

ОПТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФНЫХ ГОЛОГРАММ ИЗ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ С НЕПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-СПОСОБНЫМИ ДОБАВКАМИ

© 2008 г. М. А. Батенькин*, С. Н. Менсов**, канд. физ.-мат. наук; А. В. Романов**

* Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

E-mail: mensov@rf.unn.ru

Экспериментально исследован процесс оптического формирования рельефных голограмм из фотополимеризующихся композиций с неполимеризационноспособными добавками. Определены условия неоднородного оптического вытеснения этих компонентов на поверхность фотополимера. Показано, что применение бутилового спирта в качестве неполимеризационно-способного компонента не только позволяет эффективно создавать полимерный рельеф неоднородным распределением интенсивности даже с низким контрастом, но и дает возможность оптимизировать дифракционную эффективность рельефных полимерных голограмм концентрацией этой добавки.

Коды OCIS: 090.2900.

Поступила в редакцию 16.10.2007.

Привлекательность использования жидких фотополимеризующихся композиций (ФПК) в качестве голографических материалов определяется реализуемостью в них простого и оперативного одностадийного (без химической обработки) процесса фоторегистрации, возможностью контроля голограммы на этапе ее экспонирования. Поэтому, несмотря на то что современные фоторезисты обеспечивают высокое качество производства рельефных голограмм, в настоящее время появилось большое количество работ, в которых предлагается голографическим методом формировать рельефные дифракционные структуры в ФПК за счет усадочных процессов [1–3]. Световое излучение инициирует полимеризацию ФПК, приводящую к увеличению ее плотности. Изменение плотности в композиции составляет 1–7% [4], однако сопоставимая по величине неоднородная усадка реализуется лишь в тонких, менее 10 мкм, слоях фотополимера [3]. Кроме того, на качество толстых полимерных голограмм существенно влияют собственные концентрационные неоднородности такой среды [5]. Поэтому для получения глубокого рельефа голограммы и, соответственно, ее высокой дифракционной эффективности необходимо создавать значительную модуляцию интенсивности регистрируемого светового поля, т. е. использовать интерферирующие пучки, сравнимые по амплитуде. Это характерно лишь для процесса оптического формирования дифракционных решеток. При формировании голографических изображений амплитуды опорной и предметной волн могут различаться в десятки раз.

В работе экспериментально исследована возможность увеличения высоты поверхностного рельефа

полимерных голограмм из жидких ФПК за счет применения в их составе неполимеризационно-способных добавок, обладающих высокой летучестью.

Неполимеризационно-способные добавки (нейтральные компоненты) применяются в составе ФПК для увеличения градиента показателя преломления, формирующегося при полимеризации неоднородным световым полем [6]. Они образуют с мономером истинный раствор и не совместимы с конечным полимером. Нейтральные компоненты не участвуют в реакции полимеризации и эффективно вытесняются из областей с большим содержанием полимера. Соответственно, воздействие неоднородного излучения в объеме композиции создает не только неоднородную структуру полимера, но и неоднородное распределение концентрации нейтральной компоненты, противозадное регистрируемому распределению интенсивности. Такой самофиксирующийся диффузионный механизм фоторегистрации уступает по разрешающей способности фотопроекции, использующим твердые материалы. Однако применение здесь эффективных фотоинициаторов и немонокотонных режимов экспонирования позволяет реализовать пространственное разрешение не менее 10^3 мм^{-1} [6, 7]. Формируемое неоднородным излучением распределение компонентов ФПК однородно по толщине фоторегистрирующего слоя. Но если одна из его поверхностей граничит с веществом, обладающим малой адгезией к полимеру, то такая неидентичность границ полимеризуемого объема может привести к вытеснению нейтральной компоненты к этой поверхности. Тогда при использовании в качестве нейтральной компоненты высоколетучего вещества становится возможным само-

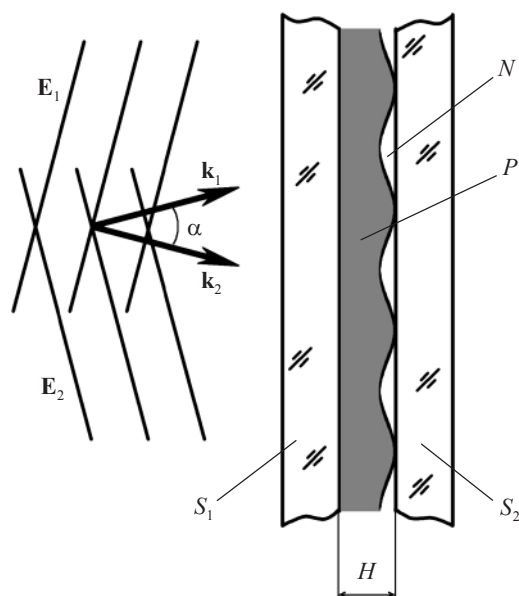


Рис. 1. Схема записи рельефных голограмм на поверхности слоя ФПК. S_1 – обычное стекло, S_2 – селиконированное стекло.

