

Колымагин Данила Анатольевич

**Оптические и морфологические свойства
микроструктур, полученных методом DLW-STED-
фотолитографии**

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Чубич Дмитрий Анатольевич

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор,
Витухновский Алексей Григорьевич

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Актуальное состояние DLW-фотолитографии	12
1.1. Физические основы метода DLW-фотолитографии и его реализации .	12
1.2. Анализ современного состояния оптических методов улучшения пространственного разрешения структур	21
Глава 2. Метод DLW-STED-фотолитографии. Модель и реализация эксперимента.....	32
2.1. Модель процесса DLW-STED- фотолитографии.....	32
2.2. Методики исследования оптических и морфологических свойств микроструктур, созданных в процессе DLW-STED- фотолитографии.....	43
2.3. DLW-STED-фотолитограф и реализация DLW-STED-фотолитографии	45
Глава 3. Свойства новых светочувствительных композиций на основе кумариновых, имидазолсодержащих, (мет)акрилатсодержащих фотоинициаторов при DLW-STED-фотолитографии.....	60
3.1. Гибридные металлоорганические 3D-структуры	60
3.2. Имидазолсодержащие фотокомпозиции	70
3.3. Метакрилатсодержащие фотокомпозиции.....	82
Глава 4. Свойства фотонных структур, полученных методом DLW- STED-фотолитографии	95
4.1. V-образные плазмонные наноантенны	95
4.2. Микролинзы для видимого диапазона.....	103
4.3. «Фотонные межсоединения» (PWB).....	113
Заключение.....	121

Благодарности.....	123
Список печатных работ по теме диссертации.....	124
Список литературы	128

Введение

Актуальность темы. Реализация новых функциональных оптических элементов фотоники для применения в фотонных интегральных схемах - важная научно-исследовательская задача. За последние несколько лет было продемонстрировано множество пассивных и активных фотонных микроструктур, реализованных методами планарных технологий (такими как электронная лучевая литография Electron Beam Lithography – EBL), в том числе являющихся элементами фотонных интегральных схем (ФИС, англ.PIC). Однако 3D-микроструктуры, интегрированные в архитектуру ФИС, способны повысить эффективность функциональных элементов, упростить топологию схем, а также стать основой для межчиповых соединений (важных для увеличения масштабируемости производства ФИС), повысить эффективность ввода излучения в ФИС [1].

Создание 3D-микроструктур методами планарной литографии с помощью послойного увеличения высоты ведет к существенному увеличению времени изготовления из-за сложной реализации процедуры совмещения слоев. Исключение данной процедуры из процесса создания интегрированных в архитектуру ФИС 3D-микроструктур благодаря разработке и исследованию прецизионных методов стереолитографии, позволяет существенно увеличить качество создаваемых структур и уменьшить время изготовления. Одним из наиболее стремительно развивающихся методов стереолитографии для создания микроэлементов ФИС является метод прямого лазерного письма (Direct Laser Writing – DLW-фотолитография). Данный метод основан на инициации фотохимической реакции, в частности фотополимеризации (Two Photone Polymerization - TPP), вызванной эффектом двухфотонного поглощения (Two Photone Absorbtion - TPA) вблизи перетяжки сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения [2, 3]. Размеры объемного элемента литографии для данного метода достигают субмикронных значений и связаны с дифракционным пределом Аббе. Метод

DLW-фотолитографии предназначен для создания структур растровым и векторным способом с возможностью полной интеграции с современными системами автоматизированного проектирования (CAD).

Методом DLW-фотолитографии, были созданы важные элементы фотонных устройств. Так, микрообъективы позволяют не только улучшить обработку изображений при реализации компьютерного зрения [4], но и реализовать эффективные соединения фотонных чипов и устройства ввода излучения в чип [5]. 3D-микроволноводы (Photonic Wire Bound-PWB) были применены для устранения разрывов кремниевого волновода света с эффективностью соединения лучше 6 дБ (25%) [6]. Также с помощью PWB было реализовано устройство, меняющее плоскость поляризации выходящего из волновода излучения относительно входящего [7]. Фотонное микроустройство, сочетающее микроволноводы и источники одиночных фотонов на алмазных NV центрах, созданное на основе схемы Хэнбери Брауна – Твисса, было реализовано методом DLW-фотолитографии [8]. Активные элементы могут быть реализованы с помощью локального усиления поля коллективным плазмонным возбуждением в упорядоченных массивах наномантенн [9]. Было показано, что упорядоченный массив из золотых дипольных наномантенн с нанозазорами помогает сконцентрировать электромагнитное поле в зазорах, что существенно увеличило взаимодействие между квантовыми точками из селенида кадмия, попавшими в эту область, и электромагнитным излучением [10]. В данном случае наблюдается резонанс типа Фано между основной модой антенны и фоновым резонансом квантовой точки и усиление поглощения более чем в миллион раз. Данный эффект носит название поверхностно-усиленного инфракрасного поглощения (SEIRA – Surface Enhanced InfraRed Absorbtion) [11].

Методы фотолитографии с излучением оптического диапазона используются в том числе для создания пассивных фотонных элементов рентгеновского диапазона. Так, с применением методов интерференционной литографии были получены решетки с шагом, монотонно изменяющимся на

апертуре по заданному закону (VLS-решетки (Varied Line-Space)) [12]. Данный тип структур имеет ряд применений в таких областях, как: рентгеновская спектрометрия, рентгеновская микроскопия, астрономические и биологические исследования. Также методами DLW-фотографии были созданы рентгеновские микролинзы, позволившие сфокусировать рентгеновское излучение на расстоянии 120 мм (числовая апертура $NA = 1.7 \times 10^{-4}$) в пятно диаметром менее 500 нм [13]. Преимуществом микролинз, созданных методом DLW-фотографии, является возможность создания системы микролинз с произвольным радиусом кривизны.

Объемный элемент литографии для DLW-фотографии может быть уменьшен до размеров существенно меньших длины волны излучения, инициирующего реакцию полимеризации [14]. Однако такой подход требует прецизионного контроля интенсивности излучения и времени экспозиции. Альтернативным способом уменьшения характерного размера объемного элемента является методика гашения возбуждения вынужденным излучением (STimulated Emission Depletion – STED). Данная методика предложена нобелевским лауреатом 2014 г. S. Hell [15]. Благодаря механизму STED в конфокальной микроскопии было достигнуто разрешение 2,4 нм ($\lambda/23$, где λ – длина волны возбуждающего излучения) [16]. В экспериментах по литографии методом DLW-STED-фотографии (DLW-фотография, совмещенная с методикой гашения возбуждения вынужденным излучением) были получены значения латерального (275 нм) и аксиального (375 нм) разрешения в 1,36 раз превосходящие соответствующие значения разрешения DLW-фотографии при тех же параметрах литографии (времени экспозиции и мощности лазерного излучения) [17]. Достигнуто уменьшение латерального размера в 1,58 раза [18] и аксиального размера объемного элемента более чем в 1,5 раза [19] по сравнению с методом DLW-фотографии. Достижение меньших значений объемного элемента в экспериментах по DLW-STED-фотографии с наиболее распространенными фотокомпозициями осложнено в связи с оптическими явлениями высших порядков нелинейности.

Для преодоления существующего предела размера объемного элемента активно ведутся исследования по подбору новых фотокомпозиций [18].

Цель диссертационной работы. Целью работы является развитие физических основ DLW-STED-фотолитографии микроструктур, в том числе служащих для расширения элементной базы фотоники, а также разработка методов получения 3D-структур с субмикронным разрешением во всех пространственных плоскостях путем использования оригинальных фоточувствительных композиций и оптических эффектов.

Научная новизна работы. Впервые реализована DLW-STED-фотолитография с гибридными металл-органическими композициями, содержащими органическую соль серебра AgCF_3COO , а также фотолитография с новыми имидазолсодержащими и (мет)акрилатсодержащими фотокомпозициями. Для новых имидазолсодержащих и (мет)акрилатсодержащих фотокомпозиций достигнут размер линейного элемента 45нм в объеме. Были проведены исследования, отвечающие мировому уровню, по реализации полимерных микроструктур с оптическим качеством изготовленной поверхности для среднего и ближнего ИК диапазона, видимого диапазона и рентгеновского диапазона.

Для реализации метода DLW-STED-фотолитографии была создана уникальная установка с открытой архитектурой, перестраиваемой в диапазоне 770нм-850нм длиной волны излучения двухфотонного возбуждения фотохимической реакции и системой регистрации люминесценции для определения границы раздела между фоточувствительной композицией и подложкой для литографии с точностью 10нм. Данная установка позволяет достичь разрешения литографии менее 100нм.

Основные методы исследования. Для создания микроструктур в работе были использованы методы DLW-STED-фотолитографии и DLW-фотолитографии. DLW-фотолитография микроструктур сложной 3D

геометрии была осуществлена с помощью фотолитографа Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH, Germany). Данный литограф обладает наиболее совершенным ПО, обеспечивающим высокую скорость подготовки дизайна структур и высокую точность контроля параметров фотолитографии. Для изготовления высокопрецизионных структур и достижения максимальных значений разрешения проводилась DLW-STED-фотолитография. Для осуществления DLW-STED-фотолитографии была создана уникальная научная установка на основе фемтосекундного лазера и непрерывного лазера гашения с длиной волны 532 нм. Разрешающая способность установки превосходит разрешающую способность всех коммерчески доступных на данный момент установок для DLW-фотолитографии (в том числе и мирового лидера в области DLW-фотолитографии - Nanoscribe GmbH, Germany).

Для морфологической характеристики полученных структур, были применены следующие методы: метод сканирующей электронной микроскопии, метод просвечивающей электронной микроскопии, метод атомно-силовой микроскопии, метод лазерной конфокальной микроскопии. Стоит отметить, что из-за наличия в использованных фотокомпозициях красителя (фотоинициатора), метод лазерной конфокальной микроскопии имеет ряд преимуществ при исследовании морфологии микроструктур сложной 3D геометрии.

Исследования дисперсионных и поляризационных свойств создаваемых оптических элементов, проведены в широком диапазоне длин волн. В исследованиях были использованы методы: Фурье спектроскопии, спектрофлуориметрии, поляризационной люминесцентной микроскопии. Исследование люминесценции структур осуществлялась методами конфокальной микроскопии с коррелированным счетом фотонов и анализом времени жизни возбужденного состояния (FLIM).

Научные положения, выносимые на защиту

1. Метод DLW-STED-фотолитографии с использованием двух гауссовых лазерных пучков обеспечивает субмикронное разрешение во всех пространственных плоскостях. Существенное уменьшение размера объемного элемента достигается вдоль аксиальной оси, позволяя достичь высоты линейного элемента менее 50 нм на плоскости чипа.
2. Фоточувствительная композиция, содержащая соль AgCF_3COO и фотоинициатор DETC, позволяет в процессе DLW-STED-фотолитографии создавать микроструктуры, содержащие наночастицы серебра. С увеличением плотности мощности фемтосекундного лазерного излучения в процессе литографии наблюдается уменьшение времени спонтанного излучения объемных элементов.
3. Новые имидазолсодержащие и (мет)акрилатсодержащие фотокомпозиции, используемые в процессе DLW-фотолитографии, позволяют создать элементы с линейными размерами менее $\lambda/10$ при литографии фемтосекундным излучением с длиной волны 780 нм.
4. DLW-STED-фотолитография дает возможность получать фотонные структуры для ИК, видимого и рентгеновского диапазонов для применения в качестве микролинз, устройств для эффективного ввода излучения в оптоволоконный волновод и 3D-соединений в фотонных интегральных схемах с оптическими потерями менее 5 дБ для $\lambda = 1550$ нм.

Практическая значимость работы. DLW-STED-фотолитография позволяет реализовать стереолитографию с субмикронным разрешением во всех пространственных плоскостях для получаемого объемного элемента. DLW-STED-фотолитография является коммерчески наиболее выгодным типом литографии при создании 3D-микроструктур, благодаря возможности использования любых подложек (в том числе и литографии на готовых фотонных устройствах), а также отсутствию необходимости использования вакуумной техники для реализации литографии.

С помощью оригинального метода двухволновой DLW-STED-фотолитографии были созданы трехмерные функциональные элементы фотоники для локального управления распределением электромагнитных полей в дальней волновой зоне и поляризацией, реализованные непосредственно на оптических волокнах и в составе гибридных фотонных интегральных схем. Созданная на основе полученных в диссертации результатов технология применена для создания гибридных фотонных структур сложной архитектуры, включающих как планарные волноводы, так и полимерные 3D-структуры, а также при создании высокочувствительных ИК детекторов [П1].

К исследованию 3D наноразмерных световодов для сложных оптических чипов проявлен интерес у ряда организаций Зеленограда, в частности, у Научно-исследовательского института молекулярной электроники, АО «Микрон», Научно-исследовательского института электронного специального технологического оборудования (НИИ ЭСТО), имеется заинтересованность у АО «Российской венчурной компании», центра НТИ по направлению «Искусственный интеллект» - Московский физико-технический институт.

Апробация результатов работы. Основные результаты, полученные в диссертации, были представлены на восьми профильных российских и международных научных конференциях: International conference Low Energy Electrodynamics in Solids (Италия, Портоново, 2018г.), International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (Сочи, 2018г.), International Conference on Surface Plasmon Photonics (Дания, Копенгаген, 2019г.), Focus on Microscopy (Онлайн конференция, 2021г.), International Conference on Ultrafast Optical Science (Москва, 2019г.), Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2018г и Онлайн конференция 2021г.), Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике(Иркутск, 2019г.).

По материалам диссертации опубликовано 12 статей [A1-A12] в

журналах, индексируемыми базами данных Web Of Science и Scopus, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций, среди которых 3 статьи опубликованы в журналах из 1-го квартиля [A1-A3].

Личный вклад. Автором был внесен наибольший вклад в создание уникальной научной установки для DLW-STED-фотолитографии на основе фемтосекундного лазера и непрерывного лазера гашения 532нм и достигнуто уменьшение линейного элемента относительно DLW-фотолитографии с помощью данной установки. Алгоритмы литографии микроструктур, представленных в работе, были осуществлены автором. Выбор объектов исследований, разработка физической модели, исследования морфологических и оптических свойств микроструктур проводились и обсуждение результатов осуществлялись при участии автора при непосредственном взаимодействии с научным руководителем и научным консультантом. Также обработка результатов морфологических исследований осуществлялась автором.

Достоверность результатов. Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечивается использованием апробированных и протестированных измерительных приборов, контрольными измерениями, высокой воспроизводимостью результатов измерений, а также хорошим согласием экспериментальных данных с расчетными данными. Достоверность теоретических подходов обеспечивается использованием апробированных методов теоретической и математической физики, а также строгой обоснованностью приближений и модельных допущений в соответствии с экспериментальными данными. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, получили квалифицированную апробацию на международных и российских научных конференциях. Достоверность выводов также подтверждается публикациями результатов исследований в ведущих российских и международных рецензируемых научных изданиях, а также патентом на изобретение [П1].

Глава 1. Актуальное состояние DLW-фотолитографии

1.1. Физические основы метода DLW-фотолитографии и его реализации

Метод Прямого Лазерного Письма (DLW-фотолитография) — метод фотолитографии, основанный на двухфотонной инициации фотохимической реакции [2]. Как правило, для реализации метода необходимо использовать дополнительное вещество — фотоинициатор, коэффициент нелинейной восприимчивости третьего порядка на длине волны возбуждения $\chi^{(3)}$ которого существенно выше чем у веществ вступающих в фотохимическую реакцию. Типичными химическими реакциями, инициируемыми данным методом являются полимеризация, а также восстановление металлов из органических и неорганических солей. DLW-фотолитография обладает резким порогом по плотности мощности возбуждающего излучения, необходимого для инициации химической реакции. Благодаря процессу двухфотонного поглощения реакция инициируется излучением ближнего ИК диапазона, для которого большая часть веществ обладает малым коэффициентом линейного поглощения. Вследствие двух вышеперечисленных факторов, достаточная плотность мощности при фокусировке излучения достигается только около фокального пятна, в результате чего данный метод относится к методам стереолитографии (метод обладает разрешением по всем трем пространственным осям).

Химические реакции, инициируемые в процессе DLW-фотолитографии, можно поделить на два типа: радикальный и катионный. В дальнейшем будет рассмотрен радикальный тип фотохимической реакции из-за более низкого порога мощности излучения, необходимого для инициации реакции. Для конкретности будем считать, что реакция инициируется возбужденным фотоинициатором [3].

Рассмотрим типичную схему взаимодействия излучения и фоторезиста состоящего из молекул инициатора и мономера (Рисунок 1). Вследствие

двухфотонного поглощения излучения фемтосекундного лазера молекулы фотоинициатора возбуждаются и переходят из основного синглетного состояния в первое возбужденное синглетное состояние, что сопровождается последующим безызлучательным интеркомбинационным переходом в триплетное состояние. Посредством передачи энергии (например, с помощью ударного механизма передачи энергии) молекулами фотоинициатора, находящимися в долгоживущем триплетном состоянии, молекулам мономера мономер распадается на радикалы. Радикалы собираются в более длинные молекулярные цепочки, составляя длинные молекулы полимера. Подобным образом можно рассматривать передачу энергии металлическим солям с последующим распадом на металлические ионы и неметаллические остатки, которые впоследствии образуют между собой устойчивые соединения, позволяя восстанавливаться металлам.

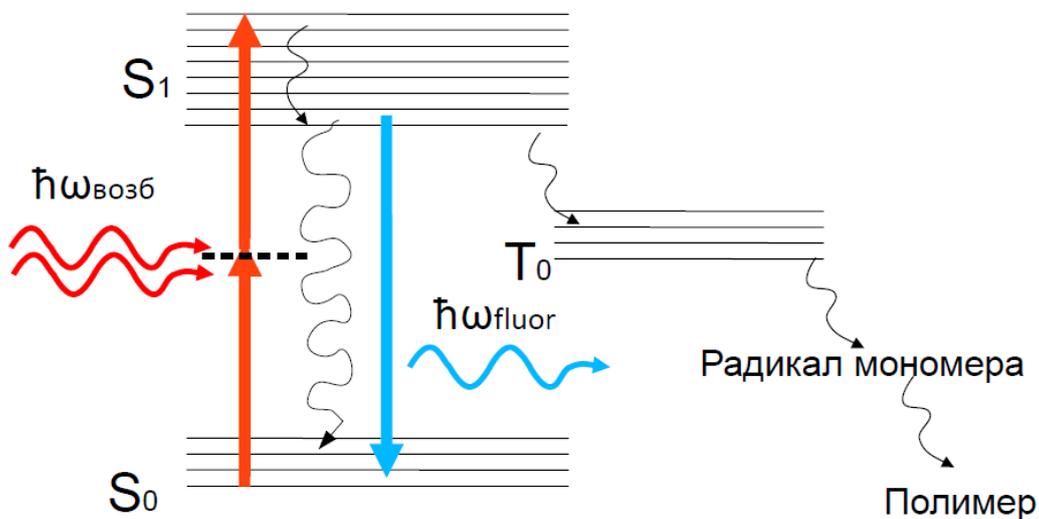


Рисунок 1. Диаграмма яблонского для DLW-фотолитографии.

Рассмотренный процесс демонстрирует необходимость достижения большой концентрации фотовозбужденных молекул фотоинициатора для эффективного запуска сложных химических цепочек реакций. Это налагает требования на концентрацию фотоинициатора в фоточувствительной композиции, а также на плотность энергии излучения, инициирующего

химическую реакцию. Возбуждение фоторезиста с помощью процесса двухфотонного поглощения имеет меньшую квантовую эффективность по сравнению с возбуждением посредством процесса однофотонного поглощения, в результате чего необходимы источники излучения, достигающие больших значений мощности излучения (при использовании импульсного лазера речь идет о мощности излучения во время следования лазерного импульса, при этом средняя мощность не обязательно должна быть большой). Также было показано, что наличие в фоторезисте молекул кислорода приводит к существенному снижению квантовой эффективности процесса полимеризации радикального типа [20]. Вышеперечисленные особенности налагают сильные ограничения на круг веществ, пригодных для состава фоторезиста для фотолитографии методом DLW-фотолитографии, а также обуславливают применение модели пороговой плотности мощности возбуждающего излучения [21].

Схема установки по DLW-фотолитографии во многом сходна со схемой конфокального микроскопа (Рисунок 2). Существенными отличиями в оптической схеме служат требования, предъявляемые к лазеру возбуждения (использование фемтосекундного лазера возбуждения с высокой стабильностью пиковой мощности излучения), системе затворов (существенное влияние времени экспозиции при временах порядка миллисекунды на результат), плавности движения позиционеров. Реализация схемы записи возможна как в инвертированной, так и в не инвертированной схеме положения объектива. Работа в инвертированной схеме дает более широкий спектр возможностей контроля образца, а также обеспечивает большую сохранность оптического объектива и создаваемой структуры, при этом достигается большая разрешающая способность за счет увеличения числовой апертуры с помощью иммерсии, однако в данной схеме можно работать только с прозрачными подложками. Напротив, прямой метод высокоаддитивен (возможность работы с любой подложкой, любой формы), а также позволяет создавать структуры произвольной высоты.

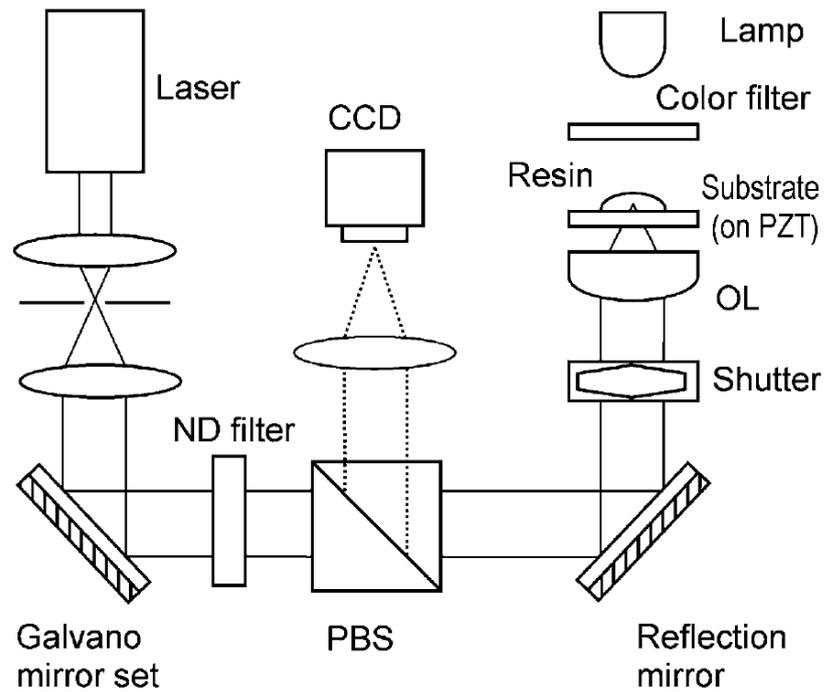


Рисунок 2. Схема установки по DLW-фотолитографии.

