

57. Использование поглощения комплекса с переносом заряда между компонентами гибридного фотополимерного материала для записи микроструктур в синей области видимого спектра

Д. И. Деревянко¹, В. В. Шелковников^{1, 2}, С. И. Алиев^{1, 2}, Н. А. Орлова¹, В. С. Басистый¹,
Е. Ф. Пен³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Разработан гибридный фотополимерный материал (ГФМ), обладающий чувствительностью в синей области видимого спектра. Поглощение ГФМ обусловлено формированием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между его компонентами — мономером и фотоинициатором, поглощающими по отдельности в УФ области. Эффект образования КПЗ может быть использован для записи дифракционных оптических элементов и других микроструктурных компонентов с использованием литографических установок с длиной волны записи в синей области видимого спектра ($\lambda = 405, 457, 473$ нм.). Экспериментально продемонстрирована возможность записи микроструктур с использованием лазерного излучения $\lambda = 457$ нм.

Ключевые слова: Голография, гибридный фотополимерный материал, дифракционная оптика, фоторезисты, комплекс с переносом заряда.

Цитирование: Деревянко, Д. И. Использование поглощения комплекса с переносом заряда между компонентами гибридного фотополимерного материала для записи микроструктур в синей области видимого спектра / Д. И. Деревянко, В. В. Шелковников, С. И. Алиев, Н. А. Орлова, В. С. Басистый, Е. Ф. Пен // HOLOEXPO 2019 : XVI международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — С. 311–317.

Введение

В настоящее время активно разрабатываются и исследуются элементы дифракционной и интегральной оптики [1–3]. Для их широкого внедрения в различные системы и приборы актуальной задачей является разработка материалов, обеспечивающих формирование механически и химически стойких поверхностных микроструктур. На сегодняшний день разрабатываются и исследуются гибридные фотополимерные органически-неорганические материалы (ГФМ), которые обладают рядом достоинств: повышенная прочность, оптическая прозрачность, химическая устойчивость к растворам щелочей и кислот. Свойства таких материалов зависят от состава и могут плавно и целенаправленно варьироваться при изменении соотношения компонентов в исходной фотополимерной композиции [4, 5].

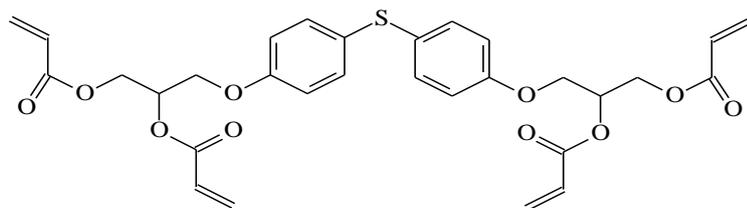


Рис. 1. Структурная формула ТА

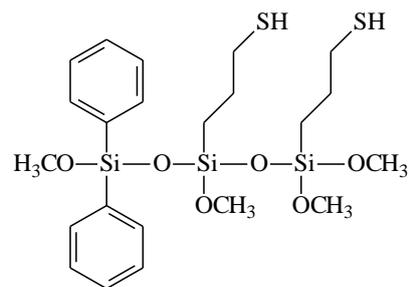


Рис. 2. Структурная формула ТС

Ранее нами был осуществлен синтез ГФМ на основе тетраакрилатного (ТА) мономера и тиол-силоксанового (ТС) соединения и продемонстрировано, что изменение их соотношения в составе гибридной фотополимерной композиции (ГФК), а также способа введения ТС в ФПК дает возможность варьировать модули упругости фотополимерных пленок при комнатной температуре в диапазоне 1,16–1,88 ГПа, температуры стеклования — 78–133 °С, термооптического коэффициента (ТОК) — от $0,66 \times 10^{-4}$ до $0,7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и коэффициента линейного теплового расширения (КТР) — от $0,7 \times 10^{-4}$ до $0,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [6, 7].

