
ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 535.44

Н. Д. ВОРЗОВА, Ю. Э. БУРУНКОВА, В. Г. БУЛГАКОВА,
И. Ю. ДЕНИСЮК, Н. М. КАЛИНИНА

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

Исследован процесс формирования периодических структур в УФ-отверждаемых мономерных композициях при фотополимеризации с эффектом самоорганизации в субмикронном объеме методом лазерной интерференционной литографии. Установлена зависимость дифракционных характеристик полимерных периодических структур от состава композиции, условий экспонирования и постэкспозиционной обработки. Рассмотрены возможные механизмы самоорганизации в различных материалах.

Ключевые слова: УФ-отверждаемый материал, наноккомпозит, самоорганизация, периодическая структура, лазерная интерференционная литография, объемная микроструктура, дифракционная эффективность.

Введение. Метод лазерной интерференционной литографии позволяет получать полимерные структуры с востребованной в настоящее время субмикронной периодической конфигурацией — фотонные кристаллы. Имеется множество публикаций, в которых рассматриваются процессы получения фотонных кристаллов при использовании различных типов фоторезистов и фотополимеризующихся материалов при толщине слоев от сотен нанометров до единиц микрометров [1—3].

В настоящее время большой интерес проявляется к объемным структурам, получение которых стало возможным с появлением нового типа фоторезистов — негативного фоторезиста SU-8, позволяющего наносить слои толщиной в сотни микрометров [4, 5]. Однако необходимость нанесения слоя из раствора требует высокотемпературной обработки для удаления растворителя, так как остаточный растворитель существенно ухудшает качество структур. Эта проблема исключается при использовании УФ-отверждаемых материалов на основе композиций акриловых мономеров, которые позволяют наносить слои большой толщины без использования растворителя [6—8]. Эти материалы от традиционных фоторезистов отличают эффекты, обусловленные существенным повышением показателя преломления n при фотополимеризации.

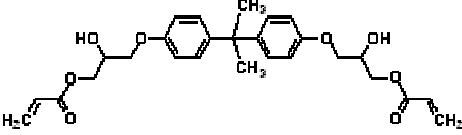
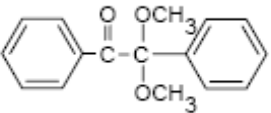
В предыдущих работах авторов рассмотрено применение таких материалов для получения микроструктур с высоким форматным отношением [9] методом глубокой литографии, получения микролинз методом полутонковой литографии [10], а также микроэлементов на торце оптоволокна [11]. Целью настоящей работы являлось исследование процессов структурообразования и роли эффектов самоорганизации при формировании полимерных периоди-

ческих структур в УФ-отверждаемых мономерных композициях и наномодифицированных акрилатах методом интерференционной литографии.

Методика эксперимента. Формирование полимерных периодических структур проводилось интерференционным методом с использованием схемы двулучевой интерференции. В качестве источника излучения использовался гелий-кадмиевый лазер с длиной волны 325 нм. Выбор такой длины волны определяется областью поглощения используемого инициатора фотополимеризации. В схеме обеспечены равенство оптических путей в плечах схемы, равенство значений интенсивности излучения в интерферирующих пучках, а также возможность изменения угла между интерферирующими пучками. При проведении экспериментов угол между пучками 2θ составлял 10° . В соответствии с условием Брэгга период структуры составляет 2 мкм. Такой период удобен для экспресс-оценки характеристик структур методом оптической микроскопии.

В качестве исследуемых материалов использовались УФ-отверждаемые композиции на основе акриловых мономеров, а также композиции, модифицированные введением неорганических наночастиц, разработанные авторами [6—8]. Компоненты композиций приведены в таблице.

