Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DISSERTATION

Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenlithographie

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Stampfl

E308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Klaus-Peter Stadlmann

0227219

Wiener Neustädter Str.14, 2514 Traiskirchen

Österreich

Wien, Oktober 2011

Danksagung

Wie oft bietet sich einem schon die Gelegenheit, den Menschen zu danken, denen es gebührt?

Der Leser mag jetzt feststellen, dass man dies jeden Tag tun sollte, und er hat auch recht damit. Leider bietet sich dafür nicht immer der passende Rahmen oder Moment.

Ich möchte die Gelegenheit, die sich mir nun bietet, nutzen,um dies schriftlich zu tun. Mit vielleicht einfachen, aber ehrlichen Worten.

Vielen Dank an Klaus Cicha, meinem Kollegen und Freund für so vieles. Danke!

Bedanken muss und möchte ich mich auch bei Ruth Felzmann, für Ihre Unterstützung! Danke!

Ich danke Herrn Prof. Jürgen Stampfl, der mich vieles gelehrt hat. Danke!

Besten Dank an Thomas Koch, die gute Seele unseres Instituts. Ohne ihn wäre ich wohl nie an dieses Institut gekommen. Er wird diese Danksagung höchst wahrscheinlich mit den einfachen Worten „Passt schon“ abtun. Trotzdem, und wenn es Dir noch so unangenehm ist: DANKE!

Vielen Dank an Prof. Husinsky für die Nutzung seiner Laborräume.Danke!

Bei meinen Kollegen Sepp, Jan,Niki, Christoph,Ali, Simon,Markus und Ruth Markut-Kohl für die unzähligen heiteren Momenteund den Grundsatzdiskussionen am Mittagstisch. Danke!

Besondere Dank an meine Schul- und Sandkastenfreunde Stefan Aschauer, Sebastian Zaruba und Christian Six.

Vielen Dank an die Menschen, die mir immer ein Vorbild waren und sein werden: Prof. Andreas Matzner und Karl Moullion.

Nicht genug bedanken kann ich mich für unzählige Dinge bei meiner Familie: Gabi, Rudi Eva, Robert und Rebecca, die mir mit Liebe und Rat immer zur Seite standen. Danke!

Ein Mensch ist bis zu einem gewissen Grade ein Produkt seiner Umwelt, dies steht für mich fest. Mein Umfeld war - Gott sei Dank - immer gut, was nicht bedeuten soll, dass ich ein guter Mensch bin. Wer ist das schon?Aber man arbeitet an sich und hofft….

Klaus Stadlmann

Abstract

The aim of this PhD thesis is the optimization of an existing two photon lithography setup (M3D) for structuring complex 3D-models and waveguides. Compared to other techniques suitable for producing waveguides, thetwo photon polymerization (2PP) allows polymerizationinside a pre-given volume and can be used to connect optical parts mounted on a printed circuit board (PCB).

In this thesis a procedure for structuring waveguides inside a matrix material and a method for the evaluation of structured waveguides are developed.

The use of a cylindrical-telescope (f_1= + 75 mm and f_2 = - 50 mm) implemented in the optical path of the M3D permits the structuring of waveguides with circular cross sections(~20 µm).

The implementation of a new femtosecond laser oscillator, which provides an average power of 400 mW into the M3D setup, allowed a maximum structuring speed of 10000 µm/s to be obtained.

Using the M3D setup, differentpolydimethylsiloxane (PDMS) based materials were structured. The cross sections of the waveguides were analyzed in a microscope. Beside PDMS based materials various formulations of a zirconium based sol-gel material were structured and analyzed. Damping measurements of the 2PP waveguides were obtained with an image based scattered light analysis.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung einer Zweiphotonenlithographie-Anlage (M3D) zur Strukturierung von hochaufgelösten 3D-Strukturen sowie der Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenpolymerisation. Mit Hilfe der Zweiphotonenlithographie können Lichtwellenleiter innerhalb eines Matrixmaterials strukturiert werden, dies bietet vor allem Vorteile bei der Verbindung von optischen Bauteilen auf sogenannten Printed Circuit Boards (PCB's).

Im Zuge der hier vorgestellten Arbeit wurden eine Strukturierungsroutine zur Herstellung von Lichtwellenleiternmittels Zweiphotonenpolymerisation und eine optische Beurteilungsmethode der strukturierten Lichtwellenleitern erarbeitet.

Durch den Einsatz eines speziell für den optischen Aufbau der M3D konzipierten,Zylinderlinsenteleskops(f_1= + 75 mm und f_2 = - 50 mm),konnten Lichtwellenleiter mit zirkularen Querschnitten(~20 µm) erzeugt werden.

Durch die Implementierung eines neuentwickelten Femtosekunden-Laseroszillators, in den Aufbau der M3D, mit einer Leistung von ca. 400 mW konnten Lichtwellenleiter mit einer Schreibgeschwindigkeitvon bis zu 10000 µm/s strukturiertwerden.

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Anlagenkonzept (M3D) wurden mehrere aufPolydimethylsiloxan (PDMS) basierende Systeme strukturiert und die Querschnitte der Lichtwellenleiter im Mikroskop betrachtet. Neben PDMS basierenden Materialien wurden auch unterschiedliche Formulierungen eines Sol-Gel Hybridmaterials strukturiert und das Strukturierungsfenster ermittelt.Die Dämpfung der strukturierten Lichtwellenleiter wurde mit Hilfe einer bildbasierenden Analysemethodedes Streulichts ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung I
Abstract II
Kurzfassung III
1 Einleitung 1
1.1 Motivation 1
2 Einphotonenlithographie 3
3 Mehrphotonenlithographie 5
4 Ultrakurz gepulste Laser 8
4.1 Titan-Saphir-Laser 8
4.1.1 Semiconductor Saturable Absorber 11
4.2 Anwendungsgebiete des Femtosekundenlasers 12
5 Zweiphotonenpolymerisation 14
5.1 Radikalische Polymerisation 14
5.2 Merkmale des Zweiphotonenprozesses 15
5.3 Definition der Beugungsgrenze 17
5.4 Einsatzgebiete der Zweiphotonenlithographie 17
5.5 Strukturierungsmethoden der Zweiphotonenpolymerisation 19
6 Stand der Technik zur Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Femtosekundenlaser 22
6.1 Brechungsindexhub durch Modifikation des Materiales 22
6.1.1 Lichtwellenleiter in Gläsern 22
6.1.2 Lichtwellenleiter in Polymethyl-Methacrylat 25
6.1.3 Lichtwellenleiter in Polydimethylsiloxanen 26
6.2 Erzeugung von Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenpolymerisation 27
6.2.1 Lichtwellenleiter in Ormocer ® 27
6.2.2 Lichtwellenleiter in Polydimethylsiloxan (PDMS) 29
Direkte Mischung von PDMS und reaktivem Monomer 30
7 Methoden zur Anpassung des Lichtwellenleiterquerschnittes 32
7.1 Intensitätsverteilung ohne Strahlanpassung 32
7.2 Strahlanpassung mittels Schlitzblende 34
7.3 Strahlanpassung durch Zylinderlinsen 35
7.3.1 Umsetzung der astigmatischen Strahlfokussierung in der Literatur 38

8 Zweiphotonenlithographie-Anlage (M3D) 39
8.1 Komponenten der M3D 39
8.1.1 Gedämpfter optischer Tisch und Granit-Aufbau 39
8.1.2 Lasersystem 39
8.1.3 Der akusto-optischer Modulator 40
Eingesetzter AOM 41
Einstellung und Positionierung 42
8.1.4 Die Leistungsregelung 42
Grauscheibe 42
Leistungsregelung via AOM 43
Polarisationsdrehachse zur Leistungsregelung 43
8.1.5 Das Achsensystem der M3D 44
8.1.6 Der Scanner-Aufbau der M3D 45
Verbesserung des M3D Scanner-Aufbaues 46
Der ursprünglicher Kameraaufbau der M3D 48
Überarbeitung des Kameraaufbaus 49
8.1.7 Mikroskop-Objektive 51
9 Strukturierung von Harzen 52
9.1 Initiatoren und Harze für die Zweiphotonenpolymerisation 52
9.2 Entwicklung der Strukturen 54
9.3 Generierte Strukturen 54
10 Verwirklichung eines Zylinderlinsenteleskops zur Strahlanpassung 56
10.1 Simulation der Intensitätsverteilung mit Hilfe einer optischen Simulations Software (ZEMAX) 56
10.1.1 Die Punktspreizfunktion 56
10.1.2 Messung der Eingangsparameter des Strahls 57
10.1.3 Optisches Modell ohne Zylinderlinsen 58
10.1.4 Optisches Modell mit Zylinderlinsen 59
10.1.5 Simulationsergebnisse der Intensitätsverteilung mit Strahlanpassung 61
10.1.6 Zylinderlinsenteleskop 62
10.2 Experimentelle Überprüfung des Simulationsergebnisses 63
10.2.1 Voxeltest in ETA/TTA+B3K 64
10.2.2 Untersuchung der erzeugten Linien im Rasterelektronenmikroskop 65
11 Analysemethoden für Lichtwellenleiter 67

11.1 Darstellung des Strukturierungsfensters 67
11.2 Analysemethode des Lichtwellenleiterquerschnittes 68
11.3 Vergleich der Simulationsdaten mit den Querschnitten der Lichtwellenleiter 69
11.3.1 Versuchsdurchführung 69
11.3.2 Ergebnisse 70
12 Materialsysteme 74
12.1 Materialsystem 1 - Polydimethylsiloxan/Polyacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial 74
12.1.1 Formulierung Materialsystem 1 74
12.1.2 Aufgetretene Probleme während des Strukturierungsprozesses 75
12.2 Materialsystem 2 - Polydimethylsiloxan/Polymethacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial 76
12.2.1 Formulierung System 2 76
12.3 Neuentwickelte Polydimethylsiloxan Materialsysteme 76
12.3.1 Materialsystem 3 - Acetoxy härtendes Polysilioxan/Polyacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial 77
Formulierung Materialsystem 3 78
12.3.2 Materialsystem 4 - Silikonpolyetheracrylat/Polyacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial 79
Formulierung Materialsystem 4 81
12.4 Materialsystem 5 - Sol-Gel Hybridmaterial 82
Synthese und Formulierung des Hybrid-Materialsystems 5 82
13 Strukturierungsergebnisse 85
13.1 Materialsystem 3 - Silikonpolyetheracrylat/Polyacrylat 85
13.1.1 Probenvorbereitung Materialsystem 3 85
Strukturierungsergebnisse System 3 86
13.2 Materialsystem 5 - Hybridmaterialien 87
13.2.1 Probenvorbereitung 87
13.2.2 Strukturierungsergebnisse 88
Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5C 88
Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5B 90
Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5E 92
Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5F 93
13.3 Vergleich der Prozessfenster 95
13.4 Dämpfungsmessungen der Hybridmaterialien 5B und 5C 96
14 Zusammenfassung 99

14.1 Zweiphotonenlithographie-Anlage (M3D) 99
14.2 Strukturierte Materialien 99
Anhang IV
Abbildungsverzeichnis VI
Tabellenverzeichnis XII
Literaturverzeichnis XIII
Lebenslauf XVII

1 Einleitung

Die Entwicklung der generativen Fertigungsverfahren, gepaart mit immer leistungsstärkeren Lasern, ermöglicht die Erzeugung komplizierter, dreidimensionaler Strukturen in einem lithographischen Prozess. All diesen Fertigungsverfahren liegt das Aneinanderreihen von einzeln erstellten und miteinander verbundenen Schichten zu Grunde. Dadurch können hochkomplexe Bauteile mit Abmessungen von 1,5 m bis unter 100 µm strukturiert werden. Es sind Auflösungen bis knapp unter 100nm erreichbar.

1.1 Motivation

Ziel dieser Arbeit war es, eine vom Laser Zentrum Hannover (LZH) konzipierte Anlage für die Zweiphotonenpolymerisation für die Herstellung von Lichtwellenleitern (LWL) einzurichten und zu optimieren. Die erzielbaren Strukturierungsgeschwindigkeiten sollten durch die Optimierung der Anlage und durch Entwicklung neuer Materialien auf einen industriell einsetzbaren Wert gebracht werden. Dazu sollten symmetrische Lichtwellenleiter mit Schreibgeschwindigkeiten im Bereich von 2-5 mm/s und wenn möglich darüber hinaus generiert werden. Das Herstellungsprinzip von Lichtwellenleiter mittels Zweiphotonenpolymerisation ist in Abbildung 1dargestellt.

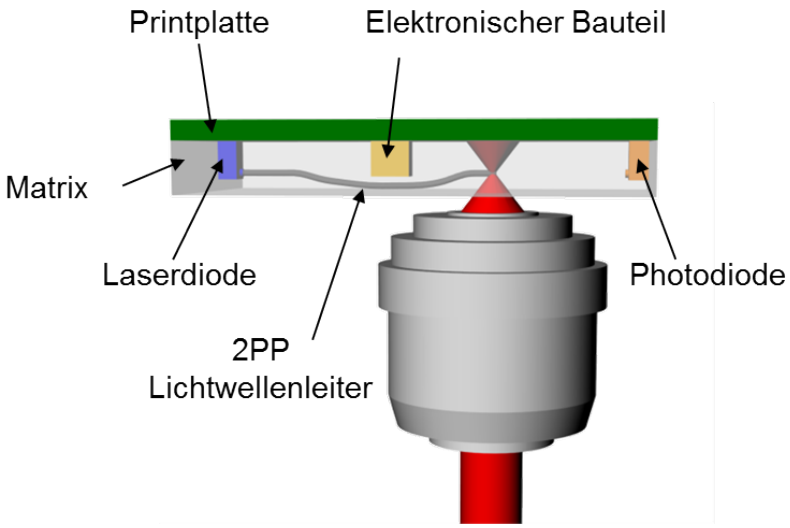


Abbildung 1: Herstellungsprinzip vonLichtwellenleiter mittels Zweiphotonenlithographie.

Die dazu benötigten Lasersysteme wurden von High-Q Lasers, einem Projektpartner des ERA-Spot Projektes, entwickelt und zur Verfügung gestellt. Der kompakte Femtosekundenoszillator verfügt über Leistungen von 400 mW, bei einer Repetitionsrate von 80 Mhz und einer Pulsdauer von 100 fs. Es sollten Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von 20 µm strukturiert werden. Ziel der Materialentwicklung war es, gemeinsam mit Chemikern der TU-Wien sowie der Dublin City University (DCU) Materialsysteme mit folgenden Merkmalen zu entwickeln:

- einfache Handhabung und Verarbeitung auch außerhalb von speziellen Laborräumen
- Reduktion der notwendigen Prozessschritte
- Steigerung der Strukturierungsgeschwindigkeit
- einfache Entfernung des Restmonomers aus der flexiblen Matrix
- ausreichende thermische und mechanische Stabilität der Materialien
- ausreichende Langzeitstabilität des Brechungsindexhubs
- ausreichende Lagerungsstabilität

2 Einphotonenlithographie

Die Entwicklung von laserbasierenden Rapid Prototyping-Verfahren (RP-Verfahren) begann in den 1980er Jahren mit der Entwicklung der ersten Stereolithographieanlage durch 3D-Systems. Die Stereolithographie ist somit das älteste kommerzielle RP-Verfahren. Die Stereolithographie verbindet hohe Prozessgeschwindigkeiten mit hoher Detailauflösung.

Das der Stereolithographie zugrundeliegende Prinzip ist die durch Laserstrahlung induzierte Aushärtung von Harzsystemen durch radikalische und kationische Polymerisation. Dabei wird ein photosensitives Harz mit einer geeigneten Strahlungsquelle, einem UV-Laser, belichtet. Durch die gezielte Auslenkung des Laserstrahls wird das lichtempfindliche Harz ortsselektiv ausgehärtet und so die Geometrieinformation der einzelnen Schichten erzeugt. Die Bewegung des Lasers erfolgt dabei meist durch einen Galvanoscanner.[1] Die nachfolgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau einer Stereolithographie-Anlage.

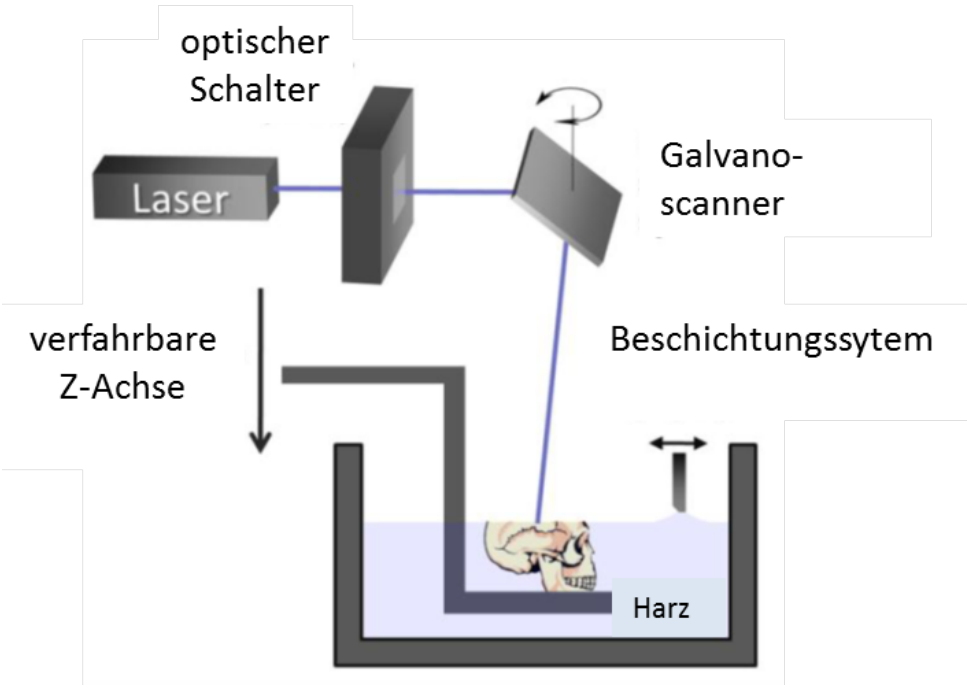


Abbildung 2: Prinzipskizze des Stereolithographie Prozesses.[2]

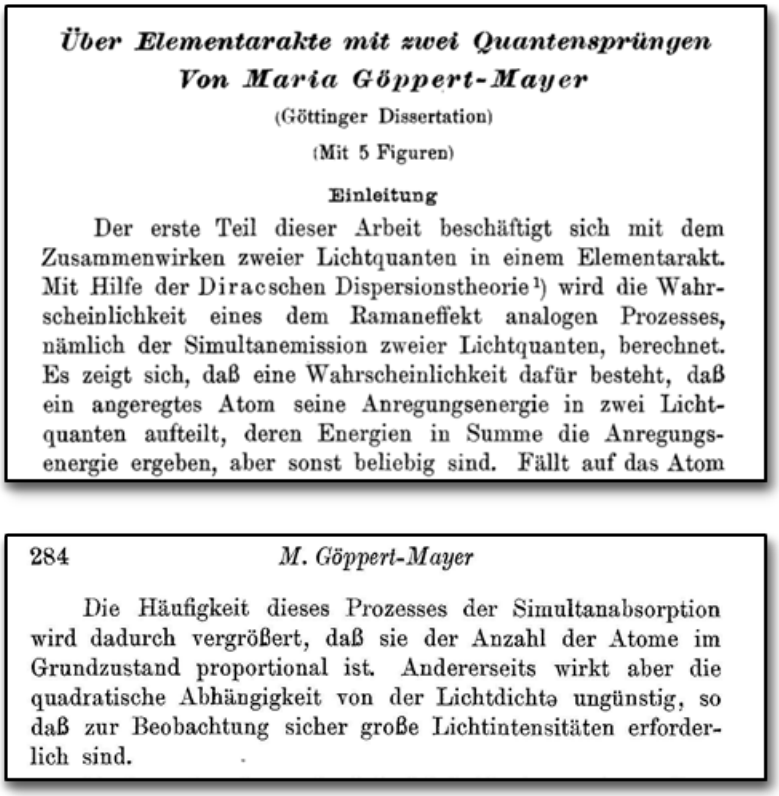
Zum Ein- und Ausschalten des Lasers dient ein spezieller optischer Schalter (Shutter). Typischerweise wird dazu ein akusto-optischer Modulator (AOM) eingesetzt, mit dessen Hilfe ein Beugungsmuster erzeugt wird. Die erste Ordnung des Beugungsmusters wird in die Anlage eingekoppelt.Der Galvanoscanner führt den Strahl entsprechend der festgelegten

Strukturkontur entlang der Harzoberfläche. Trifft der Strahl auf die Oberfläche, so wird diePhotopolymerisation induziert und die flüssige Monomerformulierunghärtet aus. Nach Abschluss der Belichtung der ersten Schicht wird die Bauplattform um die definierte Schichtdicke in das Harzreservoir abgesenkt und durch ein Beschichtungssystem (Coating System) eine neue Harzschicht auf der Bauteiloberfläche erzeugt. Das Belichten einer Schicht mit nachfolgendem Absenken der Bauplattform und die Erzeugung einer neuen Schicht werden solange wiederholt, bis die letzte Bauteilschicht erzeugt wurde.

3 Mehrphotonenlithographie[j1]

Die simultane Absorption zweier Photonen von einem Molekül wurde von der späteren Nobelpreisträgerin Maria Göppert-Mayer 1930 in ihrer Dissertation mit dem Titel „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“ erstmals theoretisch aufgezeigt.

Die Grundlage der Mehrphotonenabsorption ist die simultane Wechselwirkung zweier oder mehrerer Photonen, die die für die Absorption erforderliche Energie „gleichzeitig“ abgeben. Die Summe der Photonenenergien, muss bei der Zweiphotonenabsorption die Resonanzbedingung für den angeregten Übergang erfüllen.[3]



Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen

Von Maria Göppert-Mayer

(Göttinger Dissertation)

(Mit 5 Figuren)

Einleitung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarakt. Mit Hilfe der Diracschen Dispersionstheorie[1]) wird die Wahrscheinlichkeit eines dem Ramaneffekt analogen Prozesses, nämlich der Simultanemission zweier Lichtquanten, berechnet. Es zeigt sich, daß eine Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß ein angeregtes Atom seine Anregungsenergie in zwei Lichtquanten aufteilt, deren Energien in Summe die Anregungsenergie ergeben, aber sonst beliebig sind. Fällt auf das Atom

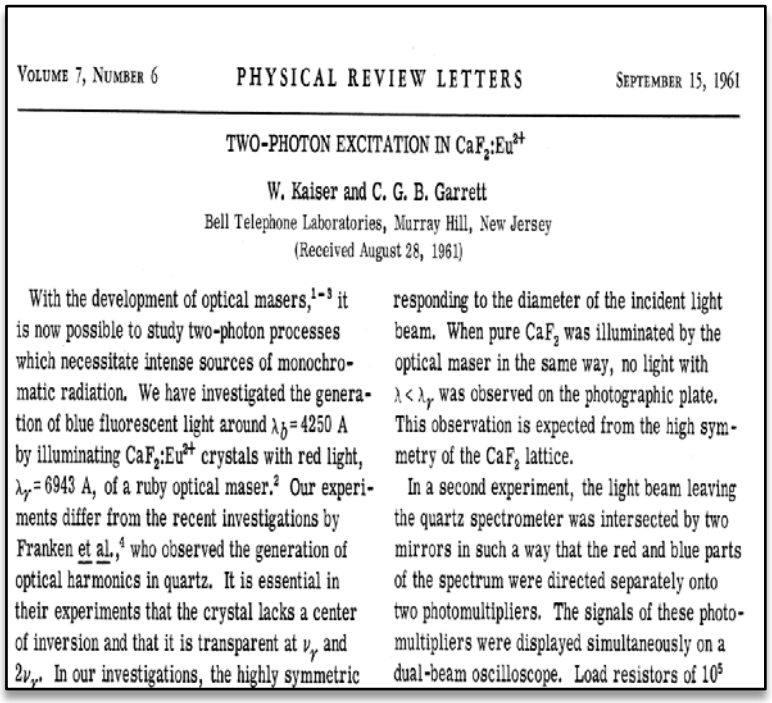
284 *M. Göppert-Mayer*

Die Häufigkeit dieses Prozesses der Simultanabsorption wird dadurch vergrößert, daß sie der Anzahl der Atome im Grundzustand proportional ist. Andererseits wirkt aber die quadratische Abhängigkeit von der Lichtdichte ungünstig, so daß zur Beobachtung sicher große Lichtintensitäten erforderlich sind.

Abbildung 3: Auszug aus der Dissertation von MariaGöppert-Mayer mit dem Titel „Über Elemtarakte mit zwei Quantensprüngen“.[4]

Da erst in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts die zur Bestätigung dieser Theorie benötigten leistungsstarken kohärenten Strahlungsquellen (wie z.B. der Laser und der Maser) verfügbar wurden, konnte die von Göppert-Mayer aufgestellte Theorie erst 31 Jahre später experimentell durch W. Kaiser und C. G. B. Garrett in den Bell Telephone Laboratories, New Jersey, USA, bestätigt werden.

Nachfolgend ein Auszug aus dem Artikel, in dem W. Kaiser und C. G. B. Garrett die Theorie von Göppert-Mayer erstmals experimentell bestätigten.



VOLUME 7, NUMBER 6 PHYSICAL REVIEW LETTERS SEPTEMBER 15, 1961

TWO-PHOTON EXCITATION IN $CaF_2:Eu^{2+}$

W. Kaiser and C. G. B. Garrett
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey
(Received August 28, 1961)

With the development of optical masers,[1-3] it is now possible to study two-photon processes which necessitate intense sources of monochromatic radiation. We have investigated the generation of blue fluorescent light around $\lambda_b = 4250$ A by illuminating $CaF_2:Eu^{2+}$ crystals with red light, $\lambda_r = 6943$ A, of a ruby optical maser.[2] Our experiments differ from the recent investigations by Franken et al.,[4] who observed the generation of optical harmonics in quartz. It is essential in their experiments that the crystal lacks a center of inversion and that it is transparent at ν_r and $2\nu_r$. In our investigations, the highly symmetric responding to the diameter of the incident light beam. When pure CaF_2 was illuminated by the optical maser in the same way, no light with $\lambda < \lambda_r$ was observed on the photographic plate. This observation is expected from the high symmetry of the CaF_2 lattice.

In a second experiment, the light beam leaving the quartz spectrometer was intersected by two mirrors in such a way that the red and blue parts of the spectrum were directed separately onto two photomultipliers. The signals of these photomultipliers were displayed simultaneously on a dual-beam oscilloscope. Load resistors of 10^5

Abbildung 4: Auszug aus dem von W.Kaiserund C.G.B. Garrett publizierten Artikel zur ersten experimentellen Bestätigung der Zweiphotonenabsorption.[5]

Durch die fortwährende Weiterentwicklung des Lasers wurden in den 90er Jahren Strahlungsquellen verfügbar, welche die Beobachtung dieses Prozesses vereinfachten. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Entwicklung des Titan-Saphir-Lasers (Ti:Sa-Laser) zu. Der Ti:Sa-Laser wurde erstmals 1982 von *Moulton et al.*[6] beschrieben und 1986 eingesetzt[7]. Die Entwicklung dieser neuen Laserklasse und die Kombination der theoretischen Grundlagen der Mehrphotonenabsorption ermöglichen die Erzeugung hochkomplexer dreidimensionaler Strukturen mit Hilfe der Zweiphotonenlithographie. Dabei besteht der Hauptunterschied zwischen der der Stereolithographie zugrundeliegenden Einphotonenabsorption (1PA) und der der Zwei-Photonen Lithographie zugrundeliegenden Zweiphotonenabsorption (2PA) darin, dass Strukturen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch innerhalb eines Harz-Volumens ausgehärtet werden können.

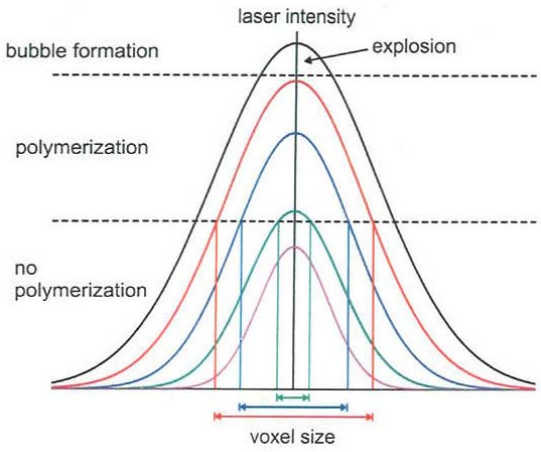


Abbildung 5: Abhängigkeit des Polymerisationsvolumens von der Laserintensität bei der Zweiphotonenpolymerisation.[8]

Die 2PA ist ein nichtlinearer Prozess. Die Absorptionswahrscheinlichkeit von zwei Photonen steigt mit dem Quadrat der eingebrachten Strahlungsintensität. Die quadratische Abhängigkeit der Absorptionswahrscheinlichkeit von der Strahlungsintensität ermöglicht einen lithographischen Prozess mit Auflösung unterhalb der Beugungsgrenze. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit des Polymerisationsvolumens von der Laserintensität dargestellt, zusätzlich sind die zwei Polymerisations-Thresholds eingetragen. Bei dem ersten Threshold tritt erstmals eine Polymerisation auf, beim zweiten Threshold kommt es aufgrund der hohen Intensität zu einer Zerstörung des Materials. Theoretisch ist die erreichbare Auflösung der Zweiphotonenpolymerisation nur von der unteren Polymerisationsgrenze des eingesetzten Materials abhängig. In der Praxis können Strukturauflösungen von 100 nm bis 200 nm erreicht werden.[8,9]

4 Ultrakurz gepulste Laser

4.1 Titan-Saphir-Laser

Das aktive Medium eines Ti:Sa-Laserist ein Korund-Wirtskristall. Dieser mit Ti3+ Ionen dotierte Kristall wird meist mit einem frequenzverdoppeltenNd:YAG Laser gepumpt (siehe Abbildung 6). Der Ti:Sa Laser bietet eine enorme Verstärkungsbandbreite und der Abstimmbereich liegt zwischen 670 und 1070 nm.

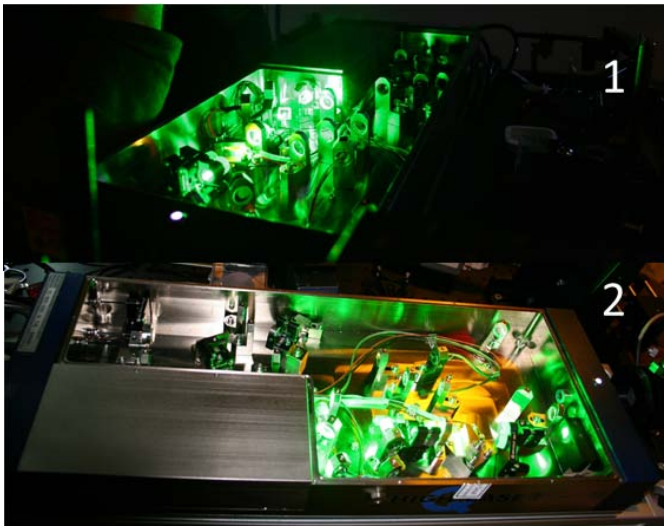


Abbildung 6: Geöffneter Ti:SaFemtosekundenlaser der Firma High-Q Lasers. In den Bildern ist deutlich das grüne Leuchten des frequenzverdoppelten Nd:YAG Pumplasers zu erkennen.

Voraussetzung für ultrakurze Laserpulse ist die sogenannte Modenkopplung. Die dafür notwendige Phasenkopplung lässt sich durch periodisch veränderliche Verluste im Resonator erreichen. [10] Gelingt es, dass die Feldstärkenamplituden sich bei jedem Resonatorumlauf konstruktiv überlagern, so wird die Laserstrahlung in Form kurzer Pulse abgegeben. Der zeitliche Abstand dieser Pulse τ_P entspricht dabei der Umlaufzeit im Resonator.

$$\tau_P = \frac{2L}{c}$$

Dabei entspricht L der Resonatorlänge und c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Die erreichbare Pulsdauer $\Delta\tau_P$ wird von der Linienbreite des Laserübergangs $\Delta\nu$ bestimmt.

$$\Delta\tau_P = \frac{1}{\Delta\nu}$$

Die Pulsdauer ist also durch die Bandbreite des Lasermediums begrenzt. Je größer die spektrale Linienbreite $\Delta\nu$ bzw. die Bandbreite des Lasermediums, umso kürzere Pulse können erzielt werden.[11] In Abbildung 7 ist die Pulsdauer $\Delta\tau_P$und der Abstand zwischen den einzelnen Pulsen $\tau_P$dargestellt. Die zeitabhängige Amplitude $A^2_{(t)}$ist proportional zur Laserleistung $P_{(t)}$.

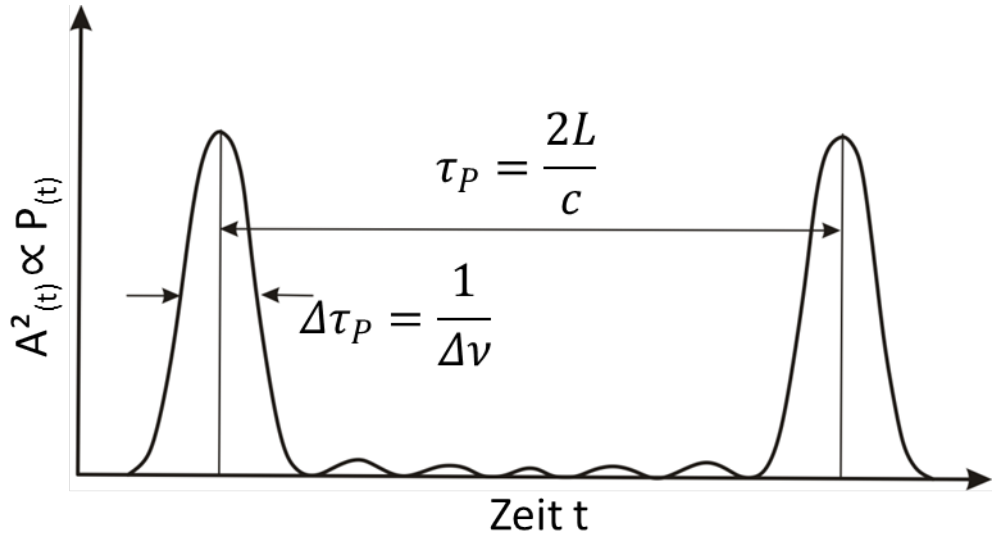


Abbildung 7: Moden mit synchronisierten Phasen und identisches Amplituden.[11]

Da sich,wie schon beschrieben, die kleinste erreichbare Pulsdauer umgekehrt proportional zur Bandbreite (Ti:Sa = 200 THz) des Lasermediums verhält, können mit Hilfe des Ti:Sa Lasers ultrakurze Pulse realisiert werden. Aus der großen Bandbreite ergeben sich theoretische Pulsdauern von lediglich 5 Femtosekunden (fs).

Grundsätzlich lässt sich ein konstanter Phasenunterschied zwischen den einzelnen Longitudinalmoden durch aktive oder passive Modenkopplung realisieren. Zur aktiven Modenkopplung wird ein zusätzliches aktives Element im Strahlengang benötigt. Als aktives Element wird ein akusto-optischer Modulator eingesetzt, der an die momentane Repetitionsrate des Lasers angepasst ist. Dadurch wird die Kopplung der im Resonator oszillierenden Moden erreicht.

Bei der passiven Modenkopplung erfolgt die Erzeugung der Phasenkopplung der einzelnen Moden durch ein nichtlineares Elements. Die Selbst-Modenkopplung eines Ti:Sa-Lasers wurde erstmals 1991 gezeigt.Durch eine äußere Erschütterung wurde der Laser vom stabilen Dauerstrichbetrieb in den instabilen Pulsbetrieb gebracht. Grundlage dafür war die Ausnutzung des Kerr-Linsen-Effektes im Lasermedium selbst. Dieser in nichtlinearen Medien

auftretende Effekt führt zur Modenkopplung und somit zur Erzeugung von ultra-kurzen Laserpulsen.[12]

Der Berechnungsindex des Lasermediums (Ti3+:Al_3O_2) Δn bleibt dabei nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Intensität zu:

$$\Delta n = n_2 * I_{(r,t)}$$

Dabei ist n_2 der nichtlineare Brechungsindex und $I_{(r,t)}$ die radiale und zeitabhängige Intensität eines kurz gepulsten Laser-Strahles.[13]Das bedeutet, dass Moden mit höherer Intensität stärker fokussiert werden als jene mit geringerer Intensität. Dadurch verringert sich der Strahldurchmesser nach dem Passieren des Lasermediums abhängig von seiner Intensität. In Kombination mit einer Blende kann somit der äußere Bereich des Strahls abgeschnitten werden und der intensive stark fokussierte Bereich des Strahles ausgekoppelt werden (siehe Abbildung 8). Durch eine von außen aufgebrachte Störung (mechanische Erschütterung) entstehen zufällige Intensitätsschwankungen die, begünstigt durch den Aufbau des Resonators, die Ausbildung von ultrakurzen Pulsen zur Folge hat.Dadurch kann das sogenannte Kerr-Linsen-Mode-Locking erreicht werden.

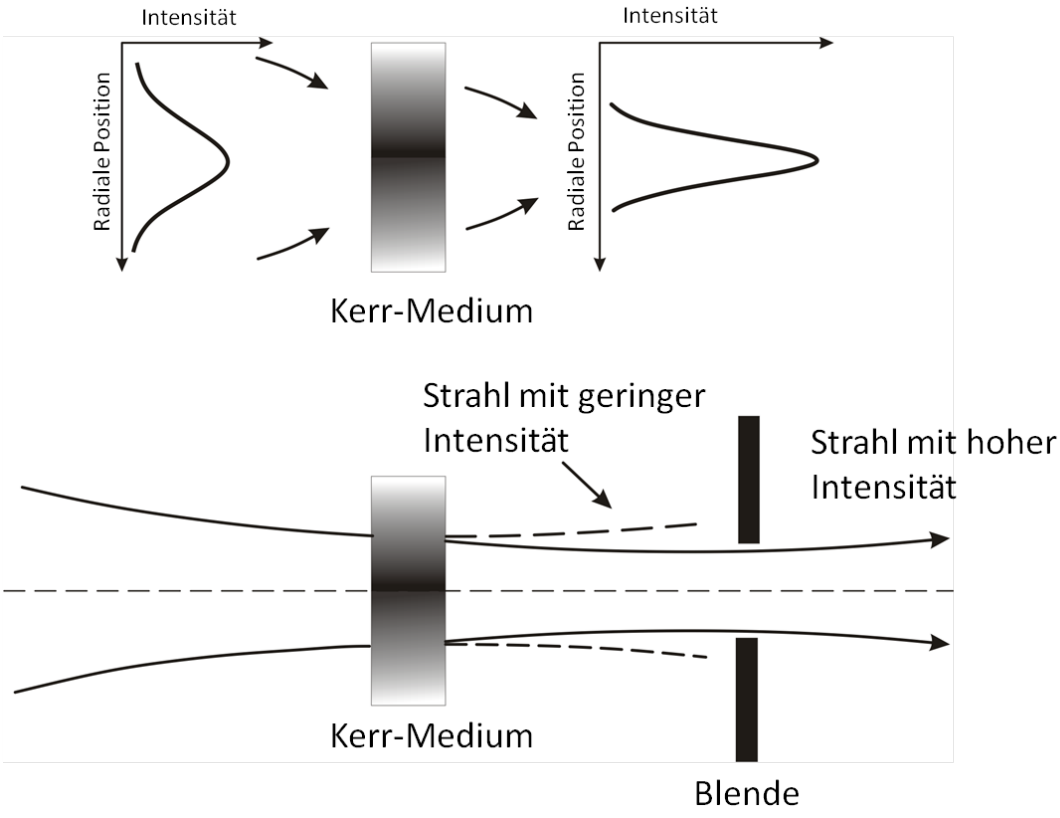


Abbildung 8: Prinzipskizze der Ausnutzung des Kerr-Effektes zur Erzeugung von ultrakurzen Pulsen.[14]

Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung der Selbstfokussierung durch den Kerr-Effekt. Dabei soll der Graustufenverlauf des eingezeichneten Kerr-Mediums die von der Laserintensität abhängige, regionale Zunahme des Brechungsindex des Mediums symbolisieren.[14]

Der Nachteil des Kerr-Linsen-Mode-Locking ist, dass der Pulsbetrieb des Lasers, wie schon oben erwähnt, erst durch eine gezielt von außen eingebrachte Störung erreicht werden kann. Eine Möglichkeit einen selbststartenden Pulsbetrieb zu erreichen, bietet der Einsatz eines Semiconductor Saturable Absorbers (SESAM).

4.1.1 Semiconductor Saturable Absorber

Unter dem Akronym „SESAM“ versteht man einen sättigbaren Absorber, der als nicht-linearer Halbleiter-Spiegel ausgeführt ist.[11] Ein SESAM besteht aus mehreren einzelnen Schichten und weist ein abnehmendes Absorptionsverhalten mit steigender Intensität auf. Sättigbare Absorber wurden früher mithilfe toxischer, kurzlebiger Farbstoffe wie z.B. 3,3'-diethyloxadicarbocyanine Iodide (DODCI)[15] oder mit Kristallen wie chromdotiertes Yttrium-Aluminium-Garnet (Cr4+:YAG) verwirklicht.

