UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

VINICIUS TRIBUZI RODRIGUES PINHEIRO GOMES

"Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons"

São Carlos

2009

VINICIUS TRIBUZI RODRIGUES PINHEIRO GOMES

"Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Gomes, Vinicius Tribuzi Rodrigues Pinheiro.

Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fotons./ Vinicius Tribuzi Rodrigues Pinheiro Gomes ; orientador Cleber Renato Mendonça.-- São Carlos, 2009.

105p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Absorção de dois fotons. 2. Fotopolimerização. 3. Microfabricação. I. Título.





Caixa Postal 369 13560-970 São Carlos, SP Av. Trabalhador São-carlense, 400 13566-590 - São Carlos, SP

> Fone/Fax: (16) 3373. 9777 www.ifsc.usp.br svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Vinicius Tribuzi Rodrigues Pinheiro Gomes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado em: 10/02/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Instituição: IFSC/USP

Assinatura Clebri Ronato Mindonya

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior Instituição: UFSCar

Assinatura

Prof. Dr. Luis Gustavo Marcassa

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Em homenagem à Prof.ª Dra. Isaide de Araújo Rodrigues, minha mãe, que sempre me deu o amor, apoio e compreensão sem os quais jamais teria chegado até aqui.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela orientação, compreensão, dedicação e paciência durante todos os anos em que foi meu orientador, pela amizade e pelas lições aprendidas desde os tempos de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti, pela amizade, e lições práticas no laboratório, pelas idéias e pela paciência de estar sempre disposto a ajudar.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio, pelas dicas, críticas e sugestões que ajudaram a melhorar este trabalho.

Ao colega Daniel Corrêa, pela ajuda, dicas e ensinamentos dentro e fora do laboratório e pelo apoio na realização dos experimentos e na confecção desta dissertação.

Ao colega de sala Marcos Roberto Cardoso, pela convivência agradável, pelo apoio, pelas dicas e sugestões dentro e fora do laboratório e pela ajuda na realização de alguns experimentos.

Agradeço à minha mãe, Isaide de Araújo Rodrigues, que me deu o estímulo inicial para iniciar este caminho e que me deu todo o apoio necessário para que prosseguisse e por todo o amor e carinho mesmo à distância.

À minha irmã, Clarissa, pelo carinho, paciência e compreensão mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, Arthur e Raul, pelo apoio indispensável mesmo que à distância.

A meu pai, Chico, que, mesmo sem me dar apoio quando parti, foi presença animadora nos momentos de descanso.

Aos meus tios Ridvan e Ivanwilson que me apoiaram e estimularam durante esses anos.

Agradeço a Deus, pelo meu caminho, e por todas as pessoas que nele estão ou estiveram, amigos ou inimigos.

Aos colegas do Grupo de Fotônica: Daniel Silva, Pablo, Jonathas, PH, Rafael (SUS), Erick e André pela convivência agradável, apoio no laboratório e sugestões.

Aos amigos da rua dois, de São Luis, que mesmo de muito longe sempre me apoiaram.

Aos amigos, novos e velhos, os presentes e os idos, os de perto e os de longe, que de alguma forma me ajudaram.

À Neila Venerando dos Reis, pelo apoio nas etapas finais deste período e pela ajuda indispensável em momentos críticos.

À Dr^a. Débora Balogh pela concessão de equipamento que ajudou nas medidas experimentais.

Às agencias financiadoras FAPESP e CNPq.

"Devemos julgar um homem mais pelas suas perguntas que pelas suas respostas."

Voltaire

Resumo

Neste trabalho usamos pulsos de femtossegundos na fabricação de estruturas poliméricas em escala microscópica, através da técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons. Graças ao confinamento espacial da polimerização, resultante do processo de absorção de dois fótons, este método permite a fabricação de microestruturas tridimensionais complexas, com alta resolução, visando diversas aplicações tecnológicas, de fotônica até biologia.

Inicialmente, desenvolvemos a técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons, desde a implantação da montagem óptica até a confecção dos sistemas de movimentação e controle do posicionamento do feixe laser. Através da fabricação e caracterização de microestruturas, produzidas em resinas acrílicas, o sistema foi aperfeiçoado permitindo a produção de microestruturas da ordem de 30 µm com razoável resolução espacial.

Uma vez que a maior parte das microestruturas reportadas na literatura são elementos passivos, ou seja, suas propriedades ópticas não podem ser controladas por meios externos, numa segunda etapa deste projeto produzimos microestruturas opticamente ativas. Neste caso, a microfabricação foi feita em resinas acrílicas dopadas Rodamina B, exibindo, portanto, fluorescência quando excitadas com luz de comprimento de onda em torno de 540 nm.

Finalmente, visando à produção eficiente de estruturas em escala milimétrica para aplicações biológicas, implementamos também um sistema de fotopolimerização via absorção de um fóton.

Palavras-chave: Absorção de dois fótons, fotopolimerização, microfabricação

Abstract

In this work we used femtosecond pulses to fabricate polymeric structures at microscopic scale, by using the two-photon photopolymerization technique. Due to the spatial confinement of the polymerization, provided by the two-photon absorption, this method allows for the fabrication of complex three-dimensional microstructures, with high resolution, aiming to several technological applications, from photonics to biology.

Initially, we developed the two-photon polymerization technique, from the optical setup to the mechanical systems to control the movement and positioning of the laser beam. Through the fabrication and characterization of microstructures, produced in acrylic resin, the apparatus was improved, allowing the fabrication of 30µm microstructures with reasonable spatial resolution.

Since most of the microstructures reported in the literature are passive elements that is, their optical properties cannot be altered by any external means, in a second stage of this project we fabricated optical active microstructures. In this case, the microfabrication was carried out in acrylic resins doped with Rodamine B, exhibiting, consequently, fluorescence when excited with light at 540 nm.

Finally, in order to efficiently produce milimetric structures for biological applications, we also implemented a one-photon polymerization setup.

Keywords: Two-photon absorption, microfabrication, photopolimrization

Lista de Figuras

Figura 2.1. Absorção de um e dois fótons (degenerada)	28
Figura 2.2. Processo linear e por 2 fótons. Confinamento espacial da excitação	30
Figura 2.3. Fluorescência excitada por absorção de um (acima) e dois fótons (abaixo)	31
Figura 3.1. Reação de criação de radicais livres Tipo I (acima) e Tipo II	38
Figura 3.2. Estrutura guímica do Lucirin TPO-L (acima).	38
Figura 3.3. Diferentes potências de limiar e dimensão da região fotopolimerizada.	40
Figura 3.4. Estrutura guímica das resinas SR-368 e SR-499.	43
Figura 3.5. Espectro de absorção do Lucirin TPO-L	46
Figura 3.6. Amostra montada sobre lâmina de microscópio	47
Figura 3.7. Amostra conforme está na montagem experimental	48
Figura 3.8. Aparato experimental esquematizado	50
Figura 3.9. Foto do aparato experimental	51
Figura 3.10. Cavidade do oscilador laser Ti: Safira	52
Figura 3.11. Espectro do laser em modo pulsado	53
Figura 3.12. Espelhos móveis	55
Figura 3.13. Ilustração de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas	56
Figura 3.14. Diferentes aberturas numéricas e profundidade de campo	57
Figura 3.15. Sistema de iluminação e objetiva	63
Figura 3.16. Procedimento de fabricação	65
Figura 4.1. Amostra das primeiras microestruturas fabricadas	69
Figura 4.2. Microscopia eletrônica de varredura das primeiras microestruturas cúbicas fabricadas	69
Figura 4.3. Imagem por microestrutura eletrônica de varredura de uma microestrutura piramidal para	
inclinações de 15° (a) e 25° (b)	70
Figura 4.4. Imagem de microscopia eletrônica de varredua para uma microestrutura cilíndrica	
observada a uma inclinação de 15°	71
Figura 4.5. Imagem de microscopia eletrônia de varredua para um cilindro oco visto a 15° (a) e a 25°	
(b) de inclinação	72
Figura 4.6. Microscopia eletrônica de varredura para uma microestrutura cônica oca, vista a 25° (a) e	=-
	73
Figura 4.7. Estrutura típica para a medida da espessura das linhas fotopolimerizadas em função da	70
energia do puiso e velocidade de varredura	/6
Figura 4.8. Variação da espessura das linnas fabricadas com a energia do pulso e velocidade de	
varredura. As linnas solidas nesta tigura foram colocadas apenas como gulas para a	77
Visualização dos resultados.	//
Figura 4.9. MICIOESITUIUTA VEISão Intermediana	00
rigura 4.10. MEV das microestruturas otimizadas. (a) estruturas vistas pro outro ariguio (b)	00
Figure 5.1. Estruture molecular de Podemine 610 ($Y = CIO4$)	00 01
Figura 5.1. Estitutura molecular da notamina 610 ($X = GO4^{-}$)	04 04
Figura 5.3. Imagens de microscopia de fluorescância de microestruturas cúbicas dopadas com	04
Rodamina	86
Figura 5.4. Imagens de microscopia de fluorescência de microestruturas cilíndricas dopadas com	00
Rodamina	87
Figura 6.1. Aparato experimental para fabricação por fotopolimerização por 1 fótop	
Figura 6.2. Imagem de microscopia óptica para paralelenínedos fabricados vias fotopolimerização por	
um fóton	93
Figura 6.3. Aparato experimental para fabricação por fotopolimerização por 1 fóton	94

Sumário

Capítulo 1 Introdução	11
Capítulo 2 Fundamentos da Fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F)	21
2.1 Histórico	21
2.2 Fundamentos da absorção por dois fótons (A2F)	23
2.3 Fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F)	32
Capítulo 3 Preparação das amostras e Aparato experimental	35
3.1 Fotopolimerização	35
3.1.1 Sistemas de polimerização por radicais livres	37
3.1.2 Sistemas de polimerização catiônica	41
3.2 Resina e Preparação das Amostras	42
3.2.1 Resina e Fotoiniciador	42
3.2.2 Preparação das Amostras para fabricação	47
3.3 Aparato Experimental	49
3.3.1 Oscilador laser Ti:Safira	51
3.3.2 Espelhos móveis e estágio de deslocamento	54
3.3.3 Objetivas de microscópio	56
3.3.4 Sistema de iluminação e câmera CCD	62
3.3.5 Programação em LabVIEW	64
Capítulo 4 Fabricação de microestruturas e aperfeiçoamento do aparato experimental	67
4.1 Fabricação de Microestruturas Passivas	67
4.2 Potência de limiar, fabricação de linhas e determinação da resolução	74
4.3 Análise das microestruturas e aprimoramento do processo de fabricação	78
Capítulo 5 Fabricação de Microestruturas Dopadas	83
5.1 Dopantes e preparação das amostras	83
5.2 Fabricação de microestruturas fluorescentes	85
Capítulo 6 Fabricação por fotopolimerização via absorção de um fóton	89
6.1 Introdução	89
6.2 Aparato experimental	90
6.3 Amostras e fabricação de estruturas milimétricas	92
Capítulo 7 Conclusões e Perspectivas	95
Referências	99

Capítulo 1 Introdução

A óptica não linear descreve a interação entre a luz e a matéria no regime em que a polarização do meio responde de forma não linear ao campo elétrico incidente ^(1,2). Esse regime é alcançado quando o campo elétrico da radiação incidente é da ordem do campo interatômico ou intermolecular do material. Nesta condição, induz-se uma polarização não-linear no meio que dá origem a diversos efeitos ópticos não usuais como, por exemplo, a geração de harmônicos^(3,4), dependência do índice de refração (efeito Kerr óptico)⁽⁵⁾ e coeficiente de absorção (absorção multifotônica)^(6,7) com a intensidade da luz incidente. Laseres de pulsos curtos fornecem uma fonte de luz capaz de gerar altas intensidades luminosas que, por sua vez, permitem investigar processos ópticos não-lineares de forma mais fácil. Assim, surgiram muitos estudos acadêmicos na área de óptica não linear^(1,3,4,7,8), porém com pouca aplicação prática devido à baixa magnitude desses processos na maioria dos materiais.

Portanto, é interessante buscar materiais que apresentem processos nãolineares intensos e que venham a permitir aplicações práticas desses fenômenos. Compostos orgânicos têm atraído muito interesse em diferentes campos de aplicação em fotônica. A resposta óptica não-linear desses materiais orgânicos à presença do campo elétrico intenso da luz laser deve-se, principalmente, à forte deformação das nuvens eletrônicas de cada molécula do material.

Os compostos orgânicos apresentam, em geral, dois tipos de ligações entre seus constituintes: a tipo σ e a tipo π . Uma ligação do tipo σ é formada por uma sobreposição de dois orbitais atômicos 2s. É altamente direcionada e normalmente está ao longo do eixo da ligação. Uma ligação simples formada por um átomo de carbono é sempre do tipo σ . Já as ligações do tipo π são formadas por uma sobreposição lateral dos orbitais 2p de dois átomos envolvidos na ligação. Como cada átomo de carbono poder fazer um máximo de quatro ligações envolvendo um orbital 2s e três orbitais 2p, ele pode formar ligações múltiplas (duplas ou triplas), em que uma ligação é do tipo σ e as ligações remanescentes são do tipo $\pi^{(8)}$.

Entre esses materiais orgânicos, moléculas que apresentam estrutura conjugada⁽⁹⁾, ou seja, que envolve ligações simples e múltiplas alternadas entre átomos de carbono adjacentes, tem se destacado. As estruturas conjugadas permitem que os elétrons π se desloquem ao longo do comprimento de conjugação efetivo das moléculas. Essa delocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos intensos, gerando, em princípio, altas não-linearidades ópticas⁽¹⁰⁾.

