

КОНТРОЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ЖИДКИХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ

А.В. Волков, Н.Л. Казанский, В.С. Соловьев
Институт систем обработки изображений РАН г. Самара

Аннотация

Известен метод формирования структур с непрерывным профилем микрорельефа дифракционных оптических элементов (ДОЭ) на основе жидких фотополимеризующихся композиций (ЖФПК) [1, 2].

Для получения максимальной высоты микрорельефа при заданном контрасте фотошаблона необходимо обеспечить такую энергетическую экспозицию, при которой массовое отношение образованного при засветке полимера к исходному олигомеру (конверсия) максимально различалось бы в засвеченных и незасвеченных зонах [3].

В связи с тем, что показатель преломления полимера выше показателя преломления собственного олигомера [4], то показатель преломления будет выше там, где выше уровень конверсии. Следовательно, фиксируя разность коэффициентов преломления в засвеченных и незасвеченных зонах, можно предопределять высоту микрорельефа, получаемого в результате темнового роста.

1. Анализ пространственных изменений показателя преломления в слоях ЖФПК

В данной работе приводится математическое обоснование дифракционного метода контроля, на основании которого осуществляется измерение максимальной разности показателей преломления в слоях ЖФПК, что позволяет в дальнейшем контролировать высоту выращиваемого микрорельефа.

Рассмотрим особенности контроля процесса рельефообразования во время экспозиции в динамическом режиме.

Первоначально жидкий слой фоточувствительной композиции помещают между двумя параллельными стеклянными пластинами Π_1 и Π_2 с зазором d между ними (рис. 1).

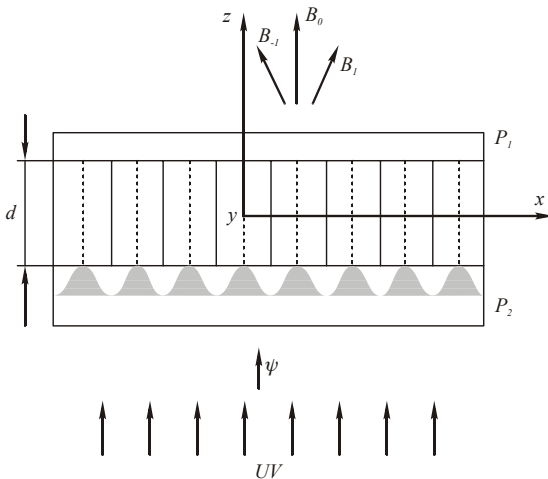


Рис. 1. Процесс контроля рельефообразования

В качестве пластины Π_2 используется фотопластина с проявленным изображением ДОЭ и синусоидальной дифракционной решеткой (рис. 2).

$$T = T_0(\sin(2\pi x/\Lambda) + 1) + \text{const}, \quad (1)$$

где T - коэффициент пропускания, T_0 - амплитуда коэффициента поглощения в фотоэмульсионном слое, Λ - период решетки, const - потери при отражении на границах сред и потери, определяемые плотностью вуали, которые измеряются в начале эксперимента и являются индивидуальной и постоянной величиной для каждого фотошаблона.

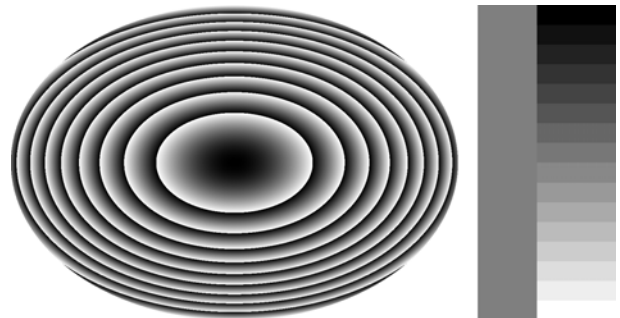


Рис. 2. Фотошаблон фокусатора с дифракционной решеткой.