Der Einsatz von Halbleitermaterialien ermöglicht den Bau eines sättigbaren Absorbers, der über den großen Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1600 nm eingesetzt werden kann. Diese Art von sättigbaren Absorbern kann auch reflektierend ausgeführt werden.Damit können kompakte Bauteile realisiert werden, deren Reflexionsvermögen von der Intensität der Strahlung abhängt. Je höher die Intensität desto höher wird der Reflexionsgard des SESAM, siehe Abbildung 9.[13]

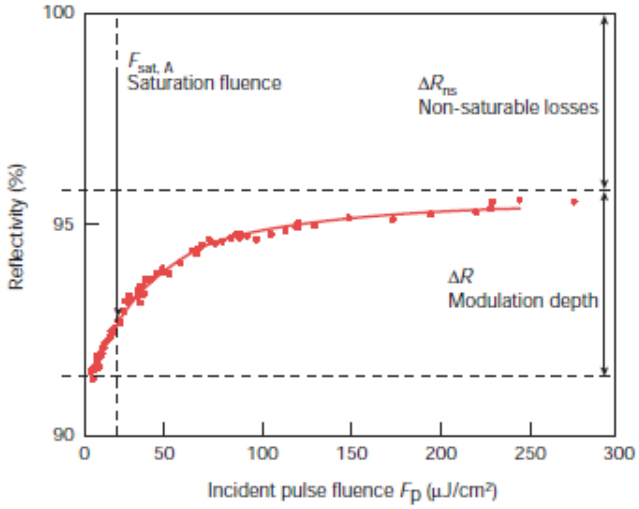


Abbildung 9: Zunahme der Reflektivität eines SESAM mit der Pulsenergie.[13]

Der SESAM selbst besteht aus mehreren einzelnen Schichten, die zusammen als Bragg-Spiegel fungieren, und einer einzelnen Quantum-Well-Absorberschicht (InGaAs). Alle diese Schichten bilden gemeinsam den sogenannten SESAM und befinden sich auf einem GaAs Substrat. Dabei erlaubt die Kombination unterschiedlicher Halbleitermaterialien die Anpassung des SESAM‘s an das jeweilige Lasermedium. Durch die Verwendung von Semiconductor Saturable Absorber können kompakte, leistungsstarke ultrakurz gepulste Turn-Key-Lasersysteme verwirklicht werden. Durch passives Mode-Locking mittels SESAM konnten bereits Pulsdauern von 13 fs erreicht werden.[16] Die Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau einer Femtosekundenlaser Kavität mit einem SESAM zur Erzeugung ultrakurzer Pulse.

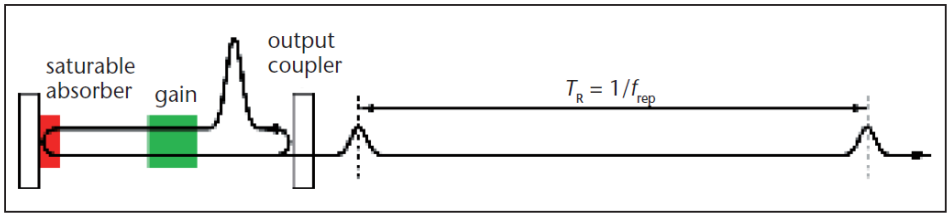


Abbildung 10: Schematische Skizze eines ultrakurzgepulsten Laseroszillators mit einem SESAM.[17]

4.2 Anwendungsgebiete des Femtosekundenlasers

Ultrakurz gepulste Laser finden bereits eine breite Anwendung in den unterschiedlichsten Forschungsdisziplinen.

Ein bekanntes Beispiel für die Anwendung des Femtosekundenlasers in der Medizin ist die Korrektur von Fehlsichtigkeiten am menschlichen Auge. Dabei werden von der Cornea, der Hornhaut des Auges, stellenweise bis zu 100 µm gezielt abgetragen, ohne das umliegende Gewebe thermisch zu belasten. Die Möglichkeit der Abtragung von Materialien ohne thermische Belastung wird auch in der Ablation von Metallen ausgenutzt. So können gezielte Abtragungen im Mikrometerbereich selbst in empfindlichsten Werkstoffen durchgeführt werden. Die Messung der Kinetik von chemischen Reaktionen und die Analyse von chemischen Reaktionen werden ebenfalls durch ultrakurz gepulste Laser ermöglicht.[18]Femtosekundenlaser werden als Strahlungsquelle in der konfokalen Lasermikroskopie eingesetzt (siehe Abbildung 11). Dabei wird der gepulste Infrarotlaser mit einer Wellenlänge von 800 nm in eine Probe fokussiert. Die durch die Anregung entstehende Strahlung wird über einen spektralen Filter und anschließender Fokussierung auf einen

Detektor gelenkt. So kann durch Scannen der Probe ein dreidimensionales Abbild der Probe erzeugt werden. [19]

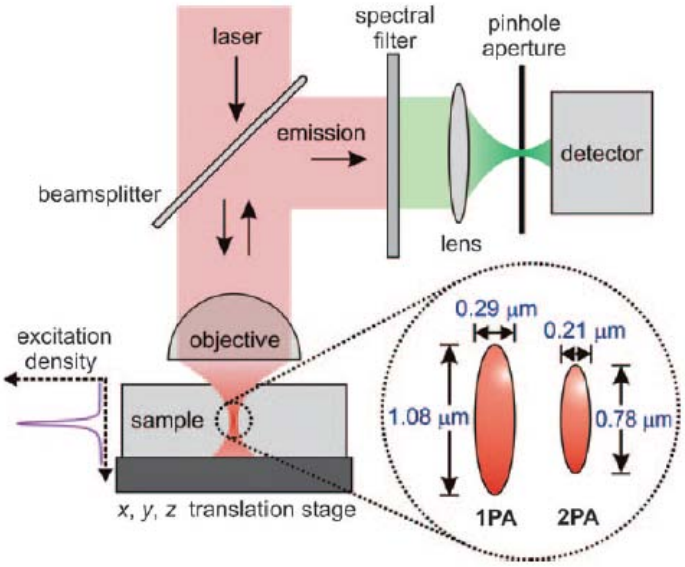


Abbildung 11: Prinzip Skizze eines konfokalen Lasermikroskops.[19]

5 Zweiphotonenpolymerisation

5.1 RadikalischePolymerisation

Die radikalische Polymerisation bildet die Grundlage für lithographische Prozesse wie z.B. die Stereolithographie. Neben der Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von 3D-Bauteilen nutzt man die radikalische Polymerisation auch zur Herstellung von Beschichtungen und auch zum Aushärten von Zahnfüllungen.

In Abbildung 12ist das Grundprinzip der radikalischen Polymerisation am Beispiel von Polyethen dargestellt. Durch die Wechselwirkung der eingebrachten Strahlung mit einem Photoinitiatormolekül, kommt es zur Bildung von Radikalen (Primärakt). Ein gebildetes Radikal (Startradikal R•) reagiert anschließend mit einem Monomermolekül. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer neuerlichen Radikalbildung. Diese erneute Radikalbildung wird als Kettenstart bezeichnet, da sich das erzeugte Radikal wiederum an ein Monomermolekül bindet und somit eine Kettenreaktion startet.Die Reaktion wird durch den sogenannten Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung beendet [20].

Während des Polymerisationsprozesses kann es auch zu sogenannten Kettenübertragungsreaktionen kommen. Dabei entzieht das Kettenradikal einem Monomermolekül ein Atom (z.B. ein Wasserstoffatom). Nach der Kettenübertragung bleibt das Molekül, dem ein Atom entzogen wurde, als Radikal zurück [20].

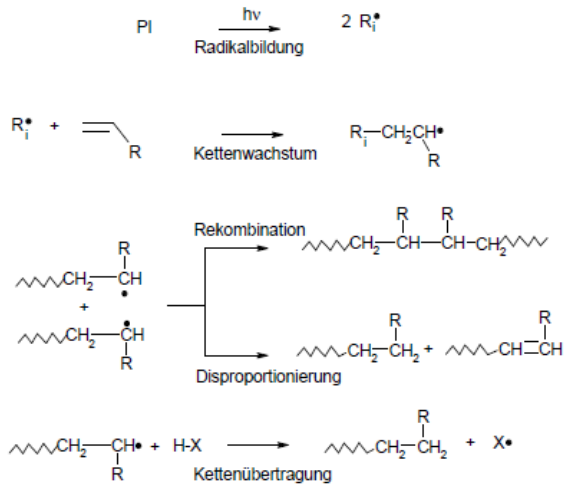


Abbildung 12: Prinzip der radikalischen Polymerisation.[21]

5.2 Merkmale des Zweiphotonenprozesses

Der wesentliche Unterschied zwischen dem auf Einphotonenpolymerisation basierenden lithographischen Verfahren (z.B. der Stereolithographie) und der Zweiphotonenlithographie liegt in der Möglichkeit der gezielten Aushärtung eines Punktes, des so genannten Voxels (Volumetric Picture Element), innerhalb eines Volumens. Die nachfolgende Abbildung 13 veranschaulicht die Gestalt eines Voxels an Hand der Fluoreszenz spezieller Lösungen. Die Zweiphotonenpolymerisation beruht auf der Zweiphotonenabsorption durch ein Initiator-Molekül.

Die linke Abbildung zeigt die 1PA durch einen UV-Laser. Eine Fluoreszenz über dem gesamten Bestrahlungsbereich des Lasers ist erkennbar. Integriert man die über den Querschnitt eingebrachte Intensität, so ist diese von der Position im bestrahlten Volumen unabhängig. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Anregung durch einen Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von ca. 800 nm. Der Bereich, in dem Fluoreszenz auftritt, ist bei der 2PA wesentlich kleiner.

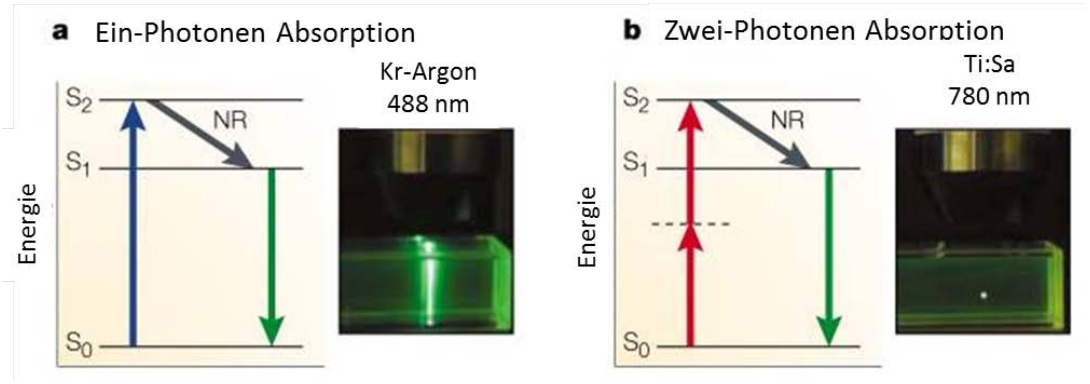


Abbildung 13: Fluoreszenzaufnahmen und Darstellung der Energieniveaus bei a Einphotonenabsorption und b Zweiphotonenabsorption.[22]

Die Zweiphotonenpolymerisation (2PP) nützt die auf den Fokuspunkt beschränkte Anregung des in einer Monomerformulierung gelösten Photoinitiators zur Polymerisation eines für NIR-Strahlung durchsichtigen Harzes. Bei der 2PP handelt es sich um einen Quanten mechanischen 3-Body-Prozess, in dem ein Elektron zwei Photonen gleichzeitig absorbiert. Dabei ist mit dem Ausdruck „gleichzeitig“ eine Zeitspanne im Bereich von einigen Femtosekunden gemeint.

Laut *Sun et al.* kann man sich den quantenphysikalischen-Vorgang etwa so vorstellen[23]:

> „Während das nahinfrarote Laserlicht durch das Molekül tritt, kommt es zur Ausformung eines virtuellen Energieniveaus. Dieses Energieniveau bleibt entsprechend der Heisenberg'schen Unschärfe-Relation nur einen kurzen Moment erhalten. Die Zeitspanne, in der ein solches Energieniveau erhalten bleibt, liegt dabei in der Größenordnung von einigen Femtosekunden. Erreicht ein zweites Photon innerhalb dieser Zeitspanne das Initiator Molekül, so kann die Zweiphotonenpolymerisation stattfinden.[23]"

Es werden dabei von dem Photoinitiator (z.B. Irgacure 369, B3K[24] oder B3FL[25]) zwei Photonen mit der *Energie* E-absorbiert.

$$E_{IR} = \frac{h * \nu}{2}$$

Wobei h dem Planckschen Wirkungsquantum entspricht und ν die Frequenz der Strahlung darstellt.

Die Gesamtenergie der absorbierten nahinfraroten Photonen entspricht der eines einzelnen UV-Photons.

$$E = 2 * E_{IR} = E_{UV}$$

Die Absorptionswahrscheinlichkeit steigt mit dem Quadrat der Intensität daher werden nur im Fokus die Bedingungen für die Multiphotonenabsorption erfüllt(Abbildung 14).Daher finden sich die meisten durch die Strahlung angeregten Moleküle im Bereich des fokussierten Laserstrahles.Diese quadratische Abhängigkeit erlaubt die Generierung von Strukturen unterhalb der Beugungsgrenze.[3,26]

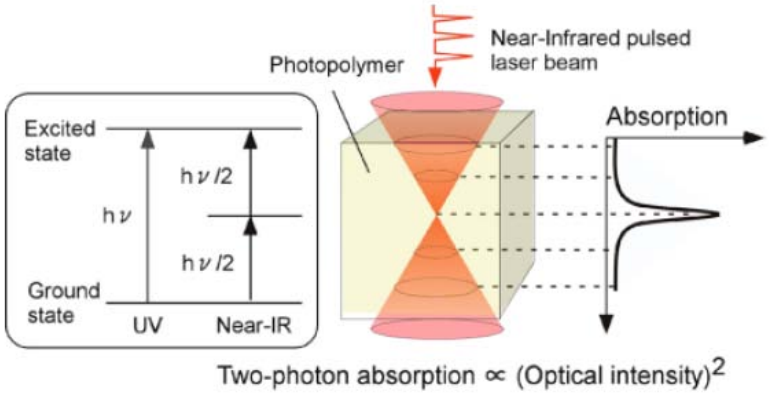


Abbildung 14: Darstellung der Energieniveaus bei Einphotonen- (UV-CW-Laser) und Zweiphotonenlithographie (NIR pulsed Laser). Abbildung rechts zeigt die Intensitätsverteilung über die bestrahlte Länge[j2].[26]

5.3 Definition der Beugungsgrenze

Die Auflösung eines optischen Systems wird durch die Beugungsgrenze dfestgelegt.Diese kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$d = \frac{0{,}61 * \lambda}{n * \sin\varphi} \sim \frac{\lambda}{2} * NA$$

Dabei entspricht n dem Brechungsindex des Mediums, n*$sin\varphi$ der numerischen Apertur NA und λ der Wellenlänge. Die erreichbare Auflösung kann also durch Verwendung hoch numerischer Objektive verbessert werden. Objektive mit Immersionsölen können numerische Aperturen von 1.4 erreichen.Die erzielbare Auflösung, die mit nahinfraroter Strahlung bei 800 nm und einem Objektiv mit NA 1.4 maximal erreicht werden kann, beträgt demnach 560 nm.[25]

5.4 Einsatzgebiete der Zweiphotonenlithographie

Die Zweiphotonenlithographie wird vor allem zur Erzeugung komplexer Strukturen im Mikrometerbereich eingesetzt. Diese Strukturen können mechanisch bewegliche Teile umfassen oder Bauteile der modernen integrierten Optik, wie z.B. photonischeKristalle[27] (Abbildung 15) oder Lichtwellenleiter.[28]

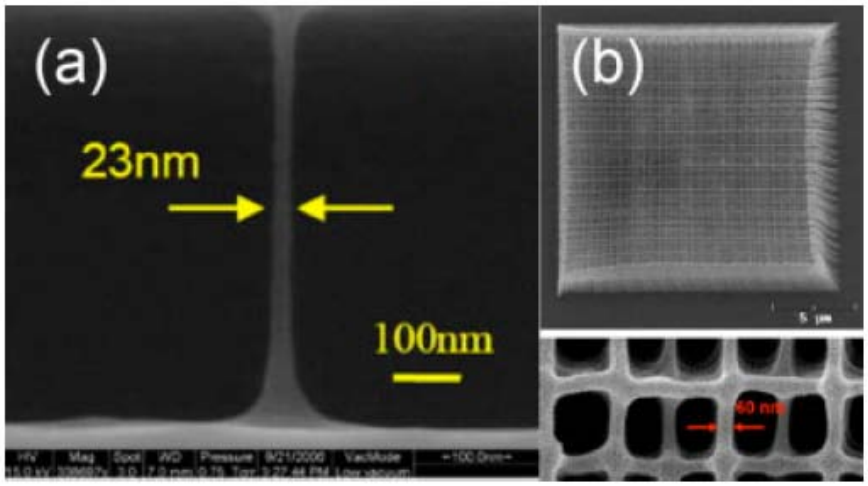


Abbildung 15:2PP Mikrosturkturen (a) Linie mit einer Auflösung von unter 30 nm. (b) Makroskopische Struktur (Photonischer-Kristall) bestehend aus einzelnen Elementen mit Durchmessern von unter 100 nm.[26]

In der Biomedizin könnte die Zweiphotonenpolymerisation den Bedarf an maßgeschneiderten, komplexen Mikrostrukturen befriedigen. Mithilfe komplexer, gitterartiger Strukturen, hergestellt mit 2PP, können in der Zellforschung neuartige Studien durchgeführt werden.

So können die generierten Strukturen zur Ansiedlung von Zellen,deren Wachstum studiert sowie der Einfluss der Struktur auf das Zellwachstum untersucht werden.Es kann die (Stamm) Zelldifferenzierung beobachtet und/oder Aussagen über die Zellmigration getroffen werden.[29,30]

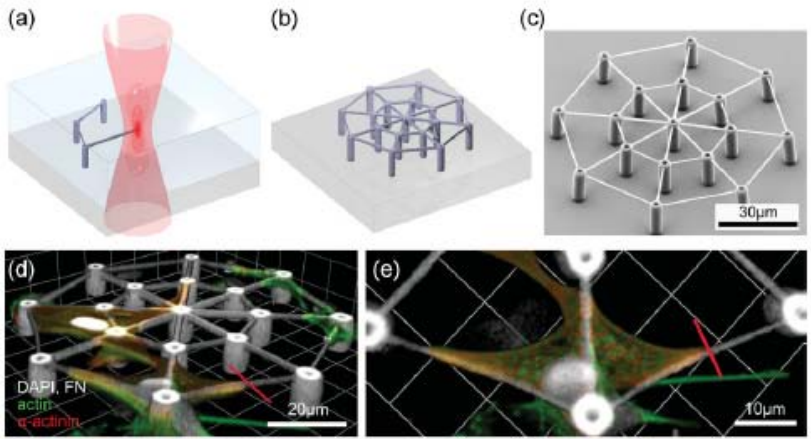


Abbildung 16: Netzartige 3D-Strukturen für die Zellforschung.[31]

Weitere mögliche Anwendungsgebiete der Zweiphotonenlithographie sind die Herstellung mikromechanischer Bauteile sowie die Strukturierung komplexer Strömungskanäle für mikrofluidische Anwendungen, da hier hohe geometrische Flexibilität und hohe Auflösung gefordert sind.

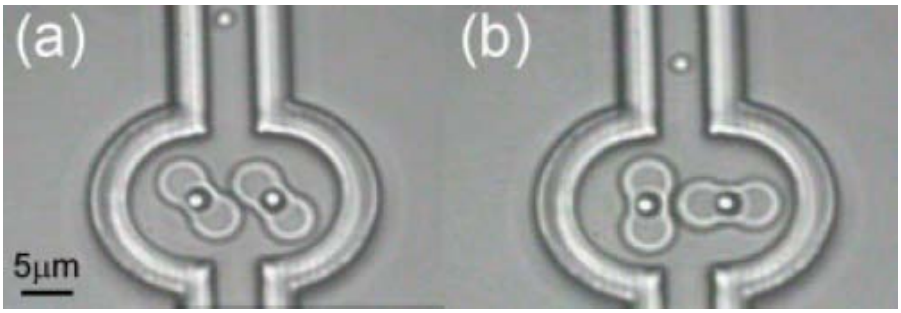


Abbildung 17: Optisch angetriebene Mikropumpe.[32]

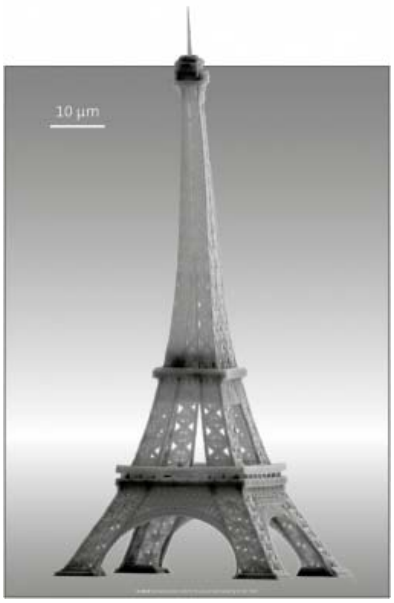


Abbildung 18 Modell des Eifelturms im Maßstab 1:3.000.000.[33]

5.5 Strukturierungsmethoden der Zweiphotonenpolymerisation

Die Methoden zur Strukturierung von flüssigen Monomerformulierungen mittels 2PP kann man anhand der gewählten Belichtungsstrategie und der Manipulation der Probe unterscheiden. Je nach Anwendungsgebiet müssen die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Strukturierungsmethoden berücksichtigt werden.

Für die Strukturierung hochaufgelöster Strukturen mittels 2PP eignen sich besonders die in Abbildung 19unter dem Punkt (a) und (b) dargestellten Belichtungsstrategien.

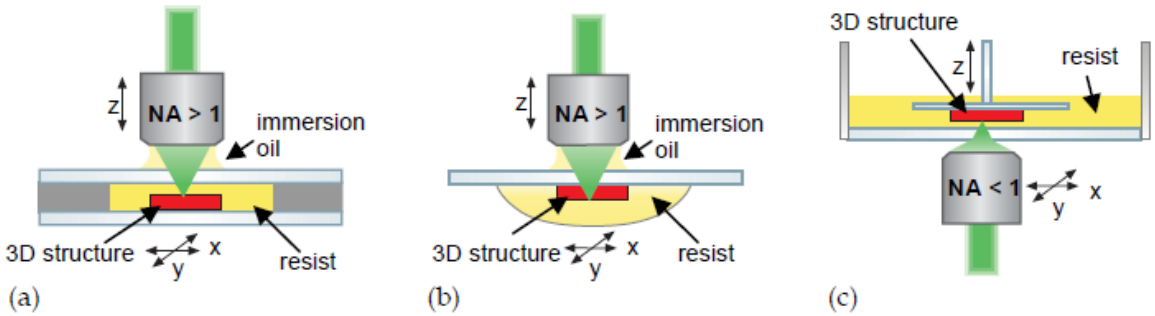


Abbildung 19: Zeigt unterschiedliche 2PP Belichtungsstrategie und die prinzipielle Anordnung der Fokussierungsoptik und der Probe.[34]

Die Probe wird von oben belichtet. Der Fokus wird durch Verfahren der Probe innerhalb des Harzreservoirs oder des Tropfens bewegt. Die Höhe des Reservoirs ist dabei vom Arbeitsabstand des Mikroskopobjektives beschränkt.

Die Schichtinformation wird durch Verfahren des Objektivs in Z-Richtung erzeugt. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass es zu keiner Relativbewegung zwischen Laserstrahl und Probe während des Schreibprozesses kommt, wie dies bei einem X-Y-Scanner der Fall ist (Abbildung 19 (c)).Eine weitere Verbesserung der Auflösung kann durch die Implementierung eines Galvanoscanners in den Strahlengang erreicht werden.

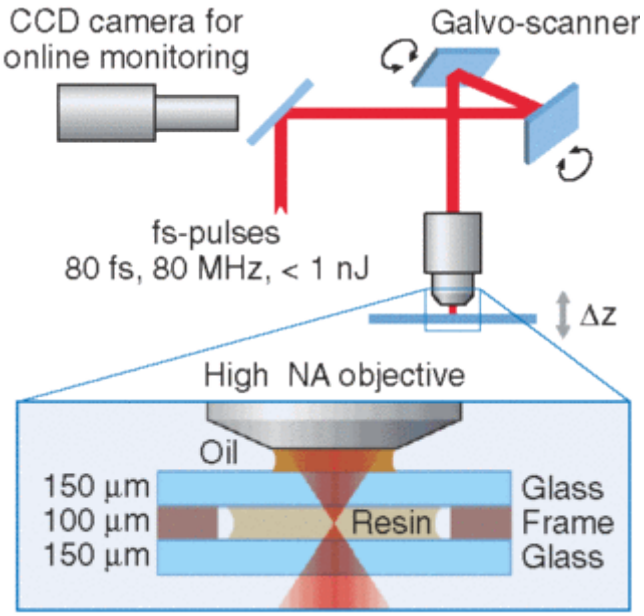


Abbildung 20: schematische Darstellung eines 2PP Aufbaus mit Galvanoscanner.[35]

Der Galvanoscanner lenkt den Strahl vor dem Objektiv aus, wodurch sich der Fokuspunkt in der Strukturierungsebene bewegt. Die Probe selbst muss nicht mehr bewegt werden. Dadurch können ungewollte mechanische Schwingungen während des Strukturierungsprozesses der Achsen verhindert werden. Durch die geringe Masse der Scanner-Spiegel können sehr präzise Strahlauslenkungen bei hohen Positioniergeschwindigkeiten, Beschleunigungen und Bremswerten realisiert werden. Nachteilig an der Strahlauslenkung mit Galvanoscanner ist, der durch die Eingangsapertur des eingesetzten Objektivs beschränkte maximale Auslenkwinkel des Strahles. Durch simultanes Verfahren von Galvanoscanner und Positionierungsachsen kann der Schreibbereich wieder vergrößert werden. Der Aufwand für die Steuerung steigt jedoch erheblich.

Bei der Belichtung von unten siehe Abbildung 19(c) ist die maximale Strukturbauhöhe unabhängig von dem Arbeitsabstand des genutzten Objektivs. So können Strukturen mit Z-Ausdehnungen im Zentimeterbereich erzeugt werden.

Der Laser wird dazu auf die in Z-Richtung positionierbare Plattform fokussiert. Die Plattform befindet sich in einem mit Monomer gefüllten Reservoir. Das Objektiv wird durch einen präzisen X-Y-Tisch gegenüber der Plattform bewegt. Während des Strukturierungsprozesses „wächst“ die Struktur langsam Schicht für Schicht aus dem Reservoir in Z-Richtung nach oben.

Durch die Relativbewegung zwischen dem Laserstrahl und der Fokussierungsoptik während des Schreibprozesses kann es zu einer unerwünschten Veränderung der Fokuslage kommen. Diese mögliche Änderung des Fokuspunktes ist von der Genauigkeit der Justage der Anlage abhängig. Dieser Umstand wirkt sich negativ auf die erreichbaren Auflösungen aus. Strukturen mit Strukturauflösungen im Bereich von 500-700 nm können mit dieser Belichtungsstrategie generiert werden.

Der in Abbildung 19 (c) beschriebene X-Y-Scanner wurde zusammen vom Laserzentrum Hannover (LZH) im Belichtungskonzept der M3D umgesetzt und ermöglicht die Strukturierung von Lichtwellenleitern mit einer Länge von bis zu 5 cm.

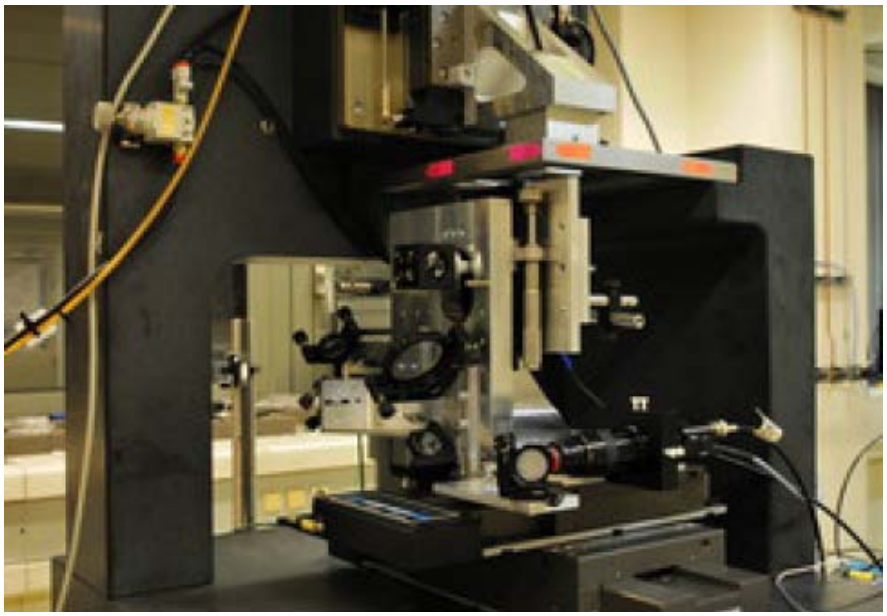


Abbildung 21: Der Scanneraufbau der M3D Zweiphotonenlithographie-Anlage.

6 Stand der Technik zur Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Femtosekundenlaser

6.1 Brechungsindexhub durch Modifikation des Materiales

Die Herstellung von Lichtwellenleitern war gemeinsam mit der Erzeugung von Datenspeichern eine der ersten Anwendungen von ultrakurzgepulsten Lasern [36]

Lichtwellenleiter wurden bereits in eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien durch Einwirkung von ultra-kurz gepulstem Laserstrahl eingeschrieben. Ein Brechungsindexhub in Polymethyl-Methacrylat (PMMA) wird durch partielles aufbrechen der Bindungen in den PMMA-Ketten[37] erzielt. In Gläsern erfolgt der Brechungsindexhub durch das gezielte Einbringen von Schadstellen mittels „optical breakdown“.[38] Im Gegensatz dazu steht die Erzeugung eines Brechungsindexhubes innerhalb eines Matrixmaterials mittels Zweiphotonenpolymerisation. Infolge der Polymerisation kommt es zu einer örtlichen Erhöhung des Brechungsindex innerhalb eines Matrixmaterials.

6.1.1 Lichtwellenleiter in Gläsern

Durch den hohen Reinheitsgrad, der eine hohe Transparenz zur Folge hat, eignen sich vor allem Kristalle und Gläser für die Erzeugung mikrooptischer Komponenten. Diese mikrooptischen Komponenten umfassen unteranderem, Filter, Resonatoren und Lichtwellenleiter. In Abbildung 22werden drei unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Lichtwellenleitern in transparenten Medien dargestellt.

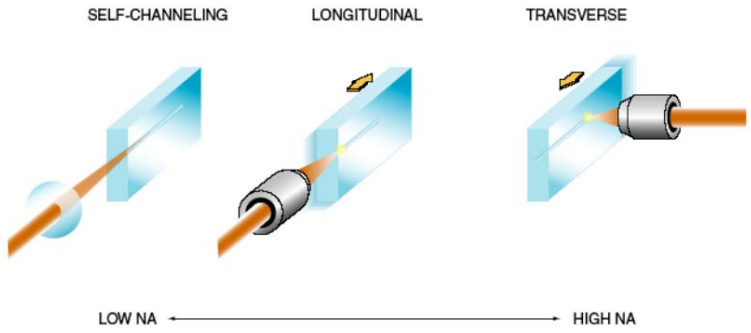


Abbildung 22: Methoden zum Einschreiben von Lichtwellenleitern in transparenten Materialien.[39]

Die Self-Channeling Methode[40,41]sowie die Lonigtudinal-Methode[42] werden oft in Kombination mit verstärkten Lasersystemen und Objektiven mit großem Arbeitsabstand transparenten Medien dargestellt. Die Transverse-Methode stellt die standardmäßig verwendete Belichtungsmethode in dieser Arbeit dar.

Durch die im Fokus auftretenden hohen Energiedichten können gezielte „Schadstellen“ in einem Glassubstrat erzeugt werden. Diese Schadstellen besitzen einen gegenüber dem unbelichteten Material erhöhten Brechungsindex. Dieser Effekt, der zur Erhöhung des Brechungsindex durch gepulste Lasereinstrahlung führt, wird auch als „optical breakdown“ bezeichneten. Dabei spielen die Pulsdauer τ, die Pulsenergie E des Laser- Systems sowie die numerische Apertur des verwendeten Mikroskopobjektivs eine wesentliche Rolle.

Bereits 1996 konnten von *Davis et al.* Lichtwellenleiter in verschiedenen Gläsern mit Hilfe eines ultrakurz gepulsten Lasers mit einer Wellenlänge von 810 nm erzeugt werden[36]. Die Erzeugung von Lichtwellenleitern in Glas kann durch verstärkte Lasersysteme mit Pulsenergien im Joule-Bereich oder Laseroszillatoren mit Pulsenergien von einigen Nano-Joule erfolgen.[38]Durch die Verwendung von Oszillatoren können höhere Prozessgeschwindigkeiten, aufgrund der wesentlich höheren Repetitionsrate im MHz-Bereich,erzielt werden.[43] Außerdem zeichnen sich Oszillatoren durch eine hohe Leistungsstabilität und durch eine sehr gute Strahlqualität aus. Die nachfolgende Abbildung 23zeigt eine Mikroskopaufnahme von Lichtwellenleitern in Borosilikatglas und deren typische Querschnittsabmessungen.[38] Die notwendige Brechungsindexhub wurde durch die Verwendung eines 25 MHz Oszillators mit einer Pulsdauer von unter 100 fs erzeugt. Es konnten Schreibgeschwindigkeiten von 20 mm/s bei einer eingebrachten Laserenergie von 5 nJ erreicht werden. Der Strahl wurde durch ein 100x Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von 1.4 fokussiert.[38]

Die Nahfeld-Mode eines Lichtwellenleiters ist in Abbildung 23dargestellt. Dabei wurde Licht mit einer Wellenlänge von 633 nm in den Lichtwellenleiter eingekoppelt. Die einzelnen Datenpunkte entsprechen der Intensitätsverteilung im Querschnitt des Lichtwellenleiters. Es zeigt sich ein annähernd Gauß‘sches Strahlprofil am Ausgang des Wellenleiters.[38]

Schreibgeschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen Millimetern pro Sekunde konnten auch von *Osellame et al.* durch die Verwendung eines 26 MHz Stretched-Cavity Oszillators.[44]

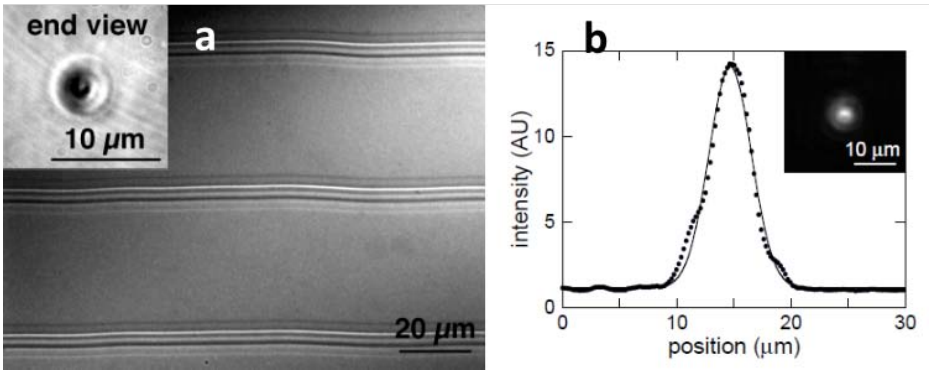


Abbildung 23: a)Phasenkontrast Aufnahme von LWL in Glas. Die Detaildarstellung zeigt einen Lichtwellenleiterquerschnitt. b) zeigt das Strahlprofil und Nahfeldaufnahme eines LWL in Borosilikiat-Glas.[38]

Die nachfolgende Abbildung 24 zeigt Mikroskopaufnahmen von Lichtwellenleitern in unterschiedlichen Gläsern. Diese Lichtwellenleiter wurden mit einem verstärkten Lasersystem mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Repetitionsrate von 200 kHz und einer Pulsdauer von 120 fs erzeugt. Die Schreibgeschwindigkeit mit diesem System betrug jedoch lediglich 20 µm/s in Borosilikatglas. Im Gegensatz zu Polymeren wie z.B. Ormocere können Gläser nicht direkt in Kombination mit Printed Circuit Boards (PCBs) verwendet werden. Elektronische Bauteile die sich bereits auf einem bestückten PCB befinden, wie beispielsweise die zur Datenübertragung benötigten Laserdioden und Empfängerdioden, können nicht direkt in Gläser eingebettet werden. Dieser Umstand führt zu einer geringeren Packungsdichte der einzelnen Übertragungselemente.

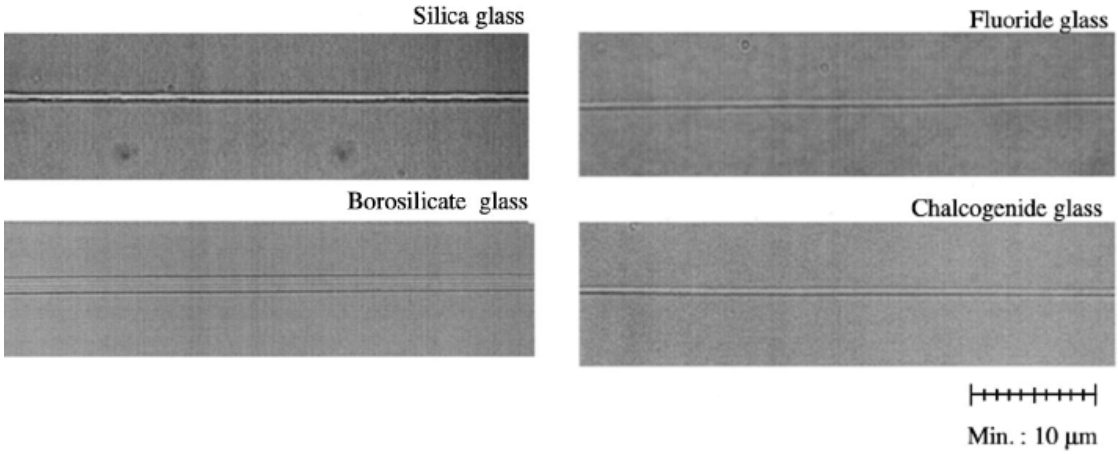


Abbildung 24: Phasenkontrast Aufnahme von Lichtwellenleitern innerhalb verschiedener Gläser, erzeugt mit einem verstärkten Femtosekundenlaser-Systems.[43]

6.1.2 Lichtwellenleiter in Polymethyl-Methacrylat

Die Verwendung von Polymer als Matrixmaterial, wie z.B. Polymethyl-Methacrylat (PMMA), bietet den Vorteil guter optischer Eigenschaften bei geringen Materialkosten. Im Gegensatz zu Gläsern zeigt PMMA nach Einstrahlung eines Femtosekundenlasers einen negativen Brechungsindexhub.[45]Dieser entsteht im Zentrum der Lasereinwirkung und ist umgeben von einer ringförmigen Struktur mit positivem Brechungsindex.

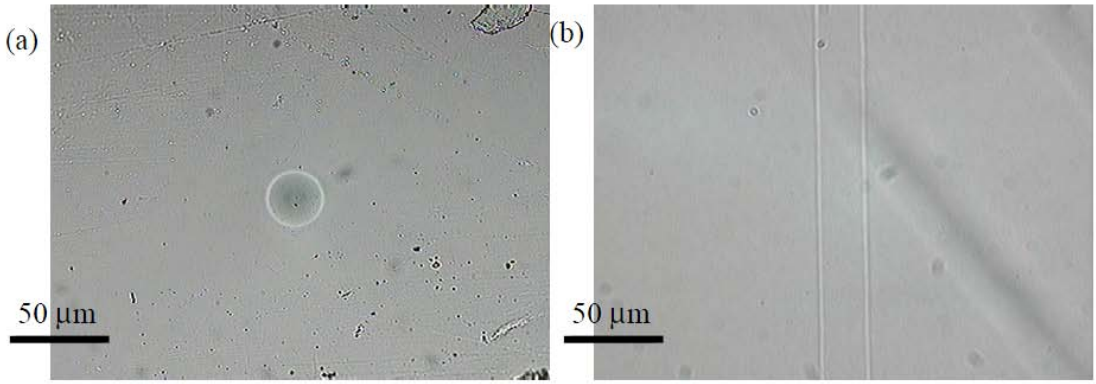


Abbildung 25: Die Mikroskopaufnahmen zeigen einen (a) Querschnitt und (b) die entsprechende Längsansicht eines Lichtwellenleiters in PMMA.[45]

In reinem PMMA ist die Lichtleitfähigkeit auf die ringartige Struktur um den Kern, mit positivem Brechungsindex beschränkt. Die Strukturierung erfolgte mit einem Titan Saphir Oszillator, mit einer Repetitionsrate von 25 MHz, einer Pulslänge von 25 fs und einer Pulsenergie von 20 nJ. Der Strahl wurde durch ein 10x Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0.25 fokussiert.[45,46]

Der negative Brechungsindex entsteht in Folge der thermischen Ausdehnung im Fokus und der dadurch herabgesetzten Dichte des Materials.Diese Ausdehnung im Kern bewirkt eine Kompression der umliegenden Region und führt so zu einer ringförmigen Erhöhung des Brechungsindex.

