

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ АКРИЛАТОВ.

© 2008 г. **М. И. Фокина**, **И. Ю. Денисюк**, доктор физ.-мат. наук; **Ю. Э. Бурункова**,  
**Л. Н. Капорский**, канд. физ.-мат. наук

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

E-mail: mari2506@rambler.ru

В данной работе рассматриваются возможности получения оптических микроструктур на основе УФ-отверждаемых акрилатов. Исследуется применимость метода полутонной литографии для получения полимерных микролинз и формирования микроэлементов на торце оптического волокна.

Коды OCIS: 160.5470.

Поступила в редакцию 13.05.2008.

### Введение

Полимерные оптические материалы на сегодняшний день интенсивно вытесняют классическое оптическое стекло. Наиболее интенсивно этот процесс наблюдается в микрооптике, где размеры элементов (от единиц до сотен микрометров) требуют исключения сложных операций обработки, а их все более широкое применение – удешевления и упрощения технологии производства. Несомненно, по определенным параметрам полимеры уступают классическому стеклу. Так, например рассеяние широко используемых полимеров находится в пределах 0,1–1% (у стекол порядка  $10^{-6}\%$ ); температура деструкции полимеров примерно 200 °С и др. Однако для большинства областей применения полимерных элементов такие параметры вполне допустимы.

Сегодня матрицы полимерных микролинз широко используются для увеличения восприимчивости ПЗС-матриц [1], копирования микроэлементов [2], увеличения поля сканирования [3–5]. Микроэлементы используются в системах телекоммуникаций (в том числе, для управления световыми пучками в волоконных линиях связи), в информационных системах, микроэлектромеханических (МЭМС) и микрооптоэлектромеханических (МОЭМС) системах [6–8] и многих других. Интенсивно проводятся исследования получения микроэлементов на торце оптического волокна для улучшения качества изображений, передаваемых пучком волокон [9], сопряжения волокна с источниками/приемниками излучения [10], создания волоконно-оптических инструментов различного назначения [11].

Несомненно, такой широкий спрос рождает множество различных технологий получения микроэлементов. Наиболее распространены методы получе-

ния микроструктур с использованием технологий микроштамповки [12, 13], лазерной записи [14] и технологии литографии [15–17].

В данной работе рассматриваются возможности получения оптических микроструктур на основе УФ-отверждаемых акрилатов. На примере микролинз рассмотрим возможности получения микроэлементов по принципам полутонной литографии, после чего будут изложены возможности формирования микроэлементов на торце оптического волокна.

### Используемые материалы

В табл. 1 приведены УФ-отверждаемые акрилаты, композиции из которых использовались в данной работе.

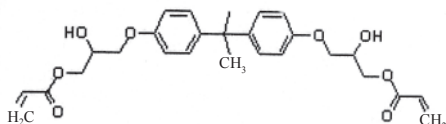
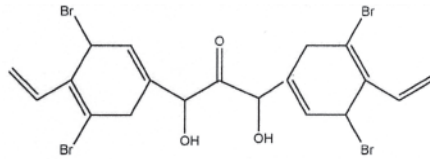
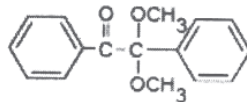
Композиция из нескольких мономеров позволяет варьировать такими свойствами получаемого элемента, как показатель преломления, твердость, светорассеяние. Для получения микролинз использовалась композиция из 1, 5 и 6 мономеров, для проведения исследований формирования микроэлементов на торце волокна использовались 1, 2, 3, 4 и 6 веществ.

Из приведенных в таблице веществ следует отметить № 1 и № 6.

– 2-Carboxyethylacrylate (№ 1) взаимодействует со стеклом (кварцем) и обеспечивает, с одной стороны, крепление микроэлемента к волокну, с другой – возможность создания границы полимеризованного слоя, необходимой для реализации принципов полутонной литографии;

– 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (№ 6) является инициатором полимеризации, его спектр соответствует спектру излучения ртутной лампы.

