

05;07

Основные закономерности формирования распределения показателя преломления в планарных полимерных структурах

© Т.Л. Бухбиндер, Е.А. Дремина, В.И. Косяков, А.Н. Морыганов, А.Ш. Тухватулин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 ноября 1995 г.)

Проведены экспериментальные исследования формирования распределения показателя преломления (РПП) в планарных полимерных структурах следующего состава: матрица–диаллилфталат с малеиновым ангидридом, пенетрант–метилметакрилат. Изучено влияние на этот процесс различных факторов: температуры, времени проведения диффузии, граничных условий диффузий, соотношения компонентов системы. Приведены некоторые данные, дающие представления об оптических характеристиках планарных градиентных линз.

Градиентные линзы (граданы) — это оптические элементы различной геометрической формы с регулярным пространственным распределением показателя преломления. Основным их свойством является способность к фокусировке световых пучков. Если при использовании традиционных оптических элементов изменение направления луча происходит, как правило, за счет преломления (или отражения) на поверхности, то в градиентном элементе изменение направления распространения луча определяется профилем распределения показателя преломления (РПП). В качестве материалов для создания градиентных линз используют как неорганические стекла, так и полимеры. Каждый из материалов имеет свои достоинства и недостатки, а соответственно и свои области применения.

В настоящее время наиболее распространены граданы цилиндрической формы [1]. Для обеспечения условия "идеальной" фокусировки необходимо, чтобы РПП в радиальном направлении имело вид [2]

$$n(r) = n(0) \operatorname{Sech}(gr),$$

где $n(0)$ — показатель преломления на оси цилиндра, g — параметр распределения, r — радиус (расстояние от оси).

В аксиальном направлении показатель преломления (ПП) у цилиндрических градунов обычно не изменяется. Однако представляют интерес градиентные линзы, у которых существует аксиальный градиент показателя преломления. Подобные линзы можно получить, например, посредством проведения диффузии вещества в пластину, частично закрытую непроницаемой для диффузанта маской [3]. Перспективность такого метода изготовления градиентных линз связана с успешным развитием планарной технологии в микроэлектронной промышленности.

Планарные градиентные линзы имеют градиент ПП в радиальном и аксиальном направлениях. Аналитическое выражение, описывающее идеально фокусирующее распределение показателя преломления (РПП) в такой системе, не получено.

Наиболее изучен способ создания полимерных градунов, включающий в себя три стадии [4,5].

На первой стадии создается исходная матрица нужной формы (цилиндрический стержень при изготовлении градунов или пластина при создании планарных градиентных линз). Эта матрица представляет собой полимерную сетку, пропитанную остаточным мономером, и способна сохранять приданную ей форму при сравнительно малой (20–30%) степени полимеризации.

На второй стадии проводится замещение остаточного мономера матрицы пенетрантом — мономером с другим показателем преломления. Обмен происходит либо при погружении матричного стержня в ванну с пенетрантом, либо при контакте пенетранта с открытой поверхностью матрицы. В результате через некоторое время образуется пространственное распределение концентрации обменивающихся компонентов в объеме матрицы.

На третьей стадии производится закрепление созданного распределения концентрации компонентов путем их сополимеризации в матрице. Это осуществляется за счет дополнительного подъема температуры по сравнению с температурой диффузии.

На рис. 1, а представлена схема получения планарной полимерной градиентной линзы с регулярным РПП в аксиальном и радиальном направлениях [3]. В плоскую подложку 1, изготовленную из материала с высоким значением ПП, проводят диффузию пенетранта 2, который уменьшает ПП подложки, проникая под маску 3. Маски изготавливают из стекла либо из нерастворимого в диффузантах полимерного материала. Они представляют собой пластинки в виде дисков толщиной от 300 до 500 мкм, диаметром от 2 до 4 мм. Область с повышенным значением ПП формируется под маской. Ход лучей в линзе такого типа представлен на рис. 1, б.