Через систему проходят два потока излучения: активничное для слоя ЖФПК ультрафиолетовое (УФ) и контролирующее излучение He-Ne-лазера (неактиничное для ЖФПК). Проходя через фотошаблон (рис. 2), оба излучения модулируются в соответствии с оптической плотностью записанного на нем изображения. Далее, в процессе экспонирования пространственно промодулированное активничное УФ-излучение проходит сквозь слой ЖФПК. В результате этого происходит медленная полимеризация слоя ЖФПК, скорость которой пропорциональна интенсивности прошедшего света. Пропорционально скорости полимеризации будет возрастать количество сетчатого полимера, образующегося в ходе фотохимической реакции из первоначально жидкого слоя фотополимеризующейся композиции. Из-за повышения плотности вещества ЖФПК при превращении его в полимер происходит модуляция показателя преломления в слое, пропорциональная модуляции светового потока и, следовательно, пропорциональная распределению оптической плотности на фотошаблоне. Следовательно, измеряя разность показателей преломления в темных и светлых зонах в ходе фотохимической реакции по дифракции неактиничного лазерного излучения, мы косвенно измеряем разность концентраций сетчатого полимера в темных и светлых зонах. Из-за разной скорости накопления полимера в темных и светлых зонах в ходе фотополимеризации (процесс экспонирования) происходит постоянное изменение разности концентрации полимеров в ходе экспозиции.

Так как конечное значение концентрации полимера и в темных и в светлых зонах при бесконечном времени облучения имеет одинаковую величину, ясно, что существует время, при котором разность концентраций полимера будет иметь максимальное значение. По окончании процесса экспонирования весь слой ЖФПК и в темных и в светлых зонах превращается в резиноподобный слой, поэтому можно разделить систему из фотошаблона и стекла, таким образом обработав поверхности перед экспериментом, чтобы резиноподобный слой остался на стекле. Далее стекло с резиноподобным слоем помещается в темное место. На этой стадии начинается процесс термодинамического установления равновесия в системе сетчатый полимер – недополимеризованный жидкий олигомер. Термодинамика системы такова, что полимерная сетка, образовавшаяся в процессе экспозиции, тянет на себя и подшивает к себе недополимеризованный жидкий олигомер. По этому чем больше была первоначальная разность концентраций полимера в темных и светлых зонах, тем большее количество олигомера перейдет из бывших темных зон бывшие светлые зоны.

2. Выбор оптимальной оптической плотности фотошаблонов

Максимальная и минимальная оптические плотности (D_{\max} и D_{\min} соответственно) фотошаблонов ДОО и дифракционной решетки выполняются равными. Таким образом, степень конверсии ЖФПК в области решетки будет такой же, как и степень конверсии в области ДОО. С целью минимизации шумов рельефного изображения и в то же время получения достаточно глубокого рельефа была подобрана оптимальная оптическая плотность фотошаблона. Для этой цели на фотопостроителе был выведен фотошаблон системы дифракционных решеток с оптической плотностью, перекрывающей диапазон $D=(0,1 - 2)$, и частотой 10 л/мм, который затем контактным способом был перенесен на жесткий фотоноситель (полутоную стеклянную фотопластину). На фотоэмульсии формировался тонкий подслой из олигомера ОКМ-2. Для уменьшения адгезии на подслое наносился тонкий слой фторопласта Ф-32Л, растворенного в специальном растворителе. В дальнейшем изменялся только контраст. Функция оптической плотности каждой решетки прописывалась лазерным сканирующим денситометром, собранным из стандартных блоков. График зависимости максимально достижимой высоты рельефа h_{\max} от контраста решеток приведен на рис. 3.

На этом графике четко прослеживаются три участка. На первом участке от точки a до точки b наблюдается резкий рост максимально достижимой высоты рельефа h_{\max} . Это объясняется тем, что вначале, до точки a , когда степень контраста решеток крайне мала, имеем очень низкий градиент перехода "свет-тень". Затем, когда начинает появляться граница "свет-тень" (от a до b) мы видим резкое нарастание h_{\max} . Далее от b до e идет линейный рост h_{\max} в соответствии с возрастанием градиента "свет-тень".

Начиная с точки f , идет зона возрастания шумов и прекращение роста h_{\max} за счет того, что образование полимера в темных местах резко снижается. Наконец, при достижении определенного граничного значения контраста, степень конверсии в темных зонах будет настолько низка, что практически после разборки системы ЖФПК останется в жидком состоянии. Поэтому после "критической" точки g наблюдается резкий спад приведенного графика. Контраст решеток вычислялся как разность оптической плотности в светлых и темных местах

$$C_x = D_{\max} - D_{\min}$$

D_{\max} и D_{\min} определялись из диаграмм, прописанных сканирующим денситометром (рис. 4). Фотоприемник сканирующего денситометра регистрировал сигнал, пропорциональный мощности падающего света.

