 mm^3/h , welche bei der Herstellung einer hochporösen Struktur (ca. 80 %) erreicht wurde.

Die erzielte Strukturhöhe von 2 cm zeigt die Funktionalität des Aufbaus, wobei die maximal erreichbare Strukturhöhe von 100 mm, welche durch den Verfahrenweg des Positioniersystems in z-Richtung gegeben ist, bei Weitem noch nicht ausgeschöpft wurde. Auch bezüglich der Baurate wird noch nicht das volle Potential des luftgelagerten Positioniersystems ausgenutzt. Dafür bedarf es einer Optimierung des bestehenden Belichtungsaufbaus, um höhere Beschleunigungswerte und Geschwindigkeiten realisieren zu können. Unter Annahme einer effektiven Gewichtsoptimierung der bewegten Fokussieroptik (vgl. **Kapitel 5.3.3.1**) und der damit verbundenen Erhöhung der Beschleunigung auf 10 m/s^2 könnte bei Slice- und Hatch-Abständen von 15 und 10 μm eine Baurate von etwa 60 mm^3/h erzielt werden. Für diese Berechnung durch Gleichung (5.3.4) wurde die Herstellung eines Würfels mit einer Kantenlänge von 10 mm mit der Geschwindigkeit von 224 mm/s betrachtet.

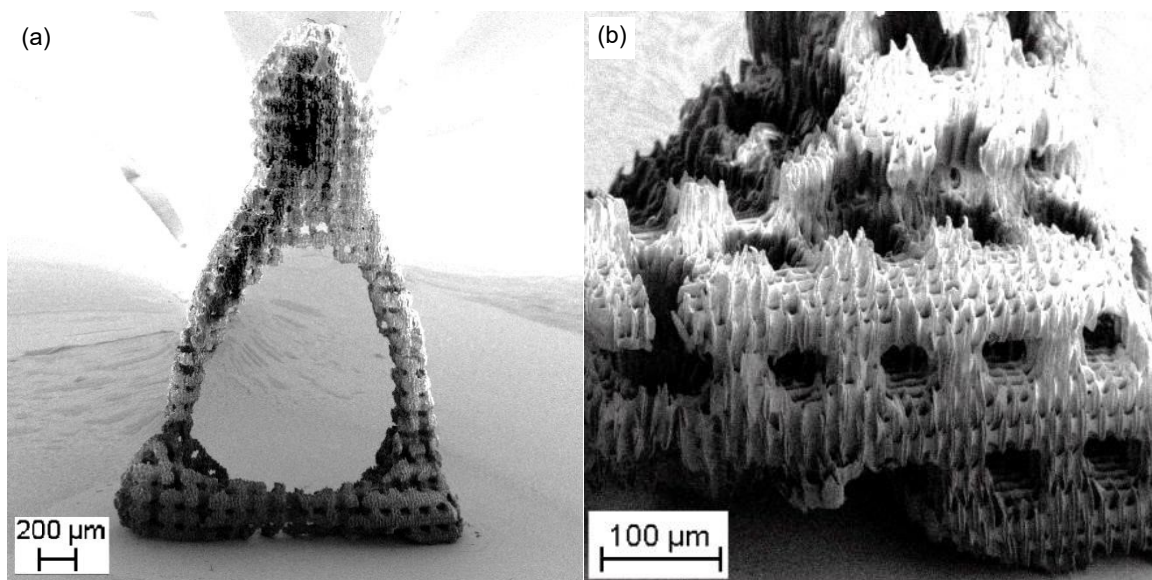


Abbildung 5.3.19: (a, b) REM-Aufnahmen eines Steigbügels in Originalgröße aus OC-I mit 1 Gew.-% Iri1.

5.3.3.5 Zusammenfassung

Der in diesem Kapitel vorgestellte Badaufbau basiert auf einem Materialbad mit durchsichtigem Boden, einem darin befindlichen und in der Vertikalen (z-Richtung) beweglichem Substrathalter sowie einer Belich-

tung von unten durch eine sich in der Ebene bewegenden Fokussieroptik (NA 0,45, 0,60). Aufgrund seines konzeptionellen Designs besitzt er zwei Vorteile gegenüber dem Standardbelichtungsaufbau.

Zum einen ermöglicht er die Herstellung von Strukturen mit prinzipiell unbegrenzter Strukturhöhe. Das heißt, dass die Strukturhöhe nicht mehr durch den Arbeitsabstand des Objektivs, sondern lediglich durch den Verfahrenweg des Positioniersystems begrenzt ist. Und zum anderen ist die Fokustiefe konstant während der Strukturierung, was zur Folge hat, dass sich der Betrag der sphärischen Aberration und damit die IPSF im Verlauf der Strukturierung nicht ändert und sehr homogene Strukturierungsergebnisse (entlang axialer Richtung) erwartet werden können.

Bei der technischen Umsetzung des Aufbaus traten zwei Probleme auf, welche im Vorfeld der Planung nicht konkret abschätzbar waren. So führte das hohe Gewicht des zu bewegenden Optikaufbaus dazu, dass der Beschleunigungswert des Positioniersystems herabgesetzt werden musste, um eine problemlose Strukturierung mit dem Aufbau zu ermöglichen. Zudem führte der hohe Schwerpunkt der Optik zu Vibrationen, welche durch eine Versteifung des Optikaufbaus und durch geringere Beschleunigungswerte eingedämmt, aber nicht vollständig verhindert werden konnten.

Es wurde gezeigt, dass der Badaufbau die experimentelle in-situ-Charakterisierung der axialen IPSF zulässt. Dabei wurden mit Hilfe des Ascending-Scan-Verfahrens^[76] Voxelfelder realisiert, wobei ausgenutzt wurde, dass das Voxelfeld in seiner Gesamtheit indirekt die axiale IPSF widerspiegelt. Über die Kontur des Voxelfeldes, welche durch die Voxelfeldfunktion $P_L(z)$ repräsentiert wird, wurde mit Hilfe von Gleichung (5.3.6) der Zusammenhang zur axialen, normierten IPSF hergestellt.

Mit Hilfe dieser Charakterisierungsmethode wurde experimentell bestätigt, dass sphärische Aberrationen die IPSF gravierend beeinträchtigen. So wurden die IPSF bei verschiedenen Fokustiefen experimentell abgebildet und mit der Theorie verglichen. Außerdem wurde der objektiveigene Korrekturring dazu verwendet, die sphärischen Aberrationen zu reduzieren, was ebenfalls experimentell verifiziert und gegenüber theoretischen Betrachtungen diskutiert wurde.

Des Weiteren wurde der Aufbau für die Herstellung von Strukturen mit z. T. anwendungsbezogenem Hintergrund eingesetzt. So wurden Replikationen der Gehörknöchelchen des menschlichen Ohrs in Lebensgröße, ein Scaffold in Form des Steigbügels des menschlichen Ohrs, Test-Scaffold-Strukturen für mechanische oder biologische Untersuchungen und ein Blutgefäß-Scaffold hergestellt und diskutiert. Dabei konnten eine Strukturhöhe von bis zu 2 cm und Strukturen mit interkonnektierenden Porensystemen mit Porenradien im Bereich von 50 bis 500 μm erreicht werden. Die maximal erzielte Baurate betrug 10,7 mm^3/h , welche bei der Herstellung einer hochporösen Struktur (ca. 80 %) erreicht wurde. Diese Strukturierungsergebnisse bestätigen die Funktionalität des Aufbaus, wobei die maximalen Spezifikationen der gegebenen Hardware in Bezug auf die Strukturhöhe und die Baurate nicht voll ausgenutzt wurden. Hier bedarf es weiterer Optimierung der Stabilität und des Gewichts des Badaufbaus.

5.3.4 Einsatz von diffraktiven optischen Elementen

Mit Hilfe von DOEs lässt sich der serielle Strukturierungsprozess der 2PP (teilweise) parallelisieren und damit beschleunigen^[119, 120]. Im Folgenden wird ein DOE zur Herstellung von Strukturen verwendet, welches eine Spot-Matrix erzeugt. Der experimentelle Aufbau, dessen Charakteristik, die Strategien und die Strukturierungsergebnisse werden detailliert dargestellt und diskutiert.

5.3.4.1 Experimenteller Aufbau und Charakteristik

Das eingesetzte DOE (Standard-DOE von *HOLOEYE Photonics AG*: Acrylat auf Glassubstrat) erzeugt eine 2 x 2-Spot-Matrix bei einem Divergenzwinkel von 8,1°. Die Design-Wellenlänge des DOE beträgt 635 nm. Das DOE wurde im Rahmen des Standard-Belichtungsaufbaus (s. **Abbildung 4.1.5 (c)**) verwendet und auf dem Positionierungssystem des Objektivs integriert. Das Setup ist in **Abbildung 5.3.20** schematisch dargestellt.

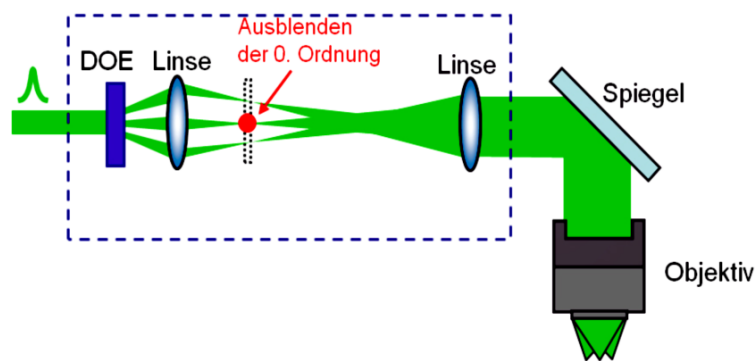


Abbildung 5.3.20: Experimentelles Setup mit diffraktivem optischen Element.

Der kollimierte Laserstrahl trifft auf das DOE, wird gebeugt und anschließend durch eine kurzbrennweitige Linse fokussiert. In der ersten Fokusebene wird die nullte Beugungsordnung sowie die Maxima der Ordnungen größer Eins ausgeblendet, so dass lediglich die gewünschte (2 x 2)-Spot-Matrix transmittiert wird. Mit einer weiteren kurzbrennweitigen Linse wird der austretende Strahl auf die Apertur des Objektivs geführt. Dabei ist anzumerken, dass der Strahl hier schwach divergent ist und stark defokussiert auf die Apertur trifft. Des Weiteren wird ein großer Anteil des Strahls an der Apertur ausgeblendet.

In **Tabelle 5.3.4** sind die Leistungsmesswerte nach dem Objektiv ins Verhältnis zur Leistung vor dem DOE gesetzt. Es zeigt sich, dass ein Großteil der Leistung durch das Setup verloren geht. Zum einen verbleibt ein großer Teil der Leistung in der nullten Ordnung und zum anderen sind aufgrund der Apertur des Objektivs Verluste zu verzeichnen, wobei ein großer Anteil des Strahls abgeschnitten wird.

In **Abbildung 5.3.21 (a)** ist die Strukturierung einer Pfeilstruktur (Design beliebig gewählt) mit Hilfe des DOEs mit nullter Ordnung demonstriert. Die Abbildung zeigt eine Anordnung von fünf Strukturen, wobei die Struktur in der Mitte, welche durch die nullte Ordnung generiert wurde, besonders groß ist und als unförmiges Gebilde erscheint. Die vier anderen Strukturen hingegen sind wesentlich kleiner und zeigen, zumindest ansatzweise, die Form eines Pfeils. Dieses Ergebnis zeigt, dass aufgrund der großen Variation der Leistungen zwischen nullter und erster Ordnung, ohne die Ausblendung der nullten Ordnung, keine sinnvolle Strukturierung möglich ist.

NA	Leistung vor DOE	Leistung nach Objektiv mit 0. Ordnung	Leistung nach Objektiv ohne 0. Ordnung
0,45	100 %	27 %	5 %
0,60	100 %	12 %	2 %

Tabelle 5.3.4: Relative transmittierte Leistungswerte.

Die Pfeilstrukturen aus **Abbildung 5.3.21 (b)** wurden unter Ausblendung der nullten Ordnung hergestellt. Sie besitzen offensichtlich unterschiedliche Höhen, was auf eine inhomogene Leistungsverteilung innerhalb der Foki zurückzuführen ist. Diese kommt dadurch zu Stande, dass der Strahl an der Apertur des Objektivs ungleichmäßig an den Rändern abgeschnitten wird. Da nämlich die einzelnen Anteile der Foki innerhalb des defokussierten Strahls räumlich versetzt sind, was sich bildlich gut als vier um eine bestimmte Distanz versetzte Scheibchen vorstellen lässt, beeinflusst ungleichmäßiges Abschneiden des Strahlprofils an der Apertur die Leistungsverteilung sehr stark. Aus diesem Grund wurden Optimierungsmaßnahmen durchgeführt, wobei ein Raumlichtfilter eingesetzt wurde, der das eigentlich elliptische Strahlprofil des Lasers (vgl. **Kapitel 4.1.1**) in eine aberrationsfreie Wellenfront mit perfekt rundem Strahlprofil umwandelt^[98]. Diese Maßnahme erleichtert die Einkopplung des Strahls in das Objektiv erheblich, weswegen schließlich nahezu homogene Leistungsverteilungen innerhalb der vier Foki erreicht werden können.

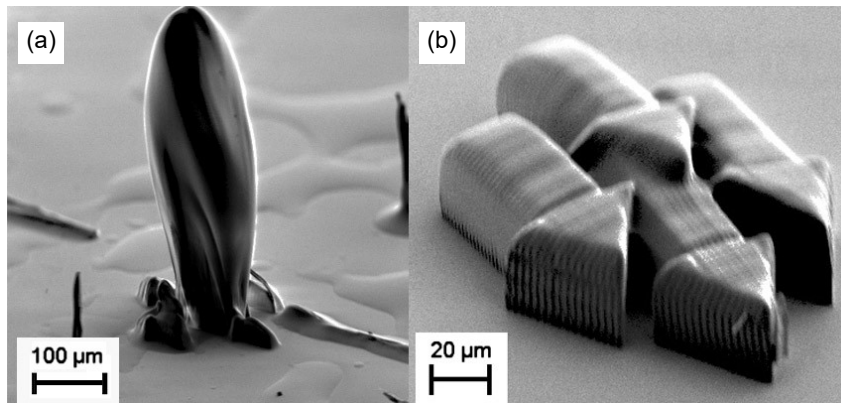


Abbildung 5.3.21: Strukturierung von Pfeilstrukturen (a) mit 0. Ordnung und (b) ohne 0. Ordnung.

5.3.4.2 Simultane Herstellung mehrerer gleicher Strukturen

Die simultane Strukturierung von vier gleichen Strukturen ist in **Abbildung 5.3.22** an Hand von Drug Delivery-Strukturen in OC-V mit 2 Gew.-% Iniz demonstriert. Die Strukturen wurden mit einer NA von 0,60, Slice- und Hatch-Abständen d_{Slice} und d_{Hatch} von 2,5 µm und 1 µm und Laserleistungen P_L von 0,9 und 1,2 mW erzeugt. Der Spot-Abstand betrug ca. 75 µm. Der maximale Größenunterschied der gezeigten Strukturen ist mit 8 ± 2 µm sehr klein, was darauf hindeutet, dass mit Hilfe des Raumlichtfilters eine sehr homogene Leistungsverteilung zwischen den einzelnen Spots erreicht wurde. Bemerkenswert ist auch, dass die seitlichen Einlässe zur hohlen Spitze der Drug-Delivery-Struktur bei den abgebildeten Strukturen deutlich sichtbar offen sind. Dies zeigt, dass die NA des Objektivs auch bei Verwendung des DOEs immer noch sehr gut ausgenutzt wird und das Aspektverhältnis der erzeugten Voxel moderat ist. Diese Charakteristik erfordert natürlich die genau Abstimmung der Prozessparameter. Bei höheren Laserleistungen tritt sehr schnell der Fall ein, dass die Voxel lang und die seitlichen Einlässe der Strukturen geschlossen sind.

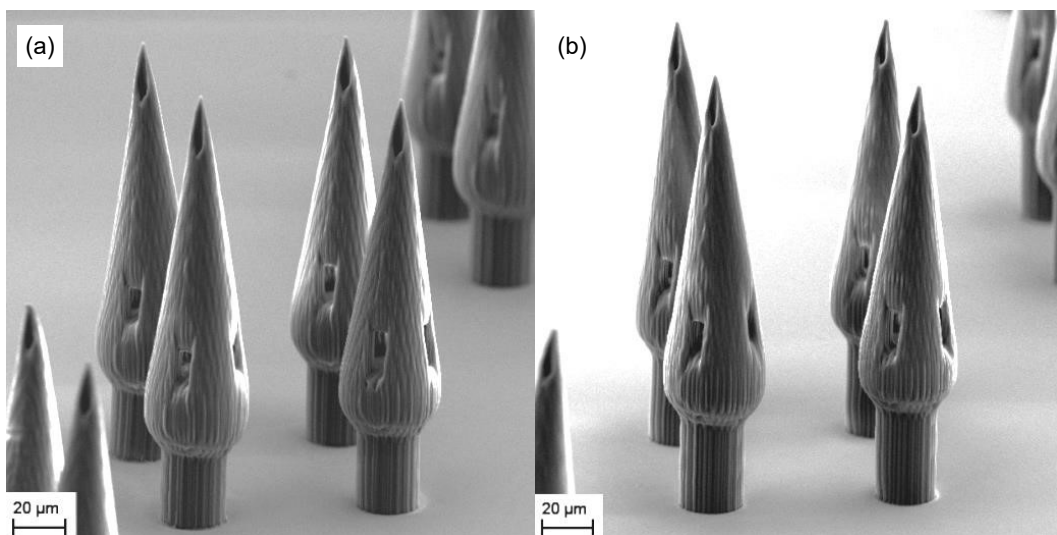


Abbildung 5.3.22: Drug-Delivery-Strukturen aus OC-V mit 2 Gew.-% Iniz hergestellt mit einer Laserleistung und Scangeschwindigkeit von (a) 0,9 mW und 100 µm/s bzw. (b) 1,2 mW und 250 µm/s.

5.3.4.3 Herstellung einer einzigen Struktur durch eine Spot-Matrix

Die Herstellung einer einzigen Struktur mit einer durch ein DOE erzeugten Spot-Matrix wurde an Hand von Scaffold-Strukturen realisiert. Dabei wurden zwei verschiedene Strategien mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen verfolgt.

Strategie 1 ist vergleichbar mit der simultanen Herstellung mehrerer Strukturen. Allerdings wird in diesem Fall ein zu strukturierendes 3D-Modell verwendet, welches das Design einer Einheitszelle besitzt. Die Größe der Einheitszelle wird auf die Fokus-Abstände angepasst, so dass bei einer parallelen Strukturierung alle Zellen direkten Kontakt besitzen und eine einzige Struktur bilden. Ist die Strukturierung der Zellen abgeschlossen, werden direkt daneben (in x -, y - oder z -Richtung verschoben (Δx , Δy , Δz)) weitere Einheitszellen hinzugefügt. Auf diese Weise lassen sich Strukturen mit periodischer Mikrostruktur herstellen, wobei eine sehr hohe Flexibilität bezüglich des Designs der Einheitszelle vorstellbar ist und die äußere Struktur bausteinartig durch die Wiederholungen in x , y und z definiert werden kann. Ein Nachteil der Strategie ist allerdings, dass die maximale Länge einer am Stück zu schreibenden Linie lediglich im Bereich der Kantenlänge der Einheitszelle liegt. Dies wirkt sich aufgrund des begrenzten Beschleunigungsvermögens des Positioniersystems auf die optimale Scan-Geschwindigkeit aus. Für das gegebene Positionierungssystem ($a_0 = 10$ m/s) ergibt sich bei einer Kantenlänge der Einheitszelle von $190 \mu\text{m}$ eine optimale Scan-Geschwindigkeit von etwa 30 mm/s, was eine Größenordnung unterhalb der maximal möglichen Scan-Geschwindigkeit von 300 mm/s liegt.

Bei **Strategie 2** wird die Spot-Matrix über die gesamte Ausdehnung der Struktur hinweg bewegt. Somit können bei entsprechenden großen Strukturen auch große Scan-Geschwindigkeiten über 100 mm/s für die Strukturierung mit der bestehenden Anlage sinnvoll eingesetzt werden. In **Abbildung 5.3.23** ist die Strategie für den einfachsten Fall der Herstellung eines Scaffolds aus geraden Balken schematisch skizziert. Dabei ist die Größe der Poren durch den Abstand der Spots, der Dicke und der Höhe der Balken gegeben. Ein Nachteil der Strategie ist allerdings, dass das Porendesign nicht beliebig sein kann, sondern durch die Spot-Abstände der Matrix vorgegeben ist. Konkret für das in **Abbildung 5.3.23** gezeigte Beispiel heißt das, dass der Spotabstand den maximal realisierbaren Balkenabstand bestimmt. Der Balkenabstand lässt sich durch die Orientierung der Spot-Matrix gegenüber der Bewegungsrichtung in einem begrenzten Rahmen einstellen.

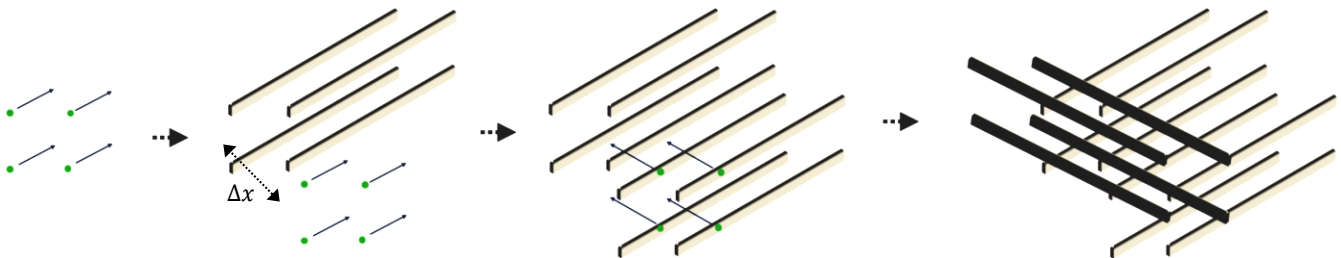


Abbildung 5.3.23: Schema der Herstellung eines Scaffolds aus Balken unter Verwendung einer (2×2) -Spot-Matrix (Erläuterungen s. Text).

In **Abbildung 5.3.24** sind REM-Aufnahmen einer Gyroid-Struktur gezeigt. Die Strukturierung wurde nach **Strategie 1** durchgeführt. Dabei wurde zuerst das CAD-Modell der Gyroid-Einheitszelle (s. **Abbildung 5.3.24 (a)**) dem Fokusabstand von $190 \mu\text{m}$ bei einer NA von $0,45$ angepasst. Anschließend wurde das DOE so gedreht, dass bei einer Verschiebung des Probenstisches um die x - oder um die y -Koordinate die Probe jeweils entlang der Seitenlänge des durch die vier Foki gebildeten Quadrates verschoben wird. Es wurden insgesamt $10 \times 10 \times 4$ Einheitszellen in einer Zeit von 1 h 52 min erzeugt. Die Strukturierungsparameter sind die Scan-Geschwindigkeit $v_{scan} = 1$ mm/s, die Laserleistung $P_L = 5,7$ mW sowie der Slice- und Hatch-Abstand d_{slice} und d_{hatch} von 10 und $5 \mu\text{m}$. Es wurde ein Spacer der Dicke 2 mm verwendet und die Defokus-Korrektur deaktiviert. Dadurch wurde in Kauf genommen, dass die Struktur um den Defokus-Korrekturfaktor gestreckt wurde, aber auch gleichzeitig sichergestellt, dass bei der Aneinanderreihung der Einheitszellen in der axialen (z) Richtung kein Zwischenspalt durch mögliche Korrekturfehler entsteht. Δx und Δy wurde auf $380 \mu\text{m}$ und Δz auf $200 \mu\text{m}$ gesetzt. Δz wurde um $10 \mu\text{m}$ größer als die Höhe des Designs der Einheitszelle von $190 \mu\text{m}$ gewählt, was in etwa der Länge der bei den eingesetzten Parametern erzeugten Voxel entspricht.

Die REM-Aufnahmen des nach **Strategie 1** hergestellten Scaffolds zeigen einen hohen Detailgrad mit intakter Porenstruktur. Die Designtreue ist hingegen abweichend, da die Einheitszellen durch die fehlende Defokus-Korrektur um einen Faktor von ca. $1,5$ gestreckt wurden. Daher besitzt der Scaffold eine Höhe von $1,2$ statt $0,8$ mm.

Aus der Größe des Scaffolds von $1,9 \times 1,9 \times 1,2 \text{ mm}^3$ und der Herstellungszeit lässt sich eine Baurate von $2,3 \text{ mm}^3/\text{h}$ berechnen. Diese Baurate ist kleiner als die Bauraten, welche bei der Herstellung von Strukturen im Rahmen des Standardaufbaus in **Kapitel 5.3.2** und des Badaufbaus in **Kapitel 5.3.3** erzielt wurden, was an den verwendeten Parametern und insbesondere an der niedrigen Scan-Geschwindigkeit von 1 mm/s liegt. So ließe sich die Baurate mit einer Scan-Geschwindigkeit von 30 mm/s , welche für die Kantenlänge der Einheitszelle bei einem Beschleunigungsvermögen des Positioniersystems von 10 m/s^2 nach Gleichung (5.3.2) optimal ist, deutlich erhöhen. Mit Hilfe von Gleichung (5.3.2) lässt sich dann bei den gegebenen Slice- und Hatch-Parametern eine Baurate von etwa $16 \text{ mm}^3/\text{h}$ abschätzen.

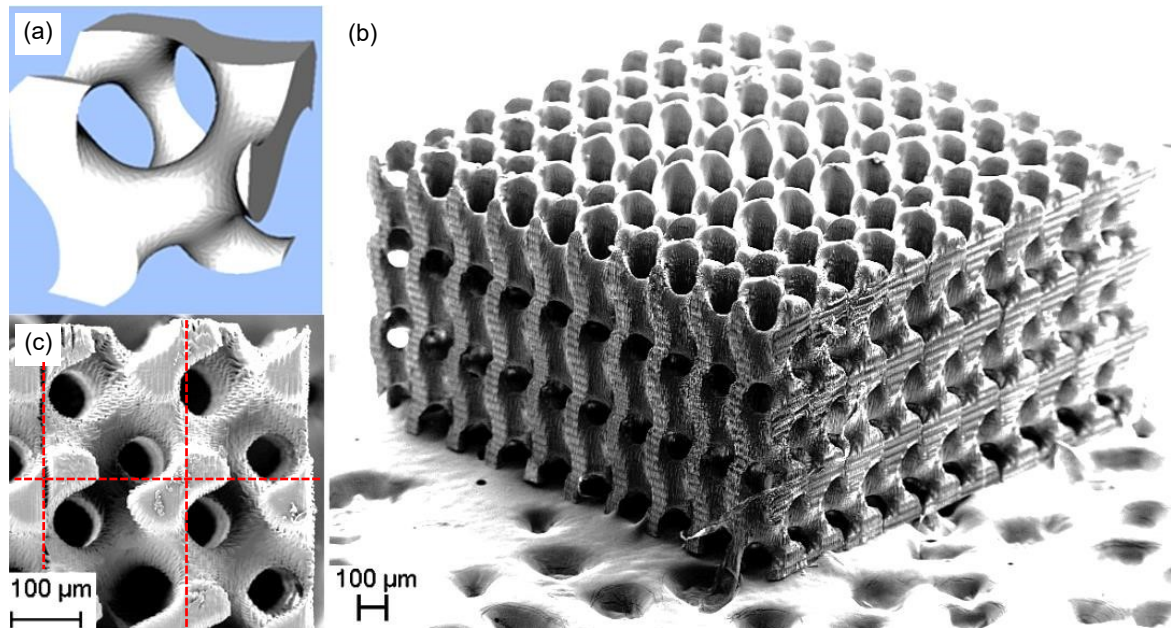


Abbildung 5.3.24: (a) CAD-Design der Gyroid-Einheitszelle, (b) REM-Aufnahme der gesamten Scaffold-Struktur und (c) Detail-REM-Aufnahme von vier simultan hergestellten Einheitszellen.