Таблица 1. Используемые вещества

№	Название	Производитель	Показатель преломления	Химическая формула	Назначение
1	2-Carboxyethylacrylate	Aldrich, США № 552348	1,4570	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Ненасыщенный мономер Смачиватель
2	2-Phenoxyethylacrylate	Aldrich, США № 40,833-6	1,5180	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Ненасыщенный мономер
3	Bisphenol-A-glycerolate 4,500 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor	Aldrich, США № 41,116-7	1,557		Ненасыщенный олигомер
4	Trimethylolpropane-ethoxylatемethyl ether diacrylate	Aldrich, США № 415871	1,46	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \end{array}$	
5	RDX 51027 (торговое название, формула приближительна)	USB, США	1,585		Ненасыщенный олигомер
6	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (инициатор, содержание 0,01%)	Aldrich, США			Фотоиницирующая система

### Полутоновая литография как метод получения матриц микролинз

Основным принципом полутоновой литографии является дозированное облучение фоточувствительного вещества. При облучении мономерной композиции, находящейся между двумя поверхностями (стеклянная подложка и пленка полиэстера) благодаря специфическим свойствам 2-carboxyethyl acrylate (о которых говорилось выше) процесс полимеризации начинается с поверхности стеклянной подложки. При этом образуется четкая граница между полимеризованным и неполимеризованным слоями. Дозированная экспозиция обеспечивается наличием полутонового фотошаблона на поверхности пленки полиэстера (пример фотошаблона приведен на рис. 1)

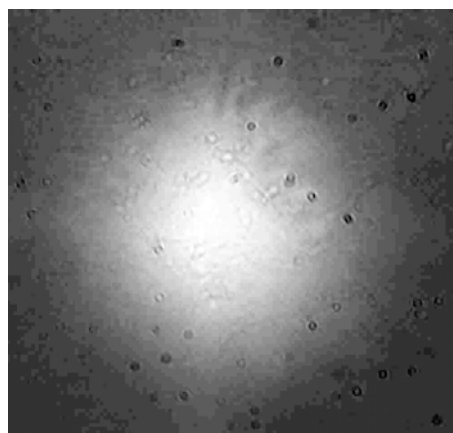
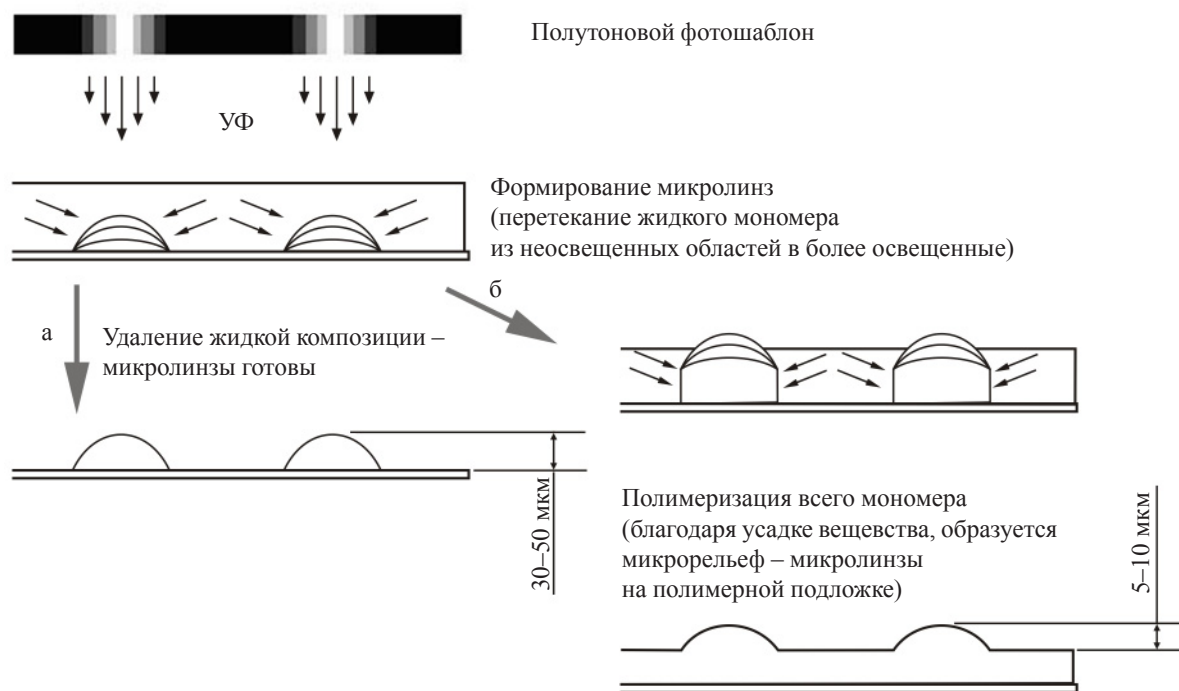
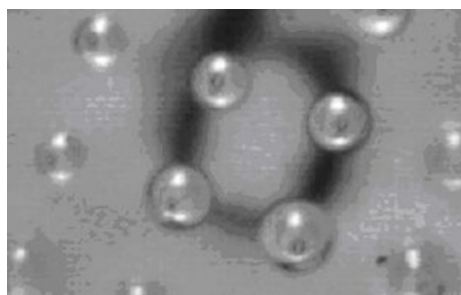


