

# Analyse optischer Eigenschaften additiv gefertigter Polymeroptiken durch Evaluierung der Aushärtekinetik fotosensitiver UV-Harze

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.

Eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

von  
**Manuel Thomas Rank**

Aalen, August 2022





|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Erstgutachter:              | Prof. Dr. Wolfgang Brütting |
| Zweitgutachter:             | Prof. Dr. Andreas Heinrich  |
| Tag der mündlichen Prüfung: | dd.mm.2022                  |



## Danksagung

Das Deckblatt hätte ich vielleicht noch alleine hinbekommen aber die gesamte restliche Promotion wäre unmöglich gewesen ohne die unendliche Unterstützung vor allem von meiner Familie und Freunden aber auch Kollegen und Betreuern. So viele Menschen, wissentlich oder auch unwissentlich, waren mir eine große Hilfe auf diesem Weg. Es ist ein schönes Gefühl, ihnen auf diesem Weg öffentlich zu danken.



## Eidesstattliche Erklärung

Ich, Manuel Thomas Rank, geboren am 18.04.1991 in Donaueschingen, erkläre, dass ich die Dissertation über das Thema

*„Analyse optischer Eigenschaften additiv gefertigter Polymeroptiken durch Evaluierung der Aushärtekinetik fotosensitiver UV-Harze“*

selbstständig verfasst habe, die benutzte Literatur und sonstige Quellen vollständig angegeben habe sowie hieraus wörtlich entnommene Stellen entsprechend kenntlich gemacht habe. Ich bestätige die Richtigkeit dieser Erklärung und versichere an Eides Statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

.....  
Ort, Datum

.....  
Unterschrift

## Kurzfassung

Die additive Fertigung optischer Komponenten kommt dank verfügbarer Drucksysteme und Materialien immer häufiger zur Anwendung. Vor allem mit der UV-basierten Aushärtung von transparenten Harzen können preiswert die Vorteile des 3D-Drucks mit Individualisierung, Realisierung komplexer Geometrien und schnellem Prototypenbau auch im Bereich der Optik umgesetzt werden. Dabei bringt die typischerweise lagenweise und oft auch pixelbasierte Aushärtung der fotosensitiven Materialien Bauteileigenschaften mit sich, die die optische Qualität bzw. Funktion beeinträchtigen. Während auf der Oberfläche auftretende Mängel wie Rauheit oder Treppenbildung bei lagenweiser Annäherung gekrümmter Flächen durch Nachbearbeitung korrigiert werden können, kommt es auch zu optischen Effekten im Material wie bspw. Beugung.

Die der Dissertation zugrunde liegende Hypothese ist, dass bei der lokalen, pixelbasierten Aushärtung Brechungsindexunterschiede im Material entstehen. Von Interesse sind dabei auch die Untersuchung unterschiedlicher Harzzusammensetzungen sowie die Auswirkung der UV-Nachhärtung als üblichen Nachbearbeitungsschritt bei harzbasierter additiver Fertigung.

Zielsetzung der Dissertation ist die hochaufgelöste Analyse des Brechungsindex im Zusammenhang mit der Aushärtung. Dazu wurde ein Messplatz aufgebaut, der in situ Brechungsindexprofile aufnehmen kann, während die Probe strukturiert und dem 3D-Druckprozess nachempfunden ausgehärtet wird. Das aus der Literatur bekannte Messverfahren Scanning Focused Refractive Index Microscopy (SFRIM), das bisher hochaufgelöste punktbasierte Brechungsindexmessungen über die Totalreflektion eines Lasers an einer Prisma-Probe-Grenzfläche ermöglicht, wurde dabei umfangreich erweitert. Statt punktförmig ermöglicht ein linienförmiger Fokus des Lasers eine hochaufgelöste Brechungsindexprofilmessung über eine Breite von ca. 2 mm in einer Aufnahme und damit Messungen in schneller zeitlicher Abfolge. Um die örtliche und zeitliche Brechungsindexverteilung in Zusammenhang mit der Beugung zu bringen, kann zusätzlich zeitlich parallel zum Aushärte- bzw. Messprozess das Beugungsmuster auf einer Kamera betrachtet werden.

Für die Versuche wurden neben kommerziellen Harzen auch eigene Harzmischungen mit variabler Zusammensetzung analysiert. So wurde der Anteil Fotoinitiatoren und UV-Blocker im Harz gegenüber einer Referenzmischung erhöht oder reduziert um Abhängigkeiten zu untersuchen.

In mehreren Versuchsplänen wird zuerst die zeitliche Entwicklung bei flächiger Bestrahlung, dann bei strukturierter Bestrahlung mit zusätzlicher flächiger Nachhärtung die örtliche Brechungsindexverteilung betrachtet und zuletzt hinsichtlich der Auswirkungen auf das Beugungsmuster analysiert. Die über den Brechungsindex betrachtete Aushärtung zeigt abhängig von den Bestrahlungsparametern eine initial starke Polymerisationsrate, die auch nach erfolgter Bestrahlung sich dem maximal erreichbaren Brechungsindex asymptotisch annähert. Erwartungsgemäß sorgen höhere Konzentrationen an Harzzusätzen zu schnellerer Aushärtung und umgekehrt. Feine, nicht bestrahlte Strukturen, die von bestrahlten Bereichen umgeben sind, härten durch Streuung und räumliche Ausdehnung der Polymerisation fast gleichzeitig und nur wenig geringer mit aus. Bei kleinen bestrahlten Bereichen mit großen Abständen zueinander bleiben große Brechungsindexunterschiede bestehen. Im Beugungsmuster kommt es so zu schnell schwankenden Intensitäten der Beugungsmaxima. Die Nachhärtung sorgt für eine Annäherung des Brechungsindex der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche, die zuvor strukturiert bestrahlten Bereiche sind trotzdem weiterhin erkennbar.

Darüber hinaus wurde durch Training und Einsatz eines neuronalen Netzes zur Auswertung der umfangreichen Bilddaten zur Generierung der Brechungsindexprofile ein Zeitersparnis um bis zu zwei Größenordnungen gegenüber dem eigenen, bereits parallelisierten, Auswertalgorithmus erreicht. Mit nur wenigen Millisekunden Rechenaufwand können in Zukunft die Kameradaten live in Brechungsindexprofile umgesetzt werden.

## Abstract

Additive manufacturing of optical components can be achieved with more and more printing systems and growing availability in materials. Especially systems with UV curing of transparent materials offer a lot of advantages of 3D printing for a low budget: Individualization, complex geometries and rapid prototyping to name a few.

As 3D printing typically comes with a layer structure and/or in case of projection-based systems with pixel wise curing, the printed parts often are limited in optical performance. Whereas external surface defects like roughness or staircase like approximation of curved surfaces can be erased in post-processing, there are optical effects from within the bulk material, i.e. diffraction.

The main hypothesis of the thesis is, that differences in refractive index in the bulk material arise from local, pixel-wise curing. The inhomogeneities in the refractive index follow the irradiance distribution with gradients towards the pixel edges leading to phase gratings causing the diffraction effect. The dependency of the diffraction on different resin mixtures and typical processes within additive manufacturing like post curing is also of interest.

The main goal of the thesis is a high definition analysis of the refractive index distribution related to the curing process. Therefore, a setup was realized to measure refractive index profiles in high frequency while the sample being structurally cured like in a projection micro stereolithography system. The base for the setup is the scanning focused refractive index microscopy (SFRIM) from literature, which focuses a laser onto a prism sample interface to extract the refractive index from total internal reflection. This technique and is extended extensively in this thesis. Instead of point shaped focus spot enables a line shaped focus the measurements of refractive index profiles over a width of ca. 2 mm in one shot and therefore repetitive measurements. To link the temporal and lateral development of the refractive index to diffraction, a second laser beam illuminates the sample and the diffraction pattern is captured with a camera, all parallel to the curing process and refractive index measurement.

In the trials, some commercial resins and several own resin mixtures with different composition were analyzed. To check for dependencies of the curing kinetic, the mass fraction of photoinitiator and UV blocker were raised or lowered with respect to a reference composition known from commercial resin. By full factorial designs of experiments, first the temporal evolution of the refractive index on global irradiation was analyzed followed by measurement of the local distribution of the refractive index during structured curing with additional global postcuring and, in the end, combined with the diffraction analysis. The initial high polymerization rate for the curing kinetic monitored via the refractive index depends on the irradiation parameters. After a strong initial increase in refractive index the refractive index raises slowly towards a limit, even after the irradiation stops. Following the expectations, a higher concentration of photoinitiator and uv blocker leads to a faster curing process and vice versa. Fine structures, that have been not irradiated but that are surrounded by irradiated areas, show curing similar to the irradiated structures due to scattering and lateral distribution of the polymerization, only slightly delayed and not to full extend. With wider distances of the irradiated structures, the uncured areas remain uncured and a big difference in refractive index can be found. The thesis shows, that the local differences in refractive index are the cause for the diffractive patterns. During the curing process the intensity of the diffractive orders changes periodically as the phase difference changes quickly with the temporal and lateral development in refractive index. Although post curing homogenizes the material, small differences in refractive index remain.

Furthermore, a deep neural network has been trained and evaluated with respect to extract the refractive index profiles from the measurement images. The network cuts the processing time by two orders of magnitude and enables live refractive index monitoring in future.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                    |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Danksagung .....                                                                                   | I     |
| Eidesstattliche Erklärung .....                                                                    | II    |
| Kurzfassung .....                                                                                  | III   |
| Abstract .....                                                                                     | IV    |
| Abbildungsverzeichnis .....                                                                        | VIII  |
| Tabellenverzeichnis .....                                                                          | XXII  |
| Abkürzungsverzeichnis .....                                                                        | XXIII |
| Glossar? .....                                                                                     | XXIV  |
| 1. Einleitung .....                                                                                | 1     |
| 1.1. Motivation .....                                                                              | 1     |
| 1.2. Forschungsdefizit und Forschungsschwerpunkt .....                                             | 2     |
| 1.3. Ziel der Dissertation .....                                                                   | 2     |
| 2. Grundlagen .....                                                                                | 3     |
| 2.1. Additive Fertigung .....                                                                      | 3     |
| 2.2. 3D-gedruckte optische Komponenten an der Hochschule Aalen .....                               | 9     |
| 2.3. Polymere und Harzzusammensetzung für 3D-Druck .....                                           | 20    |
| 2.4. Polymerisation .....                                                                          | 22    |
| 2.5. UV-Aushärtung von 3D-Druckharzen .....                                                        | 26    |
| 2.6. Optik .....                                                                                   | 31    |
| 2.6.1. Brechungsindex .....                                                                        | 31    |
| 2.6.2. Total- bzw. Fresnel-Reflexion .....                                                         | 34    |
| 2.6.3. Beugung .....                                                                               | 35    |
| 3. Hypothesen .....                                                                                | 37    |
| 3.1. Ursache-Wirkungs-Diagramm für den 3D-Druck optischer Komponenten .....                        | 38    |
| 3.2. Stichpunktartige Zusammenfassung der Hypothesen zur Aushärtekinetik .....                     | 40    |
| 4. Materialien .....                                                                               | 42    |
| 4.1. Materialien / Harze .....                                                                     | 42    |
| 4.1.1. Kommerzielle Harze .....                                                                    | 42    |
| 4.1.2. Eigene Harzmischungen .....                                                                 | 46    |
| 4.2. Vorgelagerte Ergebnisse .....                                                                 | 51    |
| 4.2.1. Referenzmessungen im Digitalrefraktometer .....                                             | 51    |
| 4.2.2. Brechungsindexentwicklung im Digitalrefraktometer .....                                     | 53    |
| 4.2.3. Raman-Spektroskopie .....                                                                   | 57    |
| 4.2.4. Dispersion .....                                                                            | 62    |
| 4.2.5. Dicke .....                                                                                 | 64    |
| 4.2.6. Abhängigkeit des finalen Brechungsindex von Harzzusammensetzung und Aushärtestrategie ..... | 66    |
| 4.2.7. Startverzögerung .....                                                                      | 69    |
| 5. Versuchsaufbau und Charakterisierung .....                                                      | 75    |
| 5.1. Grundaufbau: Scanning Focused Refractive Index Microscopy .....                               | 76    |

|        |                                                                                                                         |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.1. | Eigene Weiterentwicklung des SFRIM-Aufbaus .....                                                                        | 80  |
| 5.1.2. | Programm zur Steuerung des Aufbaus und Durchführung der Messungen .....                                                 | 88  |
| 5.1.3. | Auswertealgorithmen („Fresnel-Fit“) .....                                                                               | 92  |
| 5.2.   | Masken für UV-Projektor zur Aushärtung .....                                                                            | 97  |
| 5.3.   | Charakterisierung / Kalibrierung .....                                                                                  | 99  |
| 5.3.1. | Kalibrierung des messbaren Brechungsindexbereichs .....                                                                 | 100 |
| 5.3.2. | Laterale Kalibrierung .....                                                                                             | 106 |
| 5.3.3. | Spektrale Charakterisierung der im Aufbau verwendeten Lichtquellen und Einfluss des Raumlichts .....                    | 108 |
| 5.3.4. | Bestrahlungsstärke und Intensitätsverteilung der UV-Projektor-Masken .....                                              | 109 |
| 5.3.5. | Temperaturdrift des Aufbaus .....                                                                                       | 114 |
| 5.3.6. | Vergleich der Versuchsaufbauten SFRIM zu LineSFRIM .....                                                                | 115 |
| 5.3.7. | Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen .....                                                             | 118 |
| 6.     | Design of Experiment .....                                                                                              | 124 |
| 7.     | Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung .....                                        | 129 |
| 7.1.   | Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) .....                                                                                | 130 |
| 7.1.1. | Modellierung .....                                                                                                      | 131 |
| 7.1.2. | Anfitten der Modelle Poly und JMAK an die Messdaten zur Brechungsindexentwicklung unter Dauerbestrahlung .....          | 133 |
| 7.2.   | Intervallbestrahlung .....                                                                                              | 137 |
| 7.2.1. | Modellierung an Einzelsegmenten .....                                                                                   | 142 |
| 7.2.2. | Anfitten .....                                                                                                          | 143 |
| 7.3.   | Dosisbezogene Brechungsindexentwicklung .....                                                                           | 148 |
| 7.4.   | Zwischenergebnis .....                                                                                                  | 155 |
| 8.     | Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung .....                                             | 156 |
| 8.1.   | Analyse der örtlichen Brechungsindexverteilung anhand der Intensitätsverteilung der strukturierten UV-Bestrahlung ..... | 165 |
| 8.2.   | Analyse der örtlichen Aushärtekinetik für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche .....                                | 171 |
| 8.3.   | Analyse des Kontrasts im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen .....                      | 177 |
| 8.4.   | Analyse der Nachhärtung nach strukturierter Aushärtung .....                                                            | 184 |
| 8.5.   | Zwischenergebnis .....                                                                                                  | 191 |
| 9.     | Beugungsanalyse im Aushärteprozess .....                                                                                | 192 |
| 9.1.   | Aufnahme und Analyse der Beugungsmuster .....                                                                           | 193 |
| 9.2.   | Analyse und Beschreibung des Beugungseffekts .....                                                                      | 195 |
| 9.3.   | Beschreibung der diffraktiven Effekte an 3D-gedruckten optischen Komponenten durch lokale Brechungsindexvariation ..... | 199 |
| 9.4.   | Zwischenergebnis .....                                                                                                  | 207 |
| 10.    | Gesamteinordnung und Fehlerbetrachtung .....                                                                            | 208 |
| 10.1.  | Bewertung des Versuchsaufbaus und Einordnung der Versuche .....                                                         | 208 |
| 10.2.  | Bewertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich Hypothesen .....                                                          | 210 |

|       |                                                                                    |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10.3. | Fehlerquellen.....                                                                 | 212 |
| 11.   | Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes.....                       | 216 |
| 11.1. | Vergleich der Auswertemethoden .....                                               | 219 |
| 12.   | Weiterführende Fragestellungen Ausblick.....                                       | 223 |
| 12.1. | Analyse des Brechungsindexgradienten entlang der Ausbreitung der UV-Strahlung..... | 223 |
| 12.2. | Weiterentwicklung Aufbau.....                                                      | 226 |
| 13.   | Zusammenfassung.....                                                               | 229 |
|       | Quellenverzeichnis .....                                                           | 231 |
|       | Publikationsliste (chronologisch) .....                                            | 240 |
|       | Anhang .....                                                                       | 242 |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 2-1: Individuell angepasster Kühlkörper für ein Hochleistungs-LED-Beleuchtungssystem als Beispiel für neue, monolithische Designansätze durch additive Fertigung. a) Transluzente Darstellung des Kühlkörpers mit integrierten Kühlkanälen; b) Nachbearbeitung der rauen Oberflächen zur Befestigung der LEDs um guten thermischen Kontakt zu ermöglichen. Zum korrekt angewinkelten Spannen in der Fräsmaschine wird ein angepasst gedruckter Keil verwendet; c) Fertiger Kühlkörper vor Bestückung mit LEDs und Optiken (d). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 4  |
| Abbildung 2-2: Aufbereitung der Druckobjekte für unterschiedliche Drucksysteme: a) Zerlegung einer Kugel in einzelne Schichten inklusive Bahnen für Materialauftrag; b) Darstellung der Kugel bei Druck mit Modellmaterial (orange) und Stützmaterial (gelb) für Überhänge; c) Linse mit Stützstrukturen aus dem selben Material mit wenigen Berührungspunkten zum Bauteil. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5  |
| Abbildung 2-3 Skizzierung zweier Harzdruckverfahren: a) Tintenstrahldruck (Inkjet) bspw. MJM: ein Druckkopf bringt schichtweise, örtlich kontrolliert Modell- oder Stützmaterial auf, das von einer UV-Lampe ausgehärtet wird; b) Projektionbasierter (Mikro-) Stereolithographie-Drucksystem in Top-Down-Ausführung: In einem Harzbecken wird über einen UV-Projektor schichtweise das Material lokal ausgehärtet. In der Top-Down-Variante versinkt das Bauteil im Harzbecken. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 6  |
| Abbildung 2-4: Skizze zu unterschiedlichen Belichtungszenarien bei einem projektionsbasierten (Mikro-) Stereolithographie-System in der Bottom-Up-Variante. An der Druckplattform befindet sich bereits eine ausgehärtete Schicht (orange). Ausgehärtet wird mit UV-Maske von unten durch das PDMS-Fenster. Die Aushärtung beginnt bei a) und durch die Sauerstoffinhibitionsschicht ist die Aushärtung in Richtung Fenster stark reduziert. Für eine zu kurze Belichtungszeit (b) haftet die neue Schicht (hier rot) nicht an der alten Schicht und der Druck schlägt fehl. Bei einer optimal eingestellten Belichtungszeit c) haftet die neue Schicht (in dem Fall grün) an der alten Schicht und endet oberhalb der Sauerstoffinhibitionsschicht. Bei zu langer Belichtungszeit d) wird auch durch die Sauerstoffinhibitionsschicht ausgehärtet und wenn die neue Schicht (rot) am PDMS-Fenster anhaftet schlägt der Druck fehl. .... | 7  |
| Abbildung 2-5: Beispiele für Auswirkungen der additiven Fertigung auf Form und Oberfläche optischer Komponenten. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 10 |
| Abbildung 2-6: Veranschaulichung Form- und Oberflächenabweichung durch den lagenweisen Aufbau eines 3D-gedruckten Objekts. a) Simulation zur Annäherung einer sphärischen Fläche beim Slicing; b) Vergleich Soll- und Istwerte (LSM) für Kugelflächen mit unterschiedlichen Radien; c) Vergleich Messdaten (WLI) einer gedruckten schrägen Fläche mit einer angefitteten Gerade zur Ermittlung des tatsächlich gedruckten Winkels. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 12 |
| Abbildung 2-7 Analyse gedruckter sphärischer Flächen mit unterschiedlichem Krümmungsradius und Verhältnis des Kugelsegments zur vollständigen Kugel. a) und b) zeigen jeweils den Scheitelpunkt von Kugeln unterschiedlicher Radien mit unterschiedlicher Lagenanzahl (erkenntbar an schwarzen Ringen) zur Annäherung der Kugelfläche. In c) ist eine vollständige Kugel zu sehen. Abgesehen von den Polen wird die Kugelform gut angenähert. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 13 |
| Abbildung 2-8: Oberflächen 3D-gedruckter gerader Flächen. A) Gesamtansicht eines dünnen, stehend gedruckten Plättchens mit horizontalen Streifen (MJM). b) Schräg gedrucktes Plättchen auf Stützstruktur (PμSL). c)-e) zeigen detaillierte Aufnahmen verschiedener Flächen eines Würfels. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 14 |
| Abbildung 2-9 Transmissionskurven für 3D-gedruckte Proben unterschiedlicher Länge bei drei Wellenlängen (a) und für unterschiedliche Orientierungen während des 3D-Drucks (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 15 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 2-10 Vergleich der Pixelanordnungen Standard (a) und Diamant (b). Im UV-Projektor Wintech PRO4500 liegt eine Diamantpixelanordnung (b) vor. Oberflächenmessung einer per flächiger Pixelmaske (c) oder mit einer Streifenmaske (d) ausgehärteten Harzprobe mit Profilschnitt. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 16 |
| Abbildung 2-11: Projektionsbasierte Aushärtung synthetischer Proben: a) Seitenansicht und b) Ansicht von schräg oben des Versuchsaufbaus mit einem UV-Projektor unten, der eine Probe darüber bestrahlt. C) zeigt den schematischen Aufbau der synthetischen Probe mit UV-Harz zwischen zwei gefassten Objekträgern. Das Harz wird hier von unten mit UV-Strahlung bestrahlt. d) zeigt eine reale Probe, die im Aufbau bestrahlt wurde. Über die Reflexionen sind die ausgehärteten Strukturen erkennbar. Bei e) wurde durch die Probe eine raue Tischoberfläche fotografiert. Die ausgehärteten quadratischen Rahmen lassen die Tischoberfläche verschwommen erscheinen. f-i) Oben zeigt der Rahmen die UV-Maske zur Aushärtung. Unten ist die Lichtverteilung auf einem Schirm von einem Laser dargestellt, der mittig durch die Probe strahlt. Die Bezeichnung F# xx gibt die verwendete Blendenzahl des Kameraobjektivs zur Aufnahme der Lichtverteilung bei identischer Belichtungszeit an. .... | 18 |
| Abbildung 2-12: Beugung an 3D-gedruckten Optikkomponenten. A) Vergleich der aus dem aufgenommenen Interferenzbild (b) extrahierte Messdaten (rot) zu simuliertem Interferenzmuster (blau) für die Beugung an den Lagen eines Inkjet-gedruckten Würfels. Die gestrichelte Linie zeigt die Einhüllende für die Beugung am Einzelspalt. C) Interferenzbild einer synthetischen Probe, die mit einer Streifenmaske (d) per UV-Projektor ausgehärtet wurde. Der Abstand der Pixelstreifen (blau in d) erzeugt die engen Abstände der Maxima im Interferenzmuster (blau in c). Analog erzeugt der Pixel-zu-Pixel-Abstand entlang der Pixelstreifen (grün in d) die großen Abstände der Maxima im Interferenzmuster (grün in c). ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 19 |
| Abbildung 2-13: a) Intensitätsverlauf der 0., 1. Und 2. Beugungsordnung in einem Interferenzbild von einer synthetisch hergestellten, strukturiert bestrahlten Probe über einen UV-Nachhärteprozess hinweg. B) zeigt die Versuchsanordnung mit der Probe oberhalb einer UV-LED bei gleichzeitiger Bestrahlung mit einem dem UV-Licht überlagerten Laser. Eine Kamera betrachtet die Interferenz auf dem Schirm in 2 m Entfernung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| Abbildung 2-14: Skelettformel des Oligomers Sartomer SR 494 LM (a) und des Reaktivverdünners Genomer 1122 (b) als Harzbestandteile des Autodesk Clear Prototyping Resin PR48. Darstellungen entnommen aus [44]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| Abbildung 2-15: Visualisierung der unterschiedlichen Kinetikmodelle aus der Literatur mit jeweiliger Ableitung (gestrichelte Kurven). Die Reaktionsordnung für $C_{JMAK}$ ist $s = 2$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 25 |
| Abbildung 2-16 a) Dosisverlauf im Material für verschiedene Harzparameter und Bestrahlungsdauer. Das Material ist für eine Dosis von $\geq E_c$ (normierte Dosis $\geq 1$ ) ausgehärtet. B) Akkumulierte Dosis durch die Belichtung mehrerer Schichten. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 29 |
| Abbildung 2-17: Visualisierung der Harzparameter Eindringtiefe (Steigung) und kritische Dosis (Nulldurchgang) für verschiedene Harze aus unterschiedlichen Quellen und eigenen Messungen. ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| Abbildung 2-18: Prinzipskizze zur Berechnung des Beugungswinkels (a) ebener Wellen an einem Gitter bzw. der Position eines Beugungsmaximums auf einem Schirm (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 36 |
| Abbildung 3-1: Visualisierung der strukturierten Mehrfachbelichtung zur groben Einordnung der erwarteten inhomogenen Brechungsindexverteilung im ausgehärteten Harz. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 38 |
| Abbildung 3-2: Ursache-Wirkungs-Diagramm für den 3D-Druck optischer Komponenten. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| Abbildung 4-1: Visueller Vergleich der verschiedenen Harze in Küvetten. Von links nach rechts: Keyence AR-M2, Detax luxaprint 3D mould, Detax freeprint mould, Autodesk Standard Clear Prototyping Resin (PR48) ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 44 |
| Abbildung 4-2: Visualisierung eines möglichen Verlaufs des Brechungsindex während der Aushärtung mit Abnahme der Anzahl Doppelbindungen bei gleichzeitiger Dichtezunahme. Das Kreuzen der                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Isolinien mit gleichem Brechungsindex zeigt einen insgesamt ansteigenden Brechungsindex für die rote, durchgezogene Linie von rechts nach links. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 46 |
| Abbildung 4-3: Herstellung der eigenen Harzmischungen. A) Mischung der Harzbestandteile in einem Becherglas mittels Ultraschallhomogenisierer; b) Befüllte Braunglasgefäße mit den unterschiedlichen Harzvarianten. ....                                                                                                                                                                      | 50 |
| Abbildung 4-4: a) Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex für eigene Harzmischungen in flüssigem ( $n_M$ ) und zusätzlich 2xFl im ausgehärteten Zustand ( $n_P$ ). b) Dichte für verschiedene 3D-Druckharze in Abhängigkeit von der Temperatur .....                                                                                                                                        | 53 |
| Abbildung 4-5: Messaufbau zur Aushärtekinetik mit dem Digitalrefraktometer. a) Schnittansicht im CAD mit blauer Halterung, dunkelgrauem LED-Einsatz, Objektträger und Fotodiode für ein Monitorsignal und Probenkegel mit Harzprobe (orange); b) Gesamter Messaufbau mit den Komponenten (v.l.n.r) Digitalrefraktometer, Treiberschaltung mit Digitalmesskarte, Multimeter und Netzgerät..... | 54 |
| Abbildung 4-6: Brechungsindexentwicklung für Detax freeprint (a) und Detax luxaprint (b) bei unterschiedlichem Probenvolumen bei sonst konstanter Temperatur (20 °C), Bestrahlungsstärke (20 mW/cm <sup>2</sup> ) und Aushärtewellenlänge (405 nm). ....                                                                                                                                      | 55 |
| Abbildung 4-7: Brechungsindexentwicklung für Detax freeprint (a) und Detax luxaprint (b) bei verschiedenen Aushärtewellenlängen bei sonst konstanter Temperatur (20 °C), Bestrahlungsstärke (20 mW/cm <sup>2</sup> ) und Probenvolumen von 0,4 ml. ....                                                                                                                                       | 56 |
| Abbildung 4-8: Brechungsindexentwicklung bei verschiedenen Temperaturen für Detax freeprint mit 20 mW/cm <sup>2</sup> bei 405 nm und Probenvolumen von 0,4 ml. a) zeigt den absoluten Brechungsindex; b) die relative Brechungsindexänderung. ....                                                                                                                                            | 57 |
| Abbildung 4-9: Raman-Spektrum zur Analyse der Materialzusammensetzung für flüssige Harze („monomer“). Vergleich zwischen dem kommerziellen Harz PR48 und der eigenen Harzmischung Own48 mit der nach Datenblatt gleichen Zusammensetzung, sowie Vergleich mit den Harzvarianten mit verdoppeltem („UV2“) Konzentration des UV-Aufhellers und ohne UV-Aufheller („UV0“). ....                  | 58 |
| Abbildung 4-10: Erweitertes Raman-Spektrum für die eigene Referenzmischung und den zwei Harzvarianten mit verdoppelter oder halbiertem Fotoinitiatorkonzentration. Für den Bereich 900 – 1100 cm <sup>-1</sup> ist zur Detailansicht ein zweites Diagramm überlagert. Für die Bewertung des Maximums bei 1000 cm <sup>-1</sup> stellt die gestrichelte Linie eine Hilfsgrundlinie dar. ....   | 59 |
| Abbildung 4-11: Raman-Spektren für kommerzielle Harze.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 60 |
| Abbildung 4-12: Raman-Spektren für Own48 als Harzreferenz flüssig („monomer“) und ausgehärtet („cured“) mit Wiederholungsmessungen inklusive Proben, die bei anderer Bestrahlungsstärke als 20 mW/cm <sup>2</sup> ausgehärtet wurden.....                                                                                                                                                     | 61 |
| Abbildung 4-13: Raman-Spektren für Own48 als Harzreferenz flüssig („monomer“) und ausgehärtet („cured“) im Vergleich mit ausgehärteten Harzvarianten. ....                                                                                                                                                                                                                                    | 62 |
| Abbildung 4-14: Brechungsindex für die eigenen Harzmischungen vor („Pre“) und nach („Post“) der Aushärtung bei drei Messwellenlängen (520 nm, 638 nm und 808 nm). Für jede Box stehen m = 26 Daten zur Verfügung. ....                                                                                                                                                                        | 63 |
| Abbildung 4-15: Dicke für eine Auswahl der Proben aus den Messungen in den SFRIM-Aufbauten. a) alle Harze; b) Detailansicht für die Variation der Fotoinitiatorkonzentration. ....                                                                                                                                                                                                            | 65 |
| Abbildung 4-16: Modellierung der Extinktionsfaktoren für die Harzzusätze Fotoinitiator (I) und UV-Aufheller (UV) durch manuelles Anfitten an die umgerechneten Messdaten. Die sehr große Eindringtiefe für die Harzvariante ohne UV-Blocker dominiert die Wahl der Parameter. ....                                                                                                            | 66 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 4-17: Boxplots des maximal erreichten Brechungsindex für die Harzvariante Own48 aufgeteilt in die verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Für jede Gruppierung ist mit m = xx die Anzahl Datenpunkte angegeben. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 67 |
| Abbildung 4-18: Boxplots zum Vergleich des maximal erreichten Brechungsindex bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (a: 5 mW/cm <sup>2</sup> , b: 10 mW/cm <sup>2</sup> , c: 20 mW/cm <sup>2</sup> ) für die verschiedenen Harzvarianten mit variierender Konzentration der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Aufheller. Für jede Gruppierung ist mit m = xx die Anzahl Datenpunkte angegeben. ....                                                                                                                                                  | 68 |
| Abbildung 4-19: a) Boxplot zur statistischen Abschätzung der Verzögerung zwischen Beginn der Bestrahlung und des ersten Anstiegs des Brechungsindex für die Harzvariante Own48 für verschiedene Bestrahlungsstärken. b) Auswertung der Verzögerung bei 20 mW/cm <sup>2</sup> für verschiedene UV-Zyklen bei Intervallbestrahlung. Die Verzögerungswerte sind auf die initiale Verzögerung (UV-Zyklus 1) normiert. ....                                                                                                                             | 70 |
| Abbildung 4-20: Abhängigkeit der Reaktionsverzögerung von der Bestrahlungsstärke für die selbstgemischten Harzvarianten mit überlagertem Modell .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 71 |
| Abbildung 4-21: Boxplot zur statistischen Abschätzung der Verzögerung zwischen Beginn der Bestrahlung und des ersten Anstiegs des Brechungsindex für alle Harze bei 20 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 72 |
| Abbildung 4-22: Abhängigkeit der kritischen Dosis E <sub>c</sub> von der Konzentration des Fotoinitiators im Harz anhand der selbstgemischten Harzvarianten 0,5xFI, own48 und 2xFI mit überlagertem Modell.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 73 |
| Abbildung 4-23: Stark verzögerter Brechungsindexanstieg für Freeprint (a) und 0xUV (b) bei Intervallbestrahlung mit geringer Bestrahlungsstärke von 5 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 74 |
| Abbildung 5-1: Gesamtansicht (a) und Detailansicht (b) des Aufbaus zur örtlich und zeitlich aufgelösten Brechungsindexbestimmung.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 76 |
| Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Scanning Focused Refractive Index Microscopy.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 77 |
| Abbildung 5-3: Daten aus SFRIM-Messplatz. a) einzelnes Kamerabild mit Hell-Dunkel-Kante. Es treten Interferenzartefakte auf (Pfeile). Ausgewertet wird nur die mittlere Bildzeile (gepunktete Linie). b) Brechungsindexprofil einer GRIN-Linse anhand eines zusammengesetzten Bilds aus jeweils der mittleren Pixelzeile von 1000 Bildern. c) Skizze zum Einsatz von Immersionsflüssigkeit für den optischen Kontakt zwischen Prisma und fester Probe (bspw. GRIN-Linse) d) ausgewertetes und gefiltertes Brechungsindexprofil der GRIN Linse..... | 78 |
| Abbildung 5-4: Erweiterung des SFRIM-Setups mit strukturierter UV-Bestrahlung der Probe durch das Prisma.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 81 |
| Abbildung 5-5: Örtliche Brechungsindexverteilung durch strukturierte Harzaushärtung. a) Logo Universität Augsburg; b) Logo Zentrum für optische Technologien. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 81 |
| Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der Messverfahren SFRIM mit punktförmigem Fokus und dadurch erforderlichen 2D-Abrasterung der Probe sowie LineSFRIM mit linienförmigem Fokus und dadurch reduzierter 1D-Abrasterung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82 |
| Abbildung 5-7: Simulation von LineSFRIM. a) Perspektivische Ansicht des Strahlengangs; b) Seitenansicht des Strahlengangs; c-d) Simulationsergebnisse am Detektor mit Profilschnitt für strukturierte Probe; c) ohne zweite Zylinderlinse (in b) rot umrahmt); d) mit zweiter Zylinderlinse. .                                                                                                                                                                                                                                                     | 83 |
| Abbildung 5-8: Vergleich Kamerabild LineSFRIM (a) und LineSFRIM mit zweiter Zylinderlinse (b) für eine 40 Pixel breite ausgehärtete Struktur. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 84 |
| Abbildung 5-9: Erweiterung des (Line-)SFRIM+PuSL-Aufbaus mit überlagertem Laser zur Beugungsbetrachtung in der Seitenansicht (a) und Draufsicht (b). Die Draufsicht zeigt die SFRIM-Konfiguration mit punktförmigem Fokus.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 85 |
| Abbildung 5-10: Detailansichten der realen Versuchsaufbauten: a) SFRIM-Setup mit punktförmigem Fokus durch Mikroskopobjektiv (links). Die UV-Bestrahlungsmaske kommt aus dem Projektorobjektiv                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| (unten) und wird über den Umlenkspiegel (Unterbrechung der senkrechten Pfeile) in das Prisma gelenkt. Der lilafarbene Pfeil schräg nach links zeigt auf die Monitordiode. Die grünen Pfeile deuten den Strahlengang des Lasers zur Beugungsbetrachtung an. B) LineSFRIM stretch Aufbau mit Zylinderlinse für Linienfokus links und zweiter Zylinderlinse rechts unten zur Aufweitung. Auf dem Prisma ist die transparent gekapselte Harzprobe zur Beugungsanalyse unter streifenförmiger Bestrahlung zu sehen. Das überlagerte Bild oben rechts zeigt die Brechungsindexstruktur (4 Balken) nach dem Prisma auf einem Papier..... | 87  |
| Abbildung 5-11: Beispiel eines Beugungsmusters einer strukturiert ausgehärteten Harzprobe, aufgenommen mit der Kamera oberhalb des Prismas ohne Objektiv zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Die Intensität der 0. Ordnung und der $\pm 1$ . Ordnung ändert sich während der Aushärtung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 87  |
| Abbildung 5-12: Grafische Benutzeroberfläche für die (Line-)SFRIM-PμSL-Versuchsplattform.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 91  |
| Abbildung 5-13: Berechnung der theoretischen Verläufe der Fresnel-Reflexion an der Prisma-Probe-Grenzfläche nach der Formel im roten Kasten. a) zeigt ein einzelnes Profil, während b) ein Profil für jedes Pixel einer Kamerazeile zeigt. Aufgrund der vielen Profile ist visuell gegenläufig eine Art Schwebungsmuster zu sehen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 92  |
| Abbildung 5-14: Grober Ablaufplan der Auswertealgorithmen für (Line-)SFRIM-Messdaten.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 94  |
| Abbildung 5-15: Aufbereitung des realen Grauwertverlaufs für den Fresnel-Fit: a) Geglättetes Profil (orange) des originalen Grauwertverlaufs (blau) über das gaußförmige Filter (b). c) Normierung des geglätteten Profils. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 95  |
| Abbildung 5-16: Veranschaulichung des Fresnel-Fits: a) Abgleich des realen, normierten Grauwertverlaufs (orange) mit allen verfügbaren vorberechneten Verläufen der Fresnelreflexion (blau) für verschiedene Brechungsindexunterschiede. Zur besseren Übersicht ist nur eine Auswahl der vorberechneten Fresnelkurven dargestellt. b) Logarithmischer Plot der Gütefunktion in grober (blaue Punkte) und feiner (orange Linie) Abtastung. Die Position des Minimums ergibt die Position der Kante mit am besten passendem Verlauf der Fresnelreflexion. ....                                                                      | 95  |
| Abbildung 5-17: Extrahierung des Brechungsindexprofils (b) aus dem Rohdaten-Bild (a).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 96  |
| Abbildung 5-18: Neue Selbstreferenzierung der Messdaten. a) zeigt das zusammengesetzte Ausgangsbild für die zeitliche Betrachtung der Brechungsindexentwicklung aus dem SFRIM-Aufbau mit dem verbesserten, kontrastreicherem Bild durch Selbstreferenzierung in b). Analog für den LineSFRIM-Aufbau mit lokaler Brechungsindexverteilung mit dem Ausgangsbild in c) und dem selbstreferenzierten Bild in d).....                                                                                                                                                                                                                  | 97  |
| Abbildung 5-19: Größe und Positionierung der UV-Maske auf dem Prisma. Schematische Darstellung in Drauf- und Seitenansicht und reales Bild mit überlagertem Laserspot zur Beugungsbetrachtung um Kanten des abgeschliffenen Prismas sichtbar zu machen.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 98  |
| Abbildung 5-20: Übersicht über die Masken: a) 1 / 2 / 5 / 10 Pixel angeschaltet (Blöcke nebeneinander) mit jeweils 1 / 2 / 5 / 10 Pixel ausgeschaltet (Zeilen). B) transformierte Masken für Projektor durch Diamantpixelanordnung. C) Maske mit zusätzlicher angeschalteter Fläche für die Monitordiode. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 99  |
| Abbildung 5-21: Kalibrierbilder für verschiedene Brechungsindexnormale im SFRIM-Aufbau. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 100 |
| Abbildung 5-22: Kalibrierdaten mit Fitgeraden für den SFRIM-Aufbau bzgl. Brechungsindex und Kantenposition auf Kamerachip für drei Wellenlängen. Die Ellipse gruppiert die Daten eines Brechungsindexnormals. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 102 |
| Abbildung 5-23: Sensitivität der Kantendetektionsalgorithmen bei visuell sehr ähnlichen Messbildern. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 105 |
| Abbildung 5-24: Gitter immersiert auf Prisma bei unterschiedlichen Fokuspositionen (z-Achse) zur Fokussierung des SFRIM-Aufbaus .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 106 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 5-25: Metrische Kalibrierung der (Line)SFRIM-Aufbauten. a) Skala zur Kalibrierung des Kamerasystems; b) Pixelmaske zur Kalibrierung der Maskenpixelgröße; c) Aushärtung einer Streifenmaske in Harz zur Generierung eines strukturierten Brechungsindexprofils in d) zur lateralen Kalibrierung Brechungsindexprofile. ....                                                                                                                                                                                         | 107 |
| Abbildung 5-26: Spektralanalyse aller im Aufbau verwendeten Lichtquellen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 108 |
| Abbildung 5-27: Einfluss Raumlicht („Room on/off“), Abdunklung Messkammer („Box open/closed“) und UV-Projektor („UV on/off“) auf Grauwertprofil am Messdetektor .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 109 |
| Abbildung 5-28: Charakterisierung des UV-Projektors. a) Bestrahlungsstärke und Monitorspannung in Abhängigkeit der LED-Einstellung; b) Stabilität des UV-Projektors über die gesamte Messreihe zur strukturierten Aushärtung anhand der Daten der Monitordiode.....                                                                                                                                                                                                                                                           | 111 |
| Abbildung 5-29: Analyse der Homogenität für verschiedene Streifenmasken. a) oben: Ausschnitt der flächige Maske für Nachhärten (Post Curing, 40x40 Pixel), Mitte: Ausschnitt aus Streifenmaske mit je 5 angeschalteten Pixelreihen und je 10 ausgeschalteten Pixelreihen, Unten: Ausschnitt aus Maske mit je 2 angeschalteten Pixelreihen und je 5 ausgeschalteten Pixelreihen; b) Grauwertprofile für die in a) angedeuteten Schnitte. Zur besseren Unterscheidung sind die Kurven leicht zueinander vertikal versetzt. .... | 112 |
| Abbildung 5-30: Maskenabhängige Analyse der Leistung (a) bzw. Bestrahlungsstärke (b) des UV-Projektors auf dem Prisma. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 113 |
| Abbildung 5-31: Temperaturverlauf am Brechungsindexmessplatz über den gesamten Messzeitraum. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 114 |
| Abbildung 5-32: Vergleich des Brechungsindexprofils der gleichen ausgehärteten Struktur mit SFRIM (a) und LineSFRIM (b) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 115 |
| Abbildung 5-33: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei niedriger Ortsfrequenz (Maske 10on5off) gleich durchgeführter zweistufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung: ID73aVbNN, 20 mW/cm <sup>2</sup> , 5 Sek. Einzelbestrahlung, 2 Zyklen.....                                                                                                                                          | 116 |
| Abbildung 5-34: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei hoher Ortsfrequenz (Maske 1on1off) bei gleich durchgeführter zweistufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung mod3aVbID22NN, 20 mW/cm <sup>2</sup> , 2 Sek. Einzelbestrahlung, 5 Zyklen.....                                                                                                                                        | 117 |
| Abbildung 5-35: Teilweise voneinander abweichende örtliche Brechungsindexverteilungen bei niedriger Ortsfrequenz (Maske 10on5off) gleich durchgeführter zehnstufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung: ID10aVbNN, 10 mW/cm <sup>2</sup> , 2 Sek. Einzelbestrahlung, 10 Zyklen.....                                                                                                                                                | 118 |
| Abbildung 5-36: Übersicht über alle Verläufe der Dosis über die Zeit aller Messungen für die Versuchsreihe zum zeitlichen Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung. ..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 120 |
| Abbildung 5-37: Wiederholbarkeitstest der zeitlichen Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante Own48 bei flächiger, dauerhafter Bestrahlung bei 10 mW/cm <sup>2</sup> . Zu den Kurven zu den drei Einzelmessungen sind auch Mittelwert und Standardabweichung (zweite y-Achse rechts in logarithmischer Skalierung) aufgetragen. ....                                                                                                                                                                                    | 121 |
| Abbildung 5-38: Wiederholbarkeitstest der zeitlichen Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 0xUV bei flächiger, Intervallbestrahlung mit 60 Sekunden Wartezeit nach jeder UV-Bestrahlung für 1 Sekunde bei 20 mW/cm <sup>2</sup> . Zu den Kurven zu den drei Einzelmessungen sind auch Mittelwert und Standardabweichung (zweite y-Achse rechts in logarithmischer Skalierung) aufgetragen.....                                                                                                                       | 121 |
| Abbildung 5-39: Wiederholbarkeit einer LineSFRIM-Messung (Maske 1on1off, 10 mW/cm <sup>2</sup> , 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3b1-2-3FF) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 122 |
| Abbildung 5-40: Wiederholbarkeit einer SFRIM-Messung (Maske 2on5off, 20 mW/cm <sup>2</sup> , 5 s Einzelbelichtungszeit, 2 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3a79-80-81FF) .....                                                                                                                      | 123 |
| Abbildung 6-1: Ablauf für eine Messung im Rahmen der Versuchspläne.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 128 |
| Abbildung 7-1: Abfolge an Bildern die im Rahmen einer Messung aufgenommen werden. Vor der Aushärtung wird ein Kontrollbild ohne Harz (a) sowie mit Probe Bilder bei den drei Messwellenlängen 808 nm (b), 520 nm (c) und 638 nm (d) aufgenommen. Die SFRIM-Messung (e) wird mit 638 nm durchgeführt. Nach der Aushärtung werden wieder Bilder bei den drei Wellenlängen (f, g, h) und als Kontrolle ein Bild an Luft (i) aufgenommen. .... | 130 |
| Abbildung 7-2: Zeitaufgelöste Brechungsindexentwicklung für kommerzielle Harze mit überlagertem Dosisverlauf auf der rechten Y-Achse. Ausgehärtet wird von $t = 5$ s bis $t \approx 25$ s (Steigung des Dosisverlauf größer 0). ....                                                                                                                                                                                                       | 131 |
| Abbildung 7-3: Beispielverläufe für die Modelle Poly und JMAK mit verschiedenen Kinetikparametern zur Beschreibung des Aushärteverhaltens über die Zeit. ....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 133 |
| Abbildung 7-4: Beispiele für das Anfitten der Modelle Poly und JMAK an Messdaten für verschiedene Harze (Detax Freeprint (a) und Own48 (b)) und Bestrahlungsstärken (20 mW/cm <sup>2</sup> (a) und 5 mW/cm <sup>2</sup> (b) bei Dauerbestrahlung. c) Boxplot zum Bestimmtheitsmaß für die Fits (81 Messdaten).....                                                                                                                         | 134 |
| Abbildung 7-5: Analyse der Kinetikparameter $K_{Poly}$ (a), $K_{JMAK}$ (b) und der Reaktionsordnung $u$ (c) für alle getesteten Harze unterteilt nach den Bestrahlungsstärken. ....                                                                                                                                                                                                                                                        | 135 |
| Abbildung 7-6: Abhängigkeit des Kinetikparameters $K_{JMAK}$ von der Bestrahlungsstärke für die selbstgemischten Harzvarianten. a) zeigt die Absolutwerte, in b) sind die Daten auf den Wert bei 20 mW/cm <sup>2</sup> normiert. b) zeigt zusätzlich den Verlauf einer ebenfalls normierten Quadratwurzelfunktion als mögliche Gesetzmäßigkeit .....                                                                                       | 136 |
| Abbildung 7-7: Abhängigkeit des Kinetikparameters $K_{JMAK}$ von der Konzentration der Harzzusätze UV-Blocker (a) und Fotoinitiator (b).....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 137 |
| Abbildung 7-8: Vergleich der gleichskalierten Zusammenfassungsbilder für verschiedene Bestrahlungsparameter: a) luxa, Intervall 20 s, 20 mW/cm <sup>2</sup> ; b) 0,5xFl, Intervall 0,5 s, 20 mW/cm <sup>2</sup> ; c) 2xUV, 20 s, 5 mW/cm <sup>2</sup> ; d) 0xUV, Intervall 60 s, 10 mW/cm <sup>2</sup> ; e) Intervall 0 s (cw), 20 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                | 137 |
| Abbildung 7-9: Beispiele für den zeitaufgelösten Brechungsindexverlauf bei Intervallbestrahlung für unterschiedliche Harze, Bestrahlungsstärke und Wartezeiten zwischen UV-Bestrahlung. Die einzelnen Segmente für jede UV-Bestrahlung sind farblich voneinander getrennt. Zusätzlich sind die Modelle Poly und JMAK an die gesamten Messdaten angefittet mit entsprechenden Parametern im Diagramm angegeben. ....                        | 139 |
| Abbildung 7-10 Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung $u$ und Bestimmtheitsmaß $R^2$ für die selbstgemischten Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Harz. ....                                                                                                                                                                             | 141 |
| Abbildung 7-11: Beispiele für mögliche Verläufe der Brechungsindexentwicklung bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Die mehrstufigen Verläufe sind segmentweise zusammengesetzt.....                                                                                                                                                                                                                          | 143 |
| Abbildung 7-12: Fit der Modelle für stufenförmigen Brechungsindexanstieg nach Intervallbestrahlung. a) Fits über den gesamten Zeitraum mit farblich getrennten Segmenten zur Visualisierung; b) segmentweise Fits mit guter Beschreibung der Messdaten. ....                                                                                                                                                                               | 143 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 7-13: Übersicht über die einzelnen Segmente der intervallbasierten Aushärtung von Freeprint bei 20 mW/cm <sup>2</sup> mit 60 s Wartezeit (ID222, vgl. Abbildung 7-12). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 144 |
| Abbildung 7-14: Verlauf der Kennzahlen für die einzelnen Segmente des stufenförmigen Brechungsindexanstiegs nach Intervallbestrahlung. a) Startwert (Offset) des Brechungsindex und Differenz (Spanne) des Start- und Endwerts des Brechungsindex im jeweiligen Segment; b) Verlauf der Kinetikkonstanten als Ergebnis der Modellfits für die einzelnen Segmente. ....                                                                                                                                                    | 145 |
| Abbildung 7-15: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$ und $u$ ) pro Segment für die Harzvariante 0xUV und Intervall 20 s in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 146 |
| Abbildung 7-16: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$ und $u$ ) pro Segment für die Harzvariante 0xUV und Bestrahlungsstärke 20 mW/cm <sup>2</sup> in Abhängigkeit vom Intervall. ....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 147 |
| Abbildung 7-17: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$ und $u$ ) pro Segment für die Bestrahlungsstärke 20 mW/cm <sup>2</sup> und Intervall 20 s für die Harzvarianten 0,5xFl, Own48 und 2xFl (Variation Fotoinitiatoranteil) .....                                                                                                                                                                                                                                  | 148 |
| Abbildung 7-18: Dosisaufgelöste Brechungsindexentwicklung für eigene Harzmischungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 149 |
| Abbildung 7-19: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für Detax Freeprint bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken bezogen auf die Zeit (a) mit überlagerter Dosis oder bezogen auf die Dosis (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 150 |
| Abbildung 7-20: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 0xUV bei unterschiedlichen Intervallen bezogen auf die Zeit (a) mit überlagerter Dosis oder bezogen auf die Dosis (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 151 |
| Abbildung 7-21: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 0xUV bei unterschiedlichen Intervallen bezogen auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums. ....                                                                                                                                                                 | 152 |
| Abbildung 7-22: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 2xFl über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums .....                                                                                                                                                                    | 152 |
| Abbildung 7-23: Abhängigkeit der Kinetikkonstante und Reaktionsordnung aus dem JMAK-Modell von den Harzvarianten. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 154 |
| Abbildung 7-24: Dosisabhängige Brechungsindexentwicklung nach dem JMAK-Modell für die Harzvarianten mit den gefitteten Kinetikparametern. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 155 |
| Abbildung 8-1: Messbilder aus dem LineSFRIM-Aufbau zur örtlichen Brechungsindexverteilung bei unterschiedlicher strukturierter Bestrahlung für 5 Sekunden bei 10 mW/cm <sup>2</sup> . Die Masken sind oben hinter dem Bildindex angegeben und beschreibt wie viele Pixel an- („on“) und ausgeschaltet („off“) sind .....                                                                                                                                                                                                  | 157 |
| Abbildung 8-2: Ausschnitte der Messbilder aus dem LineSFRIM-Aufbau für die örtliche Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung (Maske 10on5off) bei 20mW/cm <sup>2</sup> zu verschiedenen Zeitpunkten. Für jedes Bild ist die Anzahl der abgeschlossenen Bestrahlungszyklen („UVx“, jeder Zyklus bestrahlt für 2 Sek.) wobei „UVPC“ die Bezeichnung für die flächige nachträgliche Bestrahlung ist. Die orange, gestrichelte Linie zeigt den Startwert vor der ersten Aushärtung (Nachverfolgung Id31). .... | 158 |
| Abbildung 8-3: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung (1on1off, 20 mW/cm <sup>2</sup> , 2 s Einzelaushärtung, Own48). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 159 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 8-4: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit der Maske „1on1off“ bei 10 mW/cm <sup>2</sup> (a, c, e) bzw. 20 mW/cm <sup>2</sup> (b, d, f) für 2 s (a, b), 5 s (c, d) oder 10 s (e, f) Einzelbelichtungszeit. ....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 160 |
| Abbildung 8-5: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung der Harzvarianten 0,5xFl (a), 0xUV (b), 2xFl (c) und 2xUV (d) mit der Maske „2on5off“ bei einmaliger Aushärtung bei 20 mW/cm <sup>2</sup> für 2 Sekunden mit anschließender flächiger Nachhärtung.....                                                                                                                                                                                                                                               | 161 |
| Abbildung 8-6: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung bei 20 mW/cm <sup>2</sup> für je 2 Sekunden mit den Masken 1on1off (a), 2on1off (b) und 5on1off (c) mit anschließender flächiger Nachhärtung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 162 |
| Abbildung 8-7: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung bei 20 mW/cm <sup>2</sup> für je 2 Sekunden mit den Masken 1on5off (a), 2on5off (b), 5on5off (c) und 10on5off (d) mit anschließender flächiger Nachhärtung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 163 |
| Abbildung 8-8: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung mit der Maske 2on5off mit den Bestrahlungsstärken 10 mW/cm <sup>2</sup> (a, c, e) und 20 mW/cm <sup>2</sup> (c, d, f) und mit Einzelbelichtungszeiten von 2 s (a, b), 5 s (c, d) und 10 s (e, f) jeweils mit anschließender flächiger Nachhärtung. ....                                                                                                                                                                                                           | 164 |
| Abbildung 8-9: Brechungsindexprofile für die einmalige strukturierte Bestrahlung mit der Maske 2on5off bei 20 mW/cm <sup>2</sup> für je 2 Sekunden für die Harze 2xFl (a), 0,5xFl (b), own48 (mehrmalige Bestrahlung, c), 0xUV (d) und 2xUV (e) mit anschließender flächiger Nachhärtung. ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 165 |
| Abbildung 8-10: Überlagerung mehrere Gaußprofile zur Erzeugung der relativen Bestrahlungsstärkeverteilung der DMD-Pixel für die UV-Masken. a) Vergleich Simulation mit Intensitätsmessung der Streifenmaske „2on5off“. Unten sind die Einzelgaußprofile sowie ein bereits zusammenhängendes Profil für das Übersprechen der Streifen dargestellt. b) Detailansicht für die Überlagerung der Gaußprofile eines Pixels.....                                                                                                                                   | 167 |
| Abbildung 8-11: Simulation der lokalen Brechungsindexverteilung (a, c, e) und Brechungsindexentwicklung (b, d, f) anhand der Intensitätsverteilung der strukturierten Bestrahlung und der JMAK-Modelldaten aus Abschnitt 7.3. Zeilenweise werden verschiedene Masken simuliert: a, b) 1on5off, c, d) 2on5off, e, f) 5on10off.....                                                                                                                                                                                                                           | 168 |
| Abbildung 8-12: Vergleich der Intensitätsverteilung (a, b, c) mit der Brechungsindexstruktur (d, e, f) nach mehrfacher strukturierter Bestrahlung mit den Masken „1on5off“ (a, d, g), „2on5off“ (b, e, h) und „5on5off“ (c, f, i). Gezeigt ist jeweils nur ein angeschalteter Streifen mit umliegendem nicht bestrahlten Bereich. In g), h) und i) sind die normierten Verteilungen von Intensität und Brechungsindex ins Verhältnis gesetzt.....                                                                                                           | 170 |
| Abbildung 8-13: Zeitliche Brechungsindexentwicklung jeder Bildzeile (a) der LineSFRIM-Daten. für die strukturierte Bestrahlung (Maske 10on5off) bei 20mW/cm <sup>2</sup> . Die detaillierte Ansicht in b) zeigt den Brechungsindex für den Extremfall der angeschalteten Maske („An“) als auch in der Mitte eines nicht bestrahlten Bereichs („Aus“). Auf der zweiten Y-Achse rechts aufgetragen ist die Dosis und die verzehnfachte Bestrahlungsstärke zur vereinfachten Darstellung. Ab 62 Sekunden setzt die Nachhärtung ein. (Nachverfolgung Id31)..... | 172 |
| Abbildung 8-14: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Masken „2on5off“ (a, c) und „5on5off“ (b, d) bei mehrfacher Bestrahlung mit 10 mW/cm <sup>2</sup> und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit. Zur Einschätzung der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben. ....                                                                                                                                                                | 173 |
| Abbildung 8-15: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Maske „1on1off“ bei mehrfacher Bestrahlung mit 10 mW/cm <sup>2</sup> und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit (a, c) bzw. für je 5 Sekunden bei 20 mW/cm <sup>2</sup> (b, d). Zur Einschätzung                                                                                                                                                                                                                                               |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 174 |
| Abbildung 8-16: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Maske „1on1off“ der Harzvarianten 2xFl (a, c) und 0,5xFl (b, d) bei zweifacher Bestrahlung für je 5 Sekunden bei 20 mW/cm <sup>2</sup> (b, d). Zur Einschätzung der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben. ....                                                                                                                                                   | 174 |
| Abbildung 8-17: Zusammenfassung der Kinetikkonstante K (a) und Reaktionsordnung u (b) für die bestrahlten (blau) und nicht bestrahlten (orange) Bereiche aufgeteilt auf die verschiedenen Masken. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 176 |
| Abbildung 8-18: Zusammenfassung der Kinetikkonstante K (a, b) und Reaktionsordnung u (c, d) für die bestrahlten (blau) und nicht bestrahlten (orange) Bereiche aufgeteilt auf die verschiedenen Harzvarianten und die Masken „1on1off“ (a, c) und „2on5off“ (b, d). ....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 177 |
| Abbildung 8-19: Dosisbezogene Brechungsindexanalyse für bestrahlte (blau) und nicht bestrahlte Bereiche (orange) bei den Masken „5on1off“ (a) und „1on5off“ (b). Die Dosisangabe gilt nur für die bestrahlten Bereiche. Die Sekundärachse zeigt jeweils den Kontrast zwischen den Brechungsindizes für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche. ....                                                                                                                                                                                           | 178 |
| Abbildung 8-20: Dosisbezogene Brechungsindexanalyse für bestrahlte Bereiche (a, b) und nicht bestrahlte Bereiche (c, d) für Proben, die mit Masken mit jeweils einem ausgeschalteten Pixel (a, c, e) bzw. mit Masken mit jeweils 5 ausgeschalteten Pixeln (b, d, f) strukturiert bestrahlt wurden. Der Kontrast aus den Brechungsindizes für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche über die Dosis ist in e) und f) dargestellt. Die Dosisangabe bezieht sich in allen Diagrammen auf die bestrahlten Bereiche und ist logarithmisch skaliert. .... | 180 |
| Abbildung 8-21: Vergleich des Kontrasts der UV-Intensität für angeschaltete und ausgeschaltete Pixel mit dem Kontrast des Brechungsindex für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche. a) zeigt die Abhängigkeit zum Tastgrad; b) zeigt die Kontraste in Abhängigkeit zueinander mit einem Fit zur Beschreibung der Daten sowie dem theoretischen Limit. ....                                                                                                                                                                                         | 181 |
| Abbildung 8-22: Mögliche Abhängigkeiten des Intensitätskontrasts innerhalb einer Maske zur strukturierten Bestrahlung. a) Überlagerte Exponentialfunktionen für die an- bzw. ausgeschalteten Pixel; b) Produkt aus Ortsfrequenz einer Streifenperiode und dem Anteil angeschalteter Pixel innerhalb einer Streifenperiode (Tastgrad) als unabhängige Variable für den Kontrast. ....                                                                                                                                                                  | 182 |
| Abbildung 8-23: Vergleich des maximalen Brechungsindexkontrasts bei einem (blau) oder mehreren (orange) Bestrahlungszyklen für alle Harzvarianten für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 183 |
| Abbildung 8-24: Vergleich des maximalen Kontrasts (a) des Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen mit dem Kontrast vor der Nachhärtung (b) für alle Masken aufgeteilt nach Bestrahlungsstärke. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 184 |
| Abbildung 8-25: Visualisierung der Hypothese zur Brechungsindexangleichung durch Nachhärtung. Bis 30 Sekunden wird nur ein Teil ausgehärtet, sodass hier eine Brechungsindexdifferenz entsteht. Ab 30 Sekunden werden alle Bereiche ausgehärtet, sodass die Brechungsindexdifferenz wieder verschwindet. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 186 |
| Abbildung 8-26: Überlagerung aller relativen Brechungsindexprofile während der Nachhärtung von Own48 für die Maske „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 187 |
| Abbildung 8-27 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung während der Nachhärtung für bestrahlte („n <sub>on</sub> “) und nicht bestrahlte („n <sub>off</sub> “) Bereiche, sowie dem Übergangsbereich („n <sub>edge</sub> “) für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 188 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 8-28: Zeitverlauf der Standardabweichung der Brechungsindexprofile während der Nachhärtung für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b). Die einzelnen Kurven zeigt das Nachhärteverhalten von Proben, die mit unterschiedlichen Bestrahlungsparametern strukturiert bestrahlt wurden. ....                                                                                                                                                                                                                    | 189 |
| Abbildung 8-29: Brechungsindexkontrast nach der Nachhärtung für verschiedene Masken (a) und verschiedene Materialien (b). Farblich getrennt wird die Bestrahlungsstärke (a) und die Anzahl Bestrahlungszyklen (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 190 |
| Abbildung 8-30: Abhängigkeit des Kontrasts nach Nachhärtung vom maximalen Kontrast während der strukturierten Aushärtung. Die horizontalen Linien geben die Mittelwerte links und rechts von der senkrechten Linie wieder. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 191 |
| Abbildung 9-1: Betrachtung des Aushärteprozesses mit der Kamera zur Beugungsbetrachtung mit Objektiv, d.h. mit scharfer Abbildung. a) strukturierte Bestrahlung einer Harzprobe mit der Maske „2on2off“; b) Ausgehärtete Struktur im Harz sichtbar durch den Beugungslaser, der durch die Probe strahlt; c) Probe nach flächiger Nachhärtung. ....                                                                                                                                                                         | 192 |
| Abbildung 9-2: 348cropped 1on1off 0UV .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 193 |
| Abbildung 9-3: Ablaufplan zur Analyse von den Aufnahmen des Beugungsmusters. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 194 |
| Abbildung 9-4: Intensitätsprofile entlang Beugungsmuster für die Maske „1on1off“ zu verschiedenen Zeitpunkten während der strukturierten Aushärtung mit markierten Ordnungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 194 |
| Abbildung 9-5: Zeitlicher Intensitätsverlauf der 0., 1. und 2. Ordnung für die strukturierte Aushärtung mit der Maske „1on1off“. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 195 |
| Abbildung 9-6: Statistische Auswertung der an strukturiert aushärtenden Proben ermittelten Gitterkonstanten mit überlagerten Sollwerten (X) aus der Pixelperiode der Maske. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 196 |
| Abbildung 9-7: Zeitlich synchrone Betrachtung der Intensitätsverläufe der Beugungsordnungen (a), des Brechungsindex (b), sowie der resultierenden Phase sowie der Dickendifferenz während der strukturierten Aushärtung mit der Maske „1on1off“ (ID337). ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 197 |
| Abbildung 9-8: Zeitlich synchrone Betrachtung der Intensitätsverläufe der Beugungsordnungen (a), des Brechungsindex (b), sowie der resultierenden Phase sowie der Dickendifferenz während mehrfacher strukturierter Aushärtung mit der Maske „2on5off“ mit anschließender flächiger Nachhärtung (ID372). ....                                                                                                                                                                                                              | 199 |
| Abbildung 9-9: Übersicht über die Beugungssimulation strukturiert ausgehärteter Proben in LightTools. a) zeigt den Aufbau mit der Strahlungsquelle und der mikroskopischen Probe und am anderen Ende des schwarzen Strahlbündels dem Detektor in Falschfarbendarstellung; b-d) sind unterschiedliche Proben mit unterschiedlichen Abständen der Pixelreihen oder unterschiedlich hohen Strukturen; das Beugungsbild am Detektor ist in e) in linearer bzw. in f) in logarithmischer Falschfarbendarstellung zu sehen. .... | 200 |
| Abbildung 9-10: Simulierter Intensitätsverlauf für Beugungsordnungen bei veränderlichem Brechungsindex (a) und konstanter Dicke der Struktur ( $d = 75 \mu\text{m}$ ) bzw. veränderlicher Dicke (b) und konstantem Brechungsindex ( $\Delta n = 0,005$ ). Überlagert sind jeweils Profilschnitte des Detektors aus denen die Intensitätsverläufe bzgl. der jeweiligen durchgestimmten Variable extrahiert wurden. ...                                                                                                      | 202 |
| Abbildung 9-11: Prinzipskizze zur Berechnung der optischen Weglänge bzw. Phasendifferenz im Versuchsaufbau. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 203 |
| Abbildung 9-12: Dosisabhängige Aushärtetiefe und vereinfachte Phasendifferenz durch Aushärte­dicke multipliziert mit konstantem Brechungsindex nach Abbildung 7-3. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 204 |
| Abbildung 9-13: Berücksichtigung des Brechungsindexgradienten innerhalb des Harzes für verschiedene Aushärtezeiten. a) zeigt den tiefenaufgelösten Brechungsindex im Harz zu verschiedenen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Zeitpunkten mit senkrechten Linien, die der jeweiligen Aushärte­dicke entsprechen. b) zeigt das Integral der optischen Weglängendifferenz über die Zeit in Vielfachen der Wellenlänge 520 nm. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 205 |
| Abbildung 9-14: Brechungsindex (a) und ausgehärtete Dicke (b), jeweils mit Differenz, für zwei zeitlich versetzte Aushärtungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 206 |
| Abbildung 9-15: Zeitlicher Verlauf der Phase und Phasendifferenz für die Masken „2on5off“ (a) und „1on1off“ (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 206 |
| Abbildung 10-1: Vergleich eines realen Grauwertverlaufs mit den Fresnelreflexionskurven für senkrechte Polarisierung (Rs) und parallele Polarisierung (Rp) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 213 |
| Abbildung 11-1: Prinzipskizze eines neuronalen Netzes für die Anwendung auf die Kantenerkennung für Daten aus dem (Line-)SFRIM-Aufbau. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 217 |
| Abbildung 11-2: Trainingsfortschritt des überlagert dargestellten neuronalen Netzes. Aufgetragen ist der Restfehler über die verschiedenen Trainingsepochen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 218 |
| Abbildung 11-3: Synthetische Daten zum Training eines neuronalen Netzes zur Detektion der Hell-Dunkel-Kante. Neben perfekten Verläufen der Fresnel-Reflexion sind auch Daten mit überlagerten Sinuswellen zur Simulation von Rauschen vorhanden.....                                                                                                                                                                                                                                     | 219 |
| Abbildung 11-4: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „10on5off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b). (Nachverfolgung: 3b31FFVsNN, Glättung 3).....                                                                                                                                                                                                                                     | 220 |
| Abbildung 11-5: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „2on1off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b). (Nachverfolgung: 3b4FFVsNN, Glättung 3).....                                                                                                                                                                                                                                       | 221 |
| Abbildung 11-6: Rohbild einer flächigen Intervallbestrahlung (ID143) mit überlagerten Linien zur Visualisierung der ausgewerteten Profile der unterschiedlichen Auswertemethoden Fresnel-Fit (FF, blau) und neuronales Netz (NN, grün). Die durchgezogenen Linien („alte Referenz“) beziehen sich auf die Auswertung des gezeigten Originalbildes, die gestrichelten Linien („neue Referenz“) auf die Weiterverarbeitung des Bildes durch Selbstreferenzierung aus Abschnitt 5.1.3. .... | 222 |
| Abbildung 12-1: Experimentelle Anordnung für die Aushärtung eines Harztropfens über eine Glasfaser (a) mit Durchlichtbildern erster Aushärteversuche für die unterschiedlichen Harzvarianten (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 224 |
| Abbildung 12-2: Brechungsindexanalyse entlang der Bestrahlungsrichtung nach Faser in Harztropfen. Zeitlich aufgelöst sind die Beobachtungsbilder (a) und Brechungsindexprofile (b) zu sehen. Als Erklärungsansatz für den Start der Aushärtung nicht an der Faser sind zwei Seitenansichten (c, d) skizziert.....                                                                                                                                                                        | 225 |
| Abbildung 12-3: LightTools-Simulation (a) für die Intensitätsverteilung (b) der UV-Strahlung in einem Harzblock mit geringer Volumenstreuung bei alternierend angeschalteten Pixeln. c, d) zeigen die Modellierung der Aushärtung über eine Glasfaser entlang der Faserachse.....                                                                                                                                                                                                        | 226 |
| Abbildung 0-1: CAD-Modell der Probenabdeckung in perspektivischer Darstellung (a) und Schnittbild (b) mit Maßangaben. Die Probenabdeckung wird aus schwarzem Kunststoff (PLA) 3D-gedruckt.....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 242 |
| Abbildung 0-2: Vergleich zwischen Digitalrefraktometer (a) und SFRIM+PμSL (b) bzgl. der Messfläche und der Bestrahlungsrichtung.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 242 |
| Abbildung 0-3: Boxplots des maximal erreichten Brechungsindex für die Harzvarianten 0,5xFl (a), 2xFl (b), 0xUV (c) und 2xUV (d) aufgeteilt in die verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Für jede Gruppierung ist mit m = xx die Anzahl Datenpunkte angegeben. ....                                                                                                                                                                                              | 243 |
| Abbildung 0-4: Wiederholbarkeit einer SFRIM-Messung (Maske 1on1off, 10 mW/cm <sup>2</sup> , 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3a 1-2-3FF) .....                                                                                                                                                                      | 244 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 0-5: Ausschnitt aus der ausgefüllten Tabelle zum Versuchsplan DoE1 zur Analyse der zeitabhängigen Brechungsindexentwicklung.....                                                                                                                                                                                                                | 244 |
| Abbildung 0-6: Zeitliche Brechungsindexentwicklung für Intervallbestrahlung (1 s an, 20 s Pause) bei 20 mW/cm <sup>2</sup> mit überlagerter zeitlicher Abfolge der Bestrahlungsstärke. Gesamtansicht (a) und vergrößertem Anfangsbereich (b).....                                                                                                         | 245 |
| Abbildung 0-7: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 5 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                   | 246 |
| Abbildung 0-8: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 5 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                        | 247 |
| Abbildung 0-9: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 10 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                  | 248 |
| Abbildung 0-10: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 10 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                      | 249 |
| Abbildung 0-11: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 20 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                 | 250 |
| Abbildung 0-12: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 20 mW/cm <sup>2</sup> .....                                                                                                                                                                                                                      | 251 |
| Abbildung 0-13: Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung u und Bestimmtheitsmaß $R^2$ für die kommerziellen Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Harz. ....                                                                                                | 252 |
| Abbildung 0-14: Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung u und Bestimmtheitsmaß $R^2$ für alle Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Bestrahlungsparameter. ....                                                                                            | 253 |
| Abbildung 0-15: Nachbildung der Intensitätsverteilung für die Masken „1on5off“ (a) und „5on10off“ (b) durch Überlagerung mehrerer Gaußkurven für die einzelnen Pixel und das Übersprechen der Streifen. ....                                                                                                                                              | 254 |
| Abbildung 0-16: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „5on10off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b) anhand Daten aus dem SFRIM-Aufbau. (Nachverfolgung: 3a72FFVsNN, Glättung 3) .....                                                                   | 254 |
| Abbildung 0-17: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für das Harz Detax freeprint über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums. .... | 255 |
| Abbildung 0-18: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für das Harz Keyence AR-M2 über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums. ....   | 255 |
| Abbildung 0-19: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit der Maske „2on5off“ bei 10 mW/cm <sup>2</sup> (a, c, e) bzw. 20 mW/cm <sup>2</sup> (b, d, f) für 2 s (a, b), 5 s (c, d) oder 10 s (e, f) Einzelbelichtungszeit.....                                                                 | 256 |
| Abbildung 0-20: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit den Masken „1on10off“ (a), „2on10off“ (b), „5on10off“ (c), „1on5off“ (d), „2on5off“ (e), „5on5off“ (f), „10on5off“ (e) mit 10 mW/cm <sup>2</sup> und 5 s Einzelbelichtungszeit.....                                                 | 257 |
| Abbildung 0-21: Dosisbezogene Brechungsindexentwicklung der bestrahlten („Maske An“) als auch nicht bestrahlten („Maske Aus“) Bereiche mit zugehöriger Kontrastberechnung für die einzelnen Masken. ....                                                                                                                                                  | 258 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 0-22: Überlagerung signifikanter Brechungsindexprofile während der Nachhärtung von Own48 für die Maske „1on5off“ .....                                                                                                                                                                                                                                                | 259 |
| Abbildung 0-23: Beugungsbetrachtung bei flächiger Aushärtung nach 0,5 s (a), 0,8 s (b), 1 s (c) und 1,5 s (d) nach Beginn der Bestrahlung. Die scharfe Pixelabbildung der UV-Maske erzeugt kurzzeitig ein regelmäßiges Punktemuster in zwei Richtungen (b, c). .....                                                                                                            | 259 |
| Abbildung 0-24: Vergleich der zeitlichen Abfolge von Intensitätsprofilen zur Beugungsanalyse mit unterschiedlich ausgeprägten Maxima höherer Ordnung. a) zeigt deutliche Nebenmaxima, die zu den senkrechten Strichen, die die Erwartung für die Maske zeigen, passen; b) Maxima sichtbar, jedoch nicht an erwarteter Stelle; c) keine Maxima neben Hauptmaximum sichtbar. .... | 260 |
| Abbildung 0-25: Wiederholbarkeit einer LineSFRIM-Messung (Maske 1on1off, 10 mW/cm <sup>2</sup> , 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3b1-2-3NN). ....                                                         | 260 |
| Abbildung 0-26: Residuenplot für den JMAK-Fit für die Brechungsindexentwicklung (dataN) über Zeit (dataT). Oben ist der Fit im Vergleich zu den Datenpunkten zu sehen und unten die relativen Abweichungen der Datenpunkte von der Fitkurve (ID69). ....                                                                                                                        | 261 |

## Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 2-1 Auswahl von Drucker für Polymeroptik im Zentrum für optische Technologien an der Hochschule Aalen .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 10  |
| Tabelle 2-2: Kennzahlen aus der Literatur für die Aushärtung von Harzen, die auch in der Disseration genutzt werden. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 30  |
| Tabelle 2-3: Beiträge zur molaren Refraktion funktionaler Gruppen nach Lorentz-Lorenz. In Klammer sind die Werte für die Struktur bei Verbindung an einen Phenylring angegeben. [41, S. 291-294].....                                                                                                                                                                                                                                        | 33  |
| Tabelle 4-1 Übersichtstabelle über die getesteten kommerziellen Harze mit Messdaten zu einer Auswahl Materialparameter. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 44  |
| Tabelle 4-2: Brechungsindex für Hauptbestandteile PR48. Für die Materialien in der ersten Spalte sind in Klammer die Masseanteile aus dem Datenblatt von PR48 genannt. Die mit * versehenen Werte beziehen sich dabei auf die Harzbestandteile ohne Zusätze (Fotoinitiator, UV-Blocker). Die Werte in Klammer für die Brechungsindexangaben sind der erwartete Wert, berechnet aus den Rohwerten (Spalte 2) und dem Mischungsverhältnis..... | 47  |
| Tabelle 4-3 Grundmischung der Hauptbestandteile aus drei Teilmischungen .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 49  |
| Tabelle 4-4: Ergebnisse vom Einwiegen der Harzbestandteile zur Herstellung der Harzvarianten Own48, 2xFI, 0,5xFI, 0xUV und 2xUV .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 51  |
| Tabelle 4-5: Übersicht über den Brechungsindex der eigenen Harzmischungen im nicht ausgehärteten Zustand ( $n_M$ ) bei verschiedenen Temperaturen.....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 52  |
| Tabelle 4-6 Median ( $m = 26$ ) der Abbe-Zahl für selbstgemischte Harze mit manueller Auswertung des Brechungsindexes.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 64  |
| Tabelle 4-7 Median ( $m = 26$ ) der Abbe-Zahl für kommerzielle Harze mit manueller Auswertung des Brechungsindexes.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 64  |
| Tabelle 5-1: Kalibrierdaten nach manueller Kantendetektion .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 103 |
| Tabelle 5-2: Kalibrierdaten nach automatischer Kantendetektion durch „Fresnel-Fit“ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 103 |
| Tabelle 5-3: Vergleich Kalibrierdaten der verschiedenen Messplatzerweiterungen (manuelle Kantendetektion).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 104 |
| Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Kinetikparameter im JMAK-Modell für alle getesteten Harze...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 154 |
| Tabelle 11-1: Vergleich der Auswertezeit unterschiedlich großer Bilder für die Auswertemethoden Fresnel-Fit und neuronales Netz mit Angabe des Beschleunigungsfaktors .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 222 |

## Abkürzungsverzeichnis

|            |                                                       |
|------------|-------------------------------------------------------|
| 2D .....   | zweidimensional                                       |
| 3D .....   | dreidimensional                                       |
| AR-M2..... | Keyence AR-M2 (transparentes Modellmaterial)          |
| CAD .....  | Computer-Aided Design                                 |
| CLIP ..... | Continuous Liquid Interface Printer                   |
| cw .....   | continuous wave --> Dauerbestrahlung (ununterbrochen) |
| DLP .....  | Digital Light Processing                              |
| DMD.....   | Digital Micromirror Device                            |
| DoE .....  | Design of Experiment, Versuchsplan                    |
| FDM .....  | Fused Deposition Modeling                             |
| Free.....  | Detax freeprint mould                                 |
| JMAK.....  | Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow                        |
| LED .....  | Light Emitting Diode                                  |
| Luxa ..... | Detax luxaprint 3D mould                              |
| MJM.....   | Multi-Jet Modeling                                    |
| NIR .....  | Nahes Infrarot/ "Near Infrared"                       |
| OPD.....   | Optical Path Difference - Gangunterschied             |
| PμSL ..... | Projection Micro-Stereolithography                    |
| PDMS ..... | Polydimethylsiloxan                                   |
| PR48.....  | Autodesk Clear Prototyping Resin PR48                 |
| RMSE.....  | Root Mean Squared Error                               |
| SLA .....  | Stereolithography apparatus                           |
| SLM .....  | Selective Laser Melting                               |
| UV .....   | Ultraviolett                                          |
| ZOT .....  | Zentrum für optische Technologien                     |

## Glossar?

|                     |                                                                                                                                                                            |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Intensität          | Bestrahlungsstärke                                                                                                                                                         |
| Belichtung          | Bestrahlung (UV)                                                                                                                                                           |
| LightTools©         | Optiksimulationssoftware von Synopsys, Inc.                                                                                                                                |
| $n_M$               | M für Monomer; Brechungsindex des flüssigen, nicht ausgehärteten Harzes                                                                                                    |
| $n_P$               | P für Polymer; Brechungsindex des ausgehärteten, festen Harzes                                                                                                             |
| UV-Aufheller        | UV-Blocker                                                                                                                                                                 |
| Dosis               | Energie, die lokal ins Harz eingebracht wird (Energiedichte), ergibt sich aus der Bestrahlungsstärke und Bestrahlungszeit                                                  |
| $R_a$               | arithmetischer Mittenrauwert                                                                                                                                               |
| Synthetische Probe  | Künstlich, d.h. in einem gesonderten Versuchsaufbau hergestellte Harzprobe, die nicht aus einem 3D-Drucker stammen und nur aus einer einzelnen ausgehärteten Lage bestehen |
| Own48               | Referenzmischung                                                                                                                                                           |
| 2xFl                | Harzmischung mit gegenüber Own48 verdoppeltem Fotoinitiatoranteil                                                                                                          |
| 0,5xFl              | Harzmischung mit gegenüber Own48 halbiertem Fotoinitiatoranteil                                                                                                            |
| 0xUV                | Harzmischung wie Own48 aber ohne UV-Blocker                                                                                                                                |
| 2xUV                | Harzmischung mit gegenüber Own48 verdoppeltem UV-Blockeranteil                                                                                                             |
| $K_{Poly}$          | Kinetikkonstante im Poly-Modell                                                                                                                                            |
| $K_{JMAK}$          | Kinetikkonstante im JMAK-Modell                                                                                                                                            |
| u                   | Reaktionsordnung im JMAK-Modell                                                                                                                                            |
| Maske               | Pixelbasierte Bestrahlungsstärkeverteilung zur strukturierten Aushärtung                                                                                                   |
| $R^2$               | Bestimmtheitsmaß                                                                                                                                                           |
| UVxx                | Kennzeichnung des xx. Bestrahlungszyklus                                                                                                                                   |
| UVPC                | Kennzeichnung für den Bestrahlungszyklus zur Nachhärtung                                                                                                                   |
| Dezimaltrennzeichen | In den Diagrammen, die in MATLAB© erstellt wurden, ist programmbedingt das Dezimaltrennzeichen ein Punkt statt Komma                                                       |

### 1. Einleitung

Die Additive Fertigung ist Stand der Technik für Modell- und Prototypenbau sowie in mechanischen Anwendungen. Schicht für Schicht wird das gewünschte Bauelement aufgebaut. Im Gegensatz zur zerspanenden bzw. subtraktiven Fertigung bietet die additive Fertigung, oft auch 3D-Druck genannt, umfangreiche Vorteile. Vor allem die Realisierung komplexer Geometrien, die dadurch gewonnene Möglichkeit monolithische Designs zu realisieren, sowie der Ansatz des Rapid Prototyping, also dem schnellen Prototypenbau, sprechen für die additive Fertigung. Das zeigt sich auch in der hohen Individualisierbarkeit der Bauteile. Die Materialauswahl für die verschiedenen 3D-Drucktechnologien wie Multi-Jet-Modeling (MJM), Stereolithographie (SLA), Fused Deposition Modeling (FDM) und Selective Laser Melting (SLM) wächst zunehmend, sodass nur noch wenige Einschränkungen bestehen. Ein Trend der letzten Jahre ist auch die Nutzung der Technologie in der Produktion, sodass automatisiert die Maschinen be- und entladen werden und so massenweise individualisierte Bauteile gefertigt werden können [1].

In den letzten Jahren haben sich durch verfügbare transparente Materialien umfangreiche Möglichkeiten ergeben, die additive Fertigung auch im Bereich der Optik anzuwenden [2]. Zwar bedeutet die Auflösung der verfügbaren herkömmlichen Druckverfahren von ca. 10-50  $\mu\text{m}$  für einzelne Schichtdicken und ca. 50  $\mu\text{m}$  lateral innerhalb einer Schicht eine Einschränkung in der Oberflächenqualität, jedoch ermöglicht die additive Fertigung auch in der Optik komplexe Geometrien oder individuell angepasste Optiken [3]. Die genannten Parameter zur lateralen Auflösung und Schichtdicke bedeuten, dass die in dieser Arbeit abgedeckten Optiken in der Größenordnung von einigen Kubikmillimeter bis wenige Kubikzentimeter liegen.

Die Anwendungsgebiete der additiven Fertigung von optischen Komponenten sind vielfältig. Technologische Orientierungspunkte werden im Stand der Technik/Forschung (siehe Kapitel 2) beschrieben, aber für den Einstieg sollen einige Beispiele für 3D-gedruckte Optiken genannt werden. Die Möglichkeiten reichen von abbildender Optik in Form von einzelnen Linsen [4] aber auch mehrlinsiger Objektive [5], angepasste Beleuchtungsoptik für Leuchtdioden (LEDs) [6] bis hin zu Lichtleitsystemen [7]. Ein Beispiel aus der Analytik in Form von Mikrofluidik-Chips mit monolithischem Design zeigt wie vorteilhaft komplexe Geometrien (Kanäle) in transparenten Materialien mit integrierten Befestigungspunkten mittels additiver Fertigung realisiert werden können [8].

#### 1.1. Motivation

Im Zentrum für optische Technologien (ZOT) an der Hochschule Aalen werden eigene Drucksysteme unter Verwendung industrieller Inkjet-Druckköpfe oder spezialisierter projektionsbasierter Aushärtung zur Herstellung oder Funktionalisierung von hochwertigen optischen Komponenten entwickelt und aufgebaut. Für die Optimierung der Drucksysteme ist tiefgreifendes Verständnis für den Druckprozess erforderlich.

Die Aushärtung der fotosensitiven Materialien und deren Effekt auf die optischen Eigenschaften bzw. Qualität gedruckter Komponenten ist ein fundamentaler Baustein für das Prozessverständnis und bietet umfangreiche Analyseansätze.

Abgesehen vom Ausbau des Prozessverständnisses für die Drucksystementwicklung am ZOT liegt bzgl. der Homogenität des Brechungsindex im Bauvolumen bei strukturierter Aushärtung ein Forschungsdefizit vor, das den Forschungsschwerpunkt prägt.

### 1.2. Forschungsdefizit und Forschungsschwerpunkt

Die Literatur beschränkt sich bzgl. der Qualität additiv gefertigter optischer Komponenten häufig auf die Oberfläche, d.h. Formabweichungen durch Treppenstruktur oder Rauheit. Demnach wird für das gedruckte Volumen ein homogenes Material angenommen und oft der Brechungsindex nicht näher spezifiziert. Es besteht daher ein Forschungsdefizit für die Analyse des Vollmaterials hinsichtlich des Brechungsindex und dessen Homogenität.

3D-gedruckte optische Komponenten, die mit herkömmlichen, preiswerten Drucktechnologien hergestellt wurden, zeigen optische Effekte wie bspw. Beugung, die im Vollmaterial (Bulk) entstehen. Sowohl für das flüssige Harz als Ausgangsmaterial, als auch bei gegossenen Proben und als ein Bauteil ausgehärteten Komponenten ist kein Beugungseffekt zu beobachten. Dadurch kann die Herkunft des Beugungseffekts als vom Druckprozess abhängiges Phänomen und damit als Forschungsschwerpunkt herausgearbeitet werden.

Neben der qualitativen Betrachtung der Beugung, konzentriert sich die Dissertation auf die quantitative Analyse des Brechungsindex hinsichtlich der Homogenität im Vollmaterial bei strukturierter Aushärtung. Besonders spannend ist hier die lokale Betrachtung des Brechungsindex, wofür ein geeigneter Messaufbau ausgewählt und umgesetzt aber auch umfangreich verbessert wird. Zudem sollen die stattfindenden Änderungen der optischen Eigenschaften während der Aushärtung anhand des Brechungsindex im zeitlichen Verlauf erfasst werden.

Aus dem Forschungsdefizit und abgeleitetem Forschungsschwerpunkt ergibt sich das zusammengefasste Ziel der Arbeit.

### 1.3. Ziel der Dissertation

Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung des Aushärtprozesses verschiedener Harze unter strukturierter UV-Strahlung hinsichtlich der sich ergebenden optischen Eigenschaften, genauer der lokalen und zeitlichen Brechungsindexverteilung. Dabei soll auch die Abhängigkeit der Brechungsindexentwicklung von der Harzzusammensetzung über eigene Harzmischungen analysiert werden. Die Auswirkungen einer UV-Nachbehandlung nach dem Druck soll ebenfalls betrachtet werden.

Dazu wird ein Versuchsaufbau aus der Literatur umfangreich ergänzt und weiterentwickelt um Echtzeit-Betrachtung des Brechungsindex zu ermöglichen. Der resultierende optische Effekt der strukturiert ausgehärteten Proben soll anhand des Interferenzmusters qualitativ ebenfalls in Echtzeit betrachtet werden. Zusammengefasst werden folgende Analysen durchgeführt:

- Zeitaufgelöste Entwicklung des Brechungsindex fotosensitiver Harze während der Aushärtung für
  - o kommerzielle Harze
  - o eigene Harzmischungen mit variierender Harzzusammensetzung
- Örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung fotosensitiver Harze bei strukturierter Aushärtung
- Auswirkung nachträglich flächiger Bestrahlung auf die lokale Brechungsindexverteilung durch strukturierte Aushärtung
- Korrelation der Brechungsindexentwicklung zur Beugung an den strukturiert ausgehärteten Proben

## 2. Grundlagen

Das Grundlagenkapitel beginnt mit allgemeinen Informationen zur additiven Fertigung und ergänzt den Überblick mit Erkenntnissen zu 3D-gedruckten optischen Komponenten. Anschließend fasst das Kapitel einige Grundlagen zu Polymeren, sowie deren Fotopolymerisation zusammen. Bzgl. Optikthemen wird der Brechungsindex und seine Berechnung aus der chemischen Struktur der Harze, sowie die brechungsindexabhängige Fresnel-Reflexion und Beugung zusammengefasst. Für die unterschiedlichen Themen, insbesondere für die Brechungsindexanalyse, werden auch der Stand der Technik bzw. Forschung eingebunden.

### 2.1. Additive Fertigung

Additive Fertigung bezeichnet allgemein das Herstellen eines Objekts durch Hinzufügen von Material und wird häufig auch 3D-Druck genannt. Konträr dazu stehen herkömmliche subtraktive Fertigungsverfahren, bei denen Material von einem größeren Grundkörper abgetragen wird. Unter additiver Fertigung werden verschiedene Prozesse und Technologien zusammengefasst, über die im Folgenden ein grober Überblick gegeben werden soll mit Fokus auf die für diese Arbeit relevanten Druckverfahren.

Heutzutage besteht eine große Materialauswahl für die additive Fertigung, darunter vor allem Metall und Kunststoff, aber auch Keramik (Glas), Silikon, Beton und weitere. Häufig definiert dabei das Material den Druckprozess. Hauptanwendung der additiven Fertigung sind mechanische Komponenten, jedoch findet der Technologiezweig auch vermehrt Anwendung im Bereich der Optik. Der große Vorteil der additiven Fertigung ist, dass komplexe Geometrien realisiert werden können, die spezifisch auf die Anwendung angepasst sind. So können Bauteile innenliegende Strukturen wie Kühlkanäle aufweisen oder durch eine dem Kraftfluss angepasste Topologieoptimierung Material und damit Gewicht eingespart werden. Aber auch im medizinischen Bereich wird 3D-Druck mit dem Vorteil der für jeden Patienten individuell angepassten Geometrien getestet oder bereits eingesetzt, wie bspw. im Dentalbereich [9]. Eine andere Form der Funktionalisierung ist die Integration mehrerer Funktionen in einem Bauteil. Beispielsweise können mehrere subtraktiv herzustellende Teile durch ein additiv gefertigtes Teil ersetzt werden, da im 3D-Druck ein monolithisches Design möglich ist. Im Druckprozess selbst kann dabei jedes Teil individuell gestaltet sein.

#### **Monolithisches Design eines LED-Kühlkörpers für eine Hochleistungsbeleuchtungseinheit**

Als ein Beispiel für ein individualisiertes, funktionales, monolithisches Design, das nur mittels additiver Fertigung realisierbar ist, zeigt Abbildung 2-1 einen speziell angepassten Kühlkörper für Hochleistungs-LEDs. Abbildung 2-1 a) zeigt die Draufsicht eines durchscheinenden CAD-Modells, sodass die Kühlkanäle, die sich durch das ganze Bauteil ziehen, sichtbar sind. Die Form des Kühlkörpers mit den unterschiedlich angewinkelten LED-Flächen kommt dabei aus einer Optimierung der Bestrahlungsstärke im Zielbereich in geringem Abstand zum Kühlkörper. Herstellungsbedingt weist das rohe Druckerzeugnis eine feinkörnige, raue Oberfläche auf, die für guten thermischen Kontakt zur LED abgefräst werden muss. Der Fräsprozess ist in Abbildung 2-1 b) zu sehen. Da die Winkel von einer Standard-3-Achs-Fräsmaschine nicht abgedeckt sind, wurde ein Keil (weiß, unten links) mit dem Gegenwinkel gedruckt, um so den Kühlkörper mit der abzufräsenden LED-Fläche plan zu spannen. Unten links in Abbildung 2-1 b) ist auch das Gewinde für den Kühlschlauch zu sehen, das ebenfalls nachträglich geschnitten werden musste. Abbildung 2-1 c) zeigt den fertig abgefrästen Kühlkörper und Abbildung 2-1 d) die mit LEDs und angepasster Optik voll bestückte Beleuchtungseinheit.

## 2 Grundlagen

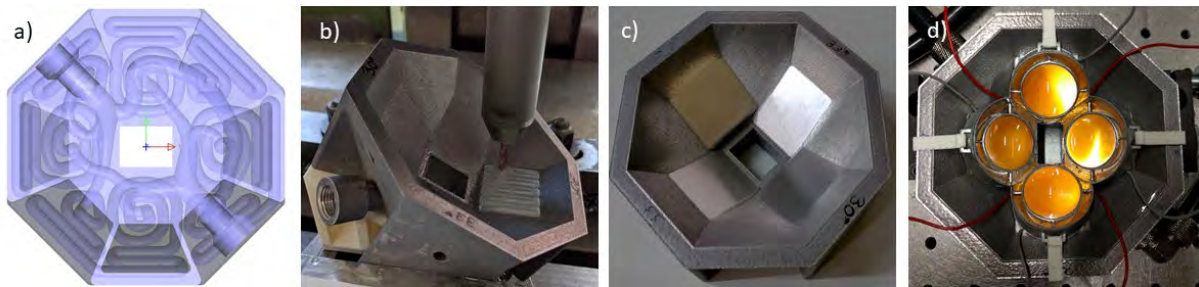


Abbildung 2-1: Individuell angepasster Kühlkörper für ein Hochleistungs-LED-Beleuchtungssystem als Beispiel für neue, monolithische Designansätze durch additive Fertigung. a) Transluzente Darstellung des Kühlkörpers mit integrierten Kühlkanälen; b) Nachbearbeitung der rauen Oberflächen zur Befestigung der LEDs um guten thermischen Kontakt zu ermöglichen. Zum korrekt angewinkelten Spannen in der Fräsmaschine wird ein angepasst gedruckter Keil verwendet; c) Fertiger Kühlkörper vor Bestückung mit LEDs und Optiken (d).

### Workflow mit Schichtaufbau

Der allgemeine Workflow startet beim 3D-CAD-Objekt, das additiv gefertigt werden soll, gefolgt von der Aufbereitung der Daten für den Fertigungsprozess, der additiven Fertigung selbst und das Entnehmen des Bauteils mit häufig notwendiger Nachbearbeitung.

In den meisten additiven Prozessen wird das Material lagenweise aufgetragen, d.h. dass mehrere 2D-Schichten zusammengesetzt eine 3D-Form ergeben. Bei genauer Betrachtung kann daher auch von 2,5D gesprochen werden, da die einzelne Lage nur zweidimensional ist und danach die nächste Lage wiederum zweidimensional definiert ist.

Abbildung 2-2 zeigt verschiedene Beispiele in unterschiedlichen Stadien des additiven Fertigungsprozesses. In der Aufbereitung der CAD-Daten für den Druckprozess wird die Zerlegung des Bauteils in die einzelnen Schichten „Slicing“ genannt. Abbildung 2-2 a) zeigt die Zerlegung einer Kugel in Schichten inklusive Bahnen für den Materialauftrag innerhalb einer Schicht. Je nach Druckprozess oder Materialien sind für überhängende Strukturen oder Hohlräume Stützstrukturen erforderlich, die entweder aus demselben Baumaterial wie das Objekt selbst oder aus einem anderen (Stütz-)Material bestehen. Stützstrukturen werden häufig von der Software für den 3D-Drucker in die Druckdaten integriert [10]. Abbildung 2-2 b) zeigt wieder eine Kugel (orange) für ein Drucksystem mit zusätzlichem Stützmaterial (gelb durchscheinend) auf der unteren Halbkugel.

Abbildung 2-2 c) zeigt eine Linse mit Befestigungsstreben (blassblau) mit automatisch generierten Stützstrukturen (lilablau) aus demselben Material wie für das zu druckende Objekt. Statt einer vollständigen Umhüllung des Bauteils wird mit wenigen Berührungspunkten gearbeitet, an denen dann über Sollbruchstellen die Stützstruktur später vom Bauteil gelöst werden kann. Überlagert dargestellt sind die Maske bzw. die Maschinendaten zur Fertigung der mit grün gestrichelter Linie markierten einzelnen Schicht.

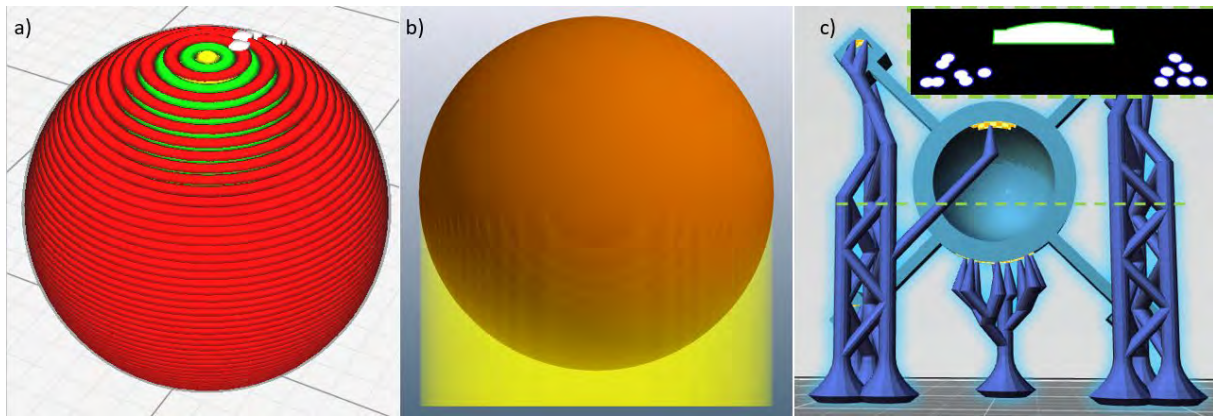


Abbildung 2-2: Aufbereitung der Druckobjekte für unterschiedliche Drucksysteme: a) Zerlegung einer Kugel in einzelne Schichten inklusive Bahnen für Materialauftrag; b) Darstellung der Kugel bei Druck mit Modellmaterial (orange) und Stützmaterial (gelb) für Überhänge; c) Linse mit Stützstrukturen aus dem selben Material mit wenigen Berührungspunkten zum Bauteil.

Nachteilig bei der additiven Fertigung ist jedoch die bereits erwähnte, häufig erforderliche Nachbearbeitung der 3D-gedruckten Teile für den Einsatz, wenn die Oberflächengüte oder die Fertigungsgenauigkeit nicht ausreichen. Der Schichtaufbau erlaubt auch durch die Mindestdicke einer Schicht bei gekrümmten Flächen nur eine Approximation der Form. Dadurch, dass die Lagen nacheinander aufeinander gesetzt werden, weisen die Bauteile teils anisotrope Eigenschaften auf, bspw. unterschiedliche Zugfestigkeiten innerhalb einer Lage und zwischen den Lagen [11]. Wirtschaftlich ist der 3D-Druck vor allem bei geringen Stückzahlen, bei denen die Herstellung einer Form für die Massenfertigung zu aufwendig oder zu teuer wäre.

### Drucktechnologien für die Anwendung in der Optik

Innerhalb der Optik kann zwischen reflektierender und transmittierender Optik unterschieden werden. Reflektierende Optiken können aus Metall 3D-gedrukt werden, um so bspw. Freiformspiegel zu realisieren. Eine Technologie für die additive Fertigung von Metallen ist das Selective Laser Melting (SLM), bei dem in einem Pulverbett lagenweise Pulver aufgetragen wird und mittels Laser das Pulver an den gewünschten Stellen aufgeschmolzen und so zu einem Bauteil zusammengefügt wird [12, 13].

Die additive Fertigung von transmittierender Optik erfolgt überwiegend über transparente Kunststoffe, d.h. es werden Polymeroptiken realisiert. Weit verbreitet im Heimanwenderbereich sind FDM-Drucker, die einen auf Rollen konfektionierten Kunststoffstrang, Filament genannt, in einer Düse aufschmelzen und über ein XYZ-System bahnenweise die Struktur erzeugen. Das Aufschmelzen und die bahnenartige Packung der Kunststoffstränge im Bauteil ist anfällig für Blasenbildung bzw. Lufteinschlüsse, die dann zu starker Lichtstreuung führen. Für simple Lichtleiter oder transluzente Objekte erzielt die Technik funktionstüchtige Ergebnisse [14]. Ähnlich wie im Metallbereich gibt es auch für Kunststoff pulverbasierte Druckverfahren. Statt mit Laser kann das Zusammenfügen der Pulverpartikel zum Bauteil über einen per Tintenstrahldruck aufgetragenen Klebstoff (Binder Jetting) erfolgen.

Für die additive Fertigung von Polymeroptiken bieten sich aber harzbasierte Drucker an. Dabei wird fotosensitives Harz unter UV-Strahlung ausgehärtet. In dieser Übersicht sollen dafür die Technologien Multi-Jet Modeling und projektionsbasierte Mikrostereolithographie (Projection Micro Stereolithography, PμSL) beschrieben werden. Beide Technologien sind in Abbildung 2-3 dargestellt. Vergleichend kann man MJM und PμSL so zusammenfassen, dass bei MJM das Material lokal

aufgetragen und global ausgehärtet wird, während bei PμSL das Material global vorhanden ist und lokal ausgehärtet wird [2].

### Multijet-Modeling

Beim MJM (Abbildung 2-3 a) wird fotosensitives Harz aus einem Tintenstrahldruckkopf auf die Bauplattform aufgetragen, optional mit einer Walze nivelliert (nicht gezeigt) und dann mit einer UV-Lampe ausgehärtet. Durch den tropfenbasierten Auftrag sind Überhänge oder Hohlräume nur über Stützmaterial (Supportmaterial, grün in Abbildung 2-3 a) möglich. Für die Stützstruktur wird über einen zweiten Druckkopf wasserlösliches Supportmaterial mitgedruckt und nach dem Druck im Ultraschallbad abgewaschen. Vollständig umschlossene Hohlräume bleiben dadurch aber dauerhaft gefüllt mit Supportmaterial, was jedoch auch gezielt als Streupunkt eingesetzt werden kann.

### Projektionsbasierte Mikrostereolithographie

Bei PμSL (Abbildung 2-3 b) befindet sich UV-sensitives Harz in einem Becken und wird schichtweise mit einer projizierten Maske ausgehärtet. Es ist eine Abwandlung von SLA, bei der die Aushärtung des UV-Harzes mittels eines abgelenkten Laserstrahls gesteuert wird. Bei SLA-Systemen gibt es zwei mögliche Baurichtungen: „Top-Down“ oder „Bottom-Up“. Bei der Top-Down Variante wird die neue Harzschicht an der Harzoberfläche ausgehärtet und das Bauteil fährt in den Tank hinein („Top Down“, siehe Abbildung 2-3 b), sodass der Tank die maximale Höhe des Bauteils begrenzt und gleichzeitig viel Harz benötigt wird.

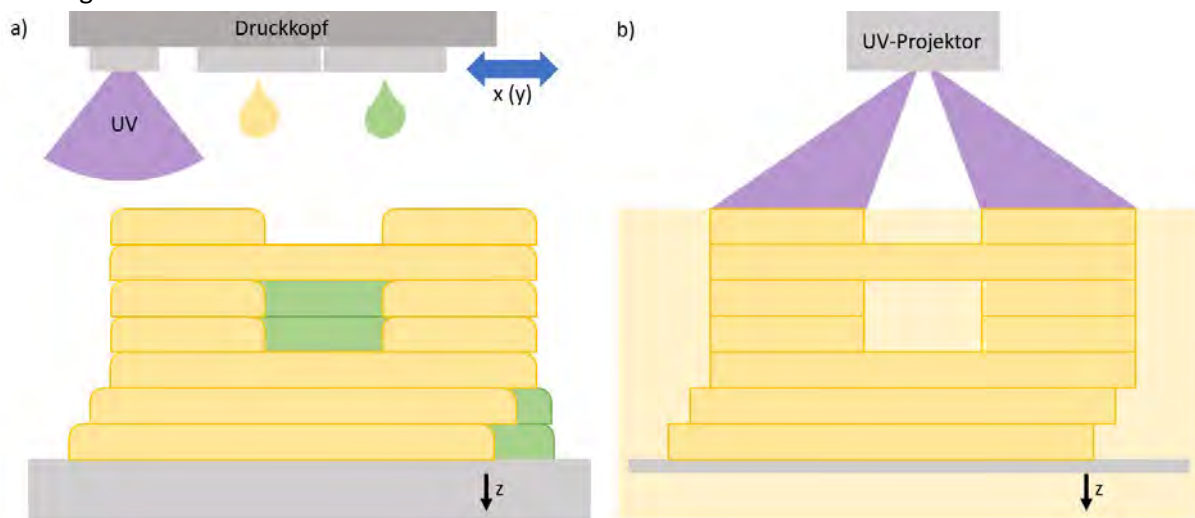


Abbildung 2-3 Skizzierung zweier Harzdruckverfahren: a) Tintenstrahldruck (Inkjet) bspw. MJM: ein Druckkopf bringt schichtweise, örtlich kontrolliert Modell- oder Stützmaterial auf, das von einer UV-Lampe ausgehärtet wird; b) Projektionbasierter (Mikro-) Stereolithographie-Drucksystem in Top-Down-Ausführung: In einem Harzbecken wird über einen UV-Projektor schichtweise das Material lokal ausgehärtet. In der Top-Down-Variante versinkt das Bauteil im Harzbecken.

### Bottom-Up Variante für projektionsbasierte Mikrostereolithographie

Alternativ erfolgt die lokale Aushärtung durch ein Fenster und das Bauteil wird aus dem Harzbecken gezogen („Bottom Up“). Im Fall der Bottom-Up-Variante ist nur wenig überschüssiges Harz für das Bauen notwendig und in der Höhe quasi beliebig erweiterbar, jedoch ist die Ablösung vom Fenster ein kritischer Prozessschritt, der anfällig für Alterung ist. Eine mögliche Lösung, dass das Bauteil bei der Aushärtung nicht am Fenster anhaftet, durch das die UV-Strahlung ins Harz gelangt, ist der Einsatz von Polydimethylsiloxan (PDMS). PDMS ist sauerstoffpermeable bzw. im PDMS eingebetteter Sauerstoff inhibiert die Polymerisation direkt am Fenster, sodass eine flüssige Schicht Harz zwischen aushärtendem Bauteil und Fenster besteht. Während beim MJM die Aushärtung bei der Überfahrt in

sehr kurzer Zeit erfolgt, ist die Zeitsteuerung bei PμSL-Druckern in der Bottom-Up-Variante sehr kritisch was anhand Abbildung 2-4 beschrieben werden kann. Oben befindet sich die Bauplattform, auf der das Bauteil entsteht. Die UV-Strahlung kommt von unten durch ein PDMS-Fenster. Eine bereits ausgehärtete Schicht an der Bauplattform ist in dunklem Gelb skizziert. Angedeutet durch unterschiedlich lange Pfeile in Abbildung 2-4 a) findet durch die Sauerstoffinhibition die Aushärtung nahe dem PDMS-Fenster in unterschiedlichen Raten statt. D.h. das Bauteil wächst deutlich schneller zur Druckplattform bzw. zur vorherigen Schicht hin, als zum Fenster.

Wenn zu kurz bestrahlt wird, bspw. für eine 50 μm dicke Schicht (Abbildung 2-4 b), haftet die neue Schicht nicht oder zu wenig an der vorherigen Schicht, sodass der Druck fehlschlägt. Bei zu langer Bestrahlungszeit (Abbildung 2-4 d) wird auch innerhalb der Sauerstoffinhibitionsschicht Harz ausgehärtet, sodass das Bauteil am Fenster haftet und der Druck wiederum fehlschlägt. Für eine sehr gut angepasste Bestrahlungsdauer wie in Abbildung 2-4 c) verbindet sich die neue Schicht zuverlässig mit der alten Schicht ohne das Fenster zu berühren.

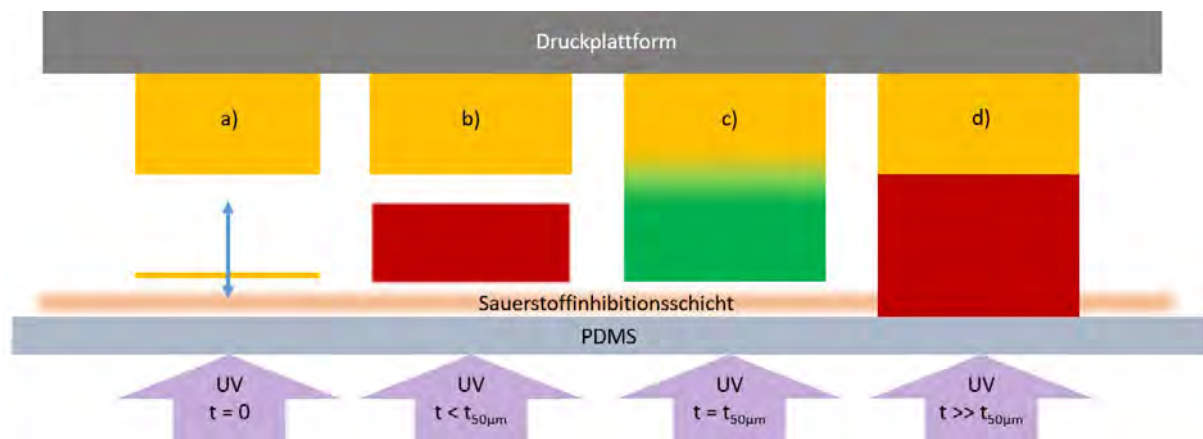


Abbildung 2-4: Skizze zu unterschiedlichen Belichtungszenarien bei einem projektionsbasierten (Mikro-) Stereolithographie-System in der Bottom-Up-Variante. An der Druckplattform befindet sich bereits eine ausgehärtete Schicht (orange). Ausgehärtet wird mit UV-Maske von unten durch das PDMS-Fenster. Die Aushärtung beginnt bei a) und durch die Sauerstoffinhibitionsschicht ist die Aushärtung in Richtung Fenster stark reduziert. Für eine zu kurze Belichtungszeit (b) haftet die neue Schicht (hier rot) nicht an der alten Schicht und der Druck schlägt fehl. Bei einer optimal eingestellten Belichtungszeit c) haftet die neue Schicht (in dem Fall grün) an der alten Schicht und endet oberhalb der Sauerstoffinhibitionsschicht. Bei zu langer Belichtungszeit d) wird auch durch die Sauerstoffinhibitionsschicht ausgehärtet und wenn die neue Schicht (rot) am PDMS-Fenster anhaftet schlägt der Druck fehl.

Für harzbasierte additive Fertigung können über eine nachträgliche UV-Nachbehandlung, einer sogenannten Nachhärtung („Post Curing“), die mechanischen Eigenschaften der Bauteile teils deutlich verbessert werden [15, 16]. Bezogen auf die Harzzusammensetzung wird die Nachhärtung in Abschnitt 2.5 weiter diskutiert.

### Aktuelle Forschungen im Bereich der projektionsbasierten Mikrostereolithographie

In einer aktuellen Übersicht über verfügbare Drucktechnologien erreicht die projektionsbasierte Aushärtung (DLP®) im Vergleich zur laserbasierten Aushärtung eine bessere Auflösung [17]. Eine andere Technologieübersicht stellt auch die deutliche Zeitersparnis durch die maskenbasierte gleichzeitige Aushärtung einer Schicht als Vorteil der projektionsbasierten Aushärtung gegenüber einer laserbasierten Aushärtung heraus [18].

Um die Treppenstruktur durch den Lagenaufbau zu verringern, werden in der Literatur verschiedene Techniken erwähnt. Die Treppenstruktur tritt nur bei schrägen oder gekrümmten Flächen auf, sodass ein Bereich versetzt zur Kante der vorherigen Lage ausgehärtet wird. Eine Arbeitsgruppe härtet in

einem angepassten Aufbau das am Übergang von einer zur nächsten Lage anhaftende Harz, das einen Meniskus ausbildet, gezielt aus und erreicht so einen geglätteten Übergang [19]. Bei der Aushärtung über Pixelmasken kann über mehrere Belichtungen mit versetzten Pixeln eine Graustufenbelichtung erreicht werden, sodass gekrümmte oder schräge Flächen mit feineren Abstufungen erzeugt werden können [20].

Ein Paper, das die MEMS-Herstellung mit Inkjet-3D-Druck behandelt, beschreibt bzgl. mechanischen Eigenschaften eine Anisotropie abhängig von der Lagenorientierung. Bzgl. optischer Eigenschaften nimmt die Transmission mit zunehmender Schichtdicke ab [11].

Lee et al. fassen in ihrem Paper verschiedene Materialien für die additive Fertigung mit unterschiedlichen Technologien zusammen [21]. Darin werden mit der Bezeichnung „4D“ Forschungen an Materialien bzw. daraus additiv hergestellte Komponenten erwähnt, die eine gewünschte Formänderung durch externe Stimulation zulassen.

### **Druckdienstleister für optische Komponenten**

Additive Fertigung optischer Komponenten wird auf vielfältige Art und Weise untersucht oder bereits am Markt angeboten. Die 2009 gegründete Firma Luxexcel, mit ihrem Ableger Luximprint, bietet mit der „printoptical technology“ die Auftragsfertigung von transparenten Teilen an. Technologisch basiert die Drucktechnik von Luxexcel/Luximprint auf dem Tintenstrahldruck, bei dem flüssiges Polymer lokal aufgetragen und unter UV-Licht ausgehärtet wird [22]. Vor allem eine Arbeitsgruppe der University of Eastern Finland stellt mit den Druckmaschinen makroskopische Freiformoptiken in der Größenordnung weniger Zentimetern zur Erzeugung von gezielten Lichtverteilungen auf einem Schirm her [23]. Werden Formfehler mittels Korrekturen im Materialauftrag bereinigt, weicht die realisierte Form stellenweise weniger als 500 nm von der Sollform ab während für die durchschnittliche Oberflächenrauheit  $R_a \sim 0.7$  nm gemessen wurden [4, 6]. Die Technik für lokalen Auftrag von fotosensitiven Harzen durch Inkjet-Drucker und Aushärtung unter UV-Licht zur Herstellung von Linsen wurde bereits schon früher gezeigt [24].

### **3D-Druck von Glas**

Für transmittierende Optik ist auch Glas als bekanntestes optisches Material in einem mehrstufigen Prozess additiv fertigbar. Für den Glas-3D-Druck wird meistens ein Grünling aus Polymer mit eingebetteten Glaspartikeln gedruckt, aus dem beim anschließenden Sintern die Kunststoffmatrix ausgebrannt wird und die Glaspartikel zu einem massiven Glaskörper mit der gewünschten Form verschmelzen [25–27]. Darauf aufbauend konnte eine Arbeitsgruppe durch einen in der Materialzufuhr integrierten Mischer lokal unterschiedliche Konzentrationen von Titandioxid-Partikeln in der Glasmatrix und so eine Gradientenindexlinse erzeugen [28].

### **Zwei-Photonen-Polymerisation**

Im Bereich der mikroskopischen Optik erreichen Druckprozesse basierend auf Zwei-Photonen-Polymerisation Voxelgrößen von ca. 160 nm und damit eine deutlich höhere Auflösung als herkömmlicher Drucksysteme. So können ohne Stützstruktur mehrlinsige optische Systeme direkt auf Glasfasern oder Kamerachips integriert werden [29, 30]. Mittels Integration von diffraktiven Elementen auf Linsenoberflächen wurde erst kürzlich ein 3D-gedrucktes Mikrospektrometer realisiert [31].

### 2.2. 3D-gedruckte optische Komponenten an der Hochschule Aalen

Am Zentrum für optische Technologien an der Hochschule Aalen wird intensiv an der additiven Fertigung optischer Komponenten geforscht. In diesem Abschnitt sind allgemeine Erkenntnisse zu den Forschungen aufgeführt. Dabei werden aus den Büchern bzw. Buchbeiträgen [32] und [33] die eigenen Beiträge hier zusammengefasst.

#### **Vorstellung einer Auswahl an Drucksystemen am Zentrum für optische Technologien**

Als Anschluss an die Drucktechnologien aus Abschnitt 2.1 bietet Tabelle 2-1 eine Übersicht über die wichtigsten Drucksysteme zur Herstellung großvolumiger Optiken in der Arbeitsgruppe. Der Multi-Jet-Modeling-Drucker Keyence Agilista bietet den größten Bauraum von der Größe eines DIN A4-Blatts als Grundfläche der Bauplattform. Laut Datenblatt können 15  $\mu\text{m}$ -Schichten erzeugt werden, während lateral die Auflösung 40  $\mu\text{m}$  bzw. 60  $\mu\text{m}$  beträgt. Die unterschiedlichen Werte für die laterale Auflösung in X-Richtung und Y-Richtung entstehen durch die bevorzugte Bewegung des Druckkopfs über die Bauplattform. Der Druckkopf mit integrierter UV-Lampe macht standardmäßig die Überfahrt über die Bauplattform in X-Richtung. Für tiefe Objekte und weitere Überfahrten wird bei Bedarf der Druckkopf in Y-Richtung versetzt. Das alternativlose, transparente Baumaterial erscheint gelblich und für die Verwendung als optische Komponenten wird eine Nachbearbeitung empfohlen. Während der Druck sehr zuverlässig ist, bietet das Gerät leider keine detaillierten Einstellungsmöglichkeiten oder nähere Informationen zum Slicing, also der Aufbereitung der CAD-Daten für den schichtweisen Materialauftrag im Drucker.

Die Basis der P $\mu$ SL-Versuchsaufbauten in der Arbeitsgruppe stellt das Drucksystem Autodesk Ember dar. Das maximale Bauvolumen ist deutlich kleiner, jedoch sind geringere Schichtdicken möglich. Das Drucksystem ist dabei Open-Source, sodass alle Parameter zugänglich sind. Durch eine Änderung der Projektionsoptik kann die abgebildete Pixelgröße variiert werden. Standardmäßig wird hier eine laterale Auflösung von 50  $\mu\text{m}$  erreicht. Größter Vorteil des Drucksystems ist die Möglichkeit beliebige Harze mit passendem Fotoinitiator testen zu können. Die gedruckten transparenten Objekte aus dem Autodesk Ember eignen sich von den in Tabelle 2-1 aufgeführten Drucksystemen am besten als Optiken.

Als letzter Drucker ist in Tabelle 2-1 der Ultimaker S3 als FDM-Drucker aufgeführt. Bei großem Bauraum können die Achsen zwar vergleichsweise präzise positioniert werden (Positioniergenauigkeit <10  $\mu\text{m}$ ), jedoch schränkt der Düsendurchmesser von 0,4 mm und der Schichtauftrag von üblicherweise mehr als 100  $\mu\text{m}$  die Auflösung stark ein. Selbst bei 100% Füllichte beim 3D-Druck bleiben Blasen im Bauteil zurück, sodass die gedruckten Objekte nur als transluzente Objekte bzw. einfache Lichtleitstrukturen genutzt werden können.

Am ZOT werden mit dem Dimatix DMP-2850 und Sonoplot Micoplotter II weitere Drucksysteme mit der Möglichkeit zur additiven Fertigung optischer Komponenten eingesetzt. In beiden Systemen können beliebige niedrigviskosen Materialien gedruckt werden, jedoch zielen die Systeme auf den Druck von feinen Strukturen (5 – 200  $\mu\text{m}$ ) mit geringer Lagenanzahl ab, anstatt großvolumige Objekte (ca.  $\text{cm}^3$ ) zu drucken.

Die in der Arbeitsgruppe verwendeten kommerziellen Materialien sind ebenfalls Gegenstand der Dissertation und werden in Unterabschnitt 4.1.1 näher beschrieben.

## 2 Grundlagen

Tabelle 2-1 Auswahl von Drucker für Polymeroptik im Zentrum für optische Technologien an der Hochschule Aalen

|                       | Keyence Agilista                                          | Autodesk Ember                            | Ultimaker S3                    |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|
| Technologie           | Multijet-Modeling (MJM)                                   | Projection Micro Stereolithography (PμSL) | Fused Deposition Modeling (FDM) |
| Bauraum               | 297 x 210 x 200 mm <sup>3</sup>                           | 64 x 40 x 134 mm <sup>3</sup>             | 230 x 190 x 200 mm <sup>3</sup> |
| Minimale Schichtdicke | 15 μm                                                     | 10 μm                                     | 60 μm (2.5 μm)                  |
| Laterale Auflösung    | 40 / 60 μm (x/y)                                          | 50 μm (Standard)                          | Düse Ø0.4 mm (6.9 μm)           |
| Material              | Transparentes Baumaterial + wasserlösliches Stützmaterial | UV-Harz (variabel)                        | Filament                        |
| Eignung für Optik?    | Gut                                                       | Sehr gut                                  | Ausreichend                     |
| Kosten                | 50.000 €                                                  | 8.000 €                                   | 3.000 €                         |

### Formabweichung durch Schichtaufbau

Die Funktion optischer Komponenten wird maßgeblich vom Material aber auch von Form und Oberfläche definiert. Die additive Fertigung bietet zum einen große Vorteile durch umfangreiche Freiheitsgrade für eine höhere Komplexität der Geometrie, jedoch muss auch der prozessbedingte Schichtaufbau berücksichtigt werden. Beispiele für den Einstieg zeigt Abbildung 2-5. Links in Abbildung 2-5 a) ist die Punktwolke eines 3D-Scans einer Inkjet-gedruckten sphärischen Linse mit deutlich ausgeprägter Schichtstruktur zu sehen. Zwar sind die einzelnen Stufen stark abgerundet, jedoch kommt es nahe der Mitte zur Plateaubildung, wo dann keine Krümmung, d.h. keine brechende Wirkung vorliegt. Zusätzlich sind vereinzelte Artefakte vom Druckprozess zu sehen, die ebenso eine Nachbearbeitung erforderlich machen. In Abbildung 2-5 b) ist dagegen eine planparallele Platte zu sehen, die senkrecht stehend gedruckt wurde. Durch die stehende Orientierung besteht die gezeigte Fläche aus vielen einzelnen Schichten, sodass die Platte dadurch eine raue Oberfläche aufweist.

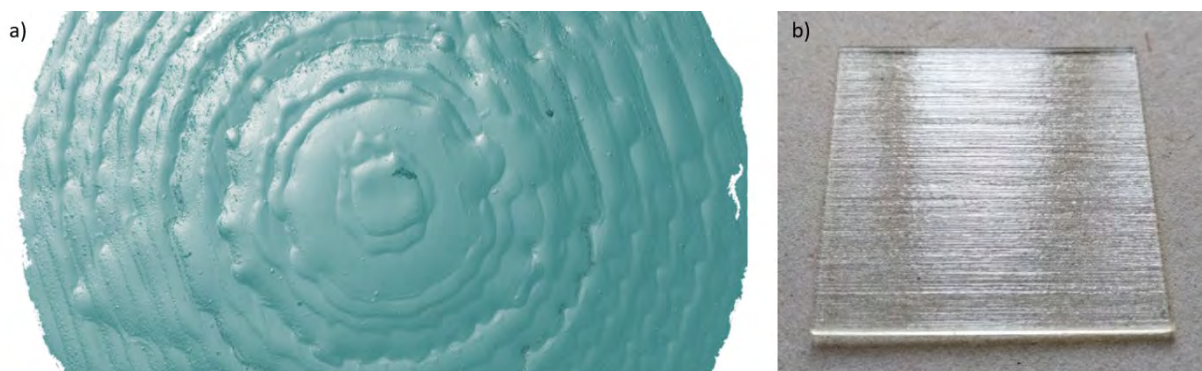


Abbildung 2-5: Beispiele für Auswirkungen der additiven Fertigung auf Form und Oberfläche optischer Komponenten

Abhängig vom Drucker können die für das Drucksystem aufbereiteten Daten, also nach der Zerlegung des Bauteils in Schichten betrachtet und analysiert werden. Eine simple Analyse ist in Abbildung 2-6 a) visualisiert. Setzt man die einzelnen Schichten wieder zu einem 3D-Objekt zusammen (rote Stufenkurve) und vergleicht diese mit den Solldaten (blaue gleichmäßig gekrümmte Kurve), fallen direkt Abweichungen auf. Mit der Diskretisierung durch die Lagendicke und laterale Auflösung des Druckers wird die Krümmung mit waagrechten Stufen bestmöglich umgesetzt, wobei immer ein

Restfehler bestehen bleibt. Der Restfehler hängt stark von den Auflösungen des Druckers, aber auch von der Form und Orientierung während des Drucks, ab. Im Extremfall wird die Krümmung für große Radien durch eine flache Fläche „nachgeahmt“, während die kleinstmögliche Kugel nur durch einen Würfel abgebildet wird. Würden die Stufen perfekt umgesetzt werden, so wäre im realen Bauteil durch den Treppenstufeneffekt für Strahlen senkrecht zu den Schichten keine optische Wirkung vorhanden, da keine Krümmung, sondern nur unterschiedlich hohe ebene Flächen vorlägen.

Um die Abweichungen besser einordnen zu können empfiehlt es sich, Messungen an Referenzgeometrien durchzuführen. In Abbildung 2-6 b) ist ein Soll-Ist-Vergleich über verschiedene Radien für per MJM gedruckte, horizontal orientierte sphärische Flächen zu sehen. Auf einem zusammenhängenden Bauteil befinden sich mehrere zylinderförmige Erhebungen (Achse der Zylinder senkrecht zur Bauplattform) mit sphärischen Endkappen. Es sind sowohl Messdaten für konkave Flächen als auch konvexe Flächen visualisiert. Deutlich erkennbar ist die zunehmende Abweichung des gemessenen Radius zum Sollradius mit zunehmendem Betrag des Krümmungsradius. Konkave Krümmungen weichen dabei stärker vom Soll ab als konvexe Flächen. Begründet werden kann die Diskrepanz zwischen konvexen und konkaven Flächen durch den Rand der gekrümmten Fläche. Für konkave Flächen ist der Rand zum Scheitelpunkt erhoben und ergibt als Übergang zum zylindrischen Grundkörper idealerweise eine scharfe Kante. Durch das Inkjet-Verfahren für die additive Fertigung des vermessenen Objekts mit dem Auftrag endlich großer Tropfen entsteht ein zu breiter Rand, der in der Messung zu einer stärkeren Abweichung im Radius führt. Beachtet werden muss, dass für das Diagramm messtechnisch bedingt nur wenige Schichten um den Scheitelpunkt herum analysiert wurden. Global betrachtet, d.h. über eine vollständige Halbkugel oder sogar Kugel hinweg liegen die Krümmungsradien deutlich näher am Sollwert. Der Paraxialbereich nahe der optischen Achse stellt daher einen Extremfall dar.

Der beschriebene Effekt beschränkt sich dabei nicht nur auf gekrümmte Oberflächen, sondern tritt auch bei schrägen Flächen auf, wie Abbildung 2-6 c) zeigt. Die orange Linie zeigt die Best-Fit-Gerade für die blau dargestellten Messdaten einer 5°-Schräge. Die Welligkeit zeigt wieder den abgerundeten Treppenstufeneffekt. Über den hier gezeigten Bereich von knapp einem Millimeter weicht der Winkel um knapp ein halbes Grad vom gewünschten Winkel ab. Hilfreich für die Analyse ist die Betrachtung des Frequenzspektrum in Form einer Power Spectral Density bzw. vereinfacht bereits mit einer Fouriertransformation. Dadurch können prozessbedingte Ortsfrequenzen ermittelt werden.

## 2 Grundlagen

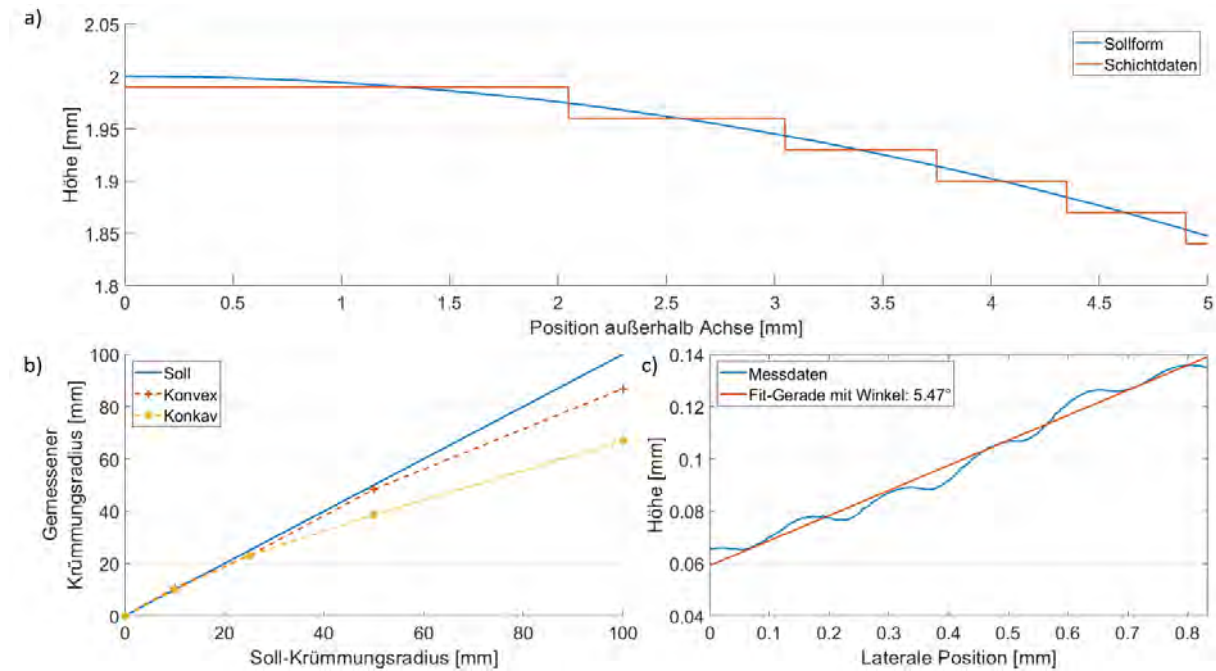


Abbildung 2-6: Veranschaulichung Form- und Oberflächenabweichung durch den lagenweisen Aufbau eines 3D-gedruckten Objekts. a) Simulation zur Annäherung einer sphärischen Fläche beim Slicing; b) Vergleich Soll- und Istwerte (LSM) für Kugelflächen mit unterschiedlichen Radien; c) Vergleich Messdaten (WLI) einer gedruckten schrägen Fläche mit einer angefitteten Gerade zur Ermittlung des tatsächlich gedruckten Winkels.

Die Approximation sphärischer Flächen über Lagen ist in Abbildung 2-7 in Bildern zu sehen. Wie in den Bildern in Abbildung 2-7 a) und b) zu sehen, kommt es bei den mit einem Inkjet-System gedruckten Objekten an den Stufenkanten zu Abrundungen (schwarze Ringe), sodass die Plateaubildung mit reduzierter optischer Wirkung nur bei extremen Radien zum Tragen kommt. Im Beispiel von Abbildung 2-7 a) setzt der Slicer eine kleine Erhöhung (roter Pfeil) auf die oberste Ebene Fläche um den Fehler zum Zielradius zu minimieren. Da aber kleine Erhebungen wie eine eigenständige Mikrolinse wirken können, kann ein solches Element zur Streuung beitragen. Für die Realisierung eines großen Krümmungsradius zeigt Abbildung 2-7 b) nur eine einzelne ausgeprägte und eine etwas verwaschene Stufe. In dem Fall ist keine signifikante optische Wirkung vorhanden, da innerhalb der einzelnen Schichten ebene Flächen ohne optische Wirkung vorliegen. Rechts in Abbildung 2-7 c) ist eine Kugel in Gesamtansicht zu sehen. Vor allem am oberen Pol wird eine Oberflächenabweichung durch die Stufen besonders sichtbar, während der Rest der Kugel mit den Stufen gut angenähert wird. Da in Abbildung 2-7 c) anders als in Abbildung 2-7 a) und b) ein lokal aushärtendes Verfahren zum Einsatz kam, sind die Kanten der Stufen mangels Verfließen von aufgetragenen Tropfen deutlich schärfer.

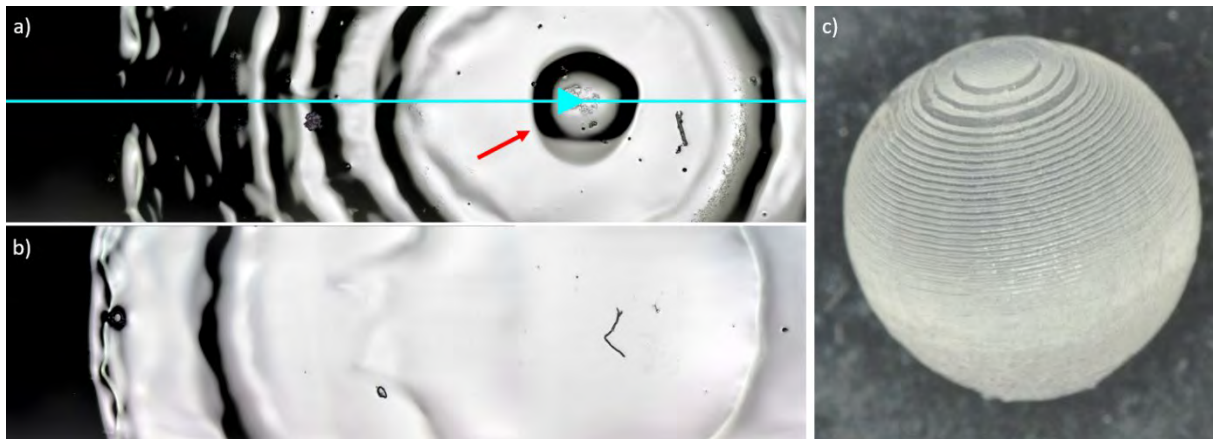


Abbildung 2-7 Analyse gedruckter sphärischer Flächen mit unterschiedlichem Krümmungsradius und Verhältnis des Kugelsegments zur vollständigen Kugel. a) und b) zeigen jeweils den Scheitelpunkt von Kugeln unterschiedlicher Radien mit unterschiedlicher Lagenanzahl (erkenntlich an schwarzen Ringen) zur Annäherung der Kugelfläche. In c) ist eine vollständige Kugel zu sehen. Abgesehen von den Polen wird die Kugelform gut angenähert.

### Oberflächenbeschaffenheit

Neben der Form muss auch die Oberfläche mit ihrer Rauheit für die Charakterisierung hinsichtlich der additiven Fertigung von optischen Komponenten berücksichtigt werden. Der Lagenaufbau erzeugt abhängig von Winkel/Krümmung und Orientierung unterschiedlich raue Oberflächen. Die geringsten Rauheitswerte und damit die beste Oberflächenqualität entsteht für eine plane Fläche parallel zur Druckplattform, da eine einzelne Lage ohne Stufen das Bauteil abschließt. Für stehende oder schräge Flächen fällt die Rauheit der Flächen durch den Lagenaufbau signifikant höher aus. Abbildung 2-8 a) zeigt ein stehend, also mehrlagig gedrucktes Plättchen aus einem Inkjet-Drucksystem. Auf der Oberfläche sind horizontale Streifen sichtbar, die nicht zwangsläufig mit den Lagen korrelieren, sondern vielmehr als eine laterale Schwankung mehrerer aufeinanderfolgender Lagen beschrieben werden können. In Abbildung 2-8 c), d) und e) sind detaillierte Hellfeldaufnahmen mit großer Vergrößerung von verschiedenen Flächen eines Inkjet-gedruckten Würfels zu sehen. Während die Seiten (c, d) teils deutliche Strukturen aufweisen, ist die Oberseite (e) vergleichsweise glatt. Dass sich die Seitenflächen des Würfels (Abbildung 2-8 c) und d)) so stark unterscheiden, hängt mit der Bewegung des Druckkopfs zusammen. In Abbildung 2-8 d) ist die Translation des Druckkopfs über die Bauplattform parallel zur Fläche, sodass die Abmessungen des Bauteils über die zum Drucken verwendeten Düsen im Druckkopf gesteuert werden. Der Druckkopf verfährt dabei immer entlang der gleichen Bahn. Für die Flächen senkrecht zur Bewegungsrichtung des Druckkopfs erfolgt die laterale Begrenzung über die zeitliche Ansteuerung der Düsen zusammen mit der Flugbahn der Tropfen und zeigt so größere Schwankungen. Der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  kann bei ungünstig orientierten Flächen so auch im Bereich von fünf Mikrometern liegen, sodass eine Nachbehandlung zwingend erforderlich ist. In einer Durchlichtaufnahme mit kollimierter Beleuchtung können bei dünnen Proben die einzelnen Lagen im Material durch Helligkeitsschwankungen im Kamerabild erkannt werden. Das Material ist demnach nicht homogen.

Die unterschiedlichen Drucker bzw. Drucktechnologien unterscheiden sich nicht nur in den Oberflächenflächenqualitäten, sondern auch hinsichtlich Stützstrukturen, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Oberfläche haben. Um starke Überhänge (bspw.  $>60^\circ$ ) realisieren zu können, werden Stützstrukturen verwendet. Bei Druckern, bei denen Stützen aus demselben Material wie das Baumaterial erzeugt werden, sind meistens kleine Berührungspunkte auf dem Bauteil zu erkennen. Damit die Berührungspunkte keine Streuung verursachen, muss entweder die Fläche nachbearbeitet werden oder die Fläche darf nicht optisch aktiv, also ohne Funktion im Optikdesign (bspw. wie in

## 2 Grundlagen

Abbildung 2-2 c), sein. Die Problematik mit den Verbindungspunkten kann in Abbildung 2-8 b) beobachtet werden. Die sehr flache, aber dennoch schräge Fläche wird von einer Vielzahl Spitzen (rote Pfeile) gestützt, sodass die Unterseite übersäht ist mit runden Erhebungen. Mit den Erhebungen ist das Plättchen auf der Unterseite nicht mehr plan und muss massiv nachbearbeitet werden. Der Formfehler einer solchen schrägen Fläche, die über mehrere Schichten angenähert wird, wurde bereits in Abbildung 2-6 c) diskutiert. Der überlagerte, vergrößerte Bereich zeigt die einzelnen, versetzten Lagen (gelbe Pfeile).

Etwas besser eignet sich wasserlösliches Stützmaterial, jedoch ist auch hier die Oberflächenbeschaffenheit einer gestützten Fläche anders als bei einer ungestützten Fläche. Das Beispiel verdeutlicht erneut die Wichtigkeit von Design und Ausrichtung für den klassischen 3D-Druck von optischen Komponenten.

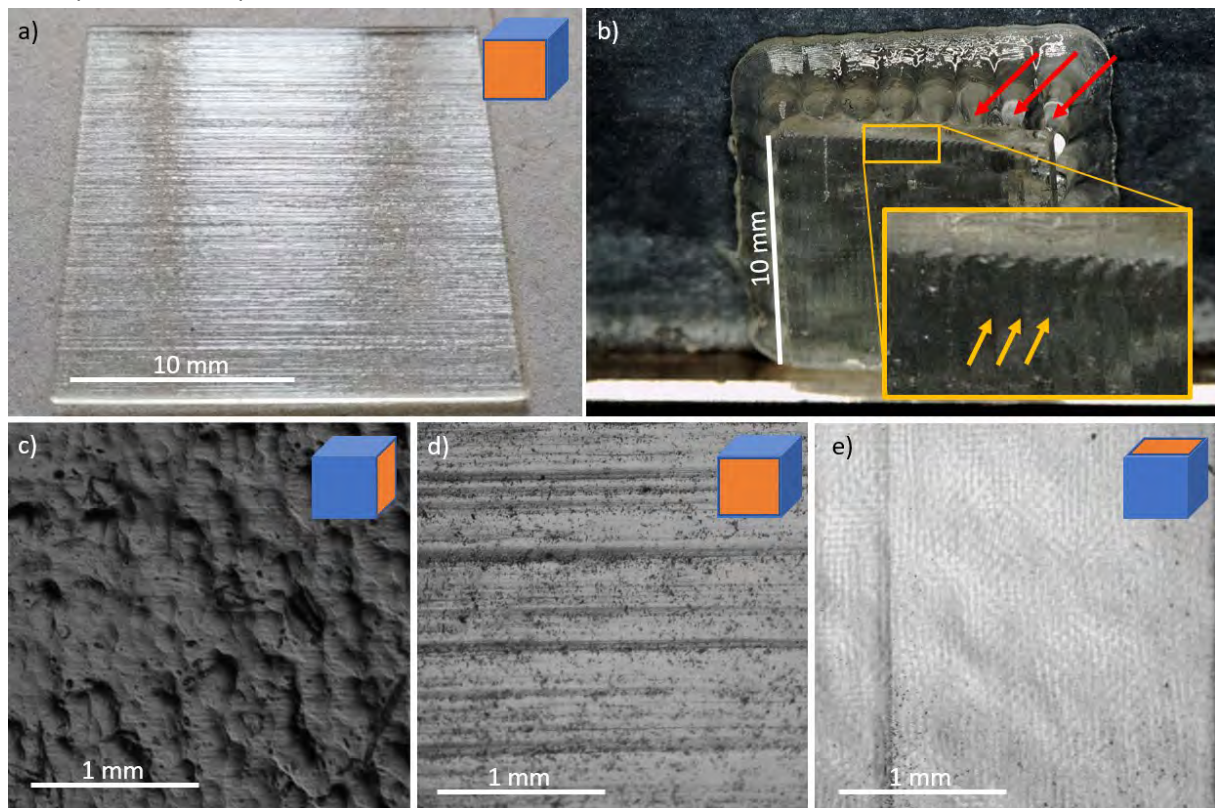


Abbildung 2-8: Oberflächen 3D-gedruckter gerader Flächen. A) Gesamtansicht eines dünnen, stehend gedruckten Plättchens mit horizontalen Streifen (MJM). b) Schräg gedrucktes Plättchen auf Stützstruktur (PμSL). c-e) zeigen detaillierte Aufnahmen verschiedener Flächen eines Würfels.

Für die Nachbearbeitung von herkömmlich gedruckten Optiken kommen verschiedene Ansätze in Betracht. Eine simple Methode ist das Aufbringen eines Spray-Klarlacks, der die Stufen und Oberflächenstrukturen glättet. Um bestmöglich den Brechungsindex des Baumaterials zu erreichen kann natürlich auch das Baumaterial selbst aufgetragen werden, beispielsweise per Tauchbeschichtung. In beiden Fällen hängen die erzeugten Formabweichungen vom Benetzungsverhalten des Materials auf dem Bauteil ab. Der Vorteil beider Methoden ist, dass auch unzugängliche Bereiche beschichtet und damit nachbearbeitet werden können. Im Vergleich dazu schränkt die klassische Schleifpolitur mit Pad die Freiheitsgrade für komplexe Geometrien durch die erforderliche Zugänglichkeit ein. Als neuartiger Ansatz der Politur unter Wahrung der Designfreiheitsgrade kann auch eine Wasserstrahlpolitur (Fluid Jet Polishing) eingesetzt werden [34]. Die Abtragsfunktion weist dabei eine eigene Charakteristik auf, sodass nicht alle Ortsfrequenzen gleichermaßen geglättet werden können.

## 2 Grundlagen

Insgesamt können per Nachbearbeitung Oberflächenrauheiten im Bereich von unter  $R_a < 10 \text{ nm}$  erreicht werden.

### Optische Eigenschaften

Neben der Form und Oberfläche sind die Transmission und der Brechungsindex für die optische Wirkung 3D-gedruckter Komponenten entscheidend. Abbildung 2-9 zeigt die relative transmittierte Leistung durch Zylinder oder Quader unterschiedlicher Länge, die mit einem MJM-System gedruckt wurden. Abbildung 2-9 a) zeigt die Dämpfungskurve bzw. die abflachende Abnahme der Transmission über die Länge für drei verschiedene Wellenlängen. Die Dämpfung im Material ist für kurzwelliges Licht (470 nm) signifikant höher als für die beiden anderen Messwellenlängen bei 530 nm (grün) und 590 nm (orange). Die Transmission hängt dabei auch von der Orientierung der Bauteile während der additiven Fertigung ab, wie Abbildung 2-9 b) zeigt. Die im Bild überlagerte Skizze zeigt die farblich an die Kurven angepassten, unterschiedlichen Ausrichtungen. Für die liegend gedruckten Objekte (y in Blau, x in Orange) fällt die Dämpfung höher aus, als für stehende (z in Gelb) Probe. Eine mögliche Erklärung ist die Interaktion der Laserstrahlung mit den Grenzschichten zwischen einzelnen Lagen, die bei einer Strahlrichtung entlang der Grenzfläche, also parallel zu den Lagen, stärker ins Gewicht fällt.

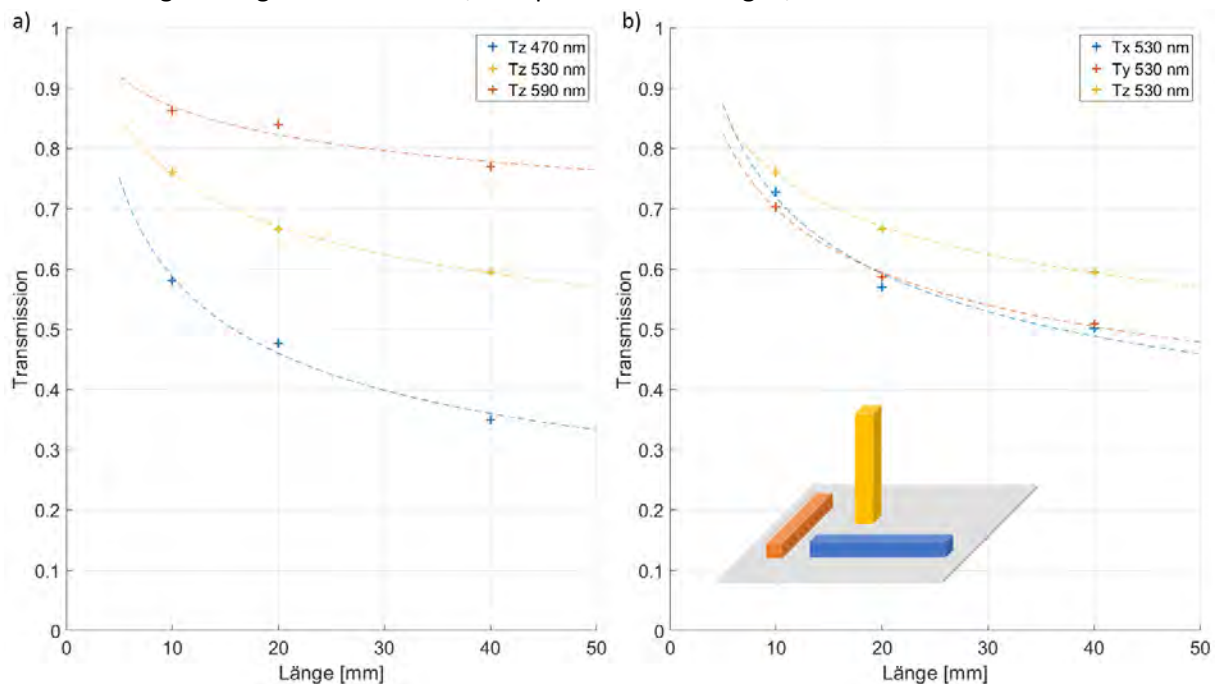


Abbildung 2-9 Transmissionskurven für 3D-gedruckte Proben unterschiedlicher Länge bei drei Wellenlängen (a) und für unterschiedliche Orientierungen während des 3D-Drucks (b).

Der Brechungsindex 3D-gedruckter Optiken wird als Kernforschungsgegenstand in der Dissertation intensiv behandelt. An dieser Stelle sei zur ersten Einordnung daher lediglich der gemessene Brechungsindexunterschied von ca.  $\Delta n \approx 0,03$  erwähnt, der sich zwischen ausgehärtetem Harz und flüssigem Harz ergibt.

### UV-Projektor

Als Projektor im vorgestellten PμSL-Drucker Autodesk Ember ist standardmäßig der Wintech PRO4500 auf Basis des DLP® LightCrafter 4500 von Texas Instruments mit einer Wellenlänge von 405 nm verbaut. Der Projektor kann aber durch baugleiche Modelle mit anderen Wellenlängen ausgetauscht werden. Das DMD-Modul darin, also der Chip mit einer Vielzahl einzeln ansprechbarer Mikrospiegeln,

## 2 Grundlagen

weist eine sogenannte Diamantpixelanordnung auf. Abbildung 2-10 vergleicht eine klassische Pixelanordnung a) mit der Diamantpixelanordnung b). Statt wie in Abbildung 2-10 a) die Pixelzeilen (grau) und Pixelspalten (orange) über die Kanten der Pixel zu definieren, sind die Pixel in der Diamantanordnung in Abbildung 2-10 b) um  $45^\circ$  verdreht. Dadurch sind die Pixel in einer Zeile entlang der Pixeldiagonale über die Ecken gruppiert (grau). Pixelspalten sind in einer Zickzacklinie über die Pixelkanten definiert (orange) und müssen bei der pixelweisen Ansteuerung des Projektors berücksichtigt werden. Durch eine angepasste Pixelmaske bzw. Bauteilorientierung sind auch mit der Diamantpixelanordnung gerade Strukturen entlang der Pixelkanten möglich. Abbildung 2-10 c) zeigt die 3D-Daten der Oberfläche in höhenkodierten Farben einer ausgehärteten Harzprobe mit allen Pixeln angeschaltet. Jedes Pixel ist erkennbar und auch im Profilschnitt (entlang der blau halbtransparenten Ebene in den 3D-Daten) sind die Pixel mit tiefen Tälern abgrenzbar. In der Mitte jedes Pixels befindet sich eine Kuhle, bedingt durch ein fertigungsbedingtes Loch im DMD-Pixel. Die Pixel werden vom Projektorobjektiv in der Standardkonfiguration mit einer Kantenlänge von  $50\text{ }\mu\text{m}$  in die Fokusebene abgebildet, wo sich das Harz befindet. Abbildung 2-10 d) zeigt die 3D-Daten einer anderen Probe mit ausgehärtetem Streifenmuster (2 Pixel angeschaltet, 2 Pixel ausgeschaltet) ohne Anpassung in der Pixeladressierung. Das Zickzack-Muster der Diamantpixelanordnung ist deutlich erkennbar. Der Profilschnitt (blaue Ebene) ist parallel zu den Pixelkanten ausgerichtet und deshalb in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  zu sehen. Obwohl bei den Streifen zwischen zwei angeschalteten Pixeln, zwei Pixel ausgeschaltet sind, ist die pixelgenaue Zuordnung im Profilschnitt nicht möglich. Der Grund ist ein Übersprechen von den bestrahlten Bereichen in die nicht bestrahlten Bereiche des Harzes. Die Skalierung der Höhendarstellung in Abbildung 2-10 c) und d) ist nicht vergleichbar und jeweils auf das Maximum (rot) und Minimum (blau) angepasst. Die maximale Höhendifferenz im Profilschnitt ist für Abbildung 2-10 d) fünfmal größer als für Abbildung 2-10 c).

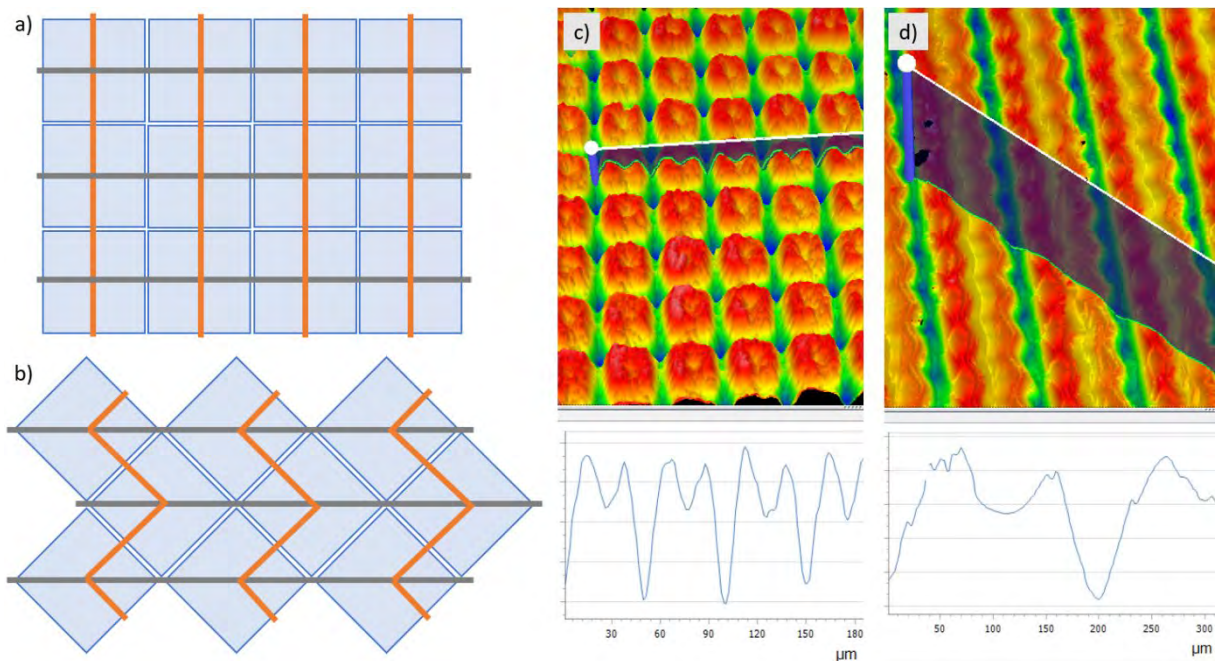


Abbildung 2-10 Vergleich der Pixelanordnungen Standard (a) und Diamant (b). Im UV-Projektor Wintech PRO4500 liegt eine Diamantpixelanordnung (b) vor. Oberflächenmessung einer per flächiger Pixelmaske (c) oder mit einer Streifenmaske (d) ausgehärteten Harzprobe mit Profilschnitt.

Der Projektor kann auch außerhalb des PµSL-Druckers Autodesk Ember betrieben werden, sodass eigene Aufbauten zur Aushärtung unterschiedlicher Proben realisiert werden können. In Abbildung

2-11 ist mit der Seitenansicht (a) und einer Ansicht von schräg oben (b) ein experimenteller Aufbau zur Herstellung synthetischer Proben zu sehen. Mit „synthetisch“ ist hier nicht der Bezug zur chemischen Synthese gemeint, sondern bezeichnet künstlich hergestellte Proben, die nicht aus einem 3D-Drucker stammen und nur aus einer einzelnen ausgehärteten Lage bestehen. Der Aufbau der Proben für den Aufbau ist in Abbildung 2-11 schematisch (c) und nach der Aushärtung (d) zu sehen. Das 3D-Druckharz befindet sich zwischen zwei gefassten Objektträgern. Statt einer einfachen An/Aus-Maske kann der Projektor auch Grauwertverläufe erzeugen und das Harz entsprechend unterschiedlich stark aushärten. Durch den Brechungsindexunterschied zwischen dem flüssigen Harz und dem ausgehärteten Harz kann über eine per Grauwertverlauf ausgehärtete, von flüssigem Harz umgebene Struktur erzeugt werden, die optisch aktiv ist und einfallendes Licht ablenkt. Die ausgehärteten Strukturen und der geringfügige optische Effekt sind in Abbildung 2-11 d) durch die Reflexion oder durch die Beobachtung der verschwommenen Tischoberfläche (e) erkennbar. Als Pixelmasken wurde jeweils eine Gradientenstruktur im Zentrum mit einem umschließenden Rahmen zur örtlichen Fixierung des flüssigen Harzes verwendet. Die Pixelmasken sind jeweils in Abbildung 2-11 f) – i) überlagert dargestellt mit weiß für angeschaltete Pixel, also Bereiche, in denen Aushärtung stattfindet und schwarz für ausgeschaltete Pixel. Die Bilder in Abbildung 2-11 f) – i) sind Aufnahmen von einem Schirm, auf den ein Laser trifft, welcher die Probe transmittiert. Der Laserpunkt in Abbildung 2-11 f) stellt ohne ausgehärtete Struktur im Rahmen die Referenz dar, bei der der Laser nicht beeinflusst wird. Mit der länglichen Struktur in Abbildung 2-11 h) entsteht eine Zylinderlinse, die den Laser orthogonal zur Zylinderlinse länglich verzerrt. Ein ausgehärteter Punkt wie in Abbildung 2-11 vergrößert den Laserpunkt. Durch die Aufnahme bei niedrigerer Blendenzahl wird aber auch die Streuung um den dominanten Laserspot sichtbar. Ein Spezialfall, der auch in Abbildung 2-12 diskutiert wird, ist das Beugungsmuster in Abbildung 2-11 i). Eine flächige Bestrahlung des Harzes im Rahmen bei scharfer Abbildung erzeugt ein Punktemuster auf dem Schirm. Durch die Diamantpixelanordnung sind die dominanten Richtungen des Musters diagonal im Bild zu sehen. Die Technik wurde 2018 auf der DGaO-Jahrestagung in Aalen präsentiert [35]. Brechungsindexgradienten im Polymer durch variable Aushärtung beschreibt auch Polushtaytsev, allerdings mit nicht statischer Aushärtung [36].

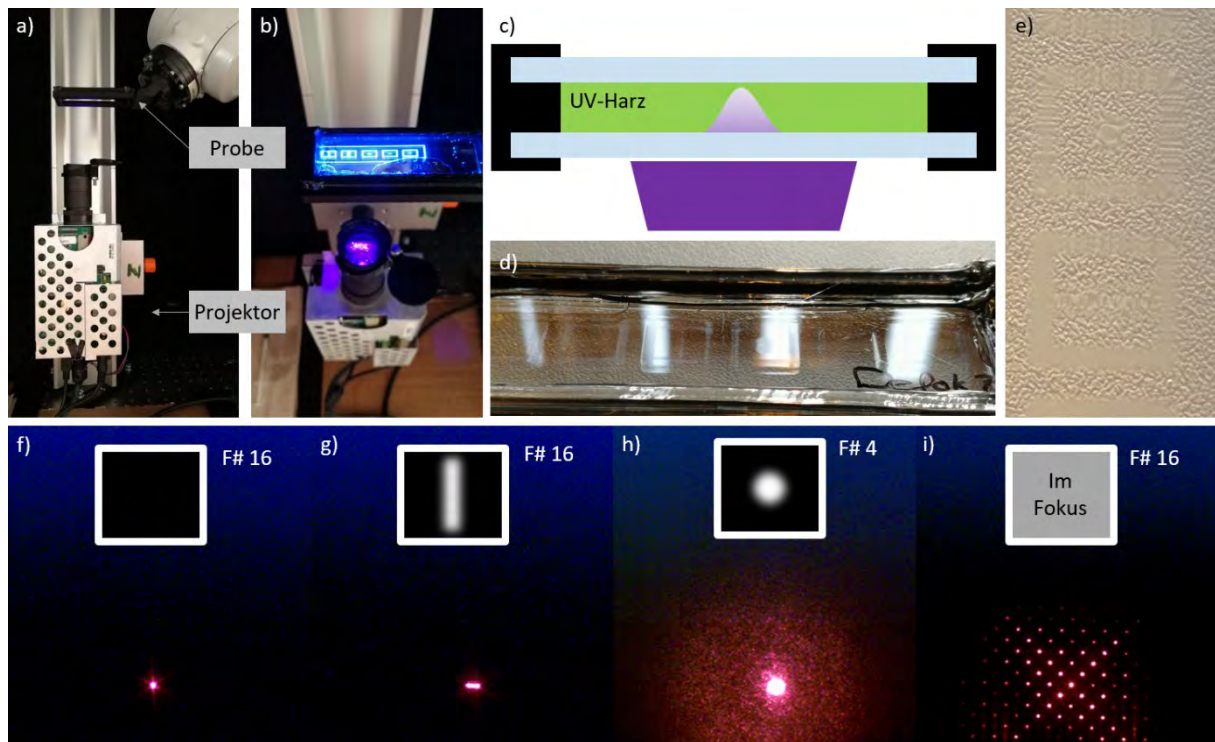


Abbildung 2-11: Projektionsbasierte Aushärtung synthetischer Proben: a) Seitenansicht und b) Ansicht von schräg oben des Versuchsaufbaus mit einem UV-Projektor unten, der eine Probe darüber bestrahlt. c) zeigt den schematischen Aufbau der synthetischen Probe mit UV-Harz zwischen zwei gefassten Objekträgern. Das Harz wird hier von unten mit UV-Strahlung bestrahlt. d) zeigt eine reale Probe, die im Aufbau bestrahlt wurde. Über die Reflexionen sind die ausgehärteten Strukturen erkennbar. Bei e) wurde durch die Probe eine raue Tischoberfläche fotografiert. Die ausgehärteten quadratischen Rahmen lassen die Tischoberfläche verschwommen erscheinen. f-i) Oben zeigt der Rahmen die UV-Maske zur Aushärtung. Unten ist die Lichtverteilung auf einem Schirm von einem Laser dargestellt, der mittig durch die Probe strahlt. Die Bezeichnung F# xx gibt die verwendete Blendenzahl des Kameraobjektivs zur Aufnahme der Lichtverteilung bei identischer Belichtungszeit an.

