

УДК 547.97: 535.8; 541.147

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ, МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ
ФОРМИРОВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ МИКРОСТРУКТУР
В ФОТОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

В.Г. Булгакова, Н.Д. Ворзובה

Исследованы закономерности формирования полимерных микроструктур в светоотверждаемом нанокомposite. Установлена связь размерных характеристик микроструктур с экспозиционными параметрами, характеристиками амплитудной маски, толщиной слоя. Выявлена роль эффектов диффузии, ингибирования кислородом воздуха и самофокусировки света в процессах формирования микроструктур.

Ключевые слова: фотополимер, фотополимеризация, микроструктура, форматное отношение, характеристический размер элемента, нанокомпозит.

Введение

Разработка методов формирования полимерных микроструктур является актуальной для получения элементов MEMS и MOEMS, элементов фотоники, электроники, механотроники, биотехнологий, элементов сопряжения и управления световыми пучками в волоконных линиях связи, элементов жидкокристаллических мониторов. Современный уровень исследований в данной области характеризуется поиском перспективных материалов, источников излучения, процессов получения микроструктурных элементов, а также их форм и конфигураций при уменьшении характеристических размеров элементов и увеличении форматного отношения. Одним из возможных методов формирования объемных микроструктурных элементов является глубокая литография.

В настоящее время наилучшие результаты обеспечивают процессы LIGA [1, 2] с использованием в качестве экспонирующего излучения рентгеновских и ионных пучков. Однако рентгеновские установки являются дорогостоящими и требуют соблюдения мер безопасности, а технологии, базирующиеся на использовании ионных пучков, требуют большого времени для получения сложных структур и не могут быть использованы для массового производства дешевых компонент.

Основным материалом для получения микроструктур является фоторезист SU-8. Одной из основных проблем, определяющих качество микроструктур, получаемых с использованием этого материала, является проблема удаления остаточного растворителя. В связи с этим актуальной является задача ориентации на оптические источники излучения и материалы, исключающие присутствие растворителя.

Постановка задачи

Возможность получения структур с высоким форматным отношением с использованием рентгеновского излучения определяется его малой расходимостью. В работах [3, 4] показана возможность формирования структур с практически вертикальными стенками при экспонировании оптическим излучением с существенной расходимостью за счет использования материала с положительным знаком изменения показателя преломления, в котором возможны эффекты самоорганизации светоотверждаемого материала. В работе [5] рассмотрен новый материал с введением структурирующей добавки – наночастиц ZnO, в котором отсутствует растворитель.

Целью данной работы являлось исследование размерных характеристик и закономерностей роста микроструктурных элементов с использованием источников оптического излучения и мономерной композиции с введением наночастиц ZnO.

Условия эксперимента

Микроструктуры формировались контактным методом 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. Амплитудная маска (фотошаблон) изготавливалась фотографическим методом при уменьшении (20×) 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 излучением ртутной лампы (365 нм). Параллельный пучок формировался кварцевым конденсором. Высоты микроструктур и их поперечные размеры (ширины) измерялись с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование зависимости высоты элементов микроструктур от экспозиции (рис. 1) показало, что уже на начальном этапе роста структуры (при длительностях экспозиции до 10 с) формируется 50–70% конечной высоты микроструктуры, при дальнейшем увеличении экспозиции (до 20–30 с) происходит плавная достройка микроструктуры.

Кинетика роста микроструктуры в высоту качественно аналогична кинетике роста полимерного слоя в макрообъеме. Однако скорость роста микроструктуры зависит от ширины линии в амплитудной маске и уменьшается с ее уменьшением. Достигаемая высота структур практически не зависит от расстояния между элементами и плотности шаблона (рис. 2). Конечная высота структур может превышать заданную толщину слоя.