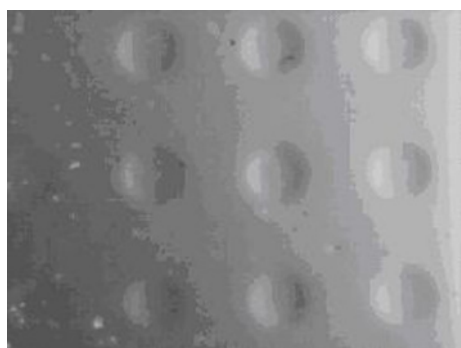
Рис. 1. Микрофотография полутонового фотошаблона. Размеры изображения 0,3×0,3 мм.



**Рис. 2.** Процесс получения матриц микролинз методом полутоновой литографии. а – получение отдельно стоящих микролинз на стеклянной подложке, б – микролинзы на полимерной подложке.



**Рис. 3.** Матрица микролинз и изображение цифры 9.

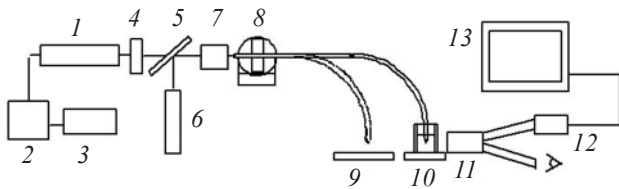


**Рис. 4.** Решетка длиннофокусных микролинз, полученных по способу, основанному на усадке полимера при фотоотверждении. Диаметр микролинз 100 мкм, высота 5 мкм, фокусное расстояние 5 мм.

Схематически процесс полимеризации изображен на рис. 2. Два процесса [18] (непосредственно полимеризация и усадка вещества в процессе полимеризации [19]) обеспечивают образование микролинз: в первом случае (рис. 2а) матрицу из отдельно расположенных микролинз на поверхности стеклянной подложки (рис. 3), а во втором (рис. 2б) матрицу микролинз на полимерной подложке (рис. 4).

### Формирование микроэлементов на торце оптического волокна

Эксперименты проводились на кварцевом оптоволокне с диаметром центральной жилы 435 мкм. Данный размер волокна был выбран в основном по причине удобства наблюдения кинетики. Схема установки для проведения эксперимента приведена на рис. 5. Излучение азотного лазера 1, прошедшее через электромеханический затвор 4 и кварцевую пластинку 5, попадало на торец световода. Фокусирующим излучением элементом оптической схемы установки служил кварц-флюоритовый ахромат ОК-10/3 с рабочим отрезком 6,61 мм. Приемный торец световода закреплялся в цапговом держателе устройства 8, которое позволяло осуществлять его микрометрическое перемещение по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , а также допускало поворот плоскости торца светово-



