

## РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСТРУКТУР ПРИ УФ-ОТВЕРЖДЕНИИ НАНОКОМПОЗИТА

© 2010 г. Н. Д. Ворзобова, канд. техн. наук; В. Г. Булгакова;  
Ю. Э. Бурункова, канд. физ.-мат. наук

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

E-mail: vorzobova@mail.ifmo.ru, vera-bulgakova@yandex.ru

Исследованы закономерности формирования трехмерных полимерных микро-структур в УФ-отверждаемом нанокompозите. Установлена связь размерных характеристик элементов микроструктур с экспозиционными параметрами, характеристиками амплитудной маски, толщиной слоя. Определены пути уменьшения характеристических размеров элементов микроструктур и увеличения форматного отношения.

*Ключевые слова:* полимерная микроструктура, нанокompозит, фотополимеризация, глубокая литография, характеристический размер, форматное отношение.

Коды OCIS: 160.4670; 160.5470

*Поступила в редакцию 08.02.2010*

### Введение

Разработка методов и технологий получения трехмерных полимерных микроструктурных элементов является актуальной для различных областей современной науки и техники – электроника, связь, микромеханика, медицина, биология, информационная и лазерная техника, химия, приборостроение. Такие элементы востребованы при создании интегрально-оптических микросхем, элементов фотоники, биочипов, катализаторов, микродатчиков физических величин.

Одним из возможных методов формирования трехмерных микроструктурных элементов является глубокая литография [1–5]. Современный уровень исследований в данной области характеризуется поиском перспективных материалов, источников излучения, процессов получения микроструктурных элементов, а также их возможных конфигураций при уменьшении характеристических размеров элементов и увеличении форматного отношения (отношения высоты микроэлемента к его ширине). Наилучшие результаты обеспечивают процессы с использованием в качестве экспонирующего излучения рентгеновских и ионных пучков, а также жесткого ультрафиолета [1–3]. Возможность

получения элементов с высоким форматным отношением при использовании рентгеновского и других типов коротковолнового излучения определяется их малой угловой расходимостью в веществе. Однако установки, базирующиеся на таких источниках излучения, являются дорогостоящими и требуют соблюдения мер безопасности, а технологии не могут быть использованы для массового производства дешевых компонент. В связи с этим актуальной является задача перехода на процессы с использованием оптического излучения, в том числе, мягкого ультрафиолета.

Основным используемым материалом является негативный фоторезист SU-8 [4, 5]. Фоторезист представляет собой раствор полимера со светочувствительными добавками в органическом растворителе, что позволяет наносить на центрифуге слои толщиной в несколько микрон, из которых содержащийся в пленке растворитель выходит достаточно быстро. При увеличении толщины удаление растворителя затруднено его медленной диффузией через слой полимера и возможно только при высокотемпературной обработке. Полное удаление растворителя из слоя толщиной в сотни микрон является проблематичным. Присутствие остаточного растворителя существенно ухудшает

качество микроструктурных элементов [4]. Таким образом, актуальной является задача ориентации на материалы, исключая присутствие растворителя.

В последние годы были разработаны новые фотополимеризующиеся материалы, основанные на композициях жидких мономеров [6, 7] и не требующие использования растворителей для нанесения слоев. С целью увеличения вязкости, что необходимо при получении микроструктур с большим форматным отношением (высота/ширина), были разработаны фотополимеризующиеся композиции на основе акриловых мономеров, содержащие неорганические наночастицы [8]. Механизм формирования микроэлементов в таких материалах принципиально отличается от механизма формирования микроэлементов в фоторезисте. Принцип работы фоторезистов основан на генерации светочувствительным компонентом под действием света небольшого количества молекул кислоты. При последующей термообработке происходит каталитический процесс, в результате которого под воздействием образовавшейся кислоты полимерное связующее фоторезиста сшивается, образуя негативный рельеф. Механизм формирования микроэлементов в композициях на основе акриловых мономеров, в отличие от фоторезиста, основан на радикальной фотополимеризации в присутствии инициатора, в результате которой под действием излучения образуется твердый полимер. Вследствие большого положительного изменения показателя преломления в процессе фотополимеризации в материале наблюдаются эффекты самофокусировки света, позволяющие компенсировать начальную расходимость оптического излучения. Закономерности фотополимеризации при самофокусировке наиболее детально исследовались применительно к задаче формирования микроэлементов на торце оптоволокна [9]. В работах [10, 11] показано, что в результате самофокусировки возможно получение структур с высоким форматным отношением при использовании длинноволнового излучения с высокой расходимостью.