Для записи дифракционных оптических элементов и других микроструктурных компонентов широкое распространение получили установки с длиной волны лазерного излучения в УФ ($\lambda = 355, 375 \text{ нм}$) и синей областях ($\lambda = 405, 457, 473 \text{ нм}$) спектра [8, 9]. В связи с этим актуальной задачей является разработка ГФМ, обладающего широкой чувствительностью в данных диапазонах видимой области спектра. Чувствительность фотополимерных материалов в широкой области видимого спектра, как правило, обусловлена поглощением нескольких фотоиницирующих систем [9, 10]. Целью данной работы было исследование возможности формирования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между компонентами гибридного фотополимерного материала — акрилатным мономером и фотоинициатором, отдельно поглощающими в УФ области, и формирование микроструктур в ГФМ через фотошаблон при действии излучения DPSS лазера с длиной волны 457 нм.

Основная часть

Исследуемый ГФМ состоит из тетраакрилатного мономера (ТА), образующего при облучении сетку сшитого полимера и тиол-силоксанового соединения (ТС), силоксановые группы которого придают сшитому полимеру гибкость и твердость, а тиольные помогают снять эффект кислородного ингибирования. Структурные формулы ТА и ТС приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.

В качестве фотоинициаторов полимеризации могут быть использованы соли сульфония (СС) [11]. В данной работе нами были использованы СС на основе трифлата дифенилсульфония (СС1, СС2) и производного тиоксантен-9-она (СС3), структурные формулы приведены на рисунке 3. Фотоинициаторы СС1 и СС2 являются коммерчески доступными солями, синтез СС3 был осуществлен в [11].

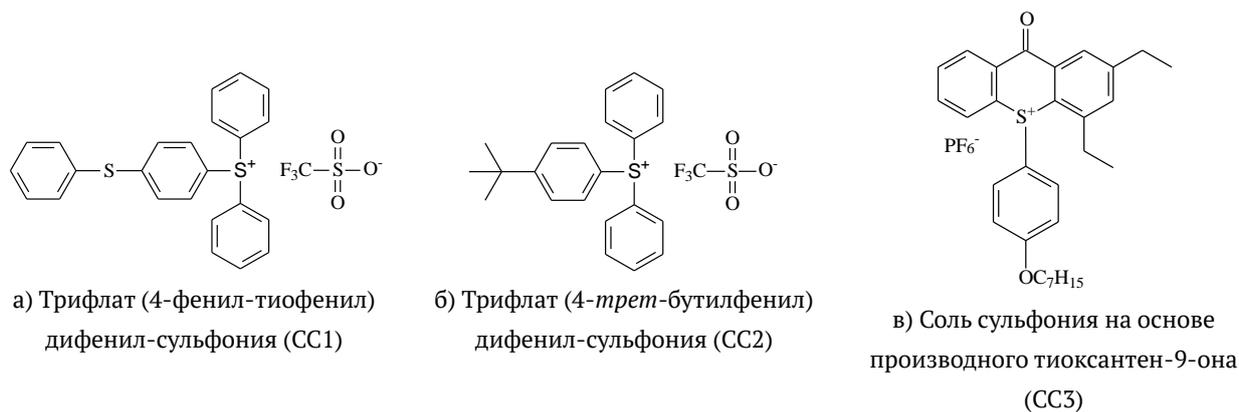


Рис. 3

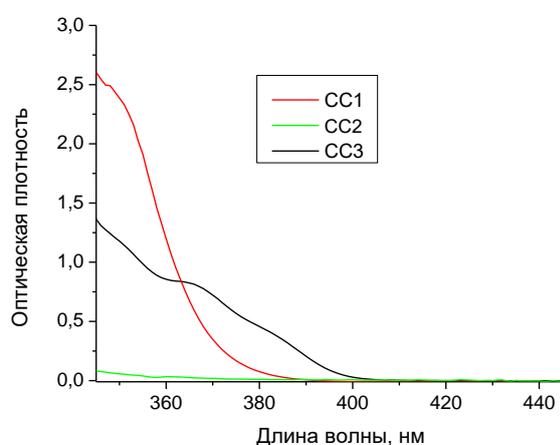


Рис. 4. Электронные спектры поглощения СС (10 мг в 1 мл хлороформа)