Abbildung 5.3.25 zeigt REM-Aufnahmen eines Scaffolds, welcher nach **Strategie 2** aus **Abbildung 5.3.23** hergestellt wurde. Die einzelnen Balken besitzen nach dem Design eine Länge von 3 mm , eine Höhe von $120 \mu\text{m}$ und eine Breite von $30 \mu\text{m}$. Der Scaffold besteht aus sieben Schichten. In jeder einzelnen Schicht wurden 40 Balken (4×10) aneinandergereiht. Der gesamte Scaffold wurde in einer Zeit von 70 min hergestellt; die Defokus-Korrektur wurde wieder deaktiviert. Weitere Strukturierungsparameter sind die NA von $0,45$, die Scan-Geschwindigkeit $v_{scan} = 10 \text{ mm/s}$, die Laserleistung $P_L = 10,8 \text{ mW}$ sowie der Slice- und Hatch-Abstand d_{slice} und d_{hatch} von 10 und $2,5 \mu\text{m}$. Die Dicke des Spacers betrug 2 mm . Δx und Δy wurde auf $333 \mu\text{m}$ und Δz auf $120 \mu\text{m}$ gesetzt.

Besonders wichtig für die Herstellung der Balken ist, dass das Hatchen bzw. die Scan-Richtung immer nur entlang der Balkenlänge erfolgt, da nur dann hohe Scan-Geschwindigkeiten sinnvoll einsetzbar sind. Das hat aber auch zur Folge, dass der Hatch-Abstand hinreichend gering gewählt sein muss, damit ein Überlapp der Linien gegeben ist, um ausreichend stabile Balken zu erzeugen. Wäre das nicht der Fall, würde über die ganze Höhe des Balkens keine Verbindung zwischen beieinanderliegenden Linien bestehen, was zu Deformationen bei der Entwicklung der Struktur führen würde. Wie man in **Abbildung 5.3.25 (a, b)** sehen kann, wurde der Hatch-Abstand für die verwendete Laserleistung hinreichend klein gewählt. Der Überlapp der parallelen Linien ist gegeben.

Die REM-Aufnahmen des nach **Strategie 2** hergestellten Scaffolds zeigen eine insgesamt gute Qualität, aber auch einige Defekte. Viele Balken sind nicht gerade, sondern leicht gebogen. Vor allem an der Seite ist eine Auswölbung eines Balkens sehr gut sichtbar, was auf unzureichende Anbindung des Balkens an die anderen Balken zurückzuführen ist. Für eine Optimierung empfiehlt es sich, entweder die Schichtabstände zu verkleinern oder die Laserleistung bzw. die Voxellänge zu erhöhen, um den Kontakt der Balken zueinander zu verbessern.

Aufgrund der deaktivierten Defokus-Korrektur sind die Balken sowie die gesamte Struktur wieder um einen Faktor von ca. 1,5 entlang der axialen (z) Richtung gestreckt. Die resultierende Größe entspricht somit etwa $3 \times 3 \times 1,3 \text{ mm}^3$, woraus sich unter Zunahme der Herstellungszeit, eine Baurate von ca. $10 \text{ mm}^3/\text{h}$ berechnen lässt. Eine Vergrößerung der Baurate wäre durch eine deutliche Vergrößerung der Scan-Geschwindigkeit leicht machbar, doch war die verwendbare Laserleistung aufgrund der hohen Verluste beim Durchgang des Lasers durch das Belichtungssetup zu gering (vgl. **Kapitel 5.3.4.1**), um bei höheren Scan-Geschwindigkeiten eine ausreichende Polymerisationsreaktion zu initiieren. Bei Verwendung einer für 3 mm Balkenlänge optimalen Scan-Geschwindigkeit von 120 mm/s könnte sonst eine Baurate von ca. $60 \text{ mm}^3/\text{h}$ bei sonst gleichen Prozessparametern erzielt werden.

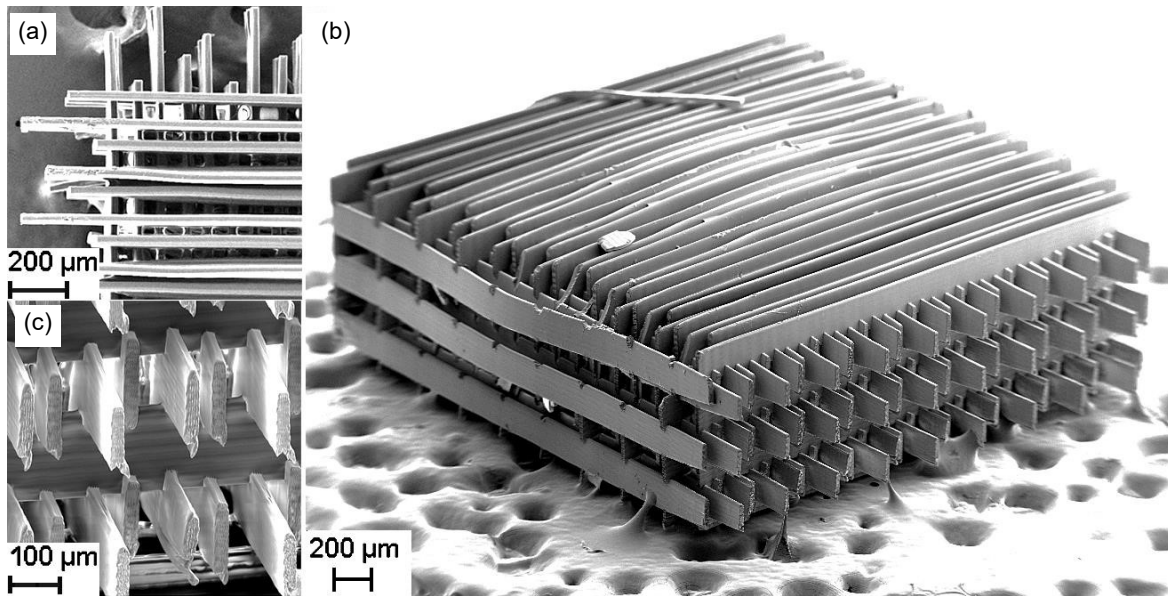


Abbildung 5.3.25: (a) Detail-REM-Aufnahme (Aufsicht), (b) REM-Aufnahme der gesamten Scaffold-Struktur und (c) Detail-REM-Aufnahme (Seitenansicht).

5.3.4.4 Zusammenfassung

Zur Herstellung von verschiedenen Strukturen wurde ein Standard-DOE, welches eine (2×2) -Spot-Matrix bei einem Divergenzwinkel von $8,1^\circ$ erzeugt, verwendet. Zudem wurden der experimentelle Aufbau, dessen Charakteristik, die Strategien und die Strukturierungsergebnisse skizziert und diskutiert.

Die Beugungseffizienz des DOEs war bei der eingesetzten Wellenlänge von 515 nm sehr gering. So verblieb bei Durchgang des Lichts durch das DOE ein großer Teil in der nichtbeugten nullten Ordnung, welche somit für sinnvolle Strukturierungen ausgeblendet werden musste.

Die simultane Strukturierung von vier gleichen Strukturen wurde an Hand von Drug-Delivery-Strukturen in OC-V mit 2 Gew.-% Ini2 demonstriert. Die hergestellten Strukturen weisen nur geringe Größenunterschiede auf, was zeigt, dass eine sehr homogene Leistungsverteilung zwischen den einzelnen Spots erreicht wurde. Die Strukturen zeigen einen hohen Detailgrad, wobei auch die seitlichen Einlässe zur hohlen Spitze der Drug-Delivery-Struktur deutlich sichtbar sind.

Die Herstellung einer einzigen Struktur mit dem DOE wurde an Hand von zwei Scaffold-Strukturen realisiert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt, welche beide unterschiedliche Vor- und Nachteile mit sich bringen.

Bei **Strategie 1** wurden Einheitszellen durch jeden einzelnen der vier Spots hergestellt, wobei die Größe der Einheitszelle auf die Spot-Abstände angepasst wurde. Auf diese Weise konnten beliebige Porendesigns realisiert werden. Der Scaffold wurde schließlich durch eine Aneinanderreihung von Einheitszellen aufgebaut. Ein Nachteil der Strategie ist allerdings, dass die maximale Länge einer am Stück zu schreibenden Linie

lediglich im Bereich der Kantenlänge der Einheitszelle liegt. Dies wirkt sich aufgrund des begrenzten Beschleunigungsvermögens des Positioniersystems auf die optimale Scan-Geschwindigkeit aus.

Der nach **Strategie 1** hergestellte Scaffold weist einen hohen Detailgrad und eine intakte Gyroid-Struktur auf. Aus der Größe des Scaffolds von $1,9 \times 1,9 \times 1,2 \text{ mm}^3$ und der Herstellungszeit von 1 h 52 min kann eine Baurate von $2,3 \text{ mm}^3/\text{h}$ berechnet werden.

Bei **Strategie 2** wird die Spot-Matrix über die gesamte Ausdehnung der Struktur hinweg bewegt. Somit können, bei entsprechend großen Strukturen oder Scaffolds, auch große Scan-Geschwindigkeiten von 100 mm/s und mehr für die Strukturierung mit dem Positioniersystem eingesetzt werden. Im einfachsten Fall können mit dieser Strategie einzelne Balken aneinandergereiht werden. Ein Nachteil der Strategie ist allerdings, dass das Porendesign nicht beliebig sein kann, sondern durch die Spot-Abstände der Matrix vorgegeben ist.

Der nach **Strategie 2** hergestellte Scaffold besteht aus sieben Schichten. In jeder einzelnen Schicht wurden 40 Balken aneinandergereiht, was in einer Gesamtgröße von etwa $3 \times 3 \times 1,3 \text{ mm}^3$ resultierte. Daraus wurde, unter Zunahme der Herstellungszeit, eine Baurate von $10 \text{ mm}^3/\text{h}$ berechnet. Der hergestellte Scaffold weist leichte Deformationen (Auswölbung, krumme Balken) auf, was auf mangelhafte Anbindung der Balken der verschiedenen Schichten untereinander zurückgeführt werden kann. Zur Optimierung wurde daher vorgeschlagen, entweder die Schichtabstände zu verkleinern oder die Laserleistung und damit die Voxellänge zu erhöhen.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass ein DOE prinzipiell erfolgreich und mit unterschiedlichen Strategien zur Herstellung von detailreichen Scaffolds durch die 2PP eingesetzt werden kann. Allerdings zeigt sich auch, dass die hier erzielten Bauraten nicht die Bauraten übertreffen, welche bei der Herstellung von Strukturen im Rahmen des Standardaufbaus in **Kapitel 5.3.2** und des Badaufbaus in **Kapitel 5.3.3** erreicht wurden. Dafür bedarf es weiterer Optimierung der Parameter und des Setups.

Eine hierfür sehr wichtige Maßnahme ist die Verminderung der Leistungsverluste durch das Setup (vgl. **Kapitel 5.3.4.1**). Erst wenn genügend Leistung hinter dem Objektiv zur Verfügung steht, können weitere Maßnahmen zur Prozessbeschleunigung angewendet werden. Um die Leistungsverluste zu minimieren, ist die Verwendung eines DOEs zu empfehlen, welches auf die Wellenlänge von 515 nm angepasst ist. Außerdem ist die Optimierung der Linsenanordnung zwischen DOE und Objektiv sinnvoll, um Leistungsverluste an der Apertur des Objektivs so gering wie möglich zu halten. Dabei muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass für die Ausnutzung der NA eine gute Ausleuchtung des Objektivs sehr wichtig ist.

Sind genügend Leistungsreserven vorhanden, dann sind konkrete Maßnahmen zur Prozessbeschleunigung sinnvoll. Diese können die Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit oder der Einsatz anderer DOEs mit mehr als vier Spots sein.

Wird **Strategie 1** für die Herstellung von Scaffold-Strukturen angewandt, dann sind lediglich moderate Scan-Geschwindigkeiten mit dem vorhandenen Positioniersystems anwendbar. Folglich muss bei Anwendung dieser Strategie die Verwendung möglichst vieler, paralleler Spots angestrebt werden. Das Potential dieser Strategie zeigt folgende Abschätzung. So kann unter Annahme einer (4×4) -Spot-Matrix, einer Kantenlänge der Einheitszelle von $190 \mu\text{m}$, einer bei einem Beschleunigungsvermögen von 10 m/s^2 optimalen Scan-Geschwindigkeit von 30 mm/s und einem Slice- und Hatch-Abstand von 15 und $10 \mu\text{m}$ mit Hilfe von Gleichung (5.3.2) eine Baurate von etwa $130 \text{ mm}^3/\text{h}$ berechnet werden. Für eine (11×11) -Spot-Matrix bei sonst gleichen Parametern schätzt man eine Baurate von $1 \text{ cm}^3/\text{h}$.

Bei der Verwendung von **Strategie 2** ist die optimale Scan-Geschwindigkeit und damit die Herstellungszeit von der Kantenlänge der Gesamtstruktur abhängig. Aber auch hier könnte durch die Verwendung möglichst vieler, paralleler Spots die Prozessgeschwindigkeit weiter erhöht werden.

Die Verwendung von durch DOEs erzeugte Multi-Spot-Arrays bringt allerdings auch einen schwerwiegenden Nachteil mit sich. So ist es bei deren Einsatz nur noch eingeschränkt möglich, beliebige und detaillierte äußere Scaffold-Formen zu erzeugen, da alle Spots nur in ihrer Gesamtheit bewegt werden können. Je mehr Spots eingesetzt werden, desto schlechter können so die äußeren Konturen des Scaffolds definiert werden. Abhilfe kann der Einsatz von Spatial Light-Modulatoren (SLM) schaffen, welche im Prinzip als dynamisch modulierbares DOE fungieren, womit gezielt, während der Strukturierung, einzelne Spots ein- und ausgeblendet wer-

den könnten. SLMs wurden auch schon erfolgreich für die Strukturierung in der 2PP eingesetzt (vgl. **Kapitel 2.2.6.3**), standen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht zu Verfügung.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren der Zwei-Photonen-Polymerisation von anorganisch-organischen Hybridpolymeren (ORMOCER®e) untersucht. Untersuchungsschwerpunkte bildeten dabei die theoretischen Betrachtungen der Wechselwirkung zwischen Laser und Hybridpolymer, die experimentelle Charakterisierung unterschiedlicher ORMOCER®e sowie die Aufskalierung der Technologie im Hinblick auf die Herstellung von Scaffold-Strukturen für die regenerative Medizin. Hierbei wurde u. a. ein innovativer Belichtungsaufbau entworfen und aufgebaut^[38], der es erlaubt makroskopische, poröse Scaffold-Strukturen mit minimalen Strukturgrößen im Bereich von wenigen Mikrometern herzustellen.

ORMOCER®e sind typischerweise für optische Anwendungen konzipiert, weisen allerdings z. T. biokompatible Eigenschaften auf. Das Material ORMOCER® MB-47 wurde von *M. Beyer* eigens für biologische Anwendungen synthetisiert^[71]. Es zeichnet sich durch Biokompatibilität, teilweiser Biodegradierbarkeit und hervorragende Strukturierbarkeit durch die Zwei-Photonen-Polymerisation aus.

Das in dieser Arbeit verwendete Mikrostrukturierungssystem beinhaltet im Wesentlichen einen Ultrakurz-puls laser, der 325 fs Pulse bei 1030 nm emittiert (verwendet wird die zweite Harmonische bei 515 nm), ein hochpräzises Positionierungssystem, bestehend aus drei luftgelagerten Lineartischen mit einer Reichweite von 10 cm (*y*-, *z*-Richtung) bzw. 15 cm (*x*-Richtung) sowie diversen Objektiven zur Fokussierung. Mit diesen Komponenten lassen sich komplexe dreidimensionale Strukturen mit minimalen Strukturgrößen von bis unter 100 nm erzeugen.

In **Kapitel 5.1** wurden theoretische Untersuchungen im Hinblick auf das Wechselwirkungsverhalten zwischen der fokalen Intensitätsverteilung und dem Materialsystem zur Bildung eines Voxels durchgeführt, wobei das technische Wechselwirkungsvolumen und das chemische Wechselwirkungsvolumen samt den reaktionskinetischen Abläufen separat betrachtet wurde.

Das technische Wechselwirkungsvolumen beschreibt die Wechselwirkung zwischen der fokalen Intensitätsverteilung und dem Materialsystem im Rahmen eines Schwellwertprozesses, der es erlaubt Strukturdimensionen unterhalb des Beugungslimits zu realisieren. Die theoretischen Untersuchungen diesbezüglich ergaben, dass sphärische Aberrationen die fokale Intensitätsverteilung (Intensity-Point Spread Function (IPSF)) in Abhängigkeit der Belichtungskonfiguration z. T. sehr stark beeinflussen. Darüber hinaus wurde durch Betrachtung des Schwellwertverhaltens ein mathematischer Zusammenhang zwischen der IPSF und der Leistungsabhängigkeit der Charakteristik des technischen Wechselwirkungsvolumens geschaffen.

Das chemische Wechselwirkungsvolumen beschreibt das tatsächliche Volumen der stattfindenden Polymerisationsreaktion. Dieses geht über das des technischen hinaus, was eine Folge von raumeinnehmendem Kettenwachstum im Rahmen von reaktionskinetischen Teilprozessen ist. Durch die Simulationen dieser reaktionskinetischen Abläufe wurde das leistungsabhängige, zeitliche Verhalten der Reaktionsteilnehmer (Radikale, Monomer, Photoinitiator) und des Vernetzungsgrades ermittelt. Die Simulationen wurden für sehr kurze Belichtungszeiten (< 10 ms) auf der Basis von gekoppelten Differentialgleichungen nach *Uppal & Shikolas*^[72] durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Teilchendiffusion sowie der Temperaturentwicklung als gering erachtet und in den Berechnungen vernachlässigt.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass eine geringe Belichtungszeit nicht unbedingt durch größere Laserleistungen ausgeglichen werden kann, um einen bestimmten Vernetzungsgrad zu erzielen. Vielmehr führt eine

höhere Leistung zu einem raschen Verbrauch des Photoinitiators im Reaktionsvolumen und damit einem schnelleren Erliegen der Polymerisationsreaktion. Um dennoch hohe Vernetzungsgrade erzielen zu können, sind die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und der Terminierung k_p und k_t sowie eine ausreichende Photoinitiatorkonzentration von entscheidender Bedeutung. Je größer das Verhältnis k_p/k_t , desto höhere Vernetzungsgrade können auch bei kurzen Belichtungszeiten realisiert werden, wobei ein wesentlicher Teil der Polymerisation als Dunkelreaktion stattfindet. Diese Erkenntnis ist für die Aufskalierung der Technologie der Zwei-Photonen-Polymerisation von großer Bedeutung, welche mit einer Verkürzung der Belichtungszeiten einhergehen muss.

Des Weiteren zeigen die Simulationen, dass das spatiale Konversionsprofil eines Voxels ein lokales Minimum im Zentrum aufweisen kann. Dieses Phänomen tritt dann auf, wenn aufgrund der applizierten Leistung, welche gemäß des Profils der IPSF im Zentrum am höchsten ist, der Photoinitiator im Zentrum rasch verbraucht wird.

In **Kapitel 5.2** wurde die Voxelbildung, das Vernetzungsverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften belichteter ORMOCER®e bei unterschiedlichen Parametern und Materialsystemen experimentell untersucht.

An Hand von Voxelfeldern wurden die Voxelgröße, das Aspektverhältnis und das Voxelvolumen bei unterschiedlichen Laserleistungen ermittelt. Die Ergebnisse wurden mit den berechneten technischen Wechselwirkungsvolumina verglichen, wobei die Differenz von tatsächlicher Voxelgröße und technischem Wechselwirkungsvolumen als eine weitere charakteristische Größe eingeführt wurde. Dabei zeigte sich, dass besonders die Voxellänge von der Länge des technischen Wechselwirkungsvolumens derart abweicht, dass dies nicht durch raumeinnehmendes Kettenwachstum im Rahmen der Reaktionskinetik erklärt werden kann. Mögliche Erklärungsansätze basieren hierbei auf Wechselwirkungseffekte zwischen Lichtfeld und Material. Beispielsweise könnten durch den nichtlinearen optischen Kerr-Effekt oder die Polymerisation selbst Brechzahlinhomogenitäten induziert werden, welche die Voxelbildung durch Selbstfokussierung beeinflussen^[79, 312]. Der Unterschied der Voxelbreite, also das laterale chemische Voxelwachstum, zur Breite des technischen Wechselwirkungsvolumens wurde hingegen mit Hilfe der Reaktionskinetik erklärt. Dabei zeigte sich, dass dieser Unterschied sowohl vom Material selbst als auch von der Fokussieroptik abhängt.

Des Weiteren wurde die Polymerisationsrate der unterschiedlichen Materialien aus der Auftragung des Voxelvolumens gegenüber der Laserleistung durch lineare Approximation bestimmt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Materialsysteme z. T. erhebliche Unterschiede aufweisen. Als das Materialsystem mit der höchsten Polymerisationsrate hat sich das auf Acrylaten als vernetzbare Gruppen basierende OC-V in Kombination mit dem *Irgacure*® *Oxo2* Photoinitiator herausgestellt. Aus diesem Grund wurde es für die Herstellung von makroskopischen Strukturen durch die Zwei-Photonen-Polymerisation bevorzugt verwendet.

Die unterschiedlichen Materialien wurden ferner mit Hilfe der μ -Raman-Spektroskopie auf ihr Vernetzungsverhalten untersucht. Konkret wurden hierbei Linienfelder unter Variation der Scan-Geschwindigkeit und der Laserleistung mit Hilfe der 2PP hergestellt und vermessen. Die Vernetzungsgrade wurden semi-quantitativ aus den Spektren ermittelt. Insgesamt wurden Vernetzungsgrade im Bereich zwischen 40 % und 60 % gemessen, wobei mit OC-V und 2 Gew.-% *Irgacure*® *Oxo2* die höchsten Vernetzungsgrade erzielt wurden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Konversionsgrade für die jeweiligen Materialsysteme bei allen Scan-Geschwindigkeiten sich auf einem im Rahmen der Fehlergrenzen gleichem Niveau befinden. Damit kann der durch Simulationen theoretisch prognostizierte Abfall des Sättigungskonversionsgrades mit zunehmender Scan-Geschwindigkeit mit entsprechend variierenden Belichtungszeiten nicht als verifiziert angesehen werden.

Die verschiedenen Materialsysteme wurden außerdem bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden zylindrische Formkörper unter verschiedenen Bedingungen (1PP, 2PP, verschiedene Photoinitiatorkonzentrationen) hergestellt und Druckfestigkeitsmessungen durchgeführt, sowie die Dichten und die Vernetzungsgrade aus den Formkörpern bestimmt.

Insgesamt wurden Elastizitätsmodule im Bereich zwischen 0,40 und 1,37 GPa und Bruchfestigkeitswerte zwischen 117 bis 310 MPa ermittelt. Es konnte festgestellt werden, dass die Konzentration des Photoinitiators das Vernetzungsverhalten und damit die mechanischen Eigenschaften der Formkörper stark beeinflusst. Während geringe Konzentrationen zu geringeren Vernetzungsgraden und niedrigen Elastizitätsmodulen

fürten, zeigten die Formkörper höherer Konzentration ein deutlich spröderes Verhalten mit höheren Vernetzungsgraden und Elastizitätsmodulen. Das höchste Elastizitätsmodul wurde an Hand von Formkörpern vermessen, welche aus OC-V mit 2 Gew.-% *Irgacure*[®] *Oxo2* hergestellt wurden.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die mechanischen Eigenschaften von durch 2PP hergestellten Formkörpern durch die applizierte Laserleistung beeinflussen lassen. Die Ursache hierfür ist, dass durch die Laserleistung die Voxelgröße und damit der Überlapp zwischen den Voxeln eingestellt werden kann. Im Bereich des Überlapps findet dann eine Doppelbelichtung des Materials statt, was zu höheren Vernetzungsgraden führen kann. Außerdem wurden durch die 2PP bei hinreichend großen Belichtungsleistungen auch Formkörper realisiert, welche höhere Elastizitätsmodule und Bruchfestigkeitswerte aufwiesen als Körper, welche durch UV-Belichtung hergestellt wurden.

Die Aufskalierung der Zwei-Photonen-Technologie wurde in **Kapitel 5.3** behandelt. Neben einer ausführlichen Diskussion zu den Herausforderungen diesbezüglich, wurden zwei Belichtungsstrategien zur Herstellung von makroskopischen Scaffold-Strukturen eingesetzt und optimiert. Hierbei ist insbesondere der Badaufbau hervorzuheben, der es erlaubte Strukturen von prinzipiell unbegrenzter Höhe mit Hilfe der Zwei-Photonen-Polymerisation herzustellen.

Eine wesentliche Herausforderung der Aufskalierung der 2PP ist die Beschleunigung des Prozesses. Aus den Betrachtungen geht hervor, dass für eine gravierende Beschleunigung der 2PP-Strukturierung neben der Scan-Geschwindigkeit auch das Beschleunigungsvermögen des Positionierungssystems entscheidend ist. Des Weiteren sind auch Parallelisierungsmethoden mit z. B. diffraktiven optischen Elementen nötig, um ausreichende Prozessgeschwindigkeiten zu erzielen.

Der Standardaufbau mit Luftobjektiven wurde dazu verwendet millimetergroße Strukturen mit hoher Qualität aus ORMOCER[®]en herzustellen. Auch wenn die maximale Strukturhöhe durch den Arbeitsabstand des Objektivs beschränkt ist, hat sich gezeigt, dass dieser Aufbau sich für die einfache Herstellung von millimetergroßen Test-Scaffold-Strukturen eignet, welche z. B. für Zellwachstumsversuche oder mechanische Belastungstest eingesetzt werden können. Das biodegradierbare MB-47 wurde hierbei ebenfalls erfolgreich eingesetzt und u. a. für die Herstellung von Drug-Delivery-Strukturen verwendet.

Der Badaufbau, basierend auf einem Materialbad mit durchsichtigem Boden, einem darin befindlichen und in der Vertikalen (z-Richtung) beweglichen Substrathalter sowie einer Belichtung von unten durch eine sich in der Ebene bewegende Fokussieroptik, wurde verwendet um eine Freiheitsstatue mit 2 cm Höhe sowie millimetergroße Scaffold-Strukturen mit Porengrößen im Bereich von 40 bis 500 μm in ORMOCER-V zu realisieren. Weitere Strukturierungsergebnisse mit z. T. anwendungsbezogenem Hintergrund sind die Gehörknöchelchen des menschlichen Ohrs in Lebensgröße, ein Scaffold in Form eines Steigbügels des menschlichen Ohrs, Test-Scaffold-Strukturen für mechanische oder biologische Untersuchungen sowie Drug-Delivery Strukturen. Es wurden Bauraten von bis zu 10 mm^3/h erzielt.

Bezüglich der Prozessgeschwindigkeit und Strukturhöhe wurde bei Weitem noch nicht das Potential des luftgelagerten Positioniersystems ausgeschöpft. Dafür bedarf es einer Gewichtsoptimierung des bestehenden Belichtungsaufbaus, um höhere Beschleunigungswerte und Scan-Geschwindigkeiten realisieren zu können. Unter Annahme einer effektiven Gewichtsoptimierung und der damit verbundenen Erhöhung der Beschleunigung auf 10 m/s^2 könnte eine Baurate bei einer Scan-Geschwindigkeit von 225 mm/s und einem Slice- und Hatch-Abstand von 15 und 10 μm von etwa 60 mm^3/h erzielt werden.