Используемые компоненты мономерных композиций

Название	Производитель	n	Химическая формула	Сокращенное название
2-carboxyethyl acrylate	Aldrich	1,457	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	2carb
Bisphenol A glycerolate	Aldrich	1,557		Bis A
RSX 51027	UCB	1,585	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	RDX
Наночастицы	„Красный химик“	1,9	ZnO	ZnO
Наночастицы	Aldrich	1,46	SiO ₂	SiO ₂
Диметоксифенил-ацетофенон	Aldrich			Фото-инициатор

Мономерная композиция наносилась на стеклянную подложку и для исключения ингибирования реакции фотополимеризации кислородом, содержащимся в воздухе, защищалась пленкой полиэстера (коэффициент пропускания 0,55 на длине волны 325 нм). Толщина слоя определялась толщиной спайсеров и составляла 20 мкм. В результате фотополимеризации на стеклянной подложке формировалась периодическая структура. Неполимеризованный материал вымывался при обработке в изопропиловом спирте.

Изменяемыми параметрами эксперимента являлись состав УФ-отверждаемой композиции, условия экспонирования и постэкспозиционной обработки в изопропанолe.

Качество структур оценивалось с использованием микроскопа „Лабомед-3“ при увеличении до $1000\times$ (апертура объектива 0,85). Определялись также дифракционные характеристики полученных периодических структур. Измерялись дифракционная эффективность на длине волны 633 нм, определяемая отношением интенсивности излучения в первом порядке дифракции к интенсивности падающего излучения, и величина светорассеяния, определяемая отношением интенсивности ореола рассеяния к интенсивности падающего излучения. На длине волны 633 нм отсутствует поглощение полимерных слоев, поэтому было выбрано это значение.

Результаты. Методом лазерной интерференционной литографии с использованием УФ-отверждаемых мономерных композиций и нанокомпозитов были получены периодические структуры. На рис. 1 приведены фрагмент поверхности структуры (а) и фотография среза (б), полученные с использованием оптического микроскопа „Лабомед-3“ при увеличении $1000\times$ (состав композиции — BisA/2Carb 30/70, ZnO 10 %, длительность экспозиции 8 с, период — 2 мкм).

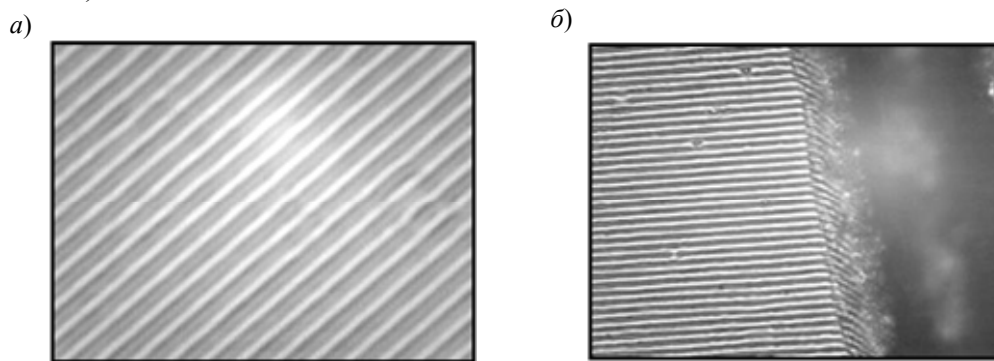


Рис. 1

Исследовалась возможность использования методов конфокальной микроскопии и оптической корреляционной томографии для оценки глубины структур. Однако вследствие использования объективов с большой апертурой не удалось определить глубину структур. Оценки, проведенные с использованием метода оптической микроскопии, установили наличие элементов структур при перефокусировке до 12 мкм.

На рис. 2 показаны экспозиционные характеристики для мономерных композиций (состав композиций: 1 — BisA/2Carb 30/70, 2 — RDX/2Carb 70/30, 3 — RDX/2Carb 90/10;