### Beugungseffekte an 3D-gedruckten optischen Komponenten

Der Beugungseffekt aus Abbildung 2-11 i) soll nachfolgend genauer diskutiert werden. Strahlt man mit einem kollimierten Laser durch einen unbehandelten gedruckten Würfel hängt die Lichtverteilung vom Druckprozess und von der Transmissionsrichtung des Laserstrahls durch den Würfel ab. Transmittiert der Laser den Würfel parallel zur Lagenstruktur, kann ein länglicher Spot senkrecht zur Lagenstruktur auf dem Schirm beobachtet werden, d.h. der Laserstrahl wird an den Lagen im additiv gefertigten Würfel gebeugt [37]. Ist der Laser senkrecht zur Lagenstruktur ausgerichtet, so ist keine Ausprägung des Spots zu erkennen. Der Einfluss der teils wellenförmigen Oberfläche durch die Lagenstruktur kann per Politur oder Immersion der betroffenen Flächen ausgeschlossen werden.

In Abbildung 2-12 a) ist die Beugungsanalyse für eine Inkjet-gedruckte Probe zu sehen für einen Laserstrahl parallel zur Lagenstruktur und polierten Endflächen. Das Beugungsbild selbst ist in Abbildung 2-12 b) dargestellt. Die aus dem Beugungsbild extrahierten Intensitätsdaten (rot) werden in Abbildung 2-12 a) mit einer vereinfachten Rayleigh-Sommerfeld-Simulation (blau) verglichen. Ausgehend vom Maximum nullter Ordnung nimmt die Intensität der Nebenmaxima gemäß der Einhüllenden der Beugung am Einzelspalt ab. Durch die Anpassung des Beugungsmodells an die Messdaten kann so auf die zugrundeliegenden Gitterparameter geschlossen werden. So beträgt die Gitterkonstante für das Gitter  $30\text{ }\mu\text{m}$  was mit der Schichtauflösung des Druckers korreliert. Gemäß der Einzelspalteneinhüllenden ergibt sich eine Einzelspaltbreite von der halben Gitterperiode. In Abbildung 2-12 c) ist das Beugungsmuster eines Weißlichtlasers, der eine synthetische P $\mu$ SL-Probe senkrecht transmittiert. Durch die spektrale Bandbreite des Lasers sind bei den Maxima höherer Ordnung durch die spektrale Aufspaltung Farbsäume zu sehen. Das Beugungsmuster beinhaltet dabei zwei dominante

Abstände zwischen den Maxima. Abbildung 2-12 d) zeigt die streifenartige Bestrahlungsmaske der Probe mit alternierend angeschalteten Pixelzeilen. Durch das An-Aus-Muster mit großer Gitterkonstante (2 Pixel, blauer Doppelpfeil) entstehen kleine Abstände der Beugungsordnungen (blauer Doppelpfeil in Abbildung 2-12 c)). In waagrechter Richtung sind die Beugungsordnungen doppelt so weit auseinander, da die Gitterkonstante nur halb so groß ist, nämlich von Pixel zu Pixel (grüne Doppelpfeile). Für beide gezeigten Beispiele des intrinsischen Effekts wird eine lokale Brechungsindexvariation durch pixelbasierte oder lagenweise Aushärtung angenommen.

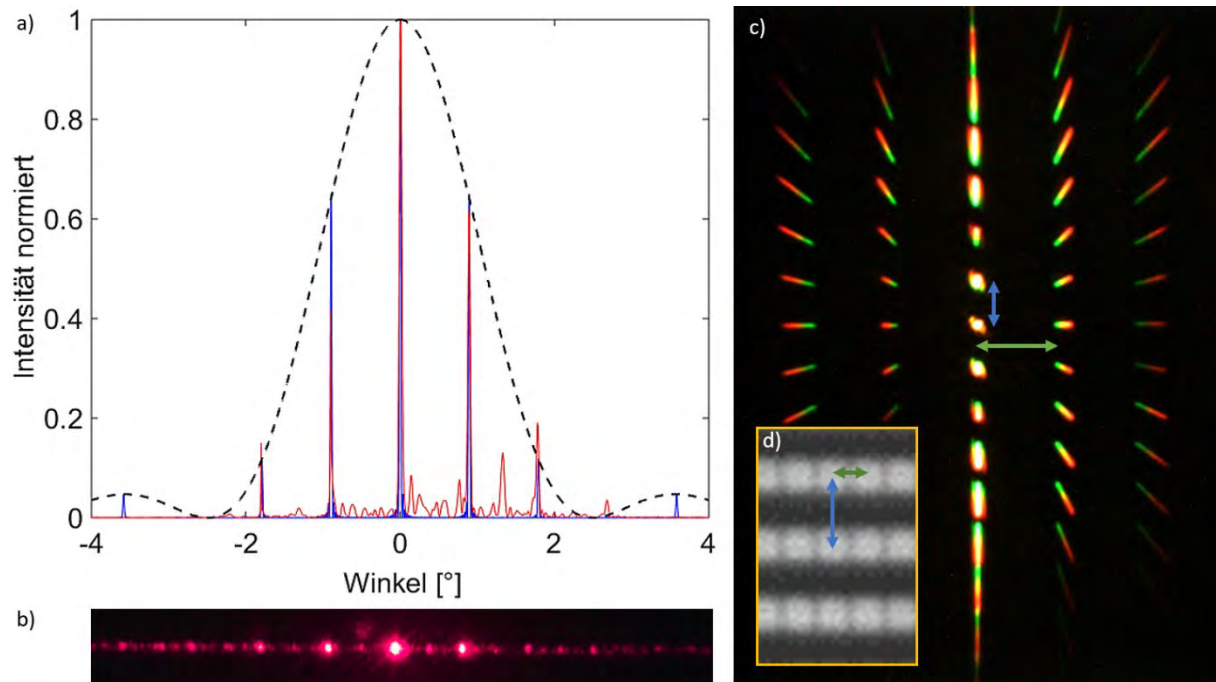


Abbildung 2-12: Beugung an 3D-gedruckten Optikkomponenten. A) Vergleich der aus dem aufgenommenen Interferenzbild (b) extrahierte Messdaten (rot) zu simuliertem Interferenzmuster (blau) für die Beugung an den Lagen eines Inkjet-gedruckten Würfels. Die gestrichelte Linie zeigt die Einhüllende für die Beugung am Einzelspalt. C) Interferenzbild einer synthetischen Probe, die mit einer Streifenmaske (d) per UV-Projektor ausgehärtet wurde. Der Abstand der Pixelstreifen (blau in d) erzeugt die engen Abstände der Maxima im Interferenzmuster (blau in c). Analog erzeugt der Pixel-zu-Pixel-Abstand entlang der Pixelstreifen (grün in d) die großen Abstände der Maxima im Interferenzmuster (grün in c).

Wie bei der Beschreibung der harzbasierten Druckertechnologien in Abschnitt 2.1 erwähnt, werden Bauteile aus Harzen häufig nachgehärtet, also einer globalen UV-Bestrahlung ausgesetzt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Vor allem für die Proben mit einer ausgehärteten Struktur umgeben von flüssigem Harz, wird eine signifikante Änderung der optischen Wirkung der Proben auf einen Laserstrahl erwartet. Abbildung 2-13 zeigt das Ergebnis (a) und die Versuchsanordnung (b, c) zur Nachhärtung für synthetische Proben mit Beugungseffekt. Die Proben werden mit dem UV-Projektor so ausgehärtet, dass ein Beugungsmuster (siehe Abbildung 2-11 i) und Abbildung 2-12 c)) entsteht. Die Probe wird dann mit einer UV-LED bestrahlt während gleichzeitig über einen dichroitischen Spiegel ein Laser, mit dem UV-Licht überlagert, die Probe transmittiert und so ein Beugungsmuster auf einem Schirm entsteht. Eine Kamera betrachtet das Beugungsmuster und im Bild kann die Intensität für einzelne Beugungsordnungen analysiert werden. Das Diagramm in Abbildung 2-13 a) zeigt die auf die Anfangsintensität der nullten Beugungsordnung (blaue Kurve) bezogene relative Intensität der nullten, ersten und zweiten Beugungsordnung. Im Verlauf des Diagramms wird bei 9 Sekunden die UV-LED eingeschaltet und unmittelbar danach verändert sich die Intensitätsverteilung bzw. das Beugungsbild. Die Intensität der höheren Ordnungen sinkt auf den Wert 0, während die nullte Ordnung an Intensität gewinnt. Es bleibt nur der zentrale Laserspot, also die nullte Ordnung, übrig. Der Verschiebung der Intensitäten der Beugungsordnungen von den höheren Ordnungen zur nullten Ordnung hängt dabei

sowohl von den Bestrahlungsparametern während der Projektorbelichtung, als auch von der Nachhärtung ab und wurde 2020 auf der SPIE Photonics West präsentiert.

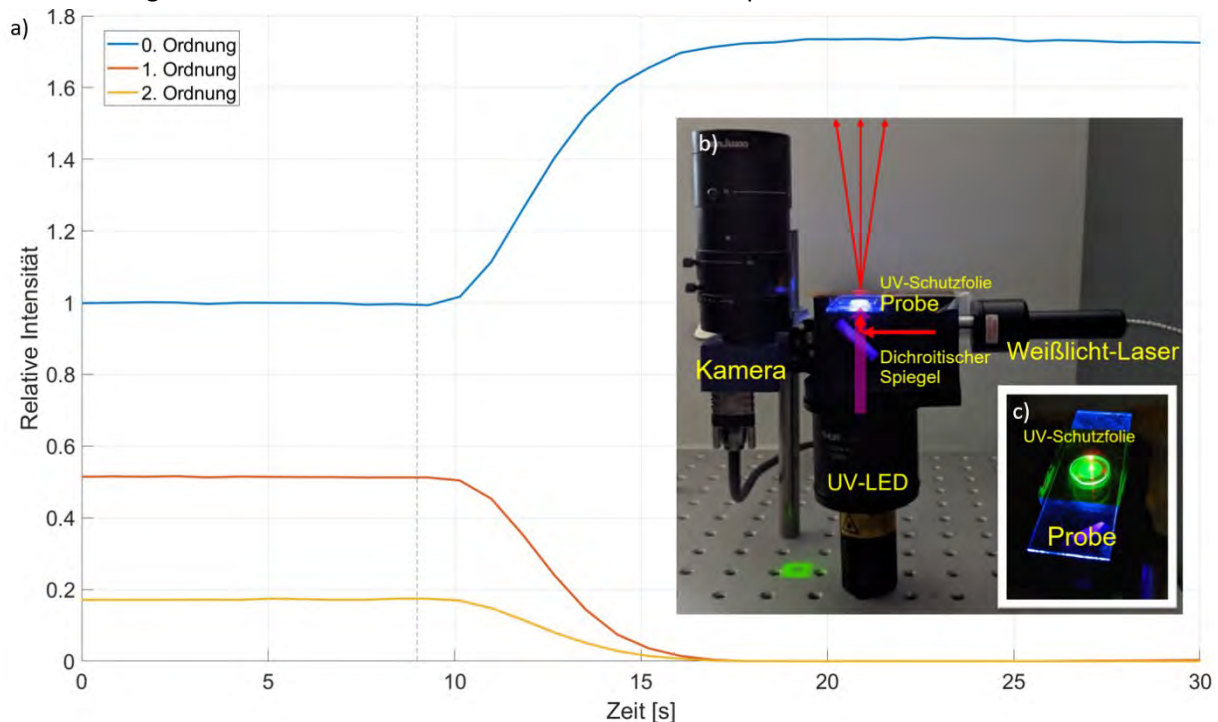


Abbildung 2-13: a) Intensitätsverlauf der 0., 1. und 2. Beugungsordnung in einem Interferenzbild von einer synthetisch hergestellten, strukturiert bestrahlten Probe über einen UV-Nachhärtungsprozess hinweg. b) zeigt die Versuchsanordnung mit der Probe oberhalb einer UV-LED bei gleichzeitiger Bestrahlung mit einem dem UV-Licht überlagerten Laser. Eine Kamera betrachtet die Interferenz auf dem Schirm in 2 m Entfernung.

### 2.3. Polymere und Harzzusammensetzung für 3D-Druck

Polymere sind Makromoleküle, die aus verketteten, sich wiederholenden kleinen Einheiten, der sogenannten konstitutionellen Repetiereinheit, bestehen. Die nicht in ein Polymer eingebundene Version der konstitutionellen Repetiereinheit wird Monomer genannt. Der Prozess der Umwandlung von Monomeren zum Polymer wird Polymerisation genannt und im nächsten Abschnitt (siehe 2.4) näher beschrieben. Die Anzahl der verketteten Monomere kann von wenigen hundert bis in die Millionen gehen. Ein Monomer kann dabei umfangreiche funktionale Gruppen beinhalten. Für die Klassifizierung der Polymere hat sich die Unterscheidung nach Struktur (Kondensations- und Additionspolymere) oder nach dem Polymerisationsprozess (Stufenwachstum- und Kettenpolymerisation) durchgesetzt [38]. Bei den Additionspolymeren, hauptsächlich bestehend aus Monomeren mit C-Doppelbindungen, wird das gesamte Monomermolekül in das Polymer integriert, sodass bei der Verkettung keine Restmoleküle oder funktionale Gruppen übrigbleiben [38]. Oft wird neben Monomer auch der Begriff Oligomer verwendet, der eine Vorstufe zu Polymeren mit einer geringen Anzahl der wiederholenden Einheit beschreibt [39, 40]. Als Copolymere werden Makromoleküle bezeichnet, die aus unterschiedlichen Monomereinheiten bestehen [39, 41, S. 7]. Mechanische Eigenschaften des Endprodukts hängen auch von der Vernetzung der Polymere ab. Abhängig von der chemischen Struktur der Monomere bilden sich entweder lange Ketten oder verzweigte Ketten bis hin zu Netzwerken. Können sich durch entsprechende Monomere Ketten mit mehr als zwei Enden bilden, spricht man von verzweigten Ketten und bei der Verbindung mehrerer verzweigter Ketten bilden sich Netze oder Netzwerke [38]. Innerhalb der Polymerketten gibt es über

die kovalente Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen einen starken Zusammenhalt. Mehrere Polymerketten halten über van-der-Waals-Kräfte zusammen und bilden amorphe oder teilkristalline Muster [42], sind aber oft angreifbar für Lösemittel. Eine erhöhte Stabilität wird über Crosslinker erreicht, die durch ihre Struktur mehrere Kettenenden verbinden können bzw. Verzweigungen in der Kette ermöglichen. Für fotosensitive Harze oder Lacke werden neben Mono- bzw. Oligomere als Hauptanteil auch noch Reaktivverdünner, Fotoinitiatoren und weitere Additive beigemischt [43, S. 10]. Beispielhaft für die Bestandteile eines 3D-Druckharzes soll die Zusammensetzung des in der Dissertation hauptsächlich verwendeten Harzes Autodesk Clear Prototyping Resin PR48 (im Folgenden PR48) diskutiert werden. Eine detailliertere Vorstellung des Materials mit optischen Eigenschaften und im Vergleich zu anderen transparenten 3D-Druckmaterialien erfolgt in Kapitel 4. Im Datenblatt des Open Source 3D-Druckharz PR48 (Autodesk, Lizenz CC BY-SA 4.0) werden als Hauptbestandteile zwei Oligomere sowie ein Reaktivverdünner genannt. Der Reaktivverdünner wird ebenfalls in die Polymerkette eingebunden und mit den beiden unterschiedlichen Oligomeren ergibt sich so ein Copolymer. Aus dem Datenblatt wurden die Skelettdarstellungen in Abbildung 2-14 entnommen [44]. Gezeigt sind Sartomer SR 494 LM in Abbildung 2-14a) als Oligomer und Genomer 1122 in Abbildung 2-14 b) als Reaktivverdünner um die Viskosität des Harzes anzupassen. Für das zweite Oligomer in PR48 Ebecryl 8210 sind keine Details zur Struktur verfügbar. Der Reaktivverdünner Genomer 1122 in Abbildung 2-14 b) kann nur an der Kohlenstoffdoppelbindung am linken Ende (Pfeil) vernetzt werden, sodass hier zwar die Kette weiterwächst, aber keine Verzweigung stattfinden kann. Das in Abbildung 2-14 gezeigte Oligomer Sartomer SR 494 LM ermöglicht die erwähnte Quervernetzung mehrerer Ketten über die Kohlenstoffdoppelbindung an allen vier „Armen“ des Moleküls.

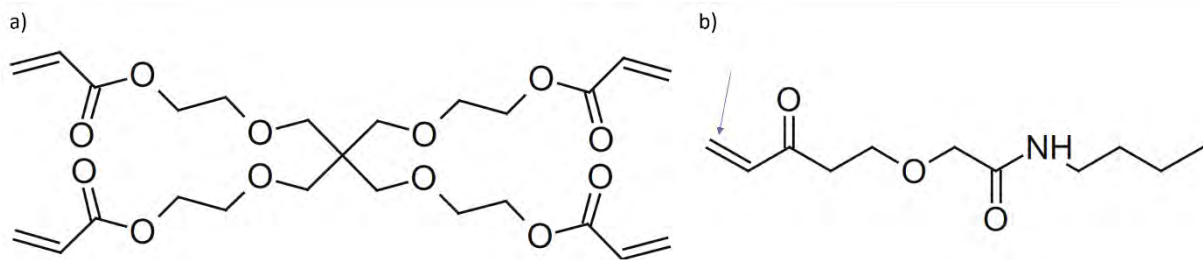


Abbildung 2-14: Skelettformel des Oligomers Sartomer SR 494 LM (a) und des Reaktivverdünners Genomer 1122 (b) als Harzbestandteile des Autodesk Clear Prototyping Resin PR48. Darstellungen entnommen aus [44].

Der wichtigste Harzbestandteil nach den Monomeren bzw. Oligomeren ist ein Initiator, der die Polymerisation starten kann. Hinzu kommen noch Inhibitoren zur Verhinderung von vorzeitiger bzw. weitere Polymerisation [45].

Zu den Harzen lassen sich Zusätze hinzufügen, welche nicht zwangsläufig in die Polymerketten integriert werden, sondern teilweise in Hohlräumen der vernetzten Ketten eingebettet sind [39, S. 9]. Beispielsweise kann über Pigmente oder Farbstoffe das Polymer eingefärbt werden, nachdem Polymere mangels Absorptionsbanden im sichtbaren Lichtspektrum farblos erscheinen [41, S. 313]. In PR48 wird ein UV-Aufheller eingesetzt, der UV-Strahlung absorbiert und dadurch fluoresziert, d.h. längerwellige Strahlung emittiert. Durch die UV-Absorption wird die Eindringtiefe der UV-Strahlung ins Harz reduziert, um die Aushärtung auf die gewünschten Bereiche bzw. Schichtdicke zu begrenzen [45, 46]. Geringe Konzentrationen von hochbrechenden Nanopartikel können als Zusatz im Harz den effektiven Brechungsindex anheben [28, 47].

Polymere können verschiedenste Eigenschaften aufweisen. Die Dissertation konzentriert sich auf die optischen Eigenschaften und behandelt vor allem den Brechungsindex intensiv. Dazu wird auch die Dichte und molekulare Zusammensetzung miteinbezogen.

### 2.4. Polymerisation

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Prozesse der Polymerisation beschrieben.

Bei der Polymerisation werden Monomere zu Makromolekülen, den Polymeren, verkettet. Die in der Arbeit untersuchte Fotopolymerisation stellt eine Kettenpolymerisation dar, bei der überwiegend (nicht ausschließlich) Additionspolymere verkettet werden. Bei der Kettenpolymerisation findet die Polymerisationsreaktion ausschließlich an einem Reaktionszentrum statt. Als Reaktionszentrum können ein Anion, Kation oder freies Radikal zum Einsatz kommen, das typischerweise von einem Initiator erzeugt wird [38]. Da jedes angehängte Monomer selbst wieder zum reaktiven Zentrum wird, setzt sich die Kettenpolymerisation, wie der Name schon andeutet „kettenartig“ fort. Erst wenn das reaktive Zentrum terminiert wird, bspw. wenn ein aktives Zentrum auf ein anderes aktives Zentrum trifft, und sie sich abreagieren, besteht kein aktives Zentrum mehr und die Kette wächst nicht mehr weiter [38].

Inhibitoren können als Zusatz ebenfalls mit den Radikalen reagieren und so weiteres Kettenwachstum verhindern bzw. bei der Lagerung spontane Startreaktionen eindämmen. Neben der Kettenpolymerisation gibt es unter anderem noch die Stufenwachstumspolymerisation, bei der beliebig lange Ketten miteinander reagieren können [38].

#### Fotopolymerisation

Bei der in der Dissertation behandelten Fotopolymerisation bilden sich durch Lichtanregung freie Radikale, die mit Doppelbindungen der Monomere reagieren und so das Kettenwachstum starten [48]. Theoretisch kann durch die Absorption eines Photons das Monomer direkt aktiviert werden, häufiger jedoch werden Zusatzstoffe, sogenannte Fotoinitiatoren beigemischt, die unter Lichteinfall zu freien Radikalen zerfallen und so die Aushärtung starten [39]. Für die Fotoinitiatoren gibt es unterschiedliche Wirkweisen, nämlich Typ 1, bei dem der Initiator bei Lichteinfall zerfällt und dabei Radikale freisetzt oder Typ 2, wo der Initiator nach Lichteinfall ein weiteres Molekül sensibilisiert und das dann mit Monomer/Oligomer reagiert [48]. Im Beispielharz PR48 liegt mit TPO ein Fotoinitiator nach Typ 1 vor [2]. Es gibt dabei eine Vielzahl an Fotoinitiatoren, die unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen [49].

#### Phasen der radikalischen Kettenpolymerisation

Die radikalische Kettenpolymerisation kann in verschiedene Phasen bzw. Prozesse unterteilt werden: Initialisierung, Fortpflanzung und Terminierung, die jeweils mit einer oder mehreren Konstanten für die Berechnung der Polymerisationsrate bzw. Kinetik einfließen. Zu Beginn der Initialisierung und damit der gesamten (Foto-)Polymerisation, steht der Zerfall eines Initiators in zwei Radikale mit  $k_d$  als Zerfallskonstante:



Aber erst wenn das Radikal mit einem Monomermolekül eine aktive Kette bildet, startet die Kettenreaktion. Es muss unterschieden werden, ob die Reaktivität eines primären Radikals, also nach dem Zerfall eines Initiators, und die eines Radikals an einer Kette gleichwertig sind. Unterscheiden sich die aus einem Initiator gebildeten Radikale und die Radikale einer aktiven Kette in der Reaktivität wird die Initialisierung noch um die Aktivierung eines Monomers bzw. einer Kette ergänzt. [39, S. 214]. Die

## 2 Grundlagen

Bildung der aktiven Kettenradikale aus Monomermolekül und Initiatorradikal fließt in die Beschreibung der Kinetik über die Rate  $k_i$  ein, siehe ( 2-2 ).



Die Propagationsrate  $k_p$  beschreibt, wie eine aktive Kette durch die Reaktion mit weiteren Monomermolekülen neue, längere aktive Ketten bildet und so die Kette sich fortpflanzt.



Treffen zwei aktive Ketten bzw. zwei Radikale aufeinander neutralisieren sich die Radikale und das Kettenwachstum wird gestoppt. Die sogenannte Terminierung fließt als Rate  $k_t$  ebenfalls in die Beschreibung der Polymerisation ein.



### Polymerisationsrate

Der Verlauf der Polymerisation, von Initiierung über Wachstum (Fortpflanzung) bis zur Terminierung, wird unter dem Begriff Kinetik beschrieben und zielt auf die verschiedenen Raten für die genannten Polymerisationsteilprozesse ab [39]. So beschreibt die Literatur die gesamte Polymerisationsrate  $r_p$  als Rate, mit der die Monomerkonzentration  $[M]$  über die Zeit abnimmt, über Gleichung ( 2-5 ) [38, 43, 48, 50]:

$$\frac{-d[M]}{dt} = r_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} [M] \sqrt{r_i} = [M] k_p \sqrt{\frac{r_i}{2k_t}} \quad (2-5)$$

Die in Gleichung ( 2-5 ) verwendete Rate für die Initiierung  $r_i$  ist bei der Fotopolymerisation gemäß Gleichung ( 2-6 ) das Produkt aus Quanteneffizienz der Initiierung  $\Phi_i$  und der absorbierten Lichtintensität  $I_a$  in der Einheit Einstein, d.h. die Anzahl absorbierter Photonen in Vielfachen der Avogadro-Konstante [38].

$$r_i = 2\Phi_i I_a \quad (2-6)$$

Die Formel ( 2-6 ) wird in der Literatur auch ohne den Faktor 2 genannt [50]. Da bei der Fotolyse des Fotoinitiators, also der Spaltung eines Moleküls durch Bestrahlung, 2 Radikale erzeugt werden, wird üblicherweise der Faktor 2 angegeben [38, S. 221].

Die absorbierte Lichtintensität kann wiederum über das später erwähnte Lambert-Beer'schen Gesetzes aus Gleichung ( 2-12 ) in Zusammenhang mit der Konzentration absorbierender Zusätze gebracht werden, darunter die Konzentration des Fotoinitiators (siehe Gleichung ( 2-13 )).

Gleichung ( 2-6 ) eingesetzt in Gleichung ( 2-5 ) ergibt Gleichung ( 2-7 ):

$$\frac{-d[M]}{dt} = r_p = [M]k_p \sqrt{\frac{\Phi_i I_a}{k_t}} \quad (2-7)$$

Durch Integration von Gleichung ( 2-7 ) kann mit Gleichung ( 2-8 ) für beliebige Zeitpunkte die verbleibende Monomerkonzentration berechnet werden. Da die einzelnen Beiträge  $k_p$ ,  $k_t$  und  $r_i$  zur Gesamtpolymerisationsrate  $r_p$  in dieser Dissertation nicht getrennt voneinander untersucht werden, werden die Beiträge als  $K_{Poly}$  zusammengefasst. Wenn die aktuelle Monomerkonzentration auf 0 sinkt, wird also von vollständiger Vernetzung ausgegangen. Gleichung ( 2-9 ) setzt dazu die aktuelle Monomerkonzentration  $[M](t)$  mit der Startkonzentration  $[M]_0$  ins Verhältnis und subtrahiert den verbleibenden Monomeranteil von 1 um den Aushärtegrad  $C_{Poly}$  zu ergeben.

$$[M](t) = [M]_0 e^{-(k_p \sqrt{\Phi_i I_a / k_t})t} = [M]_0 e^{-K_{Poly}t} \quad (2-8)$$

$$C_{Poly}(t) = 1 - \frac{[M](t)}{[M]_0} = 1 - e^{-K_{Poly}t} \quad (2-9)$$

Ein alternatives Modell zur Reaktionskinetik beschreibt die Polymerisation als Phasenumwandlung zwischen flüssiger und fester Phase, bei dem die Umwandlung als Wachstum an sogenannten Nukleationszentren im Material erfolgt. Die aktivierten Fotoinitiatoren können dabei als ein solches Nukleationszentren betrachtet werden. Das Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Modell (JMAK) in Gleichung ( 2-10 ) ähnelt dabei Gleichung ( 2-8 ) mit  $K_{JMAK}$  als Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit, fügt aber noch eine Reaktionsordnung  $u$  als Potenz der Zeit ein. Zusätzlich zeigt Gleichung ( 2-10 ) die Umsetzung bzw. den Aushärtegrad  $C_{JMAK}$  an [51]. Die Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$  des JMAK-Modells bietet keinen direkten Bezug auf chemische Prozesse wie bspw. die Terminierungsrate, sondern ist semi-empirisch hergeleitet [52]. Die Kinetikkonstanten  $K_{JMAK}$  und  $K_{Poly}$  sind demnach nicht vergleichbar bzw.  $K_{Poly}$  kann nicht für das JMAK-Modell mit Reaktionsordnung  $u$  übernommen werden.

$$C_{JMAK}(t) = 1 - e^{-K_{JMAK}t^u} \quad (2-10)$$

Abbildung 2-15 zeigt den Verlauf für die vorgestellten Kinetikmodelle „Poly“ und „JMAK“ aus der Literatur. Mit Reaktionsordnung  $u = 2$  für den Aushärtegrad über die Zeit nach dem JMAK-Ansatz und  $K_{JMAK} = 0,001$  ist nach ca. 80 Sekunden fast eine vollständige Aushärtung ( $C_{JMAK} > 0,98$ ) erreicht. Das Poly-Modell mit  $K_{Poly} = 0,04$  erreicht nach 100 Sekunden einen Aushärtegrad von über 95%. Die Kinetikkonstanten unterscheiden sich demnach deutlich (im Beispiel Faktor 40) für maximale Änderungsraten (Ableitung) in der gleichen Größenordnung. Für die Poly-Kinetik fällt die Gesamtpolymerisationsrate streng monoton ab, während für die JMAK-Kinetik ein Maximum bei  $t = 22$  Sekunden aufweist. Durch die Reaktionsordnung im JMAK-Modell beschleunigt sich die Polymerisation während der Aushärtung bevor die Rate zur Annäherung an den Grenzwert abfällt.

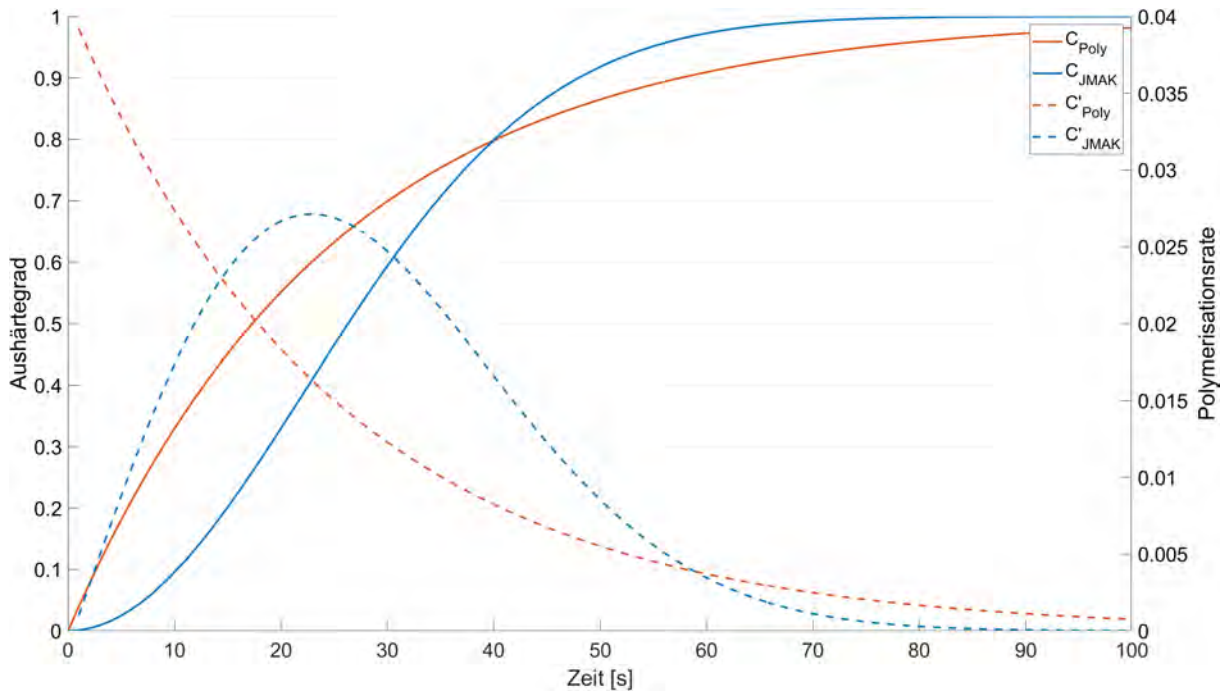


Abbildung 2-15: Visualisierung der unterschiedlichen Kinetikmodelle aus der Literatur mit jeweiliger Ableitung (gestrichelte Kurven). Die Reaktionsordnung für  $C_{JMAK}$  ist  $s = 2$ .

### Temperaturabhängigkeit

Die Kinetik hängt nach Gleichung ( 2-5 ) direkt von der Monomer-Konzentration, aber vor allem im Poly-Modell auch von den temperaturabhängigen Konstanten  $k_p$  und  $k_t$  ab, sodass eine Temperaturerhöhung von 10 °C bereits eine Verdopplung der Polymerisationsrate bedeuten kann [39, S. 219]. Das ist vor allem dahingehend interessant, da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, sodass sich das Harz während der Aushärtung erwärmt [53].

### Molekülbeweglichkeit

Die Beweglichkeit der an der Polymerisation beteiligten Moleküle ist für den Aushärteprozess nicht vernachlässigbar. Während aber auch nach der Kettenfortpflanzung können sich die gebildeten Ketten im Material bewegen, solange der Gelpunkt an der Stelle nicht überschritten ist. Die dabei stattfindenden Diffusionsprozesse behandelt Achilias ausführlich [54]. Die mit dem Gelpunkt stark angestiegene Viskosität schränkt die Beweglichkeit der Moleküle so stark ein, dass dadurch ein Aushärtegrad von 100%, also die Integrierung jedes Monomers in das Polymer, quasi unmöglich ist [55].

Für die vorgestellte radikalische Kettenpolymerisation kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei mittlerem Aushärtegrad höher liegen als zu Beginn der Aushärtung. Der Effekt wird in der Literatur unter den Begriffen Selbstverstärkung bzw. Autoacceleration diskutiert [56]. Abbildung 2-15 zeigt das Verhalten durch das Maximum in der Ableitung des Aushärtegrads nach dem JMAK-Ansatz. Das häufig auch als Trommsdorff- oder auch Norrish-Smith-Effekt bezeichnete Phänomen wird in der Literatur so erklärt, dass sich die Beweglichkeit der Makromoleküle durch zunehmende Verkettung herabsetzt und bei diffusionsbegrenzten Reaktionen so die Wahrscheinlichkeit der Terminierung durch Rekombination verringert wird [57]. Wenn also der Gelpunkt überschritten wird, dann treffen aktive Enden nicht mehr zufällig aufeinander, sondern können „ohne Konkurrenz“ Monomere vernetzen.

Wenn die Radikale durch Bestrahlung des Fotoinitiators einmal entstanden sind, setzt sich die Polymerisation bis zur Terminierung fort, sodass auch ohne weitere UV-Anregung sich der Aushärtegrad erhöht [50].

Hinsichtlich der Analyse der Kinetik existieren bereits Publikationen. Mittels sogenannter Echtzeit-Infrarotspektroskopie wird über die zeitaufgelöste Absorptionsänderung bei einer Wellenzahl von  $810\text{ cm}^{-1}$  (C-Doppelbindungen) auf den Aushärtegrad geschlossen [58]. Der damit einhergehende Verlauf der Brechungsindexänderung hängt unter anderem von der Materialzusammensetzung ab [59]. Die Betrachtung der Aushärtekinetik wird vor allem im Dentalbereich mit Füllpartikeln diskutiert [60–62], dort auch häufig in Zusammenhang mit dem Schrumpf und Streuung, ist aber für die Dissertation nur bedingt anwendbar, da in der Dissertation keine Füllstoffe eingesetzt werden. Spannend ist auch die Fortsetzung der Aushärtung nach einer UV-Bestrahlung, da die Polymerisation teilweise lange nach Ende der UV-Bestrahlung weiterläuft [63].

### **Sauerstoffinhibition**

Sauerstoff stört die Polymerisation, indem es die Effizienz der Radikale, die Doppelbindungen aufzubrechen, reduziert [64]. Man spricht auch von Sauerstoffinhibition [43, 48, 65–67]. Ein häufig betrachteter Parameter ist der Vernetzungsgrad, der die durchschnittliche molare Masse einer Polymerkette zur molaren Masse eines Monomermoleküls ins Verhältnis setzt.

### **Schrumpf**

Mit fortschreitender Polymerisation bzw. zunehmendem Vernetzungsgrad, bei der die Packung der Monomere durch Van-der-Waals-Kräfte durch kürzere, kovalente Bindungen ersetzt werden, steigt auch die Dichte des Materials [39]. Für die Dichtezunahme bzw. den Schrumpf finden sich in der Literatur unterschiedliche Ergebnisse, die stark mit den beteiligten Monomeren/Oligomeren variieren. So werden Werte von unter einem Prozent bis etwa 20% genannt [10, 38, 45, 68, 69]. Detaillierte Messungen zum Schrumpf in Korrelation mit dem Aushärtegrad bzw. der Umsetzung bestätigen den häufig genannten Bereich von 5 % – 15 % [70].

## 2.5. UV-Aushärtung von 3D-Druckharzen

In diesem Abschnitt soll die Fotopolymerisation hinsichtlich der lagenweisen Aushärtung diskutiert werden. Neben den wichtigsten Formeln aus Lehrbüchern wird auch der Stand der Forschung bzgl. der Beschreibung der Aushärteprozesse behandelt.

### **Aushärtetiefe**

Für die Fotopolymerisation ist die Photolyse eines Initiators nötig, was damit das Kettenwachstum mit den erzeugten Radikalen auslöst. Die Spaltung der Initiatoren in Radikale durch hochenergetische Photonen erfordert, dass durch UV-Strahlung eine kritische Dosis im Material überschritten wird. Über das Lambert-Beer'sche Gesetz kann die Bestrahlungsstärke tiefer im Material beschrieben werden [71]. Die Eindringtiefe der UV-Strahlung im Material und auch die kritische Energiedichte sind nach Jacobs fundamentale Parameter für die lokale Aushärtung von fotosensitiven Harzen. Über zusätzliche UV-Blocker im Harz kann das Material an spezielle Anforderungen angepasst werden, um die UV-Strahlung auf bestimmte Harzschichten zu beschränken [72].

Das wohl am häufigsten zitierte Modell zur Aushärtung in SLA-ähnlichen 3D-Druckverfahren, worunter auch PμSL fällt, ist das Modell nach Jacobs [10, 71, 73]. Wie Gleichung ( 2-11 ) zeigt, besteht ein

Zusammenhang zwischen ausgehärteter Dicke  $C_d$  [ $\mu\text{m}$ ] und eingebrachter Dosis  $E$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ] über die Materialkennzahlen Eindringtiefe  $D_p$  [ $\mu\text{m}$ ] und kritische Dosis  $E_c$  [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ].

$$C_d = D_p * \ln\left(\frac{E}{E_c}\right) \quad (2-11)$$

### Lambert-Beer'sches Gesetz

Die kritische Dosis beschreibt die Flächenenergiedichte, ab der im Material Aushärtung erfolgt bzw. der Gelpunkt überschritten wird und so eine ausgehärtete Schicht messbar ist. Für Dosen größer als die kritische Dosis wächst die Schichtdicke abhängig von der Eindringtiefe logarithmisch an. Dafür wird angenommen, dass sich die Bestrahlungsstärke  $I$ , im Folgenden auch als Intensität bezeichnet, der UV-Strahlung gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes im Material verringert [72, 74, 75]:

$$I(z) = I_0 e^{-\ln(10)[UVabs]\kappa z} = I_0 e^{-\alpha z} = I_0 e^{-z/D_p} \quad (2-12)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  setzt sich aus der Konzentration der absorbierenden Bestandteile  $[UVabs]$  im Harz und deren wellenlängenabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  zusammen. Der natürliche Logarithmus von 10 als Faktor im Exponent ist erforderlich, da das Lambert-Beer'sche Gesetz die Transmission in verschiedenen Tiefen im Material behandelt, die zur Basis 10 definiert sind [76]. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  kann aber durch den Kehrwert der Eindringtiefe  $D_p$  ersetzt werden.

### Abhängigkeiten von Konzentrationen von Harzzusätzen

Im Harz PR48, das wieder zur Veranschaulichung verwendet wird, absorbieren die Fotoinitiatoren (FI) und die UV-Aufheller (UV) die einfallende UV-Strahlung mit jeweils wellenlängenabhängigen molaren Extinktionskoeffizient  $\kappa$  und jeweiliger Konzentration  $[FI]$  bzw.  $[UV]$  und werden in der Literatur wie in Formel ( 2-13 ) zusammengefasst [45, 77].

$$D_p = \frac{1}{2,3(\kappa_{FI}[FI] + \kappa_{UV}[UV])} \quad (2-13)$$

Der Faktor 2,3 im Nenner ist dabei eine Rundung des natürlichen Logarithmus von 10 für die Verwendung der e-Funktion als Basis der Funktion in Gleichung ( 2-12 ). Der hier verwendete molare Extinktionskoeffizient ist demnach der dekadische Extinktionskoeffizient, der auch im komplexen Brechungsindex in Erscheinung tritt (siehe Abschnitt 2.6.1).

Jüngere Literatur beschreibt, wie in Gleichung ( 2-14 ) zu sehen, auch eine Abhängigkeit der kritischen Dosis von der Konzentration der Fotoinitiatoren [73].

$$E_c \sim \frac{1}{\sqrt{[FI]}} \quad (2-14)$$

Bei geringer Fotoinitiatorkonzentration und dadurch geringem Absorptionskoeffizient bzw. resultierend hoher Eindringtiefe wird eine gleichmäßigere Polymerisation erreicht [38]. Hier müssen dann die verschiedenen Anforderungen wie Polymerisationsgeschwindigkeit oder Schichtauflösung mit abgewägt werden [38].

Integriert man die absorbierte Intensität über das Lambert-Beer'schen Gesetz aus Gleichung ( 2-12 ) mit der Zusammensetzung von  $D_p$  über die einzelnen Absorber im Material aus Gleichung ( 2-13 ) in die Polymerisationsrate mit Gleichung ( 2-8 ), ergibt sich Gleichung ( 2-15 ) und offenbart eine Abhängigkeit der Polymerisationsrate von der Fotoinitiatorkonzentration [38]. Messungen aus der Literatur sehen ebenfalls eine Abhängigkeit und erweitern den Einfluss der Fotoinitiatorkonzentration auch auf den Aushärtegrad [78].

$$\begin{aligned}
 [M](t) &= [M]_0 \exp \left( - \left( k_p \sqrt{\frac{\Phi_i I_a}{k_t}} \right) t \right) \\
 &= [M]_0 \exp \left( - \left( k_p \sqrt{\frac{\Phi_i I_0 (1 - e^{-z/D_p})}{k_t}} \right) t \right) \\
 &= [M]_0 \exp \left( - \left( k_p \sqrt{\frac{\Phi_i I_0 (1 - e^{-z(2,3(\kappa_{FI}[FI] + \kappa_{UV}[UV])})}{k_t}} \right) t \right)
 \end{aligned}
 \tag{ 2-15 }$$

Statt der kritischen Dosis geben Gong et al. eine kritische Zeit an, nach der bei entsprechender Bestrahlungsstärke die kritische Dosis erreicht ist und geben ihre experimentell ermittelten Werte für PR48 an. Die Eindringtiefe liegt demnach bei  $D_p = 80,2 \mu\text{m}$  und die kritische Zeit  $T_c = 0,656 \text{ s}$ , was bei einer Bestrahlungsstärke von  $20 \text{ mW/cm}^2$  einer kritischen Dosis von  $E_c = 13,12 \text{ mJ/cm}^2$  entspricht [73]. Dabei berechnet sich die kritische Zeit  $T_c$  aus dem Quotienten der kritischen Dosis  $E_c$  und der Bestrahlungsstärke  $I$ , wie Gleichung ( 2-16 ) zeigt.

$$T_c = \frac{E_c}{I}
 \tag{ 2-16 }$$

### Aushärtegradienten bei lagenweiser Aushärtung nach Modell aus Literatur

Unterschiedliche Eindringtiefen können bei angepasster Bestrahlungsdauer gleiche Schichtdicken aushärten. In der Literatur wird der Trade-off zwischen Eindringtiefe, Bestrahlungsdauer und resultierender Dosis intensiv diskutiert [72, 75, 79]. Aus der Literatur nachempfunden zeigt Abbildung 2-16 a) den Dosisverlauf über die Tiefe im Material ( $z$ ) für zwei unterschiedliche Eindringtiefen. Die Y-Achse zeigt die normierte Dosis bezogen auf die kritische Dosis  $E_c$ . Bei halbiertem Eindringtiefe ist die doppelte Zeit  $t$  notwendig, um die gleiche Schichtdicke auszuhärten, also die kritische Dosis zu erreichen. Tiefer im Material ist die eingebrachte Dosis kleiner als die kritische Dosis, in der normierten Darstellung alle Werte kleiner 1, sodass hier keine zusammenhängende Struktur entsteht. Die Schichten weisen dabei einen unterschiedlichen Dosisgradienten innerhalb der ausgehärteten Probe auf. An der UV-Eintrittsfläche ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) wurde das Material mit halbiertem Eindringtiefe (orange) für die Erzeugung der Schichtdicke von etwa  $70 \mu\text{m}$  der vierfachen kritischen Dosis ausgesetzt. Im Vergleich dazu verläuft der Dosisgradient für das Material mit großer Eindringtiefe (blau) deutlich flacher. Abbildung 2-16 b) zeigt die akkumulierte Dosis über mehrere Schichten und die Zusammensetzung über den jeweiligen Dosiseintrag für jede Bestrahlung. Gezeigt ist der Zustand nach fünf ausgehärteten Schichten. Bildlich gesprochen trat die UV-Strahlung für die erste Schicht bei ca.  $75 \mu\text{m}$  zur Bauplattform ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) ein. Für die nächsten Lagen verschiebt sich der Eintrittspunkt der UV-Strahlung im Material um jeweils eine Schichtdicke. Die gestrichelten Linien zeigen dabei, den jeweiligen Dosisverlauf im Material, ausgehend von der Eintrittsfläche der UV-Strahlung. Da die UV-

## 2 Grundlagen

Strahlung auch in die bereits ausgehärteten Schichten eindringt, erhöht sich die Dosis der vorherigen Schichten. Der Einfluss der aktuell bestrahlten Schicht auf die ersten Schichten nimmt durch die abfallende UV-Intensität im Material mit zunehmender Schichtanzahl ab. Die Betrachtung der akkumulierten Dosis ist hinsichtlich der Herstellung von Hohlkörpern relevant. Wird ein Teil einer Lage zur Erzeugung eines Lochs nicht belichtet, kann die aufsummierte Dosis aus der Bestrahlung folgender Schichten ausreichen, um das Material im gewünschten Loch dennoch auszuhärten.

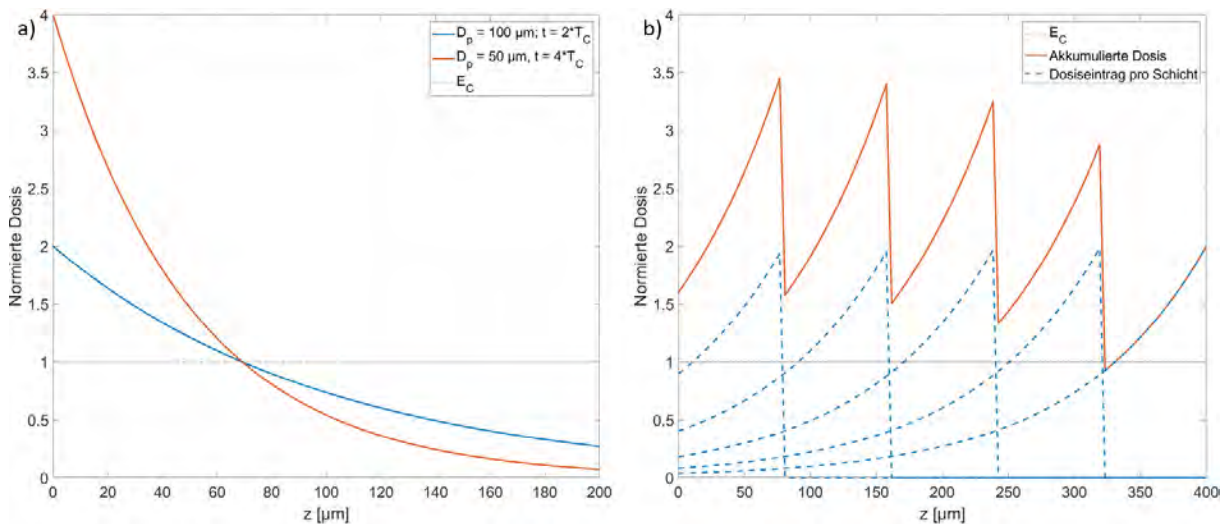


Abbildung 2-16 a) Dosisverlauf im Material für verschiedene Harzparameter und Bestrahlungsdauer. Das Material ist für eine Dosis von  $\geq E_C$  (normierte Dosis  $\geq 1$ ) ausgehärtet. b) Akkumulierte Dosis durch die Belichtung mehrerer Schichten.

Herkömmlicher 3D-Druck zeichnet sich durch den Schichtaufbau aus, sodass nicht nur die Vernetzung der Polymere innerhalb einer Schicht wichtig ist, sondern auch die Vernetzung der neuen Schicht an die zuvor ausgehärtete Schicht. Der Intensitätsgradient innerhalb einer Schicht sorgt dafür, dass es durch den großen Dosisunterschied zwischen dem Ende der neuen Schicht zur Startfläche der alten Schicht (bspw. steile Flanke bei  $z = 240 \mu\text{m}$  in Abbildung 2-16) zu Grenzflächen zwischen den Lagen kommt [80, 81]. Der Schichtübergang wird in der Literatur auch mikroskopisch analysiert und zeigt ca. 20 % der Schichtdicke als Schichtübergang [82].

Ohne Lagen arbeiten sogenannte Continuous Liquid Interface Printer-Drucksysteme (CLIP), bei denen durch Sauerstoffinhibition eine Harzschicht zwischen Bestrahlungsfenster und Druckobjekt an der Aushärtung gehindert wird. Die Totzone reicht aber nicht bis an das Druckobjekt, sodass bei langsamem Vorschub dauerhaft bestrahlt und das Druckobjekt aufgebaut werden kann [83, 84].

### Nachhärtung

Die in Abbildung 2-10 mit eigenen Messungen gezeigte Pixelstruktur bei mit einem PµSL-Drucker erzeugten Objekt findet sich auch in der Literatur wieder, die mit den Schichten auch eine Anisotropie bei den mechanischen Eigenschaften beschreibt [85]. Nicht nur die Anisotropie sondern auch die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch ergänzende, nachträgliche Aushärtung, auch Post Curing genannt, wird diskutiert [86]. Bei großen Objekten oder bei hoher Absorberkonzentration für hohe Schichtauflösung kann der angesprochene Intensitätsgradient (siehe Abbildung 2-16) dafür sorgen, dass die Nachhärtung nur im Randbereich erfolgt [15, 87]. In der gleichen Quelle werden zusätzlich zu den Fotoinitiatoren für die lokale Aushärtung thermische aktivierte Initiatoren empfohlen um nachträglich im Ofen das Polymer vollständig auszuhärten.

### Schrumpf

Für den Schrumpf betrachtet Lee et al. auch die Abhängigkeit von der Konzentration der Fotoinitiatoren bzw. der Eindringtiefe. Mit großer Eindringtiefe wird bis weit hinein in das Material ausgehärtet, während mit hoher Fotoinitiatorkonzentration die Eindringtiefe geringer ausfällt und bei gleicher anfänglicher Bestrahlungsstärke nur in dünner Schicht intensiv ausgehärtet wird. Die nicht zusammenhängende Entstehung einzelner, nicht verzweigter Ketten im Material findet ohne nennenswerten Schrumpf statt, jedoch zieht sich nachträglich noch das ausgehärtete Material zusammen. Mit der intensiven Aushärtung bei geringer Eindringtiefe findet direkt Schrumpf statt, jedoch schrumpft das Material nach der Aushärtung nicht weiter [73].

### Lokale Aushärtung

Bzgl. der innerhalb einer Schicht lateral begrenzten Aushärtung kommt es zu Übersprechen von belichteten Bereichen zu unbelichteten Bereichen [88]. Es entstehen somit keine perfekten scharfen Kanten, sondern bei projektionsbasierten Druckern mit Pixelmasken nimmt die UV-Intensität zum Rand einer Struktur hin ab. In der Literatur wird der Intensitätsverlauf auch durch Überlagerung nebeneinander angeordneter Verläufe von Gaußverteilungen nachgebildet [89].

### Übersicht über Materialkennzahlen aus der Literatur

Weitere Kennzahlen für die Aushärtung von Harzen, die auch in der Dissertation vorkommen, sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst und in Abbildung 2-17 visualisiert. Durch die logarithmische Skalierung der Diagrammachse für die Dosis entspricht die Steigung der Geraden der Eindringtiefe. Die kritische Dosis ergibt den Schnittpunkt einer Geraden mit der Dosis-Achse.

In einem Paper wurden für verschiedene Harze und bei zwei Aushärtewellenlängen (365 nm und 405 nm) die Eindringtiefe und die kritische Dosis ermittelt [90]. Für PR48 gibt Bennet für UV-Strahlung bei 405 nm eine Eindringtiefe von  $D_p = 53 \mu\text{m}$  und eine kritische Dosis von  $E_c = 6.3 \text{ mJ/cm}^2$  an, die damit geringer ausfallen als bei Gong et al. Für die UV-Strahlung bei 365 nm nimmt die Eindringtiefe weiter ab, aber die erforderliche Dosis für die stabile Aushärtung liegt mit  $E_{c,365} = 18,3 \text{ mJ/cm}^2$  deutlich höher. Die Kennzahlen unterscheiden sich auch für unterschiedliche Harze. Für das Harz Detax freeprint mould nennt die Literatur eine deutlich höhere Eindringtiefe von  $D_p = 222,6 \mu\text{m}$  bei vergleichbarer kritischer Dosis  $T_c = 0,801$  [80]. Für die unterschiedlichen Werte auch im Vergleich zu eigenen Messungen werden die unterschiedliche Messmethoden zur Ermittlung der Kennzahlen vermutet. Eigene Messungen zu den Harzen stimmen mit keinen Literaturangaben überein, weichen aber auch nicht in besonderem Maße ab, sodass auch hier die unterschiedliche Messmethode als Ursache für die Streuung der Kennwerte angenommen werden kann.

Tabelle 2-2: Kennzahlen aus der Literatur für die Aushärtung von Harzen, die auch in der Disseration genutzt werden.

| Literaturwerte                       | Eindringtiefe $D_p$ [ $\mu\text{m}$ ] | Kritische Dosis $E_c$ für $20 \text{ mW/cm}^2$ [ $\text{mJ/cm}^2$ ] |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Autodesk PR48 [73]                   | 80,2                                  | 13,1 ( $T_c = 0,656 \text{ s}$ )                                    |
| Autodesk PR48 (405 nm / 365 nm) [90] | 53 / 42                               | 6,3 / 18,3                                                          |
| Autodesk PR48 [ZOT]                  | 64                                    | 17,3                                                                |
| Detax freeprint mould [80]           | 222,6                                 | 16 ( $T_c = 0,801 \text{ s}$ )                                      |
| Detax freeprint mould [ZOT]          | 112                                   | 11,8                                                                |
| Detax luxaprint 3D mould [ZOT]       | 234                                   | 7,5                                                                 |

## 2 Grundlagen

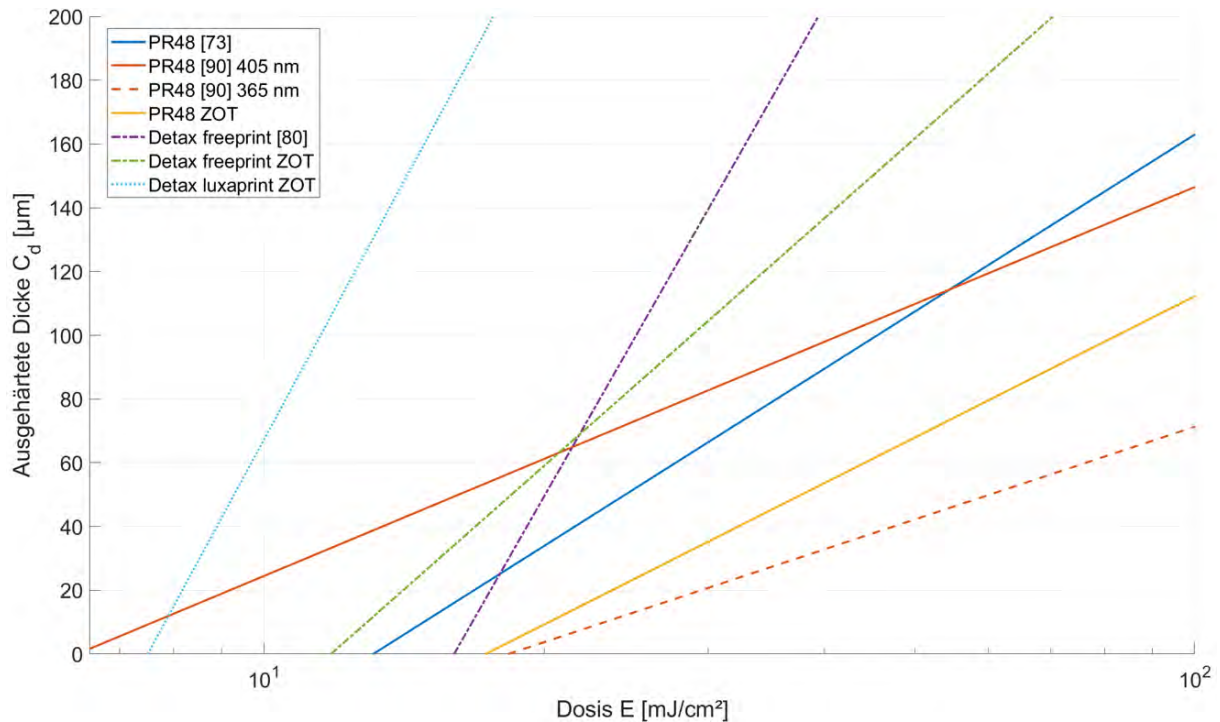


Abbildung 2-17: Visualisierung der Harzparameter Eindringtiefe (Steigung) und kritische Dosis (Nulldurchgang) für verschiedene Harze aus unterschiedlichen Quellen und eigenen Messungen.

Die Betrachtung der Aushärtung hinsichtlich der ausgehärteten Schichtdicke im Prozess erreicht eine Arbeitsgruppe über einen interferometrischen Aufbau [91]. Auf die, mit hoher Bildwiederholrate aufgenommenen, Interferogrammen aus dem Aufbau werden zur Modellbildung Datamining-Methoden, in dem Fall Mustererkennung an Oszillationen in den Interferogrammen, angewendet [92].

### 2.6. Optik

Der Abschnitt gibt eine grobe Zusammenfassung einiger Grundbegriffe, die zum Verständnis der Fragestellung, der Messmethode und begleitenden Phänomenen hilfreich sind.

#### 2.6.1. Brechungsindex

Der Brechungsindex ist eine einheitenlose Zahl  $n$ , die vereinfacht das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  elektromagnetischer Wellen innerhalb eines Mediums zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  darstellt [93]. Der Brechungsindex ergibt sich damit auch aus der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  und der magnetischen Permeabilität  $\mu_r$  im Medium, wie der zweite Teil in Gleichung ( 2-17 ) zeigt:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2-17)$$

Formel ( 2-17 ) unterschlägt dabei die Frequenzabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit im Medium, die Dispersion genannt wird. Mit der frequenzabhängigen Lichtgeschwindigkeit im Medium ist der Brechungsindex ebenfalls nicht konstant für alle Wellenlängen. Während die Dispersion mittels des Lorentz-Oszillators vollständig beschrieben werden kann (für symmetrische Atomanordnungen), gibt es mit der Sellmeier-Gleichung eine über einen breiten Spektralbereich gültige Annäherung. Die Sellmeier-Gleichung benötigt 6 Koeffizienten zur Beschreibung des frequenzabhängigen

Brechungsindex. Die Cauchy-Gleichung ( 2-18 ) nähert die Dispersionskurve bereits mit nur 3 Koeffizienten an, ist dafür aber auf den sichtbaren Spektralbereich begrenzt [94, 95].

$$n(\omega) = n_0 + n_2\omega^2 + n_4\omega^4... \quad (2-18)$$

Zusammengefasst werden kann die Dispersion in der sogenannten Abbe-Zahl  $v$ , die den Brechungsindex bei drei bestimmten Wellenlängen ( $\lambda_d = 587,5618 \text{ nm}$ ,  $\lambda_F = 486,1327 \text{ nm}$ ,  $\lambda_C = 656,2816 \text{ nm}$ ), wie in ( 2-19 ) gezeigt, ins Verhältnis setzt und so eine Einordnung der Materialien, typischerweise Gläser, erlaubt [93]. Für das Harz Autodesk PR48 nennt die Literatur dazu eine Abbe-Zahl von  $v = 49.5$  [96].

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (2-19)$$

Der bisher beschriebene reelle Brechungsindex  $n$  kann noch um einen imaginären Index  $\kappa$  zu einem komplexen Brechungsindex (Gleichung ( 2-20 )) erweitert werden und berücksichtigt so die Absorption des Materials, da der Imaginärteil vom Extinktionskoeffizient abhängt [93, 97, 98].

$$n^*(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (2-20)$$

### Molare Refraktion

Zusammensetzen kann man den Brechungsindex über die Polarisierbarkeit eines Dielektrikums. Mit der spezifischen Refraktion trägt jede Bindung im Material zum Brechungsindex des Mediums bei und kann durch den sich wiederholenden Charakter bei Polymeren einfach angewendet werden [93]. Im unvernetzten Zustand liegen überwiegend lose Monomere mit C-Doppelbindungen vor, die nur über Van-der-Waals-Kräfte zusammenhalten, während im ausgehärteten Zustand lange Ketten oder Netzwerke mit C-Einfachbindungen vorliegen, die über kovalente Bindungen enger packen. Die Beiträge der molaren Refraktion und der Dichteänderung an der Änderung des Gesamtbrechungsindex hängen von den Materialien ab. In einer historischen Behandlung der Entstehung der Lorentz-Lorentz-Formel wird die Formel als Zusammenhang einer makroskopischen Größe, nämlich des Brechungsindex und der mikroskopischen Größe der Polarisierbarkeit gewürdigt. [99, S. 13]. Während die Clausius-Mossotti-Gleichung den Zusammenhang zwischen Permittivitätszahl und elektrischer Polarisierbarkeit und Dichte beschreibt, bringt die davon abgewandelte Lorentz-Lorentz-Gleichung den Brechungsindex mit der Polarisierbarkeit und der Dichte in Zusammenhang [68, 100]. In Tabelle 2-3 ist eine Auswahl von Beiträgen  $R_{LL}$  aus der Literatur bestimmter Strukturen in Molekülen zur molaren Refraktion aufgeführt [41, S. 291-294]. Mit den mathematischen Operatoren können Einfachbindungen (-), Doppelbindungen (=), zwei Einfachbindungen zu zwei Atomen, quasi in einer Kette (> oder <) dargestellt werden. Offene Enden der Operatoren sind dabei immer mit Kohlenstoffatomen verbunden. Grenzen die Strukturen an eine Phenylgruppe an, d.h. an einen  $C_6H_5$ -Ring ändert sich der Beitrag zur molaren Refraktion zu den Werten in Klammer in Tabelle 2-3. Eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen wird mit einem zusätzlichen Beitrag aufgewertet.

## 2 Grundlagen

Tabelle 2-3: Beiträge zur molaren Refraktion funktionaler Gruppen nach Lorentz-Lorenz. In Klammer sind die Werte für die Struktur bei Verbindung an einen Phenylring angegeben. [41, S. 291-294]

| Struktur           | R <sub>LL</sub> | Struktur | R <sub>LL</sub> |
|--------------------|-----------------|----------|-----------------|
| -CH <sub>3</sub>   | 5,644 (5,47)    | >C=O     | 4,787 (5,09)    |
| -CH <sub>2</sub> - | 4,649 (4,5)     | >NH      | 3,585 (4,53)    |
| >CH-               | 3,616 (3,52)    | -O-      | 1,587 (1,77)    |
| >C<                | 2,58 (2,29)     | C=C      | Zusätzlich 1,65 |

Die einzelnen Beiträge werden gemäß Gleichung ( 2-21 ) aufsummiert und können über die molare Masse  $M$  und die Dichte  $\rho$  bzw. kombiniert mit dem molaren Volumen  $V$  verrechnet werden [41]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = R_{LL} = \sum_i R_{LL,i} \quad (2-21)$$

Dass die Änderung der Molekülstruktur durch Polymerisation durch die anderen Bindungsarten für eine Änderung im Brechungsindex sorgt, konnte schon im 19. Jahrhundert beschrieben werden [94]. Da sich bei der Polarisierung aber neben der molaren Refraktion auch die Dichte ändert, und Dichte und Polarisierbarkeit den Brechungsindex invers zueinander beeinflussen, kommt Aloui et al. zu dem Schluss, dass durch die insgesamt vorhandene Brechungsindexzunahme während der Aushärtung, der Einfluss der Dichtezunahme überwiegt [101]. In einer weiteren Quelle zeigt Aloui et al. in Messungen die Proportionalität, d.h. den linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Umsetzungsgrad des Polymers [102].

$$n \sim C \quad (2-22)$$

### Stand der Technik zur Brechungsindexmessung an 3D-gedruckten optischen Komponenten

Da die Dissertation auf die Analyse des Brechungsindex 3D-gedruckter Optiken in Bezug auf die Prozesskinetik abzielt, soll auch hier ein Überblick dargestellt werden. Im Zusammenhang mit der vorgestellten additiven Fertigung von Glas nutzt Tobias Binkele „Experimental Ray Tracing“. Dabei wird der Lichtweg durch ein Bauteil nachvollzogen, um die Wirkung von optischen Komponenten zu charakterisieren. Das geschieht durch das Abrastern der Probe mit einem Laser und das Erfassen des Strahlvektors nach der Probe über mindestens zwei Detektionsebenen [103, 104]. Bei flachen Proben, bei denen keine optische Wirkung von der Form entsteht, kann auf den Brechungsindex innerhalb der Probe geschlossen werden. Auf diese Weise kann das laterale Brechungsindexprofil von additiv gefertigten Gradientenindexproben untersucht werden [105]. Entlang des Lichtwegs durch die Probe können aber keine Aussagen über den Brechungsindexverlauf getroffen werden.

Eine ähnliche Aussagekraft hat die „Lens-free interferometric microscopy“ des ICFO in Barcelona, bei der über die Interferenz eines Mikroskopbildes mit einem geschearten Teil des Mikroskopbildes der optischen Wegunterschied OPD („Optical Path Difference“) der Probe berechnet werden kann [106, 107]. Unter der Annahme einer konstanten Dicke der Probe kann so auf den Brechungsindex geschlossen werden.

Unter dem Namen Digital Hologram Microscopy wurde mit einer ähnlichen Technik live die Aushärtung und deren Auswirkung auf die Brechungsindexverteilung analysiert [108]. Es existieren aber auch Techniken wie die Optical Diffraction Tomography, bei denen teilweise sogar dreidimensional lokal aufgelöst der Brechungsindex innerhalb des Volumens bestimmt werden kann [109].

Streppel et al. zeigt in mehreren Veröffentlichungen, dass es durch die initiale Brechungsindexänderung im Material zu einer selbstfokussierten und dadurch inhomogenen Strahlfortpflanzung im Material kommt, sodass auch ohne strukturierte Beleuchtung ab einer bestimmten Schichtdicke eine Brechungsindexmodulation vorliegt [110–112].

### 2.6.2. Total- bzw. Fresnel-Reflexion

Ein vereinfachter Ansatz für die Beschreibung der Totalreflexion ist das Snellius'sche Brechungsgesetz, bei dem jeweils der Sinus des Winkels zum Lot der brechenden Oberfläche zusammen mit dem herrschenden Brechungsindex in Ausbreitungsrichtung des Lichts vor und nach der Grenzfläche ins Verhältnis gesetzt werden. Gleichung ( 2-23 ) zeigt den Zusammenhang mit  $\alpha_1$  und  $n_1$  vor der Grenzfläche und  $\alpha_2$  und  $n_2$  nach der Grenzfläche [98].

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad ( 2-23 )$$

Beim Übergang vom optisch dünneren ins optisch dichtere Medium ( $n_1 < n_2$ ) ergibt sich für alle Einfallswinkel ein gültiger gebrochener Ausfallswinkel. Umgekehrt beim Übergang vom höheren Brechungsindex zum niedrigeren Brechungsindex existiert ab dem sogenannten Grenzwinkel keine Lösung mehr für den Austrittswinkel, sodass ein Strahl mit höherem Einfallswinkel totalreflektiert wird. Die Berechnung des Grenzwinkels  $\alpha_c$  zeigt Gleichung ( 2-24 ) als Quotient des niedrigeren Brechungsindex zum größeren Brechungsindex ( hier  $n_1 > n_2$  ):

$$\sin \alpha_c = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{für } n_1 > n_2 \quad ( 2-24 )$$

Anhand des Grenzwinkels kann demnach der Brechungsindex einer Probe bestimmt werden, sofern der Brechungsindex des Substrats, auf dem sich die Probe befindet, bekannt und höher ist, sodass es zu Totalreflektion kommt.

Betrachtet man den Übergang zwischen zwei Medien über die Beschreibung des Lichts als elektromagnetische Welle kommt ein zusätzlicher Aspekt hinzu. Nach den Maxwell'schen Gleichungen bzw. spezifischer den differentiellen Formen des faradayschen Induktionsgesetzes und Ampère'schen Gesetzes bewirkt die Änderung eines elektrischen oder magnetischen Feldes eine umgekehrte, mit Vorfaktoren versehene Änderung des jeweils anderen Feldes. Die Feldkomponenten stehen dabei senkrecht zueinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung [93, 97]. Für derartige transversale Wellen wird die Schwingungsrichtung des E-Feldes als Polarisation bezeichnet und tritt in der Dissertation immer als linear, also ohne zeitliche Änderung auf.

Trifft eine elektromagnetische Welle im vereinfachenden Fall auf eine Grenzfläche zwischen zwei isotropen, nichtabsorbierenden Medien, so können zwei Fälle anhand der Polarisation unterschieden werden. Die reflektierten E-Felder für die Polarisation senkrecht (s) oder parallel (p) im Verhältnis zum einfallenden E-Feld ergeben sich für die Amplituden-Reflexionskoeffizienten die Gleichungen ( 2-25 ) und ( 2-26 ) [93, 97, 98]:

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2-25)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad (2-26)$$

Die quadrierten Amplituden-Reflexionskoeffizienten ergeben dann den Reflexionsgrad für die beiden Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur Einfallsebene. Für polarisiertes Licht zwischen den Extremfällen senkrecht und parallel zur Einfallsebene kann der resultierende Reflexionsgrad über eine Überlagerung der senkrechten und parallelen Anteile zusammengesetzt werden.

### 2.6.3. Beugung

Die Wellennatur des Lichts erlaubt Beugung, d.h. die Ablenkung der elektromagnetischen Wellen an einem Hindernis. Nach dem Huygensschen Prinzip geht von jedem Punkt einer Wellenfront, d.h. Punkte gleicher Phase, kugelförmige Elementarwellen aus, die durch Überlagerung eine neue Wellenfront ergeben [98]. Für unendlich ausgedehnte ebene Wellenfronten, ergibt sich aus der Überlagerung der Elementarwellen erneut eine ebene Wellenfront, sodass sich die ebene Wellenfront geradlinig ausbreitet.

Bei Begrenzung einer ebenen Wellenfront bspw. an einer Blende, erklärt der Elementarwellenansatz die Ausbreitung des Lichts in, aus Sicht der geometrischen Optik, abgeschattete Bereiche hinter der Blende. Als Spezialfall der Fresnelbeugung, die im Nahfeld ausgehend von Kugelwellen korrekte Ergebnisse liefert, ist die Fraunhoferbeugung für die Betrachtung im Fernfeld durch die Betrachtung ebener Wellen etwas einfacher [93, 98]. Ab einer Entfernung des Quadrats der beugenden Struktur dividiert durch die Wellenlänge kann die Beugung nach der Fraunhoferbeugung beschrieben werden [93].

Die Überlagerung mehrerer Wellen oder Teile einer Welle resultiert in einem Beugungsmuster abhängig von der Phasenlage der überlagerten Anteile zueinander. Bspw. treten Intensitätsmaxima bei konstruktiver Überlagerung durch Phasenunterschiede von Vielfachen der Wellenlänge auf. Die Phasenunterschiede bzw. die unterschiedlichen optischen Weglängen können dabei unterschiedlich zustande kommen. Bei örtlich getrennten Quellen ergeben sich für jeden Punkt auf einem Beobachtungsschirm unterschiedliche Abstände. Bei einem Gitter mit periodischen, endlich großen Öffnungen kann auf dem Beobachtungsschirm eine Überlagerung der Beugung eines einzelnen Spalts mit der Interferenz der Vielzahl an Wellenfronten aus den Gitteröffnungen beobachtet werden.

Durchläuft das Licht Medien mit verschiedenen Brechungsindizes, ergibt sich ebenfalls ein Phasenunterschied. Die Differenz des optischen Wegs durch ein Medium der Dicke  $d$  mit Brechungsindex  $n_1$  und ein zweites, gleich dickes Medium mit Brechungsindex  $n_2$  ergibt den optische Wegunterschied OPD wie Gleichung (2-27) auch vereinfacht zeigt [93]. Gleichung (2-28) nutzt die OPD zur Berechnung des Phasenunterschieds zusammen mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  [93].

$$OPD = dn_1 - dn_2 = d(n_1 - n_2) \quad (2-27)$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} OPD \quad (2-28)$$

## 2 Grundlagen

Analog zu einem Gitter, das durch periodische Transmissionsschwankungen als Transmissionsgitter bezeichnet wird, kann eine Platte mit periodisch wechselndem Brechungsindex als Phasengitter bezeichnet werden.

Abbildung 2-18 skizziert das Schema zur Berechnung der abgelenkten Ausbreitungsrichtung ebener Wellen für konstruktive Interferenz (a) sowie die sich daraus ergebenden Positionen auf einem Schirm (b). Umgekehrt kann von Positionen der Beugungsordnungen auf dem Schirm über den Winkel  $\alpha$  und die bekannte Ordnung  $m$  auf die Gitterkonstante  $g$  geschlossen werden. Die erste Beugungsordnung ist so definiert, dass die Phasendifferenz zwischen zwei interferierenden Pfaden der Wellenlänge entspricht ( $m = 1$ ). Der Winkel  $\alpha$  berechnet sich nach ( 2-29 ). Der Winkel der abgelenkten Wellenfront zur einfallenden Wellenfront ist über den Beweis der paarweise senkrecht zueinanderstehenden Schenkel gleich dem Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung der 0. Ordnung und der Ausbreitungsrichtung der 1. Ordnung. Für einen Schirm in großer Entfernung  $d$  relativ zur Gitterkonstante kann mit dem gleichen Winkel über ( 2-30 ) die Position des Beugungsmaximums  $\Delta x$  für die entsprechende Ordnung relativ zur Position der 0. Ordnung berechnet werden.

$$\sin(\alpha) = \frac{m\lambda}{g} \quad (2-29)$$

$$\tan(\alpha) = \frac{\Delta x}{d} \quad (2-30)$$

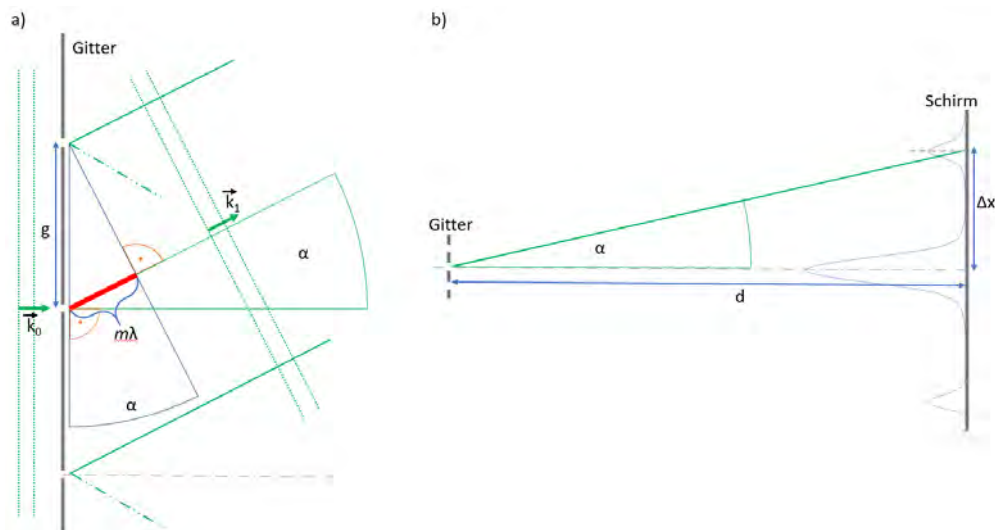


Abbildung 2-18: Prinzipskizze zur Berechnung des Beugungswinkels (a) ebener Wellen an einem Gitter bzw. der Position eines Beugungsmaximums auf einem Schirm (b).

### Stand der Technik

Die in Abschnitt 2.2 beschriebene Beugung an den Lagen und der Pixelstruktur in 3D-gedruckten Optiken wurde auf der SPIE Optifab 2017 vorgestellt [37]. Die Beugung an Lagen für unterschiedliche Schichtdicken wurde auch von einer anderen Arbeitsgruppe veröffentlicht [113].

Die Entstehung und Auslöschung der Beugung während der Aushärtung hinsichtlich additiv gefertigter optischer Komponenten ist Forschungsschwerpunkt dieser Dissertation. Nicht bezogen auf Polymere und deren Aushärtung werden in der Literatur auch veränderliche Beugungseffizienzen behandelt. Durch zwei bewegliche Phasengitter hintereinander verschiebt sich die Intensität der nullten und ersten Beugungsordnungen abhängig von der relativen Position der zwei Phasengitter zueinander [114].

### 3. Hypothesen

Die Experimente zielen auf den Forschungsschwerpunkt mit der Analyse der lokalen, zeitlichen Brechungsindexentwicklung während der Aushärtung bei der additiven Fertigung ab. Den Forschungsschwerpunkt im Blick werden zusammen mit den bisherigen Beobachtungen und dem Stand der Technik erste Hypothesen für das Verhalten des Harzes im 3D-Druckprozess aufgestellt, die dann experimentell überprüft werden. Das dritte Kapitel führt über die Anwendung der Grundlagen zur Brechungsindexänderung während der Aushärtung zu den Hypothesen hin und stellt dann die Versuchspläne vor.

Der 3D-Druckprozess dient als Vorlage für die Versuche, wird aber in einzelne Vorgänge aufgespalten und so in der Komplexität reduziert. Die Analysen finden letztendlich nach der Zerlegung des Gesamtprozesses in die Teilaspekte an synthetischen Proben statt. Bei dem angewendeten 3D-Druckprozess werden mit Pixelmasken in lagenweiser Aushärtung aus mehreren Schichten 3D-Objekte erzeugt, die nach dem Druckprozess mit flächiger UV-Strahlung nachgehärtet werden.

Abgeleitet vom 3D-Druckprozess werden folgende Vorgänge untersucht:

- Schichtaufbau, d.h. mehrfache, kurze Bestrahlung
  - o Zeitliche Brechungsindexentwicklung
- Pixelmaske, d.h. unterschiedliche ausgehärtete Strukturen
  - o Örtliche Brechungsindexverteilung
- Nachhärten, d.h. nachträgliche unstrukturierte Bestrahlung

Ziel der Arbeit ist dabei zusätzlich die Analyse der Beugung an strukturiert ausgehärteten Harzproben hinsichtlich der Brechungsindexverteilung.

Abbildung 3-1 visualisiert die ersten Annahmen für die Brechungsindexverteilung im Material in einem projektionsbasierten Harzdrucker. Das flüssige Harz (blassgelb) wird entlang der Z-Achse, also in der gezeigten Ebene mittels UV-Pixelmaske strukturiert bestrahlt. Gezeigt ist die örtliche Brechungsindexentwicklung vom flüssigen Harz in a) ohne Bestrahlung mit  $n_M$  in blasses Gelb bis zum durch Bestrahlung vollständig ausgehärtetem Harz mit  $n_P$  als kräftiges Orange in d). Die Zwischenschritte in Abbildung 3-1 b) und c) zeigen, dass der Brechungsindex abhängig vom Aushärtezustand im Harz nicht nur zwei diskrete Zustände annimmt, sondern ein fließender Übergang besteht. Abbildung 3-1 e) in der zweiten Pixelreihe zeigt zwei benachbarte Pixel nach einer Bestrahlung. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 3-1 f) zwei Pixel bei mehrfacher Bestrahlung. Es wird erwartet, dass mit der zusätzlichen Bestrahlung auch die Bereiche, die nicht intensiv bestrahlt werden wie bspw. die Pixelkanten, stärker aushärten und so die Pixel nicht mehr so deutlich getrennt sind. Abbildung 3-1 g) deutet die Nachhärtung an, d.h. dass nach der strukturierten Bestrahlung (orange, über eine Ecke verbundene Pixel) das Harz nochmal für ein Vielfaches der Einzelbestrahlungsdauer bestrahlt wird (dunkelorange).

### 3 Hypothesen

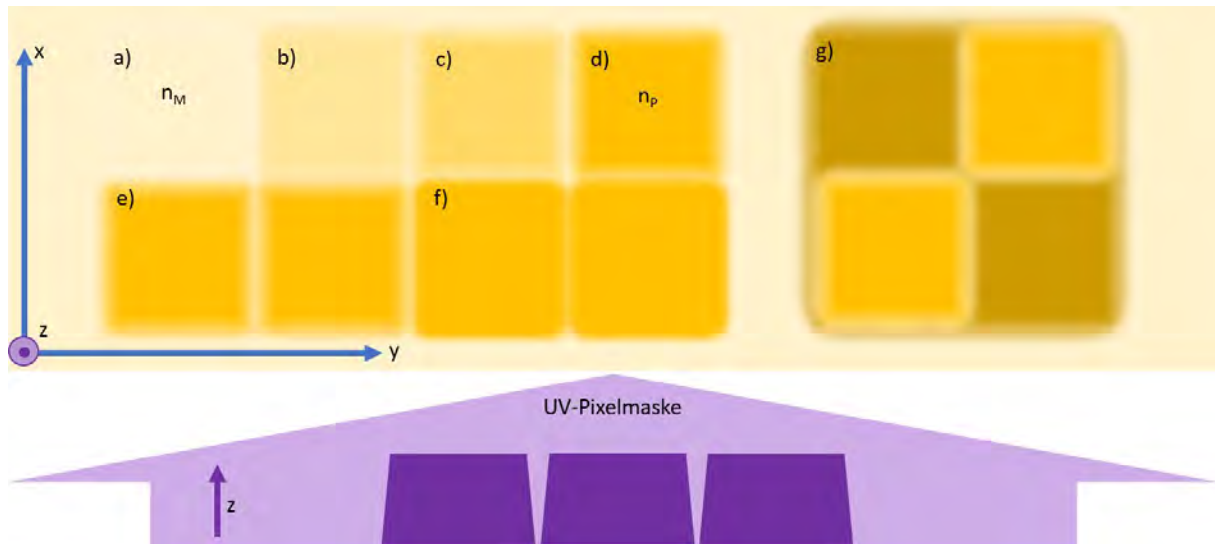


Abbildung 3-1: Visualisierung der strukturierten Mehrfachbelichtung zur groben Einordnung der erwarteten inhomogenen Brechungsindexverteilung im ausgehärteten Harz.

#### 3.1. Ursache-Wirkungs-Diagramm für den 3D-Druck optischer Komponenten

Abbildung 3-2 zeigt ein Ursache-Wirkungs-Diagramm für den P $\mu$ SL-Prozess für 3D-gedruckten optischen Komponenten. Der Grundaufbau orientiert sich dabei an einem Ursache-Wirkungs-Diagramm für einen SLM-Prozess aus der Literatur [115], wurde aber für den P $\mu$ SL-Prozess angepasst. Das Endergebnis wird von Haupteinflüssen mit teils mehrfach untergliederten Untereinflüssen beeinflusst. Viele Einflüsse, wie bspw. die Form des Bauteils, dessen Slicing oder Einsatz von Stützmaterial zielen vor allem auf die Herstellung tatsächlicher Optiken in einem Drucksystem ab. Für die Beantwortung der Forschungsfragen mit Blick auf die Aushärtekinetik und den Beugungseffekt additiv gefertigter optischer Komponenten kann die Auswahl an Parameter stark eingegrenzt werden. In der Dissertation werden daher nur die farblich hervorgehobenen Punkte detailliert betrachtet. Als abhängige Variablen sind die Harzzusammensetzung, die strukturierte Bestrahlung sowie Belichtungsstrategie orange umrahmt. Als Messgröße dient der Brechungsindex als maßgebliche optische Eigenschaft. Nicht variabel aber Teil des Aufbaus bzw. der Versuche ist ein DMD-Element als Projektionstechnologie sowie die UV-Nachhärtung zur Nachbearbeitung.

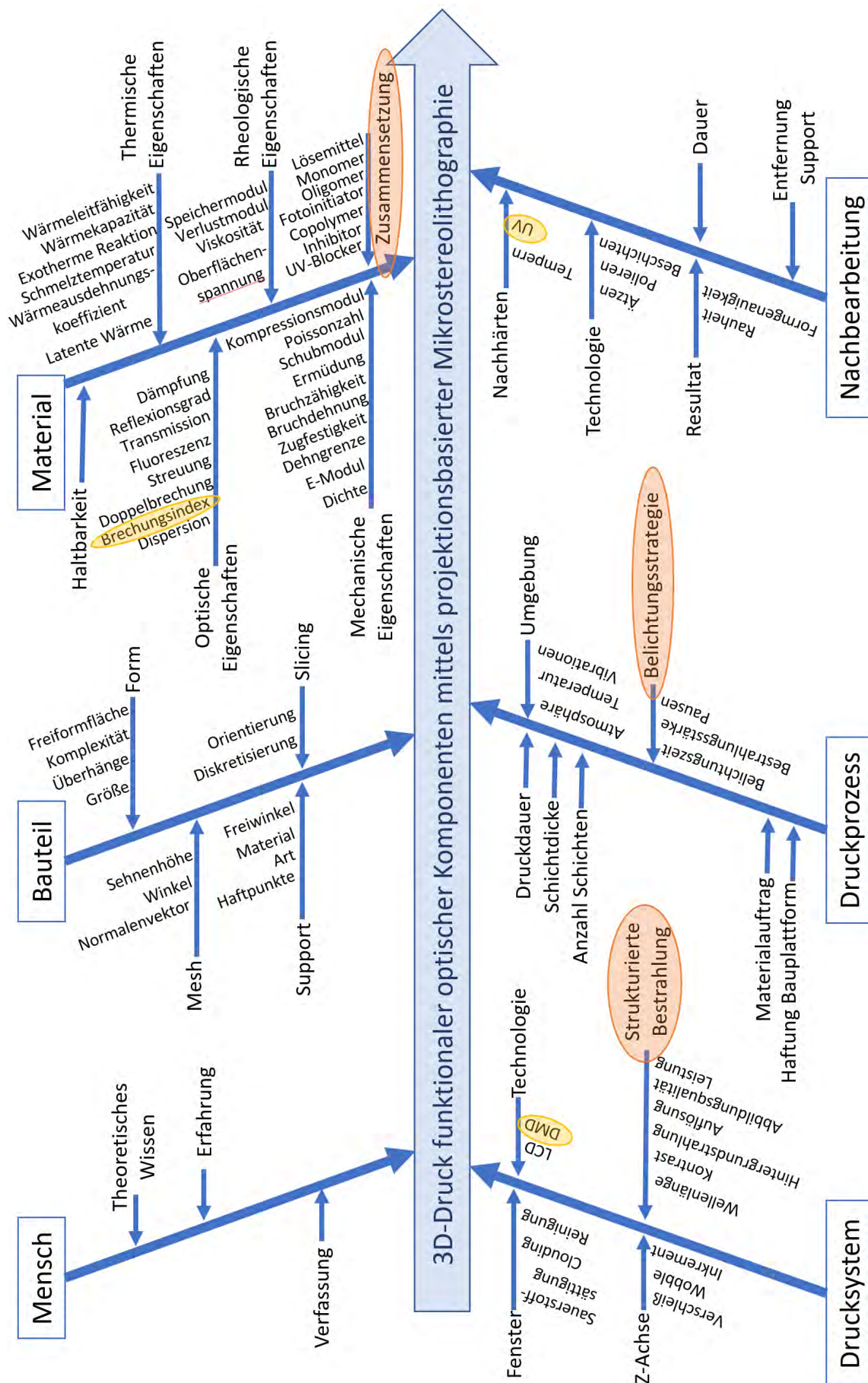


Abbildung 3-2: Ursache-Wirkungs-Diagramm für den 3D-Druck optischer Komponenten

#### 3.2. Stichpunktartige Zusammenfassung der Hypothesen zur Aushärtekinetik

Mit den visualisierten Hypothesen zur örtlichen und zeitlichen Brechungsindexentwicklung im PμSL-Druckprozess aus Abbildung 3-1 und dem Ursache-Wirkungs-Diagramm aus Abbildung 3-2 als Übersicht über die verschiedenen Einflüsse sollen in diesem Abschnitt Aussagen hinsichtlich experimenteller Überprüfung stichpunktartig zusammengefasst werden. Die Thesen sind nach Material, Prozess und Beugung gruppiert. In der Schreibweise hier bedeutet ein schräger Pfeil nach rechts oben ↗ die Erhöhung einer Größe und umgekehrt bedeutet ein schräger Pfeil nach rechts unten ↘ die Absenkung einer Größe. Der waagrechte Pfeil nach rechts → zeigt eine Folgerung an.

##### Harzzusammensetzung

- Harz mit erhöhtem UV-Aufhelleranteil
  - o Geringere Eindringtiefe:  $D_p \sim 1/[UV]$ :  $[UV] \nearrow \rightarrow D_p \searrow$
  - o Geringere Dicke:  $C_d \sim D_p$ :  $D_p \searrow \rightarrow C_d \searrow$
  - o Bessere Ortsauflösung, da UV-Strahlung lokal bleibt
- Harz ohne UV-Aufheller
  - o Sehr hohe Eindringtiefe (nur abhängig von Fotoinitiatorkonzentration)
  - o Geringe Aushärtung, da die UV-Strahlung so tief ins Material eindringt
- Harz mit erhöhter FI-Konzentration
  - o Geringere kritische Dosis:  $E_c \sim 1/[FI]^{1/2}$ :  $[FI] \nearrow \rightarrow E_c \searrow$
  - o Schnellere Aushärtung
  - o Höherer Aushärtegrad
  - o Dickere Probe
- Harz mit verringerter FI-Konzentration
  - o Erhöhte kritische Dosis:  $E_c \sim 1/[FI]^{1/2}$ :  $[FI] \searrow \rightarrow E_c \nearrow$
  - o Niedrigerer Aushärtegrad
  - o Dünnere Probe
- Die Eindringtiefe  $D_p$  hängt von den Konzentrationen des UV-Blockers  $[UV]$  und des Fotoinitiators  $[FI]$  ab:
  - o  $D_p \sim 1/[UV]$ :  $[UV] \searrow \rightarrow D_p \nearrow$  bzw.  $[UV] \nearrow \rightarrow D_p \searrow$
  - o  $D_p \sim 1/[FI]$ :  $[FI] \searrow \rightarrow D_p \nearrow$  bzw.  $[FI] \nearrow \rightarrow D_p \searrow$
  - o Hohe Eindringtiefe → geringere lokale Aushärtung (nach UV-Eintrittsfläche) ↔  
Kleines  $D_p$  → stärkere lokale Aushärtung
- Die kritische Dosis  $E_c$  hängt von der Fotoinitiatorkonzentration  $[FI]$  ab
  - o  $E_c \sim 1/[FI]^{1/2}$ :  $[FI] \searrow \rightarrow E_c \nearrow$  bzw.  $[FI] \nearrow \rightarrow E_c \searrow$
  - o  $E_c \sim T_c$ :  $E_c \searrow \rightarrow T_c \searrow$

Auf Prozessseite ergeben sich folgende Thesen:

- Bestrahlungsstärke:
  - o Je höher die Bestrahlungsstärke  $I$ , desto schneller ist die Aushärtung:  $T_c = E_c/I \rightarrow I \sim 1/T_c$ :  
 $I \searrow \rightarrow T_c \nearrow$  bzw.  $I \nearrow \rightarrow T_c \searrow$
  - o Je längere Bestrahlung bei gleicher Bestrahlungsstärke → höherer Aushärtegrad
    - Konstant für gleiche Dosis

### 3 Hypothesen

- Strukturierte Aushärtung:
  - o Mit steigender Dosis wächst der Brechungsindex lokal an
  - o Durch Hintergrundstrahlung oder Streuung härten auch entsprechend der Pixelmaske nicht bestrahlte Bereiche aus, aber durch den Intensitätsunterschied deutlich langsamer.
  - o Es zeigt sich ein Übersprechen bei Masken mit kleinen nicht bestrahlten Bereichen zwischen großen bestrahlten Bereichen und dadurch ein schlechter Kontrast
- Nachhärten
  - o Eine mit strukturierter Bestrahlung und hoher Dosis erzeugte Brechungsindexstruktur im Harz bleibt erhalten (Eingeschränkte Mobilität) bzw. Nachhärten einer Probe, die mit geringer Dosis strukturiert bestrahlt wurde, erzeugt homogeneres Material
  - o Übergänge zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen lassen sich schlecht durch Nachhärten homogenisieren, da die Vernetzbarkeit bereits ausgehärteter Bereiche reduziert ist
- Beugung
  - o Feinere Pixelmaske / Höhere Streifenfrequenz sorgt für größere Abstände der Beugungsmaxima
    - Überlagerung mit 40  $\mu\text{m}$  Struktur, welche die Pixelgröße repräsentiert
  - o Unterscheidung Transmissions- oder Phasengitter:
    - Phasengitter ergibt sich durch Brechungsindexdifferenz durch lokale Aushärtung: Intensität der 0. Ordnung schwankt periodisch
    - Transmissionsgitter ergibt sich durch höheres Streuverhalten oder Absorption in Übergangsbereichen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen: Konstante Intensität der 0. Ordnung

### 4. Materialien

In diesem Kapitel werden die Materialien, die in der Dissertation untersucht werden, vorgestellt und anhand erster Tests analysiert. Zu Beginn wird auf kommerzielle Harze eingegangen bevor dann eigene Harzmischungen mit variierenden Konzentrationen für Fotoinitiator und UV-Blocker hergestellt und charakterisiert werden.

#### 4.1. Materialien / Harze

Als Harze für die Untersuchungen kommen sowohl kommerzielle Harze als auch selbst hergestellte Harzmischungen zum Einsatz und sollen hier vorgestellt werden. Mit kommerziellen Harzen sind gebrauchsfertige Harze mit meistens unbekannter Zusammensetzung gemeint, die käuflich erworben werden können. Die eigenen Harzmischungen basieren auf einem Open Source-Harz mit bekannter Zusammensetzung und unterscheiden sich in den Anteilen des Fotoinitiators oder UV-Blockers. Die Variation der Konzentrationen der Harzzusätze sind dabei fundamental wichtig für die Analysen der Abhängigkeiten nach den Hypothesen aus Abschnitt 3.2.

##### 4.1.1. Kommerzielle Harze

Nachfolgend werden die für die Experimente verwendeten Harze kurz beschrieben. Für eine erste Einordnung sind in Tabelle 4-1 Daten für eine Auswahl von Eigenschaften, die in der Arbeitsgruppe charakterisiert wurden, aufgeführt, auf die in den Beschreibungstexten eingegangen werden.

##### **Keyence AR-M2**

Das Harz AR-M2 von Keyence wird im MJM-Drucker Keyence Agilista eingesetzt und ist damit der Kategorie Inkjet zuzuordnen. Als Inkjet-Harz weist das Keyence AR-M2 eine sehr niedrige Viskosität von ca. 50 mPas bei Raumtemperatur auf. Der Wert für die Dichte bei 20 °C musste aus Datenpunkten bei höherer Temperatur extrapoliert werden und ist deshalb als Schätzwert zu verstehen. Der Brechungsindex ist mit dem Bereich 1,486 – 1,512 am höchsten aller getesteten Harze. Prozessbedingt, d.h. beim lagenweisen Auftrag mit Aushärtung bei Überfahrt des Druckkopfs, wird das Harz für die Aushärtung während des Druckens nur sehr kurz bestrahlt. Im Drucker Keyence Agilista wird hier eine breitbandige UV-Lampe eingesetzt. Ausgehärtet tritt das Material leicht gelblich in Erscheinung wie in Abbildung 4-1 a) in der Küvette mit „K“ beschriftet (ganz links) zu sehen. Vor allem in der Draufsicht in Abbildung 4-1 b) ist die deutliche Gelbfärbung der Küvette mit AR-M2 ganz links zu den anderen Materialien erkennbar. Das Drucksystem von Keyence kann insgesamt als „Black Box“ bezeichnet werden, d.h. es sind keine Details zu Prozessparametern auslesbar oder änderbar.

##### **Detax luxaprint 3D mould**

Das Harz Detax Luxaprint 3D mould, in der Dissertation mit „Luxa“ abgekürzt, ist für den Einsatz in SLA-/ PµSL-Druckern vorgesehen, unter anderem da die Viskosität von über 700 mPas bei Raumtemperatur deutlich höher liegt und dadurch sehr hohe Temperaturen für jetbare Viskositäten erfordert. Die Dichte ähnelt mit 1,1043 g/cm<sup>3</sup> mehr den noch folgenden SLA-Harzen (Detax freeprint, PR48) als dem Inkjet-Harz AR-M2. Für die Aushärtewellenlänge ist der Bereich 375 nm – 388 nm angegeben, jedoch ist auch eine Aushärtung bei UV-Strahlung mit der Wellenlänge 405 nm möglich. Der Brechungsindexbereich startet bei 1,479 im flüssigen Zustand und endet bei 1,507 im ausgehärteten Zustand. Das Material wirkt, wie in Abbildung 4-1 a) und b) in der dritten Küvette (gekennzeichnet mit „L“) von links zu sehen, sehr klar und weist keine Färbung auf. Auch bei Bestrahlung mit einer UV-LED wie in Abbildung 4-1 c) ist keine Fluoreszenz erkennbar, sodass hier keine Beimischung von UV-

absorbierenden Zusätzen vermutet wird. Vorgesehen ist das Material für den Druck individueller Otoplastiken und ist damit biokompatibel.

### **Detax freeprint mould**

Von der gleichen Firma wie das Material Luxa besitzt das Material freeprint mould von Detax sehr ähnliche Merkmale. In der Dissertation wird das Material mit „Free“ abgekürzt. Die Viskosität ist etwas geringer als bei Luxa, jedoch ist der Brechungsindexbereich sehr ähnlich, bzw. in der hier angegebenen Genauigkeit identisch. So wird die gleiche Harzbasis, also Monomer-/Oligomermischung, für Luxa als auch Free vermutet. Free ist für SLA-Drucker mit der Aushärtewellenlänge 405 nm ausgelegt. Abbildung 4-1 a) und b) zeigt Free („F“) in der zweiten Küvette von links, das, wie auch in den restlichen Eigenschaften sehr ähnlich zu Luxa, sehr klar ist. Die Draufsicht in Abbildung 4-1 b) zeigt aber eine Blaufärbung und Abbildung 4-1 c) zeigt bei Bestrahlung mit einer UV-LED, angedeutet durch den blasslila Pfeil, eine ausgeprägte Fluoreszenz.

### **Autodesk Standard Clear Prototyping Resin (PR48)**

Das PR48-Harz von Autodesk ist für den vom selben Unternehmen vermarkteten PµSL-Drucker Ember entwickelt worden. Dabei wurde von Autodesk ein Open Source-Ansatz für Drucker und Material gewählt, sodass von Konstruktionszeichnungen über Druckparameter bis eben zur Harzzusammensetzung alle Informationen zugänglich sind. Das Harz setzt sich demnach aus folgenden Bestandteilen mit angegebenem Mischverhältnis (Massenanteil in %) zusammen:

- Oligomere:
  - o Allnex Ebecryl 8210 (39,776%)
  - o Sartomer SR 494 (39,776%)
- Reaktionsverdünner: Rahn Genomer 1122 (19,888%)
- Fotoinitiator: Esstech TPO+ (2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphineoxide) (0.4%)
- UV-Blocker: Mayzo OB+ ((2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tertbutylbenzoxazole)) (0.160%)

Das gemischte Harz ähnelt beim Brechungsindexbereich den Materialien von Detax, aber ist dabei nicht so viskos. Die Dichte ist dabei die höchste von den getesteten Harzen. In Abbildung 4-1 a) ist PR48 in der Küvette ganz rechts mit der Kennzeichnung P zu erkennen. Während bei Betrachtung quer zur Küvette das Harz PR48 im Vergleich mit den Detax-Materialien etwas gelblicher wirkt, ist in der Ansicht von oben in die Küvette in Abbildung 4-1 b) ein bläulicher Schimmer erkennbar. Gedruckte Objekte erscheinen auch eher bläulich, was mit dem enthaltenen UV-Blocker bzw. UV-Aufheller und dessen Fluoreszenz erklärt werden kann. Abbildung 4-1 c) zeigt deutlich den Fluoreszenzeffekt durch Bestrahlung der Küvetten mit UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 385 nm. Das Licht der UV-LED, angedeutet durch den blasslila Pfeil, deckt die Küvetten Free (F) und PR48 (P) nur zur Hälfte ab und sorgt vor allem bei PR48 für eine starke Fluoreszenz.

Das Ember-Drucksystem, für das PR48 entwickelt wurde, verwendet einen UV-Projektor mit der Wellenlänge 405 nm, der auch für die strukturierte Bestrahlung im SFRIM-Versuchsaufbau verwendet wird. Dadurch ist eine starke Prozessnähe gegeben. Die Bestrahlungszeiten liegen standardmäßig bei ca. 2 Sekunden bei einer Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup>.

## 4 Materialien

Tabelle 4-1 Übersichtstabelle über die getesteten kommerziellen Harze mit Messdaten zu einer Auswahl Materialparameter.

| Größe\Harz             | Keyence<br>AR-M2        | Detax<br>freeprint       | Detax<br>luxaprint       | Autodesk<br>PR48         |
|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Prozess                | Inkjet                  | SLA                      | SLA                      | SLA                      |
| Viskosität bei T25     | 50 mPas                 | 670 mPas                 | 740 mPas                 | 330 mPas                 |
| Dichte bei T20         | 1,095 g/cm <sup>3</sup> | 1,1053 g/cm <sup>3</sup> | 1,1043 g/cm <sup>3</sup> | 1,1093 g/cm <sup>3</sup> |
| Brechungsindex flüssig | 1,486                   | 1,479                    | 1,479                    | 1,476                    |
| Brechungsindex fest    | 1,512                   | 1,507                    | 1,507                    | 1,509                    |
| Erscheinungsbild       | Gelblich                | Klar                     | Klar                     | bläulich                 |

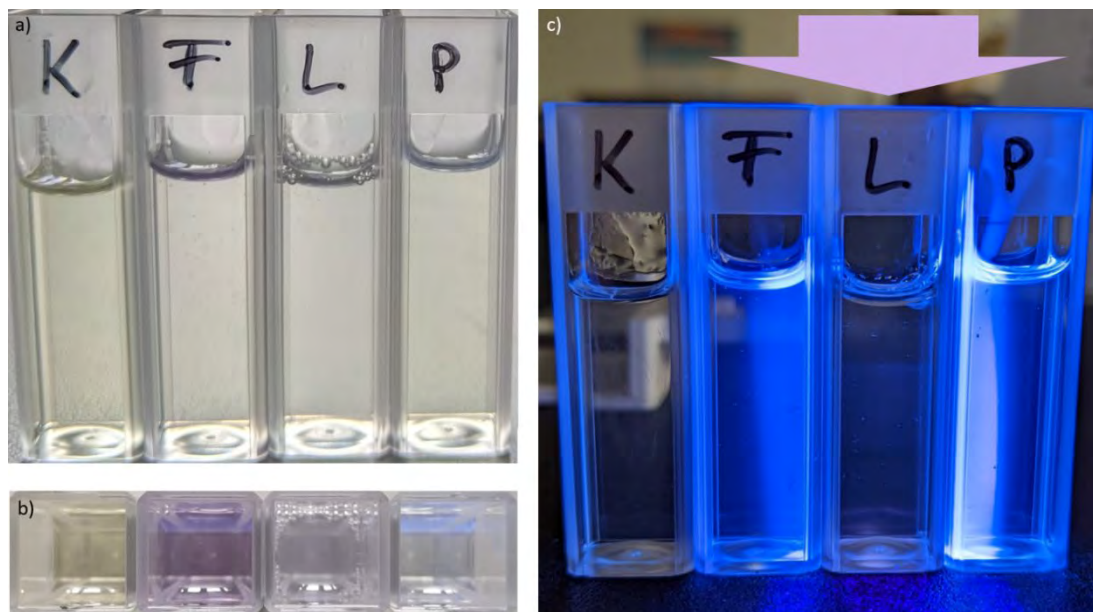


Abbildung 4-1: Visueller Vergleich der verschiedenen Harze in Küvetten. Von links nach rechts: Keyence AR-M2, Detax luxaprint 3D mould, Detax freeprint mould, Autodesk Standard Clear Prototyping Resin (PR48)

### Theoretische Brechungsindexänderung durch Vernetzung

Die Umsetzung der C-Doppelbindungen zu Einfachbindungen bei der Polymerisation aber auch die sich durch Vernetzung verändernde Dichte sind die physikalische Basis für die Brechungsindexänderung während der Fotopolymerisation. Zur Überprüfung kann demnach die Struktur- und/oder Skelettformel der Harzbestandteile für die Berechnung des Brechungsindex nach der spezifischen Refraktion herangezogen werden.

Durch die vorhandene Skelettformel von Sartomer SR 494 LM (siehe Abbildung 2-14) als eines der Oligomere in PR48 und mit weiteren Datenblattangaben, wie der molaren Masse und Dichte, kann beispielhaft der theoretische Brechungsindex abgeschätzt werden. Das in Abbildung 2-14 dargestellte Molekül zeigt vier „Arme“, die über ein C-Atom in der Mitte verbunden sind. Zählt man die Anzahl der Baugruppen mit ihrer molaren Refraktion nach Lorentz-Lorenz aus Tabelle 2-3 wie in Gleichung (4-1) gezeigt zusammen, ergibt sich  $R_{LL,M} = 129,87 \text{ cm}^3/\text{mol}$  als molare Refraktion für das flüssige, nicht ausgehärtete Oligomer Sartomer SR 494 LM:

$$\begin{aligned}
 R_{LL,M} &= 1(>C<) + 14(-CH_2-) + 4(>C=O) + 8(-O-) + 4(-CH_3) + 4(C=C) \\
 &= 1 * 2,58 + 14 * 4,649 + 4 * 4,787 + 8 * 1,587 + 4 * 5,644 + 4 * 1,65 \\
 &= 129,87 \text{ cm}^3/\text{mol}
 \end{aligned}
 \quad (4-1)$$

Die Skelettformel lässt über die jeweilige molare Masse der beteiligten Atome auch die molare Masse  $M$  des Moleküls berechnen, die mit  $M_{\text{berechnet}} = 528,551 \text{ g/mol}$  auch von der unpräzisen Datenblattangabe  $M_{\text{Datenblatt}} > 500 \text{ g/mol}$  gedeckt wird. Mit der Dichte von  $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$  kann das molare Volumen berechnet werden, sodass dann eingesetzt in Gleichung ( 2-21 ) sich für Sartomer SR 494 LM der Brechungsindex von  $n_{LL,M} = 1,4722$  nach Lorentz-Lorenz ergibt. Der Index „M“, zusätzlich zu „LL“ für Lorentz-Lorenz, steht für „Monomer“, d.h. es gibt dort keine Vernetzung zu anderen Molekülen an den Enden des Moleküls.

Weiterhin für das Beispiel Sartomer SR 494 LM zeigt Gleichung ( 4-2 ) die Brechungsindexentwicklung bei abnehmender Anzahl Doppelbindungen, also für immer stärkere Vernetzung. Der Index beschreibt das Stadium als Polymer „P“ mit der Anzahl Vernetzungen „1“ – „4“. Für die Berechnung der jeweiligen Brechungsindizes wurde zur Verdeutlichung des Einflusses der Doppelbindungen auf den Brechungsindex jeweils dieselbe Dichte aus dem Datenblatt verwendet und somit der Schrumpf vernachlässigt.

$$\begin{aligned}
 R_{LL,P1} &= R_{LL,M} - 1(C = C) = 129,87 - 1,65 = 128,22 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \Rightarrow n_{LL,P1} = 1,4652 \\
 R_{LL,P2} &= R_{LL,M} - 2(C = C) = 129,87 - 3,30 = 126,57 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \Rightarrow n_{LL,P2} = 1,4583 \\
 R_{LL,P3} &= R_{LL,M} - 3(C = C) = 129,87 - 4,95 = 124,92 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \Rightarrow n_{LL,P3} = 1,4514 \\
 R_{LL,P4} &= R_{LL,M} - 4(C = C) = 129,87 - 6,60 = 123,27 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \Rightarrow n_{LL,P4} = 1,4445
 \end{aligned}
 \tag{ 4-2 }$$

Der Brechungsindex der Rohmaterialien wird in Abschnitt 4.1.2 analysiert. Eine erste Messung mit  $n_{SR494} = 1,47153$  (vgl. Tabelle 4-2) ergibt eine gute Übereinstimmung. Dadurch, dass es im Datenblatt als Oligomer aufgeführt wird, kann bereits eine Verkettung einer geringen Anzahl der konstitutionellen Repetiereinheit vorliegen, sodass es hier schon zu leichten Verschiebungen des Brechungsindex in der Messung kommt.

Bei bekannter Skelettformel kann die Berechnung analog auch für andere Harzbestandteile berechnet werden. Teilweise sind aber nur für einzelne Bestandteile oder ähnliche Moleküle die Skelettformeln bekannt, sodass es auch zu Abweichungen kommt. Bspw. kann für Ebecryl über das Sicherheitsdatenblatt auf einen Hauptbestandteil geschlossen werden, dessen Brechungsindex mit 1,4795 aber geringer ausfällt, als die Rohmessung in Tabelle 4-2. Hier können weitere Bestandteile den Brechungsindex noch modifizieren.

Mit der Berechnung des Brechungsindex nach Lorentz-Lorenz über die Beiträge der einzelnen Bausteine mit jeweiliger molarer Refraktion und der Dichte, können die in ersten Messungen festgestellten Brechungsindexanstiege während der Aushärtung grob eingeordnet werden. Mit zunehmender Aushärtung werden die C-Doppelbindungen in den Monomeren bei der Verkettung zu einfachen Bindungen umgewandelt. Damit fällt der zusätzliche Beitrag der C-Doppelbindung zur gesamten molaren Refraktion wie in den Gleichungen ( 4-2 ) gezeigt weg, sodass sich der Brechungsindex reduziert. Da mit zunehmender Vernetzung aber die Dichte des gesamten Materials zunimmt, steigt dadurch der Brechungsindex wieder an. Zwar sind C-Doppelbindungen kürzer als einfache Bindungen, sodass das molare Volumen der einzelnen Monomergruppe sogar zunimmt, jedoch packen verkettete Moleküle durch die kovalente Bindung dichter und sorgen so für eine globale Dichtezunahme im Material. Im Abschnitt Brechungsindex in den Grundlagen 2.6.1 wurde die

Dichtezunahme auch in der Literatur als dominanter Einfluss auf den gesamten Brechungsindex diskutiert [101].

Mit den Daten aus Gleichung ( 4-2 ) zeigt Abbildung 4-2 die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Anzahl Doppelbindungen in der Sartomer-Grundeinheit, also dem Vernetzungsgrad und einem angenommenen Volumenschumpf bzw. Dichtezunahme in Prozent. Die gestrichelten Linien stellen dabei interpolierte Isolinien mit gleichem Brechungsindex gemäß der Farbskala dar. Die durch interpolierte Werte geschlossene schiefe Ebene im 3D-Koordinatensystem wurde zur einfacheren Visualisierung gewählt, sodass auch zwischen den diskreten Werten für die Anzahl Doppelbindungen Datenpunkte vorhanden sind, obwohl der Zustand nicht möglich ist. Ein Kreuzen der Isolinien bedeutet eine Brechungsindexänderung.

Während mit einer Abnahme der Anzahl Doppelbindungen der Brechungsindex abnimmt (blau gepunktete Linie von  $n_M$  zu  $n_{P4}$ ), steigt der Brechungsindex, wie bereits erwähnt, über die Dichtezunahme an (Strichpunktlinie). Die rote Linie als Verbindung der Vernetzungszustände (Kreise) ist ein denkbarer Brechungsindexverlauf während der Aushärtung mit insgesamt leicht steigendem Brechungsindex. Nur der erste Datenpunkt im unvernetzten Zustand ( $n_M$ ) basiert dabei auf Messdaten, während der Verlauf bis zum letzten Datenpunkt unter der Annahme der Brechungsindexsteigerung über die Aushärtung hinweg frei angenommen wurde. Für ein vollständig ausgehärtetes Polymer mit reinem Sartomer SR 494 LM als Ausgangsmaterial ist weder die Dichte noch der Brechungsindex bekannt.

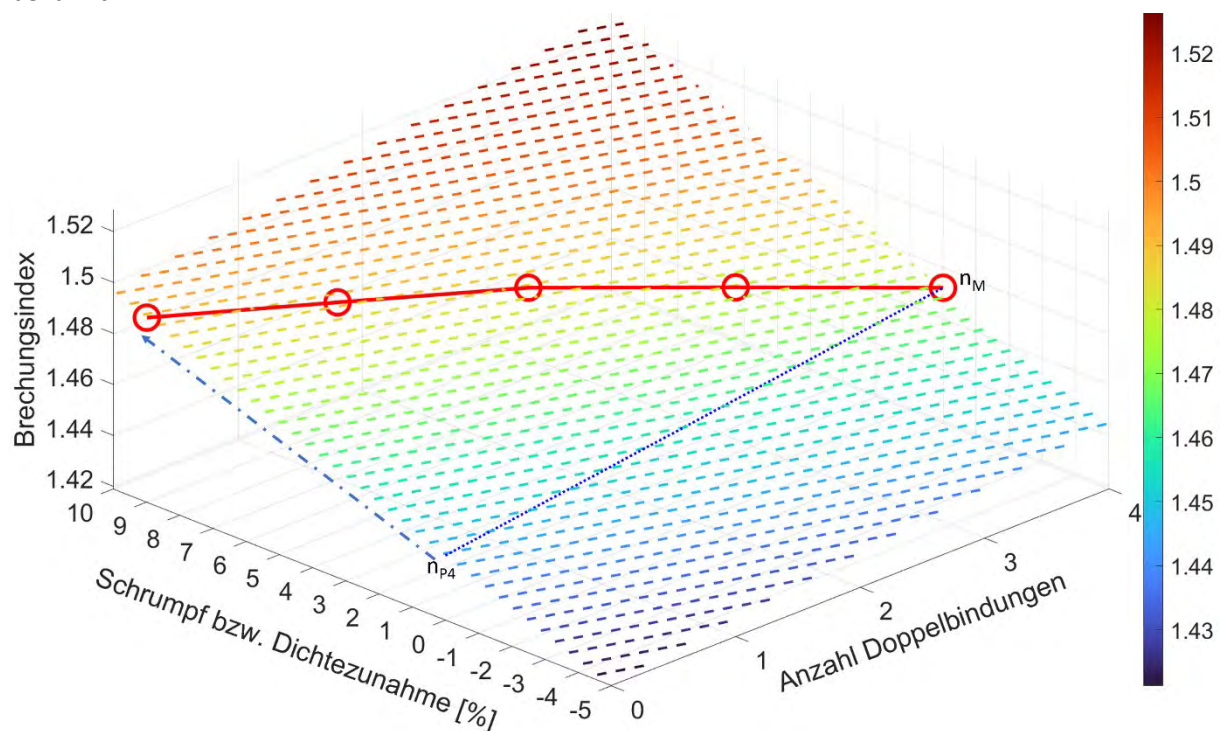


Abbildung 4-2: Visualisierung eines möglichen Verlaufs des Brechungsindex während der Aushärtung mit Abnahme der Anzahl Doppelbindungen bei gleichzeitiger Dichtezunahme. Das Kreuzen der Isolinien mit gleichem Brechungsindex zeigt einen insgesamt ansteigenden Brechungsindex für die rote, durchgezogene Linie von rechts nach links.

#### 4.1.2. Eigene Harzmischungen

Durch die bekannte Zusammensetzung stellt das PR48 die Basis für eigene Harzmischungen dar. Die genannten Hauptbestandteile (Oligomere Ebecryl 8210 und Sartomer SR494 bzw. Reaktionsverdünner Genomer 1122TF) konnten von den jeweiligen Herstellern beschafft werden. In der weiteren

Dissertation wird nur der Name der Materialien ohne Nummer genannt. Aufgrund von Importbeschränkungen konnte dabei für den Reaktionsverdünner nur die Variante mit Zusatz TF (Rahn Genomer 1122TF) beschafft werden, die sich laut Herstellerangaben nur durch den Verzicht auf Zinn in den Randgruppen vom im Datenblatt angegebenen Material unterscheidet. Der Fotoinitiator TPO+ und UV-Blocker Mayzo OB+ wurden von Sigma Aldrich (Merck) bezogen. Der Hersteller des UV-Blockers Mayzo OB+ bezeichnet sein Produkt als UV-Aufheller, jedoch werden in der Dissertation beide Begriffe gleichwertig verwendet. Abgeleitet aus den stichpunktartigen Hypothesen zur Abhängigkeit der Harzzusammensetzung in Abschnitt 3.2 hinsichtlich der Auswirkung auf die Aushärtekinetik, wird der Einfluss des Fotoinitiators und des UV-Blockers untersucht.

Nach Beschaffung der Ausgangsmaterialien wurden für die Hauptbestandteile einzeln der Brechungsindex bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 zu sehen. Von den Rohmaterialien hat Ebecryl den höchsten Brechungsindex und der Reaktionsverdünner Genomer den niedrigsten Brechungsindex. Anschließend wurden erste Mischungen (< 10 ml) händisch gemischt und wiederum der Brechungsindex bestimmt. Mischt man die Bestandteile gemäß ihrer Zusammensetzung im Originalharz PR48 zusammen, ergeben sich Mischbrechungsindizes („effective medium“). In der Tabelle sind die gemischten Bestandteile farblich hervorgehoben. So sind bei Mischung 2 Ebecryl mit Genomer vermischt. Da Ebecryl mit 40 % einen doppelt so hohen Masseanteil der Harzbasis in PR48 hat, als Genomer mit nur 20 %, beträgt das Mischungsverhältnis der Komponenten in Mischung B 2/3 Ebecryl zu 1/3 Genomer. Analog zum Mischungsverhältnis wird für den, in Klammern in Tabelle 4-2 angegebenen, erwarteten Brechungsindex die Brechungsindizes der Rohmaterialien in entsprechendem Verhältnis verrechnet. Durch das geringe Mischungsvolumen und den dadurch größeren relativen Fehlern beim Abwiegen für die ersten Mischungen werden Übereinstimmungen aus Messwert und berechnetem Wert bis teilweise auf die vierte Dezimalstelle erreicht. Mischung 5 aus Tabelle 4-2 fügt zu den Hauptbestandteilen noch den UV-Blocker hinzu, der den Brechungsindex der Mischung noch leicht erhöht. Da der UV-Blocker pulverförmig ist, kann kein Roh-Brechungsindex ermittelt werden. Um keine Aushärtung durch ungewollte UV-Bestrahlung auszulösen, wurde für die Probemischungen kein Fotoinitiator hinzugefügt.

*Tabelle 4-2: Brechungsindex für Hauptbestandteile PR48. Für die Materialien in der ersten Spalte sind in Klammer die Masseanteile aus dem Datenblatt von PR48 genannt. Die mit \* versehenen Werte beziehen sich dabei auf die Harzbestandteile ohne Zusätze (Fotoinitiator, UV-Blocker). Die Werte in Klammer für die Brechungsindexangaben sind der erwartete Wert, berechnet aus den Rohwerten (Spalte 2) und dem Mischungsverhältnis.*

| Material<br>(Gewichts-<br>prozent in<br>PR48) | Roh     | Mischung A<br>(Vorhersage) | Mischung B<br>(Vorhersage) | Mischung C<br>(Vorhersage) | Mischung D<br>(Vorhersage) | Mischung E |
|-----------------------------------------------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| Ebecryl<br>(40 %*)                            | 1,48130 | 1,47724<br>(1,47642)       | 1,47196<br>(1,47334)       |                            | 1,47176<br>(1,47266)       | 1,47263    |
| Sartomer<br>(40 %*)                           | 1,47153 |                            |                            | 1,46675<br>(1,46689)       |                            |            |
| Genomer<br>(20 %*)                            | 1,45761 |                            | 1,47196<br>(1,47334)       |                            |                            |            |
| Mayzo<br>(0,16 %)                             |         |                            |                            |                            |                            |            |

### Harzvarianten

Für die Analyse der örtlichen und zeitlichen Brechungsindexentwicklung im PμSL-Prozess werden eigene Harzmischungen mit variierenden Konzentrationen der Harzzusätze (Fotoinitiator, UV-Blocker) hergestellt. Als Referenzmischung („Own48“) wird die Zusammensetzung des originalen PR48 genutzt. Für den Einfluss des UV-Blockers wird eine Mischung gänzlich ohne UV-Blocker („0x UV“) und eine Mischung mit doppeltem UV-Blockeranteil („2x UV“) gemischt. Analog dazu wird für den Fotoinitiator eine Mischung mit doppeltem Fotoinitiatoranteil („2x FI“) als auch halbierten Fotoinitiatoranteil („0,5x FI“) hergestellt, da für die Aushärtung nicht auf den Fotoinitiator verzichtet werden kann.

Für jede Mischung werden 35 g als Zielgewicht definiert. Da die Anteile der Oligomere und des Reaktivverdünners nicht variiert werden, ist der erste Schritt 210 g der Grundmischung herzustellen. Dazu werden die einzelnen Harzbestandteile Ebecryl, Sartomer und Genomer in einem Becherglas auf einer Feinwaage (Gram FV-120) eingewogen. Das gesamte Zielgewicht überschreitet die Kapazität der Waage von 120 g sodass die Grundmischung in mehreren Schritten hergestellt werden muss. Dabei werden jeweils anteilige Mischungen hergestellt um beim Umfüllen durch Rückstände das Mischungsverhältnis nicht zu verändern. Das Vorgehen war dabei:

- Waage nullen
- Becherglas 3x wiegen
- Waage mit Becherglas nullen
- Harzbestandteile einfüllen
  - o Rahn Genomer 1122TF bis 10 % zum Zielgewicht (14 g) eingießen
  - o Rahn Genomer 1122TF mit Milliliterspritze bis 1% zum Zielgewicht hinzugeben
  - o Rahn Genomer 1122TF mit Mikroliterpipette auf Zielgewicht hinzugeben
  - o Abweichung vom Zielgewicht notieren (Absolutgewicht)
  - o Becherglas mit Harzkomponente entnehmen
  - o Waage nullen
  - o Gesamtgewicht wiegen
  - o Wiederholung für Sartomer SR 494 (Zielgewicht 28 g)
  - o Wiederholung für Allnex Ebecryl 8210 (Zielgewicht 28 g)
- Durchmischung der Bestandteile mittels Ultraschallhomogenisierer (2500 J / 24 s)
- Umschütten in ein größeres Becherglas zur Sammlung

Da identische Mischungen hergestellt werden sollen, wird das Becherglas nach dem Umschütten in ein größeres Becherglas nicht gereinigt.

Tabelle 4-3 zeigt die einzelnen Mischungen der Hauptbestandteile und das Zusammenführen zur Gesamtmischung. Während bei Mischung #1 für die Bestandteile SR 494 und Genomer 1122TF das Gewicht leicht unterhalb des jeweiligen Zielgewichts lag, wird bei den restlichen Mischungen bei allen Bestandteilen das Zielgewicht leicht überschritten. Die Herausforderung an der Stelle besteht darin, dass durch die teils hohe Viskosität der Harzbestandteile, die Materialien nur bedingt pipettierfähig sind und selbst der kleinste erzeugbare Tropfen mehrere zehn Milligramm wiegt. In der Gesamtmischung gleichen sich die Defizite und Sufizite stellenweise aus, wobei insgesamt das Zielgewicht leicht überschritten wird. In den ebenfalls gezeigten Anteilen an der Gesamtmischung zeigt sich aber, dass das gewünschte Mischungsverhältnis von 40:40:20 für Ebecryl 8210, SR 494 und Genomer 1122TF sehr gut erreicht wird. Während sich in der Originalmischung für PR48 die Oligomere und der Reaktivverdünner die Masseanteile mit bspw. 39,776% für Ebecryl auf die Gesamtmischung

beziehen, beträgt das Mischungsverhältnis der Harzbestandteile ohne Zusätze 40 % Ebecryl zu 40 % Sartomer zu 20 % Genomer.

Das Gewicht des Becherglases vor jeder Mischung ist der Mittelwert aus drei Messungen, sodass die Schwankungen von Messung zu Messung bewertet werden kann. Nur bei einer der Wiederholungsmessungen des Becherglases vor einer neuen Mischung liegt die Standardabweichung der Messwerte mit 0,4 mg über der Wiederholgenauigkeit der Waage ( $\pm 0,2$  mg). Die Gewichte für das Einfüllen der Harzbestandteile sind einzelne Werte um die Nullung zu wahren und daher ohne Aussage zur Statistik. Das Kontrollgewicht nach vollständigem Hinzufügen eines Harzbestandteils ergibt nur bei einer der Messungen eine größere Abweichung ( $-0,5$  mg) als die Wiederholgenauigkeit der Waage. Nach dem Entleeren der Teilmischung in ein größeres Becherglas für die Gesamtmischung wurde das Becherglas nicht gereinigt, sodass ein Rest der vorherigen Mischung noch zurückblieb.

Die Durchmischung aller Harzbestandteile wurde mit dem Ultraschallhomogenisierer Hielscher UP400St durchgeführt. Für das Gerät sind mehrere sogenannte Sonotroden unterschiedlicher Durchmesser verfügbar. Eine Sonotrode ist ein anschraubbarer Schwingstab aus Metall mit zylindrischem Körper am Ende, der in das zu mischende Material eintaucht. In den großen Bechergläsern wurde überwiegend mit der Sonotrode mit einem Durchmesser von 22 mm gearbeitet. Die Sonotrode taucht etwa 10 mm in das Harz ein und wird dann mit 24,7 kHz in Schwingung versetzt. Abbildung 4-3 a) zeigt die Sonotrode (Metallstab von oben) in der Flüssigkeit im Becherglas während eines Mischvorgangs. Die Schwingung, bzw. die Ultraschallabstrahlung ergibt an der Sonotrode eine Art Strahl, der bis zum Boden des Becherglases reicht und dort radial zur Seite abgelenkt wird (siehe blauer Pfeil), sodass eine Art torusförmiger Vortex entsteht, der so für eine turbulente Durchmischung der Flüssigkeit sorgt. Die Amplitude und Leistung können eingestellt werden. Das Gerät besitzt dabei eine automatische Abschaltung bei Erreichen einer bestimmten Zeit oder eingebrachten Energie. Für die Harzmischungen wurde das Energielimit als Stoppbedingung des Mischvorgangs gewählt, da die Eintauchtiefe nur visuell justiert werden konnte und bei leicht variierender Eintauchtiefe bei zeitlicher Steuerung unterschiedliche Mischungsergebnisse erwartet wurden. Im Nachhinein hat sich herausgestellt, dass sich durch das eingestellte Energielimit gleiche Mischungsdauern ergeben haben. Jede Teilmischung wurde mit 2500 Joule (ca. 24 Sekunden) gemischt, die Gesamtmischung im größeren Becherglas wurde mit 5000 Joule (ca. 46 Sekunden) vermischt. Die gelbliche Färbung in Abbildung 4-3 kommt von der Beleuchtung unter Gelbfolie um die Harze während des Mischvorgangs vor UV-Strahlung zu schützen.

Tabelle 4-3 Grundmischung der Hauptbestandteile aus drei Teilmischungen

|                     | Becherglas<br>[g]  | Allnex Ebecryl<br>8210 [g] | Sartomer<br>SR 494 [g] | Rahn Genomer<br>1122TF [g] | Gesamt<br>[g]                 |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Basismischung<br>#1 | 45,1649            | 28,0002                    | 27,9942                | 13,9972                    | 69,9916                       |
| Basismischung<br>#2 | 46,3100            | 28,0114                    | 28,0034                | 14,0025                    | 70,0173                       |
| Basismischung<br>#3 | 46,2529            | 28,0053                    | 28,008                 | 14,0014                    | 70,0147                       |
| Gesamt<br>(Anteil)  | Danach:<br>46,1103 | 84,0169<br>(40,004 %)      | 84,0056<br>(39,998 %)  | 42,0011<br>(19,998 %)      | 209,0782<br>(abzgl. Glasrest) |

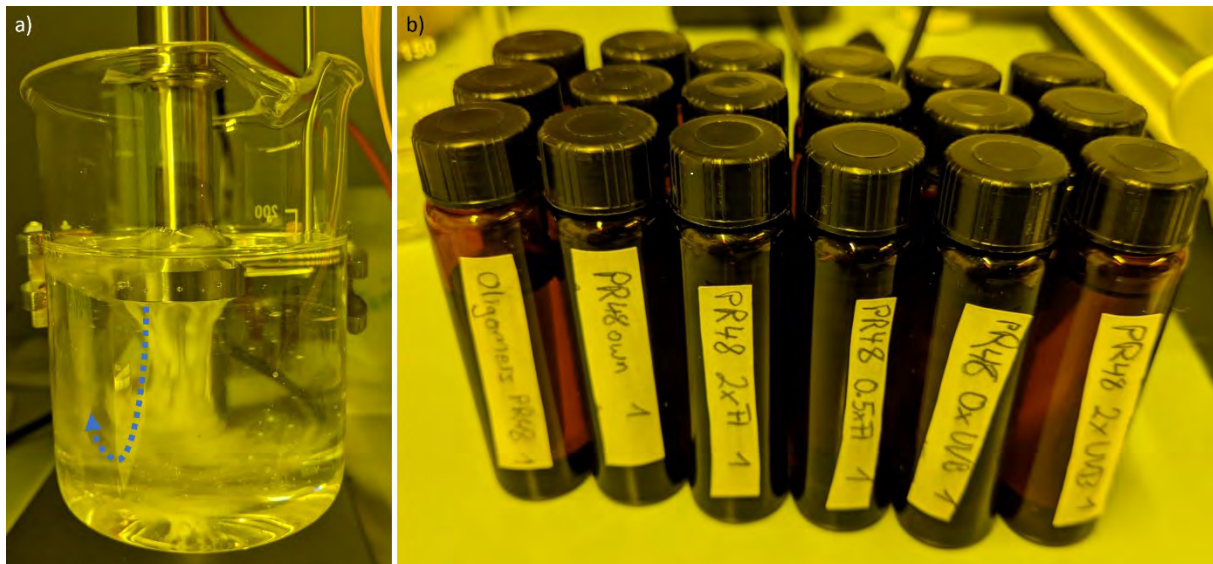


Abbildung 4-3: Herstellung der eigenen Harzmischungen. A) Mischung der Harzbestandteile in einem Becherglas mittels Ultraschallhomogenisierer; b) Befüllte Braunglasgefäße mit den unterschiedlichen Harzvarianten.

Für die spezialisierten Mischungen wurden die jeweiligen Anteile der Zusätze angepasst (bspw. 2x FI: 0,8 % statt 0,4 % für den Fotoinitiatoranteil) und demnach der Anteil der Oligomerbasis reduziert oder erhöht. Tabelle 4-4 zeigt die Messwerte und finale Zusammensetzung für die Harzvarianten. Zielgewicht für die Hauptbestandteile für jede Charge ist 35 g, das aus der großen Mischung in kleine Bechergläser abgewogen wird. Mit dem jeweils dreimal gemessenen Gewicht der Oligomermischung im Becherglas ergeben sich aus den Zielverhältnissen die Sollwerte für das Gewicht der Zusätze (erste Zahl im Feld). Da die Zusätze in Pulverform vorliegen, wird Wägepapier verwendet, auf das mit einem Spatel der Fotoinitiator oder UV-Blocker bestmöglich nahe des Zielgewichts aufgebracht wird (zweite Zahl im Feld). Anschließend wird das Pulver vom Wägepapier in das Becherglas gegeben und das neue Gesamtgewicht dreimal gemessen. Anschließend wird das Vorgehen mit dem anderen Zusatz wiederholt und für alle Proben durchgeführt. Das mehrmalige Wiegen des jeweiligen Becherglases vor und nach den einzelnen Zusätzen erlaubt das überprüfen, ob der Zusatz richtig eingewogen wurde (dritte Zahl in Feld). Bei den Kontrollwerten fällt auf, dass die tatsächlich dem Becherglas hinzugefügte Menge des jeweiligen Zusatzes höher ausfällt als noch auf dem Wägepapier. Vor allem für die Own48-Mischung kommt es so zu einem deutlich höheren UV-Blockeranteil als gewünscht und eingewogen. Mit der Wiederholgenauigkeit der Waage muss bei den Verhältnissen eine mögliche Schwankung um  $\pm 0,0017$  % bedacht werden. Unter diesem Aspekt werden die meisten Sollwerte gut getroffen.

Gemischt wurden die Mischungen wieder mit dem Ultraschallhomogenisierer. Anfangs wurde jede Mischung mit ca. 2500 J (24 s) gemischt. Da die pulverförmigen Zusätze nur schwer löslich sind, wurde jeweils nochmals mit ca. 2000 J (12 s) mit einer anderen Sonotrode (14 mm Durchmesser) gemischt. Durch die torusförmigen Wirbel im Becherglas haben sich teilweise Partikel am Rand des Becherglases unten abgesetzt. Am nächsten Tag wurde nach gründlichem Umrühren, um die am Rand abgelagerten Partikel wieder zu durchmischen, nochmals mit der Sonotrode mit 22 mm Durchmesser für nochmals 2000 J gemischt. Zu Testzwecken wurde die Harzvariante „2x FI“ mit weiteren 2000 J gemischt. Beim Tausch des zu mischenden Becherglases wurde die Sonotrode gründlich abgewischt und mit Isopropanol gereinigt. Nach der Durchmischung wurde jede Harzvariante in Braunglasbehälter abgefüllt um die fotosensitiven Harze vor Aushärtung bei Umgebungslicht zu schützen. Die jeweils ca. 35 g bzw. ca. 32 ml verteilen sich dabei auf je drei Braunglasbehälter mit je etwas mehr als zehn Milliliter. Die drei Gefäße pro Harzvariante haben den Vorteil gegenüber einem größeren Gefäß, dass

im Falle einer Kontamination oder UV-Exposition des Materials in einem der Behälter, die Experimente mit der identischen Mischung aus einem zweiten bis dahin ungeöffneten Behälter fortgesetzt werden können. Die fertig abgefüllten Braunglasbehälter sind in Abbildung 4-3 b) zu sehen. Von jeder Harzvariante stehen drei Gefäße hintereinander. Als sechste Harzvariante im Bild ganz links ist die reine Oligomermischung ohne Zusätze abgefüllt, sodass hier entweder eine weitere Harzvariante gemischt oder eine der bekannten Harzvarianten mit der gleichen Basismischung hergestellt werden kann.

Tabelle 4-4: Ergebnisse vom Einwiegen der Harzbestandteile zur Herstellung der Harzvarianten Own48, 2xFl, 0,5xFl, 0xUV und 2xUV

| Bestandteile / Harzvariante | Basismischung [g]  | Fotoinitiator [g]<br>Esstech TPO+                                      | UV-Blocker [g]<br>Mayzo OB+                                            |
|-----------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                             | Soll 35 g          | Soll / gewogen / Kontrolle                                             | Soll / gewogen / Kontrolle                                             |
| Own48                       | 35,009 (99,422 %)  | 0,1408 / 0,141 / -<br>(0,4 % / 0,4 %)                                  | 0,0563 / 0,0565 / <b>0,0624</b><br>(0,16 % / 0,16 % / <b>0,177 %</b> ) |
| 2xFl                        | 34,9996 (99,035 %) | 0,2827 / 0,2824 / <b>0,282</b><br>(0,8 % / 0,799 % / <b>0,798 %</b> )  | 0,0565 / 0,0565 / <b>0,0592</b><br>(0,16 % / 0,16 % / <b>0,167 %</b> ) |
| 0,5xFl                      | 35,0002 (99,638 %) | 0,0703 / 0,0706 / <b>0,0703</b><br>(0,2 % / 0,201 % / <b>0,2 %</b> )   | 0,0562 / 0,0561 / <b>0,0569</b><br>(0,16 % / 0,16 % / <b>0,162 %</b> ) |
| 2xUV                        | 35,0105 (99,274 %) | 0,1411 / 0,1413 / <b>0,1419</b><br>(0,4 % / 0,401 % / <b>0,402 %</b> ) | 0,1128 / 0,1129 / <b>0,1142</b><br>(0,32 % / 0,32 % / <b>0,324 %</b> ) |
| 0xUV                        | 35,0067 (99,598 %) | 0,1406 / 0,1405 / <b>0,1415</b><br>(0,4 % / 0,4 % / <b>0,402 %</b> )   | 0                                                                      |

Mit den Harzvarianten aber auch den kommerziellen Harzen wurden dann erste charakterisierende Tests durchgeführt.

### 4.2. Vorgelagerte Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden charakterisierende Messungen zu den kommerziellen Harzen und den selbstgemischten Harzvarianten vorgestellt. Bis auf die Messungen im Digitalrefraktometer (Unterabschnitte 4.2.1 und 4.2.2) sind alle Proben oder Messungen in dem Versuchsaufbau im Rahmen der Untersuchung der zeitlichen bzw. örtlichen Brechungsindexentwicklung entstanden, der in Kapitel 5 vorgestellt wird. Da sich die spätere Analyse auf die zeitliche Entwicklung des Brechungsindex unter flächiger Bestrahlung konzentriert, werden die Ergebnisse zum finalen Brechungsindex nach der Aushärtung, zur Dispersion, Dicke und Startverzögerung zwischen UV-Bestrahlung und Brechungsindexanstieg als Harzcharakterisierung vorgelagert in diesem Abschnitt behandelt.

#### 4.2.1. Referenzmessungen im Digitalrefraktometer

Die selbstgemischten Harzvarianten wurden für Referenzwerte mit dem Digitalrefraktometer DR6300-T von Krüss vermessen. Das Digitalrefraktometer misst dabei den Brechungsindex  $n_D$  bei 589,6 nm und bietet eine Temperierung der Materialien, sodass der Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden kann.

Die Temperaturabhängigkeit ist dahingehend interessant, da die Harze in den späteren Versuchen Schwankungen der Raumtemperatur unterliegen können und so die Messwerte beeinflusst werden können. Bei der Messung wird auch die Homogenität über die verschiedenen Braunglasgefäße derselben Mischung getestet. Für den flüssigen Zustand der Harze werden für jede Messreihe 0,3 ml Harz in die Messöffnung gegeben und vom Gerät temperiert. Nach Erreichen der Solltemperatur

(20 °C, 30 °C, 50 °C) wird 30 s gewartet, bis die erste Messung gestartet wird. Von jedem Harz werden bei jeder Temperatur 3 Messungen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend statistisch zusammengefasst (Mittelwert, Standardabweichung). Die Werte für die verschiedenen Braunglasgefäße, aber gleicher Harzvariante, werden wiederum zu einem Mittelwert zusammengefasst und über die Standardabweichung bewertet. Die temperaturabhängigen Brechungsindexwerte für die fünf Harzvarianten sind in Tabelle 4-5 dargestellt. Die Standardabweichung über mehrere Gefäße hinweg liegt innerhalb der Genauigkeit des Digitalrefraktometers ( $2E-05$ ), sodass die Harzvarianten über die verschiedenen Gefäße als homogen angesehen werden können. Die Harzvarianten unterscheiden sich leicht im Brechungsindex. Dabei liegt die Variante Own48, die das originale Mischungsverhältnis der Zusätze Fotoinitiator und UV-Blocker aufweist (mit geringer Abweichung), vom Brechungsindex her, mittig zu den Varianten. Die Varianten mit geringeren Zusatzkonzentrationen (0xUV, 0,5xFl) haben einen geringeren Brechungsindex während für die Varianten mit verdoppelter Zusatzkonzentration (2xFl, 2xUV) der Brechungsindex höher als bei der Standardmischung liegt.

An die Daten der drei Temperaturen werden jeweils Geraden gefittet. Die Steigungswerte und Y-Achsenabschnittswerte (Offset) sind ebenfalls in Tabelle 4-5 angegeben. Die Steigung fällt sehr ähnlich aus, was sich auch in der Standardabweichung über alle Steigungswerte mit  $8.71e-06$  bemerkbar macht. Einzig für Variante 2xFl fällt die negative Steigung etwas stärker aus. Für alle gefitteten Geraden der in Tabelle 4-5 angegebenen Steigungswerte liegt das Bestimmtheitsmaß bei  $R^2 > 0.999$ . Mit der jeweils sehr ähnlichen Steigung über die Temperatur gibt es keine Änderung am Verhältnis der Brechungsindizes der Varianten für den Offset, d.h. bei einer Temperatur von 0 °C.

*Tabelle 4-5: Übersicht über den Brechungsindex der eigenen Harzmischungen im nicht ausgehärteten Zustand ( $n_M$ ) bei verschiedenen Temperaturen.*

| Temperatur\Harz | 0xUV<br>$n_M$ | 0,5xFl<br>$n_M$ | Own48<br>$n_M$ | 2xFl<br>$n_M$ | 2xUV<br>$n_M$ |
|-----------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|
| 20 °C           | 1.47473       | 1.47487         | 1.47504        | 1.47562       | 1.47527       |
| 30 °C           | 1.47082       | 1.47097         | 1.47120        | 1.47182       | 1.47151       |
| 50 °C           | 1.46295       | 1.46310         | 1.46341        | 1.46339       | 1.46361       |
| Steigung        | -3.9279e-04   | -3.925e-04      | -3.8793e-04    | -4.0964e-04   | -3.8957e-04   |
| Offset          | 1.48259       | 1.48273         | 1.48281        | 1.48393       | 1.48312       |

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von ausgehärteten Proben ( $n_p$ ) erfordert eine Aushärtung im Digitalrefraktometer, da sonst kein zuverlässiger optischer aber auch thermischer Kontakt gewährleistet werden kann. Die Messung erfolgt über die brechungsindexabhängige Totalreflexion zwischen Probe und Messfläche, sodass ein Luftspalt zwischen Probe und Messfläche eine Brechungsindexmessung unmöglich macht. Die Aushärtung im Digitalrefraktometer ist in Abbildung 4-5 zu sehen und wird im Abschnitt 4.2.2 näher erläutert. Die Aushärtung mit UV-Strahlung (blasse Pfeil in Abbildung 4-5 a)) kann im Messgerät nur von der Messfläche (reflektierter oranger Pfeil in Abbildung 4-5 a)) abgewandten Seite erfolgen. Dadurch muss die Aushärtung die gesamte Harzschicht durchdringen, was bei 0,3 ml etwa 2 mm sind. Mittels einer 405 nm LED wird das Harz mehrere Minuten bestrahlt und anschließend ca. 30 Minuten gewartet, damit die Harzprobe im eingeschwungenen Zustand, d.h. vollständig abgeschlossener Aushärtung, vermessen wird.

In Abbildung 4-4 a) sind die Messdaten aus Tabelle 4-5, also der temperaturabhängige Brechungsindex der Harzvarianten im flüssigen Zustand gezeigt. Die gestrichelten Linien sind dabei die gefitteten Geraden. Nur bei den Temperaturen 20 °C, 30 °C und 50 °C liegen Datenpunkte vor. Ergänzend ist der temperaturabhängige Brechungsindex für die Harzvariante 2xFl im ausgehärteten Zustand (blau gepunktete Linie) gezeigt. Bei den Brechungsindexwerten für die flüssigen Harze verlaufen die Fit-Geraden der Harzvarianten in der gezeigten Skalierung nahezu deckungsgleich. Durch den parallelen Verlauf ist der Brechungsindexunterschied über alle gemessenen Temperaturen konstant. Im festen Zustand liegt der Brechungsindex ca. 0.02 über den Werten für den flüssigen Zustand. Der Verlauf der Daten ist deutlich flacher und zeigt sich in der mit  $-2 \times 10^{-4}$  in etwa halbierten Steigung der Fitgeraden. Das Verhalten zeigt sich auch für andere Harzvarianten. Mit überwiegend Monomer-/Oligomer-Bestandteilen mit gering konzentrierten Zusätzen wird angenommen, dass sich die gemischten Harzvarianten sehr ähnlich wie die kommerziellen Harze verhalten. Das Bestimmtheitsmaß für den Geradenfit bei den Daten im festen Zustand ist dabei mit  $R^2 \approx 0.98$  etwas schlechter. Erklärt werden kann das geringere Bestimmtheitsmaß dadurch, dass sich die Aushärtung und damit der Brechungsindex während der Aufnahme der Daten bei verschiedenen Temperaturen noch verändert hat, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Polymerisation nicht ganz abgeschlossen war. Abbildung 4-4 b) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte für die kommerziellen Harze aus Tabelle 4-1, die am ZOT mit dem Dichtemessgerät EDM 4000+ von Schmidt & Haensch gemessen wurden. Es ist klar erkennbar, dass wieder ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Dichte besteht und das jeweilige Bestimmtheitsmaß von über  $R^2 > 0,9999$  bestätigt das. Die lineare Abhängigkeit des Brechungsindexes als auch der Dichte über die Temperatur decken sich mit der schiefen Ebene aus Abbildung 4-2. Die temperaturbedingte Dichteänderung sorgt nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung (2-21) für eine Änderung im Brechungsindex.

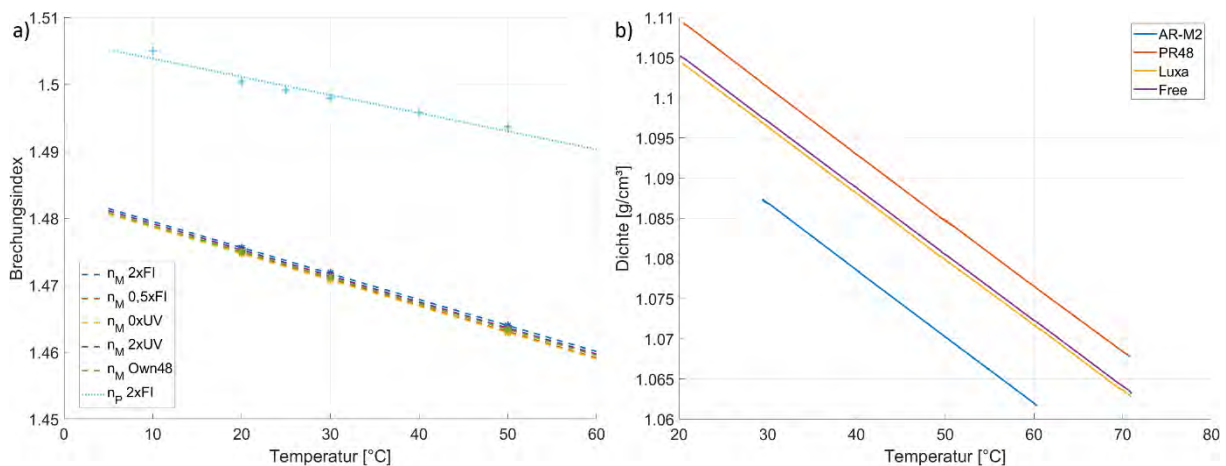


Abbildung 4-4: a) Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes für eigene Harzmischungen in flüssigem ( $n_M$ ) und zusätzlich 2xFl im ausgehärteten Zustand ( $n_P$ ). b) Dichte für verschiedene 3D-Druckharze in Abhängigkeit von der Temperatur

#### 4.2.2. Brechungsindexentwicklung im Digitalrefraktometer

Neben den charakterisierenden Messungen des Brechungsindexes der Harzmischungen mit dem Digitalrefraktometer wurden damit auch Messungen zur Aushärtekinetik durchgeführt. Dazu wurde eine UV-Bestrahlungseinheit gebaut, bei der LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen eingesetzt werden können. Ein Querschnitt durch die Halterung ist in Abbildung 4-5 a) zu sehen. In die blaue kegelförmige Halterung kann von oben ein LED-Einsatz (dunkelgrau) eingeführt werden. Von der Seite

ist ein Glasobjektträger integriert, der über die Grenzflächenreflexionen einen Teil der UV-Strahlung auf die links eingesetzte Monitor-Fotodiode ablenkt. Die Bestrahlungsrichtung, sowie der geringfügig reflektierte Teil zur Monitordiode, wird durch die blausila Pfeile in Abbildung 4-5 a) angedeutet. Die Halterung passt zur ebenfalls in Abbildung 4-5 a) gezeigten kegelförmigen Probenöffnung des Digitalrefraktometers. Die Messung der Probe erfolgt über die Detektion des totalreflektierten Messtrahls ( $\lambda = 589,6 \text{ nm}$ ) auf der Unterseite der Probe in Kontakt zu einem nicht gezeigten Prisma. In Abbildung 4-5 a) ist der Messstrahl über den geknickten orangen Pfeil angedeutet.

Die UV-LED zur Bestrahlung wird von einer Treiberschaltung versorgt, die über eine Digitalwandlerkarte vom PC bzw. über Matlab gesteuert werden kann. Abbildung 4-5 b) zeigt den gesamten Aufbau mit Digitalrefraktometer links, mit dem Probenbereich oben, sowie der UV-Vorrichtung daneben. Rechts neben dem Digitalrefraktometer ist die Treiberschaltung, sowie das Multimeter zur Stromstärkenkontrolle und Netzgerät zur Versorgung der Schaltung zu sehen. Dabei ermöglicht der Treiberbaustein das Einstellen der Stromstärke für die LED und damit der Bestrahlungsstärke auf der Probe über einen Spannungspegel. In Matlab kann daher automatisiert eine Messmatrix mit mehreren Bestrahlungsstärken durchiteriert werden. Für die zur Verfügung stehenden Wellenlängen (365 nm, 385 nm, 405 nm) ist ein LED-Wechsel notwendig. Kalibriert wird die UV-Vorrichtung über ein Powermeter, dessen Sensor über eine entsprechende Halterung im Abstand des realen Setups zur LED positioniert ist.

Das Digitalrefraktometer bietet eine Intervall-Messung, jedoch ist kein Triggereingang oder Triggerausgang vorhanden, sodass keine direkte Synchronisation zwischen Messvorgang und Bestrahlung möglich ist. Da die UV-Strahlung die Messung des Geräts stört, wird die für eine einzelne Messung erforderliche Zeit teilweise stark erhöht oder es kommt sogar zum Abbruch der Messung.

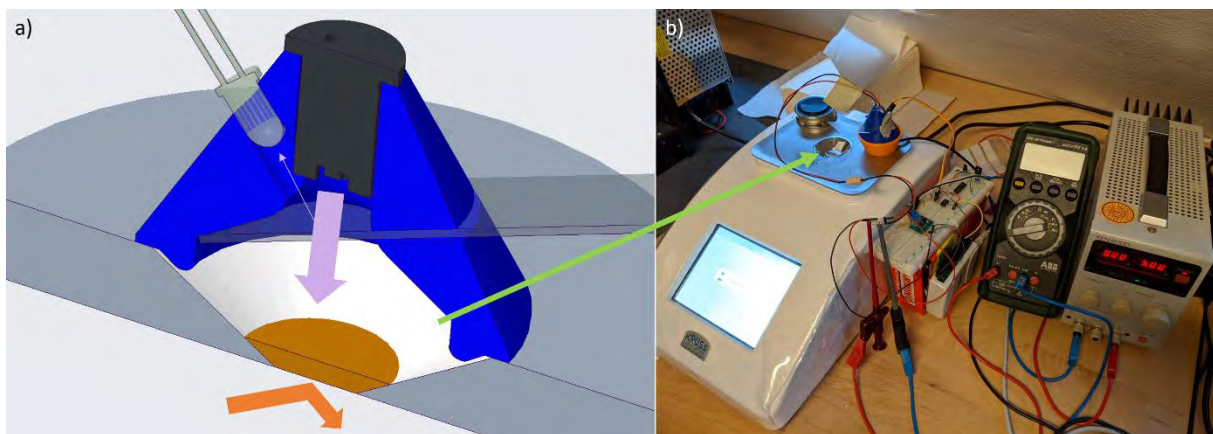


Abbildung 4-5: Messaufbau zur Aushärtekinetik mit dem Digitalrefraktometer. a) Schnittdiagramm im CAD mit blauer Halterung, dunkelgrauem LED-Einsatz, Objektträger und Fotodiode für ein Monitorsignal und Probenkegel mit Harzprobe (orange); b) Gesamter Messaufbau mit den Komponenten (v.l.n.r) Digitalrefraktometer, Treiberschaltung mit Digitalmesskarte, Multimeter und Netzgerät

Mit dem Digitalrefraktometer sind somit mangels Synchronisierung durch einen Trigger nur asynchrone Bestrahlungssequenzen möglich, sodass die Brechungsindexentwicklung in Abhängigkeit der Dosis analysiert wird. Die Rate, mit der die ins Harz eingebrachte Dosis zunimmt, ist durch eine zeitgesteuerte Intervallbestrahlung konstant. Die Intervallbestrahlung bestehend aus 1 Sekunde Bestrahlung und 2 Sekunden Wartezeit, die notwendig ist, da die UV-Strahlung bei Dauerbestrahlung den Sensor im Digitalrefraktometer sättigt und die Messung so fehlschlägt. Als Dosis wird in der Dissertation die Energie pro Fläche bezeichnet, da die Bestrahlungsstärke als Intensität der UV-Bestrahlung ebenfalls flächenbezogen ist.

### Aushärtung bei unterschiedlichem Probenvolumen (Probendicke)

Durch die Bestrahlung der Probe zur Aushärtung von der Luftseite der Probe aus, wird eine Brechungsindexänderung vom Gerät detektiert, wenn die Aushärtung bis zum Messprisma vorgedrungen bzw. das gesamte Probenvolumen ausgehärtet ist. Dadurch kommt es zu einem entsprechenden Versatz zwischen Aushärtebeginn und Zunahme des Brechungsindex. Für unterschiedliche Probenvolumen (0,4 ml, 0,5 ml und 1,0 ml) wird durch die resultierende unterschiedliche Probendicke mit zunehmender Dicke ein späterer Brechungsindexanstieg erwartet. Abbildung 4-6 zeigt den Verlauf der Brechungsindexänderung für die Materialien Free (a) und Luxa (b) bei unterschiedlichem Probenvolumen aber konstanter Temperatur von 20 °C und einer UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 405 nm mit einer Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup>. Die Kurven setzen sich aus je 300 Datenpunkten zusammen, sodass statt einzelner Messpunkte eine verbundene Linie angezeigt wird.

Die Erwartung des verspäteten Anstiegs bei größerem Probenvolumen bzw. dickerer Probe bestätigt sich für beide Detax-Harze. Die Abstände der Kurven folgend dabei den Abstufungen im Volumen, sodass vor allem die Verdopplung des Volumens von 0,5 ml auf 1,0 ml einen großen Abstand hervorruft, während für die sehr ähnlichen Volumen von 0,4 ml und 0,5 ml die Daten sehr nahe beieinander liegen. Insgesamt steigt der Brechungsindex für Luxa deutlich früher und steiler an als für Free. Die Daten lassen auf eine andere Harzzusammensetzung bzw. andere Zusätze und dadurch geringere Dämpfung schließen. Mangels Daten zur Zusammensetzung kann die Vermutung, dass bei gleicher Monomer-/Oligomerbasis nur andere Zusätze zum Einsatz kommen (siehe Abschnitt 4.1.1), nicht näher eingegrenzt werden. Die deutliche Fluoreszenz bei Free bzw. die fehlende Fluoreszenz bei Luxa in Abbildung 4-1 bekräftigt die Annahme, dass in Free UV-Absorber zum Einsatz kommen.

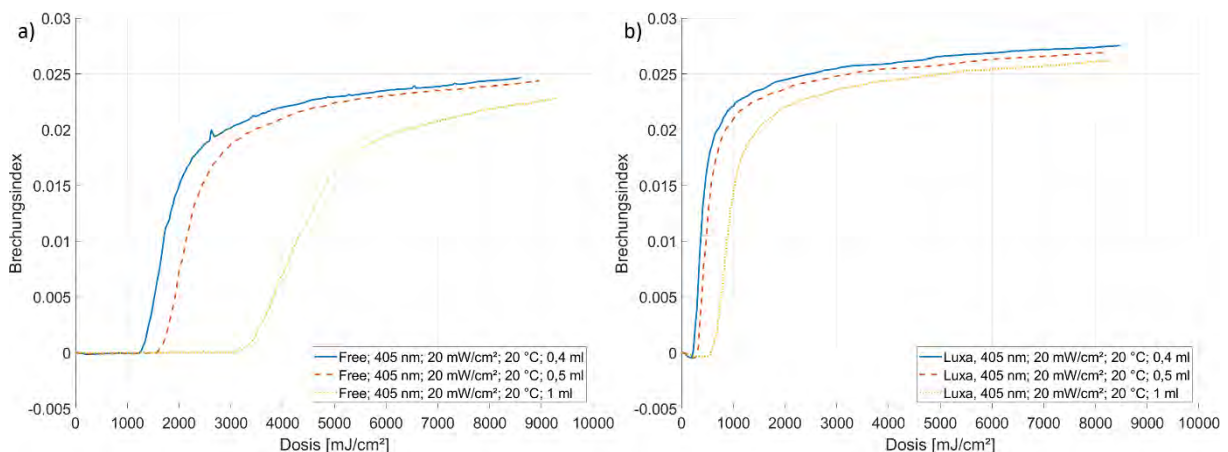


Abbildung 4-6: Brechungsindexentwicklung für Detax freeprint (a) und Detax luxaprint (b) bei unterschiedlichem Probenvolumen bei sonst konstanter Temperatur (20 °C), Bestrahlungsstärke (20 mW/cm<sup>2</sup>) und Aushärtewellenlänge (405 nm).

### Aushärtung bei unterschiedlichen Wellenlängen

Weitergehende Erkenntnisse bzgl. der Dämpfung im Material bzw. der Eindringtiefe liefert Abbildung 4-7 durch Variation der Aushärtewellenlänge. Für Detax freeprint in Abbildung 4-7 a), für das eine Aushärtewellenlänge von 405 nm angegeben ist und Detax luxaprint in Abbildung 4-7 b), für das 385 nm als Aushärtewellenlänge angegeben ist. Für die Aushärtung ist das Volumen mit 0,4 ml, die Bestrahlungsstärke mit 20 mW/cm<sup>2</sup> und die Temperatur bei 20 °C konstant. Für die Aushärtung werden UV-LEDs mit den Wellenlängen 365 nm, 385 nm und 405 nm eingesetzt. Für beide Detax-Harze

findet die Aushärtung bei Bestrahlung mit 405 nm am schnellsten statt. Detax freeprint in Abbildung 4-7 a) härtet mit den niedrigeren Wellenlängen erst deutlich später aus, während bei Detax luxaprint in Abbildung 4-7 b) auch für 365 nm schon früh eine Brechungsindexänderung eintritt. Auch hier ist es mangels Kenntnis über die Zusammensetzung bzw. die Unterschiede in der Zusammensetzung der Materialien nicht möglich, die Ursache der Wellenlängenabhängigkeit eindeutig zu benennen. Ohne oder mit weniger UV-Blocker ist die Eindringtiefe für Luxa deutlich höher, sodass die Aushärtung schneller die Messfläche erreicht. Zusätzlich kann aber auch ein anderer Fotoinitiator zum Einsatz kommen, dessen Absorptionsspektrum besser auf die kürzeren Wellenlängen angepasst ist. Bei gleicher optischer Leistung, was durch Kalibriermessungen mit einem Powermeter sichergestellt wird, stehen bei der Bestrahlung mit 365 nm durch die höhere Energie pro Photon etwa 10 % weniger Photonen zur Aktivierung der Fotoinitiatoren zur Verfügung.

