

РЕЛЬЕФООБРАЗУЮЩИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРАХ

В.С. Соловьев¹, А.В. Волков², Б.О. Володкин³, Н.Л. Казанский², О.В. Сторожилова⁴

¹ Институт элементоорганических соединений РАН

² Институт систем обработки изображений РАН

³ Самарский государственный аэрокосмический университет имени С. П. Королева

⁴ Поволжская государственная академия телекоммуникаций и информатики

Аннотация

Экспериментально показана возможность получения гладких рельефных микроструктур на основе молекулярной организации в среде силоксанового полимера.

Введение

Одним из самых интересных и перспективных направлений развития нанотехнологий является создание самоорганизующихся надмолекулярных и молекулярных структур [1]. Представляется интересным использовать подобные подходы для формирования микрорельефов дифракционных оптических элементов (ДОЭ). Первым шагом к этому явился открытый нами эффект темнового роста в слоях жидких фотополимиризуемых композиций [2-3] и предложенные на его основе методы формирования непрерывного микрорельефа ДОЭ [4-6]. В настоящее время метод темнового роста успешно развивается группой профессора Логно (D.-J. Lougnot) [7-10]. К сожалению, этот и большинство других методов формирования непрерывных микрорельефов [3-13] ориентированы на создание микрорельефов для оптических элементов с ярко выраженной гладкой зонной структурой.

В случае использования итеративного расчета фазовой функции ДОЭ на основе генетических или градиентных алгоритмов оптимизации [14-16] или алгоритмов, основанных на методах предсказания фазы [17-21], получаемый рельеф ДОЭ подчас не имеет гладких зон, а носит случайно-мозаичный характер (см. Рис. 1-2).

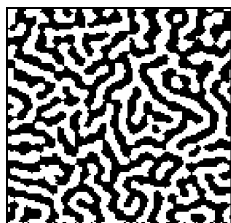


Рис. 1. Бинарная фаза двухпорядкового ДОЭ, фокусирующего в кольцо

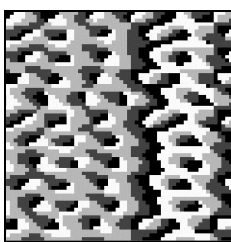


Рис. 2. Четырехуровневая фаза ДОЭ для фокусировки в букву «F».

Для формирования подобных микрорельефов необходимо создание специальных методов, один из возможных подходов к этому рассмотрен в настоящей статье.

1. Выбор рельефообразующего материала

Для формирования неупорядоченных мозаичных микрорельефов нами были исследованы возможности использования ряда новых записывающих сред.

В работах, посвященных электронно-микроскопическому исследованию структуры аморфных полимеров [например, 22], было установлено, что они оказываются хорошо упорядоченными системами и ближний порядок в ряде полимеров может быть выражен настолько хорошо, что в результате образуются структуры, имеющие правильную геометрическую форму. На основании изучения целого ряда объектов было показано, что структурными элементами в твердых аморфных полимерах являются глобулы и фибриллярные образования, названные «пачками цепей». Поэтому естественно предположить, что в полимерах, находящихся в аморфном состоянии, могут возникать упорядоченные области.

Школой академика Каргина [23] в пленках натурального каучука были обнаружены области с ясно выраженной структурой и определенным периодом. Эти структурные образования получались на поверхности угольной подложки при высыхании пленки каучука, растворенного в жидком растворителе. Пленка состоит из беспорядочно расположенных лент шириной порядка 100 нм.

С точки зрения образования заданной структуры при определенном воздействии на полимерную систему наиболее перспективными из известных эластомеров представляются силоксановые полимеры как наиболее гибкие.

Были проведены сравнительные исследования двух типов сетчатых эластомеров - акриловых олигоэфиров (показавших хорошие результаты формирования плавных микрорельефов в результате темнового роста [4-10]) и силоксановых олигомеров. Тонкие пленки этих двух типов эластомеров наносились на различные типы подложек и подвергались воздействию направленного инфракрасного (ИК) излучения.

В результате проведенных экспериментов выяснилось, что поверхностные характеристики пленок акриловых полиэфиров не изменялись при длительном воздействии на них направленных ИК полей.

С другой стороны, было установлено, что на поверхности силиконовых полимерных пленок, нанесенных на различные подложки, при воздействии направленного ИК поля возникают периодические структурные образования.