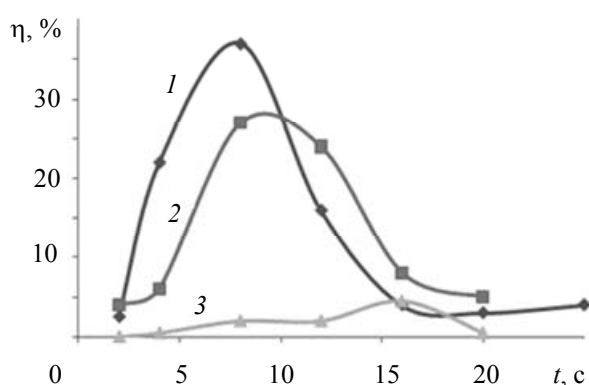


Рис. 2

η — дифракционная эффективность, t — длительность экспозиции). Неожиданным оказалось получение хороших дифракционных характеристик для композиций RDX/2Carb 70/30 и BisA/2Carb 30/70 с высокой текучестью, так как ранее при получении микроструктур методом глубокой литографии в композициях на основе RDX/2Carb лучшие результаты обеспечивали составы с процентным соотношением компонент 90/10, которые при комнатной температуре находятся в твердом состоянии ($T_{пл} = 38\text{ }^\circ\text{C}$), в результате пониженной

диффузии фоторадикалов. Полученные значения дифракционной эффективности могут определяться различными механизмами, в том числе, возможно, и механизмом самоорганизации в двухкомпонентных средах, определяемым фотостимулированным разделением и пе-

ремещением компонент фотополимеризующейся композиции [12]. Модуляция показателя преломления определяется разницей показателей преломления компонент композиции (см. таблицу).

Возможность разделения компонент подтверждается экспериментально при исследовании дифракционных характеристик структур после экспонирования и после обработки в изопропиловом спирте. На рис. 3 приведена зависимость дифракционной эффективности (*a*) и светорассеяния *i* (*б*) структур после экспонирования (1) и после обработки (2) от длительности экспозиции (состав композиции — RDX/2Carb 70/30). Идентичность кривых дифракционной эффективности до и после обработки свидетельствует о том, что процесс обработки практически не влияет на модуляцию показателя преломления (но несколько увеличивает светорассеяние). После обработки остается модуляция, полученная в результате экспонирования и определяемая предполагаемым разделением компонент.

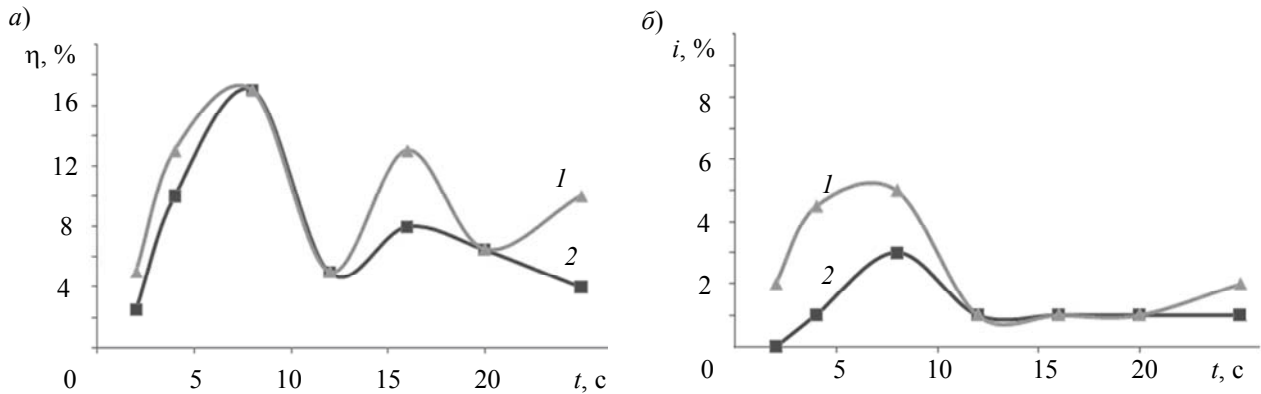


Рис. 3

Особый интерес представляло исследование наномодифицированных УФ-отверждаемых мономерных композиций, которые успешно использовались для получения микроструктур с высоким форматным отношением [13]. Исследовались нанокompозиты на основе BisA/2Carb с процентным соотношением компонент 30/70 и 50/50. В композицию вводились неорганические наночастицы ZnO в различных количествах, а также наночастицы SiO₂. Результаты исследования дифракционных характеристик нанокompозитов приведены на рис. 4 (состав композиций: BisA/2Carb 30/70 (1, 2, 3) с концентрацией ZnO 6 % (1), 10 % (2) и 12 % (3); BisA/2Carb 30/70 с концентрацией SiO₂ 8 % (4), BisA/2Carb 50/50 ZnO 10 %).

