УДК 535.44

СОЗДАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ И ТРЁХМЕРНЫХ СТРУКТУР В ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Н. Д. Ворзобова^{*}, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко, И. М. Павловец, И. Ю. Денисюк, Ю. Э. Бурункова

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Россия

Показаны возможность и преимущества использования фотополимерных материалов на основе акриловых мономеров и нанокомпозитов в голографии. Определены голографические характеристики этих материалов и условия формирования в них периодических структур и трёхмерных элементов.

введение

Одной из интенсивно развивающихся в настоящее время технологий является получение периодических и объёмных структур в фотополимерных материалах. В данной работе представлены результаты исследований, ориентированных на применение фотополимерных материалов на основе акриловых мономеров, разрабатываемых на кафедре оптики квантово-размерных систем Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики [1]. Преимуществом указанных материалов по сравнению с широко используемым для получения полимерных структур фоторезистом SU-8 [2, 3] является исключение трудоёмких операций термической обработки при формировании слоёв с большой толщиной и упрощение постэкспозиционной обработки. Ранее такие материалы использовались для формирования объёмных полимерных элементов методами глубокой и тоновой литографии [4]. В данной работе исследована возможность применения голографических методов для создания периодических и объёмных полимерных структур.

1. ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

В предыдущих работах [5, 6] была показана возможность получения периодических структур интерференционным методом в фотоотверждаемых композициях на основе коммерчески выпускаемых компонент — бисфенола A (Bis A) и 2-карбоксиэтилакрилата (2 Carb) — и нанокомпозитах на основе данных мономеров с введением наночастиц оксида цинка (ZnO) и кремния (SiO₂). Были достигнуты достаточно хорошие дифракционные характеристики структур, что определило возможность использования данных материалов в голографии, а также необходимость более детального исследования их свойств. Дифракционные и размерные характеристики структур, определяющие свойства и качество голограмм, изучались на образцах, получаемых при записи интерферограмм по схеме двухлучевой интерференции. Исследовалась их зависимость от длительности экспозиции, толщины слоя, пространственного периода (частоты) интерференционной картины (определяемого углом между интерферирующими пучками) и от дополнительной постэкспозиционной обработки. Дифракционная эффективность (отношение интенсивности в первом порядке дифракции к интенсивности падающего излучения) определялась на длине волны 633 нм.

^{*} vorzobova@mail.ifmo.ru



5,28

мкм

2,64

0,00

Рис. 1. Панель a — зависимость дифракционной эффективности (кривые 1 и 2) и отношения сигнал/шум (кривые 3 и 4) от длительности экспозиции непосредственно после экспонирования (кривые 1 и 3) и после последующей обработки в изопропаноле (кривые 2 и 4). Панель δ — фотография структуры, полученная с помощью атомного силового микроскопа; панели ϵ и ϵ — вид структур после обработки в изопропаноле при длительности экспозиции 20 с (ϵ) и 3 мин (ϵ). Использовалась композиция BisA/2Carb 3/7, ZnO 10 %, период 2,5 мкм, толщина слоя 20 мкм, длина волны записывающего излучения 442 нм





Исследования кинетики голографической записи показали немонотонное, зависящее от состава композиции изменение дифракционной эффективности в процессе записи. На рис. 1*a* (кривая 1) приведена зависимость дифракционной эффективности структур после экспонирования от

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.