Рассмотрев влияние излучения на фоторезист можно более детально рассмотреть вопросы, связанные с разрешением метода. Первой логичной оценкой для характеристики получаемого объемного элемента, следовательно, и для разрешения метода, является оценка размера фокального пятна. Такую оценку можно произвести, воспользовавшись модификацией дифракционного предела Аббе для двухфотонного процесса. Данная модификация заключается в уменьшении значения, полученного из формулы для разрешения Аббе в $\sqrt{2}$ раз, вследствие того, что нормализованный профиль интенсивности излучения возводится в квадрат из-за двухфотонного характера поглощения:

$$\Delta r_{xy}^{\text{TPA}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{2} NA} \quad (1.1)$$

$$\Delta r_z^{\text{TPA}} = \frac{\lambda}{\sqrt{2} (n - \sqrt{n^2 - NA^2})} \quad (1.2)$$

, где NA – числовая апертура объектива, n – показатель преломления вещества,

λ – длина волны возбуждающего излучения, Δr_{xy}^{TPA} - латеральный размер объемного элемента, Δr_z^{TPA} - аксиальный размер объемного элемента.

Характерными значениями в эксперименте являются $n=1.5$ и $NA=1.4$. Используя эти значения в формулах (1. 1) и (1. 2), получим $\Delta r_{xy}^{TPA} = 0.25\lambda$ и $\Delta r_z^{TPA} = 0.74\lambda$. Несложно заметить, что для данного подхода сохраняется постоянное соотношение аксиального и латерального размеров. Отношение этих величин дает нам фактор $AR = \frac{\Delta r_z^{TPA}}{\Delta r_{xy}^{TPA}} = 2,92 \approx 3$. Обычно таким образом упрощают оценку получаемых характерных размеров.

Учитывая вышеописанные особенности взаимодействия фоторезиста с возбуждающим излучением, данным способом можно получить только верхнюю оценку. Для получения нижней можно воспользоваться тем фактом, что для двухфотонной фотополимеризации работает модель пороговой плотности мощности [21]:

$$\Delta r_{xy}^{DLW} = \Delta r_{xy}^{TPA} \frac{\ln(I/I_{Thr})}{\ln(2)} \approx \frac{\lambda \ln(I/I_{Thr})}{2 NA} \quad (1. 3)$$

$$\Delta r_z^{DLW} = AR \Delta r_{xy}^{DLW} \quad (1. 4)$$

Значение параметра AR в формуле (1. 4), может отличаться от 3, т.к. в рассмотренном подходе не принимались во внимание теория фокусировки векторных электромагнитных полей объективами с высоким значением числовой апертуры [22, 23], а также нюансы, связанные с заполнением электромагнитным лучом входного отверстия объектива.

Задействовав лазерное излучение с плотностью мощности вблизи порога реакции, данный метод можно использовать в качестве метода нанолитографии. Был получен объемный элемент с латеральным размером менее 120нм и показана логарифмическая зависимость размеров получаемого объемного элемента от времени экспозиции [21]. Однако было показано, что для получения таких объемных элементов необходимо использование

прецизионных стабилизированных лазеров с шумами интенсивности менее 5% из-за высокой пороговой чувствительности (Рисунок 3) [24].

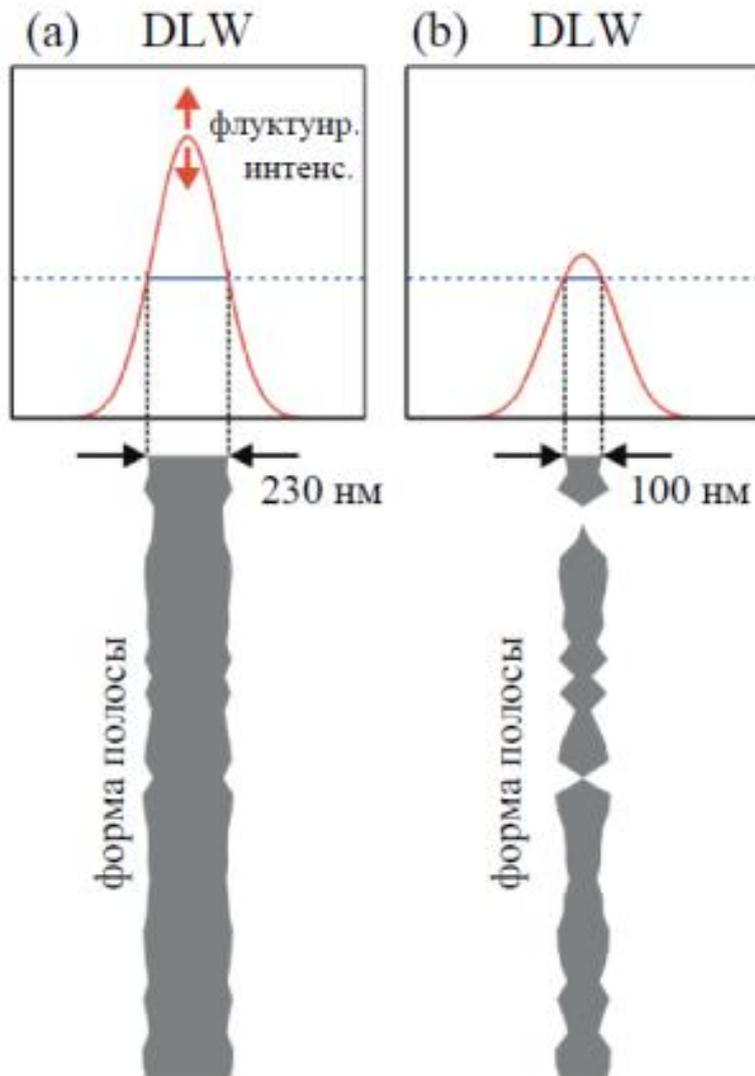


Рисунок 3. Схема численного эксперимента зависимости формы полосы от значения отношения максимума плотности мощности к пороговой плотности мощности фотохимической реакции при заданном шуме пиковой плотности мощности лазера 5%.

Для DLW-фотолитографии при работе в режиме субдифракционной литографии позиционеры определяют как скорость литографии, так и качество получаемых объемных элементов, поскольку размеры объемных элементов обладают логарифмической зависимости от времени экспозиции. Так использование позиционеров с возможностью варьирования скорости в

широком диапазоне и обладающих высокими значениями ускорения движения и стабильности поддержания заданной скорости необходимо для получения структур субмикронного масштаба. Также существенную роль для литографии имеет точность позиционирования и поле сканирования. На данный момент нет идеального универсального решения, удовлетворяющего одновременно всем критериям, поэтому ниже приведен краткий обзор систем позиционирования [25].

Работа шагового позиционера основана на механическом перемещении посредством электродвигателя. Данный тип позиционеров обеспечивает широкое поле сканирования (более 100см^2) и широкий диапазон вариации скорости ($0,1\text{мкм/с}$ — 100см/с). Однако из-за большой массы позиционер обладает, как правило, малым ускорением. Существенно важным для работы шагового позиционера является качество исполнения шага электродвигателя. Точность позиционирования определяет допустимая доля шага. Как правило плавность движения также существенно зависит от характеристик электродвигателя, однако плавность движение шагового позиционера гораздо сложнее обеспечить чем плавность движения пьезопозиционера и гальваносканера.

Перемещение пьезопозиционера осуществляется благодаря пьезоэлектрическому эффекту, с чем связаны особенности применения данного типа позиционера. Пьезоэффект не линеен, в связи с чем необходимы хорошая точность калибровки устройства по всем осям и учет эффектов, связанных с поперечной деформацией. Для контроля перемещения используют емкостные или оптические типы датчиков. Емкостные датчики просты в изготовлении, однако обладают нелинейным откликом, хорошо аппроксимируемым полиномом 6-го порядка. Оптические датчики основаны на измерении интерференционной картины и обладают линейным откликом, вследствие чего упрощают процесс калибровки и постепенно вытесняют емкостные датчики. Пьезопозиционеры обладают высокой плавностью хода, а также при хорошо откалиброванных датчиках позволяют добиться

субнанометровой точности позиционирования и высокой стабильности заданной скорости. Малая масса позволяет достигнуть нужного значения ускорения. Однако есть и ограничения, связанные с технически допустимыми размерами пьезоэлементов и временем, необходимым для деформации, не приводящей к повреждению пьезоэлемента в процессе электрического воздействия. Это ведет к тому, что поле сканирования имеет масштаб порядком $0,05\text{мм}^2$, а скорость движения позиционера ограничена величиной порядка 100мкм/с . Данное обстоятельство сильно усложняет использование данного позиционера для получения рекордных значений размеров объемных элементов для метода DLW-фотолитографии, а также ограничивает его применимость для коммерческого использования. Тем не менее, прецизионность работы данного позиционера позволяет создавать сложные прототипы.

Гальваносканер для перемещения лазерного луча обладает двумя моторизованными зеркалами, позволяющими менять угол падения лазерного луча в объектив, тем самым меняя позицию фокального пятна. Движение фокального пятна существенно зависит от используемого объектива. Для объективов с большими значениями числовой апертуры и увеличения типичные значения диапазона варьирования скорости перемещения фокального пятна лежат в диапазоне от нескольких микрометров до нескольких метров в секунду с точностью позиционирования 10нм . Скорость позиционирования позволяет использовать этот метод в коммерческих целях, однако при использовании объективов с большим значением числовой апертуры и увеличения поле сканирования имеет размер порядка $0,01\text{мм}^2$, что существенно уменьшает область использования гальваносканера для создания фотонных элементов. Также гальваносканер позволяет использовать только две оси для движения, что существенно снижает скорость создания объемных структур из-за необходимости синхронизации пьезосканера с другим типом позиционера для вертикальной оси.

Данный метод обладает рядом важных особенностей по сравнению с другими методами получения микро/нано структур:

- 1) DLW-фофоолитография — является методом стереолитографии с субмикронными характерными размерами по всем трем измерениям.
- 2) Малое поглощение излучения ближнего ИК, а также необходимость использования коротких импульсов позволяют работать в глубине образца без создания локального температурного возмущения.
- 3) Простота оптических установок для ближнего ИК диапазона. Нет необходимости в вакууме и сложных покрытиях.
- 4) Безмасочность метода позволяет создавать произвольные структуры.
- 5) Возможность использования с существующими компьютерными технологиям.

1.2. Анализ современного состояния оптических методов улучшения пространственного разрешения структур

Дальнейшее развитие методов безмасочной фотолитографии было предложено нобелевским лауреатом 2014 г. S.Hell [15]. Изначально представленный им метод гашения возбуждения вынужденным излучением (Stimulated Emission Depletion – STED) предназначался для микроскопии дальнего поля [26] и поэтому не учитывает особенностей, связанных с инициацией фотохимической реакции. При использовании метода STED-микроскопии было получено наноскопическое разрешение 2,4 нм в экспериментах по дальнепольной микроскопии с использованием видимого излучения, что составило $1/23$ от длины волны возбуждающего излучения [16]. Данное значение на порядок превосходит дифракционный предел Аббэ. Также было показано, что скорость сканирования образцов достаточна, чтобы исследовать движение везикул у живых личинок дрозофилы и клеточное поглощение вирусных частиц с временным разрешением от 5 до 10 мс [27]. Было показано, что уменьшение объемного элемента может быть достигнуто благодаря механизму STED.

Получение данного разрешения возможно благодаря имплицитному знанию оптических свойств используемых молекул люминофора (спектров поглощения и люминесценции), а также отсутствию физического ограничения на характерный размер минимума для распределения интенсивности в пространстве для распространяющейся волны.

Для большинства используемых в конфокальной микроскопии красителей и люминофоров справедливо, что спектр люминесценции стоксово сдвинут относительно спектра поглощения. Данное свойство красителей позволяет использовать возбуждающее излучение на длине волны существенно отличной от регистрируемых, упрощая фильтрацию сигнала люминесценции от излучения возбуждения. При облучении люминесцирующего образца излучением, длина волны которого попадает в

спектр люминесценции образца, будет наблюдаться изменение времени жизни фотовозбужденных состояний люминофора и «изменение» спектра люминесценции, вследствие эффекта вынужденного излучения. Для упрощения рассмотрения данной модели будем считать, что излучение «изменяющее» люминесценцию люминофора не попадает в спектр поглощения красителя. При достаточно широком спектре люминесценции люминофора возможно создать систему, регистрирующую сигнал от узкого спектрального диапазона вблизи максимума люминесценции люминофора, но не регистрирующую сигнал от дополнительного излучения «изменяющего» люминесценцию. При определенном подборе параметров дополнительного излучения, «изменяющего» люминесценцию, возбуждающего излучения, выше описанного регистратора оптического сигнала и красителя мы получим оптический «выключатель», сигналом для выключения которого служит «изменяющее» спектр люминесценции излучение (Рисунок 4). В дальнейшем подобное излучение будем называть излучением гашения, так как в приведенной выше схеме оно работает равносильно безызлучательному переходу, снимающему возбуждение красителя. Отметим, что при данных условиях сигнал регистрируемой люминесценции будет зависеть от интенсивности гасящего излучения $I_{lum} \propto \frac{1}{I_{STED}^\alpha}$, где число α может быть определено экспериментально.

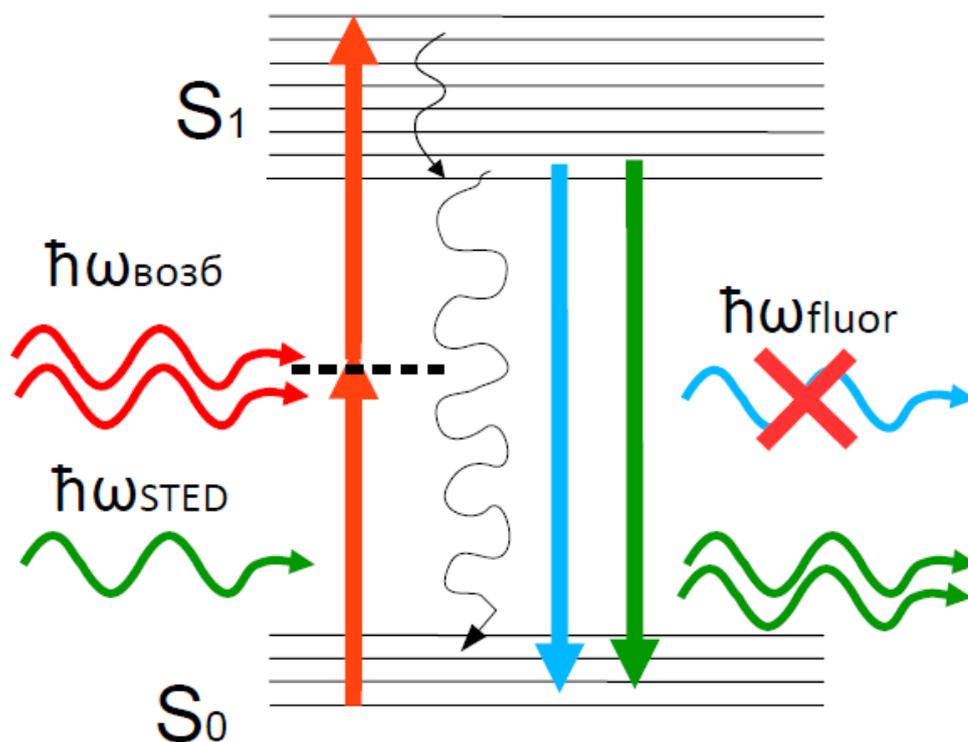


Рисунок 4. Диаграмма Яблонско для механизма гашения люминесценции STED.

Рассмотрим в качестве излучения гашения излучение с определенным профилем распределения интенсивности в пространстве, обладающим провалом интенсивности вдоль оси распространения. При одновременном использовании излучения возбуждения и излучения гашения область с возбужденным красителем будет ограничена только областью провала интенсивности (точнее областью, в которой интенсивность принимает значение ниже определенного) для излучения гашения (Рисунок 5).

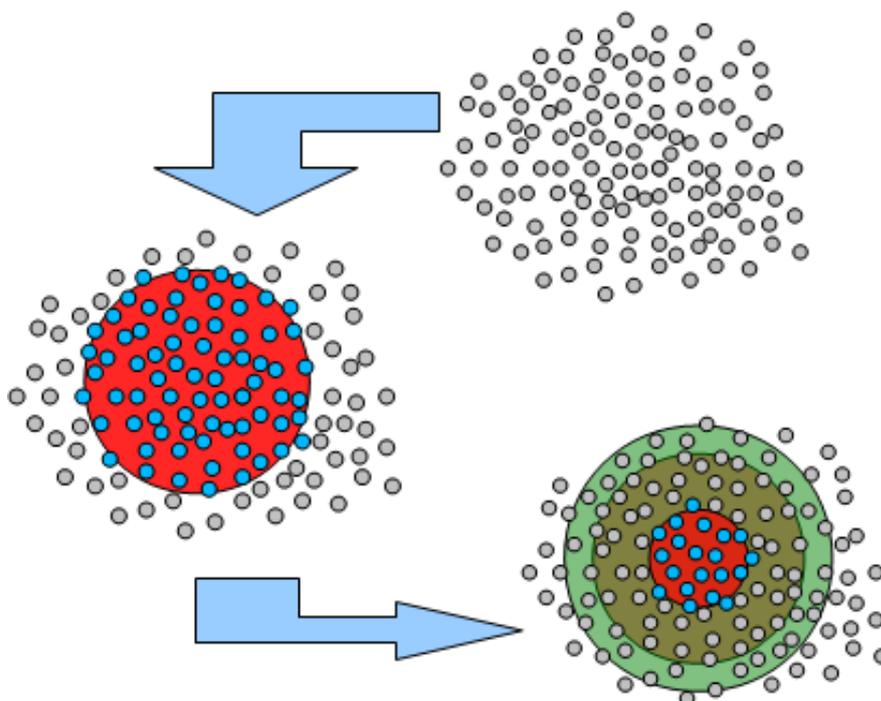


Рисунок 5. Иллюстрация уменьшения фотовозбужденной области с помощью метода гашения фотовозбуждения STED.

Было показано, что разрешение для STED-микроскопии имеет следующую зависимость от интенсивности гасящего лазера [23, 24]:

$$\Delta r_{xy}^{\text{TPA}} = \frac{\lambda}{2 \text{NA} \sqrt{1 + I_{\text{depl}}/I_{\text{sat}}}} \quad (1.5)$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{E + A^{\text{spont}}}{B^{\text{abs}} + B^{\text{em}}} \quad (1.6)$$

, где I_{depl} - интенсивность излучения гашения, где I_{sat} - интенсивность переключения; E - активные электроны, инициирующие химическую реакцию; A^{spont} - коэффициент Эйнштейна, описывающий спонтанное излучение в диаграмме Яблонского для STED фотоинициатора; B^{abs} - коэффициент Эйнштейна для вынужденного поглощения в диаграмме Яблонского для STED фотоинициатора; B^{em} - коэффициент Эйнштейна для вынужденного излучения в диаграмме Яблонского для STED фотоинициатора. Формула была

получена при гармонической аппроксимации профилей возбуждающего и гасящего излучений, в приближении $I_{\text{depl}}/I_{\text{sat}} \sim 1$. Данная зависимость была экспериментально подтверждена.

Излучение с провалом интенсивности в окрестности фокуса при фокусировке излучения может быть получено с помощью фазовых пластинок из излучения с Гауссовым распределением (Рисунок 6) [28]. Наиболее распространена для улучшения латерального разрешения вихревая фазовая пластина. Для улучшения аксиального разрешения пользуются фазовой пластиной.

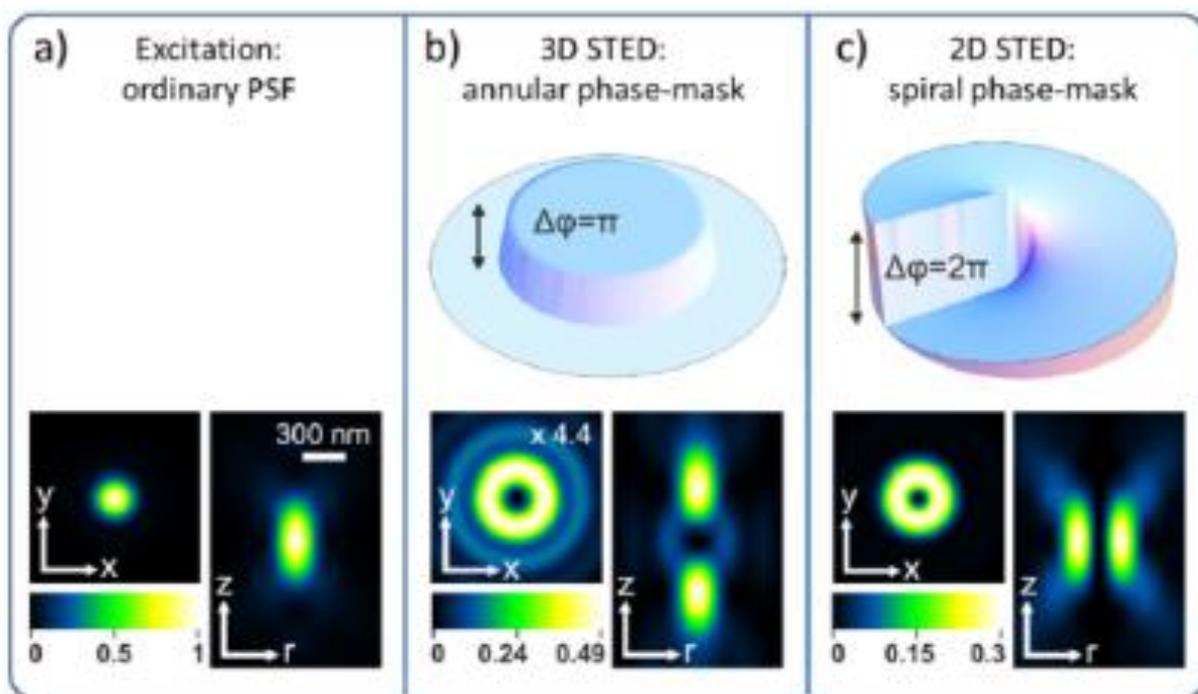


Рисунок 6. Виды фазовых масок для DLW-STED-фотолитографии и вычисленные для них профили распределения интенсивности.

Использование данного метода повышения разрешения для DLW-фотолитографии является последовательным шагом в развитии методов стереофотолитографии, открывая метод DLW-STED-фотолитографии. Что важно, принципы возбуждения и гашения для люминофора-красителя не

существенно отличаются от тех же принципов фотоинициатора (Рисунок 7 Б). Вследствие чего на практике оптическая схема DLW-STED-фотолитографа несущественно отличается от схемы конфокального микроскопа (Рисунок 7 А). Однако существует множество осложнений для реализации STED-наноитографии в эксперименте: начиная с подбора состава фоторезиста для получения достаточной квантовой эффективности реакции заканчивая отличной гидродинамикой вследствие больших размеров и времени жизни радикалов, участвующих в реакции (а также в действии на них со стороны гасящего излучения пондеромоторных сил из-за размеров).

