

Двухволновая лазерная стереолитография для создания ИК сенсоров для поверхностно-усиленной спектроскопии*

© А.Г. Витухновский^{1,2}, Р.Д. Звагельский¹, Д.А. Колымагин¹, А.В. Писаренко¹, Д.А. Чубич¹

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: chubich.conference@gmail.com

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

Представлены результаты применения метода двухфотонной фемтосекундной лазерной фотополимеризации для создания структур для чувствительных сенсоров ИК диапазона. Проведено сопоставление двух методов создания сенсоров: двухволновой лазерной стереолитографии и электронно-лучевой литографии. Продемонстрирована возможность применения полученных структур для исследования эффекта поверхностно-усиленного ИК поглощения (SEIRA) со STED-совместимым олигомером Pentaerythritol Tetraacrylate (PETTA) в качестве аналитического слоя.

DOI: 10.21883/OS.2019.01.47055.271-18

Введение

В последние десятилетия большое внимание привлекает проблема усиления взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Важные результаты в этом направлении были достигнуты в рамках спектроскопических исследований. Так, открытая в 1977 г. спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния [1] или Surface Enhancement of Raman Scattering (SERS в английской транскрипции) позволила наблюдать существенное усиление сигнала комбинационного рассеяния. Это явление обусловлено адсорбцией молекул на поверхности металлов, связанной с сильными межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными эффектом Рамана [2] и плазмонными эффектами [3]. Недавние разработки в области спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния позволили значительно повысить чувствительность измерений и обнаружить новые явления [4,5]. Также поверхностно усиленное ИК поглощение (SEIRA), открытое в 1980 г. [6], позволило существенно увеличить сечение поглощения молекул в ИК диапазоне при исследованиях методом фурье-спектроскопии. Применение этого метода важно для химии, биохимии и биофизики [7].

Для контролируемой реализации отмеченных спектральных методов требуется создание плазмонных наноструктур как планарной геометрии, так и трехмерной. В настоящее время помимо метода создания наноструктур традиционной электронно(ионной)-лучевой литографией [8] бурно развивается метод прямого лазерного письма (Direct Laser Writing-DLW в английской транскрипции) [9–11]. Методы DLW-литографии могут быть улучшены аналогично с методами люминесцентной

микроскопии. Например, благодаря идее использования гасящего излучения (STED — Stimulated Emission Depletion) Штефана Хэлла (S. Hell, нобелевская премия по химии в 2014 г. [12]) в оптической микроскопии было продемонстрировано разрешение 2.4 nm [13], что меньше длины волны возбуждения на два порядка. Данную идею возможно использовать и для лазерной литографии. Таким образом, сейчас авторами используется оригинальная объединенная методика STED-DLW для создания наноразмерных SEIRA-активных структур (сенсоров).

В работе представлено описание используемой методики STED-DLW для создания сенсорных плазмонных структур и сопоставление с результатами использования электронно-лучевой литографии для создания аналогичных структур. Продемонстрирована возможность применения полученных плазмонных структур для исследования эффекта SEIRA со STED-совместимым олигомером PETTA в качестве аналитического слоя.

Экспериментальная часть

Метод DLW основан на двухфотонной полимеризации молекул фоторезиста [11], который представляет собой смесь фотоинициатора и олигомера. Первый компонент является фотоактивным веществом с большим сечением поглощения, возбуждение которого инициируется с помощью эффекта двухфотонного поглощения (рис. 1, а) излучением фемтосекундного лазера, обеспечивающего высокую плотность мощности излучения вблизи точки фокусировки излучения. После оптического возбуждения происходит релаксация молекулы фотоинициатора на нижний колебательный подуровень S_1 и интеркомбинационный переход на нижний триплетный уровень T_1 с последующим образованием свободных радикалов R^* .

* XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018), August 6–12, 2018, Suzdal–Moscow, Russia.

