

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ САМОФОКУСИРОВКИ СВЕТА В ФОТОПОЛИМЕРНОМ НАНОКОМПОЗИТЕ

© 2008 г. **И. Ю. Денисюк**, доктор физ.-мат. наук; **Ю. Э. Бурункова**; **М. И. Фокина**; **Н. Д. Ворзобова**, канд. техн. наук; **В. Г. Булгакова**

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт Петербург

E-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru, mari2506@rambler.ru

Приведены результаты исследований процесса формирования микроструктур в УФ-отверждаемых мономерных композитах. Исследованы основные эффекты, определяющие параметры формируемых структур: самофокусировка света в материале с положительным знаком изменения показателя преломления при фотополимеризации, усадка при полимеризации, скорость диффузии фоторадикалов. Определены условия получения микроструктур с форматным отношением до 1:50.

Коды OCIS: 160.4670, 160.5470.

Поступила в редакцию 13.05.2008.

Обзор известных методов получения высоких структур

Методы формирования микроэлементов и микроструктур представляют интерес для различных направлений науки и техники. Полимерные микроструктуры в настоящее время являются основой технологии получения интегрально-оптических микросхем, элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС) и микрооптоэлектромеханических систем (МОЭМС), микродатчиков, биочипов. В настоящее время микрорельефные структуры получают методами литографии. Существующие технологии литографии позволяют создавать преимущественно тонкие планарные структуры. Перспективным направлением литографии является получение объемных микроструктур [1, 2]. Современный уровень исследований в данном направлении характеризуется поиском возможных форм и конфигураций микроструктур, уменьшением характеристического размера элементов, увеличением форматного отношения (отношения высоты элемента к его ширине).

Одним из возможных методов получения таких элементов является контактный метод, основанный на экспонировании позитивного или негативного фоторезиста при наложении амплитудной маски.

Реализация этого метода для получения высоких структур (например, высотой 300 мкм–1 мм, шириной 5–50 мкм) сталкивается с рядом непреодолимых препятствий.

1. Все полимерные слои, нанесенные из раствора, содержат некоторое количество растворителя. При увеличении толщины слоя содержание остаточного растворителя увеличивается, так что максимальная толщина слоя полимера, нанесенного методом полива из раствора, составляет 20–50 мкм.

Это не позволяет применять для данной цели традиционные полимерные фоторезисты, поскольку нанесение толстых, более 20–50 мкм толщиной слоев приводит к сохранению заметных количеств растворителя в высохшем слое.

2. При проекции изображения на поверхность фоторезиста (или при контактном копировании) резкое изображение будет только на поверхности. При значительной толщине слоя, характерной для случая получения структур с высоким форматным отношением, будет наблюдаться значительная расфокусировка пучка в слое как за счет апертуры пучка, так и за счет его дифракции при применении фотошаблона. Поэтому, используя традиционную технику и фоторезисты, можно получить только структуры пирамидальной формы. Структуры с вертикальными боковыми поверхностями в этих условиях получить невозможно.

По указанным причинам зарубежные исследования высоких структур [1, 2] базируются на использовании специальных фоторезистов, например SU8, представляющих собой олигомеры с низкой молекулярной массой, нанесение которых возможно из раствора, причем при последующем нагревании происходит плавление и полное удаление растворителя. Однако даже при применении SU8 остается проблема получения толстых, более 200 мкм толщиной слоев, поскольку удаление растворителя из толстого слоя затруднено и приводит к получению рыхлой структуры. Кроме того, применение SU8 не решает проблему расфокусировки пучка (п. 2).

По вышеуказанным причинам мы исследовали способы получения высоких структур с применением процессов нанесения слоя, исключающих растворитель. Были использованы жидкие мономерные композиции, описанные в работах [3, 4]. Со-

став наносился не из раствора, как это обычно имеет место при нанесении полимерных пленок, а в виде капли жидкого вещества, нагретого до температуры 60 °С и помещенного между подложкой и фотошаблоном с последующей УФ полимеризацией. Отсутствие растворителей и полное превращение вещества в полимер приводило к устранению эффектов, связанных с выходом растворителей из структуры. Данный метод нанесения мономера и формирования структур был исследован нами в работе [5]. Была показана возможность получения структур на базе мономерных композиций, и получены структуры с высоким отношением высота/ширина и вертикальными боковыми поверхностями.

