

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР В ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ И ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЛИТОГРАФИИ

Н.Д. Ворзובה, В.Г.Булгакова, И.Ю.Денисюк, Ю.Э.Бурункова, А.И.Москаленко,
И.М.Павловец

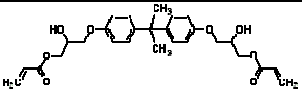
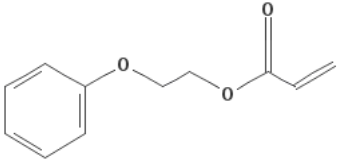
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия
vorzobova@mail.ifmo.ru

Исследованы процессы получения периодических структур в фотоотверждаемых материалах на основе акриловых мономеров интерференционным методом и объемных полимерных элементов методом голографической литографии. Рассмотрены возможные механизмы формирования структур и факторы, определяющие их дифракционные и размерные характеристики.

Возрастающий интерес к методам и технологиям получения полимерных элементов, востребованных в различных областях науки и техники (электроника, связь, медицина, приборостроение) определяет требования к материалам для их реализации. Особенностью данной работы является ориентация на фотоотверждаемые материалы (разрабатываемые на кафедре ОКРС НИУ ИТМО), имеющие ряд преимуществ, по сравнению с используемыми материалами, связанных со специфическими процессами, в материалах, определяющими характеристики элементов, а также возможностью управления их свойствами. Рассмотрены процессы получения элементов востребованной периодической и трехмерной конфигурации на основе на основе фотоотверждаемых композиций акриловых мономеров и нанокompозитов.

Исследованы процессы формирования периодических структур в фотоотверждаемых композициях интерференционным методом с использованием схемы двухлучевой интерференции. Компоненты исследованных композиций приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Компоненты мономерных композиций

Наименование	Производитель	Показатель преломления	Химическая формула
Мономеры			
2-carboxyethyl acrylate (2Carb)	Aldrich, № 552348	1.457	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Bisphenol A glycerolate (BisA)	Aldrich, № 41,116-7	1.557	
2-Phenoxyethyl acrylate (PEA)	Aldrich, №408336	1,518	
Наночастицы			
ZnO (20 nm)	Красный химик	1,9	

Фотоинициаторы			
2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone	Aldrich		
Bis(.eta.5-2,4-cyclopentadien-1-yl) bis[2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl]titanium (Irgacure 784)	Ciba		

С использованием бинарных и трехкомпонентных композиций на основе приведенных компонент получены периодические структуры с периодом 0.8, 2 и 6 мкм. Примеры структур приведены на рисунке 1.

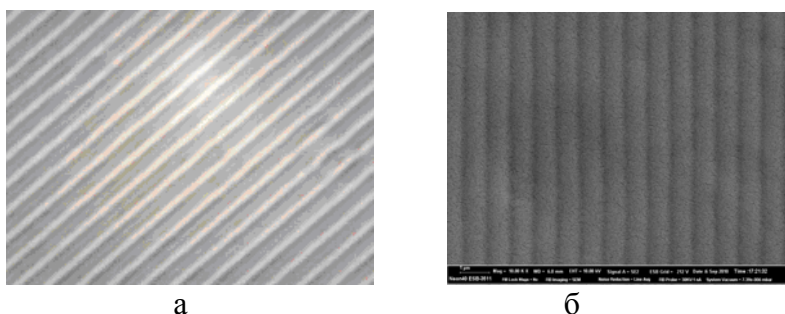


Рис. 1 Одномерные периодические структуры. Период 2 мкм (а) и 0.8 мкм (б)

Определены дифракционные характеристики периодических структур. В таблице 2 приведены значения дифракционной эффективности (после экспонирования) для структур полученных на мономерной композиции и нанокомпозитах при записи на длинах волн 325 и 442 нм для толщины слоя 20 мкм.

Таблица 2- Дифракционная эффективность периодических структур.

№	Композиция	$\lambda_{\text{зап}}$ нм	d мкм	ДЭ _{max} %
---	------------	------------------------------	----------	---------------------

1	BisA/2Carb 30/70, In II 0.5%	325	0.85 2.0	1.5 8
2	BisA/2Carb 30/70, ZnO 10%, In II 0.5%	325	0.85 2.0	6 16
3	BisA/2Carb 30/70, ZnO 12%, In II 0.5%	325	0.85 2.0	14 20
4	BisA/2Carb/PEA 25/55/20, ZnO 10%, In II 0.5%	325	0.85 2.0	13 60
5	BisA/2Carb/PEA 25/55/20, ZnO 10%, Irgacure 784 0.5%	442	1.2 2.5	16 65

Видно, что введение наночастиц в мономерную композицию и увеличение их концентрации приводит к увеличению дифракционной эффективности, что связано с увеличением показателя преломления (табл. 1). Лучшие результаты получены для трехкомпонентной композиции. Определена динамика изменения дифракционной эффективности в процессе записи, выявлено наличие нескольких максимумов (рис. 2).