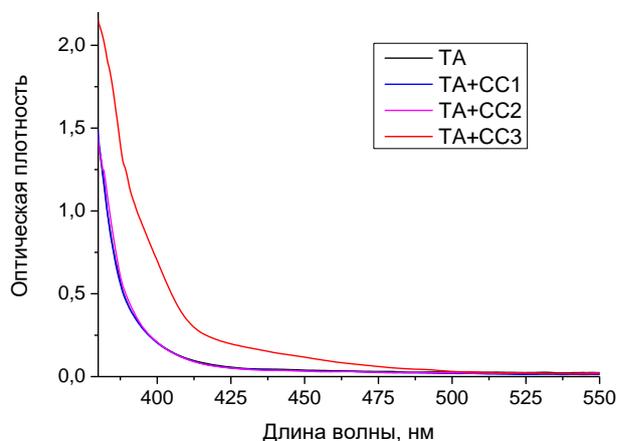


Рис. 5. Электронные спектры поглощения ТА мономера (черная линия) и смесей ТА с добавлением разных СС

Спектры поглощения растворов СС были получены с помощью волоконного спектрофотометра (Avantes) с применением кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см (см. рисунок 4). Из рисунка 4 видно, что все исследуемые соли сульфония прозрачны в видимой области спектра. Однако при добавлении СС3 к ТА мономеру раствор становится из бесцветного желтым. На рисунке 5 приведены спектры поглощения в УФ и видимой области спектра раствора ТА мономера (0,21 г в 1 мл CHCl_3) с добавлением различных СС (4 мг СС в 1 мл раствора ТА) (см. рисунок 5).

Из рисунка 5 видно, что спектры поглощения растворов (ТА + СС1) и (ТА + СС2) совпадают с поглощением раствора ТА мономера. При добавлении к раствору ТА соли СС3 заметно появление полосы поглощения за границей поглощения ТА мономера и СС3.

Можно предположить, что появление дополнительного поглощения связано с формированием донорно-акцепторной связи между компонентами фотополимерной композиции: ТА мономером, имеющим в своей структуре ароматические фрагменты, которые почти исключительно являются донорами электронов [12], и фотоинициатором — солью сульфония, имеющей в своей структуре катион серы.

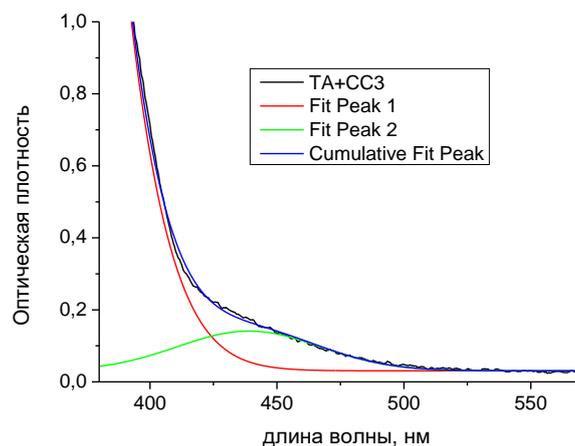


Рис. 6. Спектр поглощения донорно-акцепторной смеси, аппроксимированный гауссовыми функциями (красная и зеленая линии)

Из рисунка 5 видно, что КПЗ формируется не со всеми СС. Из литературных данных известно, что заместители в структуре акцептора могут оказывать влияние на эффективность образования донорно-акцепторной связи [13]. Исследуемые СС имеют в своей структуре три бензольных кольца, которые могут делокализовывать положительный заряд с разной эффективностью, поскольку структуры СС1 и СС2 содержат электронодонорные группы — тиофенольную (по мезомерному эффекту) и *tert*-бутильную (по индуктивному эффекту) соответственно. Тиофенольная группа обладает также эффектом прямого сопряжения, что должно существенно понижать положительный заряд на атоме серы. В структуре СС3 присутствует акцепторная (по мезомерному эффекту) карбонильная группа, что является дестабилизирующим фактором для карбокатиона; следовательно, делокализация положительного заряда в этих кольцах будет гораздо меньше, чем в СС1 и СС2, что приводит к формированию КПЗ.

На рисунке 6 приведен спектр поглощения смеси ТА и СС3 и его разложение с помощью функций Гаусса.