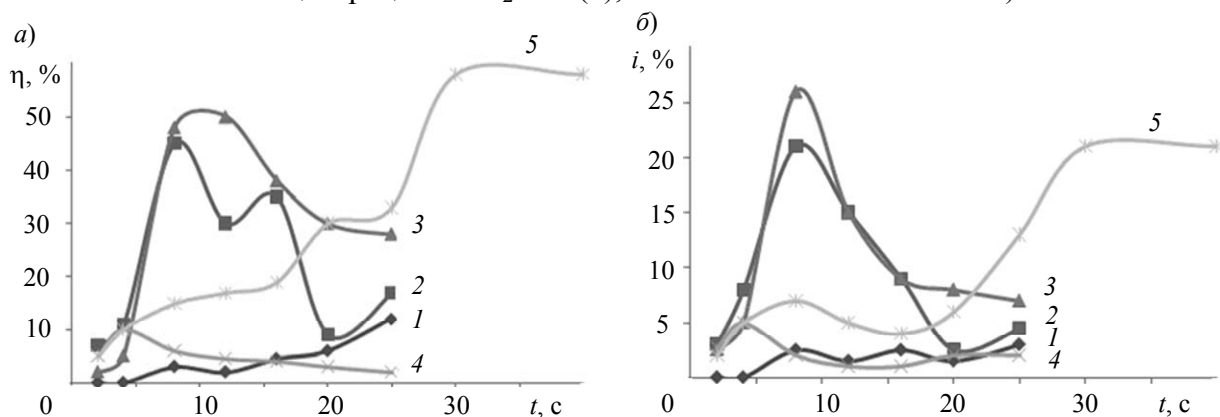


Рис. 4

Видно, что введение наночастиц ZnO в композицию приводит к значительному увеличению дифракционной эффективности (см. рис. 3). Наблюдается также увеличение дифракционной эффективности при увеличении концентрации наночастиц, однако возрастает и светорассеяние. Заметна тенденция уменьшения светорассеяния при увеличении экспозиции. Композиции с наночастицами SiO₂ обеспечивают наименьшее светорассеяние, но при меньших значениях дифракционной эффективности. Большой интерес представляет результат,

полученный для композиции BisA/2Carb с увеличенным до 50 % содержанием компоненты BisA, имеющей наибольшую вязкость. Для структур получены наибольшие значения дифракционной эффективности — 60 %.

Наблюдаемое повышение дифракционной эффективности структур при введении наночастиц и увеличении их концентрации можно связать с возможными эффектами самоорганизации при перемещении наночастиц. Например, в работе [14] рассмотрено фотоиндуцированное перемещение наночастиц при записи решетки в подобном нанокompозите. Перераспределение наночастиц обусловлено их дрейфом из области полимеризации в неполимеризованные области. Введенные наночастицы могут усиливать процессы разделения компонент, увеличивая массовую долю перемещаемого вещества.

Для материалов, рассмотренных в [14], наблюдалось повышение дифракционной эффективности при увеличении концентрации наночастиц. Для нанокompозитов, исследуемых в настоящей работе, также существует оптимальная концентрация наночастиц, определяющая, по-видимому, оптимальное значение модуляции показателя преломления. Возможно, с фотоиндуцированным разделением фаз в процессе фотополимеризации связаны вид кривых дифракционной эффективности, а также наибольшие значения дифракционной эффективности и наличие участка насыщения для композиции BisA/2Carb 50/50.