формирование поверхностного рельефа, так как после извлечения образца из реактора неполимеризационно-способная компонента испаряется с поверхности полимерной структуры.

Предложенным методом (рис. 1) проводилась голографическая запись рельефных полимерных решеток (P) в ФПК с нейтральной компонентой (N). Для записи использовалась жидкая ФПК на основе стандартного олигомера ОКМ-2 [4] с хинонным фотоинициатором [8], красная граница чувствительности которого 0,65 мкм. Концентрация фотоинициатора составляла 1%. В качестве нейтральной компоненты, обладающей высокой летучестью, применялся бутиловый спирт, образующий истинный раствор с мономером ОКМ-2. Он также имеет малую вязкость, благодаря чему может эффективно перераспределяться в ФПК во время процесса полимеризации. Расстояние между стеклами (S_1 и S_2) реактора определяло толщину фоторегистрирующего слоя H . Антиадгезионное покрытие внутренней поверхности стекла S_2 изготавливалось посредством его селиконирования: обработки парами диметилдихлорсилана. Регистрировалась интерференционная картина двух плоских когерентных волн E_1 и E_2 (длина волны 0,63 мкм) со средней суммарной интенсивностью 1 мВт/см². Продолжительность экспонирования составляла 30 с. Период регистрируемого распределения интенсивности задавался углом α между волновыми векторами интерферирующих волн и составлял 6 мкм. Запись голографических дифракционных решеток проводилась при разных концентрациях нейтральной компонен-

ты N и соотношениях интенсивностей интерферирующих пучков $m = |E_2|^2/|E_1|^2$ при толщине фоторегистрирующего слоя $H = 6$ мкм. Для сравнения при аналогичных условиях также регистрировались голограммы и на ФПК без нейтральной компоненты ($N = 0$). Рельефные структуры, образующиеся на поверхности полимера, исследовались на атомно-силовом микроскопе “SMENA-A”.

Сравнение дифракционных решеток, полученных при записи близкими по интенсивности интерферирующими световыми пучками ($m \approx 0,5$), свидетельствует о том, что применение неполимеризационно-способной добавки значительно увеличивает амплитуду рельефа полимерных голограмм и при этом не ухудшает качества ее поверхности (рис. 2а, 2б). Тенденция увеличения амплитуды рельефа за счет использования нейтральной компоненты наблюдается и при существенном различии интенсивностей интерферирующих волн (рис. 2в, 2г). Следует отметить, что уже при $m \approx 0,05$ глубина рельефа голограммы на ФПК без нейтральной компоненты не превышает 60 нм и, соответственно, здесь не может быть достигнута высокая дифракционная эффективность.

Исследование зависимости глубины поверхностного рельефа от концентрации нейтральной компоненты показывает, что, изменяя содержание N , можно управлять глубиной рельефа h и, соответственно, дифракционной эффективностью рельефных полимерных голограмм (рис. 3). Также эффективно при $N \neq 0$ оптимальный режим записи голограммы

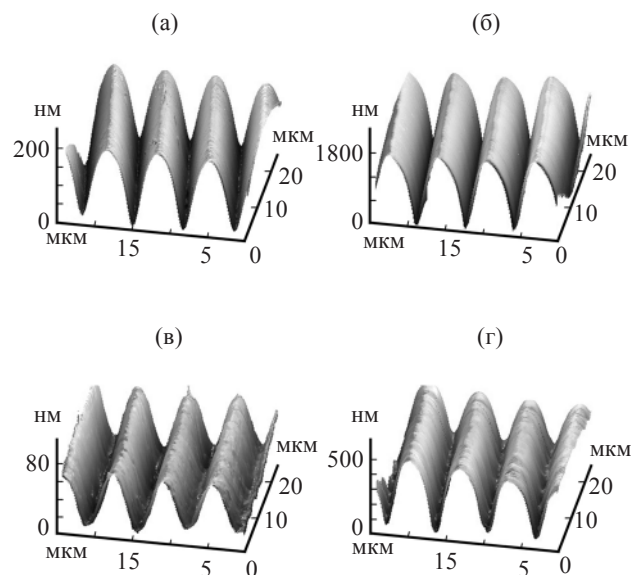


Рис. 2. Вид поверхности рельефной голографической решетки из ФПК. а – $N = 0$, $m = 0,5$; б – $N = 0,1$, $m = 0,5$; в – $N = 0$, $m = 0,05$; г – $N = 0,1$, $m = 0,05$.