б)

МКМ

0,0197

0.009

√0,000 [↓]

5,28

мкм

2,64

дифракционная эффективность, %





Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности после экспонирования от толщины слоя. Использовалась композиция BisA/2Carb 3/7, ZnO 10%, период структуры 3 мкм, длина волны записывающего излучения 442 нм. Длительность экспозиции 1 с (кривая 1), 10 с (2) и 1 мин (3)

Рис. 3. Зависимость дифракционной эффективности от частоты структуры. Использовались композиции BisA/2Carb 3/7 (кривая 1); BisA/2Carb 3/7, 10 % ZnO (2), BisA/2Carb 3/7, 6 % SiO₂ (3). Толщина слоя 100 мкм. Длина волны записывающего излучения 442 нм

длительности экспозиции для нанокомпозита BisA/2Carb с 10 % оксида цинка. Немонотонность кинетических кривых может быть связана с механизмом формирования структур в интерференционном поле, определяемым фотоиндуцированным перемещением наночастиц [7, 8]. Получено экспериментальное подтверждение переноса наночастиц оксида цинка из освещённых областей в неосвещённые. На изображении структуры, приведённой на рис. 16, видны области наночастиц в минимумах интенсивности интерференционного поля. Массоперенос зависит как от состава композиции, так и от характеристик интерференционного поля и требует дополнительного исследования.

Постэкспозиционная обработка в изопропиловом спирте (заключающаяся в вымывании неотверждённого материала) увеличивает дифракционную эффективность (рис. 1*a*, кривая 2). Однако увеличивается светорассеяние в области коротких экспозиций, т. е. уменьшается отношение сигнал/шум в направлении дифрагированного пучка (рис. 1*a*, кривая 4). Увеличение светорассеяния может быть связано с формированием межструктурных образований — перемычек между элементами. Вид структуры, созданной при длительности экспозиции 20 с, приведён на рис. 1*e*. Для сравнения также приведена фотография структуры, полученной при длительности экспозиции 3 мин.

Большой практический интерес представляют объёмные структуры, в которых дифракция происходит в брэгговских условиях. Исследована зависимость дифракционной эффективности от толщины экспонированного слоя и пространственной частоты записи. Установлено, что увеличение толщины слоя от 20 до 100÷120 мкм существенно повышает дифракционную эффективность (рис. 2). Исследования показали возможность голографической записи на исследованных композициях с частотой до 2700 лин./мм и получения структур с размерами элементов до 200 нм. При увеличении пространственной частоты снижается дифракционная эффективность (рис. 3). Появление частотной зависимости может определяться множеством процессов. Наиболее вероятной причиной уменьшения дифракционной эффективности при увеличении частоты, согласно имеющимся представлениям [8], является нелокальность полимеризации, которая может быть связана с рядом факторов, в том числе с диффузией фоторадикалов, длиной полимерной цепи и другими.

С целью полимеризации неотверждённого материала (в незасвеченных областях) проводилась

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.

668





Рис. 4. Экспозиционные характеристики дифракционной эффективности после экспонирования (сплошные кривые) и последующей засветки (пунктир) для структур с пространственной частотой 333 лин./мм (кривые 1 и 2), 785 лин./мм (кривые 3 и 4), 1250 лин./мм (кривые 5 и 6), 1770 лин./мм (кривые 7 и 8). Использовалась композиция BisA/2Carb 3/7, SiO₂ 6 %, длина волны записи 442 нм, толщина слоя 100 мкм

дополнительная ультрафиолетовая (УФ) засветка ртутной лампой с длиной волны излучения 365 нм при освещённости 10 BT/M^2 в течение 10 мин. Установлено различное влияние последующей засветки на дифракционную эффективность для различных составов фотоматериала. Для нанокомпозитов с оксидом кремния последующая засветка несколько увеличивает дифракционную эффективность (рис. 4). Для композиций с оксидом цинка дифракционная эффективность после засветки уменьшается (до единиц процентов), что может быть связано с изменением пространственной модуляции показателя преломления под действием засветки и требует дальнейших исследований.

Результаты, приведённые выше, получены при записи на длине волны 442 нм. Аналогичные результаты получены при записи излучением из УФ области спектра (для длины волны 325 нм).

2. СОЗДАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ И ЗАЩИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Результаты исследований позволили установить условия получения высокой дифракционной эффективности (до 80 %) и возможность использования конкретных материалов для получения дифракционных элементов и защитных голограмм.