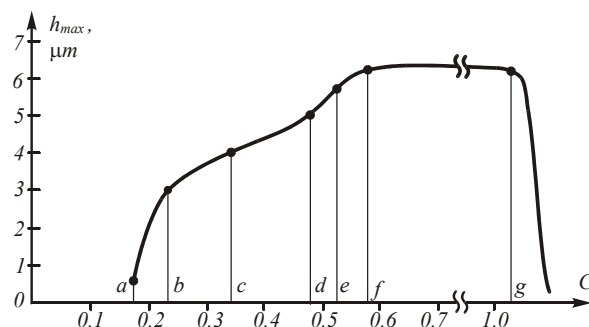


Рис. 3. График зависимости максимально достижимой высоты рельефа от контраста изображения.

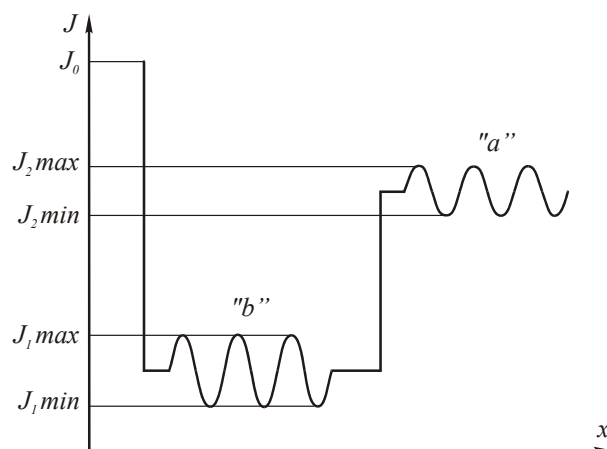


Рис. 4. Денситограмма двух тестовых дифракционных решеток a и b с разным контрастом, соответствующих точкам a и b на рис. 3.

С точки зрения оптимальности по двум критериям: достижения максимальной высоты рельефа при минимальной толщине слоя, с одной стороны, и достижения максимального отношения сигнал/шум, с другой стороны, на графике рис. 3 экспериментально была выбрана точка b . Левее точки b снижаются шумы, но падает и h_{\max} , правее точки b h_{\max} возрастает, но растут и шумы.

Точке b соответствует контраст

$$C_{\text{opt}} = D_{\max} - D_{\min} = 0,79 - 0,45 = 0,34.$$

Амплитуда коэффициента поглощения в фотоэмульсионном слое будет равна:

$$T_0 = 10^{C_{\text{opt}}} \approx 2,2.$$

При идеальном контрасте в первый порядок идет 12,5% первоначальной мощности излучения, при контрасте 0,34 в первый порядок пойдет 6%. После прохождения через фазовую решетку нулевой порядок дифракции может исчезнуть совсем [5]. Исходя из этого, коэффициент амплитудной модуляции световой волны излучения лазера, проходящий через такую решетку, достаточно мал, и при анализе процесса дифракции в слое ЖФПК эффектом амплитудной модуляции можно пренебречь.

3. Обоснование дифракционного метода контроля

Для продолжения рассуждений об измерении коэффициента преломления в слоях ЖФПК воспользуемся рис. 1. Излучение лазера здесь изображено в виде плоской волны Ψ , прошедший прямой луч нулевого порядка дифракции $-B_0$ и первого порядка дифракции $-B_{-1}$ и B_{+1} . При прохождении через амплитудную решетку УФ-свет, входящий в слой ЖФПК, оказывается пространственно промодулированным по амплитуде в соответствии с формулой (1). При этом начинается процесс конверсии, в результате которого в более светлых участках происходит уплотнение слоя ЖФПК и, соответственно, увеличение показателя преломления ЖФПК. Области постоянного показателя преломления лежат в плоскостях, перпендикулярных слою ЖФПК, то есть в плоскости YZ (рис. 1), таким образом, образуется синусоидальная объемная фазовая решетка глубиной модуляции Δn . Объемный коэффициент преломления будет меняться в соответствии с (1):

$$n = n_0 + \Delta n \sin(2\pi x/\Lambda) \quad (2)$$

При падении плоской монохроматической волны на такую решетку мы имеем случай объемной дифракции, аналогичный дифракции на кварцевой пластине при прохождении через нее ультразвуковых волн [5]. Как известно, интенсивность дифрагированной волны можно определить в приближении Рамана-Ната [5], когда

$$(l^2 + 2l\xi)/\delta \ll 1,$$

где $\delta = \Lambda^2/\lambda^2$, $\xi = (\Lambda/\lambda) \sin \theta$, θ - угол падения волны, λ - длина волны контролирующего излучения, l - номер порядка дифракции.