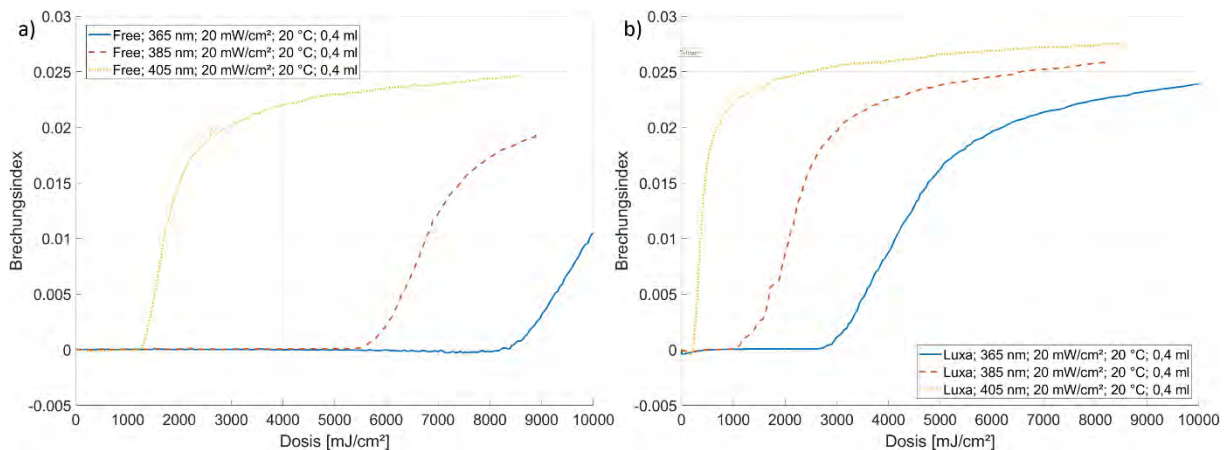


Abbildung 4-7: Brechungsindexentwicklung für Detax freeprint (a) und Detax luxaprint (b) bei verschiedenen Aushärte-Wellenlängen bei sonst konstanter Temperatur (20 °C), Bestrahlungsstärke (20 mW/cm²) und Probenvolumen von 0,4 ml.

### Aushärteverlauf bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 4-8 a) zeigt den Verlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit der eingebrachten Dosis für die Aushärtung von Detax Freeprint mit einer 405 nm LED bei einer Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm² bei verschiedenen Temperaturen (20, 30 und 60 °C). Da der Brechungsindex von der Temperatur abhängt zeigt das Diagramm in Abbildung 4-8 a) mit dem absoluten Brechungsindex unterschiedliche Start und Endwerte für die unterschiedlichen Temperaturen. Je höher die Temperatur, desto niedriger die Dichte und damit auch der Brechungsindex, was in Abbildung 4-4 bereits gezeigt wurde.

Abbildung 4-8 b) zeigt, wie die vorherigen Diagramme in Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7, nur die Brechungsindexänderung. Mit dem Bezug auf den jeweiligen Startwert zeigt sich deutlich, dass mit höherer Temperatur eine insgesamt höhere Brechungsindexänderung und damit höherer Aushärtegrad bzw. Umsetzung erreicht wird. Es fällt zudem auf, dass bei höheren Temperaturen die Brechungsindexänderung bereits bei geringeren Dosen einsetzt und steiler verläuft als bei niedrigen Temperaturen. Die niedrigere Viskosität bei höheren Temperaturen sorgt für eine höhere Mobilität der Harzbestandteile und damit auch der Radikale, sodass die Polymerisationsrate höher ausfällt [50].

## 4 Materialien

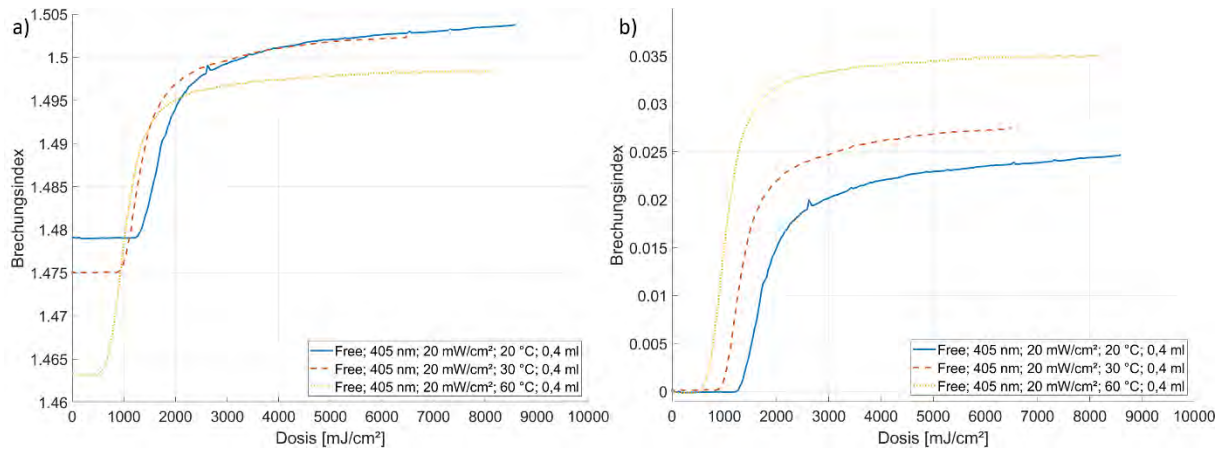


Abbildung 4-8: Brechungsindexentwicklung bei verschiedenen Temperaturen für Detax freeprint mit 20 mW/cm² bei 405 nm und Probenvolumen von 0,4 ml. a) zeigt den absoluten Brechungsindex; b) die relative Brechungsindexänderung.

### 4.2.3. Raman-Spektroskopie

Für einen tieferen Einblick in die Harzzusammensetzung konnte bei Carl Zeiss Vision eine Analyse per Raman-Spektroskopie an den Harzen sowohl im flüssigen, als auch ausgehärteten Zustand durchgeführt werden. In der Dissertation steht der Brechungsindex, als für die additive Fertigung optischer Komponenten signifikanter Parameter, im Vordergrund und wird als Indiz für den Aushärtegrad verwendet. Trotzdem sollen die Harzmischungen auf den Umsetzungsgrad nach Aushärtung im späteren Versuchsaufbau (Kapitel 5) analysiert werden. Die Rohdaten wurden in Matlab bzgl. ihrer Grundlinie korrigiert. Für einen besseren Vergleich wird zudem für den Peak bei  $1723\text{ cm}^{-1}$  jeweils ein Faktor zwischen den Datensets ermittelt, mit dem die gesamten Daten skaliert bzw. angeglichen werden.

Abbildung 4-9 zeigt den Vergleich des originalen PR48 mit der eigenen Harzmischung Own48 mit der Harzzusammensetzung gemäß Datenblatt im flüssigen Zustand (Zusatz „monomer“ in Legende) im reduzierten Spektralbereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Die Daten für die theoretisch identischen Harze zeigen oberhalb  $1600\text{ cm}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung. Im Maximum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  zeigt Own48 ein deutlich stärkeres Signal als das originale PR48. Abbildung 4-9 zeigt zusätzlich den Vergleich zwischen der eigenen Referenzmischung Own48 und den Harzvarianten mit doppeltem (UV2) oder keinem Anteil (UV0) des UV-Blockers bzw. UV-Aufhellers. Während das globale Maximum eine sehr gute Übereinstimmung für alle Kurven aufweist, ist die Schulter bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  unterschiedlich stark ausgeprägt.

### Einfluss des UV-Blockers

Der größte Unterschied tritt beim Maximum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  auf, wo das Maximum für die doppelte Konzentration des UV-Blockers nahezu verdoppelt wird oder ohne diesen Harzzusatz ganz fehlt. Überträgt man den Einfluss des UV-Aufhellers auf den Peak bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  scheint das originale PR48 eine geringere Konzentration des UV-Aufhellers aufzuweisen. Die Schulter bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  für Own48 ist analog zur höheren UV-Aufheller-Konzentration nach oben verschoben. Die durch Kontrollrechnung neuen Mischungsverhältnisse für Own48 mit leicht erhöhter UV-Blocker-Konzentration (siehe Tabelle 4-4) könnten der Auslöser für die Signalabweichung sein. Mit einem Ist-Masseanteil des UV-Aufhellers von 0,177 % nach Kontrollrechnung statt eines Soll-Massenanteils von 0,16 % laut des Datenblatts, ist die Konzentration des UV-Blockers hier um ca. 10% erhöht. Die Intensität für PR48 und Own48 unterscheiden sich bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  dabei um 62 %. Überprüft man das Intensitätsverhältnis zwischen der Harzvariante mit doppeltem UV-Aufhelleranteil und der Referenzmischung, steigert sich der Wert des

Maximums bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  von der Referenzmischung aus zur Variante UV2 um 70 %. Die Masseanteile des UV-Blockers für 2xUV und Own48 skaliert mit 83 % und kann so die Intensitätsänderung bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  erklären. Das Intensitätsverhältnis bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  zwischen der Harzvariante 2xUV und dem Originalharz PR48 skaliert mit 1,76 und kann nicht durch die Verdopplung des Masseanteils des UV-Blockers erklärt werden. Es ist nicht bekannt, ob in PR48, wie in den selbstgemischten Harzvarianten, ebenfalls das Genomer 1122 TF zum Einsatz kommt oder ob dort weiterhin Genomer 1122 ohne den Zusatz TF eingesetzt wird. Evtl. sind durch die zinnbefreite Harzkomponente Genomer 1122 TF in den eigenen Harzmischungen Spurenelemente enthalten, die bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls ein Signal erzeugen. Nicht ins Bild passt, dass die Harzvarianten 0,5xFI und 2xFI mit variierender Fotoinitiatorkonzentration aber mit einer Konzentration des UV-Aufhellers nach Datenblatt dem Signal von Own48 sehr ähnlich sind und nicht auf Niveau des Originalharzes liegen. Zwar gibt es für die Konzentrationen des UV-Aufhellers mit ca. +4 % bzw. +1 % leichte Abweichungen zum Soll, jedoch erklärt es nicht den Unterschied zwischen Own48 und PR48 für das Maximum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$ .

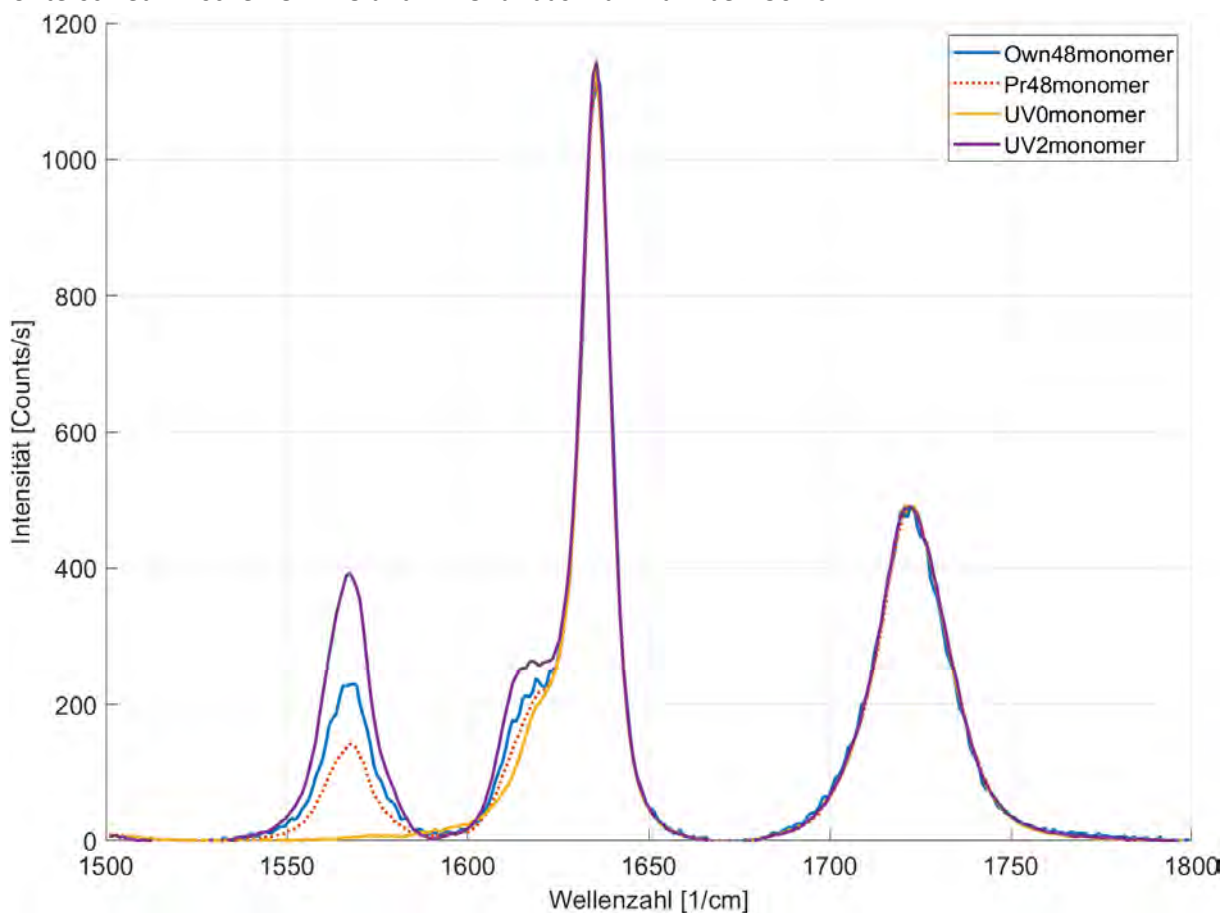


Abbildung 4-9: Raman-Spektrum zur Analyse der Materialzusammensetzung für flüssige Harze („monomer“). Vergleich zwischen dem kommerziellen Harz PR48 und der eigenen Harzmischung Own48 mit der nach Datenblatt gleichen Zusammensetzung, sowie Vergleich mit den Harzvarianten mit verdoppeltem („UV2“) Konzentration des UV-Aufhellers und ohne UV-Aufheller („UV0“).

Im Vergleich der Referenzmischung mit den Harzvarianten mit variiertem Fotoinitiatorkonzentration (0,5xFI, 2xFI) im Spektralbereich  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  sind keine Unterschiede feststellbar, sodass die Materialien in einem größeren Spektralbereich erneut gemessen wurden. Abbildung 4-10 zeigt über den gesamten erweiterten Spektralbereich von  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  eine hohe Übereinstimmung der Harzvarianten mit halbiertem oder verdoppeltem Masseanteil des Fotoinitiators zur Referenzmischung. Nur bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ , wie in der überlagerten Detailansicht in Abbildung 4-10 zu sehen, liegt das Maximum bei unterschiedlich hohen Werten für die drei Harze. Mit

doppelt so hoher Konzentration des Fotoinitiators wird im Vergleich mit der Referenzmischung gegenüber einer gedanklichen Grundlinie für das Umfeld des Maximums (grau gestrichelt) eine etwa doppelt so große Intensität erreicht. Anders als beim UV-Aufheller kann nicht auf den Fotoinitiator verzichtet werden, sodass die Variante mit reduziertem Anteil die halbe Fotoinitiatorkonzentration aufweist. Das Maximum für 0,5xFI bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  fällt dadurch nicht vollständig weg, sondern fällt wieder im Vergleich zu Own48 gegenüber gedanklichen Grundlinie gemäß des halbierten Masseanteils etwa halb so hoch aus.

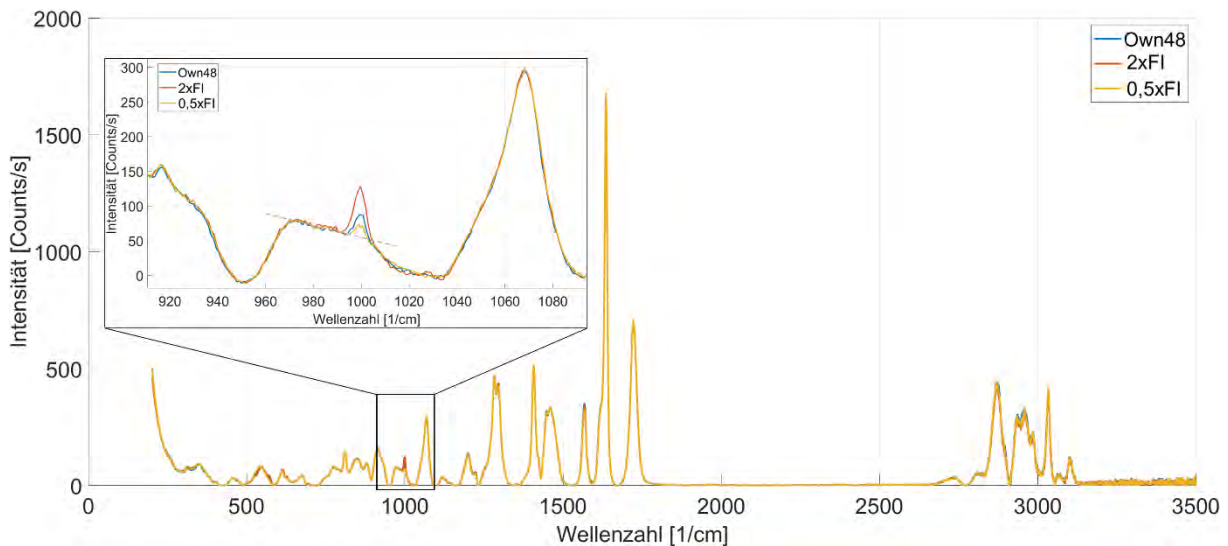


Abbildung 4-10: Erweitertes Raman-Spektrum für die eigene Referenzmischung und den zwei Harzvarianten mit verdoppelter oder halbiert Fotoinitiatorkonzentration. Für den Bereich  $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$  ist zur Detailansicht ein zweites Diagramm überlagert. Für die Bewertung des Maximums bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  stellt die gestrichelte Linie eine Hilfsgrundlinie dar.

Die Raman-Spektren der kommerziellen Harze zeigen in Abbildung 4-11 deutlich größere Unterschiede, da von Hersteller zu Hersteller die Materialien unterschiedlich zusammengesetzt sind. Es fällt auf, dass das Maximum bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  zur Angleichung der Daten für die Detax-Harze (Free, Luxa) leicht verschoben ist. Ein visueller Vergleich der Harze ist dennoch möglich. Im Gegensatz zu Free und PR48 weisen das Keyence-Harz und Luxa kein stark ausgeprägtes Maximum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  auf. Dafür zeigen Luxa und Keyence aber ein schwaches Maximum bei  $1590\text{ cm}^{-1}$ , der bei den Harzen Free und PR48 nicht vorkommt. In der Schulter des globalen Maximums bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden sich die Kurven in anderer Gruppierung. In der Schulter ähneln sich die Signale für die Harze PR48 und Keyence und das Signal für die Detax-Harze verläuft zwar nicht gleich aber deutlich unterhalb der anderen Harze. Überträgt man den Einfluss des UV-Aufhellers in Abbildung 4-9 bei den eigenen Harzmischungen, kann die Annahme getroffen werden, dass in Detax luxaprint eine geringere Dämpfung im UV-Spektralbereich besitzt. Mit der geringeren UV-Dämpfung erscheinen die Ergebnisse zur Brechungsindexentwicklung mit dem Digitalrefraktometer plausibel, sodass die Aushärtung bei größeren Dicken oder bei unterschiedlichen UV-Wellenlängen schneller stattfindet.

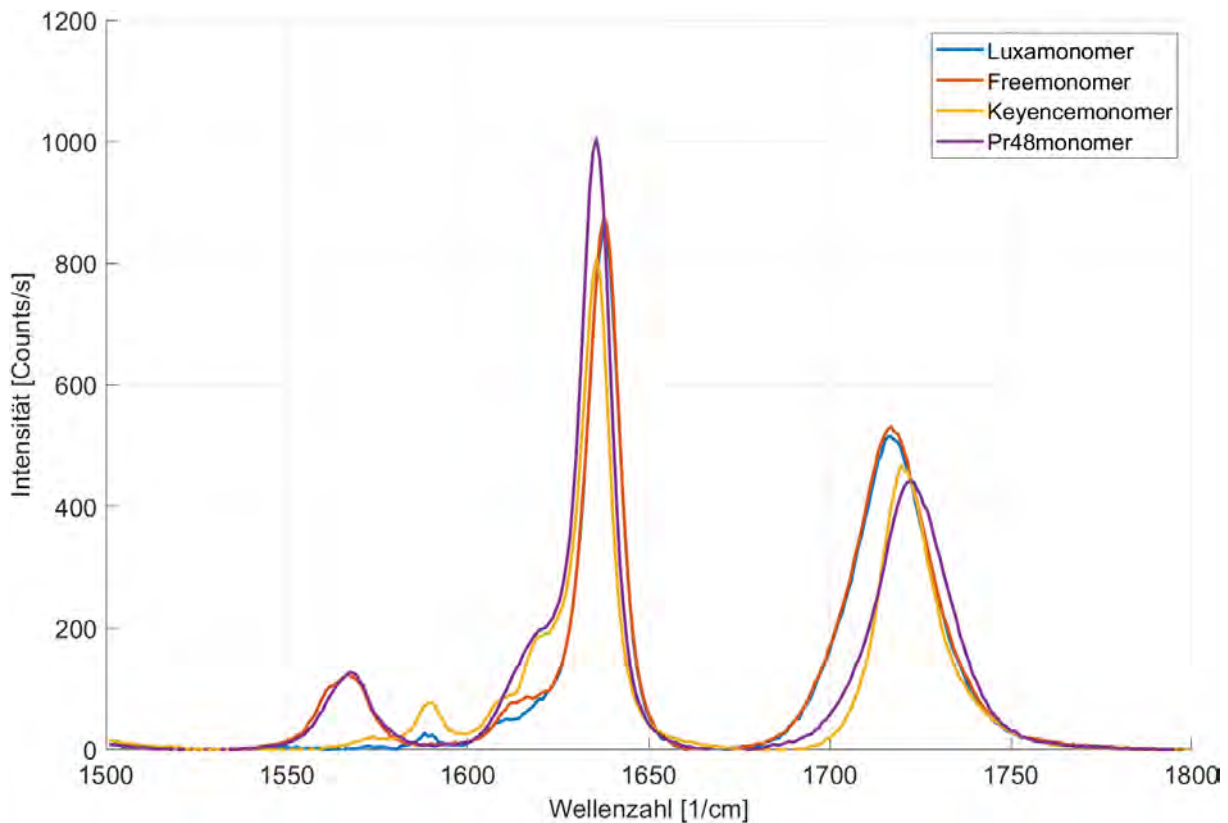


Abbildung 4-11: Raman-Spektren für kommerzielle Harze.

Abbildung 4-12 zeigt den Vergleich zwischen der flüssigen Referenzmischung (Zusatz „monomer“ in Legende) mit verschiedenen ausgehärteten Proben (Zusatz „cured“ in Legende) aus dem gleichen Harz. Es ist deutlich erkennbar, dass das globale Maximum im Signal für „Own48monomer“ deutlich höher und das Maximum bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  geringer als bei den ausgehärteten Proben ausfällt. Das Maximum bei  $1723\text{ cm}^{-1}$  verbreitert sich bei den ausgehärteten Proben. Die Daten der ausgehärteten Proben ähneln sich sehr, sodass weder für drei identisch ausgehärtete Proben (a / b / c bei  $20\text{ mW/cm}^2$ ) noch den Proben, die bei reduzierter Bestrahlungsstärke ( $5, 10\text{ mW/cm}^2$ ) ausgehärtet wurden signifikanten Unterschiede erkennbar sind. Auch bei veränderter Bestrahlungsstärke wurden alle Proben mit einer Gesamtdosis von  $200\text{ mJ/cm}^2$  ausgehärtet. Daraus wird eine hohe Wiederholbarkeit der Aushärtung abgeleitet.

Mittels Raman-Spektroskopie können auch ausgehärtete Proben analysiert werden. Durch das Intensitätsverhältnis der Banden  $1635\text{ cm}^{-1}$  (rot gestrichelte, senkrechte Linie) und  $1723\text{ cm}^{-1}$  (blau gestrichelte, senkrechte Linie) kann auf den Umsetzungsgrad der Monomere zu Polymeren bzw. vereinfacht den Aushärtegrad geschlossen werden. Das Maximum bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  kann der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zugeordnet werden, die während der Aushärtung aufgebrochen wird und somit in den ausgehärteten Proben weniger vorkommt [116]. Die Bande  $1723\text{ cm}^{-1}$  für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (Carbonyl-Gruppe) wurde als Referenz für das Verhältnis gewählt, da es sich über die Aushärtung nicht ändert [117]. In der Ecke links oben sind die Verhältnisse zwischen beiden Banden für die gezeigten Messdaten angegeben. Der Wert für die nicht ausgehärtete Referenzmischung liegt mit 0,44 deutlich unter den Werten für die ausgehärteten Proben. Aus den Wiederholungsmessungen zeigt die Probe a mit 0,79 im Vergleich zu den Proben b und c geringere Werte und damit eine geringere Aushärtung. Insgesamt beträgt die Standardabweichung des Aushärteverhältnisses aller gezeigten, ausgehärteten Proben zueinander 0,045 und damit ca. 5,4 % vom Mittelwert 0,83.

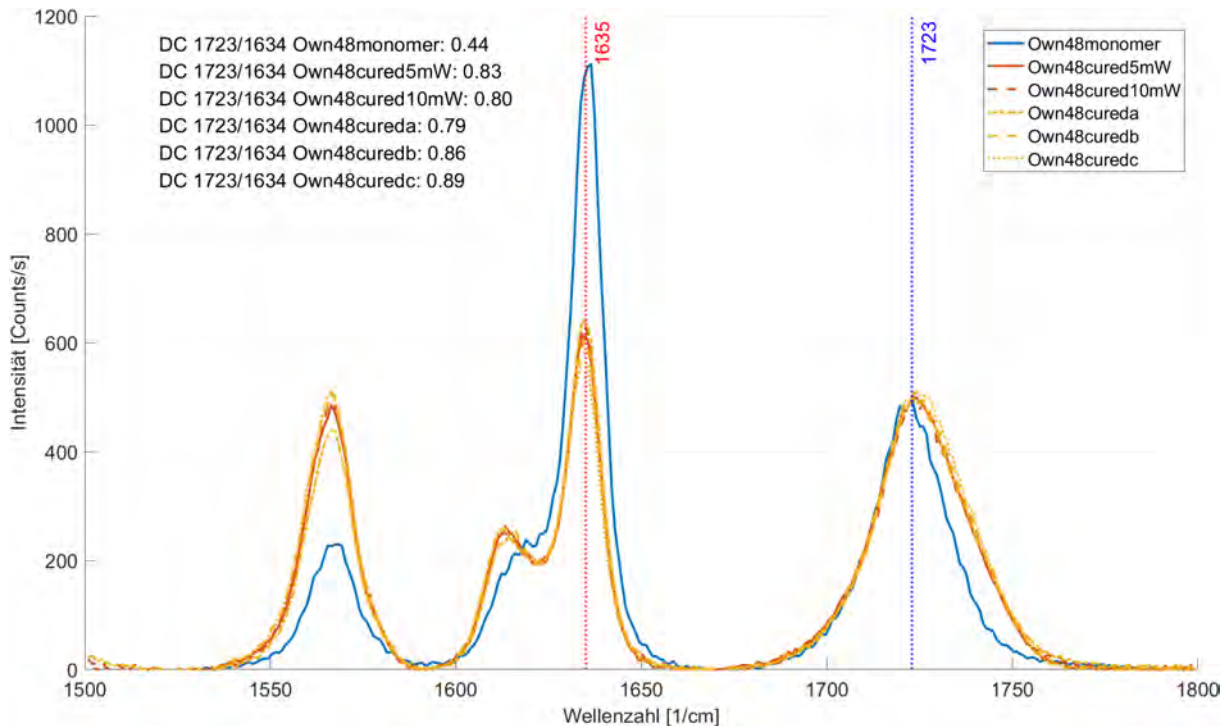


Abbildung 4-12: Raman-Spektren für Own48 als Harzreferenz flüssig („monomer“) und ausgehärtet („cured“) mit Wiederholungsmessungen inklusive Proben, die bei anderer Bestrahlungsstärke als 20 mW/cm<sup>2</sup> ausgehärtet wurden.

Abbildung 4-13 zeigt den Vergleich der unterschiedlichen Harzvarianten im ausgehärteten Zustand wieder mit dem Referenzsignal der flüssigen Referenzmischung. Alle Proben wurden auf gleiche Weise mit 20 mW/cm<sup>2</sup> für 10 Sekunden ausgehärtet. Im globalen Maximum ist eine Abstufung der Harzvarianten sichtbar. So liegen die Maximalwerte für die Harzvarianten mit doppelt so hohem UV-Aufhelleranteil oder halbiertem Fotoinitiatorkonzentration oberhalb der ausgehärteten Referenzmischung. Umgekehrt liegen die Maximalwerte bei 1635 cm<sup>-1</sup> für die Harzvarianten ohne UV-Aufheller oder doppelt so hoher Fotoinitiatorkonzentration unterhalb der Referenzmischung.

In den Verhältniswerten zur Bewertung des Aushärtegrads ausgedrückt, zeigt die Harzvariante 0,5xFl eine geringere Aushärtung als die Referenzmischung, während die Harzvariante 2xFl den höchsten Aushärtegrad erreicht. Die Harzvariante ohne UV-Blocker erreicht mit gleicher Fotoinitiatorkonzentration wie die Referenzmischung auch eine ähnliche Aushärtung. Die Harzvariante mit doppeltem UV-Blockeranteil zeigt die geringste Aushärtung. Ein möglicher Grund könnte eine ungünstige Messposition sein. Da die Raman-Spektroskopie auch tiefenauflöst, also an unterschiedlichen Punkten im Material oder an der Oberfläche durchgeführt werden kann, ist es möglich, dass für die Probe 2xUV zu tief im Material gemessen wurde. Durch die begrenzte Eindringtiefe aufgrund des verdoppelten UV-Blockeranteils wird im Material nur eine geringere Aushärtung erreicht.

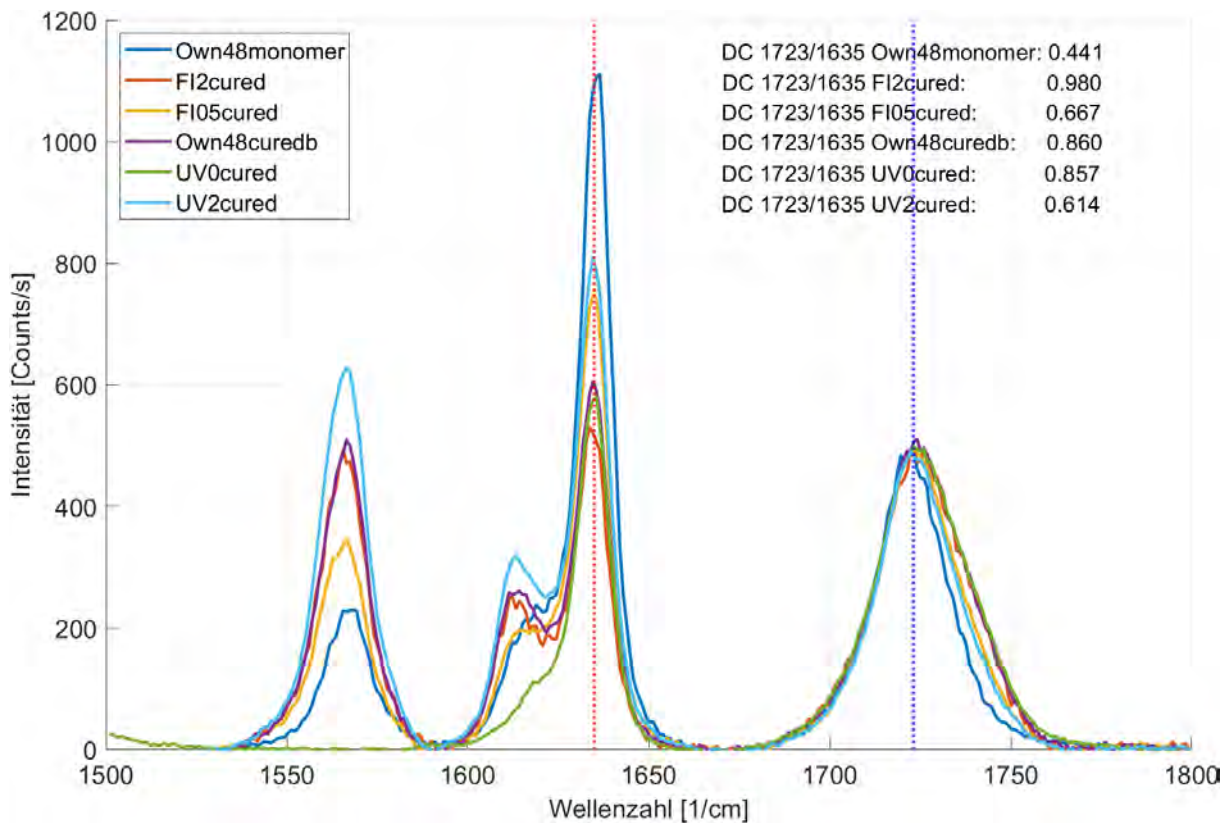


Abbildung 4-13: Raman-Spektren für Own48 als Harzreferenz flüssig („monomer“) und ausgehärtet („cured“) im Vergleich mit ausgehärteten Harzvarianten.

#### 4.2.4. Dispersion

In diesem Abschnitt wird die Dispersion, d.h. die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz des Lichts, untersucht. Wie eingangs von Abschnitt 4.2 erwähnt, stammen die Daten aus dem Versuchsaufbau aus Kapitel 5, gehören jedoch thematisch zur Harzcharakterisierung.

Abbildung 4-14 zeigt den Brechungsindex vor („Pre“, obere Zeile) und nach („Post“, untere Zeile) der Aushärtung, gesammelt für die drei im Aufbau verfügbaren Messwellenlängen 520 nm, 638 nm und 808 nm. Die Darstellung in Boxplots ermöglicht eine Bewertung der Streuung der Messwerte. Die Skalierung ist für die Boxplots in einer Zeile identisch, um einen übergreifenden visuellen Vergleich zu ermöglichen.

Erwartungsgemäß ist der Brechungsindex vor der Aushärtung niedriger als nach der Aushärtung. Gemäß des Dispersionsmodells nimmt neben dem Brechungsindex auch die Steigung der Kurve zur kürzeren Wellenlänge hin zu. Das heißt der Unterschied für den Brechungsindex zwischen 520 nm und 638 nm ist größer als zwischen 638 nm und 808 nm. Auffällig ist eine größere Schwankung für die Brechungsindexmessungen bei 520 nm, was dadurch erklärt werden kann, dass das Messsetup auf die Wellenlänge 638 nm ausgelegt ist. Die Laserstrahlung für die Messung wird im Aufbau (siehe Kapitel 5.1, S. 76) über eine Glasfaser geführt. Als Cutoff-Wellenlänge für die Singlemode-Bedingung ist für die Faser 600 nm angegeben, sodass der grüne Laser (520 nm) nicht singlemodig geleitet wird und so die Fokusqualität schlechter wird. Für 638 nm und 808 nm wird die Singlemode-Bedingung erfüllt.

Im ausgehärteten Zustand ist für die Laser 638 nm und 808 nm erkennbar, dass die Harzvarianten mit reduzierten Zusätzen (0xUV und 0,5xFI) einen geringeren Brechungsindex aufweisen als die Proben mit erhöhten Konzentrationen an Zusätzen (2xUV und 2xFI). Da nach der molaren Refraktion für die Harzzusätze ein, im Vergleich zu den Harzbestandteilen, deutlich höherer Brechungsindex vorliegt, bedeutet eine höhere Konzentration der Zusätze auch höhere Brechungsindexwerte und deckt sich

mit den Messdaten. Für die Fotoinitiatorkonzentration ist der Effekt nachvollziehbar, dass nicht zwangsläufig die Kettenlänge aber dafür der insgesamt Aushärtegrad mit steigender Konzentration an Fotoinitiatoren zunimmt, bzw. mit geringerer Konzentration abnimmt. Die relativen Brechungsindexunterschiede zeigen sich trotz der größeren Schwankung anhand des Median (rote Linie in den Boxen) auch für den grünen Laser.

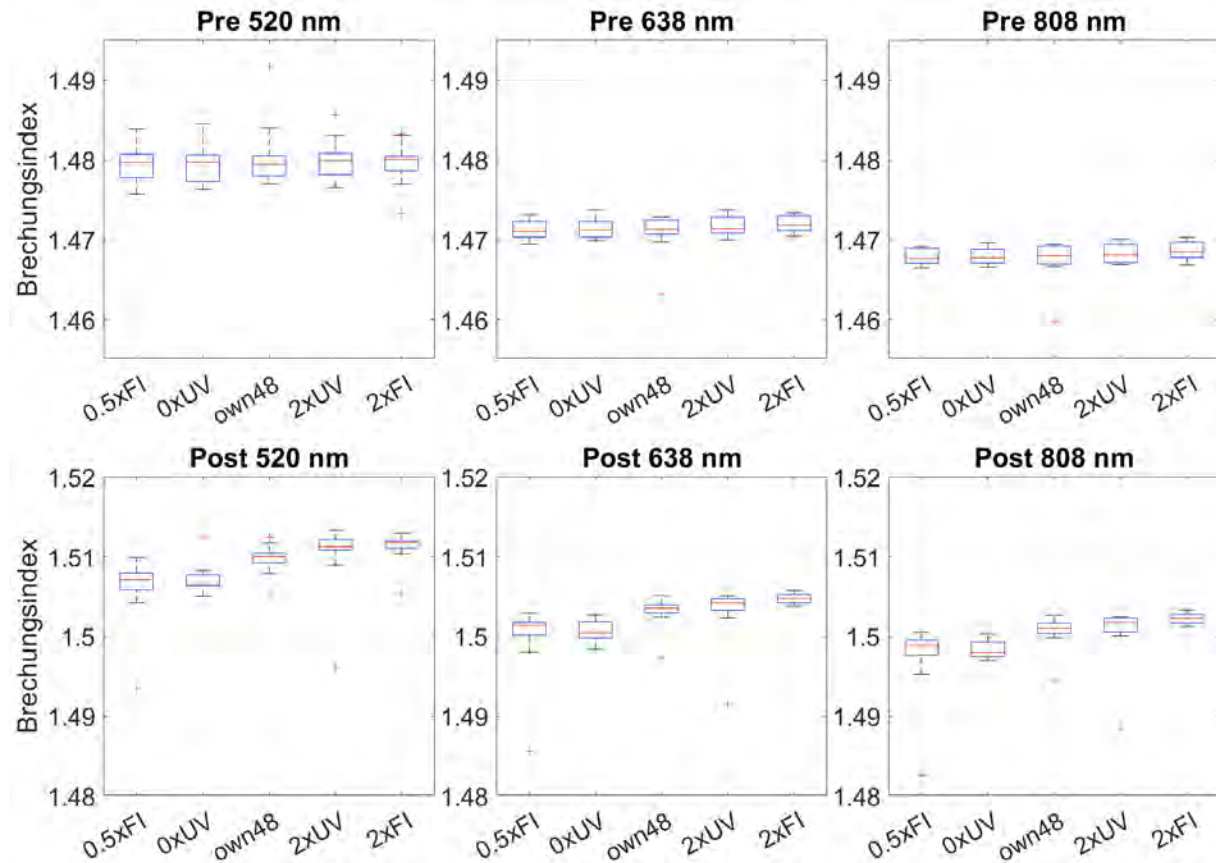


Abbildung 4-14: Brechungsindex für die eigenen Harzmischungen vor („Pre“) und nach („Post“) der Aushärtung bei drei Messwellenlängen (520 nm, 638 nm und 808 nm). Für jede Box stehen  $m = 26$  Daten zur Verfügung.

Mit den Brechungsindexdaten im flüssigen und ausgehärteten Zustand für verschiedene Wellenlängen können über einen Cauchy-Fit die Brechungsindizes für die Wellenlängen zur Berechnung der Abbe-Zahl ermittelt werden. Die Abbe-Zahl liefert eine grobe Einordnung, wie stark sich der Brechungsindex über die Frequenz respektive der Wellenlänge bei den Harzen ändert. Für den Cauchy-Fit und damit die Berechnung der Abbe-Zahl wird nicht der Median aller Messungen für die drei Wellenlängen genutzt, sondern für jede Messung getrennt die Abbe-Zahl berechnet und anschließend mit den anderen berechneten Werten statistisch ausgewertet. Der Median aus je 26 Fit-Daten ( $m = 26$ ) für die Abbe-Zahlen vor und nach der Aushärtung der eigenen Harzmischungen sind in Tabelle 4-6 zu sehen. Auffällig ist die große Schwankung für die Abbe-Zahlen, wofür wieder die Schwankung der Brechungsindexmessung bei 520 nm und damit die unterschiedliche Fit-Ergebnisse vermutet werden. Bei allen Harzvarianten liegt der Median der Abbe-Zahl vor der Aushärtung, also im flüssigen Zustand, unterhalb der Werte nach der Aushärtung bzw. im festen Zustand. Der frequenz- bzw. wellenlängenabhängige Brechungsindexunterschied nimmt demnach mit der Aushärtung ab.

In der Literatur wird die Zerlegung der Polarisierbarkeit bzw. molaren Refraktion in eine intrinsische Komponente und eine von der Struktur bzw. Interaktion mit anderen Molekülen abhängigen Komponente diskutiert [118]. Die Vernetzung der Monomere zum Polymer sorgt für eine signifikante Änderung der Struktur, sodass von der intermolekularen Interaktion abhängige Komponenten der

molaren Refraktion eine Änderung in der Abbe-Zahl hervorrufen können. Es ist aber auch denkbar, dass die Beiträge  $R_{LL}$  zur Berechnung der molaren Refraktion (vgl. Abschnitt 2.6.1, S. 31) bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedlich skalieren.

Die Harzvarianten mit unterschiedlichem UV-Blockeranteil weisen im flüssigen Zustand sehr ähnliche Abbe-Zahlen auf. Wird der Masseanteil des Fotoinitiators variiert, liegt die Abbe-Zahl bei erhöhter Konzentration höher bzw. niedriger bei reduzierter Konzentration. Wie im flüssigen Zustand ähneln sich die Abbe-Zahlen für Own48 und 0xUV. Die Abbe-Zahl von 0,5xFl ist wieder etwas geringer als die der Referenzmischung. Umgekehrt zum flüssigen Zustand liegen die Abbe-Zahlen für die Harzvarianten mit erhöhten Masseanteile der Zusätze UV-Blocker und Fotoinitiator unterhalb der Abbe-Zahlen der anderen Harzvarianten. Dabei erreichen die Harzvarianten 2xUV und 2xFl in Abbildung 4-14 im ausgehärteten Zustand („Post“) die höchsten Brechungsindizes. Im ausgehärteten Zustand fällt die Standardabweichung der Abbe-Zahlen größer aus als für die flüssigen Materialien, sodass die Unterschiede in den Abbe-Zahlen oft kleiner als die Standardabweichung sind.

Tabelle 4-6 Median ( $m = 26$ ) der Abbe-Zahl für selbstgemischte Harze mit manueller Auswertung des Brechungsindex

|                         | 0,5xFl         | 0xUV           | Own48          | 2xUV           | 2xFl           |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Abbe-Zahl flüssig $v_M$ | 41,7 $\pm$ 4,3 | 42,5 $\pm$ 5,4 | 42,5 $\pm$ 2,9 | 42,8 $\pm$ 3,6 | 44,9 $\pm$ 2,7 |
| Abbe-Zahl fest $v_P$    | 56,1 $\pm$ 5,5 | 57,5 $\pm$ 6,7 | 57,7 $\pm$ 4,6 | 54,0 $\pm$ 4,3 | 54,1 $\pm$ 4,5 |

Für die kommerziellen Harze sind die Ergebnisse zur Abbe-Zahl, wie in Tabelle 4-7 zu sehen, sehr ähnlich zu den Ergebnissen für die Harzmischungen aus Tabelle 4-6. Auffällig sind die insgesamt deutlich höheren Abbe-Zahlen im flüssigen Zustand. Die Änderung der Abbe-Zahl vom flüssigen zum ausgehärteten Zustand fällt für die kommerziellen Harze geringer aus, als bei den selbst gemischten Harzvarianten. Selbst für PR48, das die Vorlage für Own48 darstellt, ist die Zunahme in der Abbe-Zahl mit 8,5 deutlich geringer als bei Own48 mit 15,2. Der Unterschied in der Abbe-Zahl zwischen flüssigem und ausgehärtetem Zustand scheint dabei geringer zu sein, je höher die Abbe-Zahl im flüssigen Zustand ist.

Tabelle 4-7 Median ( $m = 26$ ) der Abbe-Zahl für kommerzielle Harze mit manueller Auswertung des Brechungsindex

|                         | Keyence        | Freeprint      | Luxaprint      | PR48           |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Abbe-Zahl flüssig $v_M$ | 50,1 $\pm$ 3,5 | 48,0 $\pm$ 2,4 | 48,9 $\pm$ 3,9 | 45,0 $\pm$ 3,0 |
| Abbe-Zahl fest $v_P$    | 54,4 $\pm$ 4,8 | 53,5 $\pm$ 4,0 | 52,5 $\pm$ 2,3 | 53,5 $\pm$ 5,4 |

#### 4.2.5. Dicke

Bei den Messungen zur Brechungsindexentwicklung werden die verschiedenen Harze bei gleicher Dosis ausgehärtet, sodass die ausgehärteten Proben auch in ihrer Dicke, d.h. Aushärtetiefe, miteinander verglichen werden können. Nach der Aushärtung wird die Probenabdeckung angehoben und mit einem fusselfreien Tuch das nicht ausgehärtete Harz abgewischt. Anschließend wird mit einer Cutter-Klinge die Probe vom Prisma gelöst und in ein Ordnungssystem einsortiert. Beim Abwischen der Probe wird die Probe also mechanisch beansprucht. Die Dickenmessung erfolgt mit einem Messschieber mit analoger Messuhr mit einer angegebenen Genauigkeit von 0,02 mm. Die Ergebnisse der Dickenmessung sind in Abbildung 4-15 in Form von Boxplots dargestellt, sodass die Streuung der Messergebnisse ebenfalls eingeordnet werden kann. Die jeweilige Probenmenge für den Messwert ist als „ $m = xx$ “ mit  $xx$  für die Probenmenge überlagert. Abbildung 4-15 a) zeigt eine Übersicht für alle getesteten Harze. Die Harze Luxa und 0xUV von den eigenen Mischungen härten über 1,5 mm aus. Das

## 4 Materialien

Harz von Keyence härtet mit 0,5 mm ebenfalls dicker aus als PR48 und die meisten eigenen Harzmischungen. Die ausgehärteten Proben für 0xUV haben dabei die Form der Probenabdeckung, sodass hier die Proben möglicherweise in ihrer maximal möglichen Dicke eingeschränkt wurden. In der Detailansicht in Abbildung 4-15 b) sind die Mischungen mit unterschiedlicher Fotoinitiatorkonzentration gezeigt. Die ausgehärtete Dicke hängt demnach von der Konzentration des Fotoinitiators ab. Für die Werte der Harzvariante 0,5xFI liegt durch den geringen Messwert ein großer relativer Fehler vor.

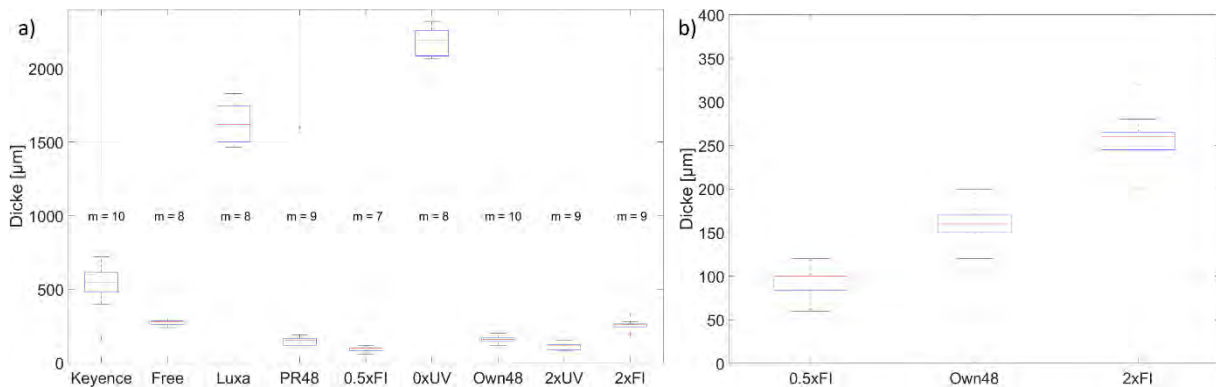


Abbildung 4-15: Dicke für eine Auswahl der Proben aus den Messungen in den SFRIM-Aufbauten. a) alle Harze; b) Detailansicht für die Variation der Fotoinitiatorkonzentration.

Die gemessenen Dicken können über die bekannte Energie von 200 mJ für alle Proben und  $E_c$  aus der Literatur über Gleichung ( 2-11 ) in  $D_p$  umgerechnet werden. Abbildung 4-16 zeigt die aus den Messdaten zur Dicke nach der Aushärtung abgeleitete Eindringtiefe als einzelne Datenpunkte. Da die Konzentrationen für die Zusätze UV-Blocker [UV] und Fotoinitiator [FI] bekannt sind, können nach Gleichung ( 2-13 ), die zur Wiederholung in Abbildung 4-16 überlagert dargestellt ist, die Werte für die Extinktionskoeffizienten  $\kappa_{FI}$  und  $\kappa_{UV}$  optimiert werden, um bestmöglich die Messdaten abzudecken. Für die Werte  $\kappa_{FI} = 440 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\kappa_{UV} = 13000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  passt die Fit-Kurve für die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Konzentration der UV-Aufheller sehr gut. Der Anstieg der Eindringtiefe mit zunehmender Fotoinitiatorkonzentration, der sich durch die Verschiebung der kritischen Dosis zum Start der Aushärtung nach ( 2-14 ) ergibt, kann mit dem Modell nicht abgedeckt werden. Durch den signifikant höheren Extinktionskoeffizienten für den UV-Aufheller zeigt sich bzgl. der Eindringtiefe keine signifikante Abhängigkeit von der Konzentration des Fotoinitiators, sodass die horizontal verlaufende, gelbe Kurve in Abbildung 4-16 eine grobe Beschreibung der experimentellen Messdaten  $D_p([FI])$  (\*) darstellt. Wie oben erwähnt, muss davon ausgegangen werden, dass die gemessene Dicke für die Harzvariante 0xUV durch die Probenabdeckung während der Aushärtung begrenzt ist. Die Eindringtiefe für die Harzvariante ohne UV-Blocker kann also noch über dem berechneten Wert von ca. 800 µm liegen. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten können für die Harzzusätze demnach nur den Trend aufzeigen, entsprechen aber keinen absoluten Werten. Hier zeigt sich, dass der UV-Blocker die Eindringtiefe im Material maßgeblich definiert bzw. der Einfluss der Fotoinitiatorkonzentration auf die Eindringtiefe sehr gering ist.

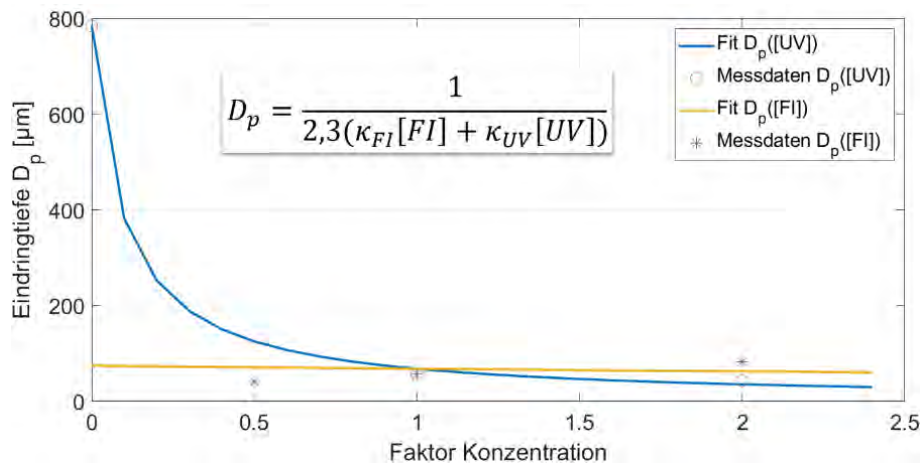


Abbildung 4-16: Modellierung der Extinktionsfaktoren für die Harzzusätze Fotoinitiator (I) und UV-Aufheller (UV) durch manuelles Anpassen an die umgerechneten Messdaten. Die sehr große Eindringtiefe für die Harzvariante ohne UV-Blocker dominiert die Wahl der Parameter.

#### 4.2.6. Abhängigkeit des finalen Brechungsindex von Harzzusammensetzung und Aushärtestrategie

Ein Polymerisationsgrad von 100 %, also eine vollständige Umsetzung aller Monomere/Oligomere zum Polymer ist durch die zunehmend eingeschränkte Beweglichkeit der Radikale bei fortschreitender Aushärtung nicht möglich. Der maximal erreichte Brechungsindex und dessen Abhängigkeit von Harzzusammensetzung und Aushärtestrategie ist demnach von Interesse. In den Versuchsreihen werden die Harze bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und unterschiedlicher Intervallbestrahlung ausgehärtet. Mit Intervallbestrahlung ist entweder Dauerbestrahlung „0 s“ gemeint oder eine einsekündige Bestrahlung der Probe mit unterschiedlicher Wartezeit (20 s oder 60 s) vor der nächsten Bestrahlung gemeint.

Abbildung 4-17 zeigt, über Boxplots statistisch interpretierbar, den während der Versuche maximal erreichten Brechungsindex für die Harzreferenz der eigenen Mischungen Own48 bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und Aushärteintervallen. Die Dosis zur Bestrahlung ist für alle Messungen  $200 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Dosis ist flächenbezogen angegeben, da sich die Dosis im Aufbau über die ortsbezogene Bestrahlungsstärke und der Bestrahlungsdauer berechnet. Da der Grenzwert der Aushärtung theoretisch erst nach unendlich langer Wartezeit erreicht wird, ist eine definierte Grenze erforderlich, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Wie sich in den ersten Auswertungen der Messdaten in Abbildung 5-37 und Abbildung 5-38 auf Seite 121 zeigt, stellen  $200 \text{ mJ/cm}^2$  einen Kompromiss dar zwischen Aushärte- bzw. Messdauer und der Brechungsindexänderung über die Zeit am Ende der Aushärtung.

Für jede Spalte im Boxplot ist die Anzahl der zugrunde liegenden Daten als  $m = xx$  angegeben. Zwar unterscheiden sich die Median-Werte (rote Linie in Box) für unterschiedliche Aushärtebedingungen, jedoch überlappen die Boxen und damit 50% der jeweiligen Daten für die unterschiedlichen Aushärtebedingungen. Klare Abhängigkeiten zu beschreiben ist dadurch nur bedingt möglich. Analog zur zusammengefassten Literatur wurden für geringere Bestrahlungsstärken höhere Aushärtegrade und damit höhere Brechungsindizes erwartet. Zwar wird diese Erwartung vom Median für die Bestrahlungsstärke  $5 \text{ mW/cm}^2$  erfüllt, aber der Median für die Bestrahlungsstärke  $20 \text{ mW/cm}^2$  liegt oberhalb des Medians für die Bestrahlungsstärke von  $10 \text{ mW/cm}^2$ .

Bei Betrachtung der Medianwerte für die unterschiedlichen Bestrahlungsintervalle ist ein Trend erkennbar. Der maximal erreichbare Brechungsindex nimmt demnach für zunehmende Wartezeiten zwischen den UV-Bestrahlungen ab. Der Trend ist in Abbildung 0-3 im Anhang auch für die abgewandelten Harzvarianten 0,5xFl (a), 2xFl (b), 0xUV (c) und 2xUV (d) sichtbar. Plausibel ist der Trend durch den Ansatz, dass bei langen Wartezeiten durch Diffusion bereits verkettete Polymere sich im restlichen flüssigen Harz verteilen. Durch die Diffusion liegen dann bei gleicher Dosis ein höherer Monomeranteil und damit ein geringerer Aushärtegrad vor. Beachtet werden muss, dass vor allem für das Intervall „0,5 s“, mit 0,5 Sekunden UV mit 20 Sekunden Wartezeit, nur wenige Daten vorliegen. Der Median für das Intervall „0,5 s“ ist der niedrigste Median aller analysierter Datengruppen. Dabei beträgt das Verhältnis zwischen UV-Bestrahlungsdauer und Wartezeit für das Intervall „0,5 s“ nur 40 statt 60 wie beim Intervall mit 60 Sekunden Wartezeit, aber einer längeren UV-Bestrahlung von einer Sekunde. Die Daten für das Intervall „0,5 s“ stammen ausschließlich von Messungen bei 20 mW/cm<sup>2</sup>, sodass bereits ein geringerer Brechungsindex erwartet wird. Es ist zusätzlich denkbar, dass bei zu kurzer UV-Bestrahlung zu Beginn keine zusammenhängenden Polymerketten bzw. Netze entstehen. Die anfänglich lose Vernetzung einzelner Moleküle gepaart mit Diffusion im Harz sorgen für ein insgesamt geringeren Aushärtegrad.

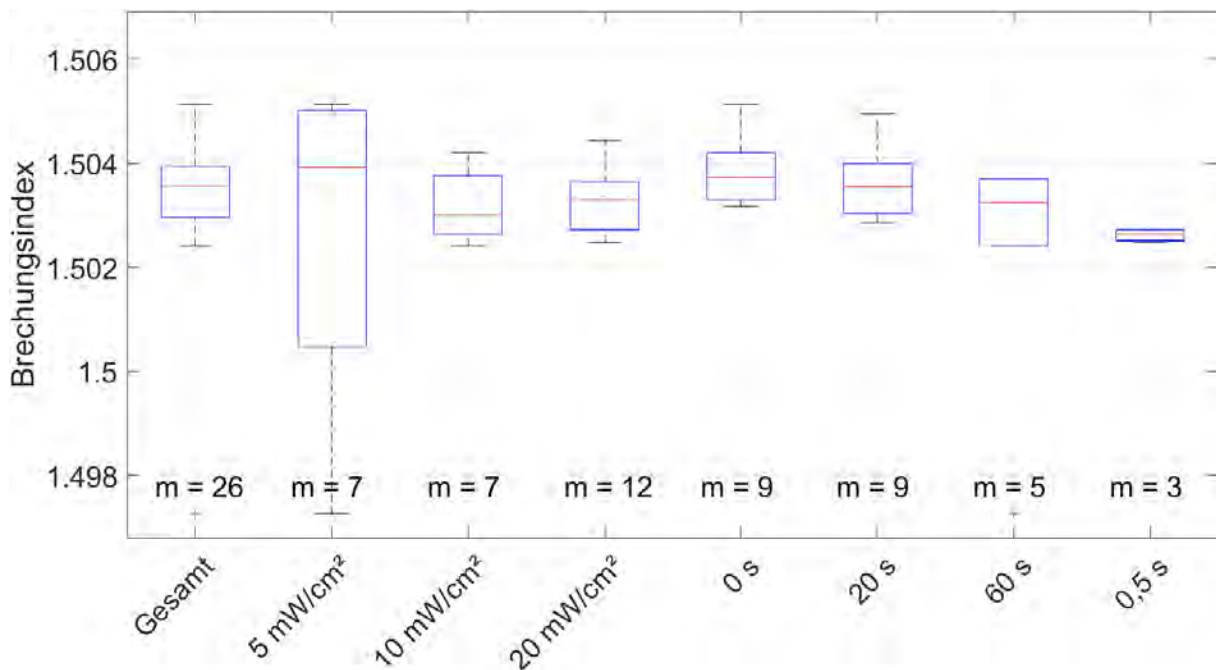


Abbildung 4-17: Boxplots des maximal erreichten Brechungsindex für die Harzvariante Own48 aufgeteilt in die verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Für jede Gruppierung ist mit  $m = xx$  die Anzahl Datenpunkte angegeben.

Eine detailliertere Betrachtung des finalen Brechungsindex nach Aushärtung ermöglicht Abbildung 4-18 aufgeteilt für die drei Bestrahlungsstärken 5 mW/cm<sup>2</sup>, 10 mW/cm<sup>2</sup> und 20 mW/cm<sup>2</sup> mit jeweils den vier Harzvarianten 0,5xFl, 0xUV, 2xFl und 2xUV im Vergleich zur Harzreferenz Own48. Für alle Bestrahlungsstärken ergibt sich ein annähernd konstantes Muster für die Harzvarianten relativ zueinander. Wie schon bei der Dispersionsanalyse für die Harzvarianten bei verschiedenen Wellenlängen (siehe Abbildung 4-14) erreichen die Harzvarianten 0,5xFl und 0xUV geringere Brechungsindizes bei gleicher Dosis. Umgekehrt erhöht sich der in den Versuchen erreichte Brechungsindex mit erhöhter Konzentration der Harzzusätze. Für die Harzvariante 0xUV wird ein Zusammenhang zur Eindringtiefe angenommen. Mit hoher Eindringtiefe für die UV-Strahlung besteht ein großes bestrahltes Volumen mit entsprechend verteilter Aushärtung, sodass an der Messfläche ein

geringerer Brechungsindex vorliegt. Bei reduziertem Fotoinitiatoranteil kann der niedrigere Brechungsindexwert nach der Aushärtung durch weniger Quervernetzungen erklärt werden. Zwar kann auch mit wenigen Radikalen über lange Ketten das Material viele Monomermoleküle umsetzen, jedoch erfordert es für Quervernetzungen, die den Brechungsindex weiter erhöhen, mehr Fotoinitiatoren. Analog erklärt sich der gegenüber der Referenzmischung Own48 erhöhte Brechungsindex für die Harzvariante 2xFl durch die größere Verfügbarkeit an Radikalen zur Quervernetzung.

Vergleicht man die Medianwerte für die unterschiedlichen Bestrahlungsstärken über die drei Diagramme hinweg, ist nur für die Harzvariante 2xFl ein monotoner abnehmender Trend für höhere Bestrahlungsstärken feststellbar. Ansonsten gibt es zwar teilweise Unterschiede im Median für jedes Harz zwischen den Bestrahlungsstärken, die Unterschiede folgen aber keinem Trend. Auch die beschriebenen Trends können zufällig einem Trend folgend auftreten, da alle Medianwerte innerhalb der Messunsicherheit der anderen Datengruppen liegen.

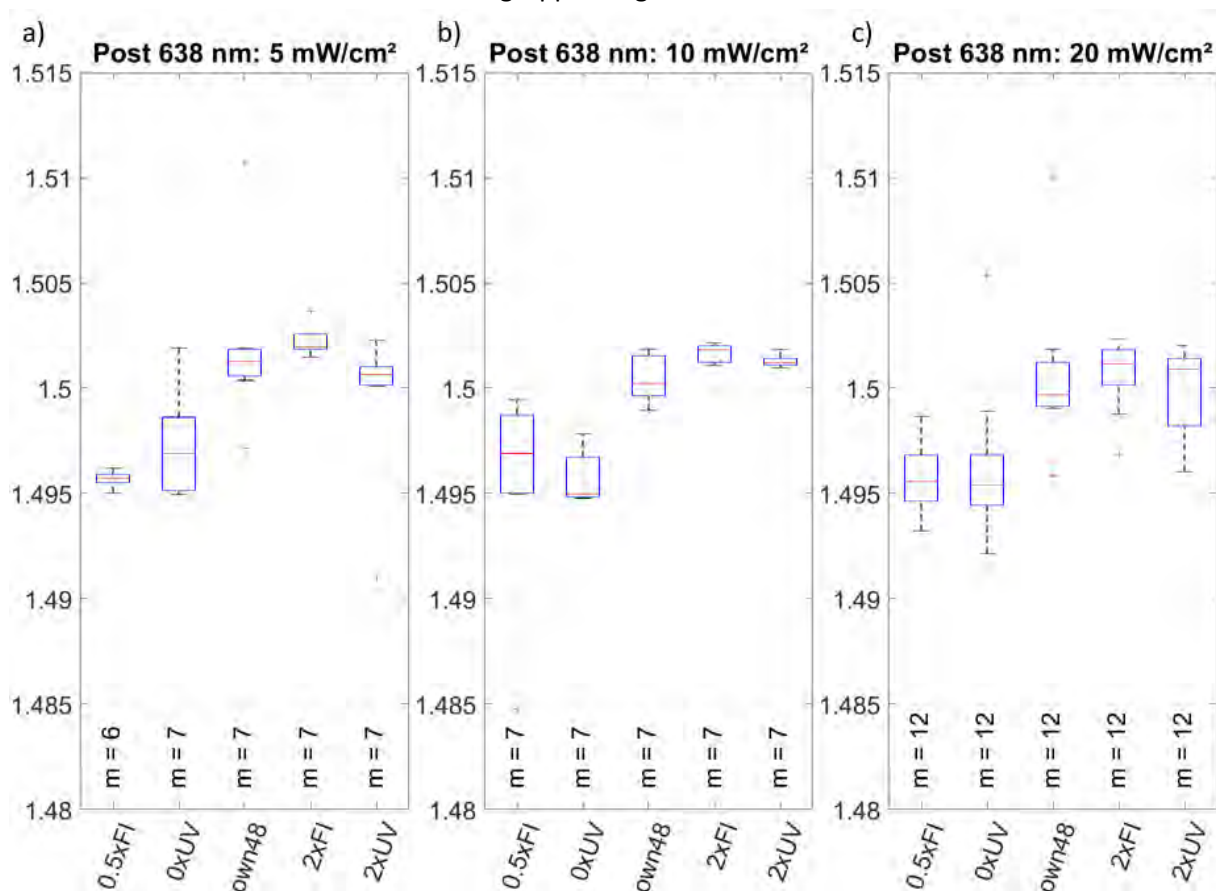


Abbildung 4-18: Boxplots zum Vergleich des maximal erreichten Brechungsindex bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (a: 5 mW/cm², b: 10 mW/cm², c: 20 mW/cm²) für die verschiedenen Harzvarianten mit variierender Konzentration der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Aufheller. Für jede Gruppierung ist mit  $m = xx$  die Anzahl Datenpunkte angegeben.

### 4.2.7. Startverzögerung

Nach Beginn der Aushärtung durch den UV-Projektor ist eine Verzögerung bis zum Brechungsindexanstieg feststellbar. Für eine Analyse des verzögerten Anstiegs wurden alle Messungen aus Versuchsplan DoE1 manuell analysiert und in Abbildung 4-19 bzw. Abbildung 4-21 mit Boxplots ausgewertet. Der gesuchte Anstieg in der Brechungsindexentwicklung wurde über eine manuelle Methode definiert, da die Komplexität der Datensätze eine automatisierte Auswertung schwierig machten.

Abbildung 4-19 a) zeigt die Verzögerungen für die Harzvariante Own48 aufgeschlüsselt nach Bestrahlungsstärke (a). Zu jeder Spalte, also zu den unterschiedlichen Bestrahlungsparametern, ist der Mittelwert („Mean“) als auch die Stichprobengröße („n = xx“) aufgeführt. Aus dem Mittelwert und der eingesetzten Bestrahlungsstärke für die Daten ergibt sich nach  $T_c = E_c/I$  (siehe Gleichung ( 2-16 )) die kritische Dosis  $E_c$ , die ebenfalls angegeben ist.

Für die drei Bestrahlungsstärken zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit der Verzögerung von der Bestrahlungsstärke. Eine detaillierte Analyse erfolgt mit Abbildung 4-20.

Abbildung 4-19 b) veranschaulicht die Verzögerung für drei UV-Zyklen, also für Intervallbestrahlung. Für die Intervallbestrahlung werden nur Daten mit der Bestrahlungsstärke 20 mW/cm<sup>2</sup> und maximal die ersten drei Bestrahlungszyklen (UV1, UV2, UV3) berücksichtigt. Spätere Bestrahlungszyklen zeigen aufgrund der fortgeschrittenen Polymerisation und damit geringen Änderung des Brechungsindex mit jedem weiteren Bestrahlungszyklus kein klares Merkmal. Ein Beispiel ist in Abbildung 0-6 im Anhang zu sehen, wo vor allem im vergrößerten Diagramm zu Beginn der Aushärtung (b) die Verzögerung des Brechungsindexanstiegs zur UV-Bestrahlung erkennbar ist. Die Verzögerungswerte für die verschiedenen UV-Zyklen sind normiert auf die jeweilige initiale Verzögerung für die erste Bestrahlung (UV1). Das Intervall, also die Wartezeit zwischen den UV-Bestrahlungen von einer Sekunde, ist in Klammer angegeben. Für eine Pause von 20 Sekunden zwischen UV1 und UV2 bzw. UV2 und UV3 ist die Verzögerung überwiegend kürzer oder maximal gleich lang wie die bei der ersten Bestrahlung. Für eine Wartezeit von 60 Sekunden gibt es auch Datenpunkte für die UV-Zyklen 2 und 3 mit längerer Verzögerung als bei der ersten Bestrahlung, jedoch liegt der Median der Verzögerung der nachgelagerten Bestrahlungen (UV2, UV3) auch unterhalb der initialen Bestrahlung (UV1).

Wenn ein UV-Photon ein Fotoinitiatormolekül trifft, reicht die Energie eines Photons aus, um die Photolyse auszulösen, sodass die dadurch entstehenden Radikale die Polymerisation starten oder fortsetzen. Da in der initialen Bestrahlung bereits Fotoinitiatoren zerfallen sind und die Konzentration demnach abnimmt, muss ein anderer Effekt dafür sorgen, dass der durch die Polymerisation einsetzende Brechungsindexanstieg schneller erfolgt als bei flüssigem Harz. Vermutet wird demnach, dass es bei bereits bestehenden Polymerstrukturen an der Prisma-Probe-Grenzfläche zu Quervernetzungen kommt, deren Auswirkung auf den Brechungsindex vom SFRIM-Setup schnell erfasst werden kann. Der Erklärungsansatz folgt damit dem Trommsdorff-Effekt (vgl. Seite 25), nach dem durch eingeschränkte Molekülbeweglichkeit bei bereits vorhandener Polymerisation die Polymerisationsrate zunimmt, da die Diffusion der Radikale reduziert ist.

Für UV1 liegen mit Beginn der Aushärtung nur Monomere vor und die Aushärtung erfolgt verteilt im Material, kann aber nur an der Prisma-Probe-Grenzfläche über den Brechungsindex analysiert werden.

## 4 Materialien

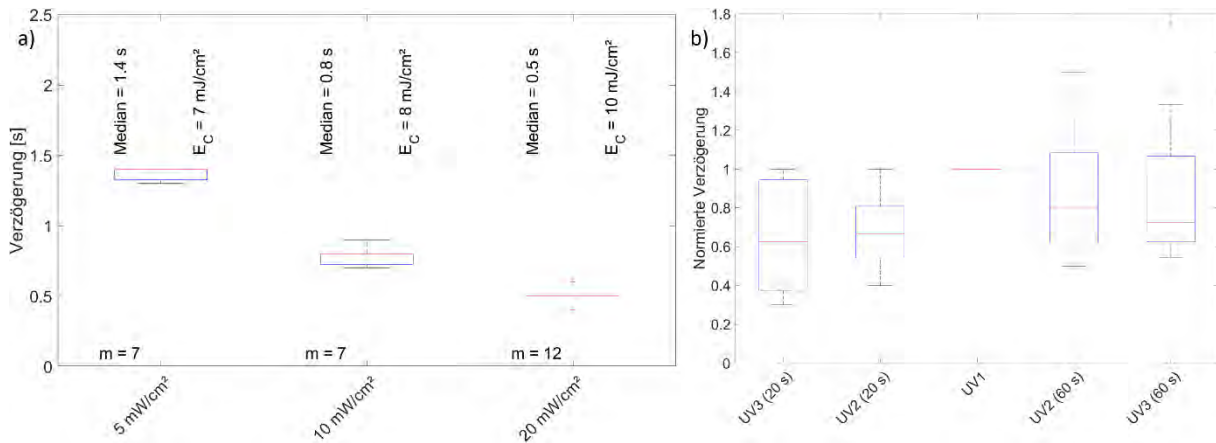


Abbildung 4-19: a) Boxplot zur statistischen Abschätzung der Verzögerung zwischen Beginn der Bestrahlung und des ersten Anstiegs des Brechungsindex für die Harzvariante Own48 für verschiedene Bestrahlungsstärken. b) Auswertung der Verzögerung bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  für verschiedene UV-Zyklen bei Intervallbestrahlung. Die Verzögerungswerte sind auf die initiale Verzögerung (UV-Zyklus 1) normiert.

Niedrigere Bestrahlungsstärken bedingen längere Verzögerungen zwischen dem Start der Bestrahlung und der ersten Brechungsindexänderung. Erst wenn eine höhere Dosis in die Probenschicht durch UV-Strahlung eingebracht wurde, bilden die erzeugten Polymerketten eine zusammenhängende ausgehärtete Struktur an der Messfläche (Prisma-Probe-Grenzfläche), deren Brechungsindexanstieg messbar ist. Auffällig ist jedoch, dass die berechnete kritische Dosis mit der Bestrahlungsstärke abnimmt, bzw. nicht entsprechend der Bestrahlungsstärke skaliert. Vergleicht man die Daten zwischen  $5 \text{ mW/cm}^2$  und  $20 \text{ mW/cm}^2$  verlängert sich bei nur einem Viertel der Bestrahlungsstärke die Verzögerung zwischen UV-Bestrahlung und Brechungsindexänderung nur um den Faktor 2,1 statt Faktor 4.

Abbildung 4-20 a) zeigt für alle selbstgemischten Harzvarianten die Skalierung der Verzögerung über die Bestrahlungsstärke. Die gepunkteten Linien zwischen den Datenpunkten dienen dabei nur als Zuordnungshilfe und zeigen keine interpolierten, aussagekräftigen Daten. Für alle Harzvarianten zeigt sich die erwartete längere Verzögerung für niedrige Bestrahlungsstärken. Die Harzvarianten mit erhöhten Konzentrationen der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Blocker zeigen dabei geringere Verzögerungswerte als die Referenzmischung. Umgekehrt muss bei den Harzvarianten mit, gegenüber der Referenzmischung, geringeren Beimischung von Zusätzen, nach Beginn der Bestrahlung länger auf den Brechungsindexanstieg gewartet werden.

Die je nach Harzvariante unterschiedliche, von der Bestrahlungsstärke abhängige, Verzögerungen sind in Abbildung 4-20 b) normiert auf den Wert bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  dargestellt. Own48, 2xFI und 2xUV zeigen sehr ähnliche Verläufe, während 0,5xFI und 0xUV vor allem bei  $5 \text{ mW/cm}^2$  stark abweichen. Für 0xUV wird, wie schon erwähnt, vermutet, dass durch die sehr hohe Eindringtiefe, die Aushärtung verteilt in der Probe stattfindet und nicht an der Messfläche direkt erfasst wird. Bzgl. der Messdaten von 0,5xFI ist denkbar, dass es bis zu einer bestimmten minimalen Fotoinitiatorkonzentration eine starke Nichtlinearität gibt.

Abbildung 4-20 b) zeigt auch Daten nach Modellen. Modell A basiert auf der Gleichung ( 2-16 ) abgeleitet aus Jacobs' Beschreibung der ausgehärteten Dicke bei verschiedenen Dosen in der die Verzögerung  $T_c$  mit  $T_c = E_C/I$  invers proportional zur Bestrahlungsstärke  $I$  ist. Der Verlauf für Modell A sagt deutlich längere Verzögerungen bei geringeren Bestrahlungsstärken voraus und weicht damit stark von den Messdaten ab. Modell B basiert auf der Polymerisationsrate aus Gleichung ( 2-7 ), bei der zwar keine zeitliche Schwelle, also die Verzögerung, extrahiert werden kann, jedoch die Polymerisationsrate über die Quadratwurzel von der Bestrahlungsstärke abhängt. Der Verlauf der

Strichpunktlinie zeigt bei der ersten Halbierung der Bestrahlungsstärke von  $20 \text{ mW/cm}^2$  auf  $10 \text{ mW/cm}^2$  eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten. Für eine weitere Halbierung der Bestrahlungsstärke auf  $5 \text{ mW/cm}^2$  sagt das Modell B geringere Verzögerungen voraus, jedoch ist die Abweichung mit etwas über 10% vergleichsweise gering. Eine real gemessene längere Verzögerung lässt sich weiterhin dadurch erklären, dass die Aushärtung verteilt in der Harzprobe stattfindet und die Änderung an der Messfläche erst verspätet detektiert werden kann.

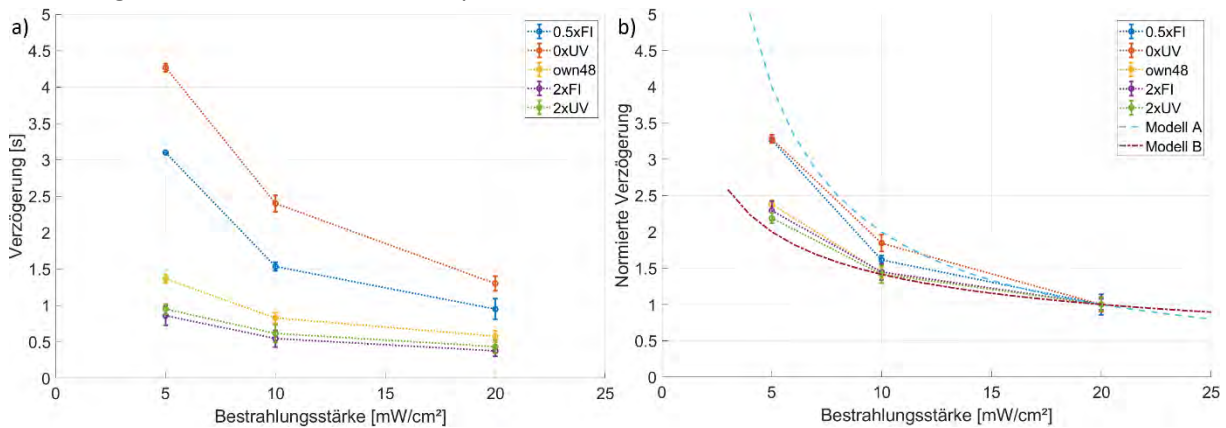


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der Reaktionsverzögerung von der Bestrahlungsstärke für die selbstgemischten Harzvarianten mit überlagertem Modell

Um den Vergleich der Verzögerung für die verschiedenen Harze auszuweiten, sind in Abbildung 4-21 die Verzögerungen des Brechungsindexanstiegs nach Bestrahlungsbeginn aller Harze für die Bestrahlungsstärke  $20 \text{ mW/cm}^2$  gezeigt. PR48 und Own48, die im Rahmen der Harzmischungen (siehe Abschnitt 4.1.2 bzw. Tabelle 4-4, Seite 51) gleich zusammengesetzt sind, zeigen unterschiedliche Werte, die mutmaßlich mit dem Raman-Spektrum aus Abbildung 4-12 korrelieren. Das erwähnte Raman-Spektrum lässt für PR48 einen geringeren UV-Blockeranteil vermuten. Die Korrelation scheint dahingehend plausibel, da die Verzögerungswerte für die Harzvariante ohne UV-Blocker nochmal oberhalb zu den Werten von PR48 und damit deutlich über den Werten für Own48 liegt. Wie bereits erwähnt, nutzt der Erklärungsansatz die erhöhte Eindringtiefe durch die geringen Anteile der beigemischten UV-absorbierenden Zusätze. Dringt die UV-Strahlung tief ins flüssige Harz ein, findet die Aushärtung verteilt über eine dicke Harzschicht statt, sodass die Brechungsindexänderung an der Prisma-Probe-Grenzfläche erst mit weiterer Verzögerung, d.h. bei fortgeschrittener Polymerisation detektiert werden kann. Mit verdoppeltem UV-Blockeranteil wird die UV-Strahlung schon früh im Material absorbiert, sodass die Polymerisation nahe der Prisma-Probe-Grenzfläche früher über einen Brechungsindexanstieg erfasst werden kann.

Von den kommerziellen Harzen zeigt das Keyence-Material, das in einem Inkjet-Drucksystem zum Einsatz kommt, mit der Harzvariante 2xFl die geringsten Verzögerungswerte und damit niedrigste kritische Dosis.

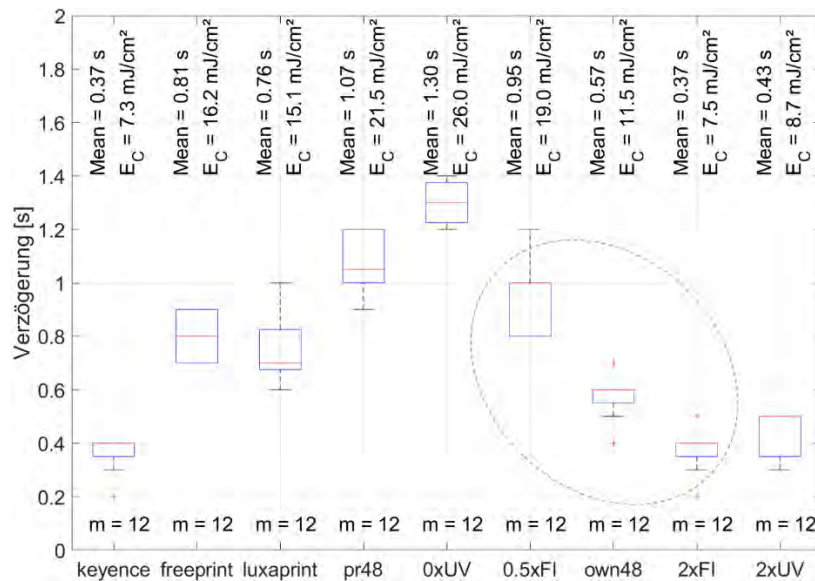


Abbildung 4-21: Boxplot zur statistischen Abschätzung der Verzögerung zwischen Beginn der Bestrahlung und des ersten Anstiegs des Brechungsindex für alle Harze bei 20 mW/cm².

Die Verdopplung der Fotoinitiatorkonzentration (2xFl) und des UV-Blockeranteils verringert laut den Daten aus Abbildung 4-21 (grün gestrichelte Ellipse) die Verzögerung zwischen UV-Bestrahlung und Brechungsindexänderung. Bei den Hypothesen (Kapitel 3) wird basierend auf Literaturangaben eine inverse Abhängigkeit der kritischen Dosis und damit eine Verzögerung von der Konzentration des Fotoinitiators im Material erwartet. Mit mehr verfügbaren Fotoinitiatoren bei gleichem Photonenfluss steigt die Wahrscheinlichkeit zum Auslösen der Polymerisation, während bei einer geringeren Konzentration an Fotoinitiatoren die Wahrscheinlichkeit zur Aktivierung der Fotoinitiatoren sinkt. Abbildung 4-22 vergleicht die berechneten Werte für die kritische Dosis der drei Harzvarianten in Abhängigkeit der relativen Fotoinitiatorkonzentration mit der theoretischen Vorhersage gemäß der inversen Wurzelproportionalität nach Gleichung ( 2-14 ), die rot umrahmt auch im Diagramm zu sehen ist. Das Modell sagt für halbierte Fotoinitiatorkonzentration eine etwas geringere kritische Dosis als die Messdaten vorher. Für den gegenüber der Referenzmischung verdoppelten Anteil des Fotoinitiators liegt der Datenpunkt etwas unterhalb der Vorhersage aber innerhalb des Fehlerbalkens. Insgesamt ist aber die Charakteristik des Verlaufs der kritischen Dosis über die Fotoinitiatorkonzentration in den Messdaten erkennbar, sodass das Modell aus der Literatur bestätigt wird. Es kann aber auch sein, dass die Nichtlinearität bei geringen Konzentrationen stärker als angenommen ausfällt, sodass erst ab einer Mindestkonzentration das modellierte Verhalten vorliegt. Hier wird vermutet, dass Materialien, die aufgrund der Zusammensetzung mit Monomeren mit mehrere Kohlenstoffdoppelbindungen in ihrer Repetiereinheit eine hohe Quervernetzbarkeit aufweisen, stärker auf eine Variation der Fotoinitiatorkonzentration und damit mögliche Anzahl Radikale bei der Aushärtung reagieren.

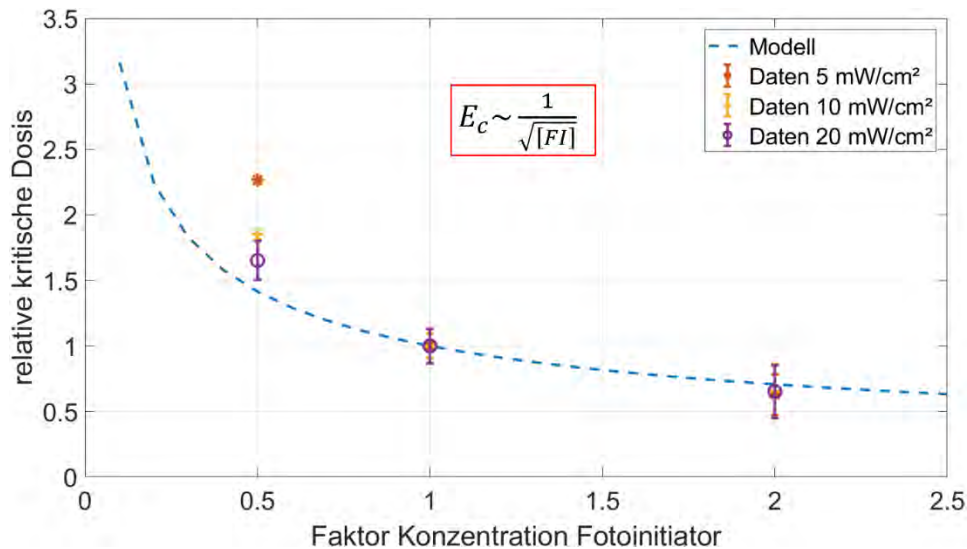


Abbildung 4-22: Abhängigkeit der kritischen Dosis  $E_c$  von der Konzentration des Fotoinitiators im Harz anhand der selbstgemischten Harzvarianten 0,5xFI, own48 und 2xFI mit überlagertem Modell.

In den bisher gezeigten Daten für die beiden geringeren, während den Versuchen eingesetzten Bestrahlungsstärken von 5 mW/cm<sup>2</sup> und 10 mW/cm<sup>2</sup> wurde nur das Intervall „0 s“, also Dauerbestrahlung abgedeckt. Den Grund für die Einschränkung der Auswertung verdeutlicht Abbildung 4-23. Sowohl für Freeprint (a) als auch 0xUV (b) ist erst nach mehreren UV-Bestrahlungen (siehe Verlauf der Bestrahlungsstärke, orange) ein Brechungsindexanstieg erkennbar. Aus Abbildung 4-20 ist ersichtlich, dass für eine Bestrahlungsstärke von 5 mW/cm<sup>2</sup> die Verzögerung zwischen Beginn der UV-Bestrahlung und Brechungsindexanstieg als Messgröße für die kritische Dosis Werte von teilweise über 4 Sekunden bei Dauerbestrahlung erreicht. Bei einer Intervallbestrahlung liegt die Bestrahlungsdauer bei einer oder sogar nur einer halben Sekunde. Demnach wird mit einer einzelnen kurzen Bestrahlung bei geringer Bestrahlungsstärke die kritische Dosis nicht erreicht, sodass es in den ersten Bestrahlungszyklen zu keinem Brechungsindexanstieg kommt.

Die Beispiele in Abbildung 4-23 zeigen, dass der Brechungsindex tatsächlich nach mehrfacher Bestrahlung und akkumulierter Dosis beginnt anzusteigen. Während Freeprint drei Bestrahlungen mit je einer Sekunde bei 5 mW/cm<sup>2</sup> für einen Brechungsindexanstieg benötigt, steigt der Brechungsindex bei 0xUV in Abbildung 4-23 b) erst nach der fünften UV-Bestrahlung an. Die Skalierung der Verzögerung sagt, ausgehend von der Dauerbestrahlung bei 20 mW/cm<sup>2</sup> in Abbildung 4-21, jeweils einen deutlich früheren Brechungsindexanstieg voraus. Da nicht für jede UV-Bestrahlung ein Brechungsindexanstieg vorliegt, ist die Erklärung bei Abbildung 4-19 b, wo die Verzögerung für weitere UV-Bestrahlungszyklen geringer ausfällt, nicht übertragbar. Bzgl. den Daten aus Versuchen mit hoher Bestrahlungsstärke (vgl. Abbildung 4-19 b)) war die Erklärung, dass der schnelle Brechungsindexanstieg durch Quervernetzung der durch die fortschreitende Polymerisation nur noch eingeschränkt beweglichen Polymerketten erfolgt. Für die geringe Bestrahlungsstärke von 5 mW/cm<sup>2</sup> wird umgekehrt vermutet, dass die Beweglichkeit durch wenige, lose Polymerketten nicht eingeschränkt ist und sich so während der Bestrahlungspause durch Diffusion in der gesamten flüssigen Harzprobe verteilen. Dadurch wird der Brechungsindexanstieg an der Messfläche erst später detektiert.

## 4 Materialien

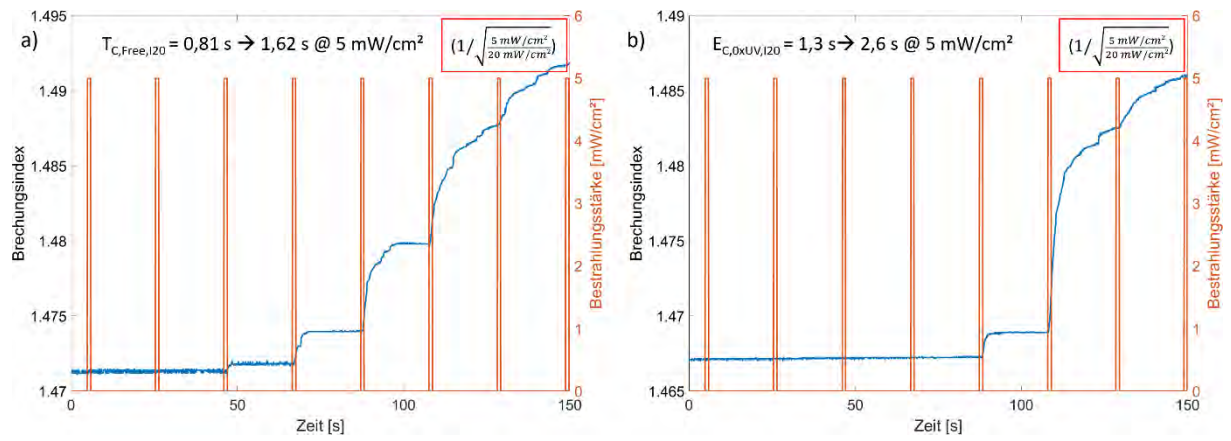


Abbildung 4-23: Stark verzögerter Brechungsindexanstieg für Freeprint (a) und OxUV (b) bei Intervallbestrahlung mit geringer Bestrahlungsstärke von 5 mW/cm²

### 5. Versuchsaufbau und Charakterisierung

In diesem Kapitel soll der Versuchsaufbau mit Erweiterungen zur Vermessung der zeitlichen und örtlichen Brechungsindexänderung vorgestellt werden. Der Versuchsaufbau und seine Weiterentwicklung ist Kernelement der Dissertation. Mit dem Aufbau ist es möglich gleichzeitig zeitlich als auch örtlich aufgelöst den Brechungsindex während einer strukturierten UV-Bestrahlung zu messen bei paralleler Betrachtung des Beugungsmusters der Probe.

Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 5-1 a) zu sehen. Nach der einleitenden Vorstellung der nummerierten Komponenten wird das Messprinzip und die Details des Aufbaus in Abschnitt 5.1 näher erläutert. Neben der Beschreibung beinhaltet dieses Kapitel auch die Charakterisierung des Aufbaus im Abschnitt 5.3.

Kernelement des Versuchsaufbaus ist die Totalreflexion eines Lasers an der Grenzfläche eines hochbrechenden Prismas zur Probe. Der Messstrahlengang (1) aus Beleuchtung und Fokussierung in einem Mikrobank-Käfigsystem, sowie Kamerachip ist vollständig auf einer gefrästen, schräg montierten Aluplatte befestigt. Über gefräste Anschlüsse werden feste Winkelbezüge gewährleistet. Abbildung 5-1 b) zeigt eine Detailansicht des Prismas mit angedeutetem Messlaser (rote Pfeile) zur Brechungsindexbestimmung über Totalreflexion. Der Laser wird entweder mittels Mikroskopobjektiv (Abbildung 5-1 b) punktförmig oder mittels Zylinderlinse (Abbildung 5-1 a) linienförmig auf die Prisma-Probe-Grenzfläche fokussiert. Auf dem Prisma befindet sich mittig eine ausgehärtete Harzprobe. Die Aushärtung mittels UV-Projektor (3 in Abbildung 5-1 a)) auf dem Prisma erfolgt durch das Prisma (senkrechter Pfeil von unten). Das Prisma ist an einer XYZ-Verschiebeeinheit befestigt, die über entsprechende Controller (2) angesteuert werden. Die UV-Strahlung des UV-Projektors (3) wird über einen Umlenkspiegel zum Prisma geführt. Die um 45° verkippte Befestigung (montiert auf einem manuellen Linearverschiebetisch zur Fokussierung des Projektors auf der Prismenfläche), gleicht die Diamantpixelanordnung aus, sodass die Kanten der Maske parallel zu den Kanten des Prismas sind. Eine Monitordiode samt Verstärker und digitalem Interface (4) überwacht die optische Ausgangsleistung des Projektors. Eine Kamera oberhalb des Prismas (5) ermöglicht die Justierung des UV-Projektors sowie die Betrachtung des Beugungsmusters, das durch die Bestrahlung der ausgehärteten Probe durch einen weiteren Laser (6) entsteht. Messlaser und Laser zur Beugungsbetrachtung werden aus einer Mehrkanal-Laserlichtquelle (7) gespeist. Die zu untersuchenden Harze (8) befinden sich in einer abdunkelbaren Kammer. Für jede Harzvariante ist eine zugeordnete Spritze zur Probendosierung in einer 3D-gedruckten Halterung vollständig umhaust, um eine Aushärtung innerhalb der Spritze zu vermeiden. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einem luftgelagerten optischen Tisch mit Lochraster.

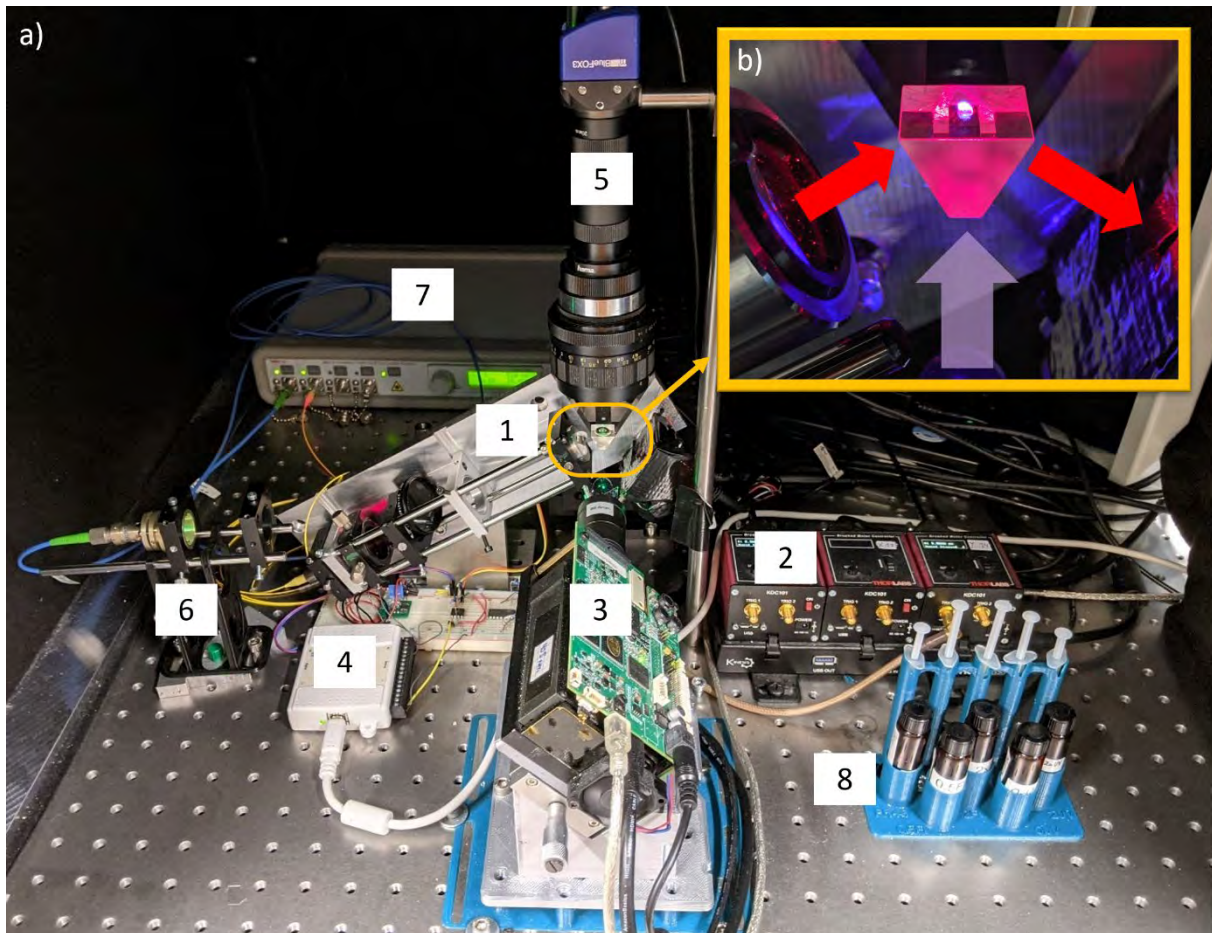


Abbildung 5-1: Gesamtansicht (a) und Detailansicht (b) des Aufbaus zur örtlich und zeitlich aufgelösten Brechungsindexbestimmung.

### 5.1. Grundaufbau: Scanning Focused Refractive Index Microscopy

Der zentrale Aufbau für eine Vielzahl der vorgestellten Messungen bildet die aus der Literatur bekannte Scanning Focused Refractive Index Microscopy (SFRIM). [119, 120]. Das Prinzip ist in Abbildung 5-2 skizziert. Ein Laserstrahl (von links) wird mit einem Mikroskopobjektiv (40x, 0,4 NA) unter hoher numerischer Apertur auf die Grenzfläche eines gleichseitigen, hochbrechenden Prismas (türkis) und der zu untersuchenden Probe (gelb) fokussiert. Der Laserstrahl ist senkrecht zur Prismenfläche ausgerichtet, die zum Laser gewandt ist, d.h. mit einem Winkel von  $60^\circ$  zur Normalen der Prisma-Probe-Grenzfläche. Durch die Fokussierung deckt der Strahl im Fokuspunkt Strahlen aus einem Winkelbereich von  $47^\circ - 73^\circ$  zur Normale der Prisma-Probe-Grenzfläche ab. Abhängig vom lokalen Brechungsindex der Probe wird ein Teil des Strahls zu einem Kamerachip totalreflektiert, während der andere Teil in die Probe ausgekoppelt wird. In Abbildung 5-2 ist der Grenzwinkel der Totalreflexion (Gleichung ( 2-24 )) gekennzeichnet. Strahlen unter größerem Winkel zur Grenzflächennormalen werden totalreflektiert (gepunktete Linie) und Strahlen unter kleinerem Winkel zur Grenzflächennormalen werden in die Harzprobe ausgekoppelt (gestrichelte Linie).

Der Anteil des Fokusstrahls, der totalreflektiert wird, breitet sich divergent zur Kamera rechts unten aus. Statt den gesamten Winkelbereich (grau angedeutet) deckt der totalreflektierte Strahl mit einem Gradienten zum Grenzwinkel hin nur einen reduzierten Winkelbereich ab. Auf der Kamera entsteht eine Hell-Dunkel-Kante (gestrichelter Pfeil im Kamerabild), deren Position auf dem Chip vom Verhältnis des Brechungsindexes zwischen Probe und Prisma im Analysepunkt abhängt. Der Grauwertverlauf zum linken Rand hin entspricht dabei der Fresnel-Reflexion gemäß Gleichung ( 2-25 ) und ( 2-26 ) [93]. Die

Kantenposition kann über eine Kalibrierung in einen von links nach rechts ansteigenden Brechungsindex übersetzt werden. Die Kalibrierung wird in Abschnitt 5.3.1 beschrieben.

Die Analyse der Probe findet nur im Fokuspunkt statt. Mittels Linearverschiebetische kann das Prisma mit der Probe lateral verschoben werden und ermöglicht so ein Abrastern der Probe zur Vermessung der lokal aufgelösten Brechungsindexverteilung. Bei fester Prismenposition kann mit der Framerate des Kamerachips ein zeitlicher Verlauf des Brechungsindex beobachtet werden.

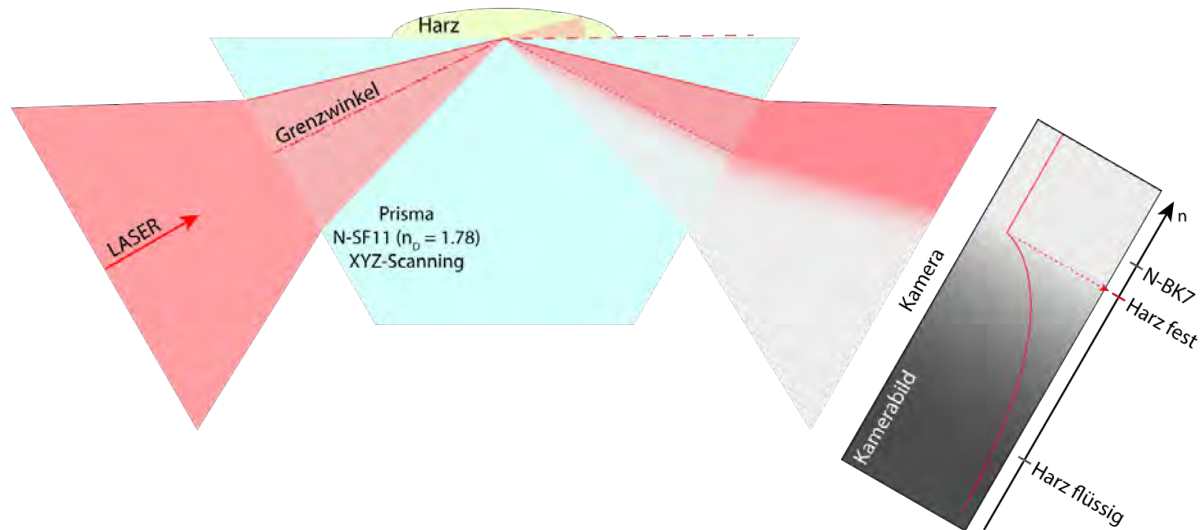


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Scanning Focused Refractive Index Microscopy.

Abbildung 5-3 a) zeigt im Gegensatz zum idealen Kamerabild aus Abbildung 5-2 ein real aufgenommenes Messbild für ein Brechungsindexnormal zur Kalibrierung. Die Kante zwischen dem Gradienten und dem Plateau kennzeichnet den Grenzwinkel. Mit Pfeilen sind Interferenzartefakte im Kamerabild gekennzeichnet, die insgesamt dafür sorgen, dass der Grauwertgradient verrauscht ist. Durch die Verwendung eines Lasers mit einer ausreichend großen Kohärenzlänge erzeugt Streuung an Partikeln oder Oberflächendefekten im Strahlengang Interferenzartefakte auf dem Kamerachip. Da das verwendete Mikroskopobjektiv keine Antireflexbeschichtung aufweist, kann es durch Mehrfachreflexionen im Objektiv auf dem Kamerachip ebenfalls zu konstruktiver oder destruktiver Überlagerung kommen.

Ausgewertet wird nur die mittlere Kamerazeile (orange gepunktete Linie) über den Abgleich des Grauwertgradienten mit dem theoretischen Verlauf der Fresnel-Reflexion über den Winkelbereich, was in Abschnitt 5.1.3 beschrieben wird. Je weiter links im Bild sich die Hell-Dunkel-Kante befindet, desto höher ist der Brechungsindex der Probe auf dem Prisma.

Beim Abrastern der Probe, beispielsweise in Y-Richtung zur Vermessung eines Brechungsindexprofils, wird an jeder Prismenposition ein Bild aufgenommen und die mittlere Zeile extrahiert und zu einem neuen Bild zusammengesetzt. Ein zusammengesetztes Bild aus den mittleren Bildzeilen von 1000 Einzelbildern ist in Abbildung 5-3 b) zu sehen. Die vier gestrichelten Linien deuten an, dass das Bild aus jeweils mittleren Bildzeilen von einzelnen Bildern zusammengesetzt wurde. Vermessen wurde eine GRIN-Linse, d.h. ein Zylinder mit radial variablem Brechungsindex, sodass im zusammengesetzten Bild in der Mitte ein höherer Brechungsindex als an den Rändern (oben und unten) gemessen wurde. Die Vermessung der GRIN-Linse zeigt aber neben dem dunklen Bereich im Bild ein ausgeprägtes Streifenmuster (gelbe Ellipse). Das Streifenmuster ist die Interferenz an dünnen Schichten, in dem Fall zwischen der Probengrenzfläche und der Prismengrenzfläche. Für den optischen Kontakt der GRIN-Linse mit dem Prisma wird Immersionsflüssigkeit eingesetzt, die eine dünne Schicht zwischen GRIN-

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

Linse und Prisma bildet, wie in Abbildung 5-3 c) skizziert. Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit  $n_2$  muss größer sein als der Brechungsindex der GRIN-Linse  $n_3(r)$ , damit das Messprinzip über die Totalreflexion funktioniert. Eine mögliche Immersionsflüssigkeit ist Bromnaphthalin mit einem Brechungsindex von  $n = 1,66$ . Da der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit nicht identisch zum Brechungsindex des Prismas ist, wird ein Teil der Strahlung an der Prisma-Immersionsflüssigkeit-Grenzfläche reflektiert, sodass es dann zur Überlagerung mit der reflektierten Strahlung der Immersionsflüssigkeit-GRIN-Linse-Grenzfläche kommt. Für flüssige Proben wie etwa bei den Analysen der Harze ist keine Immersionsflüssigkeit erforderlich. Im Harztropfen kann der in die Probe ausgekoppelte Teil des Strahls an der Grenzfläche zur Luft ebenfalls totalreflektiert werden. Die Reflexion aus der Probe kann ebenfalls auf den Kamerachip fallen und so die Auswertung stören. Die störende Reflexion aus der Probe kann über eine 3D-gedruckte Probenabdeckung (siehe Abbildung 0-1 im Anhang) mit rauer Oberfläche stark vermindert werden.

Abbildung 5-3 d) zeigt das ausgewertete und gefilterte Brechungsindexprofil der GRIN-Linse. Der Brechungsindex reicht von  $n = 1,45$  am Rand bis  $n = 1,54$  in der Mitte. Die Artefakte mit hohem Brechungsindex um die GRIN-Linse stammen von der Indexflüssigkeit, die sich nicht nur zwischen GRIN-Linse und Prisma sondern auch um die GRIN-Linse befindet (siehe Abbildung 5-3 c). Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit liegt außerhalb des Messbereichs und wird somit mit dem Maximalwert der Brechungsindexspanne von  $n = 1,55$  angezeigt. Beachtet werden muss, dass durch die große Brechungsindexspanne der GRIN-Linse der Messaufbau extra dahingehend justiert wurde und für die Analyse der 3D-Druckharze die Brechungsindexspanne mit  $n = 1,465 - 1,53$  etwas kleiner ausfällt.

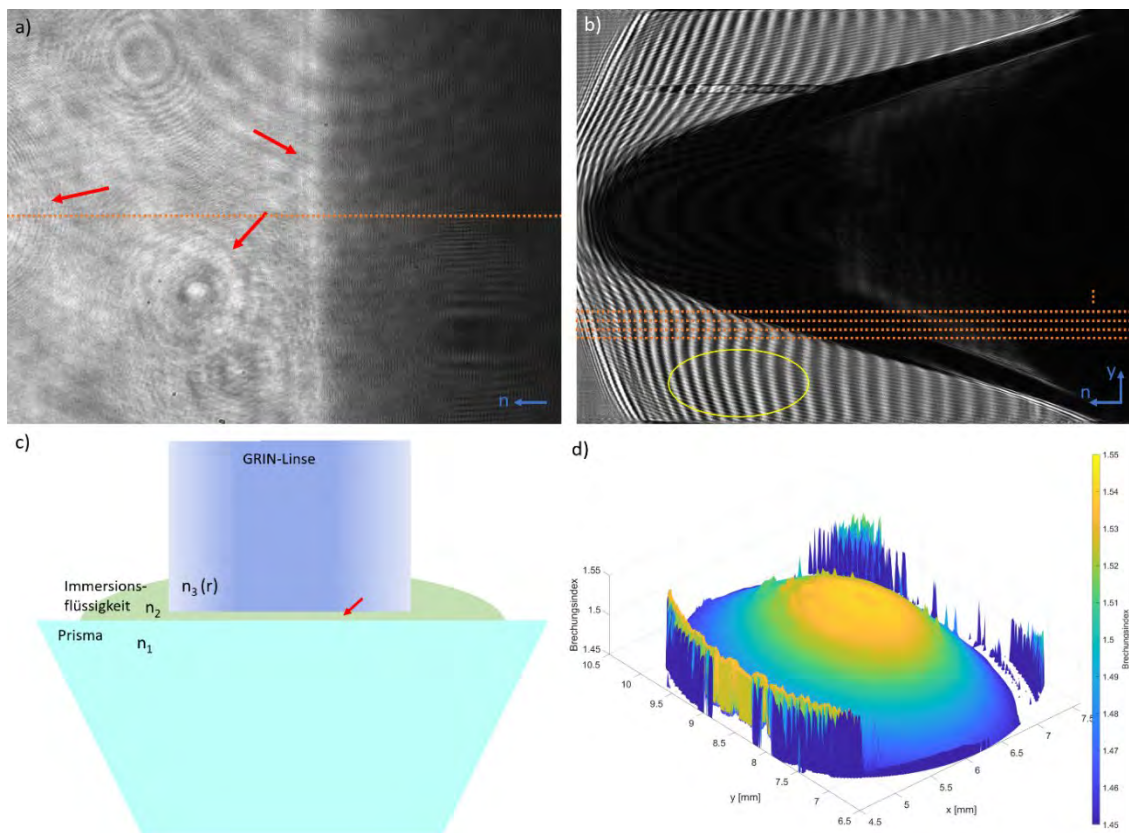


Abbildung 5-3: Daten aus SFRIM-Messplatz. a) einzelnes Kamerabild mit Hell-Dunkel-Kante. Es treten Interferenzartefakte auf (Pfeile). Ausgewertet wird nur die mittlere Bildzeile (gepunktete Linie). b) Brechungsindexprofil einer GRIN-Linse anhand eines zusammengesetzten Bilds aus jeweils der mittleren Pixelzeile von 1000 Bildern. c) Skizze zum Einsatz von Immersionsflüssigkeit für den optischen Kontakt zwischen Prisma und fester Probe (bspw. GRIN-Linse) d) ausgewertetes und gefiltertes Brechungsindexprofil der GRIN Linse.

Im Folgenden sollen noch Details zum realen Aufbau betrachtet werden.

Das Prisma hat eine Kantenlänge von 15 mm und besteht aus dem Glas N-SF11 mit einem Brechungsindex von  $n_d = 1.7847$ . Der hohe Brechungsindex ermöglicht die Analyse von hochbrechenden Proben, da für das Messprinzip ein Übergang vom optisch dichteren Medium (Prisma) zu einem optisch dünneren Medium (Probe) erforderlich ist. Der Brechungsindex des Prismas muss demnach immer größer sein, als der Brechungsindex der Probe.

Als Linear-Verschietische kommt die XYZ-Konfiguration PT3-Z8 von Thorlabs zum Einsatz, die abgesehen vom Backlash, der mit entsprechender Programmierung für die Messung irrelevant ist, eine beidseitige Wiederholgenauigkeit von  $<1,5 \mu\text{m}$  aufweist. Bei der Verschiebung in einer Richtung sind laut Datenblatt Inkremente von ca. 50 nm möglich. Der maximale Verfahrweg jeder Achse beträgt 25 mm.

Der Kamerachip hat eine Auflösung von  $1280 \times 1024$  Pixeln mit  $5,3 \mu\text{m}$  großen Pixeln (Kantenlänge). Die Belichtungszeit des Messdetektors hängt von der Leistung des Messlasers ab. Üblicherweise liegt die Belichtungszeit der Kamera bei  $100 \mu\text{s}$ . Über den Abstand des Kamerachips zum Prisma bzw. zum Fokuspunkt kann der Brechungsindexspanne und gleichzeitig die Brechungsindexauflösung eingestellt werden. Mit größer werdendem Abstand zwischen Fokuspunkt und Kamera, nimmt die messbare Brechungsindexspanne ab, aber durch die gegebene Pixelanzahl des Kamerachips wird die kleinere Brechungsindexspanne feiner aufgelöst. Eine Verschiebung des Kamerachips parallel zur Austrittsfläche des Prismas sorgt für eine Anpassung des messbaren Bereichs ohne signifikante Änderung der Brechungsindexauflösung, da nur der Ausschnitt des divergenten, totalreflektierten Strahls vom Fokuspunkt zur Kamera verschoben wird.

Beim Abrastern bekommt der Kamerachip Motorcontroller des Linear-Verschietische für die Y-Achse ein Triggersignal, sodass beim Erreichen einer definierten Verschiebung das Kamerabild ausgelesen wird. Dadurch kann das Prisma kontinuierlich verfahren werden, um signifikant Zeit durch Wegfall von Anfahren und Anhalten des Prismas zu sparen. Je nach gewähltem Inkrement zur Bildaufnahme ist die Geschwindigkeit für die kontinuierliche Bewegung des Prismas durch die Bildrate des Kamerachips limitiert. Die Scangeschwindigkeiten für ein typisches Messinkrement von  $2 \mu\text{m}$  liegt bei  $20 \mu\text{m/s}$ , sodass eine 2 mm Scanstrecke ca. 200 Sekunden benötigt.

Beim Abrastern einer Probe parallel zur Strahlebene, aufgespannt durch den Ausbreitungsvektor des einfallenden und totalreflektierten Laserstrahls bzw. parallel zur Grundfläche des Prismas, ist eine Anpassung der Prismenposition senkrecht zur Probe-Prisma-Grenzfläche erforderlich, damit der Laser an jedem Messpunkt auf die Prisma-Probe-Grenzfläche fokussiert ist. Bei der Verschiebung des Prismas senkrecht zur Prisma-Probe-Grenzfläche verschiebt sich bei identischem Brechungsindex trotzdem auch die Kantenposition auf dem Kamerachip, die bei der Interpretation des Messergebnisses berücksichtigt werden muss. Das kann softwareseitig erfolgen, oder wie in der Literatur durch eine zusätzliche Verschiebung des Kamerachips [120].

Als Laser wird ein Mehrkanal-Faserlaser (Thorlabs MCLS, (7) in Abbildung 5-2) eingesetzt, bei dem als Wellenlängen 520 nm, 638 nm, 808 nm und 1064 nm zur Verfügung stehen. Eine Singlemode-Faser leitet die jeweilige Laserstrahlung zum SFRIM-Aufbau, wo der aus der Faser austretende Strahl mittels einer Linse mit einer Brennweite von 25 mm für einen Strahl mit 10 mm Durchmesser kollimiert wird. Aufgrund der großen Wellenlängenspanne wird die Singlemode-Faser (P1-630Y-FC-2) vor allem für 638 nm ausgelegt, da die Wellenlänge am nächsten der für Brechungsindexmessungen üblichen d-Linie einer Natriumdampflampe ( $\lambda = 589,56 \text{ nm}$ ) liegt. Für den Laser mit einer Wellenlänge von 520 nm wird die Singlemode-Bedingung für die Faser nicht erfüllt, sodass der Laserstrahl hier mehrmodig aus der Faser austritt.

### 5.1.1. Eigene Weiterentwicklung des SFRIM-Aufbaus

Die Dissertation zielt auf die Analyse der Brechungsindexverteilung bei strukturierter Aushärtung ab. Für die geplanten Versuchsreihen wurde der grundlegende SFRIM-Aufbau aus Abschnitt 5.1 mehrfach weiterentwickelt. Die Weiterentwicklungen werden hier gesammelt vorgestellt.

#### **SFRIM+PμSL: Strukturierte Aushärtung im Messaufbau**

Um möglichst nahe am Druckprozess zu sein und die lokale, zeitlich und dosisabhängige Brechungsindexverteilung analysieren zu können wird ein UV-Projektor zur Bestrahlung in den Versuchsaufbau integriert (3 in Abbildung 5-1). Die Kombination des SFRIM-Setups mit der PμSL-Kerntechnologie wird in der Dissertation SFRIM+PμSL bezeichnet. Abbildung 5-4 zeigt die Erweiterung des Aufbaus mit einer überlagerten, violetten Skizze der strukturierten Bestrahlung. Es fällt auf, dass das Prisma an der unteren Kante gekappt wurde, sodass die UV-Strahlung vom Prisma aus auf die Probe auf der oberen Prismenfläche trifft. Die Modifikation des Prismas wurde eigenhändig mittels feiner werdender Schleifpapiere vorgenommen. Da der SFRIM-Aufbau möglichst kompakt realisiert wurde, um Schwingungen nicht über lange Strecken hebelartig zu verstärken, wird der Bestrahlungsstrahlengang über einen Umlenkspiegel gefaltet. Demnach befindet sich der Projektor außerhalb der gezeigten Messebene und über einen 45° geneigten Umlenkspiegel wird die strukturierte UV-Strahlung durch das Prisma auf das Harz gelenkt. Der Projektor besitzt ein DLP®-Element (Texas Instruments LightCrafter 4500, siehe Abschnitt 2.2) mit dem beliebige Masken in beliebigen Zeitintervallen dargestellt werden können. Mit Maske ist eine pixelbasierte Bestrahlungsstärkeverteilung zur strukturierten Aushärtung gemeint.

In Abbildung 5-4 ist als Maske ein einzelnes Pixel angeschaltet, das im Harz eine entsprechend große Struktur aushärtet, erkenntlich durch das dunklere Gelb. Wie aus den Grundlagen (Abschnitt 2.6.1) bzw. der Materialcharakterisierung (Abschnitt 4.2.2) bekannt, nimmt der Brechungsindex mit der Aushärtung zu. Im idealisierten Kamerabild in Abbildung 5-2 ist eine Brechungsindexskala für die Position der Hell-Dunkel-Kante angedeutet, sodass es durch die Brechungsindexzunahme während der Aushärtung zu einer Verschiebung der Position der Hell-Dunkel-Kante kommt. Die Box um das Pixel unter dem Prisma deutet die vorhandene Hintergrundstrahlung an. Trotz „ausgeschalteter“ Pixel, sodass die Strahlung in eine Strahlfalle im Projektor gelenkt wird und nicht durch das Objektiv gelangen soll, ist bei eingeschalteter LED des Projektors ein Hintergrund durch Streuung an Pixelkanten vorhanden. Für Aushärteversuche wird zwischen den Bestrahlungszyklen die LED ausgeschaltet, anstatt auf eine vollständig schwarze Maske mit Hintergrundstrahlung zu wechseln. Die UV-LED des Projektors strahlt bei 405 nm und ermöglicht typische Bestrahlungsstärken von 20 mW/cm<sup>2</sup> in der Fokusebene. Die Trapezform für Pixel und Box deuten die Perspektive einer rechteckigen Maske auf dem schräg nach hinten (in die Blattebene) angeordneten Umlenkspiegel an. Indem der Projektor durch eine abgeschliffene Prismenkante eingekoppelt wird und so aus dem Prisma heraus die Aushärtung stattfindet, wird kein zeitlicher Versatz zwischen Bestrahlung und Auswirkung auf den Brechungsindex erwartet. Das stellt für die Analyse der Aushärtekinetik der 3D-Druckharze eine Verbesserung gegenüber den Messungen am Digitalrefraktometer (siehe Abschnitt 4.2.2) dar, bei denen die UV-Strahlung bzw. die Aushärtung die gesamte Harzprobe durchdringen muss. Abbildung 0-2 im Anhang visualisiert die Unterschiede in Bestrahlungsrichtung und Richtung aus der gemessen wird.

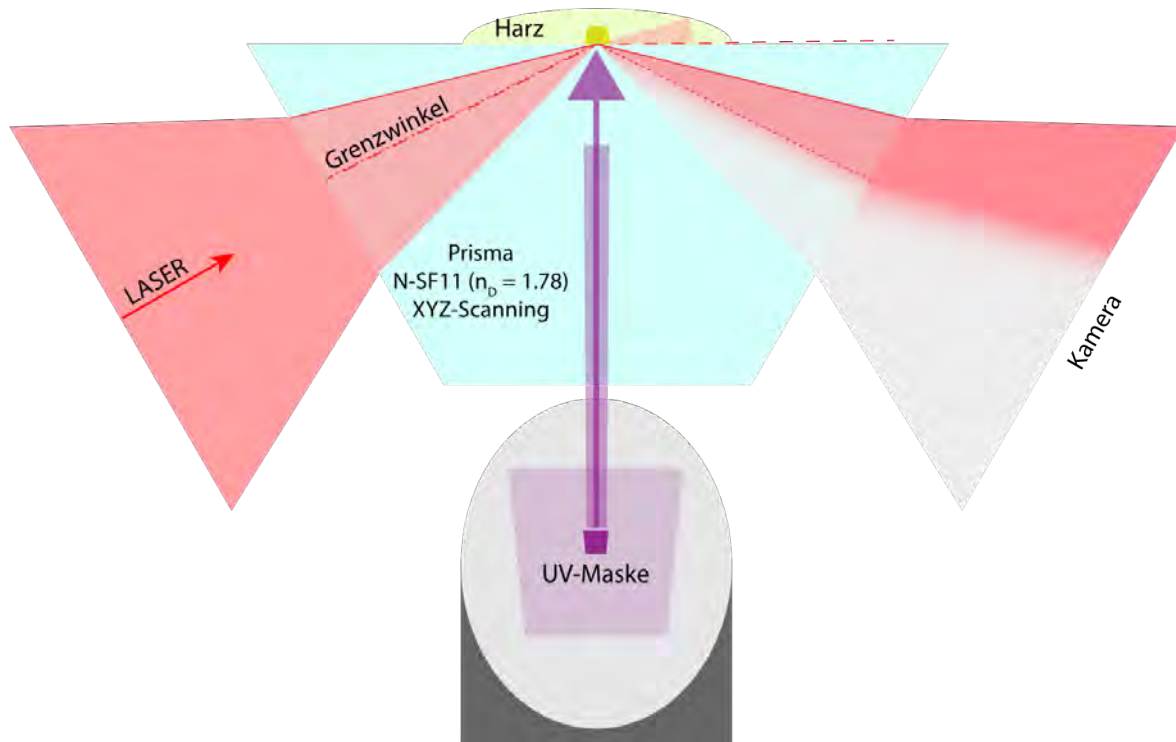


Abbildung 5-4: Erweiterung des SFRIM-Setups mit strukturierter UV-Bestrahlung der Probe durch das Prisma.

Mit dem Projektor können beliebige Masken realisiert werden, die im Harz zu einer örtlichen Aushärtung führen. Abbildung 5-5 zeigt beispielhaft die Logos der Universität Augsburg (a) und des Zentrums für optische Technologien (b) als örtliche Brechungsindexverteilung durch strukturierte Harzaushärtung. In einem Harztropfen wurden die entsprechenden Masken für 10 Sekunden bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  ausgehärtet und anschließend durch Verschieben des Prismas orts aufgelöst der Brechungsindex gemessen. Die Logos sind etwa  $2,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$  groß.

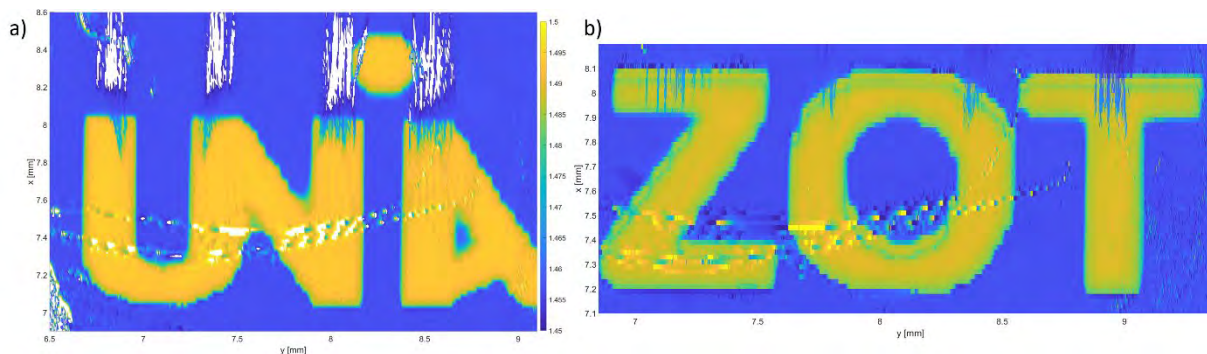


Abbildung 5-5: Örtliche Brechungsindexverteilung durch strukturierte Harzaushärtung. a) Logo Universität Augsburg; b) Logo Zentrum für optische Technologien.

### LineSFRIM: Brechungsindexprofilmessung in einem Bild

In der zweiten eigenen Weiterentwicklung des Messprinzips wird das Mikroskopobjektiv für den Punktfokus durch eine Zylinderlinse ersetzt. Durch die zylindrische Fokuslinse wird eine Fokuslinie statt eines Fokuspunktes erzeugt. Im Folgenden wird für den Versuchsaufbau mit zylindrischer Fokuslinse also mit Linienfokus der Begriff „LineSFRIM“ eingesetzt. Abbildung 5-6 zeigt eine Gegenüberstellung der Messaufbauten in der Draufsicht. In Abbildung 5-6 a) ist SFRIM aus Abschnitt 5.1 zu sehen. Durch das klassische Mikroskopobjektiv mit rotationssymmetrischem Aufbau wird ein Fokuspunkt erzeugt.

Im Kamerabild kann dann nur die mittlere Zeile zur Auswertung verwendet werden. Zur Messung von Brechungsindexprofilen (1D) oder einer Brechungsindexkarte (2D) muss das Prisma mit Probe in Y (1D) oder X und Y (2D) verfahren werden. Der transparent gelb angedeutete Harztropfen wird also punktweise abgerastert.

Im Fall von LineSFRIM in Abbildung 5-6 b) wird mit der Fokuslinie ein ganzes 1D-Brechungsindexprofil in einer Kameraaufnahme erfasst, angedeutet durch die mittlere rote Linie im Probenbereich (transparent gelb). Für eine 2D-Brechungsindexkarte ist nur noch ein Abtasten in Y-Richtung erforderlich (Linien). Bei statischen Messungen ohne Bewegung des Prismas kann so der Brechungsindex eindimensional orts aufgelöst und zeitlich aufgelöst analysiert werden. Die numerische Apertur der Zylinderlinse definiert den Winkelbereich und damit die Brechungsindexspanne, die im LineSFRIM analysiert werden kann. Bei einem Strahldurchmesser von 10 mm und einer Brennweite von 25 mm ergibt sich ein Winkelbereich von  $53,6^\circ - 66,3^\circ$  zur Normale der Prisma-Probe-Grenzfläche, was über den Brechungsindex des Prismas in einer Brechungsindexspanne von  $1,433 - 1,63$  resultiert. Durch die stark vereinfachte Fokussierung über nur eine Zylinderlinse sinkt die Fokusqualität, sodass hier eine geringere laterale Auflösung in X-Richtung vorliegt. Die laterale Auflösung in Y-Richtung, also entlang des Profils wird durch die Kollimation bzw. durch Streuung begrenzt. In einem idealen Parallelstrahlbündel treffen alle Strahlen aus der Fokuslinie auf eine eindeutige Pixelreihe auf dem Kamerachip. Für diesen Fall ist die laterale Auflösung durch die Pixelgröße des Kamerachips ( $5,3 \mu\text{m}$ ) definiert. Mit einer zweiten Zylinderlinse vor der Kamera senkrecht zur laserseitigen Zylinderlinse kann der mittlere Messbereich auf die Breite des Kamerachips gestreckt werden und so die laterale Auflösung entlang des Profils verbessert werden.

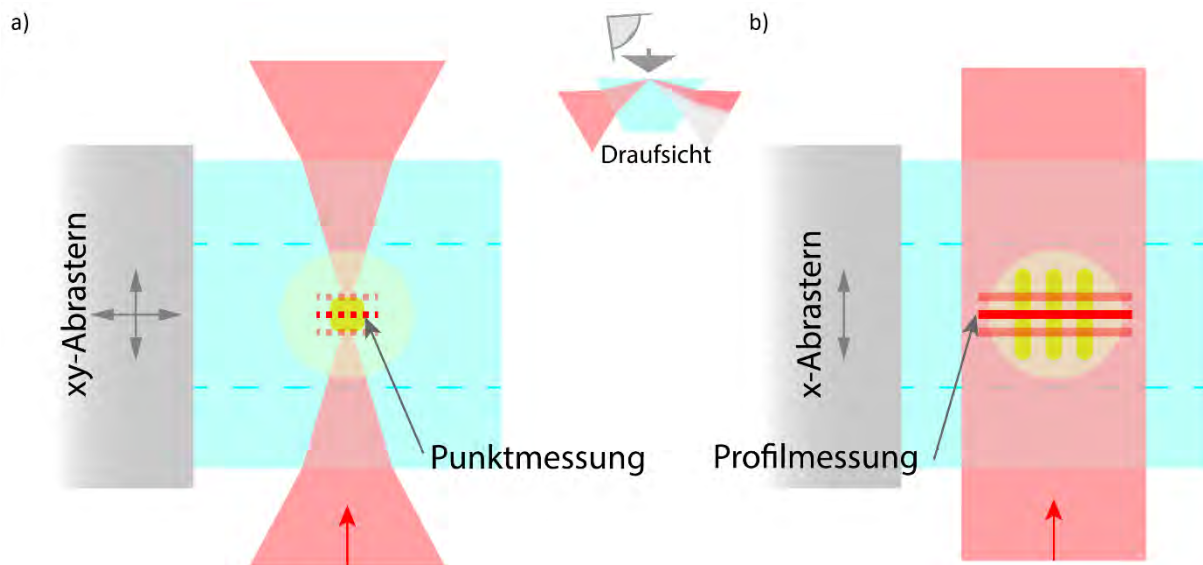


Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der Messverfahren SFRIM mit punktförmigem Fokus und dadurch erforderlichen 2D-Abrasterung der Probe sowie LineSFRIM mit linienförmigem Fokus und dadurch reduzierter 1D-Abrasterung.

Ein Proof of Concept der Linienfokus-Erweiterung erbringt eine Simulation in Synopsis LightTools, die in Abbildung 5-7 dargestellt ist. Abbildung 5-7 a) zeigt den Strahlengang in Perspektive und Abbildung 5-7 b) in bekannter Seitenansicht. Ein kollimierter Strahl wird durch die Zylinderlinse (1) auf die Prisma-Probe-Grenzfläche fokussiert. Die Seitenansicht in Abbildung 5-7 b) zeigt, wie die schematischen Darstellungen zu SFRIM, den konvergenten Strahl zur Probe (2) hin und damit den Strahlfächer mit allen Winkeln zur Messung des Brechungsindex über die winkelabhängige bzw. brechungsindexabhängige Totalreflexion. In der perspektivischen Sicht in Abbildung 5-7 a) ist an der strukturierten Probe die längliche Ausdehnung des Fokus zu sehen. Die Probe in der Simulation besteht

aus mehreren aneinandergereihten Blöcken mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_M$  und  $n_P$ , also dem Brechungsindex der Harze im flüssigen und ausgehärteten Zustand. Wichtig ist in der Simulation die Definition des optischen Kontakts der Probe zur Prismenfläche. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Blöcke mit höherem Brechungsindex im Bild an den Außenflächen gefärbt.

In Strahlbreitungsrichtung hinter dem Prisma ist die zweite Zylinderlinse (3) senkrecht zur länglichen Ausdehnung des Linienfokus zu sehen. In Abbildung 5-7 a) ist die zweite Zylinderlinse halb vom Prisma verdeckt aber in Abbildung 5-7 b) zur besseren Erkennbarkeit rot umrahmt. Nach der zweiten Zylinderlinse befindet sich der Detektor (4) bzw. die Kamera. Die zwei Falschfarbendarstellungen der Detektorergebnisse in Abbildung 5-7 c) und d) zeigen das lokal aufgelöste Brechungsindexprofil einmal ohne die zweite Zylinderlinse (Abbildung 5-7 c)) und einmal mit zweiter Zylinderlinse (Abbildung 5-7 d)). Es ist klar erkennbar, dass die Struktur aus Abbildung 5-7 c) mit den drei von links nach rechts eingerückten Kanten (höherer Brechungsindex) in Abbildung 5-7 d) weiter auseinander liegt (siehe graue Pfeile) und so bei gleicher Detektorauflösung hochauflösender erfasst werden kann. Durch den Einsatz der zweiten Zylinderlinse wird, bis auf einen Bildebenenversatz aufgrund der Dicke der Linse (entspricht planparalleler Platte, vgl. Abbildung 5-7 b), die Kantenposition nicht verändert. Durch den Einsatz einer konvexen Zylinderlinse, kreuzt der Strahlengang zwischen Zylinderlinse und Kamerachip einmal, sodass die Zuordnung der Profilkordinate zwischen Prisma und Kamerachip gespiegelt wird. Die Zylinderlinse sorgt auch für eine inhomogene Ausleuchtung des Kamerachips entlang des Profils (entlang der Vertikalen im Falschfarbenbild in Abbildung 5-7 d)) für die Plateauanteile, also die Bereiche, die durch vollständige Totalreflexion auf dem Kamerachip hell erscheinen.

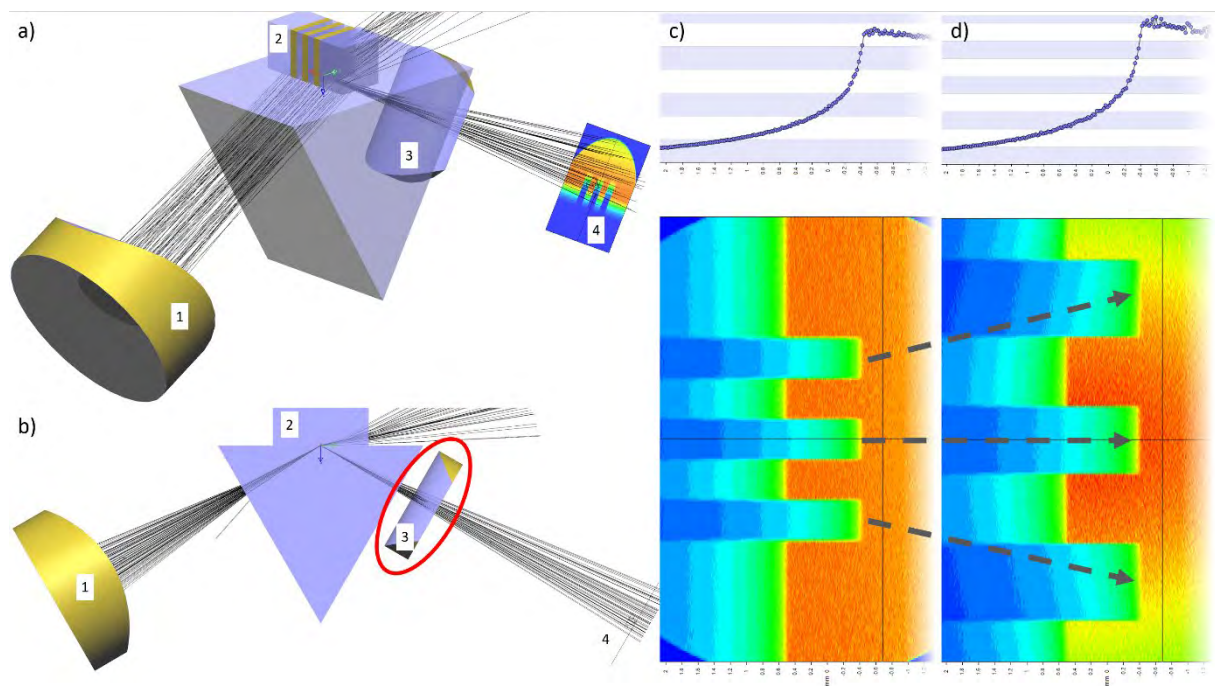


Abbildung 5-7: Simulation von LineSFRIM. a) Perspektivische Ansicht des Strahlengangs; b) Seitenansicht des Strahlengangs; c-d) Simulationsergebnisse am Detektor mit Profilschnitt für strukturierte Probe; c) ohne zweite Zylinderlinse (in b) rot umrahmt); d) mit zweiter Zylinderlinse.

Abbildung 5-8 zeigt Messbilder einer 1,6 mm breiten ausgehärteten Struktur. aus dem LineSFRIM-Aufbau. Zu sehen ist der Verlauf der Hell-Dunkel-Kante und damit das Brechungsindexprofil ohne (Abbildung 5-8 a) und mit (Abbildung 5-8 b) der zweiten Zylinderlinse. In der Mitte ist jeweils eine Struktur mit einer verschobenen Hell-Dunkel-Kante durch den höheren Brechungsindex nach der Aushärtung klar erkennbar. Die Aufnahme des Bildes erfolgt in ca. 100  $\mu$ s und ermöglicht so eine sehr

schnelle Profilmessung des Brechungsindexes. Abbildung 5-8 a) zeigt aber auch einen starken Randlichtabfall in senkrechter Richtung, sodass die horizontale Unterteilung in Hell und Dunkel am oberen und unteren Rand des Bildes nur schwer möglich ist. Grund dafür ist die Singlemode-Faser als Lichtquelle, deren Licht kollimiert mit einer einfachen Linse das Intensitätsprofil eines Gaußschen Strahls aufweist und so am Rand deutlich weniger Licht vorhanden ist.

Dass die zweite Zylinderlinse nicht nur in der Simulation eine bessere laterale Auflösung möglich macht, sondern auch im Versuchsaufbau funktioniert, zeigt Abbildung 5-8 b). Während die real 1,6 mm breite Struktur im Brechungsindexprofil in Abbildung 5-8 a) ca. 303 Kamerapixel abdeckt, nimmt dieselbe Struktur im Brechungsindexprofil mit zweiter Zylinderlinse in Abbildung 5-8 b) mit 766 Kamerapixeln ca. dreiviertel der Bildhöhe ein. Die deutliche Verbreiterung der Struktur erlaubt auf dem gleichbleibenden Kamerachip mit fester Auflösung eine örtlich feinere Abtastung des Brechungsindexprofils. Im Umkehrschluss bedeutet die Streckung des Brechungsindexprofils eine Abnahme des Bildfeldes, jedoch werden mit einem sichtbaren Bereich von knapp über 2 mm die in den Versuchen eingesetzten 40x40 Projektorpixel großen Masken (real 1,6 x 1,6 mm<sup>2</sup>) vollständig abgedeckt. Alle ausgewerteten Messdaten in der Dissertation aus dem LineSFRIM-Aufbau wurden mit zweiter Zylinderlinse durchgeführt.

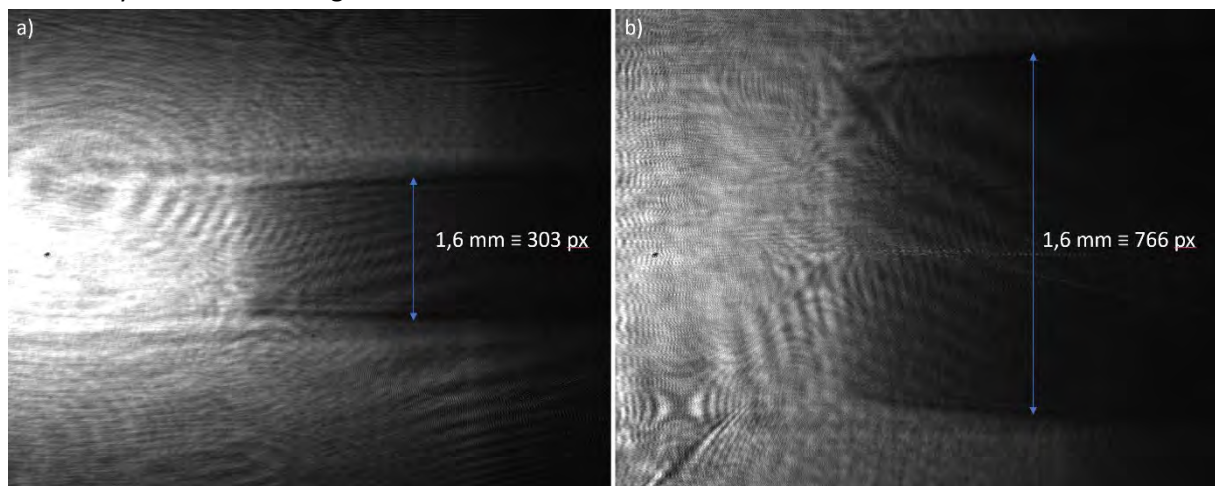


Abbildung 5-8: Vergleich Kamerabild LineSFRIM (a) und LineSFRIM mit zweiter Zylinderlinse (b) für eine 40 Pixel breite ausgehärtete Struktur.

### Laser zur Beugungsbetrachtung

Die letzte Erweiterung fügt einen weiteren Laser zur Beugungsbetrachtung, nachfolgend Beugungslaser genannt, hinzu. Mit dem Beugungslaser kann die aushärtende Struktur bestrahlt werden und deren Beugungseffekt auf die kohärente Laserstrahlung mit einer Kamera betrachtet werden. Abbildung 5-9 zeigt als überlagerte grüne Elemente den Laser entlang des Strahlengangs. Der grüne Laser ( $\lambda = 520$  nm) stammt wie der Messlaser aus der Mehrkanal-Laserquelle und wird zwischen Projektor und Umlenkspiegel über ein Deckglas (1) mit dem Projektorstrahlengang überlagert und ebenfalls durch das Prisma auf die Probe geführt. Durch die geringe Dicke des Deckglases von 150  $\mu$ m im Vergleich zu einem Objektträger mit 1 mm ist der Parallelversatz des Projektorstrahlengangs vernachlässigbar. Statt einem Strahlteiler wird die Fresnel-Reflexion an den Grenzflächen des Deckglases genutzt, um einen geringen Teil der Laserstrahlung ( $n_{\text{Deckglas}} = 1,51$ ; Einfallswinkel 40°; Gleichung (2-25) bzw. (2-26)  $\rightarrow$  Reflexion ca. 10 %) Richtung Umlenkspiegel bzw. Prisma mit Probe zu reflektieren.

Die UV-Maske (2) in Abbildung 5-9 wurde zu Linien abgeändert, da für die Beugungsbetrachtung vor allem Linienmasken eingesetzt werden. Die Ausrichtung der Streifen ist so gewählt, dass mit LineSFRIM

mehrere ausgehärtete Streifen auf einmal erfasst werden, bzw. für SFRIM nur eine Bewegung senkrecht zur Grundfläche des Prismas (Y-Richtung) erforderlich ist. Im Bereich des Umlenkspiegels (3) ist das Größenverhältnis der UV-Maske zum Beugungslaser skizziert. Der Beugungslaser ist immer kleiner als die UV-Maske.

Damit ein etwaiger Beugungseffekt beobachtet werden kann ist in Abbildung 5-9 a) eine neue Probenkapselung (4) skizziert. Mit einer Unterlegscheibe als ringförmige Begrenzung und einem Deckglas als Abdeckung wird das Harz luftfrei gekapselt. Zusätzlich ist das erwartete Beugungsmuster über der Kapselung angedeutet. Hier muss beachtet werden, dass das Beugungsmuster um  $90^\circ$  zur Messebene entsteht. In 21 cm Abstand zur Prismenoberfläche befindet sich eine Kamera ohne Objektiv, sodass der Beugungslaser direkt auf den Kamerachip fällt. Tritt durch die strukturierte Aushärtung Beugung auf, ändert sich das Kamerabild von einem Laserspot zum Beugungsmuster. Durch das plane Deckglas als Abschluss entspricht die Harzprobe einer planparallelen Platte, die keine optische Wirkung auf den Beugungslaser hat. Änderungen im Laserspot sind demnach auf die Auswirkungen der (strukturierten) Aushärtung zurückzuführen.

Für alle gezeigten Aufbauten gültig ist in Abbildung 5-9 b) als SFRIM-Konfiguration (Punktfokus) die Draufsicht mit den Erweiterungen zu sehen. Die Messebene verläuft entlang des roten Pfeils für die Richtung des Messlasers. Die roten Punkte deuten das durch den punktförmigen Fokus notwendige Abrastern zur Vermessung eines Brechungsindexprofils an. Durch die Streifen ändert sich die Struktur entlang der Messebene nicht, sodass nur ein Brechungsindexprofil gescannt werden muss. Auf dem Prisma befindet sich ein Harztropfen (5, transparentes gelb), in dem drei Streifen ausgehärtet sind (6, sattes gelb). Durch das Prisma deutet ein weiterer Kreis (7) den  $45^\circ$ -Umlenkspiegel an. Auf den Umlenkspiegel trifft überlagert die UV-Maske vom Projektor (8) und der Beugungslaser. Der Beugungslaser wird über ein blau gezeigtes Deckglas (9) mit dem Projektorstrahlengang überlagert. Der grüne Pfeil vom Deckglas nach rechts (10, Transmission) zeigt, dass ein Großteil der Laserleistung vom Deckglas transmittiert wird. Der gestrichelte violette Pfeil zeigt invers dazu an, dass ein geringer Teil der UV-Strahlung abgelenkt wird.

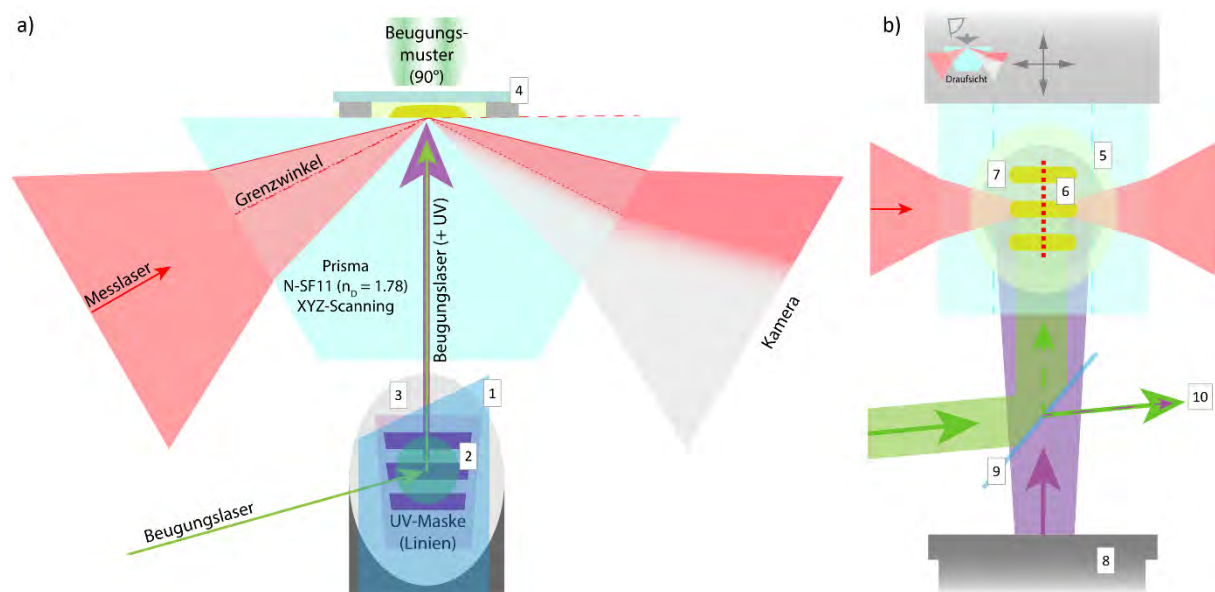


Abbildung 5-9: Erweiterung des (Line-)SFRIM+PμSL-Aufbaus mit überlagertem Laser zur Beugungsbetrachtung in der Seitenansicht (a) und Draufsicht (b). Die Draufsicht zeigt die SFRIM-Konfiguration mit punktförmigem Fokus.

Da aus der Gesamtansicht in Abbildung 5-1 a) das Prisma mitsamt Mess- bzw. Bestrahlungsstrahlengängen nicht gut erkennbar ist, sind in Abbildung 5-10 nochmal Detailansichten für verschiedene Konfigurationen abgebildet. Abbildung 5-10 a) zeigt die SFRIM-Konfiguration mit punktförmigem Fokus schräg von oben aber entlang der Prismenachse. Links ist das Mikroskopobjektiv (1), das den punktförmigen Fokus mittig auf der Grenzfläche Prisma-Probe (2, Oberseite) erzeugt. Rote Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung des Messlasers durch das Prisma zur Kamera (3), die rechts am Rand hinter einer Blende sitzt. Überlagerte violette und grüne Pfeile zeigen die Strahlengänge des UV-Projektors (violett) und des Lasers zur Beugungsbeobachtung (grün) an. Das Objektiv des Projektors (4) ist am unteren Rand in Abbildung 5-10 a) zu sehen. Vor dem Objektiv befindet sich ein schlecht erkennbares Mikroskopiedeckglas (5) zur Ablenkung des von links kommenden Beugungslasers. Die unterbrochenen senkrechten Pfeile sollen andeuten, dass der gemeinsame Strahlengang zuerst bis unter das Prisma zum Umlenkspiegel (6) und dann nach oben in bzw. durch das Prisma geht. Der schräge violette Pfeil zeigt den Strahlengang zur Monitordiode (7) an. Die gestrichelten Pfeile oberhalb der Probe deuten das in der Probe entstehende Beugungsmuster an. Auch hier ist der Fächer um  $90^\circ$  dargestellt, das Beugungsmuster ist real entlang der Prismenachse, also senkrecht zur Blattebene ausgerichtet.

Durch das HDR-Foto mit angepasster Belichtung heller und dunkler Bereiche erscheint das Prisma deutlich magentafarben. Zwar sind Streueffekte vom Messlaser und UV-Projektor im bzw. am Prisma vorhanden, jedoch fällt die Streuung visuell weniger stark aus. Zu Anschauungszwecken wurde dennoch die Effektdarstellung mit auch hell leuchtender Probe gewählt.

Abbildung 5-10 b) zeigt die LineSFRIM-Konfiguration in einer Ansicht von schräg oben. Zentral ist wieder das Prisma zu sehen, auf dem sich eine Harzprobe (8) in einer Unterlagscheibe als Abstandshalter und mit einem Deckglasbruchstück optisch glatt abgedeckt befindet. Links befindet sich die Zylinderlinse (9) gefasst in einem Aluring zur Erzeugung des Linienfokus entlang der Prismenachse über die Probe hinweg. Rechts unten, im Messstrahlengang hinter dem Prisma, befindet sich die zweite Zylinderlinse (10) zur Aufweitung des totalreflektierten Strahls in einem kegelförmig angefasten Aluring. Das Bild in Abbildung 5-10 b) wurde während einer UV-Bestrahlung aufgenommen. Die UV-Strahlung kommt von unten über den Umlenkspiegel (11) ins Prisma. Die Maske im Harz ist zwar überstrahlt, aber durch die Oberseite des Prismas ist die streifenförmige Maske auf der Unterseite des Prismas (12, Eintrittsfläche für UV-Strahlung) erkennbar. In Abbildung 5-10 c) wurde der totalreflektierte Strahl auf einem Papier als Betrachtungsschirm vor der zweiten Zylinderlinse (10) fotografiert. Unterhalb des runden Spots ist eine schwache Hell-Dunkel-Kante mit vier Balken (Pfeile) erkennbar, die zur streifenförmigen UV-Maske passen. Da das Papier stark streut, wirkt das Bild stark verwaschen.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

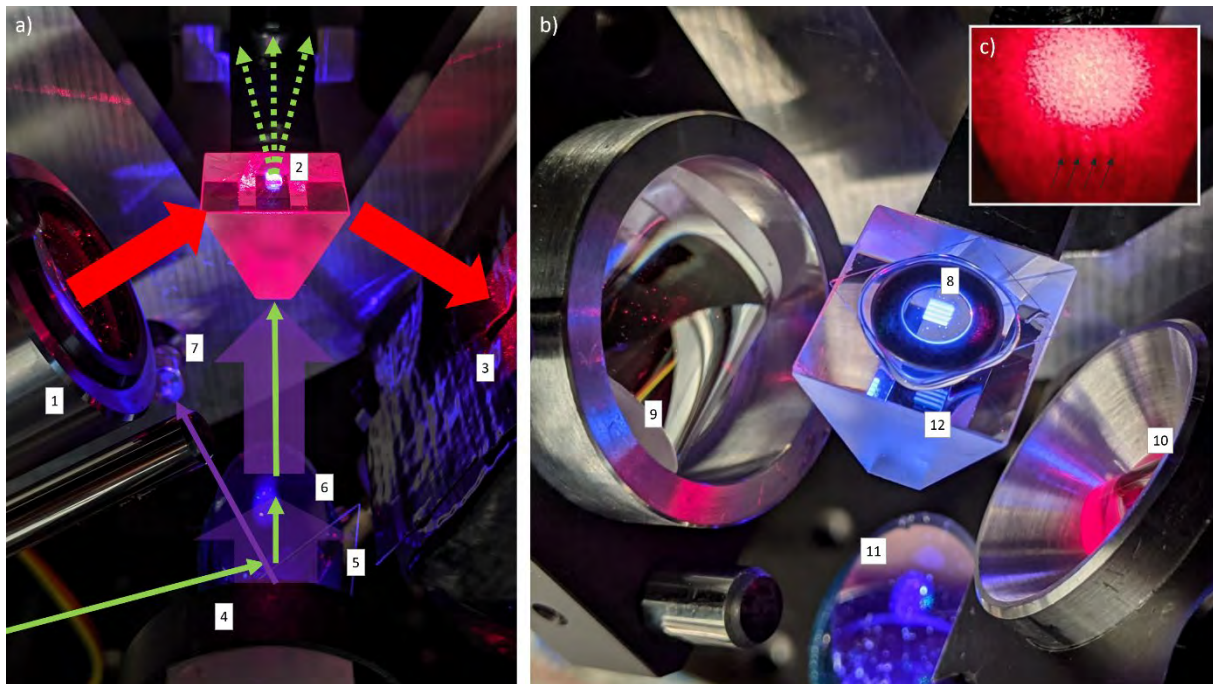


Abbildung 5-10: Detailsansichten der realen Versuchsaufbauten: a) SFRIM-Setup mit punktförmigem Fokus durch Mikroskopobjektiv (links). Die UV-Bestrahlungsmaske kommt aus dem Projektorobjektiv (unten) und wird über den Umlenkspiegel (Unterbrechung der senkrechten Pfeile) in das Prisma gelenkt. Der lilafarbene Pfeil schräg nach links zeigt auf die Monitordiode. Die grünen Pfeile deuten den Strahlengang des Lasers zur Beugungsbetrachtung an. b) LineSFRIM stretch Aufbau mit Zylinderlinse für Linienfokus links und zweiter Zylinderlinse rechts unten zur Aufweitung. Auf dem Prisma ist die transparent gekapselte Harzprobe zur Beugungsanalyse unter streifenförmiger Bestrahlung zu sehen. Das überlagerte Bild oben rechts zeigt die Brechungsindexstruktur (4 Balken) nach dem Prisma auf einem Papier.

Abbildung 5-11 zeigt ein Beispiel für ein Beugungsmuster einer mit einem Streifenmuster ausgehärteten Harzprobe, das mit der Kamera oberhalb des Prismas ohne Objektiv aufgenommen wurde. In der Mitte ist die 0. Ordnung markiert. Über den Verlauf der Aushärtung schwanken die Intensitäten der 0. Ordnung bzw.  $\pm 1$ . Ordnung. Während in Abbildung 5-11 a) die  $\pm 1$ . Ordnung zu sehen ist, liegt in Abbildung 5-11 b) für die  $\pm 1$ . Ordnung ein Intensitätsminimum vor aber dafür ein Intensitätsmaximum für die 0. Ordnung, die ihr Minimum in Abbildung 5-11 a) hat.

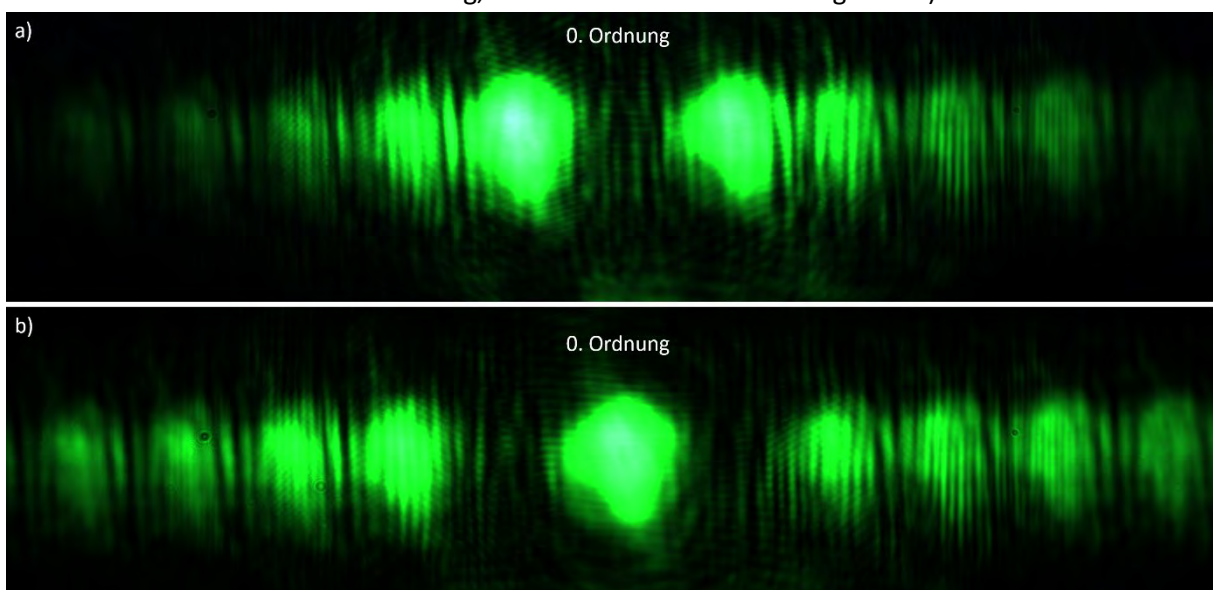


Abbildung 5-11: Beispiel eines Beugungsmusters einer strukturiert ausgehärteten Harzprobe, aufgenommen mit der Kamera oberhalb des Prismas ohne Objektiv zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Die Intensität der 0. Ordnung und der  $\pm 1$ . Ordnung ändert sich während der Aushärtung.

### 5.1.2. Programm zur Steuerung des Aufbaus und Durchführung der Messungen

Die Ansteuerung der verschiedenen Komponenten sowie Durchführung der Bestrahlungssequenz mit gleichzeitiger Brechungsindexmessung erfolgt mit einem Python-Programm mit grafischer Benutzeroberfläche. Im Folgenden werden die einzelnen Abschnitte des Programms vorgestellt.

#### **Ansteuerung der XYZ-Lineartische**

Abbildung 5-12 zeigt die grafische Benutzeroberfläche direkt nach dem Start des Skripts. Ganz oben in Abbildung 5-12 unter „Stage Control“ ist die Ansteuerung der XYZ-Verschiebetische integriert. Zuerst müssen über den Button „Initialize Stage“ die Verbindung zu den Controllern hergestellt werden. Die IDs für die Controller sind oberhalb der Bedienfelder zur Bewegung der einzelnen Achsen. Wenn die Aktuatoren einmal stromlos waren, ist die interne Position unbekannt, sodass dann die Aktuatoren in die Startanschlag „Home“ gefahren werden müssen um den Relativencoder zurückzusetzen. Wenn die Aktuatoren dauerhaft eingeschaltet und das Programm wird gestartet, kann über „Get Position“ die aktuelle Position abgefragt werden. Die Achsen können mit den Bedienfeldern entweder schrittweise in positiver oder negativer Richtung verfahren werden oder eben direkt auf die eingegebene Zielposition.