В [24] проведен литературный обзор и исследование структур, возникающих на поверхности различных пленок при растяжении.

В [24-25] исследовано образование поверхностных структур, возникающих на поверхности объемного образца полидиметилсилоксана, запolyмеризованного в блоке. Настоящая работа является развитием исследований, описанных в [24-25].

2. Эксперимент

Тонкая пленка силиконового полимера была получена центрифугированием силиконового олигомера на стеклянной подложке с дальнейшей его термополимеризацией. Толщина полученной пленки составляла 0,15 мкм. Далее подложка со слоем силиконового полимера подвергалась воздействию направленного инфракрасного излучения в вакууме. Для проведения эксперимента использовался вакуумный универсальный пост ВУП5. В качестве источника ИК излучения использовался испаритель.

По истечению определенного времени (более 40 минут на поверхности пленки) появлялась матовая структура. Если образец находился в поле ИК излучения меньшее время или пленка была недостаточно нагрета, то образования надмолекулярных структур не происходило, пороговая температура организации структур составляла около 70 °С.

Образец исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) "Solver-Pro".

Один из сканов (АСМ) показан на Рис.3.

На рисунке видны четко отделенные друг от друга пересекающиеся цилиндрические образования. Их поперечные размеры детерминированы, лежат в узкой пространственной области и составляют 0,45-0,55 мкм. Даже на первый взгляд заметна близость полученной структуры изображениям микрорельефа, приведенным на Рис. 1-2.

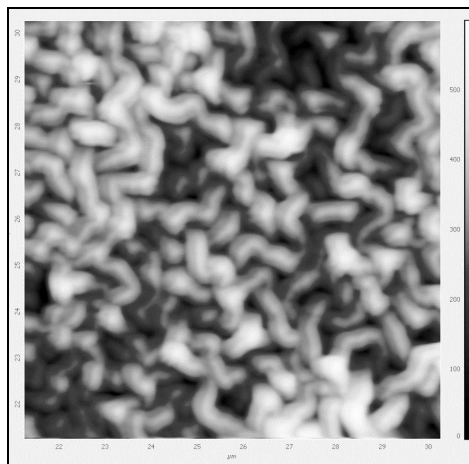


Рис.3. Рельефные, пересекающиеся цилиндрические образования на поверхности силиконовой пленки с поперечными размерами 0,45-0,55 мкм. Микрофотография, полученная на СЗМ.

3. Возможности управления формой самоорганизующейся надмолекулярной структуры

Проанализируем экспериментальные результаты воздействия ИК поля на образцы с силиконовым полимером.

На Рис. 4 на поверхности силиконовой полимерной пленки видны рельефные структурные образования с произвольными направлениями.



Рис.4. Структура поверхности силиконовой пленки толщиной 2 мкм на стеклянной подложке, получившаяся при воздействии ИК направленного поля. Микрофотография, оптический микроскоп, увеличение X700.

На Рис.5 показан участок поверхности, на который были помещены частицы размером от 1 до 20 мкм.

На рисунке видно, что в области крупных частиц рельефные структуры образуют радиальные лучи, сходящиеся на этих частицах. Данные рельефные структурные образования длинными осями выстраиваются перпендикулярно к вертикальной поверхности, находящейся в полимерной среде. В рассмотренном эксперименте роль вертикальной поверхности играют крупные частицы, лежащие на подложке.

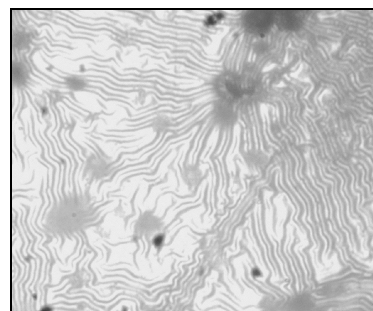


Рис.5. Структура поверхности силиконовой пленки толщиной 2 мкм на стеклянной подложке, с неоднородностями в виде частиц размером 1-20 мкм, получившаяся при воздействии ИК направленного поля. Микрофотография, оптический микроскоп, увеличение X700.