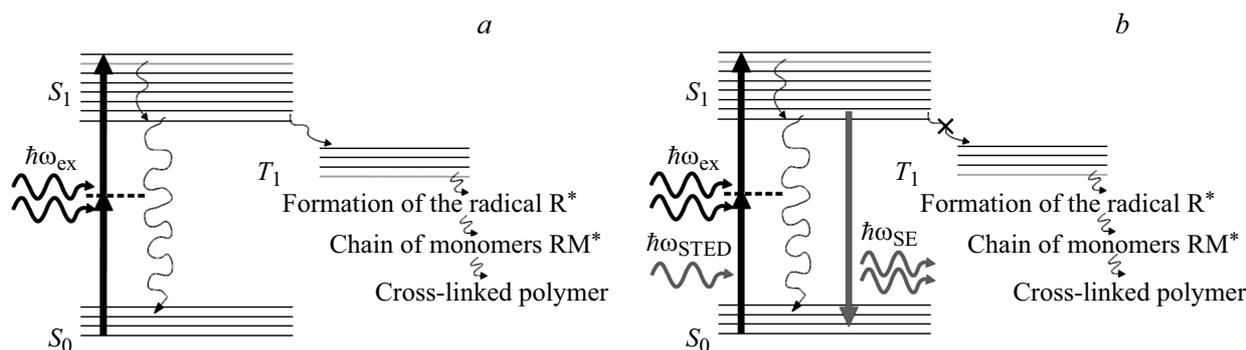


Рис. 1. Энергетическая диаграмма для фотополимеризации олигомера в результате (а) DLW-литографии и (б) STED-стереолитографии.

Второй компонент фоторезиста — это олигомер, молекулы которого последовательно присоединяются к „растущему“ радикалу RM^* . Образованная таким способом цепь является сшитым (cross-linked) полимером. В качестве олигомера использовалось соединение акрилового ряда ПЕТТА (Pentaerythritol Tetraacrylate). В процессе двухфотонной фотополимеризации олигомер преобразуется в твердый, нерастворимый полимер, обладающий устойчивостью к механическому воздействию и являющийся диэлектриком.

Перемещение области фокусировки фемтосекундного излучения относительно слоя фоторезиста при экспозиции производится с помощью прецизионного пьезопозиционера, что дает возможность получения 3D-структур с разрешением, ограниченным размером пространственного пикселя в 200 nm для латерального диаметра и 800 nm для аксиального диаметра.

Увеличение пространственного разрешения (STED) достигается с использованием второго лазера гашения с длиной волны, попадающей в полосу люминесценции фотоинициатора и одновременно не попадающей в полосу его поглощения. Вынужденное излучение при определенных параметрах является конкурирующим с безызлучательными переходами и обедняет уровень S_1 , не допуская переход на триплетный уровень T_1 (рис. 1, б).

Таким образом, можно локализовать фотополимеризацию в области с диаметром гораздо меньше, чем дифракционный предел. Локализация для латерального размера осуществляется с использованием профиля гасящего излучения в виде „тора“ (donut), который реализуется вихревой фазовой пластинкой с набегом фаз в 2π . Для фоторезиста ПЕТТА/ДЕТС было измерено время жизни синглетного уровня S_1 , которое оказалось равным 2.4 ns, что позволило использовать непрерывный лазер гашения на длине волны 532 nm и использовать скорости сканирования до 10 mm/s для STED-DLW-литографии.

Дальнейшее создание металлических структур достигается посредством металлизации полученных полимерных шаблонов. Для металлизации рассматривались следующие методы: взрывная (lift-off) литография позитивными и негативными фоторезистами [14], травление

ионным пучком [15], электрохимическое осаждение [16]. В данной работе наиболее эффективным методом является взрывная lift-off-металлизация.

Двухволновая стереолитография реализуется с использованием созданной оригинальной установки [17,18]. Фотополимеризация во время процесса литографии инициируется фемтосекундным излучением титан-сапфирового (Ti:Sapphire) лазера с перестраиваемой длиной волны $\lambda = 740\text{--}840\text{ nm}$, длительностью импульса 50 fs и частотой 80 MHz. Гашение полимеризации реализуется при помощи непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 nm. Лазерное излучение фокусируется апохроматическим объективом с $NA = 1.44$ на границу фоторезист-подложка. Пороговое значение мощности для полимеризации эталонного фоторезиста на входе в объектив составило около 6 mW. В установке используются два типа позиционеров: шаговый для грубой подводки подложки к лазерному лучу и рисования двумерных фигур с простейшей геометрией (точность позиционирования около 10 nm) и пьезопозиционер с линейной обратной связью для лазерного письма трехмерных структур со сложной геометрией (точность позиционирования около 0.5 nm). Скорость пьезосканирования для полученной установки может быть установлена в диапазоне от 1 до 100 $\mu\text{m/s}$. Был подобран состав фоторезистов и продемонстрирована запись для фоточувствительной композиции на основе олигомера pentaerythritol tetraacrylate (ПЕТТА) и фотоинициатора 7-diethylamino-3-thenoylcoumarin (ДЕТС) на различных подложках. Принципиальная схема установки приведена на рис. 2.