Заключение. Методом лазерной интерференционной литографии в УФ-отверждаемых акрилатах и нанокompозитах получены субмикронные периодические структуры. Определены дифракционные характеристики полученных структур и установлены возможные механизмы их формирования. Подтверждена возможность эффектов самоорганизации в наномодифицированных акрилатах, выявлена их связь с концентрацией наномодификатора.

Работа выполнена при проведении НИР по ГК П570 от 5 августа 2009 г. в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mao W. D., Liang G. Q., Pu Y. Y., Wang H. Z. Complicated three-dimensional photonic crystals fabricated by holographic lithography // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91, N 261 911. P. 1—3.
2. Yang Y.-L., Hsu C.-C., Chang T.-L., Kuo L.-S., Chen P.-H. Study on wetting properties of periodical nanopatterns by a combinative technique of photolithography and laser interference lithography // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256, N 3683—3687. P. 1—3.
3. Ramanan V., Nelson E., Brzezinski A., Braun P. V., Wiltzius P. Three dimensional silicon-air photonic crystals with controlled defects using interference lithography // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, N 173 304. P. 1—3.
4. Shen X. X., Yu X. Q., Yang X. L., Cai L. Z., Wang Y. R., Dong G. Y., Meng X. F., Xu X. F. Fabrication of periodic microstructures by holographic photopolymerization with a low-power continuous-wave laser of 532 nm // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2006. Vol. 8. P. 672—676.
5. Kondo T., Juodkazis S., Mizeikis V., Matsuo S., Mizawa H. Fabrication of three-dimensional periodic microstructures in photoresist SU-8 by phase-controlled holographic lithography // New J. of Physics. 2006. Vol. 8. P. 250.
6. Смирнова Т. В., Бурункова Ю. Э., Денисюк И. Ю. Измерение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // Оптич. журн. 2006. Т. 73, № 5. С. 57—61.
7. Бурункова Ю. Э., Семьина С. А., Капорский Л. Н., Левичев В. В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптич. журн. 2008. Т. 75, № 10. С. 54—57.
8. Todd R. W., Denisyuk I. Yu., Burunkova Ju. E. Filled polymers with high nanoparticles concentration – synthesis, optical and rheological proprieties // J. of Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 116. P. 1857—1866.
9. Denisyuk I. Yu., Fokina M. I., Vorzobova N. D., Burunkova Yu. E., Bulgakova V.G. Microelements with high aspect ratio prepared by self-focusing of the light at UV-curing // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 497. P. 228—235.

10. Фокина М. И., Денисюк И. Ю. Формирование решеток микролинз методом дозированной фотополимеризации УФ-отверждаемых оптических композитов // Оптич. журн. 2006. № 11. С. 90—96.
11. Fokina M. I., Kaporskiy L. N., Denisyuk I. Yu. Nature of Microelements Self Writing in Fiber Tips in UV-Curable Composites // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 497. P. 236—240.
12. Gleeson M. R., Sheridan J. T. A review of the modelling of free-radical photopolymerization in the formation of holographic gratings // J. Opt. A: Pure Appl. 2009. N 024 008. P. 1—12.
13. Денисюк И. Ю., Бурункова Ю. Э., Фокина М. И., Ворзобова Н. Д., Булгакова В. Г. Формирование микроструктур с высоким форматным отношением в результате самофокусировки света в фотополимерном нанокompозите // Оптич. журн. 2008. Т. 75, № 10. С. 59—65.
14. Yasuo Tomita and Naoaki Suzuki. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers // Opt. Lett. 2005. Vol. 30, N 8. P. 839—841.

Сведения об авторах

- Надежда Дмитриевна Ворзобова** — канд. техн. наук, доцент; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем; E-mail: vorzobova@mail.ifmo.ru
- Юлия Эдуардовна Бурункова** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем
- Вера Геннадьевна Булгакова** — аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем; E-mail: vera-bulgakova@yandex.ru
- Игорь Юрьевич Денисюк** — д-р физ.-мат. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем; E-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru
- Нина Михайловна Калинина** — студентка; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем

Рекомендована кафедрой
оптики квантово-размерных систем

Поступила в редакцию
30.06.10 г.