В нашем случае $\Lambda = 100$ мкм, $\lambda = 0,63$ мкм.

Волна падает нормально к поверхности, поэтому $\theta = 0$ и, следовательно, $\xi = 0$. Для пятого ($l=5$) порядка дифракции получим

$$(l^2 + 2l\xi)/\delta = 10^{-3} \ll 1.$$

Таким образом, в рассматриваемой схеме условия Рамана-Ната выполнены. При дифракции Рамана-Ната амплитуда и интенсивность дифрагировавших волн l -о порядка имеет следующий вид [5]:

$$B_l \approx B_0 \exp(i l \pi / 2) J_l(\Delta n d \pi / \lambda),$$

$$I_l = |B_l|^2 \approx B_0^2 J_l^2(\Delta n d \pi / \lambda),$$

где J - функции Бесселя l -го порядка, d - толщина ЖФПК (рис. 1).

При толщине слоя ЖФПК $d = 30$ мкм экспозиция идет при контроле мощности дифракции 0-го порядка. Толщина 30 мкм подобрана экспериментально. При меньших толщинах набег фазы не превышает λ , поэтому теоретический минимум функции J_0^2 не достигается. Но в любом случае при толщинах менее 30 мкм будет достигаться экстремум функции J_0^2 . Функция Бесселя нулевого порядка, как известно, достигает нуля при значении аргумента, равном 2,4 [5]. Таким образом, условие исчезновения нулевого порядка имеет вид:

$$(\Delta n d \pi / \lambda) = 2,4 \text{ или } \Delta n d = 0,79$$

при $\lambda = 0,63$ мкм, $d = 30$ мкм, получим $\Delta n_{\text{max}} = 0,016$.

В случае изготовления ДОО с толщиной ЖФПК до 30 мкм имеет место неравенство $\Delta n d \leq 0,79 \lambda$, поэтому экспозиция осуществляется просто по достижении минимума I_0 . При больших толщинах ЖФПК придется подбирать уровень интенсивности после прохождения минимума I_0 для достижения адекватной степени конверсии ЖФПК.

4. Экспериментальные исследования

Экспериментальные графики зависимости интенсивности I_0 и I_1 в ходе экспозиции приведены на рис. 5.

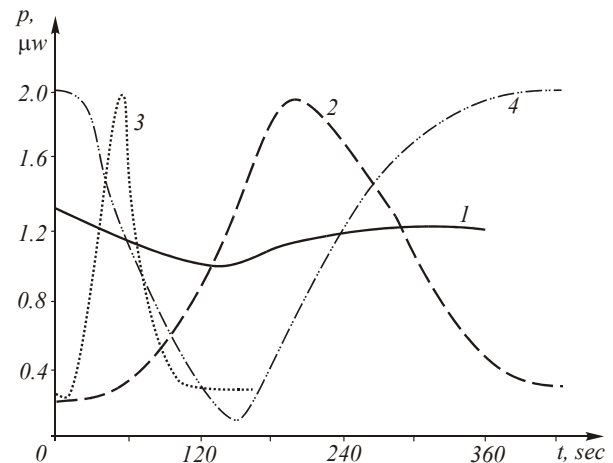


Рис. 5 Графики зависимости дифракции нулевого (1, 4), и первого (2, 3) порядков дифракции на дифракционной решетке (10 мм^{-1}), проецируемой в слой ЖФПК в ходе экспонирования:

- 1 - мощность засветки 50 мвт, $d = 10$ мкм;
- 2 - - " 30 мвт, $d = 30$ мкм;
- 3 - - " 150 мвт, $d = 30$ мкм;
- 4 - - " 50 мвт, $d = 30$ мкм;
- 5 - - " 300 мвт, $d = 30$ мкм.

Фотографии распределения интенсивностей дифрагировавшего луча в начале, в середине и в конце экспозиции приведены на рис. 6.

На рисунке также видны второй и третий порядки дифракции. Таким образом, достигая минимума нулевого порядка дифракции при экспозиции УФ, мы добиваемся оптимальной степени конверсии ЖФПК, при которой обеспечиваются наилуч-

шие условия для роста микрорельефа в темновом режиме. Эффект рельефообразования реализуется, в основном, во время темнового роста [4]. Высота рельефа в темновом режиме может вырасти в 10 – 15 раз, по сравнению с первоначально зарегистрированной после экспозиции. Измерение высоты микрорельефа в темновом режиме осуществляется на интерферометре Линника МИИ-4.