В данной работе, в продолжение ранее выполненных работ, исследованы закономерности формирования трехмерных микроструктур контактным методом в наномодифицированной композиции на основе акриловых мономеров, факторы, определяющие размерные характеристики элементов микроструктур и возможности уменьшения характеристических размеров элементов и увеличения форматного отношения.

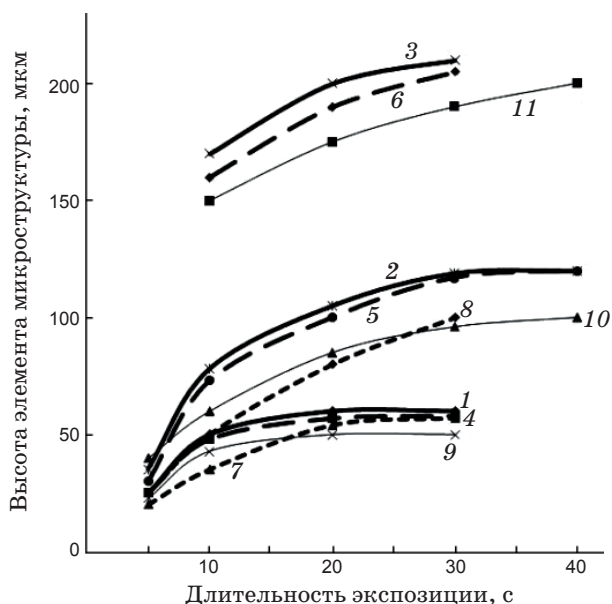
## Условия эксперимента

Исследования проводили с использованием нового светоотверждаемого материала – наномодифицированной композиции на основе смеси акриловых мономеров с введением неорганических наночастиц ZnO, описанной в работе [8]. С целью увеличения вязкости концентрация наночастиц была увеличена до 12 вес.%. Микроструктуры формировались контактным методом [11] при наложении амплитудной маски на слой жидкой композиции, нанесенной на поверхность стеклянной подложки. Толщина слоя задавалась размером прокладок и менялась от 30 до 300 мкм. Амплитудную маску (фотошаблон) изготавливали фотографическим методом при уменьшении ( $20\times$ ) исходного рисунка, изготовленного на компьютере. Плотность амплитудной маски менялась от 0,5 до 2,5. В качестве исследуемой конфигурации использовался штриховой тест с изменением размеров элементов (ширин линий) и расстояний между ними. Экспонирование проводилось УФ-излучением с длиной волны 365 нм. Высоты элементов микроструктур и их поперечные размеры (ширины) измеряли, используя микроинтерферометр МИИ-4.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