Como exemplo de algumas aplicações de efeitos não lineares envolvendo materiais orgânicos podemos citar: chaveamento ultra-rápido de sinais ópticos, geração de harmônicos⁽⁴⁾, armazenamento óptico tridimensional ^(12,13), microscopia por fluorescência excitada via absorção multifotônica ⁽¹⁴⁻¹⁷⁾, terapia foto-dinâmica via dois fótons ⁽¹⁸⁾, laser excitado via absorção de dois fótons, microfabricação por fotopolimerização ⁽¹⁹⁻²³⁾ excitada via absorção de dois fótons e etc. Dentre estas aplicações, a fotopolimerização via absorção de dois fótons tem atraído grande interesse devido à crescente demanda por dispositivos complexos em escala micrométrica, visando aplicações em diversas áreas, desde dispositivos mecânicos até micro-dispositivos opticamente ativos.

Entre uma variedade de outros métodos de fabricação em escala microscópica, a fotolitografia tem sido a técnica dominante durante os últimos 50 anos⁽²⁴⁾. Esta técnica possibilitou avanços importantes na fabricação de micro-

dispositivos, permitindo um rápido desenvolvimento de computadores entre outros dispositivos microeletrônicos. A crescente busca por microdispositivos cada vez mais complexos e microfabricação em diferente materiais impulsionou o desenvolvimento de novas técnicas de microfabricação. As técnicas convencionais possuem certas limitações típicas como, por exemplo, serem essencialmente bidimensionais; só através da combinação de camadas planas micro-estruturadas pode-se, aos poucos, fabricar estruturas 3D.

A fotopolimerização por absorção de dois fótons é uma técnica relativamente recente que permite a fabricação de estruturas tridimensionais em escala microscópica^(21,23,25-28). Como a secção de choque de absorção de dois fótons da maioria dos materiais é pequena, a absorção de dois fótons possui uma baixa probabilidade de ocorrer. Portanto, esse processo acontece apenas quando a intensidade de luz incidente é muito alta. Além disso, a excitação por dois fótons possui uma alto confinamento da excitação e, portanto, uma alta seletividade espacial no processo de fotopolimerização. O posicionamento e deslocamento da região focal de uma lente permitem o controle tridimensional do processo de polimerização, permitindo a fabricação de micro estruturas 3D de alta resolução e sem limitações topológicas.

Neste projeto, usamos um laser pulsado de femtosegundo como ferramenta para a fabricação de microestruturas em materiais poliméricos usando fotopolimerização via absorção de dois fótons. Montamos um aparato para a aplicação desta técnica, incluindo o desenvolvimento do sistema óptico e a implementação do controle, via computador, do sistema de movimentação do feixe laser/amostra (espelhos galvanométricos, motor de passo, estágio de deslocamento e obturador). Fabricamos microestruturas simples com dimensões em torno de 30 μm. Fabricamos também estruturas dopadas que apresentam fluorescência quando excitadas com luz verde (500 nm). Visando a confecção de estruturas em escala milimétrica, implementamos também um aparato para a fabricação via fotopolimerização por absorção de um fóton. Neste caso, as estruturas tridimensionais são obtidas através do deslocamento da amostra, colocada sobre uma plataforma acoplada a três motores (X,Y,Z) controlados via computador.

Esta dissertação esta estruturada da seguinte forma: No Capítulo 2 apresentamos um breve histórico e os fundamentos da absorção de dois fótons, bem como da fotopolimerização por absorção de dois fótons. No Capítulo 3 serão apresentados o aparato experimental implementado, a preparação das amostras e as principais características dos materiais usados. No Capítulo 4 mostramos as microestruturas fabricadas e o aprimoramento do aparato experimental e, conseqüentemente, do processo de fabricação. No Capítulo 5 apresentamos a fabricação de micro-estruturas dopadas com Rodamina B e que, portanto, apresentam fluorescência. No Capítulo 6 discutiremos a montagem do aparato experimental para a fabricação de estruturas por absorção de um fóton, usado para fabricar estruturas em escala milimétrica. No Capítulo 7 apresentaremos as conclusões e as perspectivas futuras para este projeto.

Capítulo 2 Fundamentos da Fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F)

2.1 Histórico

O fenômeno de absorção de dois fótons (A2F) foi originalmente proposto por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931 ⁽²⁹⁾. Dirac já havia demonstrado que a teoria da perturbação de primeira ordem, da interação da luz com a matéria, originava termos que descreviam a absorção e emissão de um fóton. Além disso, a segunda ordem da teoria da perturbação dava termos correspondentes à transmissão e espalhamento ⁽²⁹⁾.

O espalhamento era descrito como um processo de dois fótons, envolvendo a criação e destruição simultânea de um par de fótons. As freqüências (energias) dos fótons poderiam ser as mesmas (espalhamento Rayleigh) ou diferentes (espalhamento Raman). Se a freqüência e a direção dos fótons fosse a mesma, a situação descrevia a transmissão com mudança na velocidade de propagação e dava uma definição para o índice de refração. Esse tratamento é conhecido como a teoria da dispersão de Dirac. No entanto, foi Göppert-Mayer quem percebeu que a teoria da dispersão de Dirac também descrevia alguns outros processos de dois fótons que nunca haviam sido propostos: a absorção simultânea de dois fótons. Ela descobriu que as regras de seleção para esse processo eram distintas daquelas obtidas para a absorção de um fóton. Essas transições eram proibidas por um fóton. Göppert-Mayer calculou a probabilidade de transição, através da absorção de dois fótons, de um estado de energia mais baixo para outro mais alto. Essa probabilidade mostrou-se muito pequena para que o fenômeno pudesse ser medido através da excitação com fontes de luz convencionais. Portanto, a primeira verificação experimental deste fenômeno só foi feita em 1961, um ano após o advento do primeiro laser, por Kaiser e Garrett ⁽³⁰⁾. Essa foi a primeira confirmação experimental de um processo de dois fótons.

Inicialmente, a absorção de dois fótons foi usada em espectroscopia ⁽³¹⁻³³⁾, uma vez que permite acessar transições proibidas por um fóton. As diferentes regras de seleção fazem com que essas técnicas, espectroscopia de absorção por um e por dois fótons, sejam complementares⁽³¹⁾. Desta forma, a utilização da espectroscopia por dois fótons aumentou o conhecimento sobre as propriedades de estados excitados em materiais.

Por sua dependência não-linear com a intensidade de excitação, a absorção de dois (ou mais) fótons tem como uma de suas principais características o alto grau de localização espacial, conferindo, portanto, alta seletividade da região de excitação. Este alto confinamento espacial da excitação foi aplicado pela primeira vez por Denk, Strickler, e Webb, em 1990, na microscopia de fluorescência excitada por dois fótons ⁽¹⁶⁾. Nesta técnica, a amostra é dopada com um composto fluorescente, e então é excitada com luz de comprimento de onda aproximadamente igual ao dobro do comprimento de onda do pico do espectro de absorção do dopante. A absorção de dois fótons ocorre no ponto focal, induzindo fluorescência apenas naquela região, onde a imagem desta fluorescência é feita. Com esta técnica é possível fazer imagens de espécies vivas, como órgãos internos de

cobaias, desde que a potência média do laser usado para excitação seja baixa o bastante para não causar danos à amostra observada.

Desde então, uma nova área de pesquisa em processos multifotônicos tem sido objeto de crescente interesse, com aplicações que vão desde armazenamento tridimensional^(12,13,15), terapia fotodinâmica⁽¹⁸⁾ até micro-fabricação^(19,20,21,22). A micro-fabricação por foto-polimerização via absorção de dois fótons foi introduzida por Strickler e Webb em 1991, mas foi o trabalho de Kawata et al. ⁽²¹⁾ que, em 1997, demonstrou a capacidade desta técnica para a fabricação estruturas tridimensionais com topologias não triviais, e com resolução sub-micrométrica.

2.2 Fundamentos da absorção por dois fótons (A2F)

Sistemas moleculares podem interagir com campos ópticos de duas formas: através de processos paramétricos ou através de processos dissipativos ^(2,34,35). Em um processo paramétrico, energia e momento são trocados entre diferentes modos de vibração do campo eletromagnético. Porém, não há troca de energia entre a luz e as moléculas do meio. Já em um processo dissipativo, o meio troca energia com a radiação incidente através da absorção e emissão de fótons^(2,34,35).

A interação de um material orgânico com a luz pode ser tratada no contexto de um dielétrico sob a ação de um campo elétrico ⁽³⁵⁾, pois esses materiais são geralmente não condutores e não magnéticos, e seus elétrons estão fortemente ligados aos núcleos. Na aproximação de dipolo, o momento de dipolo induzido na molécula devido ao campo aplicado é dado por:

$$\overrightarrow{\mu_{ind}} = -e\overrightarrow{X} \tag{2.1}$$

onde e é a carga do elétron e x é o deslocamento induzido pelo campo.

A polarização no material, devido a esse momento de dipolo induzido em cada molécula, é dado por:

$$\vec{P} = -N\vec{eX}$$
 (2.2)

onde *N* é a densidade de elétrons no meio.

Quando a intensidade do campo não é muito alta, ou seja, na óptica linear, a polarização induzida em um meio devido ao campo elétrico aplicado depende linearmente com o campo, e pode ser escrita como:

$$\overline{P_{ind}}(\vec{E}) = \chi^{(1)}\vec{E}$$
(2.3)

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica e está relacionada à constante dielétrica por:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi^{(1)} \tag{2.4}$$

O campo elétrico dentro do meio material é reduzido por um fator de $1/\varepsilon$ pela polarização que se opõe ao campo externamente aplicado.

A resposta óptica de um meio sujeito à ação de um campo elétrico que oscila com uma freqüência ω é representada pelo índice de refração complexo dado por:

$$n_c^{2}(\omega) = \mathcal{E}(\omega) = 1 + 4\pi \chi^{(1)}\omega \qquad (2.5)$$

Este índice de refração pode ser escrito como a soma de uma parte real e uma parte imaginária da seguinte forma:

$$n_c = n + i\mathbf{K} \tag{2.6}$$

na qual a parte real *n* representa a dispersão do índice de refração, enquanto o termo imaginário *K* representa a absorção.

Um modelo simples que pode ser utilizado para visualizar a resposta de um meio à ação da radiação eletromagnética é o modelo do oscilador harmônico ^(36,37). Neste modelo, consideramos o meio como sendo um conjunto de osciladores harmônicos forçados por um campo senoidal. Se o campo elétrico aplicado é de baixa intensidade, a força restauradora dos osciladores é proporcional ao deslocamento com relação à posição de equilíbrio, e os osciladores terão um movimento harmônico com a freqüência de vibração do campo aplicado. Este é o regime da óptica linear.

Estes osciladores irão re-emitir a vibração que os excitou, mas com um atraso na fase. Essa diferença de fase, acumulada ao longo do meio, corresponde à redução da velocidade de grupo da onda quando se propagando no meio. Neste modelo, também se considera que os osciladores estejam sob a ação de uma força viscosa de amortecimento, a qual pode ser interpretada como uma troca de energia entre o campo e o meio. Desta forma, temos a seguinte equação de movimento dos osciladores⁽³⁸⁾:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{-eE}{m}$$
(2.7)

sendo Γ é a constante de amortecimento.

Considerando um campo elétrico senoidal:

$$E(t) = \frac{1}{2} E_0[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$$
(2.8)

a solução da equação diferencial é dada por:

$$x(t) = \frac{-eE_0}{m} \frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega} + c.c.$$
(2.9)

Usando a Eq. (2.2) temos que:

$$P = \frac{Ne^2}{m} \frac{E(\omega) \exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega} + c.c.$$
(2.10)

O índice de refração pode então escrito como:

$$n_c^{2}(\omega) = 1 + 4\pi \chi^{(1)}\omega = 1 + \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{\omega_0^{2} - \omega^2 - 2i\Gamma\omega}$$
(2.11)

Considerando que o segundo termo nesta equação é muito menor que a unidade, as partes real e imaginária do índice de refração são dadas por:

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{m} \frac{2\pi(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2}$$
(2.12)

$$\mathbf{K} = \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi\Gamma\boldsymbol{\varpi}}{\left(\boldsymbol{\omega}^2 - \boldsymbol{\omega}_0^2\right)^2 + \left(2\Gamma\boldsymbol{\omega}\right)^2}$$
(2.13)

Para analisarmos os efeitos ópticos não lineares, vamos considerar que o campo elétrico da luz incidente seja alto (da ordem dos campos elétricos que mantêm os elétrons presos aos átomos). Neste caso, considerando o modelo dos osciladores, o movimento dos elétrons não será mais harmônico. A equação de movimento modificada fica⁽³⁶⁾:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + (ax^2 + bx^3 + ...) = \frac{-eE}{m}$$
(2.14)

Se os termos não harmônicos forem pequenos comparados com o termo linear, a solução pode ser aproximada por uma série de potências no campo, *E*. O que é equivalente, se considerarmos o modelo do dielétrico, a expandir a polarização como^(36,39):

$$\boldsymbol{P}_{ind}(E) = \boldsymbol{\chi}^{(1)}E + \boldsymbol{\chi}^{(2)}E^2 + \boldsymbol{\chi}^{(3)}E^3 + \dots$$
(2.15)

onde $\chi^{(2)}$ é chamado de tensor de susceptibilidade elétrica de segunda ordem e $\chi^{(3)}$ o tensor de susceptibilidade de terceira ordem e assim por diante. Pode ser mostrado que em sistemas contendo centro de inversão, os tensores de susceptibilidade de ordem par são todos nulos⁽¹⁾. O tensor $\chi^{(n)}$ é responsável por efeitos não lineares de ordem *n*. Por exemplo, $\chi^{(3)}$ é responsável por efeitos não lineares de terceira ordem como a absorção de dois fótons⁽¹⁾. Quando expostos à luz de alta intensidade, todos os materiais podem ser excitados por processos multifotônicos. Consideraremos aqui, mais especificamente, a absorção de dois fótons (A2F) que foi o fenômeno usado para o processo de fabricação neste projeto.