**Рис. 5.** Схема установки для роста полимерных форм на выходном торце световода. 1 – азотный лазер, 2 – источник питания лазера, 3 – регулятор частоты следования импульсов генерации, 4 – электромеханический затвор, 5 – кварцевая пластинка, обеспечивающая ввод в световод излучения гелий-неонового лазера, 6 – гелий-неоновый лазер, 7 – объектив, обеспечивающий фокусировку излучений (использование объектива может быть полезным при работе со световодами малого сечения (9–50 мкм)), 8 – держатель световода, обеспечивающий перемещение его торца по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и поворот вокруг вертикальной оси на  $\pm 50^\circ$ ; 9 – люминесцентный экран для визуального наблюдения поля излучения, выходящего из световода, 10 – реакционный сосуд со смесью УФ-отверждаемых мономеров, 11 – бинокулярный микроскоп для наблюдения за кинетикой изменения формы полимерного образования, 12 – веб-камера, 13 – ноутбук, обеспечивающий наблюдение и фиксацию процесса роста полимерного образования в реальном времени.

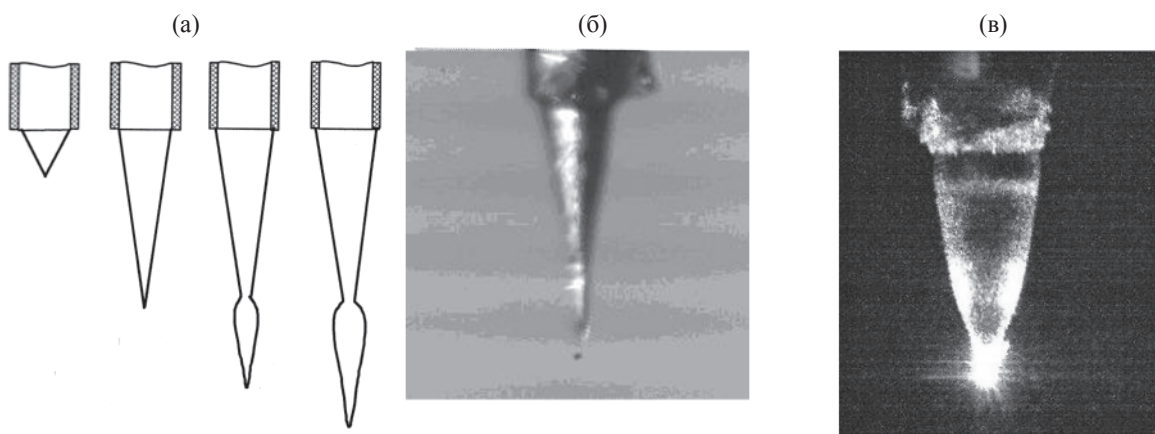
да вокруг оси  $z$  на  $\pm 50^\circ$ . Кварцевая пластинка 5 обеспечивала введение в тракт распространения УФ излучения пучка коллимированного излучения полупроводникового лазера, излучающего на длине волны 653 нм. Свободный торец волокна, помещенный в объем мономерной композиции 10, мог наблюдаться

с помощью бинокулярного микроскопа 11. Веб-камера 12 позволяла проводить запись эксперимента в режиме реального времени.

Использование в составе композиции 2-carboxethyl acrylate (о его специфических свойствах говорилось выше) позволяет формировать микроэлементы на торце оптического волокна в свободном объеме мономера – рост элемента начинается от поверхности волокна. Большое влияние на формирование элемента оказывает заполнение апертуры волновода излучением. Существуют два предельных случая – ввод излучения по нормали к торцу волокна ( $0^\circ$ ) и под апертурным углом (в данном случае  $22^\circ$ ).

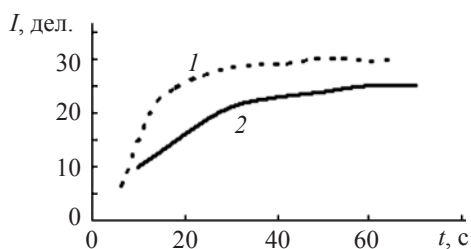
Рост образования при нормальном введении излучения в волокно имеет две стадии. На первой стадии при малых экспозициях рост образования начинается с появления в центре выходного торца световода острого узкого конуса (рис. 6а). При увеличении экспозиции этот конус лишь увеличивается по длине и весьма слабо растет диаметр его основания, постепенно полностью заполняя выходной торец. Кинетика роста конуса (рис. 7, кривая 1) также имеет две стадии: первая – линейный с экспозицией рост конуса, вторая – замедление и полное прекращение роста его длины. На второй стадии еще продолжается слабое возрастание диаметра основания конуса. Максимальная длина конуса, усредненная по десяти измерениям на разных образцах, может достигать значений  $3D$ , где  $D$  – диаметр световедушей жилы.