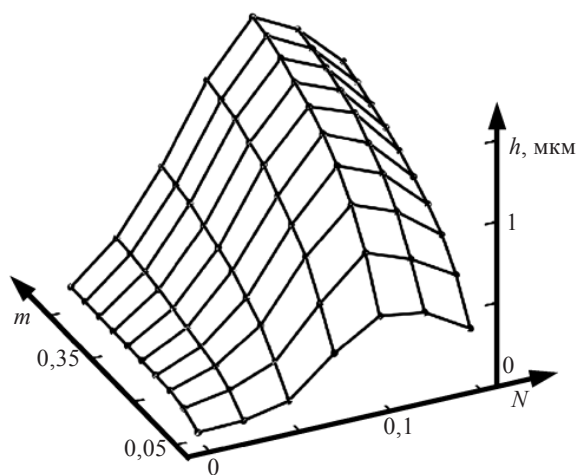


Рис. 3. Зависимость глубины рельефа полимерного оптического элемента от модуляции светового поля и количества нейтральной компоненты.

можно задать и соотношением интенсивностей регистрируемых волн. Это не свойственно для голограмм, формируемых за счет усадочных процессов. При $N = 0$ существенная зависимость h от m наблюдается только при $m < 0,1$. Однако важно отметить, что зависимость высоты рельефа полимерной голограммы от концентрации нейтральной компоненты возрастает немонотонно (рис. 3). Значительная величина N не способствует эффективному формированию поверхностного рельефа. Большое количество нейтральной компоненты приводит к созданию более эластичного полимера, на поверхности которого рельеф сглаживается силами поверхностного натяжения после испарения нейтральной компоненты. Так, если при записи объемных голограмм оптимальное количество неполимеризационно-способной компоненты в ФПК составляет 40% [6], то для формирования рельефных голограмм целесообразно использовать меньшую концентрацию N – не более 10%.

Таким образом, применение нейтральной компоненты позволяет значительно увеличить высоту поверхностного рельефа оптически формируемых полимерных голограмм. При этом не только повы-

шается качество регистрации интерференционных картин с низким контрастом, но и появляется возможность управления дифракционной эффективностью рельефной голограммы концентрацией неполимеризационно-способной добавки в ФПК.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 05-03-32706-а и 06-03-08186-офи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Naydenova I., Mihaylova E., Martin S., Toal V. Holographic patterning of acrylamide-based photopolymer surface // Opt. Exp. 2005. V. 13. № 13. P. 4878–4889.
2. Zucolotto V., He J.-A., Constantino C.J.L., Neto N.M.B., Jr J.J.R., Mendonca C.R., Zilio S.C., Li L., Aroca R.F., Jr O.N.O., Kumar J. Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes // Polymer. 2003. V. 44. P. 6129–6133.
3. Fukuda T., Sumaru K., Kimura T., Matsuda H. Photofabrication of surface relief structure – mechanism and application // Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 2001. V. 145. P. 35–39.
4. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
5. Менсов С.Н., Романов А.В. К вопросу о разрешающей способности фоторегистрирующих сред на основе жидких фотополимеризующихся композиций при записи голограмм // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 4. С. 692–698.
6. Карпов Г.М., Обуховский В.В., Смирнова Т.Н., Сарбаев Т.А. Теория формирования голограмм в фотополимерных материалах с полимеризационно-диффузионным механизмом записи // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 1. С. 145–152.
7. Могильный В.В., Грицай Ю.В. Динамика голограмм в полимерной среде, вызванная образованием противofазной дифракционной структуры // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. № 5. С. 832–836.
8. Абакумов Г.А., Менсов С.Н., Семенов А.В., Чесноков С.А. Особенности возникновения и развития надмолекулярной структуры в полимерах при фотополимеризации // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42 (А–Б). № 7. С. 1252–1256.