A secção de choque da A2F da maioria das moléculas é, em geral, da ordem de 10⁻⁵⁰ cm⁴.s.foton⁻¹ (definido como 1 GM em homenagem a Göppert-Mayer⁽²⁹⁾). Como conseqüência, a A2F é um fenômeno de baixa probabilidade que necessita, portanto, de luz de alta intensidade para que seja observado. Para observar processos desse tipo é preciso que o campo da radiação incidente e o campo intermolecular (ou interatômico) sejam da mesma ordem de grandeza. Esses campos são da ordem de 10¹⁰ V.m⁻¹, o que corresponde a uma intensidade de luz da ordem de 100 GW.cm^{-2 (1)}. O desenvolvimento de lasers pulsados, capazes de gerar altas intensidades de pico, aumentou o número de aplicações baseadas em processos não lineares.

Em um processo de A2F, dois fótons são absorvidos simultaneamente possibilitando a transição entre níveis de energia, como ilustram os diagramas da Fig. 2.1.



Figura 2.1. Absorção de um e dois fótons (degenerada).

A soma das energias dos dois fótons absorvidos deve igualar a diferença de energias entre os níveis envolvidos na transição. Um estado excitado pode ser atingido pela absorção simultânea de dois fótons, cada um tendo metade da energia necessária para a transição. Nesse caso, o processo é chamado de A2F degenerada^(40,41). Quando esses fótons não têm a mesma energia, dizemos que se trata de um processo não degenerado. Devido à simplicidade prática do caso degenerado, essa técnica é usada na maioria das aplicações.

Em um processo de A2F o coeficiente de absorção da amostra passa a ser descrito através de um termo adicional de absorção, que só aparece quando a densidade de fótons por unidade de tempo (intensidade) é extremamente alta. Ou seja, além do coeficiente de absorção linear, α_0 , surge o coeficiente de absorção de dois fótons conhecido como β . Logo:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \tag{2.16}$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear da amostra, β o coeficiente e absorção de dois fótons e *I* a intensidade da luz.

A absorção por dois fótons está relacionada ao termo de terceira ordem da polarização induzida no meio e, portanto, à susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$. A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é dada por ⁽¹⁾:

$$\operatorname{Im}[\boldsymbol{\chi}^{(3)}] = \frac{n_0^2 \boldsymbol{\varepsilon}_0 c^2}{\omega} \boldsymbol{\beta}$$
(2.17)

Se considerarmos um feixe gaussiano sendo focalizado sobre uma amostra, temos que a intensidade varia com o inverso do quadrado da distância ao plano focal no eixo óptico (Z). Usando a Lei de Beer⁽⁴²⁾, vemos que a taxa com que a intensidade varia, em um processo de absorção de dois fótons, é proporcional à intensidade ao quadrado (inversamente proporcional à quarta potência da distância z),

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I) = -\beta I^2$$
(2.18)

onde consideramos que a irradiação se dá com luz fora do espectro de absorção linear da amostra, i. e., $\alpha_0 = 0$.

Portanto, o número de moléculas no estado excitado devido à A2F é inversamente proporcional à quarta potência da distância ao plano focal ao longo do eixo de propagação do feixe. Desta forma, a excitação fica confinada ao longo do eixo z como ilustra a Fig. 2.2.



Figura 2.2. Processo linear e por 2 fótons. Confinamento espacial da excitação.

É importante notar que a excitação ficará confinada não apenas na direção z, mas também no plano XY, uma vez que vamos focalizar o feixe sobre a amostra e, portanto, teremos a mesma energia iluminando uma área menor. A Fig. 2.3 ilustra, usando o processo de fluorescência excitada via A2F, o confinamento espacial que pode ser obtido nos processos de dois fótons em relação ao processo por um fóton. Nesse fenômeno, a amostra emite luz como conseqüência da excitação. No processo por um fóton, toda a trajetória percorrida pelo feixe laser na amostra apresenta a fluorescência (parte inferior da fig. 2.3), enquanto que no processo por dois fótons a excitação fica localizada apenas na região focal. Por isso, apenas uma pequena região é excitada e exibe fluorescência (parte superior da fig. 2.3).



Figura 2.3. Fluorescência excitada por absorção de um (abaixo) e dois fótons (acima).

2.3 Fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F)

Uma importante característica para o desenvolvimento tecnológico nos dias atuais é a miniaturização. A fotolitografia foi a técnica dominante durante décadas, usada principalmente na miniaturização de componentes e circuitos eletrônicos⁽²⁴⁾. Porém, a crescente demanda por técnicas capazes de criar microestruturas cada vez mais sofisticadas e em diferentes materiais impulsionou a busca por outros processos de micro e nanofabricação.

Na fotopolimerização por A2F (FA2F), a capacidade de excitar o fotoiniciador apenas na região focal permite o confinamento da polimerização, solidificando apenas um pequeno elemento de volume da resina. Portanto, se podemos solidificar uma resina líquida por A2F, controlando o posicionamento do ponto focal do laser, é possível fabricar estruturas tridimensionais com resolução submicrométrica ⁽²⁰⁾ devido à presença de um limiar de polimerização. O elemento de volume polimerizado possui formato elipsoidal devido, entre outros fatores, ao número de moléculas excitadas por dois fótons ter uma dependência quadrática com a intensidade, como discutido na seção 2.2. A superposição desses elementos de volume é que dará o formato final da microestrutura. Assim, é possível fabricar desde estruturas simples como linhas, cubos e estruturas periódicas, até estruturas com topologia não trivial e microdispositivos⁽⁴³⁾, bastando para isso que se possa direcionar o feixe laser conforme desejado.

Esse processo de fabricação oferece um conjunto único de vantagens, a destacar:
i) alta penetrabilidade óptica quando se usa luz fora do espectro de absorção linear da amostra (geralmente na região do infravermelho), o que aumenta a penetrabilidade da radiação, a profundidade das micro-estruturas e permite o uso de maiores concentrações de fotoiniciador e menor potência média do laser, reduzindo efeitos térmicos e as chances de danos ao material durante a fabricação;

 ii) resolução abaixo de limite de difração devido à presença de um limiar de fotopolimerização e devido à dependência quadrática do processo (absorção por dois fótons) com a intensidade;

 iii) ausência de limitações topológicas à forma das estruturas tridimensionais fabricadas e a possibilidade de estruturar componentes com partes móveis.

Além disso, a resina a ser foto-polimerizada pode ser dopada com outras substâncias ⁽⁴⁴⁾, possibilitando a modificação das propriedades físicas e químicas do composto e, conseqüentemente, das propriedades da microestrutura final. Isso permite a fabricação de micro-dispositivos que sejam compatíveis com sistemas biológicos, fluorescentes, condutores, entre outras aplicações ⁽⁴⁵⁻⁵²⁾ o que mostra o amplo campo de aplicações desta técnica.

Capítulo 3 Preparação das amostras e Aparato experimental

Nesta seção faremos uma descrição detalhada dos compostos utilizados (resinas e fotoiniciador) e do aparato experimental implementado para a fabricação de microestruturas usando a técnica de micro-fabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F).

3.1 Fotopolimerização

Fotopolimerização refere-se ao processo de utilizar luz como fonte de energia para induzir reações de polimerização, i.e., a conversão de moléculas de baixo peso molecular (geralmente no estado líquido) em polímeros (macromoléculas sólidas de alto peso molecular)⁽⁵³⁾. Apesar de radiações em outras faixas de freqüência, como raio-X, raios- γ e microondas, poderem induzir reações de polimerização, a fotopolimerização trata apenas daquelas que são induzidas por luz na região do UV até Infravermelho próximo⁽⁵⁴⁾.

Um composto importante para o processo de fotopolimerização são os fotoiniciadores. Fotoiniciadores são substâncias orgânicas, ou mistura de substâncias orgânicas, que, ao absorverem luz, produzem espécies ativas que por sua vez irão reagir com os monômeros ou oligômeros à sua volta, iniciando reações de polimerização.

Existem dois mecanismos diferentes através dos quais o fotoiniciador pode desencadear a reação de polimerização⁽⁵³⁾:

i) polimerização por radicais livres

ii) polimerização catiônica

A FA2F tem sido aplicada com sucesso a fotoiniciadores que fazem a polimerização radicalar e catiônica. Ambos os tipos de polimerização ocorrem através de um mecanismo de crescimento em cadeia no qual, a espécie ativa (i.e. os radicais livres ou os cátions) reage com os monômeros para formar materiais de alto peso molecular. No processo de crescimento em cadeia, muitas reações ocorrem ao mesmo tempo, cada uma com diferentes taxas de iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação, as quais são etapas constituintes da reação de polimerização⁽⁵³⁾. Essas etapas serão mais detalhadas na seção 3.1.1.

Os monômeros reagem apenas com os centros reativos propagantes, não com outros monômeros, e a adição de monômeros à cadeia propagante termina quando as espécies ativas são desativadas por reações de terminação. O peso molecular das cadeias de polímeros aumenta rapidamente durante a polimerização, sendo independente da taxa de conversão (taxas de conversão típicas vão de 70 a 90%).

Em ambos os mecanismos, a molécula do fotoiniciador tem um papel fundamental. Suas propriedades como espectro de absorção, seção de choque de absorção de dois fótons, eficiência quântica e eficiência da iniciação da espécie ativa formada a partir da absorção, influenciam no processo de fabricação.

As espécies ativas na polimerização por radicais livres são neutras. Como conseqüência, suas propriedades de adição com os monômeros não são influenciadas pela polaridade do monômero e/ou do solvente. Por outro lado, como as espécies ativas do tipo catiônica têm carga positiva, a polaridade do monômero e

do solvente são, nesse caso, fatores fundamentais para determinar o sucesso da polimerização catiônica.

Conseqüentemente, enquanto quase todos os monômeros podem ser polimerizados pelo mecanismo de radicais livres, apenas aqueles que possuem substituintes doadores de elétrons sofrem polimerização pelo mecanismo catiônico. Essa diferença é uma das razões pela qual a polimerização por radicais livre encontrou maior uso comercial e é mais facilmente usada para aplicações. Neste projeto usamos um fotoiniciador deste tipo, que será descrito em mais detalhes na seção 3.1.1.

3.1.1 Sistemas de polimerização por radicais livres

Os fotoiniciadores que fazem a polimerização por radicais livres são divididos em dois grupos principais, de acordo com o mecanismo de formação dos radicais. Aqueles que sofrem reação unimolecular são chamados Tipo I. Nesses iniciadores, uma ligação se quebra homolíticamente sob excitação. Na quebra homolítica, o átomo de carbono conserva o elétron que compartilhava na ligação covalente que se quebrou e pode usá-lo para se ligar a uma estrutura carbônica maior. Após a quebra, dois radicais são formados, sendo que pelo menos um destes irá iniciar a reação de polimerização. Fotoiniciadores que sofrem uma reação bimolecular com um co-iniciador para gerar radicais são chamados de Tipo II. A reações são apresentadas na Fig. 3.1. Fotoiniciadores eficientes de ambos os tipos são conhecidos e usados em muitas aplicações^(55,56).



Figura 3.1: Reação de criação de radicais livres Tipo I (acima) e Tipo II.

A maioria dos fotoiniciadores Tipo I são compostos aromáticos. Um exemplo deste tipo de fotoiniciador é o Lucirin TPO-L (*2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide*), líquido à temperatura ambiente, e que foi usado neste trabalho⁽⁵⁷⁾. A estrutura química deste fotoiniciador está ilustrada na Fig. 3.2. A ligação que geralmente sofre a quebra é aquela adjacente ao grupo carbonila (C=O).



Figura 3.2: Estrutura química do Lucirin TPO-L (acima).

A reação de polimerização ocorre em quatro etapas principais⁽⁵⁴⁾. Após a quebra dos fotoiniciadores, sejam estes de qualquer um dos tipos mencionados, os radicais advindos dos produtos da reação descrita na Fig. 3.1 reagem com os monômeros ou oligômeros das vizinhanças e geram centros ativos (radicais formados a partir de monômeros). Esta etapa da reação é chamada de Iniciação.

A próxima etapa é a Propagação, na qual o centro ativo se combina com novos monômeros ainda não reagidos aumentando o tamanho da cadeia. A cada monômero combinado e adicionado à cadeia, um novo centro ativo é automaticamente criado, perpetuando, assim, o crescimento da cadeia pela sucessão de centenas de monômeros.

A última etapa da polimerização radicalar é a Terminação, na qual os centros ativos das cadeias são suprimidos ao reagirem com outro centro ativo. Ambos os tipos de fotoiniciador (tipo I e II) são fortemente inibidos pela presença de oxigênio molecular. Apesar de ser uma limitação em seu uso para curar filmes finos, esta propriedade é uma vantagem no processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F). O oxigênio contribui para a formação de uma potência limiar abaixo da qual a fabricação não ocorre⁽²⁰⁾. É a presença desse limiar que permite a quebra do limite de difração, tornando possível a fabricação com resolução submicrométrica. Esta é mais uma vantagem crítica no uso de fotoiniciadores do tipo radicalar. A Fig. 3.3 mostra como a presença dessa potência de limiar pode fazer com que o tamanho da região fotopolimerizada seja menor que o próprio tamanho da região fotopolimerizada seja menor que o próprio tamanho



Figura 3.3: Diferentes potências de limiar e dimensão da região fotopolimerizada.

A Fig. 3.3 ilustra o perfil radial de potência de um feixe gaussiano. Na prática, o que temos é uma potência de limiar fixa e a potência do laser, gaussiana em vermelho, é que pode ser alterada. Para ilustrar a situação, vamos imaginar uma mesma gaussiana e diferentes potências de limiar. Para cada limiar (1, 2 ou 3) temos que apenas a parte da gaussiana que está acima do limiar em questão irá polimerizar a amostra. Por causa do perfil de potência gaussiano do laser, quanto mais a potência da região central do feixe se aproxima da potência do limiar de fotopolimerização, menor é a região de fato excitada. Este confinamento, ao contrário do limite de difração do sistema de focalização (dado pela objetiva de microscópio e do comprimento de onda do laser), depende apenas da potência de limiar e da potência da limiar.