Im Rahmen der Aufskalierung wurde ebenfalls der experimentelle Einsatz von diffraktiven optischen Elementen zur Fokus-Multiplikation untersucht. Die Experimente wurden mit Hilfe eines Elements durchgeführt, welches eine 2 x 2 Punkte-Matrix neben der ungebeugten 0. Ordnung bereitstellt und Bestandteil eines experimentellen Setups war, welches aus Linsen, Blenden und einem Objektiv zur Fokussierung bestand. Mit Hilfe der erzeugten Spot-Matrix wurden zum einen simultan vier Drug-Delivery-Strukturen hergestellt und zum anderen einzelne Scaffold-Strukturen realisiert. In jedem Fall wurde eine Beschleunigung des Prozess bzw. eine Erhöhung der Polymerisationsrate um den Faktor 4 für die verwendeten Parameter erreicht. Bei der Herstellung der Scaffolds wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Während zum einen die Periodizität der inneren Scaffold-Struktur auf die Fokusabstände angepasst und damit simultan vier aneinandergereihte Einheitszellen hergestellt wurden, konnte zum anderen auch demonstriert werden, dass

durch die geschickte Bewegung der Fokusse eine ineinander verschobene Struktur möglich ist. Der Vorteil der letzteren Strategie ist, dass auf diese Weise eine komplette Schicht gescannt werden kann und damit hohe Scan-Geschwindigkeiten realisiert werden können. Die erzielten Bauraten waren dennoch nicht größer als die Bauraten, die mit einem einzelnen Spot im Rahmen des Standardaufbaus oder des Badaufbaus erreicht wurden. Hierfür bedarf es weiterer Optimierung der Parameter und des Setups.

Transmittiert fokussiertes Licht eine Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, dann tritt sphärische Aberration auf, welche sich durch die Verbreiterung des Fokus besonders in axiale Richtung bemerkbar macht. Da diese im Rahmen der verwendeten Belichtungsstrategien die Strukturierungsergebnisse nachweislich beeinträchtigen, wurden experimentelle Untersuchungen sowie Optimierungsroutinen diesbezüglich durchgeführt.

Im Zusammenhang mit dem Standardaufbau wurde eine Leistungsanpassung während der Strukturierung vorgenommen. Auf diese Weise wurde erreicht, dass bei variabler Fokustiefe im Material die maximale Intensität trotz sphärischer Aberration konstant gehalten wurde, wodurch sich die strukturelle Homogenität der Scaffolds entlang der axialen Richtung (optische Achse) deutlich verbesserte.

Des Weiteren wurde der Badaufbau dazu verwendet, die axiale Intensitätsverteilung in-situ für diskrete Fokustiefen unter der Verwendung eines Objektivs mit der NA von 0,60 abzubilden. Zu diesem Zweck wurde aus hergestellten Voxelfeldern eine Voxelfeldfunktion ermittelt und mit der axialen IPSF korreliert. Dabei wurde angenommen, dass sich das chemische Wechselwirkungsvolumen vernachlässigbar gering vom technischen Wechselwirkungsvolumen unterscheidet. Die experimentellen Ergebnisse zeigten deutlich die für sphärische Aberrationen typischen Nebenmaxima auf. Die Lage bzw. Abstände dieser entsprachen in guter Übereinstimmung den jeweiligen Simulationen. Schließlich wurde noch die sphärische Aberration durch den Korrekturring der Objektive für verschiedene Deckglasdicken korrigiert. Die resultierende IPSF wurde ebenfalls mit Hilfe des Badaufbaus abgebildet, wobei keinerlei Nebenmaxima gefunden werden konnten. Die Breite des Hauptmaximums konnte deutlich verringert werden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit erhebliche Fortschritte bei der Aufskalierung der 2PP zur Erzeugung von Scaffold-Strukturen für die regenerative Medizin erzielt wurden. Die erreichten Strukturdimensionen und die Bauraten übertreffen alle bis dato bekannten Ergebnisse. Dabei wurden auch durch theoretische Betrachtungen und experimentellen Methoden grundlegende Erkenntnisse über die Reaktionsdynamik der durch die Zwei-Photonen-Absorption initiierten Polymerisationsreaktion gewonnen. Nichtsdestotrotz sind einige Fragestellungen offen sowie Problematiken des Prozesses vorhanden, die für eine Realisierung von makroskopischen Scaffold-Strukturen gelöst werden müssen.

So sind die realisierten Bauraten noch zu gering, um in angemessener Zeit makroskopische Scaffold-Strukturen herzustellen, welche deutlich größer als 1 cm^3 sind. Aus diesem Grund müssen weitere Verbesserungen bezüglich der Scan-Geschwindigkeit sowie des Einsatzes von diffraktiven optischen Elementen zur Erhöhung der Polymerisationsrate erzielt werden. Da bei der Verwendung von Multi-Spot-Arrays, welche mit Hilfe gewöhnlicher diffraktiver optischer Elemente erzeugt wurden, die Realisierung von beliebigen und detaillierten äußeren Scaffold-Formen eingeschränkt ist, empfiehlt es sich den Einsatz von Spatial Light-Modulatoren zu verfolgen. Diese fungieren als dynamisch modulierbares DOE, mit dem einzelne Spots gezielt ein- und ausgeblendet und Spotabstände dynamisch variiert werden können. Schließlich ist es vorstellbar, den Spatial Light-Modulator mit dem Badaufbau zu kombinieren, um uneingeschränkte, große Strukturen in annehmbarer Zeit mit hochaufgelösten Details herstellen zu können. Dieses Vorgehen bedarf allerdings noch der tiefgreifenden Untersuchung der Potentiale des Spatial Light-Modulators.

Darüber hinaus weisen die theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Reaktionskinetik darauf hin, dass die Voxelentstehung ein komplexer Prozess ist, der möglicherweise auch durch nichtlineare optische Wechselwirkungseffekte abseits der Zwei-Photonen-Absorption beeinflusst wird. Daher sind hier weitere Untersuchungen und Berechnungen zu empfehlen, um z. B. den Einfluss einer intensitätsabhängigen Brechzahl auf die Voxelbildung quantifizieren zu können. Entsprechende Ergebnisse könnten schließlich dazu dienen, dass im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell zur Voxelbildung, welches auf der getrennten Betrachtung von technischen und chemischen Wechselwirkungsvolumen basiert, zu verbessern. Ein leistungsfähiges Modell, welches die Voxelbildung in Abhängigkeit des Materials und der Fokussieroptik präzise vorhersagen kann, wäre für das Erzielen optimaler Strukturierungsergebnissen ein Gewinn.

7. Englische Zusammenfassung

In this thesis, the two photon polymerization technique using ORMOCER®s was investigated thoroughly. The main aspects of matter were the theoretical investigations of the interaction between laser and polymer, the experimental characterization of the different ORMOCER®s, and the scale-up of the photon polymerization technique in order to fabricate scaffolds for the regenerative medicine. The latter was achieved by designing and building up an innovative exposure device^[38] which enables the fabrication of scaffold structures with minimal structure sizes of a view microns.

The experiments were done using UV sensitive anorganic-organic hybrid polymers, also known as ORMOCER®s. These are typically synthesized for optical applications, but some are also biocompatible. The ORMOCER® MB-47 was invented by *M. Beyer* for biological application and possesses biocompatibility, partial biodegradability, and advanced 2PP structuring behavior^[71].

The micro-structuring system used contains an ultra-short pulse laser which emits 325 fs pulses at 1030 nm (applied was 515 nm using second harmonic generation), a highly precise positioning system which consists of three air-bearing stages with a travel range of 10 cm (*y, z* direction) and 15 cm (*x* direction), respectively, and some objectives for focusing. With these components, complex three-dimensional structures with minimal structure size below 1 μm can be produced.

In **Capital 5.1**, theoretical studies of the interaction between the focal intensity distribution and the material, which defines voxel growth, were performed. Therefore, the technical interaction volume and the chemical interaction volume were separately investigated.

The technical interaction volume describes the threshold driven interaction between the focal intensity distribution and the material system, which allows the realization of structure sizes below the resolution limit (diffraction) of the wavelength used. The theoretical investigations showed that spherical aberration influences the focal intensity distributions (Intensity-Point Spread Function (IPSF)) which were calculated for different experimental exposure configuration. The results propose a severe influence with increasing focus depth into the material. Moreover, a formal relation between the IPSF and the technical interaction volume was derived by using the threshold assumption. By using the Gaussian beam assumption as IPSF, the analogy of the derived formula to the voxel growth model of *Serbin et al.*^[35] was recognized.

The chemical interaction volume represents the actual volume of the polymerization reaction. Its amount exceeds the technical interaction volume due to the space-consuming chain growth during the polymerization. By the simulation of the reaction kinetics of the polymerization, the time- and power-dependent behavior of the different reactants (radicals, monomer, photo initiator) as well as the degree of conversion was calculated. The simulations were done for very short exposure times (< 10 ms) by using a system of coupled differential equations which are based on a model invented by *Uppal & Shiakolas*^[72]. Therefore, the influence of diffusion and temperature was estimated to be small on short time scales and thus neglected.

The results of the simulations show that a short exposure time cannot be necessarily compensated by high laser powers to achieve a certain degree of conversion. Higher laser power leads rather to a swift consumption of the photo initiator and thus to a disruption of the polymerization. In order to achieve high degrees of conversions, the reactive rate coefficients of the propagation and termination k_p and k_T as well as a sufficient amount of photo initiator concentration is essential. The larger the ratio k_p/k_T the higher degree of conver-

sion can be realized even with short exposure times whereas a significant part of the reaction takes place during the dark period. This finding is important for the scale-up of the photon polymerization technique which has to involve shorter exposure times.

Moreover, the simulations show that the spatial profile of the degree of conversion can feature a central minimum. This phenomenon occurs when the central maximum intensity of the IPSF consumes the entire photo initiators in short times which leads to a disruption of the polymerization.

In **Capital 5.2**, the voxel growth, the behavior of conversion as well as the mechanical properties of hardened ORMOCER[®]s were experimentally investigated with different parameters and material systems.

By means of voxel fields, voxel sizes, aspect ratios and voxel volumes at different laser powers were determined. The results were compared with the calculated technical interaction volume, whereas the difference was invented as a new characteristic value. It has been shown that the voxel length deviates clearly from the length of the technical interaction volume which cannot be explained by space-consuming chain growth during the polymerization. Instead, it was assumed that this observation is reasoned by interaction effects between light and material (optical Kerr effect, polymerization) leading to an inhomogeneous refractive index distribution and thus to self-focusing and self-trapping^[79, 312]. In contrast to that, the difference between the voxel diameter and the diameter of the technical interaction volume was correlated with reaction kinetic influences.

Additionally, the dependency of the voxel volume on the laser power was linear approximated in order to determine the polymerization rate of different material systems. Here, strong differences between the materials were identified. The material with the highest polymerization rate was OC-V with the *Irgacure*[®] *Oxe02* photo initiator which consists of acrylates as cross-linkable group. Because of this, this material system was preferred for 2PP structuring of large scale structures.

The different materials were investigated concerning their conversion behavior by means of μ -Raman spectroscopy. Therefore, fields of lines were produced by 2PP with varying scan speed and laser power and measured. The degree of conversion was then semi-quantitative extracted from the spectra. All in all, the degrees of conversion were determined to be in the range of 40 to 60 % for all materials. The material with the highest degree of conversion was the OC-V with 2 wt.-% *Irgacure*[®] *Oxo2*. Moreover, the measurements showed that the degree of conversion for each material system does not vary with the scan speed (exposure time) within the limits of measurement error. Thus, the simulations from **Capital 5.1.3**, which predicted that shorter exposure times cannot be necessarily compensated by higher laser powers, could not be confirmed.

Furthermore, the mechanical properties of the different materials were characterized. Therefore, cylindrical samples were produced with different processes and parameters and tested with a compressive load. Also the densities and degrees of conversion were determined.

All in all, elastic moduli between 0,40 and 1,37 GPa and load failures between 117 and 310 MPa were measured. It was detected that the photo initiator concentration influences the conversion behavior and thus the mechanical properties of the samples. While low concentrations led to lower degrees of conversion and lower elastic moduli, the samples produced with higher concentrations were more brittle with higher degrees of conversion and elastic moduli. The highest elastic modulus was measured for samples which were produced in OC-V with 2 wt.-% *Irgacure*[®] *Oxo2*.

Moreover, the mechanical properties of samples produced with 2PP can be influenced by the utilized laser power. This is reasoned by the voxel sizes which can be adjusted by the laser power and which determine the overlap of vicinal voxels at distinct hatch and slice distances. In the overlap area double exposure takes place which can lead to higher degrees of conversion. It was found that with sufficient laser powers the 2PP leads to higher elastic moduli and load failures than the 1PP.

Capital 5.3 deals with the scale-up of the photon polymerization technique. After the discussion of the challenges, two exposure strategies were used to produce macroscopic scaffold structures. Especially, the vat setup has to be emphasized which can be used to build structures with basically unlimited structure heights by means of the 2PP technique.

One of the major challenges concerning the scale-up of the 2PP is the speed-up of the process. Therefore, the scan speeds as well as the acceleration of the positioning system play important roles. Moreover it was detected that further parallelizing techniques as the utilization of diffraction optical elements are needed in order to achieve a sufficient speed-up of the 2PP technology.

The standard exposure setup with air objectives was used to fabricate millimeter-sized structures in ORMOCER®s which high quality. Though the maximal achievable structure height is limited by the working distance of the objective used, the setup is suitable for the fabrication of macroscopic scaffolds which can be utilized for biological or mechanical testing. Moreover, the biodegradable MB-47 was successfully used for the fabrication of Drug Delivery structures.

The vat setup bases on a vat/bath as material reservoir with transparent bottom, a sample holder moveable in the vertical (z) direction, and an upside down x - y -scanning objective. The sample can be moved upwards which enables one to build structures whose heights are not limited by the working distance of the employed objective anymore. This setup was used to fabricate a model of the statue of liberty with a height of 2 cm and millimeter-sized scaffolds with pore sizes in the area between 40 and 500 μm in ORMOCER®-V. Moreover, the human ossicles in life size, a scaffold in the shape of the human stapes, different test scaffold structures for mechanical and biological investigations and drug delivery structures were build. The achieved maximum building rate was 10 mm^3/h .

So far, the speed-up and scale-up potentials of the air-bearing positioning system haven't been exhausted when using the vat setup. Therefore, the setup has to be optimized regarding weight and stability in order to realize higher accelerations of up to 10 m/s^2 . This would enable build rates of up to 60 mm^3/h with a scan speed of 224 mm/s and slice and hatch distances of 15 and 10 μm .

Moreover, the speed-up by means of diffractive optical elements was experimentally investigated. Therefore, an optical setup was constructed which includes the diffractive optical element, some lenses, an objective, and a blind to blank the zero order. By this a 2 x 2 spot matrix was generated which was used for the simultaneous fabrication of four drug delivery structures and the production of single scaffold structures. In both cases an increase of the polymerization rate was achieved regarding to structuring without diffractive optical elements. For the fabrication of the scaffold structures two different scan strategies were performed. Using the first one, a scaffold was built up by the simultaneous structuring of four scaffolds' gyroid unit cells. After finishing these cells, more cells were stitched to them until a millimeter-sized scaffold was achieved. For this strategy, it's important that the size of the unit cell design is adjusted to the focal matrix distances. With the second strategy a scanning of the whole spot matrix along the whole scaffold flank is performed. By this it was possible to produce a pile of interleaved beams which represents a woodpile-like scaffold. The fact that the produce lines of each layer are as long as scaffold flank leads to the advantage that higher scan speeds and thus build rates can be achieved than with the first strategy. Nevertheless, the realized maximum build rates weren't exceeding the build rates which were reached by using the standard setup or the vat setup. Thus, more optimization of parameters and setup is needed.

If focused laser lights transmits through an interface of two materials with different refractive indices, spherical aberration occurs which leads to blurring of the focal intensity distribution especially in the axial direction. When using air objectives this blurring affects the structuring results. Hence theoretical and experimental investigations were done in order to optimize exposure routines.

When using the standard exposure setup, power adoption was performed during the structuring process which allows holding the maximum focal intensity constant at varying focal depths in the presence of spherical aberration influences. By this, a clear improvement of the scaffolds' quality and homogeneity along the axial direction was achieved.

Furthermore, the vat setup with the NA 0.60 objective was used to perform an experimental in situ mapping of the focal axial intensity distribution for different focal depths. A voxel field function was extracted from produced voxel fields and correlated with the axial intensity distribution. Therefore, it was assumed that the chemical interaction volume is equal to the technical interaction volume. The experimental results showed clearly the presence of side maxima which are typical for spherical aberration influences. The distances between them were predicted quite exactly by theoretical simulations. Finally, the spherical aberrations were

reduced by the correction collar of the objective. The resulting intensity distribution was also mapped with the vat setup and no side maxima were found for the experimental intensity distribution. Moreover the contrast of the main maximum was clearly improved.

Overall, it can be concluded that within this work a noticeable progress in the scale-up of the two-photon polymerization technique was achieved which is important for the fabrication of scaffold structures for the regenerative medicine. The realized structure dimensions and build rates exceed all, so far, known specifications of structures fabricated by two-photon polymerization. Moreover, basic knowledge of the most important aspects of the scale-up was discovered by thoroughly theoretical and experimental investigations.

Nevertheless, there is still much improvement necessary to establish the two photon polymerization technique as a competitive tool for the production of scaffold structures which are larger than 1 cm^3 . Higher scan speeds and advanced setups with diffractive optical elements must be applied to achieve build rates in the range over $1 \text{ cm}^3/\text{h}$. Due to the lack in flexibility of usual diffractive optical elements, it is recommended to use spatial light modulators which are dynamic adjustable diffractive optical elements. With them it is possible to vary the spot intensity distribution, spot number as well as the spot distances during the process. Finally, it is imaginable that in future the vat setup combined with a spatial light modulator can be used for the fabrication of large macro structures with finest details in adequate time. But therefore, it is necessary to perform thoroughly investigations concerning the potentials of spatial light modulators.

Moreover, the theoretical and experimental investigations on the reaction kinetics show that voxel growth is a complex process which is possibly affected by nonlinear optical interactions aside from the two-photon absorption phenomenon. Thus, intensive study should be done in order to, for example, quantify the influence of an intensity-dependent refractive index on the voxel growth. Maybe, results could be used to improve the voxel growth model of this work which bases on the separate consideration of the technical and chemical interaction volumes. A powerful tool enabling the precise prediction of voxel growth characteristics depending on material and focusing optics would help to improve the detail quality of fabricated scaffolds.

8. Anhang

8.1 Mathematische Beschreibung eines fokussierten Lichtstrahls durch eine Grenzfläche

8.1.1 Vektorielle Beugungstheorie

Zur Berechnung der fokalen Feld- bzw. Intensitätsverteilung unter Einfluss der sphärischen Aberration wird auf die vektorielle Theorie unter Debye'scher Näherung zurückgegriffen, welche auf dem Brechungsintegral von *Richard & Wolf*^[105] basiert und von *Török & Varga*^[109] für vielschichtige Medien erweitert wurde. Die folgenden Herleitungen beschränken sich auf ein zweischichtiges Medium, da Medien mit einer höheren Anzahl von Schichten in analoger Weise behandelt werden und die Einfachheit und Nachvollziehbarkeit der Berechnung im Vordergrund steht. Aus dem gleichen Grund wird auch nur das elektrische Feld betrachtet und auf die Herleitung für die Gleichungen des magnetischen Feldes verzichtet. Für eine eingehendere Behandlung der vektoriellen Theorie zur Beschreibung von fokussierten Lichtstrahlen beim Durchgang durch vielschichtige Medien empfehlen sich, außer den bereits genannten Referenzen, auch jene von *Nasse et al.*^[110] und *Török et al.*^[346].

Das Vorgehen zur Lösung des Problems gestaltet sich wie folgt. Ausgehend von der Debye'schen Näherung (unendlich große Fresnel-Zahlen) wird das elektrische Feld eines stark fokussierten Strahls durch ein Superpositionsintegral über divergente, ebene Wellen ausgedrückt. Propagiert der fokussierte Strahl durch die Grenzfläche zweier unterschiedlicher Medien, kann für jedes Medium ein solches Integral separat aufgestellt werden. Dabei müssen beide Ausdrücke an der Grenzfläche im gleichen elektrischen Feld resultieren. Aus diesem Grund wird das Integral des ersten Mediums als Randbedingung für das des zweiten Mediums verwendet und zudem die Fresnel'sche Brechung berücksichtigt. Man erhält letztendlich drei unterschiedliche Integrale, welche die Berechnung des elektrischen Feldes am Punkt P aus der Pupillenfunktion $A(\theta_1)$ und der gegebenen Aberrationsfunktion $\psi(\theta_1, \theta_2, -d)$ erlauben.

Es wird ein optisches System nach **Abbildung 8.1.1** angenommen. Die Punktlichtquelle bei $z = -\infty$ sendet monochromatisches linear polarisiertes Licht, welches durch eine Apertur-begrenzte Linse durch eine Grenzfläche hindurch fokussiert wird. Als Koordinatenursprung wird der ungebrochene Fokuspunkt O verwendet. Die Größe der Apertur Σ und der Abstand des Fokuspunktes von der Apertur werden als groß gegenüber der Wellenlänge angenommen (große Fresnel-Zahlen).

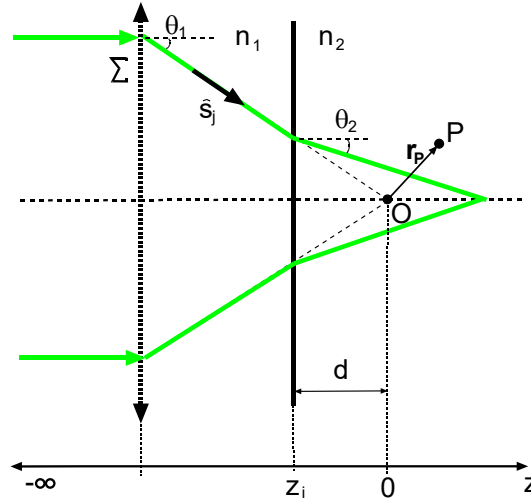


Abbildung 8.1.1: Skizzierte Darstellung der Propagation eines fokussierten Lichtstrahls durch eine ebene Grenzfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 (nach [109, 346]).

Des Weiteren wird das elektrische Feld als harmonisch in der Zeit betrachtet. Das zeitunabhängige elektrische Feld kann nun für ein homogenes Medium in eine Überlagerung von ebenen Wellen entwickelt werden^[105]. Dies bedeutet, dass sich das elektrische Feld im ersten Medium an der Grenzfläche $z_i = \lim_{\delta \downarrow 0} (f - d + \delta)$ darstellen lässt als

$$\vec{E}_1(x, y, z_i) = -\frac{ik_1}{2\pi} \iint_{\Omega_1} \frac{\vec{a}(s_{1x}, s_{1y})}{s_{1z}} \exp[ik_1(s_{1x}x + s_{1y}y + s_{1z}z_i)] ds_{1x} ds_{1y} \quad (8.1.1)$$

mit $\hat{s}_j = (s_{jx}, s_{jy}, s_{jz})$ als Einheitsvektor im j -ten Medium entlang des Strahls, \vec{a} als elektrischer Feldstärkevektor des ungestörten elektrischen Feldes an der Austrittsapertur Σ , k_j als Wellenzahl und Ω_j als der durch die Strahlen aufgespannte Raumwinkel. Das transmittierte Feld im zweiten Medium nahe der Grenzfläche mit $z_i = \lim_{\delta \downarrow 0} f - d - \delta$ ist gegeben durch:

$$\vec{E}_2(x, y, z_i) = -\frac{ik_1}{2\pi} \iint_{\Omega_1} \frac{\hat{M}\vec{a}(s_{1x}, s_{1y})}{s_{1z}} \exp[ik_1(s_{1x}x + s_{1y}y + s_{1z}z_i)] ds_{1x} ds_{1y} \quad (8.1.2)$$

mit dem Operator \hat{M} , der den Einfluss der Grenzfläche auf den Feldstärkevektor \vec{a} beschreibt und eine Funktion der Divergenzwinkel θ_1 und θ_2 und der Brechzahlen n_1 und n_2 ist. Das elektrische Feld im zweiten Medium an einem Punkt P mit Ortsvektor $\vec{r}_p = (x, y, z)$ kann nun in analoger Weise als eine Superposition ebener Wellen ausgedrückt werden. Es gilt:

$$\vec{E}_2(\vec{r}_p) = -\frac{ik_2}{2\pi} \iint_{\Omega_2} \vec{F}(\hat{s}_2) \exp[ik_2\hat{s}_2\vec{r}_p] ds_{2x} ds_{2y} \quad (8.1.3)$$

mit der Funktion $\vec{F}(\hat{s}_2)$. Diese Funktion ist unbekannt und muss nun im Folgenden bestimmt werden. Hierfür wird zuerst ein Zusammenhang zwischen \hat{s}_1 und \hat{s}_2 hergestellt und dabei die vektorielle Form des Snellius'schen Brechungsgesetzes genutzt:

$$k_2\hat{s}_2 - k_1\hat{s}_1 = (k_2\cos\theta_2 - k_1\cos\theta_1)\vec{u} \quad (8.1.4)$$

mit \vec{u} als Normalenvektor der Grenzfläche und $\theta_j = (\hat{s}_j, \vec{u})$. Hieraus folgt:

$$k_2s_{2x} = k_1s_{1x} \quad \text{und} \quad k_2s_{2y} = k_1s_{1y} \quad (8.1.5)$$

Jetzt kann eine Koordinatentransformation von Gleichung (8.1.3) durchgeführt werden. Man erhält

$$\vec{E}_2(\vec{r}_P) = -\frac{ik_2}{2\pi} \iint_{\Omega_2} \vec{F}(\hat{s}_2) \exp[ik_2 \hat{s}_2 \vec{r}_P] \times \mathbf{J}_0(s_{1x}, s_{1y}; s_{2x}, s_{2y}) ds_{1x} ds_{1y} \quad (8.1.6)$$

mit der Jacobi-Determinante $\mathbf{J}_0 = (k_1/k_2)^2$ und $\hat{s}_2 = f(\hat{s}_1)$. Diese Gleichung muss den Randbedingungen genügen, welche durch Gleichung (8.1.2) repräsentiert wird. Durch einen Vergleich von Gleichung (8.1.2) mit Gleichung (8.1.6) folgt für die Funktion $\vec{F}(\hat{s}_2)$:

$$\vec{F}(\hat{s}_2) = \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{\vec{M}\vec{a}(s_{1x}, s_{1y})}{s_{1z}} \exp[-id(k_1 s_{1z} - k_2 s_{2z})] . \quad (8.1.7)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (8.1.7) in Gleichung (8.1.6) erhält man:

$$\vec{E}_2(\vec{r}_P) = -\frac{ik_1}{2\pi} \iint_{\Omega_2} \frac{\vec{M}\vec{a}(s_{1x}, s_{1y})}{s_{1z}} \exp[-id(k_1 s_{1z} - k_2 s_{2z})] \cdot \exp[ik_2 s_{2z} z] \exp[ik_1 (s_{1x} x + s_{1y} y)] ds_{1x} ds_{1y} . \quad (8.1.8)$$

Dieser Ausdruck repräsentiert das elektrische Feld am fokusnahen Punkt P für den Fall des Vorhandenseins einer Grenzfläche zwischen der Austrittsapertur mit dem elektrischen Feldstärkevektor \vec{a} und dem Punkt P .