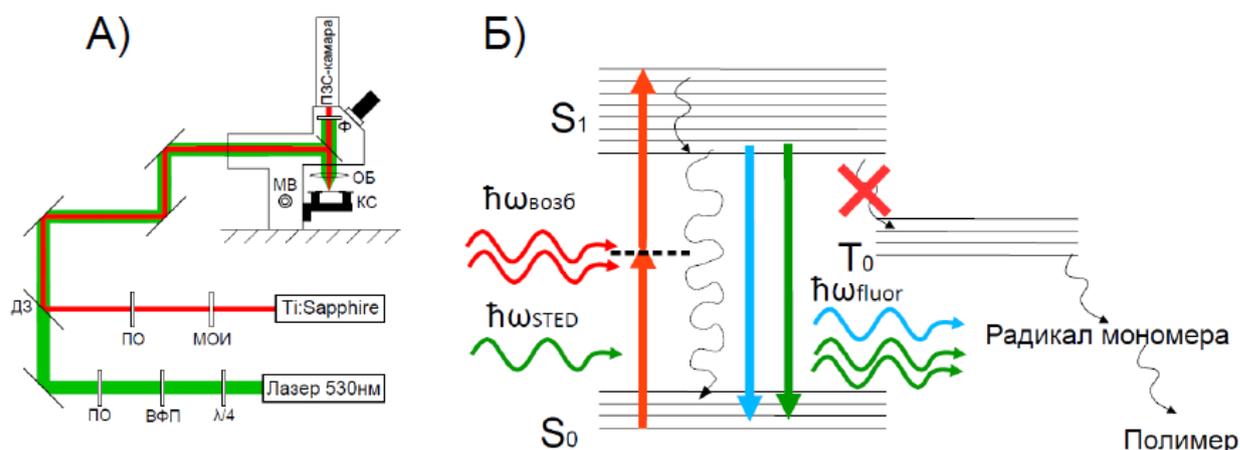


Рисунок 7. А) Схема установки по DLW-STED-фотолитографии. Б) Диаграмма Яблонского механизма гашения STED для процесса DLW-STED-фотолитографии.

Наиболее распространённый состав фоторезиста, для которого основным механизмом гашения является STED, основан на красителе 7-диэтиламино-3-фенилкумарина (7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin, DETC) и мономере пентаэритритол-тетраакрилат (pentaerythritol tetraacrylate, ПЕТТА) [18]. Было показано, что механизм STED имеет наиболее существенное влияние при относительно невысоких значениях плотности мощности лазера

гашения в экспериментах по литографии для данного семейства фоторезистов, но при дальнейшем увеличении плотности мощности гасящего лазера проявляется влияние нелинейных эффектов более высоких порядков [17]. Наилучшим результатом, полученным методом DLW-STED-фотолитографии с использованием фоторезиста на основе фотоинициатора DETC, является улучшение латерального и аксиального разрешения в 1,36 раз по сравнению с результатами DLW-литографии, что соответствовало разрешающей способности метода STED 275 нм и 375 нм соответственно [18]. Также было показано уменьшение латерального размера в 1,58 раза по сравнению с методом DLW, что соответствовало с линии толщиной 55 нм [17].

STED-нанолиитография является коммерчески перспективным методом литографии, вследствие меньшей стоимости оборудования и обслуживания (отсутствие вакуумной техники). По оценке, сделанной на основе физико-химических свойств, подходящих фоторезистов, линейная скорость создания элементов достигает 5 м/с, что сопоставимо со скоростью методов DLW. Меньшая скорость литографии относительно литографии электронным пучком компенсируется высокоаддитивностью методов DLW-фотолитографии (возможность использования любых подложек, в том числе и литография на готовых элементах), а также возможностью стереолитографии с наноразмерным разрешением и малой погрешностью для получаемого объемного элемента при меньшей стоимости экспериментальной установки и обслуживания.

Механизм STED — не единственный физический эффект способный уменьшить размер получаемого объемного элемента в процессе DLW-фотолитографии. Существует несколько методов уменьшения эффективно возбужденной области, отличающихся физическим механизмом, но объединенных общей идеей использования для повышения разрешения литографического процесса второго лазерного Лагер-Гауссова пучка. В современной литературе все эти методы объединены в общий класс «STED-inspired lithography». Было показано, что уменьшение объемного элемента

возможно с помощью механизмов триплет-триплетного поглощения (ТТА), увеличения разрешения с помощью фотоиндуцированной дезактивации (RAPID) и двухлучевой литографии посредством фотоинициации и фотоостановки химической реакции (с использованием спектрально селективного локального возбуждения фотоинициатора и фотоингибитора излучением двух разных лазеров). Каждый из механизмов наблюдается в процессе двухлучевой DLW-фотолитографии. Как правило, фоторезист подбирается из соображений доминирующего влияния одного из механизмов, т.к. механизмы конкурируют, ограничивая эффективность результирующего эффекта уменьшения объемного элемента.

Механизм ТТА был впервые исследован при попытках наблюдения механизма STED для фоторезиста на основе фотоинициатора изопропилтиоксантона (isopropyl thioxanthone, ITX) и мономера пентаэритритолтриакрилат (PETA) [29]. Исходя из спектров поглощения и люминесценции, краситель ITX являлся наиболее подходящим фотоинициатором для фоторезистов используемых в DLW-STED-фотолитографии. Было продемонстрировано успешное использование этого фоторезиста для уменьшения объемного элемента, который изначально ошибочно был интерпретирован в качестве работающего по механизму гашения за счет вынужденного испускания (STED). Однако при спектрометрическом исследовании зависимости эффективности гашения люминесценции фотоинициатора ITX в мономере PETA от времени задержки между импульсами возбуждения и гашения методом pump-probe не было замечено снижения эффективности для времен задержек, значительно превышающих время жизни возбужденного синглетного состояния молекулы ITX [30]. Анализ результатов выявил, что эффект был вызван триплет-триплетным поглощением и дальнейшей безызлучательной релаксацией в синглетное состояние [31]. Было показано, что данный механизм на практике имеет очень схожее поведение с механизмом STED — проявляется зависимость получаемых объемных элементов от интенсивности излучений возбуждения и

гашения, а также от времени экспонирования. Также схема эксперимента не отличается от схемы DLW-STED-фотолитографии. Используя механизм ТТА в двухлучевой фотолитографии, было получено разрешение и характерные размеры 65 нм [29]. Однако, большие времена жизни уровней, для которых может быть эффективно применено гашение по механизму ТТА, приводят к меньшей скорости получения элементов. В данном случае скорость отличается от случая DLW-STED-фотолитографии не более чем на два порядка, что дает еще неплохую предельную линейную скорость производства порядка 1 см/с.

При изучении потенциально пригодных для DLW-STED-фотолитографии молекулярных комплексов, для которых радикализация достигалась безызлучательными процессами после их фотовозбуждения, исследовались физические свойства фотоинициатора MGCB (malahite green carbinol base) [32]. На основе анализа результатов было показано, что гашение происходило на той же длине волны, что и двухфотонное поглощение. Также при pump-probe экспериментах эффективность гашения не уменьшалась при временном интервале между возбуждающим и гасящим излучением, существенно превышающим время жизни возбужденного состояния MGCB. Было выдвинуто предположение, что данные особенности возникают за счет существования у системы «фотинициатор-полимер» промежуточного состояния, обладающего большим временем жизни и оптически переводимого в состояние, не образующее полимер. Данный тип механизма был назван “увеличение разрешения с помощью фотоиндуцированной дезактивации” (RAPID). Используя двухлучевую фотолитографию с фемтосекундным возбуждающим излучением и непрерывным гасящим с центральной длиной волны 800 нм, был получен объемный элемент с высотой 80 нм и аксиальным размером 40 нм [32]. Также были проведены систематические исследования размеров полученных структур от параметров записи и показаны линейная зависимость размеров от времени экспозиции (как прямая, так и обратная). Кроме того, для данного фоторезиста в пределах определенного диапазона

экспозиций наблюдалось отсутствие зависимости размеров получаемого объемного элемента от времени экспозиции [33]. Это позволяет за счет выбора рабочей точки в этом диапазоне, дополнительно стабилизировать размер структур относительно флуктуаций скорости перемещения при сканировании. Характерные скорости для данного метода – скорости порядка 100 мкм/с.

Альтернативой гашения фотохимической реакции за счет вынужденного испускания в экспериментах по двухлучевой фотолитографии является использование инициации альтернативной химической реакции, не приводящей к полимеризации. Для этого к фоторезисту добавляется молекулярный комплекс – фотоингибитор, – радикалы которого, образованные в результате фотовозбуждения, не приводят к образованию полимера, но связывают радикалы полимера или возбужденного фотоинициатора, таким образом локально останавливая полимеризацию. Данный тип литографии был назван двулучевой фотолитографией фотовозбуждения/фотозапрета (2PII). Данный тип фотолитографии существенно зависит от гидродинамики фоторезиста, т.к. фотовозбужденный фотоингибитор обладает большим временем жизни, из-за чего его локальная концентрация в объеме в меньшей степени определяется распределением плотности мощности гасящего лазера. В первых экспериментах было показано, что вследствие этого эффекта не удавалось получать равномерно гладких линий [34]. Однако, без изменения фоторезиста был получен объемный элемент с латеральным размером 64 нм. Позже было показано что, подобрав соответствующий фотоинициатор для которого скорость инициации реакции существенно превышает время свободного пробега молекул фотоингибитора, можно достичь существенного снижения данного эффекта, а также уменьшения характерных размеров [35]. Наилучший полученный латеральный размер составил 9 нм, а латеральное разрешение 52 нм. Несмотря на всю прецизионность данного метода, он обладает двумя существенными недостатками. Во-первых, из-за долгого времени жизни радикалов фотоингибитора и высоких значений вязкости фоторезиста линейная скорость

получения объемных элементов не может превышать по порядку величины значения 100 мкм/с. Во-вторых, данный метод меняет концентрации фотоингибитора и фотоинициатора в процессе фотолитографии, что может сказаться при изготовлении больших структур.

Таким образом, на основе анализа существующих методов уменьшения эффективного размера возбужденной области при двухлучевой фотолитографии можно сделать вывод, что метод DLW-STED-фотолитографии сочетает в себе высокую разрешающую способность и высокую производительность литографического процесса.

Глава 2. Метод DLW-STED-фотолитографии. Модель и реализация эксперимента

2.1. Модель процесса DLW-STED- фотолитографии

DLW-фотолитография и DLW-STED-фотолитография основаны на эффекте двухфотонной фотополимеризации (Two Photon Polymerization – TPP). Реакции фотополимеризации можно поделить на два типа: радикальный и катионный. Радикальный тип фотохимической реакции имеет более низкий порог мощности излучения, необходимого для инициации реакции, поэтому большая часть светочувствительных композиций для DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии полимеризуются по данному типу фотополимеризации. Типичные фотокомпозиции для DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии имеют в своем составе как минимум две компоненты: мономер (как правило, акрилат) и фотоинициатор.

При взаимодействии фоточувствительной композиции и фемтосекундного излучения лазера молекулы фотоинициатора вследствие двухфотонного поглощения переходят из основного синглетного состояния в первое возбужденное синглетное состояние, что сопровождается последующим безызлучательным интеркомбинационным переходом в триплетное состояние. Посредством передачи энергии (например, с помощью ударного механизма) молекулами фотоинициатора, находящимся в долгоживущем триплетном состоянии (~ 1 мкс), молекулам мономера мономер распадается на радикалы. Радикалы собираются в более длинные молекулярные цепочки, составляя молекулы полимера.

Рассмотренный процесс демонстрирует необходимость достижения большой концентрации фотовозбужденных молекул фотоинициатора для эффективного запуска сложных химических цепочек реакций. Это налагает требования на концентрацию фотоинициатора в фоторезисте, а также на

плотность энергии излучения, инициирующего химическую реакцию. Возбуждение фоторезиста с помощью процесса двухфотонного поглощения имеет меньшую квантовую эффективность по сравнению с возбуждением посредством однофотонного поглощения, в результате чего необходимы источники излучения, достигающие больших значений мощности излучения (при использовании импульсного лазера речь идет о мощности излучения во время следования лазерного импульса, при этом средняя мощность не обязательно должна быть большой). Также было показано, что наличие в фоторезисте молекул кислорода приводит к существенному снижению квантовой эффективности процесса полимеризации радикального типа [16]. Вышеперечисленные особенности налагают сильные ограничения на круг веществ, пригодных для состава фоторезиста для литографии методом DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии, а также обуславливают применение модели пороговой плотности мощности возбуждающего излучения [17].

Для определения зависимости размера объемного элемента DLW-фотолитографии от параметров литографии рассмотрим модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции, состоящей из мономера и фотоинициатора (Рисунок 8). Для упрощения модели будем использовать приближение малости скорости диффузии сгенерированных лазерным излучением радикалов и фотоинициатора по отношению к скорости полимеризации экспонированного объема. Данное приближение позволяет исключить из рассмотрения гидродинамические эффекты.

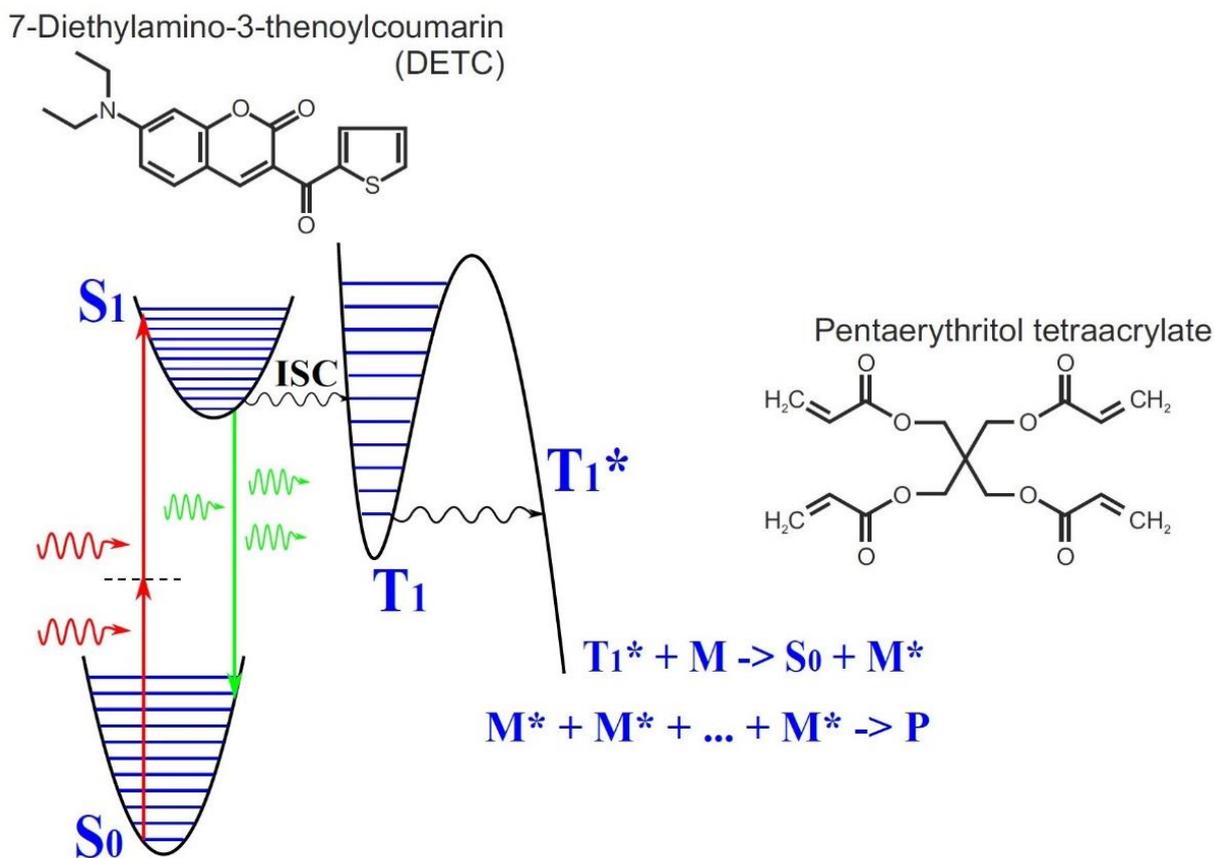


Рисунок 8. Энергетическая диаграмма нелинейно-оптического процесса двухфотонного возбуждения фотоинициатора на примере красителя DETC, гашения за счет вынужденного испускания и передачи энергии молекулам олигомера (PETTA) при DLW-STED-литографии.

Рассмотрим малую область в объеме фоточувствительной композиции, где за начало отсчета времени будем рассматривать момент, когда произошло совмещение данной области и фокальной области объектива.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dn_i^T}{dt} = w_{ICS}n_i^{S1} - \gamma_{NRR}n_i^T - w_{RG}n_Mn_i^T \\
 \frac{dn_i^{S1}}{dt} = n_i^{S0} * \beta^{(N)}I_{DLW}^N - \gamma_{SPR}n_i^{S1} - w_{ICS}n_i^{S1} - w_{STED}n_i^{S1}I_{STED} \\
 \frac{dn_i^{S0}}{dt} = -n_i^{S0} * \beta^{(N)}I_{DLW}^N + \gamma_{SPR}n_i^{S1} + \gamma_{NRR}n_i^T + w_{STED}n_i^{S1}I_{STED} \\
 n_i^{S0} + n_i^{S1} + n_i^T = n_i \sim \text{const} \\
 n_i^{S0} \gg n_i^{S1} + n_i^T, \quad t < 0 \\
 \frac{dn_P}{dt} = w_{PR}n_R \\
 \frac{dn_R}{dt} = w_{RG}n_Mn_i^T - w_{RR}n_R \\
 n_M + n_R + n_P \sim \text{const} \\
 n_M \gg n_R + n_P, \quad t < 0
 \end{array} \right. \quad (2.1)$$

, где n_i^{S0} – концентрация молекул фотоинициатора в основном синглетном состоянии; n_i^{S1} – концентрация молекул фотоинициатора в возбужденном синглетном состоянии; n_i^T – концентрация молекул фотоинициатора в долгоживущем триплетном состоянии; γ_{SPR} – коэффициент вероятности релаксации из возбужденного синглетного состояния в основное синглетное состояние молекулы фотоинициатора, связанный с люминесценцией; w_{ICS} – коэффициент вероятности релаксации молекулы фотоинициатора из возбужденного синглетного состояния в долгоживущее триплетное состояние, связанный с безызлучательным переходом; γ_{NRR} – коэффициент вероятности релаксации молекулы фотоинициатора из триплетного состояния молекулы фотоинициатора в основное синглетное состояние; n_M – концентрация молекул мономера; n_R – концентрация радикалов мономера; n_P – концентрация молекул полимера; w_{RG} – коэффициент вероятности образования радикала из молекул мономера; w_{RR} – коэффициент вероятности релаксации радикала молекулы мономера без включения в полимерную цепь; w_{PR} – коэффициент вероятности включения радикалов молекулы мономера в полимерную цепь; N – количество поглощённых фотонов в результате многофотонного поглощения; $\beta^{(N)}$ – коэффициент вероятности N -фотонного поглощения

молекулами фотоинициатора; I_{DLW} - интенсивность фемтосекундного лазерного излучения; w_{STED} - коэффициент вероятности релаксации из возбужденного синглетного состояния в основное синглетное состояние молекулы фотоинициатора, связанный с вынужденным излучением; I_{STED} - интенсивность излучения лазера гашения.

Для упрощения системы (2.1) будем пользоваться тем, что для эксперимента характерны следующие параметры системы:

- а) параметры фемтосекундного лазерного излучения: период повторения импульсов принимает значение порядка 10 нс (частота повторения 100 МГц; длительность импульса – 100 фс; несущая длина волны 800 нм; время экспозиции – 1 мкс; средняя мощность излучения - 10 мВт (пиковая мощность - 1 кВт, $4 \cdot 10^{22}$ фотона/с).
- б) Параметры для фотоинициатора: время жизни синглетного возбужденного состояния принимает значения порядка 1 нс; время жизни триплетного состояния – 100 нс.
- в) Параметры химических реакций: скорость реакции образования радикалов существенно выше скорости реакции полимеризации до момента, когда накапливается критическая концентрация радикалов. В этот момент начинается цепная реакция, в результате чего скорость реакции полимеризации превосходит скорость образования радикалов. Этот процесс продолжается до локального истощения радикалов.

Сначала рассмотрим систему (2.1) на временах порядка времени жизни синглетного возбужденного состояния фотоинициатора. Так как время импульса фемтосекундного лазерного излучения существенно меньше рассматриваемого времени, а период повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения принимает значения на порядок большее, то:

$$n_i^{S1}(t) = n_i^{S0} * \beta^{(N)} I_{DLW}^N \exp(-(\gamma_{SPR} + w_{STED} I_{STED})t^*) \quad (2.2)$$

, где t^* - остаток от целочисленного деления t на период повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения. В полученной формуле членом w_{ICS} можно пренебречь, т.к. он существенно меньше γ_{SPR} . Далее рассмотрим систему на временах порядка времени жизни триплетного состояния фотоинициатора. Так как время жизни синглетного возбужденного состояния, а также период повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения существенно меньше рассматриваемого времени, то концентрацию молекул фотоинициатора в возбужденном синглетном состоянии из формулы (2. 2) можно усреднить по периоду повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения:

$$n_i^{S1} = \langle n_i^{S1}(t) \rangle_T = \frac{n_i^{S0} * \beta^{(N)} I_{DLW}^N}{(\gamma_{SPR} + w_{STED} I_{STED}) T} \quad (2. 3)$$

, где T - период повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения. Тогда для концентрации молекул фотоинициатора в долгоживущем триплетном состоянии получим следующее выражение:

$$n_i^T(t) = \frac{w_{ICS} n_i^{S0} * \beta^{(N)} I_{DLW}^N}{(\gamma_{NRR} + w_{RG} n_M)(\gamma_{SPR} + w_{STED} I_{STED}) T} \{1 - \exp(-[\gamma_{NRR} + w_{RG} n_M] t)\} \quad (2. 4)$$

Так как рассматриваемое время экспозиции фемтосекундным лазерным излучением, а также время протекания химической реакции, связанной с ингибированием радикалов, существенно превышает время релаксации молекулы фотоинициатора из триплетного состояния молекулы фотоинициатора в основное синглетное состояние, то можно выразить концентрацию радикалов мономера как:

$$n_R(t) = e^{-w_{RR} t} \int_0^t \frac{w_{RG} n_M * w_{ICS} n_i^{S0} * \beta^{(N)} I_{DLW}^N(x, y, z, \tilde{t})}{(\gamma_{NRR} + w_{RG} n_M)(\gamma_{SPR} + w_{STED} I_{STED}(x, y, z, \tilde{t})) T} e^{w_{RR} \tilde{t}} d\tilde{t} \quad (2. 5)$$

Для оценки размера объемного элемента, получаемого для литографии, следует определить область пространства, в которой за все время экспозиции концентрация радикалов мономера превысила некоторое значение n_{Crit} . Другими словами, данная задача сводится к определению поверхности:

$$n_R(x, y, z, \tau) = n_{\text{Crit}} \quad (2. 6)$$

, где τ – время экспозиции. В случае движения излучения относительно подложки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_R(x, y, z, t) dt = n_{\text{Crit}} \quad (2. 7)$$

Ниже коэффициент вероятности релаксации радикала молекулы мономера без включения в полимерную цепь будет считаться малым $w_{\text{RR}} \rightarrow 0$.