Durch Verwendung eines verstärkten Femtosekunden Lasersystems konnten von S. *Sowa et al.*[37] 2006, erstmals LWL mit positivem Brechungsindex in PMMA (Shinkolite A L-#000) erzeugt werden. Dazu wurde ein verstärkter Ti:Sa-Laser mit einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Pulsweite von 85 fs eingesetzt. Der Laserstrahl wurde mit einem 50x, NA 0.55 Mikroskopobjektiv fokussiert. Dadurch konnte eine thermale Expansion des Kerns verhindert werden und durch Implementierung einer Schlitzblende konnten Lichtwellenleiter mit symmetrischem Querschnitt erzeugt werden.

Der erzielte maximale Brechungsindexhub bei einer Schreibgeschwindigkeit von 0.2 mm/s betrug 4.6×10^{-4} und die Dämpfung 4.2 dB/cm. Der Dämpfungswert wurde bei einer Wellenlänge von 632.8 nm gemessen.

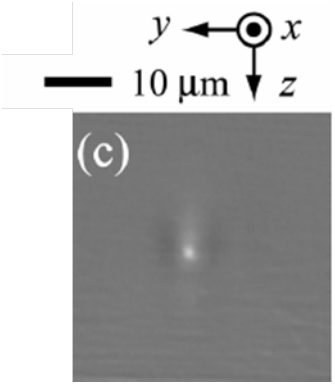


Abbildung 26: Lichtwellenleiterquerschnitte in PMMA erzeugt mit einem kHz Lasersystem und Einsatz einer Schlitzblende.[37]

6.1.3 Lichtwellenleiter in Polydimethylsiloxanen

Eine Möglichkeit zur Realisierung von flexiblen und temperaturbeständigen Lichtwellenleitern bietet der Einsatz von Polydimethylsiloxanen, im Folgenden vereinfacht als „Silikone“ bezeichnet. Diese Materialgruppe erlaubt die Herstellung von günstigen hoch komplexen optischen Verbindungselementen. Silikone zeichnen sich durch einen geringen optischen Dämpfungswert im Bereich von 1 dB/cm bei einer Wellenlänge von 680 µm aus.[47]

Der erste Versuch, Lichtwellenleiter in dünnen Silikonfilmen zu erzeugen, wurde von *Nakamura et al.* durchgeführt. Dazu wurde durch Spincoaten eine ca. 30 µm dicke Polydimethylsiloxan-Schicht ([SiO(CH3)2]n) auf einem Glassubstrat erzeugt. Durch

Prozessierung mit Hilfe eines Femtosekundenlasers mit einer Wellenlänge von 522 nm (zweite harmonische), einer Repetitionsrate von 1 MHz und einer Pulsenergie von 3 nJkonnte in der dünnen Silikonschicht (Quantum Silicone, QSIL216) durch die Modifikation des Silikons selbst ein Brechungsindexhub erzielt werden.[47]

Mit der von*Nakamura et al.*genutzten Methode konnten Multi-Mode Lichtwellenleiter bei 635 nm und Single-Mode Lichtwellenleiter bei 1550 nm erzeugt werden.Die Prozessgeschwindigkeit lag bei 1 mm/s. Die erzeugten LWL wiesen Dämpfungswerte von >2.2 dB/cm bei 635 nm und < 2.8 dB/cm bei 1550 nm auf.

Ein ausreichend hoher Phasenkontrast konnte allerdings erst durch mehrmaliges Scannen bzw. durch wiederholtes Belichten erreicht werden. Die Dämpfungswerte beziehen sich auf Lichtwellenleiter, die zehnmal belichtet wurden. Somit sinkt die effektive Prozessgeschwindigkeit von 1 mm/s auf 0.1 mm/s.

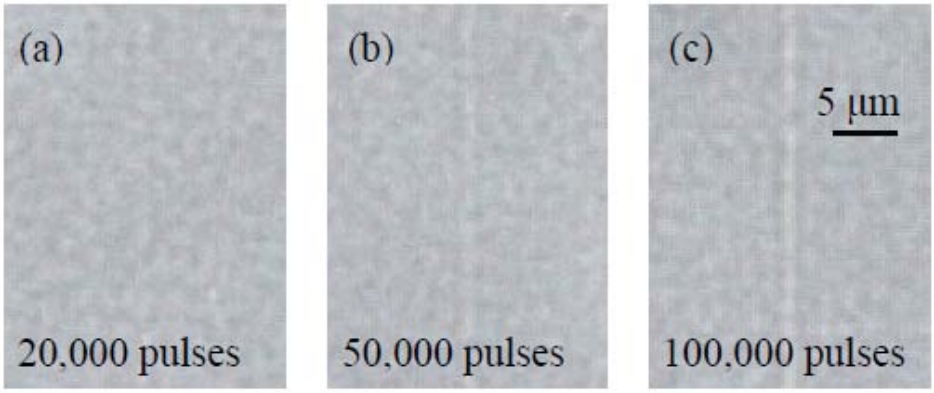


Abbildung 27: Lichtwellenleiter in modifizierter Silikonmatrix in einer Tiefe von 6 µm. Die Pulsanzahl pro Fokusvolumen ist jeweils unten angeführt .[47]

6.2 Erzeugung vonLichtwellenleitern mittels Zweiphotonenpolymerisation

6.2.1 Lichtwellenleiter in Ormocer ®

Anorganisch-organische Hybridpolymere (ORMOCER®) wurden von *Schmid et al.*[48] zur Beschichtung eines bereits bestückten Printed Circuit Boards (PCB) eingesetzt. Dazu wurde das PCB, auf dem sich bereits eine oder mehrere Vertical-CavitySurface-Emitting Laser Dioden (VCSEL) und die entsprechende Anzahl von Photodioden als Empfänger befanden, mit einer ca. 300 µm dicken ORMOCER®-Schicht überzogen.

Die Strukturierung mittels Zweiphotonenlithographie erfolgte direkt nach der Beschichtung des Substrates, siehe Abbildung 28.Dazu wurde die Lage und die Ausrichtung der Laserdioden und der Photodioden mit Hilfe einer CCD-Kamera erfasst und die Lage der Lichtwellenleiter entsprechend angepasst.[49]

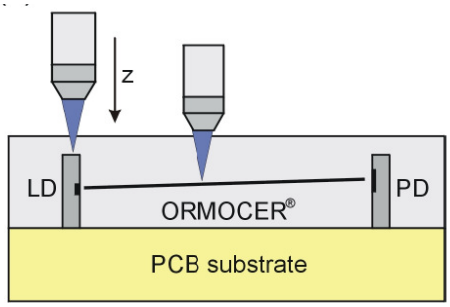


Abbildung 28: Prinzipskizze des Strukturierungsprozedur in ORMOCER®.[49]

Durch die radikalische Polymerisation konnte im belichteten Bereich ein erhöhter Brechungsindex gegenüber dem unbelichteten ORMOCER®-Material erreicht werden. Nach Abschluss des Schreibprozesses wurde das restliche Material durch einen thermischen Prozess ausgehärtet(2 Stunden bei 200°C in N2 Atmosphäre). In Abbildung 29 ist ein Querschnitt durch ein ORMOCER® Lichtwellenleiter-Array dargestellt. Dabei wurden jeweils an den beiden Enden Marker mit einer durchschnittlichen Laserleistung von 270 µW eingeschrieben. Die Leistung wurde ausgehend von 170 µW für Lichtwellenleiter 1, jeweils um 20 µW gesteigert (siehe Abbildung 29). Die Schreibgeschwindigkeit wurde konstant auf 20 mm/min gehalten.Der theoretisch mögliche Brechungsindexhub in ORMOCER® beträgt 0.03 gemessen bei 600 nm. Die Größenordnungen der optischen Dämpfung während der gesamtenEinkoppelphase in den Lichtwellenleiter ist in Abbildung 30 dargestellt. Nach Abschluss des Einkoppelprozesses wurde ein Dämpfungswert von 0.2 dB/cm bei 850 ermittelt.[49]

Es zeigte sich, dass der mit diesem Verfahren erzielte Brechungsindexhub eine unzureichende Langzeitstabilität aufwies. Da nach der thermischen Aushärtung noch immer reaktive Gruppen im ORMOCER® vorhanden sind, kommt es zu einer allmählichen Nachvernetzung des den LWL umgebenden Materials und somit zu einem mit der Zeit sinkendem Brechungsindexhub. Um die Stabilität des Brechungsindexhubs zu garantieren müssen sämtliche reaktive Gruppen nach der Strukturierung mittels Femtosekundenlaser aus der Matrix entfernt werden.

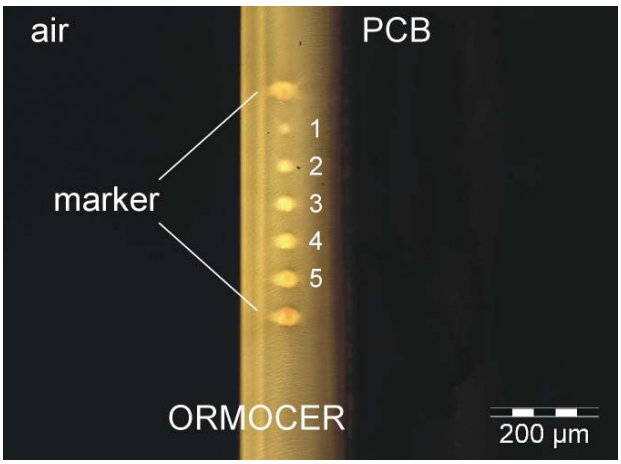


Abbildung 29: Lichtwellenleiter Array in ORMOCER®.[49]

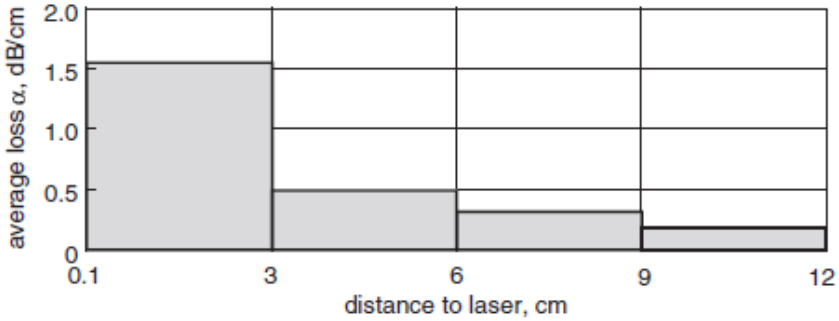


Abbildung 30: Darstellung der optischen Verluste in dB/cm in 0.1-3cm, 3-6cm, 6-9cm and 9-12cm Weglänge bei Raumtemperatur.[49]

6.2.2 Lichtwellenleiter in Polydimethylsiloxan (PDMS)

Eine Möglichkeit, den Brechungsindexhub im Gegensatz zu *Nakamura et al.*, bereits bei einer einmaligen Belichtung innerhalb einer Silikonmatrix zu erhöhen liegt, in der Polymerisation eines in einer Matrix eingelagerten photosensitiven Monomers. Für das Einbringen bzw. das Lösen des Monomers innerhalb der Silikon-Matrix kommen zwei Methoden in Frage:

- Die bereits ausgehärtete Silikonschicht wird mit einem Monomer benetzt und von dem selbigen angequollen.
- Die Grundkomponenten der Silikonmatrix werden direkt mit dem Monomer vermischt, und nach dem Aushärten des Silikons wird das Monomer in der Matrix selektiv photopolymerisiert.

Die erste Methode wurde von *Inführ et al.*[50] bereits beschrieben. Dazu wurde eine ca. 300 µm dünne Silikonschicht Elastosil RTV 601 (RT 601 Wacker Silikone) hergestellt. Anschließend wurde der Silikonfilm mit einer Monomermischung benetzt. Die

Monomerformulierungbestand aus einer Mischung von 60 Gew.% Acrylsäureisobornylester (AIB) als Basis-Monomer und 40 Gew.% Butandioldiacrylat (BDA) als Co-Monomer. Als Photoinitiatorwurden 0.2 Gew. % B3K[24] eingesetzt. Nach der Strukturierung konnte ein Brechungsindexhub von 0.026, gemessen bei 589 nm, erzielt werden. Der Dämpfungswert betrug 2.3 dB/cm, gemessen bei 594 nm. Das Strukturierungsergebnis ist in Abbildung 31 dargestellt, die Schreibgeschwindigkeit betrug dabei 10 mm/min bei einer durchschnittlichen Laserleistung von 240 µW.[21,50]

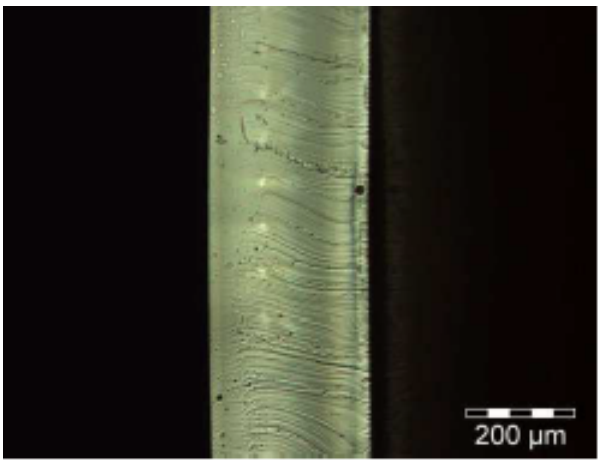


Abbildung 31: Querschnitte in RT601 nach Abziehen des Restmonomers (AIB/BDA). Schreibgeschwindigkeit 10 mm/min, Laserleistung 240 µW.[21]

Der große Vorteil des Silikon basierenden Systems liegt in der Langzeitstabilität des erzielten Brechungsindexhubes. Durch Abdampfen des unbelichteten Restmonomers, kann eine nachträgliche Änderung des Brechungsindex ausgeschlossen werden.[21]

Der Nachteil dieses Systems liegt in den vielen einzelnen oft zeitaufwändigen Prozessschritten wie beispielsweise. dem separaten Erzeugen eines PDMS-Films, dem Anquellen der PDMS-Matrix, dem Absaugen des überschüssigen Monomers nach dem Quellen und dem Abdampfen des Rest-Monomers nach der Strukturierung mittels 2PP. Eine Reduktion der einzelnen Prozessschritte kann durch direktes mischen des Matrixmaterials mit der Monomerformulierung erreicht werden.

<u>Direkte Mischung von PDMS und reaktivemMonomer</u>

Die direkte Mischung von Polydimethylsiloxan und einer Monomerformulierung wurde von *Bichler et al.*[51] beschrieben. Dazu wurden zwei verschiedene Polysiloxane, Vinyl-terminiertes Diphenylsiloxan-DimethylsiloxanCopolymer (PDV 1635) und ein hybrid-terminiertes Methylhydrosiloxan-Phenylmethylsiloxan (HPM 502) von ABCR als Matrixmaterial eingesetzt. Aufgrund des hohen Brechungsindex wurden Benzyl-Methacrylate (BMA) und

Phenyl Methacrylat (PMA) als Monomer ausgewählt. Als Vernetzer wurde Ethylengycol-Dimethacrylat (EGDMA) gewählt. Ein kommerzieller Photoinitiator (Irgacure 379) wurde in der Formulierung eingesetzt. Die Monomermischung wurde zusammen mit dem noch flüssigen Matrixmaterial vermischt und homogenisiert. Anschließend wurden 300-500 µm dicke Proben erzeugt und bei 80°C ausgehärtet. Nach der Aushärtung wurde das Material-System mittels Zweiphotonenlithographie prozessiert. Dazu wurde ein verstärktes Femtosekundenlaser mit 600 nm Wellenlänge, einer Pulsdauer von 120 fs und einer Repetitionsrate von 1 kHz eingesetzt.[51]

Die Probe wurde mit einer konstanten Schreibgeschwindigkeit von 20 mm/min und Laserleistungen von 640 µW bis 800 µW strukturiert. Das in der Matrix verbliebene unbelichtete Restmonomer wurde über 20 Stunden bei 100 °C / 40 mbar abgezogen. Der erzielte Brechungsindexhub betrug 0.02 und der Dämpfungswert betrug 1.69 dB/cm. Wie in Abbildung 32 dargestellt, konnten Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von ca. 20 µm strukturiert werden.

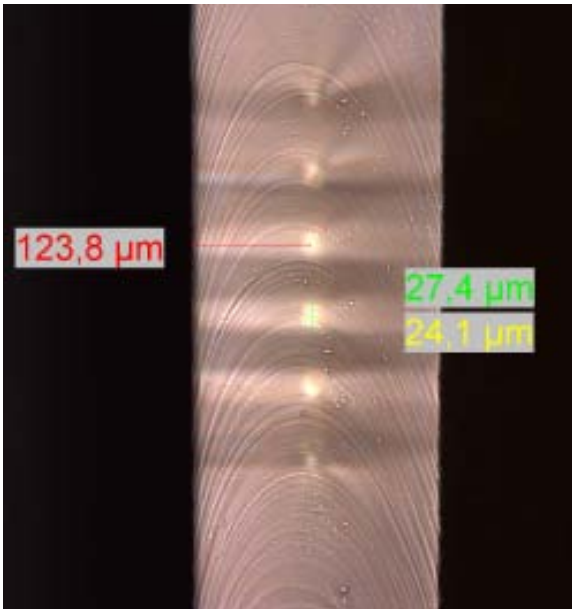


Abbildung 32: Querschnitt einer Silikonprobe mit Lichtwellenleitern mit Durchmessern im Bereich von 20 µm.[51]

7 Methoden zur Anpassung des Lichtwellenleiterquerschnittes

In der Literatur finden such verschiedene Ansätze, um die erreichbaren Auflösungen der Zweiphotonenlithographie weiter zu verbessern. Diese Methoden erlauben die axiale Ausdehnung des Voxels zu verringern und somit die Auflösung des Gesamtprozesses zu erhöhen Für die Strukturierung von Lichtwellenleiternsind jene Ansätze von besonderem Interesse, die es erlauben, die Form des erzeugten Voxels zu beeinflussen.

Ein Ansatz zu Verbesserung der Auflösung wurde von *E.Mudry et al.*[52] durch das sogenannte ISO-Focusing beschrieben. Dabei wird durch einen so genannten Phase OnlySpatial Light Modulator (SLM) ein Phasenmuster erzeugt. Durch das erzeugte Phasenmuster können zwei Fokuspunkte entlang der optischen Achse erzeugt werden. Durch einen Spiegel in der Mitte der beiden Fokuspunkte kommt es dann zum so genannten ISO-Focusing. Es entsteht eine sphärische Intensitätsverteilung.

Für die Erzeugung von zirkularen Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenlithographie werden optische Elemente wie Zylinderlinsen oder Blenden eingesetzt. Die einfachste Methode stellt das Einfügen einer für den optischen Aufbau ausgelegten Schlitzblende dar. Eine aufwändigere, aber dafür flexiblere Methode ist die Implementierung eines Zylinderlinsen-Teleskops in den Strahlengang vor dem Objektiv. Durch entsprechende Auslegung und Paarung der Zylinderlinsen kann ein elliptischer Strahlquerschnitt vor dem Objektiv realisiert werden. Dieser führt zu einer Verringerung der axialen Ausdehnung des Fokuspunktes.

7.1 Intensitätsverteilung ohne Strahlanpassung

Der Querschnitt eines strukturierten Lichtwellenleiters repräsentiert die Intensitätsverteilung im Fokus des Objektivs. Zur Simulation dieser wird, ausgehend von der Intensitätsverteilung eines Gauß‘schen Strahls, dessen Strahlentaille in der Eingangsebene der Objektivlinse liegt die Intensitätsverteilung im Fokus berechnet. Damit erhält man für ein gegebenes optisches System einen Querschnitt durch Intensitätsverteilung im Fokus des Objektivs,wobei Z die

Richtung der optischen Achse darstellt. Die gesuchte Energieverteilung kann wie folgt berechnet werden.[53]

$$I = \frac{1}{\left(1 + \frac{z^2}{{z_0}^2}\right)} exp\left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{{\omega_0}^2\left(1 + \frac{z^2}{{z_0}^2}\right)}\right]$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{NA * \pi}$$

$$z_0 = \frac{k * {\omega_0}^2}{2}$$

$$k = 2\frac{\pi}{\lambda}$$

Wobei in den angegebenen Ausdrücken NA für die numerische Apertur des verwendeten Mikroskopobjektivs steht für die Wellenlänge der Laserstrahlung und k für den Wellenvektor. Die Strahltaille im Fokus des Objektives bzw. der fokussierenden Linse wird in den obigen Ausdrücken mit ω_0 bezeichnet.

Zur Simulation der Intensitätsverteilung wurde eine Wellenlänge λ mit 800 nm angenommen, für die numerische Apertur NA wurde 0.4 angenommen. Da es sich bei der Energieverteilung im Fokus eines Mikroskop-Objektivs um ein rotationssymmetrisches Ellipsoid handelt wurde hier nur eine Ebene darstellt. DieAbbildung 33 zeigt den mit Mathematica erstellten auf die maximale Intensität normierten Konturplot. Es zeigt sich eine in Z-Richtung stark elongierte Intensitätsverteilung.

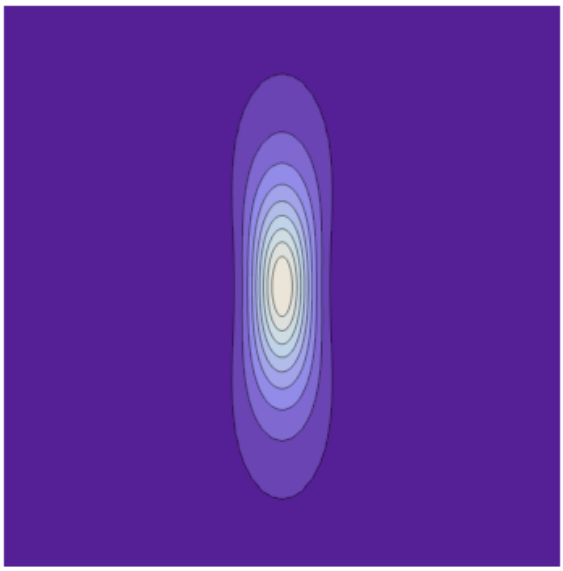


Abbildung 33: Konturplot der Intensitätsverteilung im Fokus eines 20x 0.4 NA Objektives.

7.2 Strahlanpassung mittelsSchlitzblende

Die Erzeugung eines elliptischen Strahls vor dem Mikroskop-Objektiv kann durch Einbau einer Schlitzblende erreicht werden. In Abbildung 34 ist der prinzipielle Aufbau der Strahlformung mittels Schlitzblende dargestellt. Dabei befindet sich die Schlitzblende direkt vor dem fokussierenden Mikroskopobjektiv. Diese Methode wurde unter anderem von *Ams et al.*[54], *Cheng et al.*[55] und *Sowa et al.*[37]beschrieben.

Die Strahlformung mittels Schlitzblende hat jedoch den Nachteil, dass ein Großteil der Laserenergie durch die Blende abgeschattet wird und somit nicht genutzt werden kann.

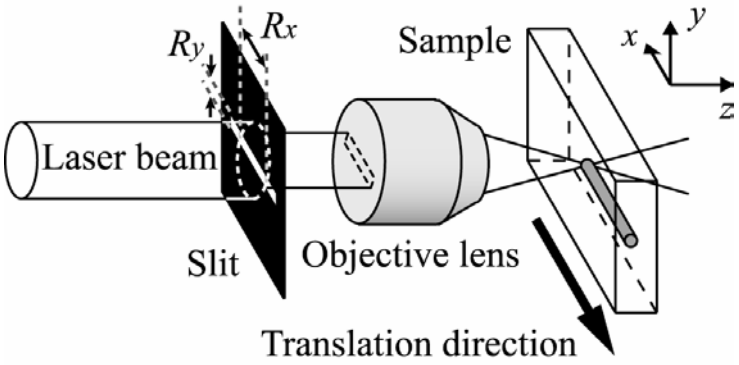


Abbildung 34: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus.[37]

Ein Formalismus zur Berechnung der benötigten Schlitzblendenbreite Wy zur Erzeugung runder Querschnitte wurde von *M. Ams et al.*[54] angegeben. Dazu wird der Durchmesser des eingehenden Laserstrahls Wx benötigt, die numerische Apertur NA des verwendeten Objektivs und der Brechungsindex n des Mediums, in das der Lichtwellenleiter eingeschrieben werden soll.

$$\frac{W_y}{W_x} = \frac{NA}{n}\sqrt{\frac{ln2}{3}}$$

$$f\ddot{u}r\ W_x > 3W_y$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks ergibt sich für ein verstärktes Ti:Sa-Femtosekundenlasersystem (Hurrican, Spectra-Physics) mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Pulsdauer von 120 fs und einer Repetitionsrate von 1 kHz,beim Einsatz eines 0.46 NA Objektivs der Firma Olympus eine Schlitzweite von ca. 500 µm.

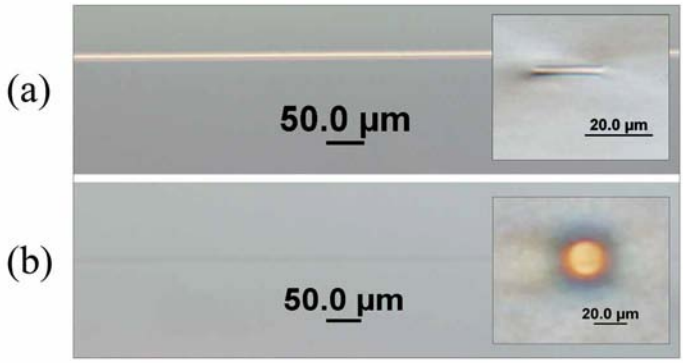


Abbildung 35: Phasenkontrastaufnahme zweier Lichtwellenleiter mit und ohne Strahlanpassung. der X-Z Ebene und des Y-Z Querschnittes (a) ohne Schlitzblende und (b) mit eingefügter Schlitzblende.[54]

Der größte Nachteil bei der Verwendung von Schlitzblenden liegt in der drastischen Reduktion der für die Strukturierung zur Verfügung stehenden Leistung. So berichtet *Ya. Cheng et al.* davon, dass lediglich 22 % der Laserenergie nach Passieren der Blende für die Strukturierung genutzt werden können. Daher muss die Laserenergie beim Einsatz einer Schlitzblende stark erhöht werden. In der Literatur findet man Werte von 0.24 µJ ohne Blende und 1.5 µJ mit Schlitzblende bei einer konstant gehaltenen Schreibgeschwindigkeit von 40 µm/s.[54]Nachteilig wirkt sich auch die konkrete Vorgabe des Wellenleiterquerschnittes durch das Seitenverhältnis der Schlitzblende aus.

Im Gegensatz zu einer Schlitzblende mit dezidiertem geometrischem Verhältnis bieten Zylinderlinsen deutlich mehr Flexibilität bei wesentlich weniger Leistungsverlust.

7.3 Strahlanpassung durch Zylinderlinsen

Zylinderlinsen sind Standard-Elemente der technischen Optik. Zylinderlinsen werden in vielen Bereichen der Optik angewendet, wo ein Strahlquerschnitt in einer Richtung verzerrt werden soll. Die Strahlausdehnung kann dabei in X- und Y-Richtung unabhängig voneinander eingestellt werden. Anwendung findet diese Methode bei der Einkopplung eines von einer Laserdiode ausgehenden Laserstrahles in eine Glasfaser.

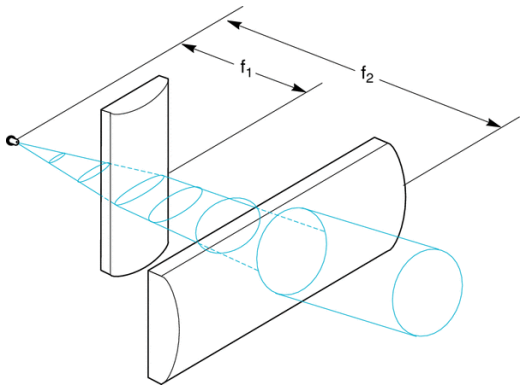


Abbildung 36: Anwendungsbeispiel von Zylinderlinsen zur Strahlquerschnittsformung und Kollimierung eines elliptischen Diodenlaserstrahles.[56]

Zur Anpassung des Querschnittes von Lichtwellenleitern muss jedoch, ausgehend von einem kollimierten runden Strahlquerschnitt, ein bestimmter elliptischer Strahlquerschnitt erzeugt werden. Dabei bestimmen die numerische Apertur und die Vergrößerung des Objektivs sowie die Laser-Parameter die Brennweiten und die Anordnung der Zylinderlinsen.

Für die analytische Berechnung eines astigmatischen Gauß'schen Strahles gibt Roberto *Osellame et al.*[57] folgenden Formalismen an:

$$I_0(x,y,z) = I_{00}\frac{\omega_{0x}}{\omega_x(z)}\frac{\omega_{0y}}{\omega_y(z)}exp\left\{-2\left[\frac{x^2}{\omega_x(z)^2}+\frac{y^2}{\omega_y(z)^2}\right]\right\}$$

$$z_{Rx,y} = \pi\left(\frac{\omega_{0x,y}^2}{\lambda}\right)$$

Im obigen Ausdruck zur Berechnung des Intensitätsprofiles eines astigmatisch fokussierten Strahles $I_{0(x,y,z)}$, wurden die Strahltaillen in X- und Y-Richtung mit ω_{0y} bzw. mit ω_{0x}und die Bezugsintensität wurde mit I_{00} bezeichnet.

Die Rayleigh Längen für die X-Y Richtungen, also z_{Rx} und $z_{Ry,}$, wurden mit Hilfe der Laserwellenlänge λ , typischerweise ca. 800 nm, bestimmt. Der Abstand zwischen den Strahltaillen ω_{0y} und ω_{0x}wurde mit $z_0$bezeichnet.

$$\omega_x(z) = \omega_{0x}\sqrt{1+\left(\frac{z}{z_{Rx}}\right)^2}$$

$$\omega_y(z) = \omega_{0y}\sqrt{1+\left(\frac{z-z_0}{z_{Ry}}\right)^2}$$

Durch die Variation des astigmatischen Verhältnisses ω_{0y}/ω_{0x} kann ein runder Querschnitt erzeugt werden. Um eine zirkulare Intensitätsverteilungen zu erreichen, bei alleiniger Variation des astigmatischen Verhältnisses, ergeben sich je nach Versuchsaufbau hohe Werte

für dieses Verhältnis, welche eine praktische Umsetzung erschweren. So berichtet etwa *Osellame et al.*[57] von einem astigmatischen Verhältnis $\omega_{0y}/\omega_{0x} \sim 7$ (ω_{0y} =4, ω_{0x} =0.6).Dazu benötigt man ein Zylinderlinsen-Teleskop mit hoher Verzerrung. Dies führt zu einem schwer zu justierenden optischen System.[57]

Um eine zirkulare Verteilung der Intensität im Brennpunkt bei gleichzeitig geringem astigmatischem Verhältnis zu realisieren, muss zusätzlich die astigmatische Differenz z_0 variiert werden. Die astigmatische Differenz z_0 beschreibt den Abstand der Strahlentaille (Beam Waists) in Richtung der optischen Achse.[58] Wie in Abbildung 37 dargestellt, führt ein Verhältnis von W_{0y}/W_{0x} = 3 bei einer astigmatischen Differenz von z_0=100 µm laut *Osellame et al.* bereits zu einer runden Intensitätsverteilung und damit zu einem runden Querschnitt des Lichtwellenleiters.

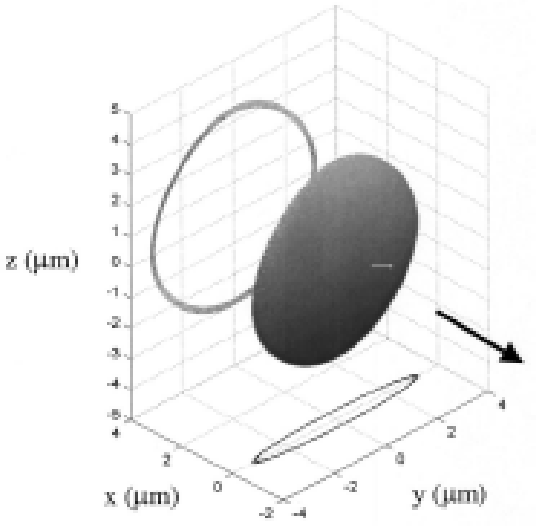


Abbildung 37: Konturplot eines astigmatischen Gauß‘schenStrahl mit W_{0x}=1 und W_{0y}=3 und z_0=100.[57]

7.3.1 Umsetzung der astigmatischen Strahlfokussierung in der Literatur

Die praktische Umsetzung erfolgte mit einem verstärkten Ti:Sa Lasersystems (CPA-1 von Clark Instruments), mit einer Pulsdauer von 150 fs, einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer maximalen Pulsenergie von 500 mJ bei einer Wellenlänge von 790 nm. Die astigmatische Differenz z_0 wurde mit Hilfe einer Translationsachse eingestellt. Das Zylinderlinsenteleskop wurde durch zwei plankonvexen Zylinderlinsen mit den Brennweiten f_1 = 50 mm und f_2 = 150 mm realisiert. Der von *Osellame et al.*[57] eingesetzte optische Aufbau ist schematisch in Abbildung 38 dargestellt. Abbildung 39 zeigt einen Phasenkontrastaufnahme und einen Querschnitt eines mit diesem Aufbau erzeugten LWL.

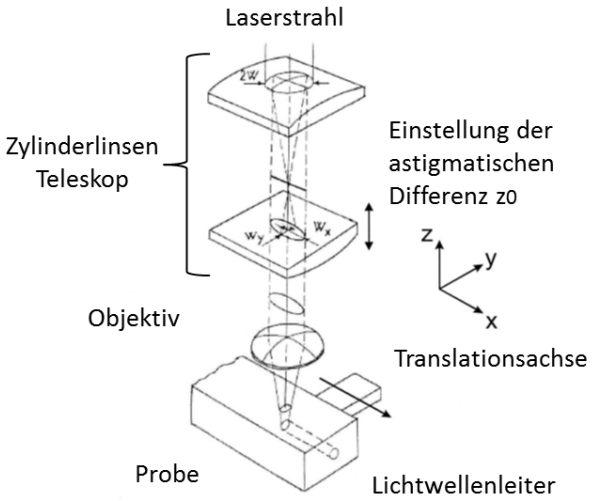


Abbildung 38: Optischer Aufbau mit Hilfe eines Zylinderlinsen Teleskops zur Strukturierung von Lichtwellenleitern.[57]

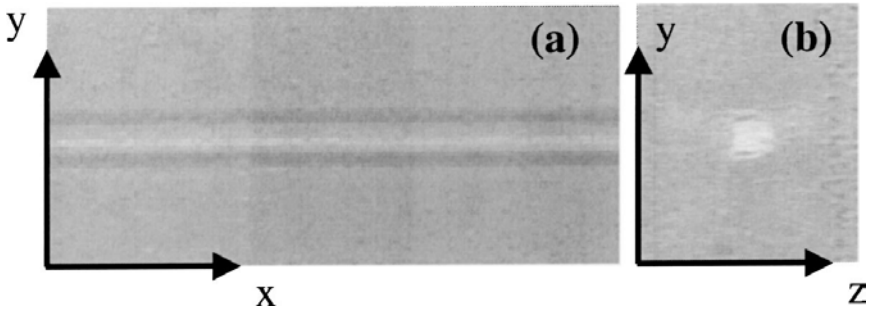


Abbildung 39: Phasenkontrastaufnahme eines LWL in der X-Y Ebene und b) der Querschnitt des Wellenleiters in der Y-Z Ebene, hergestellt mittels astigmatischer Strahlfokussierung. [57]

8 Zweiphotonenlithographie-Anlage (M3D)

Um den Anforderungen bei der Strukturierung von Lichtwellenleitern und denen der 3D-Strukturierung gerecht zu werden, wurde ein spezielles Zweiphotonenlithographie-System zusammen mit dem Laser-Zentrum Hannover (LZH) entwickelt. Im Gegensatz zu anderen 2PP Anlagenkonzepten wird bei der M3D nicht die Probe bewegt, sondern der auf einem X-Y-Kreuztisch befindliche Scanneraufbau. Die Probe wird durch einen Vakuumhalter an der Z-Achse befestigt. Die Belichtung der Probe erfolgt von unten. Die Vor- und Nachteile dieser Methode wurden in Kapitel 5.5Strukturierungsmethoden der Zweiphotonenpolymerisation bereits beschrieben.

8.1 Komponenten der M3D

8.1.1 Gedämpfter optischer Tisch und Granit-Aufbau

Um die Anlage vor Schwingungen und Vibrationen zu schützen, wurde die M3D auf einem passiv gedämpften optischen Tisch der Firma Newport installiert. Außerdem verfügt die M3D über einen massiven Granitaufbau, auf dem das Achssysteme der Anlage befestig ist. Der Vorteil eines Granitaufbaus liegt nicht nur in seiner hohen Eigenmasse, sondern auch in seiner geringen Wärmeausdehnung. Der Vorteil der geringen Wärmeausdehnung kommt speziell beim Verbau von hochpräzisen Achsen, wie dies bei der M3D der Fall ist zum Tragen. Da der Luftspalt der Achsen sehr gering ist (±0.25 μm), muss eine thermische Verformung des Untergrundes weitgehend ausgeschlossen werden.

8.1.2 Lasersystem

In der M3D wurden im Zuge des ERA-Spot Projektes zwei Laseroszillatoren des Projektpartners HIGH Q-Lasers verbaut. Das erste System mit dem die Inbetriebnahme der M3D im Dezember 2008 an der TU-Wien erfolgte, bot eine maximale Leistung von 230 mW, bei einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer Pulsdauer von 100 fs. Mit diesem Laseroszillator konnte die Anlage getestet und erste Strukturierungsversuche konnten durchgeführt werden. Im ersten Schritt wurden zum Testen der Anlage dreidimensionale Strukturen mit der M3D erzeugt.

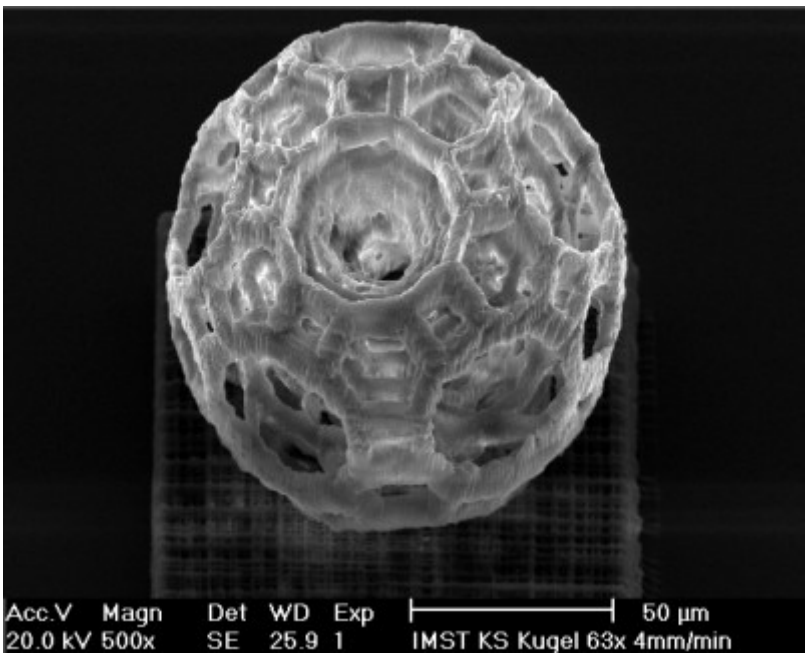


Abbildung 40: Zeigt die erste vollständige 3D-Struktur. Diese wurde mit einem 63x Zeiss Objektiv, und einer Leistung P = 20 mW und einer Strukturierungsgeschwindigkeit von v = 66µm/s erzeugt.

Für die Strukturierung von Lichtwellenleitern in einer PDMS-Matrix war die Laserleistung zwar gerade ausreichend, wegen der begrenzten Ausgangsleistung von 280 mW konnten jedoch keine hohen Schreibgeschwindigkeiten erreicht werden. Die erzielten Schreibgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 50-150 µm/s.

Die zweite Lasergeneration zeigte eine deutlich erhöhte mittlere Laserleistung. Es konnte die durchschnittliche Leistung durch Verwendung einer neuen leistungsstärkeren Pumpquelle auf 450 mW erhöht werden.Die Repetitionsrate des Systems betrug 73 MHz und die Pulsdauer 100 fs. Mit Hilfe des neuen Laser-Systems und Verbesserungen in der Reaktivität der verwendeten Materialien konnten die Schreibgeschwindigkeiten deutlich erhöht werden. So konnten Schreibgeschwindigkeiten deutlich über 1000 µm/s erreicht werden.