A principal maneira pela qual a presença de oxigênio pode suprimir os radicais formados pelas reações de propagação (descritas anteriormente), é através da combinação destes com moléculas de oxigênio e a conseqüente formação de um

radical de peróxido. Este último radical é bem menos reativo, o que reduz drasticamente a eficiência da polimerização.⁽⁵⁸⁾

Os fotoiniciadores supracitados são disponíveis comercialmente. Porém, suas propriedades físico-químicas, tais como eficiência quântica de geração de radicais e eficiência de iniciação, foram otimizadas, pelas empresas que os fabricam, apenas para absorção por um fóton. Por isso, alguns grupos de pesquisa desenvolvem e sintetizam moléculas com alta seção de choque por absorção de dois fótons ^(10,59,60). O uso dessas moléculas desenvolvidas em laboratório, com alta secção de choque de absorção de dois fótons, permitiu a fabricação de microestruturas com baixa potência de limiar. Apesar dessa alta seção de choque de absorção para a FA2F, a pequena disponibilidade dessas moléculas torna seu uso difícil.

3.1.2 Sistemas de polimerização catiônica

A polimerização catiônica conta com o uso de iniciadores que são capazes de gerar ácidos de Bronsted⁽⁵³⁾ fortes e de forma eficiente. Esses ácidos são capazes de iniciar reações em cadeia em substratos tais como monômeros de éter (epóxi e vinil) multifuncionais. É importante notar que a polimerização catiônica não é afetada pela presença de oxigênio molecular⁽⁵⁸⁾. Portanto, a potência de limiar nesse processo é uma característica intrínseca do material usado. Não usamos fotoiniciadores desse tipo em nossos experimentos.

3.2 Resina e Preparação das Amostras

3.2.1 Resina e Fotoiniciador

Para fabricar microestruturas que possam ter propriedades ópticas ⁽⁶¹⁾ e / ou eletrônicas ⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾ interessantes, bem como boas propriedades mecânicas⁽⁶²⁾, é necessário que sejamos capazes de fazer polímeros com propriedades químicas ^(63,64) e físicas ajustáveis tais como, rigidez estrutural, encolhimento durante a polimerização, índice de refração, etc. Desta forma, para a maioria das aplicações, resinas especificamente sintetizadas são mais aptas para aplicações tecnológicas. De fato, é preciso conhecer a natureza química dos materiais usados para poder prever e modificar as propriedades do polímero final. Entretanto em nossos experimentos usaremos uma combinação de resinas conhecidas que apresentam boas propriedades estruturais ⁽⁶²⁾, ambas disponíveis comercialmente. A mistura utilizada na FA2F usada nesse trabalho é constituída por três componentes: um fotoiniciador e dois monômeros acrílicos que sofrem polimerização por radicais livres para formar a estrutura polimérica.

Os dois monômeros utilizados são o *etoxilated (6) trimethylolpropane triacrylate* (SR-499) e *tris (2-hydroxy ethyl) isocyanurate triacrylate* (SR-368)^(57,62), ambos disponíveis comercialmente pela empresa Sartomer. A Fig. 3.4 ilustra a estrutura química dessas resinas.



Figura 3.4: Estrutura química das resinas SR-368 e SR-499.

A natureza química das cadeias moleculares, envolvidas na formação da rede, e a densidade de entrelaçamentos, determinam as propriedades mecânicas do polímero acrílico. As microestruturas fabricadas por FA2F devem ser rígidas o suficiente para manterem sua geometria tridimensional, mesmo depois do processo de lavagem para remoção do material não polimerizado. Foi mostrado que um aumento no número de grupos funcionais do monômero acelera a reação de polimerização e aumenta a dureza final do polímero⁽⁶⁵⁾. Porém, tais sistemas sofrem de baixas taxas de conversão. Os monômeros triacrilatos usados propiciam um equilíbrio entre densidade de entrelaçamentos e taxa de conversão total para polímero. Enquanto a estrutura cíclica (anel aromático) do SR-368 dá rigidez ao polímero, os grupos etoxilados no SR-499 diminuem o encolhimento que ocorre durante o processo de polimerização, preservando a integridade estrutural da microestrutura final e evitando que o material se torne quebradiço⁽⁶²⁾.

Testes de dureza Shore D foram feitos em uma pastilha formada por esses materiais, para constatar sua rigidez^(57,62). Os dois tipos de escalas são a escala

Shore A, para materiais macios, e Shore D, para materiais duros. Estas escalas se sobrepõem nos valores mais altos da escala Shore A e nos mais baixos da Shore D. Este teste baseia-se na penetração de um tipo específico de indentador (durômetro) quando pressionado por 1 segundo, com de aplicação de carga. A dureza é inversamente proporcional à identação, e depende do módulo elástico e da viscoelasticidade do material polimérico. Este é um teste empírico e não existem relações diretas entre o resultado de um teste de dureza e as propriedades fundamentais do material testado. Neste teste, um durômetro mede a resistência à penetração de um pino pressionado contra o material pela ação de uma mola, sob carga padronizada. Um ponteiro move-se através de uma escala que varia de 0 a 100.

A Tab. 3.1 indica os valores medidos para a dureza da resina acrílica usada em nosso sistema de fabricação e o valor médio.

Número da medida	Valor da dureza
1	82
2	79
3	79
4	82
5	82
6	82
7	80
8	79
9	79
10	79
11	80
12	80
Valor médio (desvio padrão)	80 ± 1

 Tabela 3.1 - Medidas de dureza Shore D para a resina acrílica usada.

Como comparação, a Tab. 3.2 ilustra o valor médio de dureza Shore D obtido para a amostra que usamos e outros polímeros comerciais.

Material	Valor da dureza
Polipropileno	75 - 85
Polietileno (baixa densidade)	40 - 50
Polietileno (alta densidade)	60 - 70
Resina acrílica	80 ± 1

Tabela 3.2 - Comparação entre as medidas de dureza Shore D de alguns materiais com a resina acrílica usada.

As amostras que utilizamos são preparadas com SR-368 em uma proporção de 50 % a 70 %, e o restante de SR-499. A esta composição de resinas é adicionado o fotoiniciador em uma proporção de até 4%. A resina SR-368 é bastante viscosa à temperatura ambiente (ponto de fusão 53 ℃) e, portanto, precisa ser aquecida antes da mistura com a SR-368. Os três componentes são misturados durante aproximadamente duas horas em um Becker, que é mantido em uma sala escura, de forma a evitar polimerização induzida por luz visível do ambiente. Para diminuir o tempo de mistura, a viscosidade da resina é reduzida por tratamento térmico. É importante evitar temperaturas acima de 75 ℃ para prevenir a polimerização térmica dos monômeros. Os índices de refração, medidos na linha D do sódio, para a resina polimerizada e não polimerizada são, respectivamente, 1,4930 e 1,5222⁽⁶²⁾. Esta diferença de índices de refração é importante, pois é ela que permite a visualização da polimerização em tempo real durante a fabricação.

O fotoiniciador usado é o Lucirin TPO-L, que exibe absorção na região UV-Visível do espectro. Sob excitação, a ligação C-P é quebrada, formando dois radicais. O radical fosfinoil tem uma estrutura tetraédrica com um único elétron no átomo de fósforo. Esta geometria permite a este radical atacar muitos substratos de forma eficiente e sem limitação volumétrica (mecânica) ⁽⁶⁶⁾. Medidas de absorção de dois fótons deste fotoiniciador já foram feitas mostrando um pico de absorção por dois fótons em torno de 610 nm, e uma secção de choque de absorção de 1,2 GM. Apesar de possuir seção de choque de absorção de 1,2 GM. Apesar de possuir seção de choque de absorção de dois fótons relativamente baixa, o Lucirin TPO-L possui alta eficiência como fotoiniciador⁽⁶⁶⁾. Isso é resultado da combinação de sua alta solubilidade, alta eficiência na produção de radicais livres e alta capacidade de reação de seus radicais. Ao contrário da maioria dos fotoiniciadores de óxido de acilfosfino, o Lucirin TPO-L é líquido à temperatura ambiente. Essa é uma característica fundamental já que a maioria dos monômeros e oligômeros usados na FA2F são muito viscosos e dificilmente formariam soluções homogêneas com outros fotoiniciadores. A Fig. 3.5 apresenta o espectro de absorção do Lucirin TPO-L na região do UV.



Figura 3.5. Espectro de absorção do Lucirin TPO-L.

É importante lembrar que as concentrações de fotoiniciador usadas em nossas amostras são bem maiores, da ordem de 4%. Essa diferença pode mudar o espectro de absorção, porém não mudam o fato de que ambos os fotoiniciadores são transparentes na região do infravermelho próximo, comprimentos de onda de operação do laser que usamos.

3.2.2 Preparação das Amostras para fabricação

Antes de ser colocada no sistema de microfabricação, a amostra é colocada sobre um substrato de vidro silanizado, que é colado sobre uma lâmina de microscópio e coberta com uma lamínula de vidro. Fitas adesivas são coladas em ambas às extremidades do substrato de forma a fixá-lo à lâmina de microscópio, servindo também como espaçadores, como esquematizado na Fig. 3.6.



Figura 3.6. Amostra montada sobre lâmina de microscópio.

No sistema de microfabricação a amostra é colocada invertida em relação ao que mostra a Fig. 3.6. Isso é feito devido às curtas distâncias de trabalho das objetivas usadas. Desta forma, a luz precisa atravessar apenas a lamínula de vidro, até atingir a amostra, e o processo tem também maior liberdade de fabricação no eixo Z, como ilustra a Fig. 3.7.



Figura 3.7. Amostra conforme está na montagem experimental.

O processo de fabricação por fotopolimerização por absorção por dois fótons (FA2F) deve começar com o foco da objetiva adjacente à parte superior da amostra, na superfície de contato entre a resina e o substrato (não a lamínula), ou seja, com a objetiva próxima à amostra. Isso para que a microestrutura permaneça aderida ao substrato durante o processo de fabricação e lavagem. O processo de lavagem consiste em remover a lamínula de vidro e deixar a amostra repousando em etanol por aproximadamente 40 minutos.

Se a adesão não ocorrer de forma adequada durante o processo de fabricação, a microestrutura pode não resistir ao processo de lavagem e ser removida com o resto do material. Para minimizar este problema, utilizamos um substrato de vidro com a superfície tratada. Este tratamento consiste na silanização do vidro antes da fabricação, utilizando o composto (*3- acryloxypropyl*) *trimethoxysilane*.

Apesar da vantagem no processo de preparação das amostras, além da fácil mistura com o fotoiniciador e com outros dopantes, o uso de resinas líquidas

apresenta uma desvantagem. Durante o processo de fabricação as estruturas polimerizadas podem se deslocar em relação ao ponto inicial onde foram feitas, devido ao movimento da resina sobre a superfície do substrato, ou devido a vibrações mecânicas que podem ser causadas pelo deslocamento do estágio sobre o qual repousa a amostra. Uma forma de reduzir esse deslocamento é através da escolha de resinas mais viscosas, minimizando a movimentação das microestruturas durante a fabricação.

3.3 Aparato Experimental

O aparato experimental do sistema de FA2F é constituído por um obturador, um par de espelhos acoplados a motores galvanométricos, um divisor de feixes, uma lente objetiva de microscópio, um estágio de deslocamento movido por um motor de passos, uma fonte de iluminação e uma câmera CCD. A Fig. 3.8 ilustra, de forma esquemática, o aparato.



Figura 3.8. Aparato experimental esquematizado.

A luz do laser é direcionada sobre os espelhos móveis que farão com que o feixe percorra a amostra no plano XY, permitindo o controle sobre as regiões que serão fotopolimerizadas. Um sistema de lentes irá expandir o diâmetro do feixe para que ilumine toda a região útil da lente objetiva. Finalmente, o feixe é focalizado sobre a amostra posicionada sobre o estágio de deslocamento. O motor de passos desloca a amostra na direção Z dando controle tridimensional sobre quais regiões serão expostas. O sistema de motor de passo para movimento na direção Z nos dá uma resolução máxima de aproximadamente 1 μm por passo.

O sistema de iluminação, juntamente com a câmera CCD, permitem observar o processo de fotopolimerização em tempo real graças à diferença de

índices de refração entre o material polimerizado e a resina. Este sistema é importante para que possamos diagnosticar possíveis erros no processo de fabricação e possamos obter microestruturas sem defeitos.

A Fig. 3.9 apresenta uma foto do aparato experimental montado. A Linha vermelha representa o caminho do feixe laser através do aparato.



Figura 3.9. Foto do aparato experimental.

3.3.1 Oscilador laser Ti:Safira

Em nosso projeto utilizamos um sistema laser constituído por um oscilador laser de Ti:Safira e um laser de bombeio (Verdi 5 W - *Coherent* - 532 nm). O oscilador laser de Ti:Safira pode operar tanto em modo contínuo (*CW*, *continuous wave*) quanto modo pulsado, *mode-locking* (travamento de modos). A Fig. 3.10 ilustra a cavidade do sistema laser esquematizada.



Figura 3.10. Cavidade do oscilador laser Ti: Safira.

O laser de bombeio opera em potência média em torno de 4,5 W e o laser Ti:Safira opera com potências médias da ordem de centenas de miliwatts. O oscilador laser Ti: safira opera a uma taxa de repetição de 82 MHz, com duração de pulsos de duração em torno de 150 fs, com largura de banda espectral à meia altura de aproximadamente 30 nm (largura à meia altura) e banda centrada em 800 nm. A Fig. 3.11 ilustra o espectro do laser quando operando em modo pulsado.



Figura 3.11. Espectro do laser em modo pulsado.

Grande parte do surgimento de novas tecnologias baseadas em fenômenos ópticos não-lineares é devido à utilização de lasers pulsados. No modo contínuo, o laser emite uma certa energia que é constante no tempo, porém, quando operando em modo pulsado, a energia que antes era emitida constantemente passa a ser liberada de forma concentrada em pequenos intervalos de tempo (pulsos de luz) e com uma certa freqüência de repetição. Portanto, temos energias de pico que são bem maiores que a energia média antes emitida no modo contínuo e, portanto, maiores intensidades de pico.