На рисунке 6 видно, что спектр поглощения КПЗ захватывает диапазон 400–500 нм. На рисунке 7 показано увеличение оптической плотности поглощения КПЗ при увеличении концентрации акцептора 0,5–85 мг (0,0008–0,140 ммоль) при постоянной концентрации ТА 166 г/л (0,285 ммоль). На рисунке 8 приведена зависимость оптической плотности КПЗ на длине волны 457 нм от концентрации СС3.

Из рисунка 8 можно увидеть, что зависимость интенсивности поглощения КПЗ от концентрации СС3 близка к линейной. Влияние концентрации донорно-акцепторной смеси в хлороформе на интенсивность образования КПЗ было исследовано также с помощью электронной спектроскопии (рисунок 9, 10). Мольное соотношение компонентов было постоянным и составляло 1,15 ТА: 1 СС3.

На рисунке 10 можно увидеть отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бера: при концентрации $\approx 0,12$ моль/л наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения КПЗ. Можно предположить, что данный эффект связан с разной вероятностью образованию донорно-акцепторной пары.

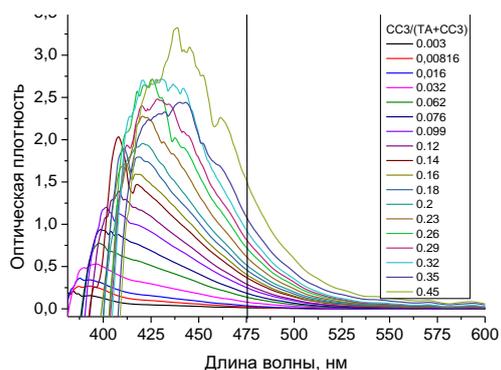


Рис. 7. Спектры поглощения растворов (ТА+СС3) в хлороформе при различной мольной доле акцептора СС3/(ТА+СС3)

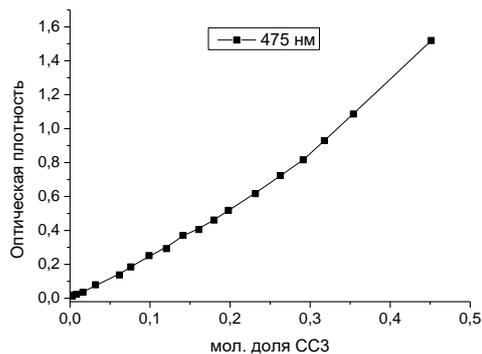


Рис. 8. Поглощение КПЗ на длине волны 457 нм в зависимости от мольной доли СС3 в растворе

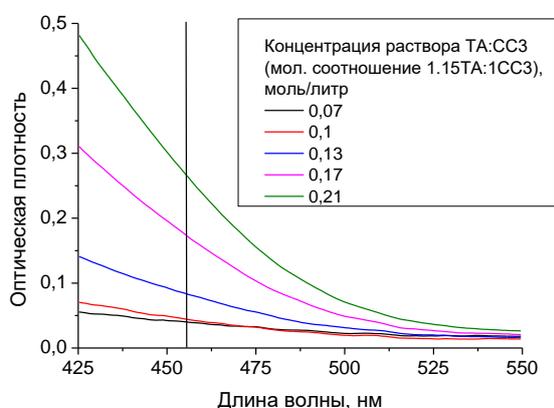


Рис. 9. Спектры поглощения донорно-акцепторных смесей (мол. соотношение ТА:СС3 = 1,15:1) при разных концентрациях в хлороформе

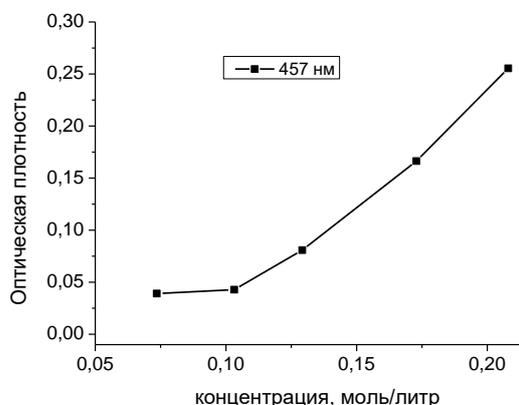


Рис. 10. Зависимость оптической плотности КПЗ на длине волны 457 нм от концентрации раствора донорно-акцепторной смеси (ТА:СС3 = 1,15:1) в хлороформе