Рассмотрим случай DLW-фотолитографии ($I_{\text{STED}} = 0$). В качестве инициирующего реакцию полимеризации используется сфокусированное гауссово излучение, которое перемещается вдоль оси x , лежащей в латеральной плоскости, со скоростью $v \ll \lambda/T$:

$$\left\{ \begin{array}{l} I(x, y, z, t)_{\text{DLW}} = I_{\text{DLW}} \left(\frac{\delta_{\text{Abbe}}}{\delta(z)} \right)^2 \exp \left(\frac{-2y^2}{\delta(z)^2} \right) \exp \left(\frac{-2(vt)^2}{\delta(z)^2} \right) \\ \delta(z) = \delta_{\text{Abbe}} \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \\ z_R = \frac{\pi n \delta_{\text{Abbe}}^2}{\lambda} \\ \delta_{\text{Abbe}} = \frac{1,22\lambda}{2NA} \end{array} \right. \quad (2. 8)$$

, где T - период повторения импульсов фемтосекундного лазерного излучения,

δt – длительность импульса фемтосекундного лазерного излучения, λ – несущая длина волны фемтосекундного лазерного излучения I – усредненная по периоду интенсивность фемтосекундного лазерного излучения в точке фокуса объектива, NA – числовая апертура объектива, n – показатель преломления фоточувствительной композиции. Введем величины D_N – дозу излучения, поглощённая фоточувствительной композицией в процессе N -фотонного поглощения, D_{th} – пороговую дозу излучения для инициации реакции фотополимеризации:

$$D_{th} = \frac{n_{crit} \cdot (Y_{NRR} + w_{RG} n_M) \gamma_{SPR} * T}{w_{RG} n_M * w_{ICS} n_i^{S0} * \beta^{(N)}} \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \quad (2.9)$$

$$D_N = \frac{I_{DLW}^N \delta_{Abbe}}{v} \propto \frac{P^N}{\delta_{Abbe}^{2N-1} u} \quad (2.10)$$

,где N – количество поглощённых фотонов в результате многофотонного поглощения, u – скорость движения перетяжки фемтосекундного лазерного излучения относительно подложки, P – средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения. Подставляя (2.8), (2.9) и (2.10) в (2.7), можно получить следующее уравнение:

$$\frac{D_N \left(\frac{\delta_{Abbe}}{\delta(z)} \right)^{2N-1} \exp\left(\frac{-2Ny^2}{\delta(z)^2} \right)}{D_{th}} = 1 \quad (2.11)$$

Из (2.11) можно получить значения следующих величин:

$$W(D_N) = C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1}{N} \log_2 \frac{D_N}{D_{th}}} \quad (2.12)$$

$$H(D_N) = AR_N * C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1}{N} \frac{\sqrt{\left(\frac{D_N}{D_{th}}\right)^{\frac{2}{2N-1}} - 1}}{\sqrt{2^{\frac{2}{2N-1}} - 1}}} \quad (2.13)$$

$$AR_N = \sqrt{\frac{2N(2^{\frac{2}{2N-1}} - 1)}{\ln 2}} \frac{n}{NA} \quad (2.14)$$

, где W – латеральный размер объемного элемента, H – аксиальный размер объемного элемента, AR_N – соотношение аксиального размера объемного элемента к латеральному в случае поглощения N фотонов в результате многофотонного поглощения, C – постоянная величина $C = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{2}} \approx 0.75$, λ – несущая длина волны фемтосекундного излучения, NA – числовая апертура фокусирующего объектива, $\delta_{Abbe} = \frac{1,22\lambda}{2NA} = 340\text{nm}$ - дифракционный предел Аббе.

Далее рассмотрим случай DLW-STED-фотолитографии с двумя сфокусированными гауссовыми излучение пучками для фетосекундного лазера с центральной длиной волны $\lambda_{DLW} = 800$ нм и лазера гашения в непрерывном режиме с длиной волны $\lambda_{STED} = 532$ нм, которые перемещаются вдоль оси x , лежащей в латеральной плоскости, со скоростью $v \ll \lambda_{STED}/T$. Для упрощения обратим внимание, что $\frac{\lambda_{DLW} - \sqrt{2}\lambda_{STED}}{\lambda_{STED}} \ll 1$. Из данного соотношения можно сделать вывод, что величина I_{DLW}^2/I_{STED} вдоль любой выбранной латеральной плоскости (перпендикулярной оптической оси) меняется не значительно. Также примем во внимание, что I_{DLW}^2 меняется существенно быстрее вдоль аксиальной оси по сравнению с величиной I_{STED} . Используя эти упрощения можно получить из (2. 7) следующее уравнение:

$$\frac{D_2 \left(\frac{\delta_{\text{Abbe}}}{\delta(z)} \right)^3}{D_{\text{th}} \left(\exp \left(\frac{4y^2}{\delta(z)^2} \right) + I_{\text{STED}}/I_{\text{Sat}} \right)} = 1 \quad (2.15)$$

Из которого можно получить значения следующих величин:

$$W(D_2) = C * \delta_{\text{Abbe}} \sqrt{\frac{1}{2} \log_2 \frac{D_2 - \frac{D_{\text{th}}}{I_{\text{Sat}}} I_{\text{STED}}}{D_{\text{th}}}} \quad (2.16)$$

$$H(D_2) = AR_2 * C * \delta_{\text{Abbe}} \sqrt{\frac{1}{N} \frac{\sqrt{\left(\frac{D_2}{D_{\text{th}} \left(1 + \frac{I_{\text{STED}}}{I_{\text{Sat}}} \right)} \right)^{\frac{2}{3}} - 1}}{\sqrt{2^{2N-1} - 1}}} \quad (2.17)$$

, где $I_{\text{Sat}} = \gamma_{\text{SPR}}/W_{\text{STED}}$ - интенсивность «тушения» реакции, AR_2 - соотношение аксиального размера объемного элемента к латеральному, рассчитанное по формуле (2. 14).

Наконец рассмотрим случай DLW-STED-фотографии со сфокусированным гауссовым излучением для фемтосекундного лазера с центральной длиной волны $\lambda_{\text{DLW}} = 800$ нм и сфокусированным лазер-гауссовым излучением в моде 01 для лазера гашения в непрерывном режиме с длиной волны $\lambda_{\text{STED}} = 532$ нм (формула (2. 18)), которые перемещаются вдоль оси x , лежащей в латеральной плоскости, со скоростью $v \ll \lambda_{\text{STED}}/T$.

$$I(x, y, z, t)_{\text{STED}} = 2I_{\text{STED}} \left(\frac{\delta_{\text{Abbe}}}{\delta(z)} \right)^2 \left(\frac{y^2}{\delta(z)^2} \right) \left(\frac{(vt)^2}{\delta(z)^2} \right) \exp \left(\frac{-2y^2}{\delta(z)^2} \right) \exp \left(\frac{-2(vt)^2}{\delta(z)^2} \right) \quad (2.18)$$

Так из (2. 7) можно получить:

$$\frac{D_2 \left(\frac{\delta_{Abbe}}{\delta(z)} \right)^3}{D_{th} \left(\exp \left(\frac{4y^2}{\delta(z)^2} \right) + \left(\frac{4y^2}{\delta(z)^2} \right) I_{STED}/I_{Sat} \right)} = 1 \quad (2.19)$$

Из (2.19) можно получить значения следующих величин:

$$W(D_2) = C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1}{2} \log_2 \frac{D_2}{D_{th}}} * \sqrt{\frac{1}{1 + I_{STED}/I_{Sat}}} \quad (2.20)$$

$$H(D_2) = AR_2 * C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1}{N} \frac{\sqrt{\left(\frac{D_2}{D_{th}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1}}{\sqrt{2^{2N-1} - 1}}} \quad (2.21)$$

Описана модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции для определения зависимости размера линейного элемента от параметров литографии. В модели было использовано приближение малости скорости диффузии, сгенерированных лазерным излучением, радикалов по отношению к скорости полимеризации экспонированного объема. В результате исследования данной модели получены линейных размеров элемента от параметров литографии в процессе DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии.

2.2. Методики исследования оптических и морфологических свойств микроструктур, созданных в процессе DLW-STED- фотолитографии

Для создания микроструктур в работе были использованы методы DLW-STED-фотолитографии и DLW-фотолитографии. DLW-фотолитография микроструктур сложной 3D геометрии была осуществлена с помощью фотолитографа Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH, Germany) (Рисунок 9). Данный литограф обладает наиболее совершенным ПО, обеспечивающим высокую скорость подготовки дизайна структур и высокую точность контроля параметров фотолитографии. Фотолитография производится с помощью пьезосканера, что позволяет следовать заданным траекториям литографии с ошибкой, не превышающей 10нм. С данным литографом использовались объективы: Zeiss Plan Apo x63, Zeiss NeoFluar x20 для достижения оптимальной фокусировки фемтосекундного излучения.

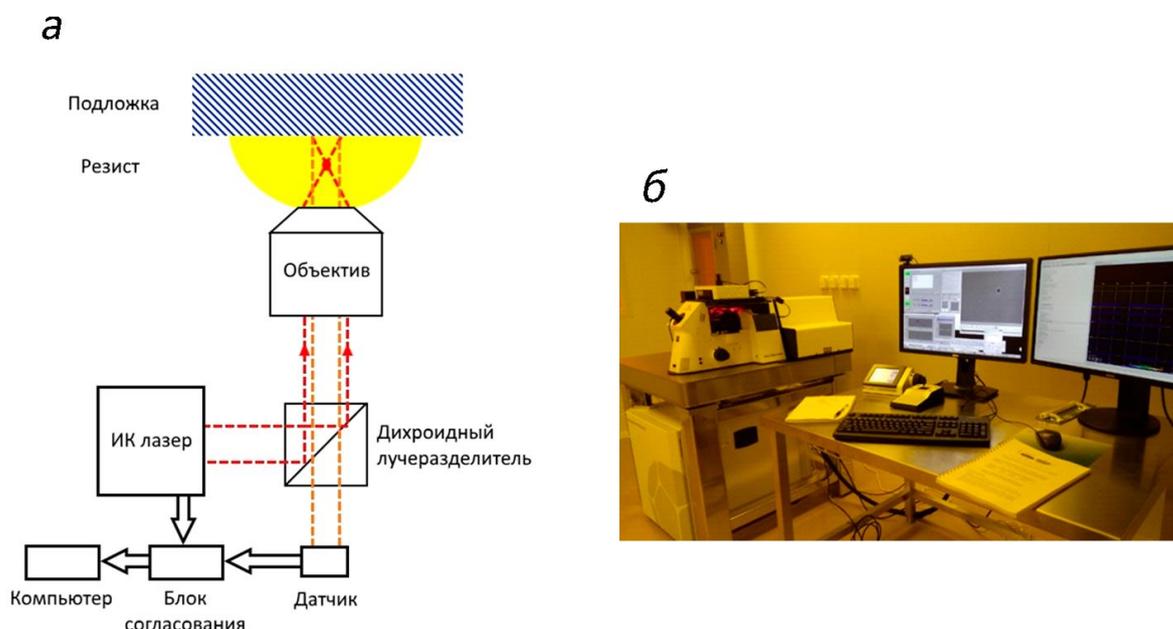


Рисунок 9. а) Оптическая схема DLW-фотолитографа Nanoscribe Photonics Professional. б) Фотография установки для трехмерной оптической литографии Nanoscribe Photonics Professional.

Для морфологической характеристики полученных структур, были применены следующие методы: метод сканирующей электронной микроскопии (SEM JEOL JSM-7001F, ЦКП МФТИ), метод просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ JEOL JEM-2100, ЦКП МФТИ), метод атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Ntegra Spectra, МФТИ), метод лазерной конфокальной микроскопии (Zeiss LSM 510, МФТИ). Методы электронной микроскопии применялись как для исследования латеральных размеров линейных элементов литографии, так и для исследования морфологии структур сложной 3D геометрии. Методами атомно-силовой микроскопии исследовались аксиальные размеры линейных элементов литографии, а также морфология микролинз. Стоит отметить, что из-за наличия в использованных фотокомпозициях красителя (фотоинициатора), метод лазерной конфокальной микроскопии имеет ряд преимуществ при исследовании морфологии микроструктур сложной 3D геометрии.

Исследование дисперсионных и поляризационных свойств создаваемых оптических элементов, проведено в широком диапазоне длин волн. В исследованиях были использованы методы: Фурье спектроскопии, спектрофлуориметрии, поляризационной люминесцентной микроскопии. Исследование люминесценции структур осуществлялось методами конфокальной микроскопии с коррелированным счетом фотонов и анализом времени жизни возбужденного состояния (FLIM).

2.3. DLW-STED-фотолитограф и реализация DLW-STED-фотолитографии

Для изготовления высокопрецизионных структур и достижения максимальных значений разрешения проводилась DLW-STED-фотолитография. Для осуществления DLW-STED-фотолитографии была создана уникальная научная установка на основе фемтосекундного лазера и непрерывного лазера гашения 532нм. Разрешающая способность установки превосходит разрешающую способность всех коммерчески доступных на данный момент установок для DLW-фотолитографии (в том числе и мирового лидера в области DLW-фотолитографии - Nanoscribe GmbH, Germany) (Рисунок 10).

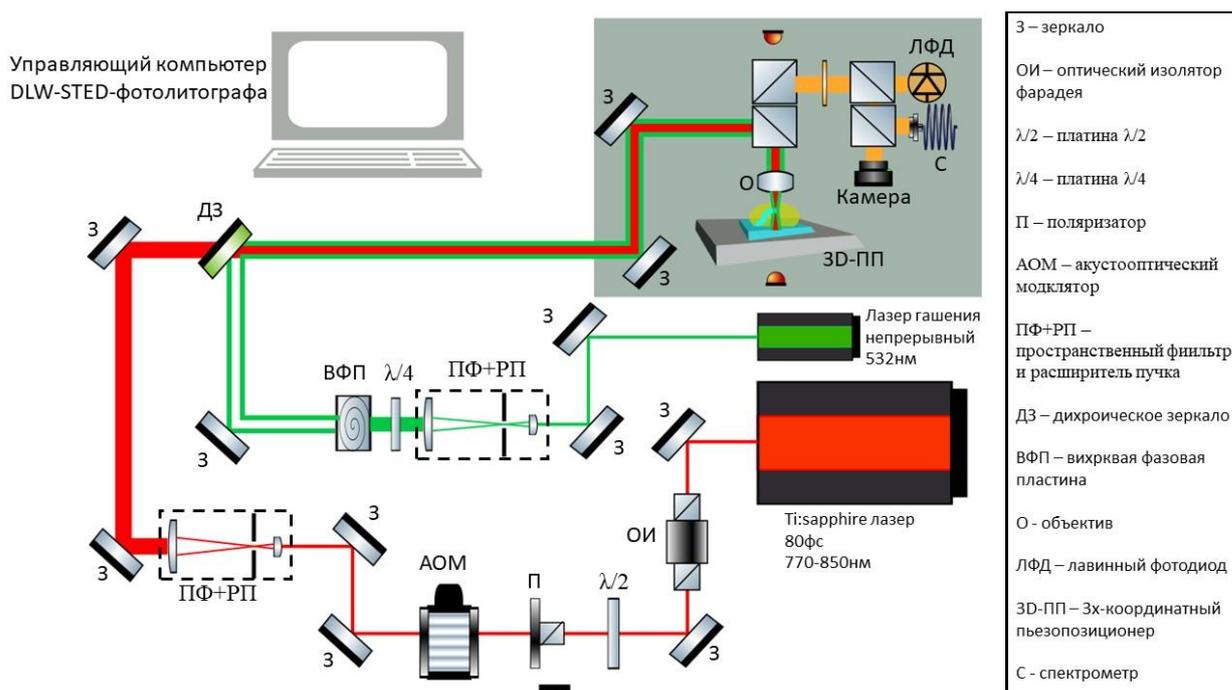


Рисунок 10. Схема DLW-STED-фотолитографа. Сокращенные обозначения расшифрованы на рисунке.

Основой установки служит фемтосекундный титан-сапфировый лазер Avesta TiF-50, необходимый для инициации реакции двухфотонной фотополимеризации в фотокомпозициях. Данный лазер позволяет получить

излучение с длительностью импульса порядка 100фс, частотой повторений импульса 80 МГц и перестраиваемой центральной длиной волны в диапазоне от 770нм до 850нм, что попадает в пик двухфотонного поглощения фотоинициаторов (Рисунок 11). Максимальная плотность мощности сфокусированного излучения существенно превышает характерную пороговую плотность мощности инициации химической реакции для фотокомпозиций. Изолятор Фарадея обеспечивает подавление влияния нежелательной обратной связи из-за отражений излучения. Изменение мощности лазерного излучения осуществляется посредством поляризационных призма Глана и акустооптического модулятора. Параметры расширителя пучка для лазера возбуждения подобраны так, чтобы диаметр пучка возбуждающего излучения совпадал с входным отверстием объектива. Данная конфигурация позволяет получить минимальный возможный размер фокального пятна. Стабильность плотности мощности излучения в фокальном пятне не хуже 1% RMS, что необходимо для проведения экспериментов по DLW-STED-фотолитографии с нанолитографическим разрешением.

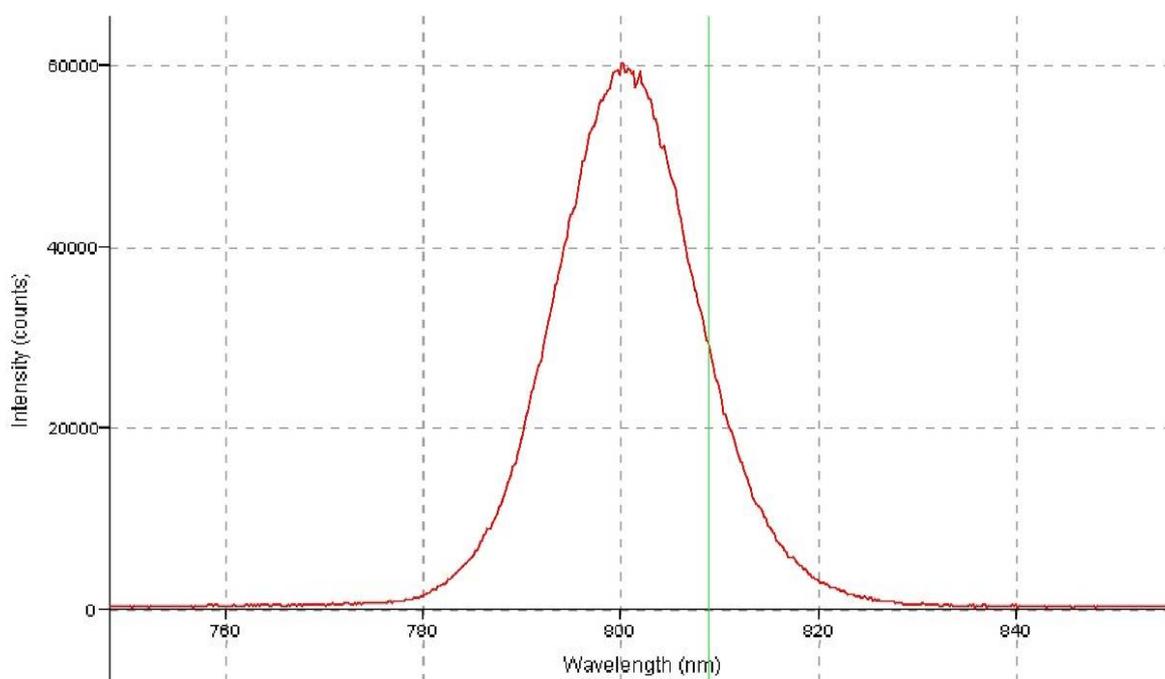


Рисунок 11. Спектр излучения фемтосекундного лазера, настроенного на центральную длину волны 800нм.

Уменьшение объема фотовозбужденной области методом STED достигается использованием непрерывного лазера с длиной волны излучения 532нм. Лазер имеет стабильность по мощности излучения менее 0,5% RMS. При работе в режиме DLW-STED-фотографии используются как гауссова пространственная мода, так и Лаггер-Гауссова пространственная мода, сформированная фазовой пластиной $\lambda/4$ и вихревой фазовой пластиной (Рисунок 12). Данные пластины монохроматичны и предназначены для работы на длине волны 532нм. Для корректной работы вихревой фазовой пластины необходимо использование качественного Гауссового профиля излучения. Добиться качественного Гауссового профиля излучения позволяет пространственная фильтрация излучения, которая осуществляется использованием расширителя пучка и рассчитанной апертурной диафрагмой (все моды излучения, кроме Гауссовой, будут дифрагировать).

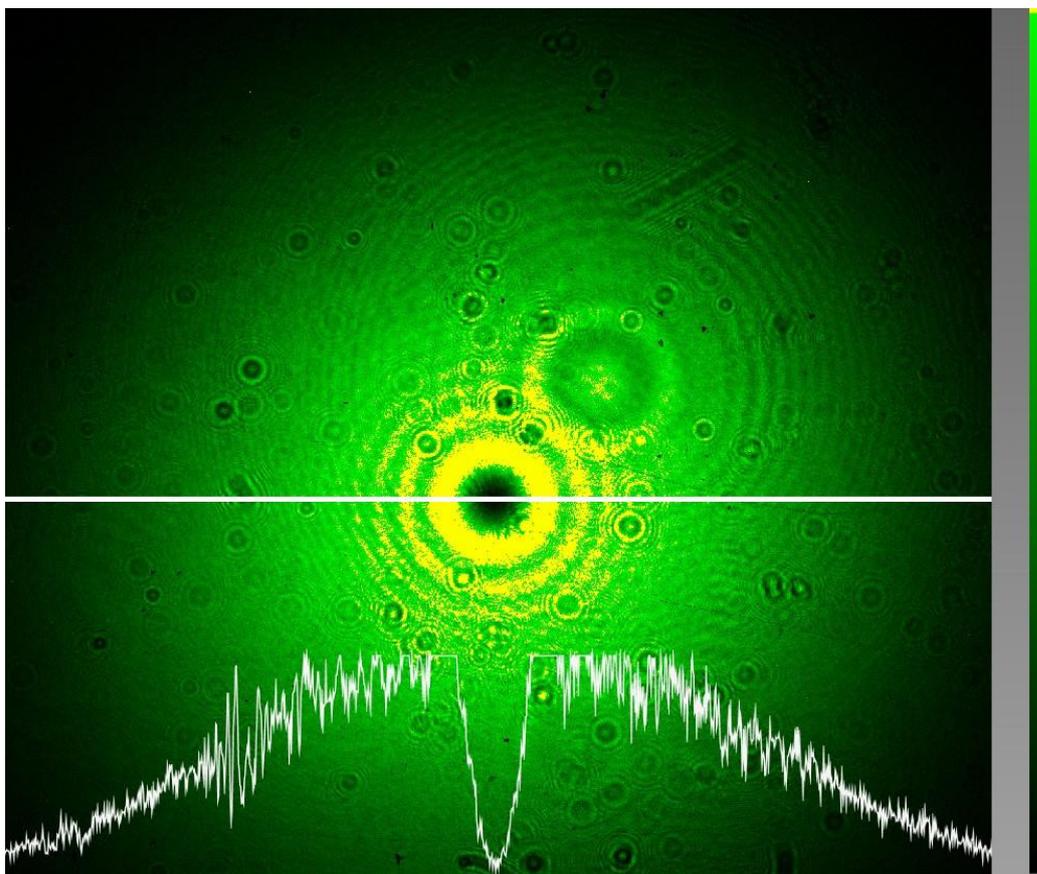


Рисунок 12. Профиль лазерного излучения после вихревой фазовой пластины.