Современный уровень расчетов диффузионных распределений позволяет смоделировать весь процесс диффузии при любых граничных и начальных условиях, если диффузию можно описать вполне определенным уравнением, например уравнением Фика [6]. Однако на практике это не удастся, поскольку для сложных поли-

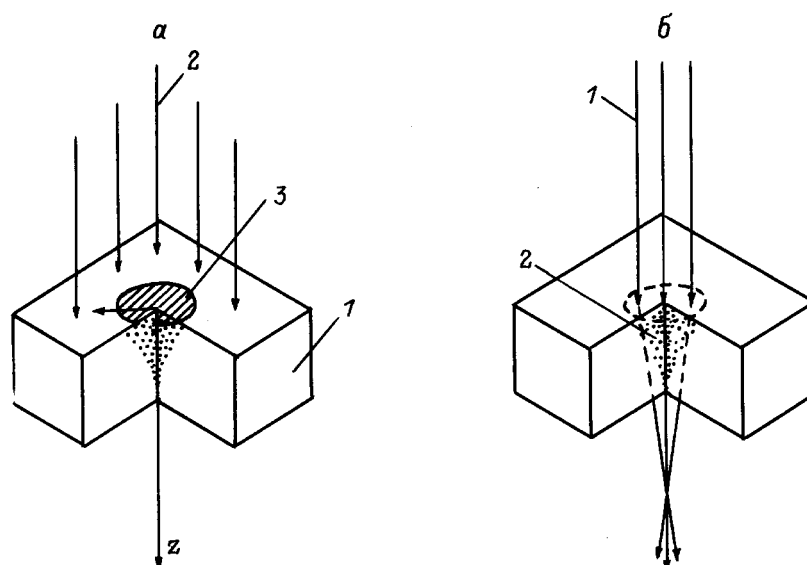


Рис. 1. *a* — схема получения планарной полимерной линзы: 1 — гель-полимерная матрица, 2 — пенетрант, 3 — непроницаемая маска; *б* — ход лучей в планарной градиентной линзе: 1 — направление лучей света, 2 — область с повышенным значением показателя преломления.

мерных систем выполнение закона Фика является скорее исключением, чем правилом. Предложенная технология создания планарных градиентных линз имеет ту особенность, что в процессе диффузии может происходить дополимеризация матрицы, т.е. коэффициент диффузии будет изменяться неконтролируемым образом. Кроме того, при закреплении сформированного в процессе диффузии РПП молекулярный обмен продолжается, но уже с другим, снова неизвестным коэффициентом диффузии, поскольку сополимеризация уменьшает его опять-таки неконтролируемым образом. Все это однозначно предопределяет необходимость экспериментальных исследований влияния различных факторов на характер формирования РПП. Такое изучение позволяет в конечном счете найти оптимальные условия для создания планарных линз с заданными оптическими характеристиками.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования формирования РПП в полимерных планарных структурах и изучено влияние на этот процесс различных факторов (температура, граничные условия диффузии и т.п.). Предметом нашего рассмотрения являлся молекулярный диффузионный обмен в системе, в которой матрица — диаллилизофталат (ДАИФ)–малеиновый ангидрид (МА), а пенетрант — метилметакрилат (ММА). МА был введен в состав матрицы для уменьшения частоты сшивок в сетчатой структуре, что позволило снизить возникающие при диффузии механические напряжения.

Для детального исследования кинетики диффузии мы использовали модельную методику, описанную в [7]. Образец для исследования получали путем термической полимеризации до конверсии 30% мономера матрицы, находящегося между двумя стеклянными параллельными

пластинами, зажатыми в специальном контейнере. Величина зазора между стеклами (360 мкм) зависит от толщины фторопластовой прокладки U-образной формы. Верхняя часть прокладки была выполнена в виде заглушки.

После форполимеризации контейнер помещали в одно из плеч интерферометра Маха–Цендера; фторопластовую заглушку удаляли, в образующуюся щель заливали пенетрант. С момента контакта форполимера-матрицы и мономера-пенетранта производилась фоторегистрация интерференционных картин через определенные промежутки времени. Данный метод позволяет получить семейство кривых РПП для различных моментов времени и, следовательно, проследить за кинетикой диффузионного процесса.

На рис. 2–7 приведены результаты исследований, полученных на модели и на реальных образцах полимерных градиентных линз. Эксперименты, проведенные на модели, показали (рис. 2), что равновесное состояние на границе, при котором реализуется максимальный перепад ПП, устанавливается приблизительно за 7 мин. Далее происходит только продвижение диффузионного фронта в глубь матрицы при сохраняющемся перепаде показателя преломления. Таким образом, учитывая, что процесс диффузии при получении реальных образцов, как правило, продолжается не менее 20 мин и проводится при температурах, много больших, чем комнатная (см. условия в подписях к рис. 4–7), временем установления равновесной концентрации пенетранта на поверхности, по-видимому, можно пренебречь.

На рис. 3 представлена схема эксперимента, характеризующая температурно-временные режимы процессов диффузии ($t_{\text{дифф}}$, $T_{\text{дифф}}$) и закрепления ($t_{\text{закр}}$, $T_{\text{закр}}$).