Im Folgenden soll nun der elektrische Feldstärkevektor im zweiten Medium $\vec{c} = \vec{M}\vec{a} = \vec{E}^{(2)}$ bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird die Lösung aus Gleichung (8.1.8) in eine vereinfachte und anschaulichere Darstellung umgewandelt. Die Integrationsvariablen werden durch Kugelkoordinaten ersetzt, welche mit den Einheitsvektoren \hat{s}_j und dem Ortsvektor \vec{r}_P im Zusammenhang stehen. Es gilt:

$$\hat{s}_j = \sin\theta_j \cos\phi \hat{l} + \sin\theta_j \sin\phi \hat{m} + \cos\theta_j \hat{n} \quad \text{und} \quad (8.1.9)$$

$$\vec{r}_P = r_P^K (\sin\theta_P \cos\phi_P \hat{l} + \sin\theta_P \sin\phi_P \hat{m} + \cos\theta_P \hat{n}),$$

mit den Einheitsvektoren \hat{l}, \hat{m} und \hat{n} des kartesischen Koordinatensystems und den Kugelkoordinaten r^K, ϕ und θ , wobei $r^K > 0$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ und $0 \leq \theta \leq \pi$ ist. Mit der Jacobi-Determinante $\mathbf{J} = \sin\theta_1 \cos\theta_1$ folgt für die Transformation des Differentials

$$ds_{1x} ds_{1y} = \sin\theta_1 \cos\theta_1 d\theta_1 d\phi. \quad (8.1.10)$$

Anschließend werden die Kugelkoordinaten r_P^K durch $r_P^Z/\sin\theta_P$ bzw. $z_P/\cos\theta_P$ und der Feldvektor \vec{c} durch $\vec{E}^{(2)}$ ersetzt. Man erhält einen Ausdruck des Feldes mit den Zylinderkoordinaten (r_P^Z, ϕ_P, z_P) und mit der Aberrationsfunktion $\psi = \psi(\theta_1, \theta_2, -d)$ aus Gleichung (2.2.19):

$$\vec{E}_2(r_P^Z, \phi_P, z_P) = -\frac{ik_1}{2\pi} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \vec{E}^{(2)} \exp[ik_0 \psi] \times \exp[ik_1 r_P^Z \sin\theta_1 \cos(\phi - \phi_P)] \times \exp[ik_2 z_P \cos\theta_2] \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi \quad (8.1.11)$$

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung von $\vec{E}^{(2)} = \vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)}$ wird eine linear polarisierte Lichtwelle mit dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}^{(0)} = (E_0, 0, 0)$ angenommen, welcher auf die Linse trifft. Da im Folgenden die Effekte an der Grenzfläche eine wichtige Rolle spielen, empfiehlt es sich den Feldvektor in die unterschiedlichen Komponenten der Polarisation aufzuspalten. E_s stellt hierbei die Komponente der s -Polarisation und E_p die der p -Polarisation dar. Des Weiteren wird das Koordinatensystem rotiert und man erhält neue Koordinaten

mit den Komponenten (p, s, ξ) , wobei es so definiert wird, dass $E_\xi = 0$ gilt. Man kann nun den elektrischen Feldvektor $\vec{E}_{(p,s,\xi)}^{(1)}$ nach der Linse durch die folgende Operation gewinnen:

$$\vec{E}_{(p,s,\xi)}^{(1)} = A(\theta_1) \mathbf{P}^{(1)} \mathbf{L} \mathbf{R} \vec{E}_{(x,y,z)}^{(0)}. \quad (8.1.12)$$

Die Pupillenfunktion für die Belichtung

$$A(\theta_1) = \exp \left[-\beta_G^2 \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \alpha^*} \right] \cos^{1/2} \theta_1 \quad (8.1.13)$$

erlaubt die Berücksichtigung eines Gauß'schen Intensitätsprofils (z. B. durch eine TEM₀₀-Mode), welche durch den Füllfaktor β_G parametrisiert ist. Er gibt das Verhältnis des Aperturradius zum Strahlradius an. Des Weiteren besteht ein Zusammenhang zwischen der NA und dem halben Öffnungswinkel des Objektivs α durch $NA = n_1^* \sin \alpha^*$, wobei im Falle, dass das erste Medium dem Design der Fokussieroptik entspricht, $n_1^* = n_1$ und $\alpha^* = \alpha$ gilt. Setzt man $\beta_G = 0$ erhält man für $A(\theta_1)$ die klassische Pupillenfunktion $A(\theta_1) = \sqrt{\cos \theta_1}$, welche die Abbe'sche Sinusbedingung^[106, 347] für Mikroskop-Objektive erfüllt und aus einer konstant einstrahlenden Intensität resultiert.

Die Matrizen aus Gleichung (8.1.12) sind generalisierte Jones-Matrizen und gegeben durch

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{L} = \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & 0 & \sin \theta_1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta_1 & 0 & \cos \theta_1 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{P}^{(1)} = \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & 0 & -\sin \theta_1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_1 & 0 & \cos \theta_1 \end{bmatrix}. \quad (8.1.14)$$

Die Matrix \mathbf{R} beschreibt die Koordinatentransformation für eine Rotation um die z-Achse, Matrix \mathbf{L} die Änderung des elektrischen Feldes beim Durchgang durch die Linse und die Matrix $\mathbf{P}^{(1)}$ beschreibt die Rotation des Koordinatensystems, welche die E_s - und E_p -Komponenten mit $E_\xi = 0$ generiert. Interessant ist die Tatsache, dass sich die Matrizen \mathbf{L} und $\mathbf{P}^{(1)}$ gegenseitig auslöschen, da im betrachteten Fall ($E_z^{(0)} = 0$) die Matrix $\mathbf{P}^{(1)}$ die Inverse der Matrix \mathbf{L} ist ($\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{L}^{-1}$).

Das elektrische Feld im zweiten Medium $\vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)}$ ist gegeben durch

$$\vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)} = \mathbf{R}^{-1} [\mathbf{P}^{(2)}]^{-1} \mathbf{I} \vec{E}_{(p,s,\xi)}^{(1)} \quad (8.1.15)$$

mit

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \tau_p & 0 & 0 \\ 0 & \tau_s & 0 \\ 0 & 0 & \tau_p \end{bmatrix}, \quad [\mathbf{P}^{(2)}]^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & 0 & \sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{R}^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (8.1.16)$$

wobei die Matrix \mathbf{I} die Effekte (Transmission, Reflexion) an der Grenzfläche der Medien, die Matrix $[\mathbf{P}^{(2)}]^{-1}$ die Rücktransformation ins (p, s, z) -System und \mathbf{R}^{-1} die inverse Rotation um die z-Achse beschreiben. Dabei sind die Matricelemente von \mathbf{I} die Fresnel-Transmissions-Koeffizienten, die gegeben sind durch

$$\tau_s = \frac{2 \sin \theta_2 \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad \text{und} \quad \tau_p = \frac{2 \sin \theta_2 \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)}. \quad (8.1.17)$$

Aus den Gleichungen (8.1.13) und (8.1.15) bis (8.1.17) können nun die Komponenten des elektrischen Feldvektors $\vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)}$ im zweiten Material berechnet werden. Mit $E_0 = 1$ gilt:

$$\vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)} = A(\theta_1) \begin{pmatrix} \tau_p \cos \theta_2 \cos^2 \phi + \tau_s \sin^2 \phi \\ \tau_p \cos \theta_2 \sin \phi \cos \phi - \tau_s \sin \phi \cos \phi \\ -\tau_p \sin \theta_2 \cos \phi \end{pmatrix}. \quad (8.1.18)$$

Das elektrische Feld am Punkt P ist durch die Gleichung (8.1.11) und den Feldvektor $\vec{E}_{(x,y,z)}^{(2)}$ aus Gleichung (8.1.18) vollständig bestimmt. Es kann nun die fokale Intensitätsverteilung $IPSF(r_P^z, \phi, z_P)$ durch

$$PSF(r_p^z, \phi, z_p) = |\vec{E}_2(r_p^z, \phi, z_p)|^2 = |E_{2x} + E_{2y} + E_{2z}|^2 \quad (8.1.19)$$

berechnet werden. Durch Einsetzen von Gleichung (8.1.18) in Gleichung (8.1.11) und die Ausführung des Integrals über ϕ mit Hilfe von

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin(n\phi)}{\cos(n\phi)} \exp[i\rho \cos(\phi - \gamma)] d\phi = 2\pi i^n J_n(\rho) \frac{\sin(n\gamma)}{\cos(n\gamma)} \quad (8.1.20)$$

mit der Besselfunktion J_n der Ordnung n , erhält man die Komponenten von $\vec{E}_2(r_p^z, \phi, z_p)$ [105]:

$$\begin{aligned} E_{2x} &= I_0 + I_2 \cos(2\phi), \\ E_{2y} &= I_2 \sin(2\phi) \quad \text{und} \\ E_{2z} &= -2iI_1 \cos(\phi), \end{aligned} \quad (8.1.21)$$

mit den Integralen I_0 , I_1 und I_2 , welche definiert sind durch :

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_0^\alpha A(\theta_1) \sin\theta_1 \exp[ik_0\psi(\theta_1, \theta_2, -d)] \cdot (\tau_s + \tau_p \cos\theta_2) J_0(k_1 r_p^z \sin\theta_1) \exp(ik_2 z_p \cos\theta_2) d\theta_1, \\ I_1 &= \int_0^\alpha A(\theta_1) \sin\theta_1 \exp[ik_0\psi(\theta_1, \theta_2, -d)] \cdot \tau_p \sin\theta_2 J_1(k_1 r_p^z \sin\theta_1) \exp(ik_2 z_p \cos\theta_2) d\theta_1 \quad \text{und} \\ I_2 &= \int_0^\alpha A(\theta_1) \sin\theta_1 \exp[ik_0\psi(\theta_1, \theta_2, -d)] \cdot (\tau_s + \tau_p \cos\theta_2) J_2(k_1 r_p^z \sin\theta_1) \exp(ik_2 z_p \cos\theta_2) d\theta_1. \end{aligned} \quad (8.1.22)$$

Mit den Gleichungen (8.1.19), (8.1.21) und (8.1.22) ist schließlich eine komfortable und genaue Lösung des Problems gegeben. Es ist interessant zu sehen, dass für $n_1 = n_2 = 1$ und damit $\theta_1 = \theta_2$ und $d = 0$, die Integrale identisch mit denen von *Richards & Wolf* [105] sind. Hier zeigt sich, dass die Konsistenz der vektoriellen Beugungstheorie unter Einfluss von sphärischer Aberration zu den Ergebnissen der Theorie ohne Aberration gegeben ist. Die Behandlung des magnetischen Feldes erfolgt auf die gleiche Weise und führt auf ein sehr ähnliches Gleichungssystem [346].

8.1.2 Skalare Näherung

Die Integralbeiträge I_1 und I_2 aus den Gleichungen in (8.1.22) sind für kleine NAs so klein, dass sie vernachlässigt werden können [108]. Nur für große NAs leisten sie einen merklichen Beitrag, wobei auch dann der größte Beitrag durch I_0 repräsentiert wird. Aus diesem Grund kann eine skalare Approximation durchgeführt werden, welche gleichbedeutend mit der Vernachlässigung der Depolarisation des Lichts durch das Objektiv ist. Diese Annahme ist für Divergenzwinkel kleiner 45° gültig, doch auch für Objektive mit einer NA von 1,4 ist der entstehende Fehler nur gering [108]. Die IPSF vereinfacht sich für $I_1 = I_2 = 0$ zu:

$$IPSF(r_p^z, \phi, z_p) = \left| \int_0^\alpha A(\theta_1) \sin\theta_1 \exp[ik_0\psi(\theta_1, \theta_2, -d)] \cdot (\tau_s + \tau_p \cos\theta_2) J_0(k_1 r_p^z \sin\theta_1) \cdot \exp(ik_2 z_p \cos\theta_2) d\theta_1 \right|^2 \quad (8.1.23)$$

An Hand dieser vereinfachten Darstellung können leicht die einzelnen Faktoren interpretiert werden. $A(\theta_1)$ ist die in Gleichung (8.1.13) definierte Pupillenfunktion, $J_0(k_1 r_p^z \sin\theta_1)$ die Bessel-Funktion. Der Phasenfaktor $\exp[ik_0\psi(\theta_1, \theta_2, -d)]$ beinhaltet die Aberrationsfunktion und stellt damit die Aberration selbst dar.

Der Amplitudenfaktor ($\tau_s + \tau_p \cos\theta_2$) beschreibt die Transmission durch die Grenzfläche der verschiedenen Polarisationen durch die Fresnel-Transmissions-Koeffizienten. $\exp(ik_2 z_p \cos\theta_2)$ ist der Defokus-Phasen-Faktor, welcher die Verschiebung der Fokusposition beschreibt.

8.2 Einfluss der Teilchendiffusion auf die Reaktionskinetik

Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Stärke der Diffusion bzw. für die Beweglichkeit der Teilchen und kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung^[303] für kugelförmige Teilchen in Flüssigkeiten berechnet werden. Hierzu muss die Temperatur T des Mediums, die dynamische Viskosität η des Mediums sowie der Durchmesser d_{Teilchen} des Teilchens bekannt sein. Die dynamische Viskosität des Mediums ist ebenfalls abhängig von der Temperatur und nimmt nach der Arrhenius-Andrade-Beziehung^[348] mit zunehmender Temperatur ab. Daraus folgt eine nichtlineare Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur. Allerdings muss im Falle eines Hybridpolymers, wie es z. B. das OC-I ist, beim Ablauf einer Polymerisationsreaktion davon ausgegangen werden, dass die Viskosität mit steigendem Grad der Vernetzung stark zunimmt^[165]. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass der Diffusionskoeffizient während der Reaktion nicht steigt, sondern abnimmt.

Die bei der radikalischen Polymerisation beteiligten Teilchen und Moleküle unterliegen der Diffusion. Man unterscheidet die Moleküle des Photoinitiators, des Hybridpolymers (Oligomer), des Radikalfängers (v. a. O_2) und die Radikale des Photoinitiators und des Oligomers, welche sich z. T. durch unterschiedliche Größen unterscheiden. Bei den Radikalen des Oligomers ist zu beachten, dass deren Größen durch die Kettenbildung während der Propagation der Polymerisation im Durchschnitt noch stark steigt. So besteht ein Unterschied von etwa ein bis zwei Größenordnungen zwischen den kleinsten Radikalen (Fragment des Photoinitiators) und den Größten (reaktive Polymerkette). In **Tabelle 8.2.1** sind Größenangaben bezüglich Strukturgröße und Diffusionskoeffizienten der auftretenden Moleküle für das Hybridpolymer OC-I mit Ini_1 als Photoinitiator angegeben. Bei den Strukturgrößen handelt es sich um Schätzwerte, welche aus den dreidimensionalen Strukturformeln der Moleküle bestimmt wurden. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten D wurde eine Viskosität des Harzes von 4,3 Pas und eine Raumtemperatur von 300 K angenommen. Dieser Wert der Viskosität wurde mit dem Kegel-Platte-Verfahren (vgl. **Kapitel 4.3.4**) für OC-I bestimmt.

	Photoinitiator	Monomer	Initiatorradikal	Monomerradikal	Inhibitor (O_2)
d_{Teilchen} (nm)	1,5	5	0,75	5,75 bis 50	0,25
D (m^2/s)	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$ bis $1,8 \cdot 10^{-14}$	$4,1 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 8.2.1: Durchmesser d_{Teilchen} und Diffusionskonstanten D der verschiedenen reaktiven Gruppen.

Da die berechneten Diffusionskoeffizienten der Moleküle sehr klein sind, liegt die Vermutung nahe, dass der Einfluss der Diffusion auf kleinen Zeitskalen bzw. bei kurzen Belichtungszeiten vernachlässigbar klein ist. Ob und wann die Diffusion in Bezug auf die Strukturierung von ORMOCER[®]en mit der 2PP einen signifikanten Einfluss auf die Voxelbildung ausübt, wird im Folgenden untersucht. Hierfür wurde ein iteratives Simulationsverfahren entwickelt, welches die Berechnung der zeitlich-räumlichen Entwicklung der Photoinitiatorkonzentration während der Belichtung unter Berücksichtigung der Diffusion erlaubt. Die Simulation der Photoinitiatorkonzentration soll beispielhaft dazu dienen, den Einfluss der Teilchendiffusion auf die Reaktionsdynamik zu quantifizieren. Im Gegensatz zu den anderen reaktiven Gruppen, welche ebenfalls diffundieren, lässt sich der Photoinitiator mathematisch am leichtesten behandeln, da dessen DGL nicht an die anderen DGLs gekoppelt ist. Die korrekte mathematische Behandlung der Radikale, des Monomers oder auch des Inhibitors ist komplexer, da bei deren DGLs eine Kopplung untereinander vorherrscht (vgl. **Kapitel 2.3.4**).

8.2.1 Iterative Lösung der Ratengleichung des Photoinitiators

Die Ratengleichung des Photoinitiators (Gleichung (2.3.7)) aus **Kapitel 2.3.2**, bestehend aus einem Diffusionsterm und einem Initiierungsterm, ist eine partielle DGL 2. Ordnung, welche nicht analytisch gelöst werden kann. Daher wurde ein numerisches Iterationsverfahren entwickelt und mit *Mathematica 8.0*^[306] umgesetzt (s. Quellcode in **Kapitel 8.6.1**). Das Iterationsverfahren basiert auf der Annahme, dass die Diffusion während der Belichtung durch den Puls aufgrund der sehr kleinen Zeitskala des ultrakurzen Pulses vernachlässigbar klein ist. Somit kann der Prozess in eine Belichtungsperiode und eine Dunkelperiode separiert werden und der zeitlich-räumliche Verlauf des Photoinitiators Puls für Puls berechnet werden. Es werden nun die einzelnen Schritte des Iterationsprozesses skizziert:

1. Belichtungsperiode: Die Initiatorkonzentration während eines einzelnen Puls mit der Länge τ_p wird nun als konstant angenommen. Diese Annahme ist dann gültig, wenn der Verbrauch des Initiators durch einen einzigen Puls viel kleiner als die Anfangskonzentration des Photoinitiators $[P]_0$ ist. Des Weiteren wird die Diffusion vernachlässigt, was die Gleichung (2.3.7) stark vereinfacht. Mit dem zeitlichen Gauß-Puls der Photonenflussdichte $F(\vec{r}, t) = F(\vec{r}) \cdot \exp(-4 \ln 2 (t^2 / \tau_p^2))$ ergibt sich die analytische Lösung $[P(\vec{r}, \tau_p)]_1$ d. h. die Initiatorverteilung nach der Belichtung durch den ersten Puls:

$$\frac{\partial [P(\vec{r}, t)]}{\partial t} = -\sigma_2 \cdot [P(\vec{r}, t)] \cdot F^2(\vec{r}, t) \quad \xrightarrow{[P(\vec{r}, t)] \approx [P]_0} \quad [P(\vec{r}, \tau_p)]_1 = [P]_0 \left(1 - \sigma_2 F^2(\vec{r}) \sqrt{\frac{\pi}{8 \ln 2}} \tau_p \right). \quad (8.2.1)$$

2. Dunkelperiode: Während der Dunkelperiode findet keine Anregung des Initiators statt und die Gleichung (2.3.7) reduziert sich auf den Diffusionsterm. Die Lösung dieser Diffusionsgleichung lässt sich mit Hilfe der Green-Funktion^[349] als Lösung einer punktförmigen Verteilung konstruieren und man erhält für den eindimensionalen Fall

$$[P_{1,1D}(\vec{r}, v^{-1})] = \left(\frac{1}{2\sqrt{D\pi v^{-1}}} \right) \int_V \exp\left(-\frac{(r_1 - r_2)^2}{4Dv^{-1}}\right) \varphi(r_2) dr_2 \quad (8.2.2)$$

mit der Anfangsbedingung $\varphi(r_2) = P_1(r_2, \tau_p)$ und der Repetitionsrate v . Für den dreidimensionalen Fall ergibt sich

$$[P_{1,3D}(\vec{r}, v^{-1})] = \left(\frac{1}{2\sqrt{D\pi v^{-1}}} \right)^3 \int_V \exp\left(-\frac{(r_1 - r_2)^2}{4Dv^{-1}}\right) \varphi(\vec{r}_2) dV_{\vec{r}_2} \quad (8.2.3)$$

mit der Anfangsbedingung $\varphi(\vec{r}_2) = [P(\vec{r}_2, \tau_p)]_1$. Die diffundierte Verteilung des Initiators $[P_{1,1D}(\vec{r}, v^{-1})]$ bzw. $[P_{1,3D}(\vec{r}, v^{-1})]$ wird nun wiederum als Anfangskonzentration für den folgenden Belichtungsschritt verwendet. Der Zyklus beginnt somit von vorne.

Zur Verminderung der Rechenzeit wird im Quellcode der Diffusionsschritt für diskrete Werte berechnet und anschließend eine Fitfunktion erstellt. Auf diese Weise wird erreicht, dass sich die Zahl der zu berechnenden Integrale nicht mit jedem Puls erhöht und für jeden Zyklus eine konstante Rechenzeit benötigt wird. Eine Abschätzung der Fehler, welche aufgrund der verwendeten Fitfunktion bestehen, wird in **Kapitel 8.2.6** diskutiert. Die Berechnungszeit für einen Zyklus betrug mit dem verwendeten Computersystem (Intel® Core™ 2 Duo CPU T9300 @ 2,5 GHz) für die 1D-Diffusion ca. 5 s und für die 3D-Diffusion ca. 300 s.

8.2.2 Einfluss der Repetitionsrate auf die Simulation

Typische Belichtungszeiten, die sich durch das Scannen des Fokus mit einer konstanten Geschwindigkeit ergeben, liegen in der Regel im Bereich von 0,025 bis 10 ms (bei einer Fokusbreite 0,25 bis 1 μm und einer Scan-Geschwindigkeit von 0,1 bis 10 mm/s). Da das zu untersuchende reale System (vgl. **Tabelle 5.1.1**) über eine Repetitionsrate v von 10 MHz verfügt, würde die Simulation von 10 ms (entspricht 10000 Pulsen bzw. Berechnungszyklen) etwa 14 h für die 1D-Diffusion bzw. 12 d für die 3D-Diffusion andauern. Um nun die Rechenzeit zu verkürzen, ist es nahe liegend für die Simulationen kleinere Repetitionsraten zu verwenden, wodurch die Anzahl der zu berechnenden Pulse m verringert wird. Ob diese Maßnahme sinnvoll ist und die

Berechnungen mit niedriger Repetitionsrate dennoch Rückschlüsse auf das reale System zulassen, wird im Folgenden untersucht. Hierzu wird die Repetitionsrate variiert und die Leistung so angepasst, dass $m \cdot F_0^2 = \text{const.}$ gilt. Anschaulich bedeutet dies, dass der Verbrauch des Photoinitiators pro Puls um einen Faktor von 10 vergrößert wird, wenn im Gegenzug die Repetitionsrate um den Faktor 10 verkleinert wird. Auf diese Weise wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Diffusion gewährleistet.

Es wird nun die 1D-Diffusion nach Gleichung (8.2.2) betrachtet, wobei die deponierte Photonenflussdichte $F(r)$ einer Gaußverteilung entspricht. Die gewählte Leistung von $100 \mu\text{W}$ (für $\nu = 10 \text{ MHz}$) ist im realen Parameterraum im untersten Bereich angesiedelt, bei der für das reale System keine ausreichende Konversion (Verfestigung) zu erwarten ist. So wird garantiert, dass die Bedingung, dass der Verbrauch des Initiators durch einen einzigen Puls viel kleiner als die Anfangskonzentration des Photoinitiators P_0 ist, in jedem Fall erfüllt wird, um eventuelle iterative Ungenauigkeiten zu minimieren oder auszuschließen. Als Diffusionskoeffizient wird die Größenordnung $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ gewählt. Die Belichtungszeit von 100 ms garantiert, dass der Einfluss der Diffusion sichtbar wird. P_L und ν des Parametersatz 4 entsprechen dem realen System (vgl. **Tabelle 5.1.1**). Der Zusammenhang zwischen F_0 und P_L ist durch Gleichung (2.3.5) gegeben. Die Ergebnisse der Berechnung sind in **Abbildung 8.2.1** im Vergleich zu der zeitlichen Entwicklung des Photoinitiators ohne Diffusion dargestellt. Diese wird im Folgenden als Referenz bezeichnet und kann auf zwei Arten berechnet werden. Zum einen lässt sich die DGL des Photoinitiators einfach durch einen Separationsansatz analytisch und damit exakt lösen. Und zum anderen kann das soeben skizzierte Iterationsmodell unter Aussparung des Diffusionsschrittes angewandt werden. Letzteres ist iterativ, also nicht exakt, führt jedoch zu den gleichen Resultaten wie die analytische Lösung, wenn die Bedingung gegeben ist, dass der Verbrauch des Initiators durch einen einzigen Puls viel kleiner als die Anfangskonzentration des Photoinitiators $[P]_0$ ist.

Parametersatz	ν (Hz)	m	P_L (W)	$m \cdot F_0^2 (\text{m}^{-4}\text{s}^{-2})$	t (s)	D (m^2/s)
1	10^2	10	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$7,33 \cdot 10^{69}$	0,1	10^{-13}
2	10^3	10^2	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{69}$	0,1	10^{-13}
3	10^4	10^3	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{69}$	0,1	10^{-13}
4	10^7	10^6	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$7,33 \cdot 10^{69}$	0,1	10^{-13}

Tabelle 8.2.2: Parametersätze 1 bis 4 für Diffusionsberechnungen.

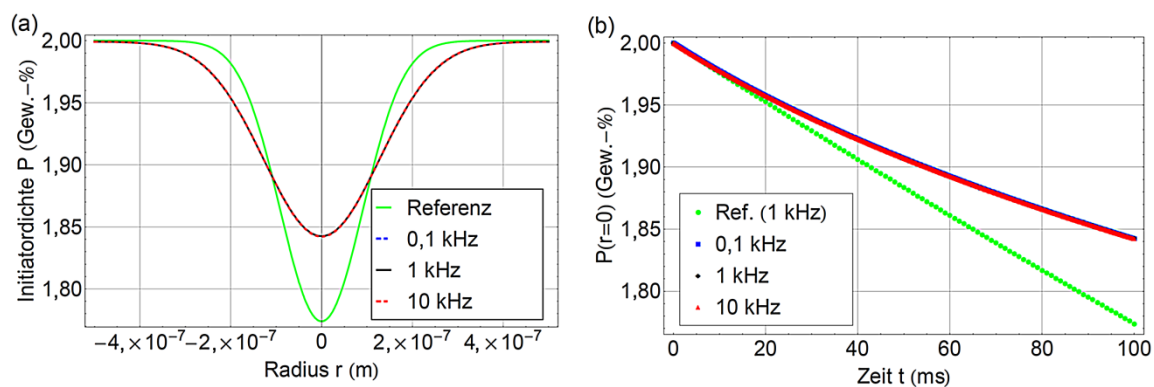


Abbildung 8.2.1: (a) Auftragung der Initiator-dichte nach 100 ms Belichtungszeit über die Ortskoordinate bzw. den Radius r und (b) zeitliches Verhalten der Initiator-dichte bei $r = 0$. Es wurden die Repetitionsraten variiert. Die Graphen für 0,1 kHz (Parametersatz 1), 1 kHz (Parametersatz 2) und 10 kHz (Parametersatz 3) sind deckungsgleich. Die Referenz entspricht dem Fall fehlender Diffusion.

Die Simulationen zeigen, dass der Einfluss der Diffusion auf den zeitlichen Verlauf der Photoinitiatorverteilung für die gegebenen Parameter unabhängig von der Repetitionsrate des Lasers ist. Die Kurven sind deckungsgleich. Die Berechnung für die reale Repetitionsrate von 10 MHz wurde für einen Belichtungszeit-

raum von 100 ms mit 1 Million Pulsen aufgrund der langen Berechnungszeit nicht durchgeführt, doch es ist zu erwarten, dass der zeitliche Verlauf des Photoinitiators auch hier in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen mit kleineren Repetitionsraten ist. Diese Erkenntnis wird im Folgenden ausgenutzt, um möglichst realistische Aussagen über das Diffusionsverhalten des Systems bei der tatsächlichen Repetitionsrate des Lasers von 10 MHz zu treffen und um gleichzeitig Rechenzeit einzusparen. Bei den folgenden Berechnungen werden daher die Repetitionsraten von 1, 10 oder 100 kHz eingesetzt.