При приближении конусной части к максимальной длине начинается вторая стадия процесса. Образуемый узкий конус имеет острый кончик,



**Рис. 6.** а – последовательные этапы формирования микроэлемента в процессе УФ-фотоотверждения при введении в световод по первому типу на двух этапах первой и двух этапах второй стадии; б – фотография микроэлемента при угле ввода  $0^\circ$ , время экспозиции 26 с; в – фотография микроэлемента при угле ввода  $0^\circ$ , время экспозиции 90 с, концентрация родамина В – 0,1 вес. %.





**Рис. 7.** Кинетика увеличения длины  $l$  (в усл. ед.) конуса фотоотвержденного полимерного образования при введении УФ излучения в световод по первому (кривая 1) и второму типу (кривая 2) при различных временах экспозиции. Кривые получены усреднением кинетических кривых по пяти образцам.

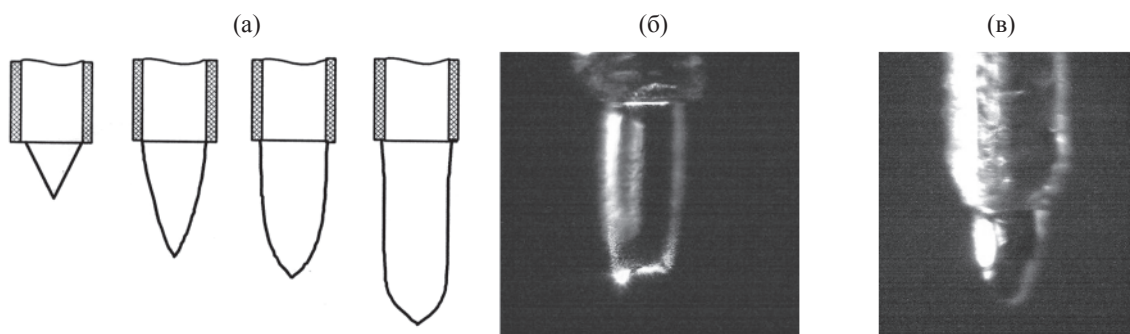
который ярко светится, и на его конце начинается рост нового каплеобразного образования (рис. 6в). Оно также имеет заостренный конец, вытянутый вдоль оси световода. В этой части оно похоже на конус первой стадии. Второе образование также имеет две стадии кинетики роста: активную (рост длины с экспозицией) и пассивную (длина образования перестает расти). Одновременно с ростом длины конусной части второго образования несколько возрастает максимальный диаметр ее основания (рис. 6б).

Таким образом, рост полимерных структур при введении УФ излучения по первому типу начинается и развивается как кинетика конусной формы. При этом не возникает иных структур. Это подтверждается и для составов, содержащих фотоактивные добавки (рис. 6в). Более подробно влияние фотоактивных добавок на кинетику роста микроэлемента на торце волокна рассмотрено в работах [20–22]). Од-

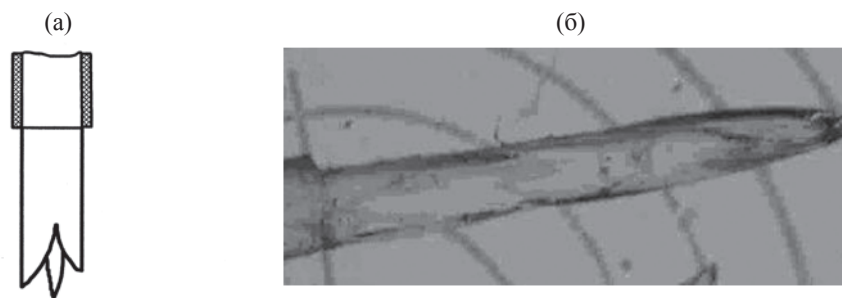
нако следует отметить, что в силу поглощения фотоактивной добавки, во-первых, увеличивается время экспозиции, во-вторых, форма конуса становится более округлой.