Совмещение лучей происходит благодаря дихроическому зеркалу, характеристики которого позволяют полностью отражать излучение гашения на длине волны 532нм и качественно пропускать фемтосекундные импульсы излучения возбуждения с центральной длиной волны 780нм. Сонаправленность распространения достигается точной юстировкой зеркал для возбуждающего и гасящего лазеров. Точность совмещения лучей контролируется остальными двумя блоками посредством аналитического поиска центра симметрии в профилях распределения интенсивности.

Фокусировка излучения осуществляется апохроматическим объективом Leica HCX PL APO 100x/1.44 Oil CORR CS с числовой апертурой 1,44. Использование апохроматического объектива Leica HCX PL APO 100x/1.44 Oil CORR CS обусловлено использованием одновременно двух лучей возбуждающего фс-излучения с центральной длиной волны от 770нм до 850нм и гасящего излучения на длине волны 532нм значительно спектрально удаленных друг от друга (Рисунок 13 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Использование числовой апертуры 1,44 позволяет получать наименьшие размеры фокальных пятен и наилучшее разрешения с точки рассмотрения дифракционного предела.

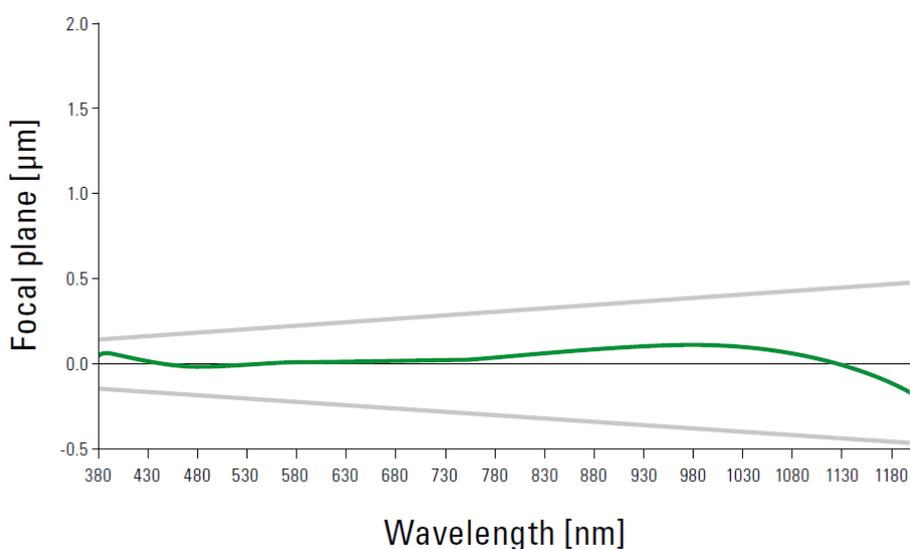


Рисунок 13. Зависимость аксиального смещения фокального пятна от длины волны для объектива Leica HCX PL APO 100x/1.44 Oil CORR CS,

заявленная изготовителем.

Собранный объективом сигнал люминесценции красителя DETC попадает на светоделитель. Дихроичный светоделитель рассчитан так, чтобы отражать излучение возбуждения и гашения (Рисунок 14А), а пропускать излучение вблизи максимума люминесценции красителя DETC. Проходящее излучение люминесценции – представляет собой узкое спектральное окно 20нм с максимумом на длине волны 500нм, что позволяет легко фильтровать его от любых других сигналов (Рисунок 14Б).

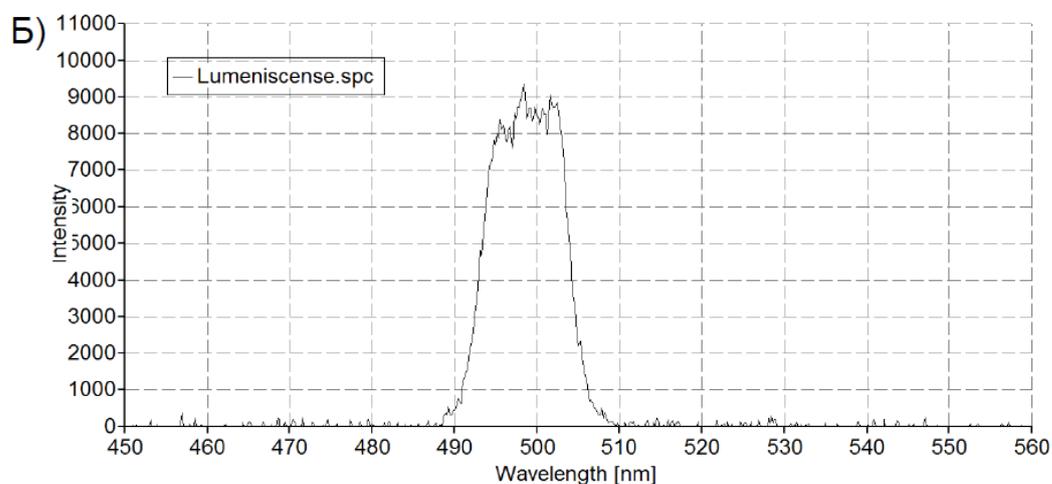
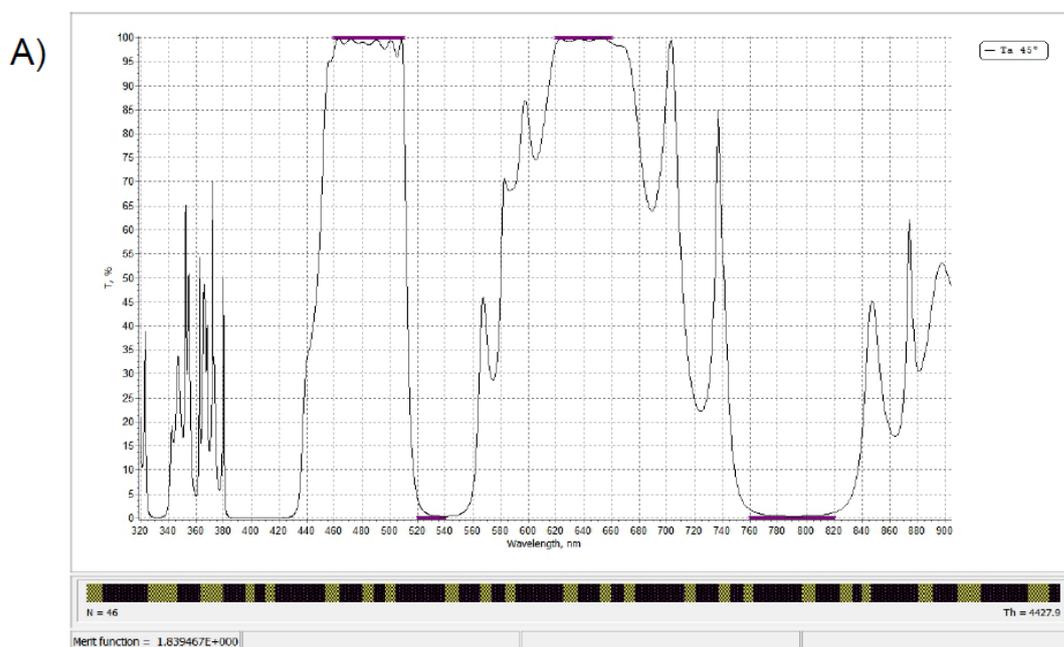


Рисунок 14. А) Спектр пропускания светоделителя. Б) Спектр

люминесценции красителя DETC проходящий на фотоприемник после прохождения через светоделитель.

Камера предназначена для визуального контроля экспериментов литографии. Так как на камеру попадает малая часть рассеянного света от излучения возбуждения и гашения, с помощью камеры можно аналитически определять центры лучей в латеральной плоскости. Это позволяет точно совмещать лучи в латеральной плоскости.

Фотодетектор служит для получения информации о люминесценции красителя. Прежде всего, использование таких данных позволяет получать информацию о глубине введения фокуса в объем фоторезиста, в частности фокусироваться на поверхности раздела подложка фоторезист (Рисунок 15). Однако схожесть оптической схемы DLW-STED-фотолитографа и STED-микроскопа имеет ряд дополнительных преимуществ, которые позволяют расширить диапазон работы технологической установки за счет аналитических люминесцентных методов. Одним из этих преимуществ является использование установки в качестве STED-наноскопа. В данном случае созданная полимерная или гибридная структура после удаления необлученного фоторезиста с образца уже содержит в своем объеме люминесцентный маркер – молекулы красителя DETC, вследствие чего появляется возможность производить эксперимент по STED-микроскопии для этого образца с уменьшенной относительно эксперимента по литографии плотностью мощности лазера возбуждения (для большей эффективности гашения). В данном режиме с помощью растрового сканирования можно измерить фотонную карту распределения интенсивности люминесценции с субдифракционным разрешением, характерным для STED-наноскопии, и сделать выводы о пространственной локализации созданных структур.

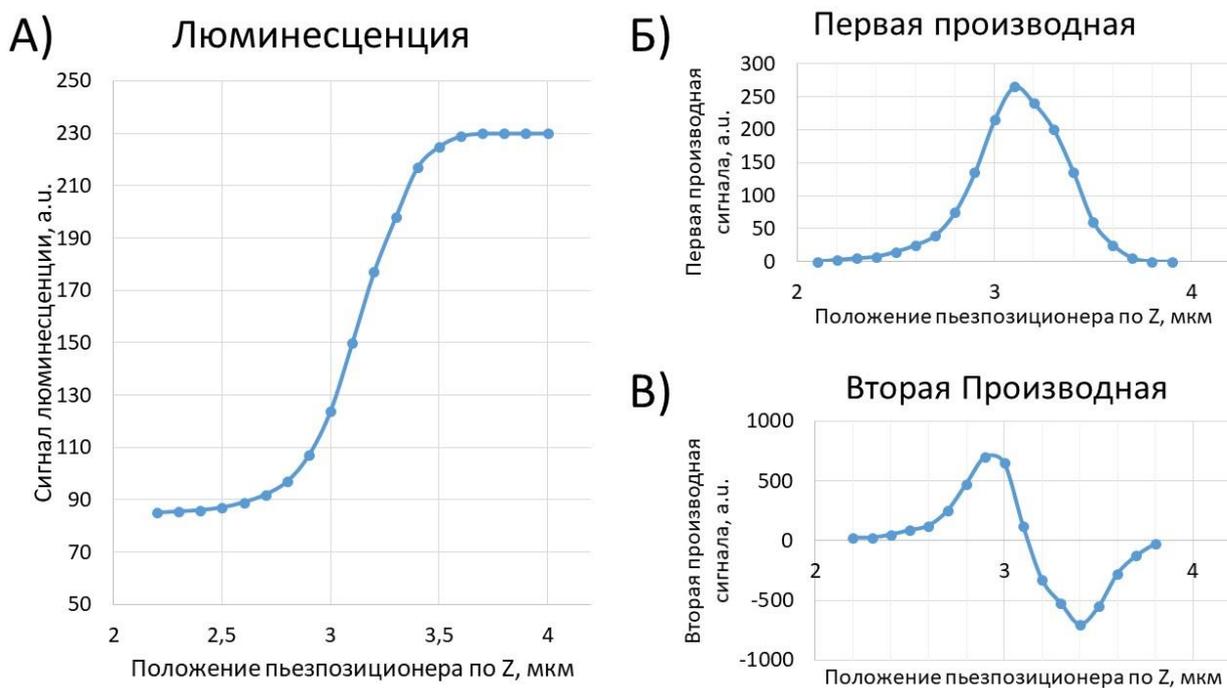


Рисунок 15. А) Зависимость сигнала люминесценции от положения пьезопозиционера вдоль аксиальной оси при определении границы подложка/фоточувствительная композиция. Численно определённые Б) первая и В) вторая производные сигнала люминесценции от положения пьезопозиционера вдоль аксиальной оси.

Подбор светодиодной подсветки был осуществлен из соображений невзаимодействия света подсветки с фоторезистом. Длина волны 625нм значительно удалена как от полосы люминесценции, так и от полосы поглощения. Также эта длина волны полностью отражается от светоделителя и не попадает на фотодетектор, а полностью попадает на матрицу камеры. Из-за этого данная длина волны идеально подходит для подсветки.

3D-сканирование подложки с фотокомпозицией относительно лазерного излучения для создания микроструктур осуществляется двухкоординатным шаговым позиционером Standa 8MTF-102LS05 с шагом 2,5 мкм и трехкоординатным пьезопозиционером NST Ratis XY(Z)-200-A с полем сканирования 200x200 мкм в латеральной плоскости и 50мкм - в аксиальной, точностью позиционирования не хуже 1нм и максимальной развиваемой

скоростью 200 мкм/с. Совместное использование двух позиционеров обеспечивает высокую точность позиционирования и большое поле сканирования. Положение фокального пятна на границе между подложкой и объемом фоторезиста определяется и контролируется с помощью лавинного фотодиода. Шаговым позиционером Standa 8MTF-102LS05 обеспечивается поле сканирования 10x10см, позволяющее создавать объекты обладающими большой пространственной протяженностью вдоль латеральных осей. Точность позиционирования обеспечена с точностью до 1/8 шага, что равняется 0,31 мкм. С помощью контроллера точность шага может быть обеспечена до 1/256, что составляет 10 нм. Варьирование скорости может осуществляться от 0,1 мкм/с до 10 мм/с, что дает широкий диапазон варьирования скорости. На практике позиционер, работающий на скорости 100мкм/с, имел высокую стабильность скорости движения, позволяющую получать стабильную толщину линии при эксперименте по DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии при заданной скорости литографии.

Пьезопозиционер NST Ratis XY(Z)-200-A позволяет достигать точности позиционирования фокального пятна в объеме до 0,1 нм при соответствующей настройке (открытый цикл), при использовании стандартных настроек точность позиционирования составляет 1нм. Использование оптического датчика позволяет получить линейную зависимость сигнала обратной связи от перемещения позиционера в большей части рабочего диапазона, что позволяет точнее откалибровать позиционер. Максимальная скорость, достигаемая пьезопозиционером, составляет 200 мкм/с. Пьезопозиционер имеет более высокую плавность хода и большим, по сравнению с шаговым позиционером, значение максимального ускорения. Аксиальные смещения до 20 мкм для DLW-фотолитографии в режиме стереолитографии достигались с помощью пьезопозиционера. Совместное использование двух позиционеров позволяет достичь сохранения высокой точности позиционирования при большом поле сканирования. Также по достижению высокой степени синхронизации

позиционером, принципиально возможна реализация компенсации погрешности шага шагового позиционера и увеличение значения ускорения для системы позиционеров.

Эффективность DLW-STED-фотолиитографа подтверждена посредством исследования фотокомпозиции на основе кумаринового фотоинициатора 7-диэтиламино-3-фенилкумарина (7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin, DETC) и мономера пентаэритритол-тетраакрилат (pentaerythritol tetraacrylate, ПЕТТА) (рис. 2а) - вставка). В эксперименте DLW-STED-фотолиитография проводилась с одновременной фокусировкой фемтосекундного лазерного излучения полимеризации с центральной длиной волны 770 нм в гауссовой пространственной моде и непрерывного лазерного излучения гашения с длиной волны 532 нм в гауссовой пространственной моде.

Использован фоторезист на основе мономера (ПЕТТА). В качестве фотоактиватора использован краситель DETC. Данный краситель имеет большое значение сечения экстинкции, что важно для эффективного возбуждения. Удельное молярное значение коэффициента экстинкции данного красителя 40550 Л/(моль*см) на длине волны 420 нм, которая соответствует однофотонному пику поглощения синглетного перехода S₀-S₁. Спектр люминесценции стоксово сдвинут относительно спектра поглощения (Рисунок 16). Группой Wegner, Fisher было указано, что время жизни возбужденного состояния S₁ красителя DETC растворенного в этаноле составляет 0,1 нс [36], вследствие чего данный фотоинициатор подходит для экспериментов по DLW-фотолиитографии. Квантовый выход люминесценции составляет 2,5%. Данное значение квантового выхода процесса люминесценции достаточно мало для того, чтобы фотовозбужденный краситель мог выступать в качестве фотоинициатора, передавая фотовозбуждение другим системам. При растворении красителя в мономере ПЕТТА квантовый выход увеличивается до 27%. Также время жизни возбужденного состояния S₁ красителя DETC растворенного в мономере

РЕТТА увеличивается до 1,25 нс. Увеличение данных величин вызвано межсистемными переходами, что свидетельствует о том, что данный краситель может успешно применяться в качестве фотоинициатора, запускающего реакцию полимеризации.

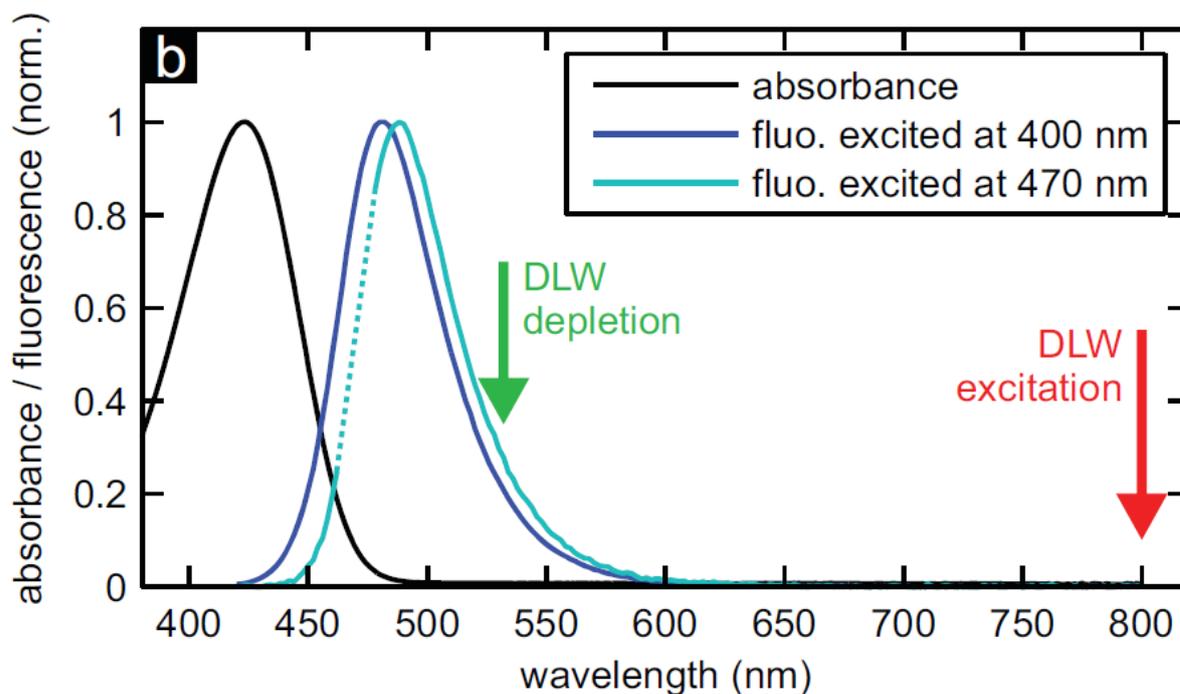


Рисунок 16. Спектры поглощения и люминесценции красителя DETC в мономере РЕТТА.

Используемая массовая доля фотоактиватора в фоторезисте 0,25 % близка к оптимальной для инициации процесса фотополимеризации. Проведенные исследования для фоторезиста с фотоактиватором DETC группой показали, что при использовании дополнительного излучения на 532 нм (длина волны попадает на край спектра люминесценции и имеет малое сечение поглощения) большую роль в опустошении триплетного уровня играет механизм STED. Данный резист подходит для работы в режиме гашения с помощью непрерывного излучения. Еще одной из особенностей является близость показателей преломления фоторезиста $n \sim 1.49$ и

иммерсионного масла $n \sim 1,5$ в диапазонах используемых длин волн, что позволяет достигать аналитически предсказуемого распределения интенсивности в фокальном пятне.

Экспериментально фоторезист подготавливался без использования растворителей. Для уменьшения вязкости мономера и лучшего растворения красителя DETC в мономере РЕТТА использовался диапазон температур от 40 до 90 °С подогрев смеси. Данный диапазон температур находится далеко за порогом термополимеризации мономера РЕТТА, находящемся в диапазоне от 170 до 300°С. Готовый фоторезист при комнатной температуре по вязкости подобен маслу, что позволяет дозировать его с помощью лабораторных дозаторов. Фоторезист — фотостабилен, однако длительное хранение фоторезиста на свету (>3 месяцев) приводит к его полимеризации. Типичная рабочая температура равнялась 24 °С. Для каждого состава фоторезиста отдельно определяли порог фотополимеризации. Было установлено, что при одинаковых концентрациях красителя значение порога фотополимеризации хорошо воспроизводилось (входная мощность на объектив 6 мВт). Наблюдался эффект старения фоторезиста. Данный эффект заключается в росте пороговой плотности мощности для инициации полимеризации. За время порядка двух месяцев данное значение увеличивалось вдвое (необходимая мощность для полимеризации на входе в объектив равнялось 12 мВт).

Облученный фемтосекундным излучением с длиной волны 780 нм, фоторезист частично полимеризуется. Степень полимеризации при двухфотонном поглощении в условиях эксперимента составляет 40%. Полученной степени полимеризации достаточно для создания структур, устойчивых к процессу удаления необлученного фоторезиста растворителями. Дальнейшее повышение стабильности возможно используя последующие методы обработки образца после эксперимента по литографии. Полученные структуры содержат краситель DETC и способны люминесцировать при фотовозбуждении. Были проведены эксперименты по фотолюминесценции.

Пикосекундным излучением лазера с центральной длиной волны 376 нм возбуждался синглет-синглетный переход. Характерное время жизни фотовозбужденного синглетного состояния находилось в диапазоне от 2,3 нс до 2,6 нс.

Были проведены эксперименты по DLW-STED-фотолитографии с фотокомпозицией на основе кумаринового фотоинициатора DETC. В данном эксперименте проводилось одновременная фокусировка фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона полимеризации с центральной длиной волны 770 нм в гауссовой пространственной моде и непрерывного лазерного излучения гашения с длиной волны 532 нм в гауссовой пространственной моде. Для выявления влияния эффекта STED проводилась литография массива линейных элементов с фиксированной средней мощностью фемтосекундного излучения и варьируемым параметром мощности излучения гашения. Вдоль линейного элемента производилась модуляция мощности излучения гашения с помощью оптического затвора-диафрагмы для исключения влияния наклона подложки. Оптический затвор-диафрагма модулировал излучение с частотой 4 Гц и скважностью сигнала 75% (187,5 мс затвор открыт и 62,5 мс затвор закрыт), что позволяло получать в процессе литографии с линейной скоростью 40 мкм/с участки линейного элемента с длиной 2,5 мкм без участия в литографии лазера гашения и 7,5 мкм – с лазером гашения. При исследовании морфологии таких структур методом АСМ наличие двух участков с различными значениями мощности лазера гашения в области исследования порядка 5 мкм позволяло исключить из рассмотрения влияние наклона подложки (Рисунок 17). В результате оптимально подобранных соотношений между мощностью излучения полимеризации, пороговой мощности полимеризации и мощностью излучения гашения возможно наблюдение полная остановка двухфотонной фотополимеризации. В остальных случаях ожидалось уменьшение объемного элемента полимеризации во всех измерениях. Наибольший эффект проявлялся вдоль аксиальной оси. Морфология полученных элементов изучалась методами

АСМ с целью проведения прецизионных измерений эффекта гашения (Рисунок 17).

