

DISS. ETH NO. 25689

**MULTISCALE EFFECTS OF PHOTOCHEMICAL  
SHRINKAGE IN DIRECT LASER WRITING**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANTON BAUHOFER

Master of Science, ETH Zurich

born on 09.09.1988

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dennis Kochmann

Prof. Dr. Chiara Daraio

Prof. Dr. André Studart

2019

# Abstract

Material shrinkage commonly occurs in additive manufacturing during the phase transition of the printed material from liquid to solid. A sequential phase change, as present in three-dimensional (3D) printing, can cause incompatible residual strains in the material that lead to deformations and residual stresses in fabricated parts. These, usually undesired, effects are present in most 3D printing processes and can cause significant losses in structural integrity.

In this thesis, the effects of photochemical shrinkage in Direct Laser Writing (DLW), a microscale 3D printing technology that utilizes two-photon polymerization, are investigated. The shrinkage that occurs in laser written lines during solidification of the material is experimentally characterized. Based on the shrinkage measurements, a semi-empirical finite element model is introduced to capture the interaction of distinct lines and determine the resulting deformations in laser written sheets. The simulation results are used to train a neural network that predicts sheet deformations in dependence of the underlying laser trajectories. Considering the complete fabrication process, the effective forces that are present during sample development and rinsing are identified and measured. An analytical model to determine the resulting bending behavior in multi-layer laser written sheets is derived and applied to demonstrate how photochemical shrinkage can be utilized for creating shape-morphing structures. Such structures that change their shape in response to external stimuli unfold new possibilities for more efficient and versatile production of 3D objects.

The experimental characterization of the material behavior, given in this thesis, reveals the thresholds of four polymerization regimes and facilitates the determination of photochemical shrinkages for a parameter space of common fabrication conditions. Based on these observations, an analytical expression for the cross-sections of distinct lines is derived and experimentally validated. The fabrication of lines in distances below the diffraction limit of the system is demonstrated by exploiting the material behavior near regions that are dominated by the Schwarzschild effect.

A method is provided to predict the overall deformations and stresses in laser written sheets. A dynamic finite element model is developed that takes the results of the presented experimental studies as inputs to determine the deformations and polymerization interactions along laser written trajectories. An artificial feedforward neural network is implemented to classify writing trajectories in terms of the expected part integrity. Since the developed framework is applicable to other materials and potentially other printing processes, the developed framework implies prospective applications for distortion prediction and damage prevention in miscellaneous 3D printing systems.

It is shown that photochemical shrinkage in DLW can be utilized to create structures with locally controllable residual stresses that enable programmable, self-bending behavior in fabricated parts. To demonstrate this concept, planar and 3D-structured sheets are pre-programmed to evolve into bio-inspired shapes (lotus flowers and shark skins). The fundamental mechanisms that determine the self-bending behavior are identified and measured with microscale experiments. It is found that the shape-transformations are dictated by residual stresses, adhesive forces and capillary actions. Measurements of these effects in micro-experiments determine the bending magnitudes and directions. An analytical model is introduced, to quantitatively predict the bending curvatures of fabricated sheets. The proposed method enables simple fabrication of objects with complex geometries and precisely controllable shape-morphing potential, while drastically reducing the required fabrication times for producing 3D, hierarchical microstructures over large areas ( $\sim \text{cm}^2$ ).