Рост образования при способе введения излучения под апертурным углом при малых экспозициях также начинается с появления в центре выходного торца световода полимерного конуса, который при увеличении экспозиции растет в длину и увеличивается в диаметре у основания, постепенно полностью заполняя выходной торец (рис. 8а). Однако конус, возникающий при этом, имеет более выпуклую поверхность, чем у конуса в предыдущем случае. Более ярко это проявляется при введении в композицию фотоактивной добавки (рис. 8в). Он имеет более тупую вершину и более вяло растет в длину. Быстрее разрастаясь в ширину, он в своей задней части заполняет цилиндрическую область, которая является продолжением световедущей жилы. Поэтому часть полимерного образования, прилегающая к торцу световода, становится цилиндрической. Полимерное образование в своем развитии достигает той же длины, равной трем диаметрам световедущей жилы. При увеличении времени экспозиции рост образования продолжается с сохранением цилиндричности формы. В данном случае благодаря увеличению показателя преломления композиции при полимеризации, за счет увеличения общего числа связей в единице объема и более плотной упаковки макромолекул, мы получаем фактически продолжение световодной жилы волокна, которое само начинает выступать в роли волновода.

Кинетика роста полимерного образования (рис. 7, кривая 2) и в этом случае имеет две ярко выраженные стадии: линейный рост длины конуса с экспозицией, замедление роста его длины. Теоретически, при отсутствии поглощения УФ излучения по-



**Рис. 8.** а – последовательные этапы формирования полимерного образования в процессе фотоотверждения при введении УФ излучения в световод по второму типу (рост экспозиции слева направо); б – фотография микроэлемента при угле ввода  $22^\circ$ , время экспозиции 60 с; в – фотография микроэлемента при угле ввода  $22^\circ$ , время экспозиции 90 с, концентрация родамина В – 0,1 вес. %.



**Рис. 9.** Полимерное образование, полученное в процессе УФ-фотоотверждения, при введении УФ излучения в световод по второму типу на заключительной стадии развития: на конце образования имеется несколько конусных образований, растущих из общего цилиндрического основания. а – схема, б – фото.

лимером, данный процесс мог бы продолжаться бесконечно. Конец процесса характеризуется тем, что часть, прилегающая к световоду, приобретает форму цилиндра, на котором имеется конусная вершина. Длина цилиндрической части может достигать 70% длины структуры. Рост этой структуры весьма часто сопровождается раздвоением конуса или даже появлением нескольких пиков на его конце (рис. 9). Поэтому структура зачастую выглядит как цилиндр со многими острыми пичками на конце.

Рост полимерного образования при введении излучения при иных углах, чем описанные выше как крайние условия, является промежуточным случаем, а рост полимерной структуры начинается и продолжается как развитие конусной формы. При этом при малых углах конус искажается мало и на втором этапе его развития появляется каплеобразная часть. При углах, близких к предельному, возможно образование участков цилиндрической формы.

### Заключение

Показаны возможности формирования как отдельных, так и связанных с оптическим волокном микроэлементов на основе УФ-отверждаемых мономеров. Предпочтительная полимеризация от поверхности стекла (кварца), благодаря специфическим свойствам определенных мономеров, позволяет использовать полутонковую литографию для получения планарных элементов (микролинз) и использовать УФ-отверждаемые мономеры для создания торцевых элементов на оптических волокнах. Возможность влияния на процесс полимеризации (распределением интенсивности излучения, изменением угла ввода излучения в волокно) позволяет получать различные структуры, а возможность корректирования составов – необходимые оптические свойства этих элементов.

Положительный прирост показателя преломления при полимеризации позволяет создавать фактически продолжение оптической жилы световода, а следовательно, открывает интересные перспективы для создания полимерных соединений оптических волокон. Использование излучения, выходящего из оптического волокна, для создания микроэлемента на его торце обеспечивает их согласованность. При этом созданный элемент (фокон), увеличивая апертуру волокна, может снижать потери излучения при согласовании оптического световода с источниками/приемниками излучения.