Серия полимерных шаблонов, созданных с помощью описанной выше установки, обладает достаточной периодичностью и качеством полученных элементов при создании массивов наномантенн (рис. 3, а). Серии полимерных шаблонов были реализованы на разных типах подложек: стеклянных, проводящих гибких, прозрачных в ИК диапазоне спектра электромагнитных волн. В результате морфологических исследований созданных структур было показано, что антенны имеют больший латеральный размер по сравнению с моделируемым. Это

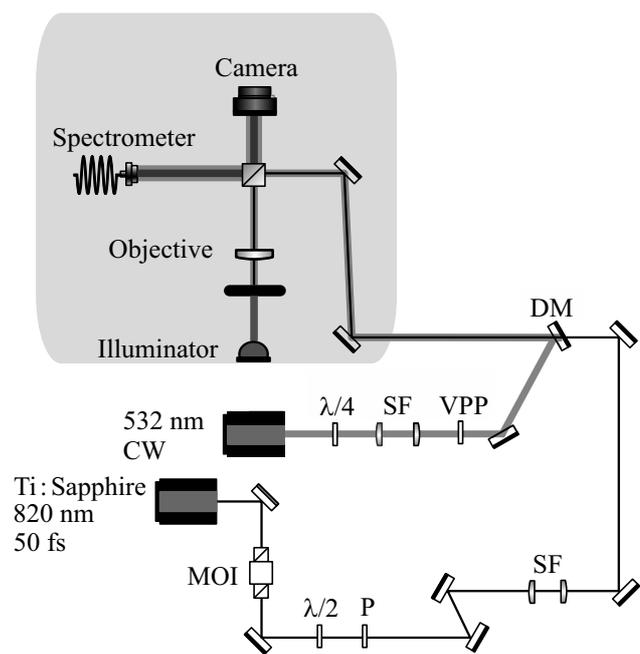


Рис. 2. Схема установки для DLW и STED-DLW стереолитографии. Возбуждение фоточувствительного олигомера реализуется посредством фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера (Ti:Sapphire) на длине волны 820 nm. Гашение — непрерывным излучением (CW — continuous wave) твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 nm. На схеме введены следующие сокращения: MOI — магнитооптический изолятор; P — поляризатор, SF — пространственный фильтр; VPP — вихревая фазовая пластина; DM — дихроическое зеркало.

связано с большим временем экспозиции в результате использования электромеханического затвора для прерывания излучения. Улучшение размерных параметров структур возможно получить при использовании акусто-оптического затвора.

Часть структур была подготовлена методом электронно-лучевой (e-beam) литографии с последующей взрывной lift-off-металлизацией. Размерные параметры структур, получаемых методами двухволновой лазерной стереолитографии и электронно-лучевой литографии, были выбраны одинаковыми. А именно размерные параметры структур для e-beam-литографии были определены по результатам измерений латеральных размеров линий, полученных с помощью метода двухволновой лазерной стереолитографии.