8.1.3 Der akusto-optischer Modulator

Ein akusto-optischer Modulator (AOM) besteht im Wesentlichen aus einem hochbrechenden Tellurdioxid (TeO2) Kristall und einem daran angebrachten Piezoelement. Dabei wird das Piezoelement über den sogenannten Radio Frequency-Treiber (RF-Treiber) mit hochfrequenter Wechselspannung angesteuert. Durch das Piezoelement wird im Kristall eine Ultraschallwelle erzeugt. Diese Ultraschallwelle mit einer Frequenz im Bereich von 50-300 MHz durchquert dabei den Kristall und tritt entsprechend der Theorie der nichtlinearen Optik mit dem durchtretenden Laserstrahl in Wechselwirkung.[59]Abbildung 41 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines akusto-optischen Modulators.

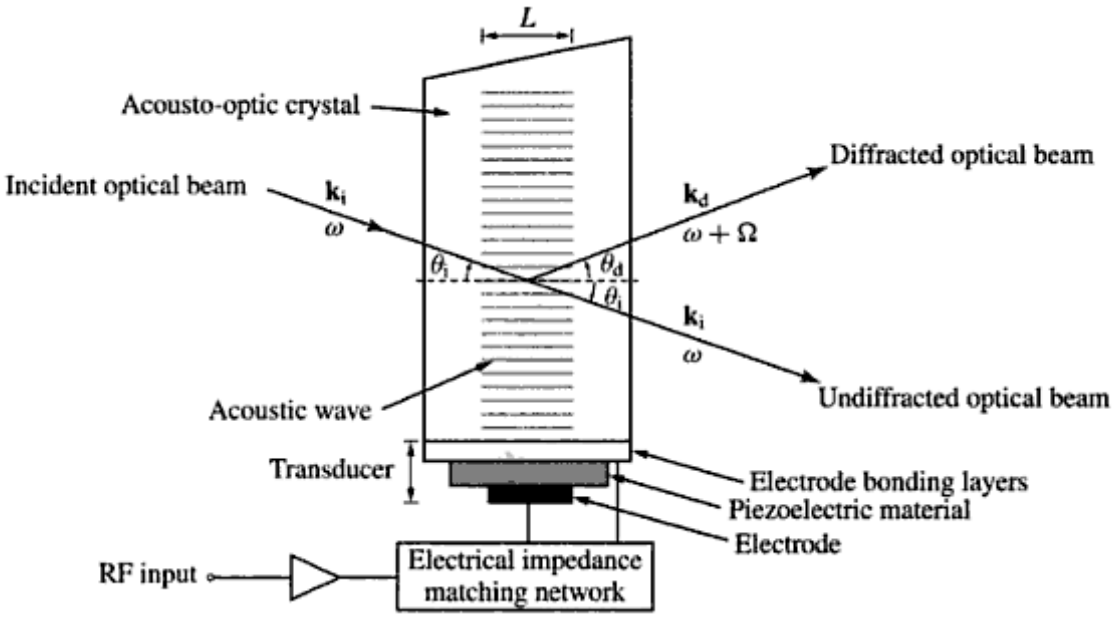


Abbildung 41: Prinzipieller Aufbau einesakusto-optischen Modulators.[60]

Die Ultraschallwellen induzieren im Kristall periodische Dichteschwankungen. Diese bewirken eine periodische Modulation des Brechungsindex. Diese Änderung des Brechungsindex wirkt für einen unter dem Bragg-Winkel einfallenden Strahl wie ein optisches Gitter. Der RF-Treiber, welcher die hochfrequente Wechselspannung erzeugt und selbst über ein TTL-Signal angesteuert wird, ist örtlich vom AOM getrennt. Es handelt sich also im Wesentlichen um zwei Baugruppen: dem AOM selbst und dem Hochfrequenztreiber (RF-Treiber).[61]Durch Anlegen des RF-Signals und des entstehenden Beugungsgitters kann die dadurch entstehende erste Beugungsordnung ein- und ausgeschaltet werden. Dies ermöglicht die Verwendung eines akusto-optischen Modulators als sehr schnellen optischen Schalter. Mit einem AOM können Schaltzeiten im Bereich von 100 bis 200 ns realisiert werden.

Eingesetzter AOM

Im Strahlengang der M3D wurde ein akusto-optischer Modulator der Firma AA Optoelectonic[62] mit der Bezeichnung MT-80-A1,5-IR verbaut. Die maximale optische Leistung liegt laut Datenblatt im IR-Bereich bei 10 W/mm². Die Beugungseffizienz der gebeugten 1. Ordnung beträgt max. 85 % des einfallenden Laserstrahls (TEM00 Mode,$M^2 \leq$ 1,1).

Einstellung und Positionierung

Der AOM wurde auf einer Rotationsplattform der Firma Thorlabs befestigt. Diese erlaubt eine exakte Einstellung des Neigungswinkels des AOM gegenüber dem einfallenden kollimierten Laserstrahls. Die Rotationsplattform wurde auf einem Aluminium Montagewinkel befestigt. Die Höheneinstellung des AOM wurde über einen Lineartisch realisiert.

Abbildung 42: Befestigungs und Montagevorichtung des AOM im Strahlengang der M3D.

Anfänglich traten während der Inbetriebnahme immer wieder Probleme mit einem älteren AOM-System auf. Es zeigte sich ca. 2 Wochen nach Inbetriebnahme ein starker Abfall der Beugungseffizienz auf ca. 50 % der Laserausgangsleistung. Nach dem Austausch des RF-Treibers konnten wieder 80 % der Laserausgangsleistung an der 1. Mode des Beugungsmusters gemessen werden. Leider kam es zu einem erneuten signifikanten Abfall der Laserleistung innerhalb einiger Tage. Es stellte sich nach näherer Betrachtung heraus, dass eine schlechte Lötstelle an der Koppelung zwischen Treiber und AOM einen Teil des hochfrequenten Treiber-Signales zurück in den Treiberreflektierte.

Diese reflektierten Signalteile führten zu einer Beschädigung des Treibermoduls und somit zu einem starken Abfall der Beugungseffizienz. Durch die direkte Verbindung des Treibers mit dem AOM über ein SMA-Kabel, mit einer Impedanz von 75 Ω, konnte der Fehler beseitigt werden.

8.1.4 Die Leistungsregelung

Grauscheibe

Eine sehr einfache Möglichkeit, die in die M3D eingebrachte Laserleistung zu kontrollieren, ist die Regulierung mit Hilfe einer drehbaren kontinuierlichen Grauscheibe. Durch händischesVerdrehen der Grauscheibe unter gleichzeitigem Messen der Laserleistung hinter

der Grauscheibe kann die erforderliche Leistung eingestellt werden. Diese Methode wurde anfänglich zum Testen der Anlage genutzt. Es stellte sich aber schon zu diesem Zeitpunkt heraus, dass diese Methode wenig praktikabel ist und daher eine andere Methode zur Steuerung der Laserleistung gefunden werden muss.

Leistungsregelung via AOM

Durch Änderung des RF-Signales kann die Beugungseffizienz und damit die messbare Laserleistung der ersten Beugungsordnung beeinflusst werden. Diese Methode erlaubt das schnelle Ausgleichen leichter Leistungsschwankungen des Lasers, sowie die Einstellung der in das System eingekoppelten Leistung.

Um das RF-Signal entsprechend anzupassen, benötigt man einen steuerbaren RF-Treiber. Nachteilig wirkt sich jedoch eine Erwärmung des AOM‘s auf die Leistungsregulierung aus. Eine Erwärmung des Kristalls kann, bei langen optischen Strahlwegen wie dies bei dem M3D-Setup der Fall ist, zu einer Strahldrift führen. Aus diesen Gründen wurde eine Leistungsregelung mit einer Polarisationsdrehachse verwirklicht.

Polarisationsdrehachse zur Leistungsregelung

Die Verwendung einer Polarisationsachse verhindert ein Driften des Laserstrahles und garantiert eine exakte und konstante Lage des Fokus in der Strukturierungsebene. Der Aufbau besteht grundsätzlich aus einer drehbaren λ/2-Platte und einem nachfolgenden polarisierenden Strahlteilerwürfel. Die nachfolgende Abbildung 43 zeigt eine Skizze des vollständigen optischen Aufbaus der M3D.

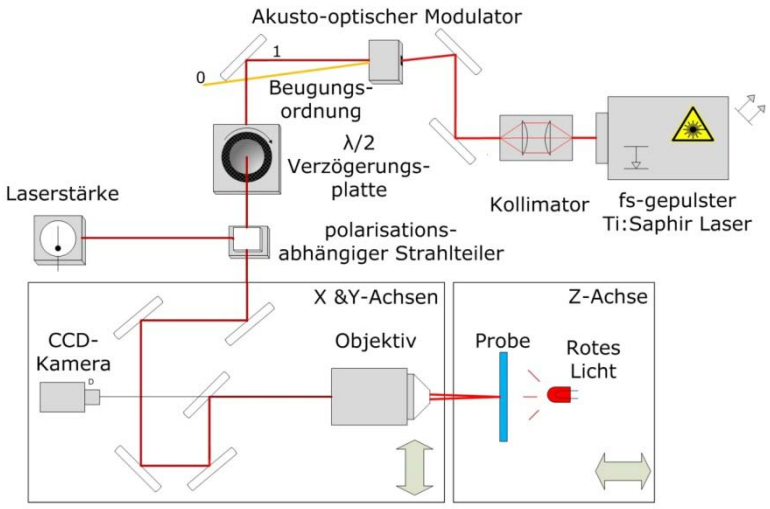


Abbildung 43: Schematische Skizze des gesamten optischen Aufbaus der M3D. Dargestellt ist der AOM und die nachfolgende Leistungsregulierung, bestehend aus einer λ/2 Platte und einem Strahlteilerwürfel.[63]

Das eingesetzte Lasersystem emittiert vertikal linear polarisierte Strahlung der Wellenlänge 800 nm, die durch Rotation einer λ/2-Platte in ihrer Orientierung abhängig vom Rotationswinkel verändert werden kann, siehe dazu Abbildung 44. Die λ/2-Platte befindet sich in einer speziell angepassten Halterung und kann über eine Drehachse der Firma Aerotech (AGR-50) um 360° computergesteuert rotiert werden. Eine Rotationsachse der AGR-Serie ist in Abbildung 45 dargestellt.

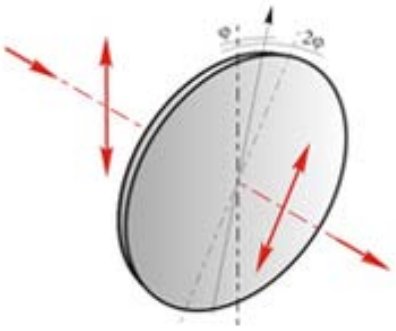


Abbildung 44: Prinzip der Drehung der Polarisationsrichtung durch eine λ/2-Platte.[64]

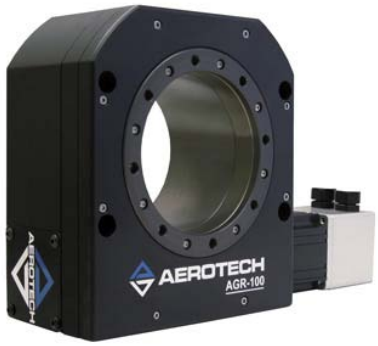


Abbildung 45: Zeigt eine aus der AGR-Serie des Herstellers Aerotech stammende Drehachse.[65]

Der so in der Polarisationsrichtung gezielt veränderte Laserstrahl passiert nachfolgend einen Strahlteilerwürfel. Dieser lässt einen von der Polarisationsrichtung abhängigen Anteil des Laserstrahls durch. Der restliche Anteil wird auf den Messkopf eines Leistungsmessgerätes gelenkt, damit kann die in die Maschine eingebrachte Laserleistung genau bestimmt werden, siehe Abbildung 46.

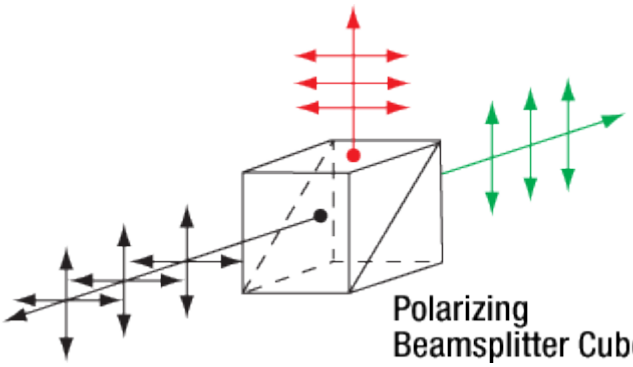


Abbildung 46: Darstellung der Ablenkung verschiedener Polarisationsrichtungen durch einen polarisierender Strahlteilerwürfel.[66]

8.1.5 Das Achsensystem der M3D

Bei den meisten Zweiphotonenlithographie-Anlagen zur Erzeugung hochaufgelöster 3D-Strukturen wird die Probe selbst bewegt. Typische Strukturierungsgeschwindigkeiten befinden sich in der Größenordnung von 500-1000 µm/s. Da nur die Probenmasse selbst

bewegt werden muss, werden häufig Piezoachsen eingesetzt. Diese Achsen besitzen allerdings nur geringe Tragkräfte und Haltekräfte. Wegen des komplexen Scanneraufbaus der M3D mit einem Gesamtgewicht von über 8 kg benötigt man ein Achssystem mit entsprechend hoher Tragkraft.

Für das Positionierungssystem der M3D wurden deshalb Luftlagerachsen der Firma Aerotech ausgewählt. Dieses System ist vom Hersteller für Traglasten bis 15 kg spezifiziert.

Zur Realisierung eines X-Y Kreuzstichs wurde eine Achse vom Typ ABL 10150 mit 150 mm Verfahrweg für die X-Richtung und eine Achse vom Typ ABL 10100 für die Y-Bewegung kombiniert. Abbildung 47 zeigt den verwirklichten Kreuztisch für die X-Y Bewegung des Scanneraufbaus.Für die Positionierung der Z-Achse wurde eine Achse vom Typ ABL 10100 verbaut. Die Luftlagerachsen aus der ABL Serie bieten eine Auflösung von 0.5 nm. Die hohe Positioniergenauigkeit, gepaart mit den möglichen Verfahrgeschwindigkeiten,bietet optimale Voraussetzungen zur Strukturierung von Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenlithographie.

Abbildung 47: Luftlagerachsen Kreuztisch ABL 1000 der Firma Aerotech.[67]

8.1.6 Der Scanner-Aufbau der M3D

Der vom LZH konzipierte Scanneraufbau (siehe Abbildung 48) wurde während und nach der Inbetriebnahme der M3D überarbeitet und verbessert. Die Verbesserungen und Umbauten sind in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben.

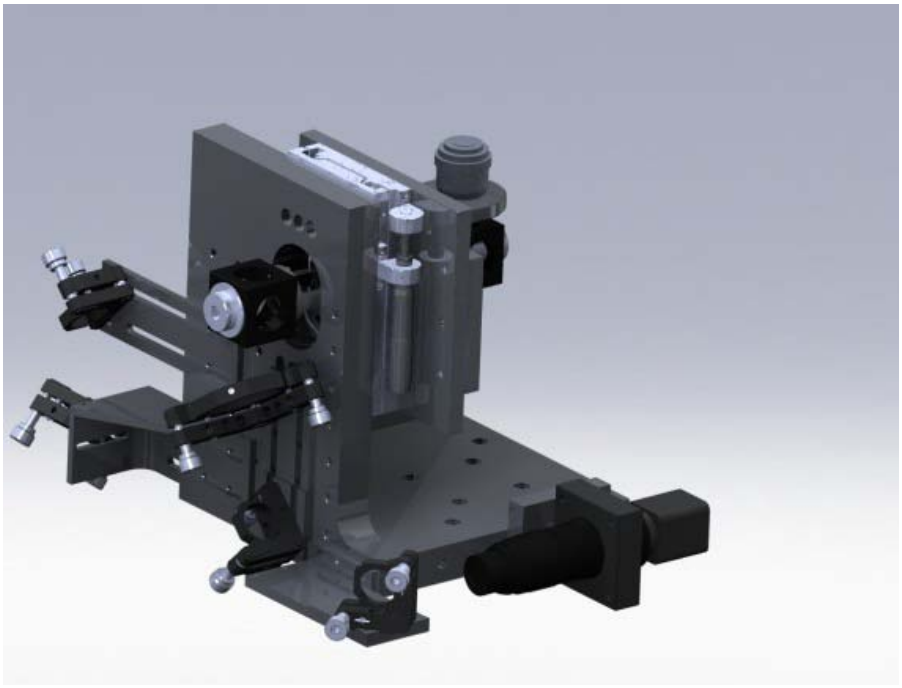


Abbildung 48: 3D-CAD Zeichnung des ursprünglichenScanneraufbaus und der Kameraposition der M3D.

Verbesserung des M3D Scanner-Aufbaues

Der Scanner-Aufbau der M3D, sowie er in Abbildung 48 dargestellt ist, wurde auf Grund seiner hohen Masse und der vielen einzelnen Spiegelhalterungen überarbeitet. Die Adapterplatten, welche sich bei der Inbetriebnahme als nachteilig bei der Justage des Laserstahles herausstellten, wurden entfernt. Der Halterungsblock des ersten Scanner-Spiegels wurde neu gefertigt, um zusätzliches Gewicht einzusparen. Die Anzahl der Spiegel konnte durch Verwendung eines Cage-Systems der Firma Thorlabs von insgesamt acht auf fünf reduziert werden. Dabei sorgt das Cage-System durch die Verbindung der Einzelkomponenten untereinander zu einer verbesserten mechanischen Stabilität. Durch Implementierung von gefassten 90° Umlenkspiegeleinheiten konnte der Zeitaufwand einer Neujustage der Anlage erheblich verkürzt werden.

Das Cage-System ermöglicht die Befestigung zusätzlicher optischer Elemente unabhängig von den Montagebohrungen des Aluminiumgrundkörpers. So können zusätzliche optische Elemente wie z.B. ein Zylinderlinsenteleskop einfach montiert und demontiert werden. Die Wiederholgenauigkeit wird dabei durch die geschliffenen Befestigungsstangen und die erhöhte Steifigkeit des Cage-Systems begünstigt.

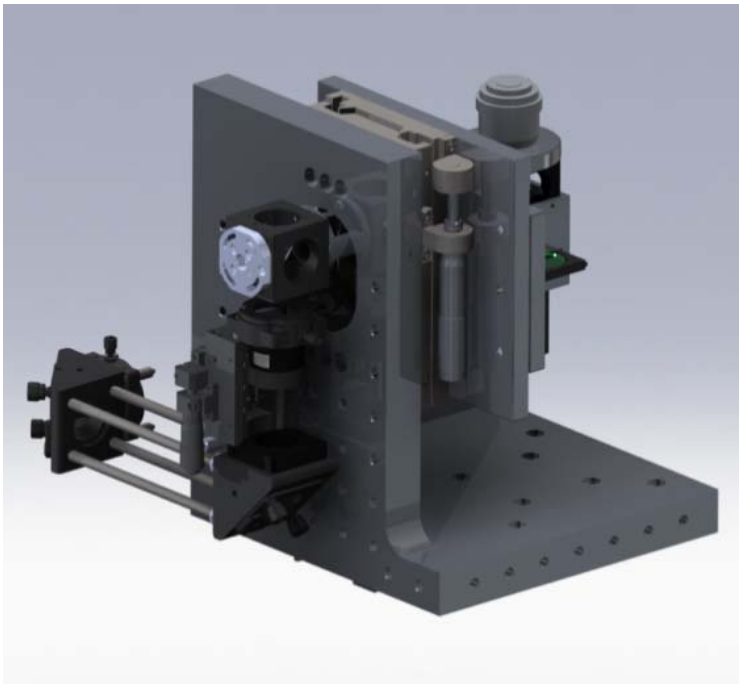


Abbildung 49: 3D-CAD-Zeichnung des Scanneraufbaus mit Cage-System.

Abbildung 50: Seitliche Ansicht des Scanneraufbaus mit Montagelöchern.

In einem weiteren Optimierungsschritt, dieser ist bereits in denAbbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt, wurde der Kameraaufbau bzw. die Anordnung der Kamera verbessert.

Der ursprünglicher Kameraaufbau der M3D

Die Implementierung einer CCD-Kamera ermöglicht eine direkte Beobachtung und Prozessbeurteilung bereits während des Strukturierungsprozesses. Das Kamerabild kann zusätzlich zur Positionierung der Probe in Z-Richtung genutzt werden. Dafür ist ein abschattungsfreies und gut ausgeleuchtetes Kamerabild von besonderer Bedeutung. Beim Testen neuer Harzsysteme kommt der Online Beobachtung während des Strukturierens eine ebenso große Bedeutung zu. So können schnell grobe Startwerte für anschließende genauere Parametertests ermittelt werden.

Der ursprüngliche Kameraaufbau der M3D bestand aus einer monochromen Watec-CCD Kamera und einem Zoomobjektiv mit vorgeschaltetem Graufilter. Die Kamera war seitlich über eine Aluminiumhalterung an dem X-Y-Kreuztisch befestigt. Das Kamerabild wurde durch mehrere Umlenkspiegel und schließlich über einen rückseitig polierten dielektrischen Spiegel mit dem Laserstrahl überlagert. Nachteilig bei dieser Anordnung wirkte sich der lange optische Weg zwischen Kamera und Objektiv aus,da die Justage der einzelnen Spiegel und die Überlagerung des Kamerabildes sehr viel Geschick und Zeit erforderte.Ein weiterer Nachteil war die relativ hohe Masse der einzelnen Komponenten sowie des Kameraobjektives.Abbildung 51zeigt den Scanneraufbau der M3D in den Laborräumen der TU-Wien.

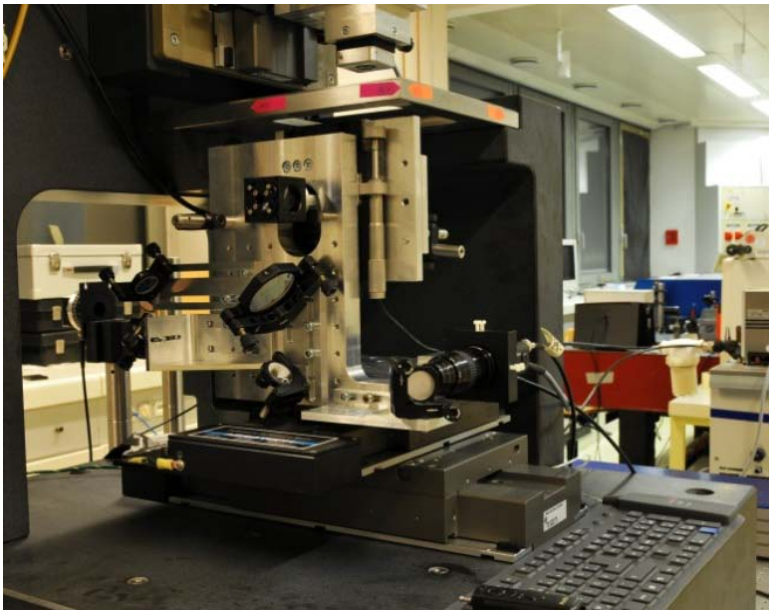


Abbildung 51: Photo des Scanneraufbaus der M3D.

Überarbeitung des Kameraaufbaus

Ziel war es, einen kompakten, leichten und einfach zu montierenden Kamerahalter zu konstruieren. Da alle verwendeten Objektive ins Unendliche abbilden, wurde der Ansatz verfolgt, die Kamera direkt unter dem Objektiv anzubringen. So konnte der Aufbau deutlich kompakter und einfacher gestaltet werden. Als zusätzlicher Vorteil stellte sichdie Tatsache heraus, dass durch diesen Aufbau sämtliche breitbandigen, mit Silber beschichteten Spiegel, durch effizientere dielektrische Spiegel ersetzt werden konnten. Dadurch konnten die Leistungsverluste im Strahlweg minimiert werden.

Um das Ankoppeln der CCD-Kamera direkt unter dem Objektiv zu ermöglichen, wurde ein vorhandener Halter der Firma Owis entsprechend adaptiert. Dieser für Strahlenteilerplattenvorgesehene Justageeinsatz verfügt über eine Aussparung an der Unterseite. Diese Aussparung ist mit einem röhrenartigen Glassubstrat versehen, welches an beiden Seiten eine 45°-Schräge aufweist. Auf diesem Glassubstrat wurde ein dielektrischer Spiegel angebracht und in den Montagewürfel eingesetzt. Dadurch konnte die Kamera direkt unter dem Objektiv befestigt werden, siehe Abbildung 52.

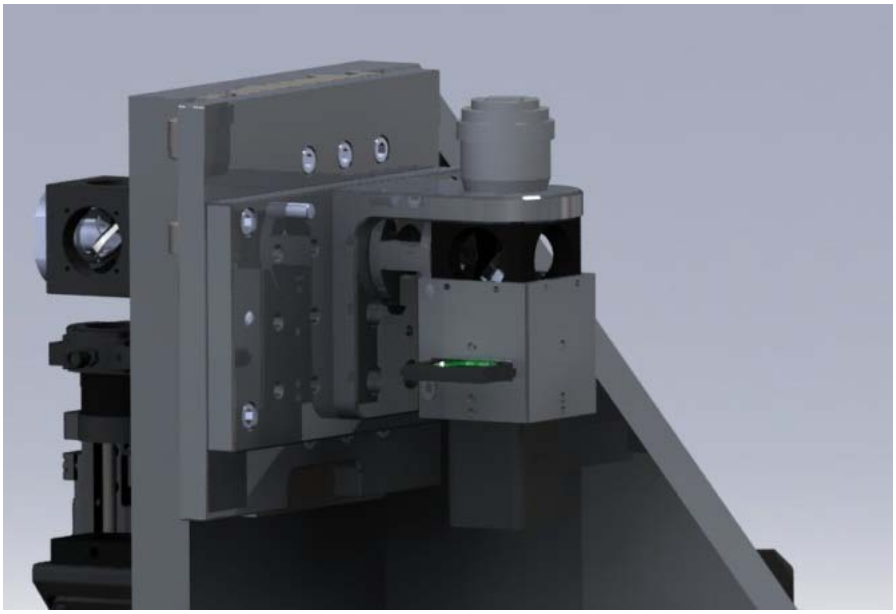


Abbildung 52: 3D-Modell der überarbeiteten Kamerahalterung der M3D, mit Filterhalterung.

Das Kameragehäuse wurde durch eine generative Fertigungsmethode direkt aus der CAD-Zeichnung generiert. Dadurch konnte ein leichtes, speziell an die Form der Kamera und des OWIS-Montagewürfels angepasstes Gehäuse verwirklicht werden. Die Kamera wird von unten in das Gehäuse eingesetzt und mittels Schrauben fixiert. Anschließend wird das Gehäuse samt Kamera an den Montagewürfel angeflanscht und über Montagebohrungen am Umlenkwürfel montiert. In Abbildung 53 ist der überarbeitete Scanner-Aufbau der M3D

dargestellt. Er enthält den bereits beschreiben Cage-Aufbau zur verbesserten Strahlführung, die Strahlanpassungsoptik (Zylinderlinsen Teleskop) sowie das neue kompakte Kamerasystem.

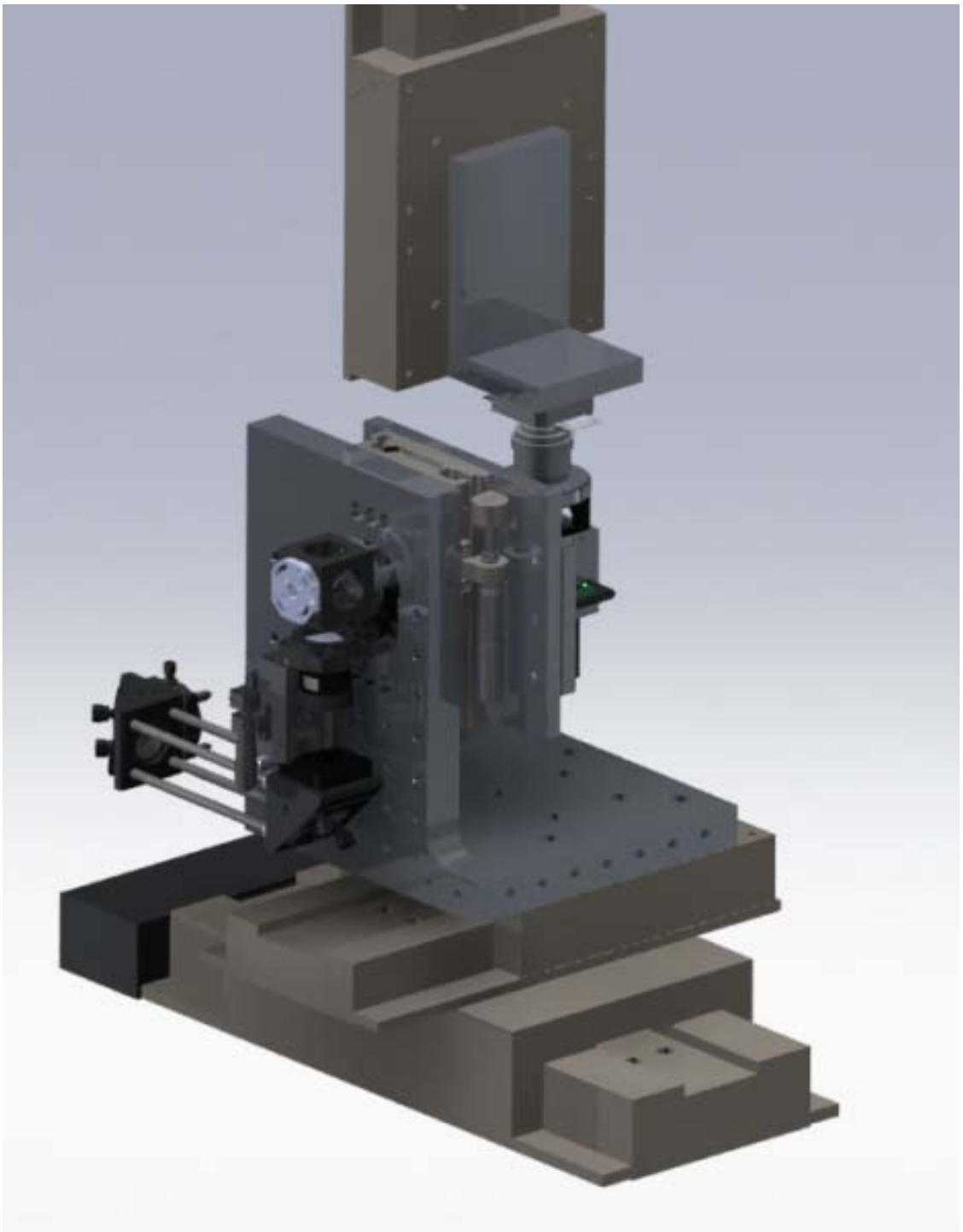


Abbildung 53: 3D-Modell des gesamten neuadaptierten Scanneraufbau mit Aerotech Luftlagerachsen Kreuztisch.

8.1.7 Mikroskop-Objektive

Für 2PP können grundsätzlich handelsübliche Mikroskopobjektive verwendet werden. Die Auswahl des Objektivs bestimmt im Wesentlichen der Verwendungszweck bzw. die zu erreichende Detailauflösung der Struktur. Sollen hoch aufgelöste Strukturen mit Linien bzw. Steigbreiten unter 500 nm realisiert werden, so muss ein Mikroskopobjektiv mit starker Vergrößerung z.B. 100 x und hoher numerischer Apertur z.B. 1.4 eingesetzt werden.

Der numerischen Apertur kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie die Abmessungen des Voxels maßgeblich mitbestimmt. Der Voxel ist ein rotationssymmetrisches Ellipsoid, welches das kleinste aushärtbare Element darstellt. Durch Aneinanderreihung dieses Grundelementes können beliebige 3D Strukturen erstellt werden. Besteht das Ziel darin, Strukturen zu generieren, deren Abmessungen im Bereich einiger Millimeter liegen, bei geringeren Detailauflösungen, z.B. 2-3 µm, kommen Objektive mit geringem Vergrößerungsfaktor, z.B. 20x, und geringer numerischer Apertur zum Einsatz.

Eine geringe numerische Apertur führt zu einer starken Elongation des Voxels. Dies ergibt einen stark in die Länge gezogenen Voxel (40 µm). Die Ausdehnung in Z-Richtung ist dabei zusätzlich abhängig von der Laserleistung. Die geringere Vergrößerung führt zu einer Erhöhung der Linienbreite auf ca. 2-3 µm, je nach eingekoppelter Laserleistung.

Strukturierung von Harzen

Initiatoren und Harze für die Zweiphotonenpolymerisation

Der Photoinitiator hat großen Einfluss auf die Effektivität des Polymerisationsprozesses. Die an der TU-Wien synthetisierten Initiatoren zeigen einen großen TPA-Querschnitt und eine drastische Reduktion der Einphotonenaktivität.Dadurch können diese Initiatoren unter normalen Labor Lichtverhältnissen verarbeitet werden. Zusätzlich konnte der notwendige Initiatorgehalt in der Monomermischung auf lediglich ~0.05 Gew. % verringert werden.

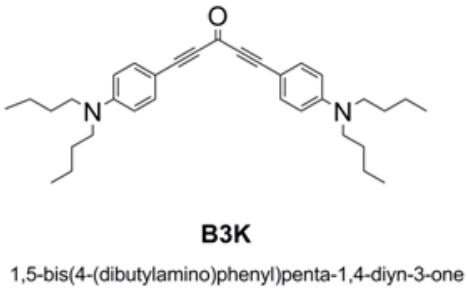


Abbildung 54: Chemische Strukturformel des Photoinitiators B3K.[68]

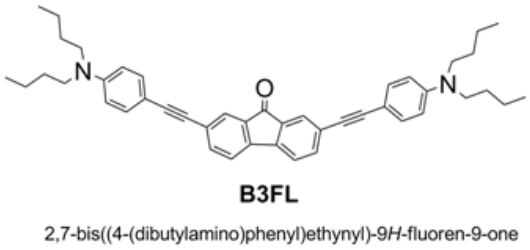


Abbildung 55: Chemische Strukturformel des Photoinitiators B3FL.[68]

Zur Messung des Zweiphotonen-Querschnitts wurde von *Pucher et al.*[24] eine offene Z-Scan-Vorrichtungan der TU-Wien aufgebaut. Die Messungen ergaben für B3K einen Zweiphotonenquerschnitt von 238 Göppert-Mayer (GM) und 440 GM für B3FL.[68] Der Zweiphotonenquerschnitt gibt einen Anhaltspunkt über die mögliche Effektivität eines Photoinitiators. Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Löslichkeit des Initiators in der Monomerformulierung. Die grün markierten Bereiche in der nachfolgenden Abbildung geben an, mit welchen Laserleistungen perfekte Strukturen generiert werden konnten. Verglichen mit B3K zeigt B3FL im Leistungsspektrum eine Tendenz zu höheren Laserleistungen (siehe Abbildung 56).

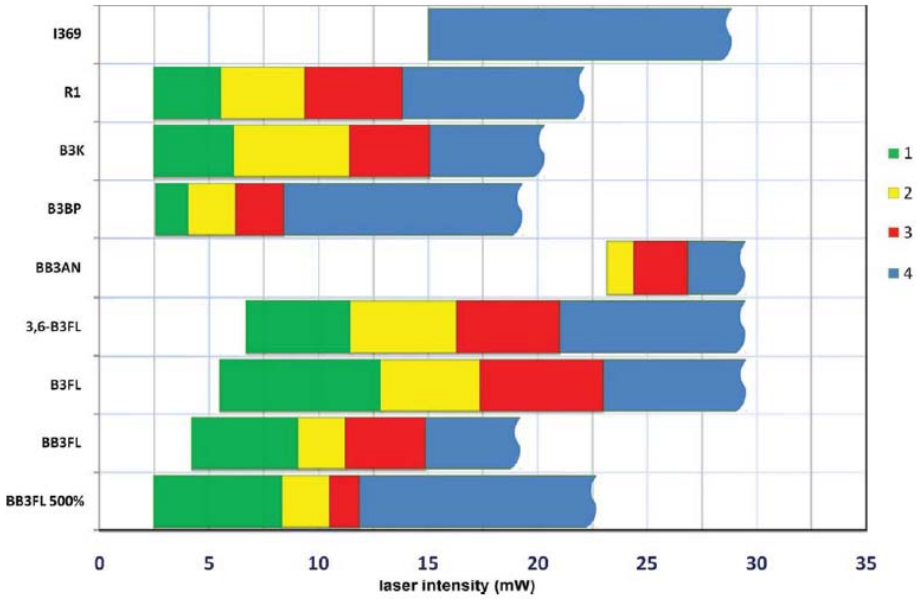
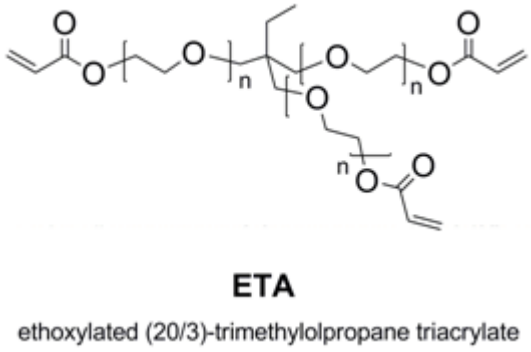


Abbildung 56: Photoinitiator Screening-Test in EthoxylierteTrimethylolpropanTriacrylat Ester/ TrimethylolPropan Triacrylat(ETA/TTA), mit einer Initiator Konzentration von 6.3x10-6 mol PI/g Monomerformulierung.[68]

Verglichen mit anderen Photoinitiatoren, wie R1 von Mader und Perry[69] oder eines kommerziellen EinphotoneninitiatorsIrgacure 369, besitzen B3K und B3FL in ETA/TTA ein größeres Strukturierungsfenster, wobei B3FL einen größeren Strukturierungsbereich als B3K aufweist.

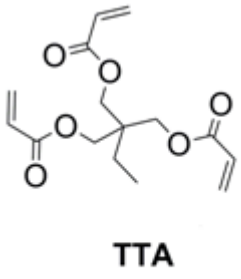
Die nachfolgend beschriebenen Tests und abgebildeten 3D-Strukturen wurden in einer 1:1-Mischung (Gew.%) aus EthoxylierteTrimethylolpropanTriacrylat Ester (ETA, Sartomer 415) und TrimethylolPropan Triacrylat (TTA, Genomer 1330) und B3K als Photoinitiator generiert.



ETA

ethoxylated (20/3)-trimethylolpropane triacrylate

Abbildung 57: Chemische Strukturformel von EthoxylierteTrimethylolpropanTriacrylat Ester.[24]



TTA

trimethylolpropane triacrylate

Abbildung 58: Chemische Strukturformel von TrimethylolPropan Triacrylat.[24]

Dabei zeigten die in dieser Formulierung strukturierten 3D-Modelle, eine hohe Geometrie- und Detailtreue und konnten bereits bei geringen Laserleistungen von 5-10 mW (gemessen vor dem Objektiv) generiert werden. Dies wirkte sich positiv auf die erzielbaren Auflösungen und die erzielbaren Schreibgeschwindigkeiten aus. Die Monomerformulierung aus ETA/TTA weist in Verbindung mit B3K zusätzlich eine sehr gute Lagerstabilität auf. So konnten Harzmischungen, die über 1 Jahr bei Raumtemperatur gelagert wurden, noch problemlos eingesetzt werden.

Entwicklung der Strukturen

Die Entwicklung der Strukturen fand in einem mit Lösungsmittel gefüllten Entwicklungsbecken statt. Als Lösungsmittel kamen entweder Ethanol oder Isoporpanol zum Einsatz.

Der größte Vorteil eines Lösungsmittelbeckens besteht in der schonenden und allmählichen Ausspülung des Restmonomers aus dem Harzreservoir. Nach ca. 30 min kann das Deckglas ohne Probleme von der Probe entfernt werden, da das Restmonomer bereits ausgespült wurde. Versucht man das Deckglas ohne Ausspülen des Restmonomers abzuheben kann je nach Viskosität des Harzes die Struktur beschädigt werden. Die Strukturen wurden meist über Nacht im Lösungsmittelbad entwickelt und zeigten keine Tendenz einer Überentwicklung.

Generierte Strukturen

Dieabgebildeten Strukturen(siehe Abbildung 59 und Abbildung 60) wurden in ETA/TTA+B3K mit 5 mW bzw. 7 mW mit einer Schreibgeschwindigkeiten von jeweils 100 µm/s generiert. Die Strukturen wurden ca. 60 min. lang in einem Ethanolbad entwickelt. Danach wurden die Strukturen unter Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Probenbesputtert und im Rasterelektronen-Mikroskop (REM) betrachtet.