Para fazermos uma estimativa consideremos as seguintes características: freqüência de repetição de F_{rep} = 82 MHz e duração de pulso T_{pulso} = 100×10⁻¹⁵s. Podemos então comparar a potência média com a potência de pico. Considerando uma potência média da ordem de miliwatts (P_{media} = 50 mW), podemos calcular a potência de pico da seguinte forma:

$$P_{pico} = \frac{P_{media}}{F_{rep}.T_{pulso}} = \frac{P_{media}}{82.10^6.100.10^{-15}}$$
(3.1)

$$P_{pico} \approx P_{media} 10^5 \tag{3.2}$$

Ou seja, a potência de pico é cinco ordens de grandeza maior que a potência média.

Na prática é possível observar muitos efeitos ópticos não lineares com intensidades menores devido à ocorrência de engrandecimento das não linearidades^(9,67,68). Por exemplo, se os dipolos induzidos no meio material oscilarem coerentemente, os campos irradiados por cada dipolo podem se somar (interferência) de forma construtiva e gerar uma maior intensidade do efeito. Além disso, se a freqüência da luz de excitação está próxima da freqüência de ressonância do meio, haverá um aumento ressonante da não linearidade.

3.3.2 Espelhos móveis e estágio de deslocamento

Os espelhos móveis são responsáveis pelo movimento e fabricação de padrões no plano XY. Para controlar dois espelhos acoplados a motores galvanométricos, utilizamos uma placa de aquisição de dados da *National Instruments* e o software (*LabVIEW*) da mesma empresa. A Fig. 3.12 ilustra os espelhos utilizados.



Figura 3.12. Espelhos móveis.

Cada espelho é movido de forma independente, e em direções perpendiculares (X e Y) um em relação ao outro. O movimento destes espelhos deflete o feixe laser antes que este incida sobre a objetiva. O movimento dos espelhos deve ser limitado, pois uma deflexão muito grande pode fazer o feixe laser incidir fora da entrada da objetiva, interrompendo o processo de fabricação. Apesar disso, esses elementos são capazes de produzir padrões em grande velocidade.

O estágio de deslocamento é movido a partir de um motor de passo acoplado a uma engrenagem. Ele move a amostra na direção Z dando a terceira dimensão para o processo de fabricação.

3.3.3 Objetivas de microscópio

A lente objetiva é um componente fundamental no sistema de microfabricação por absorção de dois fótons. Estas lentes são responsáveis pela focalização do feixe na resina e, portanto, são um dos fatores que determinam a resolução espacial e a qualidade final das microestruturas fabricadas. Algumas especificações destas objetivas são importantes quando se quer escolher a lente mais adequada: abertura numérica, distância de trabalho, profundidade de campo entre outras. A seguir fazemos uma descrição de cada um desses parâmetros.

A abertura numérica é um valor originalmente definido por Abbe^(69,70) para objetivas de microscópio e é dada pela expressão:

$$NA = n \operatorname{sen}(\alpha) \tag{3.3}$$

Na Eq. (3.3), *n* representa o índice de refração do meio entre a lente e o objeto, e θ o ângulo de abertura da lente. Esse valor é uma medida da habilidade da lente de captar luz. A Fig. 3.13 ilustra algumas objetivas com diferentes aberturas numéricas.



Figura 3.13. Ilustração de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas.

Quanto maior a abertura numérica de uma lente, mais luz ela é capaz de captar, i. e., maior é o ângulo (em relação à normal da lente) com que um feixe luz pode incidir sobre a lente e ainda assim ser refratado para o plano da imagem.

Quando falamos da resolução de uma lente objetiva, em geral, estamos nos referindo à resolução lateral, no plano perpendicular ao eixo de propagação da luz⁽⁶⁹⁾. Porém, um outro aspecto importante é o poder de resolução axial (longitudinal) da objetiva - mais conhecido como profundidade de campo. A Fig. 3.14 dá um exemplo de diferentes aberturas numéricas e diferentes profundidades de campo.



Figura 3.14. Diferentes aberturas numéricas e profundidade de campo.

A profundidade de campo é a espessura, no plano do objeto, que continua com sua imagem resolvida, i.e., a distância entre o plano mais próximo do objeto que está em foco até o plano mais distante que está simultaneamente em foco. Por outro lado, a profundidade de foco é a distância na qual o plano da imagem pode ser movido e ainda assim manter a imagem em foco. Ambos os conceitos são algumas vezes incorretamente usados de forma intercambiável, quando referidos à profundidade de campo de uma objetiva.

Esse valor é aproximadamente dado por (não há um critério absoluto para determinar se o objeto ainda está em foco ou não)⁽⁶⁹⁾:

$$d_{t} = \frac{\lambda_{0}n}{NA^{2}} + \frac{n}{M.NA}e$$
(3.4)

na qual *n* é o índice de refração do meio entre a lente e o objeto – em geral ar ⁽⁷¹⁾ ou imersão em óleo (1,515) – λ é o comprimento de onda da luz usada, *NA* é a abertura numérica da objetiva, *M* é a magnificação lateral da lente e *e* é a menor distância que pode ser resolvida no plano da imagem.

A profundidade de campo (resolução axial), assim como a resolução lateral, é determinada apenas pela abertura numérica. A profundidade de foco é determinada pela *NA* e pela magnificação da objetiva. Sistemas com grandes aberturas numéricas têm menor profundidade de campo.

As objetivas são geralmente desenhadas com pequenas distâncias de trabalho, que é definida como a distância entre a parte frontal da lente até a superfície do objeto. Objetivas de imersão em óleo têm uma limitação maior em suas distâncias de trabalho já que para distâncias de trabalho muito grandes é difícil manter uma camada do líquido entre a lente e o objeto. Objetivas com distâncias de trabalho longas são desejáveis em uma série de aplicações, principalmente em microscopia química e metalúrgica. Nestes casos, a lente deve ser protegida, através de uma camada de vidro, de componentes que podem danificá-la tais como calor e vapores químicos, entre outros. Em nosso caso, objetivas com longas distâncias de trabalho seriam úteis para evitar choques acidentais entre a lente e a

lamínula, já que durante o processo de fabricação a amostra move-se na direção Z aproximando-se e/ou afastando-se da objetiva.

A precisão da micro-fabricação por absorção de dois fótons é basicamente limitada pela objetiva usada, que determina o tamanho mínimo do elemento de volume polimerizado. É a sobreposição destes elementos de volume que, ao final do processo, produzem a estrutura com o formato desejado. O tamanho deste elemento de volume está por sua vez relacionado com o tamanho da região focal que pode ser alcançada pelo sistema, dado pelo limite de difração (dependente da objetiva e do comprimento de onda da excitação). No caso de uma fonte de luz com perfil uniforme de intensidade (onda plana) temos uma imagem que fornece um diâmetro mínimo do feixe dado por^(69,70):

$$a_0 = 1,22\frac{\lambda}{NA} \tag{3.5}$$

sendo λ o comprimento de onda do laser usado e *NA* é a abertura numérica como definida pela Eq (3.3). A constante 1,22 é relativa à posição do primeiro zero da função de Bessel, ou seja, o primeiro zero de intensidade da difração por uma fenda circular. Contudo, se o perfil de intensidade de iluminação é Gaussiano (como o laser utilizado neste trabalho), a imagem do feixe focalizado também segue um perfil gaussiano e o tamanho mínimo não é mais dado pela Eq. 3.5.

Para um feixe de perfil Gaussiano, definimos sua largura como sendo a distância entre o centro de feixe até onde a intensidade de luz cai para 13.5% do valor no centro (razão de $1/e^2$). O raio da cintura de um feixe gaussiano no plano focal é dado aproximadamente por^(69,70):

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w} \tag{3.6}$$

na qual λ é o comprimento de onda do laser, *f* a distância focal da lente, e *w* o raio do feixe na entrada da lente. Podemos escrever a distância focal da lente em função da abertura numérica NA.

$$f = \frac{w}{NA}\sqrt{1 - NA^2} \tag{3.7}$$

Combinando as equações 3.6 e 3.7 obtemos uma expressão para o raio mínimo do feixe no plano focal:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{1 - NA^2}$$
(3.8)

Note que o valor obtido pela Eq. 3.8 é aproximadamente 2 vezes menor que aquele dado pela Eq. 3.5 (limite de difração para uma onda plana).

Porém, como já foi discutido na seção 3.1.1, a polimerização deixa de ocorrer antes mesmo de a potência chegar a zero devido à presença de um limiar de fotopolimerização. Desta forma, a Eq. 3.8 não é necessariamente o menor tamanho da região fotopolimerizada, mas sim o menor tamanho da região focal da objetiva para a focalização de um feixe gaussiano. O menor elemento de volume polimerizado pode ser menor que o valor dado na Eq. 3.8, dependendo apenas da potência de limiar e da potência que está sendo utilizada na fabricação das microestruturas.

É importante ressaltar que em nosso aparato experimental o feixe é defletido (no plano XY) antes de incidir sobre a objetiva. Isso é um fator que limita o tamanho das microestruturas fabricadas já que uma deflexão muito grande faria o feixe incidir fora da objetiva.

As especificações da objetivas utilizadas, como aumento, abertura numérica (NA) e distâncias de trabalho (WD) estão apresentadas na Tab. 3.3.

Aumento	NA	WD (mm)
10x	0,25	6,0
40x	0,65	2,0
60x	0,85	1,0

 Tabela. 3.3 - Objetivas de Microscópio.

Podemos notar que, em geral, quanto maior a abertura numérica de uma lente menor é a sua distância de trabalho. A maioria das microestruturas fabricadas foi feita usando a objetiva de 0,65, pois esta se mostrou mais adequada ao nosso aparato experimental em termos de alinhamento. A partir deste ponto do texto, iremos nos referir a cada objetiva citando apenas o valor de sua abertura numérica.

As objetivas usadas em nosso aparato experimental são objetivas comuns, usadas geralmente em microscópios ópticos. Em geral são usadas para transmitir e focalizar luz visível oriunda de fontes ordinárias. Em nosso trabalho usamos essas lentes para focalizar um feixe laser de pulsos ultracurtos, portanto, é necessário verificar a transmitância destes elementos ópticos para podermos calcular qual a potência luminosa que realmente atinge as amostras.

Para realizar tais medidas, usamos um laser de He-Ne operando em 633 nm. Medimos a potência antes e imediatamente após as objetivas. As objetivas de abertura numérica 0,65 e 0,85 apresentaram transmitância de 85% e 88%, respectivamente. A Tab. 3.4 destaca estes resultados.

	,
Objetiva	Transmitância (%)
0,65	85
0,85	88

Tabela 3.4 - Transmitância das objetivas de Microscópio.

3.3.4 Sistema de iluminação e câmera CCD

Para acompanharmos o processo de polimerização em tempo real, utilizamos um sistema de captura de imagem, através de um sistema de iluminação e uma câmera CCD. A fonte de iluminação possui intensidade ajustável e é direcionada em sentido oposto à propagação do laser. Utilizamos um filtro vermelho na frente da fonte de iluminação de forma a evitar que luz de comprimentos de onda curtos incidam sobre a amostra, evitando assim que o sistema de iluminação fotopolimerize a amostra como um todo (por absorção de 1 fóton). Ainda assim, o sistema de iluminação fica a maior parte do tempo desligado, pois, como algumas microestruturas demoram em torno de 40 minutos para serem fabricadas, a resina exposta todo esse tempo a luz externa, mesmo que de baixa intensidade, pode iniciar a polimerização por absorção de 1 fóton. A Fig. 3.15 indica como foi montado o sistema de iluminação.



Figura 3.15. Sistema de iluminação e objetiva.

Essa luz incide sobre um divisor de feixe, localizado depois da objetiva (no sentido de cima para baixo), e é desviada para a câmera CCD onde a fotopolimerização pode ser monitorada em tempo real, devido à diferença de índices de refração entre a resina não polimerizada e o polímero final.

3.3.5 Programação em LabVIEW

Usamos a linguagem de programação LabView para controlar os dois espelhos, o estágio de deslocamento da amostra e o obturador. Como essa não é uma linguagem comum, utilizamos a Fig. 3.16 para melhor ilustrar a interface de programação.

Desenvolvemos algumas rotinas para controlar o movimento dos motores galvanométricos. Implementamos programas que movem os espelhos de forma que o feixe laser, depois de refletido, varresse o plano XY desenhando círculos (ou elipses) e quadrados. Depois, visando à adição do estágio de deslocamento em Z - direção perpendicular às outra duas – foram feitas rotinas para fazer estruturas tridimensionais.

As rotinas para desenhar os objetos tridimensionais foram adaptadas a partir dos algoritmos feitos para desenhar as figuras bidimensionais, porém acrescentando deslocamentos na direção z. Assim, o que fizemos basicamente foram algoritmos para construir paralelepípedos, pirâmides, cilindros ou cones. Para desenhar pirâmides o procedimento realizado é simplesmente desenhar a figura em questão (triângulo ou quadrado), repetidas vezes, porém diminuindo as dimensões da figura a cada repetição e deslocando em Z após cada procedimento. A Fig. 3.16 ilustra o procedimento de fabricação conforme o algoritmo de movimento dos motores do aparato experimental.



Figura 3.16. Procedimento de fabricação.

Para fazer retângulos usamos um algoritmo que desenha linhas paralelas adjacentes, umas coladas às outras, e para fazer um disco fazemos círculos concêntricos cujos raios diminuem gradativamente. Para fabricar cubos, usamos o procedimento para fabricar um quadrado, depois movemos a mostra no eixo Z e então fazemos um novo quadrado sobre o anterior. O procedimento para fabricar cubos.

O estágio de deslocamento (direção z) é movido a partir de um motor de passo acoplado a uma engrenagem. O obturador deve ser controlado de forma a bloquear o feixe laser quando o feixe estiver se deslocando apenas para redirecionar o ponto focal para a posição desejada, porém sem fotopolimerizar o material.

Capítulo 4 Fabricação de microestruturas e aperfeiçoamento do aparato experimental

Neste capítulo descrevemos a fabricação de microestruturas usando o aparato desenvolvido, bem como sua caracterização e aprimoramento visando a obtenção de microestruturas de melhor qualidade.