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”.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Berkel C., McGarvey B., Clarke J. Microlens arrays for 2D large area image sensors // *Pure Appl. Opt.* 1994. V. 3. P. 177–182.
2. Wu M., Whitsides G. Fabrication of two-dimensional arrays of microlenses and their applications in photolithography // *J. Micromechanics and Microengineering.* 2002. V. 12. P. 747–758.
3. Olszak, Descour M. Microscopy in multiples // *SPIE OE magazine*, 2005. May. p.16–18.
4. Savolainen M., Peiponen K.E., Savander P., Silvennoinen R., Vehviläinen H. Novel optical techniques for window glass inspection // *Meas. Sci. Technol.* 1995. V. 6. P. 1016–1021.
5. Tolstoba N.D. Gram–Schmidt technique for aberration analysis in telescope mirror testing // *Proc. SPIE.* 1999. V. 3785. P. 140–151.
6. 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 // *Pure Appl. Opt.* 2006. V. 8. P. 672–676.
7. *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. 250–266.
  8. *Deubel M., Vegener M., Kaso A., John S.* Direct laser writing and characterization of “Slanted Pore” Photonic Crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. №11. P. 1895–1897.
  9. *Хацевич Т.Н., Михайлов И.О.* Эндоскопы: Учеб. пособие. Новосибирск: СГГА, 2002. 196 с.
  10. *Schiappellia F., Kumar R., Prasciolu M., Cojoc D., Cabrini S., De Vittorio M., Visimberga G., Gerardino A., Degiorgio V., Di Fabrizio E.* Efficient fiber-to-waveguide coupling by a lens on the end of the optical fiber fabricated by focused ion beam milling // *Microelectronic Engin.* 2004. V. 73–74. P. 397–404.
  11. *Вейко В.П., Березин Ю.Д., Чуйко В.А.* Лазерные технологии формирования волоконно-оптических инструментов // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 1997. Т. 61. № 8. С. 1627–1631.
  12. *Kim S., Kang S.* Replication qualities and optical properties of UV – moulded microlens arrays // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 2451–2456.
  13. *Moon S., Lee N., Kang S.* Fabrication of a microlens array using micro-compression molding with an electroformed mold insert // *J. Micromech. Microeng.* 2002 V. 13. P. 98–103.
  14. *Hessler Th., Rossi M., Pedersen J., Gale M. T., Wegner M., Steudle D., Tiziani H.J.* Microlens arrays with spatial variation of the optical function // *Pure Appl. Opt.* 1997. V. 6. P. 673–681.
  15. *Reimer K., Quenzer H.J., Jurss M., Wagner B.* Micro-optic fabrication using one-level gray-tone lithography // *Proc. SPIE.* 1997. V. 3008. P. 279–288.
  16. *Jun Yao, Zheng Cui, Fuhua Gao, Yixiao Zhang, Feng Gao.* Design of hybrid micro optical elements with coded gray-tone mask // *Microelectronic Engin.* 2001. V. 57–58. P. 793–799.
  17. *Tormen M., Businaro L., Altissimo M., Romanato F., Cabrini S., Perennes F., Proietti R., Hong-Bo Sun, Satoshi Kawata, Di Fabrizio E.* 3D patterning by means of nanoimprinting, X-ray and two-photon lithography // *Microelectronic Engin.* 2004. V. 73–74. P. 535–541.
  18. *Фокина М.И., Денисюк И.Ю.* Формирование решеток микролинз методом дозированной фотополимеризации УФ-отверждаемых оптических композитов // *Оптический журнал.* 2006. V. 73. № 11. С. 90–96.
  19. *Смирнова Т.В., Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю.* Измерение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // *Оптический журнал.* 2006. № 5. С. 57–61.
  20. *Fokina M.* Optical surface making by UV-curing of monomeric compositions in near field of coherent light source // *Molecular Crystals.* 2007. № 468. P. 33/[385]–42/[394].
  21. *Березкина А.С.* Влияние типа и концентрации красителя на формирование микроэлемента на торце оптического волокна // Сб. тр. 4-й межвуз. конф. молодых ученых Санкт-Петербурга. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. С. 12–16.
  22. *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.