Заключение

Экспериментально показана возможность получения рельефных структурных образований на основе

молекулярной организации в среде силоксанового полимера. Высота микрорельефа ДОЭ, формируемого с помощью надмолекулярных структур, определяется толщиной формируемой пленки, на которой образовывается нужная надмолекулярная структура, период надмолекулярных структур можно менять, меняя молекулярную массу силоксанового полимера. Установлено ориентирующее действие неоднородных частиц на молекулярную организацию структурных образований на поверхности силоксановых пленок. Проведенные эксперименты могут послужить основой для разработки новых методов формирования мозаичных микрорельефов ДОЭ на основе использования эффекта самоорганизации в тонких силоксановых пленках. Для этого планируется поставить серию экспериментов по изучению влияния структурированного излучения на форму синтезируемой надмолекулярной структуры.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 06-07-08074, 07-07-97601, 07-07-91580, 07-02-12134, а также Российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (“BRHE”) и ведомственной научной программы Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы».

Литература

1. **Кобаяси Н.** Введение в нанотехнологию. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007, 134 с.
2. **Соловьев В.С.** Исследование поведения слоя жидкой фотополимеризующейся композиции во время рельефообразования // Компьютерная оптика. М.: МЦНТИ, 1992, вып.10-11.- С.145-149.
3. **Волков А.В. и др.**, Экспериментальное исследование массопереноса в жидких фотополимеризующихся композициях / Волков А.В., Вологовский С.Г., Гранчак В.М., Казанский Н.Л., Моисеев О.Ю., Соيفер В.А., Соловьев В.С., Якуненкова Д.М. // Журнал технической физики. - 1995. - Т.65, № 9. - С.181-185.
4. **Соловьев В.С. и др.**, Способ изготовления рельефно-фазовых голограмм фокусирующих элементов / Соловьев В.С., Соифер В.А., Сисакян И.Н., Бойко Ю.Б., Гранчак В.М., Дилунг И.И. // А.С. СССР № 1624864.
5. Технология создания ДОЭ / Волков А.В., Казанский Н.Л., Соифер В.А., Соловьев В.С., Успенев Г.В. // В кн.: «Методы компьютерной оптики» под редакцией В.А. Соифера. Издание 2-ое, исправленное. М.: Физматлит, 2003, с. 239-310.
6. Technology of DOE Fabrication / Golovashkin D.L., Kazanskiy N.L., Soifer V.A., Pavelyev V.S., Solovjev V.S., Uspleneyev G.V., and Volkov A.V. // In the book "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements" edited by Victor A. Soifer. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp.267-345.
7. Dry photopolymer films for computer – generated infrared radiation focusing elements / Boiko Y.V., Solovjev V.S., Calixto S., Loughnot D.-J. // Applied Optics, 1994, vol.33, №5, pp.787-793.
8. **Sainov S.**, Wide spatial frequency holographic recording in photopolymer // Sainov S., Ecoffet C., Loughnot D.-J.J. Optoelect. Adv. Mat., Vol.7, pp.1311-1314.
9. **Lavielle L.**, Self-organization in dry photopolymerized acrylate films: 1. Irreversible thermodynamics analysis // Lavielle L., Loughnot D.-J. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 102, nos. 2-3, pp. 245-251.