4.1 Fabricação de Microestruturas Passivas

Para o processo de fabricação via FA2F, usamos um sistema laser pulsado com comprimento de onda central em 810 nm e largura de banda de 30 nm, duração de pulso de aproximadamente 150 fs e taxa de repetição de 82 MHz, o que corresponde a uma separação entre os pulsos de 12 ns. Este sistema produz pulsos com energias da ordem de nJ, que é suficiente para aplicações em fabricação de microestruturas via fotopolimerização por absorção de dois fótons.

A intensidade de pico de cada pulso é bastante alta, o que é desejado para facilitar a absorção por dois fótons. Além disso, como a duração dos pulsos é de cinco a seis ordens de magnitude menor que o período de repetição do laser, a potência média é baixa (mW), o que também é conveniente, pois evita efeitos térmicos.

As estruturas apresentadas foram fabricadas usando a objetiva de abertura numérica de 0,65, cujas características são apresentadas na Tab. 3.3 e 3.4. Para a fotopolimerização, as amostras usadas eram constituídas por uma mistura das resinas SR-368 (68%), SR-499 (28%) e o fotoiniciador Lucirin TPO-L (3%). Estas proporções foram usadas por fornecerem boa rigidez estrutural para o polímero final⁽⁶²⁾.

As primeiras microestruturas fabricadas foram feitas com as mesmas características básicas, salvo algumas exceções que serão explicitadas ao longo da discussão. A estruturas foram fabricadas a uma energia de pulso de 0,25 nJ e velocidade de varredura de 35 µm/s. O espaçamento entre as linhas foi de aproximadamente 1 µm, e cada linha com um comprimento de aproximadamente 35 µm. A Fig. 4.1 apresenta imagens de microscopia óptica e a Fig. 4.2 imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dessas amostras. Em um mesmo substrato é possível fabricar uma série de microestruturas, já que o tempo de fabricação de cada estrutura é da ordem de dezenas de minutos. A variação nos tempos de fabricação de cada estrutura. Tempos típicos para as microestruturas fabricadas vão de 15 a 45 minutos.

A imagem de microscopia óptica (Fig. 4.1) não nos revela muito sobre a microestrutura. Porém, a imagem de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 4.2) nos mostra que a superfície apresenta muitas rugosidades devido à baixa resolução utilizada. É possível observar que a estrutura é, na verdade, formada por um conjunto de linhas. Podemos observar também pequenas formações arredondadas (elementos de volume polimerizados) que formam cada linha. O espaçamento entre cada camada que forma o cubo mostrado na Fig. 4.2 é de aproximadamente 2 μm.


Figura 4.1. Amostra das primeiras microestruturas fabricadas.



Figura 4.2. Microscopia eletrônica de varredura das primeiras microestruturas cúbicas fabricadas.

Apesar de não apresentar boa qualidade e resolução, a Fig 4.2 indica que a microestrutura manteve sua rigidez estrutural e integridade da forma, mesmo depois do processo de lavagem. O cubo tem altura de aproximadamente 33 µm.

Para demonstrar a liberdade e a facilidade do processo de microfabricação por dois fótons, produzimos também outras formas geométricas. Fabricamos formas cilíndricas e piramidais. As Figuras 4.3 a 4.6 ilustram essas estruturas, todas fabricadas com uma energia de pulso de 0,19 nJ e usando uma objetiva de abertura numérica 0,65.



Figura 4.3. Imagem por microestrutura eletrônica de varredura de uma microestrutura piramidal para inclinações de 15° (a) e 25° (b).

Nas pirâmides da Fig. 4.3, o espaçamento entre as linhas que formam a superfície de cada camada foi de aproximadamente 250 nm e a distância entre cada camada adjacente de aproximadamente 2 µm. A plataforma do topo tem pouco mais de 5 µm de lado, e a pirâmide tem altura de 25 µm. Podemos observar claramente a separação entre cada camada constituinte da estrutura. Nas extremidades de cada plataforma, ao longo das faces laterais da pirâmide, podemos notar irregularidades, i.e., estas extremidades não são lisas e retas, mas arredondadas e apresentam muitas rugosidades. Apesar disso, a imagem indica novamente a integridade topológica da estrutura fabricada, mesmo após o processo de lavagem.

Na Fig. 4.4 apresentamos a imagem de uma estrutura cilíndrica com raio de 17 μ m, altura de 25 μ m. A distância entre cada camada circular do cilindro é de 2 μ m, enquanto a distância entre as circunferências que formam cada superfície circular é de 1 μ m. As superfícies do cilindro apresentam algumas irregularidades e

rugosidades, que podem ter sido causadas pelo processo de lavagem ou pela resolução usada durante sua fabricação. Podemos notar um pequeno orifício no centro da estrutura. Como o algoritmo consiste em fazer circunferências concêntricas, para formar cada superfície circular, vemos pela Fig. 4.4 que o número de circunferências foi insuficiente. Observando mais atentamente, é possível observar as linhas que formam a superfície superior da estrutura. A superfície lateral também apresenta irregularidades, evidenciando que o espaçamento de 2 µm entre cada camada usado no processo de fabricação é excessivo.



Figura 4.4. Imagem de microscopia eletrônica de varredua para uma microestrutura cilíndrica observada a uma inclinação de 15°.

A Fig. 4.5 ilustra a imagem de microscopia eletrônica de varredura para uma estrutura cilíndrica oca. O algoritmo para fabricar esta estrutura é idêntico àquele usado para fabricar o cilindro maciço. Porém, o número de circunferências usadas para formar cada superfície circular é reduzido drasticamente, de forma que ao invés de um círculo temos apenas um anel fotopolimerizado.



Figura 4.5. Imagem de microscopia eletrônia de varredua para um cilindro oco visto a 15° (a) e a 25° (b) de inclinação.

Esta microestrutura (Fig. 4.5) possui as mesmas características e medidas do cilindro preenchido mostrado na Fig. 4.4. A espessura da parede é de aproximadamente 5 µm. É possível observar na Fig. 4.5 a rugosidade (padrão de linhas) das paredes laterais da estrutura, bem como da superfície do topo da estrutura. Pequenos orifícios podem ser notados sobre a superfície superior do cilindro. Apesar das imperfeições apresentadas pela estrutura esta mostra que, mesmo sobre paredes mais finas, a estrutura mantém sua sustentação e topologia.

A Fig. 4.6 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para uma estrutura cônica oca. O algoritmo usado para fabricar esta microestrutura é análogo àquele usado para fazer o cilindro oco. Porém, a cada superfície feita, ou seja, a cada anel fabricado, o anel superior adjacente tem seu raio reduzido de forma que na estrutura final a base é significativamente maior que o topo. A distância entre cada circunferência concêntrica da estrutura cônica foi de aproximadamente 500 nm.



Figura 4.6. Microscopia eletrônica de varredura para uma microestrutura cônica oca, vista a 25° (a) e a 15° (b) de inclinação.

A abertura na parte superior tem menos de 5 µm de diâmetro, enquanto a base possui 34 µm de diâmetro. A parede do cone no topo tem pouco mais de 1 µm de espessura. Esta estrutura aparenta ter qualidade de superfície um pouco melhor que as outras mostradas até agora. Contudo, não é possível analisar a rugosidade superficial já que a espessura da parede é muito fina. O anel no topo da estrutura possui um defeito em forma de corte, como se fosse um anel aberto. A parede lateral apresenta rugosidade visível e extremidades arredondadas. Apesar disso, mais uma vez, a estrutura mostra a rigidez estrutural e integridade topológica da microfabricação.

4.2 Potência de limiar, fabricação de linhas e determinação da resolução

Dada a importância da potência (energia) limiar para o processo de microfabricação, fizemos medidas deste parâmetro usando as objetivas de aberturas numéricas 0,65 e 0,85. Para medir a potência de limiar fixamos o foco em uma região da amostra e deixamos o sistema em repouso por alguns segundos. Em seguida, aumentamos gradativamente a potência (conseqüentemente a intensidade) do pulso que incidia sobre a resina, sempre esperando alguns segundos. A potência de limiar é anotada como sendo aquela na qual é possível observar a formação de um ponto de polimerização (volume elipsoidal fotopolimerizado). É importante notar que para potências inferiores às que determinamos pode haver a polimerização. Porém, o volume polimerizado pode ser menor do que aquele que conseguimos observar com nosso sistema óptico. As medidas serão apresentadas não na forma de potência de limiar, mas na forma da energia do pulso correspondente a esta potência, dada por:

$$E = \frac{P_{m\acute{e}dia}}{f_{repetição}(Hz)}$$
(4.1)

Para a objetiva de 0,65 o limiar de fotopolimerização foi obtido a 0,08 nJ, e para a objetiva de 0,85 obtivemos 0,06 nJ de limiar. Esses valores de energia são relativos à potência que incidia diretamente sobre a amostra, i.e., já considerando a transmitância das objetivas e do aparato experimental. Cabe ressaltar que nosso aparato experimental possui transmitância de 40%, determinada em um experimento separado para o comprimento de onda do laser de excitação. A Tab. 4.1 destaca os resultados obtidos para a energia limiar.

Tabela 4.1 - Potências de limiar para diferentes objetivas.

Objetiva (NA)	Energia (do pulso) limiar (nJ) ⁽⁷²⁾
0,65	$0,08 \pm 0,01$
0,85	0,06 ± 0,01

Para melhor caracterizar a resolução do aparato experimental e determinar as limitações do processo de fabricação de nosso sistema, outros tipos de estruturas foram fabricadas. Fabricamos linhas isoladas, presas entre dois cubos, como mostra a imagem de microscopia óptica da Fig. 4.7, em função tanto da velocidade de varredura quanto da energia do pulso de excitação. A espessura dessas linhas foi determinada, após o processo de lavagem, através de microscopia óptica convencional, para os diferentes parâmetros experimentais.

A distância entre os dois cubos na Fig. 4.7, ou seja o comprimento de cada linha, varia entre 8 e 10 μ m. As energias de pulso utilizadas foram de 0,17, 0,19 e 0,21 nJ (que incidiam diretamente sobre a resina). Para cada energia de pulso utilizada produzimos linhas com três velocidades de varredura diferentes; são elas 23,5 μ m/s, 17,5 μ m/s e 14 μ m/s.



Figura 4.7. Estrutura típica para a medida da espessura das linhas fotopolimerizadas em função da energia do pulso e velocidade de varredura.

Linhas fabricadas com maiores velocidades de varredura ou com menores energias ficam menos espessas. Portanto, por repetidas vezes não sobreviveram ao processo de lavagem, não sendo, conseqüentemente, possível determinar suas espessuras. Para energias de pulso superiores a 0,31 nJ observamos a formação de bolhas na região de fotopolimerização, as quais danificam as microestruturas (limiar de dano). Portanto, devemos trabalhar na janela de energia entre o limiar de fotopolimerização (0,17 nJ) e o limiar de dano (0,31 nJ).

A Fig. 4.8 ilustra curvas da espessura das linhas fabricadas em função da energia usada para a fotopolimerização. As diferentes curvas representam as distintas velocidades de varredura utilizadas.



Figura 4.8. Variação da espessura das linhas fabricadas com a energia do pulso e velocidade de varredura. As linhas sólidas nesta figura foram colocadas apenas como guias para a visualização dos resultados.

Infelizmente, não conseguimos determinar a espessura da linha fabricada com energia de 0,19 nJ e velocidade de 23,5 μm/s, uma vez que, por repetidas vezes, essa linha não sobreviveu ao processo de lavagem. De maneira geral, a Fig. 4.8 indica as espessuras possíveis de serem obtidas de acordo com os parâmetros experimentais (energia de pulso e velocidade de varredura) utilizados no sistema de fabricação. Esses resultados mostram que, no estágio atual de nosso sistema de microfabricação, podemos fabricar linhas, que sobrevivem ao processo de lavagem, com espessuras mínimas em torno de 1,4 μm. Não há pontos para energia de pulsos maiores, pois esses não são de interesse já que dariam linhas mais espessas.

4.3 Análise das microestruturas e aprimoramento do processo de fabricação

Para aperfeiçoar o processo de fabricação e a qualidade das microestruturas fabricadas usamos, para efeito de comparação, microestruturas cúbicas. Estas estruturas são mais simples de se fabricar, permitindo também uma fácil identificação dos problemas ocorridos durante o processo de fabricação. Analisando as de Figs. 4.1 a 4.6 podemos observar que essas estruturas não apresentam a resolução e a qualidade desejadas.

A primeira medida tomada para melhorar o aparato de fabricação foi a troca da placa de aguisição/interface para uma com conversores DA (digital – analógico) de maior resolução (16 bits). Com esta alteração, temos maior resolução na movimentação dos espelhos galvanométricos e, consegüentemente, maior resolução na fabricação das microestruturas. Em seguida, melhoramos os sistemas de fixação da lâmina de microscópio (substrato das microestruturas) ao suporte de deslocamento em Z. Inicialmente, a lâmina era apenas encaixada sobre o suporte. Porém, o conjunto de engrenagens acopladas ao motor de passo introduzia vibrações externas, de amplitude considerável, ao processo de fabricação toda vez que o motor entrava em ação (deslocamento na direção Z). Esta vibração acarretava, entre outras coisas, em um deslocamento entre as superfícies adjacentes. Este problema fez com que muitas estruturas caíssem por não estarem perfeitamente eretas. Portanto, a melhor fixação da lâmina de microscópio permitiu uma redução drastica destas vibrações, fazendo com que o ponto onde era iniciado a fotopolimerização de uma superfície fosse sempre o mesmo, para todas as superfícies, garantindo assim a fabricação de estruturas mais eretas.

Como mostrado anteriormente (Fig. 4.2), as linhas do cubo apresentaram muitas irregularidades no sentido de serem muito rugosas. Esta mesma rugosidade aparece nas outras estruturas. Isso se deve ao fato de termos usado energia de pulso muito alta, ou uma velocidade de varredura muito baixa. Em outras palavras, cada ponto da linha ficou exposto ao laser durante muito tempo de forma que o volume fotopolimerizado cresceu além do desejado. Para melhorar a qualidade dessas linhas, diminuímos a energia usada.