8.2.3 Unterschied zwischen 1D- und 3D-Diffusion

Die eindimensionale Teilchendiffusion entspricht nicht der realen dreidimensionalen Charakteristik des Systems. So ist zu erwarten, dass die dreidimensionale Teilchendiffusion aufgrund der größeren Anzahl an Freiheitsgraden einen größeren Einfluss ausübt als die eindimensionale Betrachtung. Die Unterschiede sind erheblich, wie die Simulationen in **Abbildung 8.2.2** zeigen. Für die Berechnung wurde Parametersatz 3 aus **Tabelle 8.2.2** verwendet. Die absorbierte Photonenflussdichte $F(r)$ (1D-Betrachtung) bzw. $F(\vec{r})$ (3D-Betrachtung) wird als Gauß-Verteilung in alle Raumrichtungen angenommen.

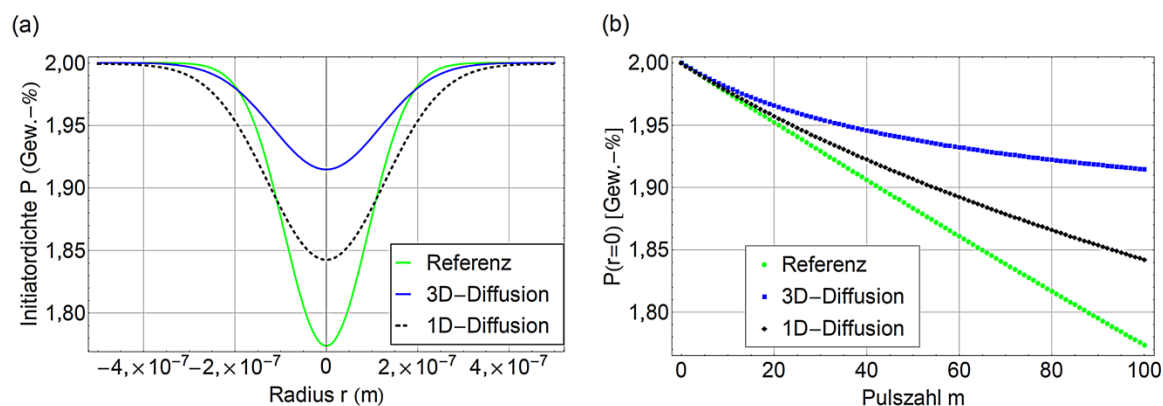


Abbildung 8.2.2: (a) Auftragung der Initiator-dichte nach 100 Pulsen über die Ortskoordinate bzw. den Radius r und (b) zeitliches Verhalten der Initiator-dichte bei $r = 0$. 1D-, 3D-Diffusionsberechnung und Referenz werden verglichen. 100 Pulse entsprechen einer Belichtungszeit von 100 ms (Parametersatz 2).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erschöpfung des Initiators im Fokusbereich aufgrund der Diffusion mit zunehmender Belichtungszeit gehemmt und verzögert wird. Besonders ab einer Belichtungszeit von 10 ms (10 Pulse) ist das für die 3D-Diffusion der Fall, wobei die Konzentrationen mit und ohne Diffusion bei $r = 0$ (s. **Abbildung 8.2.2 (b)**) stark divergieren.

8.2.4 Diffusion bei unterschiedlichen Belichtungszeiten

Die 3D-Diffusionsberechnungen aus **Abbildung 8.2.3** zeigen das Verhalten des Nachfließens nochmals explizit für die Belichtungszeiten 1, 10 und 100 ms. Dabei wurde die Bedingung $m \cdot F_0^2 = const.$ erfüllt und die Repetitionsrate jeweils so angepasst, dass bei jeder Simulation nur 10 Pulse berechnet werden mussten. Die verwendeten Parameter sind in **Tabelle 8.2.3** zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb 1 ms kein Initiator in den Fokusbereich nachfließt (Kurven mit und ohne Diffusion sind deckungsgleich.) Bei 10 ms ist ein kleiner Einfluss der Diffusion erkennbar, während bei 100 ms es zu einem deutlichen „Nachfließen“ des Initiators in den Fokusbereich kommt.

Parametersatz	ν (Hz)	m	P_L (W)	$m \cdot F_0^2$ ($m^{-4}s^{-2}$)	t (s)	D (m^2/s)
5	10^4	10	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,001	10^{-13}
6	10^3	10	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,01	10^{-13}
7	10^2	10	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,1	10^{-13}

Tabelle 8.2.3: Parametersätze 5 bis 7 für Diffusionsberechnungen.

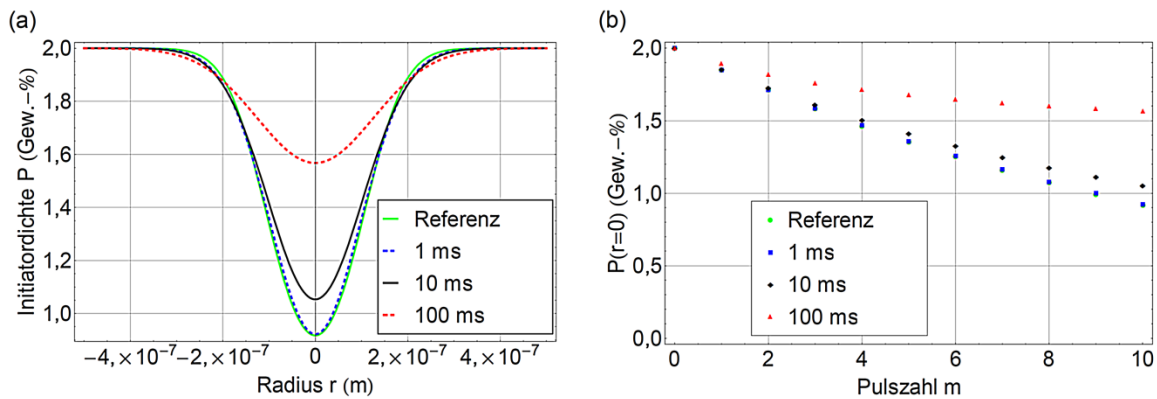


Abbildung 8.2.3: (a) Auftragung der Initiator-dichte nach 10 Pulsen über die Ortskoordinate bzw. den Radius r und (b) zeitliches Verhalten der Initiator-dichte bei $r = 0$. Unterschiedliche Belichtungszeiten sowie die Referenz werden verglichen. Die Graphen für 1, 10 und 100 ms entsprechen den Parametersätzen 5, 6 und 7.

8.2.5 Diffusion bei unterschiedlichen Diffusionskonstanten

Die bisherigen Berechnungen wurden mit einer Diffusionskonstante von $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ durchgeführt. Diese Größenordnung ist nur für den Fall eines unvernetzten Harzes gegeben. Mit zunehmender Vernetzung kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusionskonstante sich um weitere Größenordnungen verkleinert^[165]. Des Weiteren ist der Vernetzungsgrad gemäß der fokalen Intensitätsverteilung ortsabhängig, was sich auch in der Diffusionskonstante widerspiegeln muss. Beide dieser Effekte charakterisieren das reale System, werden allerdings nicht in dem Simulationsmodell berücksichtigt. Um zumindest einen qualitativen Einfluss einer variablen Diffusionskonstante zu erhalten, werden im Folgenden nun Berechnungen mit den Diffusionskonstanten 10^{-13} , 10^{-14} und $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ verglichen.

Parametersatz	ν (Hz)	m	P_L (W)	$m \cdot F_0^2$ ($m^{-4}s^{-2}$)	t (s)	D (m^2/s)
8	10^2	10	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,1	10^{-13}
9	10^2	10	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,1	10^{-14}
10	10^2	10	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{70}$	0,1	10^{-15}

Tabelle 8.2.4: Parametersätze 8 bis 10 für Diffusionsberechnungen.

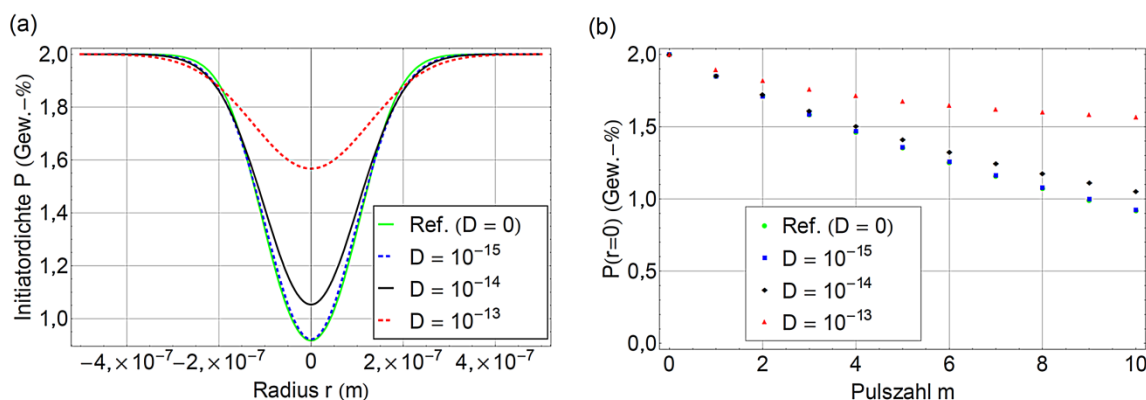


Abbildung 8.2.4: (a) Auftragung der Initiator-dichte nach 10 Pulsen über die Ortskoordinate bzw. den Radius r und (b) zeitliches Verhalten der Initiator-dichte bei $r = 0$. Es werden unterschiedliche Diffusionskonstanten betrachtet. 10 Pulse entsprechen einer Belichtungszeit von 100 ms. Die Graphen für $D = 10^{-15}$, 10^{-14} und 10^{-13} m^2/s entsprechen den Parametersätzen 8, 9 und 10.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Diffusionskonstanten größer 10^{-14} m^2/s über einen doch schon sehr langen Belichtungszeitraum von 100 ms nur ein geringer Einfluss der Diffusion auf die Photoiniatorverteilung zu erwarten ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusion vorzugsweise an den Rändern des Voxels auftritt, welche einen geringen Vernetzungsgrad und damit den größten Diffusionskoeffizienten aufweisen.

Insgesamt lässt sich jedoch feststellen, dass der Einfluss der Diffusion auf die Verteilung des Photoiniators für kleine Belichtungszeiten (< 10 ms) mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr gering ist und damit vernachlässigt werden kann. Erst für höhere Belichtungszeiten findet ein signifikantes „Einfließen“ des Photoiniators in den Fokusbereich statt.

8.2.6 Fehlerabschätzung der Diffusionsberechnungen

Die dem Verfahren zu Grunde liegenden Lösungsintegrale sind analytisch lösbar, da die einzusetzenden Anfangsbedingungen zu jeder Zeit durch eine Summe aus Gauß-Verteilungen dargestellt werden können. Allerdings nimmt die Zahl der Integrale und damit auch die Rechenzeit mit 2^m zu, was die Berechnung von Pulszahlen mit m größer 20 nahezu unmöglich macht. Aus diesem Grund wurde eine Approximation in den Quellcode eingebaut, dessen Funktion und Fehlerhaftigkeit nun diskutiert wird:

Im Rahmen dieser numerischen Approximation werden die Integrale nicht im vollständigen Variablenbereich von r_1 gelöst sondern nur für diskrete Werte von r_1 . Dies vereinfacht und beschleunigt die Lösung des Integrals durch den numerischen Lösungsalgorithmus von *Mathematica*. Anschließend werden die berechnenden Werte durch eine Fitfunktion genähert, welche lediglich eine einzelne Gauß-Funktion beinhaltet. Auf diese Weise wird erreicht, dass die Anzahl der zu berechnenden Diffusionsintegrale konstant bei zwei bleibt, was die iterative Berechnung des Prozesses erheblich beschleunigt.

In **Abbildung 8.2.5** wird das Verfahren für acht Pulse dargestellt. Die Berechnungen verwenden eine Repetitionsrate von 1 kHz, was einer Dunkelperiode bzw. Diffusionszeit von 1 ms pro Puls entspricht. Um nach jedem Puls ein deutliches Einfließen in den fokalen Bereich zu gewährleisten, wurde außerdem eine Diffusionskonstante von 10^{-11} m^2/s gewählt. Dabei wird die Problematik des Verfahrens erkennbar. Wie man augenscheinlich sieht, ist das Fitten fehlerbehaftet.

In **Abbildung 8.2.6 (a-c)** ist der relative Fehler $\Delta P_m/P_m$ bezogen auf einen einzigen Puls für zehn Pulse bei verschiedenen Diffusionskonstanten dargestellt. **Abbildung 8.2.6 (d)** zeigt die Summe der relativen Fehler der ersten zehn Pulse. Aus den Betrachtungen geht hervor, dass in Abhängigkeit der verwendeten Parameter bei der Simulation von 10 Pulsen relative Fehler von 1 bis 10 % möglich sind. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Fehler nicht unbedingt mit steigender Diffusionskonstante zunehmen. Eine Systematik ist bei der Position (r -Koordinate) der Maxima/Minima der Fehler zu erkennen. Mit abnehmender Diffusionskonstante verschieben sich die Maximas/Minimas in Richtung $r = 0$.

Des Weiteren zeigen die Resultat aus beiden Abbildungen, dass die Diffusion systematisch durch den Fit überschätzt wird. So wird das Minimum bei $r = 0$ geringer; das Profil hingegen wird breiter.

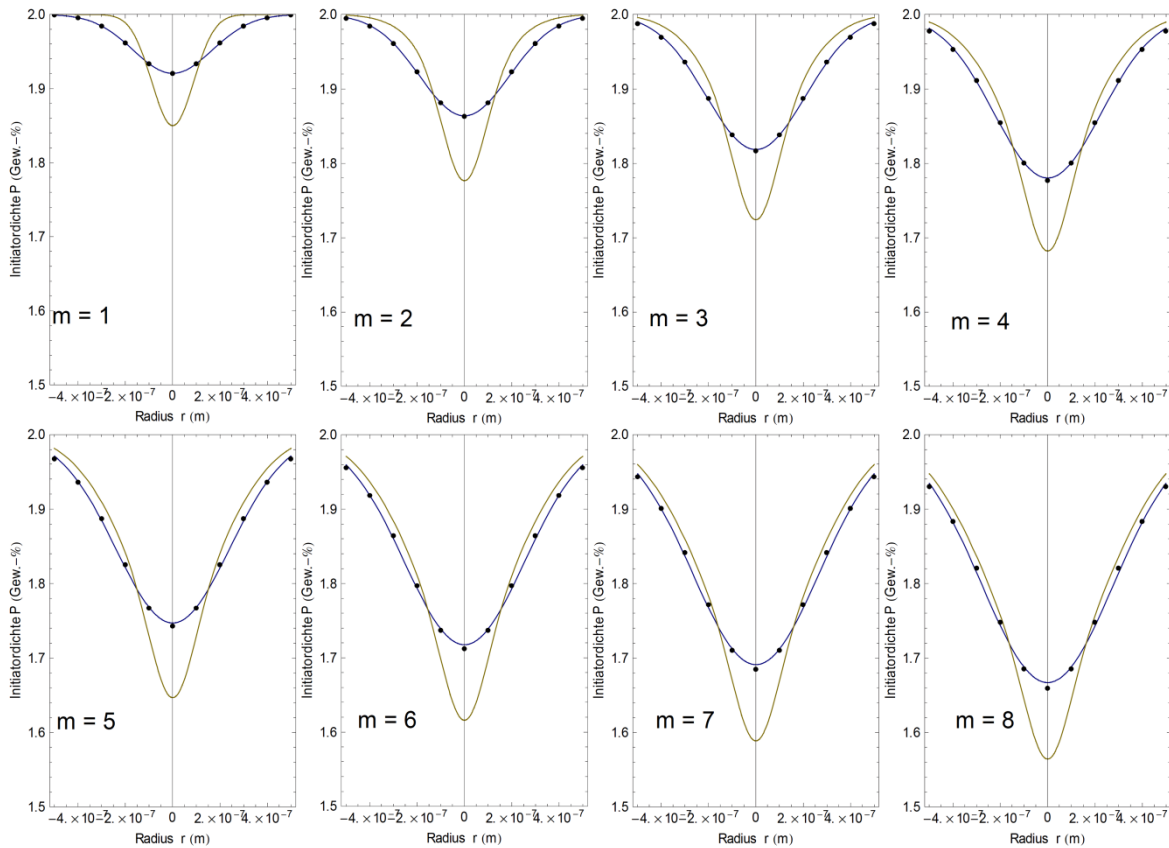


Abbildung 8.2.5: Explizite Darstellung der iterativen Berechnung von acht Pulsen. Als Diffusionskonstante wurde $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ gewählt, um nach jedem Puls eine deutliche Diffusion hervorzurufen. Die grauen Kurven entsprechen den nicht-diffundierten Verteilungen (vor Dunkelperiode). Die Punkte entsprechen der berechneten, diffundierten Verteilung für diskrete Werte. Diese werden durch eine gaußförmige Fit-Funktion (blaue Kurve) approximiert.

Aufgrund der beobachteten Fehler ist das angewandte Verfahren nicht tauglich, die Diffusion quantitativ zufriedenstellend zu beschreiben. Nichtsdestotrotz kann aus den Ergebnissen der Simulationen aus **Kapitel 8.2** der für **Kapitel 5.1.3** wichtige Schluss gezogen werden, dass die Diffusion bei kleinen Belichtungszeiten ($< 10 \text{ ms}$) im Rahmen der DGLs aus **Kapitel 2.3.4** vernachlässigt werden kann. Diese Ableitung kann als sehr sicher betrachtet werden, da die Simulation die Diffusion systematisch überschätzt und wohl bei einer entsprechenden Verbesserung des Simulationsmodells eine eher geringere Diffusion zu erwarten ist.

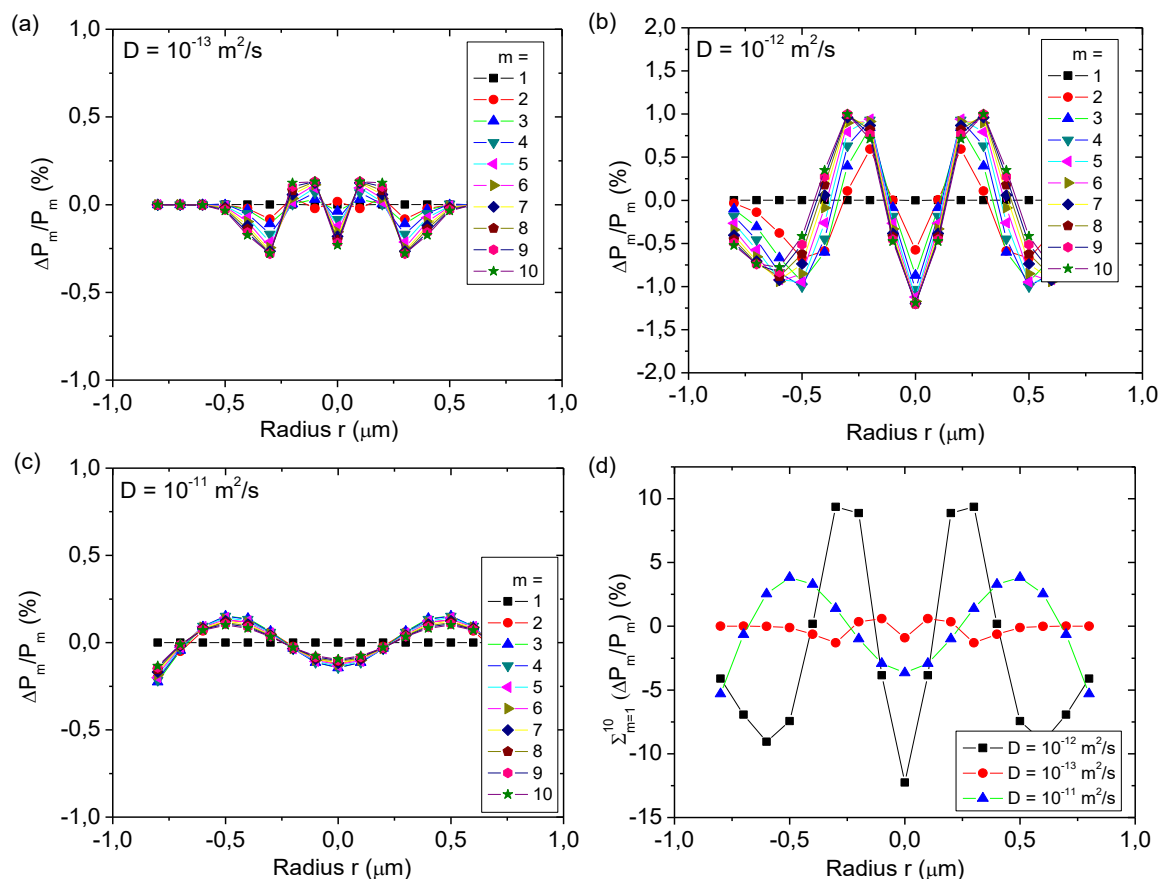


Abbildung 8.2.6: (a-c) Relativer Fehler $\Delta P_m/P_m$ durch Fit-Funktion bei unterschiedlichen Diffusionskonstanten bei Pulszahlen von 1 bis 10; (d) Summe der Fehler der ersten zehn Pulse $\sum_{m=1}^{10} \Delta P_m/P_m$ bei unterschiedlichen Diffusionskonstanten.

8.3 Abschätzung der Temperaturentwicklung

Die Temperatur ist eine wichtige physikalische Eigenschaft, welche in vielerlei Hinsicht Einfluss auf das kinetische Verhalten der Polymerisationsreaktion nimmt. Von ihr hängen Viskosität, Terminierungs-, Propagations- und Diffusionskoeffizienten ab. Die Temperaturentwicklung wird durch Gleichung (2.3.6) beschrieben, welche aus drei Termen besteht. Der erste Term beschreibt die Wärmediffusion und die zwei anderen Terme sind die Wärmequellen, die lineare Absorption des Lichtes und die exotherme Reaktion des Vernetzungsprozesses.

Unter Vernachlässigung der Wärmediffusion kann die Ratengleichung separat für die Wärmequellen gelöst werden. Es gilt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = m_{\text{mol}} \frac{H}{\rho c_p} \frac{\partial [M]}{\partial t} \quad \xrightarrow{\text{mit Gleichung (2.3.10)}} \quad \Delta T_{\text{Reaktion}} = -\frac{H}{\rho c_p} m_{\text{mol}} k_p [R][M] \cdot t \quad (8.3.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha I [M]}{\rho c_p} \quad \longrightarrow \quad \Delta T_{\text{Absorption}} = \frac{\alpha I [M]}{\rho c_p} \cdot t \quad (8.3.2)$$

Die exotherme Reaktion des Vernetzungsprozesses ist ein Prozess, der sowohl während des Pulses als auch in der Dunkelperiode stattfindet. Die daraus resultierende Temperaturerhöhung ist abhängig von der Radikalkonzentration $[R]$, der Monomerkonzentration $[M]$ und der Propagationsrate k_p , welche im Zuge der Poly-

merisation variable Größen sind. Für eine einfache Abschätzung nach Gleichung (8.3.1) wurden diese Größen als konstant angenommen. Des Weiteren werden die Konstanten aus **Tabelle 5.1.1** verwendet. Für eine Belichtungsdauer t von 10 ms, eine Radikaldichte von 0,001 mol/l erhält man eine Temperaturerhöhung von etwa 33 K.

Die Temperaturerhöhung, die sich aus der linearen Absorption ergibt, wird im Folgenden nach Gleichung (8.3.2) für eine Abfolge von 100 000 Pulse mit der Breite t_p berechnet, was einer Belichtungszeit von 10 ms, bei einer Repetitionsrate von 10 MHz, entspricht. Die räumliche Verteilung der Temperatur ist in **Abbildung 8.3.1** dargestellt und entspricht der IPSF des Lasers, welche durch einen Gauß-Strahl approximiert werden kann.

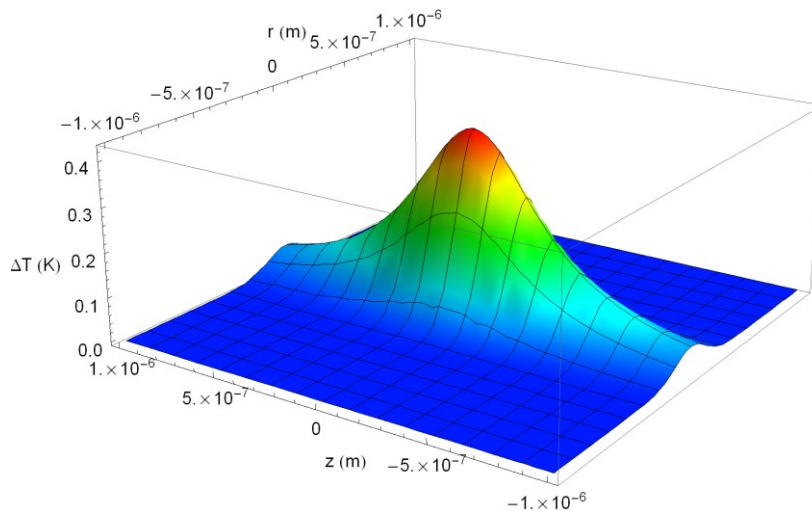


Abbildung 8.3.1: Räumliche Verteilung der Temperaturerhöhung, welche durch lineare Absorption während einer Belichtungszeit von 10 ms entsteht.

Es wurde ein maximales ΔT von 0,4 K ermittelt. Die Monomerkonzentration wurde als konstant angenommen. Die Intensität I_0 wurde durch Gleichung (2.3.5) und $I_0 = F_0 \hbar \nu$ aus einer Laserleistung von 10 mW ermittelt.

Um die Relevanz der Wärmeleitung einzuschätzen, wird die Wärmeleitungsgleichung, welche man aus Gleichung (2.3.6) unter Vernachlässigung der Wärmequellen erhält, für eine Gauß'sche Temperaturverteilung als Anfangsbedingung gelöst. Des Weiteren wird zur Vereinfachung des Problems der eindimensionale Diffusionsfall angenommen. Der Verlauf der Temperatur für die Zeitdauer von 100 ns, was der Zeit zwischen den Pulsen des Lasers mit einer Repetitionsrate von 10 MHz entspricht, ist in **Abbildung 8.3.2** dargestellt.

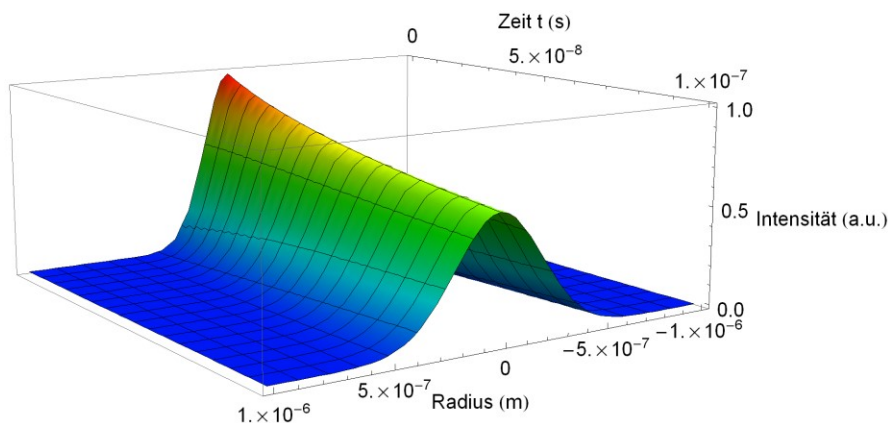


Abbildung 8.3.2: Zeitlich-räumlicher Temperaturverlauf innerhalb der Dunkelperiode von 100 ns (10 MHz).