Для получения плазмонного резонанса массива плазмонных нанополос в районе линий поглощения используемого аналитического материала подобраны геометрические и размерные параметры структур. Данные серии структур имеют вид массивов параллелепипедов общим размером $210 \times 170 \mu\text{m}$ и массивов C-образных структур размером $110 \times 110 \mu\text{m}$, являющихся разомкнутыми кольцевыми резонаторами. Для массива параллелепипедов (рис. 3, b) использовались следующие

параметры: длина штриха $l = 2$ и $2.3 \mu\text{m}$, ширина штриха $w = 150 \text{ nm}$, расстояние между штрихами $\Delta x = 2 \mu\text{m}$ (вдоль), $\Delta y = 1 \mu\text{m}$ (поперек). Использовались подложки CaF_2 , прозрачные в ИК диапазоне. Далее по шаблону производилась электронно-лучевая литография с резистом AR-P и тонким адгезивным слоем хрома. Затем напылялся 80 nm слой золота и осуществлялась операция lift-off в изопропиловом спирте и N-метил-2-пирролидоне. Морфология полученных структур была исследована на атомно-силовом микроскопе Ntegra Spectra в контактном и полуконтактном режимах, а также на сканирующем электронном микроскопе и темнопольном оптическом микроскопе.

Создание тонкого аналитического слоя (олигомер ПЕТТА) для исследования эффекта SEIRA на плазмонных структурах осуществлялось с помощью метода

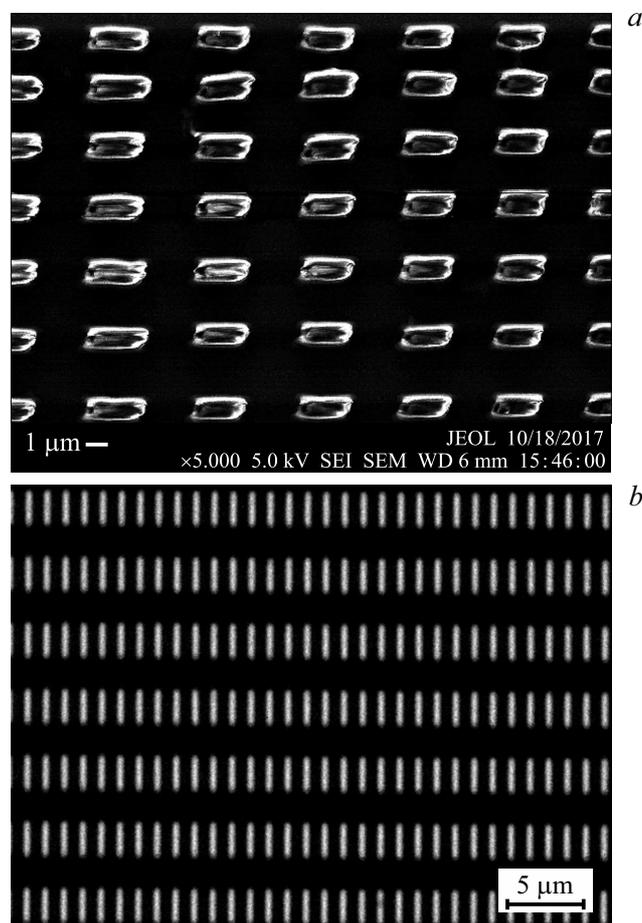


Рис. 3. (a) Морфология полимерного шаблона для создания массива плазмонных нанополос, измеренная с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Полимерный шаблон имеет вид массива параллелепипедов с длиной $2.3 \mu\text{m}$, шириной $1 \mu\text{m}$ и периодом по оси вдоль длинной стороны антенны $4 \mu\text{m}$, а вдоль короткой — $3 \mu\text{m}$. (b) Изображение в темнопольном оптическом микроскопе массива плазмонных нанополос. Плазмонные нанополосы являются золотыми параллелепипедами с длиной $2.3 \mu\text{m}$, шириной $0.15 \mu\text{m}$ и высотой 80 nm. Период массива $4.3 \mu\text{m}$ вдоль длинной стороны и $1.15 \mu\text{m}$ вдоль короткой.