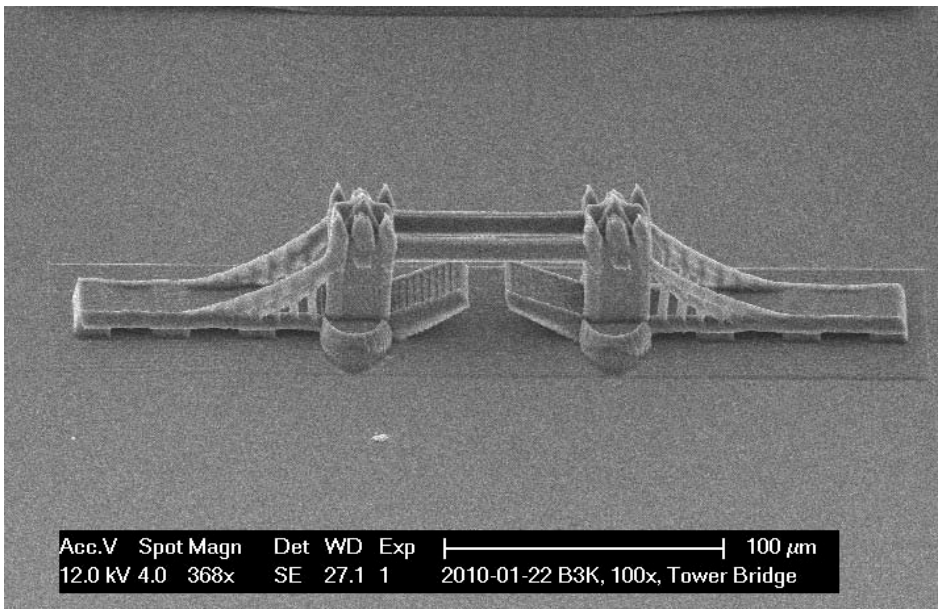


Abbildung 59: Modell der Tower Bridge strukturiert in ETA/TTA+B3K mit Hilfe eines 100x Zeiss Objektivs mit v = 100 µm/s und P = 5 mW.

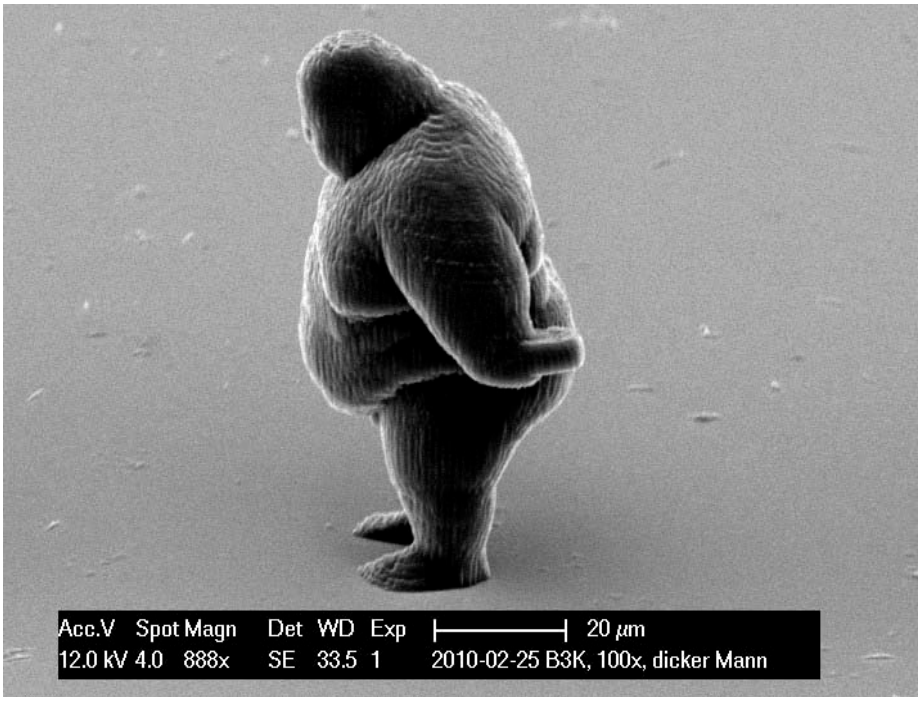


Abbildung 60: Skulptur von Alex Kiesling strukturiert in ETA/TTA+B3K mit Hilfe eines 100x Zeiss Objektivs mit v = 100 µm/s und P = 7 mW.

Verwirklichung eines Zylinderlinsenteleskops zur Strahlanpassung

Ziel war es, zirkulare Lichtwellenleiter mit Durchmessern von 20 µm mittels Strahlanpassung zu erzeugen.Damit gesichert ist, dass mit der M3D neben Lichtwellenleitern auch 3D-Strukturen z.B. für Anwendungen aus der Mikrofluidik und Biotechnologie, hergestellt werden können, sollte eine platzoptimierte und flexible Lösung zur Strahlanpassung gefunden werden. Dazu sollte die Strahlformungsoptik so ausgeführt werden, dass sie mit wenigen Handgriffen einzubauen und einfach zu justieren ist. Auch musste das optische Design so gewählt werden, dass die Einbaumaße des Gesamtsystems möglichst gering ausfallen,damit eine Implementierung in den Strahlengang des Scanneraufbaus der M3D möglich ist.

Simulation der Intensitätsverteilung mit Hilfe einer optischen Simulations Software (ZEMAX)

In der klassischen Optik-Theorie, wie sie bei der Mikroskopie zum Einsatz kommt,ist die Ausdehnung des Fokus entlang der optischen Achse nicht von sonderlich großem Interesse, da dünne Objekte zweidimensional dargestellt werden sollen. Die Gestalt und Ausdehnung der Lichtintensitätsverteilung im Fokus ist bei 3D-Analyse-Verfahren, wie der Confocalen-Laser-Mikroskopie von großem Interesse. Dies ist auch bei der Zweiphotonenlithographie der Fall. Um die Form der Intensitätsverteilung im Fokus einer idealen Linse zu ermitteln, kann die Punktspreizfunktion herangezogen werden.[70]

10.0.1 Die Punktspreizfunktion

Die Punkt-Spreiz-Funktion (PSF), auch Punktverwaschungsfunktion genannt, beschreibt die Verteilung der Bestrahlungsstärke in der Bildebene des optischen Systems. Dabei bleibt die Punktverwaschungsfunktion innerhalb kleiner Bereiche der Bildebene nahezu gleich. Bei kohärenten Lichtquellen, wie dem Laser, kommt es durch die Wechselwirkung der kohärenten Felder zu Interferenzerscheinungen in der Bildebene.[71]

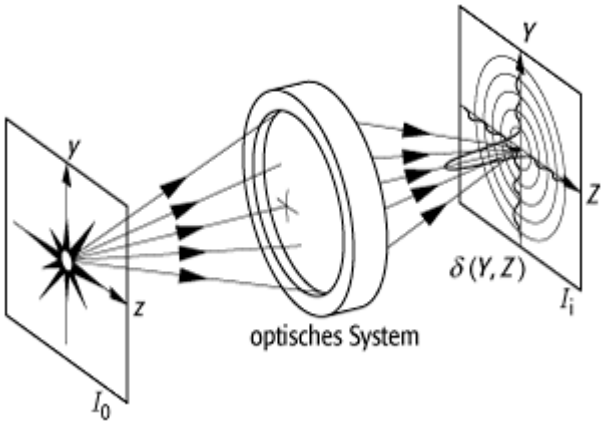


Abbildung 61 : Darstellung der Punktspreizfunktion einer Punktquelle durch ein einfaches optisches System.[71]

Bei der Fokussierung eines Laserstrahls durch beispielsweise ein Objektiv kommt es zu einer zigarrenförmigen Intensitätsverteilung in der Fokusebene (siehe dazu Abbildung 33). Diese Intensitätsverteilung ist abhängig von dem Eingangsdurchmesser des Laserstrahles und von den Objektiveigenschaften, wie der numerischen Apertur und dem Vergrößerungsfaktor.

Im Zuge der Auslegung des optischen Systems wurde, ausgehend von einer analytischen Betrachtungsweise, eine Optimierung mit Hilfe einer Simulations-Software (Zemax) durchgeführt. Zur graphischen Evaluierung des optimierten optischen Systems wurde anschließend die Punkt-Spreiz-Funktion (PSF) im Brennpunkt des Objektivs entlang der optischen Achse bestimmt und graphisch dargestellt.

10.0.2 Messung der Eingangsparameter des Strahls

Die Bestimmung des Laserstrahldurchmessers erfolgte mit Hilfe einer CCD-Kamera. Dabei wurde die Kamera an verschiedenen Positionen nach dem Kollimator aufgestellt und es wurde jeweils eine Messung durchgeführt. Aus derin Abbildung 62 dargestellten Intensitätsverteilungwurde der exakte Durchmesser des Laserstrahls bestimmt und die Form der Intensitätsverteilung kontrolliert. Die Kontrolle der Intensitätsverteilung kann eventuelle Justagefehler aufzeigen und ist somit ein gutes Hilfsmittel für die Optimierung des Strahlengangs.

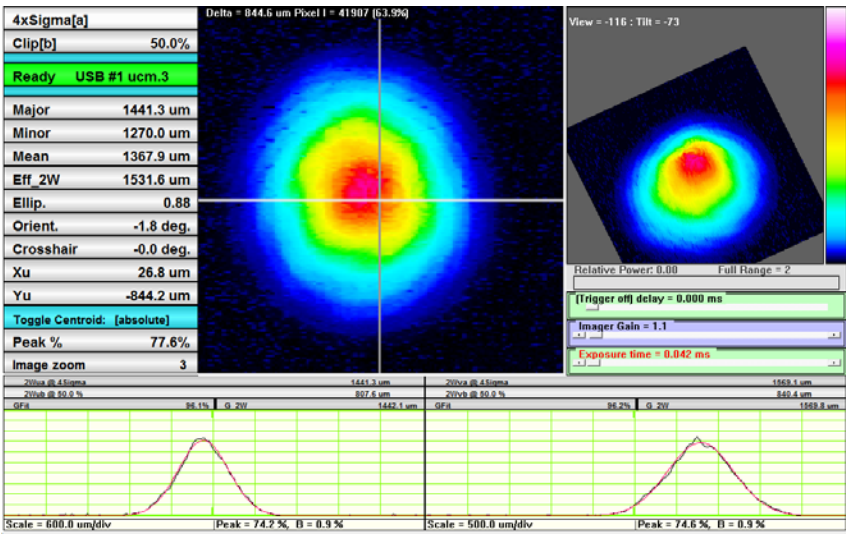


Abbildung 62: Messung der Form der Intensitätsverteilung und des Durchmessers des Laserstrahles am Scannereingang der M3D.

10.0.3 Optisches Modell ohne Zylinderlinsen

Zunächst wurde ein Modell des bestehenden optischen Strahlenganges der M3D erstellt. Als fokussierendes Element wurde in der M3D ein 20x Zeiss NA 0.4 LD Plan NeoFluar Objektiv eingesetzt. Dieses Objektiv wurde durch eine paraxiale Fläche mit einer Brennweite von f= 8.25 mm modelliert und die Punktspreizfunktion durch den Fokus ermittelt.

Wie in Abbildung 63gezeigt wird, ergibt sich eine längliche rotationssymmetrische Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse.

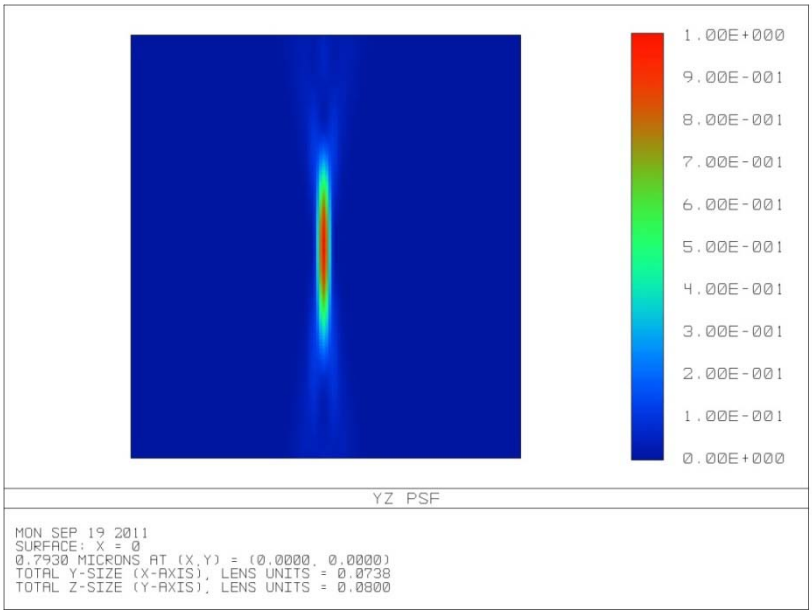


Abbildung 63: Punktspreizfunktion entlang der optischen Achse, im Fokus eines 20x Objektivs.

Die Ausdehnung in Z-Richtung beträgt ca. 30 µm, die in X-Richtung hingegen nur ca. 3 µm.Um die Größenordnungen, die aus der Simulation gewonnen wurden, zu bestätigen, wurde eine Strukturierung in einem schon aus der Literatur bekannten Materialsystem durchgeführt. Dieses von *Bichler et al.*[51]bereits beschriebene System wurde von Josef Kumpfmüller an der TU-Wien für Testzwecke entsprechend formuliert.

Anschließend wurde ein Strukturierungsversuch durchgeführt und ein Querschnitt der Probe erzeugt. Dieser Querschnitt wurde im Lichtmikroskop untersucht. Die Lichtwellenleiter wurden mit einer Geschwindigkeit von 100 µm/s und mit einer von links nach rechts absteigenden Leistung von 200 mW bis 250 mW eingeschrieben. Die Positionen der Lichtwellenleiter wurden mit gelben Pfeilen markiert (Abbildung 64).Aus dem eingeblendeten Maßstab ergibt sich für den letzten im Detail dargestellten Querschnitt eine Z-Ausdehnung von ca. 34 µm. Die Ausdehnung in X-Richtung beträgt ca. 2.7 µm.

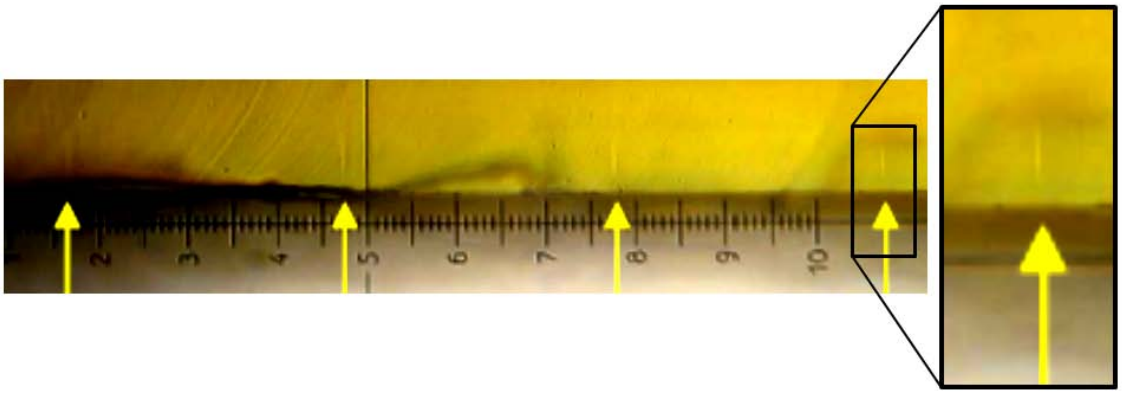


Abbildung 64: Stark elongierte Lichtwellenleiterquerschnitte im Probenquerschnitt (System 2).

Dies bestätigt die Simulationsergebnisse des Lichtwellenleiterquerschnitts. Im nächsten Schritt wurde ein optisches Modell zur Anpassung des Querschnittes in X- und Z-Richtung modelliert.

10.0.4 Optisches Modell mit Zylinderlinsen

Dieses Modell beinhaltet den optischen Aufbau und eine Optimierungsfunktion. Mit Hilfe der Optimierungsfunktion (Merit-Function) konnte der Abstand der Zylinderlinsen entsprechend der gewünschten Intensitätsverteilung im Fokus des Mikroskopobjektivs entsprechend optimiert werden. Mit Hilfe eines freiverfügbaren ZEMAX Makros namens PLOT2D_PSF, welches auf der Homepage von ZEMAX frei erhältlich ist, konnte die PSF im Fokus graphisch dargestellt werden.

Das Modell bestand im Wesentlich aus einer positiven Zylinderlinse mit der Brennweite von f_1= +75 mm und aus einer Zylinderlinse mit negativer Brennweite von f_2= -50 mm. Abbildung 65zeigt einen Screenshot des „Lens Data Editors“, in dem die relevanten Systemdaten aufgelistet sind. Das Objektiv selbst wurde durch eineparaxiale Fläche angenähert. Die Brennweite von 8.25 mm ergibt sich aus dem Vergrößerungsfaktor des Objektivs.

Lens Data Editor

Edit Solves View Help

Surf	Type	Comment	Radius	Thickness	Glass	Semi-Diameter	Conic	Par 0(unused)	Par 1(unused)
OBJ	Standard		Infinity	Infinity		Infinity	0.000		
STO	Standard		Infinity	10.000		4.000 U	0.000		
2*	Toroidal	f~+75	Infinity	11.500	BK7	2.017	0.000	0	38.800
3*	Standard		Infinity	17.872 V		2.031	0.000		
4	Standard	defocus	Infinity	0.000		2.062	0.000		
5*	Toroidal	f~-50	Infinity	4.800	BK7	2.062	0.000	0	-25.800
6*	Standard		Infinity	230.000		2.067	0.000		
7	Paraxial			8.250		2.469			8.250
IMA	Standard		Infinity	-		0.014	0.000		

Abbildung 65: Screenshot des Zemax Lens Data Editor. Dieser enthält die relevanten Daten des optischen Systems

Durch Variation der mit „defocus“ bezeichneten Fläche, durch die Optimierungsfunktion, konnte der Linsenabstand für die benötigte Strahlverzerrung ermittelt werden. Dabei ergibt sich für den mit Durchmesser 4 mm einfallenden Strahl nach Verlassen der zweiten Zylinderlinse in X-Richtung eine Reduktion auf 2.975 mm, gemessen am Eingang des Objektivs, Fläche Nr.7. In Y-Richtung tritt nach dem Verlassen der zweiten Zylinderlinse keine wesentliche Verzerrung auf. In Abbildung 66ist die elliptische Form des in das Objektiv eintretenden Strahles dargestellt.

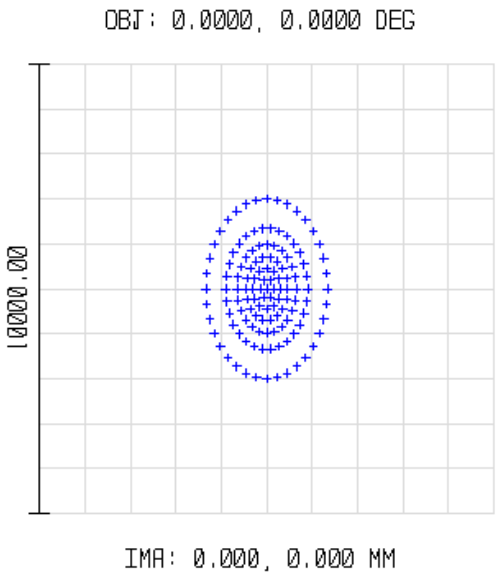


Abbildung 66: Spot-Diagramm des Strahles vor dem Eintritt in das Mikroskopobjektiv. Die Darstellungsebene beträgt 10000 x 10000 µm.

Eine 3D-Darstellung des bereits optimierten optischen Systems ist in Abbildung 67dargestellt. Der Strahlweg nach dem Austritt aus dem Zylinderlinsenteleskop beträgt 23 mm. Dieser Abstand entspricht der Summe der Abstände zwischen der Eingangsapertur des Objektives, den Umlenkspiegeln und der Einbauposition des Teleskops.

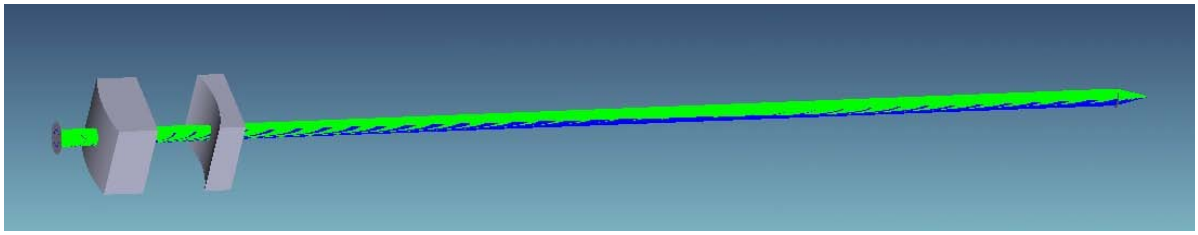


Abbildung 67: Optimiertes Zylinderlinsenteleskop mit f_1 = + 75 mm und f_2 = - 50 mm.

10.0.5 Simulationsergebnisse der Intensitätsverteilung mit Strahlanpassung

Die Abbildung 68 und die Abbildung 69zeigen die ermittelte Intensitätsverteilung im Fokus des Objektivs. Dabei entspricht der grün umrandete Bereich der Außenkontur des späteren Lichtwellenleiters. Die eingeblendete Skala stelltdas Strehlverhältnis dar. Bei dem Strehl'schen Verhältnis wird das Maximum der Lichtenergie mit dem Maximum des idealen beugungsbegrenzten Punktbildes verglichen.

Durch die Einführung der Zylinderlinsen in den Strahlengang wird die ursprünglich rotationssymmetrische Intensitätsverteilung in X-Z- und Y-Z-Richtung unterschiedlich verzerrt. Die Intensitätsverteilung ist nun nicht mehr rotationssymmetrisch und besitzt eine münzenartige Form. Dadurch erhält man beim Strukturieren in X-Richtung eine breitere Linie in der Y-Richtung hingegen eine deutlich schmälere. Somit besteht für die Generierung von Lichtwellenleitern eine bevorzugte Strukturierungsrichtung. Aus dem Abbildungsmaßstab ergibt sich ein Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von ca. 20 µm in X-Z-Richtung.

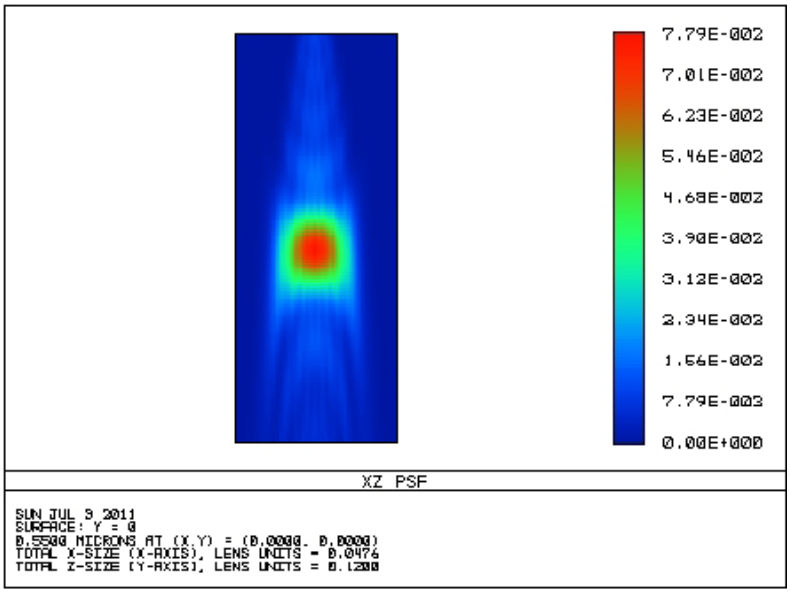


Abbildung 68: X-Z-False-Color der Punktspreizfunktion im Fokus einer idealen Linse mit f = 8.25 mm.

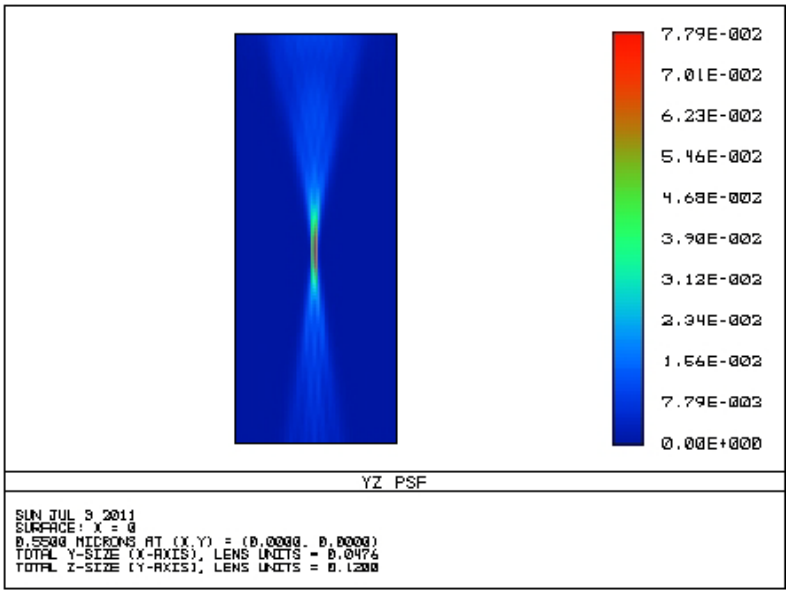


Abbildung 69: Y-Z-False Color Plot der Punktspreizfunktion, im Fokus einer idealen Linse mit f = 8.25 mm.

10.0.6 Zylinderlinsenteleskop

Der Einbau des Zylinderlinsenteleskops in den Scanneraufbau der M3D wurde mit Hilfe des Cage-Systems der Firma Thorlabs umgesetzt, sieheAbbildung 70. So konnten die Linsenfassungen unabhängig von den Montagebohrungen am Scanner der M3D befestigt werden. Durch den Einsatz einer für das Cage-System vorgesehenen Translationsvorrichtung

und einem speziellen Linsenhalter, der eine Bewegung der zweiten Zylinderlinse in der X-Y Ebene erlaubt,konnte der geforderte Abstand und die Ausrichtung zwischen den Zylinderlinsen, entsprechend der Simulation, genau eingestellt werden.

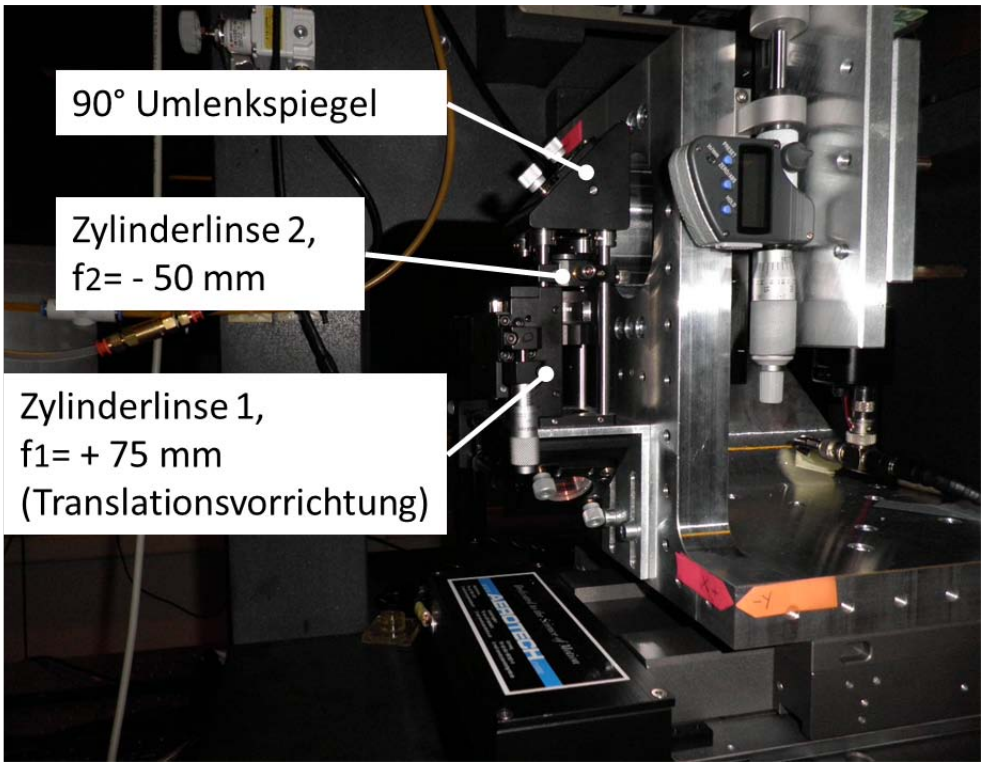


Abbildung 70: Zylinderlinsenteleskop im Scanneraufbau der M3D.

Der Umlenkspiegel kann durch Lösen von zwei Klemmschrauben von den Montagestangen abgezogen werden. Nach der Demontage der Linsenfassung sowie der Translationsachse kann der Spiegel wieder auf die Montagestangen gesteckt und befestigt werden. Durch diesen Aufbau konnte ein einfache Montage und Demontage ohne Eingriff in den Strahlengang der M3D umgesetzt werden.

Experimentelle Überprüfung des Simulationsergebnisses

Um die Funktion des Zylinderlinsenteleskops zu überprüfen und die aus der Simulation der PSF gewonnenen Größenordnungen für den Querschnitt zu bestätigen, wurden Strukturierungsversuche in ETA/TTA+B3K durchgeführt.

Das Einschreiben von Linien in ETA/TTA ist prinzipiell vergleichbar mit der Strukturierung von Lichtwellenleitern in einem Matrixmaterial. Jedoch bietet das Strukturieren in der flüssigen Phase für erste Versuche mehrere Vorteile. So können bereits bei niedrigen

Leistungen Linien strukturiert werden. Die Proben können auf einfache Weise entwickelt werden und im Raster Elektronen Mikroskop (REM) betrachtet werden. Dadurch kann der oft mühsame und zeitraubende Schritt der Querschnittserzeugung, durch Schneiden oder Brechen des Matrixmaterials vorerst umgangen werden. Beim Erzeugen von Querschnitten können durch Schneiden oder Brechen des Matrixmaterials samt Objektträger oft nur einzelne Lichtwellenleiter im Mikroskop betrachtet werden. Dies liegt vor allem an der oft sehr schlechten Qualität der Bruch- bzw. Schneidefläche.

10.1.1 Voxeltest in ETA/TTA+B3K

Problematisch bei dieser als „Voxeltest“ bezeichneten Methode ist das Abwaschen von nicht mit dem Substrat verbundenen Linien während des Entwicklungsprozesses.Da das flüssige Monomer einen anderen Brechungsindex aufweist als die Matrixmaterialien der Lichtwellenleiter, muss der Abstand zwischen den Zylinderlinsen gegenüber der Simulation entsprechend verändert werden. Zunächst wurden, ausgehend von der Grundposition der Zylinderlinsen mit 16mm Abstand, Linien mit einer Länge von 500 µm in X und Y-Richtung eingeschrieben. Dazu wurden die Schreibgeschwindigkeit und die Leistung konstant auf 100 µm/s bzw. 250 mW gehalten. Der Abstand der Zylinderlinsen wurde um 0.5 mm pro Linie erhöht.

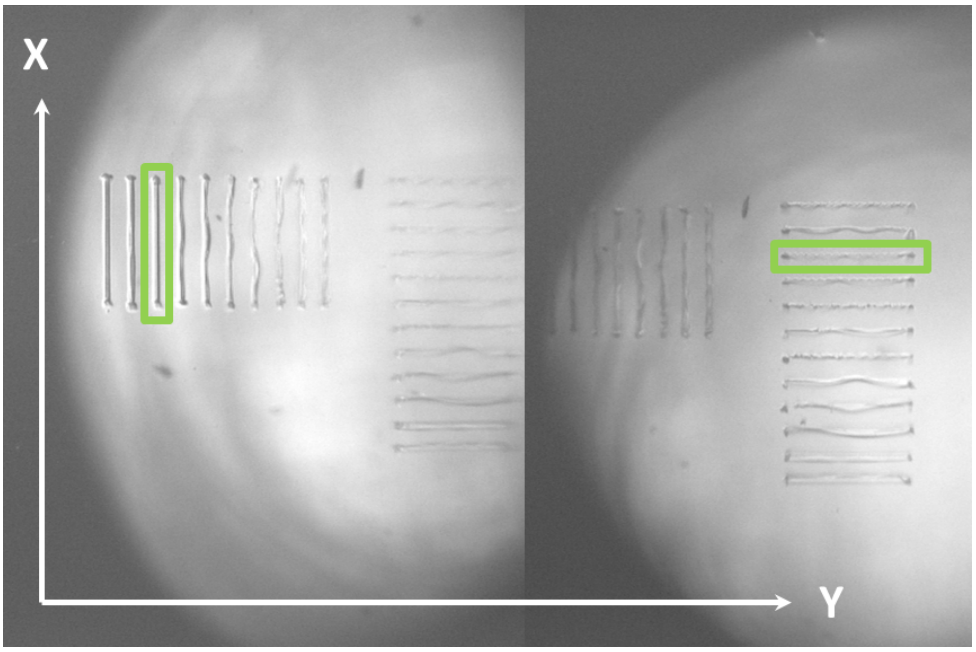


Abbildung 71: Strukturierung von 500 µm langen Linien in ETA:TTA, mit 100 µm/s und P=250 mW.

Bereits in den in Abbildung 71 dargestellten Aufnahmen der Online-Kamera zeigt sich eine eindeutige Tendenz. Linien, die in X-Richtung geschrieben wurden, sind gegenüber denen in Y-Richtung, wesentlich breiter und dadurch deutlicher zu erkennen.

10.1.2 Untersuchung der erzeugten Linien im Rasterelektronenmikroskop

Da sich der Trend aus den Simulationsdaten in dem aus dem Linientest gewonnen Daten sehr gut widerspiegelte, wurde ein erneuter Linientest durchgeführt. Dabei wurde die Z-Position des Fokuspunkts pro Linie um 3 µm geändert, siehe Abbildung 72. Dadurch sollte erreicht werden, dass ein Linienelement gerade keinen Kontakt mehr mit dem Glassubstrat aufweist und sich von diesem ablöst. Dies ermöglicht eine Analyse der Querschnittsform im REM.

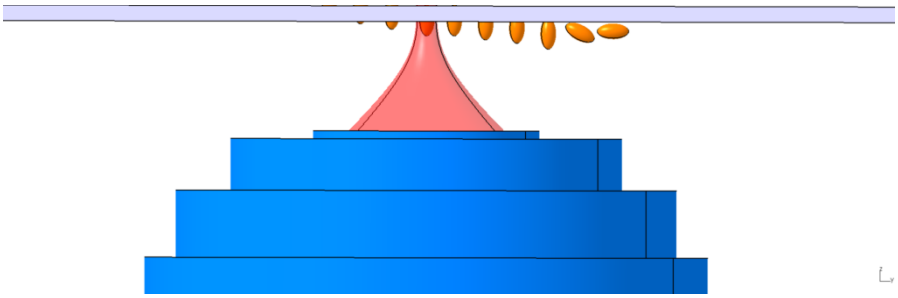


Abbildung 72: Prinzipskizze des durchgeführten Voxeltests in ETA/TTA.

Während des Tests wurde der Abstand der Zylinderlinsen um 0.25 mm pro Linienreihe erhöht. Insgesamt wurden sieben Linienreihen auf dem Substrat generiert. Die nachfolgende Abbildung 73zeigt das Ergebnis dieses Versuchs.

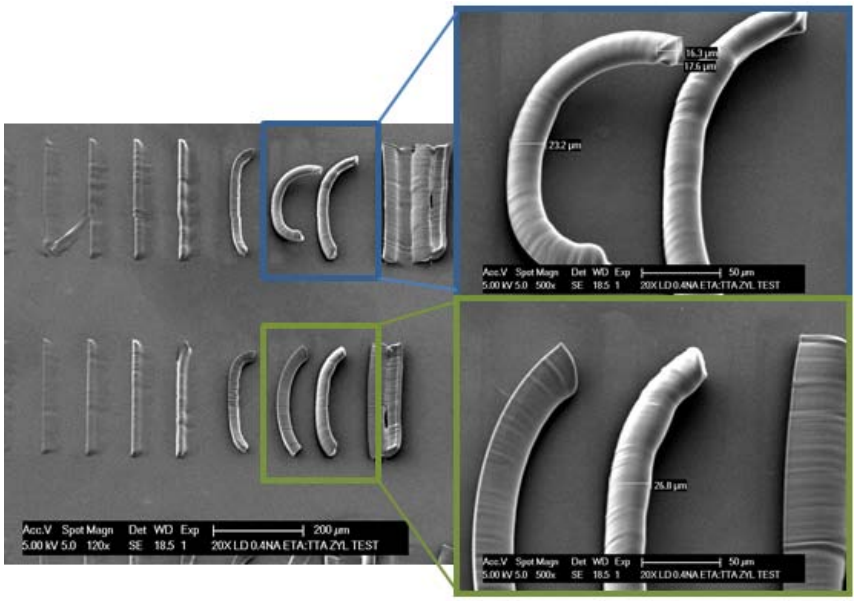


Abbildung 73: Linientest mit Zylinder Teleskop in ETA/TTA. Strukturiert mit einer Leistung von 250 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 100 µm/s.

Durch eine verbesserte Justage des Strahlengangs und den aus dem Linientest gewonnenen Bereich für den Abstand der Zylinderlinsen wurde eine auf den Brechungsindex des Materials (ETA/TTA) optimierte Linsenstellung ermittelt. Die größte Verbesserung konnte durch eine speziell konstruierte Zentriervorrichtung erreicht werden. Diese stellte sicher, dass die Wölbungen der Linsen parallel zu einander ausgerichtet sind. Die nachfolgendeAbbildung 74zeigt das experimentelle Ergebnis dieser Optimierung. Aus den REM-Aufnahmen folgt, dass die verwendete Simulationsmethode mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut übereinstimmt.

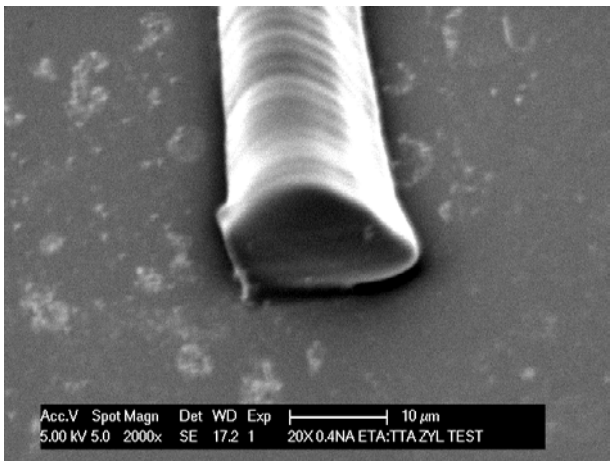


Abbildung 74: REM-Bild eines Linien- Querschnitts, der in ETA/TT+B3K mit einem Zylinderlinsen-Teleskop strukturiert wurde. Der Querschnitt zeigt einen Durchmesser von ~15 µm.

Analysemethoden für Lichtwellenleiter

Darstellung des Strukturierungsfensters

Die drei möglichen Bereiche des Strukturierungsfensters von Lichtwellenleiter sind in Abbildung 75 dargestellt. Der erste Bereich, welcher dunkel grün unterlegt wurde zeigt den Bereich mit hohem Phasenkontrast. Im Querschnitt selbst kann jedoch kein Licht geleitet werden. Dies tritt auf, wenn die Schreibgeschwindigkeit zu klein bzw. die eingebrachte Laserleistung zu hoch ist. Steigert man die Schreibgeschwindigkeit oder verringert man die Laserleistung, so erreicht man das eigentlich Prozessfenster des Materials. Dieser Bereich wurde mit einem mittleren Grünton unterlegt.

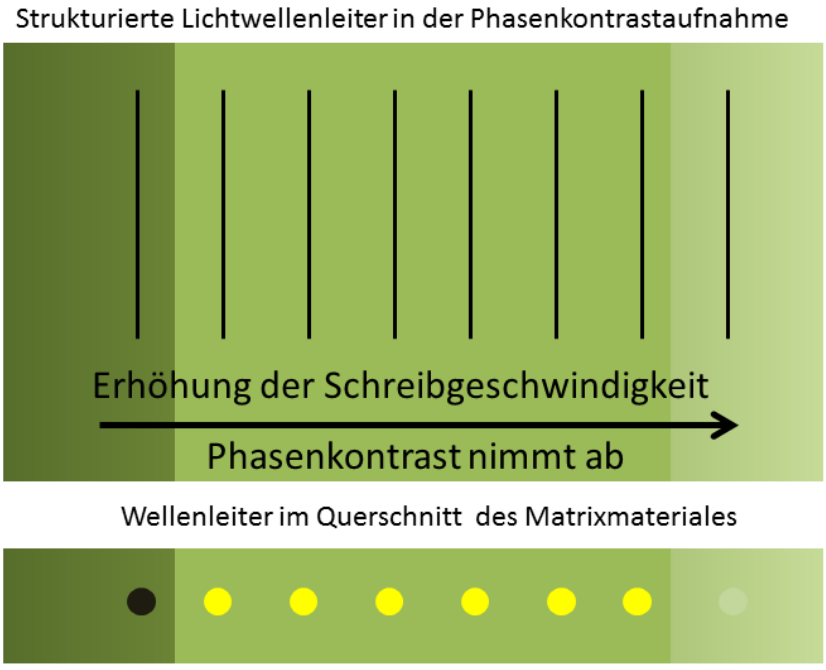


Abbildung 75: Schematische Darstellung des Strukturierungsfensters.