Durch die folgende iterative Abschätzung wird nun gezeigt, dass für 100 000 Pulse (10 ms Belichtungszeit) und auch unter Berücksichtigung der Reaktionswärme lediglich eine geringe Temperaturerhöhung im Bereich < 1 K zu erwarten ist.

Zur Abschätzung wird eine Temperaturerhöhung $dT_1 = dTLA + dTR$ im Zeitraum eines einzelnen Pulses konstruiert, welche zum einen aus $dTLA = 4,2 \cdot 10^{-6}$ K und zum anderen aus $dTR = 33$ K / 100000 besteht. $dTLA$ resultiert aus der linearen Absorption und dTR aus der Reaktionswärme, welche jeweils auf einen einzelnen Puls bezogen sind.

Die Simulation aus **Abbildung 8.3.2** zeigt, dass die Intensität eines einzelnen Pulses von 1 auf 0,61 abfällt. Nimmt man diesen prozentualen Abfall für jeden folgenden Puls auch an, ergibt sich nach 100 000 Pulse eine Temperaturerhöhung dT_{100000} von $5,2 \cdot 10^{-4}$ K. Dies entspricht einem Faktor von 1,56 bezogen auf dT_1 . Diese Iteration wurde mit Hilfe von *Mathematica 8.0* durchgeführt, wobei folgender Quellcode geschrieben wurde:

```
u=0.61;
v=0.999;
dT=0.0003342;
dT1_100000=Nest[(#+dT)*u&, dT *u,100000]
dT2_100000=Nest[(#+dT)*v&, dT *v,100000]
```

Die Annahme, dass nach jedem Puls eine konstante Abnahme der Intensität um 61 % vorliegt, ist allerdings nicht korrekt, da die Breite der Temperaturverteilung durch die Diffusion zunimmt und nach Addition eines weiteren Pulses keine reine Gaußfunktion mehr vorliegt. Durch die Zunahme der Breite ist somit nach jedem Puls eine prozentual geringere Abnahme zu erwarten. Aus diesem Grund wurde die Wärmeleitungsgleichung auch für eine Temperaturverteilung mit der 1000-fachen Breite gelöst. Als Ergebnis wurde eine normierte Abnahme der Maximalintensität im Verlauf der Dunkelperiode von 1 auf 0,999 berechnet. Eine erneute iterative Betrachtung ergibt jetzt ein dT_{100000} von 0,33 K, was einem Faktor von 999 bezogen auf dT_1 entspricht.

Das Resultat der Abschätzung zeigt, dass die zu erwartende Temperaturzunahme für die gegebenen Laserleistungen und Belichtungszeiten vernachlässigbar klein ist, da die auf sehr eng definiertem Gebiet entstehende Wärme sehr schnell abgeleitet wird. Dieses Ergebnis wird auch durch ähnliche Berechnungen anderer Arbeiten bestätigt^[72, 278].

8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3

In den folgenden Kapiteln werden die Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3 in Kernaussagen zusammengefasst.

8.4.1 Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.3

In **Kapitel 5.1.3.3** wurden die Einflüsse unterschiedlicher Terminierungs- und Inhibierungseffekte untersucht. Folgende Resultate konnten aus den Simulationen abgeleitet werden:

- Der Verbrauch des Photoinitiators ist unabhängig von der Terminierung.
- Ohne Terminierung würden sehr hohe Radikalkonzentrationen und maximale Polymerisationsraten erzielt werden.
- Die Inhibierung deaktiviert die als erstes erzeugten Radikale, bis der Inhibitor erschöpft ist. Der Beginn der Polymerisation wird verzögert.
- Radikalfallen und bimolekulare Terminierung reduzieren die Radikalkonzentrationen und maximalen Polymerisationsraten deutlich. Die Vernetzung wird verlangsamt.
- Die bimolekulare Terminierung ist der dominierende Terminierungseffekt.

- Die Polymerisation stoppt, wenn das Monomer oder die Radikale verbraucht sind. Vorzeitiges Schwinden der Radikalkonzentration durch Terminierung führt dazu, dass die Reaktion trotz vorhandenem Monomer stoppt. Die Folge sind Konversionsgrade deutlich kleiner als 100 %.
- Die konversionsabhängige bimolekulare Terminierung nach $k_{T^*} = k_T \cdot (1 - p/100)$ erhöht die Radikalkonzentration, die Polymerisationsrate und den Konversionsgrad im Vergleich zur konversionsunabhängigen Betrachtung mit $k_{T^*} = k_T$.
- Die kinetische Kettenlänge zeigt einen komplexen zeitlichen Verlauf. Hohe Radikalkonzentrationen führen zu einer hohen Terminierungsrate und damit zu kürzeren Ketten.

8.4.2 Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.4

In **Kapitel 5.1.3.4** wurde der Einfluss der Laserleistung auf die Reaktionskinetik untersucht. Folgende Schlüsse ließen sich aus den Simulationen ziehen:

- Der Initiator wird bei geringeren Leistungen langsamer verbraucht.
- Bei geringeren Leistungen ist die maximale Radikalkonzentration deutlich geringer, doch es bleiben auch länger Radikale erhalten, da der Initiator nicht so schnell verbraucht wird.
- Der Inhibitorverbrauch ist an die Radikalkonzentration gekoppelt. Weniger Leistung führt zu geringeren Radikalkonzentrationen und langsamerem Verbrauch des Inhibitors.
- Höhere Leistungen führen zu einer schnelleren Reaktion, doch auch zu einer schnellen Erschöpfung des Initiators und zur Sättigung des Konversionsgrades. Dies zeigten auch *Uppal & Shiakolas*^[72].
- Der Sättigungskonversionsgrad liegt bei 42% auch bei höheren Leistungen (bei Verwendung der Parameter nach **Tabelle 5.1.1**).
- Das Maximum der Polymerisationsrate ist bei hohen Leistungen am größten, doch fällt dann auch im weiteren Verlauf der Reaktion stark ab, was durch den Verbrauch der Radikale und des Photoinitiators hervorgerufen wird.
- Die kinetische Kettenlänge durchläuft ein lokales Minimum, welches abhängig von der Laserleistung ist (Ursache: hohe Radikalkonzentration → hohe Terminierungsrate). Kürzere Ketten bei hohen Leistungen führen zu geringeren Konversionsgraden, da der Initiator schnell verbraucht wird und keine Radikale mehr nachgebildet werden können.

8.4.3 Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.5

Kapitel 5.1.3.5 untersuchte die Dunkelreaktion näher. Folgende Ergebnisse wurden aus den Simulationen erzielt:

- Die Simulationen zeigen, dass die Dunkelreaktion bei gegebenen Parametern etwa 1 ms andauert. Innerhalb dieser Zeitdauer sind die Radikale bei allen initialen Radikalkonzentrationen weitgehend terminiert.
- Sind die Radikalkonzentrationen hoch, dann kann durch die Dunkelreaktion ein bedeutender Beitrag zum Konversionsgrad geleistet werden. Nimmt man im Rahmen des betrachteten Modellsystems an, dass der Photoinitiator bei Reaktionsbeginn vollständig radikalisiert ist und $[R]_0 = 62 \text{ mol/m}^3$ gilt, steigt der Konversionsgrad im Modellsystem während der Dunkelreaktion auf ca. 42 %.
- Die Reaktion bei Belichtungszeiten kleiner 1 ms findet im Wesentlichen innerhalb der Dunkelperiode statt. Folglich ist die Charakteristik der Dunkelreaktion besonders wichtig für den Einsatz sehr kurzer Belichtungszeiten für die 2PP.

- Um einen möglichst großen Umsatz bzw. Konversionsgrad innerhalb der Dunkelreaktion zu erzielen, sind ein hoher Propagationskoeffizient und ein niedriger Terminierungskoeffizient vorteilhaft. Des Weiteren ist eine ausreichend hohe Initiatorkonzentration wichtig.

8.4.4 Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.6

In **Kapitel 5.1.3.6** wurde die Leistungsabhängigkeit des Konversionsgrades untersucht. Folgende Resultate zeigten sich aus den Simulationen:

- Die Abhängigkeit des Konversionsgrades von der Laserleistung folgt anfangs einen sigmoidalen Verlauf und geht gegebenenfalls in einen exponentiellen Abfall auf ein konstantes Sättigungslevel über.
- Bei hinreichend kurzen Belichtungszeiten (0,1 u. 0,01 ms) zeigt die Abhängigkeit des Konversionsgrades von der Laserleistung einen sigmoidalen Verlauf. Das Sättigungslevel ist dann unabhängig von der Belichtungszeit, da die Reaktion dann im Wesentlichen durch die Dunkelreaktion gegeben ist. Hierfür sind allerdings auch ausreichende Belichtungsleistungen notwendig.
- Aufgrund der Reaktionsdynamik des Systems sind die Parameter Belichtungsleistung und -zeit nicht gegenseitig austauschbar. Das heißt, dass geringe Belichtungszeiten nicht unbedingt durch höhere Leistungen ausgeglichen werden können.
- Das Sättigungslevel des Konversionsgrades ist von den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_T abhängig. Je größer das Verhältnis k_p/k_T , desto größer das Sättigungslevel der Konversion.
- Ein hohes Sättigungslevel ist insbesondere bei niedrigen Belichtungszeiten sehr wichtig, weil dieses dann den maximal erreichbaren Konversionsgrad repräsentiert.

8.4.5 Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3.7

In **Kapitel 5.1.3.7** wurde der Konversionsgrad hinsichtlich seines spatialen und zeitlichen Verhaltens untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Für kleine Leistungen überträgt sich das Intensitätsprofil des Laserfokus innerhalb des betrachteten Zeitraums qualitativ direkt auf das Konversionsprofil des Voxels.
- Bei hohen Leistungen und hinreichend langen Belichtungszeiten besitzt der Voxel einen weniger vernetzten Kern sowie eine stärker vernetzte Hülle.
- Bei kleinen Belichtungszeiten befindet sich das Konversionsmaximum, unabhängig von der applizierten Laserleistung, im Zentrum des Voxels.
- Das beobachtete Verhalten bestätigt, dass die Parameter Leistung und Zeit nicht austauschbar sind und die Reaktionsdynamik eine große Rolle spielt für das Konversionsprofil des Voxels.

8.5 Reduzierung der NA eines Objektivs durch eine Lochblende

Die NA eines Objektivs kann durch unterschiedliche Eingangsaperturen variiert werden^[350]. In **Kapitel 5.2.1.3** wird die NA von 1,4 des Öl-Immersion-Objektiv durch eine Lochblende reduziert. Hierzu wird eine Blende vor das Objektiv angebracht. Die Abschätzung der resultierenden NA erfolgt mit Hilfe von **Abbildung 8.5.1** durch die geometrische Optik. Daraus kann folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$NA_2 = n_{\text{Medium}} \cdot \sin \left[\underbrace{\arctan \left(\frac{b_2}{b_1} \cdot \tan \left(\underbrace{\arcsin \left(\frac{NA_1}{n_{\text{Medium}}} \right)}_{\alpha_1} \right)}_{\alpha_2} \right)}_{\alpha_2} \right] \quad (8.5.1)$$

Die neue NA (NA_2) kann also aus der alten NA (NA_1) und aus den jeweiligen Durchmessern der Eingangsaperturen (b_2, b_1) berechnet werden.

Für die Parameter $b_1 = 4,5 \text{ mm}$, $b_2 = 1,0 \pm 0,1 \text{ mm}$, $n_{\text{Medium}} = 1,515$ und $NA_1 = 1,4$ berechnet man eine neue numerische Apertur NA_2 von $0,72 \pm 0,05$.

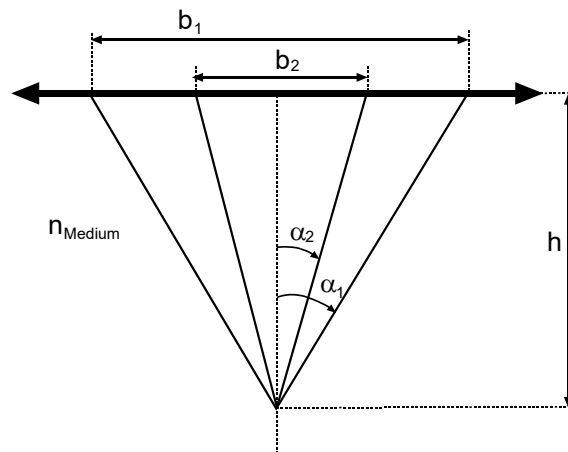


Abbildung 8.5.1: Geometrische Skizze zur Abschätzung der NA eines Objektivs, welche mit einer Lochblende mit dem Durchmesser b_2 reduziert wurde.

8.6 Mathematica-Quellcodes

In diesem Kapitel sind die Mathematica-Quellcodes zu den Simulationen aus **Kapitel 5.1.3** zusammengestellt.

8.6.1 Diffusionsberechnungen des Photoinitiators

(*Konstanten und Parameter*)

```
c0=3*10^8;
\[Psi]=1;
hq=1.055*10^-34;
n0= 1;
sig=6.7*10^-59;
r0=250*10^-9;
z0=380*10^-9;
Di=1*10^-13;
t0=325*10^-15;
Leistung=0.00000025;
Rep=0.1*10^3;
Ver=1/3;
Lw=515*10^-9;
Lf=(Pi*2*c0/Lw);
P0=2;
t=100*10^-3;
```

```

m=Rep*t

(*zusammengefasste Konstanten*)
A1=\[Psi]*sig*Sqrt[\[Pi]/(8*Log[2])]*t0;
A2=1/(2*Sqrt[Di*\[Pi]*Rep^-1]);

(*max Photonenfluss*)
Fluss0=2*Leistung*Ver/(Pi*r0^2*t0*hq*Rep*Lf)

(*Berechnung*)

Iteration[P0_,max_]:=
Module[{},
  data = Range[-7*10^-7, 7*10^-7, 100*10^-9]
  k=0;
  Subscript[Y, 0][r_]=P0;
  Subscript[Y, 0][r_]=P0;(*Anfangskonzentration*)
  Liste0={P0};(*Liste der Initatorkonzentration für r=0 mit Diffusion*)
  Liste00={0,P0};
  ListeA={P0};(*Liste der Initatorkonzentration für r=0 ohne Diffusion*)
  ListeAA={0,P0};
  ListeAlpha={data};(*Liste der Initatorkonzentrationsverteilung mit Diffusion*)
  ListeUno={data};(*Liste der Initatorkonzentrationsverteilung ohne Diffusion*)

While[k<max,
  Module[{},

(*Betrachtung der Diffusion iterativ*)

  Subscript[Z, 1][r_,f_,d_]=Subscript[Y, 0][Sqrt[r^2+f^2+d^2]]*(1-A1*(Fluss0*Exp[-
  2(r^2)/r0^2]*Exp[-2(f^2)/r0^2]*Exp[-2(d^2)/r0^2])^2);(*Initiierungsschritt*)

  ListeP=Re[A2^3*Integrate[Exp[-((data-ü)^2/(4*Di*Rep^-1))]*Exp[-((0-
  ä)^2/(4*Di*Rep^-1))]*Exp[-((0-ö)^2/(4*Di*Rep^-1))]*Expand[Subscript[Z,
  1][ü,ä,ö]],{ü,-\[Infinity],\[Infinity]},{ä,-\[Infinity],\[Infinity]},{ö,-
  \[Infinity],\[Infinity]}]];(*Diffusionsschritt*)

  liste={};(*hier kommen die Wertpaare rein der diffundierten Verteilung*)
  m=Length[data];
  Do[list=Append[list,Join[Take[data,{i}],Take[ListeP,{i}]]],{i,1,m}]
  liste;

  F=FindFit[list,2(**B*)*(1-O*A1*Fluss0^2*Exp[-
  4*V*(r^2)/(r0^2)]),{{0,1},{B,1},{V,1}},r];
  Subscript[Y,
  1][r_]=2(**B*)*(1-O*A1*Fluss0^2*Exp[-4*V*r^2/(r0^2)])/.F;
(*Fitfunktion der Initiatorverteilung mit Diffusion*)
(*Fitfunktion der Initiatorverteilung mit Diffusion*)
  ListeBeta=Append[ListeAlpha,Subscript[Y, 1][data]];
  Export["Verteilung_mD_über_Zeit.txt",ListeBeta,"Table"];

(*Liste der Inikonzentration bei r=0*)

  n=m/2+0.5;
  Listel=Join[Liste0,Take[ListeP,{n}]];
  Listel;
  Listell=Append[Liste00,Join[{k+1},Take[ListeP,{n}]]];
  Export["MaxInimD.txt",Listell,"Table"];

(*Initiatorverteilung ohne Diffusion*)

  Subscript[X, 1][r_]=Nest[##(1-A1*(Fluss0*(Exp[-2*r^2/r0^2]))^2)&,P0,k+1];
  ListeDuo=Append[ListeUno,Subscript[X, 1][data]];
  Export["Verteilung-oD_über_Zeit.txt",ListeDuo,"Table"];

(*Liste der Inikonzentration bei r=0*)

  ListeB=Join[ListeA,{Nest[##(1-A1*Fluss0^2)&,P0,k+1]}};
  ListeB;
  ListeBB=Append[ListeAA,Join[{k+1},{Nest[##(1-A1*Fluss0^2)&,P0,k+1]}]];
  Print[ListPlot[{Listell,ListeBB},Frame->True,(*Filling->Axis,*)GridLines->Automat
  ic,LabelStyle->{FontSize->14,FontFamily->"Arial"},FrameLabel->{"Pulszahl
  m","P(r=0) [Gew.-%]}]];
  Export["MaxInioD.txt",ListeBB,"Table"];

```

```

k=k+1;

Print[Subscript["Y", k], "(r)=", Subscript[Y, 1][r]];
Print[Plot[{Subscript[Y, 1][r], Subscript[X, 1][r] (*, Subscript[Z, 1][r, 0, 0] *)}, {r, -
5*10^-7, 5*10^-7}, (*PlotRange->{Automatic, {1.999, 2}}, *) Epilog->Pre
pend[Point/@liste, PointSize[0.02]], Frame->True, (*Filling->Axis, *) GridLines-
>Automatic, LabelStyle->{ (FontSize->14), (FontFamily->"Arial")}, FrameLabel->{"Radius
r", "Initiatordichte P [Gew.-%]"}]];

Subscript[Y, 0][r_]=Subscript[Y, 1][r];
Subscript[X, 0][r_]=Subscript[X, 1][r];
Subscript[Z, 0][r_, f_, d_]=Subscript[Z, 1][r, f, d];
Liste0=Liste1;
ListeA=ListeB;
Liste00=Liste11;
ListeAA=ListeBB;
ListeAlpha=ListeBeta;
ListeUno=ListeDuo;];];

Iteration[P0, 100];

```

8.6.2 Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen

(*Konstanten und Parameter*)

```

k=0.142 (*W/m/K*);
□=1.137 *10^3 (*kg/m3*); (*Monomer*)
Mo_OR=377.53*10^-3 (*kg/mol*);
Mo_Ini=366.5*10^-3 (*kg/mol*);
konzentration_Ini=1.18*10^3 (*kg/m3*);
c_p=1.89 *10^3 (*J/K/kg*);
alpha=0.0021 (*m*) (*=0,09dB/cm*)/2953;
H=-50000 (*Joule/kg*);
c0=3*10^8 (*m/s*);
R_gas=8.314 (*J/K/mol*);
□=0.99;
f=0.9817; (*Trapping factor*)
hq=1.055*10^-34 (*Js*);
sig=6.7*10^-59; (*m4s/photon/molekül*)
r0=250*10^-9;
z0=380*10^-9;
Di=1*10^-13;
t0=325*10^-15;
Leistung1=0.0005;
Rep=10.1*10^6;
Ver=1/3;
Lw=515*10^-9;
Lf=(Pi*2*c0/Lw);
d0=10^(-8);
k_c0=10^3 (*m3/mol/s*);
k_p0=10^2 (*m3/mol/s*);
k_z0=10^5 (*m3/mol/s*);
E_ca=2.94*10^3 (*J/mol*);
E_pa=18.23*10^3 (*J/mol*);
E_za=3*10^3 (*J/mol*);
E_da=2.94*10^3 (*J/mol*);
T0=300;
p0=62 (*mol/m3*);
x0=2953 (*mol/m3*);
z0=5 (*mol/m3*);

```

(*max Photonenfluss*)

```
Fluss01=2*Leistung1*Ver/(Pi*r0^2*t0*hq*Rep*Lf);
```

(*max Intensität*)

```
Int01=Fluss01*Rep*t0*hq*Lf (*W/m2*);
```

```
Fluss001=Int01/(hq*Lf);
```

(*nur Propagation*)

```
u1=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c,p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c,p])
},y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]- 2*(0*10*(1-x[t]/x0))*y[t]^2-0(1-f)y[t]*x[t]-
0*z[t]*y[t],p'[t]==- sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-
Subscript[k,p]*y[t]*x[t],z'[t]==
0*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,
0.01}];
```

(*Radikalfallen, Propagation*)

```
u2=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c, p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c,
p]),y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]-2*(0*10*(1-x[t]/x0))*y[t]^2-Subscript[k, p](1-
f)y[t]*x[t]-0*z[t]*y[t],p'[t]==-sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-Subscript[k,
p]*y[t]*x[t],z'[t]==-
0*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,
0.01}];
```

(*Propagation, Terminierung*)

```
u3=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c, p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c,
p]),y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]-2*(Subscript[k, t])*y[t]^2*(-Subscript[k,
p](1-f)y[t]*x[t]*)-0*z[t]*y[t],p'[t]==-sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-
Subscript[k, p]*y[t]*x[t],z'[t]==-
0*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,
0.01}];
```

(*Propagation, Inhibierung*)

```
u4=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c, p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c,
p]),y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]-2*0*y[t]^2*(-Subscript[k, p](1-f)y[t]*x[t]*)-
Subscript[k, z]*z[t]*y[t],p'[t]==-sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-Subscript[k,
p]*y[t]*x[t],z'[t]==-Subscript[k,
z]*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,
,0.01}];
```

(*Radikalfallen, Propagation, Terminierung, Inhibierung*)

```
u5=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c, p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c,
p]),y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]-2*(Subscript[k, t])*y[t]^2-Subscript[k, p](1-
f)y[t]*x[t]-Subscript[k, z]*z[t]*y[t],p'[t]==-sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-
Subscript[k, p]*y[t]*x[t],z'[t]==-Subscript[k,
z]*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,
,0.01}];
```

(*Radikalfallen, Propagation, konversionsgradabhängige Terminierung, Inhibie-
rung*)

```
u6=NDSolve[{T'[t]==alpha*Int01*x[t]/(\[Rho]*Subscript[c, p])+x'[t]*H/(\[Rho]*Subscript[c, p]),y'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t]-2*(Subscript[k, p]*10*(1-x[t]/x0))*y[t]^2-Subscript[k, p](1-f)y[t]*x[t]-Subscript[k, z]*z[t]*y[t],p'[t]==sig*\[Psi]*Fluss01^2*t0*Rep*p[t],x'[t]==-Subscript[k, p]*y[t]*x[t],z'[t]==-Subscript[k, z]*y[t]*z[t],T[0]==300,y[0]==0,p[0]==p0,x[0]==x0,z[0]==z0},{T[t],p[t],y[t],x[t],z[t]},{t,0,0.01}}];
```

```
<<PlotLegends`;
```

```
Plot[{Evaluate[T[t]/.u1],Evaluate[T[t]/.u2],Evaluate[T[t]/.u3],Evaluate[T[t]/.u4],Evaluate[T[t]/.u5],Evaluate[T[t]/.u6]},{t,0,0.01},PlotRange->All,Frame->True,ImageSize->600,PlotStyle->ColorData[3,"ColorList"],GridLines->Automatic,LabelStyle->{FontSize->20},{FontFamily->"Arial"}],PlotLegend->{Style["1. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["2. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["3. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["4. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["5. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["6. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"]},LegendPosition->{0.3,-0.35},LegendSize->0.5,LegendShadow->None,LegendTextSpace->4,FrameLabel->{"Zeit t (s)","Temperatur T (K)"}]
```

```
Plot[{Evaluate[p[t]/.u1],Evaluate[p[t]/.u2],Evaluate[p[t]/.u3],Evaluate[p[t]/.u4],Evaluate[p[t]/.u5],Evaluate[p[t]/.u6]},{t,0,0.01},PlotRange->All,Frame->True,ImageSize->600,PlotStyle->ColorData[3,"ColorList"],GridLines->Automatic,LabelStyle->{FontSize->20},{FontFamily->"Arial"}],PlotLegend->{Style["1. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["2. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["3. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["4. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["5. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["6. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"]},LegendPosition->{0.3,-0.25},LegendSize->0.5,LegendShadow->None,LegendTextSpace->4,(FontFamily->"Arial"),FrameLabel->{"Zeit t (s)","Initiatorkonzentration (mol/m^3)"}]
```

```
Plot[{Evaluate[y[t]/.u1],Evaluate[y[t]/.u2],Evaluate[y[t]/.u3],Evaluate[y[t]/.u4],Evaluate[y[t]/.u5],Evaluate[y[t]/.u6]},{t,0,0.01},PlotRange->All,Frame->True,ImageSize->600,GridLines->Automatic,PlotStyle->ColorData[3,"ColorList"],LabelStyle->{FontSize->20},{FontFamily->"Arial"}],PlotLegend->{Style["1. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["2. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["3. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["4. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["5. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["6. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"]},LegendPosition->{0.3,-0.25},LegendSize->0.5,LegendShadow->None,LegendTextSpace->4,FrameLabel->{"Zeit t (s)","Radikalkonzentration (mol/m^3)"}]
```

```
Plot[{Evaluate[x[t]/.u1],Evaluate[x[t]/.u2],Evaluate[x[t]/.u3],Evaluate[x[t]/.u4],Evaluate[x[t]/.u5],Evaluate[x[t]/.u6]},{t,0,0.01},PlotRange->All,Frame->True,ImageSize->600,PlotStyle->ColorData[3,"ColorList"],GridLines->Automatic,LabelStyle->{FontSize->20},{FontFamily->"Arial"}],PlotLegend->{Style["1. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["2. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["3. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["4. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["5. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"],Style["6. Fall",FontSize->20,FontFamily->"Arial"]},LegendPosition->{0.2,-0.35},LegendSize->0.5,LegendShadow->None,LegendTextSpace->4,FrameLabel->{"Zeit t (s)","Monomerkonzentration (mol/m^3)"}]
```



```

Plot[{Evaluate[z[t]/.u1], Evaluate[z[t]/.u2], Evaluate[z[t]/.u3], Evaluate[z[t]/.u4], Evaluate
[z[t]/.u5], Evaluate[z[t]/.u6]}, {t, 0, 0.01}, PlotRange->All, Frame->True, ImageSize-
>600, PlotStyle->ColorData[3, "ColorList"], GridLines->Automatic, LabelStyle->{ (FontSize-
>20), (FontFamily->"Arial")}, PlotLegend->{Style["1.          Fall", FontSize->20, FontFamily-
>"Arial"], Style["2.    Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["3.    Fall", FontSize-
>20, FontFamily->"Arial"], Style["4.          Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["5.
Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["6.          Fall", FontSize->20, FontFamily-
>"Arial"]}, LegendPosition->{0.2, -0.35}, LegendSize->0.5, LegendShadow-
>None, LegendTextSpace->4, FrameLabel->{"Zeit t (s)", "Inhibitorkonzentration (mol/m^3)"}]