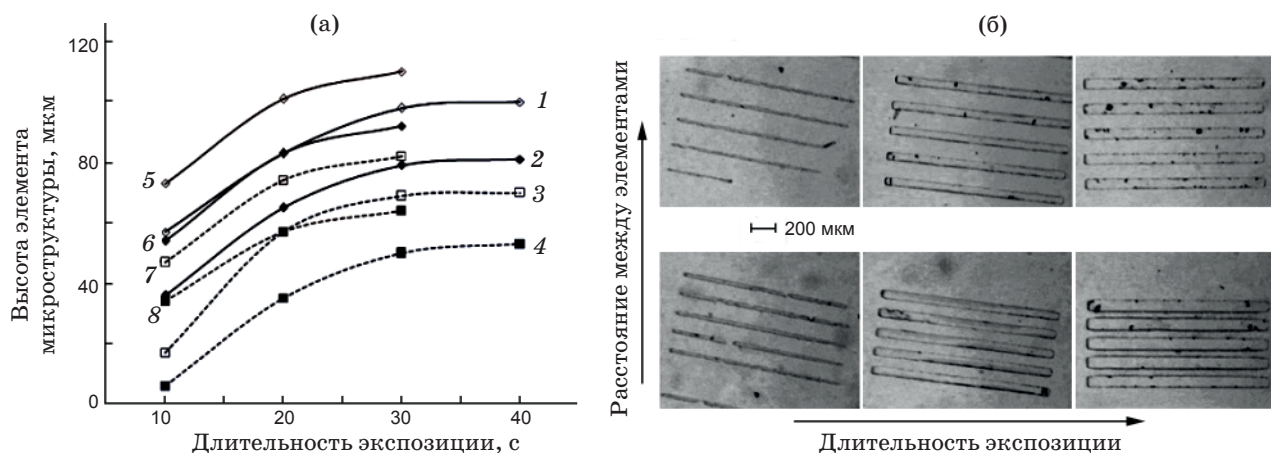
Исследование зависимости высоты элементов микроструктур от экспозиции (рис. 1) показало, что уже на начальном этапе процесса фотополимеризации (при длительностях экспозиции до 10 с) формируется 50–70% конечной высоты микроструктуры, при дальнейшем увеличении экспозиции (до 20–30 с) происходит плавная достройка высоты. Кинетика роста элементов микроструктуры в высоту качественно аналогична кинетике роста толщины полимерного слоя в макрообъеме (без наложения маски). Однако закономерности фотополимеризации в микрообъеме имеют отличия. Так, скорость роста микроэлементов в высоту зависит от ширины линии в амплитудной маске и уменьшается с ее уменьшением. Высота элементов микроструктур практически не зависит от расстояния между элементами и плотности шаблона. Конечная высота элементов может превышать заданную толщину слоя.

Исследование кинетики роста микроструктурных элементов в ширину показало отличие от кинетики их роста в высоту. Так, процентное отношение начальной ширины (для экспозиции



**Рис. 1.** Зависимость высоты элемента микроструктуры от длительности экспозиции. Ширина линии в амплитудной маске: 100 мкм (1, 2, 3), 75 мкм (4, 5, 6), 50 мкм (7, 8). 9, 10, 11 – кинетика роста полимерного слоя. Толщина слоя: 30 мкм (1, 4, 7, 9), 100 мкм (2, 5, 8, 10), 300 мкм (3, 6, 11).

до 10 с) к конечной ширине меньше соответствующего отношения для высот микроструктур. Начальная ширина элементов существенно зависит от ширины линии в фотошаблоне, расстояния между линиями и плотности шаблона и может составлять от 5 до 70% конечной ширины (рис. 2). Скорость роста элементов в ширину практически не зависит от ширины линии в

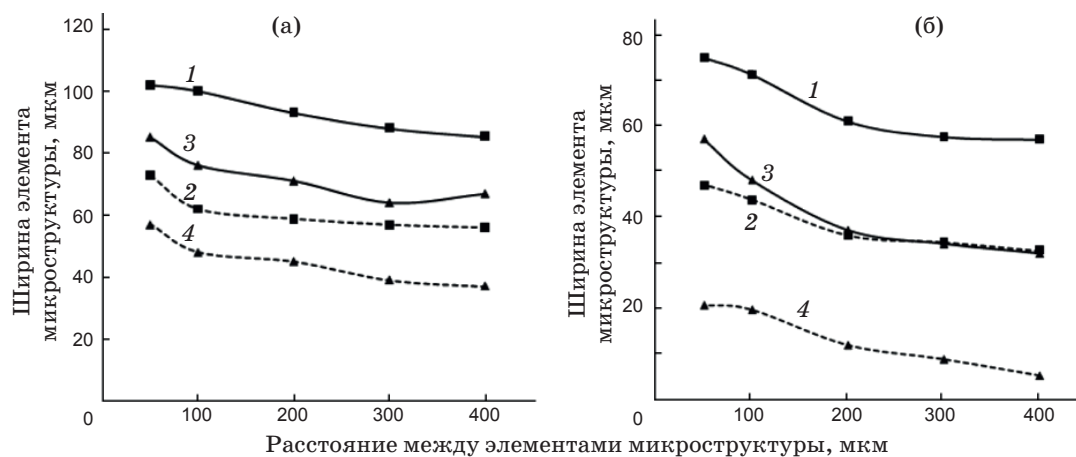


**Рис. 2.** Зависимость ширины элемента микроструктуры от длительности экспозиции. Плотность шаблона: 2,5 (1, 2, 3, 4) и 1,2 (5, 6, 7, 8). Ширина линии: 100 мкм (1, 2, 5, 6) и 75 мкм (3, 4, 7, 8). Соотношение расстояние/ширина: 4 (2, 4, 6, 8) и 0,5 (1, 3, 5, 7). Толщина слоя 100 мкм.