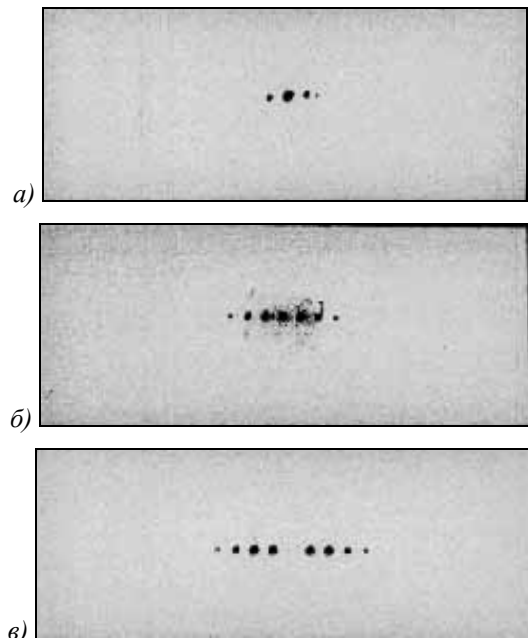


Рис. 6. Фото распределения интенсивностей дифрагировавшего луча I_0 в ходе экспозиции: а) $t = 0$, б) $t = 1$ мин., в) $t = 2,5$ мин.

Заключение

Продемонстрировано, что, модулируя поток актиничного излучения по синусоидальному закону с помощью дополнительной решетки на фотошаблоне ДОО, и контролируя конверсию слоя ЖФПК с помощью гелий – неоновго лазера, можно с высокой точностью определять разность показателей преломления и прерывать экспозицию, добиваясь соблюдения условия максимального темнового роста дифракционного микрорельефа.

Литература

1. Соловьев В.С., Бойко Ю.Б. Получение элементов компьютерной оптики на жидких фотополимеризующихся композициях // Компьютерная оптика. В. 8. М., МЦНТИ. 1990. С. 74-76.
2. Соловьев В.С. Исследование поведения слоя жидкой фотополимеризующейся композиции во время рельефообразования // Компьютерная оптика. М., МЦНТИ. 1992. В. 10-11. С. 145-149.
3. Волков А.В., Казанский Н.Л., Соловьев В.С. Структура и динамика молекулярных систем // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: «Унипресс», 1999. В. VI. С. 83-86.
4. Y.B. Voiko, V.M. Granchak, I. Dilung, V.S. Solovjev, V.A. Soifer Relief holograms recording on liquid photopolymerizabel layers // Proceeding SPIE, January. 1990. V. 1238. P. 253-257.
5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики // М., Наука, 1973. 720 с.

Checking the refractive index change in liquid photopolymerizable compositions

*A.V. Volkov, N.L. Kazanskiy, V.S. Soloviev
Image Processing Systems Institute of RAS, Samara*

Abstract

A method is available for generating the structures with a continuous microrelief profile on the diffractive optical elements based on liquid photopolymerizable compositions [1, 2]. To obtain the maximum microrelief height at a given photomask contrast, it is necessary to provide such an energy exposure, at which the weight ratio of the polymer formed upon exposure to the initial oligomer (conversion) would differ as much as possible in the exposed and non-exposed areas [3].

Since the polymer refractive index is higher than the refractive index of its own oligomer [4], the refractive index will be higher at the areas where the conversion level is higher. Thus, by recording the difference between the refractive indices in the exposed and non-exposed areas, it is possible to predetermine the height of the microrelief produced by the dark growth.

Citation: Volkov AV, Kazanskiy NL, Soloviev VS. Checking the refractive index change in liquid photopolymerizable compositions. *Computer Optics* 2001; 21: 117 - 120.

References

- [1] Solovjev VS, Boiko YB. Fabricating elements of computer optics in liquid photopolymerizable compositions. *Computer Optics* 1990; 8: 74-76.
- [2] Solovjev VS. Investigating the behavior of a layer of liquid photopolymerizable composition during relief formation. *Computer Optics* 1992; 10-11: 145-149.
- [3] Volkov AV, Kazanskiy NL, Solovjev VS. Structure and dynamics of molecular systems. Proc VI All-Russian Conf "Structure and dynamics of molecular systems" 1999: 83-86.
- [4] Boiko YB, Granchak VM, Dilung I, Solovjev VS, Soifer VA. Relief holograms recording on liquid photopolymerizable layers. *Proc SPIE* 1990; 1238: 253-257.
- [5] Born M, Wolf E. Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. 4th ed. New York: Pergamon Press; 1970.