#### **Ansteuerung der Messkamera**

Der nächste Abschnitt „Cam Control“ bietet Einstellungen und rudimentäre Funktionen für den Kamerachip für die Brechungsindexmessung. Auch hier muss vor Verwendung der Kamera die Verbindung über „Initialize Camera“ gestartet werden. Anschließend können die Belichtungszeit eingestellt werden, sowie eine Vorschau generiert werden, die dann rechts im freien grauen Bereich dargestellt wird. Die Vorschau kann dann auch unter Angabe des Dateinamens gespeichert werden. Die Bedienfelder zur Fokusposition beziehen sich auf die Z-Kompensation. Sobald der Haken bei „Keep Focus“ gesetzt wird, hängen die Bewegungen der X- und Z-Achse voneinander ab. Die drei Eingabefelder unten im Kamerabereich sind Voreinstellungen für die Belichtungszeit für die verschiedenen Laserwellenlängen.

#### **Einstellungen zum Messlaser**

Der Bereich „Laser Control“ in Abbildung 5-12 beinhaltet Einstellungen für den Laser. Während der Entwicklung des (Line-)SFRIM+PμSL-Aufbaus wurden verschiedene Laserquellen eingesetzt, sodass hier ein durchstimmbarer Weißlichtlaser in Wellenlänge und Leistung eingestellt und an- bzw. ausgeschaltet werden kann. Für die letztendlich verwendete Mehrkanal-Laserquelle von Thorlabs kann über Bedienfelder ganz rechts die verwendete Wellenlänge ausgewählt werden. Mit Klick auf die Felder wird im Programm die Wellenlänge hinterlegt, der dann gültige Brechungsindex des Prismas berechnet und daraus auch der Kopplungsfaktor zwischen X- und Z-Achse. Zusätzlich wird mit Ändern der Wellenlänge die Belichtungszeit der Messkamera gemäß den beschriebenen Voreinstellungen im Kameraabschnitt angepasst. Für die Logdateien kann für den Laser noch die Stromstärke eingestellt werden, die die Leistung der Laser regelt.

#### **Ansteuerung des UV-Projektors**

Bevor die Einstellungsmöglichkeiten für die Messabläufe in der unteren Hälfte in Abbildung 5-12 behandelt werden, soll als letzter Hardwareabschnitt die Steuerung des Projektors im Bereich ganz unten vorgestellt werden. Für den Projektor wird auf eine Bibliothek aus der Arbeitsgruppe zurückgegriffen, statt auf Herstellerbibliotheken. Neben der Initialisierung kann die Maske geladen

und letztendlich auch angezeigt werden. Mit den Bedienfeldern „LED ON“ und „LED OFF“ kann die LED ein und ausgeschaltet werden. Als LED-Leistung wird für das manuelle Ein- und Ausschalten der Wert, der zwischen den Buttons steht (hier „100“), verwendet. Die Zahl ist ein 8-Bit-Wert zur Steuerung der LED-Leistung. Die drei Eingabefelder in der untersten Zeile sind Voreinstellungen für den LED-Wert für die drei in der Dissertation hauptsächlich genutzten Bestrahlungsstärken 5, 10 und 20 mW/cm<sup>2</sup>. Bspw. greift die Bestrahlungs- und Messesequenz auf die hier eingetragenen Werte zurück, um den hinterlegten LED-Wert für die gewünschte Bestrahlungsstärke zu nutzen. Im Eingabefeld zwischen den Buttons „LED OFF“ und „Cure“ kann eine Dauer in Sekunden eingetragen werden, für die dann mit einem Klick auf den Button „Cure“ die LED ein- und automatisch wieder ausgeschaltet werden kann.

### **Örtlich aufgelöste Brechungsindexmessung mit automatisierter strukturierter Bestrahlung im (Line-)SFRIM-Aufbau**

Die größte Gruppe an Bedienelementen der grafischen Benutzeroberfläche in Abbildung 5-12 stellt „SFRIM Control“ dar. Für die „SFRIM“-Steuerung können oben der Speicherpfad ausgewählt werden („Choose Folder“) und für die gewählten Einstellungen eine Zeitabschätzung („Est. Time“) für die Messzeit berechnet werden. In der Mitte kann der Scan-Bereich mit Schrittgröße bzw. Auflösung für die drei Achsen definiert werden. In der oberen Zeile steht dabei die Startposition (auf Höhe des Buttons „Get Center“), in der Zeile darunter (neben „Stop“) die Endposition. Im gezeigten Beispiel wird nur die Y-Achse von 6,3 mm bis 8,3 mm in 2 µm Schritten verfahren, sodass 1000 Messungen durchgeführt werden. Rechts können noch Zusatzfunktionen ausgewählt werden, wie die Z-Kompensation bei Scan in X-Richtung oder ob alle Bilder statt nur immer die mittleren Zeilen jedes Messbildes gespeichert werden („SaveAll“). Der Haken bei „LineSFRIM“ schaltet die Y-Abtastung ab und speichert automatisch alle Einzelaufnahmen, wie mit der Checkbox „Save All“, da hier in allen Bildzeilen Brechungsindexinformationen stecken.

### **Aushärtesequenz (inkl. Messung)**

Im unteren Teil der SFRIM-Steuerung kann eine Aushärtesequenz definiert werden. Rechts können die Masken für die Aushärtung („Cure“) als auch Nachhärtung („Load PC Mask“) ausgewählt werden. In der Mitte werden die Bestrahlungsstärken für Aus- und Nachhärtung in mW/cm<sup>2</sup> definiert. Für die überwiegend verwendeten Bestrahlungsstärken von 5, 10 und 20 mW/cm<sup>2</sup> werden die ganz unten bei der „Projector Control“ eingetragenen LED-Werte als Voreinstellung genutzt. Für andere Werte wird eine intern abgelegte Kalibrierkurve zur Berechnung des LED-Werts verwendet. Unter „Cure Duration“ wird die Bestrahlungsdauer definiert und unter „Measurements“ die Anzahl der Bestrahlungszyklen. Oben links unter dem Button „SFRIM IT“, mit dem eine einzelne Brechungsindexprofilmessung ohne Bestrahlung durchgeführt werden kann, kann die Anzahl der Messungen pro Bestrahlungszyklus definiert werden.

Im gezeigten Beispiel beträgt die Bestrahlungsstärke sowohl für die strukturierte Aushärtung als auch Nachhärtung 5 mW/cm<sup>2</sup> bei einer Bestrahlungsdauer von je 5 Sekunden. Es wird 5x strukturiert bestrahlt und anschließend 5x nachgehärtet. Für jede Bestrahlung wird das Brechungsindexprofil entlang der Y-Achse (6,3 mm bis 8,3 mm in 2 µm-Schritten) 3x gemessen.

### **Zeitlich aufgelöste Brechungsindexmessung während der Aushärtung**

Der Bereich „LIVE CURE“ vervollständigt die grafische Benutzeroberfläche. Als LiveCure wird die dauernde Brechungsindexmessung mit punktförmigem Fokus (SFRIM) ohne Bewegung des Prismas bezeichnet. Neben Dateipfad und Name kann zwischen Verwendung einer UV-LED oder eben dem Projektor („DMD“) ausgewählt werden. In den Eingabefeldern kann neben der einzelnen

Bestrahlungsdauer, der Pause zwischen Bestrahlungen und der Bestrahlungsstärke vor allem die Dosis definiert werden, aus der sich die Gesamtzeit berechnet. Auch hier können optional alle Bilder gespeichert werden.

### **Zusammenspiel mit Kamera zur Beugungsbetrachtung**

Für die Beugungsbetrachtung wird eine Kamera (Matrix Vision mvBlueFOX3-2024aC) verwendet, die über Matlab angesteuert wird. Für die Synchronisierung zwischen Bestrahlungssequenz aus Python und der Bildaufnahme in Matlab wird eine „Triggerdatei“ verwendet. Python schreibt die Datei in ein festgelegtes Verzeichnis und wartet kurz (5 Sekunden) bevor die Bestrahlung beginnt. Matlab überprüft dauernd im selben Verzeichnis, ob die erforderliche Datei vorhanden ist und startet anschließend die Serienbildaufnahme. Ein einfacher Zahlenwert in der Datei legt die Anzahl der aufgenommenen Bilder in der Serienbildaufnahme fest.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

| Stage Control     |                                         |                                          |                                     |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Initialize Stage  |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Move to Home      | 27501317                                | 27501324                                 | 27501318                            | Step mm                                 |
| Default Pos       | move in +x                              | move in +y                               | move in +z                          | Preset 0.1 mm                           |
| Move to Position  | 7.700                                   | 9.000                                    | 8.500                               | 0.500                                   |
| Get Position      | move in -x                              | move in -y                               | move in -z                          | Preset 1 mm                             |
|                   |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Cam Control       |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Initialize Camera |                                         |                                          | Get Focus Pos                       |                                         |
| Set Exposure      | 146                                     | 20                                       |                                     |                                         |
| Toggle Preview    |                                         |                                          | Move to Focus Pos                   |                                         |
| Save Image        |                                         |                                          | <input type="checkbox"/> Keep Focus |                                         |
| Filename          |                                         | Disconnect                               |                                     |                                         |
| 400               | 100                                     | 250                                      |                                     |                                         |
|                   |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Laser Control     |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Initialize Laser  | Laser on/off                            | n(lambda)                                | z factor                            | 520 nm                                  |
| Set Wavelength    | 638                                     | 1.7840                                   | 0.282000                            | 638 nm                                  |
| Set Power         | 5.000                                   | Current [mA]                             | 45.000                              | 808 nm                                  |
|                   |                                         |                                          |                                     |                                         |
| SFRIM Control     |                                         |                                          |                                     |                                         |
| SFRIM IT          | Choose Folder                           | Est. Time                                | 0                                   | <input type="checkbox"/> Z Compensation |
| 3                 | X /mm                                   | Y /mm                                    | Z /mm                               | <input type="checkbox"/> LineSFRIM      |
| Get Center        | 7.700                                   | 6.300                                    | 8.500                               | <input type="checkbox"/> SaveAll        |
| Stop              | 7.700                                   | 8.300                                    | 8.500                               | Save Settings                           |
| Resolution        | 0.250                                   | 0.002                                    | 0.100                               | Run Sequence                            |
| Load Mask         | Mask File                               | Cure Irradiance                          | Cure Duration                       | Measurements                            |
| Cure              | Filename                                | 5                                        | 5                                   | 5                                       |
| Load PC Mask      | Filename                                | 5                                        | 5                                   | 5                                       |
|                   |                                         |                                          |                                     |                                         |
| LIVE CURE         |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Init Live Cure    | <input checked="" type="checkbox"/> DMD | Choose Folder                            | Filename                            | Calc Total Time                         |
| Approx. Time /s   | Total Exposure /J                       | Single Exposure /s                       | Wait Time /s                        | Power /mW                               |
| 1                 | 0.200                                   | 1.000                                    | 0.000                               | 20.000                                  |
| Start Live Cure   | Check Power                             | <input type="checkbox"/> Save all images |                                     |                                         |
|                   |                                         |                                          |                                     |                                         |
| PROJECTOR CONTROL |                                         |                                          |                                     |                                         |
| Init DMD          | Load Mask                               | Filename                                 |                                     | Show                                    |
| LED ON            | 100                                     | LED OFF                                  | 2                                   | Cure                                    |
|                   | 67                                      | 108                                      | 198                                 |                                         |

Abbildung 5-12: Grafische Benutzeroberfläche für die (Line-)SFRIM-PµSL-Versuchsplattform

### 5.1.3. Auswertalgorithmen („Fresnel-Fit“)

Die Line-SFRIM-Messungen generieren Bilder als Messdaten. Um von den Bildern zur gewünschten Brechungsindexinformation zu gelangen sind eine Reihe von Auswertalgorithmen erforderlich, die hier vorgestellt werden, ohne den eigentlichen Programmcode zu kommentieren.

Während der Aufnahme der Messungen wird unterschieden zwischen SFRIM und LineSFRIM. Bei SFRIM ist nur die mittlere Zeile eines Bildes des Kamerachips als Detektor gültig. Um Speicherplatz aber auch Bandbreite zu sparen wird von jedem Bild nur die mittlere Zeile (optional die drei mittleren Zeilen oder der Mittelwert aus den drei mittleren Zeilen) zu einem neuen Bild zusammengefasst. In diesem Zusammenfassungsbild entspricht jede Zeile einer eigenen Messung. Bei der Standard-SFRIM-Messung mit einem Abscannen der Probe durch Verfahren entspricht jede Zeile einer eigenen Position auf dem Prisma. Die Synchronisierung der Bildaufnahme und Scanbewegung erfolgt über den Trigger der Linearachse (Y) an die Kamera. Bei statischen SFRIM-Messungen, d.h. dass das Prisma mit Probe nicht verfährt, mit mehreren Bildern hintereinander, entspricht jede Zeile einer anderen Zeit. Bei LineSFRIM können alle Zeilen des Kamerabildes zur Analyse genutzt werden, sodass hier jedes einzelne Bild ein Brechungsindexprofil (Y) mit Zeitstempel darstellt.

Durch die Echtzeitanforderung für die SFRIM, bzw. LineSFRIM-Messungen ist die Auswertung, d.h. die Extrahierung des Brechungsindex nachgelagert. Bevor die Messdaten verarbeitet werden ist einmalig die Berechnung der theoretischen Grauwertverläufe notwendig, die die Fresnel-Reflexion an der Prisma-Probe-Grenzfläche ergeben kann. Abbildung 5-13 a) zeigt das Ergebnis für den winkel- bzw. pixelabhängigen Reflexionsgrad für einen möglichen Brechungsindex der Probe  $n_2$  auf dem Prisma mit Brechungsindex  $n_1$ . Die zugrunde liegende Formel (Gleichung ( 2-25 )) ist als roter Kasten zur Wiederholung mit dargestellt. Die Berechnung des Reflexionsgrads kann für mehrere Brechungsindizes durchgeführt werden. Für Abbildung 5-13 b) wurde die Brechungsindexspanne (maximaler Brechungsindex, bspw. 1,53 für Pixelposition 1 und minimaler Brechungsindex, bspw. 1,46 für Pixelposition 1280) durch die Anzahl 1279 (Kamerapixel einer Bildzeile reduziert um 1) geteilt und für jeden der diskreten Probenbrechungsindizes der Reflexionsverlauf berechnet. Die Berechnung der Fresnel-Reflexionskurven für alle Kamerapixel muss für jede Wellenlänge durchgeführt werden, da der Brechungsindex des Prismas  $n_1$  dispersionsbehaftet ist.

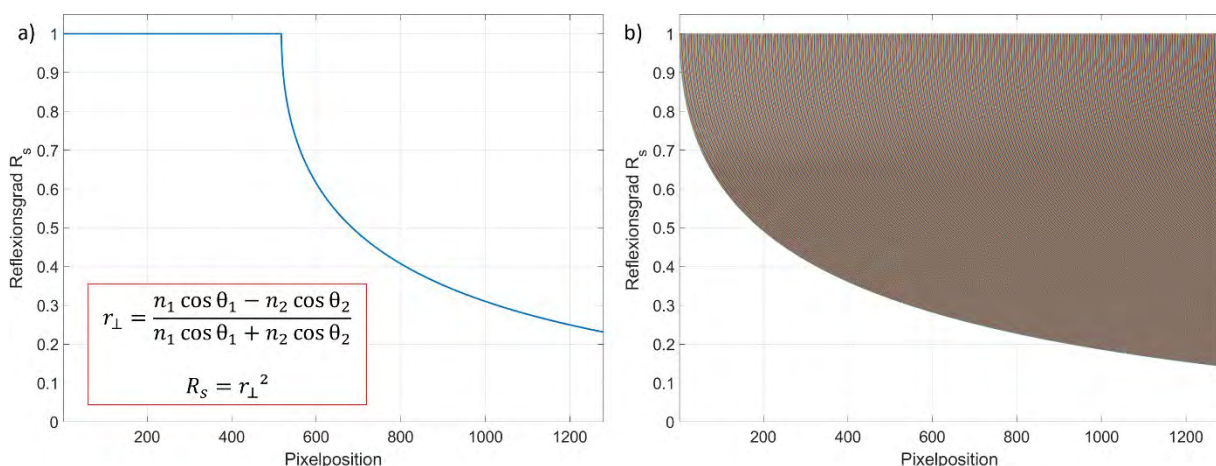


Abbildung 5-13: Berechnung der theoretischen Verläufe der Fresnel-Reflexion an der Prisma-Probe-Grenzfläche nach der Formel im roten Kasten. a) zeigt ein einzelnes Profil, während b) ein Profil für jedes Pixel einer Kamerazeile zeigt. Aufgrund der vielen Profile ist visuell gegenläufig eine Art Schwebungsmuster zu sehen.

Abbildung 5-14 zeigt einen groben Ablaufplan für die Auswertelgorithmen für (Line-)SFRIM-Messdaten. Die Erstellung der Matrize mit allen auf dem Kamerachip möglichen diskretisierten Fresnel-Reflexionskurven ist nicht Teil des Ablaufplans.

### Einladen der Bilder

Zu Beginn müssen die Daten ins Skript geladen werden. Hier können entweder einzelne Bilder oder ganze Ordner definiert werden. Je nach Versuch sind in den Ordnern verschiedene Bilder enthalten und müssen im Skript entsprechend zugeordnet werden. Bspw. sind bei den Versuchen zur zeitlichen Änderung des Brechungsindex der Harze während der Aushärtung auch immer Bilder für verschiedene Messwellenlängen vor der Live-Aushärtung und nach der Live-Aushärtung enthalten. Die Bilder werden zwar gleich ausgewertet, aber das Ergebnis wird gesondert abgespeichert. Bei der Zuordnung wird auch ein evtl. vorhandenes Referenzbild ohne Probe (Luft) identifiziert und kann von den Messbildern als Referenz verwendet werden. Bei den Bildern oder im Ordner wird zusätzlich nach Textdateien gesucht, die den Messablauf beinhalten, der dann zur Speicherung als Matlab-Element aufbereitet wird.

### Extrahierung der Position der Hell-Dunkel-Kante

Nach der Bilderzuordnung wird für jedes Bild die eigentliche Kantenauswertung durchgeführt. Innerhalb eines Bildes wird jede Zeile extrahiert und mit einem Gaußfilter geglättet, was in Abbildung 5-15 a) zu sehen ist. Die blaue (niedrigere) Kurve zeigt das Originalprofil aus dem Bild. Für jedes Pixel des Profils wird, gemäß dem überlagert dargestellten Gaußprofil (Abbildung 5-15 b), die benachbarten Pixel gewichtet einbezogen, sodass sich die orangene (höhere) Kurve ergibt. Dabei ist die Filterbreite mit nur 5 Pixel sehr gering, um nur hochfrequentes lokales Rauschen zu eliminieren und die niederfrequente Änderung im Grauwertverlauf nicht zu beeinflussen. Durch das Einbeziehen der benachbarten Pixel vergrößert sich der Wertebereich des Profils um etwa den Faktor 5.

Im theoretischen Verlauf der Fresnel-Reflexion (siehe Abbildung 5-13 a) kann die Kantenposition, also der Übergang vom konstanten Plateau bei Wert 1 zum abfallenden Teil des Profils, über die Ableitung gefunden werden. Dort, wo die Ableitung maximal ist, befindet sich die Kante. Eine reine Ableitung des realen Intensitätsprofils und Selektion des Maximums in der Ableitung als Kante zwischen Totalreflexion (Hell) und Auskopplung (Dunkel) ist aufgrund des Rauschens stark fehlerbehaftet. Optional kann nach der Filterung die Luftreferenz verwendet werden um Helligkeitsschwankungen, die sich unabhängig von der Hell-Dunkel-Kante über das gesamte Bild verteilen, auszugleichen.

Nach der Filterung wird die Hell-Dunkel-Kante über ein weiteres Unterprogramm auf etwa 50 Pixel genau lokalisiert, um das Profil für den Vergleich mit den theoretischen Fresnel-Reflexionskurven normieren zu können. Für die grobe Kantendetektion wird für jeden Punkt im gefilterten Signal links und rechts vom Punkt ein Mittelwert über 80 Pixel gebildet (im Randbereich angepasst weniger). Dort, wo die Mittelwerte maximal auseinander liegen, muss eine signifikante globale Änderung der Grauwerte, bzw. die Kante liegen. Für das „helle“ Plateau wird nun ein Mittelwert berechnet und das gesamte gefilterte Grauwertprofil mit dem Mittelwert dividiert, sodass das „helle“ Plateau einem Wert von 1 entspricht und der „dunkle“ abfallende Teil bei  $<1$  bis 0 liegt. Dadurch beeinflusst ein insgesamt helleres oder dunkleres Bild nicht das Fit-Ergebnis. Der Vergleich zwischen dem gefilterten und normierten Profil ist in Abbildung 5-15 c) zu sehen. Bis etwa Pixel 400 ist im normierten Profil statt eines verrauschten Signals der Wert konstant bei 1.

### Fresnel-Fit

Für den sogenannten „Fresnel-Fit“ (FF) wird das normierte Profil mit allen vorberechneten Verläufen für die Fresnel-Reflexion in der Nachschlagtabelle abgeglichen. Abbildung 5-16 a) ermöglicht einen visuellen Vergleich des normierten Profils (orange) mit einer Auswahl der Fresnel-Kurven (blau gestrichelt). Als Gütefunktion wird die mittlere quadratische Abweichung des normierten Profils mit den einzelnen Fresnel-Reflexionskurven gebildet. Der Verlauf der Gütefunktion über die verschiedenen Profile und damit Kantenpositionen hinweg, ist in Abbildung 5-16 b) in logarithmischer Skalierung gezeigt. Die Kurve mit der geringsten Abweichung zum Messprofil ergibt die gesuchte Kantenposition von 426. Es wird demnach kein Fit im mathematischen Sinn durchgeführt (Parameteroptimierung einer Funktion um eine bestmöglich passende Annäherung an den gemessene Grauwertverlauf zu erreichen), sondern die aufbereiteten Messdaten werden mit vorberechneten Verläufen abgeglichen. Der „Fresnel-Fit“ dauert zwar nur weit weniger als eine Sekunde, jedoch muss der FF für jede Bildzeile und damit sehr oft durchgeführt werden, sodass kleine Verbesserungen im Code eine große Zeitersparnis bedeuten können. So kann statt dem Abgleich von jedem vorberechneten Fresnel-Verlauf zuerst nur jedes 20. Profil getestet werden und im Bereich des Minimums wird dann jedes Profil ausprobiert um das tatsächliche (feinaufgelöste) Minimum zu finden. Abbildung 5-16 b) zeigt die zweistufige Suche nach dem Minimum mit der groben Abtastung (blaue +-Symbole) und feinen Abtastung (orange). Statt 1280 Operationen, nämlich für jedes Kamerapixel einer Bildzeile, sind mit der Optimierung nur noch knapp über 100 Operationen erforderlich.

Matlab bietet zudem eine Parallelisierung der Aufgabe an, sodass mit entsprechender Code-Anpassung (parfor) statt sequentiell jedes Profil zu überprüfen mehrere Profile auf einem Mehrkernprozessor parallel analysiert werden können.

### Berechnung des Brechungsindex aus der Kantenposition

Die ermittelte Kantenposition wird anschließend mit den Kalibrierdaten (siehe Abschnitt 5.3.1) verrechnet um von der Pixelposition auf den entsprechenden Brechungsindex zu schließen. Als letzter Schritt werden die ermittelte Kantenposition bzw. der zugehörige Brechungsindex mit Zeitstempel oder Position abgespeichert. Beim Speichern werden für die Einordnung der Daten im Messablauf auch die aus den Log-Dateien aufbereiteten Informationen mit abgespeichert.

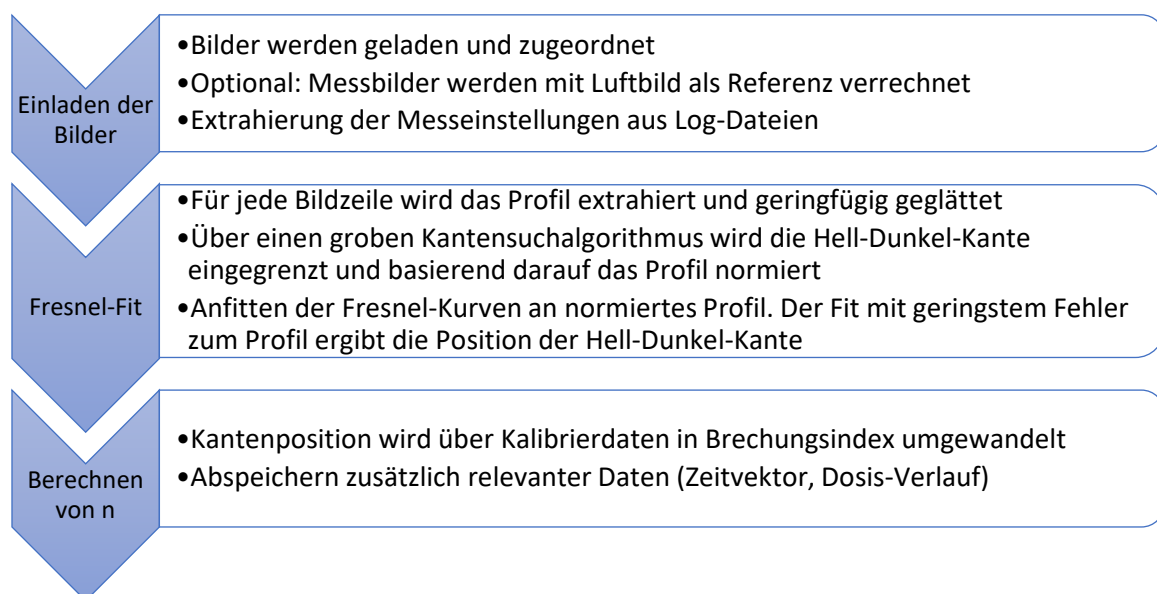


Abbildung 5-14: Grober Ablaufplan der Auswertalgorithmen für (Line-)SFRIM-Messdaten

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

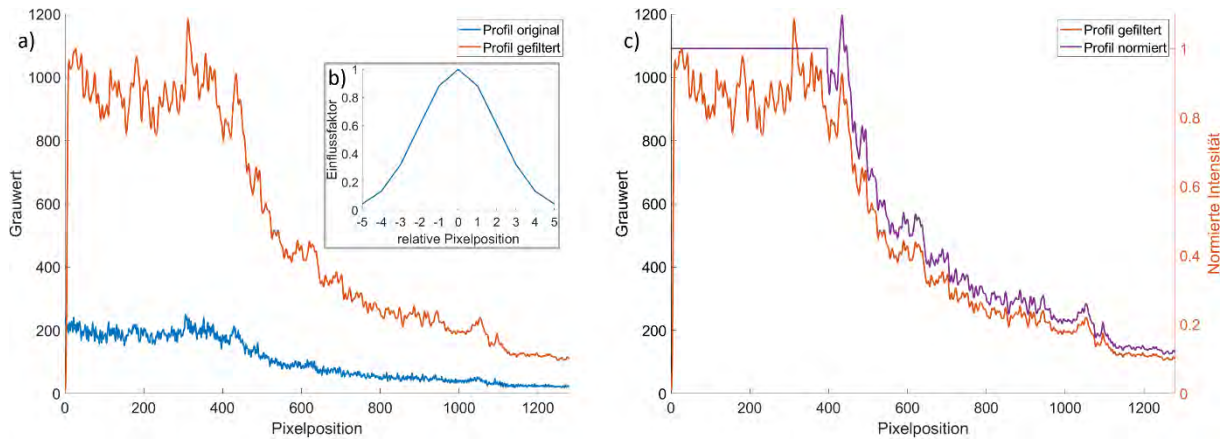


Abbildung 5-15: Aufbereitung des realen Grauwertverlaufs für den Fresnel-Fit: a) Geglättetes Profil (orange) des originalen Grauwertverlaufs (blau) über das gaußförmige Filter (b). c) Normierung des geglätteten Profils.

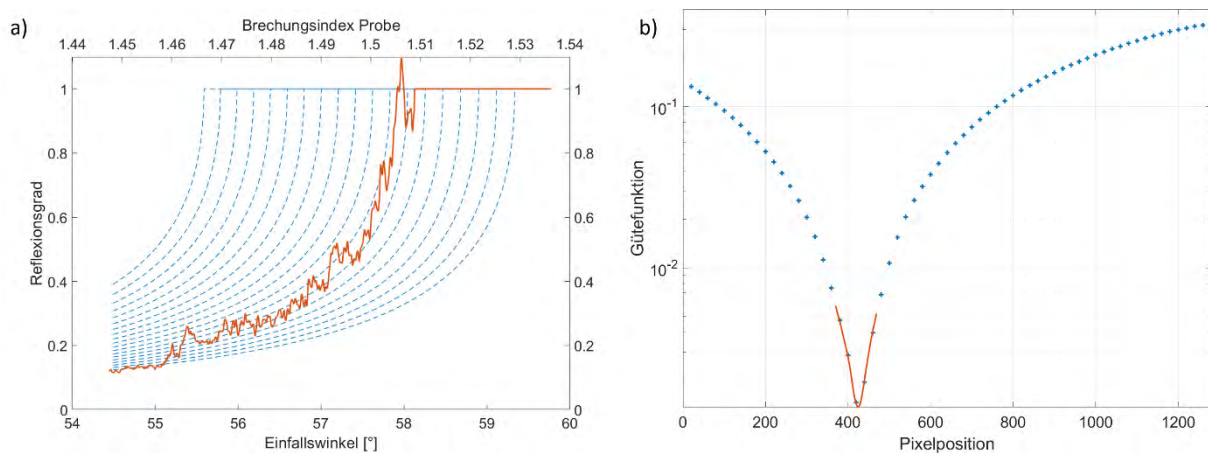


Abbildung 5-16: Veranschaulichung des Fresnel-Fits: a) Abgleich des realen, normierten Grauwertverlaufs (orange) mit allen verfügbaren vorberechneten Verläufen der Fresnelreflexion (blau) für verschiedene Brechungsindexunterschiede. Zur besseren Übersicht ist nur eine Auswahl der vorberechneten Fresnelkurven dargestellt. b) Logarithmischer Plot der Gütefunktion in grober (blaue Punkte) und feiner (orange Linie) Abtastung. Die Position des Minimums ergibt die Position der Kante mit am besten passendem Verlauf der Fresnelreflexion.

Abbildung 5-17 zeigt beispielhaft die „Übersetzung“ eines zusammengesetzten Bilds aus mehreren SFRIM-Bildern (a) in ein Brechungsindexprofil (b). Für einzelne Kamerabilder aus dem LineSFRIM-Aufbau verhält es sich analog. Für jedes Bild kann so ein Profil erzeugt werden. Für die Zeitabhängigkeit ist statt der Position die Zeit auf der X-Achse aufgetragen. Da bei den Tests zur Zeitabhängigkeit immer dieselbe Stelle betrachtet wird, ergibt sich eine monotone Verschiebung der Hell-Dunkel-Kante durch den ansteigenden Brechungsindex.

Zur besseren Visualisierung des Transfers vom Bild zum Brechungsindexprofil wurde die Skalierung der Brechungsindexachse (y) mit den Kalibrierdaten grob an die Spanne des Bildes angepasst. Für spätere Bilder ist der Brechungsindexbereich mit etwas Toleranz an das Profil angepasst und wird zur besseren Vergleichbarkeit für die meisten Messungen gleich definiert.

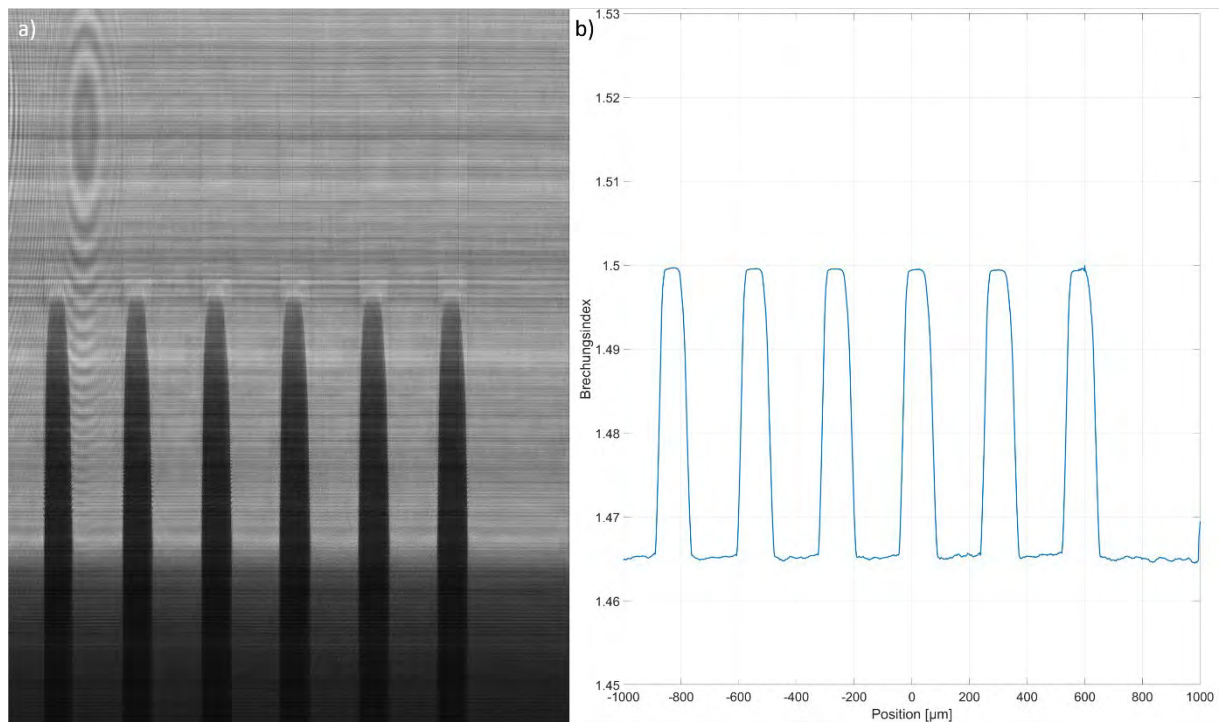


Abbildung 5-17: Extrahierung des Brechungsindexprofils (b) aus dem Rohdaten-Bild (a)

### Berechnung der Abbe-Zahl

Sind Bilder für verschiedene Wellenlängen vorhanden, kann daraus die Dispersion berechnet werden. Beispielsweise werden bei der Messung der zeitlichen Brechungsindexentwicklung vor und nach der Aushärtung jeweils für die drei Wellenlängen 520 nm, 638 nm und 808 nm Bilder aufgenommen. Für eine Zusammenfassung der Dispersion in Form der Abbe-Zahl muss der Brechungsindex für die zur Berechnung der Abbe-Zahl erforderlichen Wellenlängen berechnet werden. Dazu wird aus den Brechungsindexwerten bei den Messwellenlängen ein Fit des Cauchy-Modells (Gleichung ( 2-18 )) durchgeführt und der Fit dazu genutzt, den Brechungsindex für die d-Linie (587,6 nm), F-Linie (486,1 nm) und C-Linie (656,3 nm) zu berechnen. Mit den berechneten Brechungsindizes kann dann gemäß Gleichung ( 2-19 ) die Abbe-Zahl berechnet werden.

### Selbstreferenz

Während der Auswertung der Daten wurde nachträglich ein neues Verfahren zur Reduzierung von Interferenzartefakten in den Messdaten entwickelt. Mittels einer Selbstreferenz, d.h. einer Referenz aus den auszuwertenden Messdaten selbst, können die Interferenzartefakte weitestgehend gefiltert werden. Die Unterschiede zwischen Rohdaten und selbstreferenzierten Daten sind in Abbildung 5-18 sowohl für ein Zusammenfassungsbild aus dem SFRIM-Aufbau zur zeitlichen Betrachtung der Brechungsindexentwicklung (a, b) als auch für ein Bild aus dem LineSFRIM-Aufbau mit örtlicher Brechungsindexauflösung (c, d) gezeigt.

Für die Selbstreferenz von Bildern zur Betrachtung der Zeitabhängigkeit (a) wird die erste Zeile des Bildes genommen und für das restliche Bild als Referenz verwendet. Dazu wird jede Zeile des Bildes pixelweise dividiert mit der ersten Zeile. Die erste Zeile ergibt durch die Division mit sich selbst über die gesamte Zeile den Wert 1. Da in der ersten Zeile schon eine Hell-Dunkel-Kante für das flüssige Harz besteht, muss die bestehende Hell-Dunkel-Kante über eine lokale Aufhellung abgefangen werden, damit durch die Division für die restlichen Zeilen am rechten Rand kein Hellbereich entsteht. Dass die

Aufhellung nur angenähert ist, ist durch den senkrechten etwas helleren Streifen rechts im eigentlich dunklen Bereich (gelbe Ellipse) in Abbildung 5-18 b) erkennbar. Ab der Verschiebung der Hell-Dunkelkante werden die senkrechten Streifen wieder deutlicher, was zeigt, dass mit der Aushärtung die zur Kamera reflektierten Interferenzartefakte leicht verschoben werden. Damit gelingt es der Referenz nur noch eingeschränkt die vertikalen Streifen auszugleichen.

Für die Bilder aus dem LineSFRIM -Aufbau in Abbildung 5-18 c) und d) kann aus einer Bildzeile nicht die Referenz für das ganze Bild generiert werden, da sich die Interferenzartefakte lokal aufgelöst unterscheiden. Stattdessen wird das erste Bild kurz vor der ersten Bestrahlung zur Selbstreferenz verwendet, da es alle Interferenzartefakte beinhaltet. Auch hier muss die bestehende Hell-Dunkel-Kante im Referenzbild ausgeglichen werden. Für die Bilder aus dem LineSFRIM-Aufbau generiert die Selbstreferenz deutliche horizontale Streifen für ausgehärtete Bereiche mit verschobener Hell-Dunkel-Kante (blaue Ellipse in Abbildung 5-18 d). Trotzdem ist der Kontrast der Struktur deutlich besser.

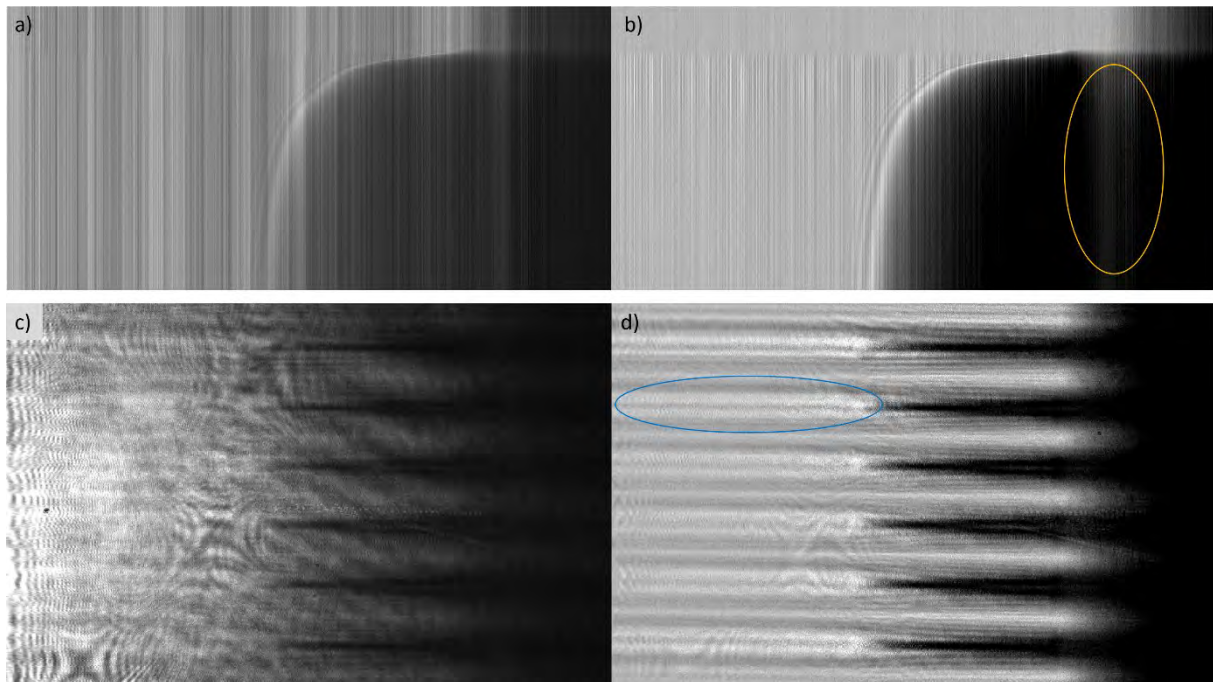


Abbildung 5-18: Neue Selbstreferenzierung der Messdaten. a) zeigt das zusammengesetzte Ausgangsbild für die zeitliche Betrachtung der Brechungsindexentwicklung aus dem SFRIM-Aufbau mit dem verbesserten, kontrastreicherem Bild durch Selbstreferenzierung in b). Analog für den LineSFRIM-Aufbau mit lokaler Brechungsindexverteilung mit dem Ausgangsbild in c) und dem selbstreferenzierten Bild in d).

### 5.2. Masken für UV-Projektor zur Aushärtung

In den Versuchen sollen bei strukturierter Bestrahlung die örtliche Brechungsindexverteilung während der Aushärtung analysiert werden. Dazu sind verschiedene Masken notwendig, um verschiedene Bestrahlungsszenarien abdecken und dadurch die Abhängigkeit von Übersprechen, Streuung etc. beziffern zu können.

Als Basismaske wird ein vollständig ausgefülltes Quadrat gewählt, das in Abbildung 5-19 dargestellt ist. Die Größe der Bestrahlungsmaske ergibt sich dabei aus mehreren Anforderungen. Insgesamt ist eine möglichst große Fläche gewünscht, damit trotz Übersprechen von Pixeln, konstante Bestrahlungsverhältnisse in der Mitte vorliegen. Eine Randbedingung ist in Abbildung 5-19 a) und b) skizziert. Die UV-Strahlung vom Projektor kommt von unten durch eine polierte Fläche in das Prisma und bestrahlt die Probe auf der Oberseite des Prismas. Damit über die Seitenflächen des Prismas keine

Störreflexe entstehen ist die Größe des Quadrats kleiner als die polierte Fläche auf der Unterseite des Prismas. In der Draufsicht der Skizze in Abbildung 5-19 a) sind die Ränder der polierten Fläche als Linien eingezeichnet. Durch die nachträgliche, eigene Politur des Prismas, ist keine hohe Kantenschärfe gegeben, sodass aus Sicherheitsgründen nur die halbe verfügbare Breite für die Maske genutzt wird. In Abbildung 5-19 c) ist in einer Draufsicht die vollständig ausgefüllte, quadratische Maske (rosa) mit dem überlagerten Laserspot (grün) für die Beugungsanalyse zu sehen. Durch das Streulicht, das den Laserstrahl umgibt, sind die Ränder der polierten Fläche deutlich sichtbar und mit blau gestrichelten Linien markiert.

Die Ausdehnung der bestrahlten Fläche der Maske entlang der polierten Fläche, wird ebenfalls eingeschränkt, um die Messzeiten beim Scan (SFRIM) zu reduzieren bzw. sollte sie nicht breiter als das Bildfeld für LineSFRIM (rote Ellipse in Abbildung 5-19 a) sein. Damit soll gewährleistet werden, dass der nicht bestrahlte Bereich neben der Pixelmaske ebenfalls in einer Profilmessung vermessen werden kann. Der Vorteil einer quadratischen Fläche ist dabei, dass die Annahmen für das Übersprechen der Pixel in beiden Dimensionen der Maske auf die gleiche Weise gelten. Letztendlich beträgt die Kantenlänge des Quadrats für die Maske 40 Pixel bzw. metrisch kalibriert 1,6 mm.

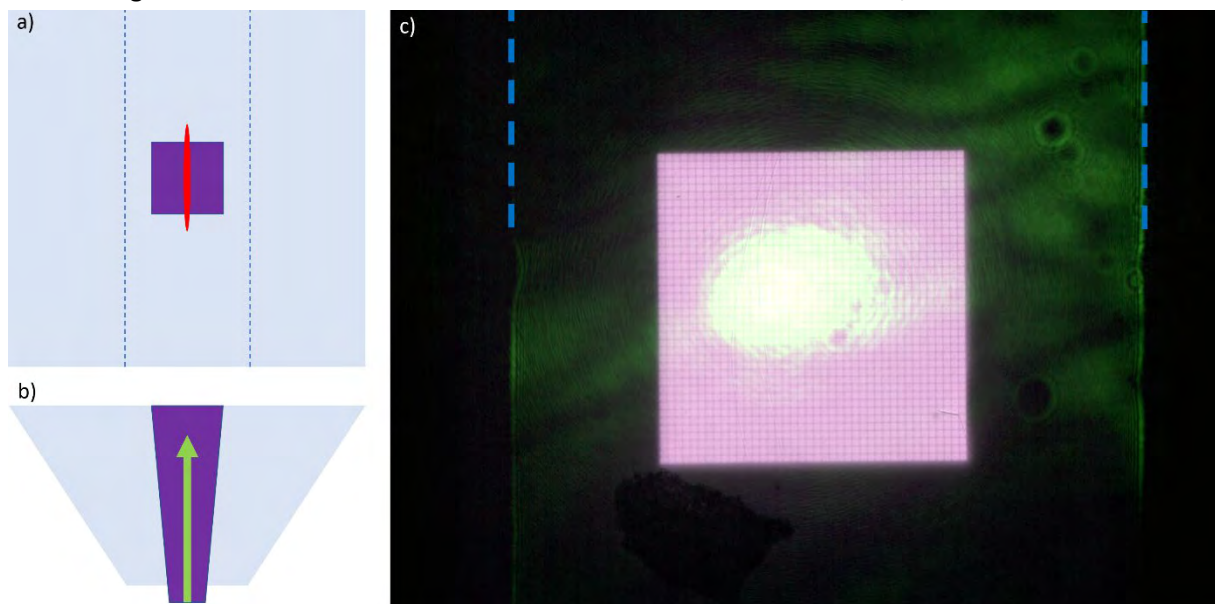


Abbildung 5-19: Größe und Positionierung der UV-Maske auf dem Prisma. Schematische Darstellung in Drauf- und Seitenansicht und reales Bild mit überlagertem Laserspot zur Beugungsbetrachtung um Kanten des abgeschliffenen Prismas sichtbar zu machen.

Für die Untersuchung des örtlichen Brechungsindex und um dessen Abhängigkeit von der strukturierten Bestrahlung zu analysieren, wird ein Streifenmuster mit der gleichen Grundfläche wie das vollständig ausgefüllte Quadrat (40x40 Pixel) verwendet. Das Streifenmuster bietet die geringste Komplexität durch die bekannte Breite samt Übersprechen in einer Dimension, bei gleichzeitig variabler Raumfrequenz in der anderen Dimension. Ein Übersichtsbild über die verschiedenen Streifen ist in Abbildung 5-20 zu sehen. Oben in Abbildung 5-20 a) sind alle Kombinationen von 4 unterschiedlichen Breiten für die „An“-Bereichen und 4 unterschiedlich breiten „Aus“-Bereichen dargestellt. Die Streifen sind dabei senkrecht zur polierten Fläche angeordnet, d.h. dass in LineSFRIM das alternierende Pixelmuster in einer Profilmessung erfasst wird. Das verwendete DLP®-Modul hat als Besonderheit Pixel in Diamantanordnung, d.h. um 45° gedreht. Durch diese Anordnung müssen die Masken speziell definiert sein, um im Harz gerade Kanten aushärten zu können. Die Masken werden daher in Reihen und Spalten definiert und über ein Matlab-Skript aus der Arbeitsgruppe auf die spezielle Pixelanordnung gemappt [121]. Beispielhaft sind in Abbildung 5-20 b) eine Auswahl der

Streifenmasken mit quadratischer Grundfläche aber in der Pixelanordnung im Projektor gezeigt. Die Zahlen nahe den Masken ermöglichen eine Zuordnung der Streifenmaske in der Übersicht (Abbildung 5-20 a). Obwohl die Kanten hier gezackt ausfallen werden durch die Diamantpixelanordnung gerade Kanten in das Harz projiziert. Folgende Pixelmasken werden bei den Versuchen eingesetzt:

- 1 Pixelreihe an + 1/2/5/10 Pixelreihe(n) aus
- 2 Pixelreihen an + 1/2/5/10 Pixelreihe(n) aus
- 5 Pixelreihen an + 1/2/5/10 Pixelreihe(n) aus
- 10 Pixelreihen an + 1/2/5/10 Pixelreihe(n) aus

Die verschiedenen Streifenmuster können als eine Art Benchmark für die Brechungsindexmodulation ähnlich zur Modulationstransferfunktion für abbildende Optiken eingesetzt werden, einmal in positiv und einmal negativ. Die unterschiedlichen Streifenbreiten ergeben unterschiedliche Ortsfrequenzen. In der Pixelmaske für den Projektor ist jeweils ein zweiter Bereich (roter Pfeil in Abbildung 5-20 c) mit angeschalteten Pixeln definiert, nämlich für die Monitordiode. Durch die Bestrahlung der Monitordiode während der Aushärtung der Harzprobe kann die optische Leistung des Projektors überwacht werden. Die richtige Position hierfür wurde durch Ausprobieren ermittelt.

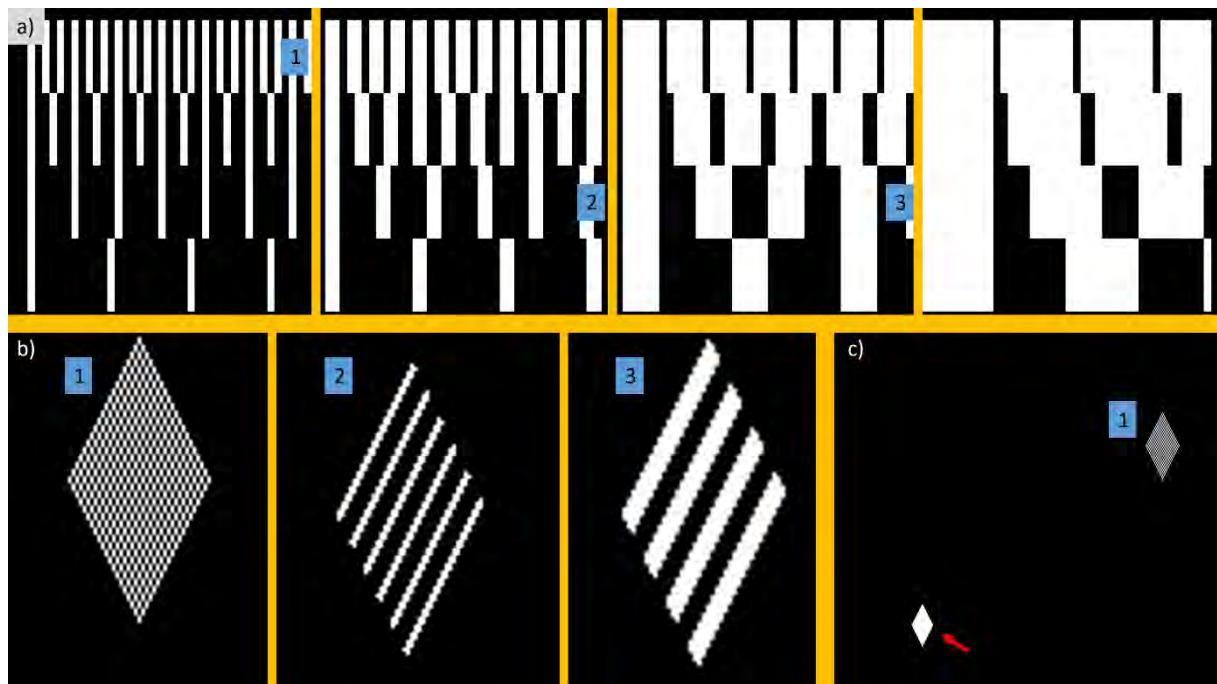


Abbildung 5-20: Übersicht über die Masken: a) 1 / 2 / 5 / 10 Pixel angeschaltet (Blöcke nebeneinander) mit jeweils 1 / 2 / 5 / 10 Pixel ausgeschaltet (Zeilen). B) transformierte Masken für Projektor durch Diamantpixelanordnung. C) Maske mit zusätzlicher angeschalteter Fläche für die Monitordiode.

### 5.3. Charakterisierung / Kalibrierung

In diesem Abschnitt sollen die Kalibrierung und die Charakterisierung des Aufbaus beschrieben werden. Kalibriert werden der messbare Brechungsindexbereich für mehrere Wellenlängen, sowie die laterale Auflösung der Messaufbauten aber auch der strukturierten UV-Bestrahlung. Dazu wird auch die Fokussierung des Messlasers auf der Prisma-Probe-Grenzfläche erläutert. Zusätzlich wird der Projektor bzgl. Bestrahlungsstärke und Intensitätsverteilung innerhalb der Masken untersucht. Zuletzt wird noch der Temperaturverlauf während des gesamten Messzeitraums vorgestellt.

### 5.3.1. Kalibrierung des messbaren Brechungsindexbereichs

Brechungsindexkalibrierung ist notwendig, um aus den Kantenpositionen Brechungsindexwerte extrahieren zu können. In der Literatur ist für den SFRIM-Aufbau eine geometrisch abgeleitete Absolutkalibrierung über zwei Proben mit bekanntem Brechungsindex beschrieben, die jedem Pixel entlang der ausgewerteten Pixelreihe einen Brechungsindex zuweist [119]. Im Zusatzmaterial des Papers zum SFRIM-Aufbau wird eine ausführliche Fehlerbetrachtung der Absolutkalibrierung durchgeführt, in die etwa Ungenauigkeiten des Prismas (Kantenlänge, Winkel) einfließen.

Für diese Arbeit wird eine relative Kalibrierung eingesetzt, d.h. dass mittels fein abgestufter Brechungsindexnormale eine Fitkurve für den gesamten Messbereich ermittelt wird. Als Brechungsindexnormale werden Indexflüssigkeiten von Cargille Labs eingesetzt, die von  $n_d = 1,46$  in Intervallen von  $\Delta n = 0,01$  bis  $n_d = 1,64$  vorhanden sind. Für jede Indexflüssigkeit sind neben  $n_d$  auch  $n_F$  und  $n_C$  angegeben, sodass über einen Cauchy-Dispersions-Fit die entsprechenden Brechungsindizes für die Laserwellenlängen der Mehrkanal-Laserlichtquelle im Aufbau berechnet werden können. Das Datenblatt bescheinigt den Indexnormalen eine Abweichung vom Sollwert von  $\Delta n = \pm 0,0002$ .

Abbildung 5-21 zeigt die Messbilder für die verschiedenen Brechungsindexnormale für den roten Laser ( $\lambda = 638 \text{ nm}$ ) und es ist klar erkennbar, dass die Hell-Dunkel-Kante für den ansteigenden Brechungsindex ( $\text{CGX.XX} \rightarrow n_d = \text{X,XX}$ ) von rechts nach links wandert. Stellenweise sind auch Partikel erkennbar oder aber auch Interferenzstreifen, die durch Mehrfachreflexionen im dünnen Flüssigkeitsfilm der Brechungsindexnormale auf dem Prisma entstehen.

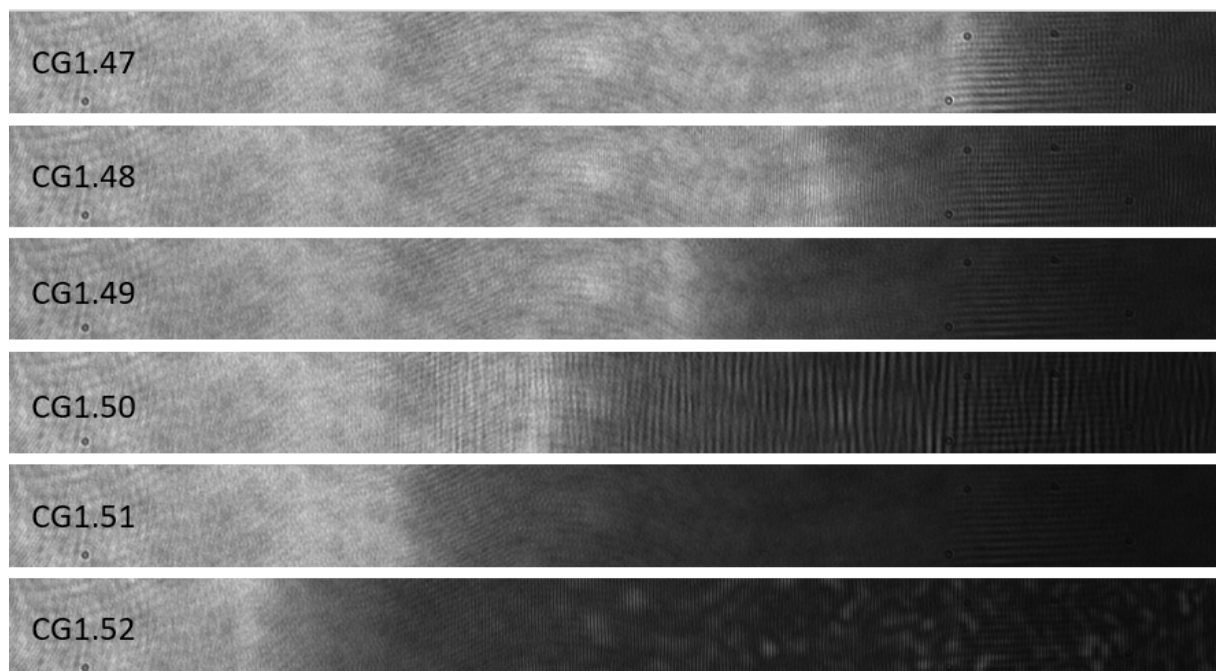


Abbildung 5-21: Kalibrierbilder für verschiedene Brechungsindexnormale im SFRIM-Aufbau.

Für den grünen Laser ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ) und den Laser im Nahinfrarotspektralbereich (NIR,  $\lambda = 808 \text{ nm}$ ) verschieben sich die Kantenpositionen entsprechend der Dispersion und müssen ebenfalls kalibriert werden. Im Kalibrierprozess wird die Kantenposition für die einzelnen Bilder nicht nur über den vorgestellten Fresnel-Fit (siehe 5.1.3 bzw. Abbildung 5-16) ermittelt, sondern auch manuell durch Klicken im jeweiligen Bild gesetzt. Durch die zusätzliche manuelle Auswertung kann eine Einschätzung der Zuverlässigkeit des Fresnel-Übergangsdetektionsalgorithmus erfolgen.

Die drei Kalibrierkurven nach manueller Auswertung sind in Abbildung 5-22 dargestellt mit der Pixelposition der Hell-Dunkel-Kante auf dem Kamerachip auf der x-Achse und dem entsprechenden Brechungsindex auf der y-Achse. Die überlagerte Ellipse zeigt, wie die Datenpunkte gruppiert sind, d.h. die vom selben Brechungsindexnormal stammen. Der letzte Datenpunkt für CG1,47 konnte für den grünen Laser nicht erfasst werden. Die ebenfalls gezeigten Fitgeraden passen sehr gut zu den Datenpunkten und ergeben so eine simple Übersetzung der Pixelposition der Kante zum Brechungsindex. Die Kurven verlaufen annähernd parallel zueinander.

Beachtet werden muss, dass für jede Messwellenlänge eine eigene Kalibrierkurve benötigt wird, da die Verschiebung der Hell-Dunkel-Kante zusätzlich zur Dispersion des Harzes selbst auch von der starken Dispersion ( $v_d = 25,8$ ) des N-SF11-Substrats für das Prisma beeinflusst wird. Durch die gegenüber der Harze (flüssig  $v_{d,M} \approx 43$ , bzw. ausgehärtet  $v_{d,P} \approx 55$ ) oder der Brechungsindexnormale ( $v_{d,CG} \approx 35 - 52$ ) deutlich höhere Abbe-Zahl des Prismas ändert sich der Brechungsindex des Prismas stärker über die Wellenlänge als der Brechungsindex der Proben. Dadurch verschiebt sich die Hell-Dunkel-Kante der Proben mit zunehmender Wellenlänge nach links (zu einem scheinbar höheren Brechungsindex) und damit invers zur Erwartung mit einer Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge. Ausgehend von der mittleren Wellenlänge ( $\lambda = 638 \text{ nm}$ ) nimmt der Brechungsindex für den grünen Laser stärker zu, als der Brechungsindex für den NIR-Laser abnimmt.

Die gezeigte Spanne der Brechungsindexnormale von CG1.47 – CG1.52 wird 3x gemessen und bei jedem Wechsel der Flüssigkeit wird das Prisma mit Isopropanol gereinigt. Durch die unvermeidbare mechanische Beanspruchung des Prismas beim Reinigen fließen etwaige Fehler durch die Handhabung in die Kalibrierung mit ein. Für die Fitkurven werden als Eingangsdaten der Median aus den mehrfach ermittelten Kalibrierpositionen verwendet. Für die Verwendung des Medians spricht die geringere Empfindlichkeit gegenüber Ausreißern. Die Kalibrierung wird zudem mehrfach kontrolliert, sodass umfangreiche Kalibrierdaten zur Verfügung stehen, die hier gesamtheitlich analysiert werden. Da bei laufenden Kontrollen der Kalibrierung während der Messreihen die Brechungsindexnormale erneut vermessen wurden, liegt die Mindestdatenmenge für die Bestimmung des Medians bei 7 Messwerten. Die Kalibrierung mittels der Brechungsindexnormale CG1,47 bis CG1,51 und rotem Laser als Eckpunkte der zur erwartenden Brechungsindexentwicklung der Harze (vgl. Abbildung 4-4) wurde am häufigsten wiederholt, sodass für die Flüssigkeiten über 20 Datenpunkte zur Verfügung stehen.

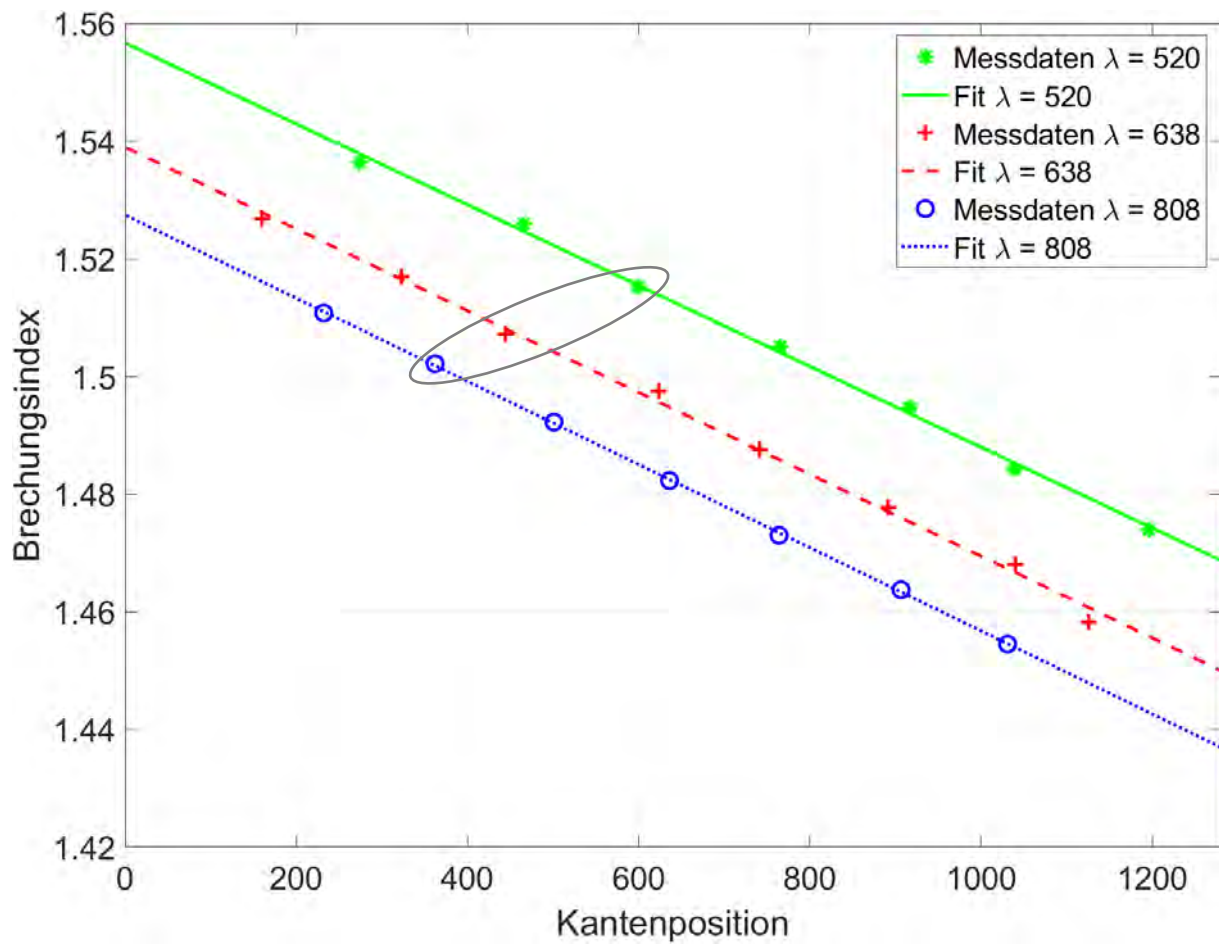


Abbildung 5-22: Kalibrierdaten mit Fitgeraden für den SFRIM-Aufbau bzgl. Brechungsindex und Kantenposition auf Kamerachip für drei Wellenlängen. Die Ellipse gruppiert die Daten eines Brechungsindexnormalis.

Tabelle 5-1 zeigt die Ergebnisse aus den jeweiligen Fits für die manuell erfassten Datenpunkte. Angegeben sind die maximalen und minimalen Brechungsindizes für Randpixel des Kamerachips (1 / 1280) und die sich daraus ergebende Steigung  $\Delta n / \Delta p_x$ . Die Steigung von etwa  $-6,6 \cdot 10^{-5}$ , also die Brechungsindexänderung bei der Verschiebung der Kante um einen Pixel stellt dabei die theoretisch bestmögliche Auflösung des Systems bei diskretisierter Kantendetektion dar. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  zur Beurteilung der Fitqualität liegt mit jeweils über 0,9997 sehr hoch, sodass eine Gerade als Kalibrierkurve den Verlauf der Datenpunkte sehr gut widerspiegelt. Die letzte Spalte der Tabelle 5-1 gibt den mittleren quadratischen Fehler („Root Mean Squared Error“, kurz RMSE) an und zeigt damit die Streuung der Datenpunkte um die Fitgerade an. Mit einem RMSE im schlechtesten Fall von  $3,6 \cdot 10^{-4}$  muss dieser Wert als Schwankungsbreite verwendet werden, sodass sich die bestmögliche Auflösung des SFRIM-Messsystems verschlechtert. Die zufällige Abweichung vom Fit kann unter anderem mit der bereits erwähnten Reinigung des Prismas unter mechanischem Kontakt erklärt werden. Bei der manuellen Kantendetektion ist die Klickgenauigkeit der kalibrierenden Person eine Fehlerquelle. Aber auch bei den automatisierten Auswertalgorithmen muss von einer Fehlerquelle ausgegangen werden, wie später noch näher gezeigt wird.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

Tabelle 5-1: Kalibrierdaten nach manueller Kantendetektion

| Kalibrierdaten\<br>Wellenlänge | $n_{\text{Max}}$<br>Manuell | $n_{\text{Min}}$<br>Manuell | $\Delta n/\Delta px$<br>Manuell | $R^2$<br>Manuell | RMSE<br>Manuell |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------|
| 520 nm                         | 1.55094                     | 1.46653                     | -6.59419e-05                    | 0.99994          | 1.837e-04       |
| 638 nm                         | 1.53362                     | 1.44901                     | -6.60974e-05                    | 0.99991          | 2.462e-04       |
| 808 nm                         | 1.52149                     | 1.43741                     | -6.56879e-05                    | 0.99974          | 3.641e-04       |

Nach gleichem Schema sind in Tabelle 5-2 die Kalibrierdaten aus der Auswertung der durch den selbstentwickelten Fresnel-Fit zu sehen. Im Vergleich zu den Kalibrierdaten aus manueller Kantendetektion in Tabelle 5-1 ist erkennbar, dass die Randpunkte für alle Wellenlängen mit Ausnahme des  $n_{\text{Min}}$ -Werts für den NIR-Laser höher ausfallen. Eine mögliche Ursache ist, dass ohne überlagertes Grauwertprofil menschliche Betrachter im Bild visuell andere Merkmale als Kante identifizieren und so ein regelmäßiger Offset entsteht. Die Steigungen für die automatisiert erfassten Datenpunkte ähneln sich weniger, bzw. die Standardabweichung aus den drei Steigungen fällt deutlich größer aus. Einen Hinweis auf stärker schwankende Daten bei der automatisierten Kantenerkennung ist auch durch die geringeren Werte für die Bestimmtheitsmaße des Geradenfits und der teilweise um den Faktor 6 höheren mittleren quadratischen Fehler. Der NIR-Laser fällt wie schon beim  $n_{\text{Min}}$ -Wert auf und erreicht bzgl. des Bestimmtheitsmaß und des mittleren quadratischen Fehlers bessere Werte als bei der manuellen Auswertung.

Tabelle 5-2: Kalibrierdaten nach automatischer Kantendetektion durch „Fresnel-Fit“

| Kalibrierdaten\<br>Wellenlänge | $n_{\text{Max}}$<br>Fresnel-Fit | $n_{\text{Min}}$<br>Fresnel-Fit | $\Delta n/\Delta px$<br>Fresnel-Fit | $R^2$<br>Fresnel-Fit | RMSE<br>Fresnel-Fit |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 520 nm                         | 1.55667                         | 1.46877                         | -6.86744e-05                        | 0.99747              | 1.24e-03            |
| 638 nm                         | 1.53899                         | 1.45003                         | -6.95008e-05                        | 0.99657              | 1.5185e-03          |
| 808 nm                         | 1.52744                         | 1.43701                         | -7.06508e-05                        | 0.99976              | 3.4382e-04          |

Die Kalibrierung wird nicht nur für den SFRIM-Aufbau durchgeführt, sondern muss bei jeder Änderung des Messstrahlengangs erneut durchgeführt werden. So auch für die Erweiterung LineSFRIM oder LineSFRIM mit zusätzlicher Zylinderlinse zur Verbesserung der lateralen Auflösung. Ein Vergleich der Kalibrierdaten für die verschiedenen Messaufbauten ist mit Tabelle 5-3 möglich. Gezeigt sind die Kalibrierdaten aus manueller Kantendetektion, da die vorangegangene Bewertung der manuellen Kantendetektion zuverlässigere Daten (besseres Bestimmtheitsmaß, geringere mittlere quadratische Fehler) bescheinigt.

Betrachtet man die Werte für die Brechungsindizes an den Rändern des Kamerachips in Tabelle 5-3 ( $n_{\text{Max}}$  bzw.  $n_{\text{Min}}$ ) so gibt es wieder leichte Abweichungen. Während der maximale Brechungsindex sehr ähnlich ist, sind die minimalen Brechungsindizes für die Messaufbauten mit Linienfokus niedriger als für SFRIM aber sehr ähnlich, sodass insgesamt die Steigungen etwas höher als bei SFRIM ausfallen. Die Bestimmtheitsmaße für die Geradenfits für LineSFRIM und LineSFRIM mit zweiter Zylinderlinse sind auf hohem Niveau ( $> 0,998$ ) aber erreichen nicht den sehr guten Wert von SFRIM. Naheliegenderweise fällt dadurch auch der mittlere quadratische Fehler höher aus. Ein möglicher Grund für die geringere Fitqualität ist die geringere Datenmenge für die Kalibrierungen mit Linienfokus. Vom Strahlengang ausgehend wird durch den theoretischen Bildebenenversatz durch die zweite Zylinderlinse nach dem Prisma ein größerer Brechungsindexbereich erwartet. Dies ist vergleichbar, wie wenn sich die Kamera ca. 1 mm weiter vorne befinden würde. Die Erwartung kann anhand der zusammenfassenden Daten

in Tabelle 5-3 nicht bestätigt werden. Mögliche Erklärungen hierfür sind mit den zusätzlichen Komponenten neue Fehlerquellen bei Position und Ausrichtung.

Tabelle 5-3: Vergleich Kalibrierdaten der verschiedenen Messplatzweiterungen (manuelle Kantendetektion)

| Kalibrierdaten /<br>Kalibrierung       | $n_{\text{Max}}$<br>Manuell | $n_{\text{Min}}$<br>Manuell | $\Delta n / \Delta p_x$<br>Manuell | $R^2$<br>Manuell | RMSE<br>Manuell |
|----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------|
| SFRIM                                  | 1.53362                     | 1.44901                     | -6.60974e-05                       | 0.99991          | 2.462e-04       |
| LineSFRIM                              | 1.53350                     | 1.44736                     | -6.72900e-05                       | 0.99868          | 9,4357e-04      |
| LineSFRIM mit<br>zweiter Zylinderlinse | 1.53420                     | 1.44756                     | -6.76861e-05                       | 0.99968          | 4.6552e-04      |

Die Kalibrierung kann aufgrund der geringen Datenmengen manuell durchgeführt werden. Die manuelle Auswertung der Messdaten zu den umfangreichen Versuchsreihen ist zeitlich nicht realistisch, weshalb die in Abschnitt 5.1.3 vorgestellten Algorithmen zur Detektion des Fresnel-Übergangs anhand der Hell-Dunkel-Kante zur Bestimmung des Grenzwinkels der Totalreflexion zur Berechnung des Brechungsindex entworfen wurden. Für ein gegebenes Profil kommen die Algorithmen immer zum selben Ergebnis. Nichtsdestotrotz können kleine Abweichungen im Profil, die visuell kaum auffallen, bereits zu Änderungen in der automatisierten Kantendetektion führen. Abbildung 5-23 zeigt ein Beispiel für die Schwankung der Kantenposition bei sehr ähnlichen Bildern. In Abbildung 5-23 a) sind sieben Bilder vom Harz Detax luxaprint im SFRIM-Aufbau jeweils vor der Aushärtung gezeigt. Davor wurde jeweils das Prisma gereinigt, das Harz aufgetragen und das gezeigte erste Bild vor Start einer Messreihe aufgenommen. Die rote Markierung (+) zeigt die gefundene Kante mittels des Fresnel-Fits, die gelbe Markierung (x) zeigt die jeweils erkannte Kante anhand eines trainierten neuronalen Netzes, das in Kapitel 11 beschrieben wird. Im Diagramm in Abbildung 5-23 b) sind die Kantenpositionen für die einzelnen Messungen dargestellt. Die gestrichelten Linien zur Verbindung sind nur zur visuellen Unterstützung gedacht und stellen keine Interpolation dar. Der obere Datensatz (blau) kommt vom Fresnel-Fit, d.h. gehören zu den roten Markierungen in den Bildern während die orangenen unteren Daten das Ergebnis der Kantendetektion über das neuronale Netz (gelbe Markierungen) zeigt. Zwischen den Datenpunkten ist ein gewisser Offset von ca. 20 Pixeln vorhanden, der für relative Änderungen keinen Einfluss auf die Bewertung von Ergebnissen hat. Der Absolutbezug kann über eine Kalibrierung erfolgen. Visuell liegt die Hell-Dunkel-Kante in den Bildern an gleicher horizontaler Position, dementsprechend zeigt das Beispiel das Potential der automatisierten Auswertung, dass eine visuell nicht wahrnehmbare Verschiebung der Kante bspw. durch mechanischen Kontakt zum Prisma beim Reinigen durch die Algorithmen erkannt wird.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

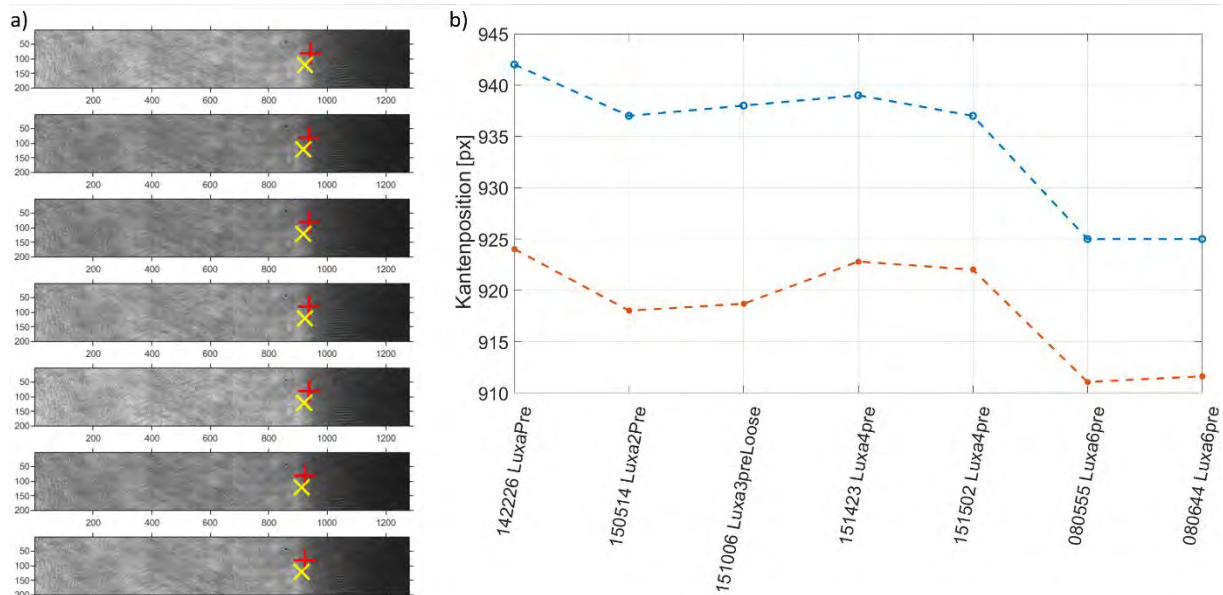


Abbildung 5-23: Sensitivität der Kantendetektionsalgorithmen bei visuell sehr ähnlichen Messbildern.

Für die Brechungsindexkalibrierung ist es erforderlich, dass der Messstrahlengang bestmöglich auf die Grenzfläche von Prisma zu Probe fokussiert ist. Dazu wird ein geätztes Chromgitter mit einer Gitterkonstante von  $8\text{ }\mu\text{m}$  in Immersion auf das Prisma gebracht. Abbildung 5-24 a) zeigt die LineSFRIM-Bilder für mehrere z-Positionen des Prismas, also der maßgeblichen Fokusposition. Aufgrund des geneigten Strahlengangs des Messlasers durch das Prisma, wie Abbildung 5-24 b) andeutet, beeinflusst zwar die x-Position des Prismas ebenfalls die Fokussierung auf der oberen Prismengrenzfläche, jedoch ist der Einfluss der z-Position größer. Je nachdem wie groß der Fokuspunkt im Vergleich zur Gitterstruktur ist, zeigt sich ein Bild auf der Kamera mit unterschiedlichen Streifenstrukturen. In Abbildung 5-24 b) ist dazu die Auswirkung der unterschiedlichen Spotgröße auf der Prisma-Probe-Grenzfläche durch verschiedene z-Positionen des Prismas visualisiert. Vor allem für die in Abbildung 5-24 a) gezeigten Bilder für die z-Positionen  $z = -200\text{ }\mu\text{m}$  und  $z = +200\text{ }\mu\text{m}$  lassen gegenüber dem Fokusbild in der Mitte höherfrequente Strukturen erkennen. Die Bilder mit einer z-Position nahe der Fokus-Position zeigen bereits nur einen einzelnen Interferenzstreifen in der Mitte, sodass bzgl. der Fokus-Position eine geringe Toleranz von etwa  $\pm 20\text{ }\mu\text{m}$  besteht. Durch feinstufiges Durchfahren der unterschiedlichen z-Positionen kann die Position für den besten Fokus anhand des Bildes mit der niedrigsten Frequenz der Streifen gefunden werden.

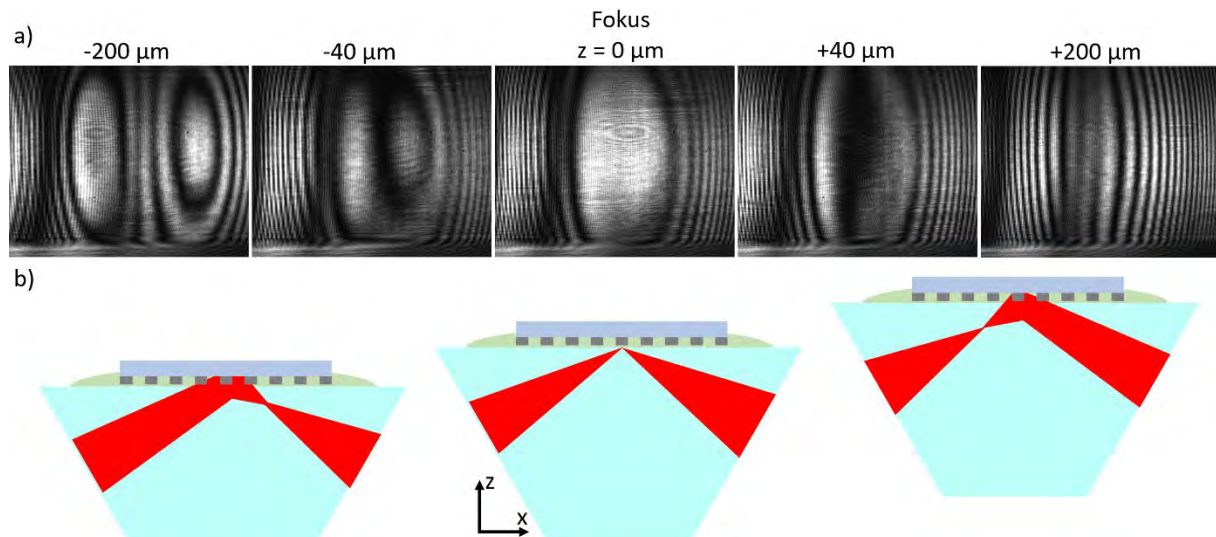


Abbildung 5-24: Gitter immersiert auf Prisma bei unterschiedlichen Fokuspositionen (z-Achse) zur Fokussierung des SFRIM-Aufbaus

### 5.3.2. Laterale Kalibrierung

Neben der Brechungsindexkalibrierung ist die laterale Kalibrierung essentiell zur Analyse der örtlichen Brechungsindexverteilung in 3D-gedruckten optischen Materialien. Da bei SFRIM eine Profilmessung nur durch Verfahren des Prismas möglich ist, kann die Position des (Y-) Lineartisches für die Zuordnung zwischen Brechungsindexprofil und Prismenposition genutzt werden. Für LineSFRIM hingegen, vor allem für LineSFRIM mit zweiter aufweitender Zylinderlinse, ist eine laterale Kalibrierung erforderlich. Das Konzept von LineSFRIM mit Linienfokus beinhaltet senkrecht zum Linienfokus einen kollimierten Strahl, sodass im Idealfall (ohne Streuung) sich die Strahlen von Probe zum Kamerachip, nicht kreuzen. Dadurch kann über die laterale Verteilung des TIR-Strahls auf der Kamera auf die laterale Verteilung auf dem Prisma zurückgeschlossen werden kann. In Abbildung 5-6 b) beinhaltet jede Spalte des roten Strahlengangs für den Messlaser noch ohne zweite Zylinderlinse einen örtlich zuordbaren Brechungsindex.

Für LineSFRIM mit zweiter Zylinderlinse zur Aufweitung des TIR-Strahls zur Verbesserung der lateralen Auflösung geht durch den divergenten Strahl nach der zweiten Zylinderlinse der direkte Bezug verloren, sodass hier die Zuordnung von Kameraposition zur Position in der Probe erst über eine laterale Kalibrierung möglich ist. Abbildung 5-25 zeigt die für die laterale Kalibrierung erforderlichen Schritte.

#### Metrische Kalibrierung der Kamera

Wie in der Gesamtansicht des Aufbaus in Abbildung 5-1 (5) zu sehen, befindet sich eine Kamera oberhalb des Prismas, über die mit einer vergrößernden Optik auf die Oberseite des Prismas fokussiert ist. In Abbildung 5-25 a) ist die Aufnahme einer Skala zu sehen, anhand der ein metrischer Kalibrierfaktor für die Kamera samt Optik extrahiert werden kann. Durch Anschalten des UV-Projektors mit entsprechender Maske wird die Skala mit Durchlicht beleuchtet. In Matlab kann über einen Cursor zwei Punkte auf der Skala gewählt werden und nach Angabe der enthaltenen Skalenteile wird der metrische Kalibrierfaktor für das Kamerasystem samt Objektiv in der derzeitigen Fokuseinstellung berechnet. Mit dem Kalibrierfaktor kann von der Pixelstrecke im Bild auf eine Strecke in der Fokusebene geschlossen werden. Der Kalibrierfaktor ist auch ein Indiz für die Genauigkeit für Messungen im Bild und liegt hier bei  $3,56 \mu\text{m}/\text{px}$ . Die Skala befindet sich auf dem Prisma und durch die Fassung der Skala ist die Objektebene ca. 2 mm oberhalb der Prismenoberfläche, sodass über die

Kameraposition entsprechend neu auf die Skala fokussiert werden muss. Wichtig bei der Anpassung der Schärfe ist, dass die Kamera samt Objektiv in der Höhe nachgestellt wird und nicht über die Fokuseinstellung des Objektivs nachgeregelt wird, da sich sonst der optische Abbildungsmaßstab ändert. Würde man später wieder auf die Prismenoberfläche wiederum über die Fokuseinstellung des Objektivs fokussieren, wäre der optische Abbildungsmaßstab des Objektivs wieder geändert worden und die metrische Kalibrierung ungültig. Ziel ist es also, für die bestehende Schärfjustierung des Objektivs eine metrische Kalibrierung zu erreichen, sodass durch den gegebenen Objektabstand die Kameraposition mit Objektiv geändert werden muss. Nach erfolgter metrischer Kalibrierung des Kamerasystems wird die Kamera samt Objektiv wieder durch Höhenverstellung auf die Prismenoberfläche fokussiert.

### Metrische Kalibrierung der DMD-Pixel auf der Prismenoberfläche

Anschließend wird über die bekannte Maskengröße des UV-Projektors die Größe eines Maskenpixels auf dem Prisma gemessen. Dazu wird wie in Abbildung 5-25 b) gezeigt eine flächige Maske mit 40x40 Pixeln eingesetzt und die Kantenlänge in Kamerapixeln erfasst und über den ermittelten Kalibrierfaktor in Mikrometer umgerechnet. So ergeben sich 40,34  $\mu\text{m}$  als Kantenlänge eines Maskenpixels.

### Metrische Kalibrierung des Brechungsindexprofils im (Line-)SFRIM-Aufbau

Um die Brechungsindexprofile für SFRIM oder LineSFRIM lateral zu kalibrieren muss eine Struktur in Harz auf dem Prisma ausgehärtet werden. Der Bestrahlungsprozess von Harz ist in Abbildung 5-25 c) gezeigt. Im gezeigten Beispiel härtet der UV-Projektor mit einer Streifenmaske mit zwei angeschalteten Pixeln und fünf ausgeschalteten Pixeln eine Harzschicht aus, in der sogar Blasen vorhanden sind. Eine flächige Maske ist durch die mögliche Verbreiterung durch Übersprechen benachbarter Pixel für SFRIM oder LineSFRIM nur bedingt geeignet, um die Kalibrierung durchzuführen oder zu überprüfen. Die gezeigte streifenartige Maske bietet ausreichend Merkmale, um die Kalibrierung im Brechungsindexprofil, zu sehen in Abbildung 5-25 d) aus dem SFRIM-Aufbau, durchzuführen. Im Brechungsindexprofil kann wieder anhand von Ausmessen der Pixelstrecke über die Struktur und die bekannte Strecke in Mikrometern ein Kalibrierfaktor berechnet werden. Ohne zweite Zylinderlinse wird mit 5,28  $\mu\text{m}$  pro Kamerapixel der erwartete theoretische Wert (reale Pixelabmessung) von 5,3  $\mu\text{m}$  sehr gut erreicht. Für LineSFRIM mit zweiter Zylinderlinse wird demnach die laterale Auflösung durch 2,47  $\mu\text{m}/\text{px}$  etwa verdoppelt, was sich mit den Vergleichsbildern in Abbildung 5-8 deckt.

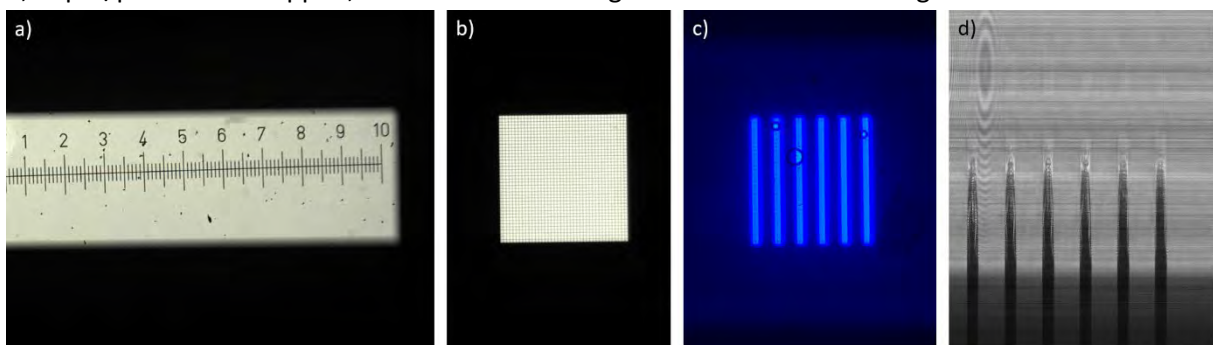


Abbildung 5-25: Metrische Kalibrierung der (Line-)SFRIM-Aufbauten. a) Skala zur Kalibrierung des Kamerasystems; b) Pixelmaske zur Kalibrierung der Maskenpixelgröße; c) Aushärtung einer Streifenmaske in Harz zur Generierung eines strukturierten Brechungsindexprofils in d) zur lateralen Kalibrierung Brechungsindexprofile.

### 5.3.3. Spektrale Charakterisierung der im Aufbau verwendeten Lichtquellen und Einfluss des Raumlichts

Der Vollständigkeit halber sollen die verwendeten Lichtquellen spektral charakterisiert werden. Abbildung 5-26 zeigt die normierten Spektren aller Lichtquellen im Aufbau überlagert in einem Diagramm. Der UV-Projektor liegt mit dem Intensitätsmaximum bei 402,3 nm leicht unterhalb der Datenblattangabe mit 405 nm. Dass der UV-Projektor UV-LEDs einsetzt ist anhand der vollen Halbwertsbreite von ca. 13 nm erkennbar. Die vier weiteren Spektren sind die vier Kanäle der Mehrkanal-Laserquelle von Thorlabs. Zwar liegen die Laser mit 518,1 nm zu 520 nm und 806,4 zu 808 nm leicht unterhalb bzw. im Fall des Lasers bei 638 nm mit 639.2 nm leicht über der Datenblattangabe, jedoch wird im Verlauf der Arbeit weiterhin die Datenblattangabe zur Bezeichnung der Laser verwendet. Der Laser bei 1064 nm wird in der weiteren Arbeit nicht eingesetzt. Das Raumlicht setzt weiße LEDs ein, die ein Maximum im blauen Spektralbereich aufweisen. Zwar hebt sich das Signal im Bereich des Projektors bereits vom Sensorrauschen ab und steigt dann um 410 nm stark an, jedoch werden die fotosensitiven Harze in UV-absorbierenden Braunglasbehältern gelagert und der Aufbau befindet sich in einer schwarzen Umhüllung in die das Raumlicht nicht direkt einstrahlen kann, sodass der Einfluss des Raumlichts auf das Aushärteverhalten vernachlässigt werden kann.

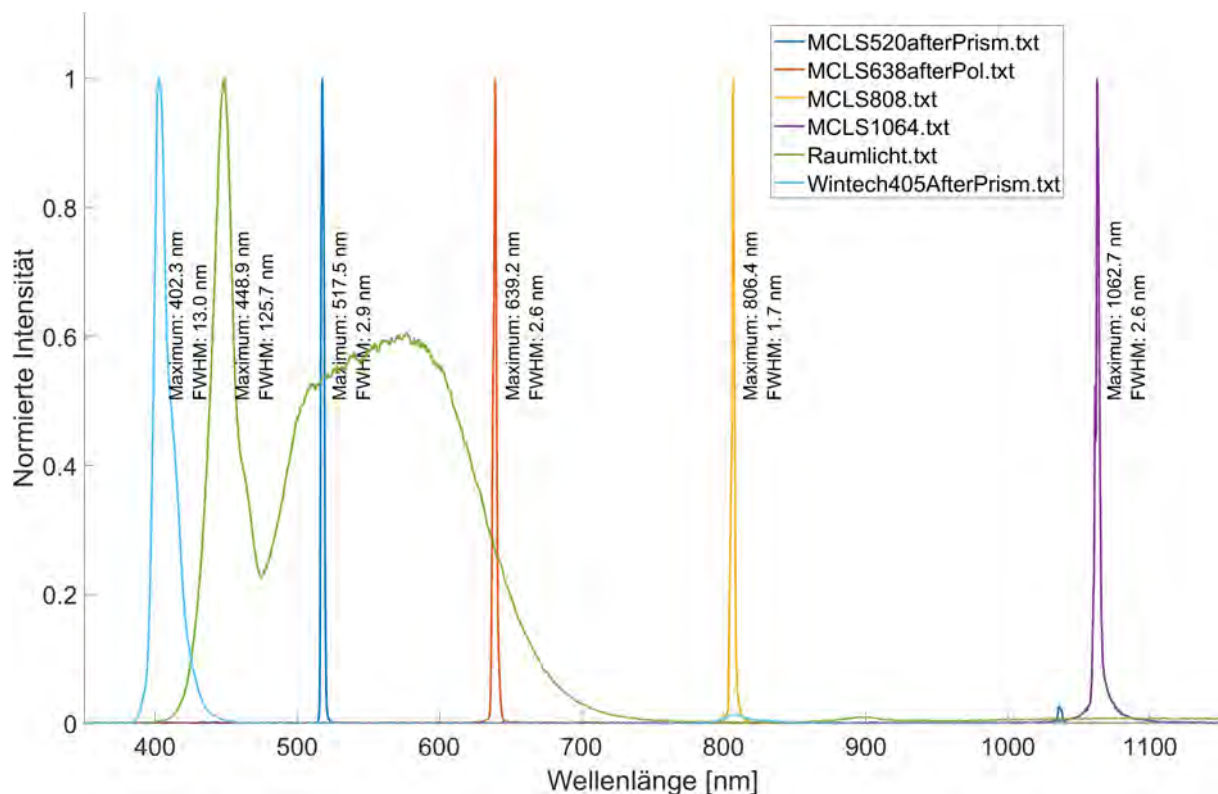


Abbildung 5-26: Spektralanalyse aller im Aufbau verwendeten Lichtquellen.

Nachdem der Einfluss des Raumlichts auf das Aushärteverhalten als vernachlässigbar bewertet wurde, soll der Einfluss des Raumlichts auf die Brechungsindexmessung analysiert werden. Abbildung 5-27 zeigt dazu den Mittelwert aller Zeilen des Kamerachips für ein gereinigtes Prisma in verschiedenen Szenarien. Ohne Probe wird der gesamte Messstrahl totalreflektiert, sodass im Bild keine Hell-Dunkel-Kante vorkommt. Als Variablen für die Szenarien gibt es das ein- oder ausgeschaltete Raumlicht („Room On/Off“), die offene oder geschlossene Messplatzverdunklung (Box Open/Closed) und der ein- oder ausgeschaltete UV-Projektor („UV on/off“).

Der Grauwertverlauf der unterschiedlichen Szenarien ähnelt sich über weite Teile des Bildes sehr stark, nur ab Pixelposition 1000 aufwärts weicht die Kurve mit angeschaltetem Projektor von den beiden anderen Kurven ab. Demnach gelangt gestreute UV-Strahlung vom Prisma auf die Kamera. Der Unterschied ist dabei mit ca. 5 Grauwerten Unterschied nur geringfügig, vor allem in Hinblick auf das gesamte Grauwertprofil mit lokalem Rauschen und globalem, also über den ganzen Sensor erstreckenden, abfallenden Verlauf. Die Erhöhung durch den angeschalteten UV-Projektor am rechten Rand des Kamerachips fällt in den bei Harzmessungen üblicherweise dunklen Bereich, also bei Winkeln unter denen der Messstrahl nicht mehr vollständig totalreflektiert wird. Die absolute Grauerhöhung um ca. 5 Werte fällt in dunklen Bereichen relativ betrachtet stärker ins Gewicht und kann so zu einem fehlerhaften Fresnel-Fit führen, da der gemessene Verlauf vom theoretischen Verlauf leicht abweicht. Eine Abschirmung der UV-Strahlung wäre über eine Gelbfolie denkbar, jedoch ist die als Schutzfolie nicht verzerrungsfrei, sodass darauf verzichtet wird. Aufgrund der baulichen Beschränkung vor der Kamera wird auch kein optischer Filter auf Glassubstrat eingesetzt. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass das Streulicht an der Oberseite des Prismas, wo die Probe aufgebracht wird, ohne Probe stärker ausfällt. Ohne Probe ist der Brechungsindexunterschied zwischen Prisma und Luft bei 405 nm mit  $\Delta n = 0,84$  sehr hoch, sodass gemäß der Fresnel-Reflexion ca. 8,7 % der UV-Strahlung reflektiert wird. Die Fresnel-Reflexion fällt bei einem geringeren Brechungsindexunterschied zwischen Prisma und Probe, wie bspw. Harz, mit  $\Delta n = 0,36$  und damit etwa  $R = 0,012$  deutlich geringer aus.

Da sich die Extremszenarien angeschaltetes Raumlicht bei offener Messkammer und ausgeschaltetes Raumlicht bei geschlossener Messkammer nicht merklich unterscheiden kann der Einfluss des Raumlichts als vernachlässigbar auf die Messungen gewertet werden.

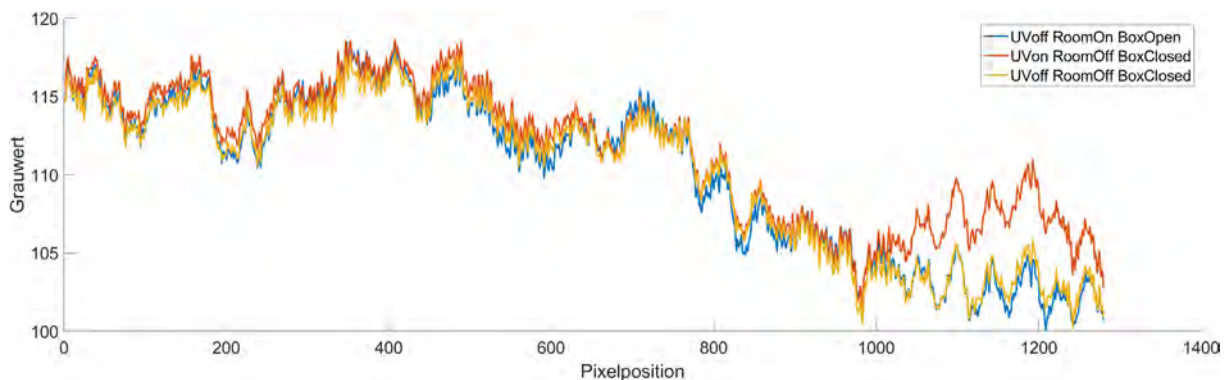


Abbildung 5-27: Einfluss Raumlicht („Room on/off“), Abdunklung Messkammer („Box open/closed“) und UV-Projektor („UV on/off“) auf Grauwertprofil am Messdetektor

### 5.3.4. Bestrahlungsstärke und Intensitätsverteilung der UV-Projektor-Masken

Die Bestrahlungsstärke ist eine der wichtigsten Prozessvariablen, sodass die Bestrahlungsstärke hier ebenfalls ausführlich charakterisiert werden soll. Dazu wird mittels Powermeter wellenlängenkorrigiert die optische Leistung des Projektors nach Deckglas, Umlenkspiegel und Prisma gemessen. Über die verwendete Maske nach metrischer Kalibrierung wird die bestrahlte Fläche ermittelt und damit die Bestrahlungsstärke als Quotient aus optischer Leistung und bestrahlter Fläche berechnet. Abbildung 5-28 a) zeigt die Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke in Luft nach dem Prisma von der LED-Einstellung. Die LED-Einstellung ist ein 8-Bit-Wert (0 – 255) zur Leistungsregulierung, wobei Werte unter 30 in einer ausgeschalteten LED resultieren. Die Spannung der Monitordiodeschaltung, ebenfalls gezeigt in Abbildung 5-28 a), verhält sich proportional zur Bestrahlungsstärke. Über ein angefitztes Polynom zweiten Grades können die LED-Werte für die

gewünschten Bestrahlungsstärken berechnet werden. Das Fit-Polynom ist entsprechend im Programm hinterlegt.

Hauptsächlich verwendet wird eine Bestrahlungsstärke von  $20 \text{ mW/cm}^2$ , da der 3D-Drucker, der für den Prozess als Vorbild dient, ebenfalls mit  $20 \text{ mW/cm}^2$  arbeitet. Als alternative Bestrahlungsstärken werden  $10 \text{ mW/cm}^2$  und  $5 \text{ mW/cm}^2$  verwendet. Ausgehend von den Hypothesen aus Abschnitt 3.2 wird für geringere Bestrahlungsstärken eine verspätete und langsamere Aushärtung erwartet. Für deutlich höhere Bestrahlungsstärke besitzt der Projektor bei gewählter Abbildung auf der Prismenoberfläche keine Leistungsreserven. Mit kleiner abgebildeten Pixeln kann zwar die Bestrahlungsstärke bei gleicher LED-Leistung erhöht werden, jedoch wird dann die Analyse der örtlichen Brechungsindexverteilung durch die begrenzte laterale Auflösung erschwert.

Alle angegebenen Bestrahlungsstärken berücksichtigt zwar den Strahlengang von Projektorobjektiv bis aus dem Prisma heraus, aber werden in Luft gemessen. Durch den im Vergleich zu Luft deutlich höheren Brechungsindex der zu untersuchenden Harze verringert sich die Grenzflächenreflexion nach den Fresnel'schen Formeln deutlich ( $R_{\text{Prisma-Luft}} = 8,7\%$ ;  $R_{\text{Prisma-Harz}} \approx 1,2\%$ ), sodass im Harz eine höhere Bestrahlungsstärke vorliegt. Da sich der Brechungsindex der Harze unterscheidet und sich während der Aushärtung ändert, wird weiterhin die Bestrahlungsstärke gemessen in Luft charakterisiert. Passend dazu kann argumentiert werden, dass die Bestrahlungsstärke im als Prozessvorbild zählender 3D-Drucker ebenfalls nur in Luft gemessen werden kann.

Überwacht wird die Leistung des Projektors über die Monitordiode, für die mit ca. 10 Hz Messwerte erfasst, geloggt und zu einem Mittelwert verrechnet wird. Der Messwert der Monitordiode ist dabei stark rauschbehaftet, sodass die Standardabweichung für einen einzelnen Bestrahlungszyklus bei bis zu 0,4 V bei 3,3 V Signalwert liegt. Der Nulldurchgang der Monitorspannung über die Leistungsspanne des Projektors hinweg ergibt mit gleichbleibender absoluter Schwankung teils sehr hohe relative Fehler.

Die Stabilität des UV-Projektors, also die Änderung der Bestrahlungsstärke über die Zeit, ist in Abbildung 5-28 b) zu sehen. Für die zwei Bestrahlungsstärken 10 und  $20 \text{ mW/cm}^2$  ist der Mittelwert für die Monitorspannung für jeden Bestrahlungszyklus aus allen Messreihen zur strukturierten Bestrahlung (Kapitel 7.4) zeitlich sortiert dargestellt und um die jeweiligen Mittelwerte der gesamten Daten ergänzt. Die zeitliche Spanne aller gezeigten Datenpunkte beträgt 14 Tage mit teilweise längeren Unterbrechungen (bspw. Wochenende) dazwischen, sind aber hier aufeinanderfolgend dargestellt. Das Signal der Monitordiode stellt sich zwar als rauschbehaftet heraus, jedoch ist keine signifikante Änderung oder Trend über den gesamten Zeitraum erkennbar, sodass für die Messreihen von einer jeweils konstanten optischen Leistung des UV-Projektors ausgegangen werden kann. Es fällt auch auf, dass für die Bestrahlungsstärke  $20 \text{ mW/cm}^2$  weniger Datenwerte vorhanden sind. Das liegt daran, dass mit höherer Bestrahlungsstärke eine geringere Anzahl Bestrahlungszyklen zum Erreichen einer konstanten Dosis, d.h. der ins Harz eingebrachter Energiemenge, erforderlich ist und dadurch weniger Messdaten vorliegen.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

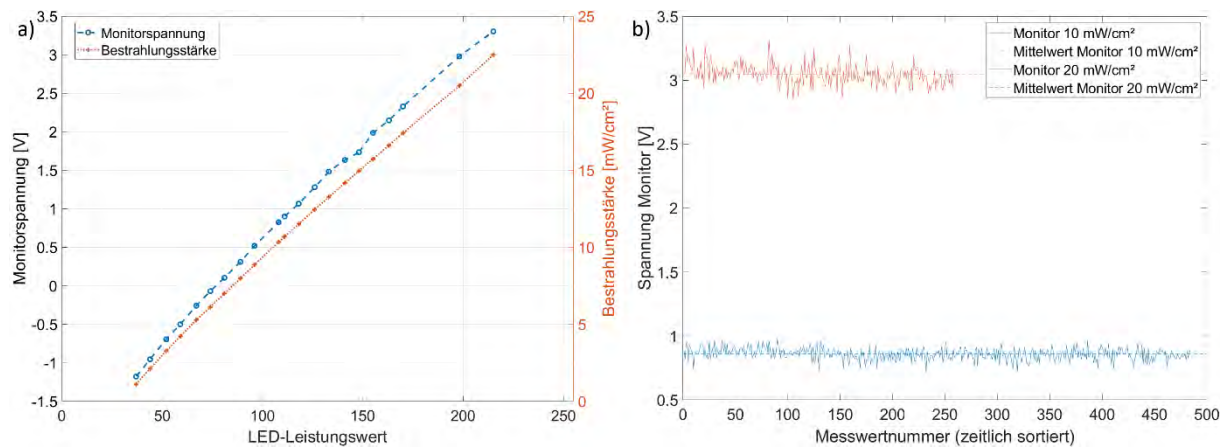


Abbildung 5-28: Charakterisierung des UV-Projektors. a) Bestrahlungsstärke und Monitorspannung in Abhängigkeit der LED-Einstellung; b) Stabilität des UV-Projektors über die gesamte Messreihe zur strukturierten Aushärtung anhand der Daten der Monitordiode.

Neben der UV-Leistung samt Stabilität ist auch die Homogenität der Bestrahlung innerhalb der Maske für die Charakterisierung des Projektors interessant. Dazu wird mit der Betrachtungskamera, die auch zur metrischen Kalibrierung genutzt wird, die auf der Prismenoberfläche abgebildete Maske analysiert. Die folgende Analyse geht von einer homogenen Empfindlichkeit der Kamerapixel aus, sodass Intensitätsschwankungen im Kamerabild auf die Intensitätsverteilung der UV-Maske auf der Prismenoberfläche zurückzuführen sind.

Abbildung 5-29 zeigt verschiedene Streifenmasken mit dazu gehörigen Grauwertprofilen. Verglichen werden drei unterschiedliche Masken:

- Flächige Maske: 40x40 Pixel (wird später zur Nachhärtung („Post Curing“) eingesetzt)
- Streifenmaske mit niedriger Ortsfrequenz: je 5 angeschaltete Pixelreihen und je 10 ausgeschaltete Pixelreihen pro Linienpaar
- Streifenmaske mit mittlerer Ortsfrequenz: je 2 angeschaltete Pixelreihen und je 5 ausgeschaltete Pixelreihen pro Linienpaar

Für jeden Ausschnitt der Masken gezeigt in Abbildung 5-29 a) ist ein Grauwertprofilschnitt durch dieselbe Maskenzeile. Oben links in jedem Maskenbild ist einen Defekt des Prismas zu sehen und zeigt, dass die Maskenbilder an der identischen Stelle aufgenommen wurden. Das Grauwertprofil wird in einer Zeile der UV-Maske ohne Defekt extrahiert, sodass die Analyse nicht durch den Defekt beeinträchtigt wird. Wichtig für die Bildaufnahme ist, dass der Kamerachip nicht überstrahlt wird da sonst durch Grauwerte im Sättigungsbereich Informationen zum relativen Grauwertverlauf verloren gehen. Für die Bilder mit 16-Bit-Grauwertauflösung wird der Sättigungsbereich bei Wert 65536 nicht erreicht. Abbildung 5-29 b) zeigt die Grauwertprofile für die aus den Maskenbildern extrahierte Bildzeile. Für die zwei Streifenmasken (5on10off und 2on5off) wurde das Grauwertprofil um jeweils 5000 bzw. 10000 Werte reduziert, damit ein visueller Vergleich des relativen Grauwertverlaufs ohne Überlagerung möglich ist. Die jeweilige Absenkung ist an den Rändern der Grauwertprofile, wo keine Pixel mehr angeschaltet sind und die Grauwerte auf das Hintergrundniveau abfallen, erkennbar. Für alle Masken ist ein Muster für die einzelnen Maskenpixel erkennbar. Jedes DMD-Pixel hat herstellungsbedingt ein „Loch“ in der Mitte, das sich in der Helligkeitsverteilung widerspiegelt (roter Pfeil in blau umrahmter Detailaufnahme in Abbildung 5-29 a). Durch die Abtastung eines Maskenpixels mit nur ca. 12 Kamerapixeln schwankt der Helligkeitsnachlass in der Mitte eines Pixels teilweise. Für die flächige Maske „Post Curing“ ist abgesehen vom Randbereich der Maske über mehrere Pixel

hinweg eine annähernd homogene Helligkeitsverteilung und damit Bestrahlungsstärkeverteilung gegeben. Beim Übergang von Maskenpixel zu Maskenpixel ist ein etwa fünfmal stärkerer Helligkeitsabfall festzustellen als in der Mitte eines Pixels.

Der Einfluss einer Hell-Dunkel-Kante bei der Maske auf die homogene Helligkeitsverteilung innerhalb der hellen Bereiche der Maske wird vor allem bei den Streifenmasken deutlich. Bei nur fünf benachbarten Pixeln die angeschaltet sind ist bereits ein Abfall der Helligkeit der Pixel außerhalb der Mitte feststellbar. Für die Pixel direkt an der Kante ist sogar ein „Verschleifen“ innerhalb des Maskenpixelmusters zu sehen, d.h. dass der zum dunklen Bereich der Maske gerichtete Teil eines Pixels eine deutlich geringere Helligkeit aufweist als die Hälfte des Pixels, die zu hellen Pixeln ausgerichtet ist. Bei den schmalen Streifen von nur zwei angeschalteten Pixeln wird der Effekt besonders deutlich, da man davon ausgehen kann, dass das eigentliche Helligkeitsniveau der angeschalteten Pixel nicht erreicht wird, da zu wenige Pixel benachbart eingeschaltet sind.

Das zeigt, dass ein deutliches Übersprechen der einzelnen Pixel zueinander besteht, das auch in den dunklen Bereichen der Streifenmasken erkennbar ist. So ist der Übergang von eingeschalteten Pixeln zu ausgeschalteten Pixeln nicht scharf, sondern die Helligkeit flacht über die Breite von mehreren Maskenpixeln ab. Kommt innerhalb des abflachenden Bereichs direkt der nächste „helle“ Streifen, so wird zwischen den angeschalteten Pixelreihen nicht der Hintergrundwert erreicht. Besonders deutlich wird das wieder bei der Maske mit nur 5 ausgeschalteten Pixeln, sodass hier kein dunkles Plateau erreicht wird, sondern die Helligkeit nach dem Abfall direkt wieder ansteigt.

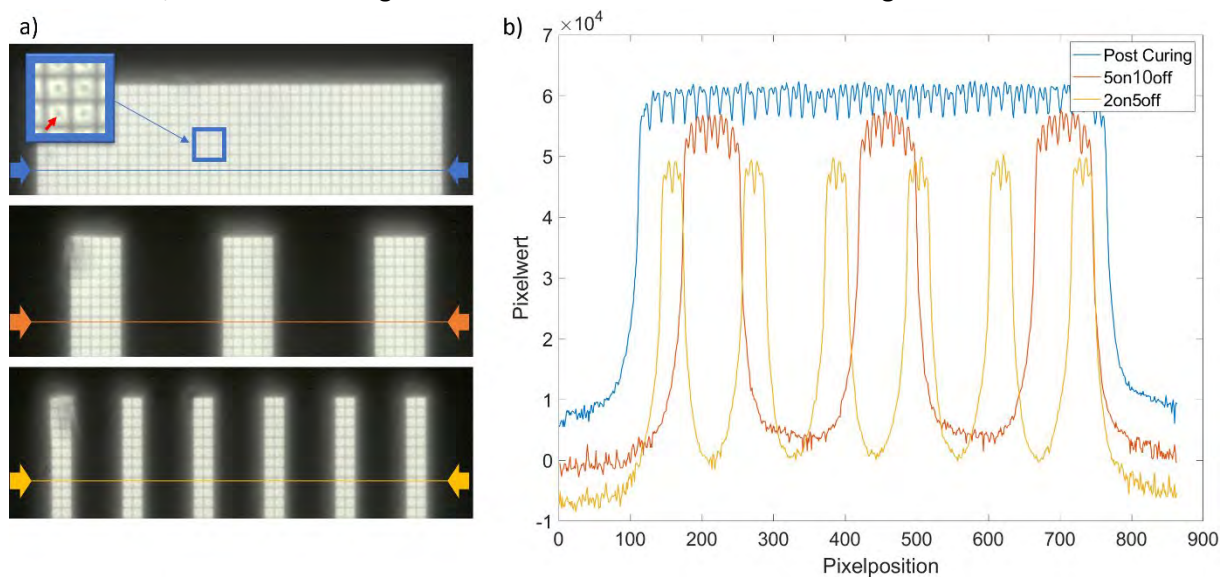


Abbildung 5-29: Analyse der Homogenität für verschiedene Streifenmasken. a) oben: Ausschnitt der flächige Maske für Nachhärten (Post Curing, 40x40 Pixel), Mitte: Ausschnitt aus Streifenmaske mit je 5 angeschalteten Pixelreihen und je 10 ausgeschalteten Pixelreihen, Unten: Ausschnitt aus Maske mit je 2 angeschalteten Pixelreihen und je 5 ausgeschalteten Pixelreihen; b) Grauwertprofile für die in a) angedeuteten Schnitte. Zur besseren Unterscheidung sind die Kurven leicht zueinander vertikal versetzt.

Für die Analyse der Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der LED-Einstellung wurde bereits erwähnt, dass die Bestrahlungsstärke sich aus der mit einem Powermeter in Luft gemessenen optischen Leistung und der mit der metrisch kalibrierten Kamera erfassten bestrahlten Fläche berechnet. Mit dem Wissen des maskenabhängigen variierenden Kontrasts zwischen Streifen mit angeschalteten und ausgeschalteten Pixeln bzw. dem Übersprechen benachbarter Pixel muss auch die Bestrahlungsstärke maskenabhängig bewertet werden. Abbildung 5-30 zeigt die optische Leistung der Gesamtmaske (a) sowie die maskengewichtete Bestrahlungsstärke (b), d.h. die gemessene optische Leistung für die gesamte Maske dividiert durch die tatsächlich bestrahlte Fläche, für verschiedene Masken. Die

Datenpunkte sind zur einfacheren visuellen Nachverfolgung durch gestrichelte Linien verbunden, aber die Linien sind nicht zur Interpolation gedacht. Als Datenpunkte wurden wieder die drei hauptsächlich genutzten Zielbestrahlungsstärken von 5 mW/cm<sup>2</sup>, 10 mW/cm<sup>2</sup> und 20 mW/cm<sup>2</sup> gewählt. Die LED-Leistung wurde anhand der „Post Curing“ genannten, flächigen Maske bestmöglich auf die Zielbestrahlungsstärken eingestellt und anschließend die optische Leistung für unterschiedliche Masken gemessen.

Abbildung 5-30 a) zeigt für die Masken erwartungsgemäß geringere Leistungen für die Streifenmasken im Vergleich zur flächigen Maske, da bei den Streifenmasken weniger Pixel in der Maske angeschaltet sind. Für die vier Masken ergeben sich aber nur drei unterschiedliche Leistungskurven, da die Masken „1on1off“ und „5on5off“ den gleichen Tastgrad („duty cycle“), d.h. das gleiche Verhältnis, in dem Fall zwischen angeschalteten und ausgeschalteten Pixeln, haben. Die Leistungsreduktion der unterschiedlichen Streifenmasken skaliert demnach mit dem Tastgrad der Masken.

Die Verrechnung der optischen Leistung mit der maskenabhängigen Fläche ist in den Gleichungen ( 5-1 ) und ( 5-2 ) beispielhaft gezeigt. Die Maske „2on1off“ erreicht beim LED-Wert 108 über die gesamte Maske eine optische Leistung von 0,174 mW, während die optische Leistung bei gleicher LED-Einstellung aber anderer Maske „5on5off“ 0,136 mW beträgt. Mit der unterschiedlichen Anzahl angeschalteter Pixel von 1040 für „2on1off“ und 800 für „5on5off“ mit der Fläche eines einzelnen Pixel von 1,63e-5 cm<sup>2</sup> ergibt sich eine vergleichbare Bestrahlungsstärke von  $I_{2on5off} = 10,27 \text{ mW/cm}^2$  bzw.  $I_{5on5off} = 10,45 \text{ mW/cm}^2$ . Mit dem Ergebnis kann von konstanter Bestrahlungsstärke bzw. gleicher optischer Leistung pro bestrahltem Pixel ausgegangen werden.

$$I_{2on5off} = \frac{0,174 \text{ mW}}{1040 * (40,34 \mu\text{m} * 40,34 \mu\text{m})} = 10,27 \text{ mW/cm}^2 \quad (5-1)$$

$$I_{5on5off} = \frac{0,136 \text{ mW}}{800 * (40,34 \mu\text{m} * 40,34 \mu\text{m})} = 10,45 \text{ mW/cm}^2 \quad (5-2)$$

Wird demnach die Leistung mit der theoretisch bestrahlten Fläche verrechnet, liegen die Bestrahlungsstärken nahe beieinander, wie Abbildung 5-30 b) zeigt. Dass die Masken mit vielen ausgeschalteten Pixeln tendenziell höhere Bestrahlungsstärken aufweisen kann dadurch erklärt werden, dass die Hintergrundstrahlung der ausgeschalteten Pixel mit in die Leistungsmessung einfließt. Der jede Maske umgebende Bereich, wo der UV-Projektor nicht bestrahlt, ist für alle Masken gleich, jedoch innerhalb einer Maske kann der Hintergrund nicht pixelgenau abgezogen werden.

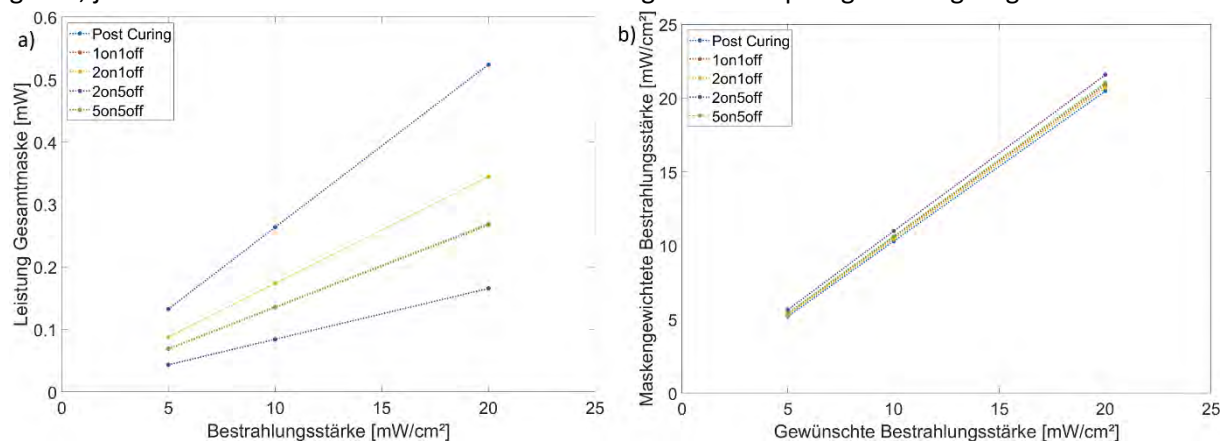


Abbildung 5-30: Maskenabhängige Analyse der Leistung (a) bzw. Bestrahlungsstärke (b) des UV-Projektors auf dem Prisma.

### 5.3.5. Temperaturdrift des Aufbaus

Mangels aktiver Temperaturkontrolle ist der Aufbau und damit die Messungen den Temperaturschwankungen im Raum ausgesetzt. Im Versuchsaufbau ist deshalb ein Umgebungssensor (Bosch BME280) mit einem arduinokompatiblen Mikrocontroller integriert, über den parallel zu den Messungen die Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftdruck gemessen werden kann. Mit einem eigenen Skript wurde das Interface zwischen Matlab und Arduino entwickelt und die Rohdaten aufgenommen. Für die Messung werden sekundlich die Werte des Sensors erfasst, aber dann zu einem Mittelwert von 30 Sekunden zusammengefasst und abgespeichert.

Der Sensor befindet sich ca. 10 cm unterhalb des Messprismas. Für einen Richtwert der Präzision des Umgebungssensors wurde mittels weiterer Messgeräte ohne digitale Auslesemöglichkeit mehrmalig eine Kalibrierung durchgeführt und dabei eine Temperaturdifferenz von 1,25 °C festgestellt. Der ermittelte Temperaturoffset wird daher von allen Messwerten abgezogen.

Abbildung 5-31 zeigt den Temperaturverlauf über den gesamten Messzeitraum der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an den SFRIM-Aufbauten. Die senkrechten Schritte zeigen den Tageswechsel an. Zwar befindet sich der Sensor nicht auf Höhe des Prismas und ist zwangsläufig neben elektrischen Verbrauchern verbaut, die potentiell Abwärme generieren. Dennoch zeigt sich, ein wiederholender Tageszyklus, der unabhängig von der Nutzung des Setups eventuell aber durch die Anwesenheit von Personen im Raum oder am Aufbau schwankt. Die Schwankung liegt über einen Tag hinweg bei ca. 1 °C, sodass zusammen mit dem Temperaturgradient aus Tabelle 4-5 von einer Brechungsindexschwankung von 0.0004 ausgegangen werden muss.

Betrachtet man den Temperaturverlauf über alle Daten sind auch langfristige Schwankung mit einer maximalen Temperaturspanne von 4 °C erkennbar. Teilweise sind für Messungen keine Umgebungsdaten verfügbar, sodass hier durch die maximale Temperaturspanne eine Schwankung im Brechungsindex von 0,0016 zu den restlichen Messdaten berücksichtigt werden muss.



Abbildung 5-31: Temperaturverlauf am Brechungsindexmessplatz über den gesamten Messzeitraum.

### 5.3.6. Vergleich der Versuchsaufbauten SFRIM zu LineSFRIM

Eine umfassende Charakterisierung der Aufbauten erfordert auch einen Vergleich zwischen SFRIM, also der Abrasterung der Struktur über das Verfahren des Prismas über einen Lineartisch und LineSFRIM, mit der Brechungsindexprofilmessung in einem Bild über einen linienförmigen Fokus.

Der Vergleich der Aufbauten basiert dabei auf den gleich durchgeführten Aushärtungen mit verschiedenen Masken. Es wird also nicht ein und dieselbe Probe verglichen, sondern nur Proben, die mit denselben Parametern ausgehärtet wurden und daher vergleichbare Brechungsindexprofile aufweisen sollten. Auch hier wird nicht auf die Analyse der Ergebnisse eingegangen, sondern vor allem die Ergebnisse aus beiden Aufbauten verglichen.

Abbildung 5-32 zeigt die Messbilder für die gleiche ausgehärtete Struktur (Maske 2on5off), die in beiden Verfahren gemessen wurde. Wie erwähnt wurde die Struktur in der jeweiligen Konfiguration des Brechungsindexmessplatzes (SFRIM, LineSFRIM) getrennt ausgehärtet, sodass nicht die Messung derselben Probe zu sehen ist. Das zusammengesetzte Bild aus dem SFRIM-Aufbau in Abbildung 5-32 a) wurde mit einer Schrittweite von 2  $\mu\text{m}$  aufgenommen und zeigt klare Strukturen, wobei an den Rändern der Struktur leichte Artefakte auftreten. Abbildung 5-32 b) zeigt das einzelne Bild mit dem LineSFRIM-Aufbau. Zwar ist ebenfalls die Struktur klar erkennbar, jedoch nicht so scharf abgetrennt und mit deutlichen streifenförmigen Artefakten an den Rändern der ausgehärteten und damit erhöhten Struktur. Die streifenförmigen Artefakte setzen sich auch über die Höhe der Struktur hinweg fort, sodass die Detektion der Höhe und damit der Brechungsindex im ausgehärteten Zustand erschwert ist. Damit ist sowohl die laterale, als auch die Auflösung des Brechungsindex nicht so hoch wie bei SFRIM, jedoch benötigt das Bild in Abbildung 5-32 a) mit 200 Sekunden etwa 1000x so lange wie das Bild in Abbildung 5-32 b), sodass nur mit LineSFRIM eine Live-Messung des örtlichen Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung möglich ist.

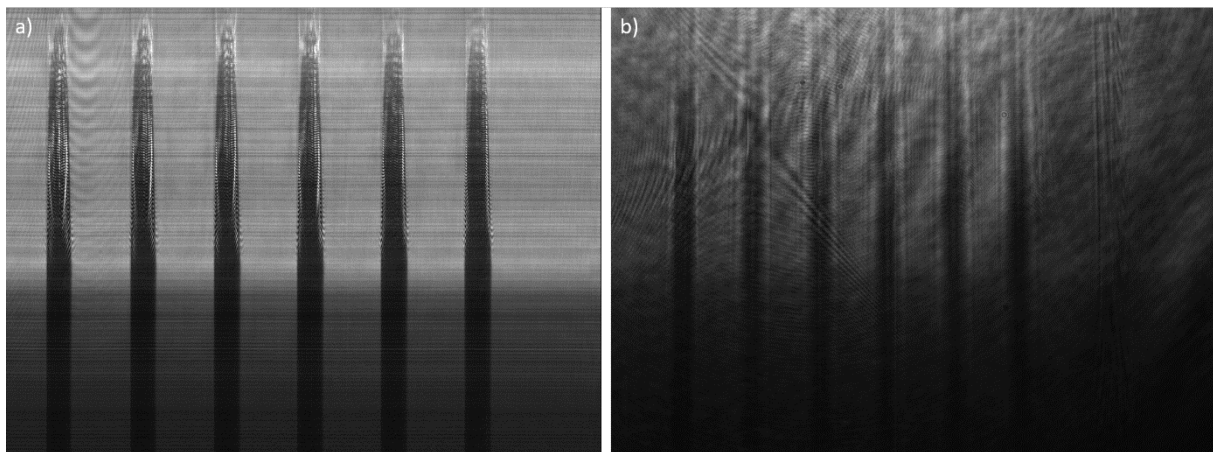


Abbildung 5-32: Vergleich des Brechungsindexprofils der gleichen ausgehärteten Struktur mit SFRIM (a) und LineSFRIM (b)

Der Vergleich der Aufbauten wird in Abbildung 5-33 bzgl. ausgewerteter Brechungsindexprofile fortgesetzt. Gezeigt sind die Brechungsindexprofile für mehrere Aushärtezyklen der Maske „10on5off“ mit niedriger Ortsfrequenz, d.h. Struktur mit breiten Strukturen (10 Pixel angeschaltet) und mittleren Abständen zwischen den Strukturen (5 Pixel ausgeschaltet). In Abbildung 5-33 a) sind die Brechungsindexprofile aus dem SFRIM-Aufbau zu sehen. Rechts in Abbildung 5-33 b) das Pendant aus dem LineSFRIM-Aufbau. Für beide Setups wurden die Daten mit dem neuronalen Netz ausgewertet, das erst in Kapitel 11 vorgestellt und mit dem Fresnel-Fit verglichen wird. Die Extrahierung der Brechungsindexprofile ist dabei gleichwertig zum Fresnel-Fit.

Alles in allem werden die Strukturen sehr ähnlich abgebildet. Der Verlauf der Profile für unterschiedliche Aushärtungen zeigt ebenfalls ähnliche Ergebnisse. Für die zweite Aushärtung („UV2“, gelbe Kurven) reicht das Minimum zwischen den ausgehärteten Strukturen im SFRIM-Aufbau tiefer, sodass hier eine schlechtere laterale Auflösung des LineSFRIM-Aufbaus vermutet werden kann. Die Kalibrierung der lateralen Auflösung des LineSFRIM-Aufbaus liegt mit  $2,47 \mu\text{m}/\text{px}$  aber nahe der gewählten Schrittweite des Lineartisches ( $y$ ) von  $2 \mu\text{m}$  zum Abrastern der Probe mit dem punktförmigen Fokus im SFRIM-Setup. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die zwei Proben tatsächlich unterscheiden. Auffällig ist, dass der Hintergrund, bzw. der Startwert für das LineSFRIM-Setup starke Schwankungen aufweist, während das Profil vor der Aushärtung im SFRIM-Setup sehr gleichmäßig ist. Im LineSFRIM-Aufbau kommt es durch die gaußförmige Intensitätsverteilung aus der Singlemodefaser zu einem deutlichen Randlichtabfall im Kamerabild. Das bedeutet, dass der Rand des Bildes, wo die Hell-Dunkel-Kante vor der Aushärtung in etwa liegt, sehr dunkel ausfällt und so die Auswertung unzuverlässig wird. Das SFRIM-Setup ist bzgl. Randlichtabfall nicht so anfällig, da das mehrlinsige Mikroskopobjektiv beschneidet und dadurch die Ausleuchtung deutlich homogener ist. Im LineSFRIM-Setup ist eine Beschneidung des Strahls durch die Anforderung an die numerische Apertur, also der Winkelspanne zur Analyse des Brechungsindex, nicht möglich.

Für die Brechungsindexprofile nach der Nachhärtung („UVPC“, lila Kurven) zeigt die SFRIM-Messung in Abbildung 5-33 a) eine deutliche Struktur, was aber durch die höhere Dosis ( $1500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  zu  $865 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) erklärt werden kann.

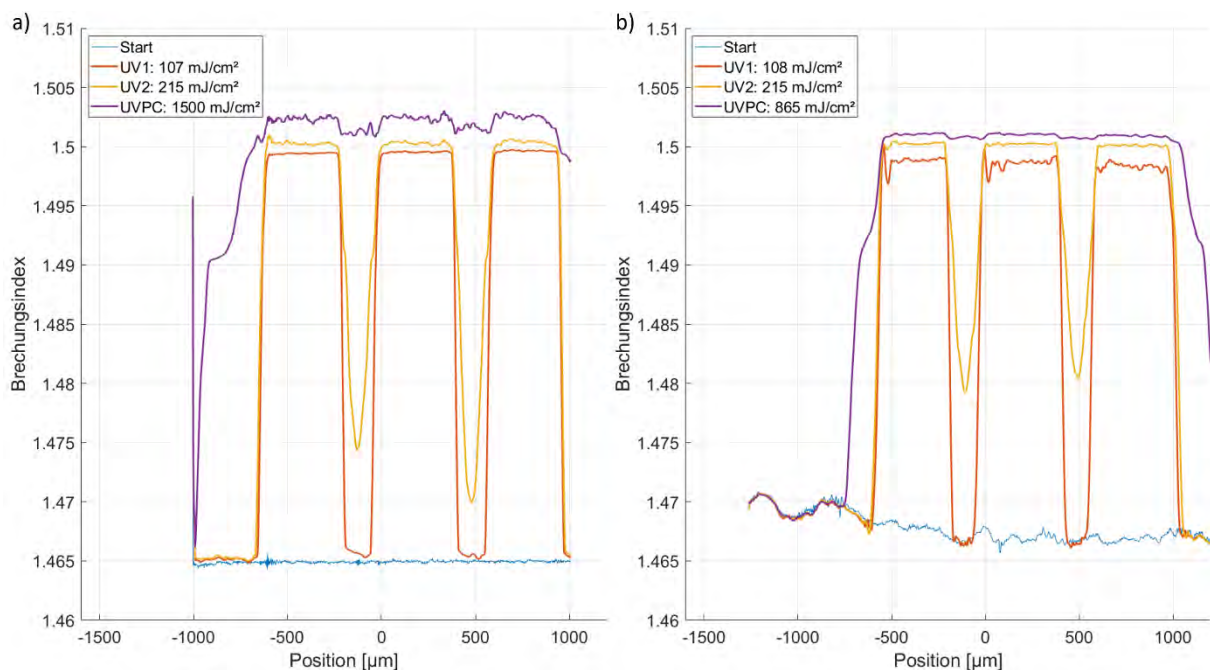


Abbildung 5-33: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei niedriger Ortsfrequenz (Maske 10on5off) gleich durchgeführter zweistufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung: ID73aVbNN,  $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 5 Sek. Einzelbestrahlung, 2 Zyklen.

Nicht nur für grobe Strukturen, sondern auch für feine Strukturen zeigt das schnelle LineSFRIM-Setup vergleichbare Ergebnisse zum hochauflösenden, aber langsamen SFRIM-Setup. Abbildung 5-34 vergleicht die Brechungsindexprofile mehrerer Aushärtezyklen bei einer hochauflösenden Maske „1on1off“. Mit jeweils nur einem Pixel an- bzw. ausgeschaltet testet der Vergleich die höchste Ortsfrequenz, die über Pixelmasken mit der P $\mu$ SL-Integration im Aufbau realisiert werden kann. Sowohl für SFRIM in Abbildung 5-34 a) als auch für LineSFRIM in Abbildung 5-34 b) ist die

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

hochfrequente Periodizität klar erkennbar. Zwar weichen die Profile für die erste Aushärtung (orange) etwas voneinander ab, jedoch zeigen die weiteren Aushärtungen und auch die Profile für die Nachhärtung eine hohe Ähnlichkeit. Die SFRIM-Messung in Abbildung 5-34 a) zeigt dabei einen Brechungsindexabfall zum Rand hin, während in der LineSFRIM-Messung in Abbildung 5-34 b) ein gleichbleibendes Plateau für die ausgehärtete Struktur erreicht wird.

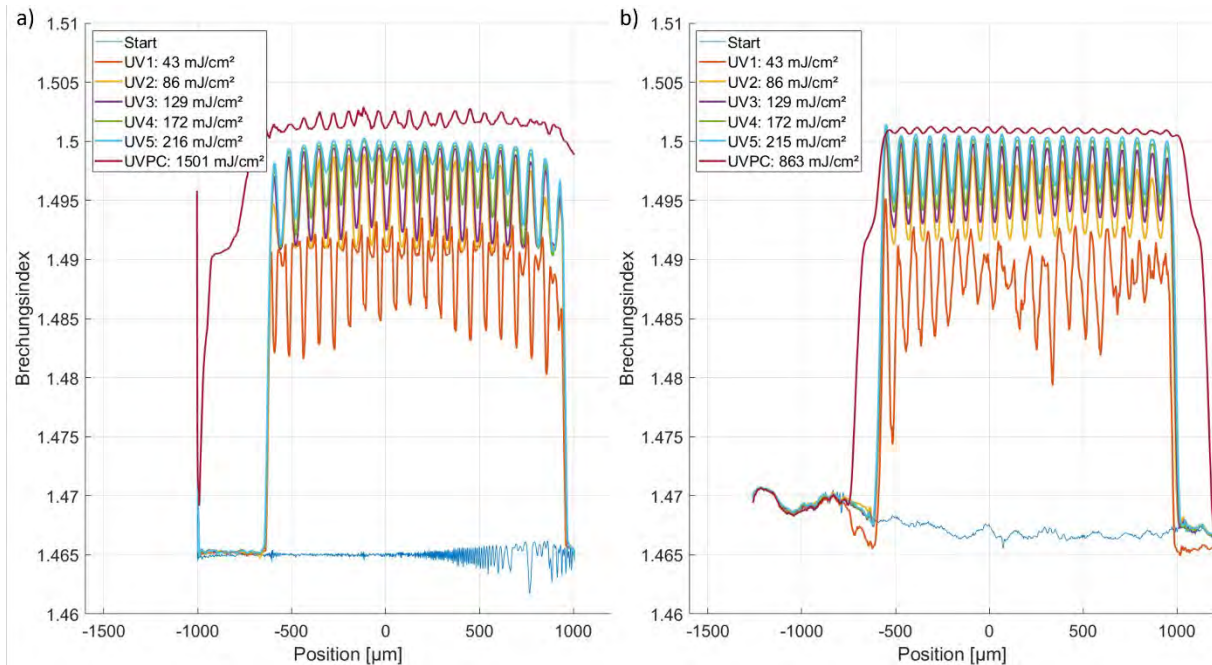


Abbildung 5-34: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei hoher Ortsfrequenz (Maske 10n1off) bei gleich durchgeführter zweistufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung mod3aVbID22NN, 20 mW/cm², 2 Sek. Einzelbestrahlung, 5 Zyklen.

Vereinzelt treten auch Messungen auf, die über die beiden Aufbauten hinweg nicht vollständig reproduzierbar sind. Abbildung 5-35 zeigt wie Abbildung 5-33 die Brechungsindexprofile aus grob aufgelöster Maske (10on5off) aber ausgehärtet mit halbierten Bestrahlungsstärke (10 mW/cm² statt 20 mW/cm²) sowie nur 2 Sekunden statt 5 Sekunden Einzelbelichtungszeit und dadurch deutlich höherer Anzahl Bestrahlungszyklen (10 statt 2). Im gezeigten Beispiel ist in Abbildung 5-35 a) für SFRIM auch für benachbarte angeschaltete Pixel eine Periodizität im Profil erkennbar, die in den Daten aus dem LineSFRIM-Setup in Abbildung 5-35 b) nicht gleichwertig erkennbar sind. In den Profilen für die Nachhärtung sind ebenfalls Unterschiede erkennbar, wobei hier erneut die unterschiedliche Dosis als Grund vermutet wird.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

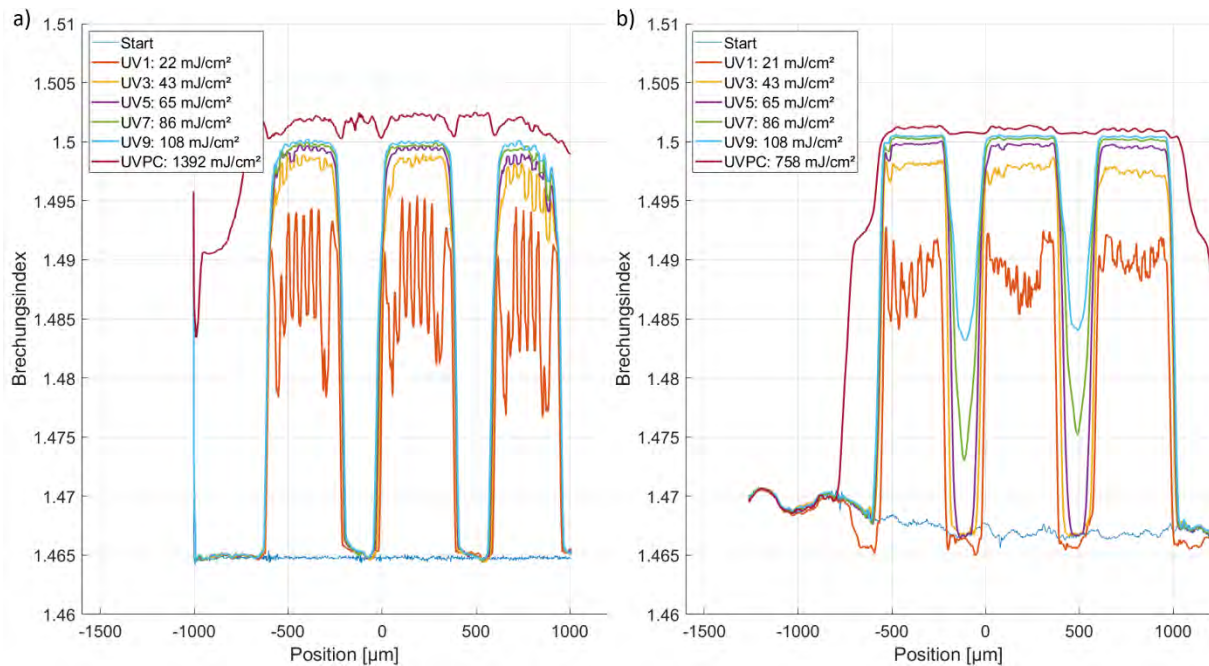


Abbildung 5-35: Teilweise voneinander abweichende örtliche Brechungsindexverteilungen bei niedriger Ortsfrequenz (Maske 10on5off) gleich durchgeführter zehnstufiger strukturierter Bestrahlung und flächiger Nachhärtung für die Aufbauten SFRIM (a) und LineSFRIM (b). Daten zur Nachverfolgung: ID10aVbNN, 10 mW/cm<sup>2</sup>, 2 Sek. Einzelbestrahlung, 10 Zyklen.

### 5.3.7. Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen

Zusätzlich zum Vergleich der verschiedenen Setups ist zur Bewertung der Ergebnisse vor allem die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit wichtig. Schwanken die Ergebnisse im Rahmen der Wiederholbarkeit von Messung zu Messung stark, ist die Aussagekraft der extrahierten Parameter bzw. die Abhängigkeit zu den Versuchseinstellungen stark eingeschränkt. Unterscheiden sich die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Aufbauten ist die Reproduzierbarkeit gering und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse leidet.

Für die Analyse der Wiederholbarkeit der zeitaufgelösten Versuche im SFRIM-Aufbau wird zuerst die Aushärtung, d.h. die Steuerung der Dosis betrachtet. Unterscheidet sich die Aushärtung von Probe zu Probe, dann werden auch unterschiedliche Ergebnisse erwartet. Abbildung 5-36 zeigt die zeitabhängige Dosis für alle Messreihen. Es ist eine klare Gruppierung erkennbar, die von den unterschiedlichen Bestrahlungsintervallen und Bestrahlungsstärken kommt. Die Intervalle kommen bei der Messreihe zum zeitlichen Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung in Kapitel 7 zum Einsatz. Bei den hier genannten Intervallen wird jeweils für 1 Sekunde mit angegebener Bestrahlungsstärke ausgehärtet und anschließend für 20 Sekunden oder 60 Sekunden bei ausgeschalteter UV-Bestrahlung gewartet, bevor die nächste Bestrahlung für 1 Sekunde erfolgt. Die Wartezeit 0 Sekunden ergibt so eine dauerhafte Bestrahlung („cw“ für continuous wave). Von der Dosis-Achse im mathematisch positiven Drehsinn ausgehend sind folgende Verläufe erkennbar:

- 20 mW/cm<sup>2</sup>, cw
- 10 mW/cm<sup>2</sup>, cw
- 5 mW/cm<sup>2</sup>, cw
- 20 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 20 s Pause
- 10 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 20 s Pause

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

- 20 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 60 s Pause
- 5 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 20 s Pause
- 10 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 60 s Pause
- 5 mW/cm<sup>2</sup>, 1 s UV, 60 s Pause

Anstatt deckungsgleicher Dosisverläufe fächern die Verläufe teilweise deutlich auf (s. Abbildung 5-36), sodass hier nur eine eingeschränkte Wiederholbarkeit für die Dosis bzgl. der Zeit gegeben ist. Zieldosis für alle Messreihen sind 200 mJ/cm<sup>2</sup>, wobei hier Schwankungen von bis zu 5% auftreten. Die Kamera nimmt mit 10 Bildern pro Sekunde den totalreflektierten Strahl auf und abhängig davon, ob zum Aufnahmezeitpunkt der Projektor angeschaltet war, wird das erste Pixel in der Zeile im Zusammenfassungsbild auf weiß (255) gesetzt. Dadurch ist das automatische Tracking der Bestrahlung diskretisiert. Zusätzliche Schwankungen kommen durch die komplexen parallelen Programmabläufe bei der Ansteuerung des Aufbaus zustande. Zwar läuft die Bildaufnahme und die Projektorsteuerung in eigenen Prozessen, um überhaupt eine parallele Bearbeitung zu ermöglichen, jedoch erfolgt die Synchronisierung der Prozesse nicht über einen Trigger, sondern softwareseitig, sodass es zu lastabhängigen oder auch laufzeitabhängigen Verzögerungen kommen kann. Der Projektor wird zwar für eine vorberechnete Zeit eingeschaltet, aber der softwareseitige Timer kann wieder lastabhängig schwanken. Die Verzögerungen sorgen dafür, dass der rein zeitliche Vergleich mehrerer Versuchsreihen bei gleichem Intervall leichte Verschiebungen zur Folge hat. Andererseits zeigt sich bei der Brechungsindexentwicklung bezogen auf die Dosis, dass bei konstanter Dosis, also in einer Bestrahlungspause, der Brechungsindex weiter ansteigt. Die Daten von der Monitordiode, die wiederum diskretisiert abgetastet wird, ergeben für eine berechnete Bestrahlungsdauer von 2 Sekunden eine tatsächlich erfolgte Bestrahlungsdauer von 2,15 Sekunden, sodass hier ein Fehler von ca. 8 % vorliegt. Für die dosisabhängige Brechungsindexentwicklung ist die eingeschränkte Wiederholbarkeit des zeitlichen Dosisverlaufs weitestgehend irrelevant. In geringem Maße sorgt die Streuung bei den Intervallen dafür, dass innerhalb eines Aushärtezyklus durch etwas mehr Bestrahlungs- oder auch Wartezeit ein höherer Brechungsindex erreicht wird.

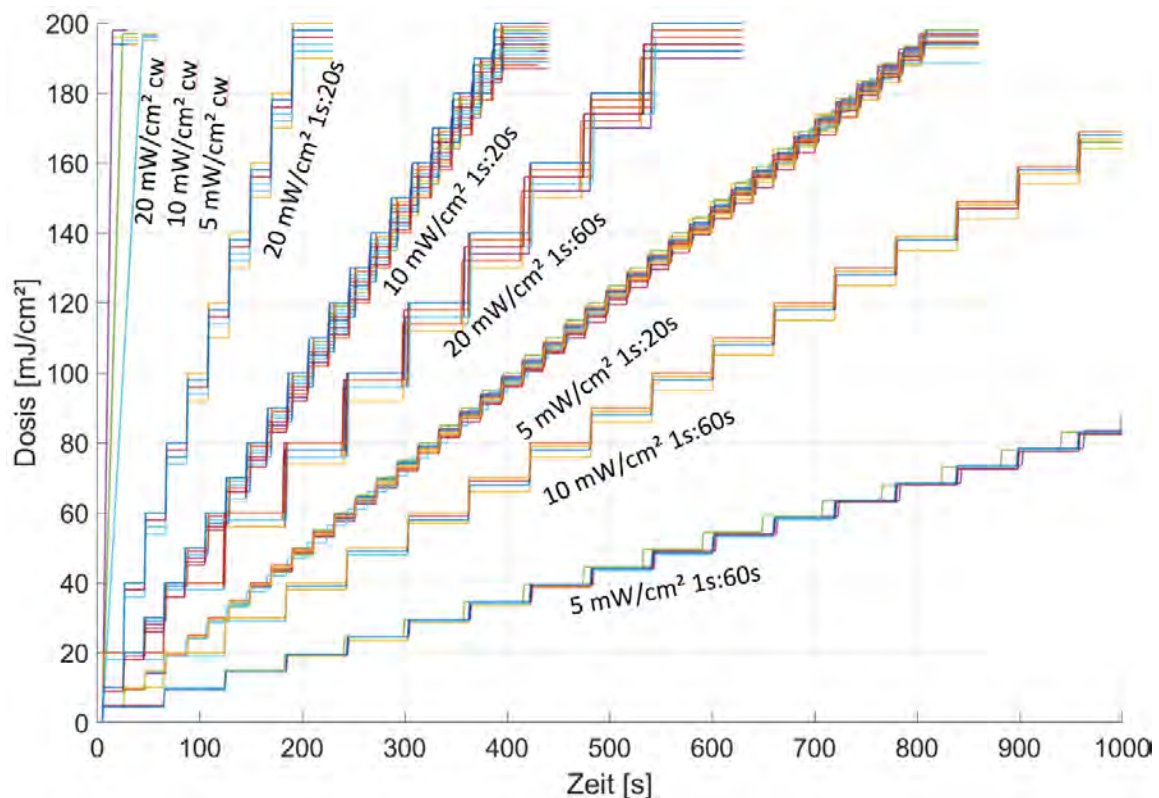


Abbildung 5-36: Übersicht über alle Verläufe der Dosis über die Zeit aller Messungen für die Versuchsreihe zum zeitlichen Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung.

Trotz aufgefächerter Dosisverläufe über die Zeit zeigt die Brechungsindexentwicklung über die Zeit in Abbildung 5-37 eine sehr gute Übereinstimmung für drei Wiederholungen der Messung von der flächigen Aushärtung der Harzvariante Own48 bei Dauerbestrahlung mit  $10 \text{ mW/cm}^2$  bis zu einer Dosis von  $200 \text{ mJ/cm}^2$ . Aufgetragen ist die Brechungsindexänderung bezogen auf den Endwert des Brechungsindex. Die UV-Bestrahlung beginnt bei 5 Sekunden.

Der Startwert wird für Messung C vom Fresnel-Fit falsch erkannt, sodass hier der Mittelwert versetzt zu den überlappenden Kurven von Messung A und B liegt. Dem unterschiedlichen Startwert für Messung C ist auch die hohe Standardabweichung, aufgetragen in logarithmischer Skalierung auf der zweiten y-Achse rechts in Abbildung 5-37, vor Beginn der Brechungsindexänderung geschuldet. Mit Beginn der Aushärtung ähneln sich die Kurven sehr, sodass die Standardabweichung schnell signifikant abnimmt. Am Anfang der Aushärtung ( $t < 10 \text{ s}$ ) ändert sich der Brechungsindex noch stark, sodass hier eine höhere Standardabweichung in der Größenordnung  $10^{-2}$  plausibel ist. Bei großen Änderungen in kurzer Zeit kommt es auch zu Artefakten, wie der Einbruch bei  $t = 7 \text{ Sekunden}$  zeigt. Nach  $10 \text{ s}$  UV-Bestrahlung ( $t \approx 17 \text{ s}$ ) ist die Standardabweichung dann innerhalb der Schwankung durch die Auswertung mittels Fresnel-Fit ( $< 1e-3$ , vgl. Tabelle 5-1).

Abbildung 5-38 zeigt beispielhaft das Ergebnis eines Wiederholbarkeitstests für eine Intervallbestrahlung. Die Probe (0xUV) wird für eine Sekunde mit  $20 \text{ mW/cm}^2$  bestrahlt mit 60 Sekunden Pause zwischen den Bestrahlungspulsen. Zwischen  $60 \text{ s} - 250 \text{ s}$  sind deutliche Stufen erkennbar. Im Anfangsbereich der Aushärtung weichen die Kurven wieder stärker voneinander ab, erreichen aber später in der Messung (ca. bei  $400 \text{ s}$ ) die Standardabweichung des Fresnel-Fits. Bei nur einer Sekunde Bestrahlungszeit wirken sich leichte Schwankungen im der Zeitsteuerung des Projektors stark auf die einzelne Stufe aus, was sich über die gesamte Dosis von  $200 \text{ mJ/cm}^2$  jedoch wieder ausgleicht.

## 5 Versuchsaufbau und Charakterisierung

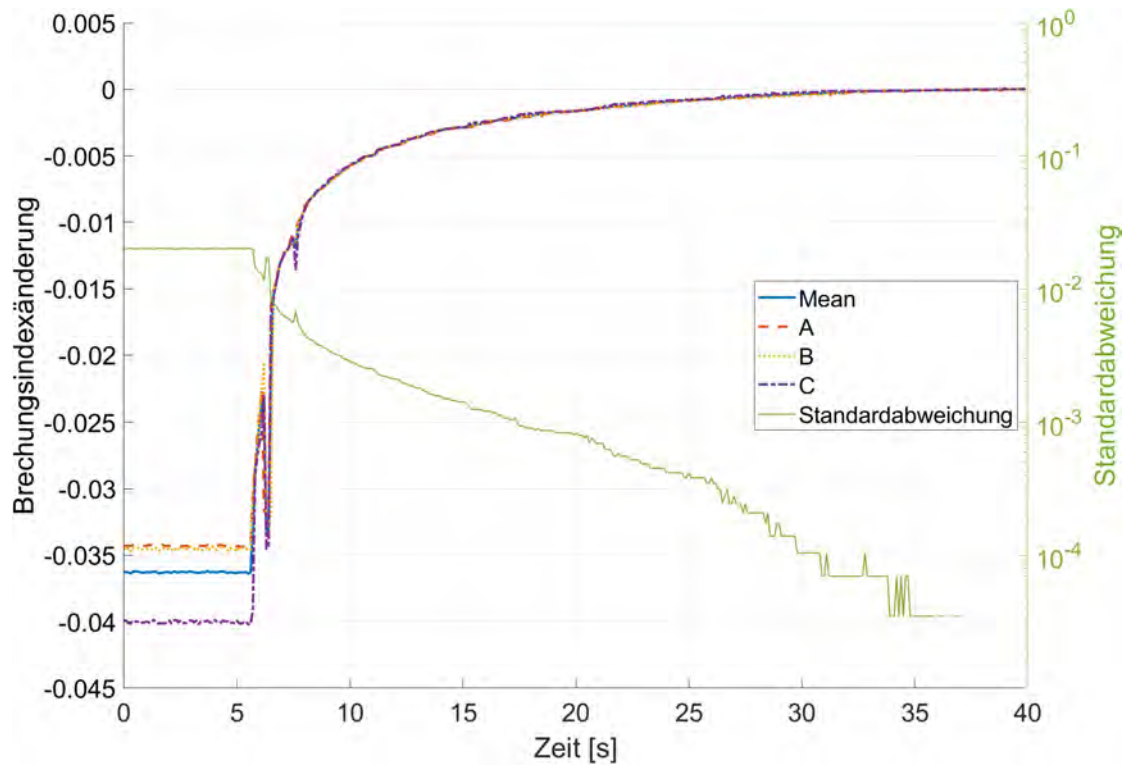


Abbildung 5-37: Wiederholbarkeitstest der zeitlichen Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante Own48 bei flächiger, dauerhafter Bestrahlung bei  $10 \text{ mW/cm}^2$ . Zu den Kurven zu den drei Einzelmessungen sind auch Mittelwert und Standardabweichung (zweite y-Achse rechts in logarithmischer Skalierung) aufgetragen.

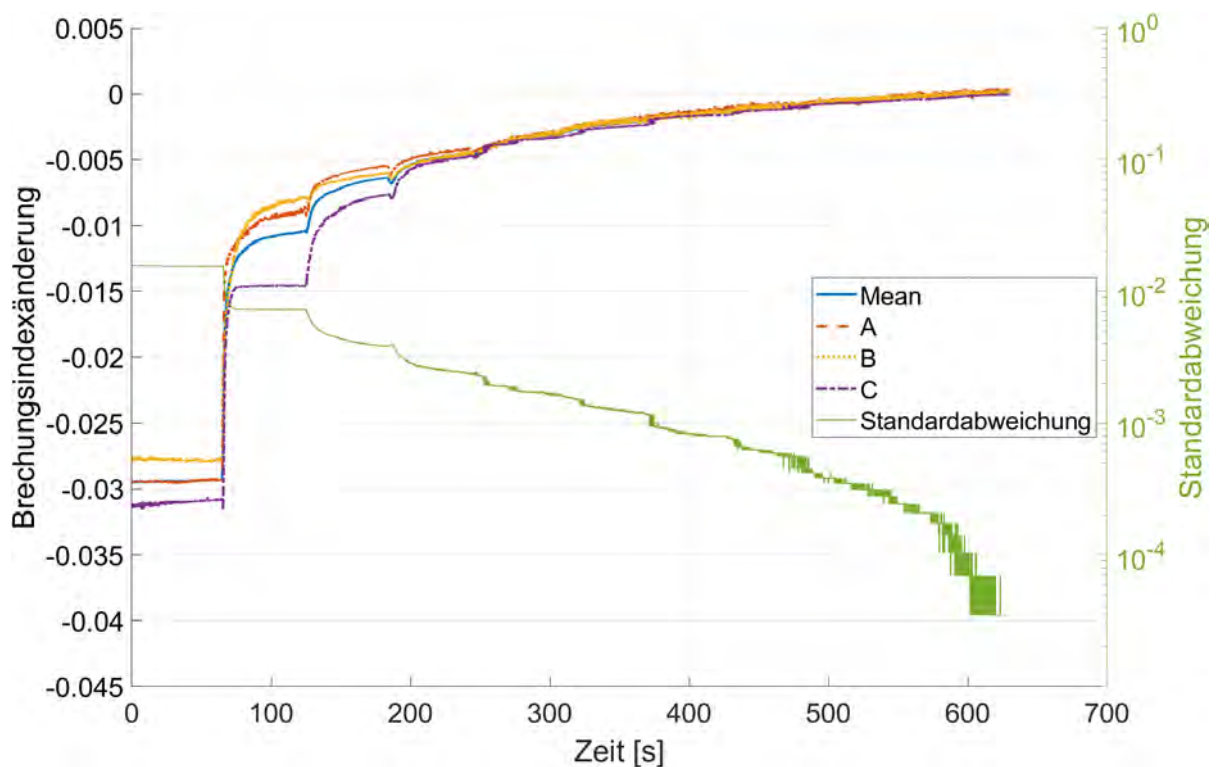


Abbildung 5-38: Wiederholbarkeitstest der zeitlichen Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante OxUV bei flächiger, Intervallbestrahlung mit 60 Sekunden Wartezeit nach jeder UV-Bestrahlung für 1 Sekunde bei  $20 \text{ mW/cm}^2$ . Zu den Kurven zu den drei Einzelmessungen sind auch Mittelwert und Standardabweichung (zweite y-Achse rechts in logarithmischer Skalierung) aufgetragen.

Für die Wiederholbarkeit der lokal aufgelösten Brechungsindexmessung werden in Abbildung 5-39 die Ergebnisse der gleichen Aushärteparameter für drei Durchgänge im LineSFRIM-Setup miteinander verglichen. In Abbildung 5-39 a) sind die Daten aus den drei Durchgängen überlagert, d.h. das Profil kann visuell zueinander verglichen werden. Die drei aufeinanderfolgenden Mess-IDs entsprechen den Durchgängen A, B und C. Da im Diagramm mehrere Kurven von jedem Durchgang gezeigt sind, gibt die Zahl hinter „UV“ den Bestrahlungszyklus an, wobei „PC“ für die Nachhärtung („Post Curing“) steht. Für die Randpixel bei Pixelposition 300 oder 900 gibt es für den frühen UV-Bestrahlungszyklus UV3 stärkere Abweichungen zwischen den Kurven. Mit zunehmender Dosis (UV10, UVPC) sind die Kurven der drei Durchgänge nahezu deckungsgleich.

Unten in Abbildung 5-39 b) ist die Standardabweichung zwischen den drei Kurven in logarithmischer Skalierung für mehrere Bestrahlungszyklen gezeigt. Das Rauschen der einzelnen Kurven sorgt für die unübersichtliche Darstellung, jedoch ist ein Trend zu niedrigerer Standardabweichung für höhere Dosis erkennbar. In der Legende ist der Mittelwert der Standardabweichung für den jeweiligen Bestrahlungszyklus angegeben. Es zeigt sich, dass die Standardabweichung bei höheren Dosen immer weiter abnimmt, d.h. dass die Wiederholbarkeit bei höheren Dosen immer besser wird. Für die Nachhärtung nimmt die Standardabweichung wieder zu, da im Randbereich die Kurven unterschiedlich stark verbreitert sind. Im mittleren Bereich liegt die Kurve für die Nachhärtung (hellblau) unter  $1\text{E-}4$ . Im Anhang ist in Abbildung 0-4 für die gleiche Probenart (Harz, Maske, Bestrahlung) der Vergleich dreier SFRIM-Messungen zu sehen mit vergleichbarer Wiederholbarkeit und ähnlichem Brechungsindexprofil.