ми. В данной работе было продолжено исследование методов и материалов с целью получения структур высотой до 1 мм и отношением высота/ширина до 50:1, а также исследовались основные эффекты, определяющие их формирование.

Условия эксперимента

В экспериментах использовалась смесь мономеров моно- и диакрилатов, которая полимеризовалась под действием УФ излучения ($\lambda = 365$ нм), в соответствии со спектром поглощения введенного фотoinициатора (того же, что и в предыдущей нашей работе [5]). Использованные вещества приведены в табл. 1.

Таблица 1. Используемые УФ-отверждаемые мономеры и олигомеры

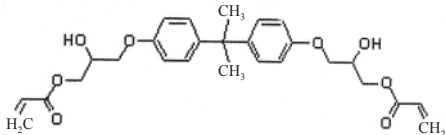
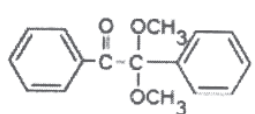
№	Название	Производитель	Показатель преломления	Химическая формула	Назначение
1	2-Carboxyethylacrylate	Aldrich, № 552348	1,4570	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Моноакрилат
2	2-Phenoxyethylacrylate	Aldrich, № 40,833-6	1,5180	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Моноакрилат
3	Bisphenol-A-glycerolate	Aldrich, № 41,116-7	1,557		Жидкий диакрилат
4	Trimethylolpropane-ethoxylate methyl ether diacrylate	Aldrich № 415871	1,46	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \end{array}$	Жидкий диакрилат
5	RDX 51027	USB	1,585	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O} \end{array}$	Твердый диакрилат
6	Наночастицы ZnO	Красный химик	1,9		
7	Наночастицы SiO ₂ 14 нм	Aldrich	1,46		
8	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	Aldrich			Фотоиницирующая система

Таблица 2. Состав композиций (объемные проценты)

№	Диакрилат		ПАВ		Загуститель		Агрегатное состояние*
	№ компонента по табл. 1	%	№ компонента по табл. 1	%	№ компонента по табл. 1	%	
1	4	60	1	40			жидкая
2	5	70	1	30			вязкая
3	5	90	1	10			твердая
4	3	30	1	67	6	3	твердая
5	3	30	1	67	7	3	твердая

* Агрегатное состояние при температуре экспонирования; твердые композиции плавятся при 30–50 °С.

На базе вышеуказанных веществ были составлены композиции, которые включали в себя диакрилат (для создания поперечных связей и повышения вязкости), моноакрилат № 1 (см. табл. 1) для обеспечения избирательной полимеризации, загуститель (наночастицы) и инициатор. Состав фотополимеризующихся композиций приведен в табл. 2. Инициатор вводился во все композиции в одинаковой концентрации 0,1%, поэтому в таблице не приведен.

В отвержденном состоянии полимер имеет хорошие оптические свойства (отсутствие окраски, возможность изменения показателя преломления в диапазоне 1,49–1,60 при изменении соотношения компонентов в композиции, незначительное светорассеяние), что позволяет использовать его как альтернативу стекла. Более подробно составы и их характеристики рассмотрены в работе [3].

Концентрация инициатора, введенного в композицию, выбиралась исходя из обеспечения незначительного поглощения света в полимеризованном слое. Так, в слое толщиной 500 мкм, обычном для данных экспериментов, поглощалось не более 20% падающего актиничного излучения $\lambda = 365$ нм.

Направленная фотополимеризация обеспечивалась благодаря использованию в составе композиции 10–20% акрилового мономера, имеющего кислотную группу (№ 1 в табл. 1).

Фотополимеризация происходит между двумя твердыми поверхностями – фотошаблона и стеклянной подложки. В результате взаимодействия кислотных групп 2-Carboxyethyl acrylate с ОН-группами на поверхности стекла энергетический порог понижен, а это приводит к тому, что полимеризация начинается у поверхности стекла с образованием поверхности раздела (полимер–жидкий мономер), которая по мере увеличения экспозиции движется от поверхности стекла к наружной поверхности слоя. На начальном этапе процесса (порядка 5 мин) в освещенных областях полимер твердый, а

в “темных” областях – жидкий. Если прекратить экспонирование и оставшийся жидким мономер смыть изопропиловым спиртом, полимеризованный слой останется только под светлыми областями фотошаблона.