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.



Рис. 5. Дифракционный светоделитель: общий вид (a), структура (δ) и картина дифракции (e)



Рис. 6. Микрофотография двумерной структуры (а) и картина дифракции (б)

Получены дифракционные решётки, которые могут использоваться в качестве светоделителей (рис. 5). Они созданы на нанокомпозите с оксидом кремния при частоте записи 330 лин./мм и толщине слоя 100 мкм в результате экспонирования и УФ засветки. Структура элемента является объёмной (обеспечивает один порядок дифракции), что определяет возможность его использования также в качестве расщепителя пучка с регулируемым отношением интенсивности от 1/1 до 1/20 на выходе при повороте элемента в соответствии с контуром угловой селективности.

На пространственных частотах $1200 \div 1770$ лин./мм получены объёмные структуры, обладающие высокой угловой селективностью ($0,5^{\circ}$), которые могут использоваться в качестве элементов детектирования вибраций и смещений. Созданы также структуры (с периодом 6 мкм), которые не являются объёмными, обеспечивают несколько порядков дифракции и могут использоваться в качестве линейных мультиплексоров.

Полученные элементы характеризуются коэффициентом пропускания 75÷90 % в спектральном диапазоне 420÷700 нм, высокой свето- и влагостойкость и могут изготавливаться на стеклянной и плёночной основе.

Последовательной записью одномерных структур получены двумерные структуры (рис. 6). Перед второй экспозицией образец поворачивался на 90° вокруг нормали к его поверхности.

Необходимо заметить, что последовательная запись предъявляет определённые требования к составляющим экспозициям: вторая экспозиция возможна при наличии неполимеризованно-

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.

670





Рис. 7. Схема экспериментальной установки (a): 1 — гелий-кадмиевый лазер, 2 — призма, 3 — телескоп, 4 и 8 — диафрагмы, 5 — зеркало, 6 — дифракционный оптический элемент, 7 и 9 — линзы, 10 — образец. Вид структуры (б) и картина дифракции (e)



Рис. 8. Защитные элементы на основе объёмной дифракционной решётки (a) и голограммы сфокусированного изображения (b), восстанавливаемые в белом свете

го материала. Этот недостаток исключается при записи картины многолучевой интерференции. На рис. 7 приведена схема экспериментальной установки и вид структур, записанных при четырёхлучёвой интерференции. Для формирования интерференционной структуры использовался дифракционный оптический элемент, созданный авторами данной работы. Структуры получены на мономерной композиции с использованием экспонирования и вымывания неотверждённого материала в изопропиловом спирте.

 δ



Рис. 9. Схема голографической проекции. Панель a: 1 — лазер, 2 — микрообъектив, 3 — сферическое зеркало, 4 — проектирующая голограмма, 5 — регистрирующий слой, 6 — восстановленное изображение; вид голографического изображения (δ) и полимерной структуры (ϵ)



Наряду с дифракционными элементами получены восстанавливаемые в белом свете голограммы на основе объёмной дифракционной решётки (рис. 8*a*) и голограммы сфокусированных изображений (рис. 8*b*), которые могут использоваться в качестве защитных элементов. Они созданы с использованием экспонирования и засветки УФ излучением нанокомпозита с оксидом кремния. В отличие от радужных голограмм — рельефных структур — полученные структуры сформированы в объёме материала, что исключает возможность подделки (копирования рельефа). Они обладают высокой влаго-, свето- и термостойкостью.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЁМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ПРОЕКЦИОННОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЛИТОГРАФИИ

Особый интерес в области полимерных технологий представляют методы получения трёхмерных полимерных элементов. В данной работе предложен метод, основанный на проекции трёхмерного изображения, восстановленного голограммой, в объём фотоотверждаемого материала. Показана возможность практического формирования таким методом трёхмерных структур в композитах на акриловой основе.

На рис. 9 показана схема голографической проекции и объёмная полимерная структура на

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.