```

```

Plot[{Evaluate[100*(1-x[t]/x0)/.u1], Evaluate[100*(1-x[t]/x0)/.u2], Evaluate[100*(1-
x[t]/x0)/.u3], Evaluate[100*(1-x[t]/x0)/.u4], Evaluate[100*(1-x[t]/x0)/.u5], Evaluate[100*(1-
x[t]/x0)/.u6]}, {t, 0, 0.01}, PlotRange->All, Frame->True, ImageSize->600, PlotStyle-
>ColorData[3, "ColorList"], GridLines->Automatic, LabelStyle->{ (FontSize->20), (FontFamily-
>"Arial")}, PlotLegend->{Style["1.          Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["2.
Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["3.          Fall", FontSize->20, FontFamily-
>"Arial"], Style["4.    Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"], Style["5.    Fall", FontSize-
>20, FontFamily->"Arial"], Style["6.    Fall", FontSize->20, FontFamily->"Arial"]}, LegendPosi-
tion->{0.3, -0.4}, LegendSize->0.5, LegendShadow->None, LegendTextSpace->4, FrameLabel->{"Zeit
t (s)", "Konversionsgrad (%)"}}]

```


9. Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Bártolo, H. A. Almeida, R. A. Rezende, T. Laoui, B. Bidanda, in *Virtual Prototyping & Bio Manufacturing in Medical Applications*, (Eds.: B. Bidanda, P. Bártolo), Springer, US, **2008**, 149-170.
- [2] P. J. S. Bártolo, H. Almeida, T. Laoui, *Int. J. Comput. Appl. Technol.* **2009**, 3, 1-9.
- [3] P. J. Bártolo, C. K. Chuab, H. A. Almeidaa, S. M. Choub, A. S. C. Limb, *Virtual Phys. Prototyp.* **2009**, 4, 203-316.
- [4] S. M. Peltola, F. P. Melchels, D. W. Grijpma, M. Kellomäki, *Ann. Med.* **2008**, 40, 268-280.
- [5] X. Yan, P. Gu, *Comput. Aided Des.* **1996**, 28, 307-318.
- [6] C. M. Cheah, C. K. Chua, C. W. Lee, C. Feng, K. Totong, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* **2004**, 25, 308-320.
- [7] P. A. Webb, *J. Med. Eng. Technol.* **2000**, 24, 149-153.
- [8] D. W. Hutmacher, *J. Biomat. Sci.-Polym. E.* **2001**, 12, 107-124.
- [9] F. P. W. Melchels, Dissertation, University of Twente, Enschede, **2010**.
- [10] M. Lee, J. C. Y. Dunn, B. M. Wu, *Biomaterials* **2005**, 26, 4281-4289.
- [11] C. Z. Liu, Z. D. Xia, Z. W. Han, P. A. Hulley, J. T. Triffitt, J. T. Czernuszka, *J. Biomed. Res. Part B* **2008**, 85B, 519-528.
- [12] R. Landers, U. Hübner, R. Schmelzeisen, R. Mülhaupt, *Biomaterials* **2002**, 23, 4437-4447.
- [13] H.-s. Yun, S.-e. Kim, Y.-t. Hyun, S.-j. Heo, J.-w. Shin, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6363-6366.
- [14] J. M. Williams, A. Adewunmi, R. M. Schek, C. L. Flanagan, P. H. Krebsbach, S. E. Feinberg, S. J. Hollister, S. Das, *Biomaterials* **2005**, 26, 4817-4827.
- [15] K. H. Tan, C. K. Chua, K. F. Leong, C. M. Cheah, W. S. Gui, W. S. Tan, F. E. Wiria, *Bio-Med. Mater. Eng.* **2005**, 15, 113-124.
- [16] Y. Akira, N. Fuminori, I. Koji, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, 18, 025035.
- [17] I. Zein, D. W. Hutmacher, K. C. Tan, S. H. Teoh, *Biomaterials* **2002**, 23, 1169-1185.
- [18] K. Hyun-Wook, S. Young-Joon, C. Dong-Woo, *J. Micromech. Microeng.* **2009**, 19, 015011.
- [19] A. Andre Neumeister, R. Himmelhuber, C. Materlik, T. Temme, F. Pape, H.-H. Gatzel, A. Ostendorf, *J. Laser Micro Nanoen.* **2008**, 3, 67-71.
- [20] M. N. Cooke, J. P. Fisher, D. Dean, C. Rimnac, A. G. Mikos, *J. Biomed. Res. Part B* **2003**, 64B, 65-69.
- [21] F. P. W. Melchels, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Biomaterials* **2010**, 31, 6121-6130.
- [22] P. J. Bartolo, in *Stereolithography - Materials, Processes and Applications*, 1. Ausgabe, Springer, US, **2011**.
- [23] F. P. W. Melchels, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Biomaterials* **2009**, 30, 3801-3809.
- [24] J. Stampfl, S. Baudis, C. Heller, R. Liska, A. Neumeister, R. Kling, A. Ostendorf, M. Spitzbart, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, 18, 125014.
- [25] T. H. Pang, in *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, **1993**.
- [26] M. Schuster, C. Turecek, B. Kaiser, J. Stampfl, R. Liska, F. Varga, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2007**, 44, 547-557.
- [27] M. Schuster, C. Turecek, A. Mateos, J. Stampfl, R. Liska, F. Varga, *Monatsh. Chem.* **2007**, 138, 261-268.

- [28] A. Doraiswamy, T. Patz, R. Narayan, B. Chichkov, A. Ovsianikov, R. Houbertz, R. Modi, R. Auyeung, D. B. Chrisey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, 845, AA2.4.1-AA2.4.6.
- [29] J. Stampfl, M. Schuster, S. Baudis, H. Lichtenegger, R. Liska, C. Turecek, F. Varga, in *Virtual Prototyping & Bio Manufacturing in Medical Applications*, (Eds.: B. Bidanda, P. Bártolo), Springer, US, **2008**, 283-286.
- [30] B. Dhariwala, E. Hunt, T. Boland, *Tissue Eng.* **2004**, 10, 1326-1322.
- [31] K. Arcaute, B. K. Mann, R. B. Wicker, *Ann. Biomed. Eng.* **2006**, 34, 1429-1441.
- [32] K. Kobayashi, K. Ikuta, in *Proceedings of the IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*, Zürich, **2007**.
- [33] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, *Nature* **2001**, 412, 697-698.
- [34] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 132-134.
- [35] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, *Opt. Lett.* **2003**, 28, 301-303.
- [36] M. Göppert-Mayer, *Annalen der Physik* **1931**, 401, 273-294.
- [37] S. H. Park, D. Y. Yang, K. S. Lee, *Laser Photon Rev.* **2009**, 3, 1-11.
- [38] R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, G. Sextl, in *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*, (Ed.: F. J. Duarte), InTech, **2010**, 583-608.
- [39] H.-B. Sun, K. Takada, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3173-3175.
- [40] R. Houbertz, Joseph-von-Fraunhofer-Preis, Fraunhofer ISC Jahresbericht **2007**, http://www.isc.fraunhofer.de/fileadmin/FILES/download/publikationen/jahresberichte/JB_07_S16-17_01.pdf.
- [41] R. Houbertz, V. Satzinger, V. Schmid, W. Leeb, G. Langer, in *Proceedings of SPIE 7053*, 70530B.1-70530B.13, **2008**.
- [42] J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, R. Meade, In *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, 2. Ausgabe*, Princeton University Press, **2008**.
- [43] Y. Sugimoto, Y. Tanaka, N. Ikeda, Y. Nakamura, K. Asakawa, K. Inoue, *Opt. Express* **2004**, 2, 1090-1096.
- [44] A. Têtu, M. Kristensen, L. Frandsen, A. Harpøth, P. Borel, J. Jensen, O. Sigmund, *Opt. Express* **2005**, 13, 8606-8611.
- [45] T. Süner, T. Stichel, S.-H. Kwon, T. W. Schlereth, S. Höfling, M. Kamp, A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 261112 - 261112-3.
- [46] M. Soljacic, M. Ibanescu, S. G. Johnson, Y. Fink, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 055601-1 - 4.
- [47] M. Soljacic, *MIT Physics Annual*, **2006**, 36-43.
- [48] S. Steenhusen, T. Stichel, R. Houbertz, G. Sextl, in *Proceedings of SPIE 7591*, 759114, **2010**.
- [49] R. Houbertz, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 247, 504-512.
- [50] R. Houbertz, H. Wolter, P. Dannberg, J. Serbin, S. Uhlig, in *Proceedings of SPIE 6126*, **2006**.
- [51] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, *Nat Mater* **2004**, 3, 444-447.
- [52] S. Wong, M. Deubel, F. Pérez-Willard, S. John, G. A. Ozin, M. Wegener, G. von Freymann, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 265-269.
- [53] I. Staude, M. Thiel, S. Essig, C. Wolff, K. Busch, G. von Freymann, M. Wegener, *Opt. Lett.* **2010**, 35, 1094-1096.
- [54] A. Ostendorf, B. N. Chichkov, *Photonics Spectra* **2006**, 10, 72-80.
- [55] C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 38, 6238-6258.
- [56] B. Jia, J. Serbin, H. i. Kim, B. Lee, J. Li, M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 073503-1.
- [57] 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. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature* **1999**, 398, 51-54.
- [58] E. Pan, N. Pu, Y. Tong, H. Yau, *J. Med. Biol. Eng.* **2003**, 23, 79-84.
- [59] T. Weiß, R. Schade, T. Laube, A. Berg, G. Hildebrand, R. Wyrwa, M. Schnabelrauch, K. Liefelth, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, 13, B264-B273.

- [60] L. P. Cunningham, M. P. Veilleux, P. J. Campagnola, *Opt. Express* **2006**, 14, 8613-8621.
- [61] P. Tayalia, C. R. Mendonca, T. Baldacchini, D. J. Mooney, E. Mazur, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4494-4498.
- [62] F. Claeysens, E. A. Hasan, A. Gaidukeviciute, D. S. Achilleos, A. Ranella, C. Reinhardt, A. Ovsianikov, X. Shizhou, C. Fotakis, M. Vamvakaki, B. N. Chichkov, M. Farsari, *Langmuir* **2009**, 25, 3219-3223.
- [63] M. Mizutani, T. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 61, 53-60.
- [64] A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löbler, K. Sternberg, K. P. Schmitz, A. Haverich, *Acta Biomater.* **2011**, 7, 967-974.
- [65] A. Ovsianikov, B. Chichkov, P. Mente, N. A. Monteiro-Riviere, A. Doraiswamy, R. J. Narayan, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **2007**, 4, 22-29.
- [66] S. D. Gittard, A. Ovsianikov, H. Akar, B. Chichkov, N. A. Monteiro-Riviere, S. Stafslin, B. Chisholm, C.-C. Shin, C.-M. Shih, S.-J. Lin, Y.-Y. Su, R. J. Narayan, *Adv. Eng. Mater.* **2010**, 12, B77-B82.
- [67] A. Doraiswamy, C. Jin, R. J. Narayan, P. Mageswaran, P. Mente, R. Modi, R. Auyeung, D. B. Chrisey, A. Ovsianikov, B. Chichkov, *Acta Biomater.* **2006**, 2, 267-275.
- [68] T. Weiß, G. Hildebrand, R. Schade, K. Liefeth, *Eng. Life Sci.* **2009**, 9, 384-390.
- [69] T. Stichel, R. Houbertz, B. Hecht, G. Sextl, in *Proceedings of Laser Precision Micromachining (LPM)*, Stuttgart, **2010**.
- [70] S. Schlie, A. Ngezahayo, A. Ovsianikov, T. Fabian, H. A. Kolb, H. Haferkamp, B. N. Chichkov, *J. Biomater. Appl.* **2007**, 22, 275-287.
- [71] M. Beyer, Dissertation, Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2013**.
- [72] N. Uppal, P. S. Shiakolas, *J. Micro-Nanolith. Mem.* **2008**, 7, 043002-1 - 043002-10.
- [73] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 229.
- [74] J. Eichler, H. J. Eichler, *Laser*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [75] W. Denk, J. Strickler, W. Webb, *Science* **1990**, 248, 73-76.
- [76] H.-B. Sun, T. Tanaka, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3673-3675.
- [77] K. G. Heinze, Dissertation, Carl von Ossietzky University Oldenburg, **2002**.
- [78] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, **1994**.
- [79] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3. Ausgabe, Academic Press, **2008**.
- [80] J. D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Prasad, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 1041.
- [81] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie* **1852**, 162, 78-88.
- [82] M. Sheik-bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 955-957.
- [83] A. Eriksson, M. Lindgren, S. Svensson, P.-O. Arntzen, *Optical Materials* **1998**, 9, 342-346.
- [84] S.-F. Guo, Q. Tian, *Chinese Physics B* **2010**, 19, 067802.
- [85] M. G. Kuzyk, C. W. Dirk, in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, Marcel Dekker Inc., **1998**, 655-692.
- [86] B. Dick, R. M. Hochstrasser, H. P. Trommsdorff, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Vol. 2*, (Eds.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, Orlando, **1987**, 159-212.
- [87] V. Rouffange, C. Hönninger, *Laser+Photonik* **2010**, 2, 26-29.
- [88] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, Kalifornien, **1986**.
- [89] S. Steenhusen, Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2008**.
- [90] A. E. Siegman, D. J. Kuizenga, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 15.
- [91] E. Mathieu, H. Weber, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik* **1971**, 22, 458-465.

- [92] U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kartner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Honninger, N. Matuschek, J. Aus der Au, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron*, **1996**, 2, 435-453.
- [93] R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, Springer, **2002**.
- [94] R. Trebino, "Ultrashort Pulses I," in *Ultrafast Optics Lecture*, **2007**, http://www.dmp Photonics.com/Ultrafast_spectroscopy/6567.pdf.
- [95] C. Winterfeldt, Dissertation, Fakultät für Physik und Astronomie, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2006**.
- [96] H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, *J. Opt. Soc. Am. B* **1991**, 8, 2068-2076.
- [97] B. von Vacano, T. Buckup, M. Motzkus, *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, 24, 1091-1100.
- [98] E. Hecht, Z. Alfred, *Optics*, 4. Ausgabe, Addison-Wesley Longmann, Amsterdam, 2003.
- [99] N. Kämpfer, A. Murk, in *Mikrowellenphysik und Quasioptik*, Institut für angewandte Physik, Universität Bern, **2008**.
- [100] S. A. Self, *Appl. Opt.* **1983**, 22, 658-661.
- [101] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3: Optik : Wellen- und Teilchenoptik*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [102] J. Eichler, B. Eppich, L. Dünkel, *Laser Technik Journal* **2004**, 1, 63-66.
- [103] LINOS/Qioptiq, Fokussierung und Aufweitung von Laserstrahlung, http://www.linos.com/pages/mediabase/original/fokussierung-aufweitung-von-laserstrahlung_2186.pdf.
- [104] M. A. Porras, *Opt. Commun.* **1994**, 111, 338-349.
- [105] B. Richards, E. Wolf, in *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 253, 358-379, **1959**.
- [106] R. Kingslake, R. B. Johnson, *Lens Design Fundamentals*, 2. Ausgabe, Academic Press, **2010**.
- [107] U. Fuchs, U. D. Zeitner, in *Ultrafast Optics Vol. 2*, (Eds.: R. Trebino, J. Squier), to be published.
- [108] H. Misawa, S. Juodkazis, *3D Laser Microfabrication*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [109] P. Török, P. Varga, *Appl. Opt.* **1997**, 36, 2305-2312.
- [110] M. J. Nasse, J. C. Woehl, *J. Opt. Soc. Am. A* **2010**, 27, 295-302.
- [111] M. Brinkmann, F.-J. Braun, M. Hagemann, E. Jäger, *Optik & Photonik* **2009**, 4, 50-54.
- [112] D. C. O'Shea, T. J. Suleski, A. D. Kathman, D. W. Prather, *Diffraction optics: design, fabrication, and test*, SPIE Press, **2004**.
- [113] N. Tucher, Diplomarbeit, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Fraunhofer ISC, Würzburg, Münster, 2011.
- [114] B. Jia, J. Serbin, H. Kim, B. Lee, J. Li, M. Gua, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90.
- [115] J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **1865**, 155, 459-512.
- [116] U. Efron, *Spatial Light Modulator Technology: Materials, Device and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1994**.
- [117] M. Yamaji, H. Kawashima, J. Suzuki, S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 041116-1 - 041116-3.
- [118] Z. Kuang, W. Perrie, J. Leach, M. Sharp, S. P. Edwardson, M. Padgett, G. Dearden, K. G. Watkins, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2284-2289.
- [119] N. J. Jenness, K. D. Wulff, M. S. Johannes, M. J. Padgett, D. G. Cole, R. L. Clark, *Opt. Express* **2008**, 16, 15942-15948.
- [120] L. Kelemen, S. Valkai, P. Ormos, *Opt. Express* **2007**, 15, 14488-14497.
- [121] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511-525.
- [122] Eingetragene Marke der Fraunhofer Gesellschaft für Angewandte Forschung e.V..
- [123] H. Wolter, K.-H. Haas, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 571-580.
- [124] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 198-203.
- [125] H. Schmidt, M. Popall, in *Proceedings of SPIE* 1328, 249-257, **1990**.

- [126] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, *Thin Solid Films* **2003**, 442, 194-200.
- [127] K. H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 5, 47-52.
- [128] K. H. Haas, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 2, 571-582.
- [129] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 159, 103-114.
- [130] N. S. Allen, *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier Applied Science, Oxford **1989**.
- [131] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- [132] G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3422-3435.
- [133] N. S. Allen, *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier Applied Science, Oxford **1989**.
- [134] D. R. Randell, *Radiation Curing of Polymers II*, Royal Society of Chemistry, London, **1991**.
- [135] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerisation and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, München, **1995**.
- [136] Technisches Datenblatt Irgacure® 369, Ciba Geigy, **1993**.
- [137] E. Andrzejewska, *Polimery* **2001**, 46, 88-99.
- [138] C. Decker, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 45, 6155-6162.
- [139] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of polymer science and technology*, M. Dekker, New York, **1989**.
- [140] C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules* **1985**, 21, 593-650.
- [141] M. Buback, A. M. Von Herk, *Radical polymerization: Kinetics and mechanism*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [142] K. Takada, H. B. Sun, S. Kawata, in *Proceedings of SPIE 6110*, 61100A, A1100-A1100, **2006**.
- [143] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie: Chemie Basiswissen II*, Springer Verlag, Berlin, 2008.
- [144] K. D. Belfield, K. J. Schafer, Y. Liu, J. Liu, X. Ren, E. W. V. Stryland, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 837-849.
- [145] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, 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. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, 281, 1653-1656.
- [146] Y. Yi, L. Zhu, Z. Shuai, *Macromol. Theory Simul.* **2008**, 17, 12-22.
- [147] K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, 162, 497-502.
- [148] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, Springer, Berlin, **2007**.
- [149] J.-F. Xing, W.-Q. Chen, X.-Z. Dong, T. Tanaka, X.-Y. Fang, X.-M. Duan, S. Kawata, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, 189, 398-404.
- [150] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4. Ausgabe, John Wiley & Sons, **2004**.
- [151] V. Fodermeyer, Diploma, Fakultät für Physik und Astronomie, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2009**.
- [152] U. Streppel, Dissertation, Physikalisch-Astronomischen Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2005**.
- [153] R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich, W.-S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1105-1107.
- [154] J. Oberhofer, H. Langer, *Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts mittels Stereolithographie*, DE 41 34 265 C2, **1993**.
- [155] S. Steenhusen, Dissertation in Vorbereitung, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
- [156] V. F. Paz, M. Emons, K. Obata, A. Ovsianikov, S. Peterhänsel, K. Frenner, C. Reinhardt, B. Chichkov, U. Morgner, W. Osten, *J. Laser Appl.* **2012**, 24, 042004-1-042004-7
- [157] M. Emons, K. Obata, T. Binhammer, A. Ovsianikov, B. N. Chichkov, U. Morgner, *Opt. Mater. Express* **2012**, 2, 942-947.
- [158] Y. Liu, L. Pyrak-Nolte, N. David, in *Proceedings of SPIE 6886*, **2008**.

- [159] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 1348-1350.
- [160] D. C. Watts, *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 27-35.
- [161] M. Buback, J. Schweer, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.* **1989**, *10*, 113-113.
- [162] J. T. Edward, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261.
- [163] A. Feldermann, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, **2003**.
- [164] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191-254.
- [165] C. N. Bowman, C. J. Kloxin, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775-2795.
- [166] L. G. Lovell, S. M. Newman, C. N. Bowman, *J. Dent. Res.* **1999**, *78*, 1469.
- [167] P. Hayden, H. Melville, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1960**, *43*, 201-214.
- [168] R. Houbertz, J. Schulz, L. Fröhlich, M. Popall, B. Chichkov, J. Serbin, *Verfahren zum Erzeugen dreidimensionaler Körper oder Oberflächen aus organopolysiloxanhaltigen Ausgangsmaterialien durch Laser-Bestrahlung*, DE 101 52 878 A1, **2001**.
- [169] K. Obel, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2016**.
- [170] C. Schizas, V. Melissinaki, A. Gaidukeviciute, C. Reinhardt, C. Ohrt, V. Dedoussis, B. Chichkov, C. Fotakis, M. Farsari, D. Karalekas, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2010**, *48*, 435-441.
- [171] F. Klein, T. Striebel, J. Fischer, Z. Jiang, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener, M. Bastmeyer, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 868-871.
- [172] A. Atala, R. Lanza, J. Thomson, R. Nerem, *Principles of Regenerativ Medicine*, 1. Ausgabe, Academic Press, USA, Burlington, **2008**.
- [173] R. Langer, J. P. Vacanti, *Science* **1993**, *260*, 920-926.
- [174] S. Yang, K.-F. Leong, Z. Du, C.-K. Chua, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 679-689.
- [175] C. Weinand, I. Pomerantseva, C. M. Neville, R. Gupta, E. Weinberg, I. Madisch, F. Shapiro, H. Abukawa, M. J. Troulis, J. P. Vacanti, *Bone* **2006**, *38*, 555-563.
- [176] L. G. Griffith, G. Naughton, *Science* **2002**, *295*, 1009-1014.
- [177] L. J. Cima, J. P. Vacanti, C. Vacanti, D. Ingber, D. Mooney, R. Langer, *J. Biomech. Eng.* **1991**, *113*, 143-151.
- [178] J. Vacanti, *J. Gastrointest. Surg.* **2003**, *7*, 831-835.
- [179] H. Bannasch, M. Föhn, T. Unterberg, F. Knam, B. Weyand, G. B. Stark, *Der Chirurg* **2003**, *74*, 802-807.
- [180] T. Sun, S. Mai, D. Norton, J. W. Haycock, A. J. Ryan, S. MacNeil, *Tissue Eng.* **2005**, *11*, 1023-1033.
- [181] D. W. Hutmacher, W. Vanscheidt, *Drugs Today* **2002**, *38*, 113-133.
- [182] I. Adekogbe, A. Ghanem, *Biomaterials* **2005**, *26*, 7241-7250.
- [183] K. W. Ng, D. W. Hutmacher, J. T. Schantz, C. S. Ng, H. P. Too, T. C. Lim, T. T. Phan, S. H. Teoh, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 441-455.
- [184] Y. Kuroyanagi, M. Kenmochi, S. Ishihara, A. Takeda, A. Shiraiishi, N. Ootake, E. Uchinuma, K. Torikai, N. Shioya, *Ann. Plast. Surg.* **1993**, *31*, 340-349.
- [185] X. Liu, P. X. Ma, *Ann. Biomed. Eng.* **2004**, *32*, 477-486.
- [186] M. Braddock, P. Houston, C. Campbell, P. Ashcroft, *News Physiol. Sci.* **2001**, *16*, 208-213.
- [187] B. D. Porter, J. B. Oldham, S. L. He, M. E. Zobitz, R. G. Payne, K. N. An, B. L. Currier, A. G. Mikos, M. J. Yaszemski, *J. Biomech. Eng.* **2000**, *122*, 286-288.
- [188] C. Li, C. Vepari, H. J. Jin, H. J. Kim, D. L. Kaplan, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3115-3124.
- [189] F. Uhl, R. Detsch, U. Deisinger, G. Ziegler, In *Verbundwerkstoffe: 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 693-699, **2009**.
- [190] H. R. R. Ramay, M. Zhang, *Biomaterials* **2004**, *25*, 5171-5180.

- [191] A. J. Salgado, O. P. Coutinho, R. L. Reis, *Macromolecular Bioscience* **2004**, *4*, 743-765.
- [192] V. Dixit, Y. M. Elcin, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2003**, 534, 57-67.
- [193] R. N. Bhandari, L. A. Riccalton, A. L. Lewis, J. R. Fry, A. H. Hammond, S. J. Tendler, K. M. Shakesheff, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 345-357.
- [194] K. M. Kulig, J. P. Vacanti, *Transpl. Immunol.* **2004**, *12*, 303-310.
- [195] J. Yang, T. Woong Chung, M. Nagaoka, M. Goto, C.-S. Cho, T. Akaike, *Biotechnol. Lett.* **2001**, *23*, 1385-1389.
- [196] D. A. Lloyd, T. I. Ansari, P. Gundabolu, S. Shurey, V. Maquet, P. D. Sibbons, A. R. Boccaccini, S. M. Gabe, *Eur. Cells Mater.* **2006**, *31*, 27-33.
- [197] M. K. Chen, E. A. Beierle, *Biomaterials* **2004**, *25*, 1675-1681.
- [198] Y. Nakase, A. Hagiwara, T. Nakamura, S. Kin, S. Nakashima, T. Yoshikawa, K.-I. Fukuda, Y. Kuriu, K. Miyagawa, C. Sakakura, E. Otsuji, Y. Shimizu, Y. Ikada, H. Yamagishi, *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 403-412.
- [199] M. Marzaro, S. Vigolo, B. Oselladore, M. T. Conconi, D. Ribatti, S. Giuliani, B. Nico, G. Perrino, G. G. Nussdorfer, P. P. Parnigotto, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2006**, *77A*, 795-801.
- [200] A. Nagashima, N. Ando, M. Sato, S. Ozawa, M. Kitajima, *Surg. Today* **1997**, *27*, 915-923.
- [201] B. L. Beckstead, S. Pan, A. D. Bhrany, A. M. Bratt-Leal, B. D. Ratner, C. M. Giachelli, *Biomaterials* **2005**, *26*, 6217-6228.
- [202] A. D. Bhrany, B. L. Beckstead, T. C. Lang, D. G. Farwell, C. M. Giachelli, B. D. Ratner, *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 319-330.
- [203] R. Sodian, S. P. Hoerstrup, J. S. Sperling, S. Daebritz, D. P. Martin, A. M. Moran, B. S. Kim, F. J. Schoen, J. P. Vacanti, J. E. J. Mayer, *Circulation* **2000**, *102*, III22-29.
- [204] T. Shinoka, D. Shum-Tim, P. X. Ma, R. E. Tanel, R. Langer, J. P. Vacanti, J. E. J. Mayer, *Circulation* **1997**, *96*, 102-107.
- [205] R. Sodian, J. S. Sperling, D. P. Martin, A. Egozy, U. Stock, J. E. J. Mayer, J. P. Vacanti, *Tissue Eng.* **2000**, *6*, 183-188.
- [206] S. Jockenhoevel, T. C. Flanagan, *Congenit. Cardiol. Today* **2008**, *6*, 2-7.
- [207] S. Levenberg, J. Rouwkema, M. Macdonald, E. S. Garfein, D. S. Kohane, D. C. Darland, R. Marini, C. A. van Blitterswijk, R. C. Mulligan, P. A. D'Amore, R. Langer, *Nat. Biotech.* **2005**, *23*, 879-884.
- [208] A. K. Saxena, G. H. Willital, J. P. Vacanti, *Biomed. Mater. Eng.* **2001**, *11*, 275-281.
- [209] T. Neumann, S. D. Hauschka, J. E. Sanders, *Tissue Eng.* **2003**, *9*, 995-1003.
- [210] G. Lauer, R. Schimming, *J. Oral Maxillofac. Surg.* **2001**, *59*, 169-175.
- [211] T. Bunaprasert, T. Hadlock, J. Marler, J. Kobler, D. Cowan, W. Faquin, M. Varvares, *The Laryngoscope* **2003**, *113*, 1792-1797.
- [212] J. Kim, T. Hadlock, M. Cheney, M. Varvares, J. Marler, *JAMA Facial Plast. Surg.* **2003**, *5*, 403-407.
- [213] M. I. van Lieshout, C. M. Vaz, M. C. Rutten, G. W. Peters, F. P. Baaijens, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2006**, *17*, 77-89.
- [214] C. Y. Xu, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Biomaterials* **2004**, *25*, 877-886.
- [215] L. Zhang, Q. Ao, A. Wang, G. Lu, L. Kong, Y. Gong, N. Zhao, X. Zhang, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2006**, *77A*, 277-284.
- [216] S. Jockenhoevel, T. C. Flanagan, in *Tissue Engineering for Tissue and Organ Regeneration*, (Ed.: D. Eberli), InTech, **2011**.
- [217] S. Calve, R. G. Dennis, P. E. Kosnik, K. Baar, K. Grosh, E. M. Arruda, *Tissue Eng.* **2004**, *10*, 755-761.
- [218] U. Bosch, C. Krettek, *Unfallchirurg* **2002**, *105*, 88-94.
- [219] Z. Ge, F. Yang, J. C. Goh, S. Ramakrishna, E. H. Lee, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2006**, *77*, 639-652.
- [220] G. Chen, T. Sato, T. Ushida, N. Ochiai, T. Tateishi, *Tissue Eng.* **2004**, *10*, 323-330.
- [221] D. W. Hutmacher, *Biomaterials* **2000**, *21*, 2529-2543.
- [222] T. Sato, G. Chen, T. Ushida, T. Ishii, N. Ochiai, T. Tateishi, J. Tanaka, *Mater. Sci. Eng., C* **2004**, *24*, 365-372.
- [223] A. Haisch, O. Schultz, C. Perka, V. Jahnke, G. R. Burmester, M. Sittinger, *HNO* **1996**, *44*, 624-629.
- [224] F. Yang, R. Murugan, S. Ramakrishna, X. Wang, Y. X. Ma, S. Wang, *Biomaterials* **2004**, *25*, 1891-1900.