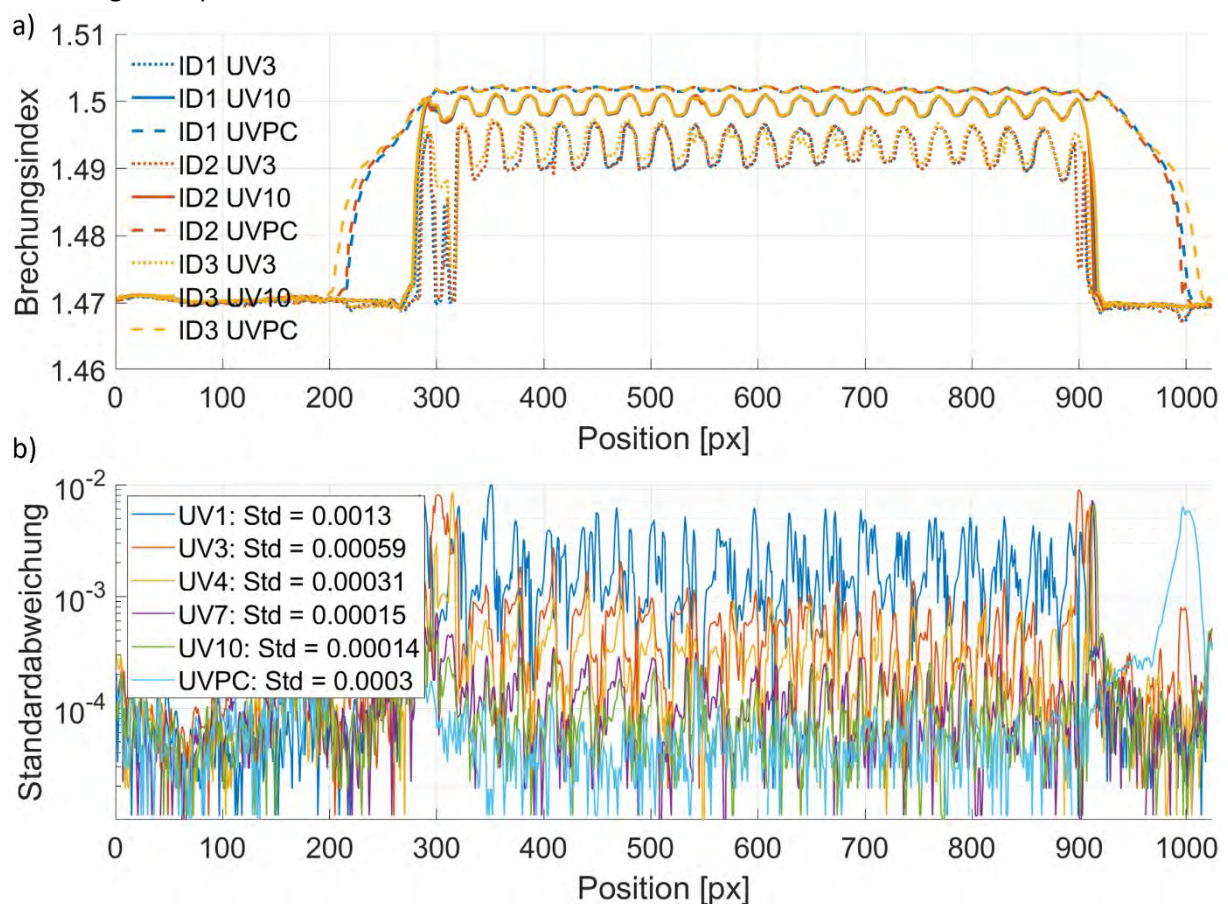


Abbildung 5-39: Wiederholbarkeit einer LineSFRIM-Messung (Maske 1on1off,  $10\text{ mW/cm}^2$ , 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3b1-2-3FF)

## 6 Design of Experiment

Die Wiederholbarkeit der Messungen ist auch für Messungen zur lokalen Brechungsindexverteilung im SFRIM-Aufbau gegeben. Abbildung 5-40 zeigt nach gleichem Aufbau die Daten für mehrere Durchgänge der gleichen Aushärteparameter mit größeren Abständen in der Pixelstruktur. Die SFRIM-Daten zeigen weniger Rauschen, jedoch liegt der Mittelwert der Standardabweichung mit 0,0005 bei einem ähnlichen Wert wie im LineSFRIM-Beispiel in Abbildung 5-39 bei geringen Dosen. Auch für die Nachhärtung wird eine ähnliche Wiederholbarkeit erreicht.

Für die Auswertung mit dem Fresnel-Fit kann durch eine Glättung des Profils bspw. mit einer Filterbreite von 11 etwas geringere Standardabweichungen erreicht werden.

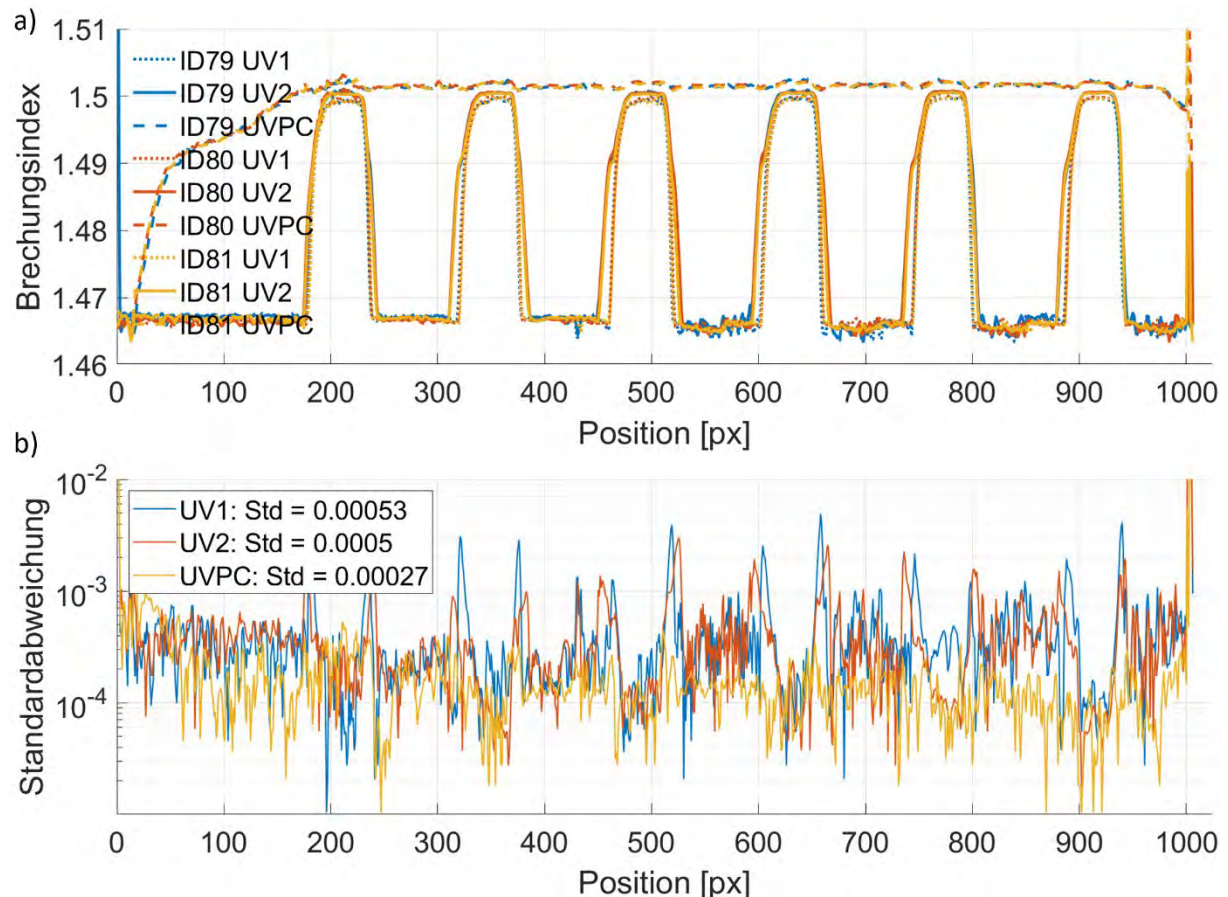


Abbildung 5-40: Wiederholbarkeit einer SFRIM-Messung (Maske 2on5off, 20 mW/cm<sup>2</sup>, 5 s Einzelbelichtungszeit, 2 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3a79-80-81FF)

Betrachtet man die Reproduzierbarkeit der lokal aufgelösten Brechungsindexmessungen, also vergleicht man die gleichen Aushärteparameter über die beiden Setups SFRIM und LineSFRIM, zeigt sich, dass die Daten durch die unterschiedliche laterale Skalierung nicht ohne weiteres automatisiert verrechnet werden können. In den Überlappungsbereichen der angeschalteten Pixel für das Beispiel in Abbildung 5-33, liegt die Standardabweichung zwischen SFRIM und LineSFRIM wieder bei etwa  $5 \cdot 10^{-4}$ . Für die Bereiche mit ausgeschalteten Pixeln liegt die Standardabweichung aber mit  $5 \cdot 10^{-3}$  deutlich höher.

Insgesamt zeigt sich eine hohe Wiederholbarkeit der Messungen, sowie gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zwischen SFRIM und LineSFRIM.

## 6. Design of Experiment

Ziel der Dissertation (vgl. Abschnitt 1.3) ist die Analyse der zeitlichen aber vor allem auch örtlichen Brechungsindexentwicklung von 3D-Druckharzen aus dem Forschungsdefizit heraus, dass für additiv gefertigte Optiken im PμSL-Prozess bisher von einem homogenen Brechungsindex des Vollmaterials ausgegangen wird. Um letztendlich den Beugungseffekt an den strukturiert ausgehärteten Proben besser nachvollziehen zu können, werden umfassende Messungen zur Brechungsindexentwicklung unterschiedlicher Harze in den vorgestellten Aufbauten geplant und durchgeführt.

Für die Erstellung von Versuchsplänen müssen die Einflussgrößen identifiziert werden und eingeteilt werden in variable oder feste Größen. Für die Variablen müssen dann die zu testenden Werte definiert werden. Es wird ein sogenannter vollständiger Versuchsplan eingesetzt, beim dem jede Kombination der variablen Einflussgrößen getestet wird [122, 123]. In Matlab können die einzelnen Variablen-Arrays mit den einzelnen Änderungswerte mittels der Funktion „fullfact“ aus dem Toolset „Design of Experiment“ (DoE) komfortabel zu einer Matrix verkettet werden, in der alle Einstellungen für die einzelne Messung definiert sind. Im Versuchsplan jeweils verankert ist die dreimalige Wiederholung jeder Messung mit gleichen Einstellungen (A, B, C). Nach Definition der Matrix wird ein Index für jeden Versuch hinzugefügt sowie eine zufällige Reihenfolge erzeugt. Damit soll verhindert werden, dass schleichende Veränderungen des Versuchsaufbaus einen scheinbaren Trend bei den Ergebnissen ergeben. Zwar wurde von der Reihenfolge auch stellenweise abgewichen, jedoch wird zu jeder durchgeführten Messung auch der Zeitstempel der Durchführung gespeichert, sodass eine Nachverfolgung der tatsächlichen Reihenfolge möglich ist. Zwar sind hier mehrere Versuchspläne gesammelt dargestellt, jedoch wurden die Versuchspläne jeweils basierend auf den ersten Erkenntnissen aus den bereits durchgeführten Messungen angepasst und so die Auswahl der Parameter eingeschränkt.

Feste Größen für alle Versuche unabhängig vom Modell sind die Aushärtewellenlänge (405 nm), die Messwellenlänge (638 nm) und Raumtemperatur (ca. 25 °C, fortlaufend gemessen). Als Faktoren ohne Einfluss gilt auch die Harzmenge, da die Schichtdicke mit etwa 3 mm ein Vielfaches der Eindringtiefe der evaneszenten Welle in die Probe (in der Größenordnung der Messwellenlänge) oder auch von der Eindringtiefe  $D_p$  als Harzparameter ist.

Die variablen Größen in der Dissertation sind die Harze, darunter die kommerziellen Harze als auch die eigenen Harzmischungen, die Maske und die Bestrahlungsstrategie. Unter der Bestrahlungsstrategie ist die Bestrahlungsstärke sowie die zeitliche Abfolge der Bestrahlung gemeint und fällt für die verschiedenen Versuchspläne unterschiedlich aus.

Im ersten Versuchsplan DoE1 in ( 6-1 ) zur Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsindex von Zeit und Dosis sind die Harze, die Bestrahlungsstärke und die Bestrahlungsstrategie als variable Einflussgrößen definiert. Zur besseren Übersicht wurde dabei die Darstellung als kartesisches Produkt gewählt. Die Bestrahlungsstrategie sieht eine kurze Bestrahlung (1 s bzw. 0,5 s) der Probe vor mit anschließender Wartezeit von 0 s, 20 s oder 60 s vor der folgenden Bestrahlung bis eine Gesamtdosis von 200 mJ/cm<sup>2</sup> erreicht wird. Die Wartezeit von 0 s zwischen den Aushärteintervallen entspricht einer Dauerbestrahlung. Die kurze Bestrahlung von überwiegend 1 Sekunde und unterschiedlich lange Wartepausen für die Bestrahlungsstrategie zielen auf den Grenzwert des Brechungsindex bei fein abgestuften Dosen ab. Die restlichen Einstellungen, also die festen Größen für DoE1 sind die Maske, die bei 40x40 Pixeln, d.h. bei einer Fläche von 1,6x1,6 mm<sup>2</sup> liegt und die eingebrachte Energiedichte von 0,2 J/cm<sup>2</sup>. Die gleiche Energiedichte bei unterschiedlichen Intervallen bedeutet unterschiedlich häufige Bestrahlungszyklen.

Der aufgeführte Versuchsplan DoE1 zur Untersuchung der Zeit- und Dosisabhängigkeit ergibt 108 unterschiedliche Einstellungen also insgesamt 324 Messungen. Zur Einschränkung der Datenmenge werden nicht alle Messungen durchgeführt. Vor allem das Intervall mit nur 0,5 s UV-Bestrahlung mit 20 s Wartezeit wird nur für die Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup> als Test durchgeführt. Die Ergebnisse zu DoE1 werden in Kapitel 7 vorgestellt und diskutiert.

$$\begin{aligned}
 \text{DoE1} &= \text{Durchläufe} \times \text{Harze} \times \text{Maske} \times \text{Bestrahlungsstärke} \times \text{Intervall} \\
 &= \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Keyence} \\ \text{Luxaprint} \\ \text{Freeprint} \\ \text{PR48} \\ \text{Own48} \\ \text{2xFI} \\ \text{0,5xFI} \\ \text{0xUV} \\ \text{2xUV} \end{pmatrix} \times (40 \times 40) \times \begin{pmatrix} 5 \text{ mW/cm}^2 \\ 10 \text{ mW/cm}^2 \\ 20 \text{ mW/cm}^2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \text{ s an} + 0 \text{ s aus (cw)} \\ 1 \text{ s an} + 20 \text{ s aus} \\ 1 \text{ s an} + 60 \text{ s aus} \\ 0,5 \text{ s an} + 20 \text{ s aus} \end{pmatrix} \quad (6-1)
 \end{aligned}$$

Im Rahmen des ersten Versuchsplans wird zusätzlich eine Dispersionsbetrachtung durchgeführt, indem der Brechungsindex jeder Probe vor und nach der Aushärtung bei weiteren Wellenlängen gemessen wird. Die zusätzlichen Messungen zur Ermittlung der Dispersion sind jedoch nicht im Versuchsplan aufgeführt, da die Messung nur statisch erfolgt. In der bereits vorgestellten Auswertung in Abschnitt 4.2.4 bei der Charakterisierung der Materialien sind demnach nur die Abbe-Zahlen im flüssigen und ausgehärtetem Zustand bewertbar ohne Aussage zur zeitlichen bzw. dosisabhängigen Änderung während der Aushärtung.

Messungen zur Analyse der ortsabhängigen Brechungsindexverteilung (Kapitel 7.4) wird nur mit der eigenen Harzmischung Own48 durchgeführt und getestet vor allem bei unterschiedlichen Masken. Das kartesische Produkt DoE2 in ( 6-2 ) fasst den erneut vollständigen Versuchsplan zusammen. Für die Bestrahlungsstärke werden nur 10 mW/cm<sup>2</sup> und 20 mW/cm<sup>2</sup> gewählt. Um die Tests auch möglichst nah am 3D-Druckprozess zu orientieren wird die Probe in der Versuchsreihe 2, 5 oder 10 Sekunden bestrahlt. Durch die Gesamtdosis von weiterhin 200 mJ/cm<sup>2</sup> ergeben sich so wieder unterschiedliche Zyklenzahlen wie zum Beispiel eine Bestrahlung bei 20 mW/cm<sup>2</sup> für 10 Sekunden oder 10 Bestrahlungszyklen von jeweils 2 Sekunden bei 10 mW/cm<sup>2</sup>. Der Versuchsplan umfasst demnach 42 einzigartige Messeinstellungen und mit ebenfalls drei Wiederholungen 126 Messungen.

$$\begin{aligned}
 DoE2 &= \text{Durchläufe} \times \text{Harze} \times \text{Maske} \times \text{Bestrahlungsstärke} \\
 &\quad \times \text{Einzelbelichtung} \\
 &= \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \times (0wn48) \times \begin{pmatrix} 1on1off \\ 2on1off \\ 5on1off \\ 1on5off \\ 2on5off \\ 5on5off \\ 10on5off \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 10 \text{ mW/cm}^2 \\ 20 \text{ mW/cm}^2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 2 \text{ s} \\ 5 \text{ s} \\ 10 \text{ s} \end{pmatrix} \quad (6-2)
 \end{aligned}$$

Nach der strukturierten Aushärtung findet immer auch noch eine flächige Bestrahlung mit einer 40x40 Pixel großen Maske statt, sodass damit die Auswirkung der Nachhärtung auf die örtliche Brechungsindexverteilung untersucht werden kann (siehe Abschnitt 8.4). Die Nachhärtung erfolgt immer mit einer Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup> und für 30 Sekunden. Demnach wird bei der Nachhärtung eine Dosis von 600 mJ/cm<sup>2</sup> ins Harz eingebracht. Im 3D-Druckprozess findet die Nachhärtung extern durch flächige Bestrahlung statt. Da keine komplementären Masken eingesetzt werden, also bei der Nachhärtung die zuvor strukturiert bestrahlten Bereiche zusätzlich bestrahlt werden, bleibt nach der Nachhärtung ein Unterschied in der lokalen Dosis bestehen.

Ein Subset vom vollständigen Versuchsplan DoE2 wird zusätzlich mit nur einer einzelnen Aushärtung für die jeweils gewählte Dauer durchgeführt, sodass hier tatsächlich die Dosis variiert wird.

Mit DoE2 wird auch bereits das Beugungsmuster erfasst, sodass auch zur Beschreibung der diffraktiven Effekte an 3D-gedruckten optischen Komponenten durch lokale Brechungsindexvariation aus Kapitel 9 Daten gesammelt werden.

Als abschließender Versuchsplan zielt DoE3 in ( 6-3 ) mit den verschiedenen Harzvarianten auf die Abhängigkeit der Aushärtekinetik von den variierenden Konzentrationen der Harzzusätze Fotoinitiator (0,5xFl / 2xFl) und UV-Aufheller (0xUV / 2xUV). Dazu wird mit einer reduzierten Maskenanzahl gearbeitet und nur die Einzelbelichtungszeiten 2 Sekunden und 5 Sekunden bei der höchsten Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup> getestet. Die Zyklenzahl ist diesmal nicht durch die Gesamtdosis von 200 mJ/cm<sup>2</sup> definiert, sondern wird vom Versuchsplan vorgegeben. Die Dosisspanne reicht bei maximal zwei Bestrahlungszyklen von 40 mJ/cm<sup>2</sup> (1x 2 Sekunden Belichtungszeit) bis 200 mJ/cm<sup>2</sup> (2x 5 Sekunden Belichtungszeit). Auch für den Versuchsplan DoE3 wird mit 20 mW/cm<sup>2</sup> für 30 Sekunden flächig nachgehärtet.

$$\begin{aligned}
 DoE3 &= \text{Durchläufe} \times \text{Harze} \times \text{Maske} \times \text{Bestrahlungsstärke} \\
 &\quad \times \text{Einzelbelichtung} \times \text{Zyklen} \\
 &= \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 2xFl \\ 0,5xFl \\ 0xUV \\ 2xUV \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1on1off \\ 2on5off \end{pmatrix} \times (20 \text{ mW/cm}^2) \times \begin{pmatrix} 2 \text{ s} \\ 5 \text{ s} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1x \\ 2x \end{pmatrix} \quad (6-3)
 \end{aligned}$$

Gemäß dem kartesischen Produkt umfasst DoE3 32 Messeinstellungen mit insgesamt 96 Messungen durch die 3 Durchläufe.

### **Übersicht über die Durchführung der Versuchspläne mit den verschiedenen Aufbauten**

Versuchsplan DoE1 zur zeitlichen bzw. Dosisabhängigkeit der Aushärtekinetik bei verschiedenen Harzen wird mit dem SFRIM-Aufbau durchgeführt, d.h. mit punktförmigem Fokus bei flächiger Maske ohne Prismenverschiebung. Über die Bildspeicherrate des Kamerachips als Detektor wird eine Zeitauflösung erreicht.

Mit der strukturierten Aushärtung zur Erzeugung örtlich aufgelöster Brechungsindexverteilungen im Versuchsplan DoE2 wird der Aufbau LineSFRIM-Aufbau verifiziert. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Weiterentwicklung des Brechungsindexmessplatzes wird der Versuchsplan DoE2 zweimal durchgeführt, nämlich einmal mit dem SFRIM-Aufbau mit punktförmigem Fokus und einmal mit dem LineSFRIM-Aufbau mit Linienfokus. Bei SFRIM wird nach jeder Bestrahlung das Brechungsindexprofil durch Verschiebung des Prismas mit Probe abgescannt, sodass zwischen verschiedenen Bestrahlungsperioden eine Zeit von ca. 30 sec liegt. Bei LineSFRIM wird durch den Linienfokus durch die Zylinderlinse pro Kamerabild direkt ein Brechungsindexprofil erfasst und somit die lokale Aushärtung live verfolgt. Da im Steuercode für Projektor und Bildaufnahme zur Synchronisation Wartezeiten integriert sind, ist bei LineSFRIM auch keine durchgehende Bestrahlung gegeben, jedoch beläuft sich die Wartezeit nur auf etwa 15 Sekunden.

Sowohl für SFRIM als auch LineSFRIM wird nach der strukturierten Aushärtung flächig nachgehärtet, um eine etwaige Homogenisierung der Brechungsindexverteilung durch Nachhärtung zu bewerten.

In beiden Aufbauten integriert ist auch die Beugungsbetrachtung, sodass für die Analyse des Beugungseffekts direkt Daten mit erfasst werden. Während der strukturierten Bestrahlung darf das Prisma jedoch nicht bewegt werden, sodass zwar auch mit dem SFRIM-Setup eine Beugungsbetrachtung während der Aushärtung möglich ist, jedoch die Korrelation zur örtlichen Brechungsindexverteilung nicht während der Aushärtung, sondern erst nachträglich durch einen Scan erfolgen kann. Im LineSFRIM-Aufbau ist durch die Brechungsindexprofilmessung in jedem Kamerabild sowohl eine Zeit- als auch eine Ortsauflösung gegeben, sodass für die LineSFRIM-Messungen eine Korrelation der lokalen zeitlichen Brechungsindexverteilung zu den Beugungsbildern möglich ist. Zusätzlich können in den Messungen aus dem Versuchsplan DoE2 auch Analysen zur zeitlichen Entwicklung des Brechungsindexes durchgeführt werden. Der Versuchsplan DoE3 mit den Harzvarianten wird ausschließlich mit LineSFRIM durchgeführt.

Der allgemeine Ablauf ist in Abbildung 6-1 im Stil eines Nassi-Shneiderman-Diagramms (oder auch Struktogramm) visualisiert. Das Dreieckselement (1) zeigt eine Abfrage, die je nach Entscheidung unterschiedliche Anweisungen zur Folge hat, in dem Fall der unterschiedliche Probenaufbau in Abhängigkeit der Beugungsbetrachtung. Die Ziffer 2 zeigt die Schleife zur mehrfachen strukturierten Bestrahlung an. Im Struktogramm nicht abbildbar ist die gleichzeitige Bestrahlung und Aufnahme der Messbilder (SFRIM + optional Beugungsbetrachtung).

| Ablaufplan Messung                                                                                     |                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Referenzbild (Luft) aufnehmen                                                                          |                                                                                                        |
| Messung mit Beugungsbetrachtung?                                                                       |                                                                                                        |
| true                                                                                                   | 1 false                                                                                                |
| Unterlegscheibe auf Prisma auflegen                                                                    | Harztropfen in 3D-Druck-Probenabdeckung auftragen                                                      |
| Harztropfen in Unterlegscheibe auftragen                                                               | Probenabdeckung mit Harztropfen auf Prisma platzieren                                                  |
| Deckglas auf Harztropfen in Unterlegscheibe auflegen (Kontakt)                                         |                                                                                                        |
| Optional: Bilder für Dispersion aufnehmen (3 Wellenlängen)                                             |                                                                                                        |
| Bestrahlungsparameter setzen: Bestrahlungsstärke, Belichtungsdauer, Maske                              |                                                                                                        |
| Berechnung Anzahl Zyklen aus Zieldosis (200 mJ/cm <sup>2</sup> ) und Bestrahlungsparameter             |                                                                                                        |
| Messeinstellungen setzen: SFRIM Y-Scan (Startposition, Schrittweite, Endposition)                      |                                                                                                        |
| Start der Messung; Optional: Start Matlab-Skript für Trigger der Kamera zur Beugungsbetrachtung        |                                                                                                        |
| Bestrahlungszyklen                                                                                     |                                                                                                        |
| 2                                                                                                      | Aufnahme Messbilder (10 fps); Optional: Parallele Aufnahme der Bilder zur Beugungsbetrachtung (10 fps) |
|                                                                                                        | Während Messung: Strukturierte Aushärtung (Maske + Bestrahlungsstärke + Bestrahlungsdauer)             |
|                                                                                                        | Wartezeit                                                                                              |
| Aufnahme Messbilder (10 fps); Optional: Parallele Aufnahme der Bilder zur Beugungsbetrachtung (10 fps) |                                                                                                        |
| Während Messung: Flächige Nachhärtung mit 20 mW/cm <sup>2</sup> für 30 Sekunden                        |                                                                                                        |
| Optional: Bilder für Dispersion aufnehmen (3 Wellenlängen)                                             |                                                                                                        |
| Probe abnehmen                                                                                         |                                                                                                        |
| Prisma reinigen                                                                                        |                                                                                                        |
| Optional: Referenzbild (Luft) aufnehmen                                                                |                                                                                                        |

Abbildung 6-1: Ablauf für eine Messung im Rahmen der Versuchspläne

### Auswertung der Daten

Unabhängig vom Setup werden die Rohdaten in Form von Kamerabildern für LineSFRIM oder aus vielen Einzelbildern zusammengesetzten Bildern im Fall von SFRIM mit zwei Auswertealgorithmen analysiert. Standardauswertung ist das Anfitten des Verlaufs der Fresnel-Reflexion (Fresnel-Fit, FF, siehe Abschnitt 5.1.3) an das Hell-Dunkel-Profil einer Bildzeile. Alternativ wird für jede Bildzeile über ein trainiertes neuronales Netz (NN, siehe Kapitel 11) ein Ausgabewert bestimmt. In beiden Fällen wird aus der Kantenposition über die Kalibrierung des Systems auf den Brechungsindex geschlossen.

## 7. Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Die erste Versuchsreihe bzgl. der zentralen Forschungsfragen dieser Arbeit untersucht die zeit- aber auch dosisabhängige Entwicklung des Brechungsindex bei Bestrahlung mit flächiger Maske. Ziel des Versuchs ist es, den Aushärtprozess sowohl der kommerziellen Harze, als auch selbstgemischten Harzvarianten für verschiedene Bestrahlungsstärken und Intervallbestrahlung zu charakterisieren und zu quantifizieren.

In diesem Kapitel werden sowohl die Ergebnisse, als auch Modelle zur Beschreibung des Aushärteverhaltens in Abhängigkeit der Zeit und Dosis diskutiert. Zusätzlich sind in diesem Kapitel die Analyse des maximal erreichten Brechungsindex sowohl für verschiedene Bestrahlungsstrategien, als auch die Startverzögerung der Polymerisation nach Beginn der Bestrahlung integriert.

### Durchführung

Der Versuch wird überwiegend mit dem SFRIM-Setup (punktförmiger Fokus) nach dem Versuchsplan DoE1 (vgl. Gleichung (6-1)) und mit abgedeckter Probe (vgl. Abschnitt 5.1 bzw. Abbildung 0-1 im Anhang) durchgeführt. Einen Ausschnitt der mit Messdatum und Messzeit ausgefüllten Tabelle zum Versuchsplan mit allen Einstellungen ist im Anhang in Abbildung 0-5 zu sehen. Da die LineSFRIM-Messungen zu den Versuchsplänen DoE2 und DoE3 ebenfalls zeitaufgelöste Daten zur Brechungsindexentwicklung beinhalten, werden die LineSFRIM-Daten in diesem Kapitel auch diskutiert.

Als Aushärtewellenlängen steht mit dem UV-Projektor nur 405 nm zur Verfügung. Da die Maske mit 40x40 Pixeln scharf auf dem Prisma abgebildet ist, muss bei genauer Betrachtung von strukturierter Bestrahlung gesprochen werden. Der Einfluss der Pixel-zu-Pixel-Übergänge innerhalb eines Bereichs angeschalteter Pixel wird erst bei der lokalen Brechungsindexverteilung in Kapitel 7.4 näher behandelt. Da sich das Prisma für die Messreihe nicht bewegt, ändert sich die Messposition innerhalb der Maske nicht, sodass keine lokale Brechungsindexverteilung erfasst bzw. berücksichtigt wird.

Bestrahlt wird mit drei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken  $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $10 \text{ mW/cm}^2$  und  $20 \text{ mW/cm}^2$ . Als Bestrahlungsparameter stehen die Bestrahlungsstärke und Intervallbestrahlung zur Verfügung. Bis auf für das Intervall „0,5 s“ wird bei allen Intervallen für 1 Sekunde belichtet und anschließend die angegebene Zeit (0 s, 20 s oder 60 s) gewartet bis die nächste Bestrahlung erfolgt. Ohne Wartezeit entspricht „0 s“ einer Dauerbestrahlung. Für das Intervall „0,5 s“ wird mit jeweils 0,5 s aktiver UV-LED bestrahlt und 20 s gewartet. Insgesamt wird immer bis zu einer Dosis von  $200 \text{ mJ/cm}^2$  bestrahlt.

Für jede Messung im Versuchsplan werden zusätzlich zur zeitabhängigen SFRIM-Messung während der Aushärtung die Bilder zur Dispersionsbetrachtung vor und nach der Aushärtung durchgeführt. Ein Set aus Bildern für eine Messung ist in Abbildung 7-1 zu sehen. Vor Aufbringen der Probe (a) und nach Reinigen des Prismas nach der Aushärtung (i) werden Referenzbilder an Luft aufgenommen um den Zustand des Prismas zu überprüfen. Die gezeigten Bilder sind weitestgehend identisch und unterscheiden sich nur im Rauschen. Die Bilder bei den drei unterschiedlichen Wellenlängen 808 nm (b, g), 520 nm (c, h) und der Messwellenlängen für die SFRIM-Messungen 638 nm (d, f) jeweils vor (b, c, d) und nach (f, g, h) der Aushärtung sind die Basis für die Dispersionsanalyse aus Abschnitt 4.2.4. In der Mitte (e) ist die eigentliche zeitaufgelöste Brechungsindexmessung mit dem zusammengesetzten Bild aus mehreren Einzelbildern zu sehen. Oben (Pfeil) zeigt der schwarz-weiße Balken den Status der UV-LED des Projektors für die entsprechende Pixelspalte.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

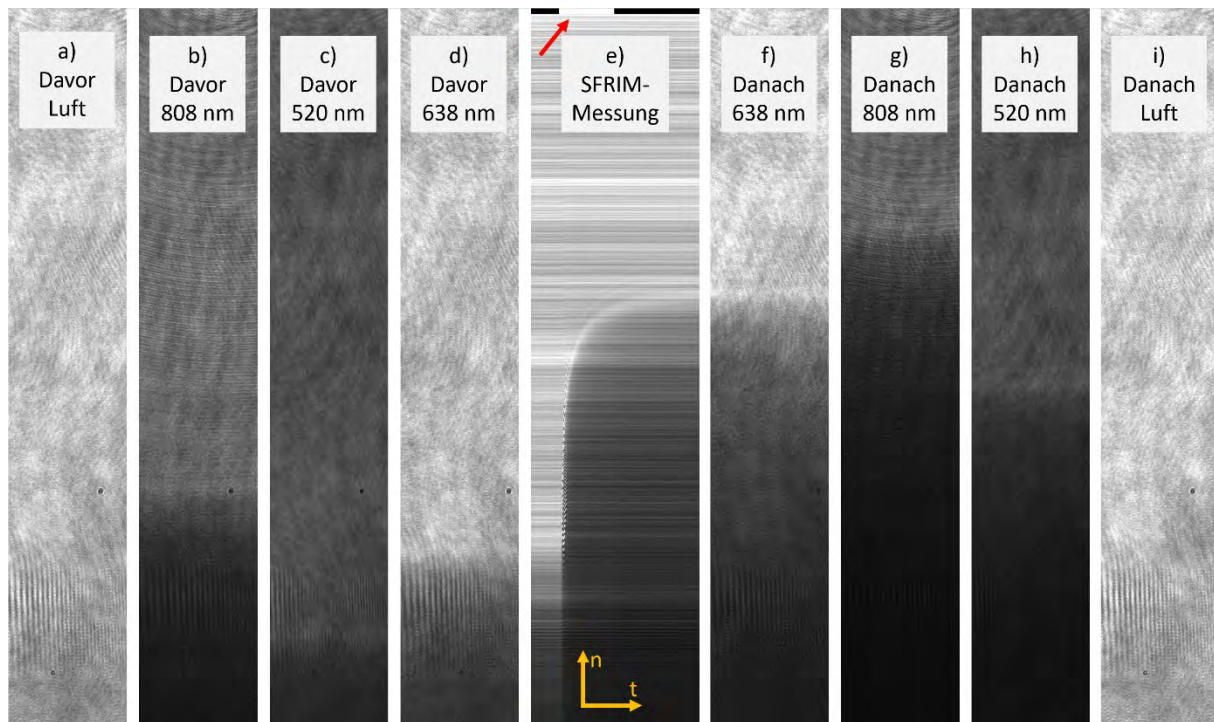


Abbildung 7-1: Abfolge an Bildern die im Rahmen einer Messung aufgenommen werden. Vor der Aushärtung wird ein Kontrollbild ohne Harz (a) sowie mit Probe Bilder bei den drei Messwellenlängen 808 nm (b), 520 nm (c) und 638 nm (d) aufgenommen. Die SFRIM-Messung (e) wird mit 638 nm durchgeführt. Nach der Aushärtung werden wieder Bilder bei den drei Wellenlängen (f, g, h) und als Kontrolle ein Bild an Luft (i) aufgenommen.

Aus den zusammengesetzten Bildern jeder SFRIM-Messung (siehe Abbildung 7-1 e), werden die zeitlich aufgelösten Brechungsindexprofile extrahiert, sodass dann die Aushärtekinetik analysiert werden kann. Durch die zentral gesteuerte Bestrahlung kann zu jedem Zeitpunkt die Dosis berechnet werden, sodass die Analysen zur Brechungsindexentwicklung sowohl gegenüber der Zeit als auch Dosis erfolgen können.

### 7.1. Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“)

Die Analyse zur zeitlichen Brechungsindexentwicklung beginnt bei der Dauerbestrahlung bzw. dem Intervall „0 s“.

Abbildung 7-2 fasst den zeitabhängigen Brechungsindexverlauf während der Aushärtung für die kommerziellen Harze Keyence AR-M2, Detax Freeprint, Detax Luxaprint und Autodesk PR48 aus dem SFRIM-Aufbau zusammen. Ausgehend von dem Startwert ist jeweils ein steiler Anstieg, d.h. eine signifikante Brechungsindexzunahme in kurzer Zeit feststellbar, der dann abflacht und über eine lange Zeit sich dem Grenzwert annähert. Für die SLA-Harze Freeprint, Luxaprint und PR48 scheint sich die Steigung kurz nach dem Start der Brechungsindexzunahme zu erhöhen bevor sie dann auch stark abnimmt.

Als gestrichelte Linie ist der Dosisverlauf ebenfalls ins Diagramm integriert mit der Y-Achse auf der rechten Seite. Der Verlauf der Dosis besteht dabei aus einer Linie pro Harzprobe, die sich fast vollständig überlappen. Die kommerziellen Harze unterscheiden sich sowohl bei den Start- und Endwerten für den Brechungsindex als auch in den Aushärtegeschwindigkeiten. Die beiden Harze freeprint und luxaprint von Detax ähneln sich dabei sehr in der Brechungsindexentwicklung.

Die UV-Bestrahlung beginnt bei 5 Sekunden mit dem Anstieg der Dosis, die ins Material eingebracht wird. Die unterschiedlichen Brechungsindexverläufe zeigen aber einen verzögerten Anstieg, der bei

der Materialcharakterisierung in Abschnitt 4.2.7 (Seite 69) analysiert wird. Die Steigung der Dosis ist dabei die Bestrahlungsstärke, im Beispiel  $10 \text{ mW/cm}^2$ . Da die Dosis streng monoton ansteigt, findet im Beispiel eine Dauerbestrahlung (cw) statt. Die Brechungsindexmessung wird auch nach Ende der Bestrahlung für ca. 15 Sekunden fortgesetzt. Nach abgeschlossener Bestrahlung bei ca. 25 Sekunden, d.h. die Dosis nimmt nicht weiter zu, findet für die Detax-Harze Freeprint und Luxaprint weiterhin eine deutliche Brechungsindexzunahme statt. Die Brechungsindizes für die Harze Keyence und PR48 sind zu dem Zeitpunkt schon weitestgehend konstant.

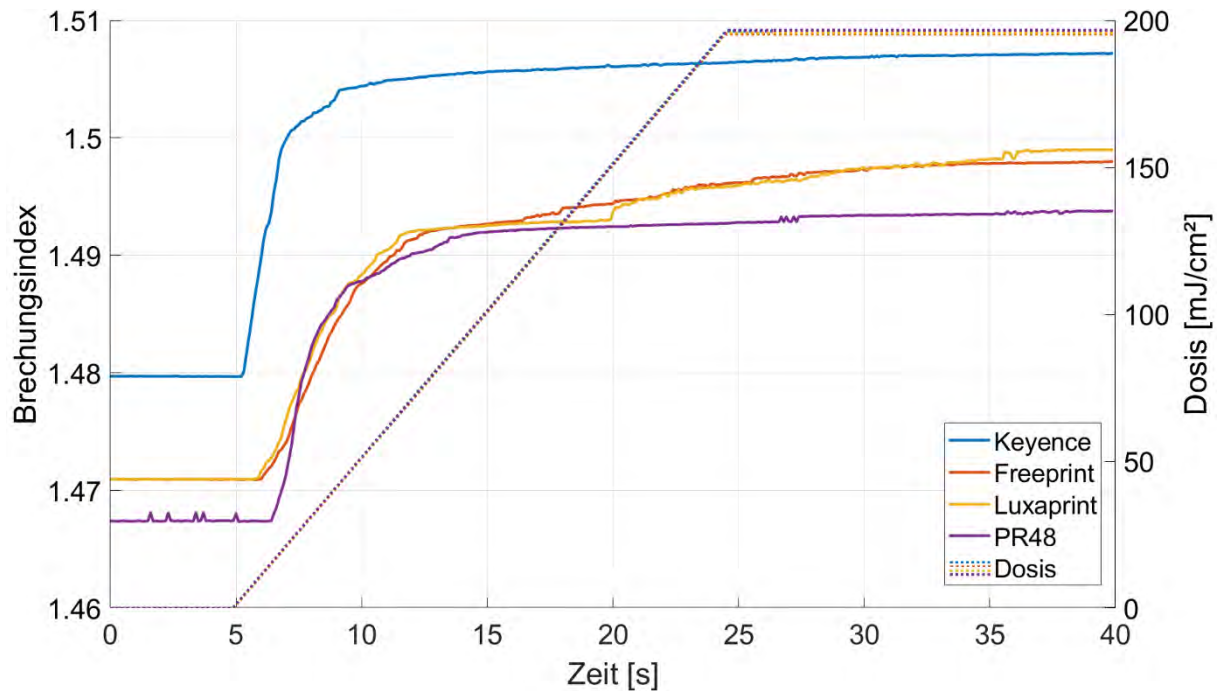


Abbildung 7-2: Zeitaufgelöste Brechungsindexentwicklung für kommerzielle Harze mit überlagertem Dosisverlauf auf der rechten Y-Achse. Ausgehärtet wird von  $t = 5 \text{ s}$  bis  $t \approx 25 \text{ s}$  (Steigung des Dosisverlauf größer 0).

### 7.1.1. Modellierung

Die Kinetik der Aushärtung der fotosensitiven Harze und damit die Brechungsindexentwicklung für die additive Fertigung transparenter bzw. optischer Komponenten soll mithilfe eines Modells beschrieben werden. Mit den Messungen vor und nach der Aushärtung kommerziellen Harze mit dem Digitalrefraktometer aus Abschnitt 4.2.1 (Seite 51) zeigt sich ein geringerer Brechungsindex im flüssigen, unausgehärteten Zustand gegenüber dem ausgehärteten Zustand. Die in der Literatur bestätigte Proportionalität zwischen Brechungsindex und Aushärtegrad ermöglicht den für die Anwendung als optische Komponenten wichtige Materialeigenschaft Brechungsindex direkt für die Analyse der Aushärtekinetik zu nutzen. Eine Analyse des Schrumpfs zur genaueren Einordnung der Ursache für die Brechungsindexänderung während der Aushärtung wird nicht angestrebt.

In den Grundlagen wurden in Gleichungen ( 2-9 ) und ( 2-10 ) die Ansätze aus der Literatur zur mathematischen Beschreibung der Fotopolymerisation genannt und werden hier auf die Messdaten angewendet. Zur Wiederholung sind die Gleichungen erneut gezeigt. Die beiden Gleichungen sind gleich aufgebaut und beschreiben die Umsetzung der Monomere  $C$  und erreichen maximal den Wert 1. Beide Gleichungen weisen im Exponenten der e-Funktion einen Kinetikparameter bzw. eine Aushärtekonstante  $K$  mit der Zeit  $t$  auf, aber im JMAK-Modell (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov )

wird die Zeitabhängigkeit mit der (Reaktions-)Ordnung  $u$  potenziert.  $C_{Poly}(t)$  entspricht demnach  $C_{JMAK}(t)$  erster Ordnung.

$$C_{Poly}(t) = 1 - e^{-K_{Poly}t} \quad (2-9)$$

$$C_{JMAK}(t) = 1 - e^{-K_{JMAK}t^u} \quad (2-10)$$

Der Kinetikparameter im Poly-Modell nach Gleichung ( 2-9 ) ist zusammengesetzt aus den unterschiedlichen Beiträgen wie die Raten zur Initiation, Propagation und Terminierung, die aber in den geplanten Versuchsreihen nicht gesondert untersucht werden. Aber auch das JMAK-Modell wird in der Literatur zur Beschreibung der Aushärtekinetik erwähnt.

Abbildung 7-3 zeigt beispielhafte Verläufe für die beiden Gleichungen jeweils für die gleichen Kinetikparameter. Das Poly-Modell in Abbildung 7-3 a) zeigt die flachsten Verläufe. Die Diagramme in Abbildung 7-3 b – d) zeigen die Verläufe nach dem JMAK-Modell mit von  $u = 0,5$  bis  $u = 3$  ansteigender Reaktionsordnung. Wie bereits erwähnt kann man das Poly-Modell auch im JMAK-Modell mit einer Reaktionsordnung  $u = 1$  abbilden. Die unterschiedlichen Kinetikparameter zur Berechnung der Verläufe zeigen, dass bei niedrigeren Reaktionsordnungen deutlich höhere Kinetikparameter erforderlich sind, um einen vergleichbaren Anstieg zu erreichen. Die Kinetikparameter und Reaktionsordnungen wurden dabei grob an die Messdaten aus Abbildung 7-2 angepasst. In den Messdaten wird in weniger als 5 Sekunden eine Umsetzung von über 80% erreicht, was auch in den modellierten Verläufen zu sehen ist.

Während beim Modell Poly die Steigung direkt am Anfang am höchsten ist, ermöglicht der höhere Freiheitsgrad über die Reaktionsordnung beim Modell JMAK, dass die Steigung bzw. die Polymerisationsrate nicht streng monoton fällt, sondern für eine Reaktionsordnung größer 1 die maximale Steigung bei  $t > 0$  liegt. Mit höherer Ordnung verschiebt sich das Maximum in der Polymerisationsrate zu späteren Zeitpunkten, wodurch die Tangente im Ursprung einen geringeren Winkel zur Horizontalen aufweist. Die Steigung bei  $t = 0$  s fällt demnach mit höherer Reaktionsordnung niedriger aus. Für eine Reaktionsordnung kleiner 1 ist die Steigung am Anfang maximal, jedoch erfolgt die asymptotische Annäherung an den Grenzwert nach einem anfänglich steilen Anstieg flacher.

Mit der Erweiterung des Poly-Modells mit der Reaktionsordnung zum JMAK-Modell wird erwartet, dass das Phänomen der Autoacceleration bzw. der Tromsdorff-Effekt mit abgedeckt werden kann, wo die Polymerisationsrate mit zunehmender Umsetzung auch erst ansteigt bevor der Grenzwert angenähert wird. Beachtet werden muss, dass zwar hier sich die Umsetzung dem Wert 1 also einem Aushärtegrad von 100% nähert, der in der Realität aber nicht erreicht wird. Statt dem theoretisch maximalen Brechungsindex anhand der molekularen Brechungsindexberechnung nach Lorentz-Lorenz (siehe Abschnitt 2.6.1, Seite 31) wird für die Annäherung der Modelle Poly und JMAK an die Messdaten der in der Messung maximal erreichte Brechungsindex als Grenzwert für die vollständige Umsetzung ( $C = 1$ ) gesetzt.

Der maximal erreichbare Brechungsindex variiert bei Aushärtung in unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, wie bspw. erhöhter Temperatur, oder bei Aushärtung über deutlich längere Zeitspannen (bspw. 30 min). Durch die meistens sehr ähnlichen Bedingungen im 3D-Drucker (Belichtungszeit ca. 2 – 10 s, Bestrahlungsstärke 20 mW/cm<sup>2</sup>) wie auch im Versuchsaufbau wird für die Experimente zur Analyse der Aushärtekinetik der fotosensitiven Harze die in der Komplexität reduzierten Modelle Poly und JMAK eingesetzt, ohne Langzeiteffekte ( $t > 5$  min) oder den Einfluss der Umgebungstemperatur zu berücksichtigen.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

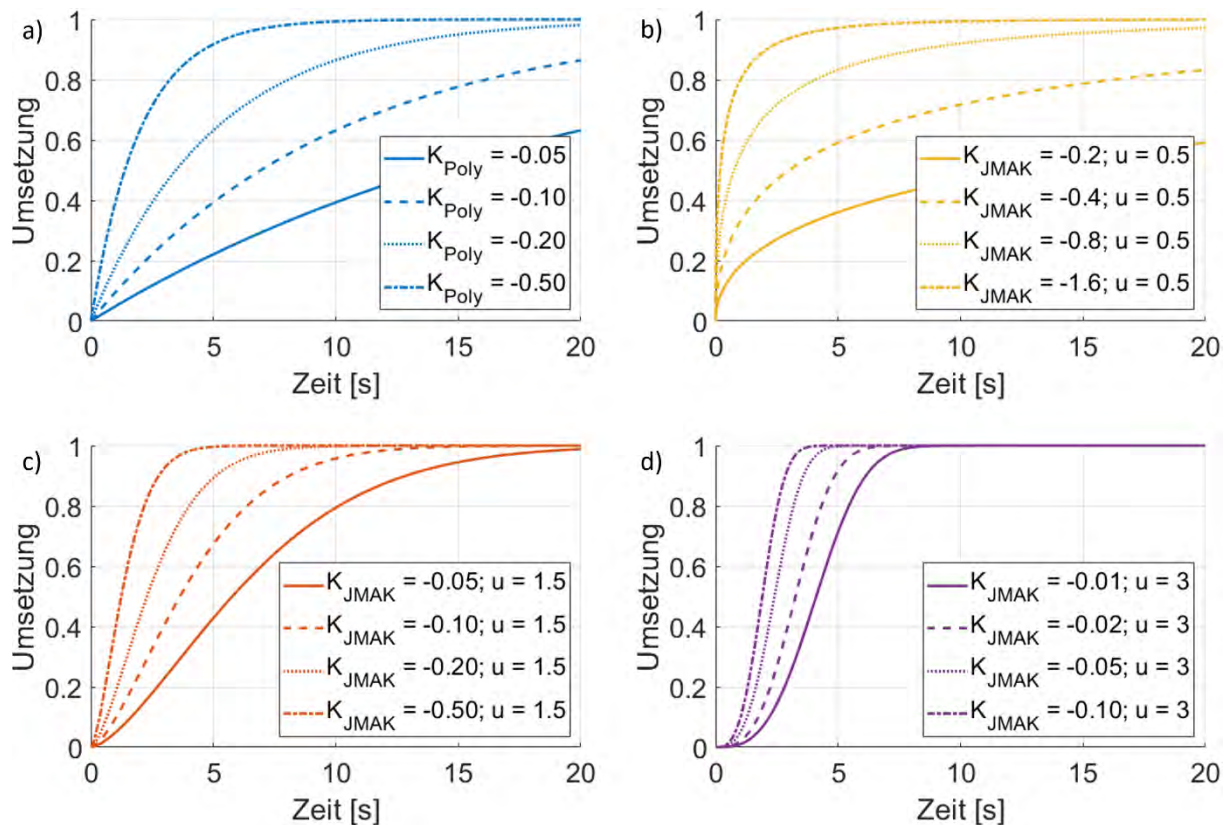


Abbildung 7-3: Beispielverläufe für die Modelle Poly und JMAK mit verschiedenen Kinetikparametern zur Beschreibung des Aushärteverhaltens über die Zeit.

Mangels Kenntnis über genaue Bestandteile der zu untersuchenden kommerziellen Harze können die Abhängigkeiten von der Harzzusammensetzung wie Monomere/Oligomere, Absorber und Fotoinitiator nur indirekt bzw. durch Vergleich mit anderen Harzen betrachtet werden. Denn je nachdem wie gut die Aushärtewellenlänge zur spektralen Empfindlichkeit des Harzes passt und wie hoch die Bestrahlungsstärke ist, wird eine unterschiedlich schnelle Fotopolymerisation erwartet. Bei den selbstgemischten Harzvarianten mit variablen Konzentrationen der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Blocker können auch in Hinblick auf die Harzzusammensetzung Analysen durchgeführt werden. Die Kinetikkonstanten für die Modelle Poly und JMAK sowie die Reaktionsordnung für das JMAK-Modell werden in Matlab über die Curve Fitting-Toolbox als benutzerdefinierte Gleichung ermittelt. Die Ergebnisse werden dazu im Folgenden diskutiert.

### 7.1.2. Anfitzen der Modelle Poly und JMAK an die Messdaten zur Brechungsindexentwicklung unter Dauerbestrahlung

Abbildung 7-4 zeigt zwei Beispiele (a, b) für das Anfitzen der Modelle Poly und JMAK an die Messdaten aus Aushärtungsversuchen mit Intervall „0 s“, d.h. Dauerbestrahlung. Der Datensatz für den jeweiligen Fit beinhaltet dabei nicht die Verzögerung zwischen Beginn der Bestrahlung und dem Brechungsindexanstieg (siehe Abschnitt 4.2.7, Seite 69). Für einen robusten Fit mit geringer Variablenanzahl sind die Messdaten auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Dazu wird der Startwert vor der Aushärtung von allen Datenpunkten subtrahiert und anschließend alle Datenpunkte durch den Endwert dividiert. Die durch den Kurven-Fit in Matlab automatisiert ermittelten Kinetikparameter werden gespeichert aber auch im Diagramm als Text dargestellt.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Für die Aushärtung von Detax Freeprint bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  in Abbildung 7-4 a) bilden sowohl das Poly-Modell als auch das JMAK-Modell den zeitlichen Verlauf sehr gut ab ( $R^2 > 0,99$ ). Anhand der im Diagramm vermerkten Kinetikparameter fällt auf, dass sich durch die Reaktionsordnung nahe 1 für die Kinetikkonstanten vergleichbare Werte für das Poly-Modell und JMAK-Modell ergeben bzw. die Modelle sich gleichwertig verhalten.

Für die Messung der zeitlichen Brechungsindexentwicklung von Own48 bei Dauerbestrahlung mit  $5 \text{ mW/cm}^2$  in Abbildung 7-4 b) zeigt das JMAK-Modell wieder ein sehr gutes Fit-Ergebnis ( $R^2 > 0,96$ ). Das Poly-Modell modelliert die Flanke am Anfang mit zu geringer Steigung und erreicht dann den Grenzwert zu früh, sodass der Verlauf nach dem Poly-Modell oberhalb der Messdaten liegt. Das Bestimmtheitsmaß fällt auf knapp unter 0,8. Die Reaktionsordnung für das JMAK-Modell ist mit  $u = 0,51 < 1$ , sodass die langsame Grenzwertannäherung ab der normierten Brechungsindexänderung von 0,8 eine sehr gute Übereinstimmung zeigt. Der Fit wurde dabei an gefilterten Daten durchgeführt, die keine Ausreißer mit hohen negativen Steigungen aufweisen. Alle Daten, deren Wert für die normierte Brechungsindexänderung unterhalb des Werts vor dem Ausreißer mit negativer Steigung liegt, werden in den gezeigten Messdaten und damit auch bei den Eingangsdaten für den Fit ausgeblendet.

Im Anhang sind mit Abbildung 0-7 bis Abbildung 0-12 für alle Messungen mit Dauerbestrahlung aus DoE1 mit den jeweiligen Fit-Parametern zu sehen. Über alle Messungen hinweg mit verschiedenen Harzen und verschiedenen Bestrahlungsstärken liefert das JMAK-Modell die besseren Fit-Ergebnisse bzw. höhere Werte für das Bestimmtheitsmaß wie Abbildung 7-4 c) zeigt. Der Median des Bestimmtheitsmaßes für das JMAK-Modell liegt bei 0,9875 mit einer geringen Streuung von 0,024. Das Poly-Modell zeigt eine deutlich größere Standardabweichung von 0,115 mit einem Median des Bestimmtheitsmaßes bei 0,86.

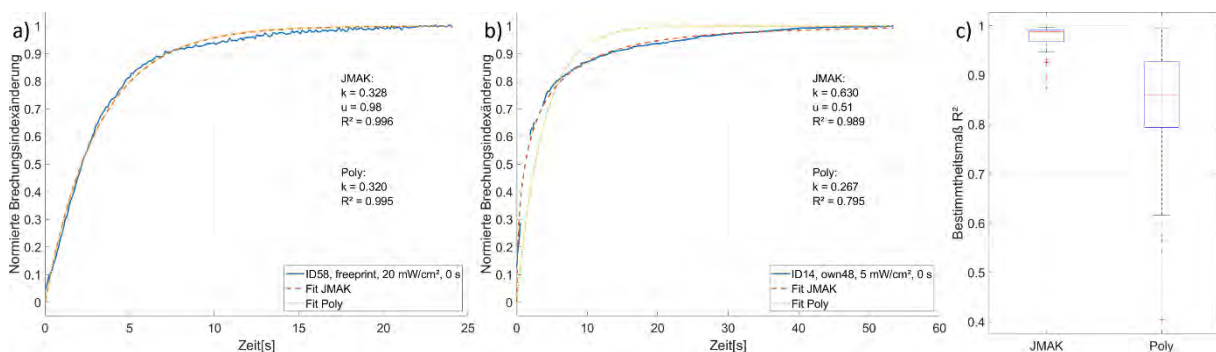


Abbildung 7-4: Beispiele für das Anfitzen der Modelle Poly und JMAK an Messdaten für verschiedene Harze (Detax Freeprint (a) und Own48 (b)) und Bestrahlungsstärken ( $20 \text{ mW/cm}^2$  (a) und  $5 \text{ mW/cm}^2$  (b) bei Dauerbestrahlung. c) Boxplot zum Bestimmtheitsmaß für die Fits (81 Messdaten).

Mit den durchgeführten Fits nach dem Poly- und dem JMAK-Modell für alle Messdaten bei Dauerbestrahlung können die Kinetikparameter für die verschiedenen Messungen verglichen werden. Abbildung 7-5 zeigt für jedes Harz die Kinetikparameter  $K_{Poly}$  (a),  $K_{JMAK}$  (b) und die Reaktionsordnung  $u$  (c) mit farblicher Kodierung für die unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. Die Kinetikparameter sind dabei als Fehlerbalken dargestellt, sodass über die Streuung die Unsicherheit für die jeweiligen Werte in die Bewertung mit einfließen kann.

Sowohl für  $K_{Poly}$  als auch  $K_{JMAK}$  zeigt sich ein ähnlicher Verlauf über alle Harze hinweg. Das Inkjet-Harz von Keyence („Key“) hat die höchsten Werte für die Kinetikkonstanten, sodass nach Abbildung 7-3 b) die Steigung des Brechungsindexanstieg am Anfang sehr steil ist und der Brechungsindex sich sehr früh schon dem Grenzwert nähert. Vor allem die Werte für die Kinetikparameter  $K_{Poly}$  und  $K_{JMAK}$  bei

20 mW/cm<sup>2</sup> ähneln sich dabei sehr. Da sich gleichzeitig mit der Reaktionsordnung von  $u = 0,5$  ein signifikant unterschiedlicher Kurvenverlauf ergibt (vgl. Abbildung 7-3 a) und b)), kann mit der Werteverteilung des Bestimmtheitsmaßes für das JMAK-Modell und Poly-Modell davon ausgegangen werden, dass das Poly-Modell den Aushärteverlauf für das Keyence-Material bei 20 mW/cm<sup>2</sup> nicht ideal beschreibt. Insgesamt liegt die angefittete Reaktionsordnung im JMAK-Modell in den meisten Fällen bei  $u = 0,5$ , sodass beim Poly-Modell die feste Reaktionsordnung von  $u = 1$  eine bessere Beschreibung der gemessenen Aushärteverläufe verhindert. Nur bei den Harzen Free und Luxa liegt die Reaktionsordnung nahe 1, sodass bei ähnlicher Kinetikkonstante für das Poly- und JMAK-Modell ein vergleichbarer Kurvenverlauf besteht. Die Ähnlichkeit der Kinetikkonstanten passt auch zum Beispiel in Abbildung 7-4 a). Im Folgenden wird daher überwiegend mit dem JMAK-Modell weitergearbeitet. Mit den Reaktionsordnungen unter 1 ist der maximale Anstieg des Brechungsindex direkt am Anfang, sodass bei Dauerbestrahlung keine anfängliche Zunahme der Polymerisationsrate mit der Umsetzung (Tromsdorff-Effekt) festgestellt werden konnte.

Während sich die Reaktionsordnung bei fast allen Harzen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke quasi nicht ändert, zeigt sich in den Kinetikkonstanten eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Bei höherer Bestrahlungsstärke fallen die Kinetikkonstanten höher aus, sodass hier ein steilerer Brechungsindexanstieg vorliegt.

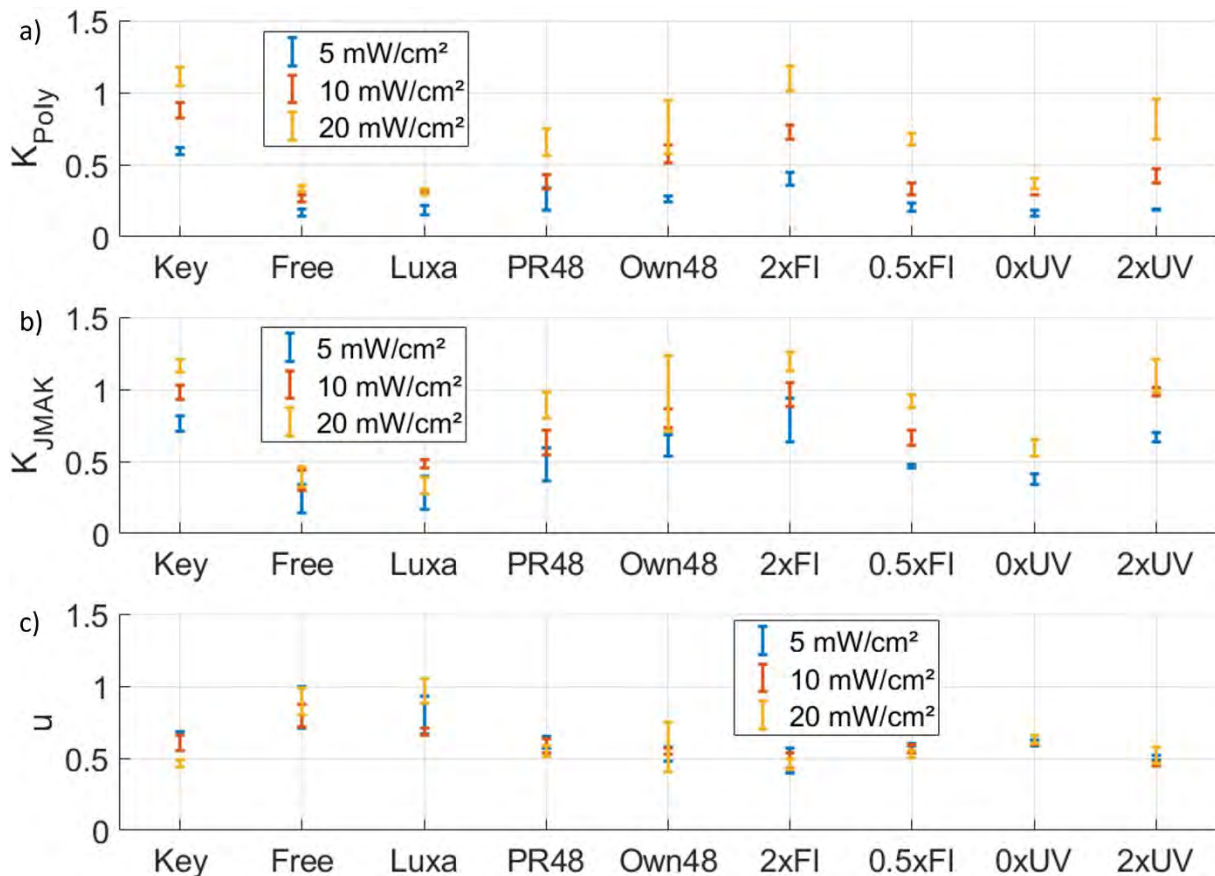


Abbildung 7-5: Analyse der Kinetikparameter  $K_{Poly}$  (a),  $K_{JMAK}$  (b) und der Reaktionsordnung  $u$  (c) für alle getesteten Harze unterteilt nach den Bestrahlungsstärken.

Die Abhängigkeit der Kinetikkonstanten von der Bestrahlungsstärke für die eigenen Harzmischungen ist in Abbildung 7-6 mit Absolutwerten (a) und normiert (b) dargestellt. Es zeigt sich, dass der Zuwachs der Kinetikkonstante von 5 mW/cm<sup>2</sup> auf 10 mW/cm<sup>2</sup> prozentual deutlich größer ist, als von 10 mW/cm<sup>2</sup> auf 20 mW/cm<sup>2</sup>, sodass nicht von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

kann. Die teils großen Fehlerbalken (Fehler bis zu ca. 30%) erschweren die Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich möglicher Gesetzmäßigkeiten.

In Abbildung 7-6 b) sind die Werte für die Kinetikkonstante durch den Wert bei Bestrahlungsstärke 20 mW/cm<sup>2</sup> dividiert. Die Verläufe der Harzvarianten sind unterschiedlich, nur für die Harzvarianten mit Variation im UV-Blockeranteil ist das Verhältnis der Kinetikkonstanten bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken ähnlich, obwohl sich die Absolutwerte stark unterscheiden. In Abbildung 7-6 b) ist, ebenfalls normiert, der Verlauf einer Quadratwurzelfunktion über die Bestrahlungsstärke dargestellt, die sehr gut zur Kurve der Harzvariante 0,5xFl passt.

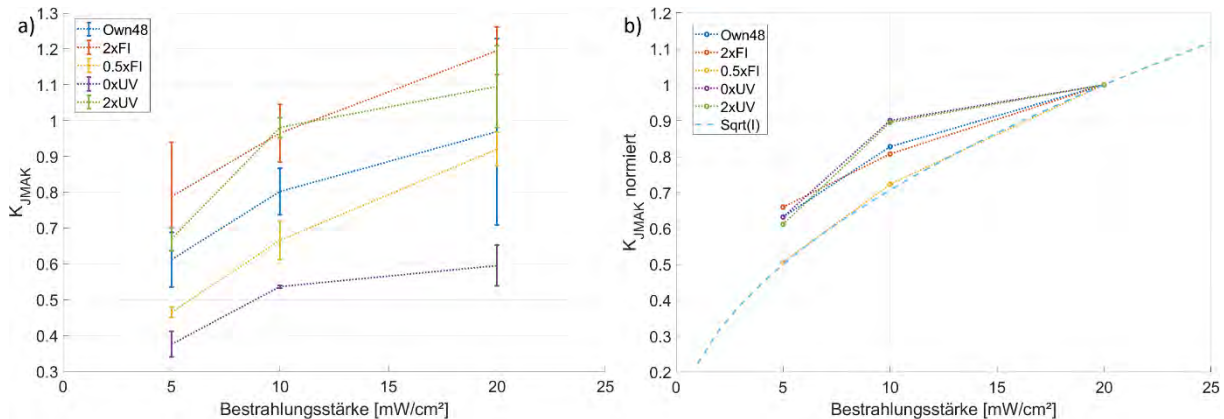


Abbildung 7-6: Abhängigkeit des Kinetikparameters  $K_{JMAK}$  von der Bestrahlungsstärke für die selbstgemischten Harzvarianten. a) zeigt die Absolutwerte, in b) sind die Daten auf den Wert bei 20 mW/cm<sup>2</sup> normiert. b) zeigt zusätzlich den Verlauf einer ebenfalls normierten Quadratwurzelfunktion als mögliche Gesetzmäßigkeit

Statt in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke ist in Abbildung 7-7 die Abhängigkeit der Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$  von dem Faktor der Konzentration der Harzzusätze UV-Blocker (a) und Fotoinitiator (b) zu sehen. Die unterschiedlichen Linientypen erlauben weiterhin eine Trennung der Daten nach der Bestrahlungsstärke. Bis auf bei den Kurven für 5 mW/cm<sup>2</sup> und 20 mW/cm<sup>2</sup> bei der Abhängigkeit der Kinetikkonstante vom UV-Blockeranteil können innerhalb der Fehlerbalken Ausgleichsgeraden für die Datenreihen gefunden werden. Demnach skaliert die Kinetikkonstante bzw. die Aushärtengeschwindigkeit mit dem Anteil der Harzzusätze. Vor allem für die erhöhte Konzentration von UV-Blockern im Harz ist die höhere Aushärtengeschwindigkeit darauf zurückzuführen, dass durch die reduzierte Eindringtiefe die Aushärtung nahe der Prisma-Probe-Grenzfläche stattfindet, wo der Brechungsindex gemessen wird. Für die Fotoinitiatorkonzentration ist die höhere Anzahl an Fotoinitiatoren im Material dafür verantwortlich, dass die Polymerisation an mehr Stellen gleichzeitig startet und so schneller ein hoher Vernetzungsgrad, auch nahe zur Messfläche, erreicht wird.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

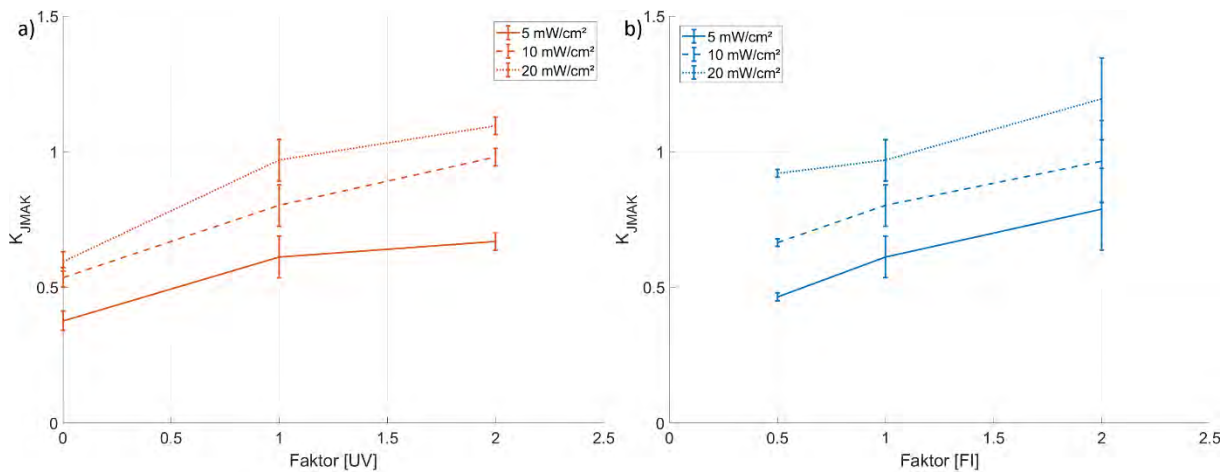


Abbildung 7-7: Abhängigkeit des Kinetikparameters  $K_{JMAK}$  von der Konzentration der Harzzusätze UV-Blocker (a) und Fotoinitiator (b).

### 7.2. Intervallbestrahlung

Statt wie in Abschnitt 7.1 die Aushärtung unter Dauerbestrahlung zu betrachten, wird in diesem Abschnitt die Aushärtung unter mehrfacher, intervallartiger Bestrahlung analysiert. Für die Intervallbestrahlung wird überwiegend nur für eine Sekunde die UV-LED im Projektor angeschaltet - mit unterschiedlicher Wartezeit (20 s oder 60 s) zwischen zwei Bestrahlungszyklen. Vereinzelt getestet wurde eine Bestrahlungsdauer von nur 0,5 Sekunden realisiert mit fester Wartezeit von 20 Sekunden. Abbildung 7-8 zeigt die Zusammenfassungsbilder für verschiedene Messungen in gleicher Skalierung. Über die Breite der Bilder kann entsprechend die Messdauer für die Bilder verglichen werden. Kurze Bestrahlung (b) oder niedrige Bestrahlungsstärken (c) und lange Wartezeiten (d), sorgen für eine deutlich Zunahme der Messdauer. Die zum Vergleich ebenfalls gezeigte Aushärtung unter Dauerbestrahlung in Abbildung 7-8 e) zeigt eine deutlich schnellere Brechungsindexentwicklung. Außerdem sind in den Bildern mit Intervallbestrahlung (a- d) deutliche Stufen erkennbar.

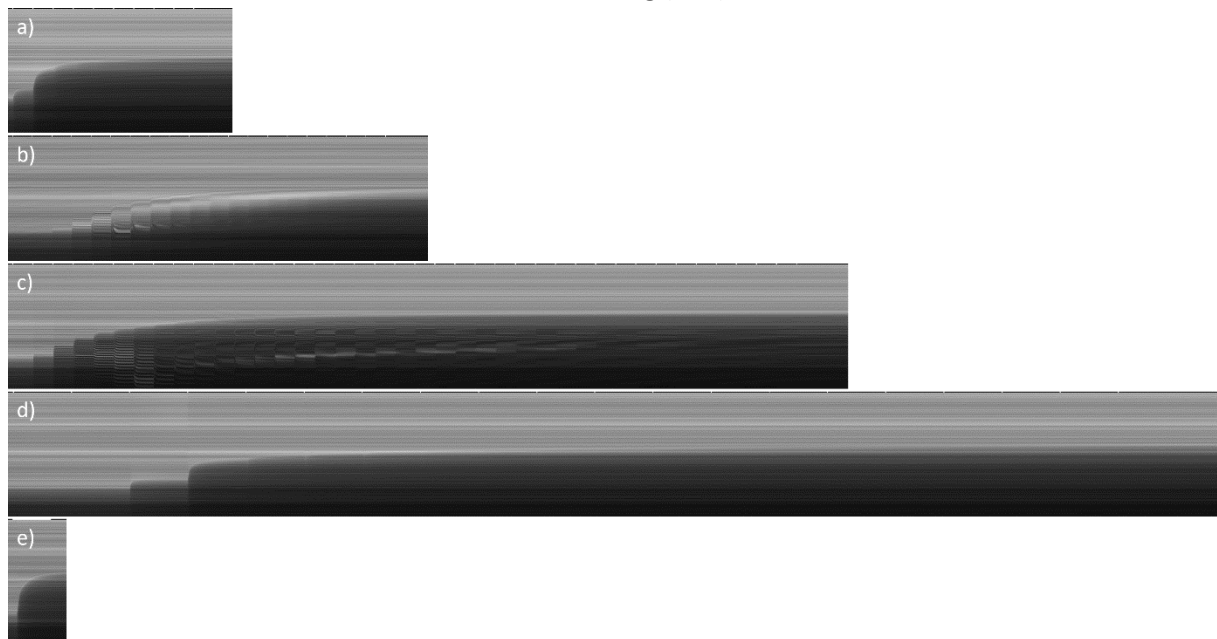


Abbildung 7-8: Vergleich der gleichskalierten Zusammenfassungsbilder für verschiedene Bestrahlungsparameter: a) luxa, Intervall 20 s, 20 mW/cm²; b) 0,5xFI, Intervall 0,5 s, 20 mW/cm²; c) 2xUV, 20 s, 5 mW/cm²; d) 0xUV, Intervall 60 s, 10 mW/cm²; e) Intervall 0 s (cw), 20 mW/cm²

Für die in Abbildung 7-8 gezeigten Bilder wird über die Auswertung aus der Hell-Dunkel-Kante der Brechungsindex extrahiert. Abbildung 7-9 zeigt die zeitlichen Brechungsindexverläufe bei unterschiedlicher Intervallbestrahlung mit identischer Zuordnung der Buchstaben zu den einzelnen Bildern in Abbildung 7-8. Anders als in Abbildung 7-8 sind in den Diagrammen die Zeitachse auf die Diagrammgröße gestaucht. Die statische Zieldosis von  $200 \text{ mJ/cm}^2$  ergibt unterschiedlich lange Messzeiten. Bei einer Bestrahlungsstärke von  $20 \text{ mW/cm}^2$  und einer Wartezeit von 20 Sekunden zwischen zwei einsekündigen Bestrahlungen wird die Zieldosis bereits bei knapp unter 250 Sekunden erreicht (Abbildung 7-9 a). Alternativ liegt die Gesamtzeit bei nur  $5 \text{ mW/cm}^2$  aber gleicher Wartezeit (20 s) bei ca. 15 Minuten (Abbildung 7-9 c) und für eine Aushärtung bei  $10 \text{ mW/cm}^2$  aber 60 Sekunden Wartezeit zwischen zwei UV-Pulsen bei über 20 Minuten (Abbildung 7-9 d).

Die Verläufe der Aushärtung aller gezeigten Beispiele unterscheiden sich signifikant. Zur Verdeutlichung der Bestrahlungszyklen ist die Brechungsindexentwicklung in farblich unterteilte Segmente eingeteilt, die mit der jeweils kurzen UV-Bestrahlung beginnen und bis zur nächsten UV-Bestrahlung reichen. Bei gleicher Wartezeit von 20 Sekunden entstehen in Abbildung 7-9 c) bei Bestrahlung mit  $5 \text{ mW/cm}^2$  eine Vielzahl kleiner Stufen in der Brechungsindexentwicklung, während in Abbildung 7-9 a) mit  $20 \text{ mW/cm}^2$  in nur 3 Stufen über 80% der gesamten Brechungsindexentwicklung abgedeckt wird. Wie schon im Abschnitt 4.2.7 zur Startverzögerung beschrieben, kann nicht bei jeder kurzen UV-Bestrahlung eine Brechungsindexänderung gemessen werden, was auch in Abbildung 7-9 b) und Abbildung 7-9 d) am Anfang der Fall ist.

Für alle Beispiele werden über den gesamten Verlauf der Messdaten die Modelle Poly und JMAK angefitet und die automatisch ermittelten Kennzahlen angegeben. Die Beispiele zeigen unterschiedliche Fälle, wie die Fits die Messdaten beschreiben. Mit wenigen Sprüngen und dafür jeweils großen Brechungsindexspanne innerhalb eines Sprungs in der Anfangsphase der Aushärtung wird eine hohe Fitqualität in Abbildung 7-9 a) erreicht.

Trotz Stufen wird in Abbildung 7-9 c) der Verlauf sowohl im Poly- als auch JMAK-Modell gut abgebildet mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 > 0,97$ . Mit einer Reaktionsordnung nahe 1 ähneln sich die Kinetikkonstanten wieder sehr. Durch die große Zeitskala (900 Sekunden im Vergleich zu 25 Sekunden in Abbildung 7-4 c) fallen die Kinetikkonstanten sehr klein aus.

Durch den verzögerten Brechungsindexanstieg bei erst der dritten UV-Bestrahlung in Abbildung 7-9 d) ergibt sich im JMAK-Modell eine Reaktionsordnung  $u > 2$ . Mit der hohen Reaktionsordnung liegt die maximale Steigung bei ca. 200 Sekunden, was sich auch im vierten Segment (hellblau) mit der größten Brechungsindexspanne aller Segmente im Aushärteverlauf widerspiegelt. Der angefitete Verlauf nach dem JMAK-Modell erreicht bereits bei 600 Sekunden annähernd den Grenzwert und weicht stark von den Messdaten ab, wo ab etwa 400 Sekunden eine langsame Annäherung an den Grenzwert bis 1200 Sekunden erfolgt.

In Abbildung 7-9 b) endet durch die höhere Bestrahlungsstärke der durch die Messung erfasste Verlauf bereits nach 450 Sekunden trotz nur halbsekündiger Bestrahlung mit 20 Sekunden Wartezeit. Da keine langsame Annäherung an den Grenzwert erfolgt, wo in Abbildung 7-9 d) eine große Abweichung zwischen Fit und Messdaten besteht, wird der sigmoidförmige Verlauf der Messdaten mit dem JMAK-Modell sehr gut abgebildet. Die Reaktionsordnung liegt wieder deutlich über 1, was in einem Wendepunkt bei ca. 150 Sekunden zur Folge hat. Trotz stufenförmigem Verlauf der Messdaten wird ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß von quasi 1 erreicht.

Durch die Reaktionsordnung nahe 2 sind die Kinetikkonstanten sowohl für Abbildung 7-9b) als auch Abbildung 7-9 d) noch einmal deutlich kleiner als bei den Beispielverläufen in Abbildung 7-9 a) und c) mit der Reaktionsordnung nahe 1. Die Fitqualität bzw. das Bestimmtheitsmaß für das Poly-Modell

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

nimmt im Vergleich zum JMAK-Modell bei höherer Reaktionsordnung, bzw. verzögertem Anstieg deutlich ab.

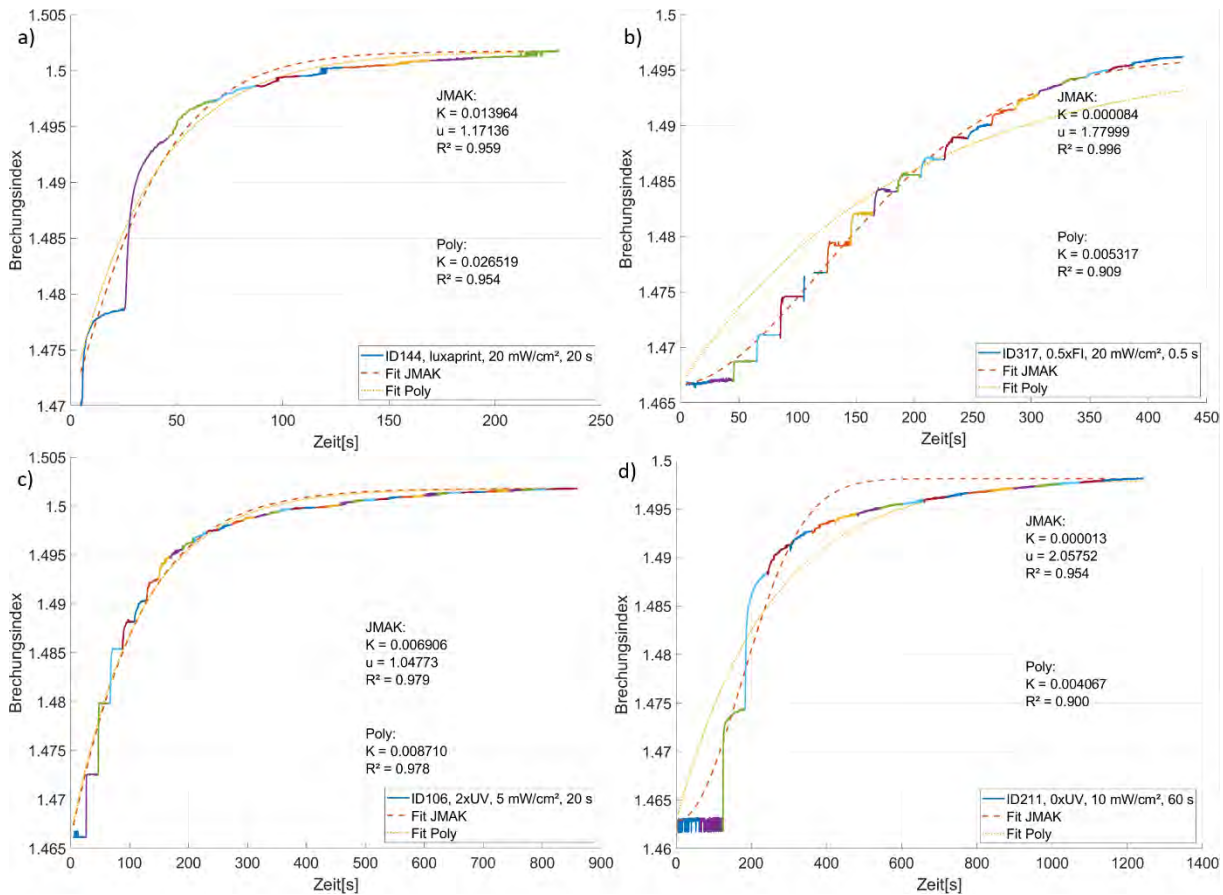


Abbildung 7-9: Beispiele für den zeitaufgelösten Brechungsindexverlauf bei Intervallbestrahlung für unterschiedliche Harze, Bestrahlungsstärke und Wartezeiten zwischen UV-Bestrahlung. Die einzelnen Segmente für jede UV-Bestrahlung sind farblich voneinander getrennt. Zusätzlich sind die Modelle Poly und JMAK an die gesamten Messdaten angefitet mit entsprechenden Parametern im Diagramm angegeben.

Die extrahierten Parameter für den Fit des JMAK-Modells an jeweils die gesamten Messdaten für die selbstgemischten Harze sind in Abbildung 7-10 zu sehen. Die Kinetikkonstante  $K_{\text{JMAK}}$ , Reaktionsordnung  $u$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sind für alle Bestrahlungseinstellungen, also der Kombination aus Bestrahlungsstärke und Intervall angegeben. In den Diagrammen in Abbildung 7-10 ist die Bestrahlungsstärke als Zahl hinter dem Buchstaben I („Irradiance“, in mW/cm²) angegeben. In jedem Diagramm sind bei entsprechender Datenverfügbarkeit drei Wiederholungen für jede Harz-Bestrahlungskombination gezeigt. Die Verbindungslinien zwischen den Daten sind nur zur besseren Nachverfolgung der relativen Abstände zueinander gezeigt und stellen keine Interpolation dar.

Neben den Kinetikparametern für die Intervallbestrahlung sind auch wieder Werte für die Dauerbestrahlung angegeben, die sich von den Werten aus Abbildung 7-5 unterscheiden. Zwar wurde für die Kinetikparameter in Abbildung 7-10 der gleiche Fit nach dem JMAK-Modell eingesetzt, jedoch mit unterschiedlichem Startpunkt in den Daten für den Fit. Da bei der Intervallbestrahlung teilweise der Brechungsindexanstieg erst nach mehreren Bestrahlungszyklen einsetzt, wurde hier der Fit auf die Messdaten ab Beginn der ersten UV-Bestrahlung angewendet, statt erst auf die Daten nach dem ersten Brechungsindexanstieg wie in Abbildung 7-5. Dadurch sorgt die Startverzögerung zwischen Beginn der UV-Bestrahlung und Brechungsindexanstieg (siehe auch Abschnitt 4.2.7, S. 69) vor allem bei niedrigen Bestrahlungsstärke für höhere Reaktionsordnungen.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Für alle Harze sind bei der Kinetikkonstante ( $K_{JMAK}$ , blaue Kurven) ähnliche Muster aus je 3 Datenpunkten erkennbar. Für jedes Intervall steigt  $K_{JMAK}$  mit der Bestrahlungsstärke an. Vereinzelt kommt es auch zu Abweichungen vom Muster (bspw. 2xFl bei I10, 20s), wo aber ein fehlendes Bestimmtheitsmaß auf einen ungültigen Fit hinweist. Mit längerer Wartezeit bei der Intervallbestrahlung fallen tendenziell die Kinetikkonstanten niedriger aus, da mit der Wartezeit zwischen Bestrahlungszyklen die Brechungsindexentwicklung zeitlich deutlich gestreckt wird.

Invers zur Kinetikkonstante liegt für die Reaktionsordnung das Maximum innerhalb eines Intervalls bei der niedrigsten Bestrahlungsstärke von  $5 \text{ mW/cm}^2$ . Vor allem für die Harzvarianten 0,5xFl und 0xUV kommt es bei  $5 \text{ mW/cm}^2$  erst nach mehreren Bestrahlungszyklen zu einem Brechungsindexanstieg, sodass mit hoher Reaktionsordnung ein sigmoidförmiger Verlauf die Messdaten am besten beschreibt. Bei entsprechender Datenverfügbarkeit werden bis auf vereinzelte Ausreißer (bspw. Own48, I20, 20 s) bei gleichen Bestrahlungseinstellungen und Harzen ähnliche Fitparameter gefunden.

Im Anhang ist in Abbildung 0-13 die entsprechende Übersicht für die kommerziellen Harze zu sehen. Für Keyence und Freeprint ist innerhalb der unterschiedlichen Intervalle wieder der Anstieg der Kinetikkonstante über die Bestrahlungsstärke ersichtlich. Zusätzlich in Abbildung 0-14 die Daten für alle Harze nach Bestrahlungsart sortiert dargestellt. In der anderen Sortierung ist ersichtlich, dass sich die Kinetikparameter für die Harze für das gleiche Intervall relativ zueinander ähnlich verhalten. Über die Bestrahlungsstärke ist eine Verschiebung der Parameter erkennbar.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

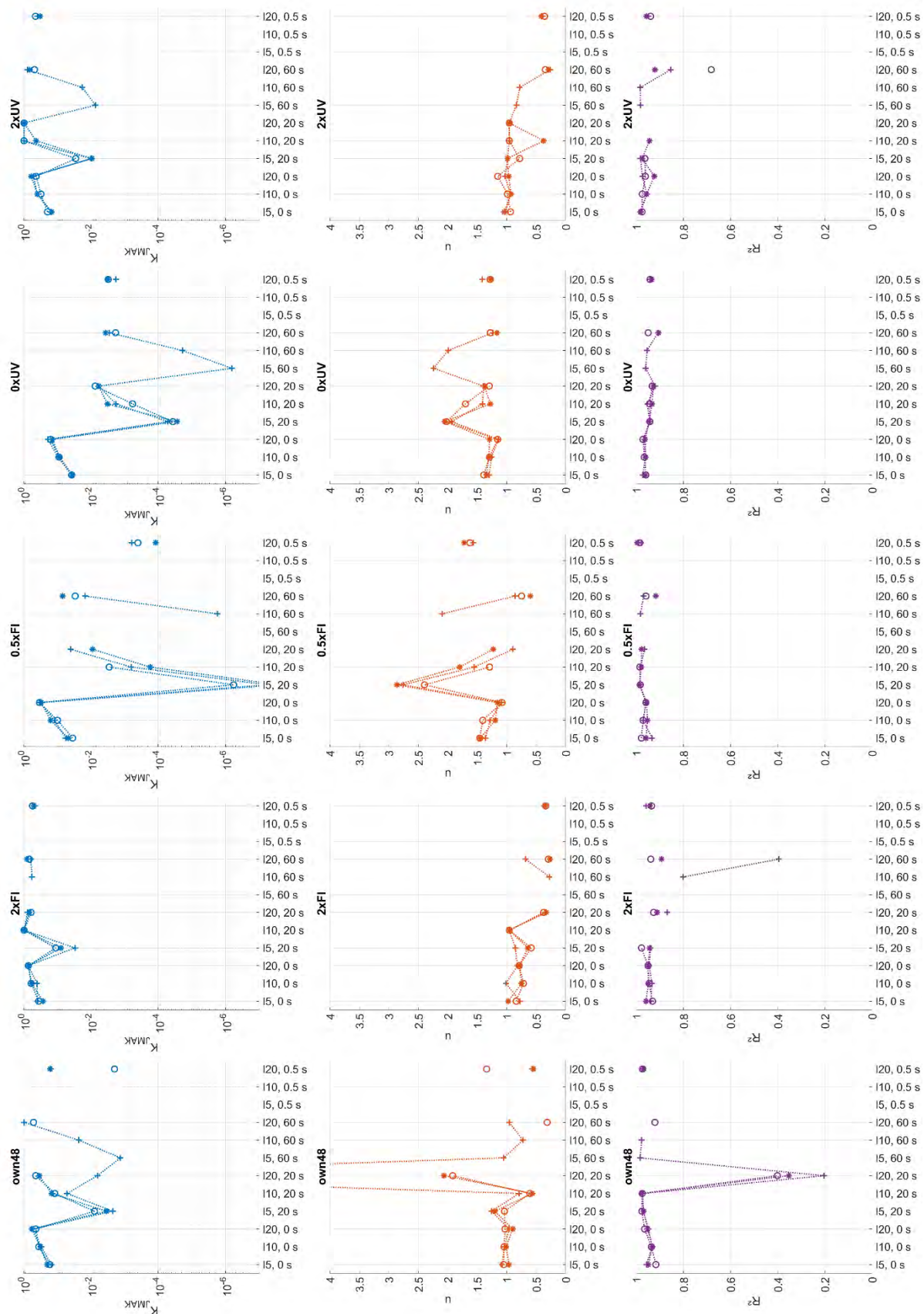


Abbildung 7-10 Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung  $u$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die selbstgemischten Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Harz.

### 7.2.1. Modellierung an Einzelsegmenten.

Alternativ zum Anfitten der Modelle Poly und JMAK zu den gesamten Messdaten kann auch ein segmentweiser Fit erfolgen, um den lagenbasierten 3D-Druckprozess mit intervallmäßiger Bestrahlung zu berücksichtigen. Bei der Intervallbelichtung wird für jede Teilaushärtung ein Verlauf nach den Modellen JMAK oder Poly erwartet, jedoch mit reduzierter Brechungsindexspanne sowie anderen Kinetikparametern. Mit dem in Abbildung 7-9 c) und d) gezeigten verzögerten Brechungsindexanstieg wird hier erwartet, dass in der segmentweisen Modellierung der Tromsdorff-Effekt sichtbar wird, in Form von größeren Anstiegen im Brechungsindex bei späteren Bestrahlungsintervallen statt direkt zu Beginn. Für jedes Segment wurde der Startwert und Endwert und damit die Brechungsindexspanne extrahiert um für den Fit startwertbereinigte, normierte Daten bereitzustellen. Der Startwert, auch Offset genannt, und die Brechungsindexspanne erweitern die Analyseparameter.

Abbildung 7-11 vergleicht mögliche Brechungsindexverläufe bei segmentweisem Fit im Vergleich mit Fits über die gesamte Aushärtung für verschiedene Bestrahlungsszenarien. Zur Erinnerung, das Poly-Modell entspricht dem JMAK-Modell mit Reaktionsordnung  $u = 1$ . Die gepunktete, lilafarbene Kurve zeigt mehrere Stufen über 20 Sekunden mit jeweils abnehmender Kinetikkonstante. In der Legende ist nur die Kinetikkonstante zu Beginn angegeben, die sich logarithmisch über eine Größenordnung hinweg verkleinern. Die Kurve ist dabei aus einzelnen Segmenten zusammengesetzt. Es liegt keine Formel zur Beschreibung des mehrstufigen Anstiegs vor. Ausgehend von Abbildung 7-9 b) und c) wurde im Beispiel die Brechungsindexspanne der zweiten Stufe größer als bei umliegenden Stufen gewählt. Die gelbe Strichpunktlinie ist ein Beispiel für eine zweistufige Aushärtung mit langer Wartezeit (60 s) zwischen den Bestrahlungen. Durch die geringe Stufenanzahl würde das Beispiel für eine hohe Bestrahlungsstärke sprechen, um eine gleichwertige Dosis zu erreichen. Mit geringer Stufenanzahl ist die Beschreibung der gesamten Brechungsindexentwicklung über das Poly- oder JMAK-Modell schwieriger, bzw. zeigt größere Abweichungen. Die gestrichelte, rote Kurve als Gesamtfit mit dem JMAK-Modell mit hoher Reaktionsordnung und dadurch sigmoidförmigem Verlauf erreicht eine gute Übereinstimmung mit dem mehrstufigen Beispiel mit geringer Wartezeit von nur 20 Sekunden (gepunktet, lilafarben). Für das zweistufige Beispiel mit langer Wartezeit (gelbe Strichpunktlinie) ergibt sich ein akzeptabler Gesamtfit über das Poly-Modell, also mit maximaler Steigung zum Zeitpunkt 0 s.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

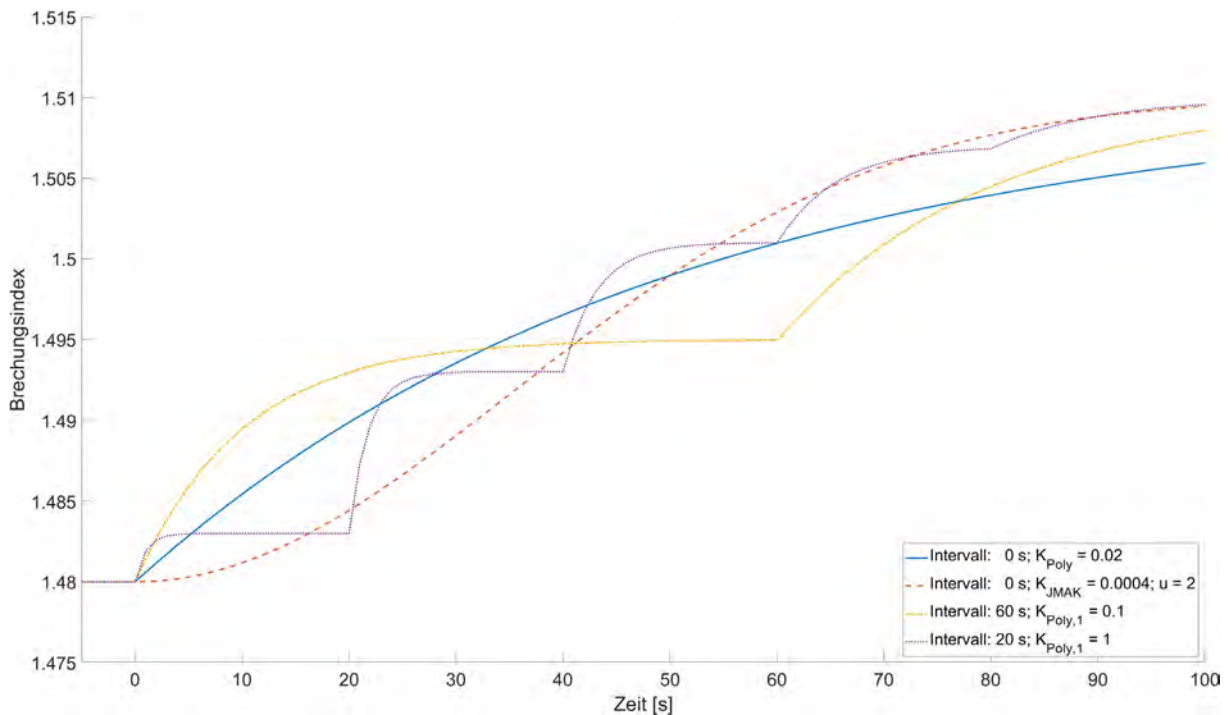


Abbildung 7-11: Beispiele für mögliche Verläufe der Brechungsindexentwicklung bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Die mehrstufigen Verläufe sind segmentweise zusammengesetzt.

### 7.2.2. Anfitten

Wird das segmentweise Anfitten der Modelle Poly und JMAK auf die Messdaten angewendet, zeigt Abbildung 7-12 b) eine vollständige Beschreibung der Messdaten. Der Versatz zwischen den Fit-Kurven und den Messdaten beträgt konstant 0,0005, die zu den Daten addiert wurden, um den Verlauf der zusammengesetzten Fit-Kurven überhaupt sichtbar zu machen. Im Vergleich zum segmentweisen Fit zeigen die Fits Poly und JMAK über die gesamten Daten in Abbildung 7-12 a) nur eine grobe Näherung.

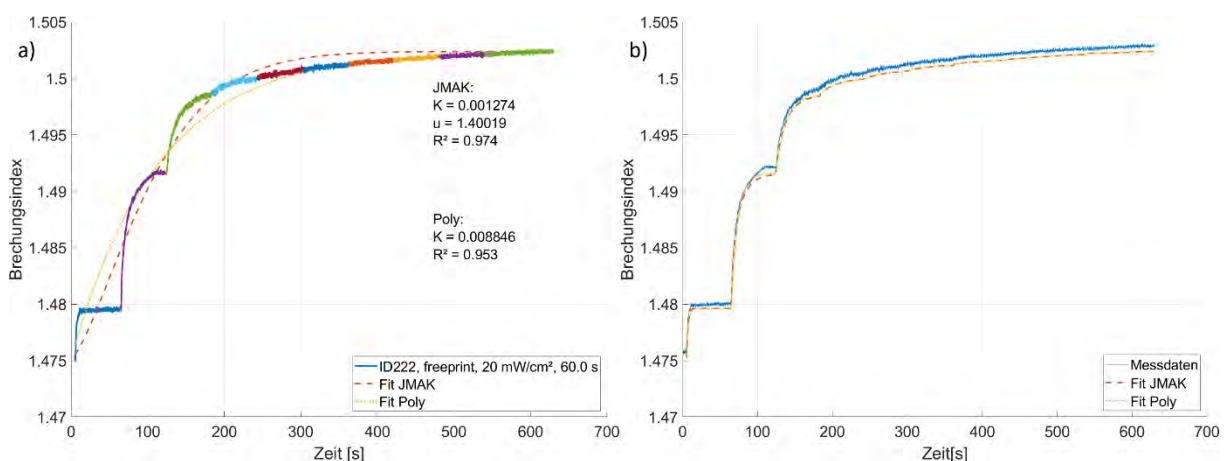


Abbildung 7-12: Fit der Modelle für stufenförmigen Brechungsindexanstieg nach Intervallbestrahlung. a) Fits über den gesamten Zeitraum mit farblich getrennten Segmenten zur Visualisierung; b) segmentweise Fits mit guter Beschreibung der Messdaten.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Abbildung 7-13 zeigt die einzelnen Segmente mit ihren jeweiligen Fits der Modelle JMAK und Poly. Da die Segmente jeweils startwertbereinigt und normiert sind, ist ab Segment 4 deutliches Rauschen der Messdaten zu sehen, da die Brechungsindexspanne mit fortgeschrittener Aushärtung immer geringer wird. Bei gleichbleibendem absolutem Rauschen nimmt in normierter Darstellung das relative Rauschen deutlich zu.

In den ersten drei Segmenten (erste Zeile in Abbildung 7-13) sind deutliche Brechungsindexanstiege erkennbar, die über die Modelle JMAK und Poly mit Bestimmtheitsmaßen von über  $R^2 > 0,9$  gut abgebildet werden. Für die folgenden Segmente ( $>4$ ) nimmt das Bestimmtheitsmaß deutlich ab, was durch den großen Rauschanteil erklärt werden kann. Insgesamt nehmen die Kinetikkonstanten sowohl für JMAK als auch Poly für die späteren Segmente ab. Während die Reaktionsordnung im JMAK-Modell über fast alle Segmente hinweg um  $u = 1$  schwankt, ergibt sich für das letzte Segment (#9) eine Reaktionsordnung von  $u > 2$ . Durch das Rauschen ist keine Eindeutigkeit des Messsignals gegeben, sodass der Wert angezweifelt wird.

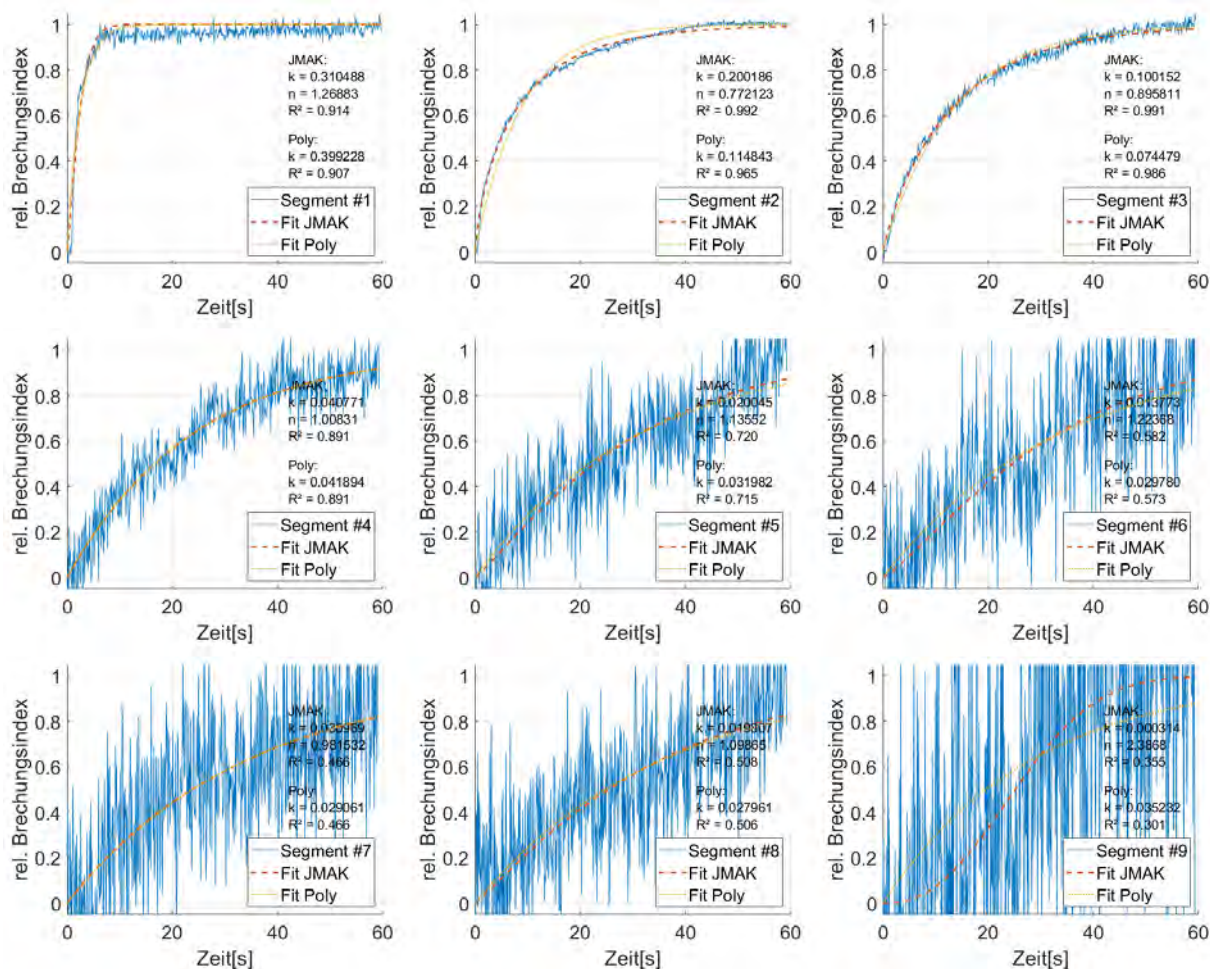


Abbildung 7-13: Übersicht über die einzelnen Segmente der intervallbasierten Aushärtung von Freeprint bei 20 mW/cm<sup>2</sup> mit 60 s Wartezeit (ID222, vgl. Abbildung 7-12).

Für die einzelnen Segmente können verschiedene Kennzahlen extrahiert werden. Abbildung 7-14 zeigt segmentweise den Startwert und die Spanne für die jeweilige Brechungsindexentwicklung (a) sowie die Kinetikkonstanten inklusive Reaktionsordnung (b) für jeden Segmentfit für die beiden Modelle JMAK und Poly. Der Verlauf der Startwerte ergibt einen stark reduzierten Verlauf des Brechungsindex, der später bezogen auf die Dosis näher behandelt wird (Abschnitt 7.3). Der Verlauf der Spanne, also der Differenz zwischen Start- und Endwert des Brechungsindex des Segments,

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

entspricht der Steigung des Brechungsindexverlaufs bzw. kann als grobe Näherung der Polymerisationsrate verstanden werden. Die anfängliche Erhöhung der Polymerisationsrate mit anschließendem Abfall bis zur Annäherung an den Maximalwert kann als Indiz für den erwähnten Tromsdorff-Effekt verstanden werden.

Statt einem Maximum für Segment 2 oder 3 bzw. etwas fortgeschrittener Umsetzung des Harzes fällt der Wert der Kinetikkonstanten in Abbildung 7-14 b) von Segment zu Segment ab. Die Polymerisationsreaktionen werden demnach träger und nähern sich langsamer dem jeweiligen Maximalwert an, obwohl für das zweite Segment eine größere Brechungsindexänderung überwunden wird. Als letzte Kennzahl zur Beschreibung der Aushärtekinetik ist in Abbildung 7-14 b) die Ordnung des JMAK-Modells überlagert. Für 8 der 10 Segmente schwankt die Reaktionsordnung um den Wert  $u = 1$ , sodass sich das JMAK-Modell nicht vom Poly-Modell unterscheidet. Das zeigt sich auch in den Kinetikkonstanten für die beiden Modelle, die sehr ähnlich verlaufen. Für die letzten beiden Segmente 9 und 10, wo laut Abbildung 7-14 a) quasi keine Brechungsindexänderung mehr stattfindet, steigt die Reaktionsordnung stark an. Durch die geringe Änderung dominiert in den letzten beiden Segmenten 9 und 10 das Rauschen, sodass der Fit kein plausibles Ergebnis erzeugt. Das zeigt sich auch im Bestimmtheitsmaß, dass nur für die ersten vier Segmente, in denen der Brechungsindex signifikant ansteigt, bei  $R^2 > 0,9$  liegt. Je geringer die Änderung des Brechungsindex innerhalb eines Segments, desto schlechter bildet der Modellfit die Messdaten ab.

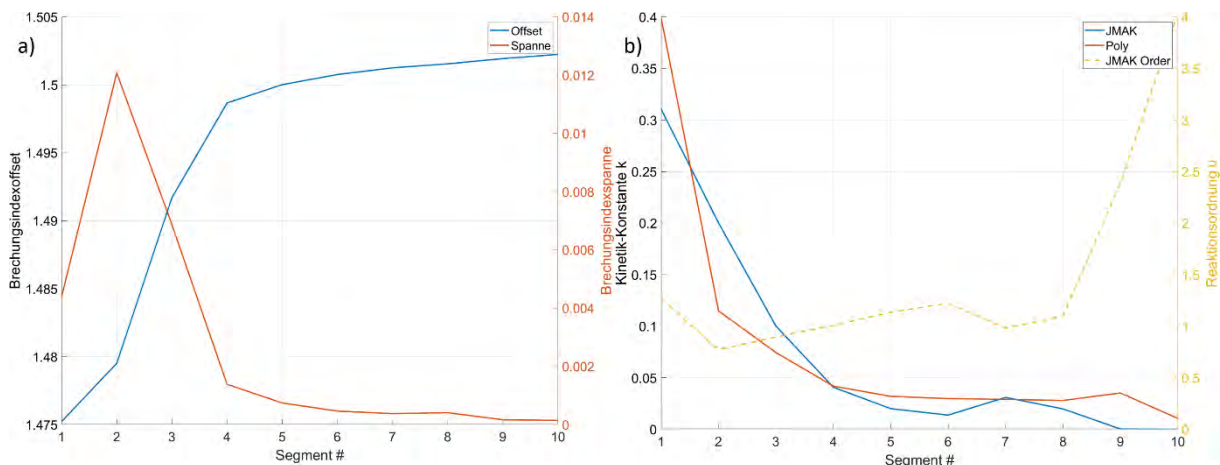


Abbildung 7-14: Verlauf der Kennzahlen für die einzelnen Segmente des stufenförmigen Brechungsindexanstiegs nach Intervallbestrahlung. a) Startwert (Offset) des Brechungsindex und Differenz (Spanne) des Start- und Endwerts des Brechungsindex im jeweiligen Segment; b) Verlauf der Kinetikkonstanten als Ergebnis der Modellfits für die einzelnen Segmente.

Abbildung 7-15 vergleicht die segmentweise Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante OxUV und Intervall 20 s für die drei Bestrahlungsstärken 5 mW/cm<sup>2</sup>, 10 mW/cm<sup>2</sup> und 20 mW/cm<sup>2</sup>. Für jede Bestrahlungsstärke sind zwei Diagrammarten dargestellt. Abbildung 7-15 a), c) und e) betrachten den Brechungsindex und erlauben die Analyse der Startwerte des Brechungsindex für jeden Bestrahlungszyklus („Brechungsindexoffset“) und der Brechungsindexspanne. In Abbildung 7-15 b), d) und f) sind für die Betrachtung der Kinetikparameter der Verlauf der Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$  und der Reaktionsordnung  $u$  zu sehen. Während farblich zu den unterschiedlichen Y-Achsen zugeordnet die Daten der Einzelmessungen dargestellt sind, zeigen die schwarzen Kurven mit unterschiedlicher Linienart die Mittelwerte der Einzelmessungen an. Vor allem für die Kinetikparameter muss durch die teils stark voneinander abweichenden Kurven für die Wiederholung der Aushärtung bei gleichen Einstellungen die Datenqualität bei der Auswertung berücksichtigt werden. Für einen einfachen visuellen Vergleich sind die Achsen für die zwei Diagrammarten jeweils gleich skaliert, sodass für die

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

niedrigste Bestrahlungsstärke die Segmente 21 – 40 nicht dargestellt sind. Umgekehrt ist die Messung bei der höchsten Bestrahlungsstärke nach 10 Segmenten abgeschlossen.

Mit zunehmender Bestrahlungsstärke findet der Brechungsindexanstieg früher statt. Das Maximum in der Brechungsindexspanne pro Bestrahlungszyklus bzw. Segment als Indiz für die Polymerisationsrate nimmt mit zunehmender Bestrahlungsstärke zu, sodass die Aushärtung bei intensiverer UV-Strahlung schneller abläuft. Für die Kinetikparameter zeigt sich wieder, dass nur in den Segmenten mit signifikanter Brechungsindexänderung plausible und stabile Werte für die Kinetikkonstante und die Reaktionsordnung gefunden werden. Vergleicht man die Segmente ab dem Maximum in der Brechungsindexspanne (Segment 6 für 5 mW/cm<sup>2</sup> (Abbildung 7-15 a, b), Segment 3 für 10 mW/cm<sup>2</sup> (Abbildung 7-15 c, d), Segment 2 für 20 mW/cm<sup>2</sup> (Abbildung 7-15 e, f)) kommt es bei der gewählten Skalierung zu einem Kreuzen der Kurven für  $K_{JMAK}$  und  $u$ . Wie die roten Pfeile jeweils zeigen, liegt der Kreuzungspunkt (Pfeilspitze) für höhere Bestrahlungsstärken näher dem Startsegment (Pfeilende), sodass sich die schnellere Aushärtung auch in den Kinetikparametern zeigt. In Hinblick auf die modellierten Kurvenverläufe aus Abbildung 7-3 zeigt sich zu Beginn der Aushärtung durch eine große Kinetikkonstante und Reaktionsordnung nahe 1 ein steiler Aushärteverlauf. Bei fortgeschrittener Aushärtung mit nur noch geringem Brechungsindexanstieg innerhalb eines Bestrahlungszyklus steigt die Reaktionsordnung an, um mit einem flachen sigmoidähnlichen Verlauf die Messdaten zu beschreiben.

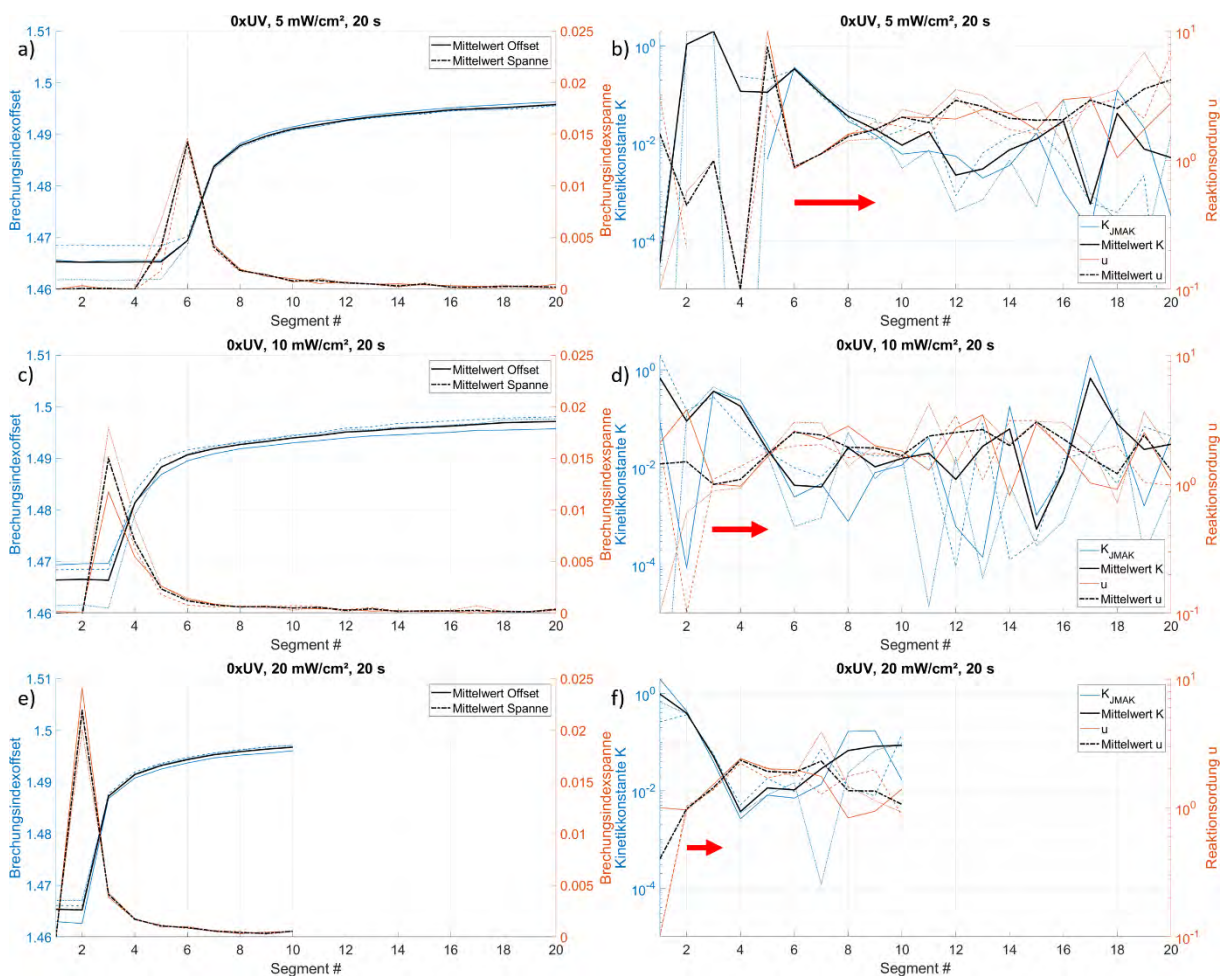


Abbildung 7-15: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$  und  $u$ ) pro Segment für die Harzvariante 0xUV und Intervall 20 s in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Analog zur Abhängigkeit des Aushärteverhaltens eines Harzes bei gleichem Intervall aber unterschiedlicher Bestrahlungsstärke in Abbildung 7-15 zeigt Abbildung 7-16 die Abhängigkeit des Aushärteverhaltens eines Harzes (2xFI) bei den unterschiedlichen Intervallen 0,5 s, 20 s und 60 s aber im Gegenzug gleicher Bestrahlungsstärke ( $20 \text{ mW/cm}^2$ ). Zur Erinnerung, das Intervall 0,5 s gibt die Bestrahlungsdauer von einer halben Sekunde an mit einer Wartezeit von 20 s zwischen zwei Bestrahlungen, während die Intervalle 20 s und 60 s die Wartezeit angeben zwischen jeweils einsekündigen Bestrahlungen.

Anders als für die Harzvariante 0xUV aus Abbildung 7-15 ist bei der Harzvariante 2xFI direkt bei der ersten Bestrahlung ein deutlicher Brechungsindexanstieg messbar. Der Vergleich der drei Intervalle zeigt, dass die kürzere Bestrahlung im ersten Segment die geringste Brechungsindexspanne zur Folge hat. Da sowohl für das Intervall 20 s als auch das Intervall 60 s für je 1 Sekunde bestrahlt wird, lässt sich aus der geringfügig höheren Brechungsindexspanne für das Intervall 60 s schließen, dass während der längeren Wartezeit gegenüber dem Intervall 20 s der Brechungsindex weiter ansteigt.

In den Kinetikparametern ist trotz erneuter Kreuzung für die meisten Daten keine Abhängigkeit vom Intervall erkennbar.

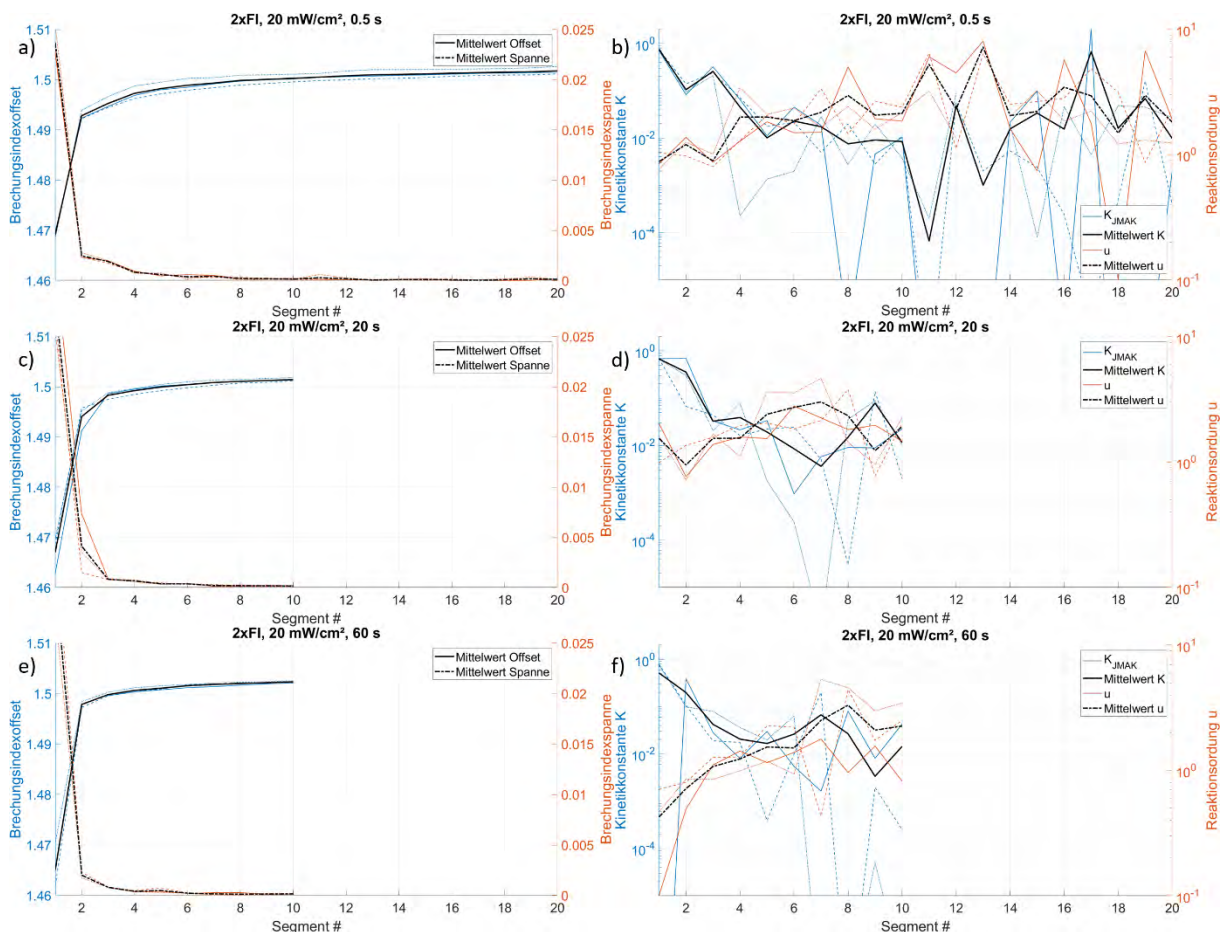


Abbildung 7-16: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$  und  $u$ ) pro Segment für die Harzvariante 2xFI und Bestrahlungsstärke  $20 \text{ mW/cm}^2$  in Abhängigkeit vom Intervall.

Als letzte Analyse der segmentweisen Brechungsindexentwicklung werden in Abbildung 7-17 die drei Harzvarianten 0,5xFI, Own48 und 2xFI mit unterschiedlicher Fotoinitiatorkonzentration verglichen. Bestrahlt wurde in jedem Segment mit  $20 \text{ mW/cm}^2$  für 1 Sekunde mit 20 Sekunden Wartezeit.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Die Harzvariante 0,5xFl mit halbiertem Fotoinitiatorkonzentration hat ihr Maximum in der Brechungsindexspanne bzw. Polymerisationsrate im zweiten Bestrahlungszyklus bzw. Segment. Own48 und 2xFl unterscheiden sich in der Betrachtung des Brechungsindex nicht, weisen jedoch unterschiedliche Verläufe der Kinetikparameter über die Segmente auf. So kommt es für das Harz 2xFl deutlich früher zum Kreuzen der Kurven für  $K_{JMAK}$  und  $u$ , was als Indiz für die letzte asymptotische Annäherung an den maximal erreichbaren Brechungsindex gesehen werden kann. Die Kinetikparameter für 0,5xFl zeigen keinen Kreuzungspunkt und insgesamt liegen die Werte für die Kinetikkonstante etwas höher als bei den Harzvarianten mit höherer Fotoinitiatorkonzentration, sodass sich die Skalierung der Aushärtegeschwindigkeit mit der Fotoinitiatorkonzentration bestätigt.

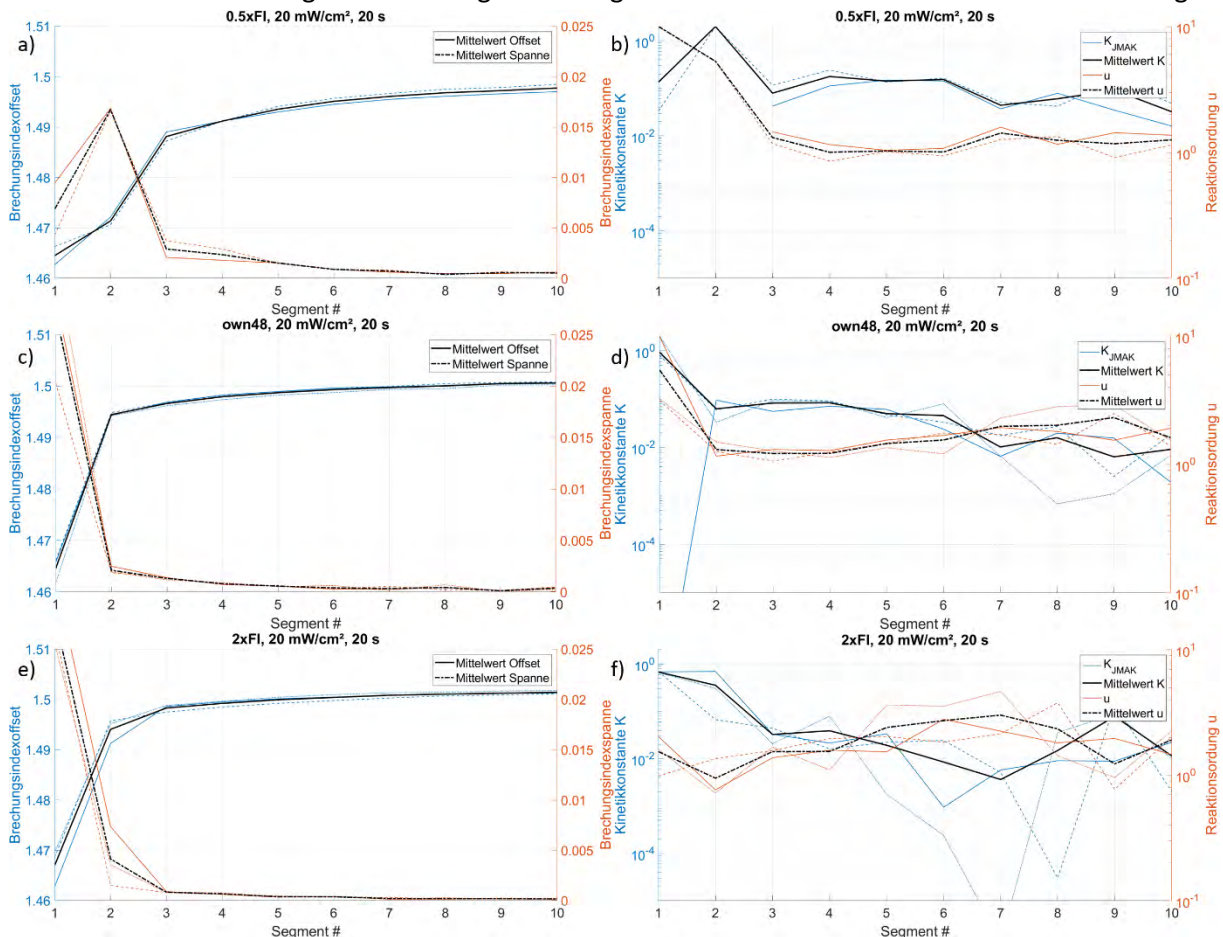


Abbildung 7-17: Vergleich der Brechungsindexentwicklung (Offset und Spanne) sowie Fitparameter ( $K_{JMAK}$  und  $u$ ) pro Segment für die Bestrahlungsstärke  $20 \text{ mW/cm}^2$  und Intervall  $20 \text{ s}$  für die Harzvarianten 0,5xFl, Own48 und 2xFl (Variation Fotoinitiatoranteil)

### 7.3. Dosisbezogene Brechungsindexentwicklung

In der Literatur wird die Polymerisation überwiegend zeitbezogen analysiert, d.h. dass der Aushärtegrad in Bezug zur verstrichenen Zeit gesetzt wird. Bei Dauerbestrahlung oder für die einzelne Bestrahlung ist das dahingehend vorteilhaft, dass die zeitliche Betrachtung auch die Dunkelaushärtung, also die Fortsetzung der Vernetzung nach Bestrahlungsende, abgedeckt.

Statt zeitaufgelöst kann die Brechungsindexentwicklung durch die Zeitzuordnung der Dosis auch auf die Dosis bezogen werden. Abbildung 7-18 zeigt die Brechungsindexentwicklung bei Dauerbestrahlung für die eigenen Harzmischungen Own48 als Referenz sowie 0,5xFl, 0xUV, 2xFl und 2xUV als Harzvarianten aufgetragen über die Dosis. Anders als bei den kommerziellen Harzen (vgl. Abbildung

7-2) liegen hier bis auf bei den Konzentrationen der Zusätze Fotoinitiator und UV-Aufheller von den Harzbestandteilen her identische Materialien vor, sodass der Startwert der Brechungsindexentwicklung sehr ähnlich ist (vgl. auch Tabelle 4-5). Das wichtigste Merkmal der dosisabhängigen Brechungsindexentwicklung ist der senkrechte Anstieg der Kurven bei der maximalen Dosis. Wie schon beim zeitabhängigen Brechungsindexverlauf in Abbildung 7-2 darauf hingewiesen, setzt sich die Aushärtung nach abgeschlossener UV-Bestrahlung fort. Die Brechungsindexzunahme ohne weiteren Energieeintrag ins Harz sorgt für den senkrechten Verlauf der Daten.

Bzgl. den Harzvarianten zeigt sich in Abbildung 7-18, dass die Harzvarianten mit reduzierten Zusatzkonzentrationen einen verspäteten Anstieg des Brechungsindex haben und auch nur einen geringeren Brechungsindex nach der Aushärtung erreichen. Die Harzvariante mit doppelt so hoher Fotoinitiatorkonzentration zeigt den schnellsten Anstieg und am Ende den höchsten Brechungsindexwert.

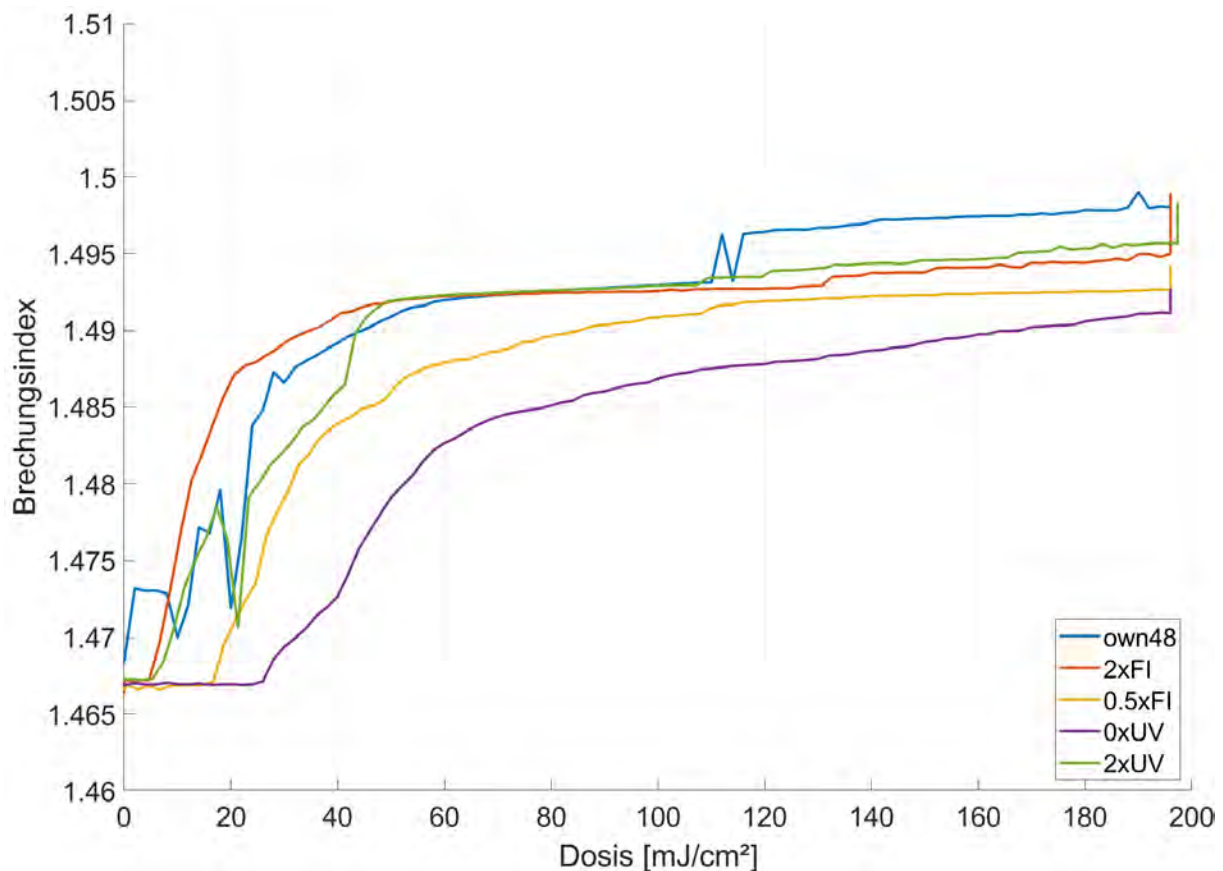


Abbildung 7-18: Dosisaufgelöste Brechungsindexentwicklung für eigene Harzmischungen.

Abbildung 7-19 vergleicht den Brechungsindexverlauf für das Harz Detax Freeprint bei verschiedenen Bestrahlungsstärken. Die Dosis in gepunkteter Darstellung ist den Brechungsindexdaten mit durchgezogener Linie farblich zugeordnet. Die Dosis ist auf der rechten Skala aufgetragen.

In der zeitlichen Betrachtung in Abbildung 7-19 a) mit überlagerter Dosis zeigt sich, dass bei höherer Bestrahlungsstärke die Dosis schneller den Zielwert von 200 mJ/cm² und damit auch der Brechungsindex sein Maximum erreicht. Im gezeigten Beispiel erreicht die Aushärtung bei geringer Bestrahlungsstärke von 5 mW/cm² den höchsten Brechungsindex. Nach Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18 ist keine zuverlässige Aussage über einen tatsächlich unterschiedlichen maximalen Brechungsindex in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke möglich. Beachtet werden muss hier auch, dass zwar die gleiche Dosis ins Material eingebracht wird aber die Zeitspanne für die Aushärtung bzw.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

die Brechungsindexmessung unterschiedlich lang ist. Durch die hohe Anzahl Versuche wurde die Brechungsindexmessung immer mit gleichem Zeitpuffer von ca. 15 Sekunden nach abgeschlossener Bestrahlung beendet. Werden die Brechungsindexverläufe für das Harz Detax Freeprint bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken dosisaufgelöst verglichen, wie in Abbildung 7-19 b) dargestellt, fällt auf, dass die Zunahme des Brechungsindexes mit abnehmender Bestrahlungsstärke schneller erfolgt. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass für die Aushärtung bei geringerer Bestrahlungsstärke mehr Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Dosis zur Verfügung steht. Durch die Dauerbestrahlung liegt für die einzelnen Datenpunkte in der Brechungsindexentwicklung keine statische Dosis vor, sodass für die jeweilige Dosis kein eingeschwungener Zustand besteht. Die Kurve für 20 mW/cm<sup>2</sup> zeigt am Ende der Aushärtung den größten Brechungsindexanstieg bei statischer Dosis von 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass während der Aushärtung der maximal erreichbare Brechungsindex für die einzelne Zwischendosen deutlich höher ausfällt und damit alle Kurven wieder ähnliche Werte erreichen.

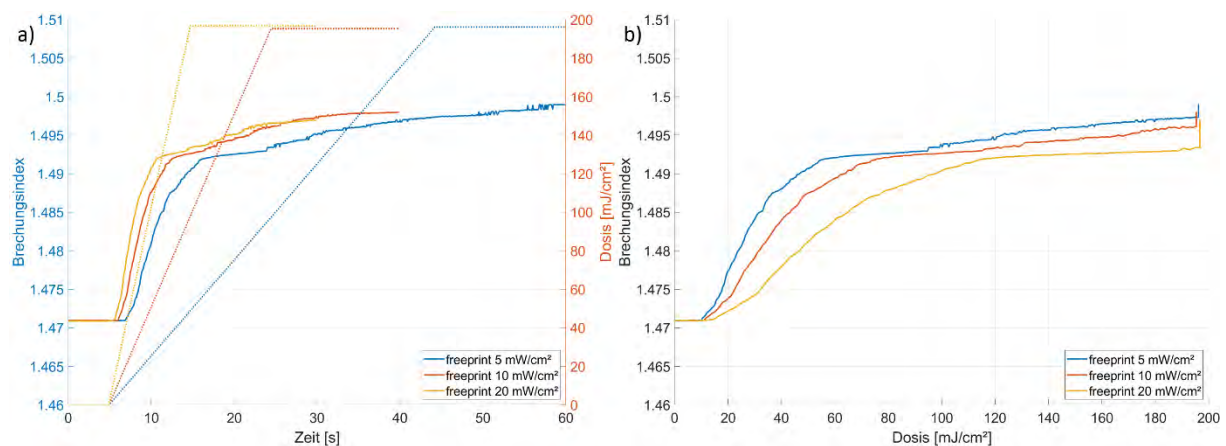


Abbildung 7-19: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für Detax Freeprint bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken bezogen auf die Zeit (a) mit überlagerter Dosis oder bezogen auf die Dosis (b).

Wie zuvor (vgl. Abbildung 7-14 ff) kann statt dem Absolutwert des Brechungsindexes durch Subtraktion des Startwerts von allen Datenpunkten auch die relative Brechungsindexänderung analysiert werden. Abbildung 7-20 vergleicht die relative Brechungsindexänderung für die Harzvariante OxUV für verschiedene Intervalle bei zeitlichem Bezug (a) und bezogen auf die Dosis (b).

Abbildung 7-20 a) zeigt wieder die zeitaufgelöste Betrachtung der Brechungsindexentwicklung mit den durchgezogenen Linien und der Dosis mit den farblich zugeordneten, gepunkteten Linien. Die Intervalle sind deutlich an den gestuften Linien für die Dosiszunahme erkennbar. Vom Intervall „0,5 s“ mit halbsekündiger Bestrahlung abgesehen, kann aus der Stufenanzahl der Intervalle mit einsekündigen UV-Bestrahlung auf die Bestrahlungsstärke geschlossen werden. Im gezeigten Beispiel ergeben 10 Stufen bei 200 mJ/cm<sup>2</sup> Gesamtdosis eine Bestrahlungsstärke von 20 mW/cm<sup>2</sup>. Die zeitlich aufgelöste Brechungsindexentwicklung ist am Anfang der Aushärtung analog zur Intervallbestrahlung gestuft. Für jedes Intervall findet ein beschränktes Wachstum statt. Bei den Intervallen „20 s“ und „0,5 s“ mit Wartezeiten von 20 Sekunden setzt die nächste Aushärtung schon ein, bevor ein konstanter Wert im beschränkten Wachstum erreicht wurde. Durch die große Zeitspanne für die Aushärtung mit Intervall 60 Sekunden sind die restlichen Kurven stark gestaucht, sodass nur ein grober Vergleich möglich ist.

Abbildung 7-20 b) zeigt für die gleichen Daten die relative Brechungsindexentwicklung bezogen auf die Dosis. Statt aufgefächerter Kurven sind zwei Hauptpfade sichtbar, nämlich einmal die Kurve für das Intervall mit 0 Sekunden Wartezeit, d.h. Dauerbestrahlung und die Kurven für die Bestrahlung mit

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Unterbrechungen. Der Verlauf für das Intervall „0,5 s“ (lila) weicht durch die doppelt so häufige, aber nur halb so lang andauernde Bestrahlung nochmal von den beiden anderen Intervallen „20 s“ und „60 s“ ab. Egal ob 20 Sekunden (orange) oder 60 Sekunden (gelb) zwischen den einsekündigen UV-Blitzen gewartet wird, verläuft die relative Brechungsindexzunahme sehr ähnlich. Das spricht dafür, dass für eine bestimmte Dosis ein bestimmter Brechungsindex erreicht wird. Es hängt aber davon ab, wie die Dosis erreicht wird. Für die Dauerbestrahlung ist am Ende der Kurve wieder der senkrechte Anstieg zu sehen, sodass sich hier die Aushärtung wieder nach abgeschlossener Bestrahlung fortsetzt. Dass die Kurve für die Dauerbestrahlung unterhalb der Kurven für die Intervallbestrahlung verläuft, spricht dafür, dass die Aushärtung dem Dosisanstieg nicht hinterherkommt.

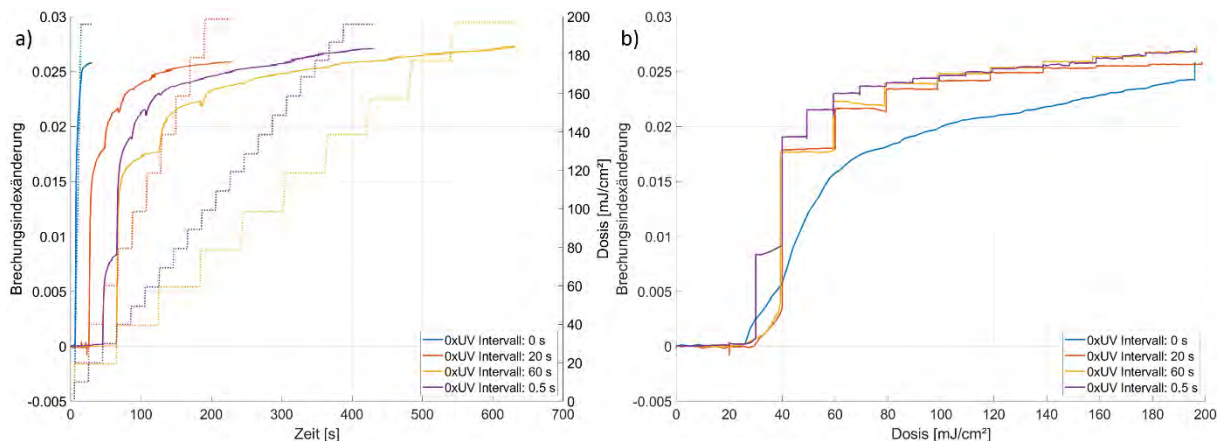


Abbildung 7-20: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 0xUV bei unterschiedlichen Intervallen bezogen auf die Zeit (a) mit überlagelter Dosis oder bezogen auf die Dosis (b).

Extrahiert man aus den Stufen in Abbildung 7-20 den jeweils letzten Brechungsindexwert vor der nächsten Bestrahlung und trägt die Werte über der Dosis auf, erhält man ein stark reduziertes Diagramm wie in Abbildung 7-21 gezeigt. Durch die stark reduzierte Datendichte wird auf eine lineare Interpolation verzichtet. Die gezeigten Datenpunkte sind überwiegend, bzw. bei entsprechender Datenverfügbarkeit Mittelwerte aus 3 Durchläufen mit gleichen Parametern. Als ID ist daher nicht die einzelne Messung, sondern der Parametersatz gemeint.

Für alle Intervalle liegen die reduzierten Daten sehr dicht beieinander und zeigen, dass über mehrere Versuche hinweg, bei einer Dosis ein bestimmter Brechungsindexwert erreicht wird. Mit nur den Endwerten des Brechungsindex nach der jeweiligen Intervallaushärtung und Wartezeit fällt der senkrechte Verlauf des Brechungsindex nach Erreichen der jeweiligen Dosis des Intervalls weg und ergibt die aus der zeitlichen Betrachtung die bekannte Form des beschränkten Wachstums. Für die kontinuierliche Aushärtung sind nur zwei Datenpunkte zu Beginn und am Ende verfügbar, die anders als der Verlauf dazwischen wieder gut zu den anderen Datenpunkten passen. Auffällig ist wieder, dass die Aushärtung scheinbar konsistent über mehrere Daten hinweg erst ab einer Dosis von über 20 mJ/cm² eine messbare Brechungsindexänderung bewirkt und visualisiert die Ergebnisse aus der Analyse der Startverzögerung aus Abschnitt 4.2.7 (S. 69).

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

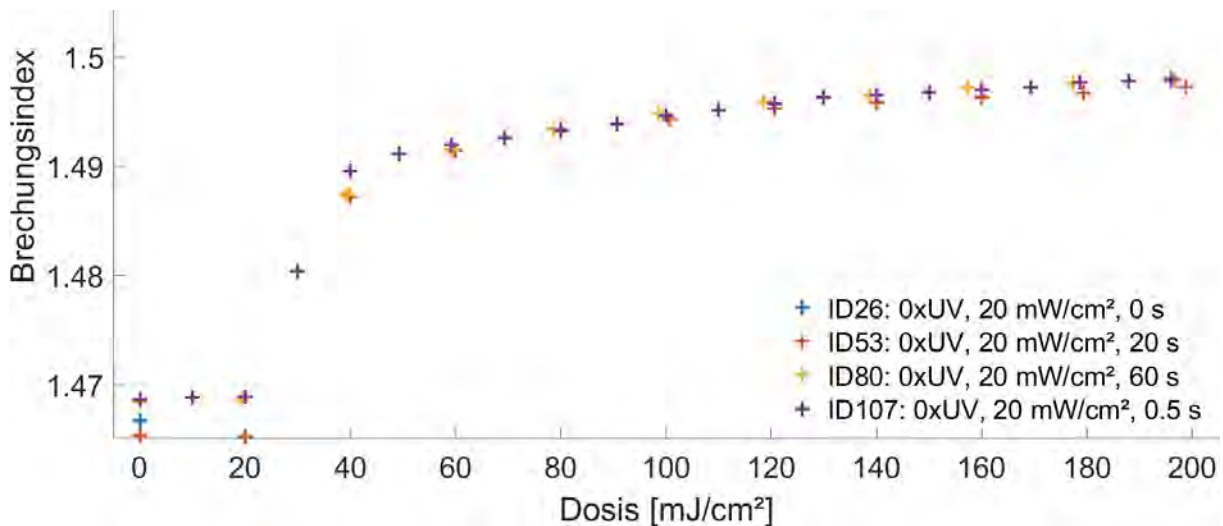


Abbildung 7-21: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 0xUV bei unterschiedlichen Intervallen bezogen auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums.

In Abbildung 7-22 sind die auf die Dosissprünge reduzierten Daten für die Harzvariante 2xFI zu sehen. Neben den Daten für unterschiedliche Intervalle sind hier alle Daten zur Harzvariante, also auch bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken gezeigt. Im Bereich des Übergangs vom anfänglich steilen Brechungsindexanstieg zur langsamen Annäherung an den Maximalwert bei einer Dosis von etwa 20 mJ/cm² streuen die Ergebnisse etwas mehr, dennoch zeigt sich wieder eine gute Übereinstimmung der Daten. Zwar liefert nicht jedes Harz eine ähnlich gute Übereinstimmung, trotzdem bestätigen die Diagramme zu anderen Harzen (vgl. Abbildung 0-18 (Freeprint) und Abbildung 0-18 (Keyence) im Anhang) eine definierte Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dosis. Im Vergleich zu den Daten der Harzvariante 0xUV aus Abbildung 7-21 zeigt sich vor allem der deutlich verzögerte Anstieg des Brechungsindex für die Harzvariante ohne UV-Aufheller (0xUV). Erklärt werden kann das Verhalten über die in der Tiefe nicht begrenzte und dadurch weniger intensive Aushärtung an der Prismenoberfläche.

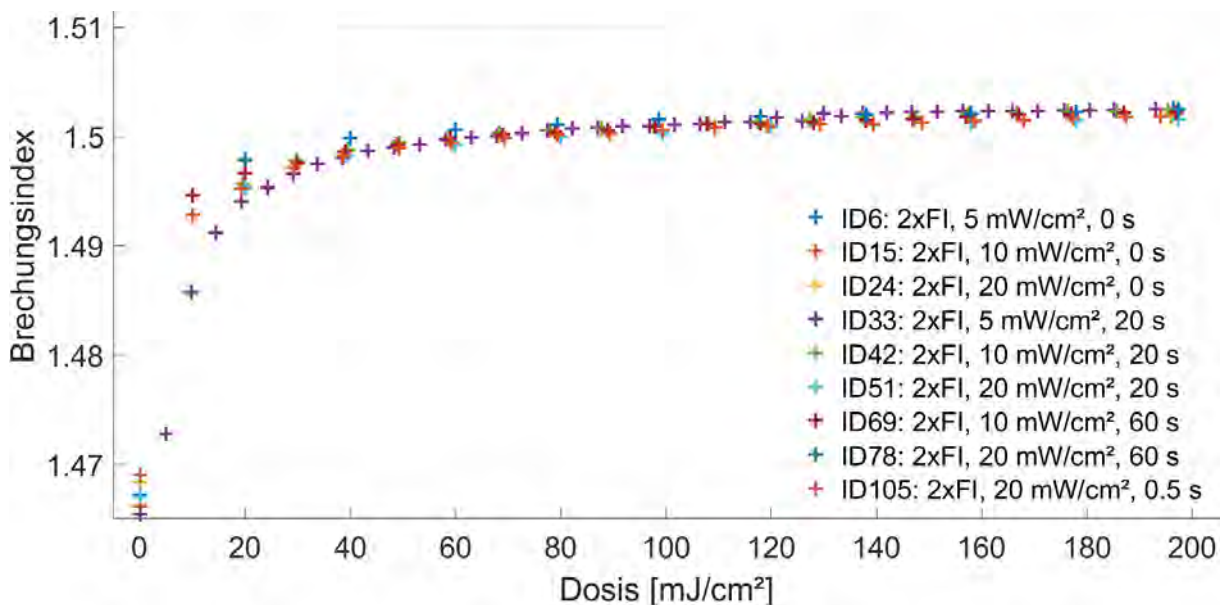


Abbildung 7-22: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für die Harzvariante 2xFI über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums

Durch die Ähnlichkeit des Verlaufs der Brechungsindexentwicklung bezogen auf die Zeit oder die Dosis im eingeschwungenen Zustand werden die Modelle JMAK und Poly leicht abgewandelt an die reduzierten Daten nach Abbildung 7-21 bzw. Abbildung 7-22 angefügt. In Gleichung ( 7-1 ) ist die Zeit  $t$  aus Gleichung ( 2-10 ) als abhängige Variable durch die Dosis  $E$  ersetzt.

$$C_{JMAK}(E) = 1 - e^{-K_{JMAK}E^u} \quad ( 7-1 )$$

Durch die sehr ähnlichen Verläufe über alle Bestrahlungsparameter hinweg können die Kinetikparameter gut miteinander verglichen werden. Für jeden Parametersatz (Harz, Bestrahlungsstärke und Intervall) wird das Modell getrennt angefügt und anschließend nach Harzen sortiert zusammengefasst. Aus den zusammengefassten Daten werden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Tabelle 7-1 fasst die extrahierten Parameter des JMAK-Fits bezüglich der Dosis für alle Harze zusammen. Der Startbrechungsindex ist für die Harzvarianten innerhalb der Standardabweichung, die für alle Werte in der Tabelle in Klammer angegeben ist, identisch. Für die insgesamt Änderung des Brechungsindex, also die Spanne, unterscheiden sich die Harzvarianten bereits leicht. So liegen die Harzvarianten mit verminderten Konzentrationen für die Zusätze Fotoinitiator 0,5xFI und UV-Aufheller 0xUV unter den Werten der Referenzharzmischung Own48 und den Harzvarianten mit verdoppelten Konzentrationen 2xFI bzw. 2xUV. Die Harzvarianten mit verdoppelten Konzentrationen der Harzzusätze erreichen gegenüber der Harzreferenz auch einen etwas höheren Brechungsindex über die Aushärtung. Die Unterschiede sind durch die teils hohe Standardabweichung nur als Trends zu bewerten. Die eigentlichen Aushärteparameter zeigen in Abhängigkeit der Harzvarianten bzw. den unterschiedlichen Konzentrationen der Zusätze deutlichere Unterschiede, aber kommen auch mit deutlichen größeren Standardabweichungen, sodass teilweise von einem Fehler von über 100% ausgegangen werden muss.

Die Zahlen zur Kinetikkonstante und der Reaktionsordnung in Abhängigkeit der Harzvarianten sind zur einfacheren relativen Einordnung zueinander auch in Abbildung 7-23 visualisiert. Die gestrichelten Linien dienen nur der einfacheren Zuordnung. Die Kinetikkonstante, auf der linken Y-Achse logarithmisch aufgetragen und die Reaktionsordnung, auf der rechten Y-Achse linear aufgetragen, verhalten sich invers zueinander, d.h. dass bei hoher Reaktionsordnung die Kinetikkonstante klein ausfällt. Die Harzvarianten mit reduzierten Zusatzkonzentrationen haben deutlich kleinere Werte für die Kinetikkonstante, sodass der Aushärteverlauf sehr flach ausfällt. Gleichzeitig ist die Reaktionsordnung für 0xUV und 0,5xFI größer als 1, sodass mit einem Wendepunkt der Aushärteverlauf wie ein geschwungenes S, bzw. sigmoidähnlich verläuft. Ab der Referenzmischung und für die Harzvarianten mit erhöhten Zusatzkonzentrationen sind die Kinetikkonstanten deutlich größer und mit den Reaktionsordnungen kleiner 1 beginnt die Aushärtung mit maximaler Polymerisationsrate und nähert sich dann dem Grenzwert an. Die verdoppelte Fotoinitiatorkonzentration fällt dabei stärker ins Gewicht als die reine Begrenzung der UV-Strahlung durch verdoppelte UV-Aufhellerkonzentration. Für alle Fits an den reduzierten Daten in Abhängigkeit der Dosis werden Bestimmtheitsmaße von über 0,96 im schlechtesten Fall erreicht, sodass die Daten gut von den Fits beschrieben werden.

## 7 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung

Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Kinetikparameter im JMAK-Modell für alle getesteten Harze.

|               | $n_{\text{Start}}$ (Std) | $n_{\text{Spanne}}$ (Std) | $K_{\text{JMAK}}$ (Std) | Ordnung $u$ (Std) | $R^2$ (Std)     |
|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|
| <b>0xUV</b>   | 1,4650<br>(0,0027)       | 0,0319 (0,0022)           | 0,0005<br>(0,0005)      | 2,2283 (0,3136)   | 0,9689 (0,0062) |
| <b>0,5xFI</b> | 1,4641<br>(0,0018)       | 0,0312 (0,0038)           | 0,0095<br>(0,0176)      | 1,5670 (0,4018)   | 0,9894 (0,0063) |
| <b>Own48</b>  | 1,4646 (0,002)           | 0,0345 (0,0025)           | 0,3801<br>(0,3668)      | 0,9597 (0,2583)   | 0,9727 (0,027)  |
| <b>2xFI</b>   | 1,4654<br>(0,0021)       | 0,0373 (0,0024)           | 0,5494<br>(0,2217)      | 0,4265 (0,2076)   | 0,9963 (0,0075) |
| <b>2xUV</b>   | 1,4641 (0,002)           | 0,0360 (0,0047)           | 0,4519<br>(0,3292)      | 0,7440 (0,3102)   | 0,9908 (0,0049) |

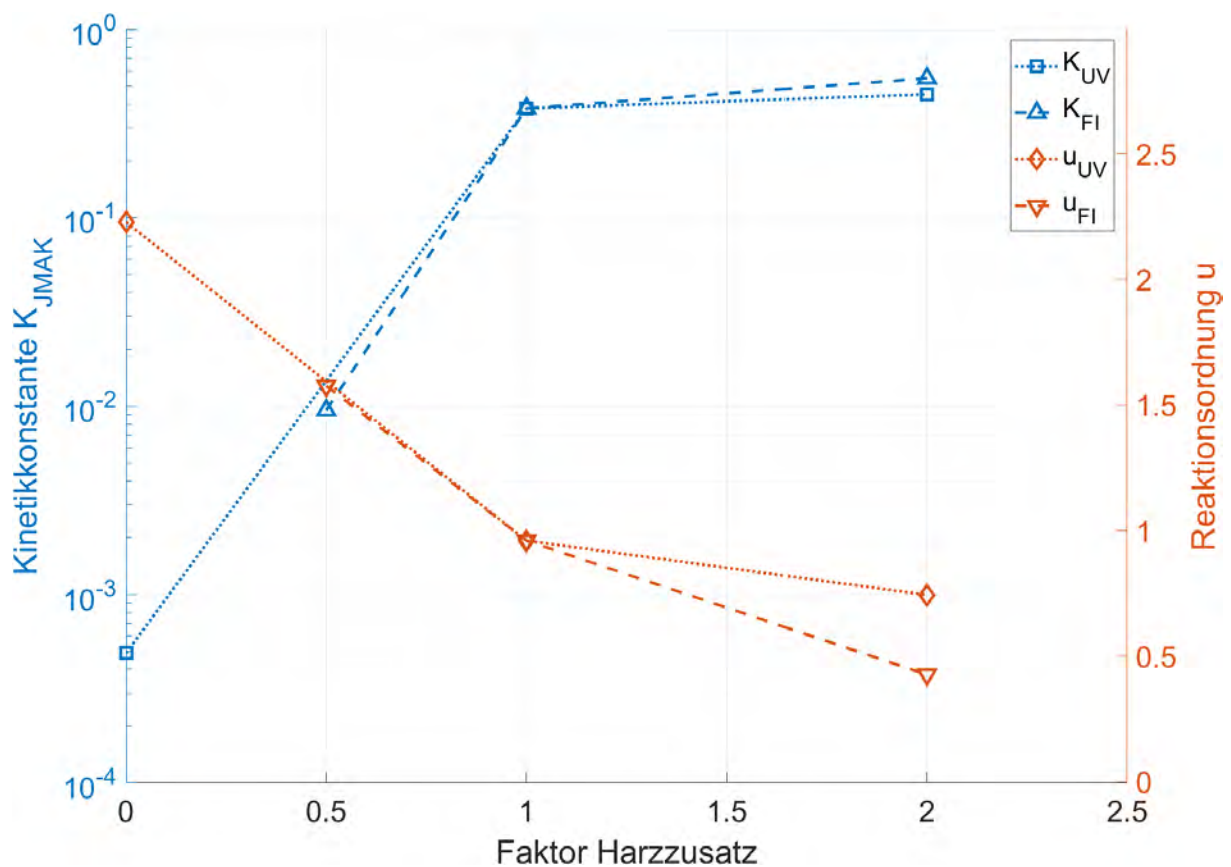


Abbildung 7-23: Abhängigkeit der Kinetikkonstante und Reaktionsordnung aus dem JMAK-Modell von den Harzvarianten.

Wendet man die über viele Daten gefitteten und gemittelten Parameter an, erhält man den Verlauf der Brechungsindexentwicklung für die unterschiedlichen Harzvarianten in Abhängigkeit von der Dosis nach der mathematischen Beschreibung des angepassten JMAK-Modells nach Gleichung ( 7-1 ). Abbildung 7-24 zeigt die Kurven für die Harzvarianten. Wie anhand der Parameter aus Tabelle 7-1 bereits beschrieben, ergibt sich für die Harzvarianten 0xUV und 0,5xFI ein sigmoidähnlicher Verlauf. Im Vergleich zu den Messdaten für das Harz 0xUV aus Abbildung 7-21 fällt die starke Verrundung der Kurve unterhalb einer Dosis von 20 mJ/cm<sup>2</sup> auf.

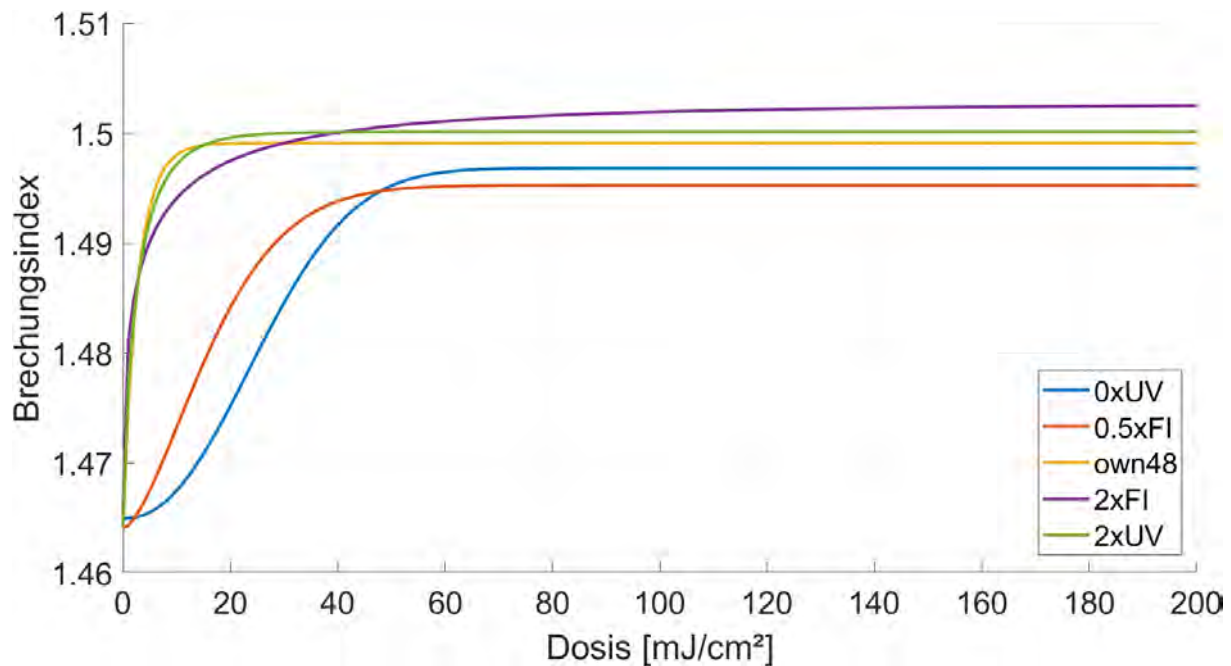


Abbildung 7-24: Dosisabhängige Brechungsindexentwicklung nach dem JMAK-Modell für die Harzvarianten mit den gefitteten Kinetikparametern.