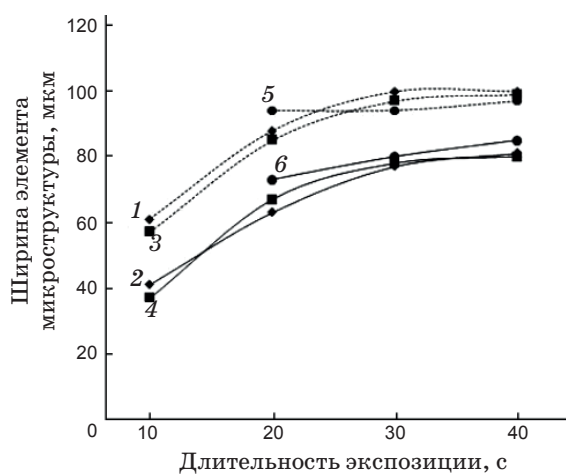
амплитудной маске, но увеличивается с уменьшением соотношения расстояние/ширина. Ширина элемента (рис. 3) существенно зависит от расстояния между линиями (уменьшается с его увеличением) и плотности шаблона (увеличивается с уменьшением плотности) и может быть меньше заданной ширины линии в амплитудной маске. Кинетика роста элементов в ширину и их конечные поперечные размеры не зависят от толщины слоя (рис. 4), что свидетельствует о формировании элементов с практически вертикальными стенками.

Анализ кинетики формирования элементов при экспонировании через амплитудную щелевую маску показал, что формирование элементов начинается с образования отвержденной области в направлении распространения излучения при значительных продольных и малых поперечных размерах. При дальнейшем увеличении экспозиции происходит увеличение поперечных размеров. Формирование элементов с малыми поперечными размерами при значительной высоте на начальной стадии процесса фотополимеризации, а также уменьшение поперечных размеров (относительно размеров, заданных в амплитудной маске) при увеличении расстояния между элементами является позитивным фактором как с точки зрения уменьшения характеристических размеров полимерных элементов, так и увеличения форматного отношения.

Наблюдаемое уменьшение поперечных размеров элементов микроструктур при увеличении расстояния между элементами может быть связано с ингибированием процесса фотополи-



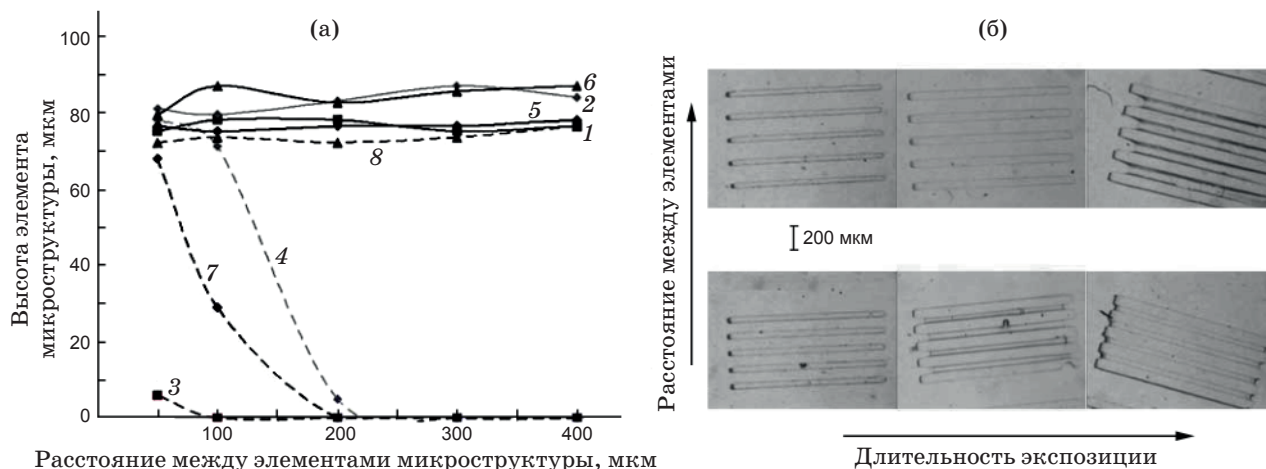
**Рис. 3.** Зависимость ширины элемента микроструктуры от расстояния между элементами. Ширина линии: 100 мкм (а) и 75 мкм (б). Плотность шаблона: 1,2 (1, 2) и 2,5 (3, 4). Длительность экспозиции: 10 с (2, 4) и 20 с (1, 3).