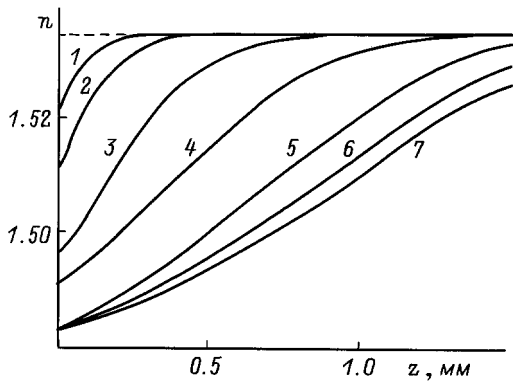


Рис. 2. Распределение показателя преломления в модели градиентного элемента. Температура диффузии 20°C; время от начала диффузии, мин: 1 — 0.75, 2 — 1.5, 3 — 3.3, 4 — 5, 5 — 7, 6 — 9, 7 — 12; z — глубина проникновения пенетранта в матрицу.

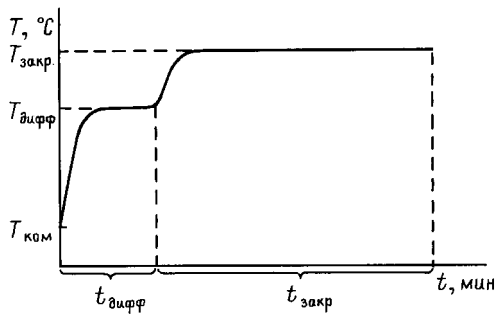


Рис. 3. Схема эксперимента, характеризующая температурно-временные режимы процессов диффузии и закрепления созданного распределения показателя преломления. t — время, T — температура.

На рис. 4 приведены зависимости $n(z)$ для реальных образцов (z — глубина проникновения пенетранта в матрицу). Профили $n(z)$ зарегистрированы в стороне от маски, начиная с глубины 50 мкм. Абсолютные значения $n(z)$ получены с помощью интерферометрии тонких срезов по методике [1]. Кривые 1 и 2 соответствуют временам диффузии 20 и 40 мин, после чего контакт с диффузантом прекращали. Далее проводили закрепление созданного распределения, повышая температуру до $t_{\text{закр}} = 100\text{--}110^\circ\text{C}$. Из приведенных данных видно, что раннее прекращение контакта образца с диффузионной ванной ведет к значительному деформированию профиля РПП. Чтобы избежать этого, в предложенной нами методике изготовления полимерных планарных градиентных линз предусмотрено совмещение процессов диффузионного формирования профиля РПП и его закрепления. Диффузионную ванну, а также вещество, содержащееся в диффузионной ванне, отделяют от матричной пластины уже в застеклованном состоянии (кривые 3, 4 на рис. 4).

Было исследовано влияние времени выдержки образца ($t_{\text{дифф}}$) на характер РПП при температуре диффузии ($T_{\text{дифф}} = 80^\circ\text{C}$), при которой процесс полимеризации

идет сравнительно медленно (температура закрепления созданного распределения $T_{\text{закр}} = 100\text{--}110^\circ\text{C}$). Видно, что при малых временах диффузии наблюдаются большая глубина проникновения диффузанта в матрицу (ср. кривые 3 и 4 на рис. 4) и понижение абсолютного значения ПП у поверхности маски и в области под маской (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5). Это можно объяснить резким увеличением коэффициента диффузии D при возрастании температуры до $T_{\text{закр}}$, в результате чего не успевшие заполимеризоваться за сравнительно малое время диффузии (при $t_{\text{дифф}} = 40$ мин и $T_{\text{дифф}} = 80^\circ\text{C}$) остаточные мономеры матрицы и пенетранта продолжают активно диффундировать в глубь матрицы, пока образец не заполимеризуется полностью. Однако следует заметить, что режим диффузии, при котором образец находится в еще незаполимеризованном состоянии ($t_{\text{дифф}} = 40$ мин), когда его подвергают термической обработке при $T_{\text{закр}} = 110^\circ\text{C}$, приводит к снижению механической прочности образца — градиентный слой становится хрупким и разрушается. Вероятно, это можно объяснить резким увеличением скорости полимеризации образца из-за наличия еще достаточно большого количества не полностью израсходованного "низкотемператур-