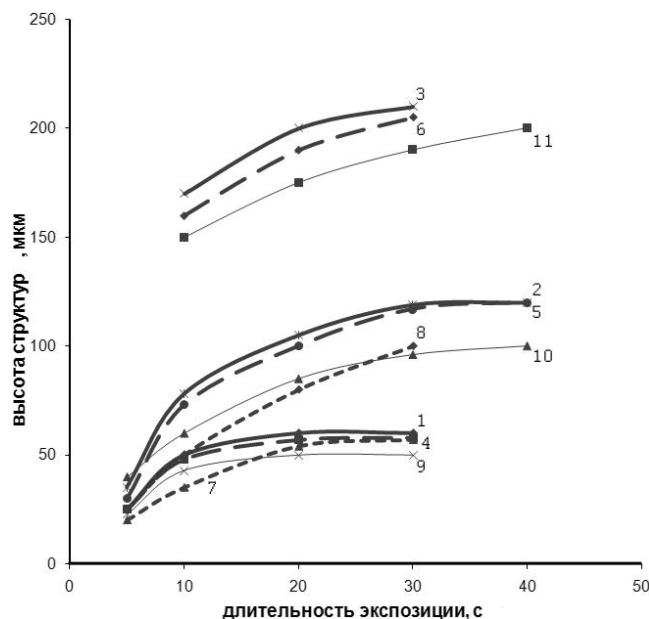


Рис. 1. Зависимость высоты структуры от длительности экспозиции. Ширина линий в амплитудной маске: 100 мкм (1, 2, 3), 75 мкм (4, 5, 6), 50 мкм (7, 8). 9, 10, 11 – кинетика роста полимерного слоя. Толщина слоя: 30 мкм (1, 4, 7,9), 100 мкм (2, 5, 8, 10), 300 мкм (3, 6, 11)

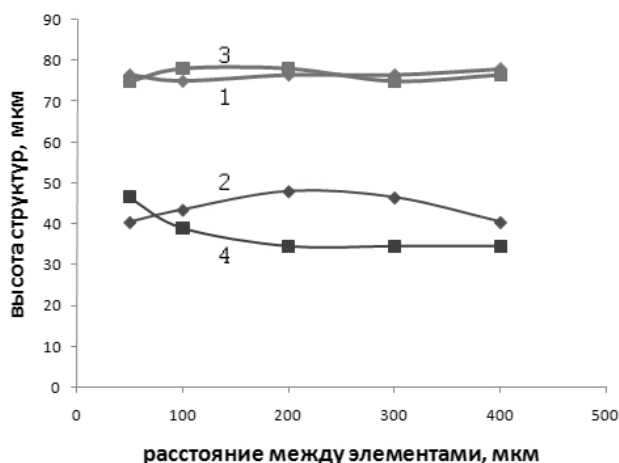


Рис. 2. Зависимость высоты структуры от расстояния между элементами и плотности шаблона. Плотность шаблонов: 1,2 (1, 2) и 2,5 (3, 4). Толщина слоя: 30 мкм (2, 4) и 100 мкм (1, 3). Длительность экспозиции 20 с

Исследование кинетики роста микроструктурных элементов в ширину установило отличие от кинетики роста в высоту. Так, процентное отношение начальной ширины (для длительности экспозиции 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. 3). Скорость роста элементов в ширину практически не зависит от ширины линии, но увеличивается с уменьшением соотношения расстояние/ширина. Конечная ширина элементов (рис. 4) существенно зависит от расстояния между линиями (уменьшается с его увеличением) и плотности шаблона (увеличивается с уменьшением плотности) и может быть меньше заданной ширины линий в амплитудной маске. Уменьшение ширины элемента (наряду с увели-

чением высоты) является позитивным фактором с точки зрения увеличения форматного отношения при уменьшении характеристического размера. Наблюдаемое уменьшение поперечных размеров элементов микроструктур при увеличении плотности шаблона и расстояния между линиями может быть связано с ингибированием процесса фотополимеризации кислородом воздуха. Кинетика роста элементов в ширину и их конечные поперечные размеры не зависят от толщины слоя (рис. 5), что свидетельствует о формировании элементов с практически вертикальными стенками.