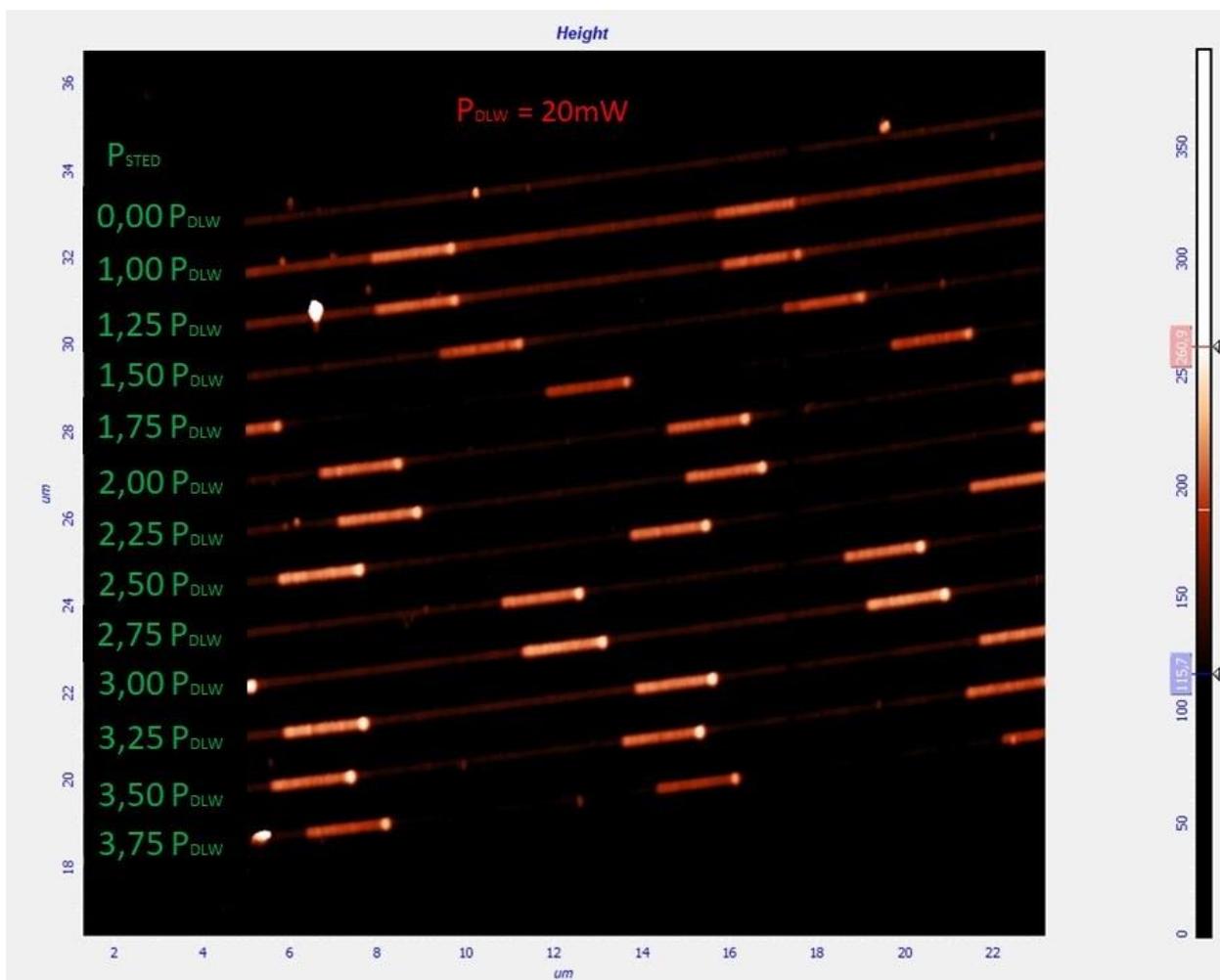


Рисунок 17. АСМ изображение уменьшение объемного элемента в процессе DLW-STED-фотолитографии.

В ходе эксперимента было достигнуто уменьшение объемного элемента полимеризации во всех измерениях, вплоть до полной остановки двухфотонной фотополимеризации. При анализе морфологии полученных элементов, исследованной с помощью АСМ, были выявлены характерные зависимости высоты линейных элементов от соотношений между мощностью излучения полимеризации и мощностью излучения гашения (Рисунок 18). Наилучшая зависимость для данного эксперимента была получена при

использовании в процессе литографии мощность лазера полимеризации 1,25 от пороговой мощности полимеризации (13,8 мВт).

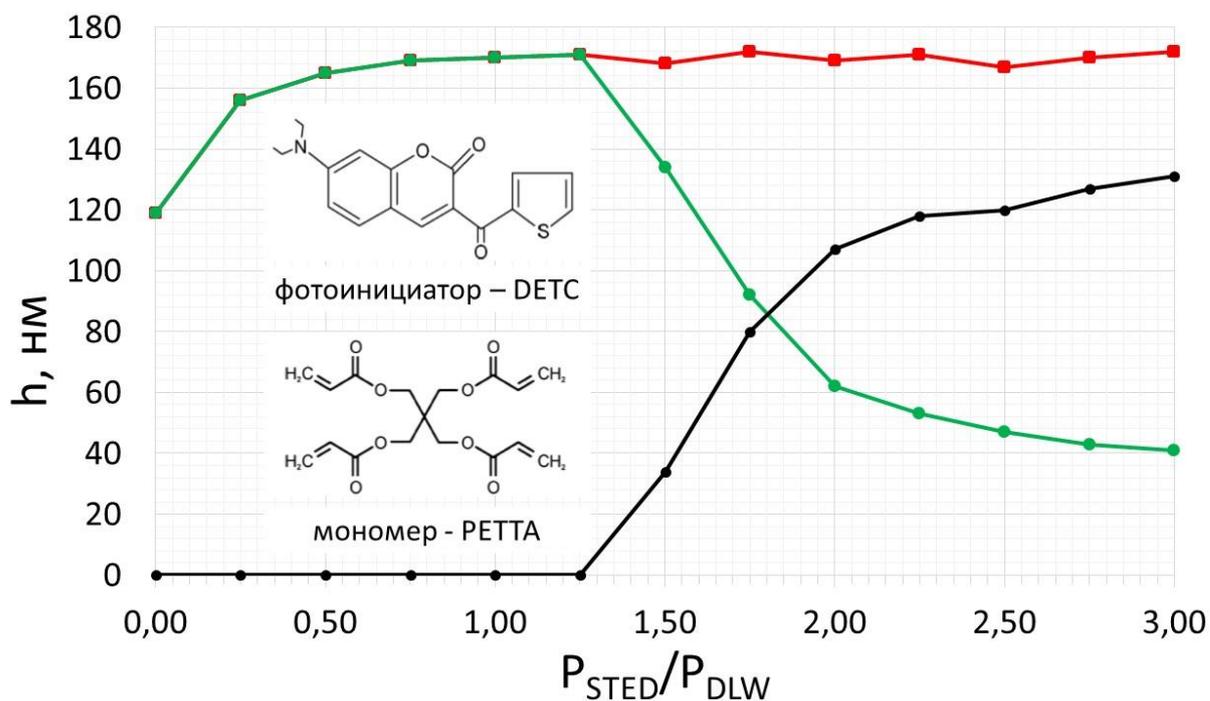


Рисунок 18. График зависимости уменьшения высоты линейного элемента литографии от мощности STED излучения. Мощность полимеризующего лазера в 1,25 раза превосходит пороговое значение мощности полимеризации (13,8 мВт). Красные точки на графике соответствуют данным о высоте линии, литография которой проводилась только с помощью полимеризующего лазера. Зеленые точки - данные о высоте линии, литография которой проводилась с помощью полимеризующего лазера и лазера тушения. Черные - разница между красными и зелеными данными (эффект гашения). На вставке представлены химические формулы фотоинициатора и мономера.

Полное гашение полимеризации в процессе литографии линейных элементов наблюдалось при следующих параметрах литографии: мощность лазера полимеризации 12 мВт (1,1 пороговой мощности полимеризации), мощность лазера тушения 24 мВт (в 2 раза превосходящая мощность лазера полимеризации).

Подобраны параметры гашения. Эффект тушения полимеризации наблюдается при мощности лазера тушения близкому к пороговому значению мощности фотополимеризации. Проведено исследование морфологии изготовленных структур. Измерена зависимость высоты структур от мощности лазера тушения при фиксированном значении лазера возбуждения. Полное тушение полимеризации наблюдается при мощности лазера возбуждения вблизи пороговых значений. Получены элементы высотой менее 15нм.

Для DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии предложена модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и фотокомпозиции. Проведено комплексное исследование оптических и морфологических свойств микроструктур, полученных методами DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии. Создана уникальная система DLW-STED-фотолитографии с перестраиваемой длиной волны излучения двухфотонного возбуждения фотохимической реакции в диапазоне 770нм-850нм и системой регистрации люминесценции. Продемонстрировано разрешение литографии менее 100нм с использованием данной системы.

Глава 3. Свойства новых светочувствительных композиций на основе кумариновых, имадазолсодержащих, (мет)акрилатсодержащих фотоинициаторов при DLW-STED-фотолиитографии

3.1. Гибридные металлоорганические 3D-структуры

Метод прямого лазерного письма получил широкое распространение для создания полимерных 3D-структур, однако множество задач требуют применения для изготовления структур других материалов. Так, для создания трехмерных метаматериалов требуется использование проводящих материалов. Одним из способов получения таких структур является метод фотовосстановления металла из раствора металлических солей за счет эффекта двухфотонного поглощения (direct metal writing (DMW)) [37], а также метод лазерной абляции [38]. Однако разрешение структур, полученных данным способом сильно ограничено тепловыми процессами, что сказывается как на гладкости полученных структур, так и на точности формы в местах пересечения элементов.

Для реализации проводящих структур с высоким пространственным разрешением вдоль аксиальной и латеральных осей был предложен метод STED-DLW-фотолиитографии с использованием гибридной акрилатсодержащей фотокомпозиции с добавлением кумаринового красителя и органической серебряной соли. Реализация в процессе печати двух конкурирующих процессов фотовосстановления серебра и фотополимеризации позволяет уменьшить влияние тепловых эффектов на процесс создания структур. В качестве такой композиции рассмотрена гибридная фотоувствительная композиция, содержащая в качестве фотоинициатора краситель 7-диэтиламино-3-фенилкумарина (7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin, DETC), мономера пентаэритритол-тетраакрилат (pentaerythritol tetraacrylate, PETTA) и органической соли трифторофосфат серебра (Silver trifluoroacetate, AgCF_3COO) (Рисунок 19).

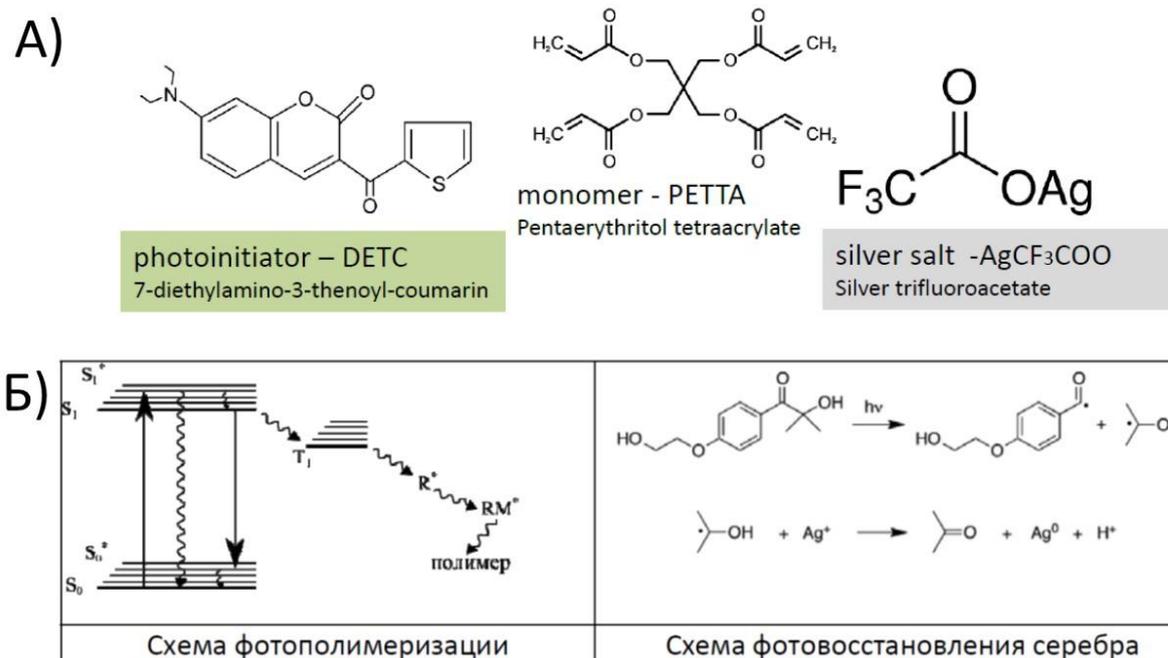


Рисунок 19. А) Химические формулы компонентов фотокомпозиции. Б) Фотопроцессы, проходящие в гибридном фоторезисте.

Была подготовлена светочувствительная композиция, для которой концентрация соли AgCF₃COO была того же порядка, что и концентрация красителя DETC (0,1% массовой доли). В процессе DLW-фотолитографии при экспозиции фоточувствительной композиции фемтосекундным излучением были выявлены следующие процессы при экспозиции: фотовосстановление металлорганической соли, двухфотонная фотополимеризация, а также термостимулированные процессы полимеризации и восстановления металла из органической соли. Термостимулированные процессы связаны с взаимодействием фемтосекундного излучения и восстановленными наночастицами серебра.

Были созданы тестовые планарные структуры методом DLW-фотолитографии для определения режима создания гибридных структур с малым влиянием термостимулированных процессов во время литографии. Данные структуры были сформированы вертикальным и горизонтальным массивами линий с периодом 4мкм, DLW-фотолитография которых проводилась с постоянными параметрами скорости движения позиционера и

средней мощности фемтосекундного излучения. Вариация параметров литографии проводилась как для линейной скорости литографии, так и для средней мощности фемтосекундного лазерного излучения. Линейная скорость литографии варьировалась от 20 до 500 мкм/с. Средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения варьировалась от 4 мВт до 9 мВт. В ходе эксперимента было выявлено, что для определения режима создания гибридных структур с малым влиянием термостимулированных процессов во время литографии, удобно использовать величину $D_4 \propto \frac{NA^7 P^4}{\lambda^7 v} \propto \frac{P^4}{\delta_{Abbe}^7 v}$ из формулы X раздела 2.1 (Рисунок 20). Так, при значениях величины D_4 больших, чем $21600 \text{ мДж}^4 / \text{мкм}^8 * \text{с}^3$ наблюдается сильное влияние термостимулированных процессов.

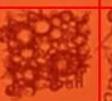
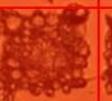
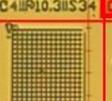
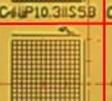
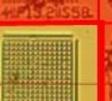
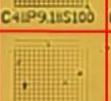
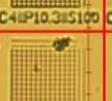
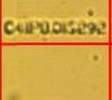
SS, мкм/с \ LP, мВт	4,0	4,5	5,1	5,8	6,6	7,5	8,5
20							
34							
58							
100							
171							
292							
500							

Рисунок 20. Изображение, полученное с помощью оптического микроскопа, изготовленных структур для определения режима.

Для определения качественной зависимости концентрации фотовосстановленных серебряных частиц от параметров литографии были созданы две структуры в виде линейных элементов: 1) контрольный созданный с применением фотокомпозиции, не содержащей соль серебра, и 2) изучаемый – с применением фотокомпозиции, содержащей соль серебра. Также на изучаемом образце были созданы области с большими значениями дозы излучения, в которых основным процессом при создании структур являлось термостимулированное фотовосстановление металла из органической соли серебра. Для данных структур были исследованы времена сигнала спонтанного излучения светоизлучающих систем, использованных в фотокомпозициях, при двухфотонном возбуждении (TP-FLIM).

Для контрольного образца временем сигнала спонтанного излучения светоизлучающих систем являлось время жизни синглетного возбужденного состояния красителя DETC. Измеренное время жизни синглетного возбужденного состояния красителя DETC составляло 2.86 нс. Для экспериментального образца время сигнала спонтанного излучения светоизлучающих систем в областях с большими значениями дозы излучения составляло 0.1 нс. Люминесценция в данных областях была связана с люминесценцией фотовосстановленного серебра. Измеренное время сопоставимо со значением аппаратной функции прибора (0.05 нс), и как следствие позволяет только оценить сверху люминесценцию наночастиц серебра числом 0.1нс (Рисунок 21).

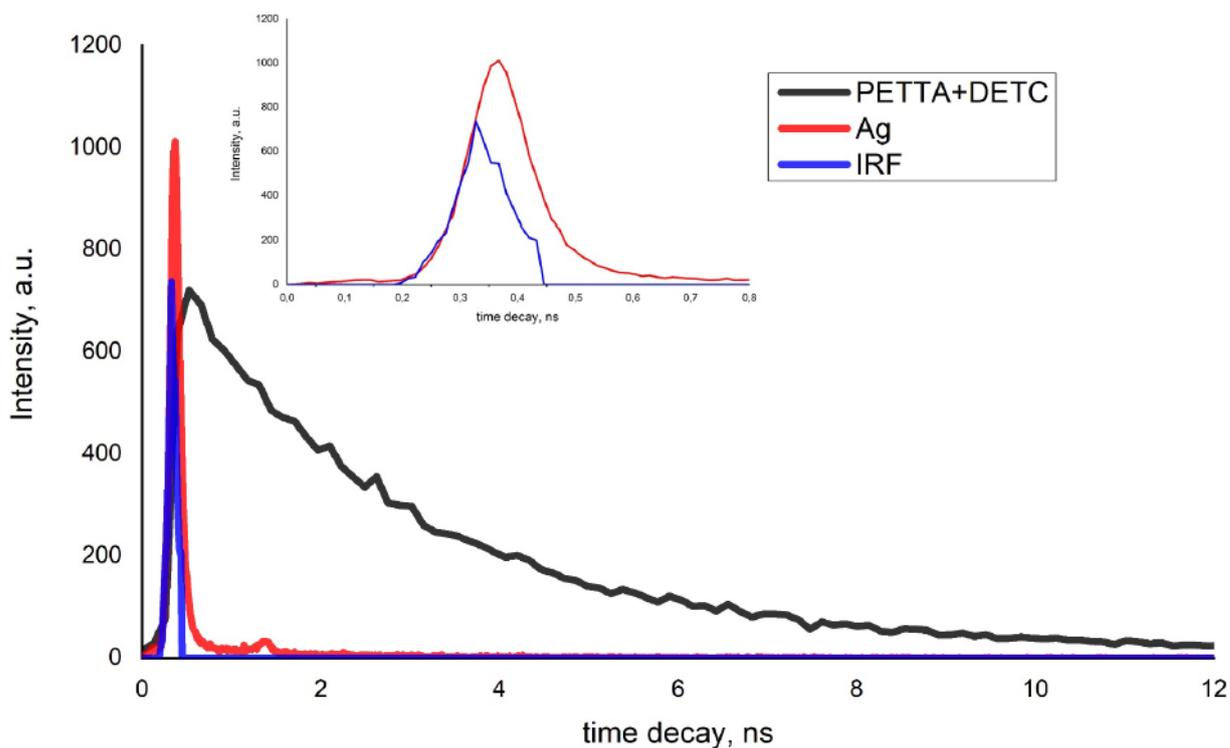


Рисунок 21. График зависимости интенсивности сигнала люминесценции гибридной фотокомпозиции от времени.

Для исследованных времен сигнала спонтанного излучения светоизлучающих систем, использованных в фотокомпозициях, при двухфотонном возбуждении (TP-FLIM) ожидалось уменьшение времени жизни светоизлучающих систем с увеличением концентрации фотовостановленных наночастиц серебра. Данному укорочению соответствуют два механизма: 1) люминесценция наночастиц серебра, вызванная эффектом двухфотонного поглощения и 2) укорочение времени жизни возбужденного времени жизни красителя вследствие эффекта Парсела. В предложенной модели наиболее сильное влияние на сигнал ожидалось от люминесценции наночастиц, тк при статистическом рассмотрении распределения красителя относительно наночастиц влияние механизма (2) –оказывается слабым.

При исследовании изучаемого образца были рассмотрены структуры с разными параметрами литографии: плотности мощности и линейной скорости литографии (линейная скорость литографии обратна пропорциональна времени экспозиции). Для исследованного диапазона линейной скорости

литографии (от 1 до 100 мкм/с), типичной для используемой установки, наблюдалась зависимость уменьшения интенсивности сигнала люминесценции структур с увеличением линейной скорости литографии этих структур. Данный тип зависимости был связан с уменьшением толщины гибридной линии с ростом линейной скорости литографии, и как следствие с уменьшением люминесцирующего объема. Изменение времени жизни сигнала с изменением линейной скорости литографии находилось на уровне погрешности измерений, из чего был сделан вывод о слабом влиянии изменения скорости литографии в диапазоне 1 мкм/с-100 мкм/с на увеличение числа наночастиц в экспонированном объеме.

С другой стороны, при увеличении мощности лазерного излучения для создания объемного элемента наблюдалось уменьшение времени жизни сигнала в экспонированном объеме. Для линий с наибольшим укорочением сигнала была построена гистограмма распределения измеренных времен жизни (мощность входящего в объектив излучения 18 мВт). На основе полученного распределения было выделено два пика: на 2,86 нс и на 0,5 нс (Рисунок 22). Данные пики проассоциированы с люминесценцией красителя DETC и люминесценцией серебряных наночастиц. С уменьшением мощности входного излучения пик на гистограмме распределения времени жизни резко уменьшается. Выводом проделанной работы являлось то, что концентрация фотовостановленных наночастиц существенно зависит от мощности излучения, взаимодействующего с фотокомпозицией.