**Рис. 4.** Зависимость ширины элемента микроструктуры от толщины слоя. Толщина слоя: 30 мкм (1, 2), 100 мкм (3, 4), 300 мкм (5, 6). Соотношение расстояние/ширина: 4 (2, 4, 6) и 0,5 (1, 3, 5). Плотность шаблона 2,5.

меризации кислородом воздуха [6, 10]. При увеличении расстояния между областями экспонирования в результате увеличения содержания кислорода в соседних областях материала и его диффузии в область экспонирования, процесс фотополимеризации замедляется и происходит сужение элемента.

Большой научный и практический интерес представляет проблема слияния близко расположенных элементов микроструктур. Проведенные исследования позволили установить следующие закономерности. Слияние элементов микроструктуры происходит в результате образования полимерного слоя под темными областями амплитудной маски. Высота полимерного слоя между элементами микроструктуры увеличивается при уменьшении расстояния между ними, увеличении экспозиции и уменьшении плотности шаблона (рис. 5). Фотополи-



**Рис. 5.** Зависимость высоты полимерного слоя и элемента микроструктуры от расстояния между элементами. Плотность шаблона: 2,5 (1, 2, 3, 4) и 1,2 (5, 6, 7, 8). Длительность экспозиции: 20 с (1, 3, 5, 7) и 40 с (2, 4, 6, 8). 1, 2, 5, 6 – высота элемента, 3, 4, 7, 8 – высота полимерного слоя между элементами. Толщина слоя 100 мкм. Ширина линии 100 мкм.

меризация под темными областями амплитудной маски наблюдается даже при ее больших плотностях (более 2,5), то есть, при экспозициях существенно меньших порога фотополимеризации.

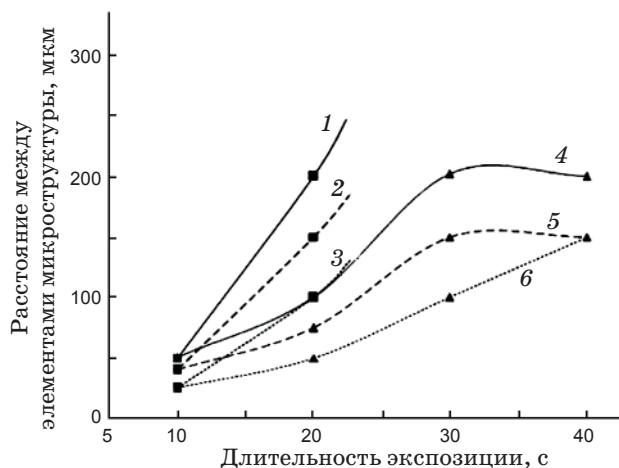
Механизмы, определяющие слияние близко расположенных элементов, в настоящее время не достаточно изучены. На основании имеющихся представлений можно предположить, что степень фотополимеризации в промежутках между элементами может определяться суперпозицией трех процессов: ингибирования кислородом [6, 10], усадки светоотверждаемой композиции [7], а также предполагаемого в работе [12] процесса диффузии фоторадикалов. В результате этих процессов при уменьшении расстояния между элементами, вероятно, создаются более благоприятные условия для фотополимеризации в промежутках между ними – уменьшение количества кислорода, уменьшение толщины слоя вследствие усадки и, возможно, увеличение концентрации свободных радикалов.