Процесс получения микроэлементов и микроструктур состоял из трех этапов:

1 – изготовление амплитудного фотошаблона для контактного экспонирования,

2 – фотополимеризация композиции УФ излучением, прошедшим через фотошаблон,

3 – удаление неотвержденного материала при промывке в изопропиловом спирте.

Фотошаблоны изготавливались методом оптической проекции при уменьшении изображения исходного рисунка (трафарета), полученного методом компьютерной графики и печати на струйном принтере.

Для получения шаблонов использовалась высокочувствительная фотопленка Kodak EL Camera для фотошаблонов. Обработка проводилась в штатном проявителе AccuMax Rapid Access. С целью получения фотошаблонов с передачей тоновых градаций исследовалось влияние на характеристики фотопленки условий химико-фотографической обработки: концентрации рабочего раствора и длительности проявления.

Установлено, что для получения контрастных шаблонов может быть использована обработка в концентрированных растворах по штатной методике, а для получения тоновых шаблонов оптимальными являются процессы обработки в разбавленном проявителе (1:5–1:10) при длительности проявления 30 с–1 мин. Контрастные шаблоны использовались для получения высоких планарных структур, тоновые шаблоны – для получения микроэлементов со сложным профилем, выполненных по методу полутонной литографии [6].

Для исследования процессов светоотверждения использовалась лабораторная установка (рис. 1) с источником УФ излучения (ртутной лампой $\lambda = 365$ нм).

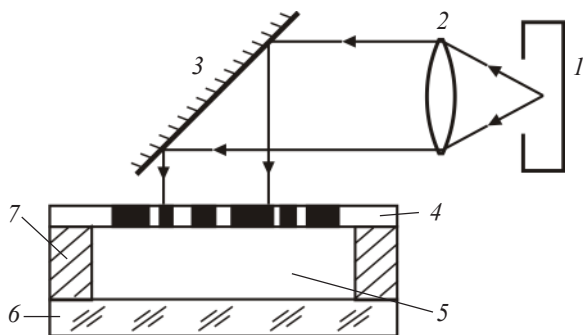


Рис. 1. Схема установки фотополимеризации. 1 – ртутная лампа, 2 – линза, 3 – зеркало, 4 – фотошаблон, 5 – светоотверждаемый материал, 6 – подложка, 7 – прокладки.

Ртутная лампа с кварцевым конденсором обеспечивала формирование параллельного пучка света, который направлялся на фотошаблон, наложенный на жидкий УФ-отверждаемый материал, нанесенный на стеклянную подложку. Толщина слоя композиции определялась толщиной прокладок, помещенных между фотошаблоном и стеклянной подложкой. Незаполимеризованный материал – мономер – удалялся после экспонирования промывкой в изопропиловом спирте в течение 10 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известны жидкие фотополимеризующиеся мономерные композиции [4]. Они успешно применяются при получении крупных изделий и пленок методом фотополимеризации в форме. В то же время практически нет исследований процессов фотополимеризации в микрообъеме, когда фотополиме-

ризация проходит в точке экспонирования, окруженной неполимеризованным жидким мономером.

Нами были выполнены эксперименты по экспонированию слоя жидкой мономерной композиции под фотошаблоном методом, приведенным в предыдущем разделе. При этом использовался фотошаблон, имеющий периодические прозрачные круглые отверстия, расстояние между которыми прогрессивно уменьшается (рис. 2а). При приближении отверстий друг к другу на расстояние, близкое их диаметру, между областями экспонирования начинают образовываться мостики (рис. 2б), в результате при дальнейшем сближении отдельные полимеризованные столбики сливаются в один полимеризованный элемент (композиция № 1, табл. 2). При проведении экспериментов с различными по составу композициями было обнаружено, что использование композиции, имеющей более высокую вязкость (композиция № 2, табл. 2), приводит к уменьшению и даже полному исчезновению вышеуказанного эффекта – в этом случае даже при максимальном сближении областей экспонирования мостики между ними не образуются и четко обозначены отдельные, близко расположенные столбики полимера (рис. 2в).

Дальнейшее увеличение вязкости композиции (табл. 2, композиции 3, 4, 5) приводит к все более и более четкой проработке деталей, даже если они расположены близко друг от друга.

Мы предполагаем, что данный эффект может иметь несколько вариантов объяснения, и приводим наиболее вероятный по нашему мнению вариант.