Verringert man die Leistung weiter bzw. erhöht man die Schreibgeschwindigkeit, so beobachtet man eine allmähliche Abnahme des Phasenkontrasts, bis sich schließlich keine aktiven Querschnitte mehr feststellen lassen. Dieser hellgrün gefärbte Bereich kennzeichnet das äußere Ende des Strukturierungsfensters.

Durch die Phasenkontrastanalyse kann nur festgestellt werden, ob das Material prinzipiell strukturiert werden kann. Aussagen über eine mögliche Lichtleitfähigkeit der strukturierten Lichtwellenleiter können nicht getroffen werden.

Analysemethode des Lichtwellenleiterquerschnittes

Die durch Brechen oder Schneiden der Matrix erzeugten 5 mm breiten Querschnitte,wurden senkrecht auf den Mikroskoptisch fixiert. Zur Fixierung diente ein Glassubstrat, auf dem zwei ca. 20 mm lange und 5 mm breite Glasblättchen aufgeklebt wurden. Diese Glasplättchen wurden durch Schneiden eines Standard Mikroskop-Glassubstrats erzeugt und dienten als Auflagefläche. Die parallel zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichteten Querschnittsproben wurden mit Plastilin vorsichtig in ihrer Position fixiert, siehe Abbildung 76.

Durch Verstellen der Kondensorschrauben (Zentrierungsschrauben) am Mikroskoptisch und durch Schließen der Kondensorblende wurde die ausgeleuchtet Zone der Probe verringert. Durch Anpassen der Kondensorstellung und der Blendenöffnung kann in den betrachteten Wellenleiterquerschnitt Licht eingekoppelt werden.

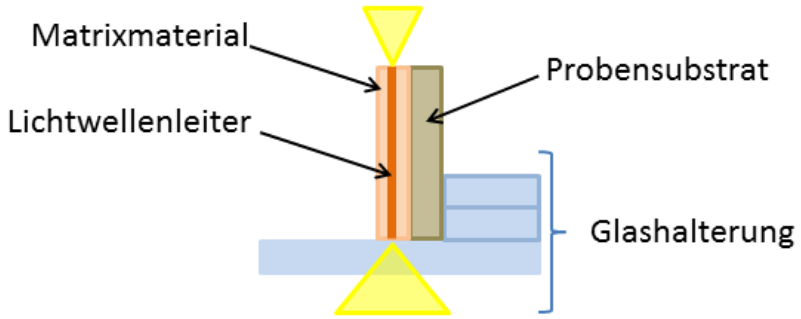


Abbildung 76 Skizze des Glasprobenhalters zur Analyse der Lichtwellenleiterquerschnitte und der Ausrichtung der Probe.

Vergleich der Simulationsdaten mit den Querschnitten der Lichtwellenleiter

Um die Übereinstimmung der Simulationsdaten mit der tatsächlichen Querschnittsgröße zu vergleichen, wurden die Querschnitte im Mikroskop untersucht. Für die folgenden Versuche wurde eine Einschreibtiefe von 100 µm gewählt.

11.2.1 Versuchsdurchführung

Die Einschreibtiefe musste für jede Probe individuell eingestellt werden, da die Dicke und die Oberflächen-Beschaffenheit der Proben sehr unterschiedlich ausfielen. Die Standard-Probendicke lag bei ca. 280-300 µm. Zuerst wurde die Probe in den Vakuumhalter der Z-Achse eingespannt und die Achse referenziert. Von der Referenzposition aus wurde der Abstand zwischen Probe und Objektiv sukzessive verringert. Dabei wurden die Laserleistungen auf einen sehr geringen Wert von 5-10 mW eingestellt. Sobald im Online-Beobachtungsfenster der Software ein heller, scharf umrandeter Brennfleck zu erkennen war, wurde diese Position als Nullposition festgelegt. Ausgehend von dieser Lage wurden nun 100 µm zugestellt, siehe Abbildung 77. Dabei sollten sich die Helligkeit und die Größe des Brennflecks bei gleicher Laserleistung deutlich erhöhen. Dies liegt daran, dass mehr Volumen vom Laser angeregt wird. Wurde die Einschreibtiefe zu gering eingestellt, kam es aufgrund der auftretenden Absorption zu einer Zerstörung des Matrixmaterials. Dabei wird die Matrix durch die einwirkende Laserleistung regelrecht verbrannt. Die Abhängigkeit einer auftretenden Ablation von der Einschreibtiefe in einer PDMS-Matrix wurde auch von *Nakamura et al*. beschrieben.[47]

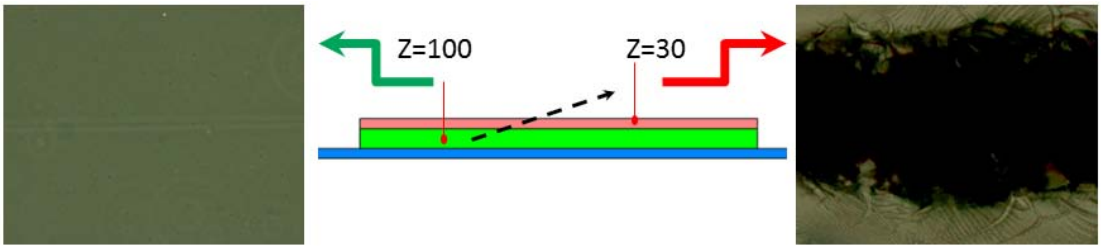


Abbildung 77: Abhängigkeit der Absorption von der Einschreibtiefe.Hier wurde die Einschreibtiefe um 15 µm pro Element erhöht. Bei einer Einschreibtiefe von 100 µm traten keine Absorptionen mehr auf.

Nach Abschluss der Strukturierung wurden Querschnitte der Probe erzeugt. Um einen möglichst glatten Querschnitt zu erhalten, wurde das Glassubstrat mehrmals in einem Abstand

von 5 mm mit Hilfe eines Glasschneiders eingeritzt. Dadurch konnte die Probe leichter gebrochen werden und eine ebene Bruchfläche des Querschnittes erzielt werden.

11.2.2 Ergebnisse

Um die Simulationsergebnisse zu überprüfen wurden Lichtwellenleiter mit einer Geschwindigkeit von 500 µm/s und einer Leistung von 370 mW in ein Sol-Gel-Material eingeschrieben. Dabei wurde bei jeder Probe der Abstand zwischen den Zylinderlinsen, ausgehend von der Mikrometerschraubenstellung 2.5 mm,sukzessive erhöht. Im Bereich des Simulationsergebnisses, bei einer Mikrometerschraubenstellung von 3.0 mm, wurde der Abstand um 0.25 mm erhöht.

Nachfolgend sind in Abbildung 78zwei der untersuchten Querschnitte für die Positionen 3.0 mm und 3.5 mm abgebildet. Die abweichenden Einschreibtiefen ergeben sich aus der unterschiedlichen Dicke der einzelnen Proben.

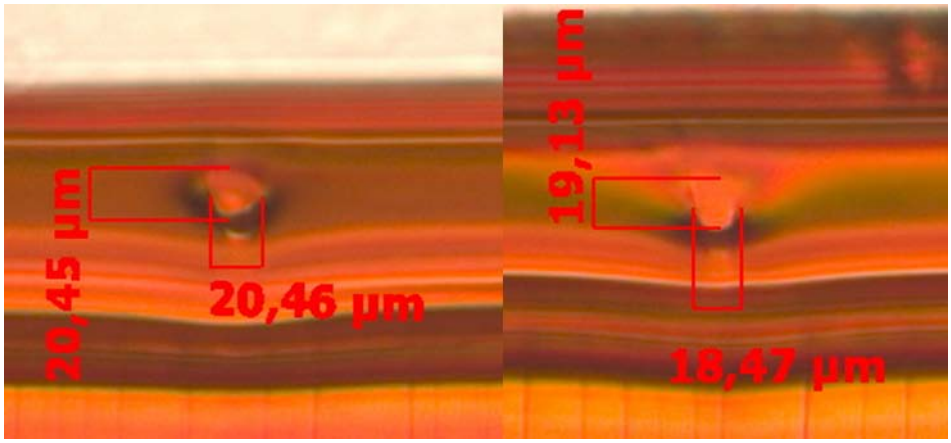


Abbildung 78: Beispiele von Lichtwellenleiterquerschnitten für die Ermittlung der optimalen Stellung der Mikrometerschraube.

Die äußeren beiden Werte in Abbildung 79 dienen lediglich der Abschätzung der Ausdehnungstendenz des Querschnittes in X- und Z-Richtung. Die grün eingezeichnete Linie zeigt das aus der Simulation gewonnene Verhalten. Die Abweichung zwischen Simulationsdaten und den aus dem Experiment ermittelten Querschnittsausdehnungen lässt sich dadurch erklären, dass in der Simulation der Brechungsindex des Matrixmaterials nicht berücksichtigt wurde.

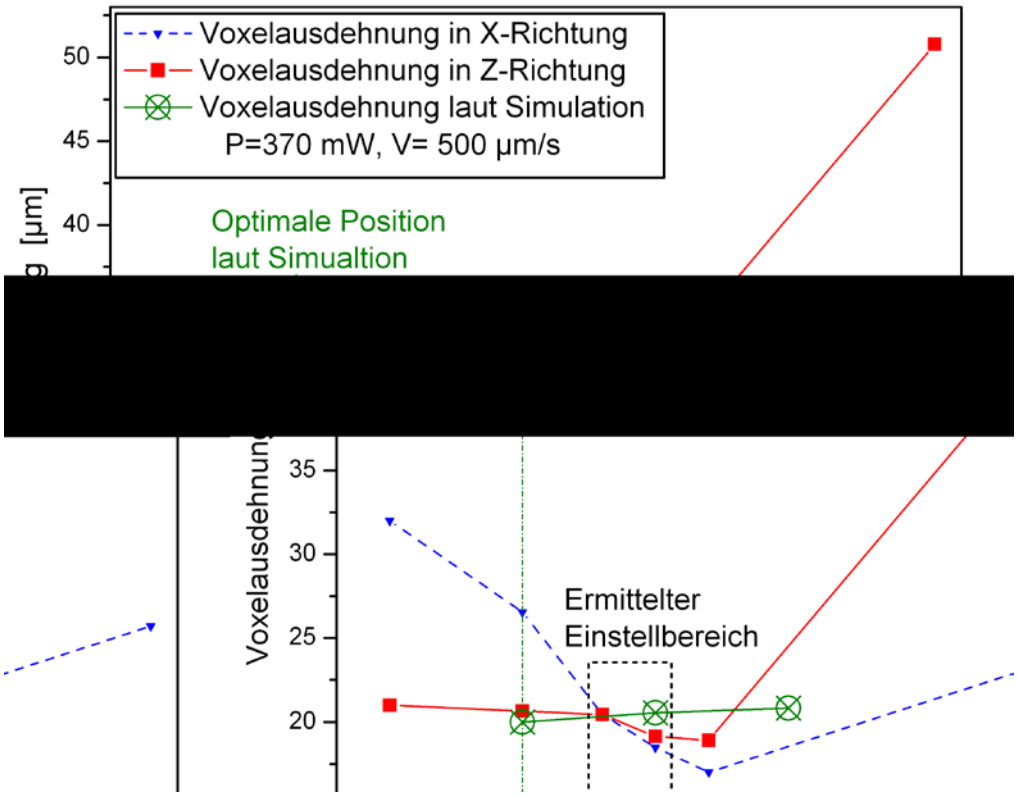


Abbildung 79: Zeigt die Ausdehnung des Voxels (Lichtwellenleiterquerschnitt) über demVerstellweg der Mikrometerschraube.

Ein mit dem Ergebnis der Simulation sehr gut übereinstimmender Lichtwellenleiterquerschnitt konnte bei Position 3,25 mm auf der Skala der Mikrometerschraube erreicht werden. Dies entspricht einer Erhöhung des Abstands der Zylinderlinsen gegenüber der Simulation um 250 µm. Der beobachtete Lichtwellenleiter weist bei 500 µm/s einen deutlich zu erkennenden mit der Simulation übereinstimmenden Querschnitt auf. Auch die markanten in der Simulation blau dargestellten kegelförmigen Intensitätsverläufe sind in Abbildung 80 zu erkennen.

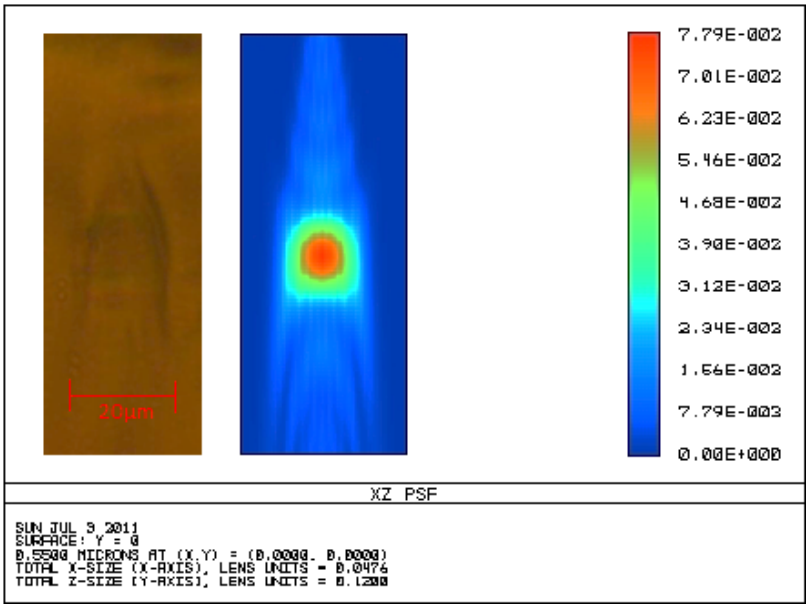


Abbildung 80: Vergleich einer Querschnittsaufnahme eines Lichtwellenleiters mit dem Ergebnis der Simulation.

Durch Ausschalten des Blau- und des Rotanteiles des Querschnittbilds und Überlagerung mit dem Simualtionsergebnisses, siehe Abbildung 81 und Abbildung 82, konnte die Übereinstimmung der Querschnittsform noch deutlicher herausgearbeitet werden.

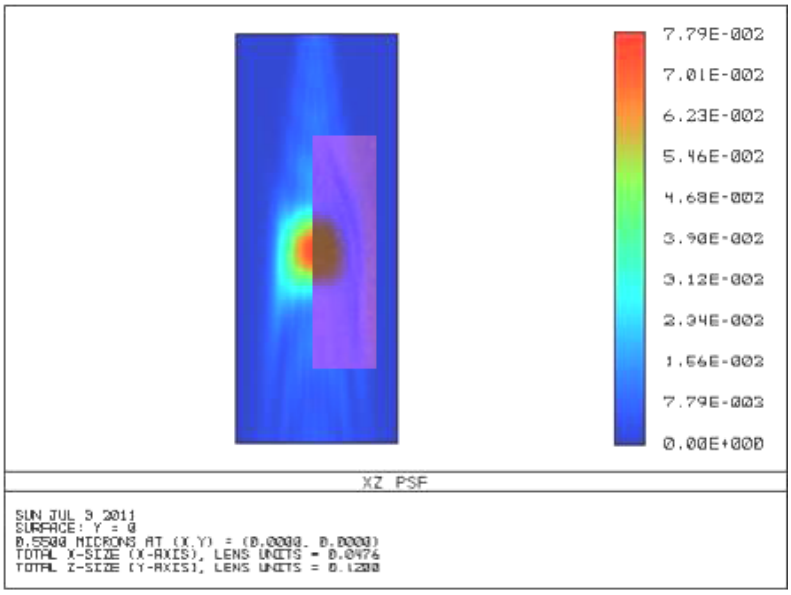


Abbildung 81: Zeigt die Überlagerung des realen Lichtwellenleiterquerschnitts mit der Simulation. In der Mikroskopaufnahme wurde der Rotanteil des Bildes herausgefiltert.

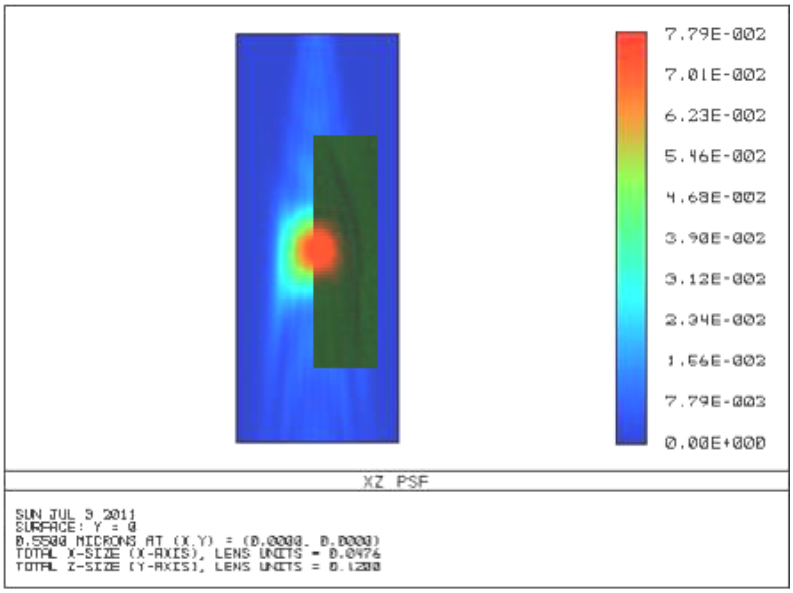


Abbildung 82: Zeigt die Überlagerung bei Unterdrückung des Blauanteils.

Durch die Unterdrückung des Rotanteils in der Mikroskopaufnahme werden die in der Simulation dargestellten seitlichen Intensitätsausläufe deutlich sichtbar.Außerdem erkennt man, dass die grün dargestellten Bereiche der Simulation der äußeren Kontur des Lichtwellenleiters entsprechen. Durch Ausfiltern des Blauanteils wird die Übereinstimmung des roten Kernbereichs der Simulation mit dem Kernbereich des Lichtwellenleiters sichtbar. In diesem Kernbereich tritt die maximale Leistungsdichte auf. Diese führt bei einer Schreibgeschwindigkeit unter 500 µm/s bei einer Leistung von 370 mW (gemessen am Laserausgang) bei dem getesteten Sol-GEL Material 5F (siehe Kapitel 12.4, Materialsystem 5 Sol-Gel Hybridmaterial) zur Zerstörung des Kerns. Dadurch bestätigt sich, dass in der Phasenkontrastanalyse sichtbare und somit auch strukturierte Linien nicht unbedingt zu einem Lichtwellenleiter mit wirksamem Querschnitt führen. Vielmehr gibt es ein äußeres und ein inneres Strukturierungsfenster.

Materialsysteme

Materialsystem 1 - Polydimethylsiloxan/Polyacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial

Ein bereits von *Inführ et al.*[50] 2007 vorgestelltes chemisches System zur Herstellung optischer Lichtwellenleiter innerhalb eines Matrixmaterials wurde als Testmaterial herangezogen. So konnten die ersten Versuche auf der M3D mit diesem bereits bekannten System durchgeführt werden.

12.0.1 Formulierung Materialsystem 1

Die Monomerformulierung bestand aus einer Mischung von 60 Gew.% Acrylsäureisobornylester (AIB) als Basismonomer und 40 Gew.% Butandioldiacrylat (BDA) als Co-Monomer. Als Photoinitiatorwurden 0.2 Gew.% B3K eingesetzt.

Die zur Verarbeitung des Materialsystems 1 notwendigen einzelnen Prozessschritte sind in der nachfolgenden Abbildung 83 dargestellt. Zuerst wurde ein 300 µm dicker Silikonflim (RT601, Wacker Silikone) hergestellt. Der Film wurde in einem Ofen bei 40°C für 12 Stunden getrocknet um eine völlige Aushärtung des Silikons zu gewährleisten. Danach wurde der zwischen zwei Objektträgern befindliche Silikonfilm durch Entfernen eines Objekträgers freigelegt. Dabei kam es oft zum Ablösen des Films. Ein nachträgliches Glattstreifen der Silikonschicht gestaltete sich teilweise schwierig oder führte zu Rissen. Im nächsten Schritt wurde der auf dem Substrat ausgerichtete Silikonfilm am Rand mit mehreren Mikroskop-Deckgläsern versehen. Diese Deckgläser bildeten eine erhöhte Auflagefläche für einen neuen Objektträger und bildeten somit eine Art Reservoir. Das Reservoir hatte eine Gesamthöhe von ca. 600µm. Dieses ausgebildete Reservoir wurde dann mit der Monomerformulierung gefüllt und die so erhaltene Probe unter Lichtabschluss für einige Stunden gelagert. Gegebenenfalls wurde neues Monomer nach 2 Stunden nachgefüllt, um eine gleichmäßige Benetzung zu garantieren. Während der Lagerung dringt das Monomer in die Silikonmatrix ein und quillt diese an. Nachdem das Silikon vollständig angequollen ist, stellt sich ein Gleichgewicht ein und überschüssiges Restmonomer bleibt im Reservoir zurück und kann mit einer Spritze abgezogen werden. Durch das Quellen ändert sich das Volumen des Matrixmaterials und es kommt zu einer Dickenänderung. Diese Volumsänderung kann sich nachteilig auswirken, da

ein Ablösen des Silikonfilms vom Glassubstrat vorkommen kann. In manchen Fällenwurde auch ein Abheben des Reservoirdeckels und somit ein Auslaufen der Monomerformulierungbeobachtet.

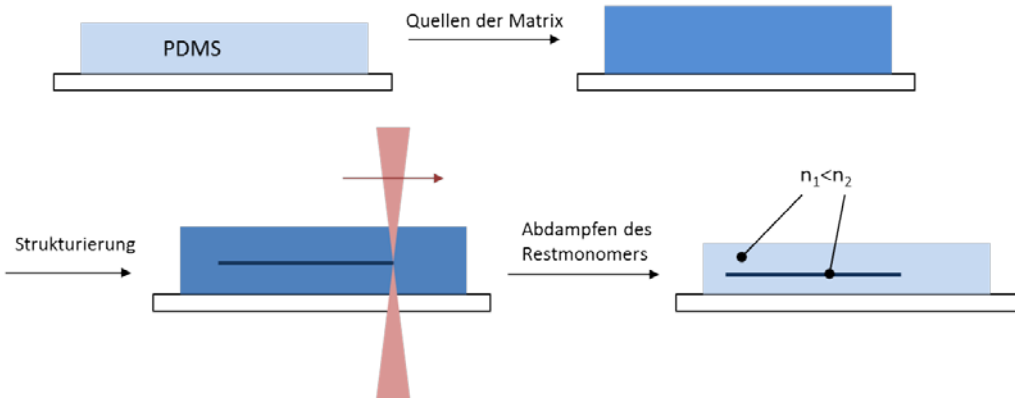


Abbildung 83: Verarbeitungsprozess des Materialsystems1

12.0.2 Aufgetretene Probleme während des Strukturierungsprozesses

Beim Einspannen und Strukturieren des Präparats kam es immer wieder zum Ausschwitzen derMonomerformulierung. Dabei bildeten sich ca. nach 15 min bis 30 min kleine, über die gesamte Oberfläche verteilte Tröpfchen. Diese Tröpfchen beschlugen dabei während des Strukturierungsprozesses das Objektiv was zu einer Abschwächung der eingebrachten Laserleistung führte. Daher konnten viele Präparate nicht miteinander verglichen werden oder zeigen gar ein gänzlich anderes Verhalten. Nach dem Strukturierungsprozess musste das überschüssige nicht ausgehärtete Monomer aus der Matrix entfernt werden. Dies erfolgte in einem weiteren Schritt unter erhöhter Temperatur und reduziertem Druck. Dieser Schritt wurde ebenfalls meistens über Nacht ausgeführt, um eine vollständige Entfernung des Rest-Monomers zu garantieren.

Wurde das gesamte Restmonomer aus der Silikonmatrix entfernt, schrumpfte die Dicke des Films wieder auf den ursprünglichen Wert. Dies barg einen weiteren Nachteil in sich:Will man einen Wellenleiter an einer bestimmten Stelle in einer gewünschten Höhe einschreiben, so muss man bei der Strukturierung diese Änderung der Einschreibhöhe bereits kennen bzw. berücksichtigen. Man müsste den Wellenleiter also gezielt in einer erhöhten Lage einschrieben. Durch die erhöhte Lage des Lichtwellenleiters gegenüber der Diode können mit diesem Materialsystem keine Messungen bzw. Einkoppeltests direkt nach dem Schreibprozess durchgeführt werden.

Materialsystem 2 - Polydimethylsiloxan/Polymethacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial

Dieses bereits von *Bichler et al.*[51] beschrieben Materialsystem wurde ebenfalls zum Testen der M3D eingesetzt. Mit Hilfe dieses Materials wurde eine Strukturierungsprozedur erarbeitet und die Analyse durch Nutzung eines Phasenkontrastmikroskops geübt und standardisiert.

12.1.1 Formulierung System 2

Die photoreaktiveMonomerformulierung wurde aus je 33% MethacrylsäureBenzylester, Phenylmethacrylat und Ethylenglykoldimethacrylat sowie aus 1% des 2-Photoneninitiators R1 der Gruppe von Marder[69] zusammengesetzt. Diese wurde in einer Formulierung zu 10% mit 90% Vinyl terminiertes Diphenylsiloxan-DimethylsiloxanCopolymer (PDV 1635), 10% ein hybrid terminiertes Methylhydrosiloxan-Phenylmethylsiloxan (HPM 502) und 1% Platin CarbonylCyclovinylmethylsiloxan Komplex (ABCR) vermengt.

Die Mischung wurde bei 10 mbar entgast, bis keine Luftblasen mehr zu sehen waren. Die entgaste Flüssigkeit wurde dann in 4 cm x 1cm x 200 µm Formen, welche aus Klebeband und einem Objektträger bestanden, aufgerakelt und bei 80 °C mittels Si-H Additionsvernetzung ausgehärtet. Der Film wurde über Nacht ausgehärtet und anschließend mittels Zweiphotonenlithographie prozessiert. Das nicht polymerisierte Restmonomer wurde nach der Strukturierung im Vakuumschrank bei 100 °C verdampft.

Anschließend wurden die Lichtwellenleiter im Phasenkontrast-Mikroskop untersucht.

Neuentwickelte PolydimethylsiloxanMaterialsysteme

Die in diesem Kapitel genannten Formulierungen wurden von Josef Kumpfmüller unter der Leitung von Robert Liska entwickelt.[72]Sie wurden mit der M3D strukturiert und dabei ständig weiterentwickelt. Aus dieser Zusammenarbeit entstanden mehrere Materialsysteme mit unterschiedlichen chemischen Konzepten. Teilweise wurden auch Strukturierungstests am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik, am Joanneum Research in Weiz, durchgeführt (http://www.joanneum.at/jr.html).

12.2.1 Materialsystem 3 - Acetoxy härtendes Polysilioxan/Polyacrylat basierendesLichtwellenleitermaterial

Ziel der Materialentwicklung war es die Probenvorbereitung gegenüber System 1 zu vereinfachen. Durch die Verwendung eines Acetoxy härtenden Silikonskonnte gewährleistet werden, dass die Monomerformulierung während der Kondensationsvernetzung der Matrix nicht reagiert. Dadurch konnte das in System 1 notwendige zeitaufwändige Quellen der PDMS-Matrixeingespart werden. So konnte auch die Probenvorbereitung deutlich vereinfacht werden, da das Matrixmaterial gemeinsam mit der Monomerformulierungvermengt und aufgetragen werden konnte.Die zur Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Materialsystem 3 notwendigen Prozessschritte sind inAbbildung 84 schematisch dargestellt.

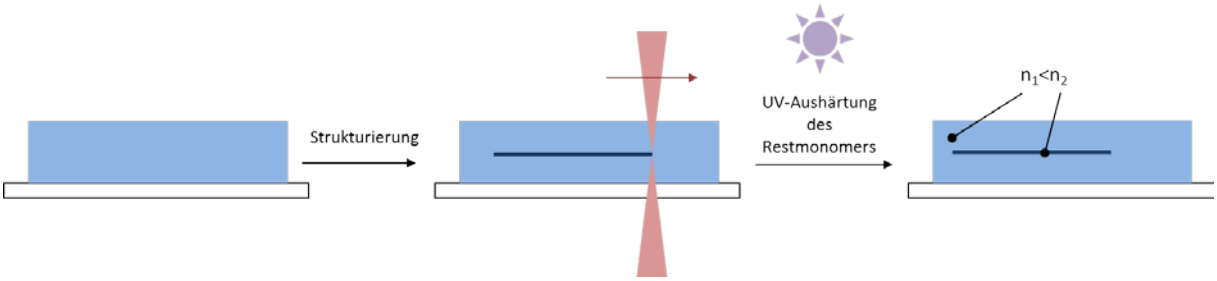


Abbildung 84: Verarbeitungsprozess des Materialsystems 3.

Die einzelnen chemischen Prozesse während der Strukturierung sind in Abbildung 85 schematisch dargestellt. Dabei wird die Monomerformulierung durch rote Punkte und die Silikonmatrix durch blaue Wellenlinien symbolisiert. Die grünen Quadrate symbolisieren die einzelnen Vernetzungspunkte der Matrix.

Während der Strukturierung kommt es zu einem Monomerdiffusions in Richtung des Strukturierungsbereichs. Durch Abziehen des in der Matrix verbliebenen unreaktiven Restmonomers, wird sichergestellt, dass es zu keiner Nachvernetzung und zu einem Absinken des Brechungsindex kommt.

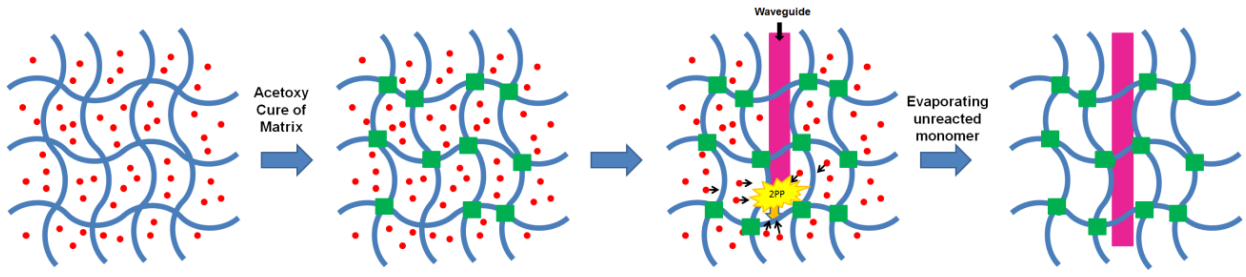


Abbildung 85: Strukturierungsprozess des AcetoxyhärtendsPolysilioxan/Polyacrylat Lichtwellenleitermaterial

Das Material wurde mit der M3D strukturiert und getestet, jedoch konnten keine lichtleitenden Querschnitte erzeugt werden, obwohl ein deutlicher Phasenkontrast im Mikroskop sichtbar war. Daher wurden die Proben weiterführenden Tests am Joanneum Research unterzogen. Querschnittsaufnahmen, welche von Valentin Satzinger und Volker Schmidt am Joanneum Research Weiz erstellt wurden, sind in Abbildung 86 ersichtlich. Zur Strukturierung wurde ein verstärktes Femtosekunden-Lasersystem, mit einer Repetitionsrate von 1kHz und einer Wellenlänge von 600 nm eingesetzt. Die Pulsdauer dieses Systems (Mai Tai) betrug 120 fs. Die Strukturierung erfolgte mit einer Schreibgeschwindigkeit von 20 mm/min.Das beschriebene System wurde schlussendlich verworfen, da das Lichtwellenleitermaterial aufgrund mangelnder Kompatibilität zwischen Matrixmaterial und Photopolymer eine erhöhte Dämpfung aufwies. Dies zeigt sich vor allem in den Querschnittsaufnahmen der Abbildung 86.

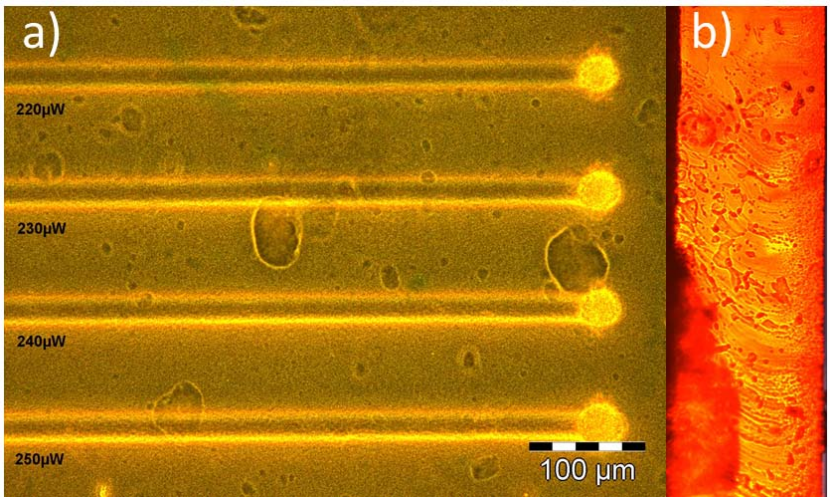


Abbildung 86: Zeigt eine am Joanneum Research von Valentin Satzinger strukturierten Probe a) eine Phasenkontrastaufnahme von strukturierten Lichtwellenleitern und b) die entsprechenden Querschnitte der Lichtwellenleiter. Die Strukturierungsgeschwindigkeit betrug 20 mm/min die entsprechenden Laserleistungen sind in a) angeführt.

Formulierung Materialsystem 3

2-Phenylthioethyl Acrylat wurde mit 1,4-Butandiol Diacrylat (Aldrich) im Verhältnis 10:1 vermischt. B3K wurde mit einer Konzentration von 0.3 Gew. % darin gelöst. Diese photoreaktiveMonomerformulierung wurde zu 15 Gew. % in eine Formulierung von 2.4 Gew. % Dibutylzinndilaurat (Fluka) als Kondensationsvernetzungskatalysator, 7.1 Gew. % des Acetoxyvernetzers Methyl/Ethyl TriacetoxySilan (ABCR) sowie 37.5 Gew. % (14-18 Gew. % Diphenylsiloxane) – Dimethylsiloxanesilanol terminiertes Copolymer, Viskosität 50-60 cSt., 37.5 Gew. % (85-88 Gew. %) Dimethyl - (12-15 Gew. %) DiphenylsiloxanSilanol terminiertes Copolymer, Viskosität 1500-2500 cSt., und 0.4 % des Füllstoffes

Aerosil(Wacker) eingebracht. Nach Homogenisierung der Formulierung wurde diese bei 10 mbar für 3 min entgast. Danach wurden Filme wie oben beschrieben aufgerakelt und 3 Stunden an der Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur ausgehärtet.

Für eine grobe Abschätzung der optischen Dämpfung sowie des Brechungsindexhubs des Lichtwellenleitermaterials wurde ein Prüfstab erzeugt, welcher 10 % der oben beschriebenen photoreaktivenMonomerformulierung, 2.5 Gew.% Dibutylzinndilaurat (Fluka), 7.1 Gew.% Methyl/Ethyl triacetoxysilan (ABCR) sowie 40.0 Gew.% (14-18 Gew. % Diphenylsiloxan) – DimethylsiloxaneSilanolterminiertesCopolymer, Viskosität 50-60 cSt., 40.0 Gew. % (85-88 Gew. %) Dimethyl-(12-15 Gew.%) DiphenylsiloxanSilanolterminiertesCopolymer Viskosität 1500-2500 cSt., und 0.4% des Füllstoffes Aerosil (Wacker) enthielt.

Die Aushärtung erfolgte in einer 6x1x1 cm großen Teflonform über mehrere Tage an der Luftfeuchtigkeit.

Zur Messung der optischen Dämpfung wurde der Prüfstab an den Stirnflächen mit einer Rasiermesserklinge abgeschnitten und das Laserlicht eingekoppelt. Um die Stirnflächenrauigkeit zu kompensieren, wurde ein Immersionsöl aufgebracht und die Stirnflächen zusätzlich mit Glasplättchen abgedeckt. Diese Messung wurde von Gerhard Schmid am Institut für Telekommunikation an der TU-Wien durchgeführt. Die optische Dämpfung bei einer Stablänge von 5 cm und einer Wellenlänge von 632 bzw. 850 nm betrug 1.2 dB/cm bzw. 0.6 dB/cm.[72]Bei 15.9 % Photopolymergehalt ergab sich ein Brechungsindexhub von 0.0191 bei 589 nm. Die Auswertung in Bezug auf den Photopolymergehalt ist in der Diplomarbeit von Josef Kumpfmüller[72] genauer beschrieben.

12.2.2 Materialsystem 4 - Silikonpolyetheracrylat/Polyacrylat basierendes Lichtwellenleitermaterial

Ziel der Entwicklung war es die Reaktivität des Materialsystems gegenüber System 3 zu erhöhen. Gleichzeitig sollte die Kompatibilität der Matrix und der Monomerformulierung verbessert werden um dadurch bessere Dämpfungseigenschaften zu erzielen.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Materialsystemen wurde ein neuer Ansatz verfolgt, welcher eine unabhängige Vernetzung der Monomerformulierung vom Matrixmaterial ermöglicht. Dies gelang durch den Einsatz des Rheologieadditivs BYK E 410, so konnte die Probewährend des Strukturierungsprozesses in ihrer Form stabilisiert werden. Der Einsatz des Rheologieadditivs erlaubt zusätzlich eine bessere Diffusion des Monomers während des2PP-Strukturierungsprozesses und führt dadurch zu einer gegenüber System 3

erhöhten Reaktivität. Eine zusätzlicheVerbesserung gegenüber den bisher beschriebenen Materialsystemen ergibt sich durch den Ersatz des zeitaufwändigen, meist über Nacht durchgeführten, Ausdampfprozesses durch einen wesentlich kürzeren UV-Belichtungsprozess (Dauer ca. 5 min.). Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 87 schematisch dargestellt.

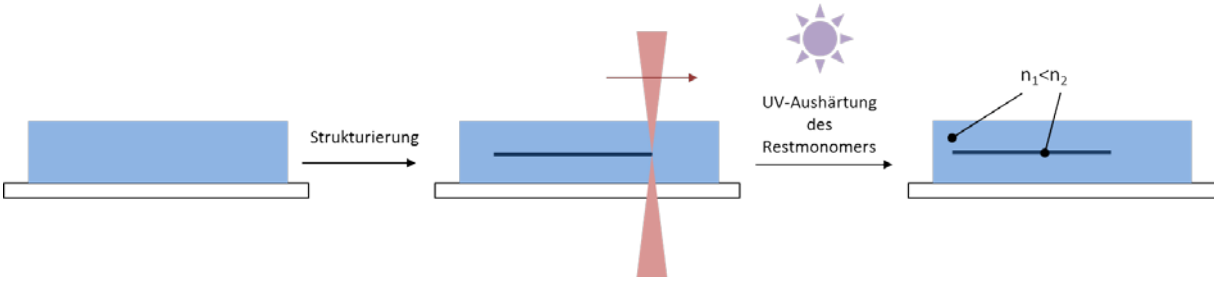


Abbildung 87: Verarbeitungsprozess des Materialsystems 4.

In Abbildung 88sind die chemischen Prozessschritt schematisch dargestellt. Während der Strukturierung kommt es wie bei System 3 zu einer Monomerdiffusion in Richtung des Strukturierungsbereichs. Das Restmonomer wird durch eine nachfolgende UV-Bestrahlung ausgehärtet. Dies führt zu einer Verringerung der Gesamtprozesszeit gegenüber allen anderen Systemen. Die grünen Dreiecke in Abbildung 88symbolisieren das Rheologieadditiv, das gelöste Monomer wird dabei durch die roten Punkte und die Silikonmatrix durch die blauen Linien dargestellt. Die endgültige Stabilisierung der Formulierung erfolgt durch eine UV-Vernetzung des Restmonomers und der Matrix. Die Polymerketten sind in Abbildung 88 durch rote Ketten und die einzelnen Vernetzungspunkte der Silikonmatrix durch orange Quadrate angedeutet.