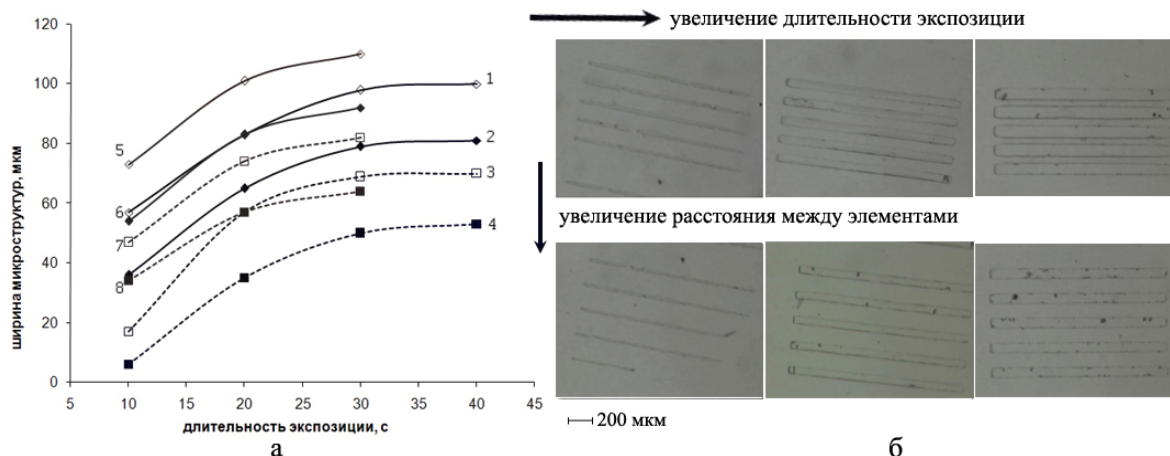


Рис. 3. Зависимость ширины элемента микроструктуры от длительности экспозиции.
 а – Экспериментальные кривые. Плотность шаблонов: 2,5 (1, 2, 3, 4) и 1,2 (5, 6, 7, 8). Ширина линии: 100 мкм (1, 2, 5, 6) и 75 мкм (3, 4, 7, 8). Соотношение расстояние / ширина: 4 (2, 4, 6, 8) и 0,5 (1, 3, 5, 7). Толщина слоя 100 мкм.
 б – Микрофотографии структур

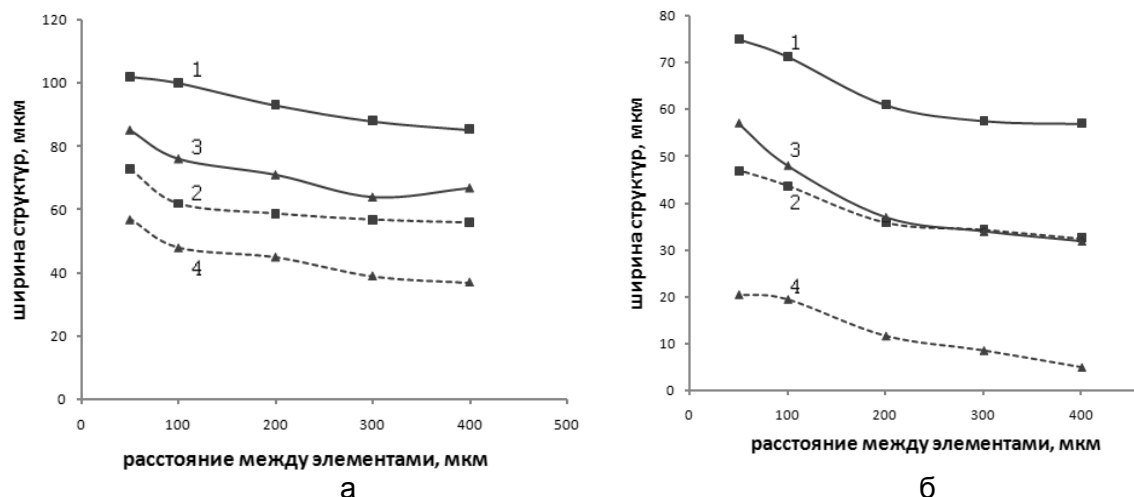


Рис. 4. Зависимость ширины элемента микроструктуры от расстояния между линиями.
 Ширина линии: 100 мкм (а) и 75 мкм (б). Плотность шаблонов: 1,2 (1, 2) и 2,5 (3, 4).
 Длительность экспозиции: 10 с (2, 4) и 20 с (1, 3)

Наибольший научный и практический интерес представляет проблема слияния близко расположенных элементов микроструктур вследствие полимеризации областей под темными участками фотошаблона. Проведенные исследования позволили установить следующие закономерности. Высота полимерного слоя между элементами микроструктур увеличивается при уменьшении расстояния между ними, увеличении экспозиции и уменьшении плотности шаблона (рис. 6). Образование полимерного слоя между элементами структур при больших плотностях шаблонов (т.е. при экспозициях в

темных областях, существенно меньших порога фотополимеризации) можно объяснить диффузией молекул инициатора со свободными радикалами из освещенных областей в неосвещенные. Влияние эффектов диффузии проявляется при больших длительностях экспозиции. Так, при длительности экспозиции 10 с наименьшее расстояние между элементами микроструктуры (НР) не зависит от плотности шаблона (рис. 7). Длительность экспозиции, соответствующая началу участка насыщения, характеризует время, необходимое для обеспечения требуемой для полимеризации в промежутках под темными областями фотошаблона концентрации фоторадикалов.