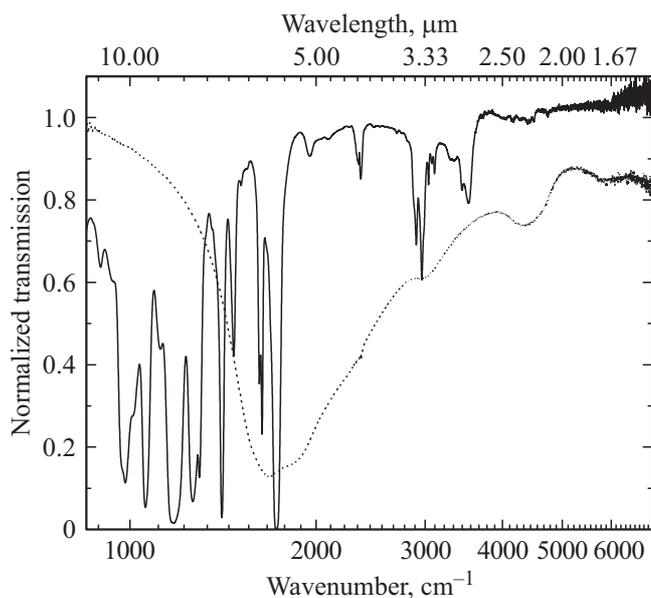


Рис. 4. Спектры пропускания олигомера РЕТТА и массива плазмонных наноантенн. Спектры измерены методами ИК фурье-спектроскопии. Сплошной линии соответствует спектр пропускания РЕТТА, пунктирной — массива плазмонных наноантенн с поляризацией излучения, направленной вдоль длинной стороны антенн.

спин-коатинга (spin-coating) с различными параметрами скорости и концентрации олигомера РЕТТА в растворе изопропилового спирта. После фотополимеризации олигомера толщина полученной полимерной пленки измерялась на атомно-силовом микроскопе Ntegra Spectra.

Спектры изготовленных плазмонных и полимерных структур регистрировались в режиме пропускания при помощи FTIR-спектрометра Bruker Vertex 80v с микроскопной приставкой Hyperion 2000 (диапазон частот $500\text{--}19000\text{ cm}^{-1}$, пространственное разрешение $8\text{ }\mu\text{m}$) и ИК поляризаторами.

Обсуждение

Спектры пропускания олигомера РЕТТА и массива плазмонных наноантенн (рис. 4) измерены методом ИК фурье-спектроскопии. Минимумы в спектре пропускания олигомера РЕТТА соответствуют вращательно-колебательным переходам в РЕТТА. Исследование относительной интенсивности пиков поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей (1618 и 1635 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ -связей (1721 cm^{-1}) в спектре поглощения РЕТТА позволяют сделать вывод о степени конверсии олигомера РЕТТА. Информация о степени конверсии важна при создании полимерных структур и шаблонов методами литографии.

Изменения относительных интенсивностей линий поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей (1618 и 1635 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ -связей (1721 cm^{-1}) в спектрах ИК поглощения РЕТТА при различных методах фотополимеризации не столь велики,

что увеличивает погрешность при определении степени конверсии. Для улучшения чувствительности измерений предложено использовать эффект SEIRA.

Массив плазмонных наноантенн в форме параллелепипеда рассматривается как SEIRA-активная поверхность. Характерные размеры и период структуры были рассчитаны для возбуждения плазмонного резонанса вблизи 1700 cm^{-1} . Данный массив возможно получить методами стереолитографии с последующей взрывной литографией. Пик возбуждения поверхностного плазмонного резонанса такого массива приходится на 1700 cm^{-1} с поляризацией падающего излучения, направленного вдоль длинной стороны антенн. Ширина пика 1000 cm^{-1} . При падении излучения с поляризацией, перпендикулярной длинной стороне антенн, возбуждения плазмонного резонанса не происходит.

Заключения

Экспериментально продемонстрированы возможности современной оптической литографии DLW, основанный на двухфотонной фемтосекундной лазерной полимеризации, и возможность улучшения пространственного разрешения с помощью STED-метода. Развита технология STED-DLW-стереолитографии. Данным методом изготовлены полимерные 2D- и 2.5D-структуры с латеральным размером менее 150 nm . Полученные диэлектрические структуры являются шаблонами (при их дальнейшей металлизации) для изучения плазмонных эффектов (в частности, SEIRA).

Исследованы спектральные свойства массивов плазмонных золотых наноантенн, найдены длины волн основных дипольных резонансов (от 3 до $6\text{ }\mu\text{m}$) и проведено сопоставление положения резонансов с их теоретическими значениями. Показаны возможности применения полученных плазмонных структур для исследования эффекта SEIRA в ИК диапазоне со STED-совместимым олигомером РЕТТА в качестве аналитического слоя.