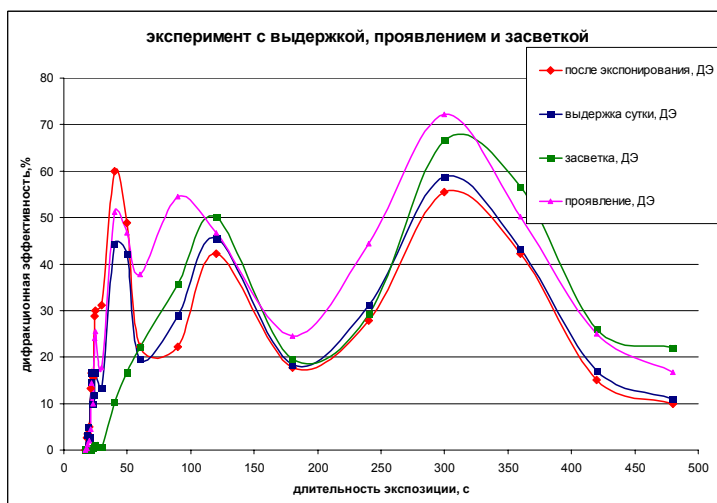


Рис. 2 Зависимость дифракционной эффективности от экспозиции для нанокompозита BisA/2Carb/PEA 25/55/20, ZnO 10%. Длина волны 325 нм, период структур 2 мкм, толщина слоя 20 мкм.

Характер изменения дифракционной эффективности связан с механизмами формирования структур. На начальном этапе структуры образуются в результате фотополимеризации в области максимумов интенсивности, а модуляция показателя преломления определяется относительно неполимеризованного материала. Наличие неполимеризованного материала при малых длительностях экспонирования подтверждается экспериментами с последующей засветкой структур равномерным УФ излучением (рис.2), а также вымыванием неполимеризованного материала. Микрофотография структуры, полученная с использованием микроскопа «Лабомед 3» (после вымывания неотвержденного материала в изопропанол) приведена на рисунке 3а.

При увеличении длительности экспозиции проявляется механизм диффузии наночастиц из освещенных областей в неосвещенные. Получено экспериментальное подтверждение данного механизма. На рисунке 3б приведена микрофотография структуры, полученная методом атомно-силовой микроскопии. В промежутках между элементами видна структура из наночастиц ZnO.

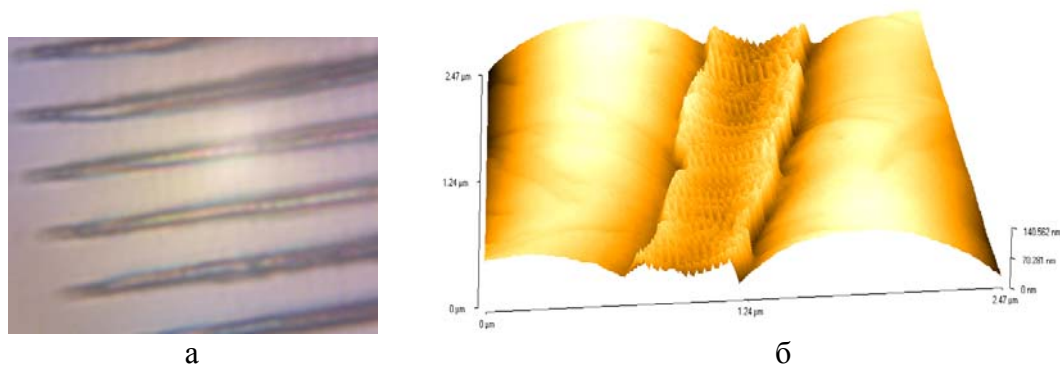


Рис. 3 Микрофотографии структур.

Результаты, приведенные выше, относятся к записи одномерных структур. Проведены также эксперименты по получению двумерных структур при наложенной последовательной записи одномерных структур (рис. 4 а, б). При второй экспозиции образец поворачивался на 90° вокруг оси, перпендикулярной поверхности образца. Лучшие результаты получены при экспозиции, соответствующей начальному этапу формирования структуры, что может быть связано с наличием остаточного неполимеризованного материала. Отсутствие поглощения в записанных структурах определяет возможность формирования двумерных структур при сложении нескольких одномерных структур. На рисунке 4в приведена картина дифракции на скрещенной структуре при сложении двух одномерных структур.