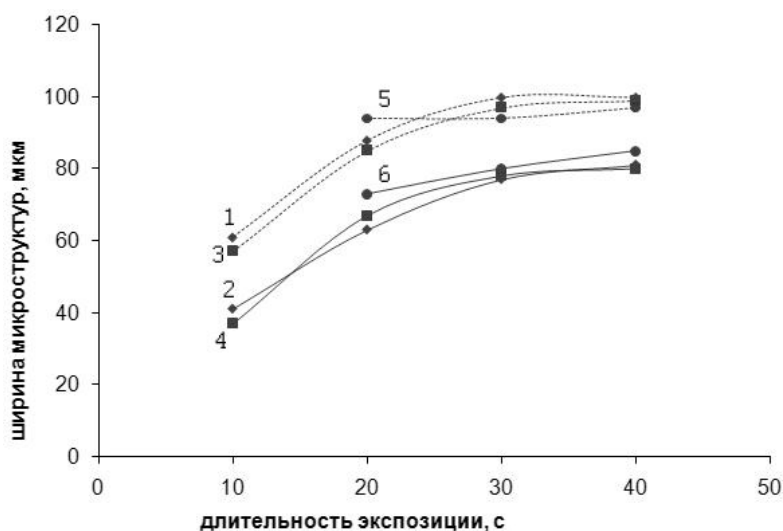


Рис. 5. Зависимость ширины элемента микроструктуры от толщины слоя. Толщина слоя: 30 мкм (1, 2), 100 мкм (3, 4), 300 мкм (5, 6). Соотношение расстояние / ширина: 4 (2, 4, 6) и 0,5 (1, 3, 5). Плотность шаблона 2,5

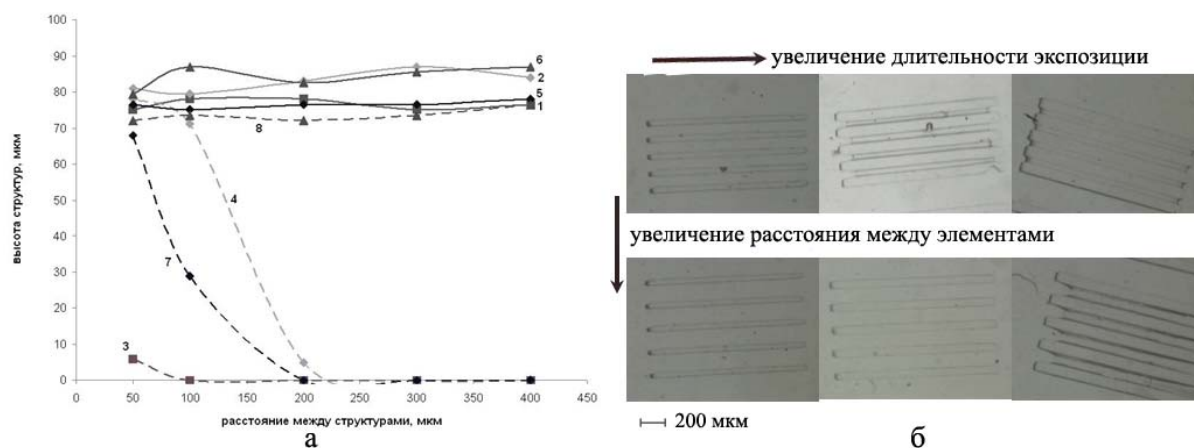


Рис. 6. Зависимость высоты полимерного слоя и элементов микроструктур от расстояния между элементами: а – экспериментальные кривые. Плотность шаблонов: 2,5 (1, 2, 3, 4) и 1,2 (5, 6, 7, 8). Длительность экспозиции: 20 с (1, 3, 5, 7) и 40 с (2, 4, 6, 8). 1, 2, 5, 6 - высота элементов, 3, 4, 7, 8 - высота полимерного слоя. Толщина слоя 100 мкм. Ширина линии 100 мкм; б – микрофотографии структур

Отношение НР к ширине линии постоянно (не зависит от ширины линии) для заданной экспозиции и уменьшается с уменьшением экспозиции. Таким образом, при уменьшении длительности экспозиции можно уменьшить как характеристические размеры элементов, так и расстояния между ними. НР практически не зависит от толщины

слоя (некоторые отклонения в сторону уменьшения НР наблюдаются для толщин слоев 300 мкм).