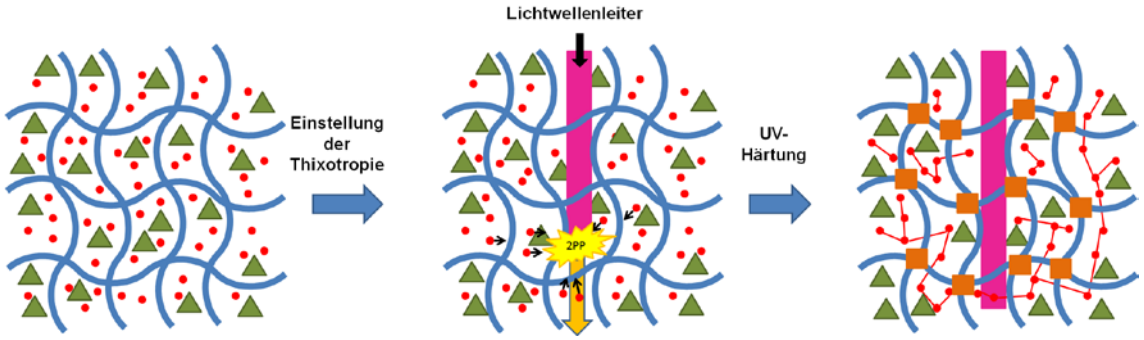


Abbildung 88: Schematische Darstellung Herstellungsprozesses 2PP Lichtwellenleiter auf Basis von Silikonacrylat und Polyacrylat.

Für eine grobe Abschätzung der optischen Dämpfung sowie des Brechungsindex des Wellenleitermaterials wurde ein Prüfstab erzeugt, welcher 2.5 Gew.% Tego RAD 2200N, 2.5

Gew.% des Rheologieadditivs BYK E 410, 20% des Triacrylats TTA und 1% des PhotoinitiatorsDarocur 1173 enthielt.

Die noch dünnflüssige Formulierung wurde in eine 6 cm x1 cm x1 cm großeTeflonform gegossen und 3 h lang gelagert, bis sich Thixotropie eingestellt hatte. Die anschließende UV-Härtung erfolgte in einer Schutzgaskammer unter Argonatmosphäre bei 100 mW/cm2 über einen Zeitraum von 5 min.

Die optische Dämpfung bei einer Länge von 5 cm betrug bei einer Wellenlänge von 632 nm 2.4 dB/cm und bei 850 nm 1.5 dB/cm. Der erzielte Brechungsindexhubdes Materialsystems 3 beruht auf der Diffusion des Monomers während des Strukturierungsprozesses (siehe Abbildung 88), da das Restmonomer anschließend durch UV-Bestrahlung ausgehärtet wird, muss der Brechungsindex des Lichtwellenleiter zwischen dem des Mantelmaterials 1.454 und dem Brechungsindex von TTA 1.474 liegen. Eine genaue Analyse des Brechungsindexhubs kann bei diesem Materialsystem nur durch die Untersuchung des durch die Zweiphotonenlithographie strukturierten Bereichs erfolgen.Aufgrund des geringen Volumens des strukturierten Bereichs (Lichtwellenleiter) konnte die Brechungsindexbestimmung mit den zur Verfügung stehenden Methoden (Abbe-Refraktometrie, Ellipsometrie) nicht durchgeführt werden.

Formulierung Materialsystem 4

Das Matrixmaterial wurde aus 77 Gew.% Silikonpolyetheracrylat (TEGO RAD 2200N), 2 Gew.% Rheologieadditiv (BYK E 410), 1 Gew.% Einphotoneninitiator für UV-Härtung (Darocur 1173) hergestellt. 20 Gew. % einer Monomerformulierung, welche sich zu 99.7 Gew.% aus TrimethylolpropanTriacrylat (TTA) und zu 0.3 Gew.% aus einem speziellen Zweiphotoneninitiator (B3FL[68]) zusammensetzte, wurde mit der Matrixformulierung (Tego RAD 2200N, BYK E 410, Darocur 1173) vermengt und durch händisches Rühren homogenisiert. Nach Entgasung der Formulierung im Vakuum wurden dünne Filme aufgerakelt. Innerhalb von 3 Stunden konnte das Rheologieadditiv seine Wirkung entfalten, sodass ein thixotroper Film entstand, in welchen Lichtwellenleiter ohne signifikantes Absinken mittels 2PP eingeschrieben werden konnten. Unmittelbar nach dem Schreibprozess konnte ein ausgeprägter Brechungsindexhub an den belichteten Stellen beobachtet werden. Dies hatte zur Folge, dass im Gegensatz zu den oben beschrieben Prozessen das Restmonomer nicht abgedampft werden musste, sondern lediglich UV-Vernetzung der nicht abreagierten Acrylatgruppen unter Schutzgas (Belichtung über 5 min bei 100 mW/cm^2) von Nöten war.

Materialsystem 5 - Sol-Gel Hybridmaterial

Das hier angeführte Materialsystem wurde von Mohamed Oubaha im Zuge des ERA-Spot Projektes synthetisiert. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Materialsystemen handelt es sich um ein Sol-Gel Hybridmaterialsystem. Mit Hilfe dieses Materialsystems konnten die notwendigen Prozessschritte zur Herstellung von Lichtwellenleiter mittels Zweiphotonenpolymerisation weiter reduziert werden. Nach Abschluss des Strukturierungsprozesses ist kein zusätzlicher Prozessschritt mehr notwendig.

Die erforderlichen Prozessschritte zur Erzeugung von Lichtwellenleitern mittels Zweiphotonenpolymerisation innerhalb des Sol-Gel Hybridmaterials sind in Abbildung 89 dargestellt.

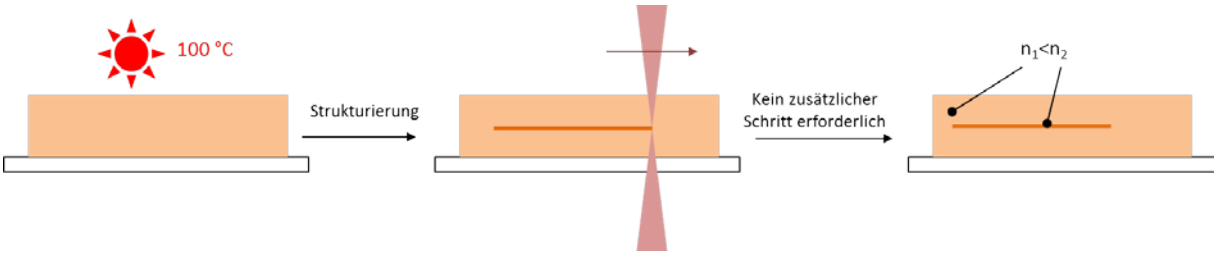


Abbildung 89 : Verarbeitungsprozess des Materialsystems 5.

Während des Aufheizens der Probe verflüchtigen sich die Lösungsmittel (Methanol, Propanol), dadurch kommt es zu einer Annäherung der photoreaktivenMethacrylatgruppen. Durch die Wärmebehandlung bei 100° C, kommt es zu einer Kondensationspolymerisation der anorganischen Gruppen.Durch Steuerung des Precursor-Verhältnisses können verschiedene Strukturen und Photoreaktivitäten erzielt werden. Der Brechungsindexhub des Materialsystems 5 ist abhängig von der anorganischen Zirkoniumkonzentration. Nach einer UV-Belichtung für ca. 30 min. betrug der Brechungsindexhub 0.01. Die Bestimmung des Brechungsindexhubs erfolgte mit Hilfe der Prismenkoppelmethode bei 635 nm.

Synthese und Formulierung des Hybrid-Materialsystems 5

Wie in Abbildung 90 abgebildet basiert die Synthese der Sol-Gel-Matrix auf der Ausbildung eines stabilen und homogenen Sols, welches von der Mischung eines photosensitiven und organisch modifizierten Silicats, dem Hybridprecursor 2-Methyacryloxypropyltrimethoxysilan (MAPTMS, Assay 99% in Methanol, Aldrich), Zirkonium (IV) n-Propoxid (Zr(OPr)4, Assay 70% in Propanol, Aldrich) und Methacrylasäure

(MAAH, C4H6O2, Assay 98%, Aldrich) in molarem Verhältnis (wie in Tabelle 1 abgebildet) erhalten wurde.

Tabelle 1: Molare Precursorverältnisseder Hybrid Materialien.

Probe	5B	5C	5E	5F
MAPTMS	10	10	10	10
Zr(OPr)4	4	3	1	2.5
MAAH	1	0.75	0.25	1.25

Der Reaktivitätsunterschied zwischen den Alkoxiden impliziert einen Prozess mit 3 Schritten (siehe Abbildung 90). MAPTMS wurde zuerst vorhydrolysiert in wässriger Lösung (HCl 5.10-3 N) unter Einsatz einer 1:0.75 Wasser zu einer Alkoxid-Mischung. Da MAPTMS und Wasser nicht mischbar sind, wurde eine heterogene Hydrolyse durchgeführt.

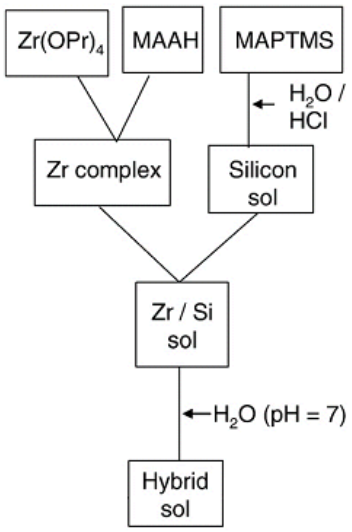


Abbildung 90: Syntheseprotokoll für die photosensitiven Hybrid-Sol-Gel-Materialien.

Nach 20 min Rühren wurde genug Methanol freigesetzt, sodass alle in die Lösung eingebrachten Spezien mischbar wurden. Um die Hydrolyse/Kondensation von Zr(OPr)4 zu kontrollieren, wurde MAAH eingesetzt, um das Zirkoniumatom kovalent mit zwei Sauerstoffatomen zu gelieren. Dies wurde unter Einsatz einerstöchiometrischen molaren Verhältnissesdes gelierenden MAAH zum Zirkonalkoxid durchgeführt.

Ungefähr 45 min nachdem die Reaktion gestartet worden war, wurde die vor-hydrolisierte MAPTMS Lösung dem Zirkonkomplexzugetropft, um einen Niederschlag zu vermeiden. Der letzte Schritt bestand darin, Wasser (pH=7) der vorliegenden Mischung zuzugeben, um die Hydrolyse des Sols voranzutreiben. Das Verhältnis von Wasser zur Gesamtmenge der

Alkoxidgruppen war 50%. Das schließlich erhaltene Sol wurde 24 h gerührt, bevor der PhotoinitiatorDiethylaminobenzophenon (Abbildung 91) zugegeben wurde, um die Synthese des photosensitivenHybridsols abzuschließen.

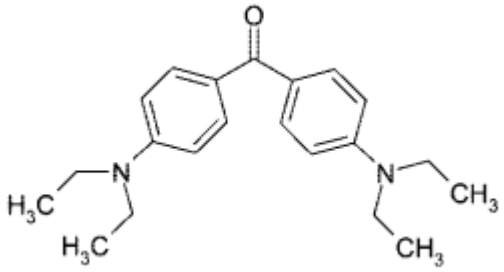


Abbildung 91: Struktur des PhotoinitiatorsDiethylaminobenzophenon.

Strukturierungsergebnisse

Materialsystem 3 - Silikonpolyetheracrylat/Polyacrylat

13.0.1 Probenvorbereitung Materialsystem 3

Auf einem Glassubstrat wurde durch Aufkleben eines chemikalienbeständigen Klebebandes und durch Ausschneiden einer Art Wanne ein Reservoir erzeugt. Dazu wurden zwei Schichten Klebeband mit einerDicke von ca. 140 µm aufeinander geklebt und ausgeschnitten. Anschließend wurde das Reservoir mit der flüssigen Polysiloxanformulierung gefüllt. Das überschüssige Material wurde mit einer Rakel abgenommen und so eine gleichmäßige Schichtdicke erzeugt, siehe Abbildung 92.

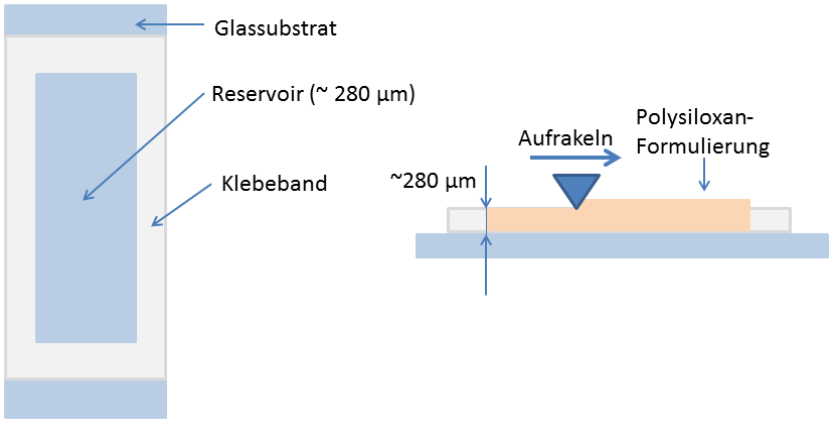


Abbildung 92: Zeigt das Reservoir auf dem präpariertem Glassubstrat und das Aufraklen der Polysiloxaneformulierung.

Die Probe wurde dann zum Thixotropieren bei Raumtemperatur ca. 3 Stunden ausgelagert. Anschließend wurde die thixotropierte Probe in der M3D strukturiert.

Wird die Thixotropierungszeit nicht eingehalten, so kommt es während der Kopfüber-Strukturierung in der M3D zu einem Fließen der Polysiloxanformulierung und somit zu einer Änderung der Schichtdicke. Bereits strukturierte Lichtwellenleiter, die in der Matrix gebunden sind, wiesen ähnlich wie bei dem Hybridmaterial 5E deutliche Krümmungen auf (siehe Abbildung 93).

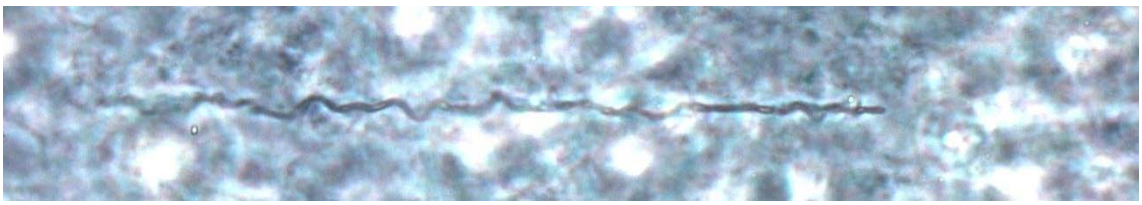


Abbildung 93: Zeigt die Auswirkung einer unvollständig thixotropierten Matrix auf den strukturierten Lichtwellenleiter.

Schließlich wurden die nicht abreagierten Acrylateinheiten mittels UV-Polymerisation (124 mW/cm^2) zu einem Elastomer vernetzt.Darocur 1173 diente hierbei als Einphotoneninitiator. Die Belichtungszeit in der UV-Belichtungskammer unter Schutzgasatmosphäre betrug für diese Proben 3 min.

Strukturierungsergebnisse System 3

Die Strukturierung erfolgte ausgehend von einer Schreibgeschwindigkeit von 1000 µm/s. Die Strukturierungsgeschwindigkeit wurde von Lichtwellenleiter zu Lichtwellenleiter um 50 µm/s erhöht. Im erzeugten Querschnitt konnten Lichtwellenleiter bis zu einer Schreibgeschwindigkeit von 1200 µm/s beobachtet werden. Bei Schreibgeschwindigkeiten unterhalb von 1000 µm/s konnten keine leitenden Querschnitte beobachtet werden. Im Phasenkontrast zeigte sich jedoch ein Brechungsindexhub. Es dürfte zu einer Zerstörung des Materials und somit zu einem „verbrannten“ LWL bei Schreibgeschwindigkeiten unter 1000 µm/s kommen.

[JT3]

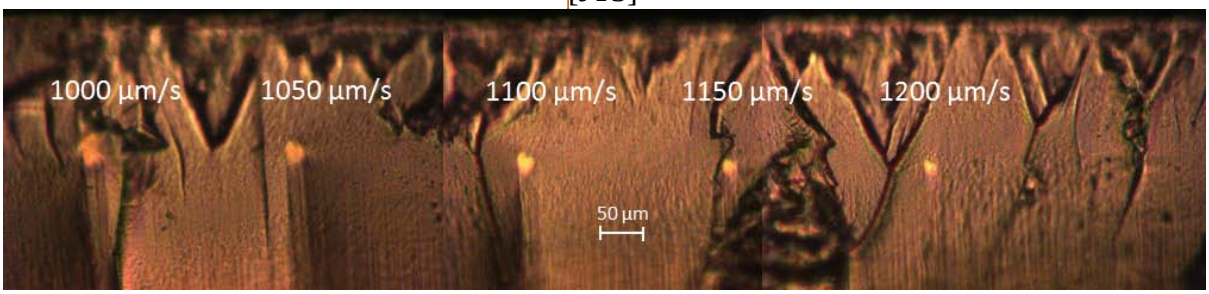


Abbildung 94: Probenquerschnitt, strukturiert mit 370 mW mit einer maximalen Strukturierungsgeschwindigkeit von 1200 µm/s.

In Abbildung 95 ist eine Detailaufnahme des Lichtwellenleiterquerschnittes bei einer Strukturierungsgeschwindigkeit von 1150 µm/s dargestellt. Der Querschnitt weist einen annähernd zirkularen Querschnitt mit einem Durchmesser von ca. 21 µm.

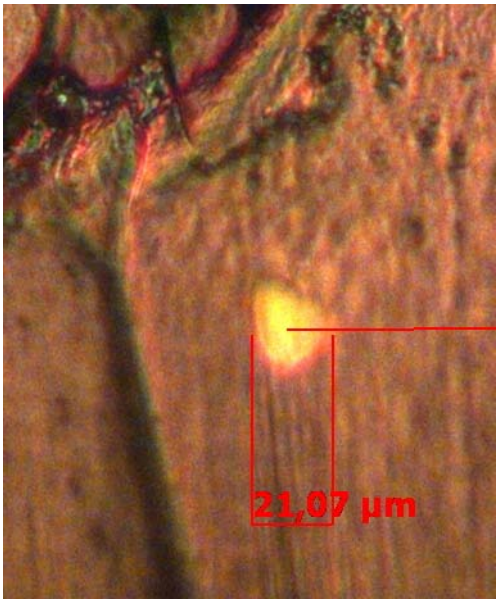


Abbildung 95: Detailaufnahme des bei 1100 µm/s mit einer Laserleistung von 370 mW erzeugten Lichtwellenleiterquerschnittes.

Materialsystem 5 - Hybridmaterialien

13.1.1 Probenvorbereitung

Zur Probenherstellung wurde ein Objektträger verwendet. Die flüssigen Formulierungen wurden mit Hilfe einer Einwegspritze auf das Substrat aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde die Probe auf eine Heizplatte gelegt. Diese wurde zuvor auf ca. 100 °C erhitzt, dabei wurden über 2 Stunden die in der Probe vorhandenen Lösungsmittelverdampft und die Probe somit getrocknet. Anschließend wurde mit einem Skalpell überprüft, ob die Probe vollständig verfestigt wurde.

Nach Abschluss der Strukturierung mussten keine weiteren Prozessschritte durchgeführt werden. Die Proben konnten direkt nach der Strukturierung im Phasenkontrastmikroskop untersucht werden. Die Strukturierung erfolgte mit einer Laserleistung von 370 mW. Die Schreibgeschwindigkeit wurde ausgehend von 500 µm/s pro Element um 500 µm/s gesteigert. Die maximale Schreibgeschwindigkeit betrug 10000 µm/s.

13.1.2 Strukturierungsergebnisse

StrukturierungsergebnisseHybridmaterial 5C

Die ersten Strukturierungstests wurden mit der Charge 5C des Hybridmaterials durchgeführt. Das molare Precursorverältnis des Hybridmaterials 5Cist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2:Molare Precursorverhältnisdes5C Hybrid Materials.

Probe	5C
MAPTMS	10
Zr(OPr)4	3
MAAH	0.75

Dazu wurde die Probe wie oben beschrieben vorbereitet und anschließend strukturiert. Es zeigte sich sehr bald, dass5C sehr reaktiv ist und hohe Schreibgeschwindigkeiten erreicht werden können. Um diesen ersten Eindruck zu bestätigen wurde ein Geschwindigkeitstest durchgeführt. Dazu wurde die Probe wie folgt strukturiert: Die Schreibgeschwindigkeit wurde ausgehend von 500 µm/s pro Element um 500 µm/s gesteigert und die Leistung konstant auf 370 mW gehalten. Insgesamt wurden acht Lichtwellenleiter eingeschrieben, siehe Abbildung 96.

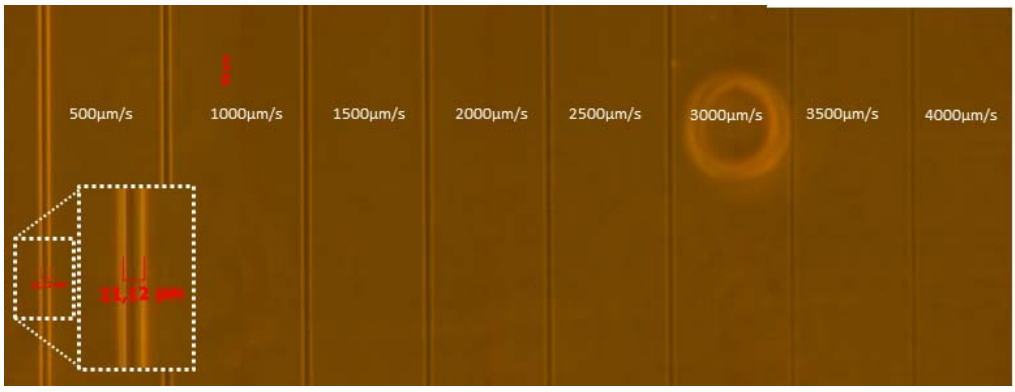


Abbildung 96: Zeigt ein Feld von Lichtwellenleitern, die mit einer Leistung von 370 mW in einer Tiefe von 100 µm eingeschrieben wurden. Dabei wurde die Schreibgeschwindigkeit von anfänglich 500 µm/s pro Lichtwellenleiter um 500 µm/s erhöht.

Die Lichtwellenleiter zeigten bei 4000 µm/s noch einen im Mikroskop deutlich zu erkennenden Phasenkontrast. Daher wurde die maximale Strukturierungsgeschwindigkeit bei den nächsten Proben auf 10000 µm/s erhöht. Das Ergebnis dieses Strukturierungsversuches zeigtAbbildung 97.

Abbildung 97: Phasenkontrastaufnahme des erweiterten Strukturierungsbereichs.

Es lässt sich ein deutlicher Phasenkontrast bis ca. 10000 µm/s erkennen. Es konnten Linien bis 10000 µm/s im Mikroskop beobachtet werden. Die Linienstärke bzw. der Durchmesser des Lichtwellenleiters nimmt mit steigender Schreibgeschwindigkeit ab. Von der abgebildeten Probe wurde ein Querschnitt erzeugt. Dazu wurde eine Sollbruchstelle durch Ritzen des Glassubstrats erzeugt. In das Glassubstrat wurden mit Hilfe einer kleinen Tischkreissäge, die mit einer Diamantscheibe ausgestattet war, mehrere Kerben eingebracht. Die Kerben wurden mit einem Abstand von ca. 5 mm an der Unterseite des Glassubstrats eingebracht. Die Probe wurde anschließend entlang der Sollbruchstellen vorsichtig gebrochen. Dabei ergab sich durch das spröde Verhalten des Hybridmaterials eine sehr ebene und gleichmäßige Bruchfläche. So konnten die erzeugten Querschnitte im Durchlichtmikroskop beobachtet werden. Die nachfolgenden Abbildung 98 zeigt Querschnitte der 5C-Probe bei Schreibgeschwindigkeiten von 1000 µm/s bis 2000 µm/s von links nach rechts. Der Durchmesser der Lichtwellenleiter liegt bei ca. 20 µm.

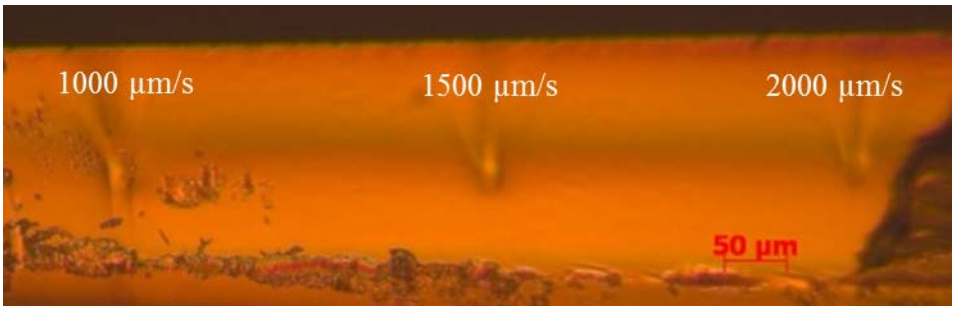


Abbildung 98: 5C Probenquerschnitt im Bereich von 1000 µm/s bis 2000 µm/s.

Trägt man den Durchmesser der Lichtwellenleiter über die Schreibgeschwindigkeit auf, so erhält man einen mit zunehmender Strukturierungsgeschwindigkeit abnehmenden Kurvenverlauf. Die einzelnen Messpunkte sind in Abbildung 99dargestellt.

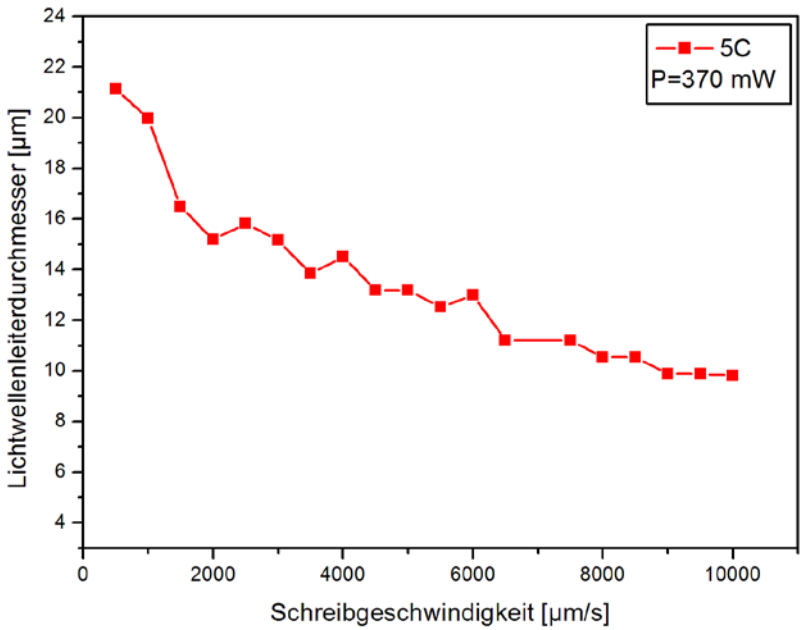


Abbildung 99Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmesser mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5C.

Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5B

Proben des Materials 5B wurden ebenfalls mit der bereits beschriebenen Strukturierungsprozedur strukturiert. Die Proben wurden wieder im Phasenkontrastmikroskop untersucht und dann durch Brechen des vorgeritzten Glassubstrates Querschnitte erzeugt. Das Strukturierungsfenster fällt im Vergleich mit 5C kleiner aus.Das molare Precursorverältnis des Hybridmaterials 5B ist in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Molare Precursorverhältnisdes Hybrid Materials 5B.

Probe	5B
MAPTMS	10
Zr(OPr)4	4
MAAH	1

Dennoch konnten Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 7500 µm/s bei einem deutlich auftretenden Phasenkontrast erreicht werden. Die Ergebnisse dieses Versuches veranschaulicht die in Abbildung 100dargestellte Phasenkontrastaufnahme.

Abbildung 100: Phasenkontrastaufnahme einer 5B-Probe. Strukturierungsbereich von 500 µm/s bis 8000 µm/s.

Die Ausdehnung der Lichtwellenleiter wurde wieder über der Strukturierungsgeschwindigkeit aufgetragen, siehe Abbildung 101.

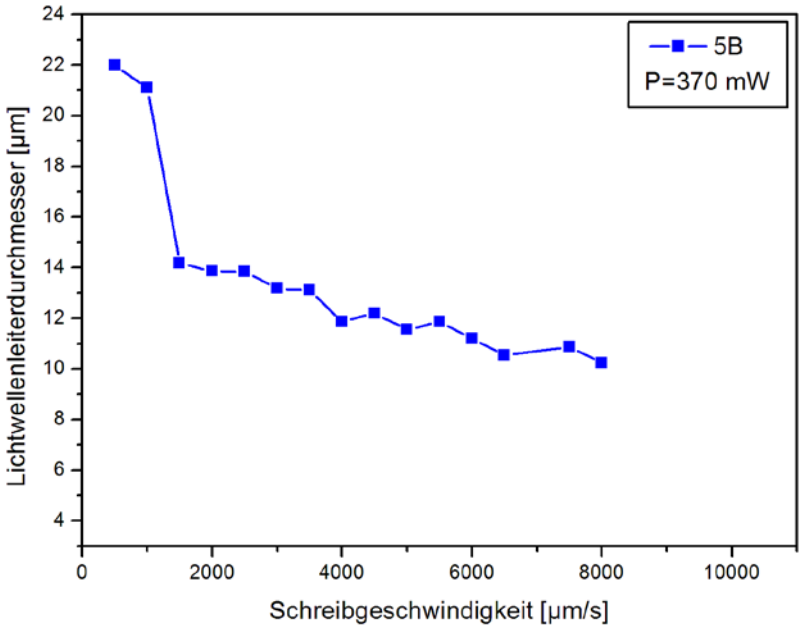


Abbildung 101: Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5B.

Der aus dem Diagramm gewonnene Strukturierungsbereich zwischen 1000 µm/s und 1500 µm/s wurde in einer zusätzlichen Probe untersucht. Dazu wurde die Geschwindigkeit ausgehend von 1000 µm/s um 50 µm/s gesteigert. Die Laserleistung wurde wieder konstant auf 370 mW gehalten. Die maximale Strukturierungsgeschwindigkeit betrug 1200

µm/s.Abbildung 102 zeigt die in einer 5B-Probe im Bereich von 1000 µm/s – 1200 µm/s erzielten Querschnitte.

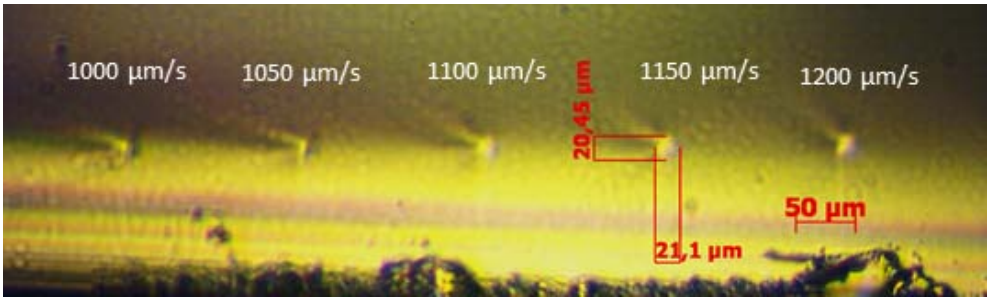


Abbildung 102: Querschnitt einer 5B-Probe.

Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5E

Tabelle 4: Molare PrecursorverhältnisdesHybrid Materials 5E.

Probe	5E
MAPTMS	10
Zr(OPr)4	1
MAAH	0.25

Alle Proben, die aus der Charge 5E hergestellt wurden (siehe Tabelle 4), zeigten selbst nach längerer Trocknung von ca. 5 Stunden bei 100 °C keinerlei Verfestigung. Daher wurde die Trocknungszeit deutlich erhöht und die Proben wurden über Nacht auf der Heizplatte ausgelagert. Selbst nach einer zusätzlichen Auslagerung der Proben unter Raumtemperatur für einen Zeitdauer von 2 Tagen konnte keine Verfestigung beobachtet werden. Dennoch wurde ein Strukturierungsversuch durchgeführt. Während des Strukturierungsversuches zeigten sich keine Unterschiede zu den bereits zuvor strukturierten Materialien. In der anschließenden Betrachtung der Probe im Phasenkontrastmikroskop wiesen die strukturierten Lichtwellenleiter jedoch starke von Lichtwellenleiter zu Lichtwellenleiter unterschiedlich ausgeprägte Krümmungen auf. Diese Krümmungen dürften dadurch zu Stande kommen, dass während des Strukturierungsprozesses der Probe das noch nicht verfestigte Material zu fließen beginnt und es dadurch zu einem Driften der Lichtwellenleiter im umgebenden Volumen kommt. Die Krümmungsradien wurden mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit größer.

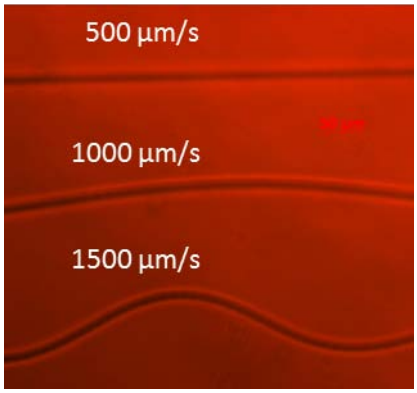


Abbildung 103: Nicht völlig ausgehärtete 5E Proben mit zufällige Krümmungen der eingeschrieben Lichtwellenleiter.

Aus den hergestellten Proben konnten keine Querschnitte gewonnen werden. Die Charge 5E wurde nicht weiter getestet und verworfen.

Strukturierungsergebnisse Hybridmaterial 5F

Tabelle 5: Molare Precursorverhältnisdes Hybrid Materials 5F.

Probe	**5F**
MAPTMS	10
Zr(OPr)4	2.5
MAAH	1.25

Die auf 5B, 5C, 5E angewandte Strukturierungsmethode wurde ebenfalls auf 5F angewendet. Das molare Precursorverältnis von 5F ist in Tabelle 5 angegeben. Es zeigte sich ein größeres Strukturierungsfenster gegenüber 5B. Es konnte ein deutlicher Phasenkontrast bis zu einer Strukturierungsgeschwindigkeit von 10000 µm/s festgestellt werden. Eine Phasenkontrastaufnahme des gesamten Strukturierungsbereichs ist in Abbildung 104 dargestellt.

Abbildung 104: Phasenkontrastaufnahme 5F 500µm/s bis 10000 µm/s.

Die nachfolgendeAbbildung 105 zeigt einen kompletten Querschnitt einer 5F-Probe. Es sind aktive Lichtwellenleiterquerschnitte bis zu einer Strukturierungsgeschwindigkeit von 4000 µm/s zu erkennen. Diese Probe zeigte außerordentlich gleichmäßige Bruchflächen an beiden Seiten des Querschnitts. Dadurch war es möglich mit Hilfe des Mikroskopkondensors in bis zu acht Lichtwellenleiter gleichzeitig Licht einzukoppeln. Es konnten durch genauere abschnittsweise Betrachtung des Querschnitts im Mikroskop Lichtwellenleiter bis zu einer Strukturierungsgeschwindigkeit von 6500 µm/s beobachtet werden.

Abbildung 105: Querschnitt 5F von links nach rechts 500 µm/s bis 10000 µm/s zu sehen sind Querschnitte bis 6500 µm/s 5x Objektiv.

Die schwarze Abschattung des ersten Lichtwellenleiters(siehe Abbildung 106) lässt auf einen verbrannten Kern schließen. Diese Abschattung ist in der folgenden Detailansicht deutlicher zu erkennen. Bei einer Strukturierungsgeschwindigkeit von 500 µm/s kann es auf Grund des geringen Vorschubs und der hohen Intensität im Zentrum des Fokuspunktes zu einer Absorption und folglich zu einer Zerstörung des Materials im Kernbereich kommen.

Abbildung 106: Detailansicht der Lichtwellenleiter in 5F bis 2500 µm/s.

Die Abnahme des Durchmessers mit zunehmender Strukturierungsgeschwindigkeit des Sol-Gel Hybridmaterials5F ist in Abbildung 107 dargestellt.

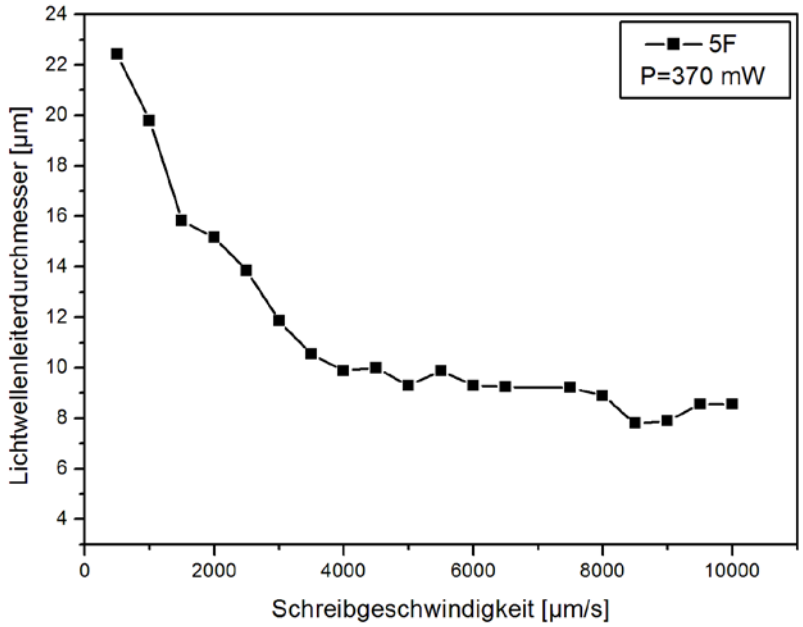


Abbildung 107: Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5F.

Vergleich der Prozessfenster

Um die Leistungsfähigkeit der Materialien zu vergleichen wurden die einzelnen Strukturierungsgeschwindigkeitsverhalten in einem Diagramm zusammengefasst. Das Strukturierungsfenster des Materialsystems 3 wurde ebenfalls in das Diagramm in eingefügt (sieheAbbildung 108).

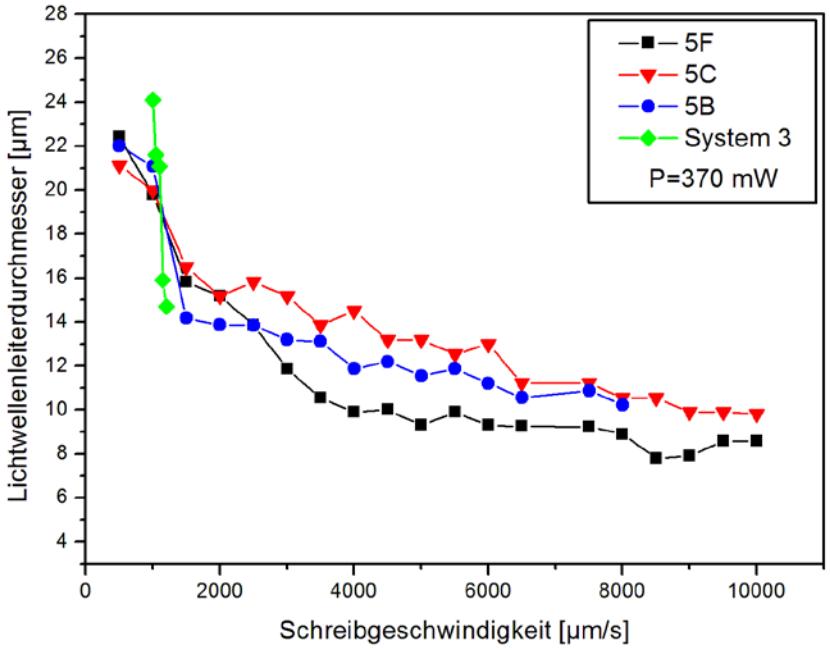


Abbildung 108: Zeigt die Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit der Strukturierungsgeschwindigkeit für die getesteten Hybridmaterialien.

Im Vergleich mit den Hybridmaterialien 5B, 5C und 5F zeigt Materialsystem 3 ein deutlich schmälern Strukturierungsbereich. Bei den Hybridmaterialien zeigten 5B und 5C bei hohen Schreibgeschwindigkeiten einen weniger starken Abfall des Lichtwellenleiterdurchmessers. Zwar konnten in 5B Lichtwellenleiter nur bis zu einer Geschwindigkeit von 8000 µm/s generiert werden.Der Durchmesser der Lichtwellenleiter im Bereich von 500 bis 8000 µm/s lag immer über 10 µm. Ein Lichtwellenleiterdurchmesser ≤ 10 µmerschwert das Einkoppeln bei nachfolgenden Dämpfungsmessungenbereits erheblich. Aus diesem Grund wurden die Dämpfungsmessungen in dieser Arbeit auf die Proben 5B und 5C beschränkt.