### 7.4. Zwischenergebnis

Die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Brechungsindexentwicklung zeigt Abhängigkeiten von den Bestrahlungsparametern und den Harzen bzw. deren Zusammensetzung. Harze mit einer hohen Konzentration an Fotoinitiatoren oder die UV-Strahlung mit UV-Blockern auf eine dünne Schicht begrenzen zeigen deutlich schnelleres Aushärteverhalten. Im mathematischen Modell auf Basis der Polymerisationsrate oder erweitert in Form des JMAK-Modells ergibt das eine maximale Steigung im Brechungsindexanstieg zu Beginn des Anstiegs mit einer flachen Annäherung an den maximal möglichen Brechungsindexwert des Harzes. Harze mit geringen Konzentrationen der Harzzusätze härten langsamer aus und zeigen durch einen sigmoidförmigen Verlauf ihre maximale Aushärterate erst nach anfänglicher Aushärtung. Die Harze bzw. die gefitteten Kinetikparameter der Harze reagieren dabei sensibler auf reduzierte Konzentrationen als auf erhöhte Konzentrationen.

Intervallbestrahlung wie auch geringe Bestrahlungsstärken sorgen ebenfalls für einen sigmoidförmigen Verlauf der Aushärtung.

Unabhängig von den Bestrahlungsparametern verhalten sich die Harze konstant, wenn die Brechungsindexentwicklung statt zeitaufgelöst auf die Dosis bezogen wird. Die am Anfang des Zwischenergebnisses erwähnte Unterscheidung des Aushärteverhaltens bzgl. den Konzentrationen der Harzzusätze lässt sich dosisbezogen gut wiedererkennen.

### 8. Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Ziel des (Line)SFRIM-Aufbaus ist die Analyse der lokalen Brechungsindexverteilung durch strukturierte Aushärtung, wie sie bei maskenbasierter Bestrahlung im 3D-Druckprozess vorkommt. Anders als für die zeitliche bzw. dosisabhängige Betrachtung des Aushärteverlaufs, wo das zu untersuchende Harz flächig bestrahlt wurde, wird das Harz mit Streifenmasken strukturiert bestrahlt und die Brechungsindexverteilung vermessen.

In diesem Kapitel werden sowohl die Ergebnisse als auch Modelle zur Beschreibung des Aushärteverhaltens in Abhängigkeit von der Zeit und Dosis diskutiert. Zusätzlich sind in diesem Kapitel die Analyse des maximal erreichten Brechungsindex für verschiedene Bestrahlungsstrategien als auch die Startverzögerung der Polymerisation nach Beginn der Bestrahlung integriert.

#### Durchführung

Der Versuch zur örtlichen Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung wird sowohl mit dem punktförmigen Fokus des SFRIM-Setups als auch mit dem Linienfokus des LineSFRIM-Setups durchgeführt. Der Vergleich der Messaufbauten mit Daten aus den in diesem Kapitel detailliert behandelten Versuchen wurde in Abschnitt 5.3.6 (S. 115) bereits behandelt. Grundlage für die Versuchsdurchführung sind die Versuchspläne DoE2 in Gleichung ( 6-2 ) und DoE3 in Gleichung ( 6-3 ) (beide auf S. 126), worin die selbstgemischten Harze mit unterschiedlichen Streifenmasken mit dem UV-Projektor bei 405 nm bestrahlt werden. Bestrahlt wird wieder mit drei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken  $5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $10 \text{ mW/cm}^2$  und  $20 \text{ mW/cm}^2$  bis zu einer Dosis von insgesamt  $200 \text{ mJ/cm}^2$ . Statt unterschiedlichen Wartepausen werden in den Versuchen zur strukturierten Bestrahlung unterschiedliche Bestrahlungsdauern getestet.

Die Streifenmasken unterscheiden sich in der Ortsfrequenz, d.h. in der Anzahl angeschalteter und ausgeschalteter Pixel in einer Periode, was in Abbildung 8-1 erkennbar ist. Gezeigt sind die Messbilder aus dem LineSFRIM-Aufbau nach einer initialen strukturierten Aushärtung für 5 Sekunden bei  $10 \text{ mW/cm}^2$ . Der „Duty Cycle“ der Masken ist dabei nicht immer 50%. So ist in der oberen Zeile von Abbildung 8-1 (a, b, c,) jeweils ein Pixel ausgeschaltet bei unterschiedlich vielen benachbarten Pixeln (1, 2, 5) angeschaltet. Die gleichbleibend kleine, periodische Lücke im Bestrahlungsprofil zielt auf das Übersprechen der bestrahlten Bereiche auf die unbestrahlten Bereiche der Harzprobe ab. Für die Analyse der Schärfe des Brechungsindexprofils bei „freistehenden“ Strukturen sind in der unteren Zeile von Abbildung 8-1 (e, f, g, h) jeweils 5 Pixel ausgeschaltet und wieder unterschiedlich viele benachbarte Pixel (1, 2, 5, 10) angeschaltet. Wie im Abschnitt 5.2 (S. 97) bei der Definition der Masken erwähnt, werden Streifenmasken eingesetzt, sodass nur in eine Richtung eine Modulation der Bestrahlungsstärke vorliegt. Dadurch reicht für SFRIM ein Scan senkrecht zu den Streifen um die Brechungsindexverteilung zu erfassen, anstatt über zwei Richtungen zu rastern. Der Linienfokus in LineSFRIM deckt die Struktur in einem Bild ab. Abbildung 8-1 d) zeigt zur Wiederholung die Maske für „2on5off“, also der Streifenmaske mit jeweils zwei angeschalteten Pixeln pro Streifen sowie jeweils 5 ausgeschalteten Pixeln pro nicht bestrahlten Bereich. An den Rändern der Maske sind hier Nummerierungen zu sehen. Im UV-Projektor sind im Umfeld der Maske alle Pixel ausgeschaltet. Der rote Balken zeigt die Messrichtung bzw. die Messlinie, entlang der die Brechungsindexanalysen in diesem Kapitel durchgeführt werden. Die senkrecht zur Messrichtung ausgedehnten Streifen stellen sicher, dass senkrecht zur Messrichtung keine Randeffekte das Brechungsindexprofil beeinflussen. Die Anzahl an- bzw. ausgeschalteter Pixel bezieht sich immer auf ein Streifenpaar (hell + dunkel), also eine Periode. Gezählt werden dabei nur die Pixel senkrecht zu den Streifen, also entlang der Messrichtung.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Da durch die strukturierte Bestrahlung eine lokale Brechungsindexverteilung entsteht, die als Ursache für den Beugungseffekt an 3D-gedruckten Proben vermutet wird, werden für die hier beschriebenen Versuche die Proben während der Aushärtung mit einem Objektträger abgedeckt. Mit einer transparenten Probe kann ein zusätzlicher Laser die Harzprobe transmittieren und mit einer weiteren Kamera ein etwaiges Beugungsmuster erfasst werden.

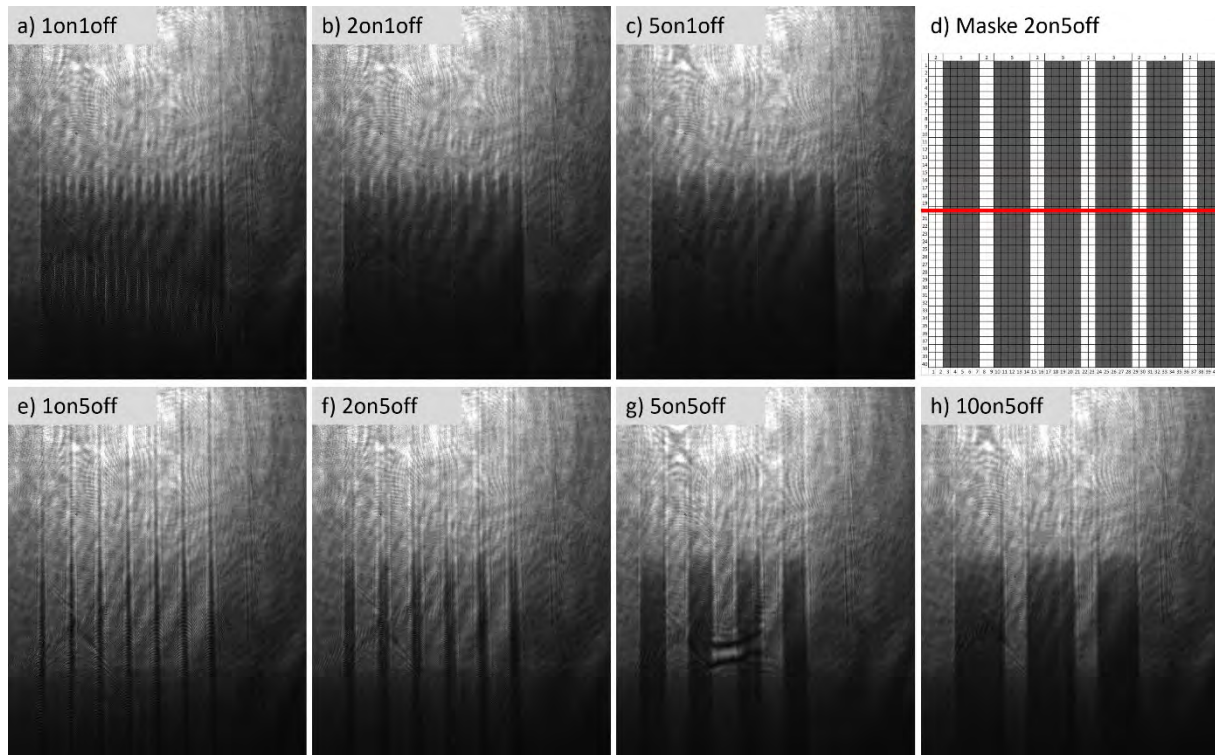


Abbildung 8-1: Messbilder aus dem LineSFRIM-Aufbau zur örtlichen Brechungsindexverteilung bei unterschiedlicher strukturierter Bestrahlung für 5 Sekunden bei 10 mW/cm². Die Masken sind oben hinter dem Bildindex angegeben und beschreibt wie viele Pixel an- („on“) und ausgeschaltet („off“) sind

Der SFRIM-Aufbau erfordert ein Abrastern der Probe für die lokale Brechungsindexverteilung, sodass während der Aushärtung nicht gemessen werden kann. Es wird demnach vor der ersten und dann nach jeder Aushärtung ein Brechungsindexprofil erzeugt.

Die Weiterentwicklung des Brechungsindexmessplatzes zu LineSFRIM mit Linienfokus ermöglicht die parallele orts aufgelöste Brechungsindexmessung während der strukturierten Bestrahlung, sodass auch zeitliche Analysen möglich sind. Da aus dem vorherigen Kapitel bekannt ist, dass die Harze nach Bestrahlung weiterhin eine Polymerisationsrate größer Null aufweisen, wird die Brechungsindexmessung nach der Aushärtung für ca. 10 Sekunden fortgesetzt.

Abbildung 8-2 zeigt Ausschnitte der Brechungsindexverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten bei strukturierter Aushärtung mit der Maske „10on5off“. Der Ausschnitt deckt einen bestrahlten Streifen vollständig ab und links nach dem nichtbestrahlten Bereich einen Teil des nächsten bestrahlten Streifens. Die gestrichelte orange Linie zeigt den Startwert bzw. den Wert für das unausgehärtete, flüssige Harz an. Nach der ersten Bestrahlung mit 20 mW/cm² für 2 Sekunden ist die bestrahlte Struktur mit lokal erhöhtem Brechungsindex erkennbar. Über die nächsten Bestrahlungszyklen („UVx“, mit x als Zykluszahl) steigt der Brechungsindex für die bestrahlten Bereiche nur marginal an, während sich der nichtbestrahlte Bereich in der Breite verkleinert. Nach dem fünften Bestrahlungszyklus wird

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

für die nichtbestrahlten Bereiche nicht mehr der Ausgangswert des Brechungsindex erreicht, sodass es zu einem Übersprechen der UV-Strahlung aus den bestrahlten Bereichen kommt.

Nach 5 Zyklen strukturierter Bestrahlung wird flächig nachgehärtet („UVPC“), sodass hier die lokale Brechungsindexverteilung überschrieben wird. Hier ist von großem Interesse, ob eine vollständige Homogenisierung eintritt.

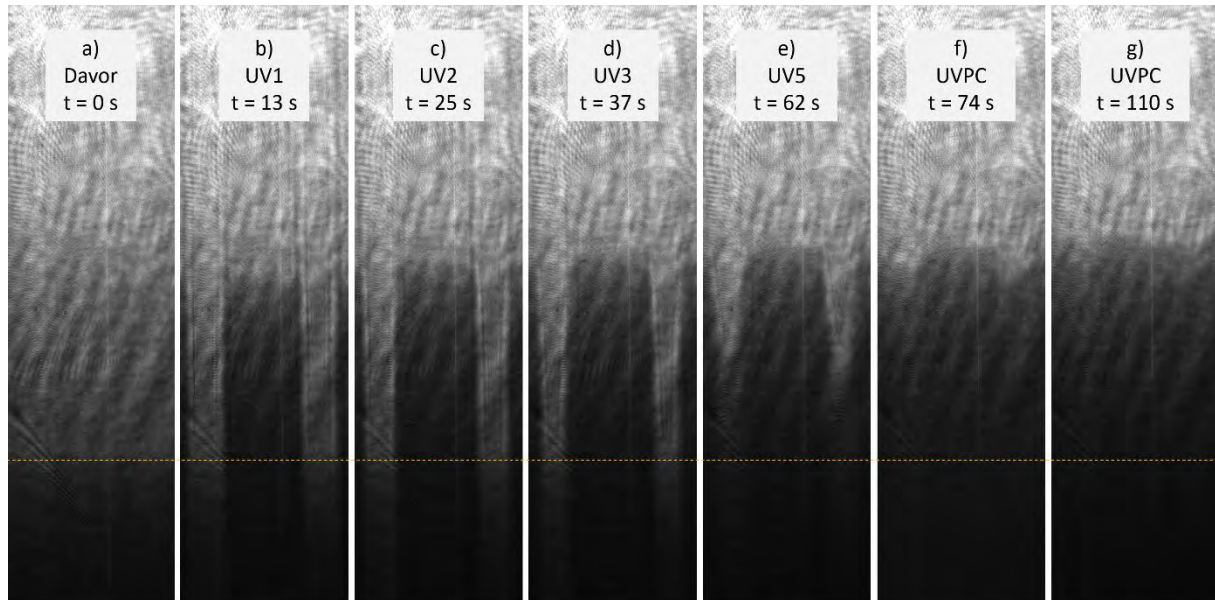


Abbildung 8-2: Ausschnitte der Messbilder aus dem LineSFRIM-Aufbau für die örtliche Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung (Maske 10on5off) bei  $20\text{mW/cm}^2$  zu verschiedenen Zeitpunkten. Für jedes Bild ist die Anzahl der abgeschlossenen Bestrahlungszyklen („UVx“, jeder Zyklus bestrahlt für 2 Sek.) wobei „UVPC“ die Bezeichnung für die flächige nachträgliche Bestrahlung ist. Die orange, gestrichelte Linie zeigt den Startwert vor der ersten Aushärtung (Nachverfolgung Id31).

Mithilfe der Auswertelgorithmen aus Abschnitt 5.1.3 (S. 92) bzw. später noch Kapitel 11 (S. 216) und der Kalibrierung des Aufbaus werden aus den Messbildern Brechungsindexprofile mit metrischem Ortsbezug extrahiert.

Abbildung 8-3 zeigt eine sowohl zeitlich als auch örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung in Falschfarbendarstellung. Die Wertezuordnung für den Brechungsindex ist über die Farbskala möglich. Im linken Teil sind bläuliche Felder überlagert, die die tatsächlichen Belichtungsspannen andeuten. Über 5 Zyklen wird die Probe mit der Maske „1on1off“ bestrahlt. Der Brechungsindexanstieg setzt kurz nach Bestrahlungsbeginn ein (vgl. Abschnitt 4.2.7, S. 69). Die Brechungsindexänderung aufgrund der UV-Bestrahlung ist auch für den zweiten Bestrahlungszyklus bei ca. 15 Sekunden durch die einsetzende Aushärtung der nichtbestrahlten Bereiche deutlich erkennbar. Die weißen Balken in den Daten sind Lücken, in denen keine Daten erfasst werden, da keine weitere signifikante Brechungsindexänderung erwartet werden und das Skript zur Ansteuerung Bilder der zweiten Kamera zur Beugungsbetrachtung speichern muss um den RAM nicht zu überlasten.

Nach 63 Sekunden startet die Nachhärtung durch lange, flächige Bestrahlung. Die bis dahin deutlichen Farbunterschiede in Streifenanordnung nehmen deutlich ab und der ausgehärtete Bereich verbreitert sich deutlich so lange die UV-Strahlung aktiv ist. Die Homogenisierung des Brechungsindex durch die Nachhärtung wird in Abschnitt 8.4 (S. 184) gesondert betrachtet. Dennoch ist die Nachhärtung bei der strukturierten Aushärtung immer Teil des Versuchs.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

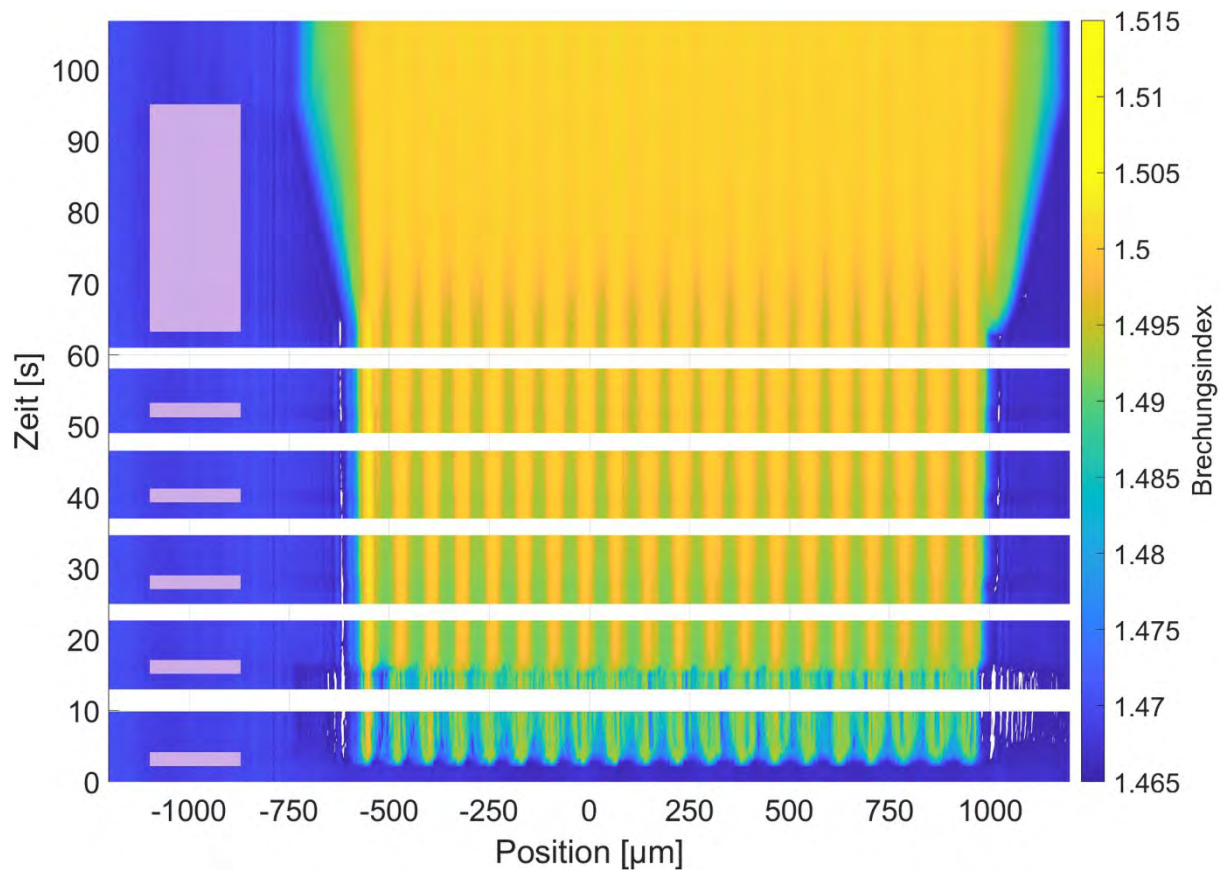


Abbildung 8-3: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung (1on1off, 20 mW/cm<sup>2</sup>, 2 s Einzelaushärtung, Own48).

Mit der zweidimensionalen Darstellung können auch visuell unterschiedliche Bestrahlungsparameter verglichen werden. So zeigt Abbildung 8-4 die Aushärtung mit der Maske „1on1off“ sowohl bei 10 mW/cm<sup>2</sup> (a, c, e) als auch bei 20 mW/cm<sup>2</sup> (b, d, f) und bei unterschiedlichen Einzelbelichtungszeiten von 2 Sekunden (a, b), 5 Sekunden (c, d) und 10 Sekunden (e, f). Abbildung 8-4 b) entspricht dabei Abbildung 8-3 und auch die Werteskalierung kann aus Abbildung 8-3 übernommen werden. Aber auch ohne Farbskala ist ein relativer Vergleich der unterschiedlichen Proben möglich. Aus den unterschiedlichen Bestrahlungsparametern ergeben sich unterschiedlich viele Zyklen um insgesamt 200 mJ/cm<sup>2</sup> für die strukturierte Bestrahlung zu erreichen. Alle Diagramme sind in Zeit, Position und Brechungsindex (Farbe) gleich skaliert und für einen einfachen visuellen Vergleich an der Maximalzeit ausgerichtet. Die Aushärtung mit 10 mW/cm<sup>2</sup> in 2-Sekunden-Intervallen mit 30-sekündiger Nachhärtung dauert mit 165 Sekunden am längsten. Alle anderen Daten beginnen bei unterschiedlichen Zeiten um die für alle Proben gleiche Nachhärtung parallel darzustellen. Die Nachhärtung zeigt bei allen Proben eine hohe Wiederholbarkeit mit der gleichverlaufenden Verbreiterung der ausgehärteten Struktur. Für den Versuch in Abbildung 8-4 d) ist ein leichter Positionierfehler erkennbar, sodass der rechte Rand nicht im Messbereich liegt.

Für die geringe initiale Aushärtung in Abbildung 8-4 a) ist nur eine Aushärtung für die angeschalteten Pixel erkennbar. Bei Verlängerung der Belichtungszeit pro Zyklus (c, e) oder bei Verdopplung der Bestrahlungsstärke (b) härtet bereits bei der ersten Aushärtung die nicht bestrahlten Bereiche mit aus. Über die gesamte strukturierte Bestrahlung (< 120 Sekunden) bleibt die Struktur der Maske in der örtlichen Brechungsindexverteilung erhalten. Während der Nachhärtung ist eine Angleichung des Brechungsindex für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche erkennbar, wobei bei allen

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Proben weiterhin ein „Schatten“ bleibt, also eine schwach erkennbare Struktur, die der Maske entspricht.

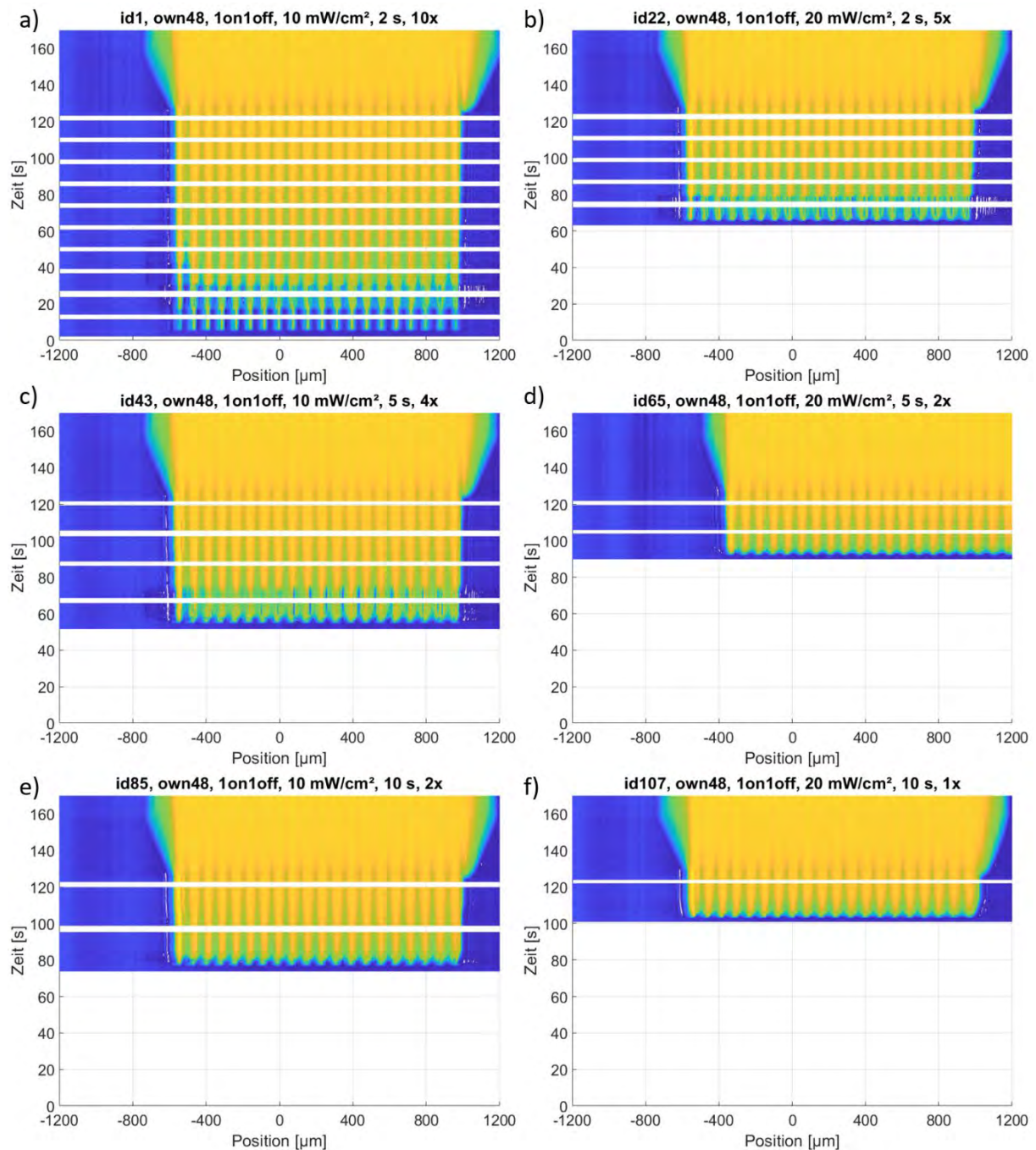


Abbildung 8-4: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit der Maske „1on1off“ bei 10 mW/cm<sup>2</sup> (a, c, e) bzw. 20 mW/cm<sup>2</sup> (b, d, f) für 2 s (a, b), 5 s (c, d) oder 10 s (e, f) Einzelbelichtungszeit.

Im Anhang ist in Abbildung 0-19 die entsprechende Zusammenstellung der Proben bei verschiedenen Bestrahlungsparametern bei strukturierter Aushärtung mit der Maske „2on5off“ zu sehen. Durch die breiteren nicht bestrahlten Bereiche kommt es nicht zur Aushärtung zwischen den bestrahlten Streifen. Mit jeder Aushärtung ist aber eine Verbreiterung der Strukturen erkennbar.

Abbildung 0-20 im Anhang erlaubt den Vergleich aller Masken für die Aushärtung von Own48 mit 10 mW/cm<sup>2</sup> für je 5 Sekunden. Bei allen Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel kommt es direkt zu Übersprechen, also der Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche benachbart zu den bestrahlten

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Bereichen. Das Übersprechen findet aber auch bei 5 ausgeschalteten Pixeln statt, wenn 5 oder sogar 10 Pixel pro Streifen angeschaltet sind, aber erst nach mehrfacher Bestrahlung.

Abbildung 8-5 zeigt den Vergleich der strukturierten Aushärtung der Harzvarianten 0,5xFI (a), 0xUV (b), 2xFI (c) und 2xUV (d). Statt 200 mJ/cm<sup>2</sup> während der strukturierten Aushärtung zu erreichen, fällt die Dosis durch die einmalige Bestrahlung bei 20 mW/cm<sup>2</sup> für 2 Sekunden mit 40 mJ/cm<sup>2</sup> deutlich geringer aus. Für die Harzvariante 0xUV ist fast keine Aushärtung feststellbar. Die Harzvarianten mit verdoppelten Konzentrationen der Harzzusätze zeigen eine stärkere Aushärtung, wobei bei 2xFI die Kanten nicht so scharf wie bei 2xUV gebildet werden. Gestreutes Licht kann bei mehr Fotoinitiatoren abseits der bestrahlten Bereiche die Aushärtung starten, während bei mehr UV-Blocker das gestreute Licht auch in lateraler Richtung örtlich begrenzt wird.

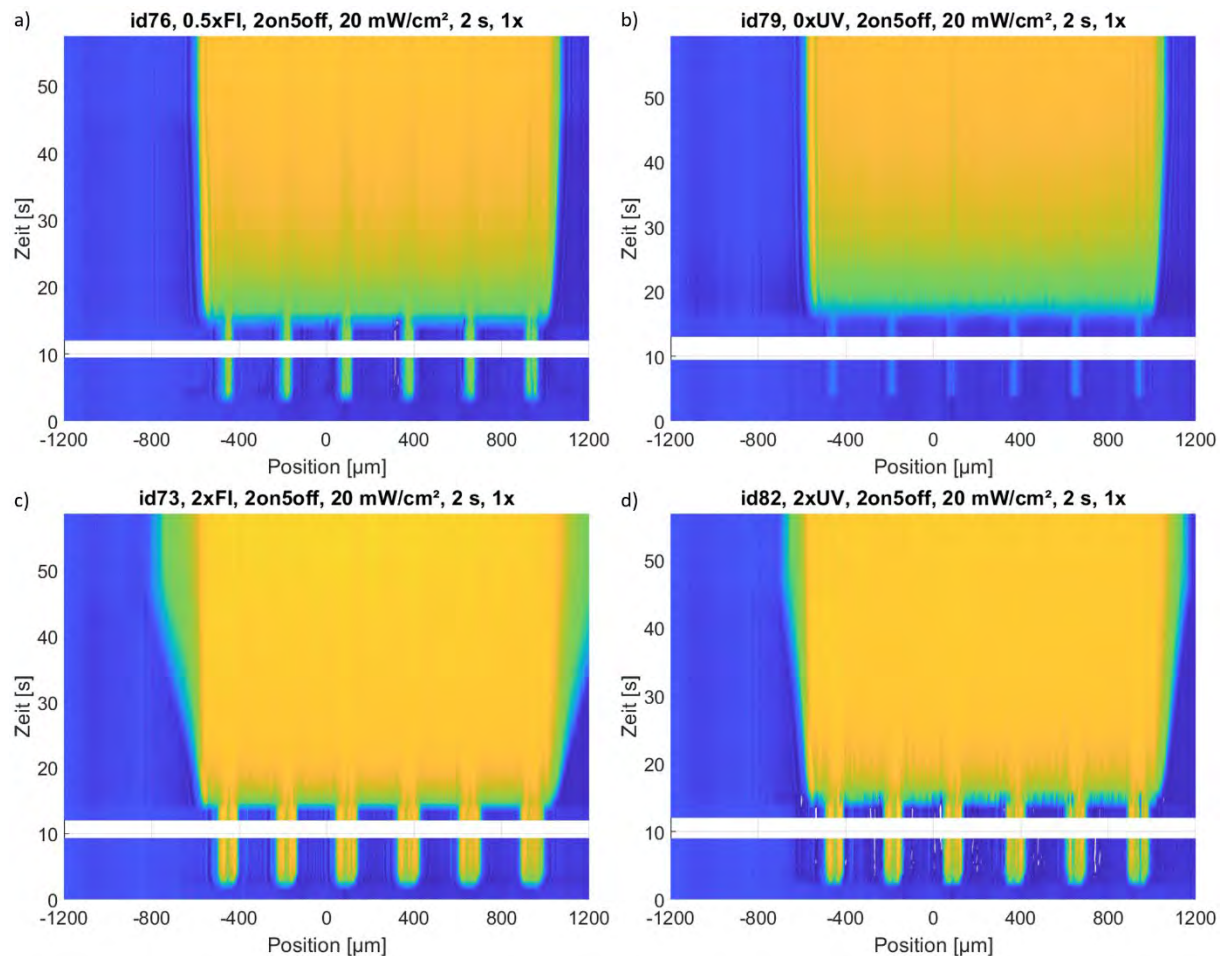


Abbildung 8-5: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung der Harzvarianten 0,5xFI (a), 0xUV (b), 2xFI (c) und 2xUV (d) mit der Maske „2on5off“ bei einmaliger Aushärtung bei 20 mW/cm<sup>2</sup> für 2 Sekunden mit anschließender flächiger Nachhärtung.

### Vergleich unterschiedlicher Masken durch Brechungsindexprofile

Zwar zeigt die 2D-Falschfarbendarstellung in Abbildung 8-3 ff die Möglichkeiten des LineSFRIM-Aufbaus hinsichtlich zeitlicher und örtlicher Brechungsindexentwicklung bei strukturierter Aushärtung, jedoch ist ein Vergleich von Absolutwerten über die Farbskala ungenau. Für den Vergleich verschiedener Versuche miteinander werden Profilschnitte zu verschiedenen Zeitpunkten in den nachfolgenden Diagrammen nebeneinander analysiert.

Abbildung 8-6 zeigt die drei in der oberen Zeile von Abbildung 8-1 (a, b, c,) gezeigten Masken mit unterschiedlich breiten bestrahlten Bereichen und nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen den

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Streifen. Das Harz Own48 wurde mit der Bestrahlungsstärke („Irrad“ in Legende)  $20 \text{ mW/cm}^2$  mehrfach für 2 Sekunden bestrahlt. Die Brechungsindexprofile in unterschiedlichen Farben zeigen unterschiedliche Dosen, d.h. nach unterschiedlichen Bestrahlungszyklen, die in der Legende als „UVx“ mit x als Anzahl der Bestrahlungen angegeben sind. Die Diagramme zeigen auch Profilschnitte für die lokale Brechungsindexverteilung nach erfolgter Nachhärtung, die nach Erreichen der  $200 \text{ mJ/cm}^2$  als Dosis in den bestrahlten Bereichen flächig durchgeführt wird.

Die hochfrequente Maske „1on1off“ in Abbildung 8-6 a) zeigt nach der ersten Bestrahlung ein stark verrauschtes Brechungsindexprofil, für die weiteren Bestrahlungen ist aber die periodische Struktur der Maske deutlich erkennbar. Bei allen gezeigten Daten mit nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen angeschalteten Pixeln ist auch für die eigentlich nicht bestrahlten Bereiche ein deutlicher Brechungsindexanstieg feststellbar. Sowohl die Absolutwerte, als auch die Unterschiede im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen sind ab der zweiten Bestrahlung, unabhängig von der Streifenbreite der angeschalteten Pixel, sehr ähnlich. Die Brechungsindexzunahme nimmt von Bestrahlungszyklus zu Bestrahlungszyklus ab. Die Nachhärtung vervierfacht die Gesamtdosis, sodass der Brechungsindex nochmal stärker zunimmt.

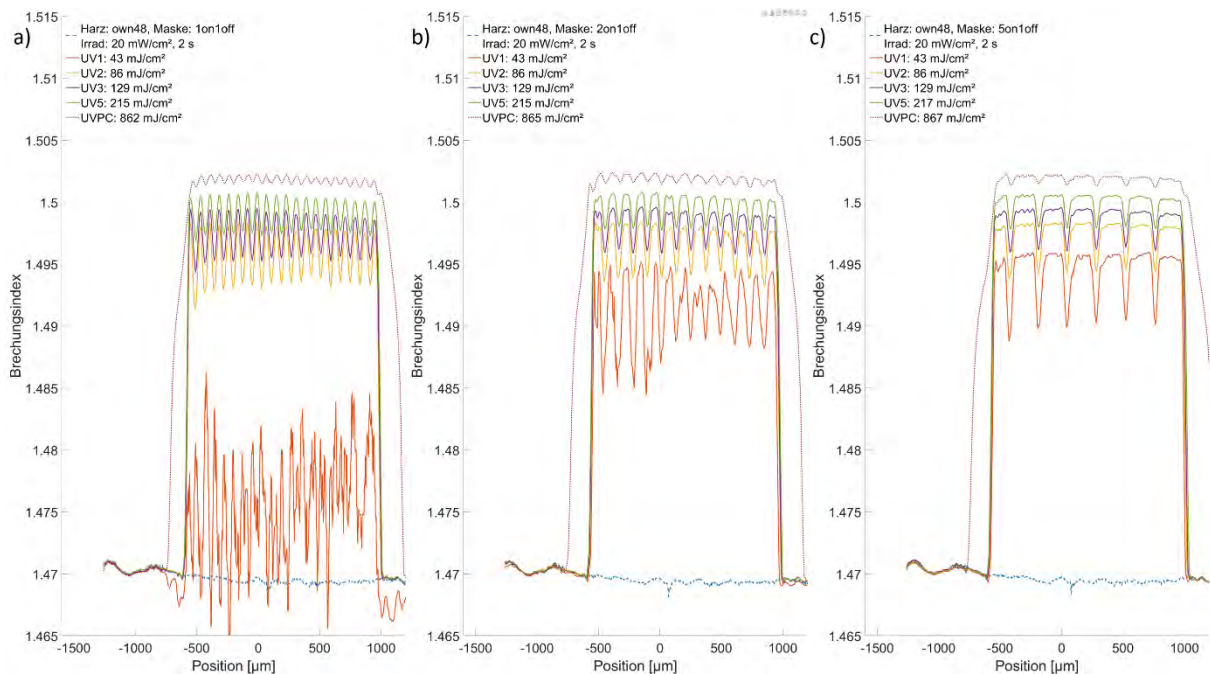


Abbildung 8-6: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  für je 2 Sekunden mit den Masken 1on1off (a), 2on1off (b) und 5on1off (c) mit anschließender flächiger Nachhärtung.

Umgekehrt zu den Masken mit jeweils einem ausgeschalteten Pixel zwischen unterschiedlich breiten Streifen angeschalteter Pixel zeigt Abbildung 8-7 die Brechungsindexprofile für die strukturierte Bestrahlung mit Masken mit je 5 ausgeschalteten Pixeln. Wie bei den Diagrammen in Abbildung 8-6 wurden die Versuche bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit pro Zyklus durchgeführt. Mit den größeren Abständen zwischen den bestrahlten Bereichen fällt der während der strukturierten Bestrahlung erreichte Brechungsindex für die Maske mit nur einem angeschalteten Pixel pro Streifen (a) deutlich geringer aus. Bereits ab zwei benachbarten angeschalteten Pixeln (b) wird ein ähnlicher Brechungsindexwert für die bestrahlten Bereiche erreicht wie bei deutlich breiteren Streifen (c, d). Die Brechungsindexwerte für die bestrahlten Bereiche bei nur einem angeschalteten Pixel sind dabei verrauscht. Der Brechungsindex für die nicht bestrahlten Bereiche bleibt für die Masken mit geringer Streifenbreite angeschalteter Pixel (a, b) auf dem Ausgangswert und ändert sich erst bei der flächigen Nachhärtung. Für die Maske „5on5off“ (c) und noch stärker bei der Maske „10on5off“ (d), wird im

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

letzten Bestrahlungszyklus vor der Nachhärtung ein Brechungsindexanstieg für die nicht bestrahlten Bereiche gemessen.

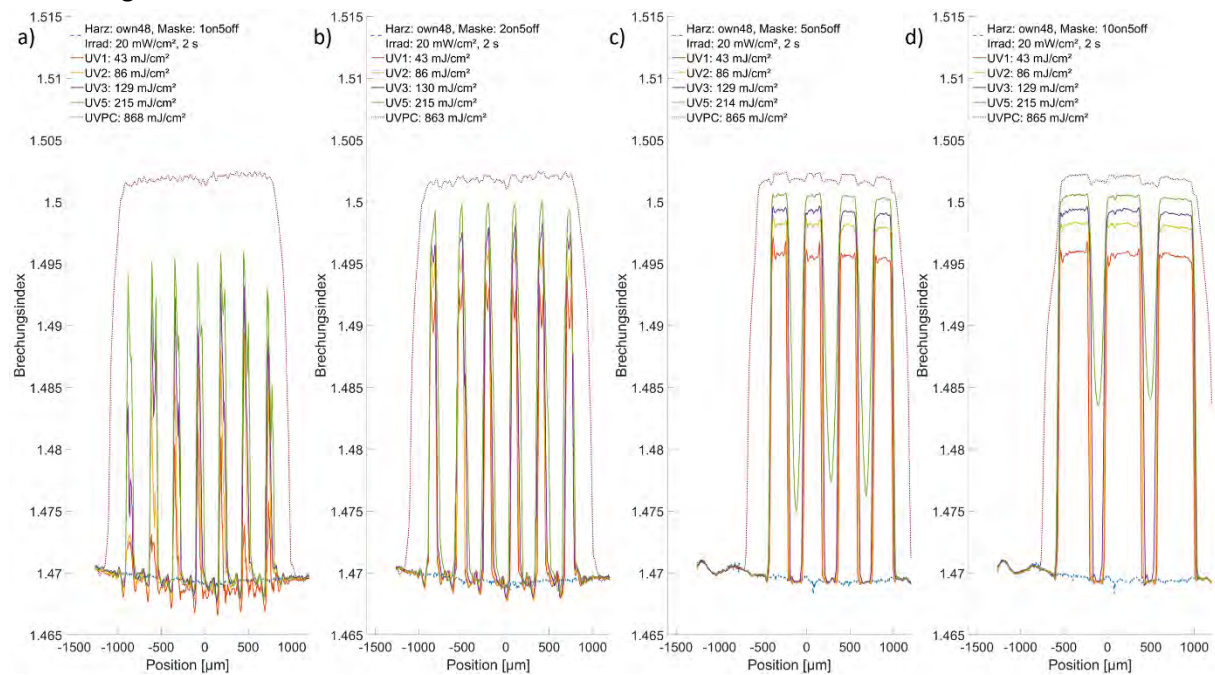


Abbildung 8-7: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung bei 20 mW/cm² für je 2 Sekunden mit den Masken 1on5off (a), 2on5off (b), 5on5off (c) und 10on5off (d) mit anschließender flächiger Nachhärtung.

Die strukturierte Aushärtung wird nicht nur für unterschiedliche Masken untersucht, sondern auch für unterschiedliche Bestrahlungsparameter wie Abbildung 8-8 beispielhaft zeigt. Das selbstgemischte Referenzharz Own48 wird in allen 6 Diagrammen mit der Maske 2on5off bis zu einer Dosis von 200 mJ/cm² ausgehärtet und anschließend flächig nachgehärtet.

In der ersten Zeile von Abbildung 8-8 wurden die Proben mit 10 mW/cm² bestrahlt (a, c, e) und in der zweiten Zeile mit 20 mW/cm² (b, d, f). Spaltenweise unterscheiden sich die Diagramme durch die unterschiedlich lange Einzelbelichtungszeit von 2 s (a, b), 5 s (c, d) und 10 s (e, f). Der Übersicht halber sind nur die Brechungsindexprofilen von maximal 5 Bestrahlungszyklen dargestellt. Mit entsprechend langer Einzelbelichtungszeit und/oder hoher Bestrahlungsstärke sind nur zwei (c, e) oder sogar nur eine einzelne Bestrahlung zum Erreichen der Zieldosis von 200 mJ/cm² notwendig.

Vor allem für die Brechungsindexprofile mit großen Dosisssprüngen wie in c), d), e) und f) sind über die verschiedenen Versuche hinweg große Ähnlichkeiten feststellbar. Demnach ergibt sich für eine Maske unabhängig von den Bestrahlungsparametern ein ähnliches Brechungsindexprofil für die jeweilige Dosis.

Für die Brechungsindexprofile bei geringen Dosen (UV3, UV4 in a) und UV1, UV2 in b)) sind im Brechungsindexverlauf für die einzelnen bestrahlten Bereiche ein lokales Minimum in der Mitte messbar, das bei höheren Dosen dann in einem gesamten Brechungsindexmaximum mündet. Die lokal geringere Intensität durch den Pixelübergang der benachbarten angeschalteten Pixel der Streifenmaske sorgt für eine geringere Brechungsindexzunahme zum entsprechenden Zeitpunkt.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

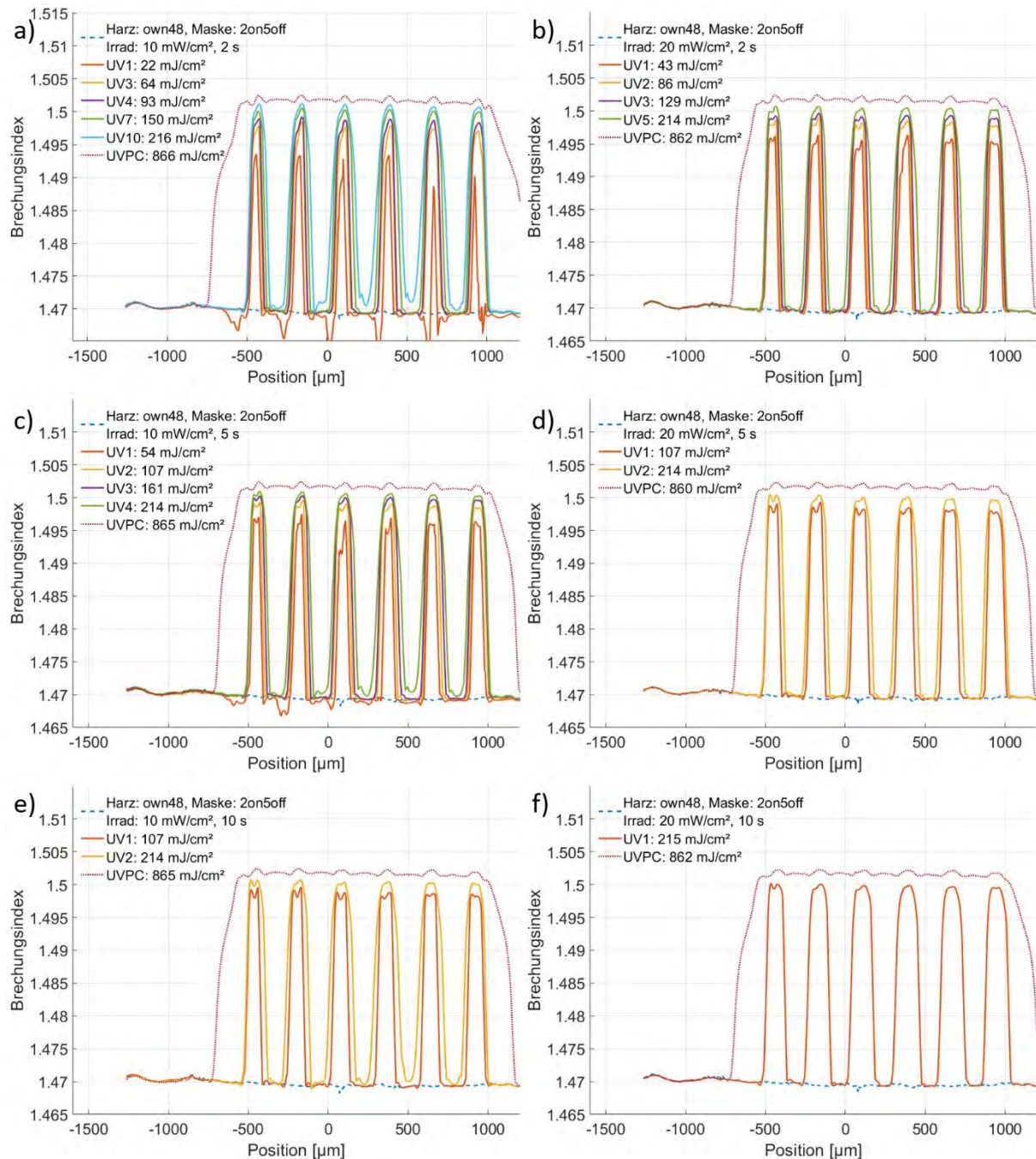


Abbildung 8-8: Brechungsindexprofile für Own48 bei mehrmaliger strukturierter Bestrahlung mit der Maske 2on5off mit den Bestrahlungsstärken  $10 \text{ mW/cm}^2$  (a, c, e) und  $20 \text{ mW/cm}^2$  (c, d, f) und mit Einzelbelichtungszeiten von 2 s (a, b), 5 s (c, d) und 10 s (e, f) jeweils mit anschließender flächiger Nachhärtung.

Der Versuchsplan DoE3 erweitert die Analysemöglichkeiten der lokalen Brechungsindexentwicklung bei strukturierter Bestrahlung um die Abhängigkeit des Brechungsindexprofils von der Harzzusammensetzung.

Abbildung 8-9 zeigt die selbstgemischten Harze 2xFl (a), 0,5xFl (b), 0xUV (d) und 2xUV (e) im Vergleich mit der Referenzmischung Own48 (c) bei strukturierter Bestrahlung mit der Maske 2on5off bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit. Im gezeigten Beispiel sind für die Harzvarianten abseits der Referenzmischung nur das Brechungsindexprofil für die erste Bestrahlung gezeigt. Für die Harzvarianten mit erhöhten Konzentrationen der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Blocker ist direkt bei der ersten Bestrahlung, und damit einem Fünftel der Zieldosis, der Brechungsindex für die

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

bestrahlten Bereiche nahe dem Wert bei vollständig eingebrachter Zieldosis. Bei den Harzvarianten mit verminderten Konzentrationen der Harzzusätze zeigen sich eine geringere (0,5xFl, b) oder sogar fast gar keine Aushärtung (0xUV, d). Bei geringerer Aushärtung fällt nicht nur der Brechungsindex geringer aus, sondern auch die Breite der Struktur ist geringer als bei den restlichen Harzen.

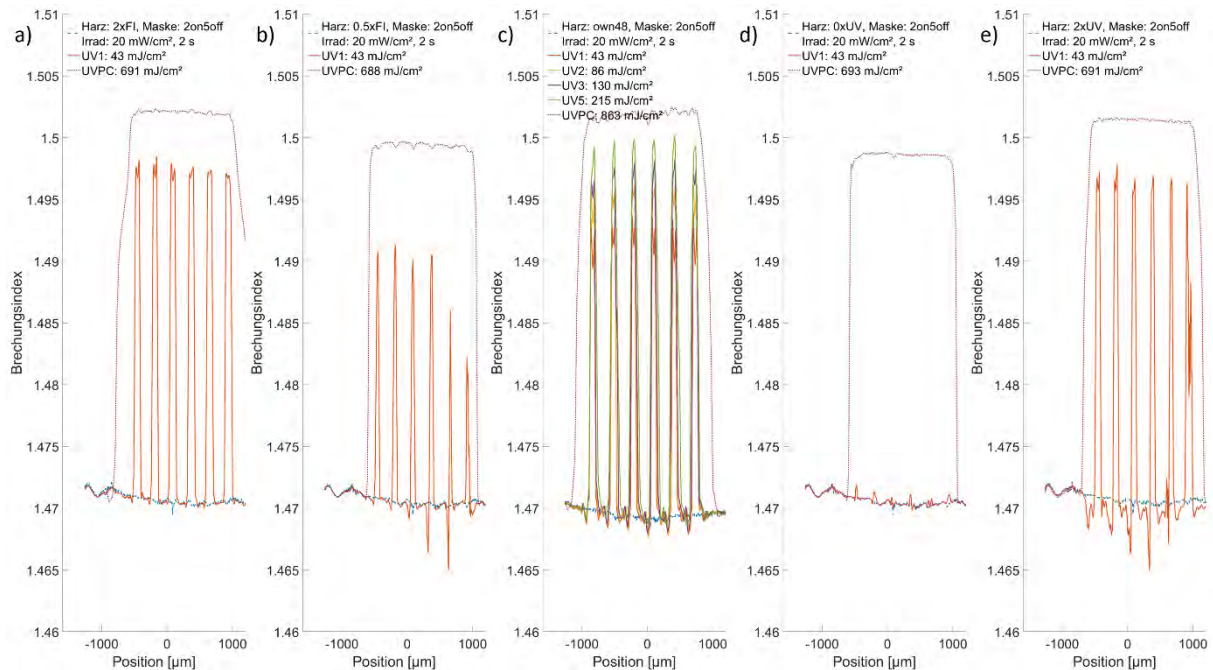


Abbildung 8-9: Brechungsindexprofile für die einmalige strukturierte Bestrahlung mit der Maske 2on5off bei 20 mW/cm² für je 2 Sekunden für die Harze 2xFl (a), 0,5xFl (b), own48 (mehrmalige Bestrahlung, c), 0xUV (d) und 2xUV (e) mit anschließender flächiger Nachhärtung.

### 8.1. Analyse der örtlichen Brechungsindexverteilung anhand der Intensitätsverteilung der strukturierten UV-Bestrahlung

Mit ein Kerninhalt der Dissertation ist die Analyse der örtlichen Verteilung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung. Ausgangspunkt ist die Erwartung einer inhomogenen Brechungsindexverteilung durch die im projektionsbasierten 3D-Druck lokale Aushärtung mittels eines DMDs bzw. Pixelmasken.

Das Modell zur Beschreibung der lokalen Brechungsindexverteilung setzt sich aus zwei Einzelmodellen zusammen. Zum einen wird die modellierte Entwicklung des Brechungsindex über die Dosis und Zeit aus Kapitel 7 mit den Gleichungen ( 2-10 ) bzw. ( 7-1 ) samt ermittelten Aushärteparameter genutzt. Zum anderen wird auch die die räumliche Verteilung der Dosis benötigt. Annahmen bzw. Messung zu den UV-Masken zur strukturierten Bestrahlung ergeben eine ortsabhängige Variation der Bestrahlungsstärke, sodass über die Bestrahlungsdauer auf die Dosis und damit auf die räumliche Brechungsindexverteilung für verschiedene Harze geschlossen werden kann.

Technisch bedingt ergibt sich die Grundannahme, dass durch endlichen Kontrast, jedes Pixel in der Pixelmaske auch in andere Pixel überspricht und so Bereiche, die nicht durch angeschaltete Pixel bestrahlt werden, durch umliegende angeschaltete Pixel trotzdem UV-Strahlung abbekommen. Zusätzlich erreicht das Harz durch Streuung im Projektor auch bei komplett ausgeschalteten Pixeln eine geringe Hintergrundstrahlung. Im verwendeten Projektor mit DMDs als Pixel werden die Microspiegel in eine Strahlfalle gelenkt, sodass es an den Kanten der Pixel zu Streuung kommt und so die Hintergrundstrahlung oder auch den endlichen Kontrast erklärt werden kann. Fertigungsbedingt

besitzen die Microspiegel in der Mitte eine kleine Aussparung, sodass auch innerhalb eines Pixels keine komplett gleichmäßige Intensitätsverteilung erreicht wird. Dazu kommen noch Totbereiche zwischen den Pixeln, sodass auch zwischen benachbarten angeschalteten Pixeln eine „Delle“ in der Intensität messbar ist. Alternativ existieren auch 3D-Drucker mit LCDs zur Erzeugung der Pixelmasken, die jedoch auch Totbereiche durch Abgrenzung der Pixel und endlichen Kontrast aufweisen [124, 125].

Als eine Herangehensweise aus der Literatur für die Beschreibung der Bestrahlungsstärkeverteilung innerhalb der Maske werden für die Pixel mehrere Gaußprofile überlagert [89]. Durch nebeneinander angeordneten Gaußprofilen ergibt sich für das angeschaltete Pixel ein Plateau mit, je nach Breite des einzelnen Gaußprofils, unterschiedlich stark in der Bestrahlungsstärke abfallenden Kanten. Das einzelne Gaußprofil weist nach Gleichung ( 8-1 ) die Parameter Höhe  $h$ , Position  $p$  und Breite  $b$  auf:

$$g(x) = h e^{-\left(\frac{x-p}{b}\right)^2} \quad (8-1)$$

Abbildung 8-10 visualisiert die Überlagerung mehrere Gaußprofile mit resultierendem relativen Bestrahlungsstärkeprofil. Abbildung 8-10 a) zeigt den Vergleich zwischen der gemessenen Intensitätsverteilung der Maske „2on5off“ mit zwei angeschalteten Pixeln und dazwischen jeweils 5 ausgeschaltete Pixel (vgl. Abbildung 5-20). Da die Bestrahlungsstärke des Projektors nach der Kalibrierung bei 20 mW/cm<sup>2</sup> für die angeschalteten Pixel liegt, ist das Diagramm in Abbildung 8-10 a) ebenfalls auf den Wert 20 skaliert, stellt aber nur die relative Intensität dar. Die Messung der relativen Intensitätsverteilung im Kamerabild ist bei einer geringeren Leistung der UV-LED (Einstellung für 5 mW/cm<sup>2</sup> bei flächiger Maske) durchgeführt worden, da sonst die Kamera selbst bei kleinstmöglicher Belichtungszeit den Sättigungsbereich erreicht hätte. Unten in Abbildung 8-10 a) sind gestrichelt die einzelnen Gaußprofile für die einzelnen Pixel, sowie ein zusammengesetztes Profil für das Übersprechen der angeschalteten Bereiche („Streifen“) zueinander angedeutet.

Abbildung 8-10 b) zeigt in einer Detailansicht das Zustandekommen der Intensitätsverteilung eines DMD-Pixels aus einzelnen Gaußprofilen. Durch Auslassen eines Gaußprofils in der Mitte der jeweils angeschalteten Pixel kommt es zum Intensitätseinbruch im überlagerten Profil, um das Loch im Mikrospiegel in der Simulation zu berücksichtigen. Das Generieren des Profils in der Simulation hängt dabei auch von den Sampling-Raten ab, d.h. wie fein können die einzelnen Gaußprofile nebeneinander platziert und aufsummiert werden. Je mehr Profile an der Überlagerung beteiligt sind, desto feiner kann die relative Bestrahlungsstärkeverteilung später an die Realität angepasst werden. Hier wird die Abtastrate des gemessenen Intensitätsprofils bzw. die Pixelanzahl der Bildzeile mit dem Faktor 20 multipliziert, um die einzelnen Gaußprofile zu berechnen. Die Gaußbreite liegt bei  $b = 4,4$ . Für ein DMD-Pixel werden knapp 100 Gaußprofile überlagert. Das Übersprechen der angeschalteten Bereiche aus einem oder mehreren Pixel wird über eine weitere Funktion aus überlagerten Gaußkurven nachgestellt. Hier skaliert die Breite des einzelnen Gaußprofils pro Streifen mit der Anzahl angeschalteter Pixel. Durch die Gaußprofile können viele Masken in ihrer Intensitätsverteilung mathematisch beschrieben werden. Zum Vergleich sind im Anhang in Abbildung 0-15 die Nachbildung für die Masken „1on5off“ (a) und „5on10off“ ohne weitere Codeanpassung zu sehen.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

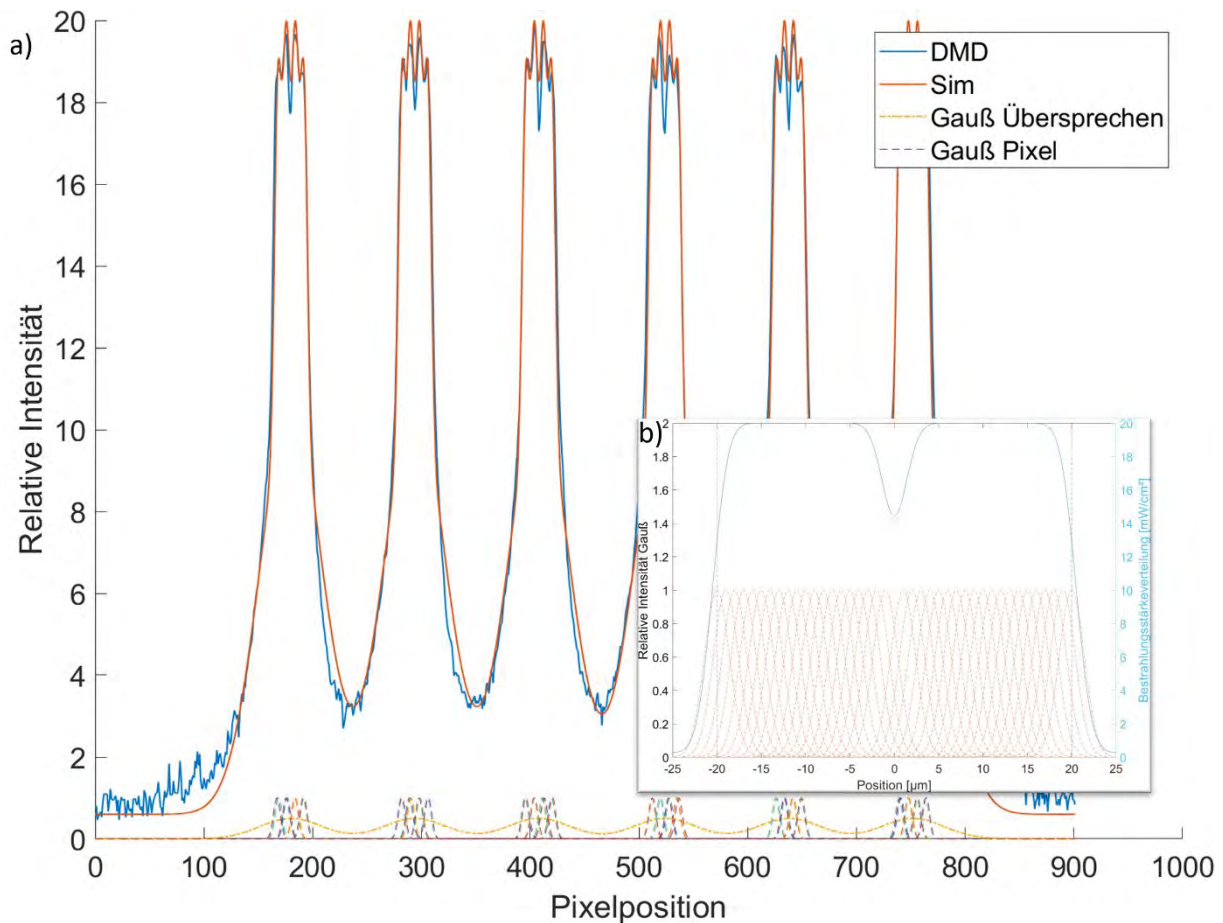


Abbildung 8-10: Überlagerung mehrere Gaußprofile zur Erzeugung der relativen Bestrahlungsstärkeverteilung der DMD-Pixel für die UV-Masken. a) Vergleich Simulation mit Intensitätsmessung der Streifenmaske „2on5off“. Unten sind die Einzelgaußprofile sowie ein bereits zusammenhängendes Profil für das Übersprechen der Streifen dargestellt. b) Detailansicht für die Überlagerung der Gaußprofile eines Pixels.

Mit der Messung sowie Nachbildung der örtlichen Intensitätsverteilung der strukturierten Bestrahlung können für die verschiedenen Bestrahlungsparameter (Bestrahlungsstärke und Einzelbelichtungszeit) die lokale Dosisverteilung nach den aufeinanderfolgenden Bestrahlungszyklen berechnet werden. Die Dosis wird für jeden Bestrahlungszyklus linear aufaddiert. Anhand der JMAK-Modellparameter der dosisbezogenen Brechungsindexentwicklung aus Abschnitt 7.3 kann dann aus der Dosisverteilung eine lokale Brechungsindexverteilung berechnet werden.

Abbildung 8-11 zeigt sowohl die simulierten Brechungsindexverteilungen (a, c, d), als auch Brechungsindexentwicklung über Bestrahlungszyklus (b, d, f) für die Masken „1on5off“ (a, b), „2on5off“ (c, d) und „5on10off“ (e, f) für das Harz „Own48“. Bei allen Diagrammen zur Brechungsindexverteilung ist zwar nach dem ersten Bestrahlungszyklus („ $n_{c1}$ “) die hochaufgelöste Intensitätsverteilung der einzelnen DMD-Pixel im Brechungsindexprofil erkennbar, jedoch wird schnell der maximale Brechungsindex erreicht, sodass in der Sättigung keine Pixelstruktur mehr erkennbar ist. Die Breite der ausgehärteten Struktur mit entsprechendem Brechungsindexanstieg nimmt mit jedem Bestrahlungszyklus ebenfalls zu, sodass für die Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln zwischen den bestrahlten Bereichen (a, c) über die gesamte Streifenmaske Aushärtung stattfindet. Je mehr Pixel benachbart bestrahlt werden, desto stärker bzw. schneller kommt es auch zur Aushärtung in den nicht bestrahlten Bereichen. Für die Maske „1on5off“ bleibt somit ein kleiner Brechungsindexeinbruch zwischen den bestrahlten Streifen bestehen.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Die Diagramme b), d) und f) zeigen jeweils die Brechungsindexentwicklung (durchgezogene Linie) für einen bestrahlten Bereich („ $n_{\text{on}}$ “), einen unbestrahlten Bereich („ $n_{\text{off}}$ “) und einen Bereich dazwischen („ $n_{\text{mid}}$ “). Zusätzlich ist die dazugehörige und deshalb farblich angepasste Dosisentwicklung über die Bestrahlungszyklen auf der zweiten Y-Achse gezeigt (gestrichelte Linien). Durch den nicht perfekten Kontrast steigt mit der Hintergrundstrahlung bzw. dem Übersprechen der bestrahlten Pixel in die nicht bestrahlten Bereiche die Dosis für die nicht bestrahlte Bereiche ebenfalls an. Ein Brechungsindexanstieg erfolgt aber erst nach Überschreiten der Startverzögerung aus Abschnitt 4.2.7. Nach Überschreiten der Startverzögerung nimmt der Brechungsindex selbst bei geringen Dosen hohe Werte an.

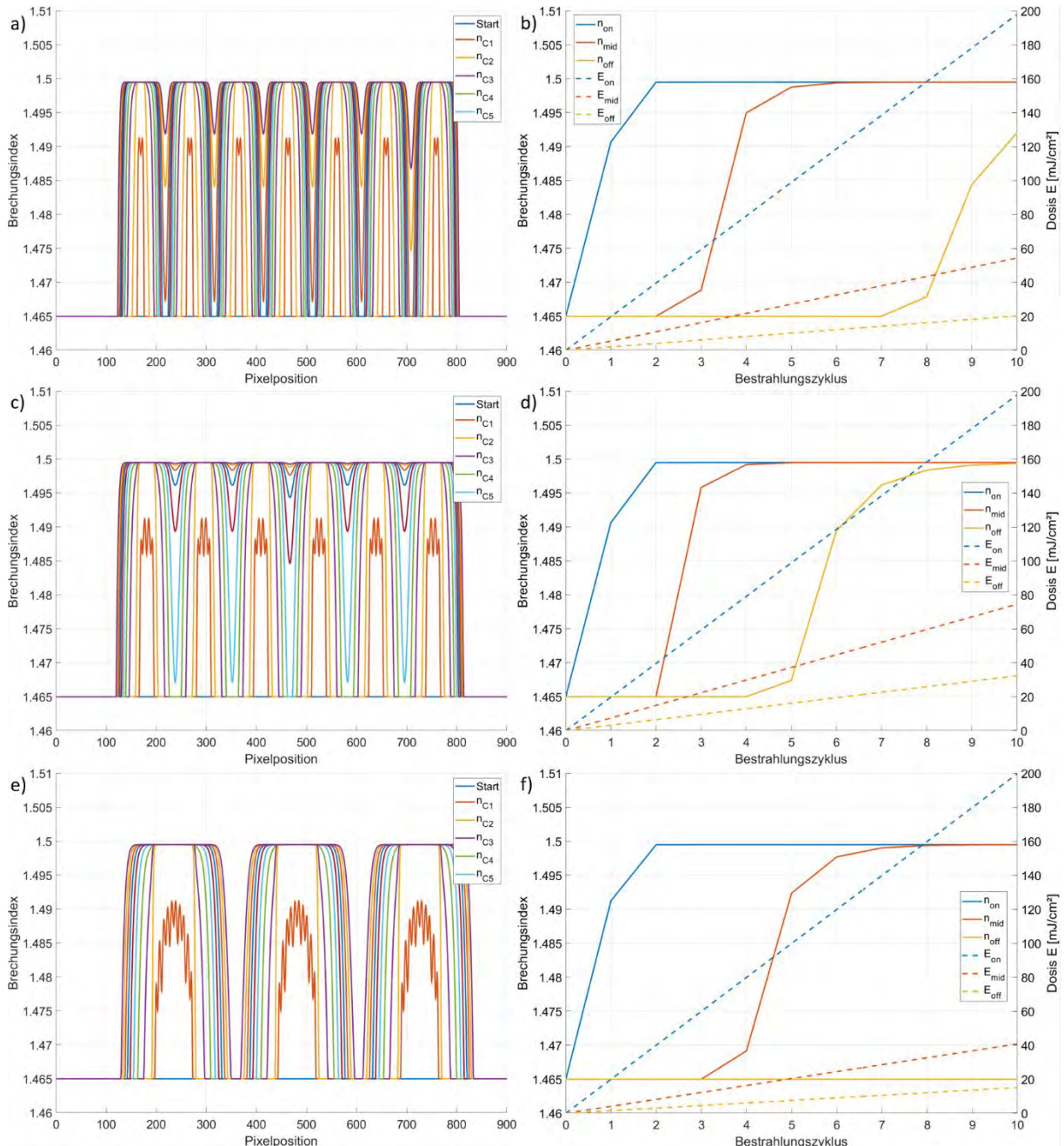


Abbildung 8-11: Simulation der lokalen Brechungsindexverteilung (a, c, e) und Brechungsindexentwicklung (b, d, f) anhand der Intensitätsverteilung der strukturierten Bestrahlung und der JMAK-Modelldaten aus Abschnitt 7.3. Zeilenweise werden verschiedene Masken simuliert: a, b) 1on5off, c, d) 2on5off, e, f) 5on10off

Vergleicht man die simulierte örtliche Brechungsindexverteilung aus Abbildung 8-11 mit den gemessenen Kurven aus Abbildung 8-7 zeigt die Messung, dass bei nur wenigen angeschalteten Pixeln für den einzelnen Streifen das Harz im unbestrahlten Bereich nicht wie simuliert ausgehärtet wird. Die Modellierung der Brechungsindexverteilung über die mittels Kamera ermittelte relative Intensitätsverteilung der strukturierten Bestrahlung und dem JMAK-Modell aus flächiger Bestrahlung weicht somit von der Realität ab. Es wird angenommen, dass die Dosisabhängigkeit des Brechungsindex nach dem JMAK-Modell nicht direkt von flächiger auf strukturierte Strahlung übernommen werden kann.

Abbildung 8-12 bringt die Brechungsindexentwicklung in direkten Zusammenhang zur Intensitätsverteilung der Pixelmaske des UV-Projektors. In der normierten Intensitätsverteilung für ein angeschaltetes Pixel (a), 2 angeschaltete Pixel (b) und 5 angeschaltete Pixel (c) jeweils mit auf jeder Seite 5 ausgeschalteten Pixeln bis zum nächsten Streifen, wovon jeweils nur die Hälfte gezeigt ist. Die blauen Kurven sind auf das jeweilige Maximum normiert und zeigen in b) und c) wieder, dass es innerhalb eines Streifens an angeschalteten Pixeln zu gegenseitiger Überlagerung kommt, sodass die Pixel am Rand leicht gegenüber der Mitte abfallen. Die rot gestrichelte Linie in b) und c) erlaubt den Vergleich der Intensitätsverteilung mehrerer angeschalteter Pixel zu einem einzelnen angeschalteten Pixel. Ein einzelnes Pixel erreicht nicht die Spitzenintensität wie mehrere angeschaltete Pixel. Die senkrechten Linien zeigen die volle Halbwertsbreite, also dort, wo die Intensität auf die Hälfte des jeweiligen Maximalwerts abfällt. Die Linien sind an jeweils gleicher Position auch in den weiteren Diagrammen mit gleicher Maske integriert. Die Datenfahne zeigt die Intensität in konstantem Abstand von 50 µm zur Mitte des Randpixels. Da die Werte sehr ähnlich ausfallen, ist der Intensitätsabfall vom bestrahlten zum nicht bestrahlten Bereich sehr ähnlich und skaliert nicht mit der Breite der angeschalteten Pixel.

Abbildung 8-12 d), e) und f) zeigen die Brechungsindexstruktur nach unterschiedlichen Bestrahlungszyklen mit einer Streifenmaske mit entsprechender Pixelstruktur. Das Harz Own48 wird pro Zyklus für je 2 Sekunden mit 10 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Nach einer ersten Bestrahlung ist für alle Masken die Brechungsindexstruktur schmaler als die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung. Nach 3 Bestrahlungen wird für mehrere angeschaltete Pixel die Halbwertsbreite sehr gut ausgefüllt und schon annähernd der maximal erreichbare Brechungsindex erreicht. Ab der 5. Bestrahlung hat sich die Brechungsindexstruktur bereits weiter ausgedehnt als die Halbwertsbreite und mit der zehnten und letzten Bestrahlung ist vor allem für die 5 angeschalteten Pixel (f) eine signifikante Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche erkennbar. Für ein einzelnes angeschaltetes Pixel (d) zeigt sich erst nach 10 Bestrahlungszyklen eine gegenüber der Intensitätsverteilung verbreiterte Brechungsindexstruktur. In allen Fällen ist eine Richtungsabhängigkeit feststellbar, sodass die Verbreiterung der Brechungsindexstruktur rechts von der Mitte größer ausfällt als links von der Mitte. Technisch bedingt kann Strahlung unter großem Winkel, bspw. durch Streuung an der Prismenoberfläche nicht durch die Kamera erfasst werden. Angeschaltete Pixel zeigen jedoch eine Schulter durch die Klapprichtung der Mikrospiegel der benachbarten ausgeschalteten Pixel, die in anderen Analysen in der Arbeitsgruppe ebenfalls festgestellt wurden. Die gezeigte Intensitätsverteilung zeigt demnach nur die Strahlanteile, die annähernd senkrecht zur Messfläche in die Probe eintreten.

Die letzten Diagramme in Abbildung 8-12 g), h) und i) bilden das Verhältnis aus der normierten Intensitätsverteilung und der normierten Brechungsindexstruktur. Wie schon bei der Brechungsindexverteilung zu sehen, werden nach der fünften Bestrahlung Verhältnisswerte von größer als 1 erreicht. D.h. dass der Brechungsindex höher ausfällt, als die Intensitätsverteilung vermuten lässt. Mit mehr angeschalteten Pixeln pro Streifen fällt trotz gleich großem Abstand zum nächsten

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

bestrahlten Bereich das Übersprechen der Aushärtung im nicht bestrahlten Bereich signifikant größer aus.

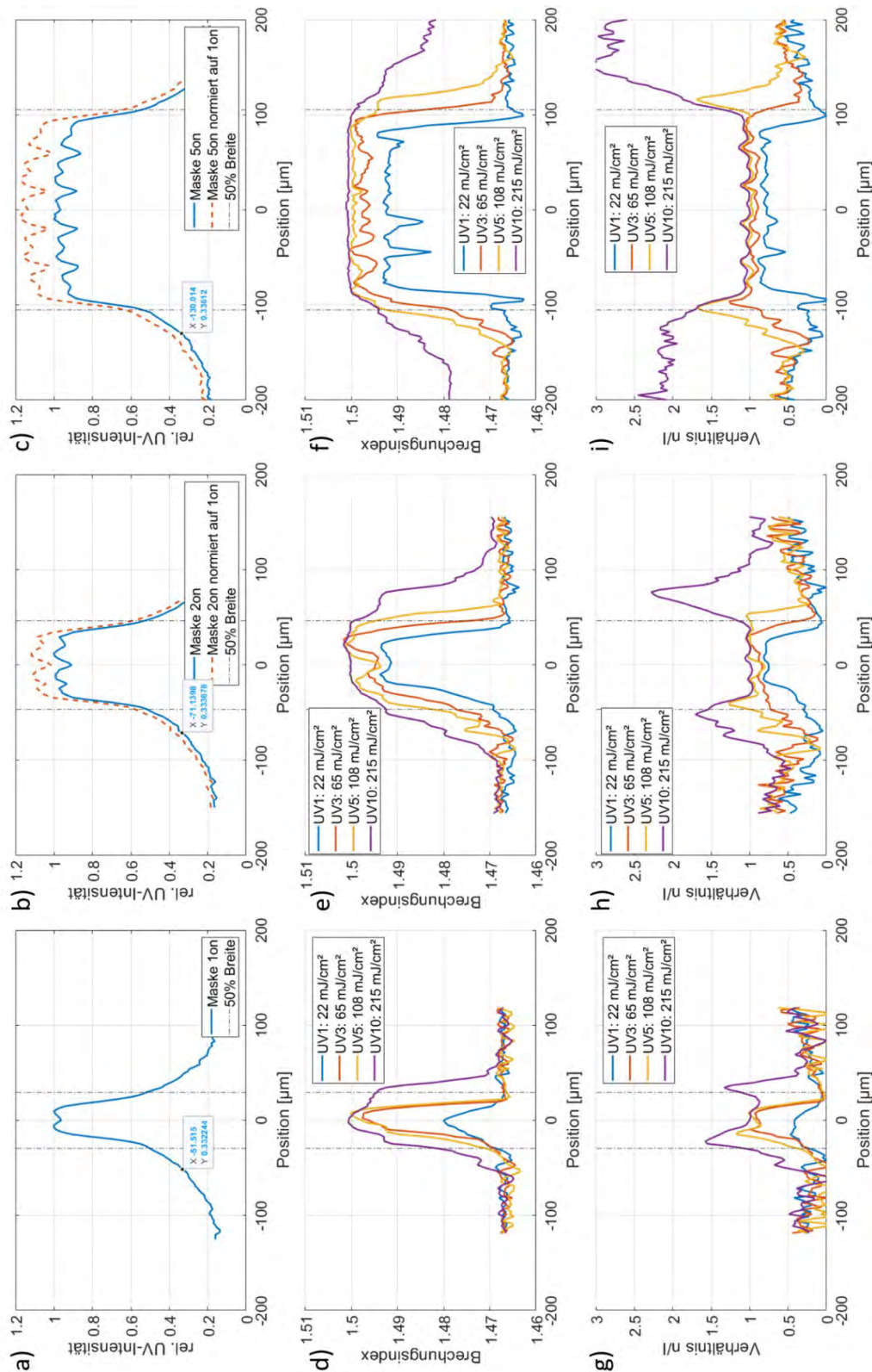


Abbildung 8-12: Vergleich der Intensitätsverteilung (a, b, c) mit der Brechungsindexstruktur (d, e, f) nach mehrfacher strukturierter Bestrahlung mit den Masken „1on5off“ (a, d, g), „2on5off“ (b, e, h) und „5on5off“ (c, f, i). Gezeigt ist jeweils nur ein angeschaltter Streifen mit umliegendem nicht bestrahlten Bereich. In g, h) und i) sind die normierten Verteilungen von Intensität und Brechungsindex ins Verhältnis gesetzt.

Als Alternative zur Vorhersage der Brechungsindexentwicklung anhand der Intensitätsverteilung der strukturierten Bestrahlung wird nachfolgend der Fit des JMAK-Modells für jede Bildzeile bzw. jeder Position der LineSFRIM-Daten als Ansatz für die Auswertung der örtlichen Brechungsindexentwicklung diskutiert.

### 8.2. Analyse der örtlichen Aushärtekinetik für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche

Nachdem die Modellierung der örtlichen Brechungsindexentwicklung anhand der relativen Intensitätsverteilung des UV-Projektors in Kombination mit den JMAK-Parametern aus der flächigen Bestrahlung die vorgestellten Messdaten nicht widerspiegeln, soll für jede Bildzeile des LineSFRIM-Kamerabildes das JMAK-Modell angefitet werden.

Abbildung 8-13 a) zeigt den zeitlichen Verlauf des Brechungsindexes jeder Bildzeile bei intervallartiger, strukturierter Bestrahlung mit der Maske „10on5off“ bei  $20 \text{ mW/cm}^2$ . Der zeitliche Verlauf wird gewählt, da bei strukturierter Bestrahlung die tatsächlich vorliegende lokale Dosis nicht bekannt ist. Es finden 5 strukturierte Bestrahlungen statt (abgetrennt durch senkrechte weiße „Balken“ ohne Daten in den Kurven) mit anschließender flächiger Nachhärtung (Beginn  $t = 62 \text{ s}$ ). Mit Kurven für bestrahlte aber auch unbestrahlte Bereiche sowie Übergangsbereiche ergeben sich eine Vielzahl an Pfaden, von denen zwei besonders ausgeprägt sind bzw. häufig vorkommen.

Zwei Kurven aus den beiden stark ausgeprägten Pfaden der Brechungsindexentwicklung aus Abbildung 8-13 a) sind in Abbildung 8-13 b) einzeln dargestellt. Die Daten zeigen die Extremwerte für die bestrahlten Bereiche („An“) und für die nicht bestrahlten Bereiche („Aus“). Zwar wird auch eine Dosis auf der jeweiligen Sekundärachse angegeben, die aber nur für die bestrahlten Bereiche gilt. Im Zusammenspiel mit der Dosis ist mit der gelben, gestrichelten Linie auch die intervallartige Bestrahlungsstärke, wieder nur für die bestrahlten Bereiche gültig, angegeben. Um im Wertebereich der Dosis besser erkennbar zu sein, sind die Werte der Bestrahlungsstärke im Diagramm verzehnfacht, d.h. dass die Bestrahlungsstärke von  $20 \text{ mW/cm}^2$  als Wert 200 zu sehen ist.

Mit der Brechungsindexentwicklung über der Zeit sind für die Kurven auch die Parameter des JMAK-Fits angegeben. Es ist deutlich sichtbar, dass sich der Verlauf für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche signifikant ändert. Beide Fits erreichen sehr gute Werte für das Bestimmtheitsmaß. Durch den stark verspäteten Anstieg des Brechungsindexes der unbestrahlten Bereiche, spätestens mit der flächigen Nachhärtung ab Sekunde 62, ergibt sich eine hohe Reaktionsordnung von  $u > 4$  und im Umkehrschluss eine sehr niedrige Kinetikkonstante.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

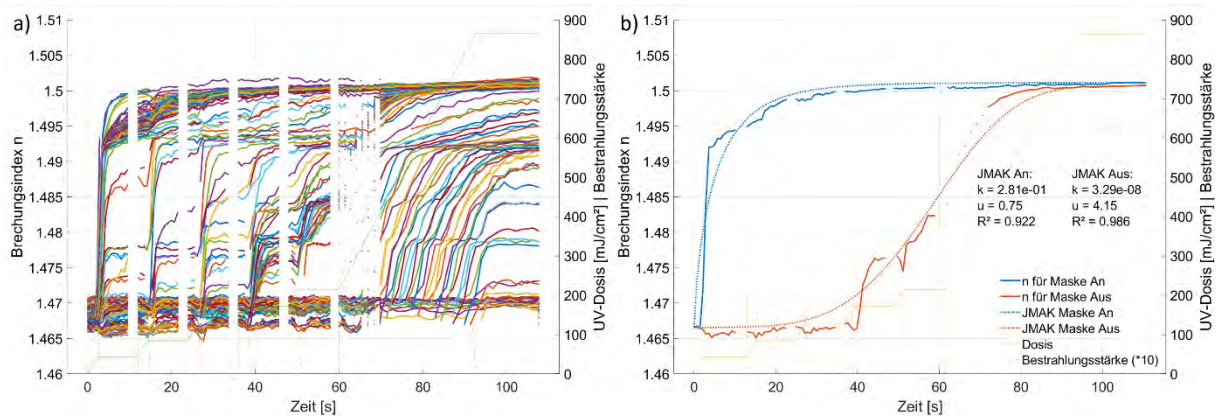


Abbildung 8-13: Zeitliche Brechungsindexentwicklung jeder Bildzeile (a) der LineSFRIM-Daten, für die strukturierte Bestrahlung (Maske 10on5off) bei  $20\text{mW/cm}^2$ . Die detaillierte Ansicht in b) zeigt den Brechungsindex für den Extremfall der angeschalteten Maske („An“) als auch in der Mitte eines nicht bestrahlten Bereichs („Aus“). Auf der zweiten Y-Achse rechts aufgetragen ist die Dosis und die verzehnfachte Bestrahlungsstärke zur vereinfachten Darstellung. Ab 62 Sekunden setzt die Nachhärtung ein. (Nachverfolgung Id31).

Der Fit des JMAK-Modells kann auf die einzelnen Verläufe angewendet werden, sodass eine positionsbezogene Analyse möglich ist. Abbildung 8-14 vergleicht die JMAK-Fitparameter für die Masken „2on5off“ (a, c) und „5on5off“ (b, d). Die Proben wurden jeweils mehrfach für 2 Sekunden bei  $10\text{mW/cm}^2$  bestrahlt bis die Gesamtdosis von  $200\text{mJ/cm}^2$  erreicht wurde. Die oberen Diagramme (a, b) zeigen die örtliche Brechungsindexverteilung nach erfolgter erster Aushärtung („ $n_{c1}$ “) und vor Beginn der Nachhärtung („ $n_{pc}$ “). Zusätzlich ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  des JMAK-Fits zu sehen, das im Bereich der Aushärtung hohe Werte nahe 1 erreicht und somit einen glaubwürdigen Fit anzeigt. Die flächige Nachhärtung verbreitert den Aushärtebereich deutlich, was in den Diagrammen durch das hohe Bestimmtheitsmaß über die Struktur hinaus angedeutet wird. Die Verbreiterung ist auch in der örtlichen Brechungsindexverteilung nach der Nachhärtung zu sehen, aber in Abbildung 8-14 a) und b) ist nur die Aushärtung zu Beginn der flächigen Nachhärtung gezeigt, um das Übersprechen der bestrahlten Bereiche sichtbar zu machen. Gegenüber der Brechungsindexverteilung nach der ersten strukturierten Aushärtung zeigt sich in der Brechungsindexverteilung vor der Nachhärtung ein signifikant höherer Brechungsindex sowie eine deutlich verbreiterte Struktur. Obwohl in beiden Masken gleich viele Pixel ausgeschaltet sind, zeigt sich in Abbildung 8-14 b) durch den breiteren bestrahlten Bereich ein höherer Brechungsindex in den nichtbestrahlten Bereichen.

Die Fitparameter in den unteren Diagrammen (c, d) zeigen wie die örtliche Brechungsindexverteilung eine periodische Struktur ergibt. Anders als bei der Brechungsindexverteilung aus Abbildung 8-14 a) und b) ist keine Unterteilung nach Bestrahlungszyklen zu sehen, da der gesamte zeitliche Verlauf der lokalen Brechungsindexentwicklung von der ersten Bestrahlung bis nach der Nachhärtung für den Fit der JMAK-Kinetikparameter berücksichtigt wird. Die Werte der Kinetikparameter ähneln sich für beide Masken sowohl für die bestrahlten Bereiche als auch nicht bestrahlten Bereiche. Ähnlich wie bei der Brechungsindexverteilung bilden sich die breiteren bestrahlten Bereiche (5 statt 2 Pixel angeschaltet) deutliche Plateaus, wobei für die dünneren bestrahlten Bereiche stark verrundete Maxima ( $K$ ) bzw. Minima ( $u$ ) vorliegen.

Für die bestrahlten Bereiche liegt die Reaktionsordnung  $u$  leicht unterhalb von 1. Wie aus Abschnitt 7.1.1 (S. 131) bekannt, erfordert eine niedrige Reaktionsordnung einen großen Wert für die Kinetikkonstante  $K$  für einen starken Brechungsindexanstieg mit maximaler Steigung zu Beginn. In der logarithmischen Skalierung werden Werte von  $K \approx 3$  erreicht. Umgekehrt verhält es sich für die nicht bestrahlten Bereiche, für die der Brechungsindexanstieg erst spät einsetzt, das mit einer hohen

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Reaktionsordnung von  $u \approx 3,7$  beschrieben werden kann. Mit der hohen Reaktionsordnung ergeben sich sehr kleine Werte für  $K$  im Bereich von  $10^{-8}$ .

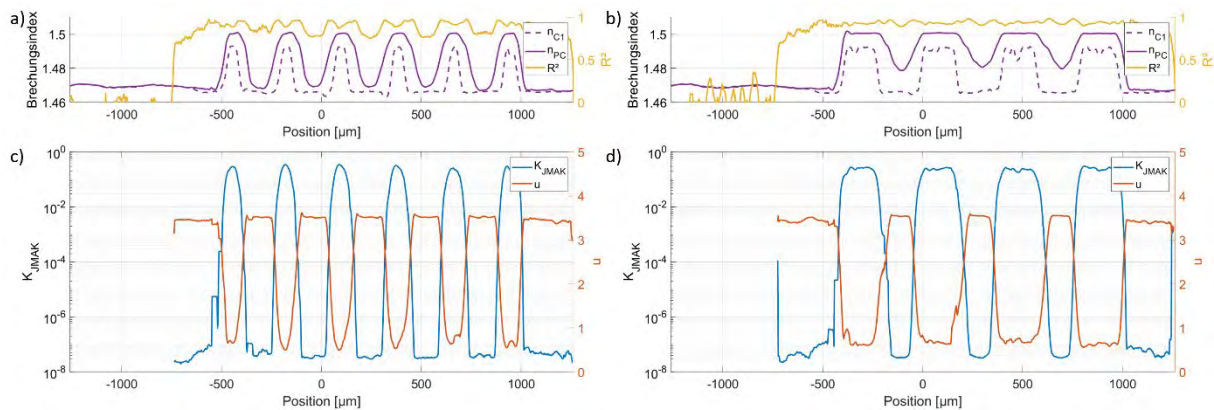


Abbildung 8-14: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Masken „2on5off“ (a, c) und „5on5off“ (b, d) bei mehrfacher Bestrahlung mit  $10 \text{ mW/cm}^2$  und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit. Zur Einschätzung der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben.

Abbildung 8-15 vergleicht die örtliche Verteilung der Fitparameter bei gleicher Maske („1on1off“) aber bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen. Für die linken Diagramme (a, c) wird die own48-Probe mit  $10 \text{ mW/cm}^2$  für jeweils 2 Sekunden bestrahlt (insgesamt 10 Zyklen für  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , vergleichbar zu Abbildung 8-14). In Abbildung 8-15 b) und d) wird die Probe für 5 Sekunden bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  insgesamt 2-mal bestrahlt.

Durch die hochfrequente Maske mit abwechselnd nur einem Pixel breiten bestrahlten als auch nicht bestrahlten Bereich härten die nicht bestrahlten Bereiche kurz nach den bestrahlten Bereichen aus. Bei geringer Bestrahlungsstärke und kurzer Belichtungszeit zeigt Abbildung 8-15 a) nach der ersten Aushärtung noch keine Aushärtung für die nicht bestrahlten Bereiche. In Abbildung 8-15 b) ist bereits im ersten Aushärtezyklus bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  für 5 Sekunden die gesamte Probe weitestgehend ausgehärtet, zeigt aber die periodische Struktur der Maske. Die lokale Brechungsindexverteilung vor Beginn der Nachhärtung ähnelt sich aber für die beiden Bestrahlungsparameter. Anders als bei der niederfrequenten Maske aus Abbildung 8-14 ergeben die Fitparameter des JMAK-Modells für die hochfrequente Maske nur geringe Werteschwankungen. Obwohl nach der ersten schwachen Bestrahlung in Abbildung 8-15 a) die nicht bestrahlten Bereiche noch keine Aushärtung zeigen, ähnelt sich die Reaktionsordnung über die gesamte Maske. Die Verzögerung in der Aushärtung zeigt sich vor allem in der Kinetikkonstante, die zwar durch die logarithmische Skalierung visuell keine große Schwankung zeigt, der Unterschied zwischen den bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Bereichen aber eine Größenordnung beträgt. Auffällig ist die „Phase“ zwischen den Fitparametern und der lokalen Brechungsindexverteilung für die intensive Bestrahlung in Abbildung 8-15 d). Statt wie bei allen bisher gezeigten Beispielen, wo die niedrigere Ordnung und höhere Kinetikkonstante bei den bestrahlten Bereichen vorliegen, ist es für die hochfrequente Maske bei intensiver Bestrahlung umgekehrt. Eine genaue Betrachtung des JMAK-Fitergebnisses im Vergleich zu den Daten zeigt, dass teilweise durch die Startverzögerung der ersten Aushärtung auch für die bestrahlten Bereiche eine Fitkurve mit maximaler Steigung nicht direkt zu Beginn ( $u > 1$ ) die beste Annäherung darstellt. In dem Fall hier sorgt bei den nicht bestrahlten Bereichen ein früh ansteigender aber mit anschließend geringer Änderungsrate ansteigender Brechungsindex für eine bestmögliche Annäherung mittels maximaler Steigung zu Beginn der Daten ( $u \leq 1$ ). Für die lokalen Maxima der Reaktionsordnung gibt es zusätzlich Werteschwankungen während die lokalen Minima sehr konstante Werte annehmen.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

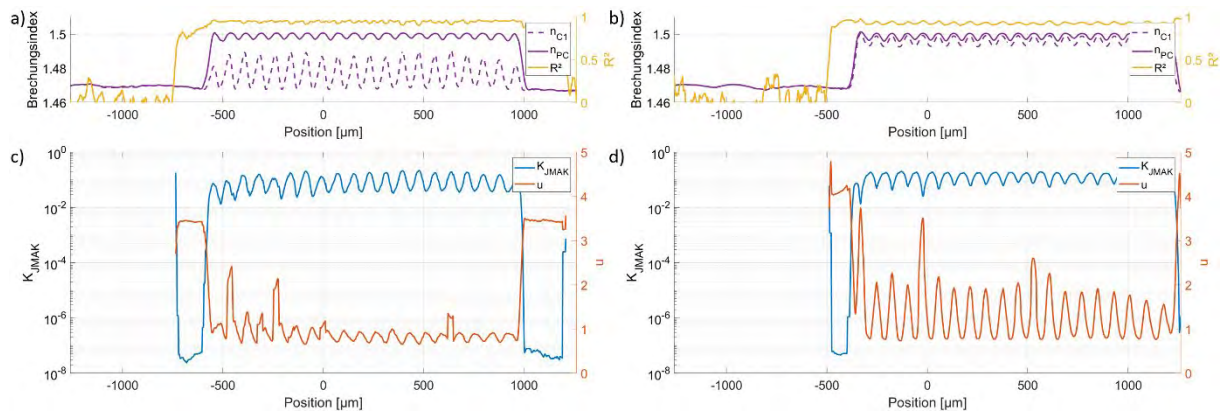


Abbildung 8-15: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Maske „1on1off“ bei mehrfacher Bestrahlung mit 10 mW/cm² und 2 Sekunden Einzelbelichtungszeit (a, c) bzw. für je 5 Sekunden bei 20 mW/cm² (b, d). Zur Einschätzung der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben.

Die „Phasenumkehr“ für die Fitparameter zur lokalen Brechungsindexverteilung tritt bei der hochfrequenten Maske „1on1off“ häufig auf. Auch bei den Tests mit verschiedenen Harzvarianten wie in Abbildung 8-16 für die Harze 2xFl (a, c) und 0,5xFl (b, d). Wie schon bei der Analyse des zeitlichen Verlaufs der Brechungsindexentwicklung bei flächiger Bestrahlung in Kapitel 7 (S. 129) diskutiert, härtet die Harzvariante mit verdoppeltem Fotoinitiatoranteil schneller aus. Die schnellere Aushärtung zeigt sich durch höhere Kinetikkonstanten als auch in höheren Brechungsindexwerten nach initialer strukturierter Bestrahlung.

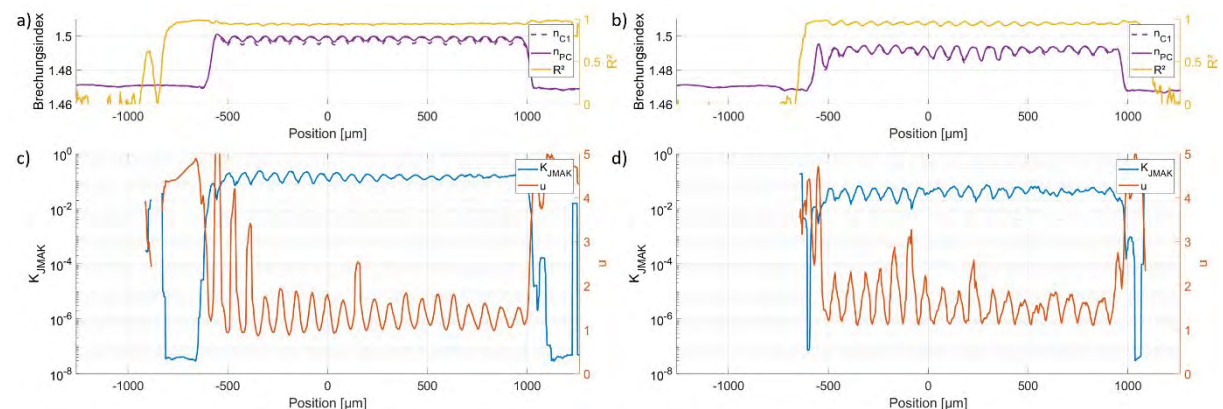


Abbildung 8-16: Positionsbezogene Analyse Brechungsindexverteilung (a, b) und der JMAK-Fitparameter (c, d) für die Maske „1on1off“ der Harzvarianten 2xFl (a, c) und 0,5xFl (b, d) bei zweifacher Bestrahlung für je 5 Sekunden bei 20 mW/cm² (b, d). Zur Einschätzung der Fit-Qualität ist bei der Brechungsindexverteilung das positionsbezogene Bestimmtheitsmaß mit angegeben.

Durch händische Selektion werden für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche jeweils der Mittelwert für die Kinetikkonstante und Reaktionsordnung aus der örtlichen Fitparameterverteilung extrahiert. Mit den Werten kann hinsichtlich der Versuchsparameter aus den Versuchsplänen eine Analyse mittels Boxplots durchgeführt werden.

Abbildung 8-17 zeigt die Auswertung der Kinetikkonstante (a) und Reaktionsordnung (b) für alle durchgeführten Versuche mit dem Harz own48 aufgetragen über die verschiedenen verwendeten Masken. Die blauen Boxen bzw. Daten stellen die Werte samt statistischer Verteilung der bestrahlten Bereiche („an“) dar, während die orangene Boxen die Werte der nicht bestrahlten Bereiche („aus“) zeigen. Die Diagramme erlauben sehr einfach eine Einteilung der Daten in zwei Gruppen: Masken mit 1 Pixel ausgeschaltet und Masken mit 5 Pixel ausgeschaltet. Innerhalb einer Gruppe gibt es zwar teilweise noch Schwankungen, jedoch entscheidet die Anzahl der ausgeschalteten Pixel, d.h. die Breite

der nicht bestrahlten Bereiche, ob die Boxen für angeschaltete und ausgeschaltete Pixel nahe beieinander oder weit auseinander liegen. Fällt die Kinetikkonstante in Abbildung 8-17 a) groß aus ( $K > 10^{-2}$ ) werden abgesehen von wenigen Ausreißern kleine Streuungen erreicht. Bei geringen Werten für  $K$  fallen die Boxen größer aus, wobei sich der Median stark an der Unterkante der Boxen orientiert und sich für die unterschiedlichen Masken ähnelt. Für die Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln weicht die Kinetikkonstante für ein einzelnes bestrahltes Pixel („1on5off“) um eine halbe Größenordnung von den Kinetikkonstanten mit mehreren benachbart angeschalteten Pixeln ab. Hier wird vermutet, dass durch die geringe bestrahlte Fläche die Polymerketten nur schwach quervernetzt sind und so in den Bestrahlungsintervallen wegdiffundieren, sodass insgesamt die Aushärtung im bestrahlten Bereich langsamer stattfindet als erwartet bzw. als bei den Masken mit größeren bestrahlten Bereichen. Bei den Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel ist, liegt der Median für nur ein angeschaltetes Pixel ebenfalls geringer als für die Masken mit mehreren angeschalteten Pixeln. Die Streuung der Werte für die Maske „1on1off“ ist aber größer und liegt näher an den anderen Datenpunkten der Gruppe („2on1off“, „5on1off“).

Für die Reaktionsordnung in Abbildung 8-17 b) streuen die Datenpunkte mehr, aber zeigen ebenfalls Gruppierung der Daten anhand der Anzahl ausgeschalteter Pixel. Für die bestrahlten Bereiche werden über große Teile Werte nahe 1 erreicht. Für die Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen unterschiedlich vielen angeschalteten Pixeln („1on1off“, „2on1off“ und „5on1off“) werden auch für die nicht bestrahlten Bereiche Reaktionsordnungen von  $u \approx 1$  erreicht, sodass die Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche eng bei der Aushärtung der bestrahlten Bereiche liegt. Es findet demnach deutliches Übersprechen statt.

Bei den Masken mit je 5 ausgeschalteten Pixeln zwischen den angeschalteten Pixeln werden für die nichtbestrahlten Bereiche hohe Reaktionsordnungen erreicht, die deutlich von den Reaktionsordnungen der bestrahlten Bereiche abweichen. Das bedeutet, dass die Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche deutlich verzögert gegenüber den bestrahlten Bereichen, bzw. erst mit der Nachhärtung stattfindet. Die bei Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16 beschriebene „Phasenumkehr“ deutet sich auch in den Boxen der Reaktionsordnung für die Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel an, wo die Reaktionsordnung für die bestrahlten Bereiche etwas über der Reaktionsordnung für die ausgeschalteten Bereiche liegt. Anders als bei der Kinetikkonstante ist bei der Reaktionsordnung bei den Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln keine Abweichung für die Maske mit nur einem angeschalteten Pixel erkennbar.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

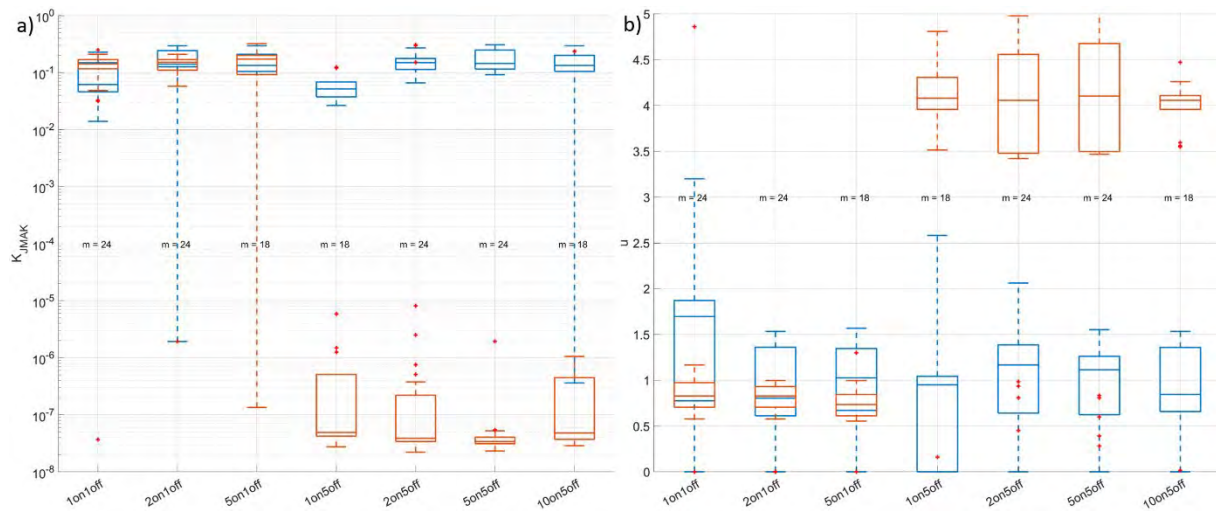


Abbildung 8-17: Zusammenfassung der Kinetikkonstante  $K$  (a) und Reaktionsordnung  $u$  (b) für die bestrahlten (blau) und nicht bestrahlten (orange) Bereiche aufgeteilt auf die verschiedenen Masken.

Eine vergleichbare Analyse kann auch bzgl. der unterschiedlichen Harzvarianten durchgeführt werden. Abbildung 8-18 zeigt die Kinetikkonstanten  $K$  (a, b) und die Reaktionsordnungen  $u$  (c, d) für die Masken „1on1off“ (a, c) und „2on5off“ (b, d). Die blauen Datenpunkte sind dabei wieder für die bestrahlten Bereiche bzw. angeschalteten Pixel und die orangene Datenpunkte für die nicht bestrahlten Bereiche bzw. ausgeschalteten Pixel. Wie in Abbildung 8-17 zeigt sich wieder das Muster in den Daten, dass für nur ein ausgeschaltetes Pixel die Werte sowohl für  $K$  als auch  $u$  eher nahe beieinander liegen und bei 5 ausgeschalteten Pixeln die Werte weiter auseinander liegen. Mit deutlich weniger Datenpunkte fällt die Streuung bzw. die Boxen deutlich größer aus, sodass bei der Auswertung teilweise nur Abschätzungen möglich sind.

Die teils deutlichen Unterschiede zwischen den Harzvarianten mit verringerten Konzentrationen und den Harzvarianten mit erhöhten Konzentrationen der Harzzusätze Fotoinitiator und UV-Blocker für den maximal erreichten Brechungsindex (Abbildung 4-14, S. 63) oder für den Fit der Kinetikparameter bei flächiger Bestrahlung (Abbildung 7-23, S. 154) zeigt sich nicht in den Boxplots bei strukturierter Bestrahlung. Die Daten für die Referenzmischung als auch die Harzvarianten 2xFI und 2xUV liegen für die Maske „1on1off“ sehr nah beieinander. Die größte Abweichung von den insgesamt sehr ähnlichen Fitparametern lässt sich bei der Kinetikkonstante für die Harzvariante ohne UV-Blocker bei beiden Masken feststellen, wo teilweise auch bei den bestrahlten Bereichen erst verspätet eine Aushärtung stattfindet.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

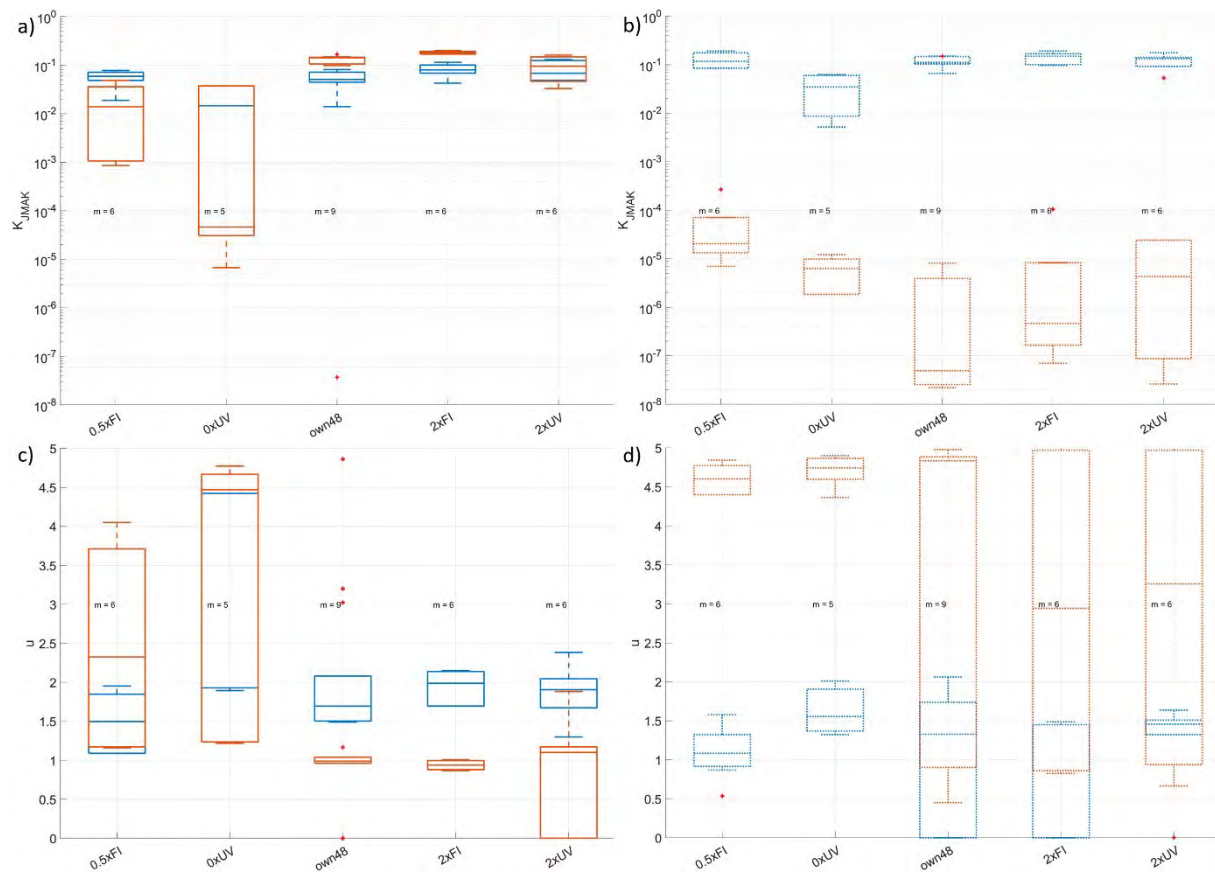


Abbildung 8-18: Zusammenfassung der Kinetikkonstante  $K$  (a, b) und Reaktionsordnung  $u$  (c, d) für die bestrahlten (blau) und nicht bestrahlten (orange) Bereiche aufgeteilt auf die verschiedenen Harzvarianten und die Masken „1on1off“ (a, c) und „2on5off“ (b, d).

### 8.3. Analyse des Kontrasts im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen

Alternativ zum Fit des JMAK-Modells an den zeitlichen Verlauf kann auch der Kontrast zwischen den Brechungsindexentwicklungen für die bestrahlten und unbestrahlten Bereiche analysiert werden.

Abbildung 8-19 zeigt den Verlauf der dosisabhängigen Brechungsindexentwicklung für die Maske „5on1off“ (a) und „1on5off“ (b) für die bestrahlten (blau) und nicht bestrahlten (orange) Bereiche. Die Dosisangabe bezieht sich dabei auf die bestrahlten Bereiche. Als Datenpunkte wurde der jeweils letzte Wert eines Bestrahlungszyklus gewählt um den Endwert des Brechungsindex bei der angegebenen Dosis zu erfassen. Der erste Datenpunkt stellt den Startwert vor der ersten Bestrahlung dar, der letzte Datenpunkt den maximal erreichten Wert nach der Nachhärtung. Die Daten sind zur besseren Nachverfolgbarkeit mit Linien verbunden, jedoch stellt der lineare Verlauf zwischen den Punkten keine Interpolation dar. Die Anzahl Datenpunkte offenbart, dass für Abbildung 8-19 a) nur 5 und in Abbildung 8-19 b) 10 Bestrahlungszyklen durchgeführt wurden.

Wie im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert folgt bei der Maske mit nur einem ausgeschalteten Pixel der Brechungsindex des nicht bestrahlten Bereichs eng dem Brechungsindex der bestrahlten Bereiche. Bei der Maske mit 5 ausgeschalteten Pixeln findet der Brechungsindexanstieg der nicht bestrahlten Bereiche erst verzögert statt.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Jeweils auf der Sekundärachse der Diagramme in Abbildung 8-19 ist der Kontrast zwischen den Brechungsindexwerten der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche angegeben. Die Berechnung des Kontrasts erfolgt angelehnt an Michelson nach Gleichung ( 8-2 ) [126]:

$$Kontrast = \frac{n_{an} - n_{aus}}{n_{an} + n_{aus}} \quad (8-2)$$

Die Verzögerung des Brechungsindexanstiegs der nicht bestrahlten Bereiche bei der Maske „1on5off“ in Abbildung 8-19 b) sorgt dafür, dass bis zu einer Dosis von 100 mJ/cm<sup>2</sup> für die bestrahlten Bereiche ein deutlich höherer Kontrast zwischen dem Brechungsindex der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche besteht. Im Gegensatz dazu erreicht der Kontrast bei der sehr ähnlichen Brechungsindexentwicklung zwischen den bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen bei der Maske mit nur einem ausgeschalteten Pixel in Abbildung 8-19 a) nur deutlich geringere Werte.

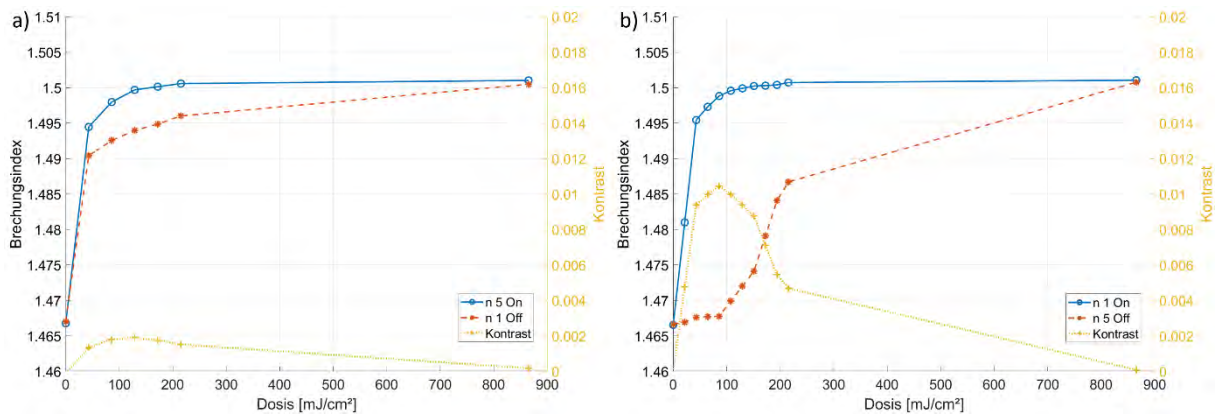


Abbildung 8-19: Dosisbezogene Brechungsindexanalyse für bestrahlte (blau) und nicht bestrahlte Bereiche (orange) bei den Masken „5on1off“ (a) und „1on5off“ (b). Die Dosisangabe gilt nur für die bestrahlten Bereiche. Die Sekundärachse zeigt jeweils den Kontrast zwischen den Brechungsindizes für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche.

Auf alle Daten aus den Versuchen mit der Referenzmischung own48 angewendet, ergibt sich in Abbildung 8-20 ein aus Abschnitt 8.2 bekanntes Muster. Gezeigt sind zeilenweise die Brechungsindexentwicklung für die bestrahlten Bereiche (a, b) als auch nicht bestrahlten Bereiche (c, d) mit dem sich daraus ergebenden Kontrast (e, f). Spaltenweise unterteilt sich Abbildung 8-20 in Masken mit einem ausgeschalteten Pixel (a, c, e) und 5 ausgeschalteten Pixeln (b, d, f). Die Dosis als x-Achse bezieht sich wieder auf die bestrahlten Bereiche und ist logarithmisch aufgetragen, um die Daten der strukturierten Bestrahlung in Hinblick auf den Dosissprung bei der Nachhärtung etwas besser sichtbar zu machen. Dadurch ist aber kein Startwert bei Dosis 0 mJ/cm<sup>2</sup> möglich. Zusammenhängende Daten sind für eine grundlegende Zuordnung per Geraden verbunden. Im Anhang sind in Abbildung 0-21 die Daten nicht gruppiert, sondern für die einzelnen Masken dargestellt.

Für die bestrahlten Bereiche ergeben sich für beide Maskengruppen sehr ähnlich verlaufende „Pfade“, die einen Großteil der Daten abdecken. Die meisten Datenpunkte für die bestrahlten Bereiche liegen bei einer Dosis von ca. 30 mJ/cm<sup>2</sup> bei n = 1,495 und steigen auf n = 1,5 bei Dosis 200 mJ/cm<sup>2</sup> an. Nach der Nachhärtung erreicht der Brechungsindex Werte knapp oberhalb n = 1,5. Bei den Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel kommt es nur vereinzelt zu Brechungsindexanstiegen außerhalb des Hauptpfades. Die vom Hauptpfad abweichenden Daten treten bei den Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln häufiger auf. Vor allem die Maske mit nur einem angeschalteten Pixel bei umliegend 5 ausgeschalteten Pixeln sorgt stellenweise für abweichende Brechungsindexverläufe. Wie schon bei Abbildung 8-17 erwähnt, wird bei der geringen bestrahlten Fläche vermutet, dass sich einzelne

Polymerketten ohne Quervernetzung im restlichen flüssigen Material durch Diffusion verteilen und so die Aushärtung an der bestrahlten Stelle erst verspätet messbar ist.

Für die nicht bestrahlten Bereiche in Abbildung 8-20 c) und d) ist offensichtlich, dass bei nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen den angeschalteten Pixeln unterschiedlicher Breite die Aushärtung sehr früh hohe Werte erreicht. So beginnt in Abbildung 8-20 c) ab einer Dosis  $50 \text{ mJ/cm}^2$  wieder ein ausgeprägter Pfad mit vielen Daten bei einem Brechungsindex von 1,492 und damit deutlich näher am ausgehärteten Zustand als am Brechungsindex der Monomermischung von  $n_M = 1,467$ . Teilweise verläuft die Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche sogar auf Höhe der bestrahlten Bereiche. Das Übersprechen der benachbarten angeschalteten Pixeln sorgt demnach dafür, dass der nicht bestrahlte Bereich nur geringfügig langsamer aushärtet als der bestrahlte Bereich. Das zeigt sich entsprechend auch im Kontrast in Abbildung 8-20 e), der hauptsächlich unterhalb 0,003 bleibt und während der Nachhärtung ab  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , bei der flächig alle Bereiche bestrahlt werden, nur noch geringfügig abnimmt.

Die Brechungsindexentwicklung der nicht bestrahlten Bereiche der Proben, die mit Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln und variabler Anzahl angeschalteter Pixel bestrahlt wurden, zeigt in Abbildung 8-20 d) eine deutlich breitere Verteilung der Daten. Deutlich erkennbar ist, dass bis zu einer Dosis von knapp  $100 \text{ mJ/cm}^2$  der Großteil der Daten noch nahe dem Startwert liegt. Erst vor der Nachhärtung bei  $200 \text{ mJ/cm}^2$  haben sich die Daten stark aufgefächert. Während der Brechungsindex für die Masken „1on5off“ und „2on5off“ weiterhin nahe des Startwerts (Pfeil) liegt, findet für die Masken „5on5off“ und „10on5off“ bereits eine Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche statt.

Durch die Zusammenfassung der Daten von unterschiedlichen Masken in einem Diagramm ergibt sich auch für den Kontrast in Abbildung 8-20 f) eine große Streuung. Es kann dennoch eine Ansammlung der Daten bei einer Dosis von  $100 \text{ mJ/cm}^2$  und einem Kontrast von 0,01 erkannt werden. Das Maximum im Kontrast für die Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln liegt demnach etwa dreimal höher als das Maximum für die Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel. Durch die partielle Aushärtung für die Maske „10on5off“ halbiert sich etwa der Kontrast vor der Nachhärtung für viele Daten (gestrichelte Ellipse). Während der Nachhärtung reduziert sich der Kontrast dann aber für Proben auf Werte nahe Null und vergleichbar zu den Daten der Proben, die mit Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel ausgehärtet wurden.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

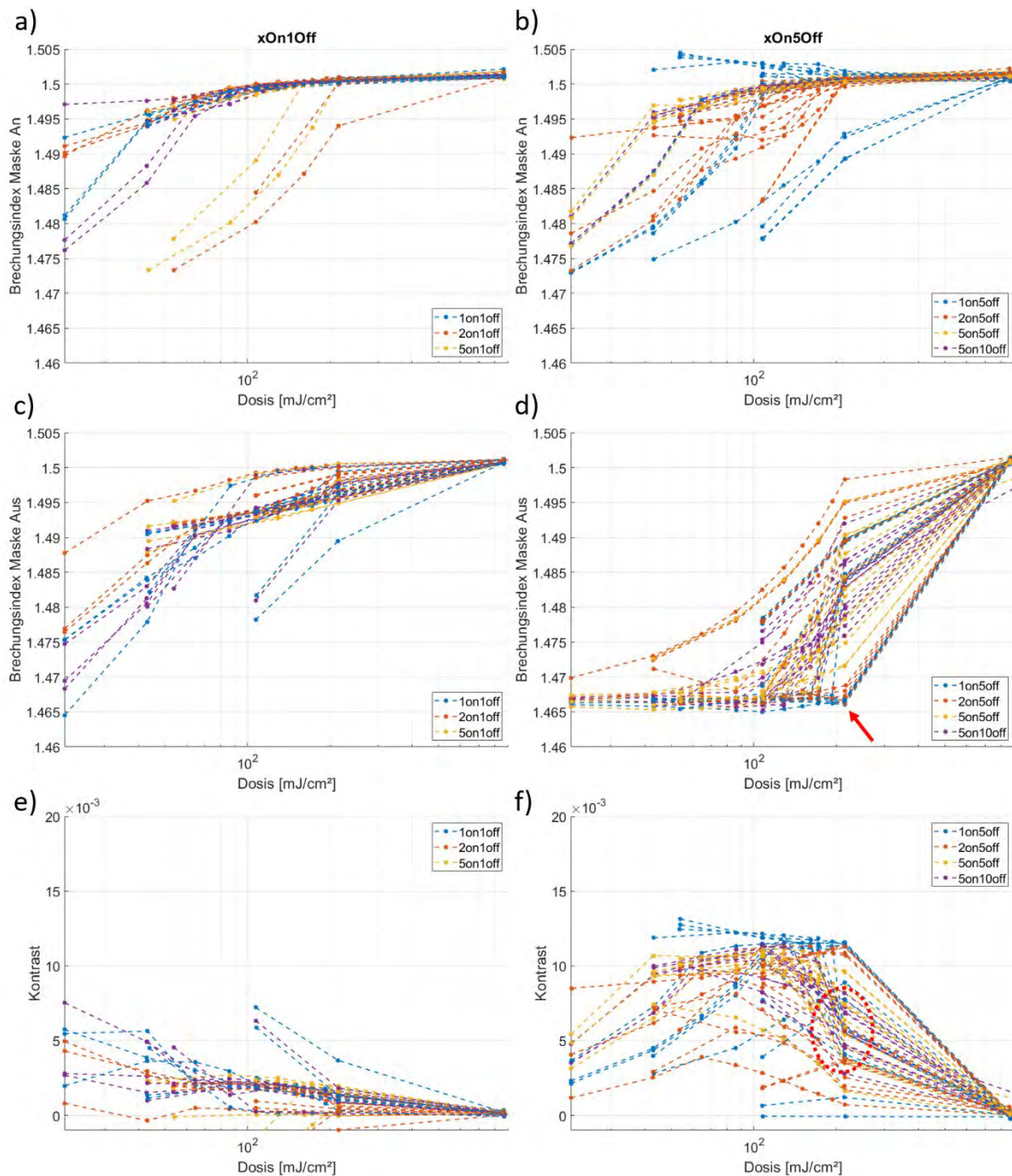


Abbildung 8-20: Dosisbezogene Brechungsindexanalyse für bestrahlte Bereiche (a, b) und nicht bestrahlte Bereiche (c, d) für Proben, die mit Masken mit jeweils einem ausgeschalteten Pixel (a, c, e) bzw. mit Masken mit jeweils 5 ausgeschalteten Pixeln (b, d, f) strukturiert bestrahlt wurden. Der Kontrast aus den Brechungsindizes für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche über die Dosis ist in e) und f) dargestellt. Die Dosisangabe bezieht sich in allen Diagrammen auf die bestrahlten Bereiche und ist logarithmisch skaliert.

Die unterschiedlichen Masken besitzen unterschiedliche Tastgrade (Duty Cycle), die teilweise auch doppelt vorkommen, bei unterschiedlichen Perioden. So ist für die Masken „1on1off“ und „5on5off“ der Tastgrad jeweils 50%. Die unterschiedlichen absoluten Breiten der Streifen (1 Pixel ausgeschaltet gegenüber 5 Pixel ausgeschaltet) sorgen aber innerhalb der Maske für einen unterschiedlichen Kontrast in der UV-Intensität. Abbildung 8-21 vergleicht in unterschiedlichen Darstellungen den UV-Kontrast innerhalb der Maske mit dem maximalen Kontrast im Brechungsindex zwischen den bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen. In Abbildung 8-21 a) sind die Kontrastwerte für die UV-

Intensität (Primärachse) und die Kontrastwerte des Brechungsindex (Sekundärachse) über den Tastgrad aufgetragen. Es ist wieder deutlich eine Gruppierung in die Masken mit einem (durchgezogene Linien) oder 5 ausgeschalteten (gestrichelte Linien) Pixeln erkennbar. Die Linien dienen wieder nur zur einfacheren Zuordnung der Datenpunkte. Der relative Verlauf über den Tastgrad ist weitestgehend ähnlich. Dabei skaliert der Kontrast im Brechungsindex von der Gruppe „xOn1Off“ zu „xOn5Off“ von ca. 0,002 auf über 0,01 um mehr als Faktor 5, obwohl der Kontrast in der UV-Intensität sich über die Gruppen hinweg von ca. 0,3 auf ca. 0,7 nur etwas mehr als verdoppelt.

Abbildung 8-21 b) setzt den maximalen Brechungsindexkontrast zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen während der Aushärtung in Abhängigkeit des Kontrasts der UV-Intensität zwischen angeschalteten und ausgeschalteten Pixeln. Neben den Datenpunkten ist sowohl das theoretische Limit des Kontrasts aus dem Brechungsindex der Monomermischung und des maximal erreichten Brechungsindex während den Versuchen bei flächiger Bestrahlung. Der Datenpunkt bei einem Kontrast der UV-Intensität von 0,3 fasst die Gruppe „xOn1Off“ zusammen, die in Abbildung 8-21 a) sehr nah beieinander liegen. Durch den Ausreißer aus Abbildung 8-21 a) für die Gruppe „xOn5Off“ sind in Abbildung 8-21 b) zwischen dem UV-Kontrast von 0,6 und 0,8 nur 3 statt 4 Datenpunkte zu sehen. In die Daten kann grob ein exponentieller Verlauf ähnlich dem Poly-Modell gefittet werden. Extrapoliert man den Verlauf, wird bei einem maximal möglichen Kontrast in der UV-Intensität von 1 annähernd der maximal mögliche Brechungsindexkontrast erreicht.

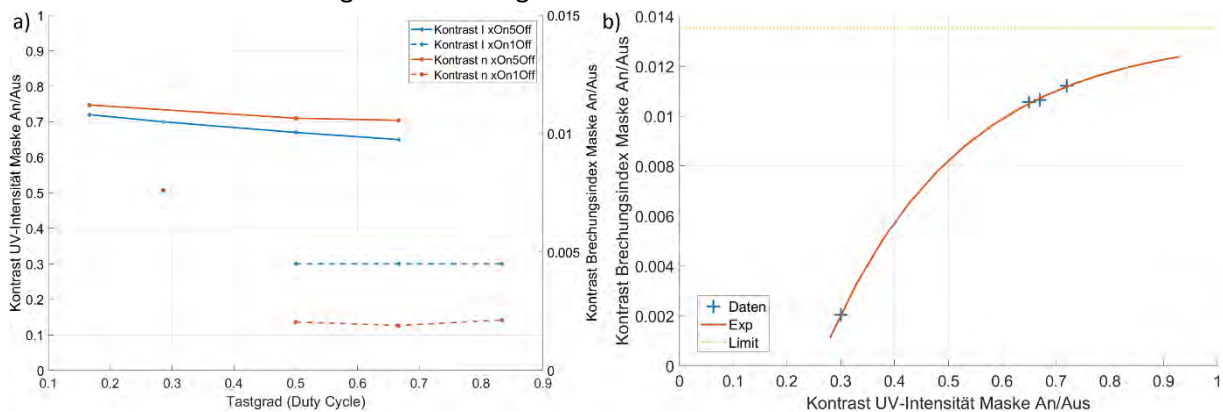


Abbildung 8-21: Vergleich des Kontrasts der UV-Intensität für angeschaltete und ausgeschaltete Pixel mit dem Kontrast des Brechungsindex für bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche. a) zeigt die Abhängigkeit zum Tastgrad; b) zeigt die Kontraste in Abhängigkeit zueinander mit einem Fit zur Beschreibung der Daten sowie dem theoretischen Limit.

Wie Abbildung 8-21 a) zeigt, ist der Maskenkontrast nicht maßgeblich vom Tastgrad abhängig. Obwohl die Kontrastverteilung letztendlich individuell für jede arbiträre Maske analysiert werden müsste, zeigt Abbildung 8-22 mögliche Abhängigkeiten für die Streifenmasken. Beide Abbildungen sind stark experimentelle Fits an eine geringe Anzahl Messdaten.

Für Abbildung 8-22 a) wurden zwei Exponentialgleichungen für die Abhängigkeit des Intensitätskontrasts von den angeschalteten und ausgeschalteten Pixeln aufgetragen. Vor allem die Breite des nicht bestrahlten Bereichs einer Periode beeinflusst den Maskenkontrast. Für die Abhängigkeit von den angeschalteten Pixeln ist nur bei geringen Werten eine geringe Änderung zu sehen.

Statt eine direkte Abhängigkeit von den an- bzw. ausgeschalteten Pixeln zu suchen, wurde für Abbildung 8-22 b) die Ortsfrequenz der Streifenperiode mit dem Tastgrad, also dem Anteil angeschalteter Pixel einer Periode berechnet. Die bekannten Datenpunkte folgen dabei nur lose der exponentiellen Fit-Kurve. Insgesamt ist aber eine Abnahme des Kontrasts über die Ortsfrequenz kombiniert mit einem hohen Anteil angeschalteter Pixel zu erkennen.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

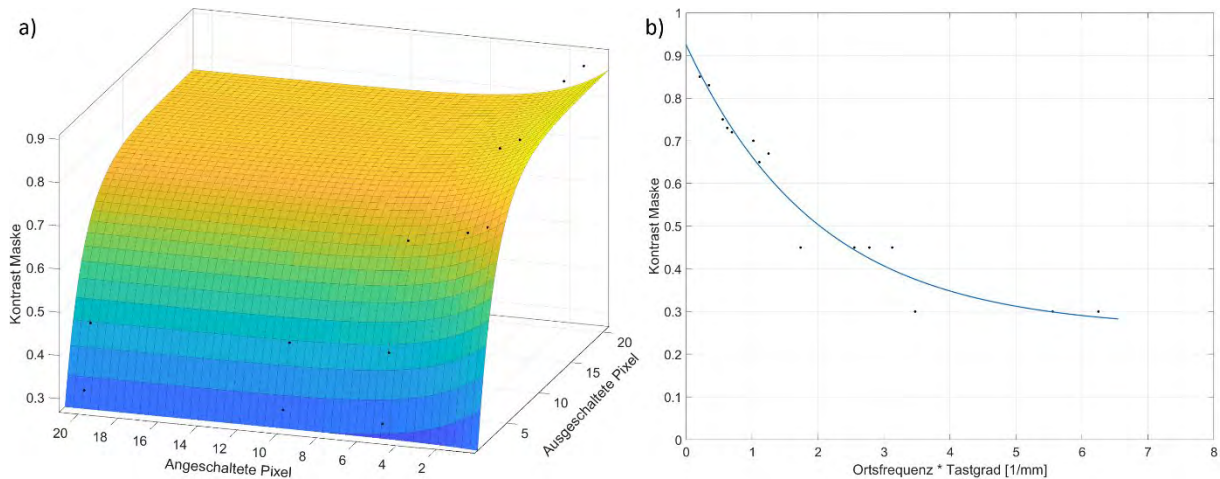


Abbildung 8-22: Mögliche Abhängigkeiten des Intensitätskontrasts innerhalb einer Maske zur strukturierter Bestrahlung. a) Überlagerte Exponentialfunktionen für die an- bzw. ausgeschalteten Pixel; b) Produkt aus Ortsfrequenz einer Streifenperiode und dem Anteil angeschalteter Pixel innerhalb einer Streifenperiode (Tastgrad) als unabhängige Variable für den Kontrast.

Die Kontrastanalyse kann nicht nur maskenspezifisch erfolgen, sondern auch auf die Harzvarianten bezogen werden. Abbildung 8-23 fasst den maximalen Kontrast im Brechungsindex für die verschiedenen Harzvarianten für die Maske „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b) zusammen. Zusätzlich ist eine farbliche Unterscheidung zwischen einer einmaligen strukturierten Bestrahlung der Probe (blau) oder mehrfache strukturierte Bestrahlung (orange) im Diagramm integriert.

Der maximal erreichte Kontrast im Brechungsindex zeigt in Abbildung 8-23 a) bei erhöhter Konzentration der Harzzusätze („2xFI“, „2xUV“) ähnliche Werte wie die Referenzmischung own48. Dadurch, dass bei den Harzvarianten mit geringeren Konzentrationen der Harzzusätze („0,5xFI“, „0xUV“) höhere Kontraste erreicht werden, wird vermutet, dass es zu weniger Übersprechen kommt, sodass die nicht bestrahlten Bereiche gegenüber den anderen Harzvarianten verspätet aushärten. Bei der Maske „1on1off“ in Abbildung 8-23 a) unterscheidet sich der maximale Kontrast nicht signifikant über die Anzahl Bestrahlungszyklen.

Bei den Daten zur strukturierten Bestrahlung mit Maske „2on5off“ in Abbildung 8-23 b) sind wieder die deutlich größeren Kontrastwerte durch die 5 ausgeschalteten Pixel erkennbar. Anders als bei der Maske „1on1off“ sind bei der Maske „2on5off“ die Kontrastwerte für die Referenzmischung own48 am höchsten, dicht gefolgt von den Harzvarianten mit verdoppeltem Fotoinitiatoranteil oder UV-Blockeranteil. Vor allem für die Harzvariante ohne UV-Blocker (0xUV) fällt der maximale Kontrast während der Aushärtung am geringsten aus. Hier ist zudem, wenn auch unter starker Streuung, eine deutliche Unterscheidung zwischen einer einzelnen und einer mehrfachen Bestrahlung erkennbar. Bei nur einer Bestrahlung mit zwei angeschalteten Pixeln aber mit großem Abstand zum nächsten bestrahlten Bereich findet mangels Absorber, die die Eindringtiefe der UV-Strahlung und damit die Verteilung der Polymerisation begrenzen, keine ausreichende Quervernetzung im Material statt, sodass der Brechungsindex lokal nur geringfügig ansteigt und so der Kontrast gering ausfällt. Der erhöhte Anteil der Harzzusätze bei 2xFI und 2xUV sorgt trotz hoher Anzahl ausgeschalteter Pixel zwischen den Streifen für frühe Aushärtung in den nicht bestrahlten Bereichen und verringern so den maximalen Kontrast während der Brechungsindexentwicklung.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

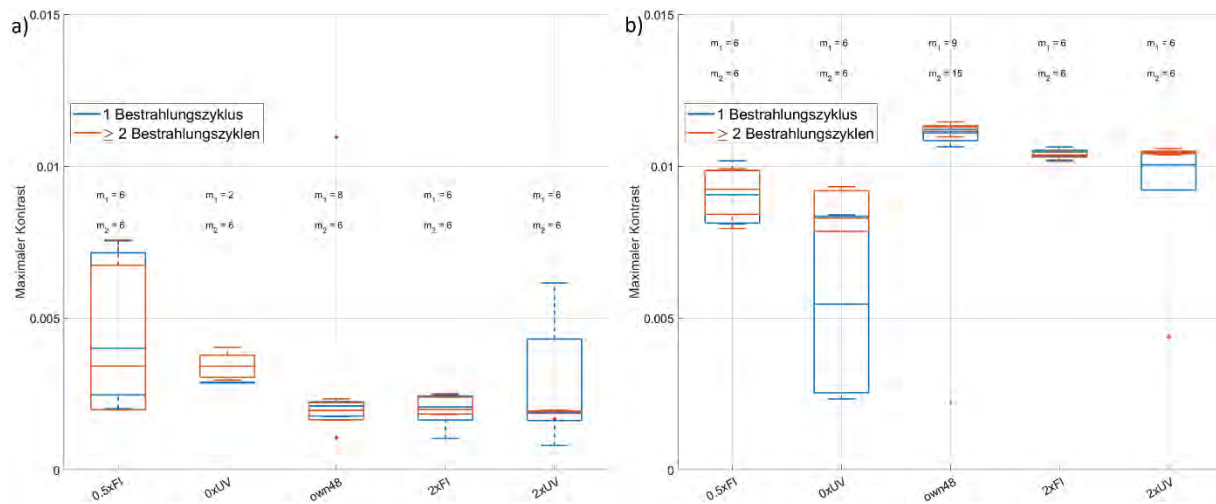


Abbildung 8-23: Vergleich des maximalen Brechungsindexkontrasts bei einem (blau) oder mehreren (orange) Bestrahlungszyklen für alle Harzvarianten für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b).

Wie aus Abbildung 8-20 e) und f) erkennbar ist, wird der maximale Kontrast in der Brechungsindexentwicklung zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen nicht direkt vor Beginn der Nachhärtung erreicht. Durch die Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche zum Ende der strukturierten Bestrahlung hin, sinkt der Kontrast schon vor der Nachhärtung.

So zeigt Abbildung 8-24 den Vergleich zwischen maximalem Kontrast (a) und Kontrast vor der Nachhärtung (b) für alle Masken und zwei Bestrahlungsstärken. Die Gruppierung der Masken durch die Anzahl ausgeschalteter Pixel ist wieder eindeutig, die Streuung in den Daten verhält sich aber unterschiedlich. Bei den Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel („Xon1off“) und dort vor allem beim maximalen Kontrast bei der Bestrahlungsstärke 10 mW/cm<sup>2</sup>, sind größere Streuungen in den Daten zu erkennen, als es beim Kontrast vor der Nachhärtung zu verzeichnen ist. Bei nur 10 mW/cm<sup>2</sup> kommt es vor, dass die nicht bestrahlten Bereiche im ersten Bestrahlungszyklus nicht aushärten und somit kurzzeitig ein großer Kontrast besteht (siehe auch Abbildung 8-4 a). Die Mediane der Masken verlaufen im Vergleich zwischen maximalem Kontrast und Kontrast vor der Nachhärtung sehr ähnlich. Bei den Masken mit 5 ausgeschalteten Pixeln („Xon5off“) zeigt sich eine größere Streuung bei den Masken „5on5off“ und „10on5off“ im Vergleich zum Kontrast vor der Nachhärtung, während der maximale Kontrast für alle Masken sehr ähnlich ausfällt. Der hohe maximale Kontrast kommt durch Aushärtung der bestrahlten Bereiche und keiner Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche zustande. Bei den Masken „1on5off“ und „2on5off“ findet während der strukturierten Bestrahlung insgesamt fast keine Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche statt, sodass der Kontrast bis zur Nachhärtung maximal bleibt. Bei den Masken „5on5off“ und „10on5off“ kommt es hingegen schon vor der Nachhärtung zu geringer Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche, sodass der Kontrast bis zur Nachhärtung wieder sinkt. Als Ursache, dass der Effekt deutlicher bei der geringeren Bestrahlungsstärke ausfällt, wird die höhere Anzahl Bestrahlungszyklen für die gleiche Dosis vermutet.

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

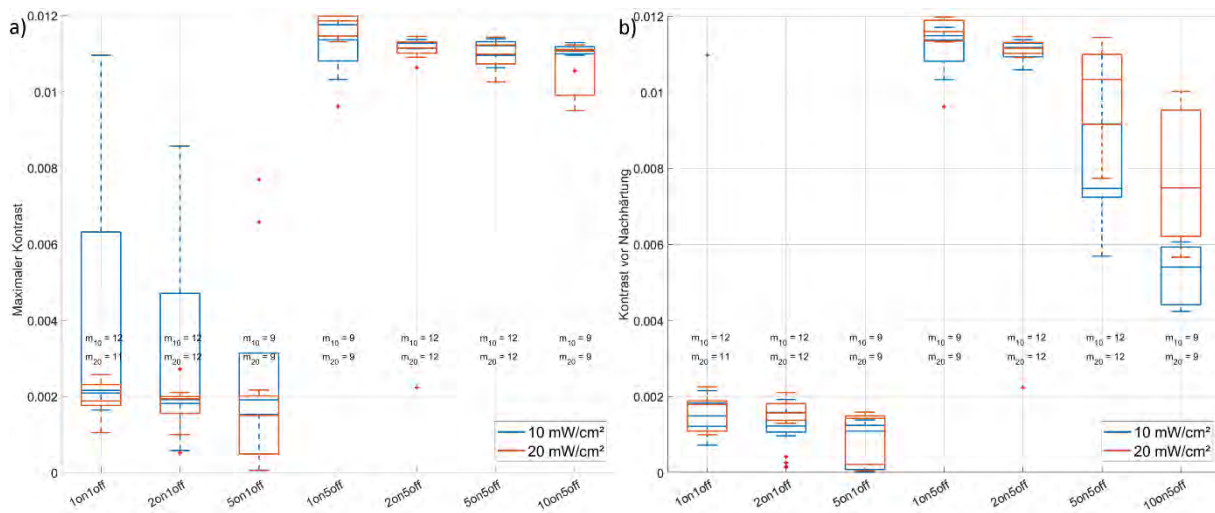


Abbildung 8-24: Vergleich des maximalen Kontrasts (a) des Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen mit dem Kontrast vor der Nachhärtung (b) für alle Masken aufgeteilt nach Bestrahlungsstärke.

Neben dem maximalen Kontrast ist auch der Kontrast am Ende der Nachhärtung von Interesse, der im folgenden Abschnitt analysiert wird, um den Einfluss der Nachhärtung auf die Brechungsindexstruktur zu bewerten.

### 8.4. Analyse der Nachhärtung nach strukturierter Aushärtung

Nachhärtung („Post Curing“, abgekürzt PC) ist gängige Praxis bei der additiven Fertigung mit fotosensitiven Harzen. Mit der Nachhärtung werden oft die mechanischen Eigenschaften verbessert und sichergestellt, dass nicht ausgehärtete, oft gesundheitsschädliche Überreste am Bauteil ebenfalls aushärten und so ein chemisch sicheres Produkt entsteht.

In der Dissertation zielt die Analyse der Nachhärtung auf die optischen Eigenschaften, also wieder der Brechungsindexverteilung, der Bauteile ab. Die in Kapitel 9 (S. 192) beschriebenen Beugungseffekte hängen von der Brechungsindexverteilung im Material ab und mit der Nachhärtung soll untersucht werden, ob die Brechungsindexunterschiede, die während der strukturierten Aushärtung entstehen, wieder homogenisiert werden können. Um den bei flächiger Bestrahlung realer Bauteile als gering erwarteten Brechungsindexunterschied durch die Pixel-zu-Pixel-Übergänge deutlicher zu machen, wird der Übergang durch Pixelmasken über Strukturen mit größeren Abständen aber auch größeren Brechungsindexunterschieden nachgeahmt und analysiert.

Die Nachhärtung war zwar bereits Teil der Untersuchungen der Aushärtekinetik der strukturierten Bestrahlung, wurde aber bisher nicht bzgl. der Angleichung des Brechungsindex der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche betrachtet. Für die Nachhärtung in der Dissertation wird die 40x40-Pixel-Maske aus den Versuchen zum zeitlichen Verlauf der Aushärtung (Kapitel 7, S. 129) für die flächige UV-Bestrahlung bei maximaler Bestrahlungsstärke und einer festen Zeitdauer von 30 Sekunden eingesetzt. Die Eindringtiefe der Harze steuert durch die stark gedämpfte Ausbreitung der UV-Strahlung im Harz nicht nur die Schichtauflösung für den Lagenprozess in der additiven Fertigung, sondern limitiert auch den Einflussbereich der UV-Strahlung bei der Nachhärtung. Die zu untersuchende Homogenisierung des Brechungsindex durch Nachhärtung findet demnach nur oberflächlich und damit im Messbereich der (Line-)SFRIM-Aufbauten statt.

### Annahmen

Für die Beschreibung der Aushärtekinetik wird in der Dissertation das Poly- bzw. JMAK-Modell eingesetzt. Darin nähert sich der Brechungsindex als Maß für die Umsetzung der Monomere zum Polymer über eine Exponentialfunktion an den maximal erreichbaren Wert an. Bei mehrfacher Bestrahlung unterteilt sich die Aushärtung dosisabhängig in mehrmaliges beschränktes Wachstum. Im Modell wird bisher angenommen, dass das Material immer seinen maximal erreichbaren Brechungsindex erreicht.

Veranschaulicht ist diese Annahme in Abbildung 8-25 a) mittels zweier zeitlich versetzter Brechungsindexanstiege nach dem Poly-Modell bzw. dem JMAK-Modell mit Reaktionsordnung  $u = 1$  aus Abschnitt 2.4 (S. 22) und der resultierenden Differenz der beiden Kurven. Im gezeigten Beispiel wird ein Bereich zuerst für 100 Sekunden bestrahlt und anschließend das ganze Harz für weitere 100 Sekunden nachgehärtet. Der angenommene Idealfall geht von keiner Aushärtung des nicht bestrahlten Bereichs aus, sodass die Differenz im Brechungsindex einen identischen Verlauf hat, wie die erste Aushärtung. Mit der frühen Annäherung an den maximal erreichbaren Brechungsindex nimmt die Polymerisationsrate für den bereits ausgehärteten Teil bei weiterer Aushärtung deutlich schneller ab, als für den erst mit der Nachhärtung aushärtenden Teil. Die Differenz nimmt demnach ab und nähert sich am Ende 0 an.

Eine entsprechende örtliche Verteilung des Brechungsindex ist in Abbildung 8-25 b) zu sehen, wo zwei bestrahlte Bereiche mit einem nicht bestrahlten Bereich in der Mitte ausgehärtet werden. Zuerst härten nur die bestrahlten Bereiche aus. Mit der Nachhärtung wird das gesamte Material ausgehärtet und am Ende liegt ein homogener Brechungsindex vor.

Gegen eine Homogenisierung der Brechungsindexverteilung durch Nachhärtung spricht das Konzept der eingeschränkten Beweglichkeit der jeweils vernetzten Polymerketten, die insgesamt keinen Aushärtegrad von 100 % und damit auch nachträglich keine vollständige Vernetzung ermöglicht. Für eine geringere Aushärtung im Übergangsbereich kann zudem die Annahme aufgestellt werden, dass die Dosis nicht nur durch die lokale Intensitätsverteilung im Randbereich geringer ausfällt, sondern dass es auch zu einem selbstfokussierenden Effekt kommt. D.h. dass durch den erzeugten Brechungsindexgradient von den bestrahlten zu den nicht bestrahlten Bereichen die UV-Strahlung zum Inneren der bereits ausgehärteten Struktur abgelenkt wird und so die Initiationsrate im Übergangsbereich zusätzlich geringer ausfällt.

Was das für die Homogenisierung bedeutet ist in Abbildung 8-25 c) skizziert. Ähnlich wie in Abbildung 8-25 b) werden zuerst die außenstehenden Bereiche ausgehärtet. Im Fall von Abbildung 8-25 c) wird die Aushärtung im Übergangsbereich gehemmt, also dort, wo einseitig bereits Aushärtung stattgefunden hat und so durch die eingeschränkte Beweglichkeit die Polymerisationsrate geringer ausfällt. Dadurch erreicht der zuvor unausgehärtete Bereich zwar auch den Brechungsindex der zuvor schon strukturiert bestrahlten Pixel, der Grenzbereich folgt hier aber nur langsam und auch nach der Nachhärtung bleibt eine Struktur zurück.

Da für ein Pixels die Aushärtung im Inneren der bestrahlten Fläche zuerst beginnt, findet dort auch die größte Vernetzung bzw. der größte Schrumpf statt und ergibt den größten Brechungsindex. Eine Quervernetzung der nachträglich ausgehärteten Bereiche zu den bereits ausgehärteten Bereichen erfordert Doppelbindungen im Übergangsbereich, um die Kettenbildung fortzusetzen, bzw. zu vernetzen. Allerdings ist der bereits ausgehärtete Teil schon weit fortgeschritten in der Aushärtung und damit der Schrumpf bzw. die Vernetzung. Wenn der nachträglich aushärtende Bereich auch innen schneller aushärtet als im Übergangsbereich, kann angenommen werden, dass es trotz Anbindung an bestehende Polymerketten in den Übergangsbereichen durch eingeschränkte Mobilität der Ketten zu Spannungen kommt. Mit den Spannungen fällt der Brechungsindex im Übergangsbereich nicht nur

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

geringer aus als die Werte der zuerst bzw. intensiver bestrahlten Bereiche, sondern sorgt möglicherweise für Doppelbrechung. Untersuchungen mechanischer Spannungen werden in der Dissertation nicht durchgeführt.

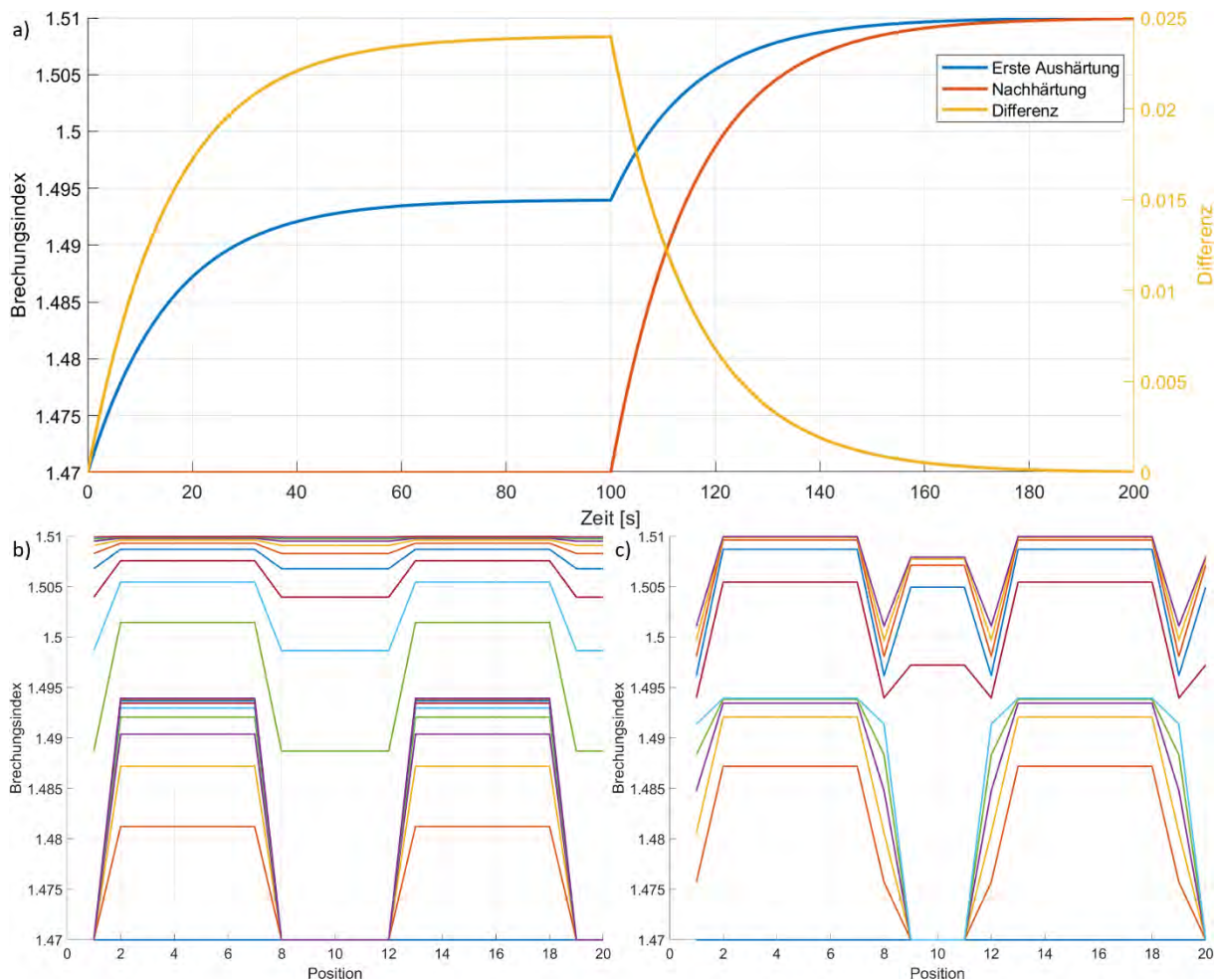


Abbildung 8-25: Visualisierung der Hypothese zur Brechungsindexangleichung durch Nachhärtung. Bis 30 Sekunden wird nur ein Teil ausgehärtet, sodass hier eine Brechungsindexdifferenz entsteht. Ab 30 Sekunden werden alle Bereiche ausgehärtet, sodass die Brechungsindexdifferenz wieder verschwindet.

Abbildung 8-26 zeigt die zeitlich nacheinander erfassten Brechungsindexprofile während der dreißigsekündigen flächigen Nachhärtung bei  $20 \text{ mW/cm}^2$  für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b) für das Material Own48. Die Struktur wurde vierfach mit jeweils 5 Sekunden bei  $10 \text{ mW/cm}^2$  ausgehärtet. Für beide Masken kommt es zu einer Brechungsindexzunahme mit dem jeweils untersten Profil als erstem Datensatz und mit den höchsten Werten am Ende der Nachhärtung. Die normierte Darstellung erlaubt eine einfache relative Einordnung.

Bei beiden Masken erhöht sich der Brechungsindex der bestrahlten Bereiche, die weiterhin als Maxima erkennbar sind, die während der Nachhärtung nur marginal zunehmen. Mit der flächigen Bestrahlung wächst die Breite der gesamten Struktur leicht an. Für die Maske „1on1off“ ist, wie in den Abschnitten zuvor, die Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche vor der Nachhärtung bereits weit fortgeschritten und erreicht knapp 90% des maximal erreichbaren Brechungsindexes. Wie der Detailausschnitt zeigt, nimmt der Brechungsindex der bestrahlten Bereiche (Minima) anfangs stärker zu als nahe dem Endwert. Die Form des Minima bleibt dabei erhalten.

Die nicht bestrahlten Bereiche bei der Maske „2on5off“ liegen vom Brechungsindexwert nahe 0 und damit auf Niveau des Rohmaterials ohne jegliche Aushärtung. Nach einem großen Sprung im

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Brechungsindex kommt es dann zur Annäherung an den Grenzwert nahe dem Maximum. Spannend ist der Verlauf zwischen den Maxima, wie die Detailansicht verdeutlicht. In der Mitte zwischen den Maxima wird ein höherer Brechungsindex erreicht als direkt an der Kante zwischen bestrahltem und nicht bestrahltem Bereich, was in der weiteren Analyse in Abbildung 8-27 nochmal aufgegriffen wird.

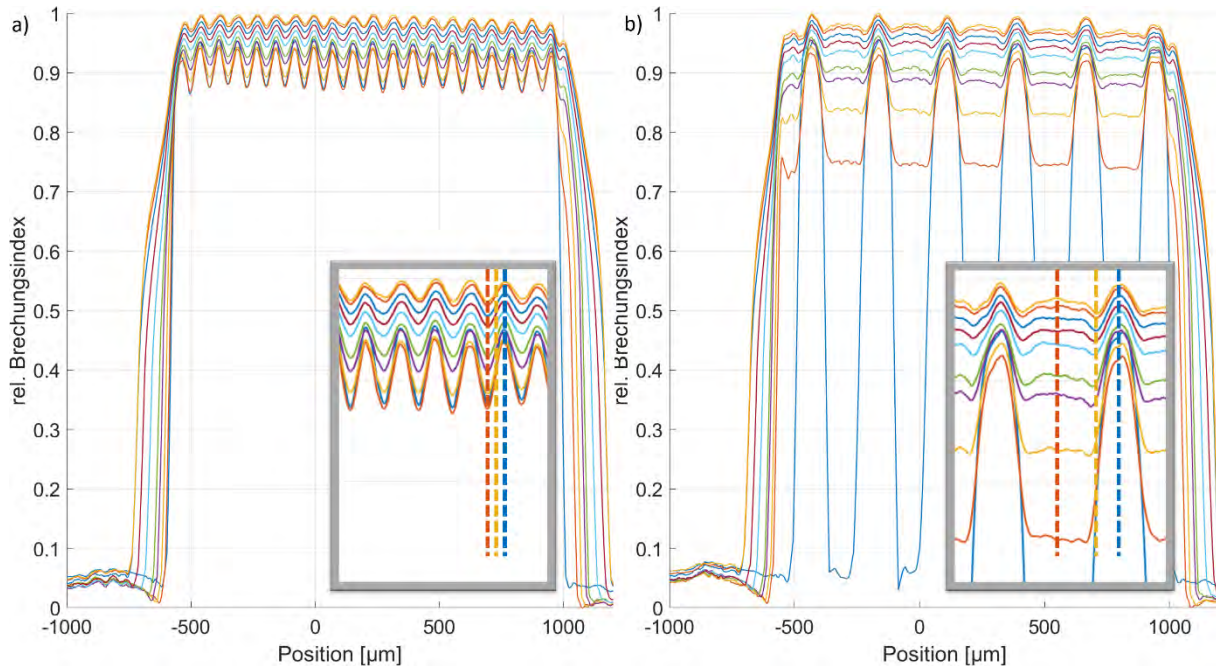


Abbildung 8-26: Überlagerung aller relativen Brechungsindexprofile während der Nachhärtung von Own48 für die Maske „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b).

Von den Positionen der in den Detailansichten in Abbildung 8-26 eingezeichneten senkrechten Linien wird in Abbildung 8-27 für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b) der zeitliche Verlauf des Brechungsindexes während der Nachhärtung verglichen. Die blaue Kurve ist der Verlauf des Brechungsindexes der bereits ausgehärteten Struktur („ $n_{on}$ “). Zusätzlich zum Verlauf des vor der Nachhärtung nicht bestrahlten Bereichs („ $n_{off}$ “) ist der Verlauf des Brechungsindexes des Übergangs („ $n_{edge}$ “) dargestellt. Statt der Differenz der Kurven wie in Abbildung 8-25 a), ist auf der Sekundärachse das Verhältnis zwischen den Brechungsindizes  $n_{off}$  und  $n_{edge}$  mit  $n_{on}$  dargestellt.

Der offensichtliche Unterschied zwischen den Diagrammen ist wieder der Startwert für die bisher nicht bestrahlten Bereiche, mit der weit fortgeschrittenen Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche bei der Maske mit nur einem ausgeschalteten Pixel. Der Brechungsindex der nicht bestrahlten Bereiche vor der Nachhärtung für die Maske „2on5off“ nahe dem Brechungsindex des Rohmaterials ( $n_{off}(0\text{ s}) = 1.47$ ) und ist aufgrund der gleichen Skalierung der Diagramme in Abbildung 8-27 b) nicht sichtbar.

Für beide Diagramme nähern sich  $n_{off}$  und  $n_{edge}$  früh  $n_{on}$  an, aber verlaufen dann bis zum Ende der Datenerfassung parallel. Die Nachhärtung endet bei  $t \approx 30\text{ s}$  wo sich am Verhältnis zwischen den Kurven nichts mehr ändert. Auch während der Dunkelaushärtung bleibt das Verhältnis annähernd konstant.

In den zeitlichen Verläufen zeigt sich wieder die Auffälligkeit, dass für die Maske „1on1off“ in Abbildung 8-27 a) der Brechungsindex des Übergangsbereichs zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen oberhalb des Brechungsindexes des nicht bestrahlten Bereichs liegt und bei der Maske „2on5off“ (b) umgekehrt. Der Grund dafür könnte die Annahme sein, dass durch den breiten nicht bestrahlten Bereich dort eine eigenständige Aushärtung von innen nach außen stattfindet und der Übergangsbereich dann im Spannungsfeld der bereits ausgehärteten und bei der Nachhärtung neu

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

ausgehärteten Strukturen nur einen geringeren Brechungsindex erreicht. Der Brechungsindex in der Mitte fällt nicht nur höher als im Übergangsbereich aus, sondern auch höher als die verbleibenden Minima in Abbildung 8-27 a). Zwar kommt es durch die engen Abstände der Maske „1on1off“ zum Übersprechen der Aushärtung aus den bestrahlten in die nicht bestrahlten Bereiche bereits während der strukturierten Bestrahlung. Die verbleibenden Minima können aber auch als Übergangsbereiche mit entsprechenden Spannungen hin zu den primär ausgehärteten Strukturen und dadurch geringerem Schrumpf bzw. Brechungsindex interpretiert werden.