# Zusammenfassung

Materialschrumpfung tritt in der Additiven Fertigung häufig während dem Phasenübergang von flüssig zu fest im verarbeiteten Material auf. Eine fortlaufende Phasenumwandlung, wie sie im dreidimensionalen (3D) -Druck vorkommt, kann zu inkompatiblen Dehnungen im Material führen, welche Deformationen und Eigenspannungen in hergestellten Teilen hervorrufen. Diese meist ungewollten Effekte treten in vielen 3D-Druck Prozessen auf und können zu signifikanten Verlusten der strukturellen Integrität führen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von photochemischer Schrumpfung im Laserdirektschreiben, eine auf Zwei-Photonen Polymerisation basierende Mikro-3D-Druck Technologie, untersucht. Zunächst wird die, während der Materialverfestigung in lasergeschriebenen Linien auftretende, Schrumpfung experimentell charakterisiert. Basierend auf den Messergebnissen wird ein semiempirisches Finite-Elemente-Modell eingeführt, um die Interaktionen zwischen separat polymerisierten Linien zu erfassen und die resultierenden Deformationen in lasergeschriebenen Platten zu bestimmen. Mit Hilfe von Simulationsergebnissen wird ein künstliches neuronales Netzwerk trainiert, um die Plattendeformationen in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Lasertrajektorien zu ermitteln. Weiterhin werden die, während der Teilherstellung wirkenden, Kräfte unter Rücksichtnahme des gesamten Fabrikationsprozesses identifiziert und gemessen. Ein analytisches Modell wird hergeleitet, welches das resultierende Biegeverhalten von mehrschichtigen lasergeschriebenen Platten erfasst. Es wird aufgezeigt, wie photochemische

Schrumpfung genutzt werden kann, um formverändernde Strukturen herzustellen. Derartige Strukturen, die als Reaktion auf wechselnde Umgebungsbedingungen selbstständig ihre Form verändern, eröffnen neue Möglichkeiten für die effiziente und vielseitige Produktion von 3D-Objekten.

Die durchgeführte Charakterisierung des Materialverhaltens zeigt Grenzwerte für vier Polymerisationsbereiche auf und ermöglicht die Bestimmung der photochemischen Schrumpfung für Fabrikationsbedingungen innerhalb eines praxisrelevanten Parameterbereichs. Unter Rücksichtnahme der gemachten Beobachtungen wird ein analytischer Ausdruck für den Querschnitt von freistehenden Linien hergeleitet und experimentell validiert. Insbesondere wird das Materialverhalten im Bereich des Schwarzschild-Effektes untersucht und genutzt, um Linien in Abständen unterhalb der Auflösungsgrenze des Systems herzustellen.

Weiterhin wird eine Methode zur Ermittlung der Gesamtdeformationen und -spannungen in lasergeschriebenen Platten vorgestellt. Ein dynamisches Finite-Elemente-Modell wird eingeführt, welches die Deformationen und Polymerisationsinteraktionen in Lasertrajektorien, basierend auf den Ergebnissen der vorgehenden experimentellen Studien, erfasst. Ein künstliches feedforward-neuronales Netzwerk wird implementiert um Lasertrajektorien bezüglich der erwarteten Integrität der entsprechenden Teile zu klassifizieren. Da die entwickelte Rahmenstruktur potentiell auch auf andere Materialien und Druckprozesse angewandt werden kann, impliziert das Verfahren mögliche Anwendungen zur Verformungsprognose und Schadensvermeidung in vielseitigen 3D-Druck Systemen.

Photochemische Schrumpfung im Laserdirektschreiben kann zur Herstellung von Strukturen mit lokal kontrollierbaren Eigenspannungen genutzt werden, die programmierbares autonomes Biegen ermöglichen. Dieses Konzept wird anhand von planaren und 3D-strukturierten Platten demonstriert, welche sich selbstständig verformen und bio-inspirierte Gestalten (Lotusblumen und Haifischhäute) annehmen. Die zugrundeliegenden Mechanismen, welche das Biegeverhalten bestimmen, werden in Mikroexperimenten identifiziert und gemessen. Es wird beobachtet, dass die Formveränderungen durch Eigenspannungen, Adhäsionskräfte und Kapillarkräfte

bestimmt sind. Quantitative Messungen der Effekte ermöglichen die Ermittlung von Biegestärken und -richtungen. Ein analytisches Modell wird eingeführt, um die Krümmung von hergestellten Platten zu ermitteln. Die eingeführte Methode ermöglicht die einfache Herstellung von Objekten mit komplexen Geometrien und präzise kontrollierbarem Formänderungsverhalten, sowie eine drastische Reduktion der Herstellungszeiten für weitflächige ( $\sim \text{cm}^2$ ) und hierarchische 3D-Mikrostrukturen.