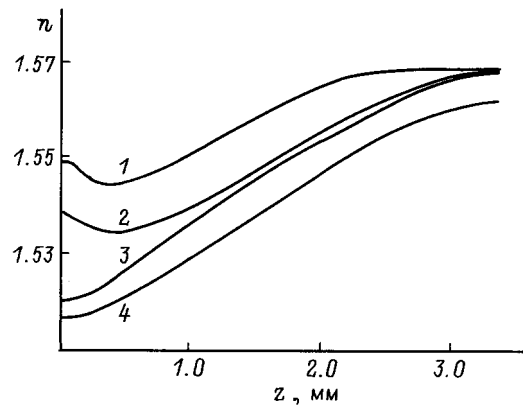


Рис. 4. Зависимость показателя преломления от координаты z для образцов, полученных при различных режимах диффузии. Время от начала диффузии, мин: 1 — 20; 2, 4 — 40; 3 — 120.

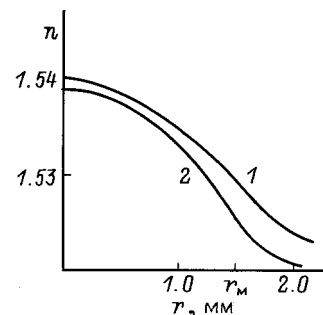


Рис. 5. Зависимость показателя преломления от координаты r для образцов, полученных при различных временах диффузии. Ванна с пенетрантом не отделяется от матрицы до затвердевания; время от начала диффузии, мин: 1 — 120; 2 — 40; r_m — радиус маски.

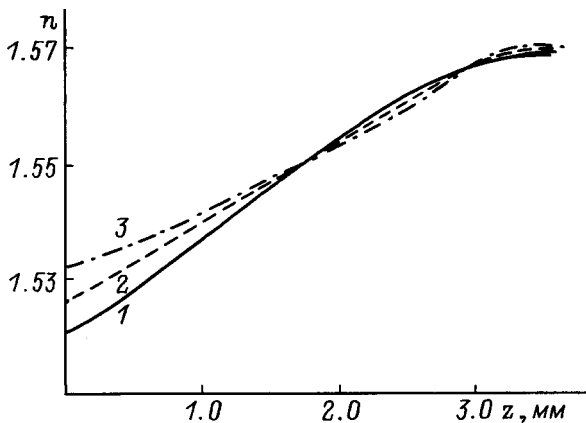


Рис. 6. Зависимость показателя преломления от координаты z для образцов, полученных при различных температурах диффузии. Время от начала диффузии 120 мин; температура диффузии: 1 — 80; 2 — 70; 3 — 60°C.

ного” инициатора перекиси бензоила (ПБ, температура разложения 80°C). Механические напряжения при этом не успевают отрелаксировать.

На рис. 6 представлены зависимости $n(z)$ в образцах, полученных при $T_{\text{дифф}} = 80, 70, 60^\circ\text{C}$ (кривые 1–3), $t_{\text{дифф}} = 120$ мин. Все распределения получены для сечений, лежащих в стороне от маски ($r \gg r_m$). Образцы изготавливались при одинаковых условиях форполимеризации и закрепления. Заметно, что снижение температуры диффузии ведет к уменьшению перепада ПП при сохраняющейся одинаковой глубине проникновения пенетранта. При $T_{\text{дифф}} = 70\text{--}60^\circ\text{C}$ процесс диффузии идет дольше по времени, чем при 80°C, так как уменьшается влияние полимеризации. В результате степень разбавления ванны мономером матрицы в процессе обменной диффузии возрастает, что приводит к увеличению значения ПП на границе матрица–диффузионная ванна и снижению перепада показателя в образце. Аналогичным образом могут быть объяснены результаты, приведенные на рис. 7, на котором представлены зависимости ПП от радиуса для тех же образцов.

Во всех обсуждавшихся ранее экспериментах объем диффузионной ванны сохранялся постоянным ($V_{\text{дифф.ванны}} = 1.4V_{\text{матр}}$). Кривая 1' на рис. 7 соответствует зависимости $n(r)$ для образца, при получении которого $V_{\text{дифф.ванны}} = 2.8V_{\text{матр}}$. Как и следовало ожидать, увеличение используемого объема диффузионной ванны приводит к снижению абсолютного значения ПП в области, граничащей с диффузионной ванной.