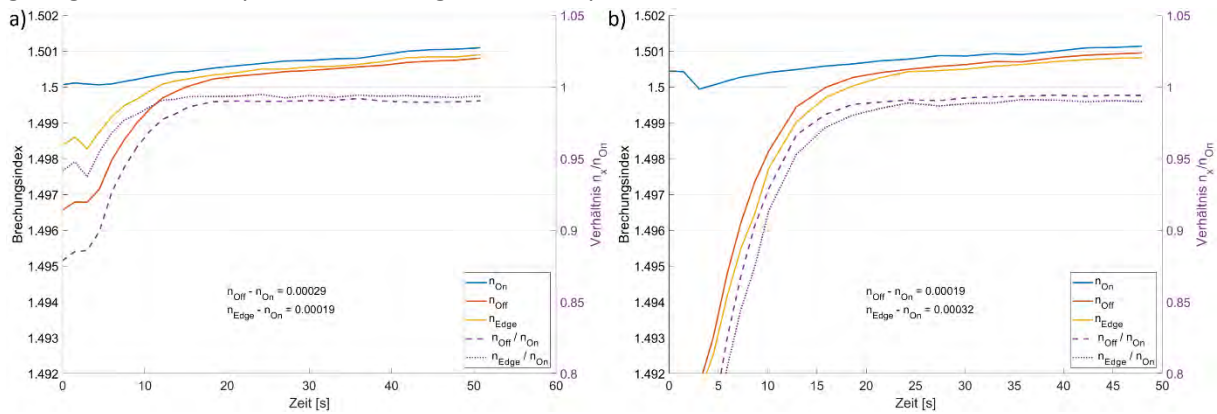


Abbildung 8-27 Zeitlicher Verlauf der Brechungsindexentwicklung während der Nachhärtung für bestrahlte („ $n_{\text{on}}$ “) und nicht bestrahlte („ $n_{\text{off}}$ “) Bereiche, sowie dem Übergangsbereich („ $n_{\text{edge}}$ “) für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b).

Hinsichtlich der angestrebten Homogenisierung wird als erste Kennzahl die Standardabweichung des Brechungsindex über einen definierten Bereich innerhalb der UV-Maske betrachtet. Abbildung 8-28 vergleicht die Standardabweichung für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b) über den zeitlichen Verlauf der Nachhärtung. Die einzelnen Kurven entsprechen dabei unterschiedlichen Bestrahlungsparameter für die strukturierte Aushärtung. Die ersten Zahlen in der Legende zeigen die Versuchsnummer an, während nach der Maske die Bestrahlungsstärke, Einzelbelichtungszeit und die Anzahl Bestrahlungszyklen angegeben ist.

Durch die Aushärtung der zuvor nicht bestrahlten Bereiche nimmt die Standardabweichung über das Fortschreiten der Nachhärtung ab. Der Startwert der Standardabweichung fällt erwartungsgemäß bei der Maske „2on5off“ wieder größer aus, sinkt aber auf vergleichbare Werte ab. Auffällig ist vor allem, dass bei für beide Masken zwei Kurven schon früh und auch am Ende geringere Werte für die Standardabweichung und damit eine homogenere Aushärtung erreichen. Die Bestwerte werden unabhängig von Bestrahlungsstärke und Einzelbelichtungszeit für einen speziellen Versuch mit halbierten Dosis durch nur eine einzelne Bestrahlung erreicht. Demnach wird die Brechungsindexstruktur durch die Dosis von  $200 \text{ mJ/cm}^2$  stärker fixiert als bei strukturierter Bestrahlung mit nur  $100 \text{ mJ/cm}^2$ .

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

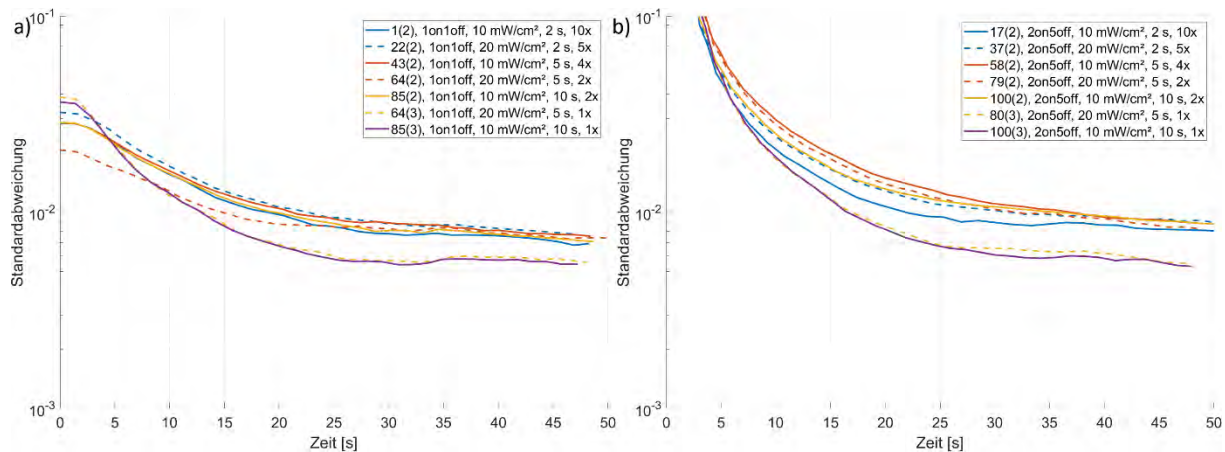


Abbildung 8-28: Zeitverlauf der Standardabweichung der Brechungsindexprofile während der Nachhärtung für die Masken „1on1off“ (a) und „2on5off“ (b). Die einzelnen Kurven zeigt das Nachhärteverhalten von Proben, die mit unterschiedlichen Bestrahlungsparametern strukturiert bestrahlt wurden.

Wie im Abschnitt zuvor kann auch der Brechungsindexkontrast zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen als Kennzahl für die Analyse der Nachhärtung dienen.

Abbildung 8-29 zeigt den Brechungsindexkontrast nach der Nachhärtung sowohl für die unterschiedlichen Masken (a), als auch für unterschiedlichen Harzvarianten (b). Während in (a) für die unterschiedlichen Masken zwischen den zwei Bestrahlungsstärken  $10 \text{ mW/cm}^2$  (blau) und  $20 \text{ mW/cm}^2$  (orange) unterschieden wird, sind für die verschiedenen Harzvarianten (b) Versuche mit nur einer Bestrahlung und damit reduzierter Dosis getrennt von den restlichen Daten dargestellt.

Abgesehen von der Maske „1on5off“ wird für die restlichen Masken mit 5 ausgeschalteten Pixel ein sehr ähnlicher Brechungsindexkontrast nach der Nachhärtung erreicht, der im Durchschnitt minimal geringer ist als für die Masken mit 1 ausgeschalteten Pixel. Für einen Großteil der Harze wird bei geringerer Bestrahlungsstärke ein niedrigerer Kontrast erreicht. Scheinbar prägt die höhere Bestrahlungsstärke die Maske stärker in das Harz ein, sodass hier bei der Nachhärtung eine geringere Homogenisierung möglich ist, was sich in höherem Kontrast zeigt.

Für einige Versuche, überwiegend bei den Masken mit größeren nicht bestrahlten Bereichen, werden negative Kontrastwerte erreicht, sodass der Brechungsindex der vorher nicht bestrahlten Bereiche nach der Nachhärtung höher ausfällt als für die bereits bestrahlten Bereiche. Ein Beispiel dafür ist für die Maske „1on5off“ in Abbildung 0-22 im Anhang zu sehen. Eine mögliche Erklärung für das Phänomen ist die geringe Aushärtung einer freistehenden schmalen Struktur während der strukturierten Bestrahlung mit geringer Bestrahlungsstärke. Bei der flächigen, intensiven Nachhärtung der gesamten Probenfläche ist dann die Mobilität der vorvernetzten Polymere durch die ausgehärtete Struktur lokal leicht gehemmt. Der großflächige bisher nicht ausgehärtete Bereich erreicht dann in der einen durchgehenden Nachhärtung mit einer höheren Polymerisationsrate früh einen ähnlichen Brechungsindex wie die bereits ausgehärtete Struktur. Mit der Breite der während der strukturierten Bestrahlung nicht bestrahlten Bereiche bildet sich jeweils ein Aushärtegradient von der Mitte nach außen. Der Schrumpf bei zunehmender Quervernetzung hin zur Mitte der bisher nicht bestrahlten Bereiche dominiert und setzt die dünne bereits ausgehärtete Struktur unter Spannung bzw. verhindert dort einen höheren Brechungsindex.

Für die unterschiedlichen Harze in Abbildung 8-29 b) zeigt sich, dass für die Materialien mit reduzierten Konzentrationen der Harzzusätze Kontrastwerte nach der Nachhärtung nahe 0 erreicht werden. Für die Referenzmischung own48 als auch die Harzvarianten mit verdoppelten Anteilen für Fotoinitiator splitten sich die Daten hinsichtlich der Anzahl Bestrahlungszyklen mehr auf. So werden mit nur einem

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

Bestrahlungszyklus auch für 2xFI und 2xUV teilweise negative Kontrastwerte erreicht. Die Mediane der Harze own48, 2xFI und 2xUV sind insgesamt trotzdem über den Medianen der Harzvarianten 0,5xFI und 0xUV. Auffällig ist der hohe Median für 2xFI bei zwei oder mehr Bestrahlungszyklen. Möglicherweise sorgt die hohe Konzentration an Fotoinitiatoren dafür, dass die Strukturen bei der strukturierten Bestrahlung stärker quervernetzen und so für die Nachhärtung sich nicht so gut mit dem bisher nicht ausgehärteten Harz vernetzen können.

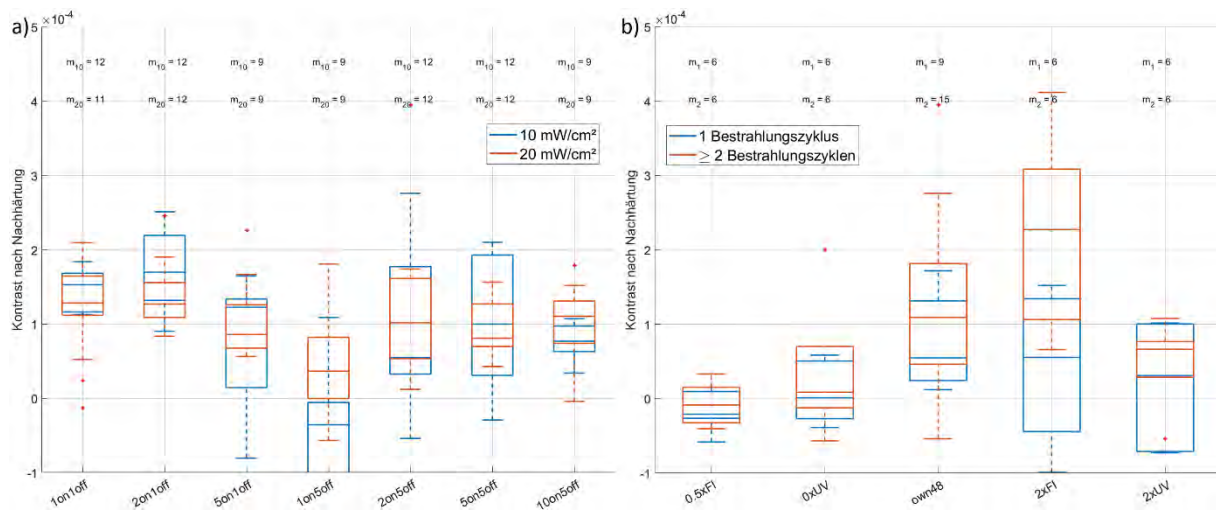


Abbildung 8-29: Brechungsindexkontrast nach der Nachhärtung für verschiedene Masken (a) und verschiedene Materialien (b). Farblich getrennt wird die Bestrahlungsstärke (a) und die Anzahl Bestrahlungszyklen (b).

Bisher wurde nur die Abhängigkeit des Brechungsindexkontrasts zwischen den zuvor bestrahlten und zuvor nicht bestrahlten Bereichen nach der Nachhärtung von den Masken, Materialien oder Bestrahlungsparameter und damit Einstellungen aus den Versuchsplänen analysiert. Aber auch eine Auswertung des Kontrasts nach der Nachhärtung hinsichtlich einer zuvor ermittelten Kennzahl, dem maximalen Kontrast während der gesamten Aushärtung, ist möglich.

Abbildung 8-30 zeigt vor allem eine große Streuung der Datenpunkte, jedoch bilden sich grob auch zwei Cluster. Darin ergibt sich eine leichte Abhängigkeit des Kontrasts nach Nachhärtung vom maximalen Kontrast während strukturierter Bestrahlung. Die beiden horizontalen Linien zeigen Mittelwerte jeweils aller Datenpunkte links und rechts von der senkrechten Linie, also unterhalb oder oberhalb des maximalen Kontrasts von 0,005. Die örtliche Brechungsindexverteilung ist nach Nachhärtung homogener (kleinerer Kontrast), wenn während der Bestrahlung mit Maske nicht bestrahlte Bereiche nicht aushärten (hoher Maximalkontrast).

## 8 Örtliche Entwicklung des Brechungsindex bei strukturierter Aushärtung

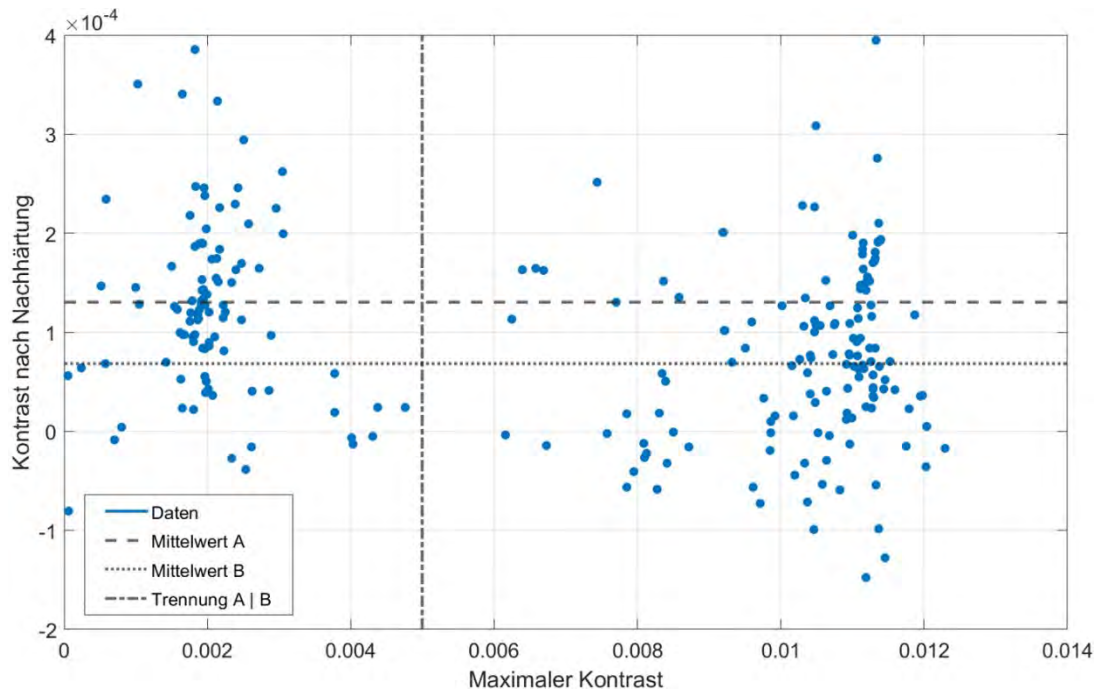


Abbildung 8-30: Abhängigkeit des Kontrasts nach Nachhärtung vom maximalen Kontrast während der strukturierten Aushärtung. Die horizontalen Linien geben die Mittelwerte links und rechts von der senkrechten Linie wieder.

### 8.5. Zwischenergebnis

Die strukturierte Bestrahlung sorgt erwartungsgemäß für eine strukturierte Brechungsindexverteilung. Die bestrahlten Bereiche zeigen den aus der Intervallbestrahlung bekannten Brechungsindexanstieg. Das Verhalten der nicht bestrahlten Bereiche hängt von deren Breite ab, sodass sich hier für die Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen bestrahlten Bereichen und Masken mit fünf ausgeschalteten Pixeln klare Gruppen bilden. Feine, nicht bestrahlte Bereiche erfahren ein deutliches Übersprechen der Aushärtung, sodass der Brechungsindex kurz nach den bestrahlten Bereichen leicht abgemildert mit ansteigt. Für die Masken mit breiten nicht bestrahlten Bereichen bleibt die Maskenstruktur bis zur Nachhärtung erhalten.

Die Gruppierung der Ergebnisse bzgl. der Masken mit einem oder fünf ausgeschalteten Pixeln zwischen unterschiedlich breiten bestrahlten Bereichen zeigt sich auch in den Kinetikkonstanten oder in einer Kontrastbetrachtung des Brechungsindex. Der Kontrast in der UV-Maske eignet sich dabei als grobe Vorhersage für den erwarteten Brechungsindexkontrast nach strukturierter Bestrahlung.

Die Nachhärtung reduziert den Brechungsindexunterschied maßgeblich, verfehlt jedoch eine vollständige Homogenisierung. Die erreichte Angleichung des Brechungsindex in vormals bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen hängt nur geringfügig von der Breite der nicht bestrahlten Bereiche ab, dafür aber stark von der Dosis. Bei Masken mit breiten nicht bestrahlten Bereichen erreichen vor allem die Übergangsbereiche zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen nicht den gleichen Brechungsindex der sonst gleichmäßig bestrahlten Bereiche (angeschaltete Pixel während strukturierter Bestrahlung und ausgeschaltete Pixel während Nachhärtung). Durch stärkeren Schrumpf in den gleichmäßig bestrahlten Bereichen entsteht in den Übergangsbereichen eine Spannung im Material mit geringerer Dichte und damit niedrigerem Brechungsindex. Bei Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel kann argumentiert werden, dass das ausgeschaltete Pixel der Übergangsbereich darstellt.

## 9. Beugungsanalyse im Aushärteprozess

Kernmotivation der Dissertation ist das Auftreten von Beugungseffekten an 3D-gedruckten optischen Komponenten. Als Erklärung für den Beugungseffekt an additiv gefertigten Optiken werden Strukturen in der Brechungsindexverteilung angenommen, die durch strukturierte Bestrahlung oder den typischen lagenweisen Aufbau additiv gefertigter Objekte zustande kommt. In den vorherigen Kapiteln 7 (S. 129) und 8 (S. 156) wurde daher das Aushärteverhalten verschiedener 3D-Druckmaterialien hinsichtlich der Brechungsindexentwicklung sowie deren räumlicher Verteilung bei strukturierter Bestrahlung untersucht. Die verwendeten Streifenmasken dienen zur Verdeutlichung der Intensitätsschwankungen, die auch zwischen einzelnen Pixeln in geringerem Maße auftreten. Zusätzlich ermöglichen es die Streifenmasken, die Breiten für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche einfach zu variieren.

In diesem Kapitel wird der Beugungseffekt zeitlich aufgelöst erfasst und mit parallel stattfindenden Messungen von Brechungsindexprofilen in Zusammenhang gebracht. Dazu wird der vollständige Messaufbau aus Kapitel 5 (S. 75) mit zeitaufgelöster Brechungsindexprofilmessung unter strukturierter Bestrahlung und überlagertem Laser zur Beugungsbetrachtung („Beugungslaser“) verwendet. In Abbildung 5-1 (S. 76) zeigt unter Ziffer 6 den Laser, sowie unter Ziffer 5 die Kamera zur Betrachtung des Beugungseffekts. Das Schema ist in Abbildung 5-9 (S. 85) nochmal detaillierter dargestellt. Die Analyse umfasst sowohl die strukturierte Bestrahlung als auch die flächige Nachhärtung mit dem Ziel, die Entstehung des Effekts und eine mögliche Auslöschung durch Homogenisierung beschreiben zu können. Abbildung 9-1 zeigt Aufnahmen von der Kamera zur Beugungsbetrachtung von einer Probe, die vom Beugungslaser beleuchtet wird (grüner Spot). Reflexionen an Grenzflächen im Strahlengang sorgt für geringe Streuung, sodass auch die umliegenden Bereiche des Spots schwach beleuchtet werden. Zuerst wird die Probe mit der Maske „2on2off“ bestrahlt (a), sodass danach in einer Bestrahlungspause die ausgehärteten Stellen als dunkle Streifen zu sehen sind (b). Nach der flächigen Nachhärtung ist das ausgehärtete Material als quadratische Struktur erkennbar (c). Die kreisförmige Blende ist die Unterlegscheibe, in die das Harz gegeben wird. Für einen optisch verzerrungsfreien Abschluss der Probe liegt auf dem Harztropfen in der Unterlegscheibe ein zugeschnittenes Deckglas.

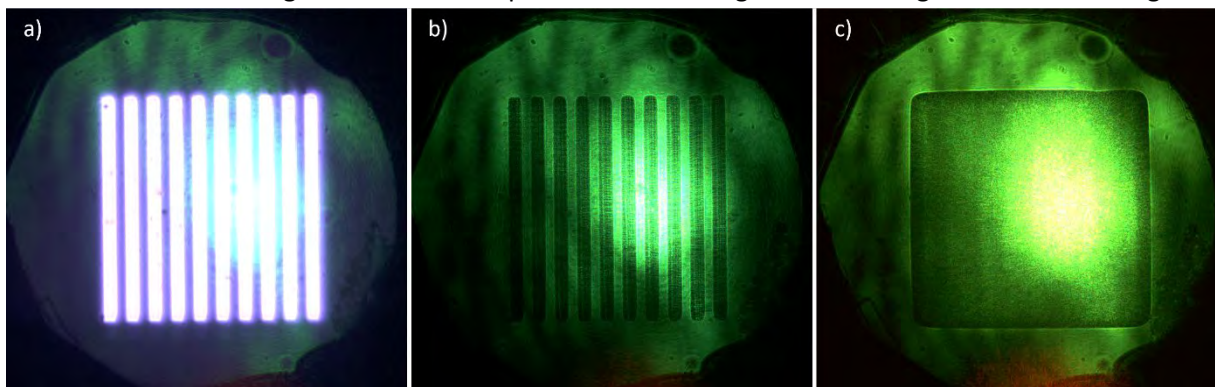


Abbildung 9-1: Betrachtung des Aushärteprozesses mit der Kamera zur Beugungsbetrachtung mit Objektiv, d.h. mit scharfer Abbildung. a) strukturierte Bestrahlung einer Harzprobe mit der Maske „2on2off“; b) Ausgehärtete Struktur im Harz sichtbar durch den Beugungslaser, der durch die Probe strahlt; c) Probe nach flächiger Nachhärtung.

Für die Aufnahmen in Abbildung 9-1 wird die Kamera mit Objektiv betrieben. Für die eigentliche Beugungsbetrachtung wird das Objektiv abgeschraubt, sodass das Interferenzmuster direkt auf dem Kamerachip entsteht und so anhand des Pixelabstandes metrisch kalibriert erfasst wird. Streifenmasken zur Aushärtung sorgen für ein linienförmig ausgedehntes Interferenzmuster (siehe

Abbildung 5-11, S. 87), während bei flächiger Bestrahlung mit einer scharf abgebildeten Pixelmaske ein Punktemuster in zwei Richtungen entsteht, wie Abbildung 0-23 im Anhang beispielhaft zeigt.

Die Kamera nimmt mit 10 Bildern pro Sekunde die Beugungsmuster auf, sodass ähnlich wie die zeitliche Entwicklung des Brechungsindexes auch der Beugungseffekt zeitlich aufgelöst analysiert werden kann. Abbildung 9-2 zeigt über 17 zugeschnittene Bilder im zeitlichen Abstand von jeweils 0,1 Sekunden Intensitätsschwankungen für die 5 zentralen Beugungsordnungen (-2, -1, 0, 1, 2). Im ersten Bild (a) ist mittig ein einzelner Spot für die 0. Ordnung erkennbar, dessen Intensität bis Bild f) abnimmt. Im gleichen Zeitraum nimmt die Intensität der  $\pm 1$ . Ordnung zu. Mit dem Abklingen der Intensität der  $\pm 1$ . Ordnung nimmt die Intensität der 0. Ordnung in der Mitte wieder zu. Über den ganzen Zeitraum gibt es auch einen Anstieg und Abfall für die  $\pm 2$ . Ordnung.

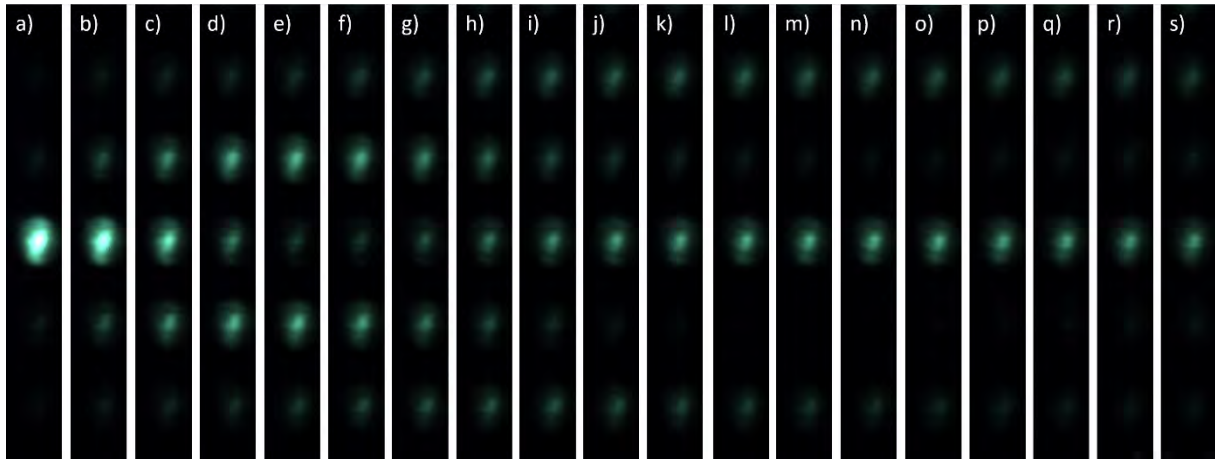


Abbildung 9-2: 348cropped 1on1off OUV

Für die Auswertung der Bilddateien wird ein vom Steuerprogramm des (Line-)SFRIM-Aufbaus gesondertes Skript verwendet, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

### 9.1. Aufnahme und Analyse der Beugungsmuster

Treiberbedingt findet die Bildaufnahme der Kamera zur Beugungsbetrachtung in Matlab statt Python statt. Wie in Abschnitt 5.1.2 (S. 88) erwähnt, startet die Serienbildaufnahme in Matlab, wenn eine vom Python-Skript erzeugte Triggerdatei in einem definierten Ordner erkannt wird. Über die Datei und in Testdurchläufen ermittelte Wartezeiten findet die Aushärtung der Probe erst statt, wenn die Serienbildaufnahme bereits begonnen hat. Ein hochaufgelöster Zeitstempel (Mikrosekunde) im Dateinamen der einzelnen Bilder erlaubt eine ausreichende Synchronisierung der Beugungsbilder mit den Brechungsindexprofilmessungen.

Die Analyse der Bilder für die Beugungsanalyse läuft unabhängig von den Zusammenfassungsbildern zur Brechungsindexauswertung. Abbildung 9-3 zeigt einen groben Ablaufplan des Skripts.

Mit der Auswahl eines Ordners mit Messdaten, wird über die Zeichenfolge „Diff“ im Dateinamen eine gesonderte Dateiliste mit den Beugungsbildern erstellt. Aus den Dateinamen mit Zeitstempel kann demnach durch Textanalyse ein Zeitvektor für die Bilder erstellt werden.

Wird das Harz mit einer Streifenmaske ausgehärtet, wird, abgesehen von der Beugung an den einzelnen Pixeln, ein eindimensionales Beugungsmuster quer zu den ausgehärteten Streifen erwartet. Das Intensitätsmaximum im ersten Bild ( $t = 0$  s, vor der Aushärtung) gibt die Position der 0. Ordnung an und durch die rechtwinklige Ausrichtung der Kamera zur Streifenmaske befinden sich die Maxima höherer Beugungsordnungen entlang den Zeilen der Kamera.

Um die Datenmengen während der Auswertung zu reduzieren, werden in einer Schleife alle Beugungsbilder zuerst passend zur Position der 0. Ordnung zugeschnitten, sodass nur ein 100 Pixel

breiter horizontaler Streifen über die gesamte Bildbreite im Speicher verbleibt. In den Streifen wird dann das Intensitätsprofil durch die Beugungsordnungen extrahiert. Die Intensitätsprofile können dann für verschiedene Zeitpunkte bspw. vor, während und nach einer Aushärtung in Diagrammen dargestellt und die Beugungsordnungen lokal aufgelöst analysiert werden. Ein Beispiel für die Intensitätsprofile zu verschiedenen Zeitpunkten während der Aushärtung ist in Abbildung 9-4 zu sehen. Bei Pixel 1340 befindet sich die nullte Beugungsordnung mit den höchsten Intensitätswerten vor Beginn der Aushärtung. In gleichmäßigem Abstand befinden sich die höheren Beugungsordnungen, aus denen mit einem Cursor die Ordnungen ausgewählt werden können, deren Intensität zeitlich betrachtet werden soll. In Abbildung 9-4 sind die Ordnungen entsprechend markiert.

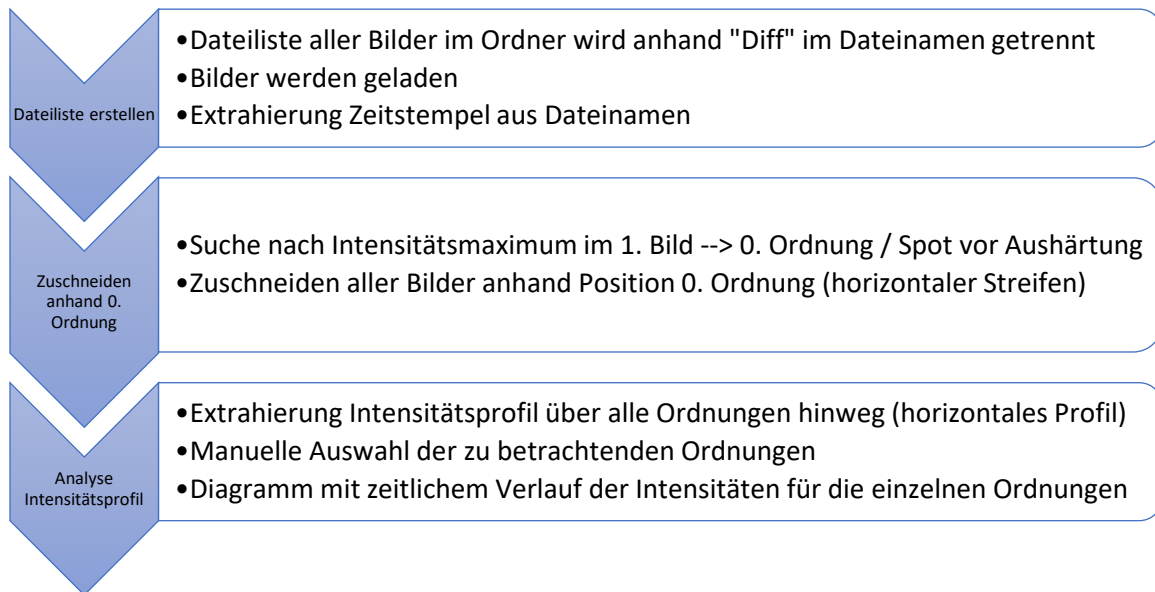


Abbildung 9-3: Ablaufplan zur Analyse von den Aufnahmen des Beugungsmusters.

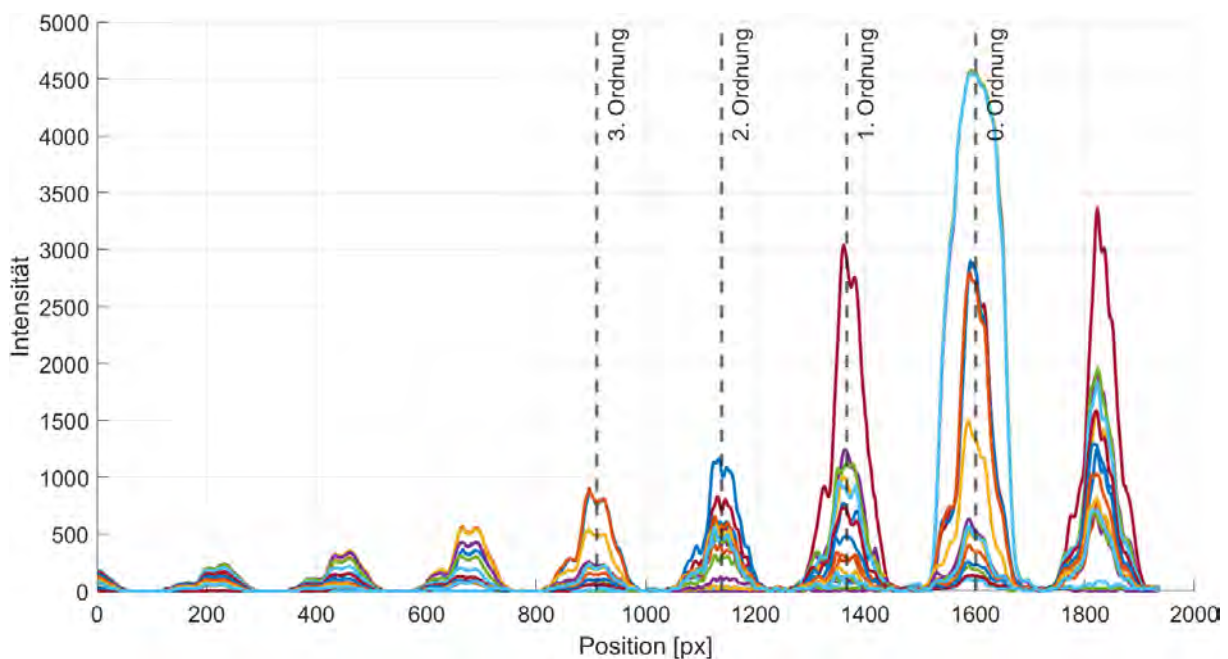


Abbildung 9-4: Intensitätsprofile entlang Beugungsmuster für die Maske „1on1off“ zu verschiedenen Zeitpunkten während der strukturierten Aushärtung mit markierten Ordnungen.

Nach Selektion der Ordnungen kann statt der Überlagerung der Intensitätsprofile auch die Intensität der einzelnen Ordnungen zeitlich aufgelöst dargestellt werden, wie Abbildung 9-5 zeigt. Am Anfang ist nur ein Spot zusehen, das Maximum 0. Ordnung. Mit der Aushärtung bei ca. 0,75 Sekunden, nimmt die Intensität der 0. Ordnung stark ab, während das Maximum 1. Ordnung in der Intensität zunimmt. Das Maximum der 1. Ordnung und das Minimum der 0. Ordnung fallen annähernd auf den gleichen Zeitpunkt. Über den weiteren Verlauf steigt die Intensität der 0. Ordnung wieder an, wenn auch nicht auf den anfänglichen Wert, und läuft dann insgesamt flach aus. Die Intensität der 1. Ordnung verhält sich dabei invers. Die ebenfalls dargestellte 2. Ordnung zeigt ähnlich wie die 1. Ordnung ein Maximum gefolgt von einem Minimum und wieder einem leichten Anstieg. Die zeitliche Position der Extremwerte ist aber gegenüber dem Intensitätsverlauf der ersten Ordnung verzögert, wenn auch der Anstieg mit der 1. Ordnung beginnt.

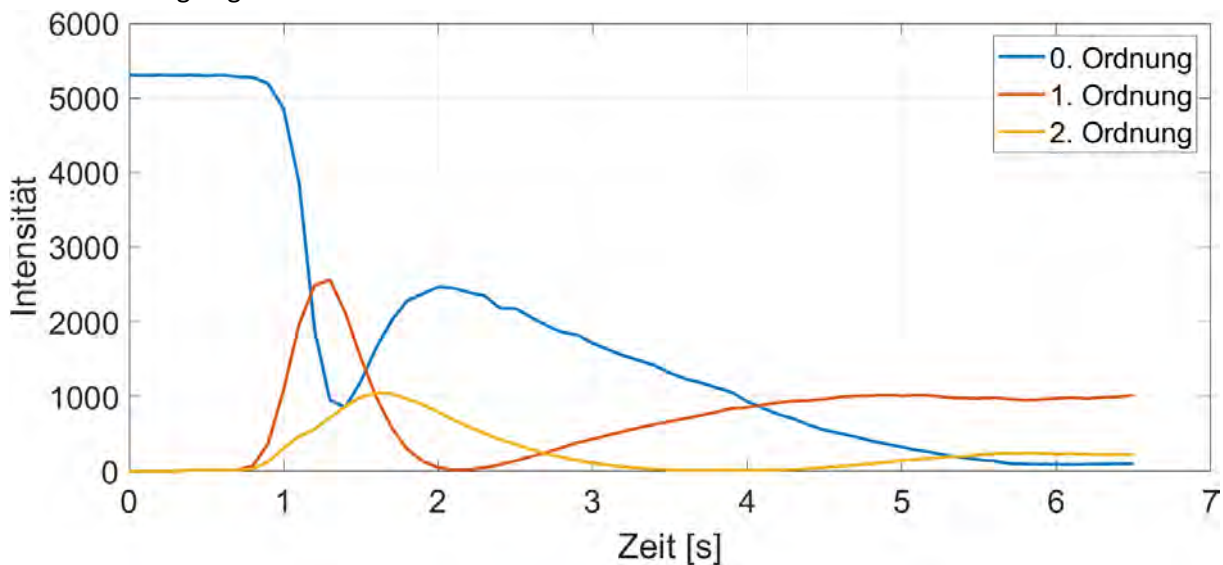


Abbildung 9-5: Zeitlicher Intensitätsverlauf der 0., 1. und 2. Ordnung für die strukturierte Aushärtung mit der Maske „1on1off“.

Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse zur Beugungsbetrachtung vorgestellt und auch quantitativ diskutiert.

## 9.2. Analyse und Beschreibung des Beugungseffekts

Die erste Analyse des Beugungseffektes an strukturiert bestrahlten Harzproben ist die Berechnung der resultierenden Gitterkonstante für die einzelnen Masken. Dazu wird der Abstand der Maxima höherer Ordnung auf dem Kamerachip zum ursprünglichen Spot vor der Aushärtung bzw. der 0. Ordnung berechnet. Da das Beugungsmuster direkt auf dem Kamerachip ohne abbildende Optik erfasst wird, sind die Aufnahmen über die Abstände der Kamerapixel ( $5,86 \mu\text{m}$ ) metrisch kalibriert. Mit einem Laserentfernungsmesser wurde die Entfernung vom Prisma bis zum Kamerachip gemessen, sodass über Gleichung ( 2-30 ) für jede Ordnung der Ablenkungswinkel  $\alpha$  vom nicht abgelenkten Strahl der 0. Ordnung berechnet werden kann. Über die Gleichung ( 2-29 ) ergibt sich dann die resultierende Gitterkonstante.

Abbildung 9-6 zeigt mit den Boxplots die statistische Auswertung der Gitterkonstante aus den einzelnen Versuchen aller Versuchspläne. Die überlagerten Kreuze zeigen den theoretisch erwarteten Wert anhand der Anzahl an- und ausgeschalteten Pixel eines Streifenpaars (Periode). Für die Masken „1on1off“ und „2on1off“ ist keine Streuung in den Messdaten vorhanden und die Werte stimmen mit dem theoretischen Wert überein. Für die anderen Masken kommt es teilweise zu deutlichen Abweichungen vom vorhergesagten Wert und die Spanne vom unteren zum oberen Quartil (50 % der

Daten) beträgt teilweise 60% des Medians. Da die Pixelmasken scharf auf der Prismenoberfläche in Kontakt zum Harz abgebildet sind, entsteht nicht nur das Streifenmuster, sondern es bestehen auch Periodizitäten der einzelnen Pixel zueinander, die ebenfalls zur Beugung beitragen. Dadurch treten im Intensitätsprofil teilweise Maxima auf, die nicht von der Streifenabstand als Gitterkonstante stammen. Eine fälschliche Auswahl eines solchen Maximums für die Berechnung der Gitterkonstante sorgt für die Streuung in den Ergebnissen. Bei besonders großen Gitterkonstanten fallen die Maxima niedriger Ordnungen in den Bereich der nullten Ordnung und können so nicht eindeutig identifiziert werden.

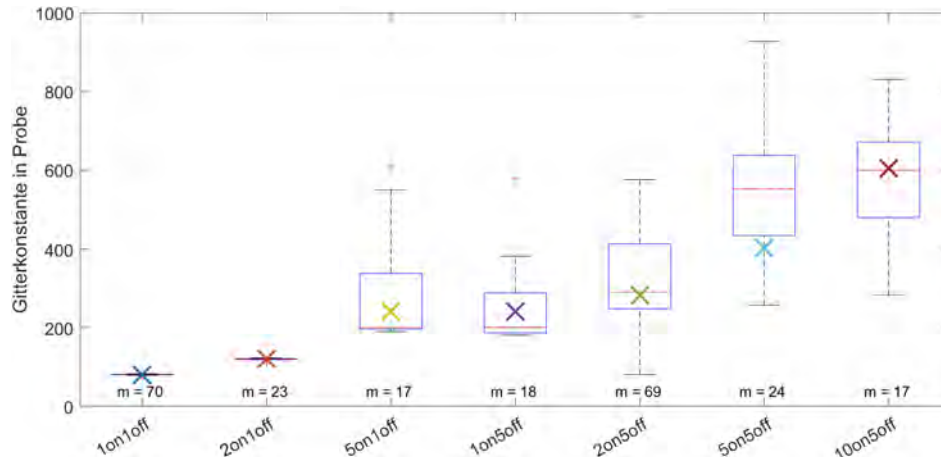


Abbildung 9-6: Statistische Auswertung der an strukturiert aushärtenden Proben ermittelten Gitterkonstanten mit überlagerten Sollwerten (X) aus der Pixelperiode der Maske.

Im Anhang sind in Abbildung 0-24 mehrere zeitlich aufeinanderfolgende Intensitätsprofile nicht überlagert, sondern jeweils mit einem Offset übereinander dargestellt. Während für geringe Gitterkonstanten (a) die Maxima höherer Ordnungen weit entfernt vom anfänglichen Maximum (0. Ordnung) liegen und zu den erwarteten Positionen (senkrechte Linien) passen, gibt es sowohl Abweichungen der Maxima zu den Sollpositionen (b), als auch keine erkennbaren Maxima (c).

Abbildung 9-7 a) zeigt die zeitlich aufgelösten Verläufe der Intensität mehrerer Beugungsordnungen für die Maske „1on1off“ für die Harzvariante 2xFl in logarithmischer Skalierung der Intensität. Da die Intensitäten der Maxima schnell stark abnehmen, ermöglicht die logarithmische Skalierung die Analyse der zeitlichen Abfolge der Maxima und Minima jeder Ordnung über einen längeren Zeitraum (hier 6 Sekunden nach Aushärtungsbeginn).

Unterhalb 1,2 Sekunden liegt abgesehen vom ursprünglichen Laserspot nur Rauschen vor. Mit Beginn der Aushärtung bei 1,2 Sekunden kommt es zu erster Streuung in der Probe, sodass das Umfeld der 0. Ordnung eine gegenüber dem anfänglichen Rauschen deutlich höhere Intensität aufweist. Nach einer kurzen Verzögerung bilden sich nach und nach Intensitätsmaxima für die höheren Ordnungen aus. Für die 0. Ordnung fällt die Intensität während eines Maximums 1. Ordnung geringer aus. Die Intensitätsschwankungen der 0. Ordnung bestätigen die Vermutung eines Phasengitters. Je höher die Ordnung, desto später wird das erste Maximum erreicht, aber auch die zeitlichen Abstände zum nächsten Maximum fallen größer aus. Abgesehen vom ersten Minimum verläuft die Intensität für die 3. Ordnung abgeschwächt zeitlich synchron zur 0. Ordnung.

Zeitlich synchron ist in Abbildung 9-7 b) der Brechungsindexanstieg für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche dargestellt. Auf der Sekundärachse ist zusätzlich die Differenz der beiden Kurven dargestellt. Während der Anfangsphase der Aushärtung (ca. 2 – 4 Sekunden) kommt es zum Maximum im Brechungsindexunterschied. In der gleichen Zeit kommt es in kurzen Abständen zu Maxima und Minima der verschiedenen Beugungsordnungen. Nachdem sich ein annähernd konstanter

Brechungsindexunterschied zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen (nach 5 Sekunden) ausgebildet hat, schwanken die Intensitätswerte der Beugungsordnungen auf dem Kamerachip von Maximum zu Minimum nur noch geringfügig.

Die Synchronität der Intensitätsänderungen und Brechungsindexverläufe bestätigt die Annahme, dass der Phasenunterschied durch unterschiedliche Aushärtezustände für den Beugungseffekt an 3D-gedruckten optischen Komponenten verantwortlich ist.

Die Phase kann aus Abbildung 9-7 a) wieder über händisches Selektieren der einzelnen Maxima und Minima ermittelt werden. So muss für ein Intensitätsminimum der 0. Ordnung der Phasenunterschied  $\pi$  bzw.  $\lambda/2$  betragen und kurz darauf für das folgende Maximum wieder  $2\pi$  ( $\lambda$ ) für konstruktive Interferenz. Der Startpunkt muss dabei anhand der Intensitätszunahme der höheren Ordnungen gewählt werden, da die 0. Ordnung durch den Sättigungsbereich der Kamera noch keine Änderung zeigt. Die aus den Intensitätsverläufen extrahierte Phase ist in Abbildung 9-7 c) auf der Sekundärachse zu sehen. Da die Maxima und Minima im späteren Verlauf ( $> 6$  Sekunden) nicht mehr eindeutig selektiert werden können, endet die Phasendarstellung schon früher als die Intensitätsverläufe.

Mit bekannter Phasendifferenz und bekanntem Brechungsindexunterschied kann über Gleichung (2-27) die Dickendifferenz berechnet werden. Mit Beginn der Aushärtung kommt es auch zu einem Anstieg der Dickendifferenz, der während der maximalen Brechungsindexdifferenz kurz stagniert. Bei etwa 4,8 Sekunden pendelt sich die Brechungsindexdifferenz auf einen konstanten Wert ein, sodass der weitere Anstieg in der Phase scheinbar auf eine weiter zunehmende Dickendifferenz zurückzuführen ist. Die berechneten Werte sind in der Größenordnung der ausgehärteten Schichten aus dem originalen 3D-Drucker und damit plausibel.

Die Berechnung der Dickendifferenz hängt dabei stark von der Synchronisierung ab, sodass bereits ein geringer zeitlicher Versatz der Intensitätsverläufe und der Brechungsindexdaten zu unterschiedlichen Ergebnissen für die Dickendifferenz bzw. teilweise zu Singularitäten führt.

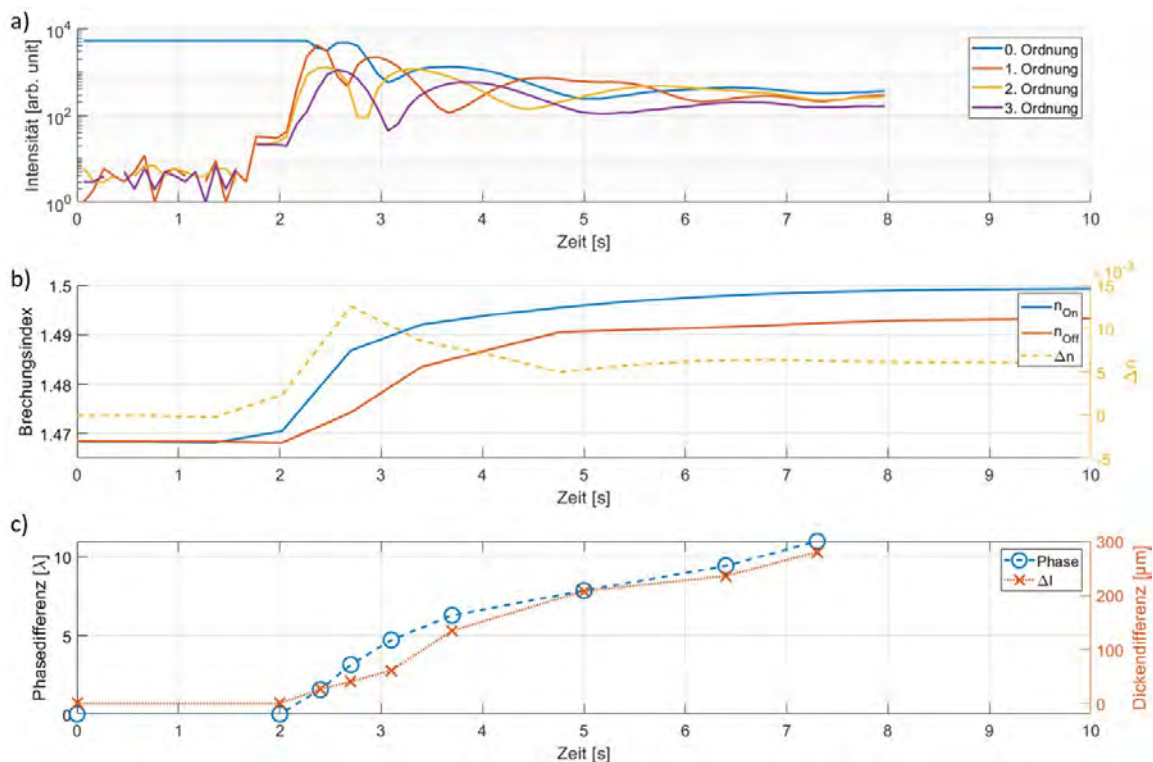


Abbildung 9-7: Zeitlich synchrone Betrachtung der Intensitätsverläufe der Beugungsordnungen (a), des Brechungsindexes (b), sowie der resultierenden Phase sowie der Dickendifferenz während der strukturierten Aushärtung mit der Maske „1on1off“ (ID337).

Bisher wurde nur jeweils ein Aushärtezyklus betrachtet. In den Versuchen wurden die Proben aber teilweise mehrfach strukturiert bestrahlt und anschließend flächig nachgehärtet. Abbildung 9-8 zeigt den kompletten zeitlichen Verlauf mehrerer Bestrahlungszyklen inklusive Nachhärtung für die Intensitäten der Beugungsordnungen (a), die Brechungsindizes bestrahlter und nicht bestrahlter Bereiche mit Differenz (b) und der extrahierten Phase und berechneten Dickendifferenz (c).

Im gezeigten Beispiel wurde die Harzvariante 2xUV mit der Maske „2on5off“ zweimal für je 5 Sekunden strukturiert bestrahlt. Für jeden Aushärtezyklus werden kurz vor und nach der Bestrahlung weitere Daten erfasst, sodass Daten für jeweils mehr als 5 Sekunden verfügbar sind. Die Datenerfassung des Brechungsindex erfolgt dabei länger als für die Beugungsbetrachtung und definiert mit kurzer Pausezeit (ca. 2 Sekunden) die Abstände der Bestrahlungszyklen. Für die Phase bzw. Dickendifferenz sind die extrahierten Werte als Datenpunkte dargestellt, während die lineare Interpolation nur die relativen Änderungen zwischen den Datenpunkten verdeutlicht, ohne Aussagekraft bzgl. des Verlaufs zwischen den Datenpunkten.

Konsistent zum vorherigen Kapitel, härten die nicht bestrahlten Bereiche für die Maske „2on5off“ während der strukturierten Bestrahlung nur sehr geringfügig und verspätet aus, sodass über lange Zeit ein großer Brechungsindexunterschied besteht.

Anders als in Abbildung 9-7 a) sind die Intensitätsverläufe während der ersten Aushärtung (< 8 Sekunden) der 1. und 2. Ordnung diesmal synchron und gegenphasig zur 0. Ordnung. Mit zunehmender Aushärtung finden die Wechsel der Extrema der Beugungsordnungen langsamer statt. Der Brechungsindex der bestrahlten Bereiche steigt dabei nur leicht an, sodass durch die zunehmende Phasendifferenz auch die Dickendifferenz weiter ansteigen muss.

Für die Nachhärtung wird das bisher nicht ausgehärtete Harz in den nicht bestrahlten Bereichen ausgehärtet. Für die zuvor ausgehärteten Bereiche steigt der Brechungsindex nicht weiter, sodass die Brechungsindexdifferenz direkt abnimmt. Für den Intensitätsverlauf der Beugungsordnungen kommt es wieder zu abwechselnd Maxima und Minima. Anhand der Werte der Extrema ist nicht ersichtlich, ob die Phasendifferenz zu- oder abnimmt. Für die Nachhärtung wurde schon im Abschnitt 8.4 (S. 184) die Homogenisierung des Materials diskutiert, sodass hier über die Zeit die Abnahme der Phasendifferenz definiert werden kann. Aber auch schon während des zweiten Bestrahlungszyklus kommt es zu einer geringfügigen Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche. Hier kann über die Änderung des Brechungsindexunterschieds das Vorzeichen der Änderung im Gangunterschied abgeschätzt werden. Für kurze Zeiträume ist für  $n_{\text{off}}$  eine Abnahme im Brechungsindex feststellbar, die durch die Bestrahlung der Probe zustande kommt. Für die Phasenbetrachtung wird nur eine Zunahme des Brechungsindexes berücksichtigt.

In Abbildung 9-7 c) werden sowohl für die Phasendifferenz, als auch für die Dickendifferenz negative Werte erreicht, obwohl der Brechungsindex  $n_{\text{off}}$  über die gesamte Zeit unterhalb  $n_{\text{on}}$  bleibt. Die Anzahl der Maxima der 0. Ordnung während der strukturierten Bestrahlung ist kleiner als die Maxima während der Nachhärtung. Als Grund wird vermutet, dass in den Pausen der Beugungsbetrachtung weitere Maxima-Minima-Wechsel stattgefunden haben, sodass die maximal erreichte Phasendifferenz nicht bekannt ist. Alternativ kann es für die hochfrequente Signaländerungen während der Nachhärtung auch zur fälschlichen Auswahl von Maxima, die tatsächlich durch Rauschen entstanden sind, kommen.

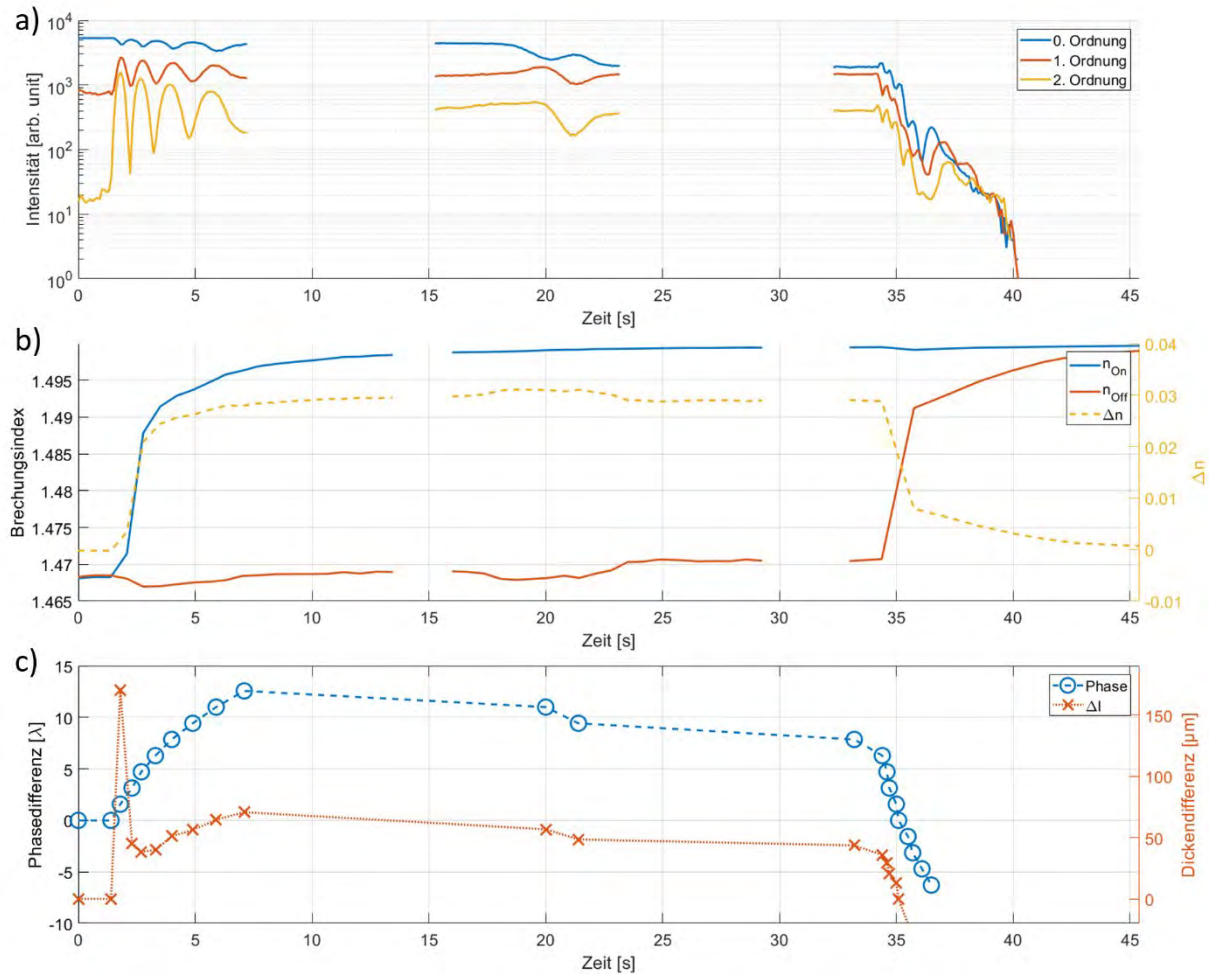


Abbildung 9-8: Zeitlich synchrone Betrachtung der Intensitätsverläufe der Beugungsordnungen (a), des Brechungsindex (b), sowie der resultierenden Phase sowie der Dickendifferenz während mehrfacher strukturierter Aushärtung mit der Maske „2on5off“ mit anschließender flächiger Nachhärtung (ID372).

### 9.3. Beschreibung der diffraktiven Effekte an 3D-gedruckten optischen Komponenten durch lokale Brechungsindexvariation

Die Messergebnisse zur Beugungsbetrachtung sollen auch durch Modelle gestützt werden.

Für eine qualitative Einschätzung der Plausibilität der Ergebnisse und Herkunft der Beugungseffekte kann mit der Optiks simulationssoftware LightTools mittels „Coherent Raytracing“ eine vereinfachte Beugungssimulation durchgeführt werden. Als Vereinfachung wird für die ausgehärtete Dicke ein konstanter Brechungsindex angenommen.

Bei der Strahlberechnung mit kohärenter Strahlung wird die optische Weglängendifferenz zwischen den einzelnen Strahlen gespeichert und gemäß der Interferenz der einzelnen Strahlen die Intensitätsverteilung auf dem Detektor berechnet. Eine Übersicht über die Beugungssimulation in LightTools bietet Abbildung 9-9. Das Simulationssetup ist in Abbildung 9-9 a) mit der Strahlquelle und Probe links oben (am Koordinatensystem) und dem Strahlbündel folgend dem Detektor unten rechts (blaue Fläche in Gitter) gezeigt. Das Simulationssetup ist dem Aufbau nachempfunden.

Überlagert sind in Abbildung 9-9 b), c) und d) stark vergrößert dargestellte Proben zu sehen. Als Proben dienen Pixelreihen mit unterschiedlichen Abständen (b, c) zueinander oder unterschiedlichen Dicken (c, d). Die Strukturen besitzen einen variablen aber über das ganze Volumen der Struktur konstanten

Brechungsindex ( $n_p = 1,47 - 1,51$ ) und sind eingebettet in einen Block mit dem Brechungsindex des umgebenden, nicht ausgehärteten Harzes ( $n_M = 1,47$ ).

Abbildung 9-9 e) und f) zeigen das Beugungsbild am Detektor in Falschfarbendarstellungen mit einmal linearer (e) und einmal logarithmischer (f) Skalierung. Die streifenartige Anordnung der angeschalteten Pixel mit erhöhtem Brechungsindex erzeugt ein Beugungsmuster mit eng aneinander liegenden Maxima in horizontaler Richtung. Bei linearer Skalierung sind neben der dominierenden nullten Ordnung in Rot eine schwache erste Ordnung in hellblau und eine kaum wahrnehmbare zweite Ordnung, jeweils symmetrisch zur nullten Ordnung, zu sehen. Der Rest des linearen Detektors zeigt mit gesättigtem Blau kein Signal.

Die logarithmische Skalierung zeigt noch weitere unscharfe Maxima mit nach außen hin erst abnehmender und wieder zunehmender Intensität, jedoch um 2 Größenordnungen geringer als die 0. Ordnung in der Mitte. Die Profilschnitte auf gestreiftem Hintergrund durch die Mitten des Detektors lassen eine Abschätzung des Signalverhältnisses der äußeren Ordnungen zum Maximum nullter Ordnung zu. Jeder Streifen in der logarithmischen Darstellung entspricht einer Größenordnung, sodass die Dynamik, d.h. die Spanne von Maximalwert zu Minimalwert im Profilschnitt, ca. den Faktor 1000 umspannt, sodass für den Kamerachip eine Grauwertabtastung von mindestens 10 Bit notwendig ist. Hier ist der verwendete CMOS-Chip in Kombination mit dem Skript auf eine Bittiefe von 8 Bit pro Farbkanal limitiert, weshalb für die 0. Ordnung teilweise der Sättigungsbereich erreicht wird.

In Abbildung 9-9 f) sind auch Signale außerhalb der horizontalen Vorzugsrichtung des Streifengitters zu sehen. Wie beim DMD-Element des Projektors sind die Pixel in der simulierten Probe einzeln ausgeführt, sodass neben der Periodizität der Pixelreihen orthogonal dazu auch die Periodizität der einzelnen Pixel im Abstand von  $40\ \mu\text{m}$  besteht. In den Ecken in der Falschfarbendarstellung in Abbildung 9-9 f) sind Beugungsmaxima aus der Pixel-zu-Pixel-Struktur erkennbar.

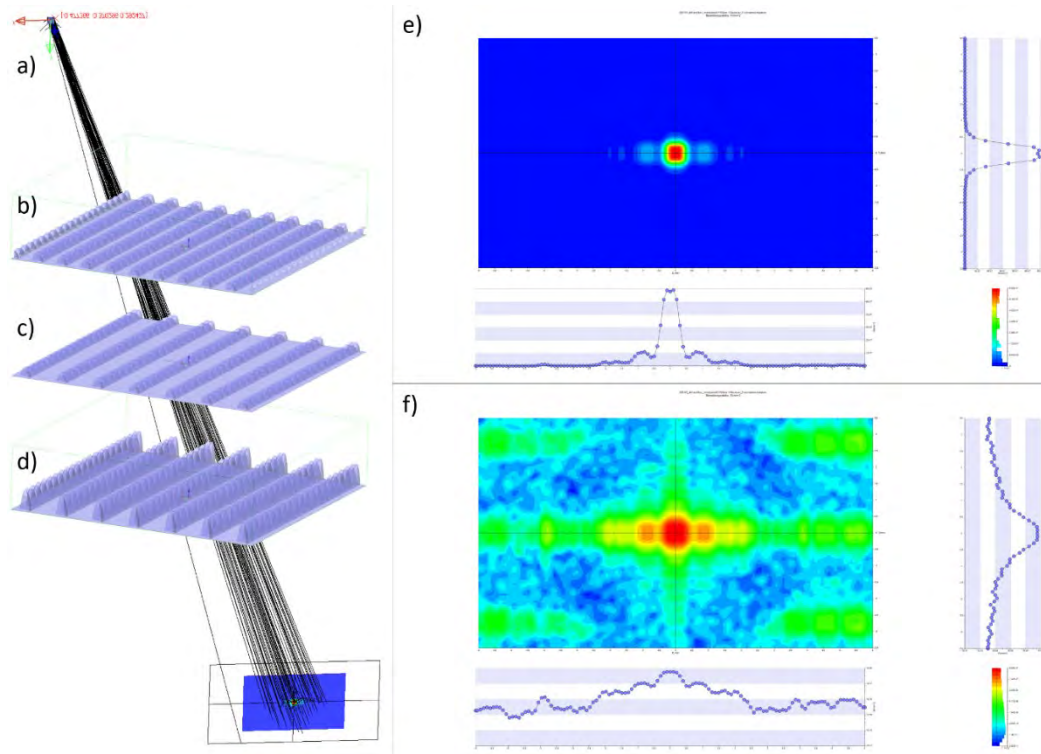


Abbildung 9-9: Übersicht über die Beugungssimulation strukturiert ausgehärteter Proben in LightTools. a) zeigt den Aufbau mit der Strahlungsquelle und der mikroskopischen Probe und am anderen Ende des schwarzen Strahlbündels dem Detektor in Falschfarbendarstellung; b-d) sind unterschiedliche Proben mit unterschiedlichen Abständen der Pixelreihen oder unterschiedlich hohen Strukturen; das Beugungsbild am Detektor ist in e) in linearer bzw. in f) in logarithmischer Falschfarbendarstellung zu sehen.

Die unscharfe Abgrenzung der Maxima zueinander kann durch die gekrümmte Form der nachgebildeten Pixel in der Probe erklärt werden. Statt scharfer Kanten und ein gleichmäßiges Plateau hat jedes Pixel abgerundete Ecken und verrundete Kanten wie Oberflächenmessungen von Pixelstrukturen im Weißlichtinterferometer zeigen (vgl. Abbildung 2-10 c), S. 16) und sorgt so für refraktive Ablenkung der Strahlen in der Beugungssimulation, also eine Art Streuung.

Um das Verhalten der Intensität der Ordnungen für die sich verändernde aber vereinfachte optische Wegdifferenz aus Abbildung 9-12 zu untersuchen wird die komplexe Form der Pixel durch vereinfachte Pyramidenstümpfe ersetzt. Durch den einzelnen Pyramidenstumpf statt Quader bleibt die Periodizität von Pixel zu Pixel erhalten, aber die Streuung wird deutlich reduziert. LightTools bietet mit dem „Parameter Analyzer“ die Möglichkeit vollvernetzte Parameterkombinationen durchzutesten und dabei die Detektorergebnisse zu speichern. Abbildung 9-10 a) zeigt die logarithmisch skalierte Intensität der nullten (blau) und ersten (orange) Ordnung für unterschiedliche Brechungsindexwerte der Pixelstruktur. Die Dicke der Pixelstruktur beträgt  $75\text{ }\mu\text{m}$ , sodass ein  $\Delta n_{\text{max}} = 0,035$  bei einer Wellenlänge von  $520\text{ nm}$  etwas mehr als  $5\pi$  ergibt, was sich in dem 5. Maxima der 0. Ordnung zeigt. Der Intensitätsverlauf der nullten und ersten Ordnung in Abbildung 9-10 ist invers zueinander periodisch. Während bei einem Transmissionsgitter die nullte Ordnung unverändert besteht, bestätigen die deutlichen Intensitätsschwankungen für die nullte Ordnung aus der Simulation, dass die strukturierte Aushärtung als Phasengitter fungiert. In der Simulation wiederholt sich das Muster regelmäßig mit den Vielfachen der Wellenlänge als Phasendifferenz. Die unterschiedlichen Verläufe der Minima entstehen aufgrund des reduzierten Parametersatzes. Die Intensitätswerte der Maxima und Minima -abgesehen vom Startwert- sind über die gesamte Brechungsindexspanne sehr konstant. Für die singuläre Betrachtung ohne Änderung der Form der Struktur wird dieser Verlauf erwartet. Die verschiedenen Profilschnitte analog zu Abbildung 9-4 sind überlagert im kleinen Diagramm zu sehen und bestätigen erneut die Plausibilität der Simulation.

Für die optische Wegdifferenz kann alternativ zur Brechungsindexänderung bei konstanter Dicke auch umgekehrt die Dicke bei konstantem Brechungsindex variiert werden. Eine Dickenänderung bei konstantem Brechungsindex ist in Abbildung 9-10 b) zu sehen. Durch einen sehr geringen Brechungsindexunterschied von nur  $\Delta n = 0,005$  kommt es über Dickenänderung von  $0\text{ }\mu\text{m}$  auf  $125\text{ }\mu\text{m}$  zu etwas mehr als einer Wellenlänge Phasendifferenz. Die Amplitude der Intensitätsschwankung ist dabei geringer und die Minima nicht so scharf, da hier wieder die Pixelnachbildung mit abgerundeten Kanten zum Einsatz kommt. Bei Veränderung der Höhe der Struktur kommt es durch die Oberflächendefinition als Freiformfläche zu leichten Formveränderungen.

In der realen Messung während der Aushärtung überlagern sich die Brechungsindexänderung mit der Dickenänderung.

## 9 Beugungsanalyse im Aushärteprozess

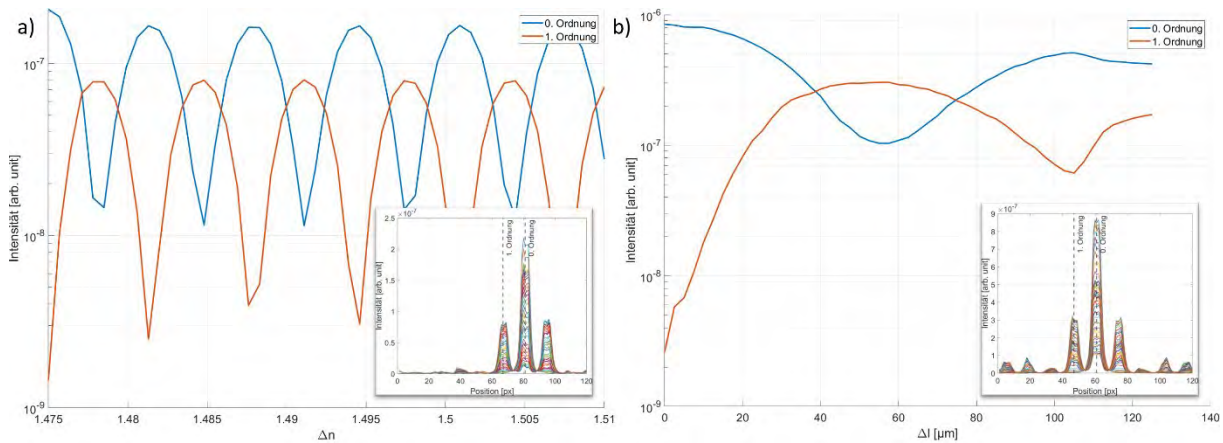


Abbildung 9-10: Simulierter Intensitätsverlauf für Beugungsordnungen bei veränderlichem Brechungsindex (a) und konstanter Dicke der Struktur ( $d = 75 \mu\text{m}$ ) bzw. veränderlicher Dicke (b) und konstantem Brechungsindex ( $\Delta n = 0,005$ ). Überlagert sind jeweils Profilschnitte des Detektors aus denen die Intensitätsverläufe bzgl. der jeweiligen durchgestimmten Variable extrahiert wurden.

Die Simulation des Beugungseffektes an Pixelstrukturen durch die lokale Brechungsindexverteilung durch strukturierte Aushärtung bildet die Messdaten plausibel ab. Zwar sind die Intensitätswerte nicht direkt übertragbar, jedoch deckt sich der Dynamikbereich grob mit den Messdaten. Die Positionen der Beugungsordnungen, auch durch die Pixelstruktur innerhalb der Streifenmasken, zeigen eine hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und Messdaten.

Für einen analytischeren Ansatz kann die Phasendifferenz, die wiederum zum Interferenzmuster auf dem Schirm führt, wieder zeitlich betrachtet werden. Die vorangegangenen Modelle aus den Kapiteln 7 und 8 beschreiben die örtlich begrenzte Brechungsindexzunahme über die Zeit bzw. die Dosis und dass trotz Nachhärtung Strukturen im Brechungsindex bestehen bleiben können. Für die Berechnung einer Phase bzw. Phasendifferenz, die zu Interferenzen auf dem Kamerachip bzw. Schirm führen, ist auch die Dicke des Materials relevant.

Abbildung 9-11 zeigt schematisch die Berechnung der optischen Weglänge bzw. der Phasendifferenz im Versuchsaufbau. Die flüssige Harzprobe auf dem Prisma bildet die Referenz über ihre Dicke und den Brechungsindex  $n_M$ . Die gestrichelten Pfeile sind für alle skizzierten optischen Pfade identisch und fallen so aus der Betrachtung. Die Harzprobe wird bestrahlt mit dem Beugungslaser, dessen Interferenzmuster auf dem Detektor analysiert wird. Ausgehärtet wird hier nur lokal über die UV-Maske, wodurch Strukturen mit der Länge  $C_{d,Maske}$  entstehen mit dem Brechungsindex  $n_P$ . Mit der Nachhärtung ergibt sich ein dritter Pfad, mit zeitlich verzögerter und dadurch weniger stark fortgeschrittene Aushärtung in den ursprünglich (während der strukturierten Bestrahlung) nicht bestrahlten Bereiche. Die optischen Weglängen bzw. Phasen durch die Probe berechnen sich nach den Gleichungen ( 9-1 ), ( 9-2 ) und ( 9-3 ):

$$\varphi_{Maske} = C_{d,Maske} \cdot n_P \quad (9-1)$$

$$\varphi_{Ref} = C_{d,Maske} \cdot n_M \quad (9-2)$$

$$\varphi_{PC} = C_{d,PC} \cdot n_P + (C_{d,Maske} - C_{d,PC}) \cdot n_M \quad (9-3)$$

Analog zu Gleichung ( 2-27 ) bzw. ( 2-28 ) (S. 35) kann dann statt der Phase die OPD als Phasendifferenz bzw. Gangunterschied berechnet werden:

$$OPD_{Maske} = C_{d,Maske} \cdot n_P - C_{d,Maske} \cdot n_M = C_{d,Maske} \cdot (n_P - n_M) \quad (9-4)$$

$$\begin{aligned} OPD_{PC} &= C_{d,Maske} \cdot n_P - (C_{d,PC} \cdot n_P + (C_{d,Maske} - C_{d,PC}) \cdot n_M) \\ &= C_{d,Maske} \cdot (n_P - n_M) - C_{d,PC} \cdot (n_P - n_M) \end{aligned} \quad (9-5)$$

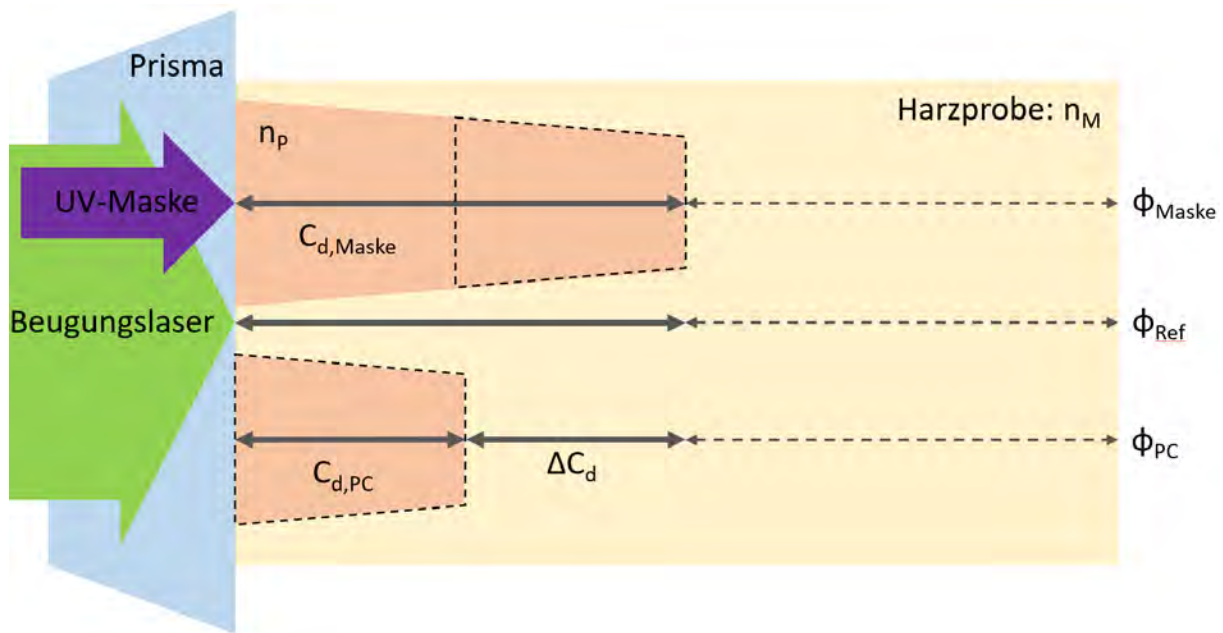


Abbildung 9-11: Prinzipskizze zur Berechnung der optischen Weglänge bzw. Phasendifferenz im Versuchsaufbau.

Aus den Grundlagen zur Polymerisation kann über die ins Material eingebrachte Dosis und den Materialkennwerten Eindringtiefe  $D_p$  und kritische Dosis  $E_c$  die ausgehärtete Dicke  $C_d$  nach Gleichung ( 2-11 ) berechnet werden. Abbildung 9-12 zeigt die dosisabhängige Aushärtetiefe für eine Eindringtiefe von  $D_p = 80 \mu\text{m}$  und kritische Dosis von  $E_c = 15 \text{ mJ/cm}^2$ . Über eine konstante Bestrahlungsstärke von  $E = 20 \text{ mW/cm}^2$  ist die Proportionalität der Dosis zur Zeit gegeben. Bei logarithmischer Skalierung der Zeitachse, würde der Verlauf der Aushärtedicke einer Geraden entsprechen. Nach der kritischen Zeit  $T_c = 0,75 \text{ s}$  als Startverzögerung ist in weniger als 5 Sekunden bereits eine  $150 \mu\text{m}$  Harzschicht ausgehärtet und über den restlichen Zeitraum von knapp 45 Sekunden wird die ausgehärtete Schichtdicke nur noch in etwa verdoppelt. Die für die selbstgemischten Harzvarianten gemessene Dicken bei flächiger Bestrahlung (vgl. Abbildung 4-15, S. 65, ausgenommen OxUV) werden mit der Rechnung abgedeckt, jedoch ohne Information zur Dosis- bzw. Zeitabhängigkeit.

Wird die ausgehärtete Dicke mit der Brechungsindexentwicklung nach den Kinetikmodellen Poly und JMAK aus Abbildung 7-3 (S. 133) kombiniert, kann die optische Weglänge als Produkt des Brechungsindex und Dicke zu jedem Zeitpunkt berechnet werden. Wird nur der Brechungsindexunterschied der ausgehärteten Struktur zum umliegenden nicht ausgehärteten Harz für die Rechnung herangezogen, ergibt sich eine Phasendifferenz, die bei Beleuchtung mit kohärenter Strahlung zu Beugungseffekten führt. In Abbildung 9-12 ist die Phasendifferenz direkt auf die Analysewellenlänge von  $520 \text{ nm}$  bezogen und daher in Vielfachen der Wellenlängen angegeben.

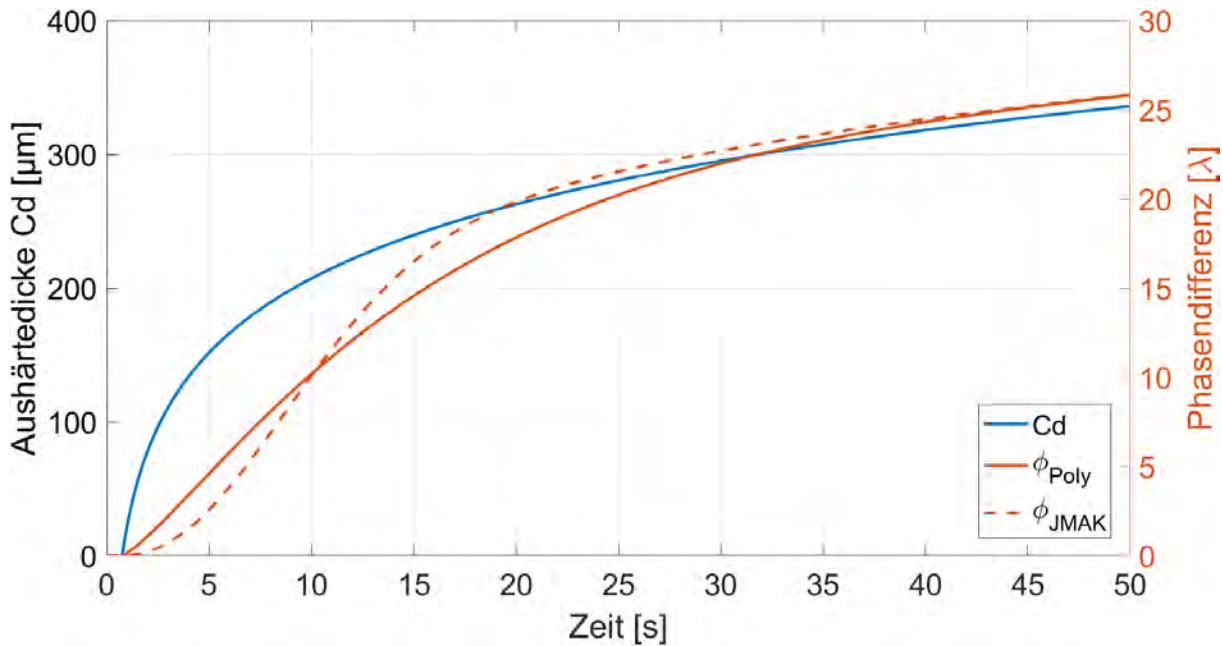


Abbildung 9-12: Dosisabhängige Aushärtetiefe und vereinfachte Phasendifferenz durch Aushärtedicke multipliziert mit konstantem Brechungsindex nach Abbildung 7-3

Die erreichte Phasendifferenz ist im Beispiel sehr groß, kann aber dadurch erklärt werden, dass aktuell für die gesamte ausgehärtete Dicke ein konstanter Brechungsindex angenommen wird. Mit der Dämpfung im Material, nimmt die UV-Intensität tiefer im Material ab, sodass dort auch ein geringerer Brechungsindex vorliegt. Für eine realistische Abschätzung der optischen Weglänge muss über den Brechungsindexverlauf von 0 bis zur Aushärtedicke  $C_d$  integriert werden.

Der zeitabhängige Brechungsindexgradient entlang der Bestrahlungsrichtung mit dem OPD-Integral ist in Abbildung 9-13 gezeigt. Abbildung 9-13 a) zeigt den Verlauf des dosisbasierten Brechungsindexverlaufs nach der Lambert-Beer'schen Abschwächung (vgl. ( 2-12 ), S. 27) der Strahlungsintensität im Material zu verschiedenen Zeitpunkten. Dazu wurde für jede Kurve die sich über die Intensität ergebende Dosis über die Tiefe  $z$  im Material mit der dosisabhängigen Brechungsindexentwicklung kombiniert. Dadurch kommt es zu einer Sättigung bei Erreichen des maximal erreichbaren Brechungsindex. Es ist erkennbar, dass die Brechungsindexzunahme mit zunehmender Zeit (siehe Pfeil) immer geringer wird (siehe Abbildung 7-3).

Zusätzlich sind in Abbildung 9-13 a) senkrechte gestrichelte Linien gezeigt, die die jeweilige theoretische ausgehärtete Dicke  $C_d$  anzeigen. Durch den abfallenden, kontinuierlichen Verlauf der Intensität im Material endet der Brechungsindexgradient nicht an der Aushärtetiefe  $C_d$ , sondern ragt darüber hinaus. Aushärtung findet dort statt, wo ein UV-Photon mit ausreichender Energie die Fotolyse bei einem Fotoinitiator auslöst und die Radikale an den Monomeren die Kettenreaktion starten. Gelangt ein UV-Photon tief ins Material, kommt es auch dort zur Vernetzung. Für die Schwelle  $C_d$  kann argumentiert werden, dass zwar erste Ketten vernetzt werden, jedoch der Gelpunkt noch nicht überschritten wird, sodass es keinen ausreichenden mechanischen Zusammenhalt gibt. Kurze Polymerketten außerhalb von  $C_d$  können durch Diffusion sich im Harz verteilen, sodass sich nach Bestrahlungsstopp mit zunehmender Zeit eine Stufe bei  $z = C_d$  im Brechungsindexverlauf ergeben sollte. Hier kommt das Modell nach Jacobs (vgl. ( 2-11 ), S. 27) zum Tragen, nach dem erst für eine eingebrachte Dosis  $E$ , die größer ist als die kritische Dosis  $E_c$ , die Dicke der Probe  $C_d$  größer 0 wird. Physikalisch steigt der Brechungsindex aber schon mit Beginn der Bestrahlung an. Vereinbar ist die Schwelle  $C_d$  mit dem kontinuierlichen Brechungsindexverlauf im Material wieder über in der flüssigen

Monomermischung gelöste Polymerketten. Die Polymerketten haben einen lokal höheren Brechungsindex bzw. erhöhen über das gesamte Material gemittelt geringfügig den Brechungsindex. Hier ist das in der Dissertation verwendete Messverfahren für die örtliche und zeitliche Brechungsindexmessung limitiert, da nur eine Messung an der Prisma-Probe-Grenzfläche stattfindet und somit einzelne Polymerketten im Material sich nicht im Messergebnis widerspiegeln. Zur Erklärung mit den losen Polymerketten tiefer im Material passt aber auch, dass das verbleibende Harz im 3D-Drucker, das nicht für das Bauteil ausgehärtet wurde, trotzdem zunehmend verklumpt bzw. die Viskosität zunimmt, es also auch außerhalb des gewünschten Druckobjekts zur geringfügigen Polymerisation kommt.

Durch die kombinierten Modelle überschreitet der Brechungsindexgradient immer beim gleichen Wert  $C_d$ . Bei den gewählten Harz- und Kinetikparametern  $D_p = 80 \mu\text{m}$ ,  $E_c = 15 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $I = 20 \text{ mW/cm}^2$ ,  $K_{\text{JMAK}} = 0,01$  und  $u = 1$  (Spezialfall Poly-Modell) ist das bei  $n = 1,4742$  und damit bei  $14\% \approx 1/e^2$  der maximal möglichen Brechungsindexänderung von  $\Delta n_{\text{max}} = 0,03$  der Fall.

Abbildung 9-13 b) zeigt das Integral der optischen Wegdifferenz über die fortschreitende Zeit. Als obere Grenze für das Integral wurde  $C_d$  gewählt, da das teilausgehärtete Harz nach den Erklärungsansätzen oben mechanisch nicht zur Probe zählt und sich im Harzbecken verteilen kann. Deshalb kann erst ab  $T_c = 0,75$  Sekunden über die Dicke der Probe das Integral über den Brechungsindexgradienten gebildet werden. Statt absoluter optischer Weglänge ist wieder die OPD angegeben bezogen auf einen Pfad durch die Probe bei minimalen Brechungsindex (vgl. ( 9-5 )). Wie auch in Abbildung 9-12 ist die Phasendifferenz bzw. die optische Wegdifferenz in Vielfachen der Wellenlänge des grünen Lasers, der für die Beugungsbetrachtung eingesetzt wird, angegeben. Der Verlauf des Anstiegs der Phasendifferenz aus Abbildung 9-13 unter Berücksichtigung des Brechungsindexgradienten im Material und aus Abbildung 9-12 mit konstantem Brechungsindex über die ausgehärtete Dicke ähnelt sich stark, aber unterscheidet sich im Betrag der Phasendifferenz.

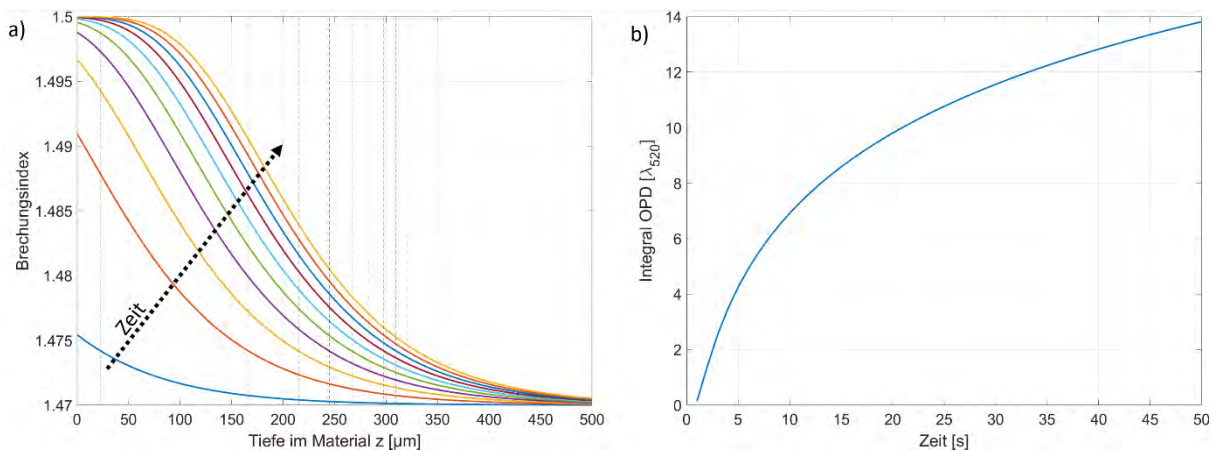


Abbildung 9-13: Berücksichtigung des Brechungsindexgradienten innerhalb des Harzes für verschiedene Aushärtezeiten. a) zeigt den tiefen aufgelösten Brechungsindex im Harz zu verschiedenen Zeitpunkten mit senkrechten Linien, die der jeweiligen Aushärtezeit entsprechen. b) zeigt das Integral der optischen Weglängendifferenz über die Zeit in Vielfachen der Wellenlänge 520 nm.

Etwas komplexer wird die Berechnung der Phasendifferenz zwischen benachbarten Bereichen, wenn die Nachhärtung einsetzt, also das bisher noch flüssige Harz auch ausgehärtet wird. Zwei zeitlich versetzte Aushärtevorgänge können wieder die strukturierte Bestrahlung mit anschließender Nachhärtung nachahmen und sind in Abbildung 9-14 zu sehen. Abbildung 9-14 a) zeigt den simulierten Brechungsindexanstieg für die beiden Bestrahlungsvorgänge mit überlagerter Differenz. Abbildung 9-14 b) zeigt die Aushärtezeit  $C_d$ , ebenfalls mit Differenz. Während für den beispielhaften

Brechungsindexverlauf der Sättigungswert früh erreicht wird und nach der Nachhärtung ab ca. 60 Sekunden keine Brechungsindexdifferenz mehr besteht, gleichen sich die Dicken der unterschiedlichen Bereiche nur langsam an, bzw. die Dicke der Nachhärtung erreicht nie ganz den Wert der ersten Aushärtung, wenn die Nachhärtung global also für alle Bereiche gleich stattfindet. Die Phase als Produkt des Brechungsindexunterschiedes und der ausgehärteten Dicke kombiniert die beiden Verläufe, sodass hier durch den in dem Zeitfenster bestehenden Dickenunterschied die Phasendifferenz durch die Nachhärtung zwar abnimmt, aber trotzdem eine Restphase bestehen bleibt.

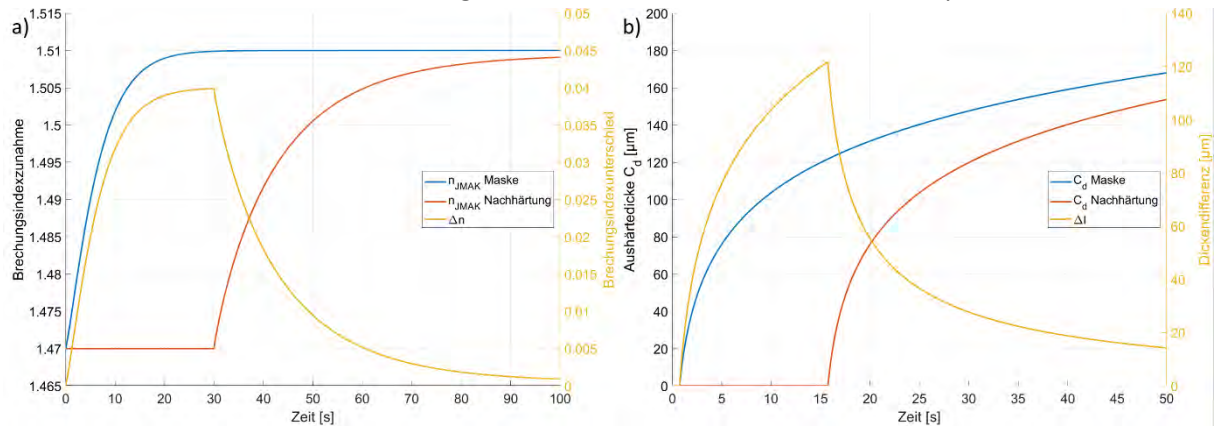


Abbildung 9-14: Brechungsindex (a) und ausgehärtete Dicke (b), jeweils mit Differenz, für zwei zeitlich versetzte Aushärtungen.

Das Produkt aus Brechungsindexentwicklung und Verlauf der Aushärte Dicke ergibt den zeitlichen Verlauf der Phase. In Abbildung 9-15 sind beispielhaft die Phasenverläufe für die Masken „2on5off“ (a) und „1on1off“ (b) nachempfunden. Die weit verzögerte Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche in Abbildung 9-15 a) sorgt für eine hohe maximale Phasendifferenz. Der flache Verlauf der einzelnen Kurven (20 s Verzögerung;  $K_{JMAK} = 0,1$ ;  $u_{2on} = 1,2$ ;  $u_{5off} = 0,9$ ) sorgt für eine breite Zeitspanne mit großer Phasendifferenz. Für zwei dicht aufeinanderfolgende Aushärtungen (5 s Verzögerung;  $K_{JMAK} = 0,1$ ;  $u_{2on} = 2$ ;  $u_{5off} = 2$ ), wie es durch das Übersprechen bei Masken mit nur einem ausgeschalteten Pixel vorkommt, gibt es nur einen kurzen Peak mit geringerer maximaler Phasendifferenz. Dadurch, dass für die Aushärte Dicke nach Jacobs Modell immer ein Unterschied zwischen der initial bestrahlten und den nachfolgend aushärtenden Bereichen besteht, erreicht die Phasendifferenz nicht 0.

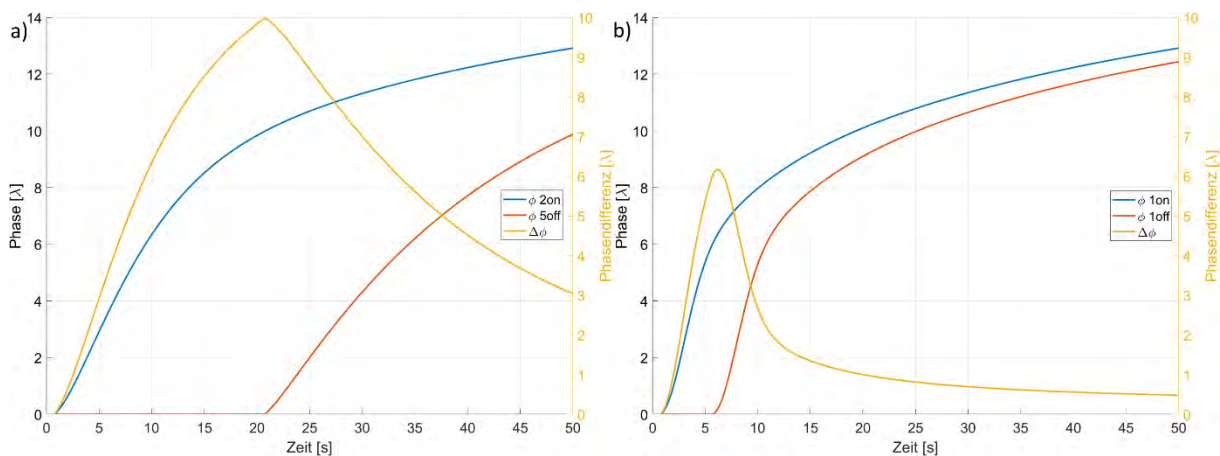


Abbildung 9-15: Zeitlicher Verlauf der Phase und Phasendifferenz für die Masken „2on5off“ (a) und „1on1off“ (b).

Die getrennt berechneten Phasenverläufe mit der sich daraus ergebenden Differenz ergibt jeweils ein klares Maximum in der Phasendifferenz mit definierten Flanken. Die indirekte Phasenbestimmung bei den Messdaten durch die Intensitätsschwankungen der 0. Ordnung in den Messdaten ist hier deutlich

eingeschränkter. Trotzdem kann in Abbildung 9-7 c) der Verlauf des Anstiegs und der Abfall der Phasendifferenz in der Simulation wiedererkannt werden. Für den Anstieg nimmt die Steigung zum Maximum hin ab, die Abnahme der Phasendifferenz ist kurz nach dem Maximum maximal. In den realen Messdaten kommt es durch die intervallartige Bestrahlung zu einem Plateau, d.h. zu einer Zeitdauer in der sich die Phasendifferenz nicht deutlich ändert. Die eigentliche Bestrahlung in den Bestrahlungszyklen ist skriptbedingt immer kürzer als der Messzeitraum. Durch die Lücken in den Messdaten zum Intensitätsverlauf der Beugungsordnungen kann ein weiterer Phasenanstieg unentdeckt bleiben. Im simulierten Beispiel ist dabei keine Intervallaushärtung berücksichtigt.

### 9.4. Zwischenergebnis

Der LineSFRIM-Aufbau mit integriertem Beugungslaser ermöglicht zusätzlich zur zeitlich und örtlich aufgelösten Brechungsindexmessung die parallele Live-Betrachtung des Interferenzmusters durch die strukturierte Bestrahlung auf Kamerachip. Mit der strukturierten Bestrahlung entsteht ein Beugungseffekt mit Punktemuster auf der Kamera zur Beugungsbetrachtung. Mit der Nachhärtung ändert sich das Beugungsbild erneut und kann, vermutlich durch Streuung in der Probe, anschließend nicht mehr mit der Kamera erfasst werden.

Die Positionen der Beugungsordnungen entsprechen größtenteils den Erwartungen aus den Gitterkonstanten der Streifenmasken, mit denen die Proben ausgehärtet werden.

Mittels Profilschnitten kann der zeitliche Verlauf der Intensitäten der Beugungsordnungen betrachtet werden. Parallel zu den Brechungsindexänderungen in den Proben während der Aushärtung bilden sich die Beugungsordnungen aus mit Intensitätsmaxima. In den Intensitätsverläufen zeigen sich periodische Schwankungen für die 0. Ordnung, sodass die Brechungsindexstruktur durch strukturierte Bestrahlung als Phasengitter identifiziert werden kann.

Anhand des bekannten Brechungsindex und der Abfolge von Maxima und Minima in den Intensitätsverläufen für verschiedene Ordnungen, die auf die Phasendifferenz in der Struktur schließen lassen, wurde rechnerisch der Dickenunterschied der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche berechnet. Die Werte sind plausibel, jedoch ist die Technik dadurch limitiert, dass das Vorzeichen der Phasenänderung nicht abschließend bekannt ist und so die Phasendifferenz nur angenommen werden kann. Brechungsindexgradienten im Material entlang der Ausbreitungsrichtung der UV-Strahlung werden ebenfalls nicht abgedeckt.

Mittels kohärenter Strahlenberechnung in LightTools konnte der Beugungseffekt an den Pixelstrukturen gut abgebildet werden.

## 10. Gesamteinordnung und Fehlerbetrachtung

Nachdem mit den Versuchsreihen die bei flächiger Bestrahlung zeitliche (Kapitel 7) und bei strukturierter Bestrahlung die lokale (Kapitel 8) Brechungsindexentwicklung mit zusätzlicher Nachhärtung untersucht wurde und der Beugungseffekt beschrieben wurde (Kapitel 9), soll in diesem Kapitel ein Gesamtüberblick gegeben werden, sowie Fehlerquellen diskutiert werden.

Dazu werden auch Limitierungen der Aufbauten oder mögliche Fehlerquellen behandelt und eingeordnet. Mit der Auseinandersetzung mit den Modellen geht auch eine Bewertung des Forschungsanteils der vorliegenden Arbeit einher.

### 10.1. Bewertung des Versuchsaufbaus und Einordnung der Versuche

Im Rahmen der Dissertation wurde ein Versuchsaufbau aufgebaut, verbessert und mehrfach erweitert um damit umfangreiche Versuche durchzuführen. In diesem Abschnitt sollen der Aufbau und die Versuche bewertet werden.

Zielsetzung war eine hochaufgelöste Brechungsindexmessung, um vermutete Brechungsindexschwankungen in 3D-gedruckten optischen Komponenten zu zeigen. Mit der aus der Literatur bekannten Scanning Focused Refractive Index Microscopy als Grundlage des realisierten Versuchsaufbaus aus Kapitel 5 (S. 75) kann über ein Abrastern einer Probe die Brechungsindexverteilung erfasst werden. Zusammengefasst wird über die Betrachtung des totalreflektierten Teil eines fokussierten Laserstrahls von einer Prisma-Probe-Grenzfläche auf den Brechungsindex im Fokuspunkt geschlossen. Für die Totalreflektion erfordert die Technologie einen optischen Kontakt der Probe zum Messprisma. Die Messung ist auf den Bereich des evaneszenten Feldes in der Probe begrenzt, sodass keine dreidimensionale Brechungsindexverteilung gemessen wird. Statt über teils chemisch zu den gedruckten Komponenten inkompatible Immersionsflüssigkeiten den optischen Kontakt herzustellen, wurde für die eigentliche Versuche der 3D-Druckprozess nachgestellt.

Mit einem integrierten DMD-Projektor können Harzproben direkt auf dem Messprisma strukturiert und zeitlich gesteuert ausgehärtet werden. Dies erlaubt so die Steuerung umfangreicher Prozessparameter. Mit unterschiedlichen Masken, wählbarer Bestrahlungsstärke und beliebigen Belichtungszeiten oder -intervallen können unterschiedlichste Proben synthetisch hergestellt werden und untersucht werden.

Der SFRIM-Aufbau erlaubt entweder, wie erwähnt, die Messung der örtlichen Brechungsindexverteilung durch Abrastern der Probe oder ohne Abrastern eine zeitliche Messung. Die eigene Weiterentwicklung LineSFRIM ersetzt den punktförmigen Fokus durch einen linienförmigen Fokus und ermöglicht so die Messung eines Brechungsindexprofils über eine Breite von ca. 2 mm in einer Aufnahme. Damit sind bei marginal geringerer Brechungsindexauflösung sowohl zeitaufgelöste, als auch ortsauflöste Brechungsindexmessungen möglich und erweitern die Analysemöglichkeiten deutlich.

Da die Dissertation auch auf die Analyse des Beugungseffekts an additiv gefertigten optischen Elementen abzielt, wurde als letzte Erweiterung ein Laser zur Beugungsbetrachtung im Aufbau integriert. Die Beugungsbetrachtung kann parallel zur strukturierten Bestrahlung als auch Brechungsindexmessung durchgeführt werden. Der begrenzte Dynamikbereich der verwendeten Kamera endet häufig in einer Sättigung des Sensors, sodass keine energetische Betrachtung zur Berechnung der Beugungseffizienz möglich ist, sondern nur ein relativer Intensitätsverlauf ausgegeben wird.

Der gesamte Aufbau ermöglicht eine zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexmessung während beliebig strukturierter und gezielter Bestrahlung von Harzproben bei gleichzeitiger Analyse etwaiger Beugungseffekte.

In der Dissertation dient der Brechungsindex als Maß für den Aushärtegrad, sodass über eine zeitliche Analyse die Aushärtekinetik betrachtet werden kann und wurde so auch zur Harzcharakterisierung eingesetzt (vgl. Kapitel 7, S. 129). Durch die zeitliche Steuerung der Bestrahlung kann dabei die Aushärtekinetik nicht nur bzgl. der Zeit modelliert werden, sondern auch in Bezug zur eingebrachten Dosis gesetzt werden.

Modelliert wird die Aushärtekinetik über das Poly- und das JMAK-Modell nach den Gleichungen ( 2-9 ) und ( 2-10 ) (S. 24). Das JMAK-Modell stellt dabei eine Erweiterung des Poly-Modells um eine Reaktionsordnung für die Zeitabhängigkeit dar, sodass vor allem das JMAK-Modell für Analysen genutzt wurde, da das Poly-Modell als Sonderfall ( $u = 1$ ) enthalten ist. Durch den höheren Freiheitsgrad werden insgesamt bessere Fits mit dem JMAK-Modell im Vergleich zu dem auf die Reaktionsordnung  $u = 1$  begrenzten Poly-Modell erreicht. Bzgl. der Modellierung muss berücksichtigt werden, ob die Beschreibung der Aushärtung ab Start der Bestrahlung oder ab der ersten Brechungsindexänderung erfolgt. Da der Brechungsindex teilweise stark verzögert ansteigt, ergibt sich bei Modellierung ab Bestrahlungsbeginn im JMAK-Modell eine hohe Reaktionsordnung. Berücksichtigt muss dabei auch werden, dass der maximal erreichte Brechungsindex nicht einem Umsetzungsgrad von 100% gleichgesetzt werden kann. Ein Umsetzungsgrad von 100% kann oft gar nicht erreicht werden, sodass in den Versuchen eine Dosis gewählt wurde, bei der sich der Brechungsindex nur noch minimal ändert, um von vollständiger Aushärtung zu sprechen. Die Brechungsindexauflösung des LineSFRIM-Aufbaus ist hier auf die vierte Dezimalstelle begrenzt.

Limitiert ist das Modell auch bzgl. der Dunkelaushärtung, also dass sich die Aushärtung nach Beenden der Bestrahlung fortsetzt. Der Verlauf mit der asymptotischen Annäherung an den Grenzwert im Modell ähnelt den Messdaten sehr, trotzdem berücksichtigt das Modell die Zeit, in der die Dosis eingebracht wird, nicht.

Statt der Zeitabhängigkeit kann das Modell auch auf die Dosis bezogen werden. Wird die Dunkelaushärtung bei intervallartiger Bestrahlung über eine geringe Wartezeit von wenigen Sekunden einbezogen, ergibt sich mit hoher Wiederholbarkeit ein über unterschiedliche Bestrahlungsparameter gleicher Verlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Dosis. Dieser Zusammenhang wird in der Literatur bisher nicht derart beschrieben.

Die Versuche stellen eine umfangreiche Harzcharakterisierung bzgl. Brechungsindex und Aushärtekinetik dar. Neben einer Auswahl kommerzieller Harze wurden auch eigene Harzmischungen hergestellt. Die Harzvarianten mit jeweils reduzierten oder verdoppelten Anteilen der Harzzusätze UV-Blocker (0xUV, 2x UV) und Fotoinitiator (0,5xFI, 2xFI) erlauben eine gute Einordnung der Abhängigkeiten von den Konzentrationen. In der Dissertation wurden mehrere Versuchspläne bzgl. zeitlicher Brechungsindexentwicklung, örtlicher Brechungsindexverteilung inklusive Nachhärtung sowie für die Beugungsanalyse definiert. Durch die parallele Messung konnten die Daten eines Versuchs bspw. zur strukturierten Aushärtung auch für andere Analysen wie der Beugungsbetrachtung ausgewertet werden.

### 10.2. Bewertung der Versuchsergebnisse hinsichtlich Hypothesen

In Kapitel 3 (S. 37) wurden Hypothesen zum Aushärteverhalten, der Brechungsindexverteilung und dem Beugungseffekt an 3D-gedruckten optischen Komponenten aufgestellt, die hier mit den Ergebnissen aus den Versuchen abgeglichen werden sollen.

Die ersten Hypothesen zielten auf die Harzzusammensetzung ab. Für die Versuche wurden eigene Harzmischungen hergestellt, um die vermuteten Abhängigkeiten zu überprüfen.

Für die Harzvarianten mit variiertem Anteil von UV-Blockern bestätigen sich die Hypothesen zur Eindringtiefe bzw. der ausgehärteten Dicke als messbare Größe (vgl. Abbildung 4-15, S. 65). Ohne UV-Blocker, härtet das Harz entlang der Ausbreitungsrichtung der UV-Strahlung bis zur anderen Seite des Probengefäß aus. Für den maximal erreichbaren Brechungsindex bleibt die Harzvariante 0xUV hinter der Referenzmischung Own48 zurück (vgl. Abbildung 4-14, S. 63). Mit verdoppelter UV-Blockerkonzentration entstehen nur sehr dünne Proben, die einen gegenüber der Referenzmischung minimal erhöhten Brechungsindex aufweisen. Eine Verbesserung der Ortsauflösung des Brechungsindex durch die Begrenzung der Ausbreitung der UV-Strahlung konnte nicht gezeigt werden. Ein Vergleich zwischen der Own48 und 2xUV ergibt, dass der erhöhte UV-Blockeranteil, vermutlich durch höhere Streuung, für stärkeres Übersprechen der Aushärtung von bestrahlten in nicht bestrahlte Bereiche sorgt. Mit der tief ins Material verteilten Aushärtung bei der Harzvariante ohne UV-Blocker entstehen zwar schmalere Strukturen an der Messfläche, aber ohne Tiefenkontrolle der Aushärtung ist das Material für einen 3D-Druckprozess nur bedingt geeignet.

Bei Variation der Konzentration des Fotoinitiators wurde mit der Messung der Verzögerungszeit zwischen Start der Bestrahlung und Brechungsindexanstieg die kritische Dosis abgeschätzt. Es bestätigt sich zwar, dass mit erhöhter Fotoinitiatorkonzentration die kritische Dosis geringer ausfällt als bei der Referenzmischung. Umgekehrt erhöht sich auch die erforderliche Dosis für eine messbare Brechungsindexänderung für die Harzvariante 0,5xFI mit halbiertem Fotoinitiatorkonzentration. Die aus der Literatur erwartete Abhängigkeit aus Gleichung ( 2-14 ) (S. 27) mit inverser Wurzelabhängigkeit von der Fotoinitiatorkonzentration wurde dabei übertroffen, sodass die getesteten Harze stärker nichtlinear mit der Konzentration skalieren. Mehr Fotoinitiatoren führen wie in den Hypothesen erwartet auch zu dickeren Proben und erreichen auch einen höheren Brechungsindex bzw. Aushärtegrad. Umgekehrt härten Proben der Harzvariante 0,5xFI dünner und mit geringerem maximalen Brechungsindex aus. Auch in der Aushärtegeschwindigkeit gewinnt die Harzvariante 2xFI durch den erhöhten Anteil Fotoinitiatoren gegenüber Own48 und 0,5xFI dazu.

Über alle Harzvarianten hinweg zeigte sich, dass der UV-Blockeranteil einen mehr als zwanzigfach höheren Einfluss auf die Eindringtiefe hat als der Fotoinitiator. Bei der kritischen Dosis ist die Harzvariante 2xUV mit unveränderter Konzentration an Fotoinitiator, passend zur Hypothese, dass  $E_c$  nur vom Fotoinitiator abhängt, sehr nahe der Referenzmischung. Die Harzvariante 0xUV zeigt mit einer stark verspäteten Aushärtung trotz gleichem Fotoinitiatoranteil die Grenzen des Messverfahrens auf. Die Messung der kritischen Dosis über die Startverzögerung funktioniert nicht, wenn die Aushärtung nicht an der Messfläche stattfindet, bspw. verteilt im Material, da die UV-Strahlung nicht in der Eindringtiefe begrenzt wird. Zwar findet auch Aushärtung am Prisma statt, aber messbar ist die Brechungsindexänderung erst, wenn eine ausreichende Vernetzung am Prisma stattfindet, was bei verteilter Aushärtung aber erst verspätet auftritt. Mit der oben bereits erwähnten begrenzten Einsetzbarkeit der Harzvariante 0xUV im 3D-Drucker kann dieses Harz auch teilweise ausgeklammert werden.

Für die Startverzögerung wird auch hinsichtlich des Prozessparameters Bestrahlungsstärke eine Abhängigkeit vorhergesagt. Mit höherer Bestrahlungsstärke ist eine kürzere Verzögerung zwischen Start der Bestrahlung und des Brechungsindexanstiegs messbar (vgl. Abbildung 4-20, S. 71). Die Werte für geringe Bestrahlungsstärken skalieren aber in normierter Darstellung nicht wie Jacobs Beschreibung der Aushärtung, sondern fallen geringer aus.

Für die Aushärtekinetik wurden die Modelle Poly und JMAK vorgeschlagen (vgl. Abbildung 2-15, S. 25). Das JMAK-Modell ermöglicht über die Reaktionsordnung die unterschiedlichen Verläufe gut zu beschreiben und deckt über den Fall Reaktionsordnung  $u = 1$  das Poly-Modell ebenfalls ab. In Abhängigkeit von der Zeit fallen auch die Kinetikparameter bei höherer Bestrahlungsstärke höher aus (vgl. Abbildung 7-6, S. 136). In Ansätzen folgt der Verlauf dabei einer Wurzelabhängigkeit von der Bestrahlungsstärke.

Mit der Bestrahlungszeit steigt erwartungsgemäß die Aushärtung an. Bei Intervallbestrahlung wird dabei für eine bestimmte Dosis unabhängig von der Bestrahlungsstärke ein ähnlicher Aushärtegrad bzw. Brechungsindex erreicht (vgl. Abbildung 7-22, S. 152). Bei Dauerbestrahlung der Proben kann die Aushärtung dem Dosisanstieg teilweise nicht folgen, sodass hier weiterhin eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke besteht.

Für die strukturierte Aushärtung ist in allen Versuchen eine deutliche Gruppierung zwischen den Masken mit jeweils einer oder fünf nicht bestrahlten Pixelreihe(n). Bei nur einem ausgeschalteten Pixel zwischen angeschalteten Pixeln kommt es für alle Harzvarianten und Bestrahlungsparameter zu Übersprechen, sodass die Aushärtekinetik sehr ähnlich verläuft. Bei fünf ausgeschalteten Pixeln ähneln sich zwar jeweils die Verläufe der bestrahlten Bereiche unterschiedlicher Breite, jedoch kommt es erst bei der Nachhärtung zur Aushärtung der nicht bestrahlten Bereiche mit entsprechend anderen Kinetikkonstanten und Reaktionsordnungen. Die Gruppierung zeigt sich auch im maximalen Brechungsindexkontrast, sodass bei nur einem ausgeschalteten Pixel der Brechungsindexkontrast um etwa den Faktor 5 geringer ausfällt. Eine Reduzierung der Konzentrationen an Harzzusätzen sorgt bei der Maske „1on1off“ für einen höheren maximalen Kontrast, sodass hier das Übersprechen erst verspätet stattfindet. Andererseits erreichen die Harzvarianten 2xFI und 2xUV bei der Maske „2on5off“ einen jeweils höheren maximalen Brechungsindexkontrast als die Harzvarianten 0,5xFI und 0xUV. Hier überwiegt die stärkere Aushärtung der bestrahlten Bereiche durch die höheren Konzentrationen der Harzzusätze.

Die Nachhärtung hat das Ziel der Homogenisierung des Materials, d.h. die Angleichung des Brechungsindex für die bei strukturierter Bestrahlung bestrahlter und nicht bestrahlter Bereiche. Dazu bestätigt sich die Hypothese, dass eine strukturierte Aushärtung bei geringer Dosis eine bessere Homogenisierung ermöglicht (vgl. Abbildung 8-28, S. 189). Dennoch wird die Inhomogenität im Brechungsindex nicht vollständig ausgeglichen. Die Hypothese, dass vor allem für die Übergangsbereiche zwischen vormals bestrahlten und erst bei Nachhärtung ausgehärteten Bereichen keine Homogenisierung erreicht werden kann, kann ebenfalls im Ansatz bestätigt sein. Vor allem bei der Maske „2on5off“ zeigt sich, dass während der Nachhärtung zwar die Mitte der bisher nicht bestrahlten Bereiche nahe dem Brechungsindex der bereits ausgehärteten Strukturen kommt, aber der Übergangsbereich ein Minimum darstellt (vgl. Abbildung 8-26, S. 187). Teilweise kommt es sogar zur Umkehrung im Brechungsindex, sodass große, im Vorfeld nicht bestrahlte Bereiche, durch die Nachhärtung einen höheren Brechungsindex erreichen als schmale strukturiert bestrahlte Bereiche. Der Erklärungsansatz dazu ist eine begrenzte Reaktionsfähigkeit bereits teilvernetzter Polymere, die schon mehrfach in geringen Dosen bestrahlt wurden, im Vergleich zu einer kontinuierlichen Aushärtung einer großen Harzmenge mit Monomeren mit noch hoher Beweglichkeit. Insgesamt kann

für Versuche mit über den gesamten Aushärteverlauf höheren Brechungsindexkontrast tendenziell eine etwas bessere Homogenisierung erreicht werden (vgl. Abbildung 8-30, S. 191).

Für den Beugungseffekt konnte wie erwartet die Brechungsindexinhomogenität bei strukturierter Aushärtung als Ursache identifiziert werden. Über verschiedene Masken hinweg verschiebt sich die Position der Maxima und Minima im Interferenzbild auf der Kamera bzw. Schirm mit der Gitterperiode der Maske (vgl. Abbildung 9-6, S. 196). Bei zeitlicher Betrachtung der Beugungsintensitäten kommt es stellenweise zur Auslöschung der 0. Ordnung, sodass ein Phasengitter vorliegt. Die periodischen Schwankungen in den Intensitäten der Beugungsordnungen verlaufen zeitlich nahe der Brechungsindexänderungen. Während der strukturierten Bestrahlung entsteht das Beugungsmuster. Während der Nachhärtung kommt es zu einer Abnahme der Brechungsindexdifferenz, sodass das Beugungsmuster sich wieder ändert. Während der Aushärtung kommt es aber zu Streuverluste bzw. durch die flächige, aber trotzdem pixelbasierte, Nachhärtung zur Überlagerung eines anderen Beugungsmusters. Deshalb endet die Beugungsbetrachtung mangels vollständiger Homogenisierung nicht mit der gesamten Intensität wieder in der nullten Ordnung wie vor dem Versuch, sondern ohne verbleibendes Maximum.

Insgesamt konnten mit den Versuchsaufbau und den umfangreichen Versuchsreihen sowie verschiedenen Harzvarianten die Hypothesen aus ersten Beobachtungen größtenteils bestätigt werden.

### 10.3. Fehlerquellen

In den Auswertungen der Messdaten wurde mittels Boxplots die Verteilung der Messdaten mit visualisiert und bei den jeweiligen Versuchen entsprechend diskutiert. Trotzdem müssen neben der Charakterisierung des Versuchsaufbaus (Abschnitt 5.3, S. 99ff) und der Bewertung der Genauigkeit bei der Herstellung der Harzmischungen in Abschnitt 4.1.2 (S. 46) für die Dissertation weitere Fehlerquellen diskutiert werden.

#### **(Line)SFRIM-Aufbau**

In der Literatur wird zwar eine Fehlerbetrachtung für den SFRIM-Aufbau durchgeführt, jedoch ist dort die absolute Messung des Brechungsindex das Ziel. Hier spielen die Winkelgenauigkeit des Prismas und genaue Lagetoleranzen der Komponenten eine Rolle. In der Dissertation wird eine relative, mehrstufige Kalibrierung eingesetzt, sodass über den gesamten Bildbereich etwaige Toleranzen im Aufbau in den Kalibrierdaten berücksichtigt sind. Vor allem für die LineSFRIM-Versuche wurde die Position des Prismas gegenüber der Kalibrierung nicht verändert, sodass hier keine Abweichung zur Kalibrierung besteht und die Vergleichbarkeit der Versuche gegeben ist. Da die Kalibrierung jeweils für SFRIM und LineSFRIM durchgeführt wird, ist auch hier immer das jeweilige Setup berücksichtigt.

Bei der Auswertung ist SFRIM dahingehend anfällig, dass nur eine Zeile ausgewertet wird. Ist die Zeile im Bild stark verrauscht, so ist die Extrahierung der Kantenposition stärker fehlerbehaftet. Bei LineSFRIM ist das Risiko etwas vermindert, da auch die benachbarten Zeilen zumindest vom Verlauf her eine visuelle Einschätzung erlauben. Bei LineSFRIM gibt es aber das reale Risiko, dass die Pixelzuordnung zur Probe nicht immer eindeutig bzw. sortiert ist. Damit ist gemeint, dass in einem realen System unter anderem auch durch Streuung Strahlen auch schräg verlaufen können, sodass bspw. ein Strahl vom ersten bestrahlten Probe in der Probe auf der Kamera an der Position des dritten nicht bestrahlten Bereichs landet. Dadurch kommt es auch wieder zu Rauschen, das zu Fehlern in den

Brechungsindexprofilen führt. Durch den Helligkeitsgradienten fällt entsprechendes Rauschen in den dunklen Randbereichen stärker ins Gewicht.

Während der Optimierung des Auswertalgorithmus der Messdaten wurde festgestellt, dass, wie in Abbildung 10-1 zu sehen, die angefitteten Fresnelkurven  $R_s$  flacher verlaufen als die realen Grauwertverläufe. Der reale Grauwertverlauf verläuft in etwa zwischen den Fresnelreflexionskurven  $R_s$  (senkrechte Polarisation) und  $R_p$  (parallele Polarisation). Eine nachträgliche Analyse hat ergeben, dass die Polarisation des Messstrahls statt senkrecht zur Einfallsebene mit  $20^\circ$  ( $\pm 10^\circ$  Ablesegenauigkeit des Polarisators) leicht verdreht ist. Für die tatsächliche Messungen hat das keine Auswirkungen, da sich der Totalreflexionswinkel nicht über die Polarisation ändert. Bei der Vermessung von doppelbrechenden Materialien muss der Polarisationswinkel aber berücksichtigt werden.

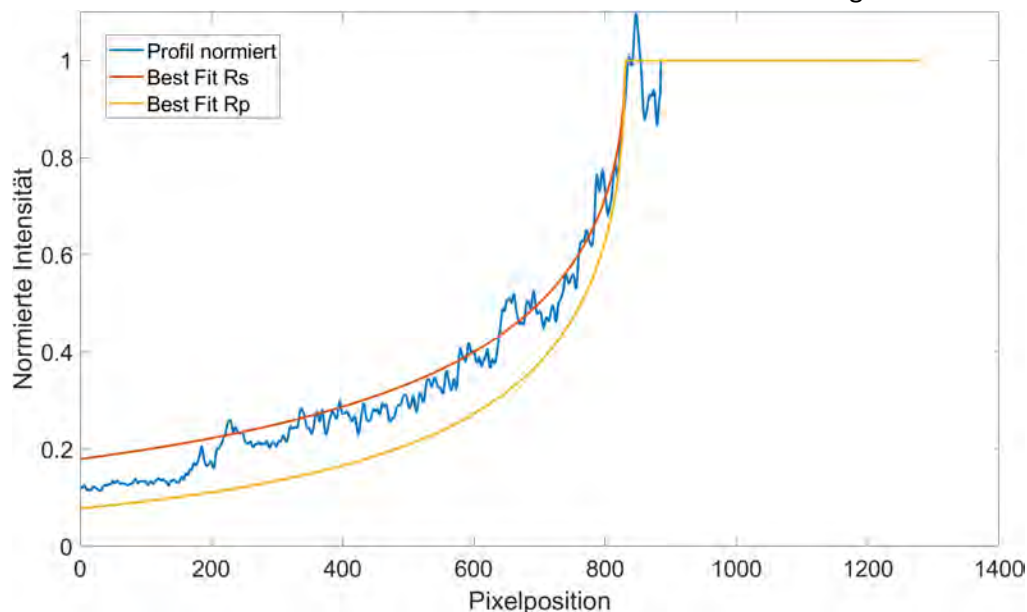


Abbildung 10-1: Vergleich eines realen Grauwertverlaufs mit den Fresnelreflexionskurven für senkrechte Polarisation ( $R_s$ ) und parallele Polarisation ( $R_p$ )

Für die strukturierte Bestrahlung wurde bei der Auswertung der Monitordiodendaten festgestellt, dass die Belichtungsdauern teilweise 5-10% oberhalb der im Programm vorgegebenen Werte lagen. Die in der Dissertation verwendeten Dosiswerte berücksichtigen daher die tatsächliche Bestrahlungsdauer aus den Daten der Monitordiode. Vereinzelt fehlen aber die Monitordaten, sodass in diesem Fall auf die eingestellten Werte für die Bestrahlungsdauer zurückgegriffen werden musste. Als Ursache werden Laufzeitunterschiede bei unterschiedlicher Auslastung des PCs zur Steuerung des Aufbaus vermutet. Die UV-LED wird jeweils vom Skript an- bzw. ausgeschaltet, sodass Verzögerungen im Skriptdurchlauf trotz Threads sich bis in die Bestrahlungsdauer fortpflanzen.

### Einfluss der Temperatur auf die Aushärtekinetik

Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Kombination mit der exothermen Reaktion, also der Erwärmung der Probe durch bzw. während der Aushärtung, soll hier kurz umrissen werden. Technisch limitiert ist die Temperatur der Probe abgesehen von den Daten zur Raumtemperatur eine unbekannte Prozessvariable.

Aus der Literatur bekannt, hängt die Aushärtekinetik von der Temperatur ab (siehe Abschnitt 2.4). Die Literatur nennt eine Verdopplung der Polymerisationsrate für eine Temperaturerhöhung des Harzes von 10 °C [39].

Im bestehenden Aufbau wurde die Raumtemperatur erfasst mit der Annahme, dass das Harz durch die Lagerung im Raum nahe dem Aufbau die Umgebungstemperatur angenommen hat. Aber nicht nur die Raumtemperatur kann die Aushärtung beeinflussen, sondern auch die Erwärmung der Probe durch die exotherme Reaktion. In der Literatur finden sich zur exothermen Reaktion bei der Polymerisation Werte von 50-100 kJ/mol [10, S. 48] bis zu 150 kJ/mol [43]. Durch eine Beispielrechnung mit Werten aus der Literatur und den bekannten Informationen zu den eigenen Materialien kann der Einfluss auf die Messungen abgeschätzt werden. Folgende Werte und Parameter werden für die Beispielrechnung für PR48 verwendet:

- Gesamtes Harzvolumen:  $V_{\text{Probe}} = 20 \mu\text{L}$ 
  - o Ausgehärtetes Harzvolumen:  $V_{\text{ausgehärtet}} = 1,6 \text{ mm} * 1,6 \text{ mm} * 0,2 \text{ mm} = 3,84e-4 \text{ cm}^3$
- Dichte:  $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$
- Stoffmenge  $n$
- Molare Masse:  $M = 400 \text{ g/mol}$  (Abschätzung anhand Angaben zu Sartomer und Genomer)
- Reaktionsenthalpie:  $H = 10 \text{ kJ/mol}$  (mittlerer Literaturwert, s.o.)
- Spezifische Wärmekapazität Harz:  $c = 1600 \text{ kJ/(kg}^\circ\text{C)}$  (Abschätzung über Literaturwerte für Harz, PMMA und PVC [127])

Damit ergibt sich nach Gleichung ( 10-1 ) [127] im Fall einer schlagartigen Umsetzung der Reaktionsenthalpie eine Erwärmung der Probe unabhängig von der Größe von  $\Delta T \approx 156 \text{ }^\circ\text{C}$  und damit ein signifikanter Temperaturanstieg:

$$\Delta T_{\text{ausgehärtet}} = \frac{nH}{mc} = \frac{\frac{\rho V}{M} H}{\rho V c} = \frac{\frac{1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 3,84e-4 \text{ cm}^3}{400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 3,84e-4 \text{ cm}^3 * 1,6 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}}} \cong 156 \text{ }^\circ\text{C} \quad (10-1)$$

Der deutliche Temperaturanstieg von 156 °C hat gemäß Decker einen signifikanten Einfluss auf den finalen Aushärtegrad bei der Fotopolymerisation [50]. Die Worst-Case-Rechnung gibt die Temperaturänderung innerhalb des ausgehärteten Volumens an. Da das ausgehärtete Volumen von einem im Vergleich dazu sehr großen Tropfen eingebettet ist und das restliche Harz die Wärme mit aufnimmt, reduziert sich gemittelt über den gesamten Harztropfen mit der Ausgangstemperatur von 25 °C nach Gleichung ( 10-2 ) der Temperaturanstieg auf ca. 4 °C.

$$\Delta T_{\text{Probe}} = \frac{(V_{\text{Probe}} - V_{\text{ausgehärtet}}) * 25 \text{ }^\circ\text{C} + V_{\text{ausgehärtet}} * \Delta T_{\text{ausgehärtet}}}{V_{\text{Probe}}} - 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (10-2)$$

$$= 4 \text{ }^\circ\text{C}$$

Da auch während der Aushärtung Wärme an das umgebende Harz abgegeben wird, wird für die Maximaltemperatur nach Gleichung ( 10-1 ) während der Aushärtung ein deutlich niedrigerer Wert vermutet. Trotzdem wird, wie erwähnt, bereits für eine Erwärmung von 10 °C eine Verdopplung der Polymerisationsrate angegeben. In den ermittelten Kinetikparameter ist der Einfluss bereits berücksichtigt, eine Abhängigkeitsanalyse wird in den weiterführenden Fragestellungen (Abschnitt 12.2, S. 226) vorgeschlagen. Im bestehenden Aufbau wäre nur eine indirekte Messung der Proben temperatur über die Prismen temperatur möglich gewesen. Über die Wärmeleitung durch das

Glas wird durch die geringe Probenmasse und damit insgesamt geringe Wärmeleistung eine Temperaturerhöhung des Prismas von weniger als  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschätzt, die damit innerhalb der Schwankung der Raumtemperatur liegt.

Bzgl. des Fits des JMAK-Models kommt es teilweise zu ähnlichen Mustern im Residuenplot. Ein Beispiel ist in Abbildung 0-26 (S. 261) im Anhang zu sehen. Im Normalfall kommt es beim Fit eines passenden Modells an Messdaten zu einer zufälligen Verteilung der Abweichung der Messdaten zum Fit. Im gezeigten Beispiel kommt es im unteren Diagramm zu vier Schnittpunkten mit der Nulllinie mit den Messdaten zwischen den Schnittpunkten einseitig verteilt. Das deutet darauf hin, dass im gezeigten Beispiel die Beschreibung der Daten über das Modell nicht ideal ist, da Schwingungen in den Daten nicht berücksichtigt werden. Im Beispiel sind die Abweichungen am Anfang, also im Bereich des steilen Brechungsindexanstiegs, deutlich größer als gegen Ende im eingeschwungenen Zustand. Der Fit-Algorithmus sucht nach den Parametern für das Modell für die der Fehler insgesamt am kleinsten wird. Demnach fallen kleine Abweichungen am Anfang während des steilen Anstiegs stärker ins Gewicht und beeinflusst so den gesamten Fit.

### 11. Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

Die LineSFRIM-Erweiterung bietet mit der Aufnahme der Totalreflektion des Linienfokus einen großen Zeitvorteil für die Messung, da das Verfahren des Prismas wegfällt. Die zeitlich aufgelöste Profilmessung erzeugt aber auch deutlich mehr Daten. Die Auswertung ist demnach das limitierende Element im Messablauf und wird nachgelagert zur Bildaufnahme durchgeführt. Mit dem Ziel die Auswertung massiv zu beschleunigen, wird die Auswertung mithilfe eines sogenannten neuronalen Netzes getestet.

Neuronale Netze sind ein Bereich des maschinellen Lernens und bieten viele neue Möglichkeiten zur Mustererkennung bzw. Verarbeitung einer Vielzahl an Daten. Der Begriff „neuronales Netz“ stammt von einer Anlehnung der Struktur des Algorithmus an ein stark vereinfachtes Modell des menschlichen Gehirns. Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen neuronaler Netze mit unterschiedlich aufgebauten und verknüpften Schichten, sowie vielseitigen Trainingsabläufen. In diesem Kapitel wird jedoch nur das Konzept eines einfachen neuronalen Netzes vorgestellt und beschrieben.

Abbildung 11-1 zeigt eine Prinzipskizze des neuronalen Netzes, das zur Auswertung der Hell-Dunkel-Bilder aus dem (Line-)SFRIM-Aufbau eingesetzt wird. Das neuronale Netz besteht aus 4 Bereichen: Eingang, „Hidden“-Schicht, Ausgangsschicht und Ausgabe. Die Pixelwerte einer Bildzeile stellen die Eingangswerte ( $i$ ) dar. Schlüsselement sind die sogenannten Neuronen bzw. Knotenpunkte (orange) der verborgenen Schicht, die jeweils eine Berechnung zur Bewertung der Eingabeparameter durchführen. Jedes Neuron wird von allen Neuronen der vorherigen Schicht, in dem Fall den Eingangswerten, gespeist. Durch die Vernetzung aller Neuronen einer Schicht mit allen Neuronen der nächsten Schicht wird auch von einem „fully connected layer“ (Vollständig verknüpfte Schicht) gesprochen. Für jeden Eingangswert ist ein variables Gewicht ( $w$ ) zugeordnet, das während des Trainings des neuronalen Netzes angepasst wird. Zusätzlich gibt es noch einen Basiswert („bias“,  $b$ ) für jedes Neuron. Nachdem die Summe aller gewichteten Eingänge mit dem Basiswert addiert wurde, wird über eine nichtlineare Funktion („Aktivierung“, S-förmige Linie im Koordinatensystem) der Ausgabewert des Neurons ermittelt. Erst mit der nichtlinearen Aktivierungsfunktion hebt sich der Algorithmus von einem linearen Gleichungssystem ab und ermöglicht die Bearbeitung komplexer Datensätze. Durch die automatisierte Anpassung der Parameter ohne Vorgabe oder Einwirkung des Anwenders wird die Schicht auch als verborgene Schicht bezeichnet. Hier kann es vorkommen, dass die Gewichtsverteilung in jedem Neuron und über die Neuronen hinweg keiner für Menschen erkennbare Struktur folgt. Es können anders als hier gezeigt auch mehrere verborgene Schichten hintereinander eingesetzt werden, bevor dann in einer Ausgabeschicht die Ausgänge aller Neuronen der letzten (hier einzigen) Schicht für die Ausgabe verrechnet werden. Für die Auswertung der Grauwertprofile mit Hell-Dunkel-Kante soll das neuronale Netz die Position der Kante vorhersagen.

Ein neuronales Netz kann erst nach erfolgtem Training bzw. einem Lernprozess, bei dem die Gewichtung aller Eingänge eines jeden Neurons samt Basiswert angepasst werden, für die Datenverarbeitung eingesetzt werden. Das Training für die Auswertung der (Line-)SFRIM-Daten erfolgt über sogenannte gelabelte Daten, d.h. dass zu den Eingangsdaten der Sollausgabewert bekannt ist. Beim Training wird in mehreren Durchläufen (sogenannten Epochen) die Ergebnisse des Trainingsdatensatzes (hier mehrere Grauwertprofile) durch das neuronale Netz mit den bekannten Solldaten verglichen. Über die sogenannte Rückwärtsfortpflanzung (backward propagation) werden dann von der Ausgangsschicht zur Eingangsschicht hin die Gewichte und Basiswerte so angepasst, dass der Fehler zwischen Solldaten und Berechnung des neuronalen Netzes geringer wird.

Die Trainingsdaten sollten daher umfangreich sein und eine Vielzahl unterschiedlichster möglicher Daten abbilden, damit das Netz später bei der Anwendung mit unbekannten Datensätzen plausible

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

Vorhersagen generieren kann. Gefährlich ist das zu häufige Trainieren mit einem reduzierten Datensatz, da sich das Netz dann auf die Trainingsdaten spezialisieren kann („overfitting“), sodass nur die Trainingsdaten gute Ergebnisse erzielen (nahe dem Sollwert) und die Ergebnisse unbekannter Daten stark streut. Um diesem Verhalten vorzubeugen wird üblicherweise der Datensatz mit bekannten Ergebnissen zufällig unterteilt in Trainingsdaten und Testdaten mit deutlicher Mehrheit an Trainingsdaten (bspw. Aufteilung 70% Trainingsdaten, 30% Testdaten). Driften die Gesamtfehler für die Trainingsdaten und Testdaten bei zunehmender Epochenzahl auseinander, ist das ein Indiz, dass das neuronale Netz überangepasst ist.

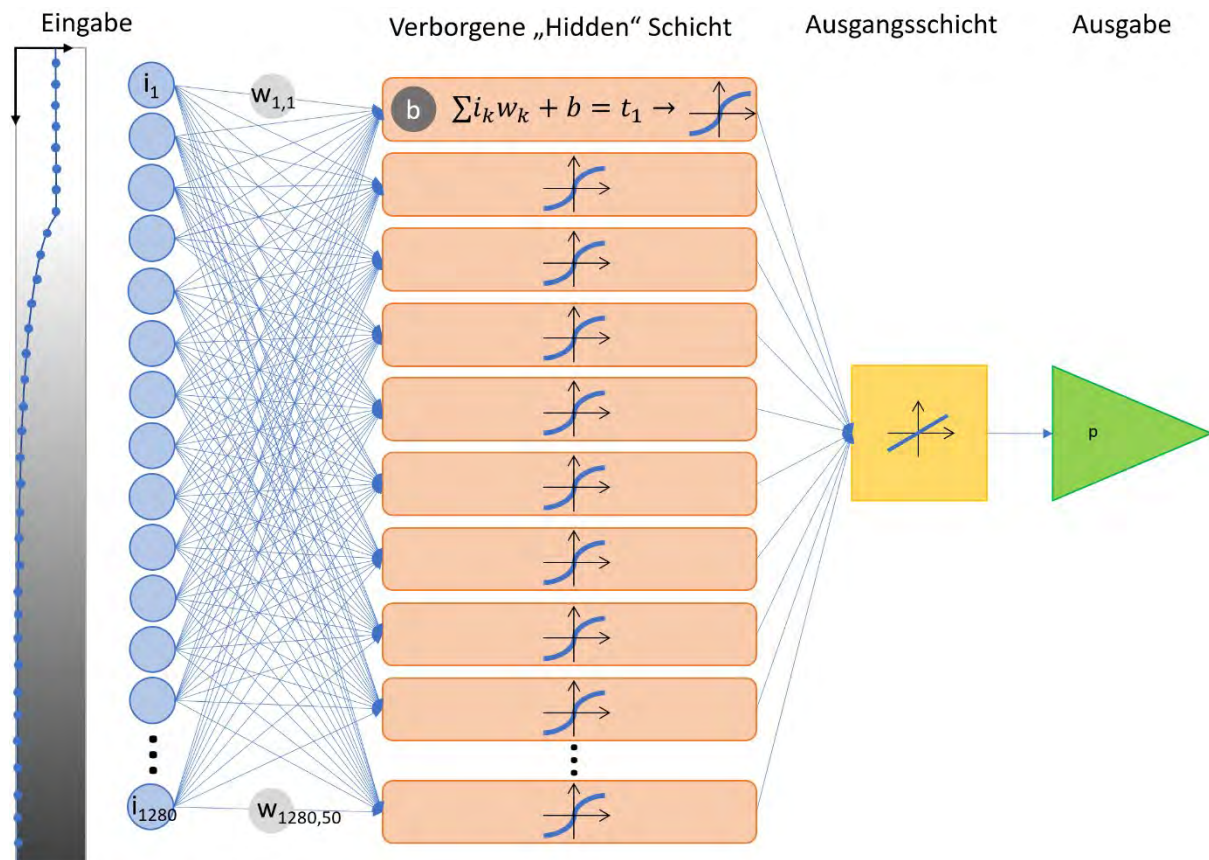


Abbildung 11-1: Prinzipskizze eines neuronalen Netzes für die Anwendung auf die Kantenerkennung für Daten aus dem (Line-)SFRIM-Aufbau.

Für das neuronale Netz wird das vorgefertigte „Neural Net Fitting“-Tool aus Matlab verwendet, das einen einzelnen Hidden Layer mit einer wählbaren Anzahl Neuronen bereitstellt. Mit dem Tool ist ein sehr reduzierter Einstieg in das Feld der künstlichen neuronalen Netze möglich, ist aber auch in den Einstellungsmöglichkeiten limitiert. Das Netzwerk wird von Matlab wie im überlagerten Bild in Abbildung 11-2 gezeigt zusammenfassend visualisiert. Wie bereits beschrieben entspricht die Größe der Eingangsschicht der Pixelanzahl einer Bildzeile (1280). Im eingesetzten Netz sind in der sogenannten verborgenen Schicht 50 Neuronen verknüpft. 50 Neuronen zeigte beim Ausprobieren unterschiedlicher Größen der verborgenen Schicht die besten Ergebnisse. Die Ausgangsschicht reduziert das Ergebnis auf nur einen Ausgabewert, sodass jeder Bildzeile mit einem Grauwertverlauf über 1280 Pixel eine Position der Hell-Dunkel-Kante zugeordnet wird.

Das Diagramm in Abbildung 11-2 zeigt den Verlauf des Restfehlers über das Training über die maximal mögliche Spanne von 1000 Epochen in dem Einstiegstool von Matlab. Der Restfehler fällt zu Beginn des Trainings stark ab aber verbessert sich gegen Ende nur noch geringfügig. Das Netz ist demnach

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

zwar noch nicht bestmöglich optimiert, kann aber als trainiert angesehen werden kann, da der Gradient sehr gering ausfällt. Die gestrichelte horizontale Linie zeigt den Bestwert an. Im Diagramm werden die Restfehler sowohl für die Trainingsdaten als auch Test- bzw. Validierungsdaten angezeigt, die über das gesamte Training beinahe deckungsgleich verlaufen. Matlab schlägt in dem verwendeten Einstiegs-Tool eine Aufteilung der Daten in 70% Trainingsdaten, 15% Testdaten und 15% Validierungsdaten vor. Die Validierungsdaten werden zur Bewertung hinsichtlich Überanpassung verwendet, während die Testdaten ein weiteres unabhängiges Set zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des neuronalen Netzes darstellt. Bei der geringen Abweichung der Restfehler zwischen Trainingsdaten und Validierungsdaten liegt keine Überanpassung vor.

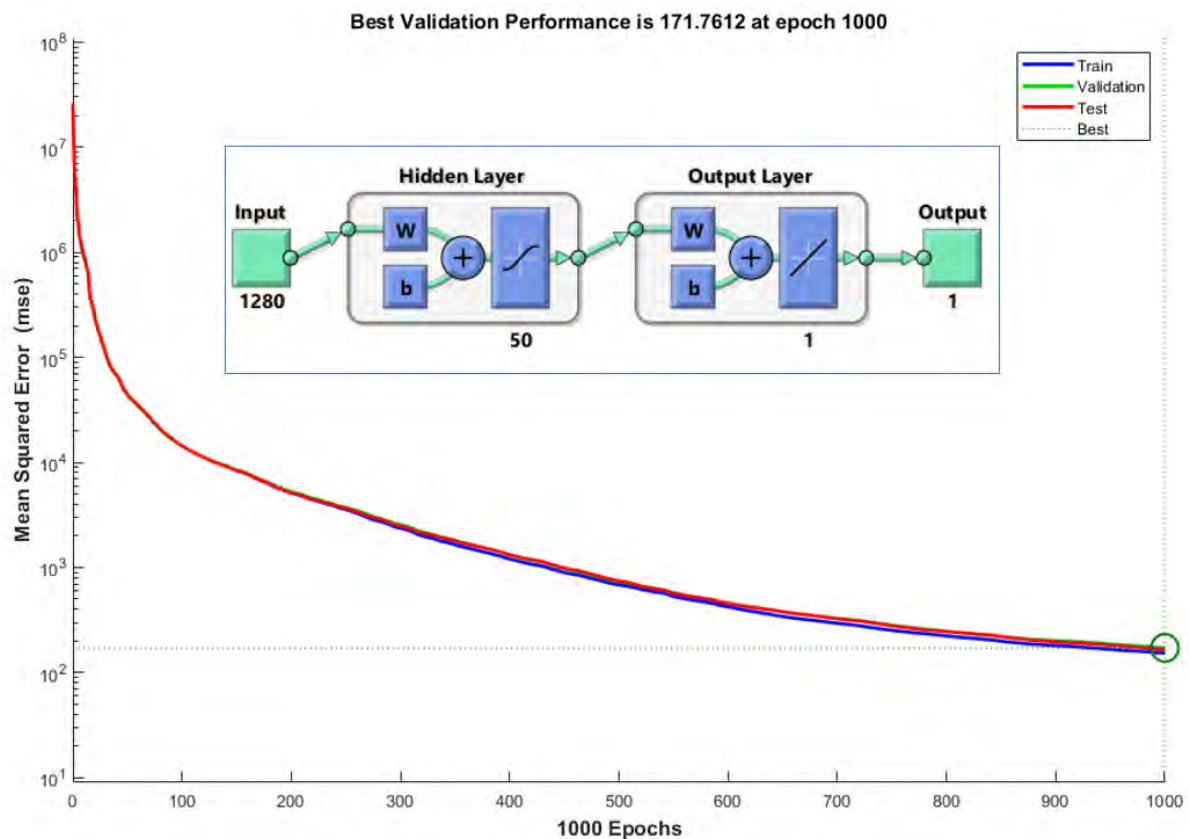


Abbildung 11-2: Trainingsfortschritt des überlagert dargestellten neuronalen Netzes. Aufgetragen ist der Restfehler über die verschiedenen Trainingsepochen.

Zum Anlernen des Netzes werden Trainingsdaten benötigt, d.h. Grauwertprofile mit zugehörigem Kantenwert. Hier muss abgewägt werden, ob reale Daten aus dem Aufbau oder synthetisch berechnete Profile eingesetzt werden.

Zwar könnten die Daten aus der SFRIM-Auswertung zum Anlernen verwendet werden, jedoch würde dann das Training mit potentiell fehlerbehafteten, da manuell ausgewählt oder über Algorithmen erfasste Kantenwerten erfolgen. Zusätzlich kann das neuronale Netz nur so gut trainiert werden, wie die Daten genau sind. Wenn bspw. für den gleichen Brechungsindex aber leicht voneinander abweichende Kurvenverläufe unterschiedliche Kantenpositionen ermittelt werden, sind die Daten für das Netzwerk nicht eindeutig, und kann für eine Verbreiterung der Zielfunktion führen und so die Genauigkeit reduzieren. Für die Verwendung der realen Daten spricht, dass so das Netzwerk die realen Artefakte der Messdaten, wie Interferenzringe oder Reflexionen, kennenlernt und für die Auswertung miteinbeziehen kann.

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

Durch den theoretisch bekannten Verlauf der Fresnel-Reflexion (siehe Abschnitt 2.6.2) können synthetische Daten mit bekannter Kantenposition für das Training erzeugt werden. Ähnlich wie für den Auswertealgorithmus aus Abschnitt 5.1.3 (S. 92) bzw. Abbildung 5-13 kann über Gleichung ( 2-25 ) (S. 35) der Verlauf der Fresnel-Reflektion für beliebige Brechungsindizes über den von der Kamera erfassten Winkelbereich berechnet werden.

Da die realen Grauwertverläufe durch Interferenzartefakte rauschbehaftet sind, werden die theoretischen Kurvenverläufe mit zufälligen Sinuswellen überlagert und für den Wertebereich der Kamera (8 Bit) skaliert. Eine Auswahl der zum Training eingespeisten Grauwertverläufe sind in Abbildung 11-3 dargestellt. Es sind Grauwertverläufe mit Hell-Dunkel-Kanten an unterschiedlichen Pixelpositionen, mit unterschiedlich hohen Grauwerten und unterschiedlich starkem Rauschen zu sehen. Durch zufällige Frequenzen und Amplituden mehrerer Sinuswellen zur Überlagerung der auch vorhandenen idealen Grauwertverläufe soll dem Netzwerk eine Robustheit gegenüber Rauschen in den Messdaten antrainiert werden. Für das Training werden insgesamt 500.000 Profile verwendet.

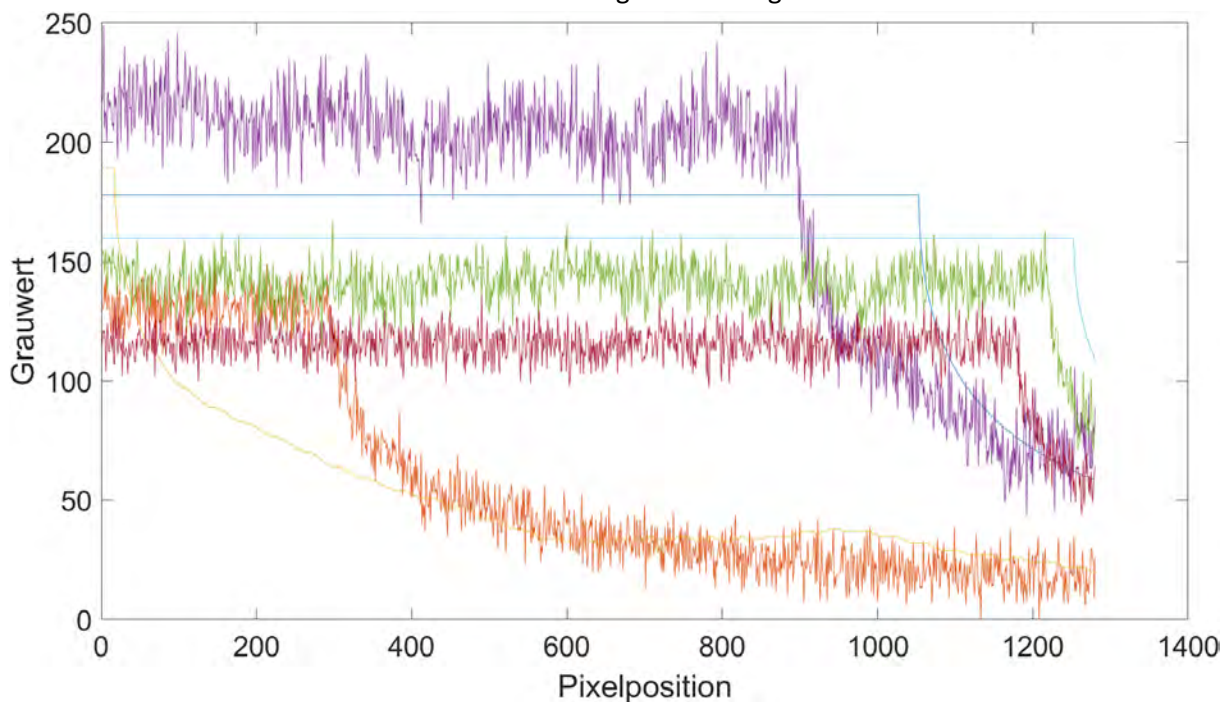


Abbildung 11-3: Synthetische Daten zum Training eines neuronalen Netzes zur Detektion der Hell-Dunkel-Kante. Neben perfekten Verläufen der Fresnel-Reflexion sind auch Daten mit überlagerten Sinuswellen zur Simulation von Rauschen vorhanden.

### 11.1. Vergleich der Auswertemethoden

Für den Einsatz des trainierten neuronalen Netzes zur Auswertung der (Line-)SFRIM-Daten ist eine Bewertung bzw. Vergleich zwischen den Kantenprofilen mittels Fresnel-Fit (FF) und neuronalem Netz (NN) erforderlich. Statt auf die Beschreibung und Interpretation der Brechungsindexprofile hinsichtlich der Aushärteparameter wird hier nur das Ergebnis der zwei Auswertemethoden analysiert und verglichen.

Abbildung 11-4 zeigt nebeneinander die Brechungsindexprofile aus dem Aufbau LineSFRIM bei mehrfach strukturierter Bestrahlung mit der Maske „10on5off“ und zusätzlicher Nachhärtung. In a) ist die FF-Auswertung zu sehen, während b) die NN-Ausgabe für die identischen Rohdaten zeigt. Beide Auswertemethoden zeigen in der strukturierten Aushärtung einen periodischen Einbruch im Brechungsindexprofil, wobei die Einbrüche beim Fresnel-Fit etwas schärfer sind. Die NN-Auswertung

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

in Abbildung 11-4 b) zeigt an den Rändern der ausgehärteten Struktur Überschwinger, die in der FF-Auswertung deutlich weniger ausgeprägt sind. Für das Brechungsindexprofil nach der Nachhärtung ist die FF-Auswertung deutlich glatter, aber auch hier ist die Struktur in beiden Ergebnissen mit unterschiedlicher Auswertemethode erkennbar. Im Anhang ist mit Abbildung 0-16 aus dem Aufbau SFRIM für eine höher auflösende Maske ebenfalls ein Vergleichsdiagramm für die Auswertemethoden Fresnel-Fit und neuronales Netz gezeigt. Stellenweise unterscheiden sich die Auswertemethoden in der Deutlichkeit der Struktur, bilden aber jeweils die gleiche Information ab.

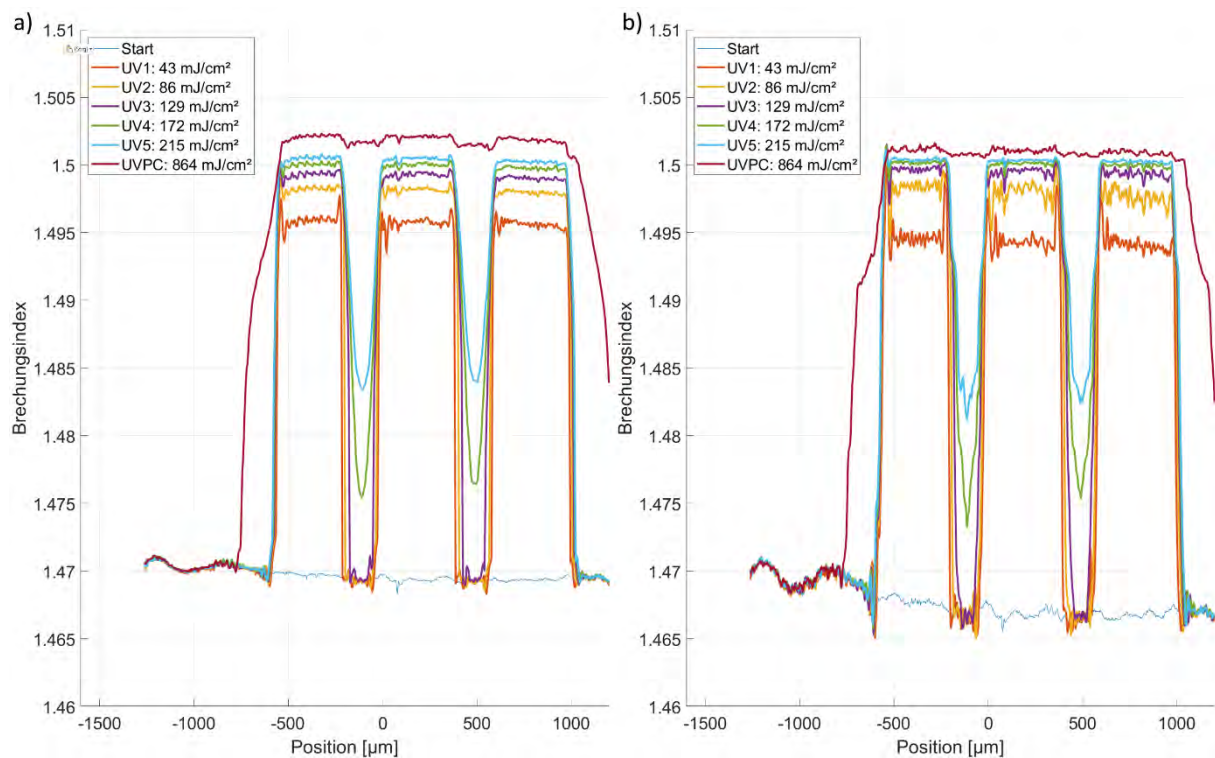


Abbildung 11-4: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „10on5off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b). (Nachverfolgung: 3b31FFVsNN, Glättung 3)

In wenigen Fällen weichen die Ergebnisse der Auswertemethoden voneinander ab. Ein Beispiel mit etwas geringerer Übereinstimmung ist in Abbildung 11-5 zu sehen. Das erste Brechungsindexprofil aus dem SFRIM-Aufbau nach Aushärtung mit hochfrequenter Pixelmaske („2on1off“) schwankt nach der FF-Auswertung (a) um den Startwert und muss demnach als ungünstig eingestuft werden. Die NN-Auswertung (b) zeigt hier nur wenige Ausreißer unter den Startwert und weniger Rauschen für die periodische Struktur. Auch bei der zweiten Aushärtung (gelbe Kurven) gibt es noch Unterschiede zwischen den Auswertemethoden. So zeigt die NN-Auswertung eine Struktur innerhalb der bestrahlten Bereiche, die zu den zwei angeschalteten Pixeln passt. Hier scheint die NN-Auswertung aus den gleichen Daten eine höhere Auflösung in der Brechungsindexverteilung erreichen zu können. Für weitere Bestrahlungszyklen erreichen die Ergebnisse wieder eine gute Übereinstimmung, wobei das Brechungsindexprofil für die flächig nachgehärtete Struktur in der FF-Auswertung wieder glatter ist, sodass hier die Struktur der Streifenmaske fast nicht mehr sichtbar ist.

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

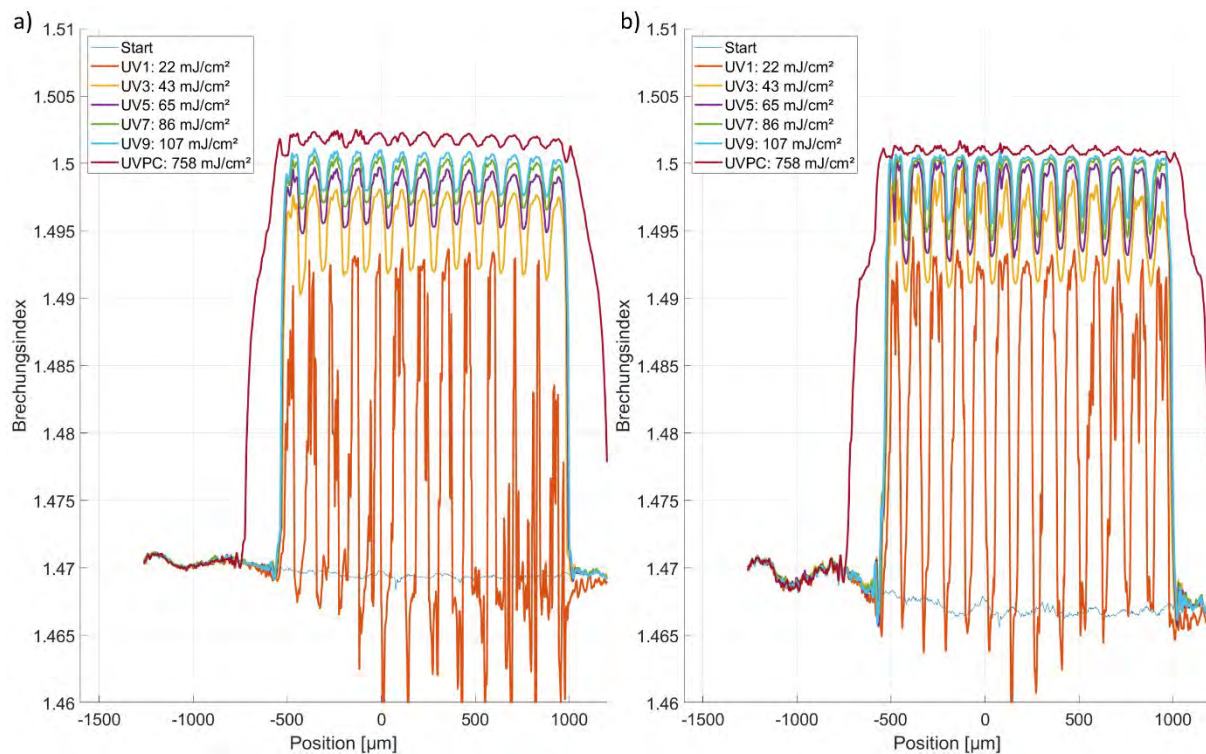


Abbildung 11-5: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „2on1off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b). (Nachverfolgung: 3b4FFVsNN, Glättung 3)

Die Wiederholbarkeit derselben Messung (vgl. Abschnitt 5.3.7, S. 118) aber mit NN-Auswertung weist vergleichbare Standardabweichungen für niedrige Bestrahlungszyklen auf. Vereinzelt erreicht die NN-Auswertung in der Standardabweichung nicht das Niveau der FF-Auswertung, sondern bleibt um den Faktor 2 darüber. Für einen Vergleich zu Abbildung 5-39 (S. 122) mit FF-Auswertung ist mit Abbildung 0-25 die Wiederholbarkeit der NN-Auswertung der gleichen Daten im Anhang abgebildet.