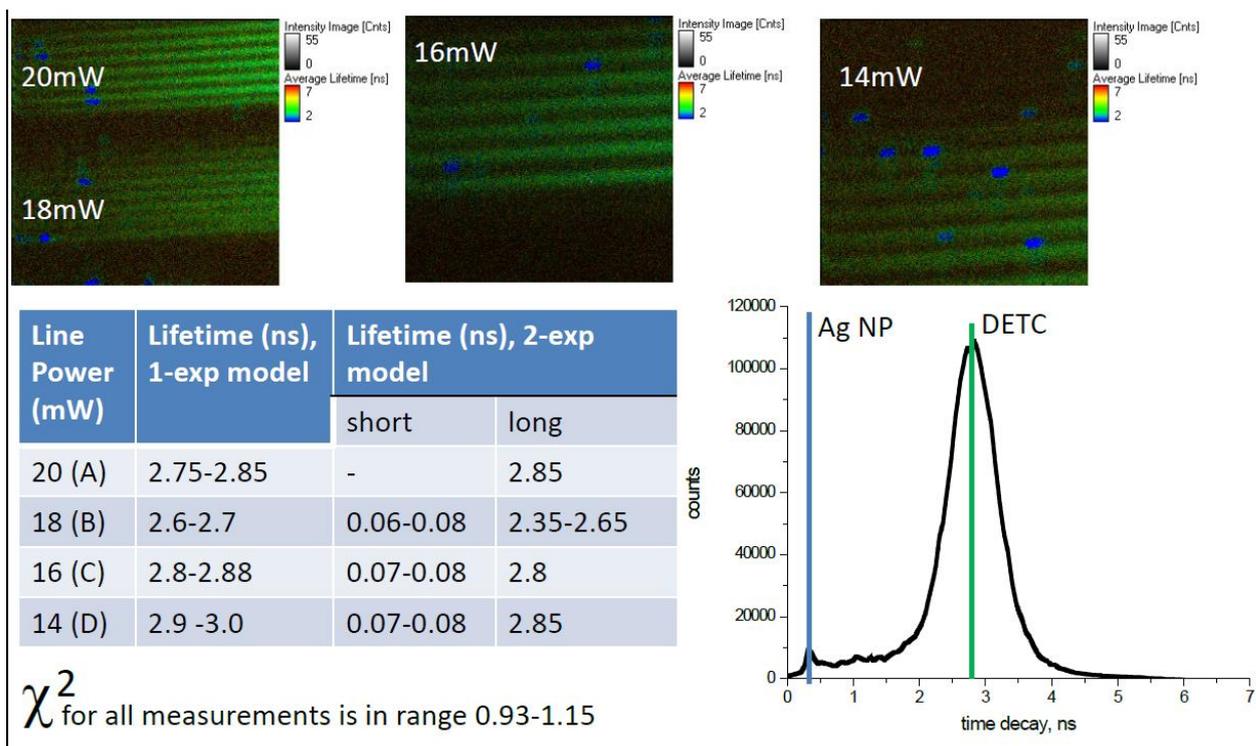


Рисунок 22. Эксперимент по определению зависимости сигнала люминесценции от мощности излучения.

Было проведено исследование влияния плотности мощности фемтосекундного лазерного излучения на люминесцентные свойства экспонированного объема гибридной фоточувствительной композиции в процессе DLW-фотолитографии. Для этого методом DLW-фотолитографии был создан массив точно экспонированных областей, для каждого элемента которого менялось время экспозиции (значение времени экспозиции варьировалось от 250 мс до 8 с) и расстояние между фокусом и подложкой (значение расстояния между фокусом и подложкой варьировалось от 0 до 700нм). Так, при изменении положения фокального пятна относительно подложки меняется и максимальная плотность мощности фемтосекундного излучения, приходящегося на объем экспонированной фоточувствительной композиции. Полученный массив был исследован методом TP-FLIM. В результате исследования было выявлено, что изменение времени экспозиции в диапазоне от 250 мс до 8 с при фиксированном расстоянии между фокусом и подложкой не влияло на люминесценции проэкспонированных областей. С

другой стороны, при изменении положения фокального пятна относительно границы раздела «подложка - фоточувствительная композиция» вглубь светочувствительной композиции среднее время жизни возбужденного состояния сокращалось. Так, среднее время жизни возбужденного состояния объемного элемента принимало значение 2,49 нс для положения фокуса, находящегося за границей раздела «подложка - фоточувствительная композиция» со стороны подложки. В то же время для положения фокуса находящегося за границей раздела «подложка - фоточувствительная композиция» со стороны фоточувствительной композиции среднее время составило 2,34 нс (Рисунок 23). Результаты данного исследования косвенно указывают на то, что концентрация фотовосстановленных наночастиц существенно зависит от плотности мощности излучения, взаимодействующего с фотокомпозицией.

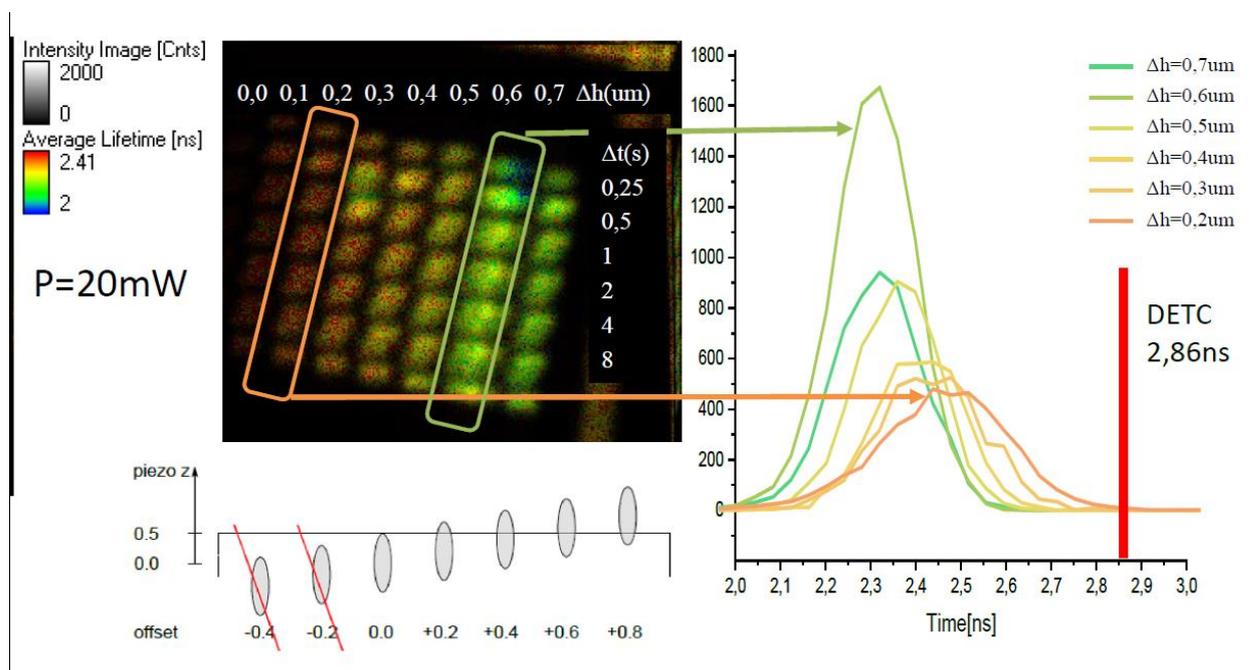


Рисунок 23. Эксперимент по определению зависимости сигнала люминесценции от плотности мощности излучения.

Морфология массива точно экспонированных областей из гибридной фоточувствительной композиции, созданного методом DLW-

фотолитографии, была исследована методом растровой электронной микроскопии (Рисунок 24А). Экспонированные области имеют форму кластера, состоящего как из частиц треугольной формы, так и из образований произвольной формы. При проведении спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием лазера 488нм был выявлен усиленный сигнал от экспонированной гибридной фоточувствительной композиции при сравнении с пленкой полимеризованного мономера (входящего в состав композиции), а также с экспонированными областями композиции не содержащей серебряной соли (Рисунок 24Б).

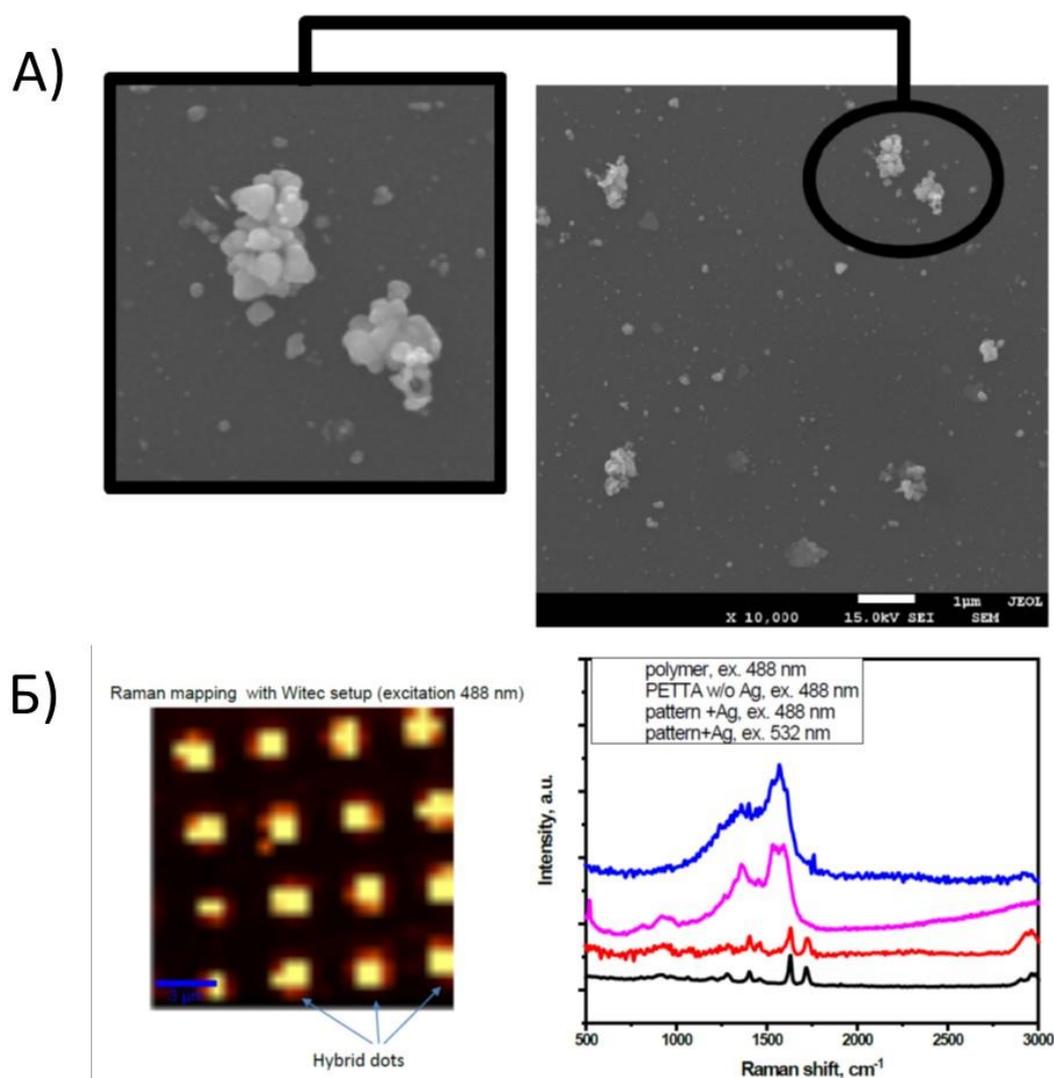


Рисунок 24. А) Изображение с РЭМ экспонированных областей из гибридной фоточувствительной композиции. Б) Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния областей из гибридной фоточувствительной композиции.

Для гибридной фоточувствительной композиции с добавлением соли серебра была продемонстрирована эффективность использования STED-фотолитографии (Рисунок 25). При использовании методики STED наблюдалось уменьшение латерального размера линии в 2,3 раза при использовании тех же параметров возбуждения и экспозиции в экспериментах по DLW-фотолитографии. В эксперименте использовалась старая система позиционирования, также параметры системы фокусировки не были оптимально настроены, в результате чего в экспериментах по DLW-фотолитографии полученные линии обладали латеральной шириной 0,6 мкм и слабой стабильностью латерального размера. При анализе изображений данных линий, полученных на SEM-микроскопе с датчиком обратного рассеяния, крупных наночастиц серебра выявлено не было.

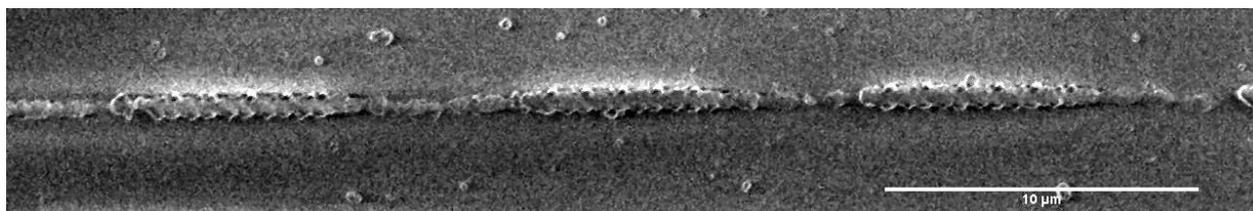


Рисунок 25. Гибридная металлорганическая линия. Места утоньшения - результат использования метода STED фотолитографии. Масштабная метка на рисунке имеет размер 10 мкм.

В результате проведенных исследований было выявлено, что DLW-STED-фотолитография применима для получения гибридных металлорганических 3D-структур с субнанометровым разрешением. Количество фотовостановленных наночастиц серебра в структурах увеличивается с увеличением плотности мощности лазерного излучения. Наличие наночастиц серебра влияет на среднее время жизни возбужденного за счет двухфотонного поглощения состояния фотокомпозиции, что было исследовано методом TR-FLIM.

3.2. Имидазолсодержащие фотокомпозиции

Для реализации фотолитографии с субмикронным разрешением требуется использование фотоинициаторов с большим поперечным сечением двухфотонного поглощения. Было доказано, что внутримолекулярный перенос заряда является ключевым фактором, определяющим сечение двухфотонного поглощения молекул [39]. Благодаря включению в органическую молекулу протяженных плоских π -сопряженных фрагментов, соединенных электрон-донорными и акцепторными заместителями, возможно получение возбужденных состояний с более низкой энергией и с большими значениями дипольного момента при возбуждении, что увеличивает вероятность многофотонных процессов. Так, соединения, содержащие гетероциклический фрагмент в π -сопряжении хромофора могут улучшать общую поляризуемость молекулы, поскольку гетероатомы могут выступать в качестве вспомогательных доноров или акцепторов.

Фотоинициаторы на основе производных имидазола, обладающие двумя атомами азота различной электронной природы, представляют интерес для исследования. Было проведено исследование фотокомпозиций для DLW-фотолитографии на основе акрилатного мономера и имидазолов с сопряженным ароматическим фрагментом на основе фенантрена и фенантролина в качестве фотоинициаторов.

В качестве мономера в композиции использовался триакрилат ПЕТА. В качестве фотоинициаторов использовались синтезированные в ИМХ РАН: 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin-2-yl)benzaldehyde (**phimCOH**), 4-(1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)benzaldehyde(**pimCOH**) и 1,4-bis(1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)benzene (**pimpim**). Фотоинициаторы **phimCOH**, **pimCOH**, **pimpim** были растворены в фотокомпозиции с массовой концентрацией 0,07% (Рисунок 26). Также Для исследования влияния добавок аминов на порог двухфотонной полимеризации ПЕТА в присутствии фотоинициаторов использованы третичные амины N,N-диметиланилин

(DMA), N,N-диметил-циклоциклогексиламин (DMCGA) и N,N,N-триэтаноламин (ТЭА), добавленные в фотокомпозицию с массовой концентрацией 1% в фотокомпозиции .

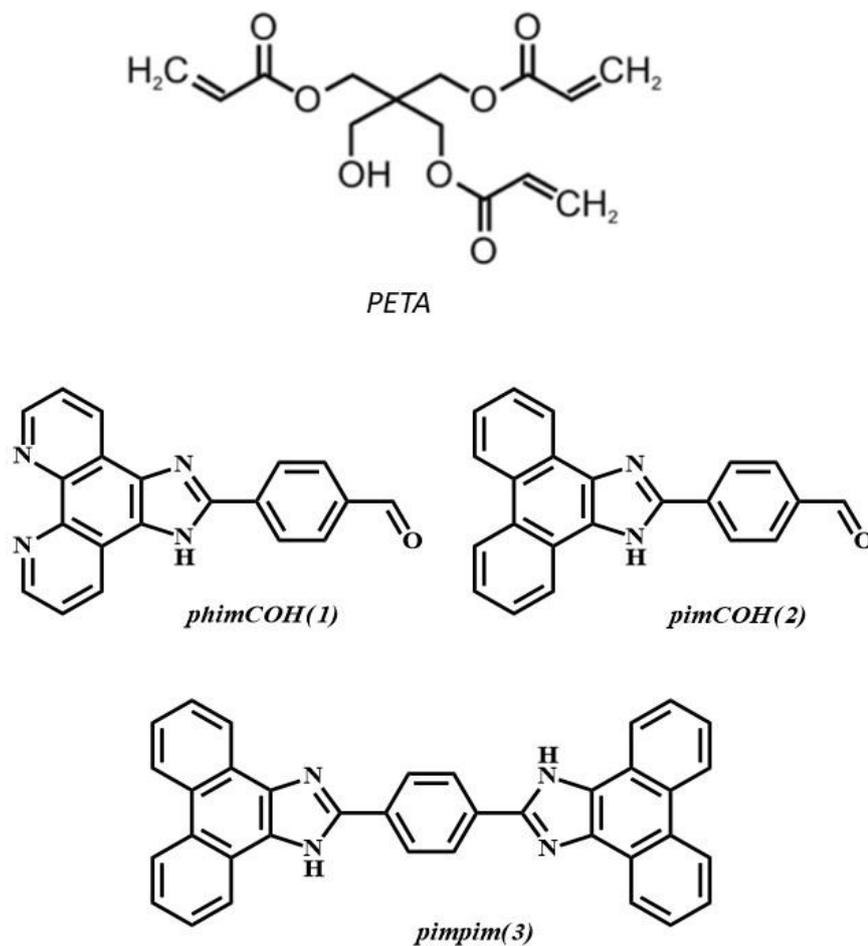


Рисунок 26. Химические формулы компонентов фотокомпозиции.

С помощью установки Nanoscribe Professional (излучение лазера, входящего в состав фотолитографа фокусировалось объективом Carl Zeiss Epiplan-Neofluar" 20x/0.50 с числовой апертурой NA=0,5 и коэффициентом прохождения T=0.9) была проведена двухфотонная фотополимеризация исследуемых фоточувствительных композиций. Для сравнения также был изучен коммерческий фоторезист IP-L (Nanoscribe, GmbH), содержащий акрилатный мономер. Для каждой композиции были найдены окна обработки (processing window) фоточувствительных композиций, определенные как диапазон мощности (Laser Power) между порогом полимеризации

(polymerization threshold) (E_t) и порогом переэкспозиции (burning threshold) (E_b) (Рисунок 27). Величина E_t композиции характеризует её светочувствительность в процессе DLW-фотолитографии. Линейная скорость литографии (writing speed) была зафиксирована на уровне 100 мкм/с. Доза поглощенного излучения пропорциональна $\text{Laser Power}^2/\text{writing speed}$. Начало желтой области представляет собой порог полимеризации, красная область относится к порогу переэкспозиции, а зеленая область между желтым и красным представляет диапазон для DLW-фотолитографии микроструктур.

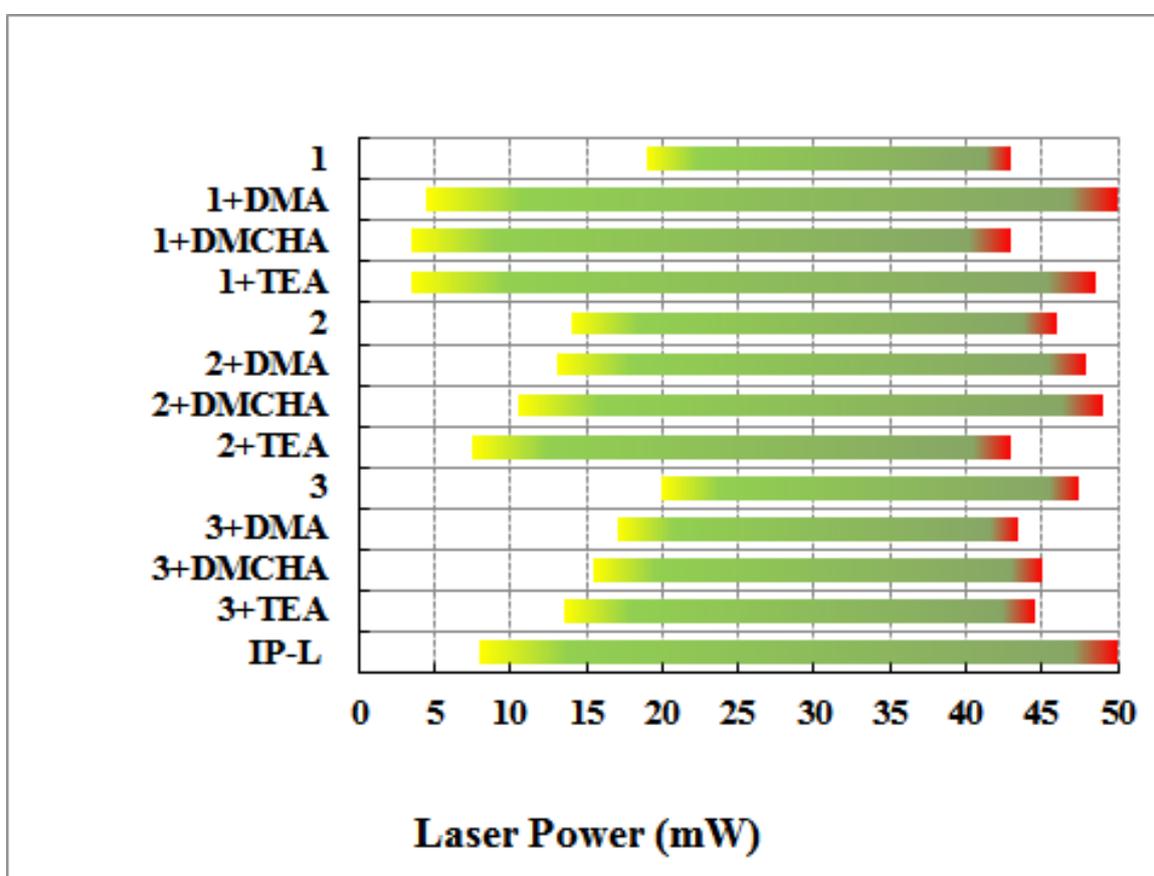


Рисунок 27. Окна обработки композиций РЕТА с фотоинициаторами рНmСОН (1), рНmСОН (2) и рНrрm (3) и их комбинациями с аминами, а также коммерческого фоторезиста IP-L при двухфотонной фотополимеризации с использованием фемтосекундного лазерного излучения с длиной импульса 100фс и длиной волны 780 нм.

Для фоточувствительных композиций без добавок аминов наибольшей светочувствительностью обладала композиция с фотоинициатором rimCOH . Для данной композиции порог полимеризации составляет 13.5 мВт, в то время как для композиций с фотоинициатором phimCOH и rimrim порог полимеризации равен 19 и 20 мВт соответственно. Добавление амина понижает порог полимеризации. Для композиций с имидазолами rimCOH и rimrim наиболее сильное снижение порога полимеризации происходит при добавлении ТЕА. Для композиции с фотоинициатором rimCOH порог полимеризации понижается до 7.5 мВт; для композиций с фотоинициатором rimrim до - 13.5 мВт. Наиболее сильное влияние амина наблюдается для композиций с имидазолом phimCOH , где порог полимеризации снижается в 5 раз и достигает значений вдвое меньших, чем у коммерческого фоторезиста IP-L. Самый низкий порог полимеризации 3,5 мВт (при 8 мВт для IP-L) и самые широкие окна обработки от 3,5 и 4,5 до 45 и 45,5 мВт показали композиции с системами $\text{phimCOH} + \text{TEA}$ и $\text{phimCOH} + \text{DMA}$, соответственно.