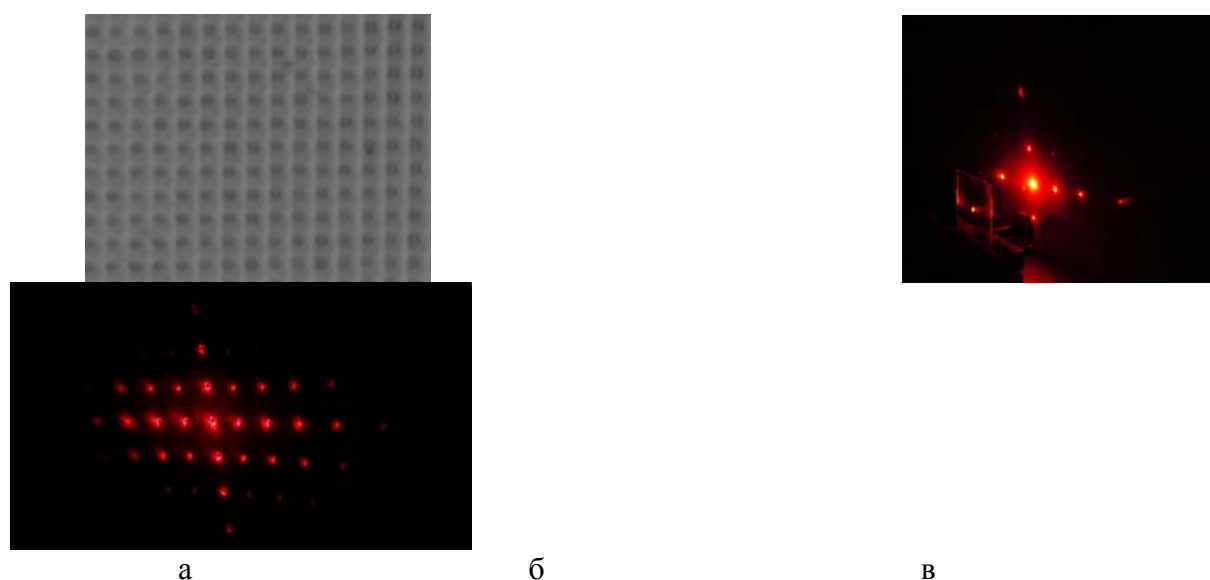


Рис. 4 Двумерная периодическая структура (а) и картины дифракции (б, в)

Исследована возможность получения трехмерных полимерных элементов при проекции трехмерного голографического изображения в объем фотоотверждаемого материала. Определены оптимальные схемы голографической проекции. Предложены

и реализованы принципы ограничения глубины отверждения: использование фотоотверждаемого материала с малым градиентом зависимости высоты отвержденного слоя от экспозиции; экспонирование при ингибирующем влиянии кислорода; увеличение поглощения в фотоотверждаемом слое. На рисунке 5 приведены фотографии проектируемого изображения и полимерных элементов.

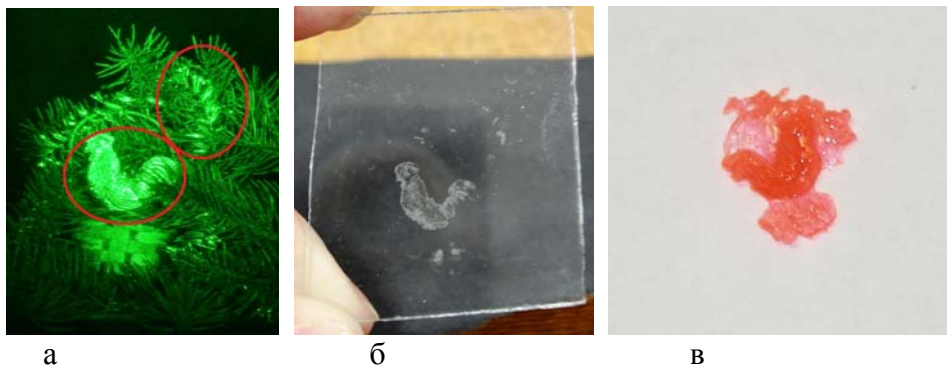


Рис. 5. Вид восстановленного изображения и трехмерных полимерных элементов (б, в)

Предлагаемый метод имеет преимущества по сравнению с методами стереолитографии (основанными на поточечном формировании трехмерных элементов лазерным пучком), определяемые существенным уменьшением трудоемкости процесса и может быть рекомендован для получения полимерных элементов трехмерной конфигурации.

Таким образом, определены требования к материалам и условия получения полимерных структур периодической и трехмерной конфигурации.