Как известно, реакция фотополимеризации ингибируется кислородом воздуха и для начала процесса фотополимеризации необходимо полное “выжигание” кислорода, растворенного в мономере. Под действием первых порций УФ излучения происходит взаимодействие кислорода с инициатором,

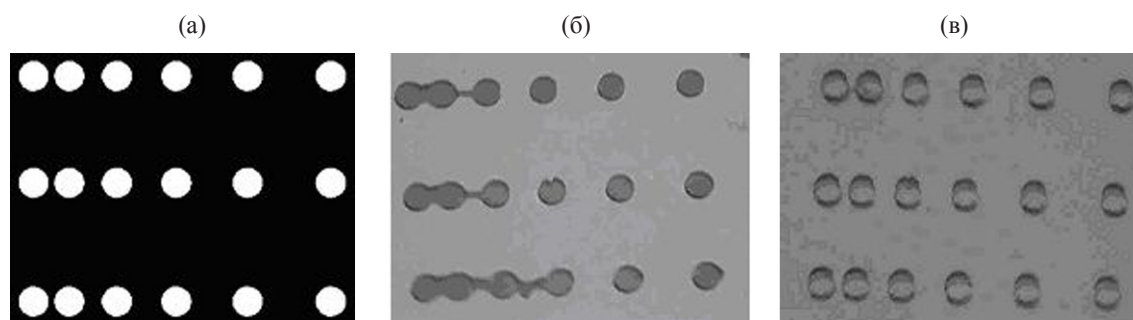


Рис. 2. Микроструктуры, полученные при экспонировании через фотошаблон. а – фотошаблон, б – композиция № 1 (табл. 2), в – композиция № 2 (табл. 2).

и только после этого возможна полимеризация. При уменьшении расстояния между областями экспонирования в прилегающих к ним областях кислород расходуется быстрее, что приводит к ускорению полимеризации, в том числе и в области малых экспозиций (образование мостиков под темными областями шаблона, рис. 2б).

Соответственно, уменьшение скорости диффузии кислорода возможно при повышении вязкости композиции (табл. 2, переход № 1–№ 3) или при ее загущении путем введения наночастиц (табл. 2, № 4, 5).

По этой причине для дальнейших экспериментов нами использовался состав № 3 или составы с введенным загустителем № 4 и 5. Несмотря на это минимальные зазоры между фотополимеризованными элементами лимитируются образованием мостиков и составляют около 30–50% от ширины элемента.

Второй эффект связан с самофокусировкой света в среде, показатель преломления которой увеличивается при фотополимеризации. Данный эффект мало изучен [7, 8]. В работах [5, 9] ранее наблюдался эффект самофокусировки при фотополимеризации мономерной композиции светом, выходящим из торца оптоволокна, погруженного в жидкую композицию с положительным знаком изменения показателя преломления при полимеризации.

В результате эффекта самофокусировки в данном случае наблюдается заметное сужение формируемого элемента от фотошаблона к подложке (рис. 3). Как следует из результатов нашей работы, угол сужения структуры определяется оптическим поглощением в среде и его можно регулировать в широких пределах ($0,5^\circ$ – 45°) при варьировании концентрации инициатора и введенных в композицию красителей [10].

Результатом сужения структур является возможность получать сколь угодно высокие структуры с практически вертикальными боковыми поверхностями, даже если падающий на поверхность слоя световой поток имеет значительную апертуру, вплоть до 30° [10].

Третий наблюдаемый эффект – сжатие высоких тонкостенных структур в верхней части – обусловлен известным эффектом усадки мономерных фотополимеризуемых композиций (уменьшение размера при фотополимеризации). Эффект усадки описан в работе [3]. Усадка для разных композиций составляет от 5 до 12% и может быть существенно (до 0,5%) уменьшена при введении в композицию наночастиц наполнителя. Результат усадки приведен на рис. 4.

Реализация принципов полутонковой литографии на мономерных композициях описана в работе [5].

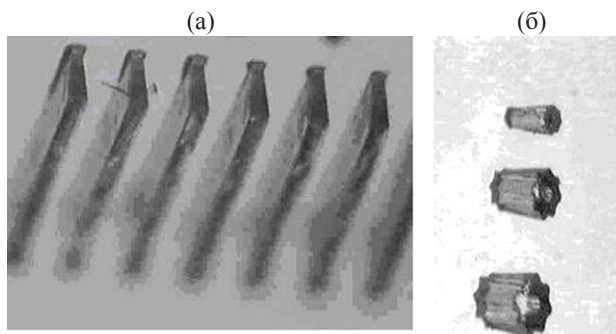


Рис. 3. а – линии, подложка сверху, б – восьмиугольники, подложка слева. На структурах хорошо видно сжатие в направлении от фотошаблона к подложке.