Ainda através da microestrutura apresentada na Fig 4.2, podemos observar que as linhas que formam a superfície do cubo ficaram muito espaçadas, de forma que não constituíam uma estrutura compacta, uma superfície, mas sim um aglomerado de linhas paralelas. Para corrigir este problema, alteramos o programa para que o espaçamento entre as linhas fosse reduzido. Observamos também a formação sistemática de um ponto sobressaltado em um dos lados do cubo (Fig. 4.2). Após revisão do algoritmo do programa de fabricação das estruturas, corrigimos essa imperfeição bloqueando o feixe laser (com o obturador) ao final da fabricação de uma superfície e durante a movimentação do estágio em Z. O feixe laser só deve ser liberado após a movimentação em Z, imediatamente antes da fabricação da próxima camada. A estrutura apresentada na Fig. 4.2 ilustra também a ausência de uma linha na superfície da microestrutura. Esta linha ausente estava relacionada a um problema com um dos motores galvanométricos, o qual foi também resolvido.

Após a implementação dessas correções no aparato experimental do processo de fabricação, novas microestruturas cúbicas foram fabricadas. Estas microestruturas foram fabricadas com uma energia de pulso de 0,17 nJ, com mesma velocidade de varredura (35 μ m/s) e com um espaçamento entre linhas de

79

aproximadamente 500 nm. A Fig. 4.9 ilustra a microestrutura obtida com este espaçamento de linhas, ainda sem a correção do obturador. Podemos observar que esta diminuição no espaçamento não foi suficiente para obtermos uma superfície onde o padrão de linhas não fosse aparente. Desta forma, diminuímos ainda mais o espaçamento entre linhas.



Figura 4.9. Microestrutura versão intermediária.



Figura 4.10. MEV das microestruturas otimizadas: (a) estruturas vistas pro outro ângulo (b) microestrutura em detalhe.

A Fig. 4.10 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura para microestruturas cúbicas, obtidas com um espaçamento entre linhas de 250 nm. Esses resultados mostram que as superfícies dos cubos ficaram menos rugosas, sem a presença de padrões superficiais aparentes. Portanto, acreditamos ser possível fabricar estruturas ainda menores, mais complexas, com melhor resolução e maior qualidade utilizando o aparato aprimorado.

Capítulo 5 Fabricação de Microestruturas Dopadas

Procedimentos para fabricar microestruturas que apresentem propriedades ópticas especiais ainda não foram muito explorados. A maioria das microestruturas reportadas até o momento são dispositivos passivos, ou seja, que não apresentam nenhum tipo de propriedade que possa ser modificada ou estimulada por fatores externos.

Neste capítulo descrevemos a preparação de uma resina acrílica dopada com Rodamina B, um corante que apresenta fluorescência quando excitado com luz na região visível do espectro (500 nm). Mostramos resultados da fabricação de microestruturas a partir destas resinas, bem como da emissão fluorescente das mesmas.

5.1 Dopantes e preparação das amostras

Como dopante fluorescente para a fabricação das microestruturas usamos a Rodamina 610, *N-[9-(2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidine]-Nethyl-ethanaminium perchlorate*. A Rodamina 610, também chamada de Rodamina B, é vendida pela empresa Exciton como pó, contendo pequenos cristais. A estrutura química da Rodamina B está ilustrada na Fig. 5.1.



Figura 5.1. Estrutura molecular da Rodamina 610 (X = CIO4-).

A Rodamina B apresenta propriedades de fluorescência bastante conhecidas ⁽⁷³⁾, tendo sido largamente empregada como meio ativo para lasers de corantes. A Rodamina B apresenta banda de absorção entre 450 e 550 nm. Quando excitada nesta banda, a Rodamina B exibe fluorescência na região do vermelho, conforme ilustrado no espectro de emissão apresentado na Fig. 5.2, obtido para excitação em 540 nm⁽⁷⁴⁾.



Figura 5.2. Espectro de fluorescência da Rodamina B.

A preparação da resina polimérica contendo Rodamina B segue um procedimento análogo àquele descrito na secção 3.2.1 para resinas não dopadas. Neste caso, porém, adiciona-se à mistura das resinas (SR-368, SR-499 e Lucirin TPO-L) uma solução de Rodamina B em etanol (20 mg/mL). Esta solução é misturada por 30 minutos em ambiente escuro, a fim de evitar fotopolimerização da resina e fotodegradação da Rodamina. Em seguida, a solução é colocada em uma placa de petri, ficando em repouso por 24 h para a total evaporação do solvente (ainda em ambiente escuro). Ao fim desse processo, obtém-se um líquido viscoso (resinas) com coloração avermelhada devido à presença das moléculas de Rodamina. Essa resina dopada pode então ser utilizada no sistema de microfabricação.

Dada à alta fluorescência deste composto, acreditamos que sua utilização seja bastante promissora para a fabricação de microestruturas opticamente ativas (fluorescentes), visando a produção de micro-elementos luminescentes para aplicações tecnológicas.

5.2 Fabricação de microestruturas fluorescentes

A partir da resina dopada, fabricamos cubos e cilindros de seção transversal elíptica, usando os mesmos procedimentos e aparato que foram usados para fabricar as estruturas não dopadas. Devido à presença do dopante, o monitoramento em tempo real do processo torna-se mais difícil, pois a resina torna-se mais opaca, deixando a imagem com menor contraste, além de ser mais sensível à luz ambiente, pois o dopante absorve luz na região visível (450 a 550 nm).

Para verificar a emissão das microestruturas fabricadas via fotopolimerização por dois fótons, as amostras foram analisadas em um microscópio de fluorescência. A Fig. 5.3 apresenta imagens por fluorescênica de uma microestrutura retangular, obtida com excitação centrada em 540 nm.



Figura 5.3. Imagens de microscopia de fluorescência de microestruturas cúbicas dopadas com Rodamina.

Cada uma das microestruturas mostradas na Fig. 5.3 tem dimensões transversais de 20 μ m × 30 μ m, e altura de 25 μ m. Os resultados obtidos através da microscopia de fluorescência revelam uma distribuição homogênea de Rodamina B (dopante) na microestrutura. As microestruturas dopadas demonstram a mesma integridade topológica que as microestruturas não dopadas, indicando que a presença do dopante não influencia fortemente o processos de fotopolimerização.



Figura 5.4. Imagens de microscopia de fluorescência de microestruturas cilíndricas dopadas com Rodamina.

Na Fig. 5.4 apresentamos imagens de microscopia fluorescente para microestruturas com secção transversal elíptica, também dopadas com Rodamina B. Essas microestruturas apresentam semi-eixos de 25 e 37 µm, e altura de 25 µm. As imagens de fluorescência indicam que essas microestruturas também apresentam uniformidade na distribuição do dopante (Rodamina B). Demonstramos assim, que é possível fabricar microestruturas dopadas usando o mesmo procedimento para fabricar microestruturas convencionais. Isso sem afetar a eficiência do processo de fabricação, e sem alterar propriedades físicas importantes na resina acrílica base, tal como, por exemplo, rigidez estrutural. A aderência da microestrutura final ao substrato também não parece ter sido fortemente afetada.

Capítulo 6 Fabricação por fotopolimerização via absorção de um fóton.

6.1 Introdução

A fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) é um processo eficiente e de alta resolução para a fabricação de estruturas em escala micrométrica e sub-micrométrica^(20,23). Entretanto, para a fabricação de estruturas em maior escala, por exemplo na escala de milímetros, a FA2F não é eficiente, pois o tempo total para a confecção das estruturas seria muito grande (várias horas). Além disso, o aparato montado também impõe fatores limitantes no tamanho final das microestruturas. Como os espelhos são movidos por motores galvanométricos, as dimensões da estrutura no plano XY ficam limitadas tanto pela deflexão destes, quanto pela abertura do sistema óptico (lentes objetivas). Pensando nesses aspectos, montamos um aparato de fabricação via fotopolimerização que possa suprir essas deficiências. Este aparato utiliza a absorção por um fóton para excitar o fotoiniciador e desencadear o processo de polimerização. Uma vez que a seção de choque de absorção de um fóton é muito maior do que a de dois fótons, velocidades de varredura muito maiores também podem ser usadas, diminuindo o tempo total de microfabricação.

Neste capítulo apresentamos a montagem deste novo aparato e a fabricação de estruturas com dimensões da ordem de alguns milímetros.

6.2 Aparato experimental

O aparato experimental é constituído por uma câmera CCD, um LED de alta eficiência (luz branca) para iluminação, um suporte para amostra, acoplado a três motores de precisão (ThorLabs), um obturador e uma lente de objetiva de microscópio. Como fonte de excitação para o processo de fotopolimerização, utilizamos um sistema laser pulsado de Nd:YAG, com dobrador de freqüência, operando em 532 nm a uma taxa de repetição de 850 Hz (Q-Switch).

Neste sistema, o feixe laser incide sobre a amostra de cima para baixo, ao contrário do que ocorre no aparato descrito na seção 3.3. Além disso, neste caso o feixe laser permanece em repouso em relação à objetiva (não é defletido). Portanto, a amostra se desloca nas 3 direções (X, Y e Z) fazendo uso de um estágio motorizado sobre o qual esta é colocada. Os padrões tridimensionais são feitos a partir do movimento da amostra sob incidência do laser focalizado pela objetiva. O LED de alta eficiência, direcionado em sentido contrário ao da incidência do laser, funciona como fonte de iluminação para o monitoramento da fabricação em tempo real através da câmera CCD. Um filtro passa-baixa é usado para evitar fotopolimerização da amostra pelo sistema de iluminação. O obturador interrompe a incidência da radiação para que não ocorra polimerização em regiões não desejadas. Na Fig. 6.1 apresentamos uma foto do aparato experimental desenvolvido.



Figura 6.1. Aparato experimental para fabricação por fotopolimerização por 1 fóton.

Por ser a amostra quem se desloca, e não o feixe que é defletido, este aparato tem a vantagem de não introduzir nenhuma limitação mais drástica às dimensões das estruturas fabricadas. É claro que os motores têm um limite de deslocamento máximo que podem oferecer ao sistema (da ordem de 10 mm). Portanto, este limite não afeta os nossos objetivos já que pretendemos fabricar estruturas com apenas alguns milímetros.

6.3 Amostras e fabricação de estruturas milimétricas

Os procedimentos de preparação da resina, mistura com o fotoiniciador, montagem da amostra sobre substrato de vidro e fixação da lâmina de microscópio sobre o suporte móvel são exatamente iguais àqueles utilizados para a fabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons. As amostras usadas para ambos os tipos de fabricação são idênticas, a única diferença entre os dois processos está no aparato usado e no laser a ser usado para induzir a polimerização. Este fato é uma vantagem, no sentido de que não é preciso uma nova elaboração de resinas, lâminas e nem suportes. Porém, isso implica em uma limitação não nas dimensões no plano XY da amostra, mas na altura da estrutura final. Apesar do motor poder se deslocar por até 10 mm na direção Z, a amostra, como esquematizado na Fig. 3.6, tem altura correspondente à espessura da fita adesiva usada como espaçador, menor que 1 mm. Desta forma, para obter microestruturas mais altas é preciso usar um maior número de fitas como espaçadores.

A Fig. 6.2 ilustra uma imagem de microscopia óptica convencional para paralelepípedos fabricados através da técnica de fotopolimerização por um fóton.



Figura 6.2. Imagem de microscopia óptica para paralelepípedos fabricados vias fotopolimerização por um fóton.

Na Fig. 6.2 (b) é possível observar a baixa resolução da microestrutura fabricada, já que é possível ver facilmente as linhas que constituem a superfície da estrutura. Fica evidente pela figura a forma como a estrutura foi fabricada. A linhas que formam a superfície foram feitas na vertical (no referencial da figura) uma ao lado da outra.

A Fig. 6.3 ilustra imagens do perfil lateral destas estruturas, obtidas um sistema de microscopia óptica. É importante notar que a reflexão da imagem sobre a superfície do vidro pode levar a uma estimativa errônea da altura das microestruturas.



Figura 6.3. Aparato experimental para fabricação por fotopolimerização por 1 fóton.

Na Fig. 6.3 (b) vemos que as extremidades da estrutura não aderiram de forma adequada ao substrato. Se não fosse pela aderência obtida pela parte central da estrutura, esta amostra provavelmente teria sido perdida durante o processo de lavagem. Outra vantagem da fabricação de estruturas em escala maior é que estas se mantêm fixas à superfície com mais facilidade, já que a superfície de contato da resina com substrato é bem maior.

Em suma, pudemos fabricar estruturas em escala milimétrica sem maiores dificuldades usando o novo aparato experimental desenvolvido. Este aparato também pode ser usado para fazer microestruturas via FA2F, bastando para tanto mudar a fonte de luz laser. Como mencionado anteriormente, este sistema possui a vantagem de não usar espelhos defletores, o que evita a incidência do feixe laser fora da entrada da objetiva evitando maiores problemas de alinhamento.

Capítulo 7 Conclusões e Perspectivas

A implementação do aparato experimental para a microfabricação via fotopolimerização por dois fótons foi realizada com sucesso. É importante ressaltar que esta técnica ainda não havia sido implementada na América Latina, desta forma, este trabalho representa uma inovação no campo de pesquisas em microfabricação para aplicações em dispositivos fotônicos, fundamental para a geração de novas tecnologias.

Os primeiros resultados da fabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons indicam que as microestruturas aderiram ao substrato adequadamente, mantendo sua topologia e posição inalteradas, mesmo após a lavagem. Apesar de terem baixa resolução e não apresentarem boa qualidade superficial, estas estruturas mostram que a resina usada possui, como esperado, propriedades mecânicas favoráveis à fabricação de micro-dispositivos.