10. Self-organization in dry photopolymerized acrylate films: 2. General experimental description / L. Lavielle, C. Croutxé-Barghorn, E. Schuller and D.-J. Loughnot // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 104, nos. 1-3, pp. 213-215.
11. **Sweeney D.W.**, Harmonic diffractive lenses // Sweeney D.W., Sommargren G.E. Applied Optics. - 1995. Vol.34, № 14. - P.2469-2475.
12. **Gale M.T.** Direct Writing of Continues-relief Micro-optics // In the book "Micro-optics. Elements, systems and applications" edited by H.P. Herzig. Taylor & Francis, 1998, pp.87-126.
13. **Коронкевич В.П.**, Лазерные методы трехмерного микроструктурирования оптических поверхностей // Коронкевич В.П., Полещук А.Г. В кн.: «3D лазерные информационные технологии» под редакцией П.Е. Твердохлеба. – Новосибирск: ИАиЭ СО РАН, 2003, с.243-310
14. **Soifer V.A., Kotlyar V.V., Doskolovich L.L.** Iterative methods for diffractive optical elements computation. - Taylor and Francis, London, 1997, 248 p.
15. **Doskolovich L.L.**, Iterative methods for designing DOE // Doskolovich L.L., Kotlyar V.V., Soifer V.A. In the book "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements" edited by Victor A. Soifer. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp.55-158.
16. **Досколович Л.Л.**, Расчет ДОЭ в скалярном приближении теории дифракции // Досколович Л.Л., Котляр В.В., Соифер В.А. В кн.: «Дифракционная компьютерная оптика» под редакцией В.А. Соифера. М.: Физматлит, 2007, с. 175-253.
17. Нелинейное предсказание фазы для фокусировки в систему фокальных линий / Досколович Л.Л., Казанский Н.Л., Соифер В.А., Харитонов С.И. // Научное приборостроение. - 1993. - Т.3, № 1. - С.24-37.
18. **Досколович Л.Л.**, Расчет двухпорядковых фокусаторов // Досколович Л.Л., Казанский Н.Л., Соифер В.А. Автометрия. - 1993, № 1. - С.58-63.
19. **Soifer V.A.**, Multifocal diffractive elements // Soifer V.A., Doskolovich L.L., Kazanskiy N.L. Optical Engineering, 1994, vol.33, № 11, pp.3610-3615.
20. **Doskolovich L.L.**, DOE for Focusing the Laser Light // Doskolovich L.L., Kazanskiy N.L., Soifer V.A. In the book "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements" edited by Victor A. Soifer. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp.347-443.
21. **Досколович Л.Л.**, Многопорядковые ДОЭ // Досколович Л.Л., Соифер В.А. В кн.: «Дифракционная компьютерная оптика» под редакцией В.А. Соифера. М.: Физматлит, 2007, с. 254-297.
22. **Kargin V.A.** // J.Pol. Sci., 1958, vol. 30, p.247.
23. **Каргин В.А.**, Электронно-микроскопическое исследование структуры каучуков // Каргин В.А., Журавлева В.Г., Берестнева З.Я. ДАН, 1962, т.144, №5, с.1089-1091.
24. **Вольнский А.Л.**, Структурная самоорганизация аморфных полимеров. // Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. – М. Физматлит, 2005.
25. **Shaffer E., Thurn-Albrecht T., Russel T.P. Steiner U.** // Nature, 2000, vol. 403, p.874.
26. **Shaffer E., Harkema S., Roedrink M.** et.al. // Macromolecules, 2003, vol. 36, №5, p. 1645.