Продемонстрирована возможность управления эффективностью возбуждения резонанса с помощью изменения направления линейной поляризации падающего ИК излучения. Несомненно, исследуемый эффект SEIRA найдет приложения в химии, биохимии и биофизике.

Авторы благодарны В.В. Сычеву, Д.В. Негрову (ЦКП МФТИ), Е.В. Кростылеву (ЦКП МФТИ) за ценные консультации и техническую помощь, а также Е.С. Жуковой за помощь в поляризационных измерениях. Технологическая часть работы выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-19-00205, исследования спектральных свойств созданных структур — при поддержке гранта РФФИ № 17-79-20418. Возможность проведения тонких оптических экспериментов дали гранты РФФИ № 18-32-01051 и 17-02-01408 и госзадание № 16.11575.2018/10.11.

Список литературы

- [1] *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. N 2. P. 163–166. doi 10.1016/0009-2614(74)85388-1
- [2] *Van Duyne R.P., Jeanmaire D.L.* // J. Electroanalytical Chemistry. 1977. V. 84. N 1. P. 1–20. doi 10.1016/S0022-0728(77)80224-6
- [3] *Tsang J.C., Kirtley J.R., Bradley J.A.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. N 11. P. 772. doi 10.1103/PhysRevLett.43.772
- [4] *Zong C., Xu M., Xu L., Wei T., Xin Ma, Zheng X., Ren Hu, Bin Ren* // Chem. Rev. 2018. V. 118. N 10. P. 4946–4980. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00668
- [5] *Panneerselvam R., Liu G., Wang Y., Liu J., Ding S., Li J., Wu D., Tian Z.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. N 1. P. 10–25. doi 10.1039/C7CC05979E
- [6] *Hartstein A., Kirtley J.R., Tsang J.C.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 3. P. 201. doi 10.1103/PhysRevLett.45.201
- [7] *Neubrech F., Huck C., Weber K., Pucci A., Giessen H.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. N 7. P. 5110–5145. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00743
- [8] *Altissimo M.* // Biomicrofluidics. 2010. V. 4. N 2. P. 026503. doi 10.1063/1.3437589.
- [9] *Pao Y.H., Rentzepis P.M.* // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. N 5. P. 93–95. doi 10.1063/1.1754182
- [10] *Sun H.B., Kawata S.* NMR. 3D Analysis. Photopolymerization. Advances in Polymer Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. V. 170. doi 10.1007/b94405
- [11] *Baldacchini T.* Three-dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization: Fundamentals, Technology and Applications. William Andrew, 2015.
- [12] *Hell S.W.* // Angewandte Chemie International Edition. 2015. V. 54. N 28. P. 8054–8066. doi 10.1002/anie.201504181
- [13] *Wildanger D., Patton B.R., Schill H., Marseglia L., Hadden J.P., Knauer S., Schönle A., Rarity J.G., O'Brien J.L., Hell S.W., Smith J.M.* // Advanced Materials. 2012. V. 24. N 44. P. OP309–OP313. doi 10.1002/adma.201203033
- [14] *Gansel J.K., Thiel M., Rill M.S., Decker M., Bade K., Saile V., von Freymann G., Linden S., Wegener M.* // Science. 2009. V. 325. N 5947. P. 1513–1515. doi 10.1126/science.1177031
- [15] *Bagheri S., Weber K., Gissibl T., Weiss T., Neubrech F., Giessen H.* // ACS Photonics. 2015. V. 2. N 6. P. 779–786. doi 10.1021/acsphotonics.5b00141
- [16] *Kaschke J., Wegener M.* // Optics Letters. 2015. V. 40. N 17. P. 3986–3989. doi 10.1364/OL.40.003986
- [17] *Vitukhnovsky A.G., Chubich D.A., Eliseev S.P., Sychev V.V., Kolymagin D.A., Selyukov A.S.* // J. Russian Laser Research. 2017. V. 38. N 4. P. 375–382. doi 10.1007/s10946-017-9656-2
- [18] *Kolymagin D.A., Zvagelsky R.D., Chubich D.A., Vitukhnovsky A.G.* // KnE Energy & Physics. 2018. V. 3. N 3. P. 14–22. doi 10.18502/ken.v3i3.2009