Для исследования возможности использования поглощения КПЗ, сформированного между ТА мономером и СС3, была осуществлена запись микроструктур методом фотолитографии через фотошаблон на длине волны 457нм. Данный метод, как правило, включает следующие этапы: I. Нанесение фотополимерной композиции, II. Запись микроструктур, III. Проявление (рисунок 11) [8].

1. Получение фотополимерного слоя было осуществлено следующим образом: дозаторной пипеткой на 200 мкл 25 % раствор ГФК (мол. соотн. ТА: СС 5:1) в хлороформе с содержанием СС3 (4 вес. % к ТА) поливали на стеклянную подложку размером $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$, далее методом центрифугирования при 4000 об/мин. достигалась толщина плёнки $\approx 3 \text{ мкм}$ Спектр поглощения полученной пленки приведен на рисунке 12. Оптическая плотность при 457 нм составляла $\approx 0,07$.

2. Запись микроструктур проводили с помощью одномодового твердотельного синего лазера с диодной накачкой, модель MSL-FN-457 ($\lambda = 457 \text{ нм}$), через стеклянный фотошаблон с периодом 25 мкм. Доза экспонирования составила $\approx 0,8 \text{ Дж/см}^2$.

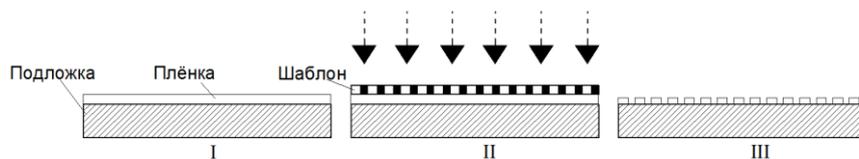


Рис. 11. Поэтапная схема получения микроструктур

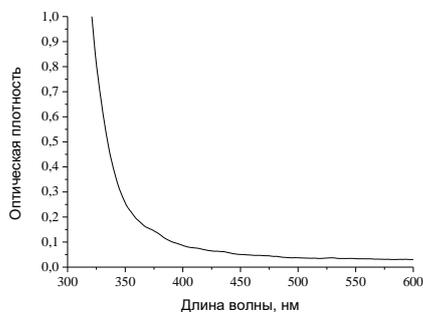


Рис. 12. Спектр поглощения ГФМ пленки толщиной 3 мкм

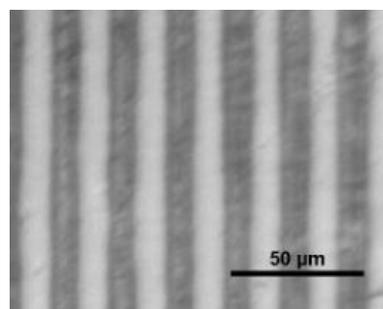


Рис. 13. Записанные микроструктуры после проявления

3. Для удаления необлученных частей фотополимерного слоя образец помещался в ванну с этилацетатом. Время проявления структуры составляло 10–15 секунд при температуре 25°C. Фотографии полученных микроструктур приведены на рисунке 13.

Из рисунка 13 видно, что необлученные части гибридного фотополимерного материала удалены в проявителе. Разработанный ГФМ может быть использован для создания микроструктур с помощью литографических установок с длиной волны записи в синей области.