Анализ факторов, определяющих наименьшее расстояние между элементами, показал, что наименьшее расстояние практически не зависит от толщины слоя. Отношение наименьшего расстояния к ширине линии постоянно для заданной экспозиции и уменьшается с уменьшением экспозиции (рис. 6). При малых экспозициях (10 с) наименьшее расстояние между элементами микроструктуры практически не зависит от плотности шаблона. Таким образом, при малых экспозициях возможно уменьшение как характеристических размеров элементов, так и расстояния между ними.

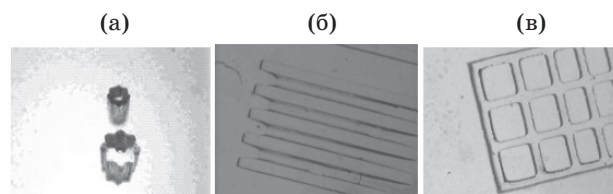
В результате исследований процессов формирования микроструктур с различной конфигурацией выявлены следующие закономерности: сужение элементов к основанию, которое может быть связано с эффектом самофокусировки света; уменьшение ширин элементов по краям структур, которое может быть связано с ингибированием процесса фотополимеризации кислородом воздуха; уширение в точках пересечения элементов структур, вследствие возможного влияния диффузионных процессов (рис. 7).

### Заключение

На основании экспериментальных результатов представлено количественное описание процесса формирования микроструктурных элементов при УФ-отверждении наномодифици-



**Рис. 6.** Зависимость наименьшего расстояния между элементами микроструктуры от длительности экспозиции. Плотность шаблона: 1,2 (1, 2, 3) и 2,5 (4, 5, 6). Ширина линии: 100 мкм (1, 4), 75 мкм (2, 5) и 50 мкм (3, 6). Толщина слоя 100 мкм.



**Рис. 7.** Размерные эффекты при формировании структур различной конфигурации: сужение микроэлементов к основанию (а), уменьшение ширины по краям (б), сглаживание углов (в).

рованного акрилатного композита контактным методом. Установлена связь размерных характеристик элементов полимерных микроструктур с экспозиционными параметрами, параметрами амплитудной маски (оптической плотностью, шириной линий и расстоянием между ними) и толщиной слоя. Установлены закономерность и возможный механизм уменьшения поперечных размеров элементов микроструктур при увеличении расстояния между элементами. Выявлена особенность кинетики формирования элементов – преимущественный рост на начальной стадии процесса в направлении распространения излучения при малых поперечных размерах, определяющая возможность уменьшения характеристических размеров элементов и увеличения форматного отношения.

Работа выполнена при проведении НИР ГК П570 в рамках реализации ФЦП “Научные и

научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Munnik F., Benninger F., Mikhailov S., Bertsch A., Renaud P., Lorenz H., Gmur M.* High aspect ratio, 3D structuring of photoresist materials by ion beam LIGA // *Microelectronic Engineering*. 2003. V. 67 68. P. 96–103.
2. *Mappes T., Achenbach S., Mohr J.* X-ray lithography for devices with high aspect ratio polymer submicron structures // *Microelectronic Engineering*. 2007. V. 84. P. 1235–1239.
3. *Kasztelanec R.* Multilevel structures in deep proton lithography // *J. Micro/Nanolith. MEMS and MOEMS*. 2008. V. 7. № 1.
4. *Liu G., Tian Y., Kan Y.* Fabrication of high-aspect-ratio microstructures using SU8 photoresist // *Microsystem Technologies*. 2005. V. 11. P. 343–346.
5. *Williams J.D., Wang W.* Study on the postbaking process and the effects on UV lithography of high aspect ratio SU-8 microstructures // *Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems*. 2004. V. 3. № 4. P. 563–568.
6. *Andrzejewska E.* Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 605–665.
7. *Смирнова Т.В., Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю.* Измерение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // *Оптический журнал*. 2006. Т. 73. № 5. С. 57–61.
8. *Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н., Левичев В.В.* Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 10. С. 54–57.
9. *Fokina M.* Optical surface making by UV-curing of monomeric compositions in near field of coherent light source // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2007. V. 468. P. 385–394.
10. *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 // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. V. 497. P. 228–235.
11. *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 нанокомпозите // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 10. С. 59–65.
12. *Takada K., Kaneko K., Li Y.D., Kawata S., Chen Q.D., Sun H.B.* Temperature effects on pinpoint photopolymerization and polymerized microstructures // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. 041902. P. 1–3.