Nach Entwicklung der Selbstreferenzierung der Bilder für eine kontrastreichere Hell-Dunkel-Kante aus Abschnitt 5.1.3 (S. 92) wurden die Auswertergebnisse für FF und NN mit Rohbildern und selbstreferenzierten Bildern visuell überprüft. Es stellt sich heraus, dass die Selbstreferenzierung in Zusammenhang mit FF durch den höheren Kontrast und reduzierten überlagerten Streifen zu deutlich zuverlässigeren Ergebnissen führt. In Abbildung 11-6 ist ein unbearbeitetes Beispielbild mit überlagerten Brechungsindexprofilen zu sehen. Die durchgezogene blaue Linie für die Auswertung nach FF anhand des gezeigten Rohbildes zeigt Rauschen und unregelmäßige Sprünge entlang des Profils. Die gestrichelte blaue Linie basierend auf der FF-Auswertung am selbstreferenzierten Bild dagegen steigt monoton an und folgt der äußeren Hell-Dunkel-Kante im Bild.

Umgekehrt generiert das NN aus den Rohbildern die plausibleren Brechungsindexprofile. Erklärt werden kann die Bevorzugung der Rohbilder für die Auswertemethode NN damit, dass die Profile für das Training des Netzwerks an die Rohbilder samt Streifenartefakten besser angelehnt sind als an die weiterverarbeiteten, selbstreferenzierten Bildern. Das Beispiel in Abbildung 11-6 zeigt aber, dass die Auswertemethoden teils einen geringen Offset zu einander haben. Gemäß Tabelle 5-2 zur Kalibrierung des Aufbaus mit FF-Auswertung ist der Brechungsindexunterschied im Beispiel innerhalb des mittleren Fehlers.

## 11 Auswertung der Kantenposition mittels neuronalen Netzes

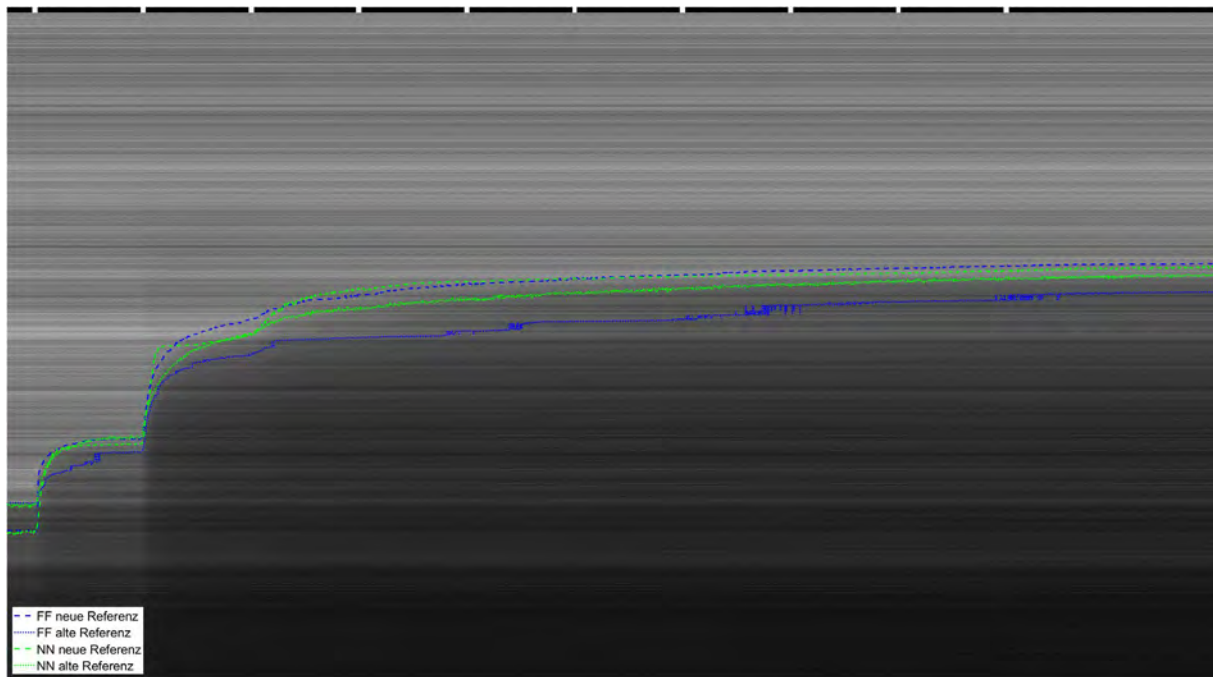


Abbildung 11-6: Rohbild einer flächigen Intervallbestrahlung (ID143) mit überlagerten Linien zur Visualisierung der ausgewerteten Profile der unterschiedlichen Auswertemethoden Fresnel-Fit (FF, blau) und neuronales Netz (NN, grün). Die durchgezogenen Linien („alte Referenz“) beziehen sich auf die Auswertung des gezeigten Originalbildes, die gestrichelten Linien („neue Referenz“) auf die Weiterverarbeitung des Bildes durch Selbstreferenzierung aus Abschnitt 5.1.3.

Die Entwicklung des NN bringt vor allem einen Zeitvorteil, sodass die Auswertung der Vielzahl an auszuwertenden Daten schneller möglich ist. Tabelle 11-1 zeigt die Auswertezeiten für die Auswertemethoden Fresnel-Fit und neuronales Netz von drei Beispielen mit unterschiedlich vielen Bildzeilen. Über verschiedene Daten hinweg und unterschiedlichen Optimierungsstadien der automatisierten Auswertung der Bilder stellt das neuronale Netz eine deutliche Verbesserung um den Faktor 45 – 95 dar. Statt mehrerer Sekunden für die Auswertung eines Kamerabildes mit FF dauert die Auswertung mit NN nur etwa eine Zehntelsekunde. Zusätzlich skaliert die Auswertezeit geringer mit der Größe des Bildes. Der Standardfall für die LineSFRIM-Auswertung sind die 1024 Zeilen mit geringstem Faktor. Im Vergleich zu den Auswertungen mit mehr Zeilen fällt bei nur 1024 Zeilen der Overhead zur Initialisierung der Schleife relativ gesehen stärker ins Gewicht.

Tabelle 11-1: Vergleich der Auswertezeit unterschiedlich großer Bilder für die Auswertemethoden Fresnel-Fit und neuronales Netz mit Angabe des Beschleunigungsfaktors

| Testszenario | Zeit Fresnel-Fit [s] | Zeit neuronales Netz [s] | Faktor |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------|
| 1024 Zeilen  | 4,138                | 0,092                    | 45     |
| 2300 Zeilen  | 8,98                 | 0,123                    | 72     |
| 6300 Zeilen  | 23,77                | 0,25                     | 95     |

Zusammenfassend wird der Auswertung mit dem neuronalen Netz gleichwertige Ergebnisse wie bei der Fresnel-Fit-Auswertung attestiert, jedoch mit dem Vorteil der deutlichen Beschleunigung der Auswertung. Da bisher nur eine Einstiegslösung für die Anwendung eines neuronalen Netzes zur Auswertung der Daten getestet wurde, scheint eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit durch einen besseren Schichtaufbau plausibel.

### 12. Weiterführende Fragestellungen Ausblick

Die umfassenden Analysen der lokalen Brechungsindexverteilung bei strukturierter Aushärtung zeigen, dass hinsichtlich der additiven Fertigung von optischen Komponenten weiterhin Forschungsbedarf besteht. In diesem Kapitel sollen weiterführende Fragestellungen vorgestellt werden, die mit dem stark erweiterten Versuchsaufbau bearbeitet werden können.

#### 12.1. Analyse des Brechungsindexgradienten entlang der Ausbreitung der UV-Strahlung

Die vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Brechungsindexunterschiede innerhalb einer Schicht durch die Aushärtung mit Pixelmasken. Der Standard-3D-Druckprozess zeichnet sich aber auch durch den lagenweisen Aufbau aus, d.h. dass immer eine neue Schicht zum zuvor ausgehärteten Bauteil hin aushärten und anhaften muss. Eine Hypothese hier ist, dass mit der Eindringtiefe die UV-Intensität im Material stark abnimmt, sodass ein Dosis- und damit Aushärtegradient senkrecht zur Schichtebene entsteht.

In einem ersten Versuch wurde eine mögliche Analyse des Brechungsindexgradienten entlang der Bestrahlungsrichtung im LineSFRIM-Aufbau getestet. Abbildung 12-1 a) zeigt die provisorische Versuchsanordnung. Statt mit dem Projektor von unten durch das Prisma das Harz auszuhärten wird eine Glasfaser in einen Harztropfen auf dem Prisma platziert, über die ein UV-Laser entlang der Prismenachse und damit entlang des Linienfokus strahlt. Im ersten Test wird eine Multimode-Glasfaser (200  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser) verwendet, um den UV-Laser zuverlässig einzukoppeln. Der Laser zur Beugungsbetrachtung, dessen Strahlengang durch das Prisma geht, kann aufgeweitet werden, sodass über die Breite der polierten unteren Fläche des Prismas das Prisma flächig ausgeleuchtet ist und die Faser im Harztropfen sichtbar ist. Mit der Beobachtungskamera kann dann die Faser positioniert werden und der Aushärteprozess beobachtet werden.

Abbildung 12-1 b) zeigt das Aushärteergebnis für die fünf selbstgemischten Harzvarianten mit unterschiedlichen Konzentrationen für den Fotoinitiator und UV-Blocker. Links ist jeweils über ein Viertel der Bildbreite die Faser zu sehen. Rechts von der Faser ausgehend ist der ausgehärtete Bereich visuell erkennbar. Für das zweite und vierte Bild von oben ist der UV-Laser noch aktiv, erkennbar am türkisblauen Punkt am Faserende. Im vierten Bild (2xFI) sind mehrere Aushärtekegel aneinandergereiht zu sehen. Hier wurde die Faser nach erfolgter Aushärtung vom ausgehärteten Bereich zurückgezogen (nach links) und eine weitere Aushärtung durchgeführt, sodass hier ein Mehrlagenansatz erkennbar ist. Teilweise haftet das ausgehärtete Harz stärker an der Faser als am Prisma, sodass bei Bewegung der Faser das ausgehärtete Material vom Prisma abgerissen wird und keine weiteren Aushärtungen zur Simulation mehrerer Lagen möglich ist.

Für die Harzvariante ohne UV-Blocker ragt der ausgehärtete Bereich bis über den Bildrand rechts hinaus. Mit der metrischen Kalibrierung der Kamera beträgt der Abstand des Faserendes bis zum Bildrand rechts ca. 1,6 mm. Die Referenzmischung mit UV-Blockeranteil nach Datenblattangabe und die Harzvariante 2xUV härten signifikant kürzer aus. Bei den Harzvarianten 0,5xFI und 2xFI härtet die Harzvariante 2xFI tiefer ins Material aus (erster Kegel rechts).

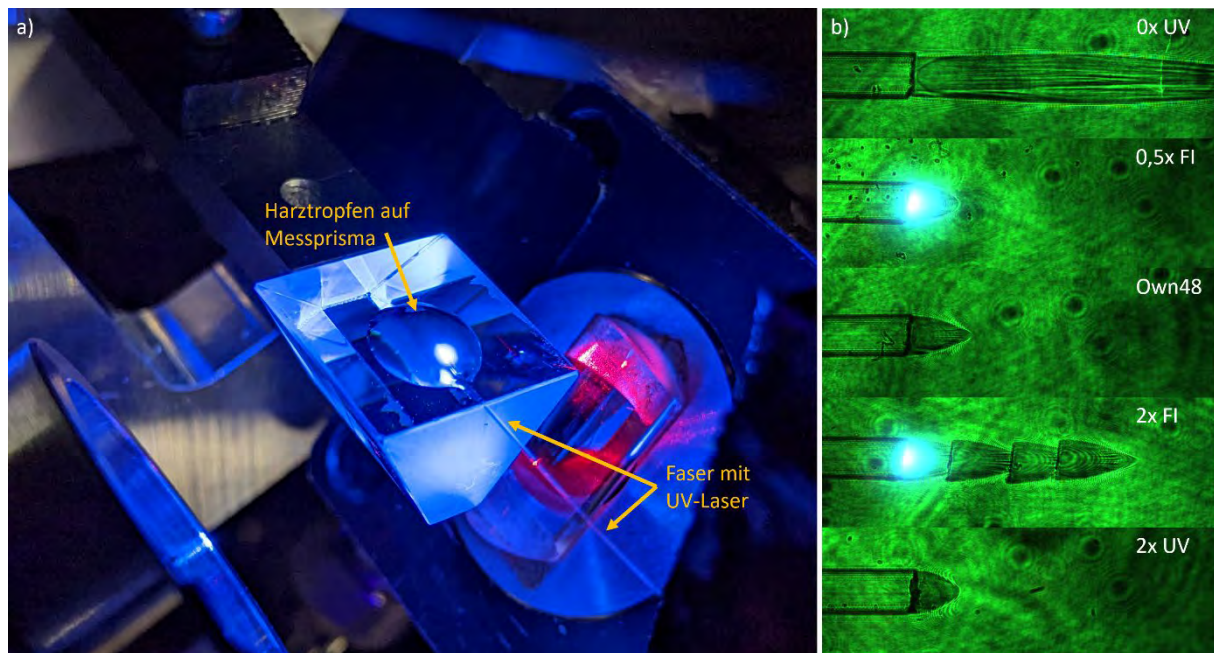


Abbildung 12-1: Experimentelle Anordnung für die Aushärtung eines Harztropfens über eine Glasfaser (a) mit Durchlichtbildern erster Aushärteversuche für die unterschiedlichen Harzvarianten (b).

Mit der Aushärtung entlang des Linienfokus von LineSFRIM ist eine zeitliche und orts aufgelöste Messung des Brechungsindexes möglich. Parallel dazu werden über die Kamera und den aufgeweiteten Laser durch das Prisma Bilder von der ausgehärteten Struktur aufgenommen. Abbildung 12-2 zeigt sowohl die Beobachtungsbilder (a) als auch im Diagramm (b) den örtlichen Brechungsindexverlauf für verschiedene Zeitpunkte in der Aushärtung der Harzvariante 0xUV. Das Faserende ist in den Bildern und im Diagramm als  $z = 0$  markiert. Obwohl im zweiten Bild von links in Abbildung 12-2 a) (2,7 s) keine ausgehärtete Struktur erkennbar ist, zeigt sich im Diagramm ein Brechungsindexanstieg, der jedoch nicht am Faserende beginnt. Erklärt werden kann das anhand der Skizzen in Abbildung 12-2 mit den Ansichten senkrecht (c) und parallel (d) zur Prismenachse bzw. Bestrahlungsrichtung. Die UV-Strahlung tritt begrenzt durch die numerische Apertur aus dem Faserkern ins Material aus. Mit dem Fasermantel um den Kern beginnt die Aushärtung demnach nicht bündig zum Prisma bzw. angrenzend zur Messebene, sondern etwas oberhalb. Der schwarze Pfeil in Abbildung 12-2 c) zeigt, dass nahe an der Faser das Harz im Kontakt mit dem Prisma nur wenig UV-Strahlung abbekommt. Damit die Brechungsindexänderung in den LineSFRIM-Daten sichtbar wird, muss sich die Aushärtung erst die Prismenoberfläche erreichen. Es ist aber auch denkbar, dass die Faser nicht ganz parallel zur Prismenoberfläche ausgerichtet ist und deshalb durch die sehr geradlinige Aushärtung mit etwas Abstand zur Faser die erste Aushärtung detektiert wird. Alle weiteren Diagrammkurven in Abbildung 12-2 b) zeigen einen steilen Anstieg nahe der Austrittsfläche der Faser mit einer zunehmenden Verschiebung des Brechungsindexabfalls zu größeren Abständen. Die Ausdehnung der Aushärtung in den Beobachtungsbildern in Abbildung 12-2 a) erlauben es möglicherweise die Eindringtiefe der UV-Strahlung der Harze nicht nur qualitativ zu erfassen, sondern auch zu quantisieren. Hierzu ist eine Dosissteuerung des fasergekoppelten UV-Lasers notwendig.

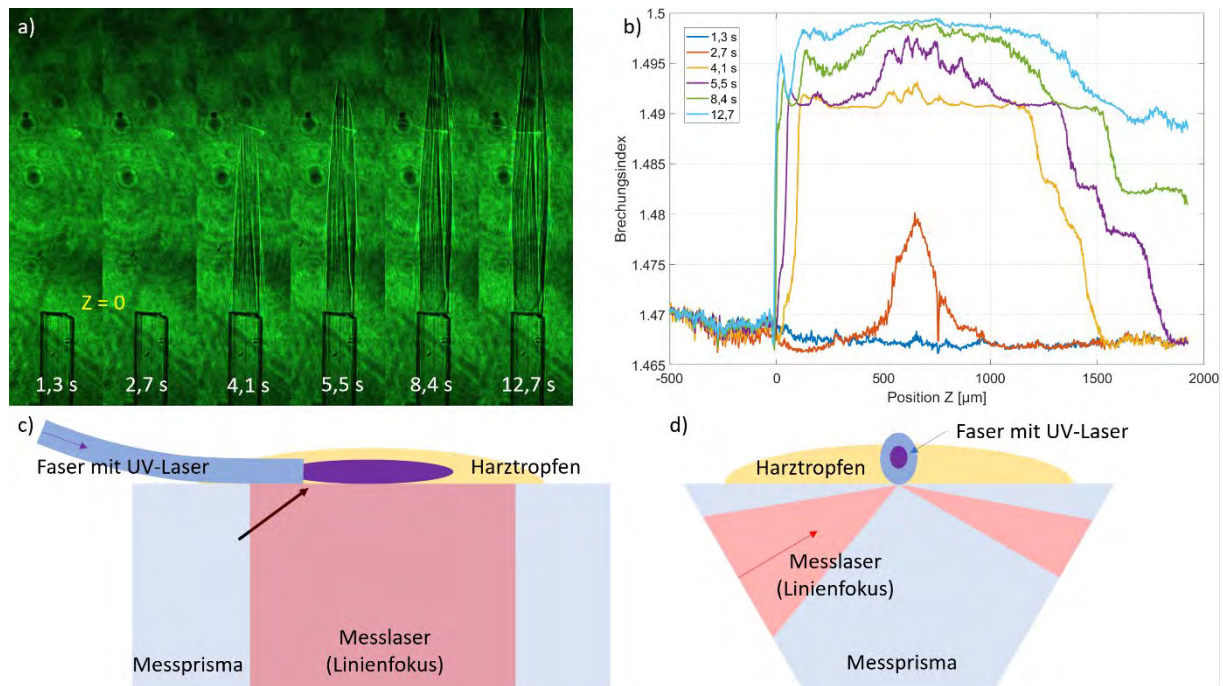


Abbildung 12-2: Brechungsindexanalyse entlang der Bestrahlungsrichtung nach Faser in Harztropfen. Zeitlich aufgelöst sind die Beobachtungsbilder (a) und Brechungsindexprofile (b) zu sehen. Als Erklärungsansatz für den Start der Aushärtung nicht an der Faser sind zwei Seitenansichten (c, d) skizziert

Neben weiteren Analysen zur Aushärtung der Harzmischungen und der lagenweise Brechungsindexverteilung können für die Harze auch entsprechende Streumodelle für die Simulation in LightTools erstellt werden. Damit kann mit der örtlichen Bestrahlungsstärkeverteilung durch den Projektor bzw. der Pixelmasken über die Lichtausbreitung bzw. die Streuung im Harz die spätere Brechungsindexverteilung im Harz vorhergesagt oder optimiert werden.

Abbildung 12-3 zeigt eine LightTools-Simulation, in der ein Harzblock mit abwechselnd an- und ausgeschalteten Pixeln bestrahlt wird. Der Harzblock weist eine geringe Volumenstreuung auf und die Pixel sind nicht perfekt kollimiert, sodass die UV-Strahlung mit leichter Divergenz ins Material eindringt. Im Strahlenbild (a) sind verschiedene Schnittebenen zur Analyse der lokalen Intensitätsverteilung (b) zu sehen. Direkt an der Eintrittsfläche (in Abbildung 12-3 a) unten), besteht noch gute Trennung über das ausgeschaltete Pixel zum nächsten angeschalteten Pixel (blaue Kurve:  $z = 0 \mu\text{m}$ ). Im Beispiel verwäscht nach  $100 \mu\text{m}$  im Material die Trennung zwischen den Pixeln. Zwar ist immer noch eine starke Modulation der Intensität sichtbar, aber statt kaum bestrahlter Bereiche (blau in Falschfarbendarstellung in Abbildung 12-3 a) zeigt die grüne Einfärbung der Bereiche zwischen den angeschalteten Pixeln in der Schnittebene oben in Abbildung 12-3 a) eine relativ gesehen starke Streustrahlung an. Es wird zwar bereits eine wiedererkennbare Übereinstimmung zu den Messdaten sichtbar, jedoch könnte über mehrfachen Abgleich des Simulationsmodells mit den Messdaten mit Anpassung der Streuparameter ein für komplexe Simulationenaufgaben gültiges Harzmodell gefunden werden.

Abbildung 12-3 c) und d) zeigen, dass das Modell auch zur Beschreibung der in Abbildung 12-2 angenommenen Intensitätsverteilung von der Faserachse zum Prisma hin verwendet werden kann. So ist ein Abgleich des Streumodells quer und entlang der Bestrahlungsrichtung möglich.

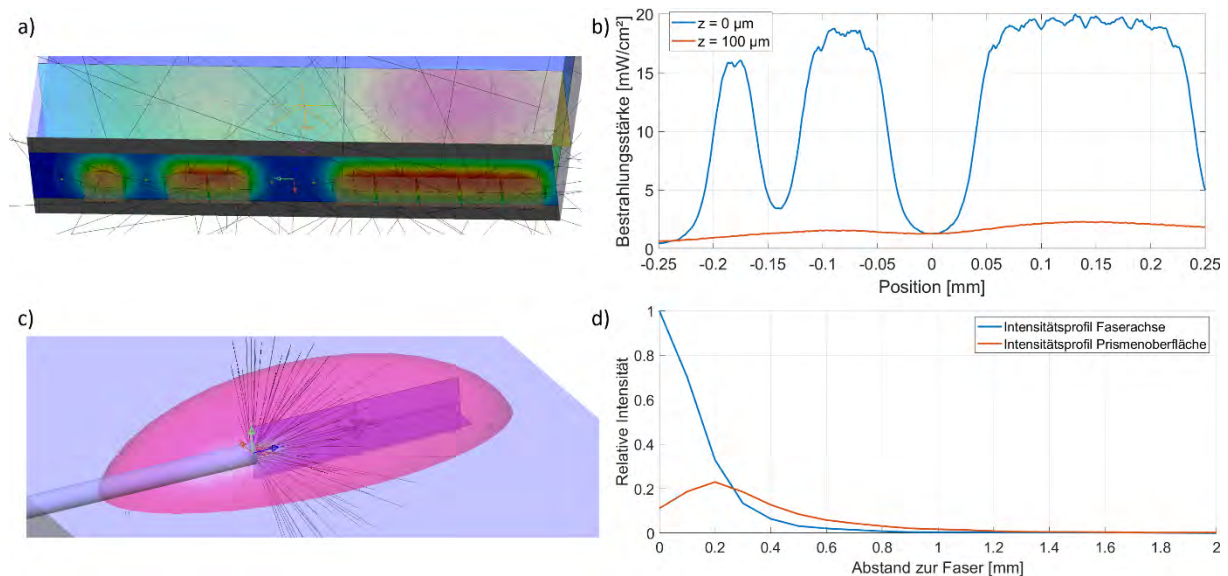


Abbildung 12-3: LightTools-Simulation (a) für die Intensitätsverteilung (b) der UV-Strahlung in einem Harzblock mit geringer Volumenstreuung bei alternierend angeschalteten Pixeln. c, d) zeigen die Modellierung der Aushärtung über eine Glasfaser entlang der Faserachse.

### 12.2. Weiterentwicklung Aufbau

Der für die vorliegende Dissertation entwickelte Versuchsaufbau kombiniert die zeitlich aufgelöste Erfassung von Brechungsindexprofilen mit strukturierter Aushärtung und paralleler Beugungsbetrachtung. Während den Messungen wurde der Versuchsaufbau nicht weiter modifiziert, jedoch Ideen zur Verbesserung oder Ergänzungen gesammelt. Mit Weiterentwicklungen ist die Bearbeitung weiterer Fragestellungen mit dem SFRIM-Aufbau denkbar.

#### Aufbau eines Live-Systems

Mit der Beschleunigung der Auswertung durch das neuronale Netz ist ein Live-System bspw. zur Prozessüberwachung möglich. Mit Live-System ist gemeint, dass für die Bildspeicherrate der Messkamera für jedes Bild das Brechungsindexprofil extrahiert werden kann, bevor das nächste Bild aufgenommen wird. Mit der Auswertung direkt während der Aufnahme, können die Informationen auch zur Prozesssteuerung eingesetzt werden, bspw. um die Bestrahlung in einem Bereich länger durchzuführen, um eine gewünschte Brechungsindexverteilung zu erreichen.

#### LED als Lichtquelle für Messstrahlengang

Der Einsatz einer LED statt eines Lasers aus einer Singlemodefaser als Lichtquelle für den Messstrahlengang könnte die störenden Interferenzartefakte im Kamerabild reduzieren und so die Detektion der Hell-Dunkel-Kante verbessern. LEDs erreichen nicht die Strahlqualität der Singlemodefaser als emittierende Fläche, sodass erwartet wird, dass die laterale Auflösung in LineSFRIM geringfügig leidet. Dafür wird eine homogene Ausleuchtung des Detektors erwartet, wo bisher die Auswertung durch einen der Hell-Dunkel-Kante überlagerten Grauwertgradienten zusätzlich erschwert wird. Der derzeit vorhandene Grauwertgradient kommt durch die gaußförmige Intensitätsverteilung im Strahlquerschnitt aus der Singlemodefaser zustande. Der Einsatz einer LED erlaubt eine flexiblere Auswahl der Wellenlänge zur Brechungsindexmessung, sodass auch zur besseren Vergleichbarkeit zu anderen Materialien, bspw. in Glaskatalogen,  $n_d$  bei der d-Linie einer Natriumlampe gemessen werden kann.

### **Untersuchung von Doppelbrechung**

Doppelbrechung ist eine anisotrope Eigenschaft von Materialien und zeichnet sich durch unterschiedliche Brechungsindizes für S- bzw. P-polarisiertes Licht aus. Die amorphe Struktur bei stark quervernetzten Polymeren sorgt für eine zufällige Anordnung der Ketten, sodass von einem für alle Polarisationsrichtungen gleichen Brechungsindex, also von keiner bis geringer Doppelbrechung, im Polymer ausgegangen werden können sollte.

Doppelbrechung entsteht typischerweise durch Stress im Material, etwa durch Streckung oder Dehnung. Bei strukturierter Bestrahlung mit anschließender Nachhärtung ist es denkbar, dass es zu Spannungen im Material durch die Aushärtegradienten kommt. Angenommen innerhalb der zuerst ausgehärteten Struktur liegt ein homogener Brechungsindex vor, wie auch für die flächigen Bereiche die nachträglich ausgehärtet werden. Im Grenzbereich zwischen bereits ausgehärteter Struktur und den Bereichen, die erst bei der Nachhärtung aushärten, ist es aber denkbar, dass an bestehende Ketten des strukturierten Bereichs weiter angebaut wird, aber im nachgehärteten Bereich es zu Schrumpf kommt, sodass die Ketten im Grenzbereich gestreckt werden. Die Streckung kann man als Vorzugsorientierung ansehen, die dann unterschiedlich mit S- bzw. P-polarisiertem Licht interagiert, sodass Doppelbrechung entsteht. In welcher Größenordnung sich der Brechungsindex für die verschiedenen Polarisierungsrichtungen unterscheidet ist schwer abschätzbar.

Die Laserstrahlung zur Analyse des Brechungsindex ist nach der Singlemodefaser linear polarisiert. Aus Gleichung ( 2-25 ) und ( 2-26 ) ist bekannt, dass die Fresnel-Reflexion von der Polarisation des betrachteten Lichts abhängt. Die Polarisation wurde während der gesamten Messungen nicht verändert, damit alle Messdaten untereinander vergleichbar sind. Mit einer kontrollierten Steuerung der Polarisationsrichtung des Messlasers wäre eine detaillierte Analyse der ausgehärteten Strukturen auf Doppelbrechung möglich. Die Messung derselben Struktur im statischen Zustand bei verschiedenen Polarisationsrichtungen könnte Aufschluss geben auf Spannungen, die während der Aushärtung durch Schrumpf entstehen, und in der Literatur angedeutet werden [128].

### **Dispersionsmessung**

Es ist denkbar, dass durch den Einsatz einer Farbkamera die Brechungsindexmessung bei mehr Wellenlängen gleichzeitig durchgeführt werden kann. Als Lichtquelle müsste demnach über Faserkoppler mehrere Wellenlängen kombiniert werden und ein Kompromiss für den Fokus hinsichtlich chromatischer Aberration gefunden werden. Mit der Brechungsindexmessung in drei Spektralbereichen wäre eine zeitlich aufgelöste Messung der Dispersion, bspw. anhand der Abbe-Zahl möglich.

### **Erwärmung der Harzprobe während der Aushärtung bzw. Temperaturmessung**

Eine weitere interessante Fragestellung für weiterführende Forschungen zum Aushärteverhalten der 3D-Druckharze liegt in der Erwärmung der Harzprobe während der Aushärtung. Mit einer Heizung des Prismas bzw. der Probe kann die Abhängigkeit von der Starttemperatur des Harzes als weiteren Prozessparameter analysiert werden. Bei Erwärmung des Prismas bzw. weitere Teile der Halterung oder des Aufbaus muss evtl. eine temperaturabhängige Kalibrierung des Messplatzes durchgeführt werden. Über Ausdehnungskoeffizienten im Aufbau kann sich die Position des Prismas ändern, aber auch der Brechungsindex des Prismas hängt von der Temperatur ab. Eine erste Versuchsreihe sollte dann auch die Zeitkonstanten bis zum eingeschwungenen Zustand nach Temperaturänderung betrachten.

Für Versuche zur Abhängigkeit von der Proben­temperatur sollte eine Temperaturmessung integriert werden. Bspw. können an mehreren Flächen des Prismas Temperatursensoren befestigt werden. Alternativ kann auch ein Temperatursensor im Harz die Proben­temperatur direkt messen, mit dem Risiko, dass der Sensor durch die Aushärtung in unmittelbarer Nähe oder sogar am Sensor regelmäßig ausgetauscht werden muss. Bei geeigneter Probenabdeckung mit hoher Transmission über einen großen Spektralbereich im Infrarot (bspw. Kaliumbromid) kann auch statt der Kamera zur Beugungsbetrachtung eine Thermographiekamera zur Messung der lokalen Temperaturverteilung eingesetzt werden.

Interessant für den Aushärteprozess ist unter anderem, welche maximalen Brechungsindizes und Kinetikparameter erreicht werden, wenn die Aushärtung bei höherer Temperatur stattfindet. Mit einer Abnahme der Viskosität des Harzes bei höheren Temperaturen wird eine schnellere Aushärtung mit einem insgesamt höheren Umsetzungsgrad erwartet. Für eine Kontrollmessung einer Probe bei 25 °C, die bei höherer Temperatur ausgehärtet wurde, wird ein höherer Brechungsindex erwartet, als bei den Versuchen in der Dissertation (vgl. Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18, S. 67f).

### **Weitere Harzzusätze**

Auf Materialseite können mit dem Aufbau bereits umfangreiche Materialcharakterisierungen durchgeführt werden. Hinsichtlich der Nachhärtung wird in der Literatur bei der Harzzusammensetzung ein thermisch aktivierter Initiator zusätzlich zum Fotoinitiator erwähnt [87]. Mit dem Fotoinitiator kann durch lokal begrenzte UV-Strahlung wie bspw. dem UV-Projektor 3D-gedruckt werden. Die Nachhärtung erfolgt dann aber thermisch durch den zweiten Initiator, bspw. durch die im vorherigen Absatz vorgeschlagene Heizung oder im Ofen. Damit wird die begrenzte Wirkungstiefe der UV-Strahlung zur Nachhärtung umgangen, was vor allem für großvolumige Bauteile relevant ist.

### 13. Zusammenfassung

Für die Analyse optischer Eigenschaften additiv gefertigter Polymeroptiken durch Analyse der Aushärtekinetik fotosensitiver UV-Harze wurde ein hochintegrierter Messplatz aufgebaut. Mit dem Messplatz kann zeitlich und örtlich aufgelöst der Brechungsindex als Maß für die Aushärtung von Materialien für den 3D-Druck von Optiken analysiert werden. Der 3D-Druckprozess wird dabei im Messplatz mittels UV-Projektor nachgeahmt, sodass die Messung parallel zur Aushärtung synthetischer Proben erfolgen kann. Der Messplatz ist eine umfangreiche Weiterentwicklung der Scanning Focused Refractive Index Microscopy-Technologie (SFRIM) aus der Literatur. Das Messprinzip schließt über den Winkel, unter dem Totalreflektion an der Grenzfläche von Messprisma zu Probe auftritt, auf den Brechungsindex. Der punktförmige Fokus aus der Literatur wurde für die Dissertation unter dem abgeleiteten Namen LineSFRIM mit einem Linienfokus mittels Zylinderlinse ersetzt, sodass in einer Aufnahme ein Brechungsindexprofil erfasst wird. Im aufgebauten Setup entspricht das einer zeitlichen Verbesserung um den Faktor 500. Als Auswertemethode wird standardmäßig der passende Verlauf einer Fresnelreflexion zum Grauwertverlauf im Bild gesucht. Später wurde ein neuronales Netz antrainiert, das, bei vergleichbaren Ergebnissen, die Auswertung um den Faktor 45-90 beschleunigt, sodass in Zukunft ein Live-System aufgebaut werden kann.

Den Messplatz vervollständigt ein Laser, mit dem gleichzeitig zur strukturierten Bestrahlung durch den Projektor und parallel zur zeitlich und örtlich aufgelösten Brechungsindexmessung im LineSFRIM-Aufbau der Beugungseffekt der Probe über eine zusätzliche Kamera betrachtet werden kann.

Die Grundlagen der Polymere und deren (Foto-)Polymerisation in Zusammenhang mit der UV-Einwirkung im Material und der damit stattfindenden Brechungsindexänderung stellt eine schlüssige Argumentationskette hinsichtlich des Forschungsschwerpunkts dar. Motiviert ist die Arbeit durch die Entdeckung diffraktiver Effekte, die als Prozessartefakt im Vollmaterial 3D-gedruckter Proben entstehen und das damit verbundene Bedürfnis nach tiefem Prozess- und Materialverständnis. Die optischen Eigenschaften des Vollmaterials während und nach der strukturierten Aushärtung wurden in der Literatur nur eingeschränkt untersucht, sodass das Promotionsvorhaben hier mit der zeitlichen synchronen Messung der Brechungsindexverteilung und des Beugungseffekts neue Erkenntnisse aufzeigt.

Der LineSFRIM-Aufbau mit integriertem UV-Projektor und Laser zur Beugungsbetrachtung zeigt eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse und ermöglichte die Bearbeitung der Forschungsfragen.

Neben der Charakterisierung der Aushärtekinetik einer Auswahl kommerzieller Harze, konnten anhand selbstgemischter Harzvarianten die Abhängigkeiten von Harzzusätzen wie UV-Blocker und Fotoinitiator in der Harzzusammensetzung analysiert werden. Ausgehend von einer bekannten, kommerziellen Harzmischung kommt es zu schnellerer und stärkerer Aushärtung bei Erhöhung des Fotoinitiatoranteils. Aber auch UV-Blocker spielen eine wichtige Rolle für die Aushärtung. Denn eine Harzvariante ohne UV-Blocker bietet keine signifikante Begrenzung der Eindringtiefe für die UV-Strahlung, sodass nicht nur sehr dicke Proben entstehen, sondern durch die verteilte Aushärtung auch schwächer ausgehärtete Proben, welche einen geringeren Brechungsindex aufweisen.

Zeitlich aufgelöst zeigt sich nach Beginn der Aushärtung ein anfangs steiler Brechungsindexanstieg mit anschließender langsamer Grenzwertannäherung. Abhängig von den Bestrahlungsparametern wie Bestrahlungsstärke oder Intervallbestrahlung mit unterschiedlichen Pausen lagen die Versuche im Bereich 30 s – 600 s. In den vorgestellten Versuchen wurde die Brechungsindexentwicklung vor allem mit dem Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung ( 2-10 ) (S. 24) beschrieben. Dabei wurde

festgestellt, dass trotz unterschiedlicher Bestrahlungsparameter, wie Bestrahlungsstärke und Intervall, bezogen auf die Dosis eine gleichbleibende Brechungsindexentwicklung vorliegt.

In Hinblick auf die Analyse des Beugungseffekts wurde anhand von Streifenmasken die laterale Brechungsindexverteilung analysiert. Zwar wurde ausgehend von der Intensitätsverteilung eine Vorhersage der örtlichen Verteilung des Brechungsindex angestrebt, erreichte aber keine glaubhafte Beschreibung der Messergebnisse. Von daher wurde örtlich aufgelöst wieder die zeit- bzw. dosisbezogene Brechungsindexentwicklung betrachtet und unterschiedliche Kinetikparameter für die bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche ermittelt. Abhängig von den Abständen der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche kommt es zu starkem (1 Pixel Abstand) oder nur sehr geringem (5 Pixel Abstand) Übersprechen der Aushärtung von den bestrahlten in die nicht bestrahlten Bereiche. So kommt es auch zu signifikant unterschiedlichen maximalen Brechungsindexkontrast, der die Homogenisierung durch flächige Nachhärtung beeinflusst. Die Angleichung des Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen bei der Nachhärtung hängt dabei auch davon ab, mit welcher Dosis die Probe strukturiert wurde.

Die Brechungsindexunterschiede zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen wurden durch deren synchrone Entwicklung zur Veränderung des Beugungsmusters als Ursache für den Beugungseffekt identifiziert. Die periodische Auslöschung der nullten Beugungsordnung bedeutet, dass in 3D-gedruckten optischen Komponenten aus einem projektionsbasierten Drucker Phasengitter vorliegen.

Zusätzlich zu den Ergebnissen zeigt der Stand der Technik eindrucksvoll, wie breit im Bereich additiver Fertigung von optischen Komponenten erfolgreich geforscht wird. Die Betrachtung der Kinetik im Fotopolymerisationsprozess und die Auswirkung auf den Brechungsindex sind zwar Gegenstand der Forschung und es existieren unterschiedliche Techniken zur lokalen Bestimmung des Brechungsindex. Der LineSFRIM-Aufbau der Dissertation kombiniert hier aber die zeitliche und örtliche Auflösung während der strukturierten Aushärtung und wendet die Brechungsindexverteilung zur Erklärung des Beugungseffekts an strukturiert ausgehärteten Proben an.

Weitere Analysen bezüglich der Brechungsindexverteilung bieten sich hinsichtlich des Temperatureinflusses während der Aushärtung an. Die Analysen sollten dabei auch auf mögliche Brechungsindexschwankungen zwischen den Lagen eines 3D-gedruckten Bauteils ausgeweitet werden.

## Quellenverzeichnis

### Literatur

- [1] Stratasys, *Stratasys Continuous Build 3D Demonstrator*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.stratasys.com/-/media/files/infographics/stratasys-continuous-build-3d-demonstrator.pdf> (Zugriff am: 10. September 2018).
- [2] A. Heinrich, Hg., *3D printing of optical components*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [3] A. Heinrich et al., „Additive manufacturing of optical components“, *Advanced Optical Technologies*, Jg. 5, Nr. 4, S. 9525, 2016, doi: 10.1515/aot-2016-0021.
- [4] B. G. Assefa, M. Pekkarinen, H. Partanen, J. Biskop, J. Turunen und J. Saarinen, „Imaging-quality 3D-printed centimeter-scale lens“ (eng), *Optics express*, Jg. 27, Nr. 9, S. 12630–12637, 2019, doi: 10.1364/OE.27.012630.
- [5] A. Toulouse, S. Thiele, H. Giessen und A. M. Herkommer, „Alignment-free integration of apertures and nontransparent hulls into 3D-printed micro-optics“ (eng), *Optics letters*, Jg. 43, Nr. 21, S. 5283–5286, 2018, doi: 10.1364/OL.43.005283.
- [6] B. G. Assefa et al., „Realizing freeform lenses using an optics 3D-printer for industrial based tailored irradiance distribution“, *OSA Continuum*, Jg. 2, Nr. 3, S. 690, 2019, doi: 10.1364/OSAC.2.000690.
- [7] K. Willis, E. Brockmeyer, S. Hudson und I. Poupyrev, „Printed optics“ in *the 25th annual ACM symposium*, Cambridge, Massachusetts, USA, 2012, S. 589, doi: 10.1145/2380116.2380190.
- [8] P. J. E. M. van der Linden, A. M. Popov und D. Pontoni, „Accurate and rapid 3D printing of microfluidic devices using wavelength selection on a DLP printer“ (eng), *Lab on a chip*, Jg. 20, Nr. 22, S. 4128–4140, 2020, doi: 10.1039/d0lc00767f.
- [9] J. W. Stansbury und M. J. Idacavage, „3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities“ (eng), *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, Jg. 32, Nr. 1, S. 54–64, 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.09.018.
- [10] A. Gebhardt und J.-S. Hötter, *Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing*, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.3139/9781569905838>
- [11] R. Walczak, „Inkjet 3D printing – towards new micromachining tool for MEMS fabrication“, 2018.
- [12] A. Heinrich, M. Rank, S. Suresh Nair, Y. Bauckhage und P. Maillard, „Additive manufacturing: a new approach to realize complex and unconventional optical components“ in *SPIE OPTO*, San Francisco, California, United States, 2017, S. 1010118, doi: 10.1117/12.2250367.
- [13] A. Sigel, M. Dohmen und A. Heinrich, „Evaluation of a 3D printed freeform reflector and lens“ in *Optical Design and Fabrication 2019 (Freeform, OFT)*, 2019, JW3A.3.
- [14] O. Stübbe, F.-J. Villmer und A. Huxol, „3D gedruckte eingebettete lichtführende Strukturen für Sensor- und Kommunikationsanwendungen“ in *Hanser eLibrary, Rapid.Tech + FabCon 3.D - International Trade Show & Conference for Additive Manufacturing: Proceedings of the 15th Rapid.Tech Conference, Erfurt, Germany, 5-7 June 2018*, M. Kynast, M. Eichmann und G. Witt, Hg., München: Hanser, 2018, S. 473–488, doi: 10.3139/9783446458123.030.
- [15] J. R. C. Dizon, C. C. L. Gache, H. M. S. Cascolan, L. T. Cancino und R. C. Advincula, „Post-Processing of 3D-Printed Polymers“, *Technologies*, Jg. 9, Nr. 3, S. 61, 2021, doi: 10.3390/technologies9030061.

- [16] E. A. Garcia, C. Ayranci und A. J. Qureshi, „Material Property-Manufacturing Process Optimization for Form 2 Vat-Photo Polymerization 3D Printers“, *JMMP*, Jg. 4, Nr. 1, S. 12, 2020, doi: 10.3390/jmmp4010012.
- [17] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie und X. Zhu, „Photo-curing 3D printing technique and its challenges“ (eng), *Bioactive materials*, Jg. 5, Nr. 1, S. 110–115, 2020, doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.12.003.
- [18] M. Vaezi, H. Seitz und S. Yang, „A review on 3D micro-additive manufacturing technologies“, *Int J Adv Manuf Technol*, Jg. 67, 5-8, S. 1721–1754, 2013, doi: 10.1007/s00170-012-4605-2.
- [19] Y. Pan, X. Zhao, C. Zhou und Y. Chen, „Smooth surface fabrication in mask projection based stereolithography“, *Journal of Manufacturing Processes*, Jg. 14, Nr. 4, S. 460–470, 2012, doi: 10.1016/j.jmapro.2012.09.003.
- [20] I. B. Park, Y. M. Ha und S. H. Lee, „Dithering method for improving the surface quality of a microstructure in projection microstereolithography“, *Int J Adv Manuf Technol*, Jg. 52, 5-8, S. 545–553, 2011, doi: 10.1007/s00170-010-2748-6.
- [21] J.-Y. Lee, J. An und C. K. Chua, „Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials“, *Applied Materials Today*, Jg. 7, S. 120–133, 2017, doi: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
- [22] J. Saarinen, B. G. Assefa, M. Pekkarinen und J. Biskop, „3D printing for versatile optics (Conference Presentation)“ in *3D Printed Optics and Additive Photonic Manufacturing*, Strasbourg, France, 22.04.2018 - 26.04.2018, S. 1, doi: 10.1117/12.2316491.
- [23] B. G. Assefa, T. Saastamoinen, J. Biskop, M. Kuittinen, J. Turunen und J. Saarinen, „3D printed plano-freeform optics for non-coherent discontinuous beam shaping“, *Opt Rev*, Jg. 25, Nr. 3, S. 456–462, 2018, doi: 10.1007/s10043-018-0428-1.
- [24] S. Biehl, R. Danzebrink, P. Oliveira und M. A. Aegerter, „Refractive microlens fabrication by ink-jet process“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Jg. 13, 1/3, S. 177–182, 1998, doi: 10.1023/A:1008648615758.
- [25] F. Kotz *et al.*, „Three-dimensional printing of transparent fused silica glass“ (En;en), *Nature*, Jg. 544, Nr. 7650, S. 337–339, 2017, doi: 10.1038/nature22061.
- [26] F. Kotz *et al.*, „Fabrication of arbitrary three-dimensional suspended hollow microstructures in transparent fused silica glass“ (eng), *Nature Communications*, Jg. 10, Nr. 1, S. 1439, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09497-z.
- [27] T. Du Nguyen *et al.*, „3D-Printed Transparent Glass“ (eng), *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Jg. 29, Nr. 26, 2017, doi: 10.1002/adma.201701181.
- [28] R. Dylla-Spears *et al.*, „3D printed gradient index glass optics“ (eng), *Science advances*, Jg. 6, Nr. 47, 2020, doi: 10.1126/sciadv.abc7429.
- [29] S. Thiele, K. Arzenbacher, T. Gissibl, H. Giessen und A. M. Herkommer, „3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging“ (eng), *Science advances*, Jg. 3, Nr. 2, e1602655, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1602655.
- [30] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer und H. Giessen, „Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives“, *Nature Photon*, Jg. 10, Nr. 8, S. 554–560, 2016, doi: 10.1038/nphoton.2016.121.
- [31] A. Toulouse, J. Drozella, S. Thiele, H. Giessen und A. Herkommer, „3D-printed miniature spectrometer for the visible range with a 100 × 100 μm<sup>2</sup> footprint“, *Light: Advanced Manufacturing*, Jg. 2, Nr. 1, S. 1–11, 2021, doi: 10.37188/lam.2021.002.
- [32] M. Rank und A. Heinrich, *Three-dimensional printing of optics*. Bellingham, Washington (1000 20th St. Bellingham WA 98225-6705 USA): SPIE, 2018.

- [33] M. Rank *et al.*, „3D Printing of Optics Based on Conventional Printing Technologies“ in *Springer Series in Optical Sciences, 3D printing of optical components*, A. Heinrich, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2020, S. 45–167, doi: 10.1007/978-3-030-58960-8\_3.
- [34] A. Heinrich, R. Börret, M. Merkel und H. Riegel, „Additive manufacturing of reflective and transmissive optics: potential and new solutions for optical systems“ in *Laser 3D Manufacturing V*, San Francisco, United States, 2018, S. 1, doi: 10.1117/12.2293130.
- [35] M. Rank und A. Heinrich, „Additive Fertigung einer Linse mit Gradient im Brechungsindex“ in *DGaO-Proceedings*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/abstract/abstract\\_only.php?id=2301](https://www.dgao-proceedings.de/abstract/abstract_only.php?id=2301)
- [36] Y. V. Polushtaytsev und S. N. Mensov, „Formation of gradient polymer lenses by non-stationary luminous flux“, *J Polym Res*, Jg. 26, Nr. 12, S. 112105, 2019, doi: 10.1007/s10965-019-1968-1.
- [37] M. Rank, A. Horsak und A. Heinrich, „Simple scattering analysis and simulation of optical components created by additive manufacturing“ in *Optifab 2017*, Rochester, United States, 16.10.2017 - 19.10.2017, S. 20, doi: 10.1117/12.2279781.
- [38] G. Odian, *Principles of Polymerization (Fourth Edition)*, 4. Aufl. S.I.: Wiley-Interscience, 2004.
- [39] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymer Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [40] C. Decker, „Light-induced crosslinking polymerization“, *Polym. Int.*, Jg. 51, Nr. 11, S. 1141–1150, 2002, doi: 10.1002/pi.821.
- [41] D.W. Krevelen, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4. Aufl. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2009. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=428577>
- [42] G. M. Gladysz und K. K. Chawla, „Intrinsic Voids in Polymers“ in *Voids in materials: From unavoidable defects to designed cellular materials*, G. M. Gladysz, Hg., Oxford, England, Waltham, Massachusetts: Elsevier, 2015, S. 37–48, doi: 10.1016/B978-0-444-56367-5.00003-8.
- [43] R. Schwalm, *UV coatings: Basics, recent developments and new applications*. Amsterdam, London: Elsevier, 2007. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444529794>
- [44] Autodesk Ember, „Autodesk Standard Clear PR48 Formulation“, 2017. [Online]. Verfügbar unter: [https://cdn2.hubspot.net/hubfs/1545937/Autodesk\\_Standard\\_Clear\\_PR48\\_Formulation.pdf?\\_hssc=109250906.8.1442865914111&\\_hstc=109250906.d387df3ba65157a0a53257f653d6375a.1441228671900.1442862173531.1442865914111.11&hsCtaTracking=f14e0cc3-903b-4a00-ae55-d64127f6ce88%7C9511f097-3702-410d-8277-9bb4b3988843](https://cdn2.hubspot.net/hubfs/1545937/Autodesk_Standard_Clear_PR48_Formulation.pdf?_hssc=109250906.8.1442865914111&_hstc=109250906.d387df3ba65157a0a53257f653d6375a.1441228671900.1442862173531.1442865914111.11&hsCtaTracking=f14e0cc3-903b-4a00-ae55-d64127f6ce88%7C9511f097-3702-410d-8277-9bb4b3988843)
- [45] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr und R. Mülhaupt, „Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing“ (eng), *Chemical reviews*, Jg. 117, Nr. 15, S. 10212–10290, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [46] E. Skliutas, S. Kasetaitė, L. Jonušauskas, J. Oštrauskaitė und M. Malinauskas, „Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing“, *Opt. Eng.*, Jg. 57, Nr. 04, S. 1, 2018, doi: 10.1117/1.OE.57.4.041412.
- [47] D. Werdehausen *et al.*, „Modeling Optical Materials at the Single Scatterer Level: The Transition from Homogeneous to Heterogeneous Materials“, *Adv. Theory Simul.*, Jg. 3, Nr. 11, S. 2000192, 2020, doi: 10.1002/adts.202000192.
- [48] C. N. Bowman und C. J. Kloxin, „Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions“, *AIChE J.*, Jg. 54, Nr. 11, S. 2775–2795, 2008, doi: 10.1002/aic.11678.

- [49] V. Charlot, A. Ibrahim, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn und C. Delaite, „Photopolymerization of methyl methacrylate: effects of photochemical and photonic parameters on the chain length“, *Polym. Chem.*, Jg. 5, Nr. 21, S. 6236–6243, 2014, doi: 10.1039/C4PY00550C.
- [50] C. Decker, „Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing“, *Macromol. Rapid Commun.*, Jg. 23, Nr. 18, S. 1067–1093, 2002, doi: 10.1002/marc.200290014.
- [51] F. Jiang und D. Drummer, „Curing Kinetic Analysis of Acrylate Photopolymer for Additive Manufacturing by Photo-DSC“ (eng), *Polymers*, Jg. 12, Nr. 5, 2020, doi: 10.3390/polym12051080.
- [52] F. Tong, M. P. Hanson und C. J. Bardeen, „Analysis of reaction kinetics in the photomechanical molecular crystal 9-methylantracene using an extended Finke-Watzky model“ (eng), *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 18, Nr. 46, S. 31936–31945, 2016, doi: 10.1039/c6cp04459j.
- [53] J. M. G. Cowie und V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=1449424>
- [54] D. S. Achilias, „A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions“, *Macromol. Theory Simul.*, Jg. 16, Nr. 4, S. 319–347, 2007, doi: 10.1002/mats.200700003.
- [55] P. Prabhakaran und K.-S. Lee, „Photo-polymerization“ in *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series, Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, M. I. H. Mondal, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 1–53, doi: 10.1007/978-3-319-92067-2\_1-1.
- [56] Y. Gao, L. Xu, Y. Zhao, Z. You und Q. Guan, „3D printing preview for stereo-lithography based on photopolymerization kinetic models“ (eng), *Bioactive materials*, Jg. 5, Nr. 4, S. 798–807, 2020, doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.05.006.
- [57] R. Kumar *et al.*, „Harnessing autocatalytic reactions in polymerization and depolymerization“, *MRS Communications*, Jg. 11, Nr. 4, S. 377–390, 2021, doi: 10.1557/s43579-021-00061-9.
- [58] C. Decker und K. Moussa, „Real-time kinetic study of laser-induced polymerization“, *Macromolecules*, Jg. 22, Nr. 12, S. 4455–4462, 1989, doi: 10.1021/ma00202a013.
- [59] M. A. Hadis, P. H. Tomlins, A. C. Shortall und W. M. Palin, „Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins“ (eng), *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, Jg. 26, Nr. 11, S. 1106–1112, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.07.011.
- [60] B. de Cássia Romano, J. Soto-Montero, F. A. Rueggeberg und M. Giannini, „Effects of extending duration of exposure to curing light and different measurement methods on depth-of-cure analyses of conventional and bulk-fill composites“ (eng), *European Journal of Oral Sciences*, Jg. 128, Nr. 4, S. 336–344, 2020, doi: 10.1111/eos.12703.
- [61] A. Ogunyinka, W. M. Palin, A. C. Shortall und P. M. Marquis, „Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites“ (eng), *Dental Materials*, Jg. 23, Nr. 7, S. 807–813, 2007, doi: 10.1016/j.dental.2006.06.016.
- [62] B. Howard, N. D. Wilson, S. M. Newman, C. S. Pfeifer und J. W. Stansbury, „Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization“, *Acta Biomaterialia*, Jg. 6, Nr. 6, S. 2053–2059, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.11.006.
- [63] H. Arimoto, W. Watanabe, K. Masaki und T. Fukuda, „Measurement of refractive index change induced by dark reaction of photopolymer with digital holographic quantitative phase microscopy“, *Optics Communications*, Jg. 285, Nr. 24, S. 4911–4917, 2012, doi: 10.1016/j.optcom.2012.07.040.
- [64] E. Andrzejewska, „Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers“, *Progress in Polymer Science*, Jg. 26, Nr. 4, S. 605–665, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00004-1.

- [65] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman und R. Liska, „Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization“ (eng), *Chemical reviews*, Jg. 114, Nr. 1, S. 557–589, 2014, doi: 10.1021/cr3005197.
- [66] A. K. O'Brien und C. N. Bowman, „Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure“, *Macromolecules*, Jg. 39, Nr. 7, S. 2501–2506, 2006, doi: 10.1021/ma051863l.
- [67] A. K. O'Brien und C. N. Bowman, „Modeling the Effect of Oxygen on Photopolymerization Kinetics“, *Macromol. Theory Simul.*, Jg. 15, Nr. 2, S. 176–182, 2006, doi: 10.1002/mats.200500056.
- [68] J. de Boer, R. J. Visser und G. P. Melis, „Time-resolved determination of volume shrinkage and refractive index change of thin polymer films during photopolymerization“, *Polymer*, Jg. 33, Nr. 6, S. 1123–1126, 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90755-L.
- [69] G. F. Arenas, M. N. Guzmán, C. Vallo, R. Duchowicz und M. Trivi, „Measurement of shrinkage during photopolymerization of methacrylate resins by interferometric techniques: Local and global analyses“, *Polymer Testing*, Jg. 50, S. 262–269, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.12.013.
- [70] K.'i. Koseki, H. Sakamaki und K.-M. Jeong, „In situ Measurement of Shrinkage Behavior of Photopolymers“, *J. Photopol. Sci. Technol.*, Jg. 26, Nr. 4, S. 567–572, 2013, doi: 10.2494/photopolymer.26.567.
- [71] P. F. Jacobs, D. T. Reid und Computer and Automated Systems Association of SME., *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*. Society of Manufacturing Engineers, 1992. [Online]. Verfügbar unter: <https://books.google.de/books?id=y33AwAAQBAJ>
- [72] H. Gong, M. Beauchamp, S. Perry, A. T. Woolley und G. P. Nordin, „Optical Approach to Resin Formulation for 3D Printed Microfluidics“ (eng), *RSC Advances*, Jg. 5, Nr. 129, S. 106621–106632, 2015, doi: 10.1039/C5RA23855B.
- [73] J. H. Lee, R. K. Prud'homme und I. A. Aksay, „Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory“, *J. Mater. Res.*, Jg. 16, Nr. 12, S. 3536–3544, 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0485.
- [74] K. Kowsari, S. Akbari, D. Wang, N. X. Fang und Q. Ge, „High-Efficiency High-Resolution Multimaterial Fabrication for Digital Light Processing-Based Three-Dimensional Printing“, *3D Printing and Additive Manufacturing*, Jg. 5, Nr. 3, S. 185–193, 2018, doi: 10.1089/3dp.2018.0004.
- [75] H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley und G. P. Nordin, „Custom 3D printer and resin for 18  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  microfluidic flow channels“ (eng), *Lab on a chip*, Jg. 17, Nr. 17, S. 2899–2909, 2017, doi: 10.1039/c7lc00644f.
- [76] B. P. Jelle, „Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings—Measurement and calculation“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jg. 116, S. 291–323, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.04.032.
- [77] X. Zhang, X.N. Jiang und C. Sun, „Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures“, *Sensors and Actuators A: Physical*, Jg. 77, Nr. 2, S. 149–156, 1999, doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2.
- [78] G.-B. Zhang, X.-D. Fan, J. Kong und Y.-Y. Liu, „Kinetic Study on UV-curing of Hyperbranched Polysiloxane“, *Polym. Bull.*, Jg. 60, Nr. 6, S. 863–874, 2008, doi: 10.1007/s00289-008-0912-z.
- [79] M. J. Beauchamp, H. Gong, A. T. Woolley und G. P. Nordin, „3D Printed Microfluidic Features Using Dose Control in X, Y, and Z Dimensions“ (eng), *Micromachines*, Jg. 9, Nr. 7, 2018, doi: 10.3390/mi9070326.
- [80] Paul Francis O'Neill, „Internal void fabrication via mask projection micro-stereolithography: A rapid repeatable microfluidic prototyping technique“, Unpublished, 2018.

- [81] K. G. Mostafa, M. Arshad, A. Ullah, D. S. Nobes und A. J. Qureshi, „Concurrent Modelling and Experimental Investigation of Material Properties and Geometries Produced by Projection Microstereolithography“ (eng), *Polymers*, Jg. 12, Nr. 3, 2020, doi: 10.3390/polym12030506.
- [82] H. Gojzewski *et al.*, „Layer-by-Layer Printing of Photopolymers in 3D: How Weak is the Interface?“ (eng), *ACS Applied Materials & Interfaces*, Jg. 12, Nr. 7, S. 8908–8914, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b22272.
- [83] R. Januszewicz, J. R. Tumbleston, A. L. Quintanilla, S. J. Mecham und J. M. DeSimone, „Layerless fabrication with continuous liquid interface production“ (eng), *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Jg. 113, Nr. 42, S. 11703–11708, 2016, doi: 10.1073/pnas.1605271113.
- [84] G. Shao, R. Hai und C. Sun, „3D Printing Customized Optical Lens in Minutes“, *Adv. Optical Mater.*, Jg. 8, Nr. 4, S. 1901646, 2020, doi: 10.1002/adom.201901646.
- [85] M. Monzón, Z. Ortega, A. Hernández, R. Paz und F. Ortega, „Anisotropy of Photopolymer Parts Made by Digital Light Processing“ (eng), *Materials*, Jg. 10, Nr. 1, S. 64, 2017, doi: 10.3390/ma10010064.
- [86] Ahmad Khalid W. H., Mohamad Zurina, Othman Norhayani, Che Man Siti Hajjar und Jusoh Mazura, „The Mechanical Properties of Photopolymer Prepared Via 3D Stereolithography Printing: The Effect of UV Curing Time and Anisotropy“, *Chemical Engineering Transactions*, Jg. 78, S. 565–570, 2020, doi: 10.3303/CET2078095.
- [87] A. C. Uzcategui, A. Muralidharan, V. L. Ferguson, S. J. Bryant und R. R. McLeod, „Understanding and Improving Mechanical Properties in 3D printed Parts Using a Dual-Cure Acrylate-Based Resin for Stereolithography“ (eng), *Advanced engineering materials*, Jg. 20, Nr. 12, 2018, doi: 10.1002/adem.201800876.
- [88] R. He, S. Wang, G. Andrews, W. Shi und Y. Liu, „Generation of Customizable Micro-wavy Pattern through Grayscale Direct Image Lithography“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 6, S. 21621, 2016, doi: 10.1038/srep21621.
- [89] C. Sun, N. Fang, D. M. Wu und X. Zhang, „Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask“, *Sensors and Actuators A: Physical*, Jg. 121, Nr. 1, S. 113–120, 2005, doi: 10.1016/j.sna.2004.12.011.
- [90] J. Bennett, „Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing“ (eng), *Additive Manufacturing*, Jg. 18, S. 203–212, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.10.009.
- [91] X. Zhao und D. W. Rosen, „Experimental validation and characterization of a real-time metrology system for photopolymerization-based stereolithographic additive manufacturing process“, *Int J Adv Manuf Technol*, Jg. 91, 1-4, S. 1255–1273, 2017, doi: 10.1007/s00170-016-9844-1.
- [92] X. Zhao und D. W. Rosen, „A data mining approach in real-time measurement for polymer additive manufacturing process with exposure controlled projection lithography“, *Journal of Manufacturing Systems*, Jg. 43, S. 271–286, 2017, doi: 10.1016/j.jmsy.2017.01.005.
- [93] E. Hecht, *Optik*, 7. Aufl. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018.
- [94] J. W. Brühl, „Über den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1U, Nr. 1, 1887, doi: 10.1515/zpch-1887-0136.
- [95] D. Y. Smith, M. Inokuti und W. Karstens, „A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 13, Nr. 17, S. 3883–3893, 2001, doi: 10.1088/0953-8984/13/17/309.

- [96] L. D. Vallejo-Melgarejo, R. G. Reifenberger, B. A. Newell, C. A. Narváez-Tovar und J. M. Garcia-Bravo, „Characterization of 3D-printed lenses and diffraction gratings made by DLP additive manufacturing“, *RPJ*, Jg. 25, Nr. 10, S. 1684–1694, 2019, doi: 10.1108/RPJ-03-2019-0074.
- [97] H. Römer, *Theoretical Optics*. Wiley, 2004.
- [98] S. Roth und A. Stahl, *Optik: Experimentalphysik – anschaulich erklärt*, 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1597663>
- [99] H. Kragh, „The Lorenz-Lorentz Formula: Origin and Early History“ (en), 2018, doi: 10.13128/substantia-56.
- [100] M. P. Patel, K.W.M. Davy und M. Braden, „Refractive index and molar refraction of methacrylate monomers and polymers“, *Biomaterials*, Jg. 13, Nr. 9, S. 643–645, 1992, doi: 10.1016/0142-9612(92)90034-L.
- [101] F. Aloui, L. Lecamp, P. Lebaudy und F. Burel, „Refractive index evolution of various commercial acrylic resins during photopolymerization“, *Express Polym. Lett.*, Jg. 12, Nr. 11, S. 966–971, 2018, doi: 10.3144/expresspolymlett.2018.83.
- [102] F. Aloui, L. Lecamp, P. Lebaudy und F. Burel, „Relationships between refractive index change and light scattering during photopolymerization of acrylic composite formulations“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 36, Nr. 7, S. 1805–1809, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.033.
- [103] T. Binkele *et al.*, „Experimental Ray Tracing – from simulation to reality“ (EN), *Frontiers in Optics*, JW4A.8, 2018, doi: 10.1364/FIO.2018.JW4A.8.
- [104] T. Binkele, D. Hilbig, M. Essameldin, T. Henning und F. Fleischmann, „Freeform Surface Measurement with Experimental Ray Tracing – Refraction vs. Reflection“ in *Freeform Optics*, Washington, DC, JT5A.13, doi: 10.1364/FREEFORM.2019.JT5A.13.
- [105] T. Binkele *et al.*, „Characterization of gradient index optical components using experimental ray tracing“ in *Photonic Instrumentation Engineering VI*, San Francisco, United States, 2019, S. 13, doi: 10.1117/12.2511072.
- [106] R. A. Terborg, J. Pello, I. Mannelli, J. P. Torres und V. Pruneri, „Ultrasensitive interferometric on-chip microscopy of transparent objects“ (eng), *Science advances*, Jg. 2, Nr. 6, e1600077, 2016, doi: 10.1126/sciadv.1600077.
- [107] F. Yesilkoy *et al.*, „Phase-sensitive plasmonic biosensor using a portable and large field-of-view interferometric microarray imager“ (eng), *Light, science & applications*, Jg. 7, S. 17152, 2018, doi: 10.1038/lsa.2017.152.
- [108] V. R. Besaga, A. V. Saetchnikov, N. C. Gerhardt, A. Ostendorf und M. R. Hofmann, „Monitoring of photochemically induced changes in phase-modulating samples with digital holographic microscopy“ (eng), *Applied optics*, Jg. 58, Nr. 34, G41-G47, 2019, doi: 10.1364/AO.58.000G41.
- [109] K. Kim, J. Yoon, S. Shin, S. Lee, S.-A. Yang und Y. Park, „Optical diffraction tomography techniques for the study of cell pathophysiology“, *JBPE*, 020201-1-020201-16, 2016, doi: 10.18287/JBPE16.02.020201.
- [110] U. Streppel, P. Dannberg, C. A. Waechter, D. Michaelis, R. M. Kowarschik und A. H. Braeuer, „Influence and utilization of UV-induced refractive index changes of photopolymers for the fabrication of 3D micro-optical elements“ in *Integrated Optoelectronics Devices*, San Jose, CA, 2003, S. 321, doi: 10.1117/12.475429.
- [111] U. Streppel, D. Michaelis und A. H. Braeuer, „Self-organized filamentation of photoresponsive polymers during UV curing“ in *Integrated Optoelectronics Devices*, San Jose, CA, 2003, S. 467, doi: 10.1117/12.475432.

- [112] U. Streppel, D. Michaelis, A. Braeuer und R. Kowarschik, „Impact of modulational instability of partially coherent light in photosensitive optical polymers on the fabrication of optical microstructures“ in *Integrated Optoelectronic Devices 2005*, San Jose, California, United States, 2005, S. 50, doi: 10.1117/12.590054.
- [113] L. D. Vallejo Melgarejo, J. García, R. G. Reifengerger und B. Newell, „Manufacture of Lenses and Diffraction Gratings Using DLP As an Additive Manufacturing Technology“ in *ASME 2018 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, San Antonio, Texas, USA, 2018, doi: 10.1115/SMASIS2018-7963.
- [114] M. Stürmer, M. C. Wapler, J. Schmitt, F. Völklein und U. Wallrabe, „Phase gratings with tunable diffraction efficiency“ (eng), *Optics express*, Jg. 24, Nr. 21, S. 23765–23776, 2016, doi: 10.1364/OE.24.023765.
- [115] O. Rehme, *Cellular Design for Laser Freeform Fabrication*, 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2010. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=5020518>
- [116] R. Jallapuram, I. Naydenova, H. J. Byrne, S. Martin, R. Howard und V. Toal, „Raman spectroscopy for the characterization of the polymerization rate in an acrylamide-based photopolymer“ (eng), *Applied optics*, Jg. 47, Nr. 2, S. 206–212, 2008, doi: 10.1364/AO.47.000206.
- [117] L. J. Jiang *et al.*, „Two-photon polymerization: investigation of chemical and mechanical properties of resins using Raman microspectroscopy“ (eng), *Optics letters*, Jg. 39, Nr. 10, S. 3034–3037, 2014, doi: 10.1364/OL.39.003034.
- [118] A. Penzkofer, H. Glas und J. Schamailzl, „Optical dispersion and molar refractivities of alkali halide crystals and aqueous solutions“, *Chemical Physics*, Jg. 70, 1-2, S. 47–54, 1982, doi: 10.1016/0301-0104(82)85103-3.
- [119] T.-Q. Sun *et al.*, „Scanning focused refractive-index microscopy“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 4, S. 5647, 2014, doi: 10.1038/srep05647.
- [120] X. Wang *et al.*, „Two-dimensional scanning focused refractive-index microscopy and applications to refractive-index profiling of optical fibers“ (eng), *The Review of scientific instruments*, Jg. 86, Nr. 1, S. 13702, 2015, doi: 10.1063/1.4905179.
- [121] *computeNative*. Matlab-Skript. Aalen: Zentrum für optische Technologien, 2018.
- [122] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc, 2013.
- [123] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 9. Aufl. München: Hanser, 2016.
- [124] C.-P. Jiang, J.-Y. Jeng, Y.-M. Huang und M.-J. Tsai, „Development of Masked Photo-polymerization Rapid Prototyping System using Liquid Crystal Display Panel“, *Journal of the Chinese Institute of Industrial Engineers*, Jg. 22, Nr. 1, S. 76–81, 2005, doi: 10.1080/10170660509509279.
- [125] H. Chen, D.-H. Cheng, S.-C. Huang und Y.-M. Lin, „Comparison of flexural properties and cytotoxicity of interim materials printed from mono-LCD and DLP 3D printers“ (eng), *The Journal of prosthetic dentistry*, Jg. 126, Nr. 5, S. 703–708, 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2020.09.003.
- [126] C. B. Wiebel, M. Singh und M. Maertens, „Testing the role of Michelson contrast for the perception of surface lightness“ (eng), *Journal of vision*, Jg. 16, Nr. 11, S. 17, 2016, doi: 10.1167/16.11.17.
- [127] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik: Mit zahlreichen Tabellen*, 19. Aufl. München, Wien: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2007.

- [128] D. Karalekas, D. Rapti, E. E. Gdoutos und A. Aggelopoulos, „Investigation of shrinkage-induced stresses in stereolithography photo-curable resins“, *Experimental Mechanics*, Jg. 42, Nr. 4, S. 439–444, 2002, doi: 10.1007/BF02412150.

## Publikationsliste (chronologisch)

- Vortrag + Proceedings: M. Rank, A. Horsak, M. Kudlek, J. Nuding, S. Pekrul und A. Heinrich, „Diffraktive Effekte an additiv gefertigten optischen Elementen“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 118, 2017. [Online]. Verfügbar unter: [http://www.dgao-proceedings.de/download/118/118\\_b8.pdf](http://www.dgao-proceedings.de/download/118/118_b8.pdf)
- Paper: [37] M. Rank, A. Horsak und A. Heinrich, „Simple scattering analysis and simulation of optical components created by additive manufacturing“ in *Optifab 2017*, Rochester, United States, 16.10.2017 - 19.10.2017, S. 20, doi: 10.1117/12.2279781.SPIE Proceedings Optifab 2017
- Buch: [32] M. Rank und A. Heinrich, „Three-dimensional printing of optics“ in SPIE Spotlight, Bellingham (WA), 2018, DOI: 10.1117/3.2324763
- Vortrag + Proceedings: [35] M. Rank und A. Heinrich, „Additive Fertigung einer Linse mit Gradient im Brechungsindex“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 119, 2018. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119\\_a6.pdf](https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119_a6.pdf)
- Poster + Proceedings: M. Rank, M. Wagner, H. Schneckenburger und A. Heinrich, „Additiv gefertigte monolithische Lichtscheibenbeleuchtungseinheit zur Beleuchtung aus mehreren Richtungen“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 119, 2018. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119\\_p52.pdf](https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119_p52.pdf)
- Paper + Vortrag: M. Rank und A. Heinrich, „Measurement and use of the refractive index distribution in optical elements created by additive manufacturing“ in *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics XII*, 2019, S. 58–64, doi: 10.1117/12.2507262
- Vortrag: M. Rank und A. Heinrich, „One shot high resolution refractive index profile measurement for 3D printed optics (Conference Presentation)“ in *Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications XII*, San Francisco, United States, 2020, S. 26, doi: 10.1117/12.2547238
- Vortrag: M. Rank und A. Heinrich, „Effects of post curing on 3D printed DOEs (Conference Presentation)“ in *Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications XII*, San Francisco, United States, 2020, S. 8, doi: 10.1117/12.2545761
- Buchkapitel: [33] M. Rank et al., „3D.Printing of Optics Based on Conventional Printing Technologies“ in Springer Series in Optical Sciences, 3D printing of optical components, A. Heinrich, HG., Cham: Springer International Publishing, 2020, S45-167, doi: 10.1007/978-3-030-58960-8\_3
- Vortrag + Proceedings: M. Rank und A. Heinrich, „Charakterisierung der Aushärtekinetik von fotosensitiven Harzen für den 3D-Druck optischer Komponenten“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 122, 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/download/122/122\\_a12.pdf](https://www.dgao-proceedings.de/download/122/122_a12.pdf)

## Koautorschaften

- Paper: A. Sigel, P. Maillard, M. Rank und A. Heinrich, „Individualisierte optische Messtechnik basierend auf additiv gefertigten optischen Komponenten“, *tm - Technisches Messen*, Jg. 84, 7-8, S. 512–524, 2017, doi: 10.1515/teme-2017-0020. Paper: [3] A. Heinrich *et al.*, „Additive manufacturing of optical components“, *Advanced Optical Technologies*, Jg. 5, Nr. 4, S. 9525, 2016, doi: 10.1515/aot-2016-0021.
- Paper: A. Heinrich *et al.*, „Additive manufacturing of optical components“, *Advanced Optical Technologies*, Jg. 5, Nr. 4, S. 9525, 2016, doi: 10.1515/aot-2016-0021.
- Paper + Vortrag: [12] A. Heinrich, M. Rank, S. Suresh Nair, Y. Bauckhage und P. Maillard, „Additive manufacturing: a new approach to realize complex and unconventional optical components“ in *SPIE OPTO*, San Francisco, California, United States, 2017, S. 1010118, doi: 10.1117/12.2250367.
- Vortrag + Proceedings: A. Heinrich, M. Rank, A. Sigel, Y. Bauckhage und S. Suresh-Nair, „Additive Fertigung von reflektiven und transparenten Optiken: Potential und neue Lösungsmöglichkeiten für optische Systeme“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 119, 2018. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119\\_h1.pdf](https://www.dgao-proceedings.de/download/119/119_h1.pdf)
- Vortrag + Proceedings: C. Eder, M. Rank und A. Heinrich, „Additive Fertigung organischer Leuchtdioden“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 120, 2019. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/download/120/120\\_b4.pdf](https://www.dgao-proceedings.de/download/120/120_b4.pdf)
- Paper + Vortrag: C. Eder, M. Rank und A. Heinrich, „Additive manufactured organic light-emitting diodes“ in *Organic Photonic Materials and Devices XXII*, San Francisco, United States, 2020, S. 4, doi: 10.1117/12.2547232.
- Vortrag: C. Eder, M. Rank, Y. Bauckhage und A. Heinrich, „DLP basierte Graustufenstrukturierung auf Mikrometerbasis in der additiven Fertigung“, *DGaO-Proceedings*, Jg. 121, 2020. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dgao-proceedings.de/abstract/abstract\\_only.php?id=2628](https://www.dgao-proceedings.de/abstract/abstract_only.php?id=2628)

## Anhang

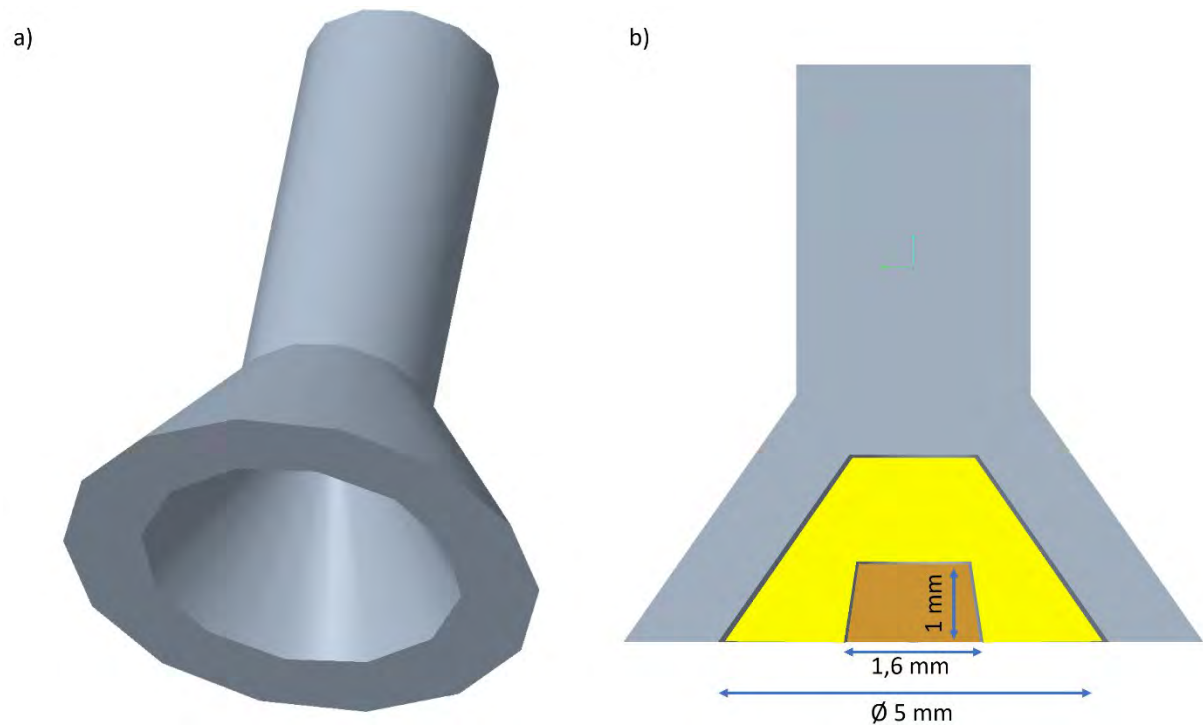


Abbildung 0-1: CAD-Modell der Probenabdeckung in perspektivischer Darstellung (a) und Schnittbild (b) mit Maßangaben. Die Probenabdeckung wird aus schwarzem Kunststoff (PLA) 3D-gedruckt.

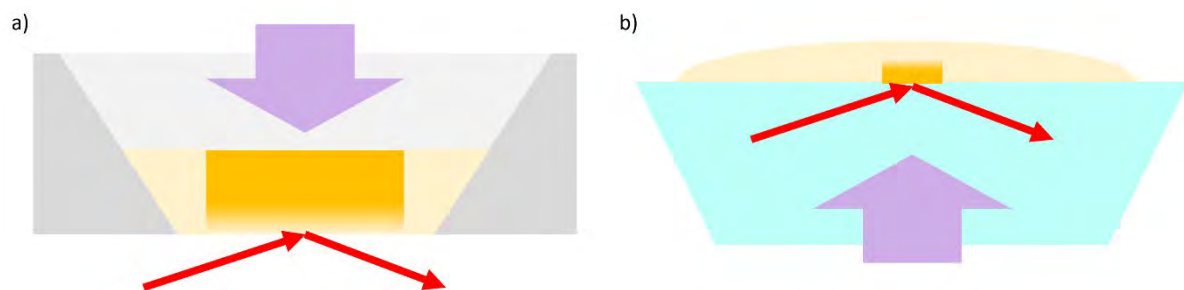


Abbildung 0-2: Vergleich zwischen Digitalrefraktometer (a) und SFRIM+PμSL (b) bzgl. der Messfläche und der Bestrahlungsrichtung.

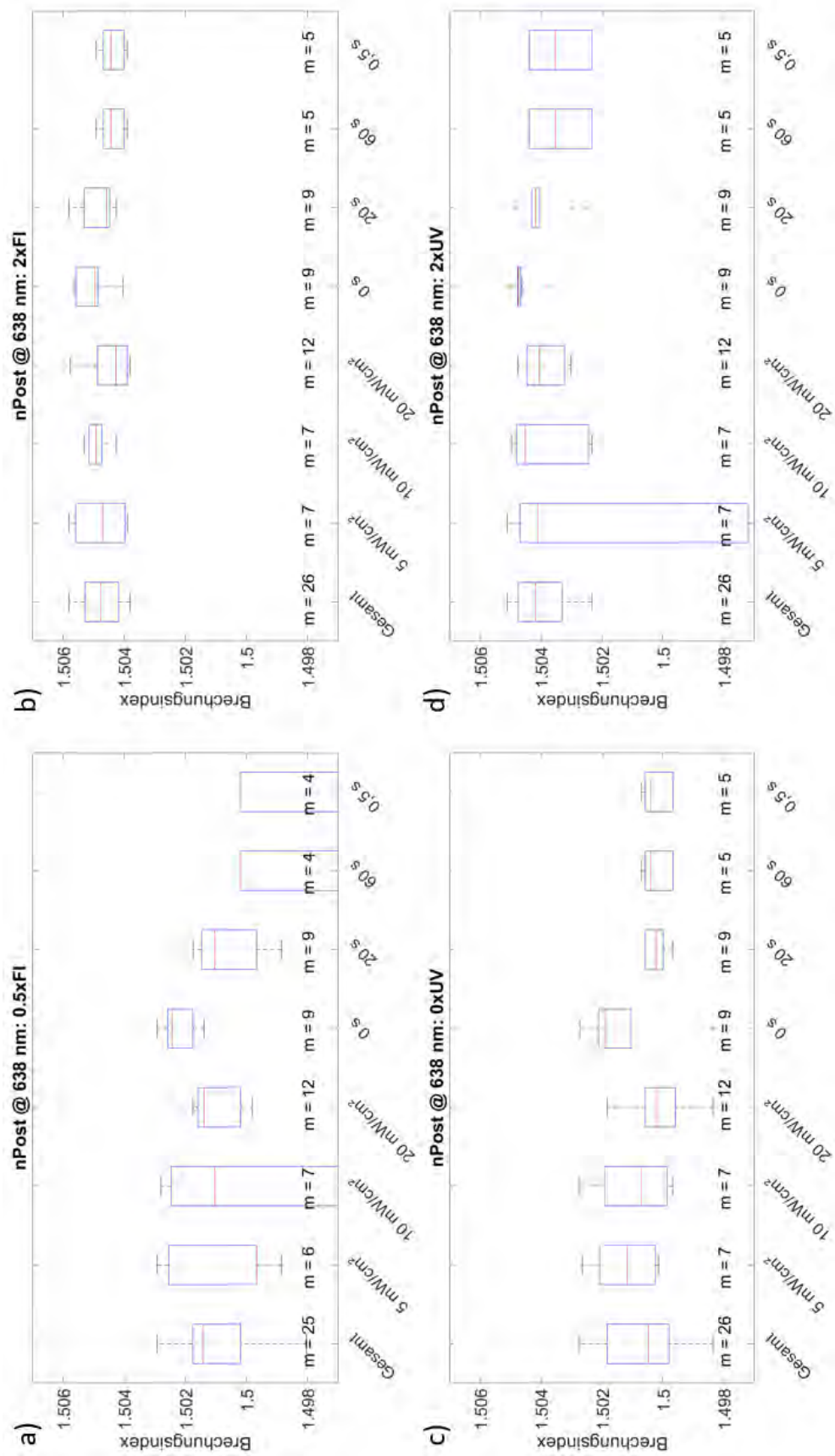


Abbildung 0-3: Boxplots des maximal erreichten Brechungsindexes für die Harzvarianten 0,5xFl (a), 2xFl (b), 0xUV (c) und 2xUV (d) aufgeteilt in die verschiedenen Bestrahlungsstärken und Bestrahlungsintervallen. Für jede Gruppierung ist mit  $m = xx$  die Anzahl Datenpunkte angegeben.

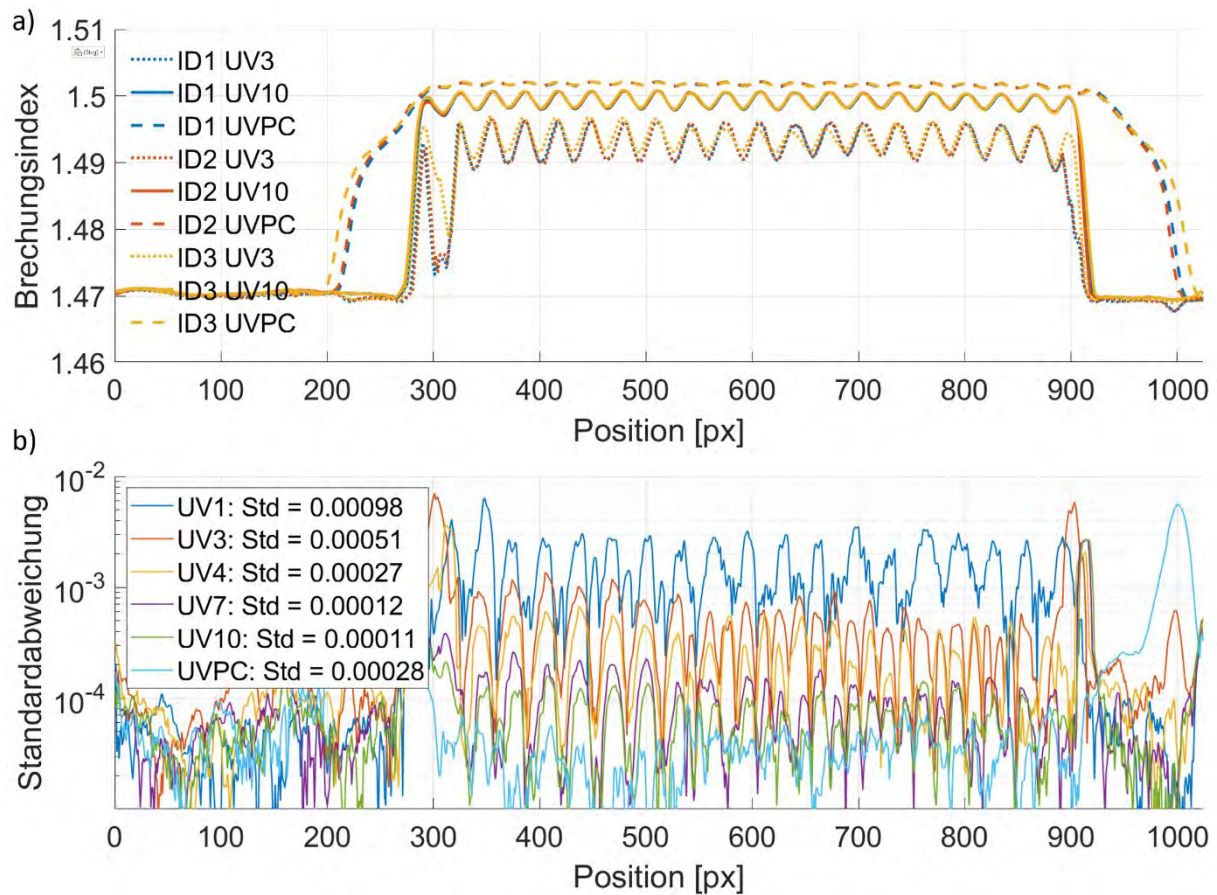


Abbildung 0-4: Wiederholbarkeit einer SFRIM-Messung (Maske 1on1off, 10 mW/cm<sup>2</sup>, 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3a 1-2-3FF)

| B     | C    | D         | E                       | F             | G     | H       | I        |
|-------|------|-----------|-------------------------|---------------|-------|---------|----------|
| index | Wdh. | Harz      | I [mW/cm <sup>2</sup> ] | Intervall [s] | Laser | Datum   | Uhrzeit  |
| 63    | C    | luxaprint | 20                      | 0             | 638   | 19.5.21 | 08:49:29 |
| 69    | C    | own48     | 20                      | 0             | 638   | 19.5.21 | 08:54:45 |
| 88    | A    | luxaprint | 5                       | 20            | 638   | 19.5.21 | 08:58:42 |
| 60    | C    | freeprint | 20                      | 0             | 638   | 19.5.21 | 12:06:54 |
| 77    | B    | 0xUV      | 20                      | 0             | 638   | 19.5.21 | 12:10:49 |
| 169   | A    | luxaprint | 5                       | 60            | 638   | 19.5.21 | 12:17:15 |
| 306   | C    | luxaprint | 20                      | 0.5           | 638   | 19.5.21 | 16:09:22 |
| 168   | C    | freeprint | 5                       | 60            | 638   | 19.5.21 | 17:52:27 |
| 7     | A    | luxaprint | 5                       | 0             | 638   | 20.5.21 | 10:09:35 |
| 254   | B    | pr48      | 5                       | 0.5           | 638   | 20.5.21 | 11:11:26 |
| 9     | C    | luxaprint | 5                       | 0             | 638   | 20.5.21 | 11:31:26 |
| 74    | B    | 0.5xFl    | 20                      | 0             | 638   | 20.5.21 | 11:34:22 |
| 42    | C    | own48     | 10                      | 0             | 638   | 20.5.21 | 11:44:01 |

Abbildung 0-5: Ausschnitt aus der ausgefüllten Tabelle zum Versuchsplan DoE1 zur Analyse der zeitabhängigen Brechungsindexentwicklung.

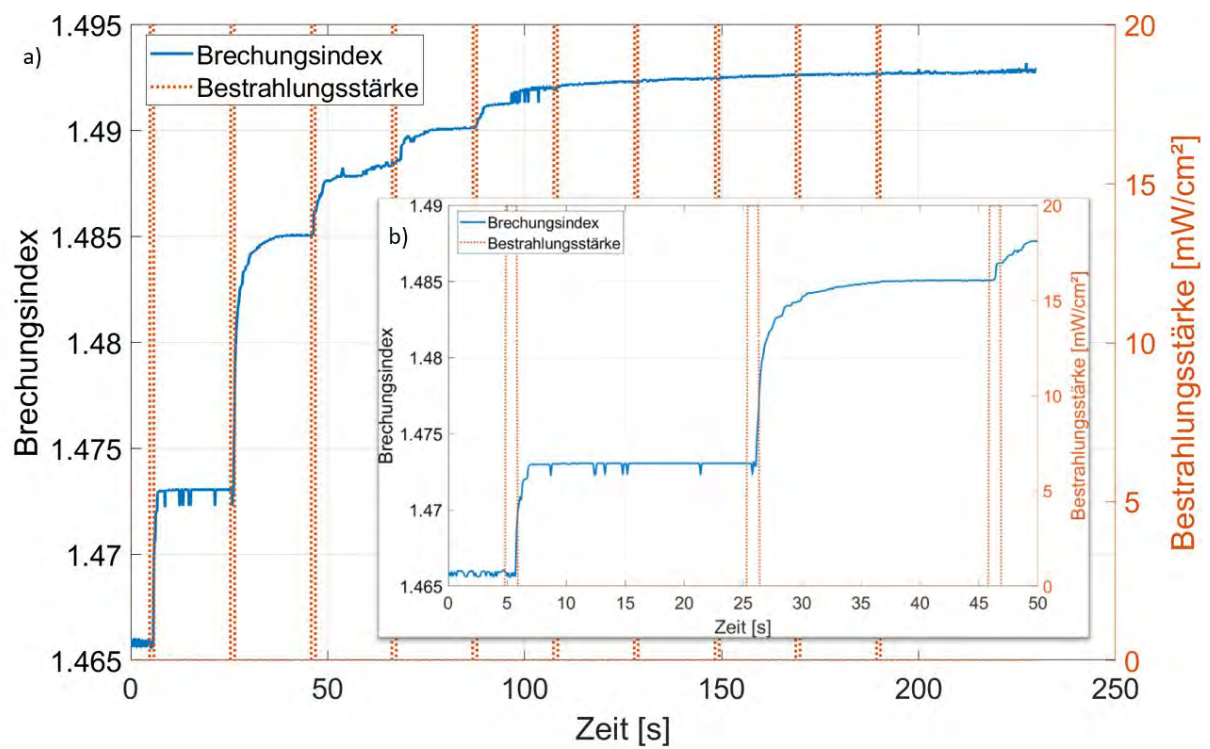


Abbildung 0-6: Zeitliche Brechungsindexentwicklung für Intervallbestrahlung (1 s an, 20 s Pause) bei  $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$  mit überlagerter zeitlicher Abfolge der Bestrahlungsstärke. Gesamtansicht (a) und vergrößertem Anfangsbereich (b).

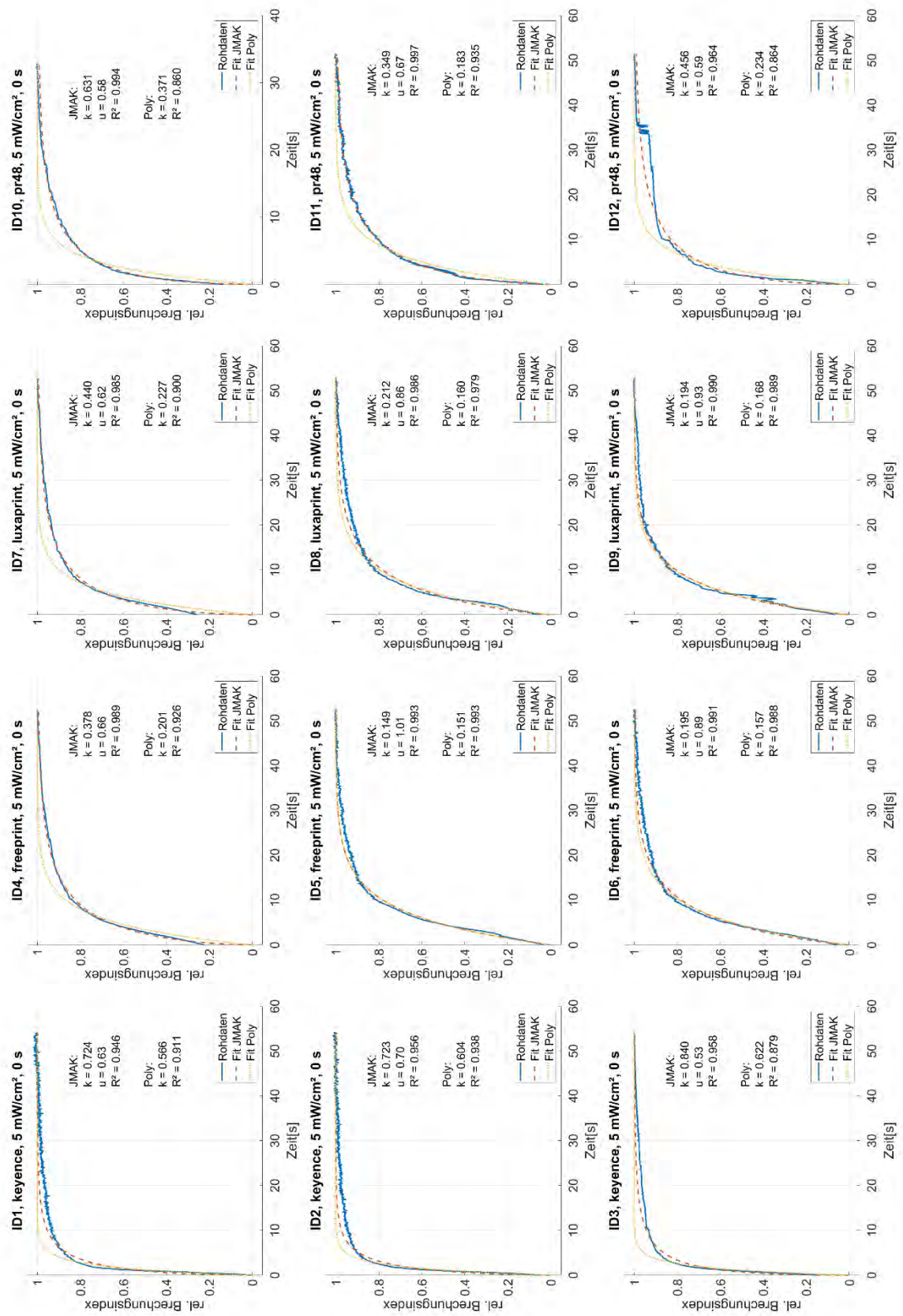


Abbildung 0-7: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 5 mW/cm²

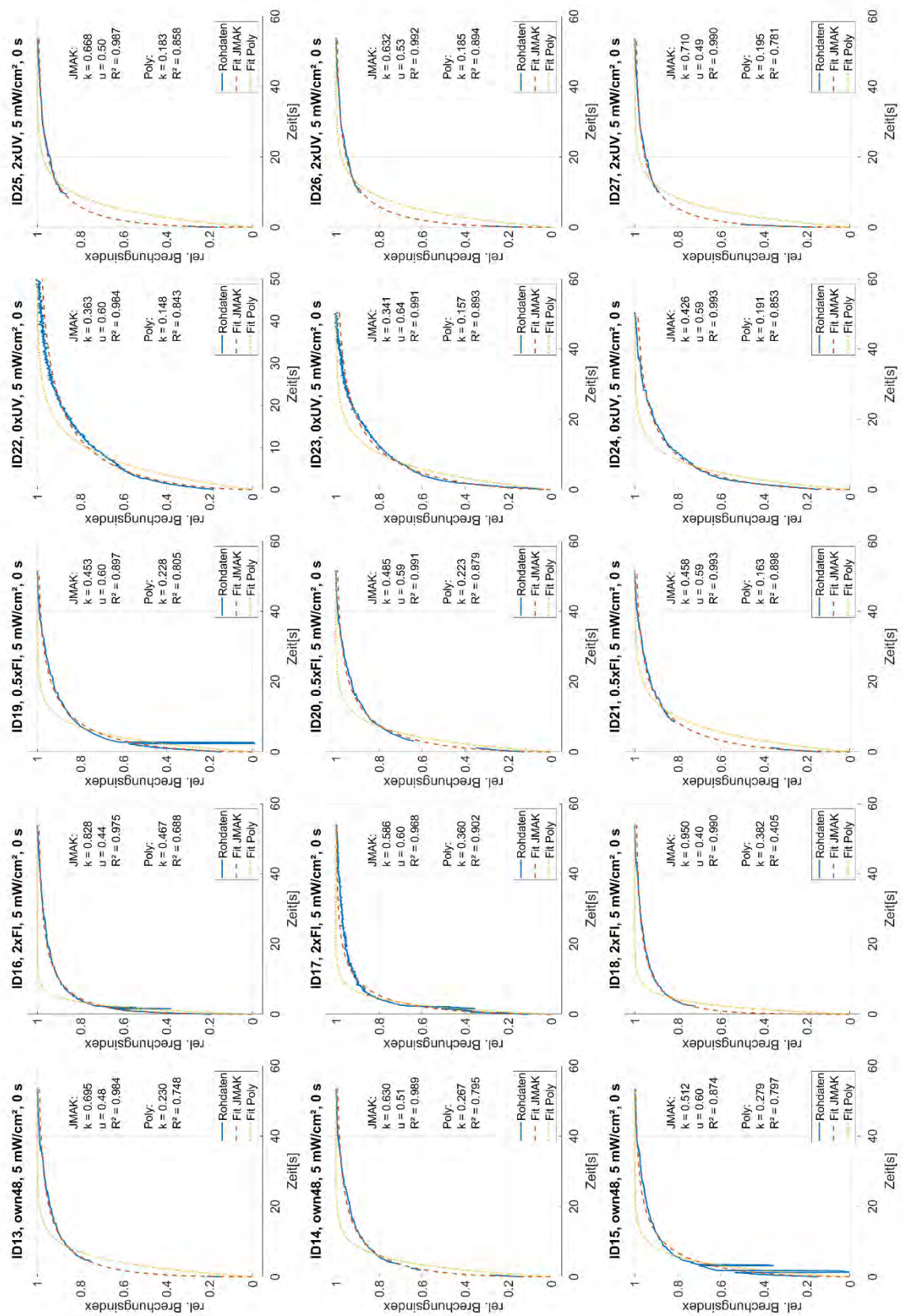


Abbildung 0-8: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 5 mW/cm²

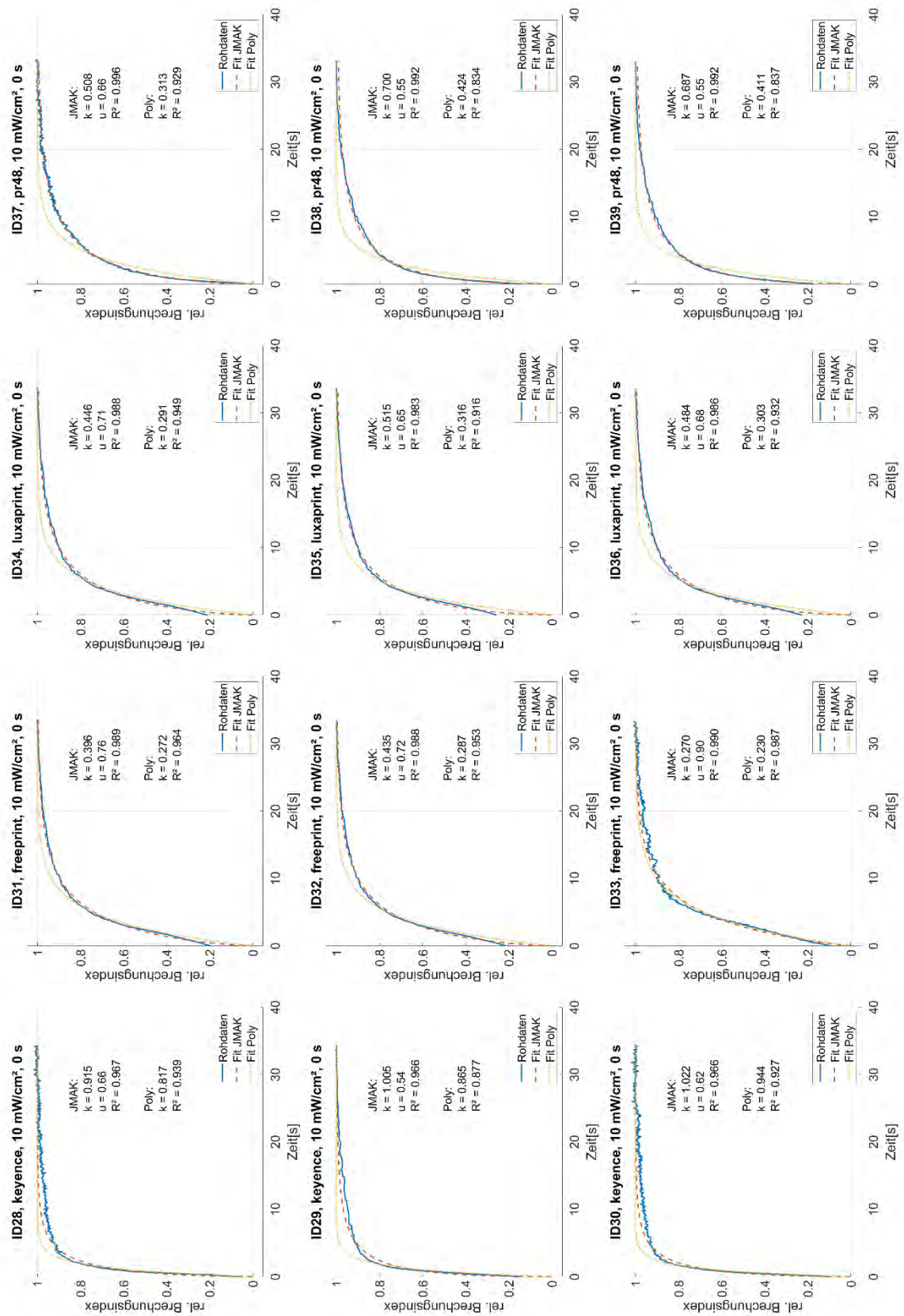


Abbildung 0-9: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 10 mW/cm²

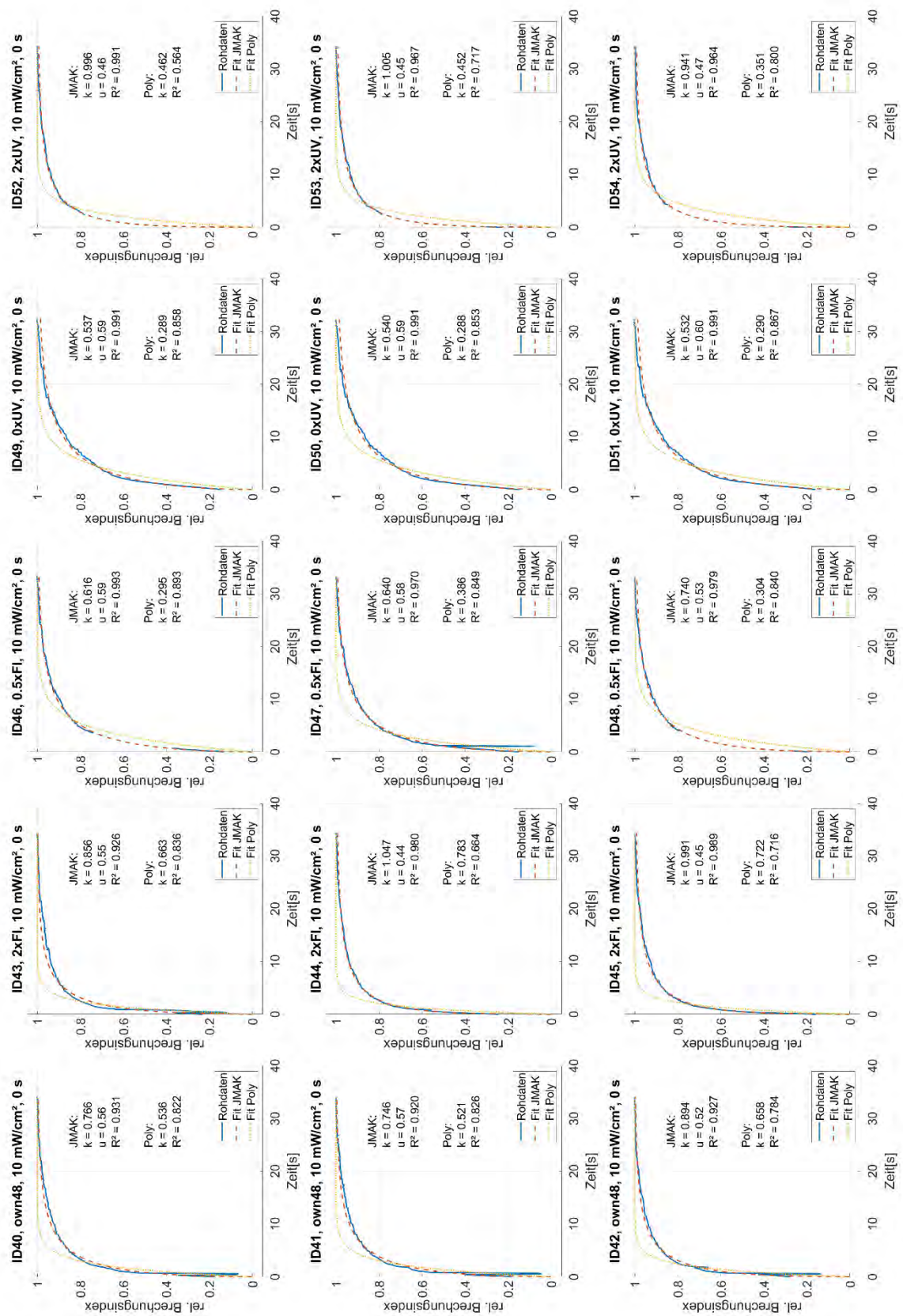


Abbildung 0-10: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 10 mW/cm²

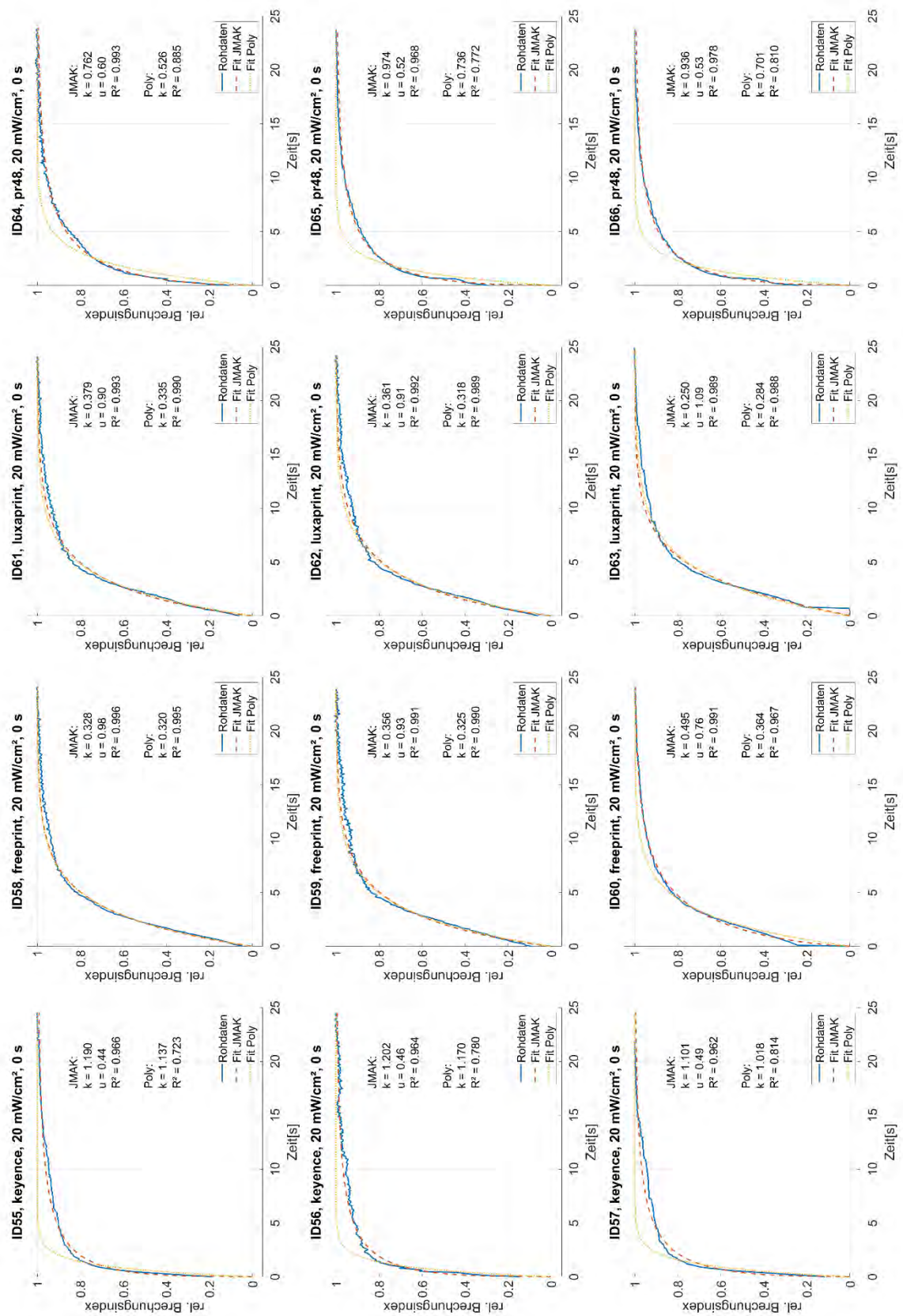


Abbildung 0-11: Kinetik-Fit für kommerzielle Harze bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 20 mW/cm²

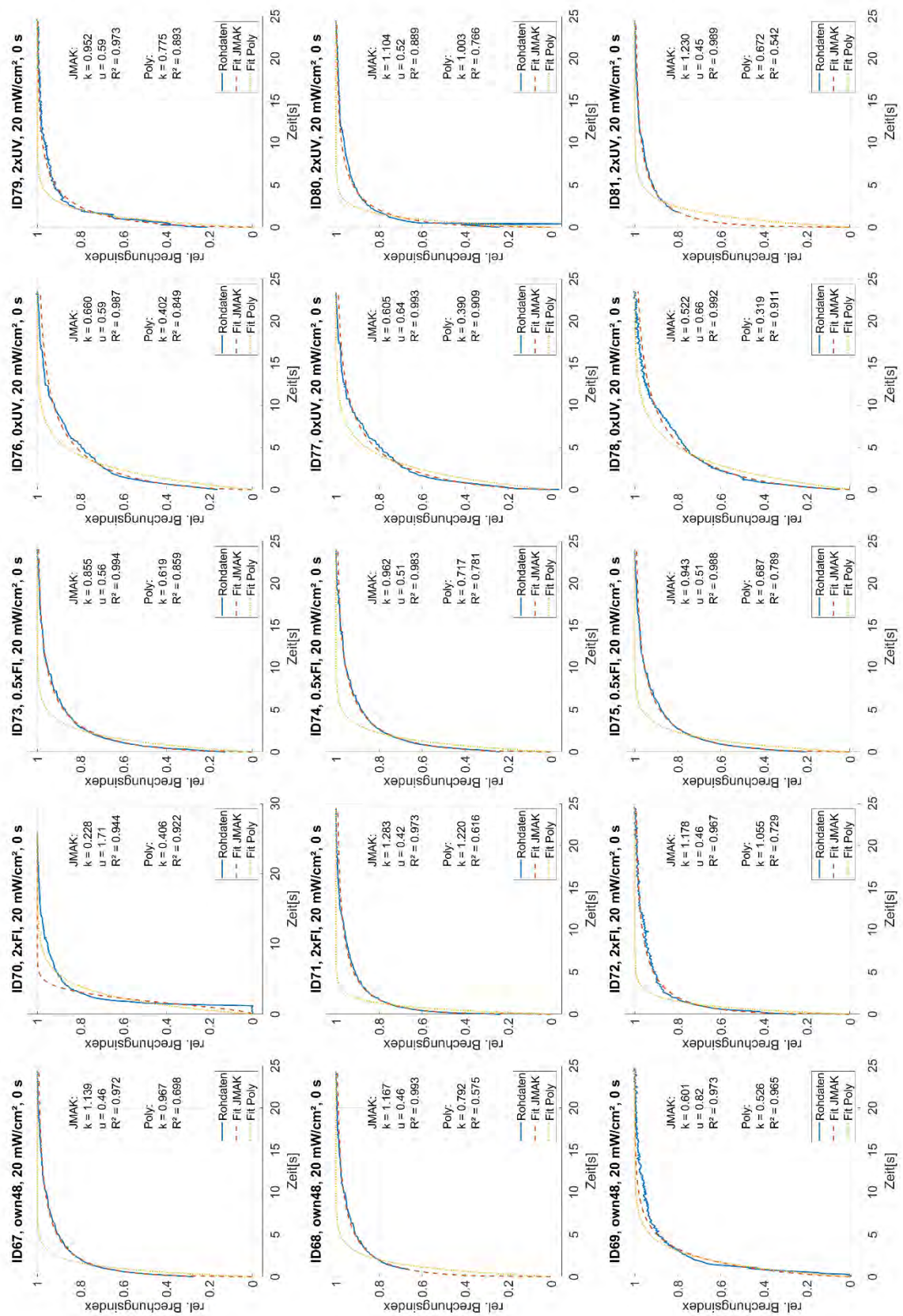


Abbildung 0-12: Kinetik-Fit für selbstgemischte Harzvarianten bei Dauerbestrahlung (Intervall „0 s“) bei 20 mW/cm²

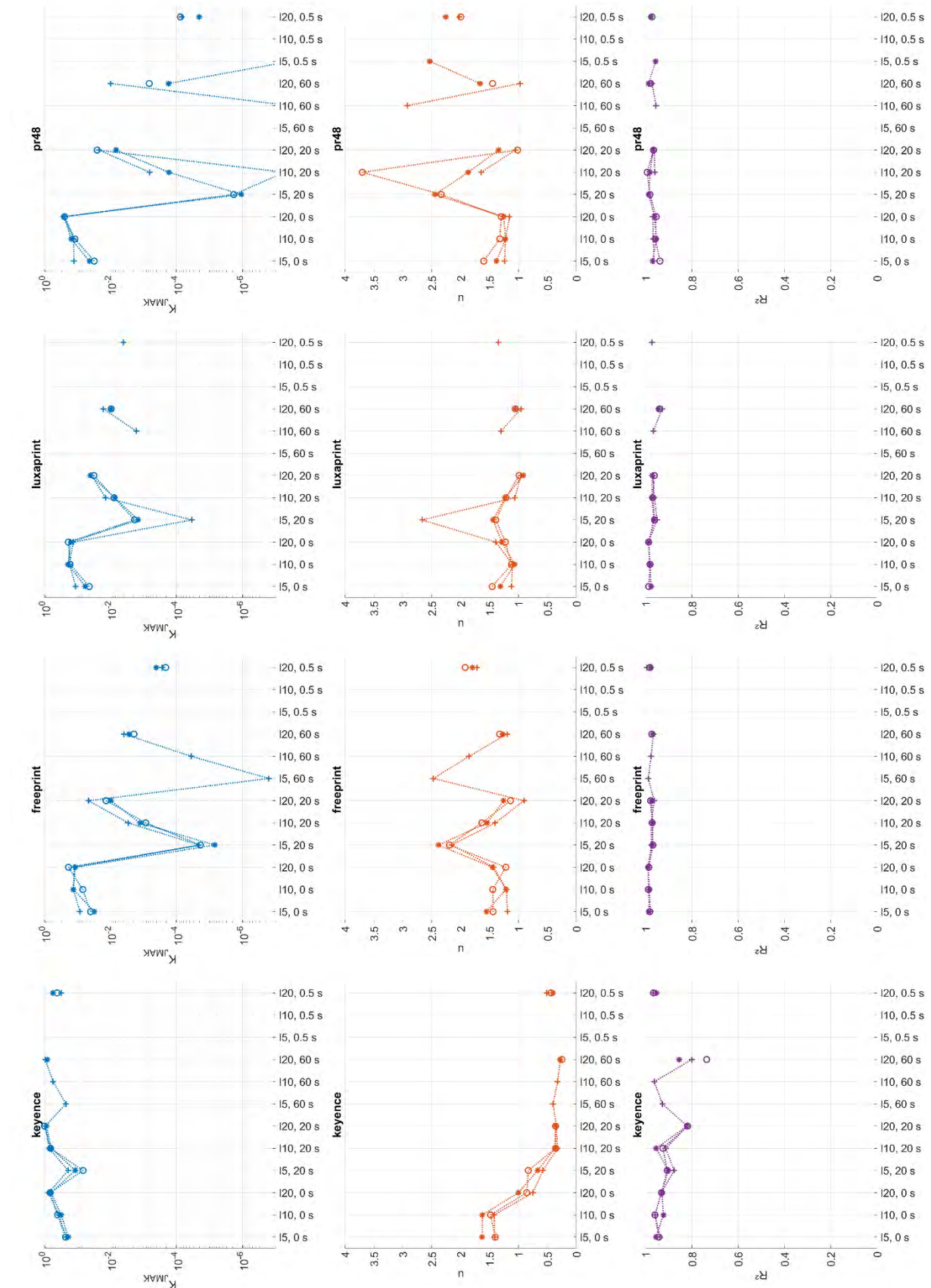


Abbildung 0-13: Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung  $u$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die kommerziellen Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Harz.

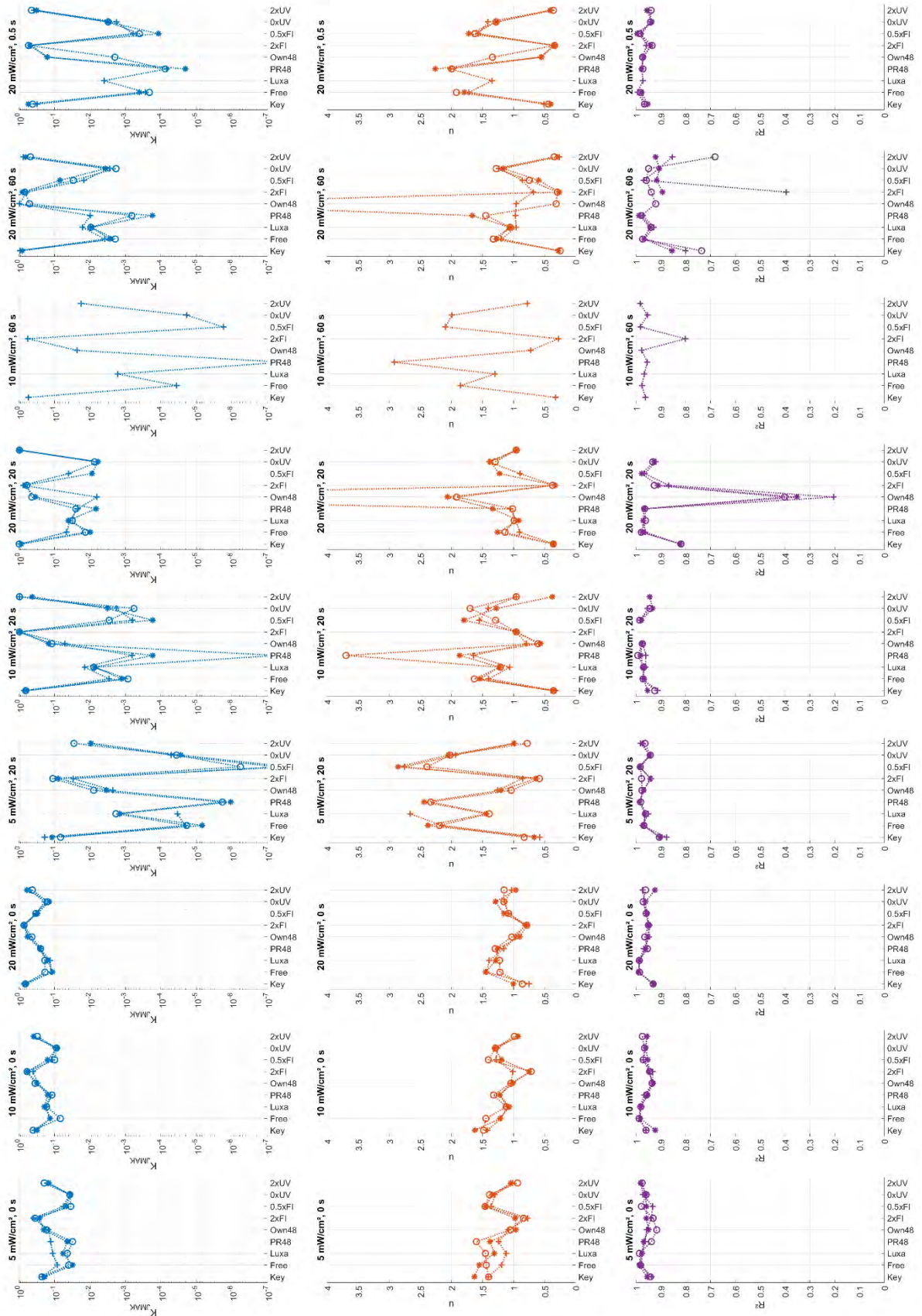


Abbildung 0-14: Übersicht über die Fit-Parameter Kinetikkonstante  $K_{JMAK}$ , Reaktionsordnung  $u$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für alle Harze für das JMAK-Modell über jeweils die gesamte Brechungsindexentwicklung aufgeteilt nach Bestrahlungsparameter.

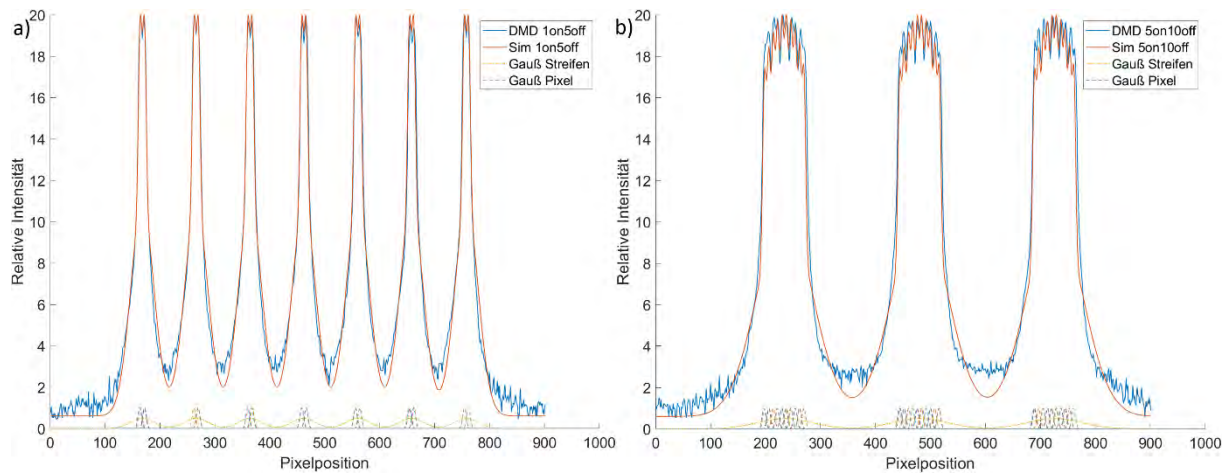


Abbildung 0-15: Nachbildung der Intensitätsverteilung für die Masken „1on5off“ (a) und „5on10off“ (b) durch Überlagerung mehrerer Gaußkurven für die einzelnen Pixel und das Übersprechen der Streifen.

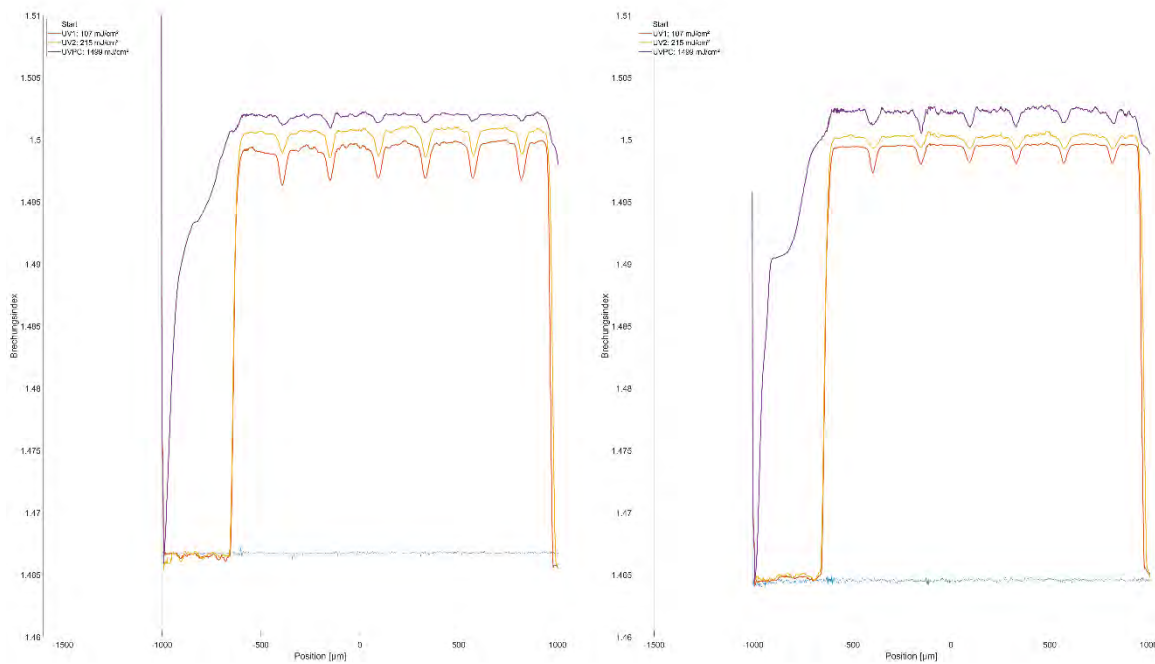


Abbildung 0-16: Vergleich der örtlichen Brechungsindexverteilungen mit hoher Übereinstimmung bei Aushärtung mit der Maske „5on1off“ für die Auswertemethoden Fresnel-Fit (a) und neuronales Netz (b) anhand Daten aus dem SFRIM-Aufbau. (Nachverfolgung: 3a72FFVsNN, Glättung 3)

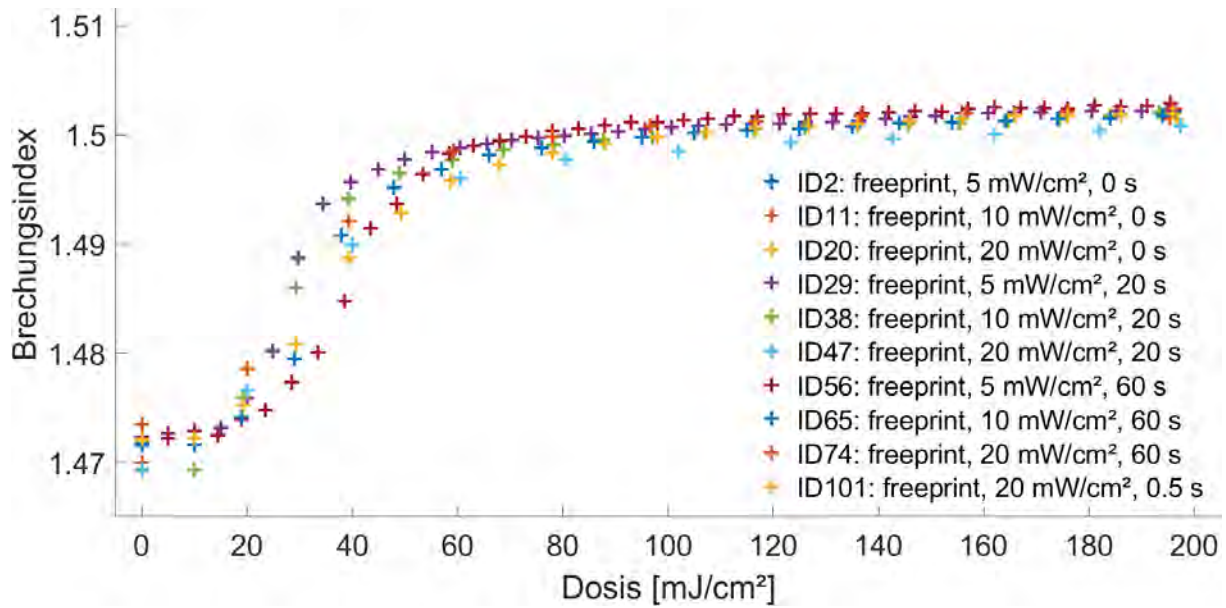


Abbildung 0-17: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für das Harz Detax freeprint über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums.

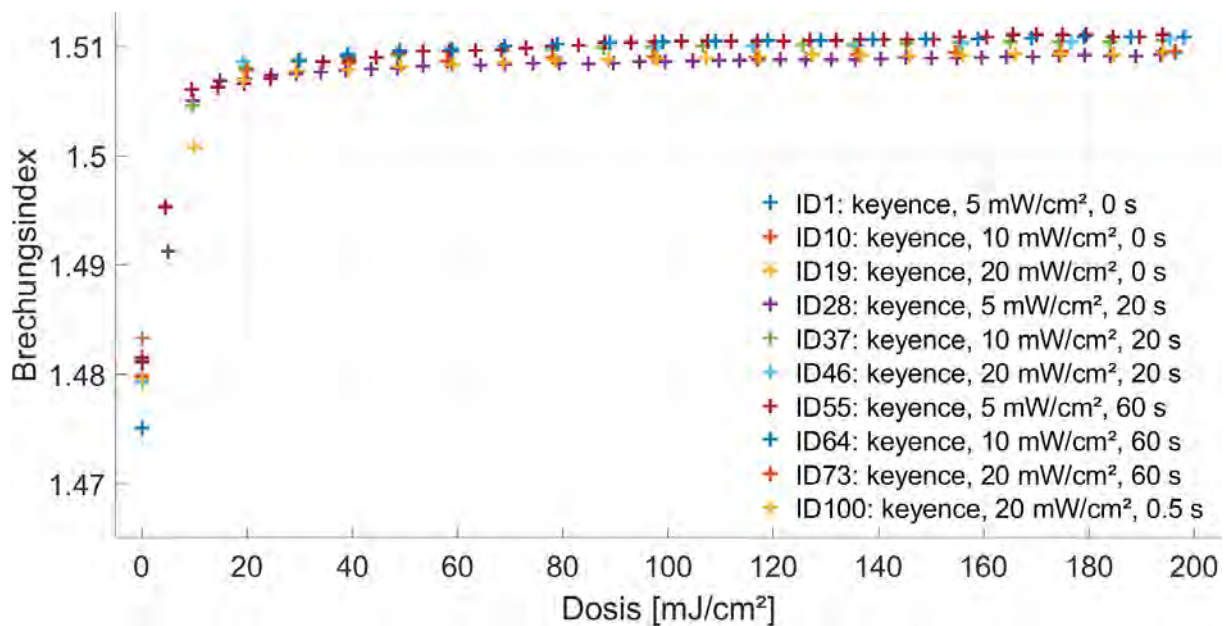


Abbildung 0-18: Vergleich der Brechungsindexentwicklung für das Harz Keyence AR-M2 über alle Bestrahlungsparameter hinweg auf die Dosis basierend auf den Brechungsindexwerten kurz vor Beginn der nächsten Aushärtung, d.h. so nahe es geht am „eingeschwungenen Zustand“ bzw. bestmöglich an der Schranke des jeweiligen beschränkten Wachstums.

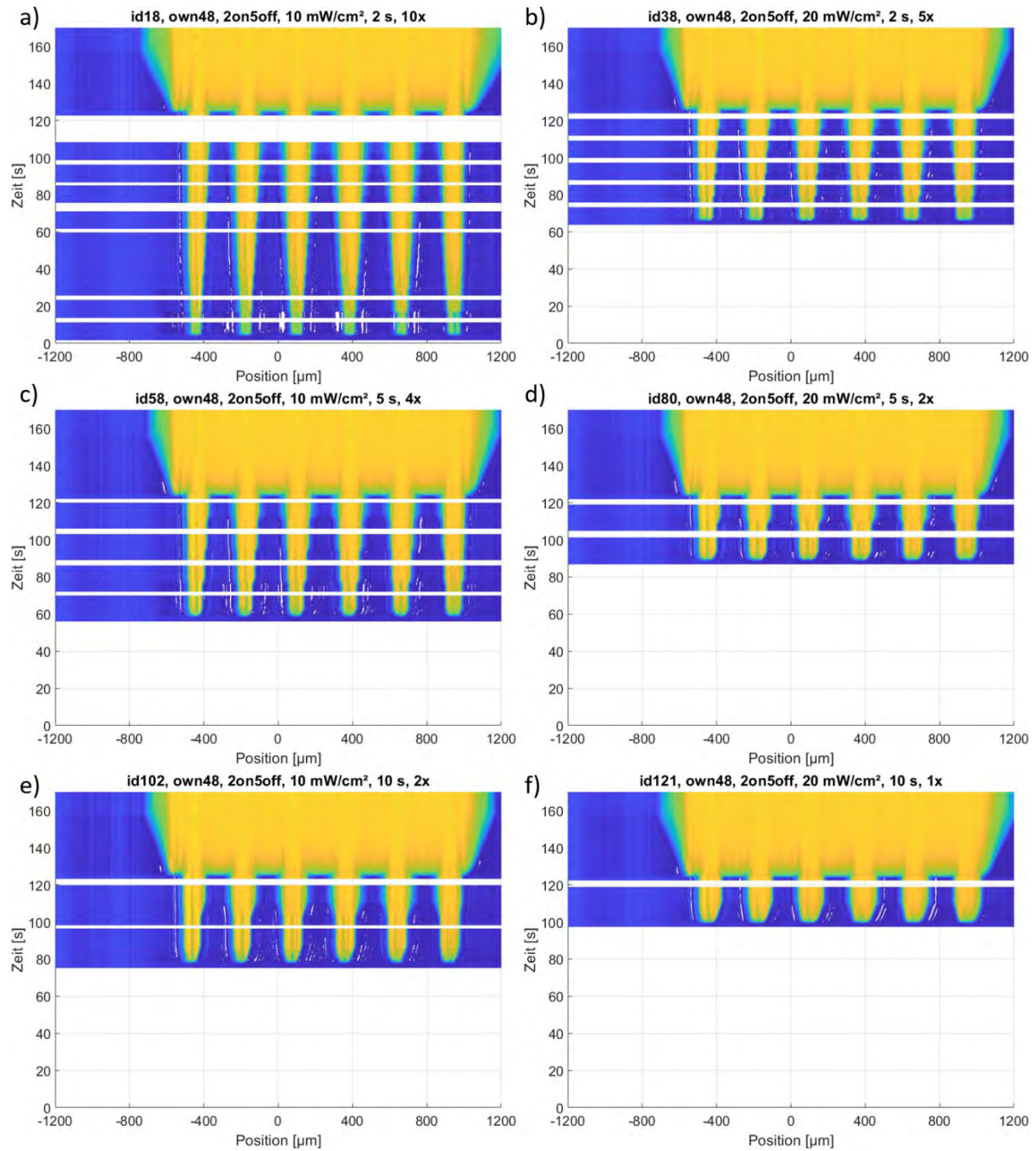


Abbildung 0-19: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit der Maske „2on5off“ bei 10 mW/cm<sup>2</sup> (a, c, e) bzw. 20 mW/cm<sup>2</sup> (b, d, f) für 2 s (a, b), 5 s (c, d) oder 10 s (e, f) Einzelbelichtungszeit.

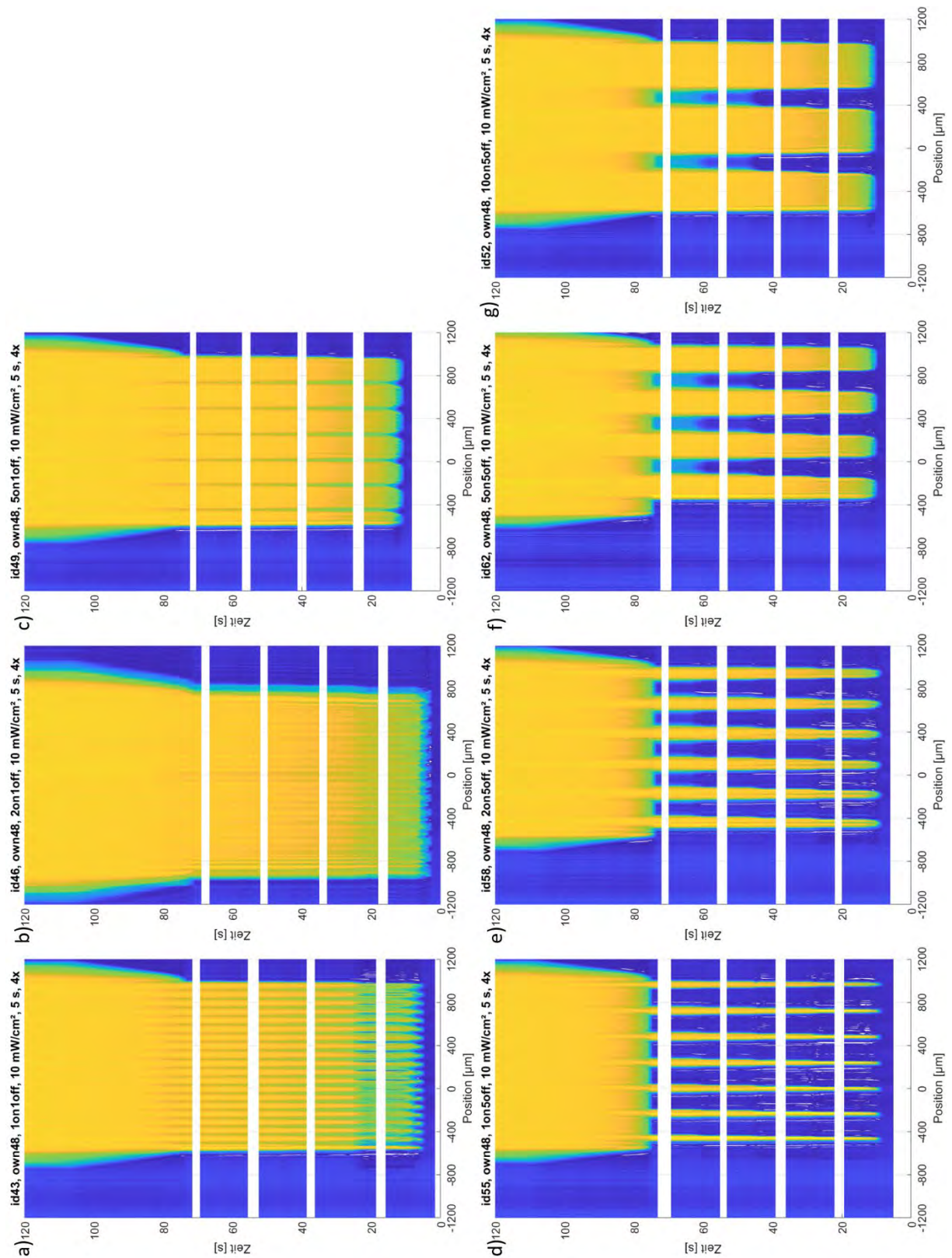


Abbildung 0-20: Zeitlich und örtlich aufgelöste Brechungsindexverteilung bei strukturierter Bestrahlung von Own48 mit den Masken „1on1off“ (a), „2on1off“ (b), „5on1off“ (c), „1on5off“ (d), „2on5off“ (e), „5on5off“ (f), „10on5off“ (e) mit 10 mW/cm<sup>2</sup> und 5 s Einzelbelichtungszeit.

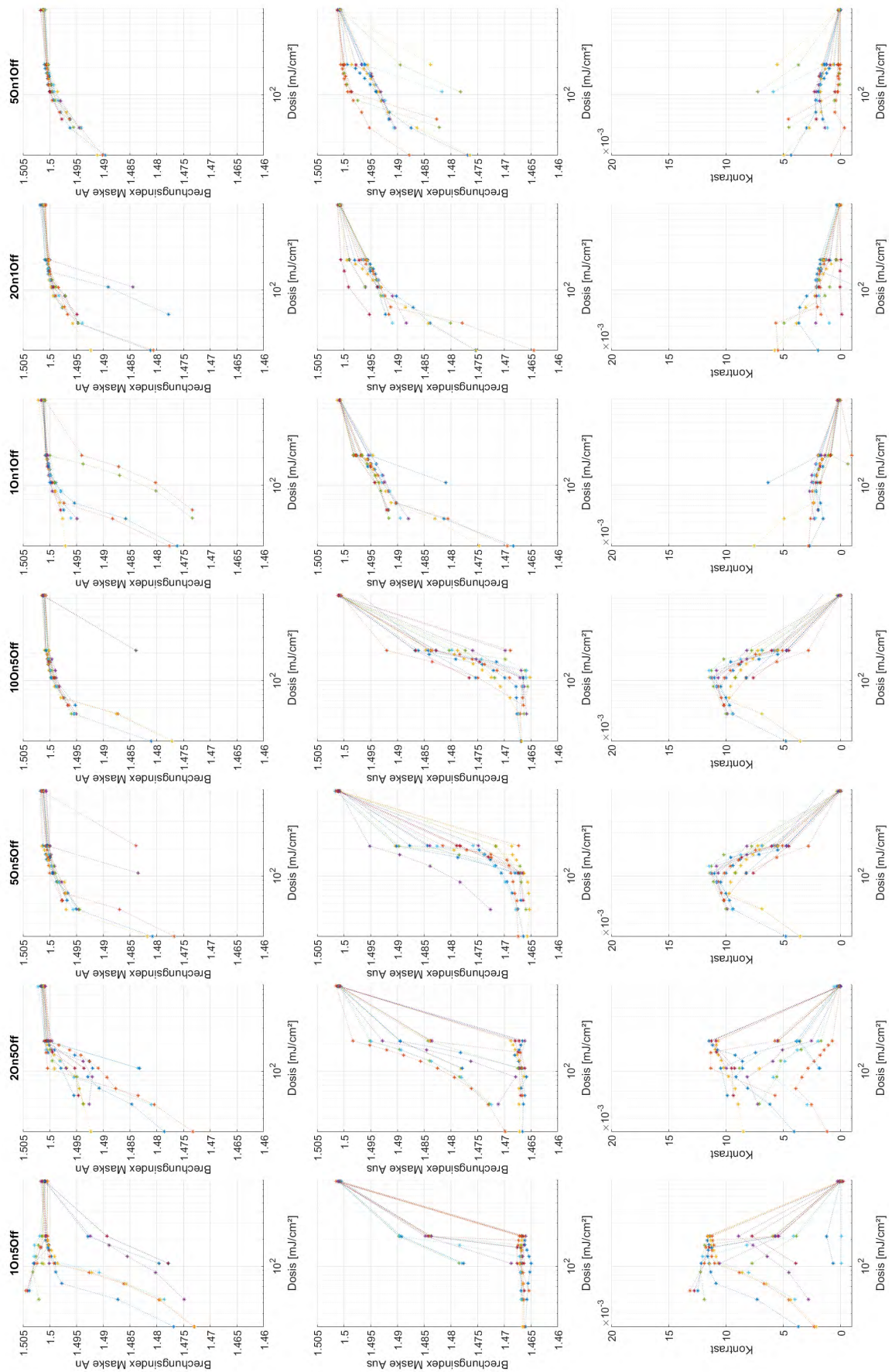


Abbildung 0-21: Dosisbezogene Brechungsindexentwicklung der bestrahlten („Maske An“) als auch nicht bestrahlten („Maske Aus“) Bereiche mit zugehöriger Kontrastberechnung für die einzelnen Masken.

## Anhang

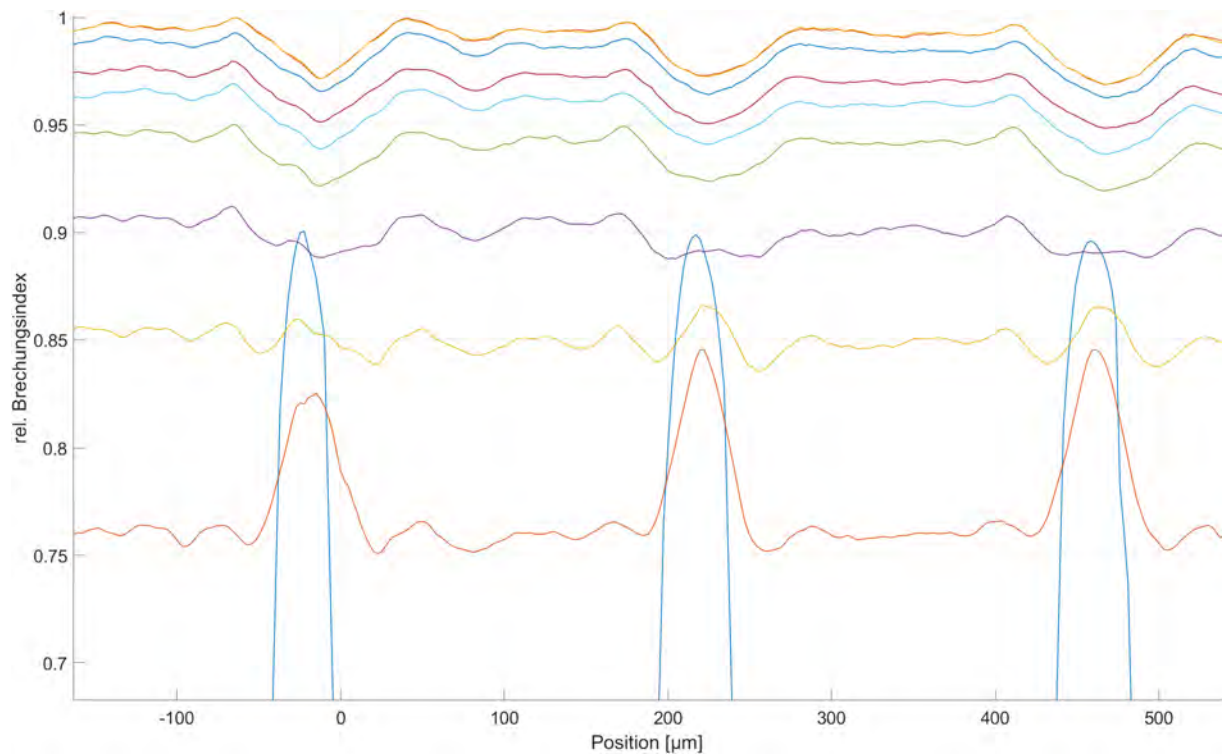


Abbildung 0-22: Überlagerung signifikanter Brechungsindexprofile während der Nachhärtung von Own48 für die Maske „1on5off“

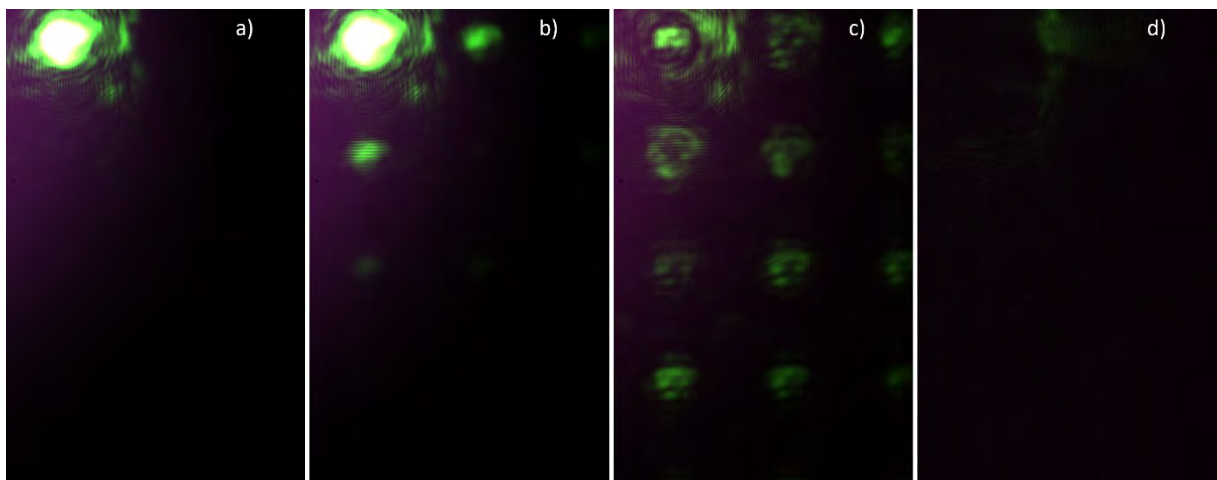


Abbildung 0-23: Beugungsbetrachtung bei flächiger Aushärtung nach 0,5 s (a), 0,8 s (b), 1 s (c) und 1,5 s (d) nach Beginn der Bestrahlung. Die scharfe Pixelabbildung der UV-Maske erzeugt kurzzeitig ein regelmäßiges Punktemuster in zwei Richtungen (b, c).

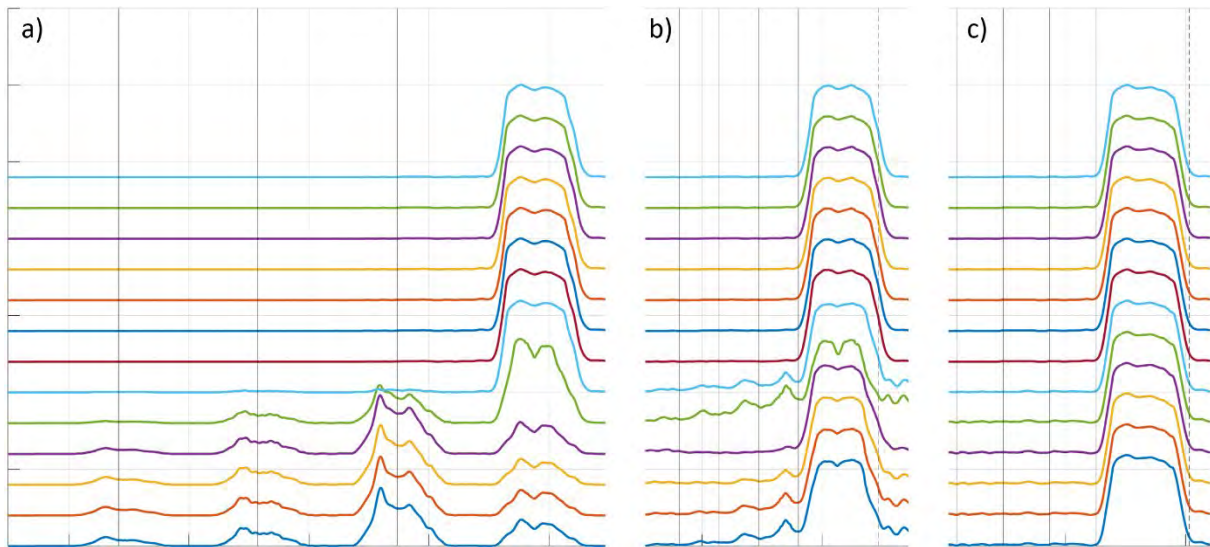


Abbildung 0-24: Vergleich der zeitlichen Abfolge von Intensitätsprofilen zur Beugungsanalyse mit unterschiedlich ausgeprägten Maxima höherer Ordnung. a) zeigt deutliche Nebenmaxima, die zu den senkrechten Strichen, die die Erwartung für die Maske zeigen, passen; b) Maxima sichtbar, jedoch nicht an erwarteter Stelle; c) keine Maxima neben Hauptmaximum sichtbar.

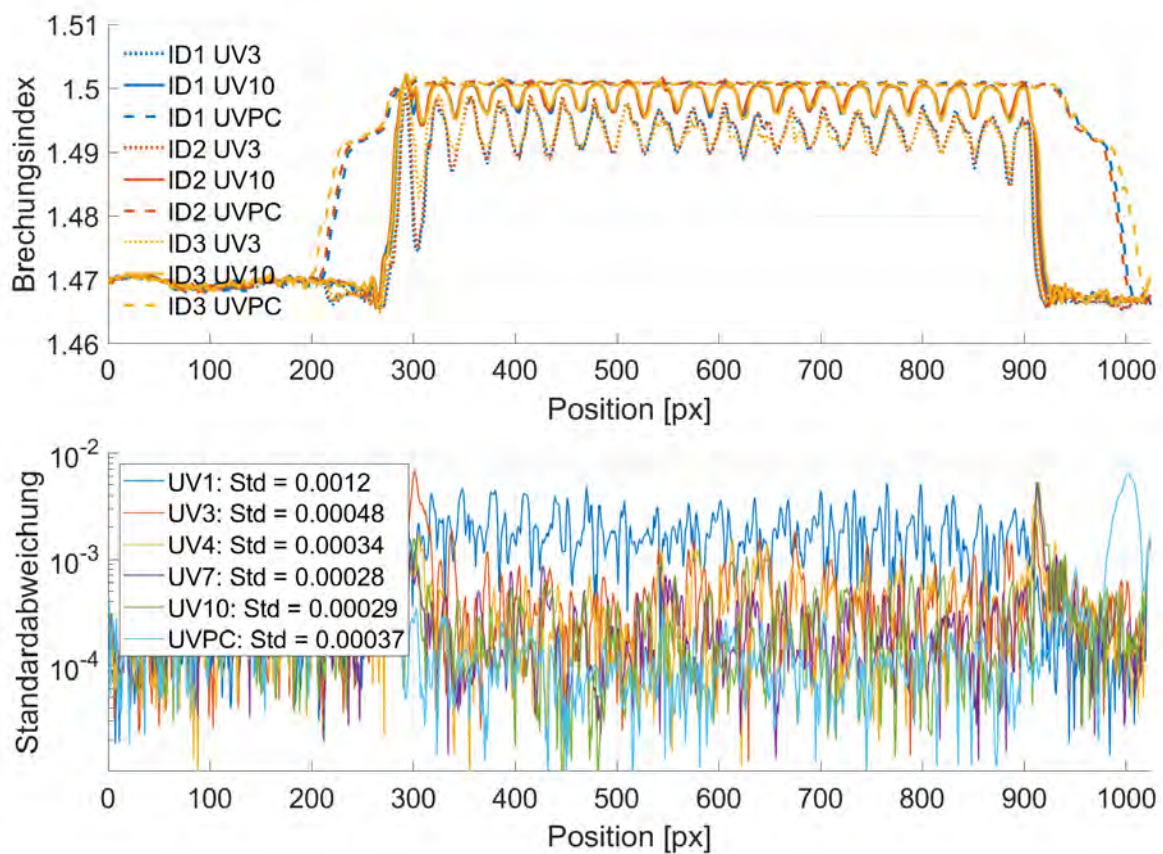


Abbildung 0-25: Wiederholbarkeit einer LineSFRIM-Messung (Maske 1on1off,  $10 \text{ mW/cm}^2$ , 2 s Einzelbelichtungszeit, 10 Zyklen) für mehrere Bestrahlungszyklen. Visueller Vergleich der Brechungsindexprofile (a) und Standardabweichung zwischen den einzelnen Kurven (b). (Nachverfolgung: Mod3b1-2-3NN)

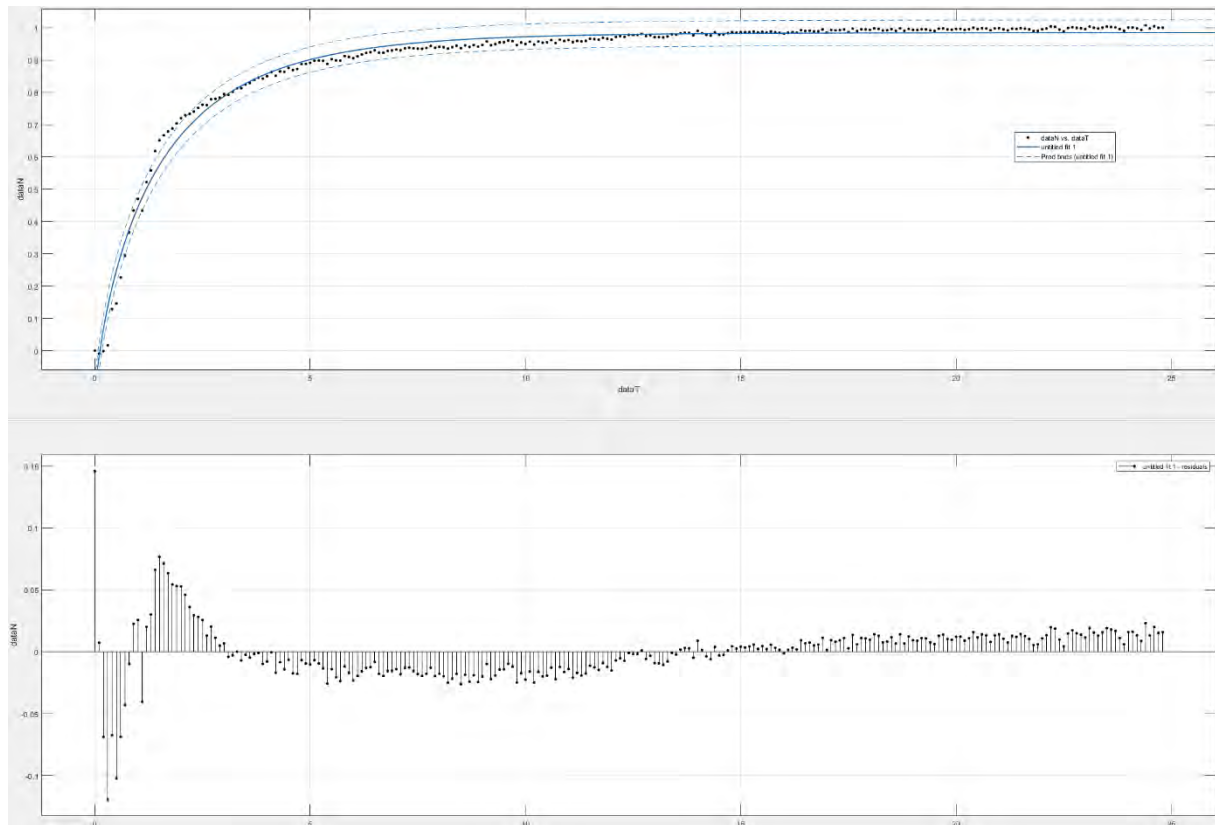


Abbildung 0-26: Residuenplot für den JMAK-Fit für die Brechungsindexentwicklung (dataN) über Zeit (dataT). Oben ist der Fit im Vergleich zu den Datenpunkten zu sehen und unten die relativen Abweichungen der Datenpunkte von der Fitkurve (ID69).