стекле (структура может отделяться от подложки), отображающая конфигурацию объекта. Голографическое изображение показано на рис. 96. В качестве проектирующей голограммы использовалась пропускающая голограмма, полученная ранее при записи импульсным излучением на длине волны 0,53 мкм. Для голографической проекции использовалось излучение гелийкадмиевого лазера с длиной волны 0,44 мкм.

Ближайшим аналогом предложенного метода (по конфигурации элементов) является метод стереолитографии, основанный на поточечном отверждении жидкого материала сфокусированным лазерным пучком. Преимуществом предложенного метода по сравнению с методом стереолитографии (в котором прописывание сложной структуры при её поточечном формировании требует значительного времени) является существенное снижение трудоёмкости процесса: структура формируется в результате одной экспозиции. Наш метод сочетает в себе возможности технологий глубокой, тоновой и стереолитографии в зависимости от распределения интенсивности в восстановленном изображении.

выводы

Исследован процесс голографической записи в фотоотверждаемых материалах на основе акриловых мономеров (коммерчески выпускаемых компонент). Изучена кинетика голографической записи, установлено немонотонное изменение дифракционной эффективности в процессе записи, зависящее от состава композиции.

Определена зависимость дифракционной эффективности от толщины слоя: рост дифракционной эффективности при увеличении толщины от 20 до 100÷120 мкм. Установлена зависимость дифракционной эффективности от пространственной частоты структуры при её изменении в диапазоне 300÷2700 лин./мм — уменьшение дифракционной эффективности при увеличении частоты. Получены периодические структуры с размерами элементов до 200 нм.

Найдены условия получения дифракционной эффективности до 80 %, что определило возможность использования конкретных материалов для формирования дифракционных оптических элементов и в защитных технологиях. Созданные нами элементы обладают высокой влаго-, свето- и термостойкостью.

Предложен и реализован метод получения трёхмерных полимерных структур, основанный на проекции изображения, восстановленного голограммой, в объём фотоотверждаемого материала. Его преимуществом по сравнению с методом стереолитографии является существенное уменьшение трудоёмкости процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. // Опт. журн. 2008. Т.75, № 10. С. 54.
- 2. Kondo T., Juodkazis S., Mizelkis V., et al. // New J. Physics. 2006. V. 8. P. 250.
- 3. Дьяченко П. Н., Карпеев С. В., Павельев В. С. // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34, № 4. С. 501.
- 4. Денисюк И. Ю., Бурункова Ю. Э., Фокина М. И. и др. // Опт. журн. 2008. Т. 75, № 10. С. 59.
- Vorzobova N. D., Bulgakova V. G., Kalinina N. M., Burunkova Yu. E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. V. 536. P. 50.
- Ворзобова Н. Д., Бурункова Ю. Э., Булгакова В. Г. и др. // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54, № 12. С. 64.
- 7. Tomita Y., Suzuki N. // Opt. Lett. 2005. V. 30, No. 8. P. 839.

Н. Д. Ворзобова, В. Г. Булгакова, А. И. Москаленко и др.

 Смирнова Т. Н., Кохтич Л. М., Сахно О. В., Штумпе И. // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 1. С. 143.

Поступила в редакцию 11 ноября 2013 г.; принята в печать 31 марта 2014 г.

DEVELOPMENT OF PERIODIC AND THREE-DIMENSIONAL STRUCTURES IN ACRYLIC-MONOMER BASED PHOTOPOLYMER MATERIALS USING GOLOGRAPHIC METHODS

N. D. Vorzobova, V. G. Bulgakova, A. I. Moskalenko, I. M. Pavlovets, I. Yu. Denisyuk, and Yu. E. Burunkova

The possibility and advantages of using photopolymer materials based on acryl monomers and in holography are presented. Holographic characteristics of these materials and conditions for forming periodic structures and three-dimensional elements in the latter are determined.