RELAXATION OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES IN POLYDIMETHYLSILOXANE FILMS

V.S. Solovjev¹, A.V. Volkov², B.O. Volodkin³,
N.L. Kazanskiy², O.V. Storjilova⁴

¹ Institute of Organoelement Compounds Of the Russian Academy of Sciences

² Image Processing Systems Institute of the RAS

³ Samara State Aerospace University

⁴ Volga State University of Telecommunications and Informatics

Abstract

The capability of forming smooth relief microstructures based on a molecular structure in siloxane polymer medium is experimentally proved.

Keywords: supramolecular structure; siloxane polymer; structured exposure; IR range; molecular self-organization; optical microscopy.

Acknowledgements: This work was performed and supported by the Russian Foundation for Basic Research grants Nos. 06-07-08074, 07-07-97601, 07-07-91580, 07-02-12134, within the framework of the Russian-American Basic Research and Higher Education Program (BRHE), and under the Development of Scientific Potential in Higher Education Scientific Program of the Federal Education Agency.

Citation: Solovjev VS, Volkov AV, Volodkin BO, Kazanskiy NL, Storjilova OV. Relief-forming permolecular structures formed on siloxane polymers [In Russian]. *Computer Optics* 2008; 32(1): 59-61.

References

- [1] Kobayasi N. Nanotechnology in brief [In Russian]. Moscow: "BINOM. Laboratoria Znaniy" (Knowledge Laboratory) Publisher 2007; 134 p.
- [2] Solovjev VS. Analyzing the behavior of a liquid photopolymer layer in relief-forming processes [In Russian]. *Computer Optics* 1992; 10-11: 145-149.
- [3] Volkov AV, Volotovskiy SG, Granchak VM, Kazanskiy NL, Moiseev OYu, Soifer VA, Solovjev VS, Yakunenkova DM. Experimental study of mass transfer in liquid photopolymerizable compositions. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics* 1995; 65(9): 181-185.
- [4] Solovjev VS, Soifer VA, Sisakyan IN, Boiko YuB, Granchak VM, Dilung II. Method of fabricating phase-relief holograms of focusing elements [In Russian]. *A.S. SSSR*; 1624864.
- [5] Volkov AV, Kazanskiy NL, Soifer VA, Solovjev VS, Usplenyev GV. DOE fabrication technology [In Russian]. In book: "Methods of Computer Optics," edited by Soifer VA. 2nd ed. Moscow: "Fizmatlit" Publisher 2003: 239-310.
- [6] Golovashkin DL, Kazanskiy NL, Soifer VA, Pavelyev VS, Solovjev VS, Usplenyev GV, Volkov AV. Technology of DOE Fabrication. In book: "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements", edited by Soifer VA. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. 2002: 267-345.
- [7] Boiko YV, Solovjev VS, Calixto S, Lougnot D-J. Dry photopolymer films for computer – generated infrared radiation focusing elements. *Applied Optics* 1994; 33(5): 787-793.
- [8] Sainov S, Ecoffet C, Lougnot D-J. Wide spatial frequency holographic recording in photopolymer. *J. Optoel. Adv. Mat.*; 7: 1311-1314.
- [9] Lavielle L, Lougnot D-J. Self-organization in dry photopolymerized acrylate films: 1. Irreversible thermodynamics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997; 102(2-3): 245-251.
- [10] Lavielle L, Croutxé-Barghorn C, Schuller E, Lougnot D-J. Self-organization in dry photopolymerized acrylate films: 2. General experimental description. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997; 104(1-3): 213-215.
- [11] Sweeney DW, Sommargren GE. Harmonic diffractive lenses. *Applied Optics* 1995; 34(14): 2469-2475.
- [12] Gale MT. Direct Writing of Continuous-relief Micro-optics. In book: "Micro-optics. Elements, systems and applications", edited by Herzig HP. Taylor & Francis 1998: 87-126.
- [13] Koronkevich VP, Poleshchuk AG. Laser methods of 3D microstructuring of optical surfaces [In Russian]. In book: "3D Laser Information Technologies," edited by Tverdokhlebe PE. Novosibirsk: IAE SB RAS (Institute of Automation and Electrometry SB RAS) 2003; 243-310.
- [14] Soifer VA, Kotlyar VV, Doskolovich LL. Iterative methods for diffractive optical elements computation. London : Taylor and Francis 1997; 248 p.
- [15] Doskolovich LL, Kotlyar VV, Soifer VA. Iterative methods for designing DOE. In book: "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements", edited by Soifer VA. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. 2002: 55-158.
- [16] Doskolovich LL, Kotlyar VV, Soifer VA. Design of DOEs in the scalar approximation of diffraction theory [In Russian]. In book: "Diffractive Computer Optics" edited by Soifer VA. Moscow: "Fizmatlit" Publisher 2007; 175-253.
- [17] Doskolovich LL, Kazanskiy NL, Soifer VA, Kharitonov SI. Nonlinear phase pre-distortion for focusing a focal line system. "Nauchnoe Priborostroenie" (Scientific Instrumentation) Publisher 1993; 3(1): 24-37.
- [18] Doskolovich LL, Kazanskiy NL, Soifer VA. Design of two-order focusators. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing* 1993; 1: 58-63.
- [19] Soifer VA, Doskolovich LL, Kazanskiy NL. Multifocal diffractive elements. *Optical Engineering* 1994; 33(11): 3610-3615.
- [20] Doskolovich LL, Kazanskiy NL, Soifer VA. DOE for focusing the laser light. In book: "Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements" edited by Soifer VA. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. 2002; 347-443.
- [21] Doskolovich LL, Soifer VA. Multi-order DOEs [In Russian]. In book: "Diffractive Computer Optics" edited by Soifer VA. Moscow: "Fizmatlit" Publisher 2007; 254-297.
- [22] Kargin VA. *J Pol Sci* 1958; 30: 247.

- [23] Kargin VA, Zhuravlev VG, Berestneva ZYa. Electron microscopic study of rubber structures [In Russian]. DAN 1962; 144(5): 1089-1091.
- [24] Volynsky AA, Bakeev NF. Structural self-organization of amorphous polymers. Moscow: "Fizmatlit" Publisher 2005.
- [25] Shaffer E, Thurn-Albrecht T, Russel TP, Steiner U. Nature 2000; 403: 874.
- [26] Shaffer E, Harkema S, Roedink M et al. Macromolecules 2003; 36(5): 1645.