Заключение

Выявлено, что поглощение ГФМ в синей области обусловлено образованием комплекса с переносом заряда между компонентами ГФК: ТА мономером, имеющим в своей структуре ароматические фрагменты, и фотоинициатором — солью сульфония на основе тиоксантен-9-она. Максимум спектра поглощения КПЗ находится в диапазоне 400–500 нм. С помощью DPSS лазера с длиной волны 457 нм (доза облучения $\approx 0,8$ Дж/см²) были сформированы микроструктуры в фотополимерном слое толщиной ≈ 3 мкм.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-00226). Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Список источников

- [1] Атутов, С. Н. Планарный фазовый электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов / С. Н. Атутов, С. Л. Микерин, А. И. Плеханов, А. Э. Симанчук, В. А. Сорокин, А. В. Якиманский, Н. Н. Смирнов, Н. А. Валишева // Автометрия. — 2018. — № 1. — с. 46–53

- [2] **Zanutta, A.** Photopolymeric films with highly tunable refractive index modulation for high precision diffractive optics / A. Zanutta, E. Orselli, T. Facke, A. Bianco // *Optical Materials Express*. — 2016. — Vol. 6. — P. 252–263.
- [3] **Антонов, А. И.** Дифракционные элементы для изображающих оптических систем / А. И. Антонов, Г. И. Грейсух, Е. Г. Ежов, С. А. Степанов // *Автометрия*. — 2017. — № 5. — С. 4–16.
- [4] **Carraro, M.** Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: A Review / M. Carraro, S. Gross // *Materials*. — 2014. — Vol. 5. — № 5. — P. 3956–3989.
- [5] **Шелковников, В. В.** Кинетика фотополимеризации гибридной тиол-еновой композиции, измеренная методом записи/считывания пропускающих голографических дифракционных решеток / В. В. Шелковников, Д. И. Деревянко, Л. В. Эктова, Н. А. Орлова, В. А. Лоскутов, Е. В. Васильев, Е. В. Карпова // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. — 2016. — Том 58. — № 5. — С. 364–374.
- [6] **Shelkovnikov, V. V.** Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers / V. V. Shelkovnikov, L. V. Ektova, N. A. Orlova, L. N. Ogneva, D. I. Derevyanko, I. K. Shundrina, G. E. Salnikov, L. V. Yanshole // *J. Mater. Sci.* — 2015. — Vol. 50. — № 23. — P. 7544–7556.
- [7] **Миронников, Н. Г.** Исследование оптических и термооптических характеристик гибридного фотополимерного материала на основе тиол-силоксановых и акрилатных олигомеров / Н. Г. Миронников, В. П. Корольков, Д. И. Деревянко, В. В. Шелковников, О. Б. Витрик, А. Ю. Жижченко // *Автометрия*. — 2016. — № 2. — С. 88–96.
- [8] **Миронников, Н. Г.** Исследование оптических методов формирования многоуровневого микрорельефа в тонких плёнках гибридного фотополимерного материала на основе тиол-силоксановых и акрилатных олигомеров / Н. Г. Миронников, В. П. Корольков, Д. И. Деревянко, В. В. Шелковников // *Автометрия*. — 2017. — Том 53. — № 5. — С. 57–65.
- [9] **Шелковников, В. В.** Свойства монохромных и двухцветных голограмм в слоистых фотополимерных материалах / В. В. Шелковников, Е. В. Васильев, В. В. Русских, Л. В. Эктова, В. Н. Бережная, Е. Ф. Пен // *Автометрия*. — 2016. — Том 52. — № 4. — С. 107–117.
- [10] **Патент № 2552351РФ.** Фотополимерные композиции для записи отражательных голограмм в широком спектральном диапазоне / В. В. Шелковников, Е. Ф. Пен, Е. В. Васильев и др. — Опубл. 10.06.2015.
- [11] **Шелковников, В. В.** Новые фотогенераторы кислоты на основе сульфониевых производных тиоксантен-9-она для детритилирования в процессе синтеза олигонуклеотидов / В. В. Шелковников, В. А. Лоскутов, Е. В. Васильев, Н. В. Шеклеина, В. А. Рябинин, А. Н. Синяков // *Изв. АН. Серия химическая*. — 2011. — № 3. — С. 548–556.
- [12] **Парини, В. П.** Органические комплексы с переносом заряда / В. П. Парини // *Успехи химии*. — 1962. — Том 7. — С. 822–837.
- [13] **Kumar, N.** Substituent dependence charge transfer and photochemical properties of donor-acceptor substituted ethenyl thiophenes / N. Kumar, J. Kumar, P. K. Hota // *J. Fluoresc.* — 2017. — V.27. — P. 1729–1738.