- [225] X. Yu, R. V. Bellamkonda, *Tissue Eng.* **2003**, 9, 421-430.
- [226] S. Yoshii, M. Oka, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 56, 400-405.
- [227] W. T. Godbey, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 689-690.
- [228] G. M. Riha, P. H. Lin, A. B. Lumsden, Q. Yao, C. Chen, *Tissue Eng.* **2005**, 11, 1535-1552.
- [229] D. D. Hile, M. L. Amirpour, A. Akgerman, M. V. Pishko, *J. Controlled Release* **2000**, 66, 177-185.
- [230] A. Yasuda, K. Kojima, K. W. Tinsley, H. Yoshioka, Y. Mori, C. A. Vacanti, *Tissue Eng.* **2006**, 12, 1237-1245.
- [231] M. H. Sheridan, L. D. Shea, M. C. Peters, D. J. Mooney, *J. Controlled Release* **2000**, 64, 91-102.
- [232] Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, *Tissue Engineering*, <http://textile.iitd.ac.in/highlights/fo18/01.htm>
- [233] H. Mertsching, J. Hansmann, *Adv Biochem Eng Biotechnol.* **2009**, 112, 29-37.
- [234] N. M. Meenen, *Z. Orthop. Unfall.* **2008**, 146, 19-20.
- [235] H. Mertsching, J. Schanz, V. Steger, M. Schandar, M. Schenk, J. Hansmann, I. Dally, G. Friedel, T. Walles, *Transplantation* **2009**, 88, 203-210.
- [236] F. Pampaloni, E. G. Reynaud, E. H. K. Stelzer, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2007**, 8, 839-845.
- [237] P. X. Ma, *Mater. Today* **2004**, 7, 30-40.
- [238] C. E. P. Aronin, K. W. Sadik, A. L. Lay, D. B. Rion, S. S. Tholpady, R. C. Ogle, E. A. Botchwey, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2009**, 89A, 632-641.
- [239] J. R. Jones, *Mater. Today* **2006**, 9, 34-43.
- [240] B. P. Chan, K. F. So, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2005**, 75A, 689-701.
- [241] F. J. O'Brien, B. A. Harley, I. V. Yannas, L. Gibson, *Biomaterials* **2004**, 25, 1077-1086.
- [242] J.-T. Schantz, A. Brandwood, D. Hutmacher, H. Khor, K. Bittner, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **2005**, 16, 807-819.
- [243] A. Hokugo, T. Takamoto, Y. Tabata, *Biomaterials* **2006**, 27, 61-67.
- [244] Y. Ji, K. Ghosh, X. Z. Shu, B. Li, J. C. Sokolov, G. D. Prestwich, R. A. F. Clark, M. H. Rafailovich, *Biomaterials* **2006**, 27, 3782-3792.
- [245] J. A. Burdick, C. Chung, X. Jia, M. A. Randolph, R. Langer, *Biomacromolecules* **2004**, 6, 386-391.
- [246] M. A. Pattison, S. Wurster, T. J. Webster, K. M. Haberstroh, *Biomaterials* **2005**, 26, 2491-2500.
- [247] H. D. Kim, E. H. Bae, I. C. Kwon, R. R. Pal, J. D. Nam, D. S. Lee, *Biomaterials* **2004**, 25, 2319-2329.
- [248] Y.-W. Wang, Q. Wu, J. Chen, G.-Q. Chen, *Biomaterials* **2005**, 26, 899-904.
- [249] G.-Q. Chen, Q. Wu, *Biomaterials* **2005**, 26, 6565-6578.
- [250] S. J. Bryant, R. J. Bender, K. L. Durand, K. S. Anseth, *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, 86, 747-755.
- [251] W. K. Lee, T. Ichi, T. Ooya, T. Yamamoto, M. Katoh, N. Yui, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2003**, 67A, 1087-1092.
- [252] E. Ebaretonbofa, J. R. G. Evans, *J. Porous Mat.* **2002**, 9, 257-263.
- [253] E. Damien, K. Hing, S. Saeed, P. A. Revell, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2003**, 66A, 241-246.
- [254] A. Saito, Y. Suzuki, M. Kitamura, S.-I. Ogata, Y. Yoshihara, S. Masuda, C. Ohtsuki, M. Tanihara, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2006**, 77A, 700-706.
- [255] H.-M. Aydin, E. Pişkin, A. Çalimli, *J. Bioact. Compat. Pol.* **2004**, 19, 383-394.
- [256] C. J. Damien, J. R. Parsons, *Journal of Applied Biomaterials* **1991**, 2, 187-208.
- [257] M. Pereira, J. Jones, R. Orefice, L. Hench, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2005**, 16, 1045-1050.
- [258] H. Lodish, A. Berk, P. Matsudaira, C. A. Kaiser, M. Krieger, M. P. Scott, S. L. Zipursky, J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 5. Ausgabe, W. H. Freeman & Company, **2003**.
- [259] T. Weigel, G. Schinkel, A. Lendlein, *Expert Rev. Med. Devices* **2006**, 3, 835-851.

- [260] S. J. Hollister, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 518-524.
- [261] M. P. Lutolf J. A. Hubbell, *Nat. Biotech.* **2005**, 23, 47-55.
- [262] I. O. Smith, X. H. Liu, L. A. Smith, P. X. Ma, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* **2009**, 1, 226-236.
- [263] H. Shin, S. Jo, A. G. Mikos, *Biomaterials* **2003**, 24, 4353-4364.
- [264] P. Zorlutuna, A. Elsheikh, V. Hasirci, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 814-821.
- [265] A. Ovsianikov, A. Deiwick, S. Van Vlierberghe, M. Pflaum, M. Wilhelmi, P. Dubruel, B. Chichkov, *Materials* **2011**, 4, 288-299.
- [266] R. Netz, *The works of Archimedes Vol. 1*, Cambridge University Press, **2004**.
- [267] L. Gehm, *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*, Vincentz Network, Hannover, **1998**.
- [268] *M3D Control*, Laserzentrum Hannover, **2010**
- [269] *Automation 3200 Nview Help (V2.19)*, Aerotech, Inc, **2007**.
- [270] *AutoCad Inventor 2010*, Autodesk.
- [271] *K3Dsurf*, Abderrahman Taha
- [272] *Phalanx-Knochen*, VAKHUM project, University of Brussels, http://www.ulb.ac.be/project/vakhum/subscription/repository_uk.htm
- [273] K. Dietliker, R. Hüsler, J. L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, *Prog. Org. Coat.* **2007**, 58, 146-157.
- [274] Irgacure® 369 Datasheet.
- [275] K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, 26, 369-373.
- [276] U. Posset, K. Gigant, G. Schottner, L. Baia, J. Popp, *Opt. Mater.* **2004**, 26, 173-179.
- [277] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker, G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2002**, 24, 139-145.
- [278] F. Landgraf, Diplomarbeit, Mikrosystemtechnik, Hochschule Regensburg, Regensburg, **2010**.
- [279] S. Steenhusen, R. Houbertz, G. SEXTL, in *Proceedings of Laser Precision Micromachining (LPM)*, **2010**.
- [280] C. V. Raman, in *Nobel Lecture, Physics 1922-1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1930**.
- [281] A. Smekal, *Die Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873-875.
- [282] M. v. Ardenne, G. Musiol, U. Klemradt, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, Verlag Harri Deutsch, **2005**.
- [283] T. Baldacchini, M. Zimmerley, C.-H. Kuo, E. O. Potma, R. Zadayan, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 12663-12668.
- [284] F. Li, S. Zhou, B. You, L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 1429-1436.
- [285] Y. H. An, R. A. Draughn, *Mechanical Testing of Bone and the Bone-Implant Interface*, CRC Press, **1999**.
- [286] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: verstehen und zuverlässig auswählen*, Springer Verlag, **2009**.
- [287] H. Wolter, W. Storch, H. Ott, in *MRS Proceedings*, 346, **1994**.
- [288] E. Asmussen, *Eur. J. Oral Sci.* **1982**, 90, 484-489.
- [289] J. L. Ferracane, *Dent. Mater.* **1985**, 1, 11-14.
- [290] F. Yuan-Cheng, *Biomechanics, Mechanical Properties of Living Tissues*, Springer, Berlin, **1993**.
- [291] S. Zachow, *Modellierung von Weichgewebe: Simulation von Deformation und Destruktion*, <http://public.beuth-hochschule.de/~stevie/mod>
- [292] M. A. Meyers, K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, 2. Ausgabe, Cambridge University Press, **2009**.
- [293] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 1: Mechanik, Akustik, Wärme*, 12. Ausgabe, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [294] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis*, 3. Ausgabe, Springer, New York, **2003**.

- [295] OE240-Datenbank, Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Würzburg, **2011**.
- [296] Degussa Röhm Plexiglas Produktbeschreibung, Kenn-Nr. 211-1.
- [297] J.-F. Xing, X.-Z. Dong, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, N. Takeyasu, T. Tanaka, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 131106-1-131106-3.
- [298] M. F. Perry, G. W. Young, *Macromol. Theory Simul.* **2005**, 14, 26-39.
- [299] A. Bock, T. Pieper, R. Houbertz, G. Sextl, in *Proceedings of SPIE 7221*, 1-9, **2009**.
- [300] C. R. Mendonca, D. S. Correa, T. Baldacchini, P. Tayalia, E. Mazur, *Appl. Phys. A* **2008**, 90, 633-638.
- [301] N. Uppal, P. S. Shiakolas, in *Proceedings of SPIE 6883*, 688311-1, **2008**.
- [302] *PSF Lab*, The One Molecule Group, University of Wisconsin, Milwaukee.
- [303] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 17, 549.
- [304] A. Pikulin, N. Bityurin, *Physical Review B* **2007**, 75, 195430-1-195430-11.
- [305] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Band1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Ausgabe, Wiley-VCH, **2000**.
- [306] *Mathematica 8.0*, Wolfram Research.
- [307] M. Buback, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1575-1587.
- [308] K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1994**, 27, 650-655.
- [309] R. Houbertz, persönliche Mitteilung, 2011.
- [310] C. Decker, B. Elzaouk, *Curr. Trends Polym. Photochem.* **1995**, 131-148.
- [311] C. Decker, K. Moussa, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 963-979.
- [312] A. S. Kewitsch, A. Yariv, *Opt. Lett.* **1996**, 21, 24-26.
- [313] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Opt. Lett.* **1986**, 11, 288-290.
- [314] K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Polymer* **1994**, 35, 3243-3250.
- [315] A. M. North, G. A. Reed, *J. Polym. Sci., Part A* **1963**, 1, 1311-1321.
- [316] B. Wojciech, in *Recent Progress in Computational Sciences and Engineering (2 vols)*, CRC Press, 1241-1244, **2006**.
- [317] H. B. Sun, K. Takada, M.-S. Kim, K. S. Lee, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1104-1106.
- [318] A. C. Sullivan, M. W. Grabowski, R. R. McLeod, *Appl. Opt.* **2007**, 46, 295-301.
- [319] R. R. McLeod, B. A. Kowalski, M. C. Cole, in *Proceedings of SPIE 7591*, 01-08, **2010**.
- [320] K. G. L. Baia, U. Posset, G. Schottner, W. Kiefer, J. Popp, *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56.
- [321] N. J. Everall, *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 773-782.
- [322] N. J. Everall, *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 1515-1520.
- [323] D. Lin-Vien, W. G. Colthup, N.B. Fateley, J.G. Grasselli, *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press, San Diego, **1991**.
- [324] M.A. Gauthier, I. Stangel, T.H. Ellis, X.X. Zhu, *Biomaterials* **2005**, 26, 6440-6448.
- [325] C.-P. Schulz, I.V. Hertel, *Atome, Moleküle und optische Physik 1. Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*, Springer, **2008**.
- [326] F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc, **1998**.
- [327] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [328] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, **1982**.
- [329] L. Markwort, B. Kip, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 231-254.
- [330] D. Platte, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2012**.
- [331] T. Stichel, R. Houbertz, B. Hecht, G. Sextl, *J. Laser Micro Nanoen.* **2010**, 5, 209-212.

- [332] A. Ovsianikov, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 6599-6602.
- [333] J. Serbin, Dissertation, Universität Hannover, **2004**.
- [334] Y. Luo, M. C. Leu, Z. Ji, in *Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, **1999**.
- [335] T. Bückmann, M. Kadic, M. Thiel, M. Wegener, *Werkstoffe in der Fertigung* **2012**, 46-47.
- [336] T. Bückmann, N. Stenger, M. Kadic, J. Kaschke, A. Frölich, T. Kennerknecht, C. Eberl, M. Thiel, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2710-2714.
- [337] R. Houbertz-Krauß, T. Stichel, S. Steenhusen, *Vorrichtung sowie Verfahren zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen*, DE 102010020158 A, **2011**.
- [338] S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1995-2004.
- [339] T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz, G. Sextl, *Appl. Phys. A* **2015**, 121, 187-191
- [340] W. R. J. Funnell, S. Daniel, D. Nicholson, *3D Ear*, Department of BioMedical Engineering, McGill University, Montreal, http://audilab.bmed.mcgill.ca/~daren/3Dear/about_site.html
- [341] A. Ovsianikov, X. Shizhou, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Fotakis, B. N. Chichkov, *Opt. Express* **2009**, 17, 2143-2148.
- [342] Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong, X. Duan, *Nanotechnology* **2008**, 19, 055303.
- [343] T. Stichel, B. Hecht, S. Steenhusen, R. Houbertz, G. Sextl, *New two-photon polymerization setup enables in situ experimental mapping and correction of spherical aberrations for improved macroscopic structure fabrication*, Opt. Lett. (submitted).
- [344] G. W. Hart. (1998-2004), *George W. Hart*, <http://www.georgehart.com/>
- [345] Thingiverse, *Freiheitsstatue*, <http://www.thingiverse.com>
- [346] P. Török, P. Varga, Z. Laczik, G. R. Booker, *J. Opt. Soc. Am. A* **1995**, 12, 325-332.
- [347] E. Abbe, *Journal of the Royal Microscopical Society* **1881**, 1, 388-423.
- [348] E. N. da C. Andrade, *London Edinb. Dub. Philos. Mag. J. Sci.* **1934**, 17, 497-511.
- [349] A. Sommerfeld, *Partielle Differentialgleichungen der Physik*, 6. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, **1978**.
- [350] H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, S. K. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 819-821.

10. Symbolverzeichnis

10.1 Formelzeichen

α	Polarisierbarkeit
α_1	Ein -Photonen-Absorptionskoeffizient
α_2	Zwei -Photonen-Absorptionskoeffizient
α_3	Drei -Photonen-Absorptionskoeffizient
α_m	Ablenkungswinkel
β_G	Füllfaktor
$\Delta\omega, \Delta\nu$	Spektrale Breite
$\Delta\omega, \Delta\nu$	Spektrale Breite
$\Delta D'_{chem}$	Unterschied des chemischen WWV vom technischem WWV
ε	Relative Deformation/Verformung
η	Viskosität
θ	Öffnungswinkel, Divergenz
λ	Wellenlänge des Lichtes
Γ	Dämpfungskonstante des Oszillators
ν	Frequenz des Lichtes
$\bar{\nu}$	Kinetische Kettenlänge
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
σ_2	Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt
$\vec{\sigma}$	Spannung
τ_p	Pulsdauer
ν	Repetitionsrate
φ_ν	Ungestörte Wellenfunktionen
$\varphi(\omega)$	Spektrale Phase

(t)	Zeitliche Phase
$\chi^{(n)}$	Suszeptibilität
$\psi(\theta_1, \theta_2, -d)$	Aberrationsfunktion
ψ	Quanteneffizienz
$\Psi(t)$	Lösung der Schrödingergleichung
ω, ω_0	Kreisfrequenz des Lichtes
$\tilde{\omega}_0$	Schwingungsfrequenz des Oszillators
$\omega(t)$	Momentanfrequenz
A	Fläche
c	Lichtgeschwindigkeit
c_p	Wärmekapazität
$c_v(t)$	Zeitabhängige Koeffizienten
d	Fokustiefe
d'	Tatsächliche Fokustiefe
d_{Hatch}	Hatch-Abstand
d_{slice}	Slice-Abstand
d_{spacer}	Spacer-Dicke
dW/dt	Energierate
dn_p/dt	Rate der absorbierten Photonen
D	Defokus-Korrekturfaktor, Diffusionskonstante
D'	Durchmesser
e	Elementarladung
\vec{E}, E	Elektrische Feldstärke
$E_{(i)a}$	Aktivierungsenergie
E_{mod}	Elastizitätsmodul
E_v	Energieeigenwerte
f	Brennweite, Radikalfallen-Faktor
F, F'	Brennpunkt
\vec{F}	Kraft
$F, F(\vec{r}), F(\vec{r}, t)$	Photonenflussdichte
F_{th}	Schwellwert der Photonflussdichte
F_v	Bruchfestigkeit
g	Gitterkonstante
$g(x_1, y_1)$	Transferfunktion

h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum/ 2π
H	Enthalpie, Hamilton-Operator
$H_m(\xi)$	Gauß-Hermiteische Polynome
I	Intensität
k_B	Boltzmannkonstante
k_P	Propagationskoeffizient
k_T	Terminierungskoeffizient
k_{therm}	Thermische Leitfähigkeit
k_Z	Inhibierungskoeffizient
L	Länge
m	Masse, Beugungsordnung
m_{mol}	Molare Masse
M	Beugungsmaßzahl
$[M(\vec{r}, t)], [M]$	Monomerkonzentration
$[M]_0$	Anfangsmonomerkonzentration
n	Zahl der Lichtquanten, Ordnung, Brechzahl
N	Zahl der Lichtquanten
N_0	Teilchendichte
P_L	Laserleistung
$P_{L,th}$	Schwellwertleistung
$[P], [P(\vec{r}, t)]$	Photoinitiatorkonzentration
$[P]_0$	Anfangsinitiatorkonzentration
\vec{p}	Polarisationsvektor
r_0	Strahltaile des Gaußstrahls
$[R], [R(\vec{r}, t)]$	Radikalkonzentration
R_{Bau}	Baurate
R_P	Polymerisationsrate
$[R]_{th}$	Schwellwertradikalkonzentration
\tilde{R}	Gaskonstante
s_0	Strecke
$S(\omega)$	Spektrum
$t_{Lag.}$	Lagerzeit
t_{Bau}	Bauzeit

	Zeit
T	Temperatur
v_P	Geschwindigkeit der Propagationsreaktion
v_{Scan}	Scan-Geschwindigkeit
v_T	Geschwindigkeit der Terminierungsreaktionen
w, w_0, w_f	Strahltaile
$w(z)$	z- abhängige Strahlbreite
W	Wahrscheinlichkeit für einen Zwei-Photonen-Übergang
z_R	Rayleighlänge
$[Z], [Z(\vec{r}, t)]$	InhibitorKonzentration
$[Z]_0$	AnfangsinhibitorKonzentration

10.2 Abkürzungen

CAD	Computer-Aided Design
CCD	Charged-Coupled Device
DOE	Diffraktives Optisches Element
EZM	Extrazellulärmatrix
FWHM	Full Width Half Maximum
GVD	Group Velocity Dispersion
Ini1	Irgacure® 369
Ini2	Irgacure® Oxe 02
IPSF	Intensity Point Spread Function
KLM	Kerr-Linsen-Modenkopplung
MB-57	ORMOCER®-MB-47
NA	Numerische Apertur
OC-I	ORMOCER®-I
OC-V	ORMOCER®-V
PC	Personal Computer
PTD	Propagation Time Differenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
SESAM	Semiconductor Saturable Absorber Mirror
SLM	Spatial Light Modulator

SPA	Ein-Photonen-Absorption (Single-Photon Absorption)
TE	Tissue Engineering
TEM	Transversalelektromagnetische Welle
TPA	Zwei-Photonen-Absorption (Two-Photon Absorption)
WWV	Wechselwirkungsvolumen
1PP	Ein-Photonen-Polymerisation
2PP	Zwei-Photonen-Polymerisation

11. Veröffentlichungen

11.1 Konferenzbeiträge

- S. Steenhusen, T. Stichel, R. Houbertz, G. SEXTL, Multi-photon polymerization of inorganic-organic hybrid polymers using visible or IR ultrafast laser pulses for optical or optoelectronic devices, SPIE Photonics West 2010, San Francisco, January 25-27, 2010
- T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz, G. SEXTL, Two-photon polymerization as method for the fabrication of large scale biomedical scaffold applications, Laser Precision Micromachining (LPM) Conference 2010, Stuttgart, June 7-10, 2010
- T. Stichel, R. Houbertz, M. Beyer, B. Hecht, Fabrication of large scale scaffolds for the regenerative medicine by two-photon polymerization, SPIE Photonics West 2011, San Francisco, January 22-27, 2011

11.2 Publikationen

- S. Steenhusen, T. Stichel, R. Houbertz, 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, 2010a, 759114.1–759114.12
- T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz, G. SEXTL, Two-photon polymerization as method for the fabrication of large scale biomedical scaffold applications, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 5(3), 209-212, 2010
- R. Houbertz, S. Steenhusen, T. Stichel, 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, Edited by: F. J. Duarte, Publisher: InTech, ISBN 978-953-307-242-5, S. 583-608, 2010
- T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz, G. SEXTL, Compensation of spherical aberration influences for two-photon polymerization patterning of large 3D scaffolds, Applied physics A, 121 (1), 187-191, 2015
- T. Stichel, B. Hecht, S. Steenhusen, R. Houbertz, G. SEXTL, New two-photon polymerization setup enables in situ experimental mapping and correction of spherical aberrations for improved macroscopic structure fabrication, Optics Letters (submitted)

11.3 Patente

- Patentanmeldung DE 10 2010 020 158: Vorrichtung sowie Verfahren zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen. Angemeldet am 11.05.2010, veröffentlicht am 17.11.2011, Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V., 80686 München, Erfinder: Houbertz-Krauß, Ruth, Dr., 97740 Werneck, Stichel, Thomas, 97070, Würzburg, Steenhusen, Sönke, 97072, Würzburg.
- Patentanmeldung EP 2 357 186: Verfahren zum Erzeugen biologisch verträglicher, dreidimensionaler Gegenstände oder Oberflächen durch Laser-Bestrahlung, solche Gegenstände, deren Verwendung sowie Ausgangsmaterialien für das Verfahren. Angemeldet am 12.02.2010, veröffentlicht am 11.8.2011, Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V., 80686 München, Erfinder: Houbertz-Krauß, Ruth, Dr., 97740 Werneck, Beyer, Matthias, 97070, Würzburg, Probst, Joern, 97273, Kuernach, Stichel, Thomas, 97070, Würzburg,

12. Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Vorgesetzten, Kollegen und Freunden bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit am Fraunhofer ISC beigetragen haben.

Besonderen Dank gebührt Prof. Dr. Gerhard Sextl, der mir die Möglichkeit der externen Durchführung dieser Arbeit am Fraunhofer ISC gegeben hat. Außerdem danke ich Frau Dr. Ruth Houbertz und Herrn Prof. Dr. Bert Hecht für die kompetente Betreuung, die Diskussionen und die hilfreichen Anregungen sowie nicht zuletzt für die Bereitschaft, diese Arbeit zu korrigieren und zu begutachten. Des Weiteren möchte ich allen (auch ehemaligen) ISC Mitarbeitern danken, die mich im Rahmen von Diskussionen inspiriert oder mit hilfsbereiter Art beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere bedanke ich mich bei

Sönke Steenhusen für seine stets freundlichen, hilfsbereiten und kompetenten Beiträge in zahlreichen Diskussionen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Matthias Beyer für die angenehme Zusammenarbeit und die fachkundige Beantwortung von zahlreichen Chemiefragen,

Ferdinand Landgraf für die Einführung am μ -Raman-Spektrometer sowie die hilfreichen Diskussionen bezüglich der Auswertung der Spektren,

Adelheid Martin für ihre Hilfsbereitschaft im Reinraum, die Bereitstellung der fertigen ORMOCER®-Ansätze und die vielen weiteren kleinen und großen Hilfestellungen,

Carola Kronauer für die Synthese der ORMOCER®e sowie ihre tatkräftige Unterstützung bei μ -Raman-Messungen,

Gerhard Domann, Uta Helbig, Anne Bock, Daniela Platte, Daniela Trötschel, Kerstin Obel und alle anderen Mitgliedern des KB 240 für die vielen fruchtbaren Diskussionen u. a. im Rahmen der KB- und Doktorandenseminare,

Nico Tucher für die Programmierung der Anlagensoftware,

Herbert Wolter und Florian Häusler für die wertvollen Ratschläge zur richtigen Probenpräparation sowie die Unterstützung bei den Druckfestigkeitsmessungen,

Verena Fodermeyer, Zarah Falk Joachim Bahr, Henning Lorrmann, Sönke Steenhusen, Lorenz Herrmann und Ferdinand Landgraf für die harmonische Büroatmosphäre sowie allen anderen Mitarbeitern der Etage 2 des TK II für das angenehme Arbeitsklima,

sowie den Mitarbeitern des technischen Dienst und der mechanischen Werkstatt für die gute und sorgfältige Ausführung sämtlicher Arbeiten und die geduldige Beratung bei technischen Fragen,

Außerdem gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und meinen Schwestern Linda und Melanie, die mir während meiner Promotion immer zur Seite standen und mich auf alle erdenkliche Weise unterstützt haben.

Und schließlich danke ich allen meinen Freunden für die vielen lustigen gemeinsam verbrachten Stunden, die ein wunderbarer Ausgleich zu der doch manchmal anstrengenden Forschungsarbeit waren.