Usamos estes primeiros resultados para identificar problemas do processo de fabricação. Foram diagnosticados quatro problemas: (i) baixa resolução, que resultava na fabricação de estruturas rugosas e com cantos arredondados; (ii) presença sistemática de uma protuberância sobre a superfície das microestruturas; (iii) ausência de uma das linhas nas estruturas cúbicas; e (iv) o deslocamento da amostra, como um todo, sob ação de vibrações causadas pelo motor de passos. Todos esse problemas foram corrigidos. A baixa resolução, a protuberância e a linha ausente foram concertadas através da revisão da programação do obturador, espelhos e motor de passos. A vibração causada pelo motor foi reduzida através da fixação da lâmina de microscópio sobre o estágio de deslocamento.

Após estes aprimoramentos no aparato experimental, novas microestruturas foram fabricadas. Estas estruturas não apresentaram nenhum dos defeitos citados acima. As imagens revelam estruturas com superfícies sem irregularidades visíveis e cantos menos arredondados, ou seja, estruturas com melhor resolução. Estes resultados demonstram que o aparato implementado pode ser capaz de fabricar estruturas ainda menores e mais complexas.

Medidas do limiar de fotopolimerização foram feitas mostrando resultados que iam de 0,06 nJ para a objetiva de abertura numérica 0,65, a 0,08 nJ, com a objetiva de 0,85. Mesmo com energias de pulso relativamente baixas ainda é possível observar, em tempo real, a polimerização da amostra. Utilizando energias superiores a 0,31 nJ observamos a formação de bolhas, indicando dano sobre o material e a perda de controle sobre o processo de fotopolimerização por dois fótons.

Para caracterizar a resolução do processo de fabricação, produzimos linhas isoladas com diferentes velocidades de varredura e energias de pulso. As espessuras das linhas que sobreviveram ao processo de lavagem vão de 1,4 a 2,6 µm. A linha mais espessa corresponde a uma energia de pulso de 0,21 nJ e velocidade de varredura de 14 µm/s, enquanto a linha mais fina corresponde a uma energia de 0,17 nJ e velocidade de varredura 23,5 µm/s. Linhas fabricadas com menores energias, ou com maiores velocidades de varredura, ficavam demasiadamente finas e, por repetidas vezes, não sobreviveram ao processo de lavagem.

Através da dopagem da resina com a Rodamina B, pudemos fabricar microestruturas fluorescentes. Estas estruturas apresentavam a fluorescência típica do composto dopante quando excitadas com luz de 540 nm. Além disso, nenhuma das propriedades da resina acrílica base foram alteradas. Portanto, as microestruturas dopadas apresentavam a mesma rigidez estrutural daquelas fabricadas a partir da resina pura.

Por fim, montamos um aparato para a fabricação por fotopolimerização via absorção de um fóton. Este aparato serve para a fabricação de estruturas em escalas da ordem de alguns milímetros. O aparato funcionou conforme esperado, usando amostras idênticas àquelas usadas para a fotopolimerização por dois fótons, evitando a preparação de resinas e o uso de suportes diferentes.

Como continuação deste projeto será montado um laboratório dedicado à fabricação de microestruturas. Pretendemos então reimplementar o aparato para fabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons, e então otimizá-lo para obter boa qualidade e resolução na fabricação. Este aparato será usado para a fabricação de microestruturas opticamente ativas através da dopagem com materiais orgânicos que apresentem propriedades ópticas interessantes. Pretendemos também usar tapers de fibras ópticas submicrométricos para fazer a conexão entre a conexão as microestruturas, е destas com sistemas externos de excitação/detecção.

Referências

- 1 BHAWALKAR, J. D. *et al.* Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 60, n. 6, p. 689-689, 1997.
- 2 SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley, 1984.
- 3 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena. *Reviews of Modern Physics*, v. 35, n. 1, p. 23-39, 1963.
- 4 MAZUMDAR, S.; GUO, F. Observation of 3 Resonances in the 3rd-Harmonic Generation Spectrum of Conjugated Polymers - Evidence for the 4-Level Essential States Model. *Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 2, p. 1665-1672, 1994.
- 5 MA, G., L. *et al.*. Investigation of third-order nonlinear optical response of poly(pphenylenevinylene) derivatives by femtosecond optical Kerr effect. *Physica B*, v. 305, n., p. 147-154, 2001.
- 6 HERNANDEZ, F. E. *et al.* Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. *Applied Optics*, v. 43, n. 28, p. 5395-5398, 2004.
- 7 JHA, P. C. *et al.* Two-photon absorption cross sections of trans-stilbene, and 7,8disubstituted stilbenes in different molecular conformations: A model exact study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 30, p. 6279-6285, 2004.
- 8 WEISS, C. Pi-Electron Structure and Absorption-Spectra of Chlorophylls in Solution. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 44, n. 1, p. 37-&, 1972.
- 9 MOREL, Y. *et al.*. Enhanced two-photon absorption with dimers of pi-conjugated molecules. *Synthetic Metals*, v. 124, n. 1, p. 237-239, 2001.
- 10 PERRY, J. W. *et al.* Design of organic molecules with large two-photon absorption cross-sections. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 217, n., p. U378-U378, 1999.
- 11 CUMPSTON, B. H. et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 398, 51-54 (1999).

- 12 MENDONÇA, C. R. *et al.* Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films. *Advanced Materials.*, v. 12, n. 15, p. 1126, 2000.
- 13 KAWATA, S.; KAWATA, Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 5, p. 1777-1788, 2000.
- 14 BELFIELD, K. D. *et at* Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v 13, n. 12 p. 837-849, 2000.
- 15 PARTHENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. 3-Dimensional Optical Storage Memory. Science, v. 245, n. 4920, p. 843-845, 1989.
- 16 DENK, W. *et al.* 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. Science, v. 248, n. 4951, p. 73-76, 1990.
- 17 HE, G. S. *et al.* 3-Photon-absorption-induced fluorescence and optical limiting effects in a organic-compound. *Optics Letters*, v. 20, n. 14, p. 1524-1526, 1995.
- 18 FISHER, A. M. R. *et al.* Clinical and preclinical photodynamic therapy. *Lasers in Surgery and Medicine*, v. 17, n. 1, p. 2-31, 1995.
- 19 QI, F. J. *et al.* Wavy lines in two-photon photopolymerization microfabrication. Optics Express, v. 12, n. 20, p. 4725-4730, 2004.
- 20 KAWATA, S. *et al.* Finer features for functional microdevices Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. Nature, v. 412, n. 6848, p. 697-698, 2001.
- 21 MARUO, S. *et al.* Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Optics Letters, v. 22, n. 2, p. 132-134, 1997.
- 22 MARUO, S.; KAWATA, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. Journal of Microelectromechanical Systems, v. 7, n. 4, p. 411-415, 1998.

- 23 SUN, H. B.; KAWATA, S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. *NMR 3D Analysis Photopolymerization*. Berlin: Springer-Verlag Berlim, 2004. p. 169-273.
- 24 LAFRATTA, C. N. *et al.* Multiphoton Fabrication. Angewandte Chemie International Edition, v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007.
- 25 FORMANEK, F. *et al.* Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization. Optics Express, v. 14, n. 2, p. 800-809, 2006.
- 26 FARRER, R. A. *et al.* Selective functionalization of 3-D polymer microstructures. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 6, p. 1796-1797, 2006.
- 27 KAWATA, S. *et al.* Pinpoint two-photon writing and multi-beam interferential patterning of three-dimensional polymer photonic crystals. *Ieice Transactions on Electronics*, v. E87C, n. 3, p. 378-385, 2004.
- 28 BALDACCHINI, T. *et al.* Efficient multiphoton polymerization for the fabrication of 3-dimensional microstructures. Synthetic Metals, v. 135, n. 1-3, p. 11-12, 2003.
- 29 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum jumps. Annalen der. Physik, v. 9, n., p. 273-294, 1931.
- 30 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon Excitation in Caf2 Eu2+. Physical Review Letters, v. 7, n. 6, p. 229-&, 1961.
- 31 PETICOLA.WL. Multiphoton Spectroscopy. Annual Review of Physical Chemistry, v. 18, n., p. 233-&, 1967.
- 32 FRIEDRICH, D. M. 2-Photon Molecular-Spectroscopy. Journal of Chemical Education, v. 59, n. 6, p. 472-481, 1982.
- 33 MCCLAIN, W. M. 2-Photon Molecular Spectroscopy. Accounts of Chemical Research, v. 7, n. 5, p. 129-135, 1974.
- 34 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. Boston: Academic Press, 1992.

- 35 PRASAD, P. N.; WILLIANS, D. J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley-Interscience, 1991.
- 36 BHAWALKAR, J. D., G. S. HE, P. N. PRASAD. Reports on Progress in Physics., v. 59, n., p. 1041, 1996.
- 37 FOWLES, G. R. *Introduction to modern optics*. New York: Holt Rinehart and Winston, 1975.
- 38 NUSSENZVEIG, M. H. *Física Básica* v. 2. Edgard Blucher Sao Paulo, 1981.
- 39 ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation Theory of Non-Linear Optical Polarization of an Isolated System. Molecular Physics, v. 20, n. 3, p. 513-526, 1971.
- 40 HE, G. S. *et al.* New technique for degenerate two-photon absorption spectral measurements using femtosecond continuum generation. Optics Express, v. 10, n. 13, p. 566-574, 2002.
- 41 HE, G. S. *et al.* Degenerate two-photon-absorption spectral studies of highly twophoton active organic chromophores. Journal of Chemical Physics, v. 120, n. 11, p. 5275-5284, 2004.
- 42 ATKINS, P. W. Fundamentos de Físico Química. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 43 SUN, H. B.; KAWATA, S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems. Journal of Lightwave Technology, v. 21, n. 3, p. 624-633, 2003.
- 44 SUN, H. B. *et al.* Two-photon photopolymerization and diagnosis of threedimensional microstructures containing fluorescent dyes. Applied Physics Letters, v. 79, n. 10, p. 1411-1413, 2001.
- 45 SHEEHY, M. A. *et al.* Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon. Chemistry of Materials, v. 17, n. 14, p. 3582-3586, 2005.
- 46 TONG, L. M. *et al.* Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass. Optics Communications, v. 259, n. 2, p. 626-630, 2006.

- 47 TONG, L. M. *et al.* Self-modulated taper drawing of silica nanowires. Nanotechnology, v. 16, n. 9, p. 1445-1448, 2005.
- 48 WOLFE, D. B. *et al.* Customization of poly(dimethylsiloxane) stamps by micromachining using a femtosecond-pulsed laser. Advanced Materials, v. 15, n. 1, p. 62-+, 2003.
- 49 GATTASS, R.; MAZUR, E. 'Wiring' light with femtosecond laser pulses. Photonics Spectra, v. 38, n. 12, p. 58-+, 2004.
- 50 KAMATA, M. *et al.* Optical vibration sensor fabricated by femtosecond laser micromachining. Applied Physics Letters, v. 87, n. 5, p., 2005.
- 51 SCHAFFER, C. B. *et al.* Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials. Applied Physics Letters, v. 84, n. 9, p. 1441-1443, 2004.
- 52 SHEN, M. Y. *et al.* Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water. Applied Physics Letters, v. 85, n. 23, p. 5694-5696, 2004.
- 53 FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- 54 FOUASSIER, J.-P. *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications.* Munich, New York, Cincinnati: Hanser, 1995.
- 55 SCHAFER, K. J. *et al.* Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, v. 162, n. 2-3, p. 497-502, 2004.
- 56 XING, J. F. *et al.* Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency. Applied Physics Letters, v. 90, n. 13, p., 2007.
- 57 FOURKAS, J. T.; MARUO, S. Recent progress in multiphoton microfabrication. Laser & Photonics Reviews, v. 2, n. 1-2, p. 100-111, 2008.
- 58 ODIAN, G. G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1991.

- 59 RUMI, M. *et al.* Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: Bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl)benzene derivatives. Journal of the American Chemical Society, v. 122, n. 39, p. 9500-9510, 2000.
- 60 ALBOTA, M., *et al.* Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. Science, v. 281, n., p. 1653-1656, 1998.
- 61 SERBIN, J. *et al.* Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties. Optics Express, v. 12, n. 21, p. 5221-5228, 2004.
- 62 BALDACCHINI, T. *et al.* Acrylic-based resin with favorable properties for threedimensional two-photon polymerization. Journal of Applied Physics, v. 95, n. 11, p. 6072-6076, 2004.
- 63 MARCONI, F. M. *Síntese e Caracterização de Polímeros com Propriedades Eletroluminescentes.* 2002 144f. Dissertação(Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Quimica de São Carlos, Universidadede São Paulo, São Carlos, 2002.
- 64 MARCONI, F. M., *et al.* Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 374, n., p. 475-480, 2002.
- 65 SCHERZER, T.; DECKER, U. Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of ultrafast photopolymerization reactions induced by monochromatic UV light Vibrational Spectroscopy v. 19, n., p. 385-398, 1999.
- 66 MENDONCA, C. R. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. Applied Physics a-Materials Science & Processing, v. 90, n., p. 633 - 636, 2008.
- 67 HALES, J. M. *et al.* Resonant enhancement of two-photon absorption in substituted fluorene molecules. Journal of Chemical Physics, v. 121, n. 7, p. 3152-3160, 2004.
- 68 PAN, G. L. *et al.* Enhancement of a two-photon absorption cross section (TPACS) design and synthesis of a novel class of photochromic molecules with large TPACS. Chemical Communications, v., n. 18, p. 1744-1745, 2001.
- 69 *Transformation and Magnification by Simple Lenses. Disponível em:*<<u>http://www.mellesgriot.com/resourcelibrary/pdfs/CatalogX.asp?SectionID=40&</u> <u>ChapterID=2></u>. acesso em: 2008.
- 70 ZILIO, S. C. *Desenho e Fabricação Óptica*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2006.
- 71 DELAIRE, J., K. NATANI, Chemical Reviews., 2000, 100 (5), 1817-1845., v., n., p.
- 72 JAYAKANNAN, M. *et al.* Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline. European Polymer Journal, v. 42, n. 10, p. 2623-2631, 2006.
- 73 MAKAROV, N. S. *et al.* Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. Optics Express, v. 16, n., p. 4029-4047, 2008.
- 74 BHAWALKAR, J. D. *et al.* Efficient, two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye. Optics Communications, v. 124, n. 1-2, p. 33-37, 1996.