Присутствие инициатора полимеризации (ПБ) в матрице и пенетранте должно обеспечивать закрепление достигнутого РПП. Концентрация инициатора и температура определяют скорость сополимеризации. В зависимости от соотношения концентрации инициатора в матрице и пенетранте стадия диффузии может переходить в стадию закрепления диффузионного профиля в различ-

ные моменты времени. Мы наблюдали, что при малой исходной концентрации инициатора в матрице после закрепления происходит заметное уменьшение абсолютного значения ПП на границе матрица–диффузионная ванна. Данный эффект является следствием снижения скорости полимеризации ММА в ванне, так как количество инициатора в матрице, способного выходить в диффузионную ванну в процессе молекулярного обмена, уменьшается. В результате диффузионная ванна дольше остается в жидком состоянии и в приграничную область образца успевает проникнуть больше молекул ММА.

Проведение процесса диффузии в присутствии инициатора в диффузионной ванне резко ускоряет процесс полимеризации всего объема ванны. В итоге ванна обедняется молекулами мономера ММА, способного диффундировать в глубь матрицы, что приводит к увеличению абсолютного значения ПП во всем градиентном слое.

Для образцов планарных градиентных линз, изготовленных в ходе данной работы, были проведены расчеты и экспериментальные исследования некоторых оптических характеристик (фокусных расстояний, продольных сферических aberrаций, распределений интенсивности в пятне фокусировки). Подробные результаты этих исследований будут опубликованы в отдельной работе. Здесь же мы кратко приведем некоторые данные, позволяющие составить представление об оптических параметрах, которые характеризуют особенности планарных градиентных линз.

Первое, на что следует обратить внимание, — это то, что получающиеся линзы принципиально являются длиннофокусными. Числовая апертура (NA) для исследованных линз составляет величину порядка 0.01, несмотря на то что наибольший перепад ПП достигал величины 0.03. При таких перепадах у цилиндрических градиентов NA составляет величину 0.3, т.е. в 30 раз большую. Это обстоятельство объясняется тем, что протяженность траектории в отклоняющем луч градиентном слое в цилиндрическом градиенте значительно больше.

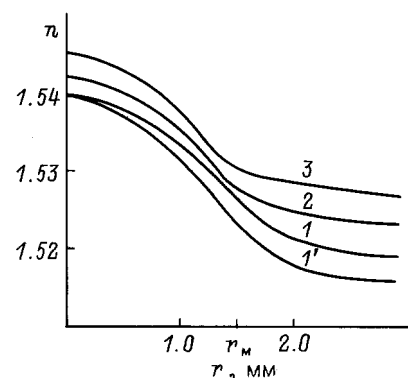


Рис. 7. Зависимость показателя преломления от координаты r для образцов, полученных при различных температурах диффузии. Время от начала диффузии 120 мин; температура диффузии: 1 — 80; 2 — 70; 3 — 60°C.

Второе — то, что довольно большой (120 мкм) диаметр пятна фокусировки определяется как наименьший размер каустики для пучка лучей, заполняющих приосевую область с диаметром $2/3$ от диаметра маски. Однако это значение следует сопоставлять с теоретическим дифракционным пределом, составляющим для данной апертуры величину $\varnothing = 1.22\lambda/NA = 80$ мкм. Таким образом, относительное качество изготовленных линз следует признать удовлетворительным. К тому же мы не считаем, что исчерпаны все технологические возможности улучшения оптических характеристик планарных градиентных линз.

Представленный анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о возможности управления процессом формирования профиля РПП в планарных полимерных структурах путем изменения режимов термообработки, составов матрицы и диффузанта, соотношения их объемов и концентрации инициатора.

Реализованные на данном этапе характеристики планарных градиентных линз еще не достигли теоретического предела, но нет принципиальных ограничений для их улучшения.

Список литературы

- [1] Ильин В.Г., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т. и др. // Успехи науч. фотографии. 1985. Т. 23. С. 106–118.
- [2] Микаэлян А.Л. // ДАН СССР. 1951. Т. 81. С. 569–571.
- [3] Oikawa M., Iga K., Sanada T. // Jap. J. Appl. Opt. 1981. Vol. 20. N 1. P. 1296–1298.
- [4] Ohtsuka Y. // Appl. Phys. Lett. 1973. Vol. 23. N 5. P. 247–248.
- [5] Карапетян Г.О., Косяков В.И. // Свойства и применение опт. и прозрачных полимеров. Л.: Изд-во ЛДНТП, 1984. С. 47–50.
- [6] Скляр И.Е., Тухватулин А.Ш., Косяков В.И. и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 4. С. 46–57.
- [7] Галимов Н.Б., Косяков В.И., Тухватулин А.Ш. и др. // Опт. и спектр. 1981. Т. 50. Вып. 3. С. 546–549.