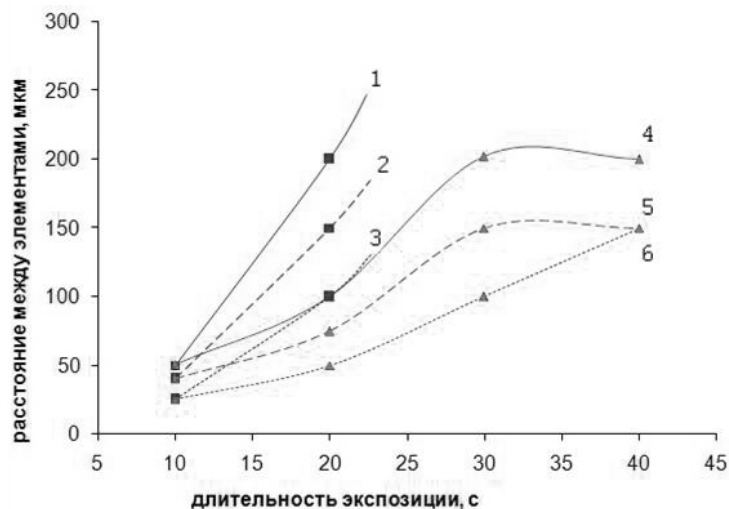


Рис. 7. Зависимость наименьшего расстояния между элементами от длительности экспозиции. Плотность шаблонов: 1,2 (1, 2, 3) и 2,5 (4, 5, 6). Ширина линии: 100 мкм (1, 4), 75 мкм (2, 5) и 50 мкм (3, 6). Толщина слоя 100 мкм

Кроме рассмотренных закономерностей, в процессе формирования микроструктур с различной конфигурацией установлено сужение элементов к основанию, которое может быть связано с эффектом самофокусировки света, уменьшение ширины элементов по краям структур, связанное с ингибированием кислородом, а также сглаживание углов вследствие эффектов диффузии (рис. 8).

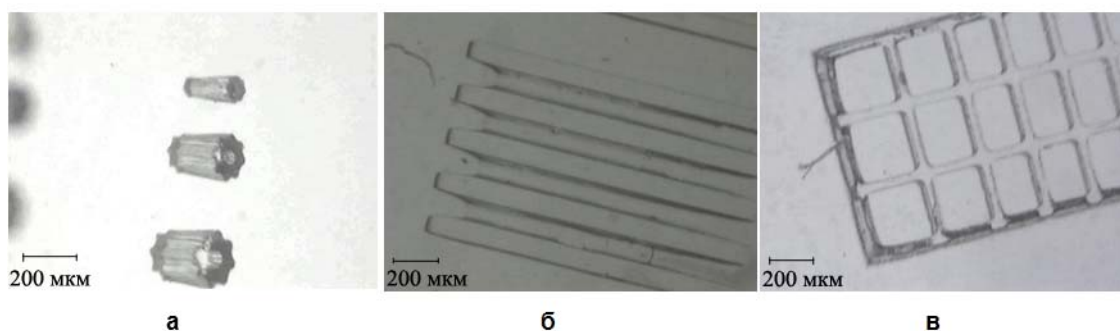


Рис. 8. Размерные эффекты при формировании структур различной конфигурации: а – сужение микроэлементов к основанию, б – уменьшение ширины по краям, в – сглаживание углов

Заключение

Установлена связь размерных характеристик полимерных микроструктур с экспозиционными параметрами, параметрами амплитудной маски (оптической плотностью, шириной линий и расстоянием между ними) и толщиной слоя. Выявлены особенности фотополимеризации в микрообъеме нанокомпозита, различия кинетики роста микроэлементов в высоту и ширину и определяющие их факторы. Показано, что элементы вначале образуются по центру экспонирующего пучка света, и затем при увеличении экспозиции их ширина увеличивается, при этом боковые поверхности вертикальны в течение всего процесса.

Определены условия уменьшения характеристических размеров элементов микроструктур, их наибольшего сближения и увеличения форматного отношения. Получены структуры различной конфигурации с форматным отношением до 1:50.

Результаты использованы для получения брэгговских структур формирования пучков в терагерцовом спектрометре и высоких структур для направленного роста нелинейных кристаллов DAST.

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. – P. 96–103.
2. Madou M.J. // *Fundamentals of Miniaturization*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Ration, FL, 2002.
3. 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 // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – Vol. 497. – P. 228–235.
4. 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 нанокompозите // *Оптический журнал*. – 2008. – № 10. – С. 59–65.
5. Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н, Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // *Оптический журнал*. – 2008. – № 10. – С. 54–67.

Булгакова Вера Геннадьевна

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, vera-bulgakova@yandex.ru

Ворзобова Надежда Дмитриевна

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, vorzobova@mail.ifmo.ru