Dämpfungsmessungender Hybridmaterialien 5B und 5C

Die Dämpfungsmessungen wurden von Robert Copperwhite an der Dublin City University im Rahmen des ERA-SPOT Projektes durchgeführt. Die dazu benötigten Probenwurden bei einer Laserleistung von 370 mW gemessen am Laserausgang und Strukturierungsgeschwindigkeiten von 500 µm/s bis 10000µm/s strukturiert. Dies entspricht dem Standard Strukturierungsverfahren, welches bei den Hybridmaterialien eingesetzt wurde. Zur Messung der optischen Dämpfung wurde in beiden Proben Licht mit einer Wellenlänge

von 635 nm eingekoppelt. Es wurde die Dämpfung an jeweils 5 Proben mit Hilfe einer Bild basierenden Streulichtanalyse gemessen und gemittelt. Dazu wurde mit Hilfe einer CCD-Kamera ein Bild parallel zur Oberfläche der Probe erzeugt. Diese Methode basiert auf der Annahme das die Intensität des Streulichtes entlang der Propagationsrichtung des Lichtwellenleiters, proportional zur der im Lichtwellenleiter eingekoppelten Intensität ist. Mit Hilfe einer Bildanalyse Software (ImageJ) kann so der Dämpfungswert der betrachteten Probe ermittelt werden. Abbildung 109zeigt die zur Messung erzeugten Aufnahmen einer „5B“ Probe. Man erkennt in den Aufnahmen deutlich die Propagationsrichtung des Lichtwellenleiters.

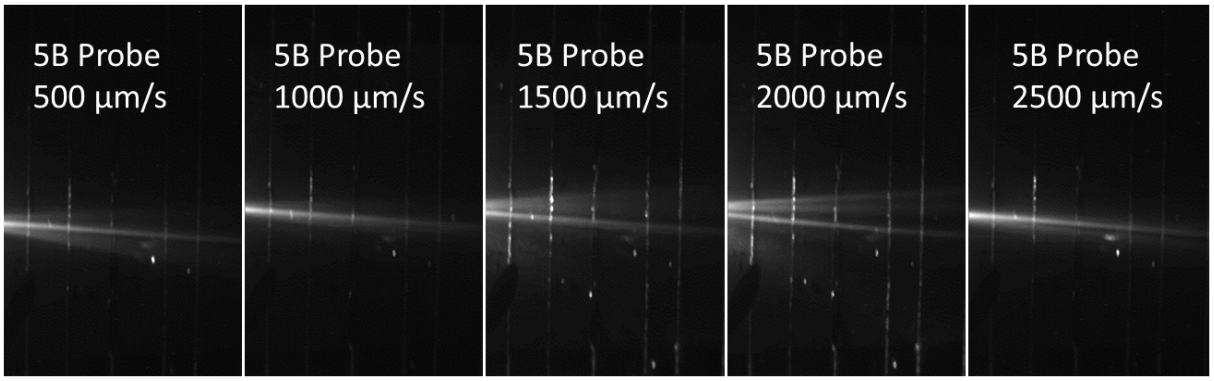


Abbildung 109: Bild basierende Streulichtanalyse zur Dämpfungsmessung an einer 5B Probe.

Für 5B ergab sich ein Dämpfungswert von 2.83 dB/cm ±0.18 dB/cm gemessen bei 635 nm. Der Dämpfungswert der Lichtwellenleiter blieb über den gesamten Strukturierungsbereich von 500 µm/s bis 10000 µm/s nahezu unverändert. Für die untersuchten Proben des Hybridmaterials 5C ergab sich eine Dämpfung von ca. 3 dB/cm ±1dB/cm über den gesamten Strukturierungsbereich. Zum Vergleich der Dämpfungswerte und der Schreibgeschwindigkeiten sind in Tabelle 6 die aus der Literatur bekannten Materialien nochmals aufgeführt.

Tabelle 6: Materialien und Dämpfungswerte aus der Literatur

Materialien aus der Literatur	**Strukturierungsgeschwindigkeit [µm/s]**	**Dämpfungswert [dB/cm]**	**Gemessen bei einer Wellenlänge [nm]**
PMMA [49]	200 µm/s	4.2	632.8

Materialien aus der Literatur	Strukturierungsgeschwindigkeit [µm/s]	Dämpfungswert [dB/cm]	Gemessen bei einer Wellenlänge [nm]
ORMOCER®	333 µm/s	0.2	850
PDMS (quellen)[50]	333 µm/s	2,3	594
PDMS (direkte Mischung)[51]	333 µm/s	1.69	nicht angegeben

Zusammenfassung

Zweiphotonenlithographie-Anlage (M3D)

Die für die M3D gewählte Belichtungsstrategie ermöglichte die Realisierung einer äußerst flexiblen und vielseitig einsetzbaren Zweiphotonenlithographie-Anlage. Mit der M3D gelang es die unterschiedlichen Anforderungen die bei der Strukturierung von Lichtwellenleitern und der Strukturierung von hochauflösenden Strukturen auftreten gerecht zu werden.

Durch die Optimierungen am optischen Aufbau des Scanners konnte ein flexibles und einfach zu montierendes Zylinderlinsenteleskop zur Strahlanpassung in den Strahlengang implementiert werden. Durch die Strahlanpassungsoptik konnte die starke Elongation der Lichtwellenleiterquerschnitte beseitigt werden und Lichtwellenleiter mit zirkularen Querschnitten im Bereich von ~20 µmrealisiert werden. Die Schreibgeschwindigkeiten konnten durch die Verwendung von entsprechenden Luftlagerachsen und den Einsatz eines neuentwickelten Femtosekunden Laseroszillators der Firma High-Q deutlich erhöht werden. Die maximale Verfahrgeschwindigkeit der in der M3D eingesetzten Luftlagerachsen beträgt 300 mm/s. Bei der Strukturierung von Lichtwellenleitern konnte eine maximaleSchreibgeschwindigkeit von 10 mm/s (Materialsystem 5, Sol-Gel Hybridmaterial) erreicht werden. Das Bauvolumen der M3D beträgt 150 mm x 100 mm x 100 mm. Durch die Überarbeitung des Kameraaufbaus konnte die Bildqualität der Online-Beobachtung verbessert werden und die Anzahl der benötigten Spiegel verringert werden. Durch den neuen Kameraufbau konnten die breitbandig reflektierenden Silberspiegel durch dielektrische Spiegel ersetz werden und dadurch die Verluste im Strahlengang des Scanners minimiert werden.

Strukturierte Materialien

Durch die hohen erzielbaren Schreibgeschwindigkeiten zeichneten sich vor allem Sol-Gel Hybridmaterialien (System 5) gegenüber allen anderen Materialsystemen aus. Im Gegensatz zu System 5 (Strukturierungsgeschwindigkeiten bis zu 10000 µm/s) fiel bei System 3 (PDMS basierenden) die maximale Strukturierungsgeschwindigkeit mit 1200 µm/s deutlich

geringeraus. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in der thixotropen Formulierung des Systems 3 der Gelpunkt langsamer erreicht wird als in System 5. Ist der Gelpunkt erreicht treten Kettenabbruchsreaktionen seltener auf, wodurch die Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion erhöht wird.

Ein weiterer Vorteil der neuentwickelten Materialsysteme 3 und 5 liegt in der einfachen Probenherstellung dieser Materialien verglichen mit Materialsystem 1. So konnten die Prozessschritte bei den PDMS basierenden Materialsystemen von anfänglich 4 (System 1) auf 3 (System 3) reduziert werden. Bei den Sol-Gel Materialien konnte ein weiterer Prozessschritt eingespart werden.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich Durchsatz und optischer Dämpfung konnten mit der Formulierung 5B des Sol-Gel Hybridmaterials erzielt werden. Es konntenLichtwellenleiter mit Schreibgeschwindigkeiten von 500 µm/s bis 8000 µm/s mit einer Dämpfung von 2.83 dB/cm strukturiert werden. Für das PDMS-basierende Materialsystem 3 lagen bis zum Ende dieser Arbeit noch keine Dämpfungsmessungen der strukturierten Lichtwellenleiter vor. Die maximale Schreibgeschwindigkeit des Systems 3 lag zwar deutlich unter der des Hybridsystems 5B, mit 1200 µm/s jedoch deutlich über den aus der Literatur bereits bekannten PDMS basierten Systemen 1 und 2 (333 µm/s).

In der nachfolgenden Tabelle 7sind die wesentlichen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien hinsichtlich Phasenkontrast, Materialverhalten und Dämpfung abschließend zusammengefasst und bewertet.

Tabelle 7: Vergleich der Materialparameter und der Prozessgrößen

Material	**Phasen-kontrast**	**Anzahl der Prozessschritte**	**Materialverhalten**	**Prozess-fenster [µm/s]**	**Dämpfungs-werte [dB/cm]**
System 3	mittel	3	flexibel geringe Bruchdehnung	1000-1200	nicht gemessen
5B	hoch	3	glasartig spröd	500-8000	2.8±0.18
5C	hoch	3	glasartig spröd	500-10000	3.0±1

Material	Phasen-kontrast	Anzahl der Prozessschritte	Materialverhalten	Prozess-fenster [µm/s]	Dämpfungs-werte [dB/cm]
5E (verworfen)	hoch	3	glasartig spröd	nicht ermittelt	nicht gemessen
5F	hoch	3	glasartig spröd	500-10000	nicht gemessen

ORMOCER® bietet mit 0.02 dB/cm bei 850 nmzwar einen geringe Dämpfungswert und mit 0.03 einen ausreichend hohen Brechungsindexhub, verglichen mit den Materialsystemen 3 und 5, ist die Langzeitstabilität des Brechungsindexhubsjedoch nicht gewährleistet. Die Langzeitstabilität des Brechungsindexhubs wird in System 3 durch die UV-Aushärtung des Restmonomers gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil von System 3 gegenüber ORMOCER® liegt in der mechanischen Flexibilität des PDMS basierenden Materialsystems. Durch diese Flexibilität kann ein Abplatzen oder Ablösen, der auf das PCB aufgetragenen Trägerschichtwährend einer mechanischen Beanspruchung des Boards verhindert werden. Das Sol-Gel Hybridmaterial ist verglichen mit System 3 deutlich spröder und weist ähnliche mechanische Eigenschaften wie ORMOCER® auf. Der Brechungsindexhub ist mit 0.01 zwar geringer und der Dämpfungswert mit ca. 2.83 dB/cm deutlich höher verglichen mit ORMOCER®, jedoch konnten mit diesem Materialsystem die höchsten Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 10000 µm/s erzielt werden.

Das in dieser Arbeit strukturierte Sol-Gel Hybridmaterial bietet vielversprechende Voraussetzungen für einen zukünftigen industriellen Einsatz der Zweiphotonenlithographie zur Herstellung von Lichtwellenleitern. Die Verbesserung der Dämpfungseigenschaften des Sol-Gel Hybridmaterials sollte Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Anhang

Tabelle 8: Zu Abbildung 79 Ausdehnung des Voxels (Lichtwellenleiterquerschnitt) über den Verstellweg der Mikrometerschraube.

Stellbereich	Lichtwellenleiterausdehnung in X-Richtung [µm]	Lichtwellenleiterausdehnung in Z-Richtung [µm]	Lichtwellenleiterdruchmesser laut Simulation [µm]
2,5	32	21	-
3	26,5	20,6	20
3,3	20,4	20,4	20,5
3,5	18,4	19,1	-
3,7	17,0	18,9	-
4	-	-	20,8
5,4	25,7	50,8	-

Tabelle 9: Zu **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmesser mit der Strukturierungsgeschwindigkeit für die getesteten Hybridmaterialien.

Schreibgeschwindigkeit in [µm/s]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5B [µm]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5C [µm]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5F [µm]
500	22,0	21,12	22,42
1000	21,1	19,97	19,79
1500	14,2	16,49	15,83
2000	13,9	15,18	15,17
2500	13,8	15,83	13,85
3000	13,2	15,17	11,87
3500	13,10	13,85	10,55
4000	11,9	14,51	9,89
4500	12,20	13,19	10,00
5000	11,55	13,19	9,30
5500	11,87	12,53	9,89
6000	11,21	13,00	9,30
6500	10,55	11,21	9,25
7000	10,88	11,21	9,20
7500	10,88	11,20	9,23

Schreibgeschwindigkeit in [µm/s]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5B [µm]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5C [µm]	Lichtwellenleiterdurchmesser in 5F [µm]
8000	10,23	10,55	8,89
8500	-	10,55	7,80
9000	-	9,89	7,91
9500	-	9,89	8,57
10000	-	9,81	8,57

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Herstellungsprinzip von Lichtwellenleiter mittels Zweiphotonenlithographie. .. 1

Abbildung 2: Prinzipskizze des Stereolithographie Prozesses.[2] 3

Abbildung 3: Auszug aus der Dissertation von Maria Göppert-Mayer mit dem Titel „Über Elemtarakte mit zwei Quantensprüngen“.[4] 5

Abbildung 4: Auszug aus dem von W.Kaiser und C.G.B. Garrett publizierten Artikel zur ersten experimentellen Bestätigung der Zweiphotonenabsorption.[5] 6

Abbildung 5: Abhängigkeit des Polymerisationsvolumens von der Laserintensität bei der Zweiphotonenpolymerisation.[8] 7

Abbildung 6: Geöffneter Ti:Sa Femtosekundenlaser der Firma High-Q Lasers. In den Bildern ist deutlich das grüne Leuchten des frequenzverdoppelten Nd:YAG Pumplasers zu erkennen. 8

Abbildung 7: Moden mit synchronisierten Phasen und identisches Amplituden.[11] 9

Abbildung 8: Prinzipskizze der Ausnutzung des Kerr-Effektes zur Erzeugung von ultrakurzen Pulsen.[14] 10

Abbildung 9: Zunahme der Reflektivität eines SESAM mit der Pulsenergie.[13] 11

Abbildung 10: Schematische Skizze eines ultrakurz gepulsten Laseroszillators mit einem SESAM.[17] 12

Abbildung 11: Prinzip Skizze eines konfokalen Lasermikroskops.[19] 13

Abbildung 12: Prinzip der radikalischen Polymerisation.[21] 14

Abbildung 13: Fluoreszenzaufnahmen und Darstellung der Energieniveaus bei a Einphotonenabsorption und b Zweiphotonenabsorption.[22] 15

Abbildung 14: Darstellung der Energieniveaus bei Einphotonen- (UV-CW-Laser) und Zweiphotonenlithographie (NIR pulsed Laser). Abbildung rechts zeigt die Intensitätsverteilung über die bestrahlte Länge.[26] 16

Abbildung 15: 2PP Mikrosturkturen (a) Linie mit einer Auflösung von unter 30 nm. (b) Makroskopische Struktur (Photonischer-Kristall) bestehend aus einzelnen Elementen mit Durchmessern von unter 100 nm.[26] 17

Abbildung 16: Netzartige 3D-Strukturen für die Zellforschung.[31] 18

Abbildung 17: Optisch angetriebene Mikropumpe.[32] 18

Abbildung 18 Modell des Eifelturms im Maßstab 1:3.000.000.[33] 19

Abbildung 19: Zeigt unterschiedliche 2PP Belichtungsstrategie und die prinzipielle Anordnung der Fokussierungsoptik und der Probe.[34] 19

Abbildung 20: schematische Darstellung eines 2PP Aufbaus mit Galvanoscanner.[35] 20

Abbildung 21: Der Scanneraufbau der M3D Zweiphotonenlithographie-Anlage. 21

Abbildung 22: Methoden zum Einschreiben von Lichtwellenleitern in transparenten Materialien.[39] 23

Abbildung 23: a) Phasenkontrast Aufnahme von LWL in Glas. Die Detaildarstellung zeigt einen Lichtwellenleiterquerschnitt. b) zeigt das Strahlprofil und Nahfeldaufnahme eines LWL in Borosilikiat-Glas[38] 24

Abbildung 24: Phasenkontrast Aufnahme von Lichtwellenleitern innerhalb verschiedener Gläser, erzeugt mit einem verstärkten Femtosekundenlaser-Systems.[43] 25

Abbildung 25: Die Mikroskopaufnahmen zeigen einen (a) Querschnitt und (b) die entsprechende Längsansicht eines Lichtwellenleiters in PMMA[45]. 25

Abbildung 26: Lichtwellenleiterquerschnitte in PMMA erzeugt mit einem kHz Lasersystem und Einsatz einer Schlitzblende.[37] 26

Abbildung 27: Lichtwellenleiter in modifizierter Silikonmatrix in einer Tiefe von 6 µm. Die Pulsanzahl pro Fokusvolumen ist jeweils unten angeführt [47]. 27

Abbildung 28: Prinzipskizze des Strukturierungsprozedur in ORMOCER®.[49] 28

Abbildung 29: Lichtwellenleiter Array in ORMOCER®.[49] 29

Abbildung 30: Darstellung der optischen Verluste in dB/cm in 0.1-3cm, 3-6cm, 6-9cm and 9-12cm Weglänge bei Raumtemperatur.[49] 29

Abbildung 31: Querschnitte in RT601 nach Abziehen des Restmonomers (AIB/BDA). Schreibgeschwindigkeit 10 mm/min, Laserleistung 240 µW. [21] 30

Abbildung 32: Querschnitt einer Silikonprobe mit Lichtwellenleitern mit Durchmessern im Bereich von 20 µm.[51] 31

Abbildung 33: Konturplot der Intensitätsverteilung im Fokus eines 20x 0.4 NA Objektives. 33

Abbildung 34: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus.[37] 34

Abbildung 35: Phasenkontrastaufnahme zweier Lichtwellenleiter mit und ohne Strahlanpassung. der X-Z Ebene und des Y-Z Querschnittes (a) ohne Schlitzblende und (b) mit eingefügter Schlitzblende.[54] 35

Abbildung 36: Anwendungsbeispiel von Zylinderlinsen zur Strahlquerschnittsformung und Kollimierung eines elliptischen Diodenlaserstrahles.[56] 36

Abbildung 37: Konturplot eines astigmatischen Gauß‘schen Strahl mit W_{0x}=1 und W_{0y}=3 und z_0=100.[57] 37

Abbildung 38: Optischer Aufbau mit Hilfe eines Zylinderlinsen Teleskops zur Strukturierung von Lichtwellenleitern.[57] 38

Abbildung 39: Phasenkontrastaufnahme eines LWL in der X-Y Ebene und b) der Querschnitt des Wellenleiters in der Y-Z Ebene, hergestellt mittels astigmatischer Strahlfokussierung. [57]38

Abbildung 40: Zeigt die erste vollständige 3D-Struktur. Diese wurde mit einem 63x Zeiss Objektiv, und einer Leistung P = 20 mW und einer Strukturierungsgeschwindigkeit von v = 66 µm/s erzeugt. 40

Abbildung 41: Prinzipieller Aufbau eines akusto-optischen Modulators.[60] 41

Abbildung 42: Befestigungs und Montagevorichtung des AOM im Strahlengang der M3D.. 42

Abbildung 43: Schematische Skizze des gesamten optischen Aufbaus der M3D. Dargestellt ist der AOM und die nachfolgende Leistungsregulierung, bestehend aus einer λ/2 Platte und einem Strahlteilerwürfel.[63] 43

Abbildung 44: Prinzip der Drehung der Polarisationsrichtung durch eine λ/2-Platte [64]. 44

Abbildung 45: Zeigt eine aus der AGR-Serie des Herstellers Aerotech stammende Drehachse [65]. 44

Abbildung 46: Darstellung der Ablenkung verschiedener Polarisationsrichtungen durch einen polarisierender Strahlteilerwürfel.[66] 44

Abbildung 47: Luftlagerachsen Kreuztisch ABL 1000 der Firma Aerotech.[67] 45

Abbildung 48: 3D-CAD Zeichnung des ursprünglichen Scanneraufbaus und der Kameraposition der M3D. 46

Abbildung 49: 3D-CAD-Zeichnung des Scanneraufbaus mit Cage-System. 47

Abbildung 50: Seitliche Ansicht des Scanneraufbaus mit Montagelöchern. 47

Abbildung 51: Photo des Scanneraufbaus der M3D. 48

Abbildung 52: 3D-Modell der überarbeiteten Kamerahalterung der M3D, mit Filterhalterung. 49

Abbildung 53: 3D-Modell des gesamten neuadaptierten Scanneraufbau mit Aerotech Luftlagerachsen Kreuztisch. 50

Abbildung 54: Chemische Strukturformel des Photoinitiators B3K. 52

Abbildung 55: Chemische Strukturformel des Photoinitiators B3FL. 52

Abbildung 56: Photoinitiator Screening-Test in Ethoxylierte Trimethylolpropan Triacrylat Ester / Trimethylol Propan Triacrylat (ETA/TTA), mit einer Initiator Konzentration von 6.3x10-6 mol PI/g Monomerformulierung.[68] 53

Abbildung 57: Chemische Strukturformel von Ethoxylierte Trimethylolpropan Triacrylat Ester. [24] 53

Abbildung 58: Chemische Strukturformel von Trimethylol Propan Triacrylat. [24] 53

Abbildung 59: Modell der Tower Bridge strukturiert in ETA/TTA+B3K mit Hilfe eines 100x Zeiss Objektivs mit v = 100 µm/s und P = 5 mW. 55

Abbildung 60: Skulptur von Alex Kiesling strukturiert in ETA/TTA+B3K mit Hilfe eines 100x Zeiss Objektivs mit v = 100 µm/s und P = 7 mW. 55

Abbildung 61 : Darstellung der Punktspreizfunktion einer Punktquelle durch ein einfaches optisches System. [71] 57

Abbildung 62: Messung der Form der Intensitätsverteilung und des Durchmessers des Laserstrahles am Scannereingang der M3D. 58

Abbildung 63: Punktspreizfunktion entlang der optischen Achse, im Fokus eines 20x Objektivs. 58

Abbildung 64: Stark elongierte Lichtwellenleiterquerschnitte im Probenquerschnitt (System-0) 59

Abbildung 65: Screenshot des Zemax Lens Data Editor. Dieser enthält die relevanten Daten des optischen Systems 60

Abbildung 66: Spot-Diagramm des Strahles vor dem Eintritt in das Mikroskopobjektiv. Die Darstellungsebene beträgt 10000 x 10000 µm. 60

Abbildung 67: Optimiertes Zylinderlinsenteleskop mit f_1 = + 75 mm und f_2 = - 50 mm. 61

Abbildung 68: X-Z-False-Color der Punktspreizfunktion im Fokus einer idealen Linse mit f = 8.25 mm. 62

Abbildung 69: Y-Z-False Color Plot der Punktspreizfunktion, ebenfalls im Fokus einer idealen Linse mit f = 8.25 mm. 62

Abbildung 70: Zylinderlinsenteleskop im Scanneraufbau der M3D. 63

Abbildung 71: Strukturierung von 500 µm langen Linien in ETA:TTA, mit 100 µm/s und P=250 mW 64

Abbildung 72: Prinzipskizze des durchgeführten Voxeltests in ETA/TTA. 65

Abbildung 73: Linientest mit Zylinder Teleskop in ETA/TTA. Strukturiert mit einer Leistung von 250 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 100 µm/s 66

Abbildung 74: REM-Bild eines Linien- Querschnitts, der in ETA/TT+B3K mit einem Zylinderlinsen-Teleskop strukturiert wurde. Der Querschnitt zeigt einen Durchmesser von ca. 15 µm 66

Abbildung 75: Schematische Darstellung des Strukturierungsfensters. 67

Abbildung 76 Skizze des Glasprobenhalters zur Analyse der Lichtwellenleiterquerschnitte und der Ausrichtung der Probe 68

Abbildung 77: Abhängigkeit der Absorption von der Einschreibtiefe. Hier wurde die Einschreibtiefe um 15 µm pro Element erhöht. Bei einer Einschreibtiefe von 100 µm traten keine Absorptionen mehr auf. 69

Abbildung 78: Beispiele von Lichtwellenleiterquerschnitten für die Ermittlung der optimalen Stellung der Mikrometerschraube. 70

Abbildung 79: Zeigt die Ausdehnung des Voxels (Lichtwellenleiterquerschnitt) über dem Verstellweg der Mikrometerschraube. 71

Abbildung 80: Vergleich einer Querschnittsaufnahme eines Lichtwellenleiters mit dem Ergebnis der Simulation. 72

Abbildung 81: Zeigt die Überlagerung des realen Lichtwellenleiterquerschnitts mit der Simulation. In der Mikroskopaufnahme wurde der Rotanteil des Bildes herausgefiltert. 72

Abbildung 82: Zeigt die Überlagerung bei Unterdrückung des Blauanteils. 73

Abbildung 83: Verarbeitungsprozess des Materialsystems 1 75

Abbildung 84: Verarbeitungsprozess des Materialsystems 3. 77

Abbildung 85: Strukturierungsprozess des Acetoxy härtends Polysilioxan/Polyacrylat Lichtwellenleitermaterial 77

Abbildung 86: Zeigt eine am Joanneum Research von Valentin Satzinger strukturierten Probe a) eine Phasenkontrastaufnahme von strukturierten Lichtwellenleitern und b) die entsprechenden Querschnitte der Lichtwellenleiter. Die Strukturierungsgeschwindigkeit betrug 20 mm/min die entsprechenden Laserleistungen sind in a) angeführt. 78

Abbildung 87: Verarbeitungsprozess des Materialsystems 4. 80

Abbildung 88: Schematische Darstellung Herstellungsprozesses 2PP Lichtwellenleiter auf Basis von Silikonacrylat und Polyacrylat. 80

Abbildung 89 : Verarbeitungsprozess des Materialsystems 5. 82

Abbildung 90: Syntheseprotokoll für die photosensitiven Hybrid-Sol-Gel-Materialien. 83

Abbildung 91: Struktur des Photoinitiators Diethylaminobenzophenon. 84

Abbildung 92: Zeigt das Reservoir auf dem präpariertem Glassubstrat und das Aufraklen der Polysiloxaneformulierung. 85

Abbildung 93: Zeigt die Auswirkung einer unvollständig thixotropierten Matrix auf den strukturierten Lichtwellenleiter. 86

Abbildung 94: Probenquerschnitt, strukturiert mit 370 mW mit einer maximalen Strukturierungsgeschwindigkeit von 1200 µm/s. 86

Abbildung 95: Detailaufnahme des bei 1100 µm/s mit einer Laserleistung von 370 mW erzeugten Lichtwellenleiterquerschnittes. 87

Abbildung 96: Zeigt ein Feld von Lichtwellenleitern, die mit einer Leistung von 370 mW in einer Tiefe von 100 µm eingeschrieben wurden. Dabei wurde die Schreibgeschwindigkeit von anfänglich 500 µm/s pro Lichtwellenleiter um 500 µm/s erhöht. 88

Abbildung 97: Phasenkontrastaufnahme des erweiterten Strukturierungsbereichs. 89

Abbildung 98: 5C Probenquerschnitt im Bereich von 1000 µm/s bis 2000 µm/s. 89

Abbildung 99 Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmesser mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5C. 90

Abbildung 100: Phasenkontrastaufnahme einer 5B-Probe. Strukturierungsbereich von 500 µm/s bis 8000 µm/s. 91

Abbildung 101: Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5B. 91

Abbildung 102: Querschnitt einer 5B-Probe. 92

Abbildung 103: Nicht völlig ausgehärtete 5E Proben mit zufällige Krümmungen der eingeschrieben Lichtwellenleiter. 93

Abbildung 104: Phasenkontrastaufnahme 5F 500µm/s bis 10000 µm/s. 94

Abbildung 105: Querschnitt 5F von links nach rechts 500 µm/s bis 10000 µm/s zu sehen sind Querschnitte bis 6500 µm/s 5x Objektiv. 94

Abbildung 106: Detailansicht der Lichtwellenleiter in 5F bis 2500 µm/s. 94

Abbildung 107: Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit, in 5F. 95

Abbildung 108: Zeigt die Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmessers mit der Strukturierungsgeschwindigkeit für die getesteten Hybridmaterialien. 96

Abbildung 109: Bild basierende Streulichtanalyse zur Dämpfungsmessung an einer 5B Probe. 97

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Molare Precursorverältnisse der Hybrid Materialien. 83

Tabelle 2: Molare Precursorverältnis des 5C Hybrid Materials. 88

Tabelle 3: Molare Precursorverältnis des Hybrid Materials 5B. 90

Tabelle 4: Molare Precursorverältnis des Hybrid Materials 5E. 92

Tabelle 5: Molare Precursorverältnis des Hybrid Materials 5F. 93

Tabelle 6: Materialien und Dämpfungswerte aus der Literatur 97

Tabelle 7: Vergleich der Materialparameter und der Prozessgrößen 100

Tabelle 8: Zu Abbildung 84 Ausdehnung des Voxels (Lichtwellenleiterquerschnitt) über den Verstellweg der Mikrometerschraube. IV

Tabelle 9: Zu Abbildung 95 Abnahme des Lichtwellenleiterdurchmesser mit der Strukturierungsgeschwindigkeit für die getesteten Hybridmaterialien. IV

Literaturverzeichnis

1. Gebhardt, A. *Rapid Prototyping, 80-90*. (Carl Hanser, München: 2003).
2. Heller, C. *Biocompatible and Biodegradable Photopolymers by Additive Manufacturing: From Synthesis to in-Vivo Studies*. (Dissertation, TU Wien: 2010).
3. LaFratta, C.N., Fourkas, J.T., Baldacchini, T. &Farrer, R.A. Mehrphotonen-Mikrofabrikation. *Angewandte Chemie***119**, 6352-6374 (2007).
4. Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik***401**, 273-294 (1931).
5. Kaiser, W. & Garrett, C.G.B. Two-Photon Excitation in CaF2: Eu^2+. *Phys. Rev. Lett.***7**, 229 (1961).
6. Zenzie, H.H. & Moulton, P.F. Tunable optical parametric oscillators pumped by Ti:sapphire lasers. *Opt. Lett.***19**, 963-965 (1994).
7. Moulton, P.F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al_2O_3. *Journal of the Optical Society of America B***3**, 125 (1986).
8. Passinger, S. *Two-Photon Polymerization and application to Surface Plasmon Polaritons*. (CuvillierVerlagGöttingen: Hannover, 2008).
9. Lee, K.-S., Kim, R.H., Yang, D.-Y. & Park, S.H. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization.*Progress in Polymer Science***33**, 631-681 (2008).
10. Jesse, K. *Femtosekundenlaser: Einfuhrung in Die Technologie Der Ultrakurzen Lichtimpulse, 17*. (Springer: 2005).
11. Kneubühl, F.K. & Sigrist, M.W. *Laser, 201-205*. (Vieweg+Teubner Gabler Wissenschaftsverlage, Wiesbaden: 2008).
12. Meschede, D. *Optik, Licht und Laser, 529*. (Vieweg+Teubner Gabler Wissenschaftsverlage, Wiesbaden: 2008).
13. Keller, U. Recent developments in compact ultrafast lasers.*Nature***424**, 831-838 (2003).
14. Hooker, S. & Webb, C. *Laser Physics, 219*. (Oxford University Press, New York: 2010).
15. Penzkofer, A. &Bäumler, W. Saturable Absorption Dynamics of DODCI in CW Femtosecond Dye Lasers. *Proceedings of the International Conference on Lasers '91* 890-897 (1991).
16. Kartner, F.X., Jung, I.D. & Keller, U. Soliton mode-locking with saturable absorbers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics***2**, 540-556 (1996).
17. Keller, U. &Südmeyer, T. Ultrafast Laser Oscillators in the Thin Disk Geometry. *Optik&Photonik***3**, 39-44 (2008).
18. Frowein, H. Titan-Saphir Laser. *Optik&Photonik***2**, 48-53 (2007).
19. Pawlicki, M., Collins, H.A., Denning, R.G. & Anderson, H.L. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl***48**, 3244-3266 (2009).
20. Wiskamp, V. *Einführung in die makromolekulare Chemie, 14*. (Harri Deutsch: Frankfurt am Main, 1999).

21. Inführ, R.C. *Mechanisch Flexible Wellenleitermaterialien für die 3D-Strukturierung mit 2-Photonen-Polymerisation*. (Dissertation, TU Wien: 2008).

22. Cahalan, M.D., Parker, I., Wei, S.H. & Miller, M.J. Two-photon tissue imaging: seeing the immune system in a fresh light. *Nat. Rev. Immunol.***2**, 872-880 (2002).

23. Sun, H. &Kawata, S. Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication.*ChemInform***36**, 1522-2667 (2005).

24. Pucher, N. *et al.* Structure−Activity Relationship in D-π-A-π-D-Based Photoinitiators for the Two-Photon-Induced Photopolymerization Process. *Macromolecules***42**, 6519-6528 (2009).

25. Li, Q., Wu, S.S.H. & Chou, K.C. Subdiffraction-limit two-photon fluorescence microscopy for GFP-tagged cell imaging. *Biophys.J***97**, 3224-3228 (2009).

26. Maruo, S. &Fourkas, J.T. Recent progress in multiphotonmicrofabrication.*Laser & Photonics Reviews***2**, 100-111 (2008).

27. Oubaha, M. *et al.* Influence of hybrid organic–inorganic sol–gel matrices on the photophysics of amino-functionalized UV-sensitizers. *Journal of Materials Science***46**, 400-408 (2010).

28. Schmidt, V. Two-photon 3D lithography: A Versatile Fabrication Method for Complex 3D Shapes and Optical Interconnects within the Scope of Innovative Industrial Applications. *JLMN***2**, 170-177 (2007).

29. Lehnert, D. *et al.* Cell behaviour on micropatterned substrata: limits of extracellular matrix geometry for spreading and adhesion. *Journal of Cell Science***117**, 41 -52 (2004).

30. Lee, S.-H., Moon, J.J. & West, J.L. Three-dimensional micropatterning of bioactive hydrogels via two-photon laser scanning photolithography for guided 3D cell migration. *Biomaterials***29**, 2962-2968 (2008).

31. Klein, F. *et al.* Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements. *Adv. Mater. Weinheim***22**, 868-871 (2010).

32. Maruo, S. & Inoue, H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication. *Appl. Phys. Lett.***89**, 144101 (2006).

33. Nanoscribe GmbH: True 3D Laser Lithography - 3D Micro Rapid Prototyping. (2011).auf <http://www.nanoscribe.de/de/anwendungen/3d-mikro-rapid-prototyping>

34. Houbertz, R., Steenhusen, S., Stichel, T. &Sextl, G. Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses. *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission* 583-608 (2010).

35. Ostendorf, A. &Chichkov, B. Two-Photon Polymerization: A New Approach to Micromachining. *Photonics Spectra***40**, 72-80 (2006).

36. Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N. &Hirao, K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Opt. Lett.***21**, 1729-1731 (1996).

37. Sowa, S., Watanabe, W., Tamaki, T., Nishii, J. &Itoh, K. Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses. *Opt. Express***14**, 291-297 (2006).

38. Schaffer, C.B., Brodeur, A., Garcia, J.F. & Mazur, E. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy. *Opt. Lett.***26**, 93-95 (2001).

39. Gattass, R.R., Cerami, L.R. & Mazur, E. Optical waveguide fabrication for integrated photonic devices. *Proceedings of the International Workshop on Optical and Electronic Device Technology for Access Network* 51-60 (2005).

40. Shoji, S., Kawata, S., Sukhorukov, A.A. &Kivshar, Y.S. Self-written waveguides in photopolymerizable resins. *Optics Letters***27**, 185-187 (2002).

41. Kamata, M. &Obara, M. Control of the refractive index change in fused silica glasses induced by a loosely focused femtosecond laser. *Applied Physics A: Materials Science & Processing***78**, 85-88 (2004).

42. Sikorski, Y. *et al.* Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses. *Electron.Lett.***36**, 226-227 (2000).

43. Miura, K., Qiu, J., Inouye, H., Mitsuyu, T. &Hirao, K. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. *Appl. Phys. Lett.***71**, 3329 (1997).

44. Osellame, R. *et al.* Optical properties of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti:sapphire femtosecond oscillator. *Opt. Express***13**, 612-620 (2005).

45. Richardson, M.C. Femtosecond laser microstructuring and refractive index modification applied to laser and photonic devices. *Proceedings of SPIE* 18-27 (2004).

46. Zoubir, A., Lopez, C., Richardson, M. & Richardson, K. Femtosecond laser fabrication of tubular waveguides in poly(methyl methacrylate). *Opt. Lett.***29**, 1840-1842 (2004).

47. Nakamura, S. Femtosecond Laser Direct Writing of Optical Waveguides in Silicone Film. *JLMN***2**, 189-193 (2007).

48. Schmid, G., Leeb, W.R., Langer, G., Schmidt, V. &Houbertz, R. Gbit/s transmission via two-photon-absorption-inscribed optical waveguides on printed circuit boards. *Electronics Letters***45**, 219-221 (2009).

49. Houbertz, R., Satzinger, V., Schmid, V., Leeb, W. & Langer, G. Optoelectronic printed circuit board: 3D structures written by two-photon absorption. *Proceedings of SPIE***7053**, (2008).

50. Inführ, R. *et al.* Functional polymers by two-photon 3D lithography. *Applied Surface Science***254**, 836-840 (2007).

51. Bichler, S. *et al.* Two-photon patterning of optical waveguides in flexible polymers. *Proceedings of SPIE***7413**, (2009).

52. Mudry, E., Le Moal, E., Ferrand, P., Chaumet, P.C. &Sentenac, A. Isotropic Diffraction-Limited Focusing Using a Single Objective Lens. *Phys. Rev. Lett.***105**, 203903 (2010).

53. Laufer, G. *Introduction to Optics and Lasers in Engineering*. **41**, (Cambridge university Press, New York: 1996).

54. Ams, M., Marshall, G., Spence, D. &Withford, M. Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses. *Opt. Express***13**, 5676-5681 (2005).

55. Ya, C. *et al.* 3D MicrostructuringInsideFoturan Glass by Femtosecond Laser. *RIKEN Rev* 101-106 (2003).

56. Newport. *Strahlformung mit Zylinderlinsen* (2011).auf <http://www.newport.com/Strahlformung-mit-Zylinderlinsen/144888/1031/content.aspx>

57. Osellame, R. *et al.* Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams. *J. Opt. Soc. Am. B***20**, 1559-1567 (2003).

58. Diez-Blanco, V., Siegel, J., Ferrer, A., Ruiz de la Cruz, A. & Solis, J. Deep subsurface waveguides with circular cross section produced by femtosecond laser writing. *Appl. Phys. Lett.***91**, 051104 (2007).

59. Boyd, R.W. *Nonlinear optics*. (Elsevier/Academic Press, Amsterdam [u.a.]: 2008).

60. Liu, J.-M. *Photonic Devices, 390*. (Cambridge university Press, New York: 2005).

61. Paul, H. *Photonen : Eine Einfu¨hrung in die Quantenoptik* (Teubner, Stuttgart: 1999).

62. AA optoelectronic. *AA optoelectronic, Radio frequency and Acousto optic devices* (2011).auf <http://opto.braggcell.com/>

63. Torgersen, J. *In-Vivo-Writing Using Two-Photon-Lithography*. (Diplomarbeit, TU-Wien: 2010).

64. Del Mar Photonics. *Half Waveplates* (2011).auf <http://www.dmphotonics.com/Waveplates/Half%20Waveplates.htm>

65. Aerotech. *Worm-Driven Rotary Stage* (2011).auf <http://www.aerotech.com/products/stages/AGR.html>

66. Thorlabs. *Polarizing Beamsplitter Cubes* (2011).auf <http://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=739>

67. Aerotech. *ABL1000 Air Bearings Stages* (2011).auf <http://www.aerotech.com/products/airbearing/abl1000.html>

68. Li, Z. *et al.* Synthesis and structure-activity relationship of several aromatic ketone-based two-photon initiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry***49**, 3688-3699 (2011).

69. Cumpston, B.H. *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature***398**, 51-54 (1999).

70. Gu, M. *Advanced optical imaging theory*,*37*. (Springer, New York: 2000).

71. Hecht, E. *Optik*. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München: 2005).

72. Kumpfmüller, J.T. *Strukturierung Polysiloxan-Basierender Wellenleitermaterialien Mittels 2-Photonen-Induzierter Polymerisation*. (Diplomarbeit, TU-Wien: 2010).

Lebenslauf

LEBENSLAUF

Angaben zur Person

Nachname / Vorname	**Stadlmann Klaus**
Adresse	Wiener Neustädter Straße 14, 2514 Traiskirchen, Österreich
Telefon	+43 676 50 42 014
E-Mail	kstad@mail.tuwien.ac.at
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	20.06.1983

Lehrtätigkeiten

2008	Lehrtätigkeit am WIFI-Wien, Titel der Vorlesung: Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (Prüfungsfach)
2010	Lehrtätigkeit am WIFI-Wien, Titel der Vorlesung: Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (Prüfungsfach) Lehrtätigkeit am WIFI-Wien, Titel der Vorlesung: Einführung in die Rapid Prototyping Technologie Lehrtätigkeit an der FH-Technikum Wien, Titel der Vorlesung: Rapid Prototyping (Prüfungsfach)

Schul- und Berufsbildung

2008 bis heute	Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften an der TU Wien, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Arbeitsgruppe von Prof. Stampfl Thema:*Herstellung von Lichtwellenleitern mittels Zwei Photonen Lithographie* Voraussichtlicher Abschluss im Oktober 2011
2003 – 2008	Studium an der TU Wien, Studienrichtung Maschinenbau, Abschluss mit Auszeichnung Titel der Diplomarbeit:*Entwicklung einer Orthese zur Unterstützung und Messung des Momentenverlaufes des Sprunggelenkes in der Rehabilitation*
2001 - 2002	Reifeprüfung an der HTL Mödling Abschlussarbeit:*Entwicklung einer Feinjustage und Kalibriereinrichtung für einen Heimkino Projektor der Firma Philips*
1998 - 2002	Schüler der HTL Mödling, Abteilung für Mechatronik

Persönliche Fähigkeiten und Kompetenzen

Muttersprache	Deutsch
Sonstige Sprache(n)	Englisch