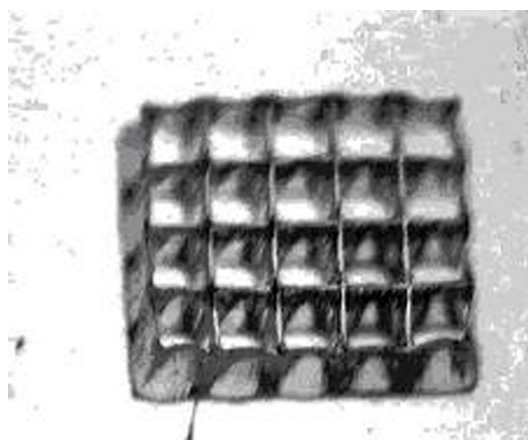


Рис. 4. Сжатие тонкостенной высокой решетки, закрепленной на подложке (нижняя поверхность) в результате усадки при фотополимеризации.

Было показано, что, выбирая величину экспозиции слоя, т. е. в данном случае оптическое пропускание фотошаблона, можно получить оптические элементы, толщина полимеризованного слоя в которых пропорциональна экспозиции. Зависимость толщины полимеризованного слоя от оптического пропускания фотошаблона, полученная нами ранее [5], приведена на рис. 5.

Используя фотошаблон с переменной оптической плотностью, можно получать микроэлементы с переменной высотой структуры. Пример такого элемента приведен на рис. 6. Получение микролинз и решеток микролинз этим методом рассмотрено в работе [5].

С учетом вышеуказанных эффектов можно формировать высокие элементы различной формы с



Рис. 5. Зависимость высоты профиля оптической поверхности от оптического пропускания фотошаблона (фотометрический клин) для композиции № 3 (табл. 2).

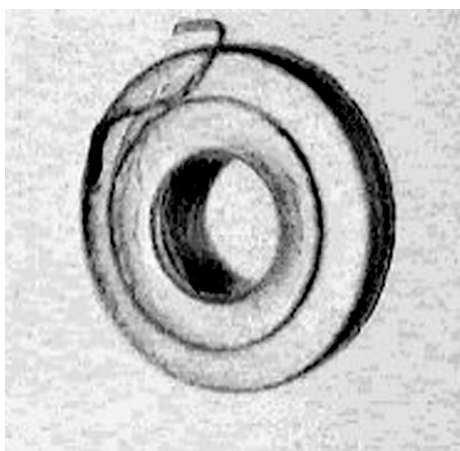


Рис. 6. Ступенчатый микроэлемент, полученный при экспонировании слоя через фотошаблон с переменной оптической плотностью.

размерами элементов 2–200 мкм (ширина) и 30 мкм–1 мм (высота) и форматным отношением до 1:50 (ширина/высота). На рис. 7 приведены фотографии некоторых микроэлементов и микроструктур, полученных контактным методом с использованием контрастных и тоновых шаблонов.

Как видно из приведенных на рис. 7 примеров микроструктур, данным методом можно получать различные полимерные структуры с характерным размером в десятки – сотни микрометров и большим форматным отношением до 50:1.

Заключение

1. Исследованы методы получения и основные эффекты, наблюдаемые при формировании микроструктур с высоким форматным отношением методом фотополимеризации мономерной композиции.

2. Определены основные требования к материалу для выполнения процесса: фотополимеризующая мономерная композиция, высокая вязкость, низкая величина усадки, малое поглощение света, положительный знак изменения показателя преломления при полимеризации.

3. Показана возможность формирования объемных микроструктур различной формы с высотой от 30 мкм до 300 мкм.

Работа выполнена при поддержке по гранту Рособразования РНП.2.1.1.1403 “Исследование процессов формирования микрооптических поверхностей в поле световой волны при фотоотверждении мономерных композиций” и гранту РФФИ № 07-02-

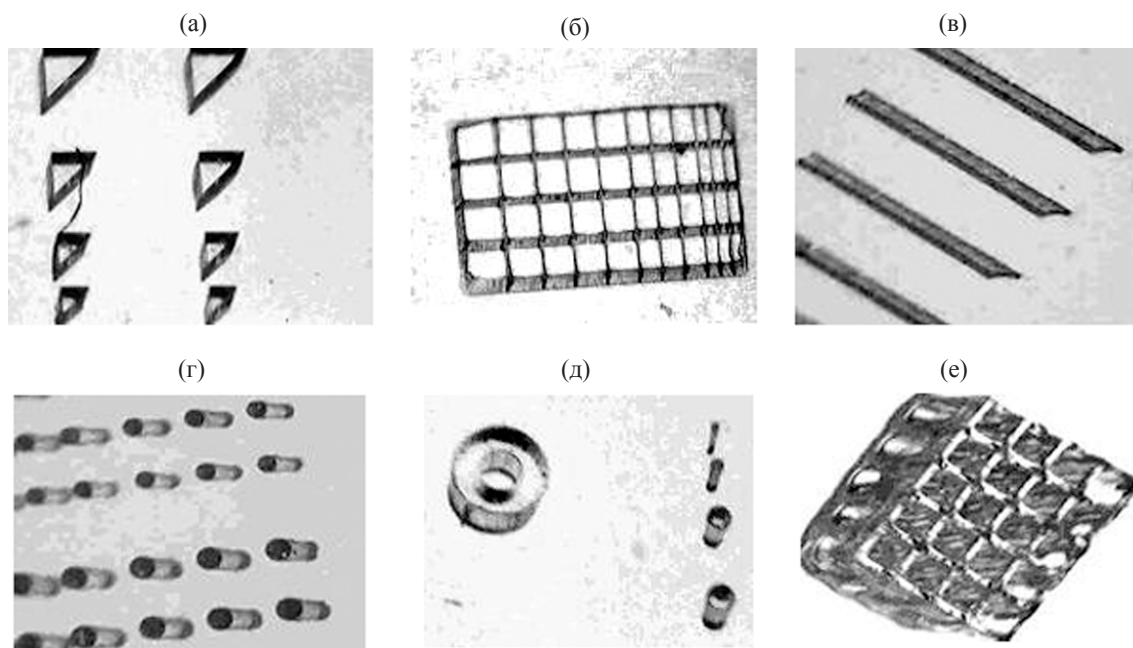


Рис. 7. Примеры микроструктур. Высота структур: а – 300 мкм, б – 100 мкм, в–е – 300 мкм.

13562-офи_ц “Исследование эмиттеров и приемников терагерцового излучения на базе наноструктурированных электрооптических молекулярных кристаллов и разработка лабораторного прототипа фазированной антенной решетки излучателя миллиметровой и терагерцовой областей в интересах поиска мин, борьбы с терроризмом, медицины и неразрушающего контроля”.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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 Journal of Physics*. 2006. V. 8. P. 250–261.
2. *Liu G., Tian Y., Kan Y.* Fabrication of high-aspect-ratio microstructures using SU8 photoresist // *Microsystem Technologies*. Springer-Verlag, 2005. P. 343–346.
3. *Смирнова Т.В., Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю.* Изменение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // *Оптический журнал*. 2006. № 5. С. 57–61.
4. *Andrzejewska E.* Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Prog. Polym. Sci.* 2001. № 26. P. 605–665.
5. *Фокина М.И., Денисюк И.Ю.* Формирование решеток микролинз методом дозированной фотополимеризации УФ-отверждаемых оптических композитов // *Оптический журнал*. 2006. № 11. С. 90–96.
6. *Reimer K., Quenzer H.J., Jürss M., Wagner B.* Micro-optic fabrication using one-level gray-tone lithography // *Proc. SPIE*. 1997. V. 3008. P. 279–288.
7. *Monro T.M., Moss D., Bazylenko C., Poladian L.* Observation of Self-Trapping of Light in a Self-Written Channel in a Photosensitive Glass // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 4072–4075.
8. *Monro T.M., de Sterke C.M., Poladian L.* Catching light in its own trap // *J. Modern Opt.* 2001. V. 48. P. 191–213.
9. *Fokina M.* Optical surface making by UV-curing of monomeric compositions in near field of coherent light source // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. № 468. P. 385–394.
10. *Fokina M.I., Burunkova J.E., Denisuk I.Yu.* Influence of Photoactive Additive on Growth of Polymer Microelements on the top of Optical Fiber // *Proc. SPIE*. 2007. V. 6732. P. 673215.