Приведённые выше результаты показывают, что наиболее эффективной фотоиницирующей системой с точки зрения наиболее широкого окна обработки является комбинация имидазола phimCOH с ТЕА. Стоит отметить, что данная фотокомпозиция стабильна при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. При повторных экспериментах, выполненных через 6 месяцев после приготовления композиции, значения порогов фотополимеризации не изменились.

Соответственно, для дальнейших экспериментов по созданию структур использовалась композиция на основе мономера РЕТА с фотоинициатором phimCOH в присутствии амина ТЕА. Для выбранного фотоинициатора были экспериментально измерены времена жизни возбужденного состояния при однофотонном возбуждении лазерным излучением с длиной волны 365 нм: (в DMF 2 нс, в DMSO 2,64 нс, в акриловой пленке 3,08 нс).

Для фоточувствительной композиции на основе phimCOH были

проведены исследования спектра ИК-поглощения до и после экспонирования ультрафиолетовым излучением (облучении ртутной лампой высокого давления в течении 15 минут). При этом экспозиция и интенсивность излучения выбирались таким образом, чтобы достичь максимальной степени конверсии при однофотонном возбуждении.

Спектры поглощения были измерены методом Фурье-спектроскопии с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения на установке Nicolette 550i (ATR FTIR-метод) (Рисунок 28). При анализе полученных спектральных данных из спектров был убран постоянный уровень шума, а также спектры были нормированы по амплитуде пика поглощения, ассоциированного с C=O связью акрилата, входящего в состав композиции с волновым числом 1721 cm^{-1} . При фотополимеризации интенсивность пиков поглощения, ассоциированных с C=C связью, уменьшается пропорционально степени конверсии.

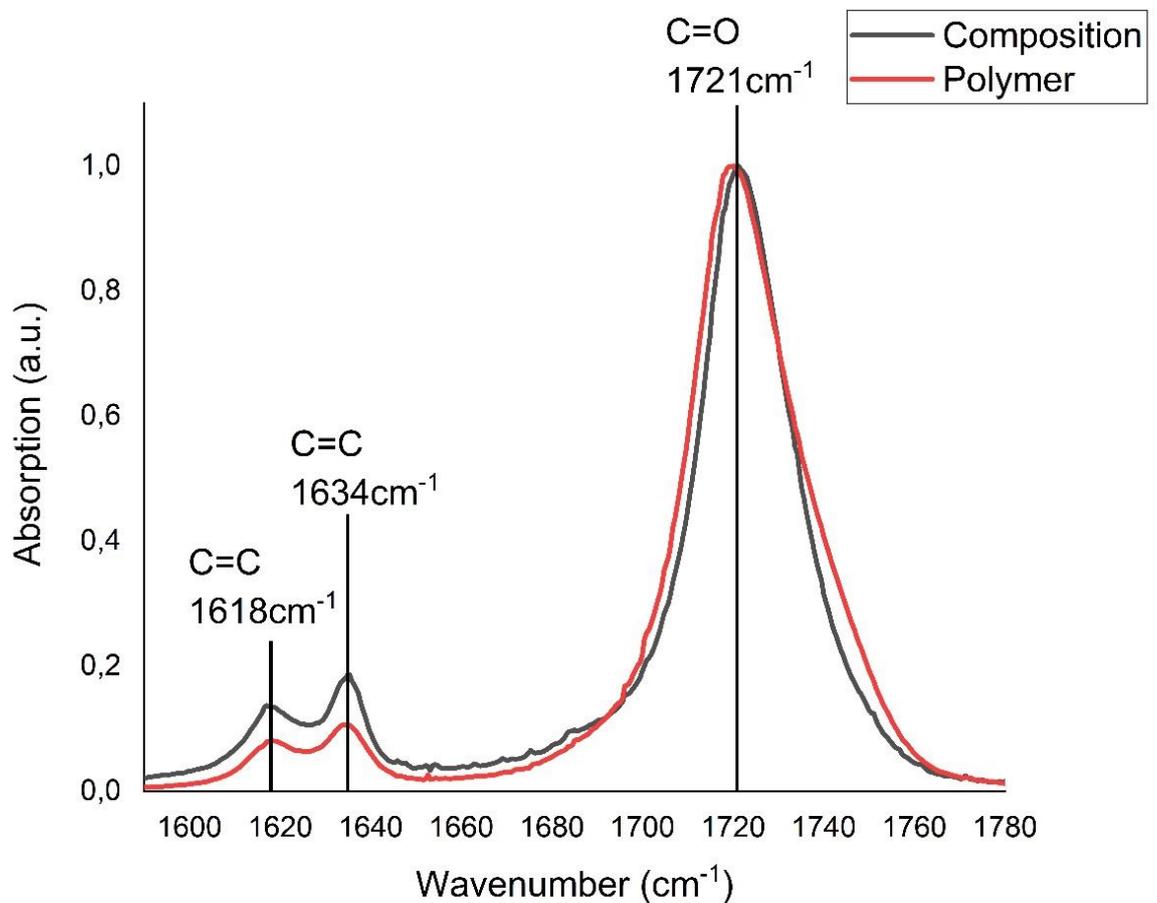


Рисунок 28. Участок спектра ИК-поглощения фотоиницирующей системы.

Для определения степени конверсии по спектрам поглощения фотокомпозиции исследовалось изменение пиков поглощения с волновыми числами 1618 см^{-1} и 1634 см^{-1} . Для более точного определения амплитуды пика использовалась аппроксимация пиков Лоренцевыми кривыми. Интенсивности пиков исходной композиции равнялись 0,112 и 0,152 соответственно. Для полимеризованной композиции – 0,067 и 0,088. Степень конверсии α рассчитывалась по формуле

$$\alpha = 100 * \frac{A_{\lambda}^{comp} - A_{\lambda}^{pщдн}}{A_{\lambda}^{comp}} \% \quad (3.1)$$

, где A_{λ}^{comp} – амплитуда пика поглощения на длине волны λ в неполимеризованной композиции, а A_{λ}^{poly} – амплитуда пика поглощения на длине волны λ в полимеризованной композиции. В результате степень конверсии принимала значение 40,4% при вычислении значений с волновым числом 1618 см^{-1} , и 42% - значений с волновым числом 1634 см^{-1} . Таким образом, было определено, что максимальная степень конверсии данной композиции составляет 41%.

Для фоточувствительной композиции на основе мономера PETA с фотоинициатором rhimCOH в присутствии амина был проведен ряд экспериментов по определению наименьшего размера объемного элемента и созданию структур с помощью DLW-фотолитографии. Проявка структур, полученных при двухфотонной полимеризации композиции в процессе литографии, осуществлялась при комнатных условиях с помощью погружения образца в растворители PGMEA (25min) и IPA (5min). Двухфотонная фотополимеризация инициировалось фемтосекундным излучением Ti:Sapphire лазера с центральной длиной волны 780нм длительностью ~80фс и частотой повторения импульсов 80MHz. Излучение фокусировалось апохроматическим объективом с числовой апертурой 1.44 и коэффициентом прохождения излучения на длине волны 780нм, равным 0,6. В эксперименте

контролировался параметр входной средней мощности излучения на вход в объектив микроскопа. Параметр варьировался от 0 мВт до 20 мВт. Скорость движения пьезопозиционера была фиксированной и принимала значение 70 мкм/с.

Пороговое значение параметра входной мощности, для которого наблюдалась литография и достаточный контраст при измерении морфологии получаемых структур, составила 5 мВт при литографии линейных объектов на поверхности. Получена зависимость латерального размера объемного элемента от средней мощности сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения.

Зависимость латерального размера объемного элемента от параметров DLW-фотолитографии удобнее исследовать, используя величину $D_2 \propto \frac{NA^3 P^2}{\lambda^3 v} \propto \frac{P^2}{\delta_{Abbe}^3 v}$ из формулы (2. 10) раздела 2.1 (Рисунок 29). Построенная экспериментальная зависимость латерального размера объемного элемента литографии от величины D_2 может быть аппроксимирована кривой, построенной по формуле формулы (2. 12) раздела 2.1:

$$W(D_2) = C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1}{2} \log_2 \frac{D_2}{D_{th}}} \quad (3. 2)$$

, где W – измеренный латеральный размер объемного элемента, C – постоянная величина $C = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{2}} \approx 0.75$, λ – несущая длина волны фемтосекундного излучения, NA – числовая апертура фокусирующего объектива, $\delta_{Abbe} = \frac{1,22 * \lambda}{2NA} = 340nm$ – дифракционный предел Аббе, N – количество поглощённых фотонов в результате многофотонного поглощения, v – скорость движения перетяжки фемтосекундного лазерного излучения относительно подложки, P – средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения, D – доза излучения, поглощённая фоточувствительной

композицией, D_{th} - пороговая доза излучения для инициации реакции фотополимеризации. Параметром, определяемым по форме аппроксимирующей кривой, являются пороговая доза излучения. При значении параметра $D_{th} = 2,116 \text{ мДж}^2 / \text{мкм}^4 * \text{с}$ среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от теоретической аппроксимации не превосходит 8нм.

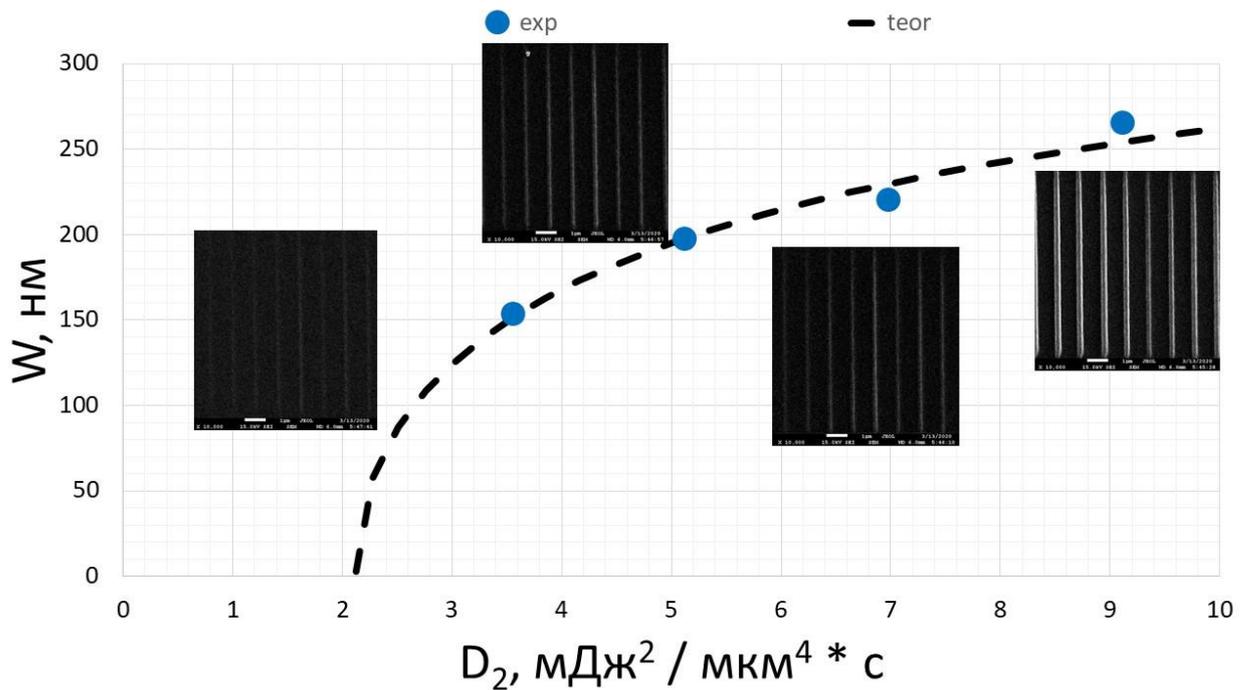


Рисунок 29. График зависимости латерального размера объемного элемента от дозы поглощенного излучения в процессе DLW-фотолитографии D_2 . На вставках представлены SEM изображения линий, созданных с соответствующей мощностью. Точки – экспериментальные данные. Пунктирная линия – логарифмическая зависимость.

Для получения минимального латерального размера линии был проведен эксперимент по созданию механически стабильных и гладких линий при заглаблении объемного элемента в подложку. Для увеличения прецизионности позиционирования (вокселя) относительно подложки эксперимент был проведен с помощью установки Nanoscribe Photonics. Также

использование объектива с числовой апертурой 0,5 позволило получить более плавную зависимость изменения латерального размера объемного элемента от заглубления. Наилучшее полученное значение латерального элемента в данном эксперименте достигло 104нм, что в 7,5 раз меньше дифракционного предела для данных конфигураций объектива и излучения лазера (Рисунок 30).

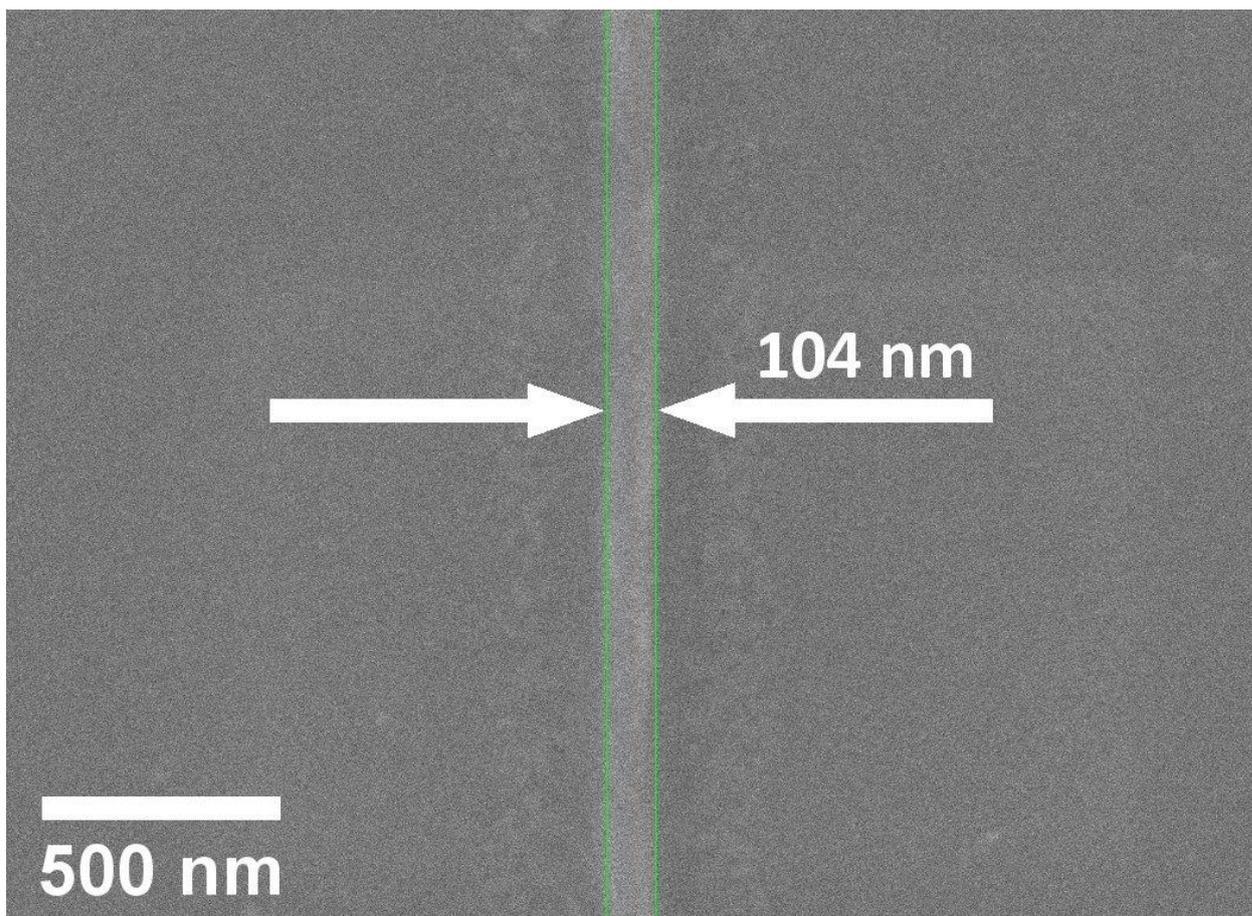


Рисунок 30. Изображение, полученное с помощью РЭМ, достигнутого размера элемента 104 нм при использовании излучения с длиной волны 780 нм. ФИС 1 + ТЕА, скорость 75 мкм/с, мощность излучения 5 мВт.

Исследования по реализации наименьшего латерального элемента были проведены и в объеме фотокомпозиции. Для данного эксперимента была предложена геометрия структур типа «поленница», где в определенных местах структур (Рисунок 31) в заданных периодах мощность излучения инициирующего полимеризацию уменьшалась до околопорогового значения

4мВт. В результате эксперимента были получены линии с латеральным размером менее 120нм (в 2.3 раза меньше дифракционного предела). При анализе экспериментальных данных, полученных методом РЭМ, учитывалось расположение элементов на разной высоте, что было причиной расфокусировки элементов, находящихся ниже фокальной плоскости. Так, для элементов, расположенных в фокальной плоскости было получено, что латеральный размер объемного элемента был равен 112нм со среднеквадратичным отклонением 13нм. Наименьший элемент имел размер 90нм.

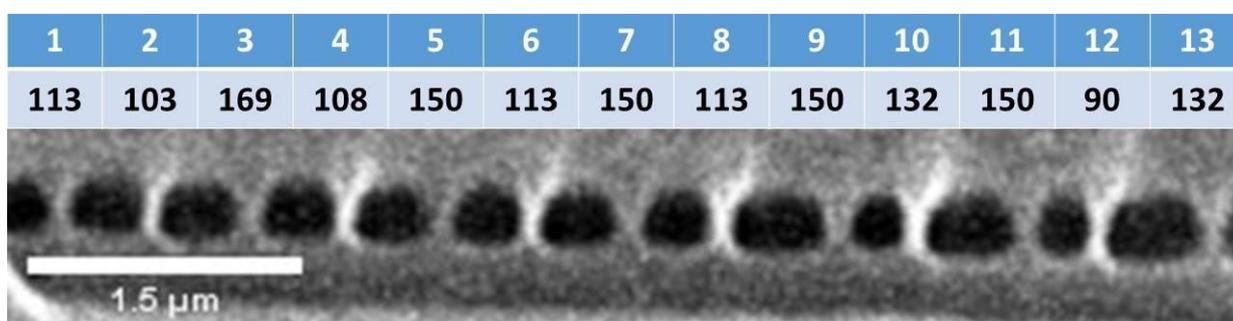


Рисунок 31. Изображение, полученное с помощью РЭМ, 3D-структуры типа "поленицы". Латеральные размеры элементов не более 150 нм. Изображение получено с помощью растрового электронного микроскопа. В таблицах на вставке верхняя строка соответствует порядковому номеру линии, нижняя – толщине линии в нм. Направление движения позиционера сверху вниз.

Морфологии линейных элементов DLW-фотолитографии была также исследована с помощью атомно-силового микроскопа (Solver Pro M, NT-MDT). Для линейных элементов, расположенных на подложке, литография которых проводилась в околопороговом режиме (мощность фемтосекундного лазера 4,5mW, линейная скорость литографии 70мкм/с), высота не превышала 25нм (Рисунок 32). Структуры с высотами, не превышающими данное значение, трудно поддаются исследованию методами электронной микроскопии, и атомно-силовая микроскопия является наиболее подходящим вариантом. При измерениях использовался полуконтактный режим,

позволяющий работать с мягкими материалами, такими как полимеры, и кантелеверы NSG20 (NT-MDT). Типичный шаг измерения составлял 10-20 нм. Измеренная высота лежит в диапазоне 15-20 нм (В), а период линий составил $1,20 \pm 0,04$ мкм.

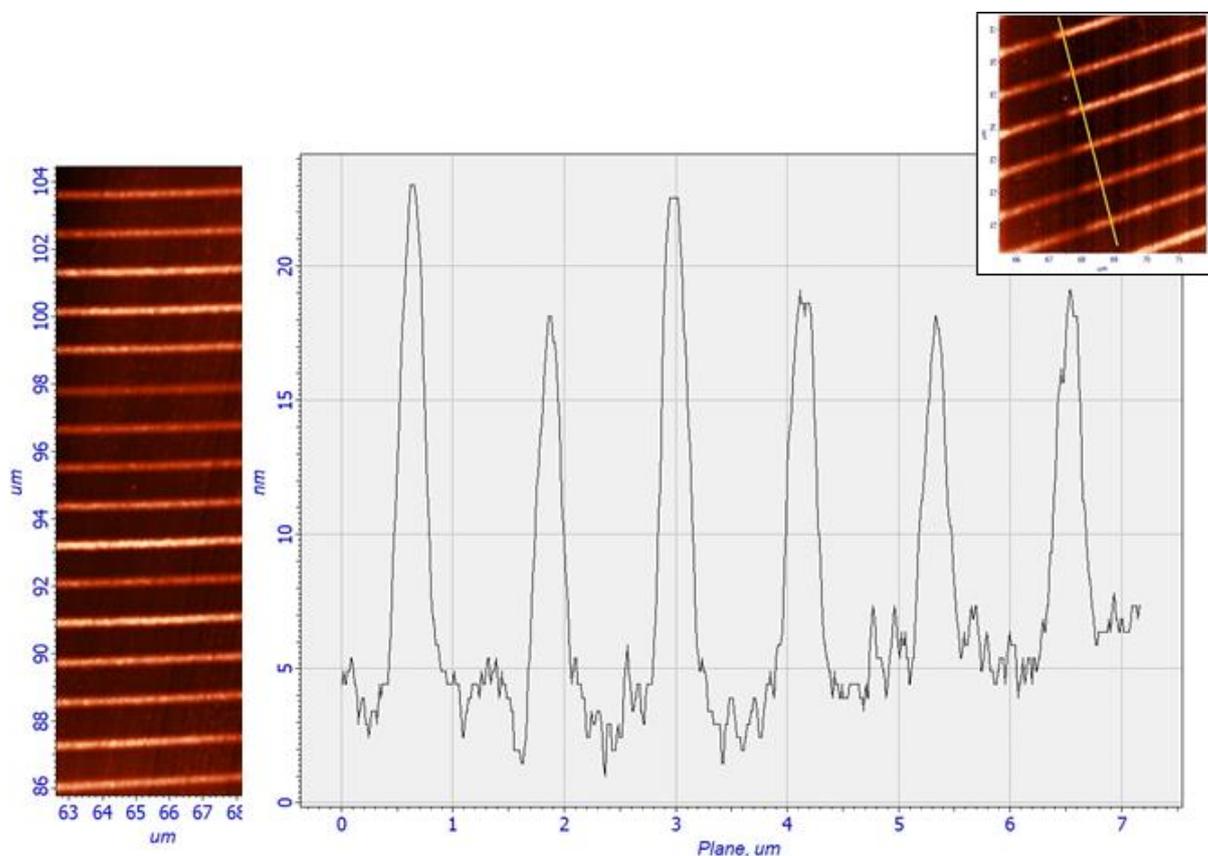


Рисунок 32. А – Изображение изготовленных в околопороговом режиме полимерных линий (изображение получено с помощью АСМ). Измеренный по результатам измерений методом атомно-силовой микроскопии период составил $1,20 \pm 0,04$ мкм. В – Профиль сечения линий, измеренная высота структур лежит в диапазоне 15-20 нм. На вставке - место измерения сечения (АСМ).

Используемая фотоиницирующая система состоит из мономера РЕТА и фотоинициатора рhиmСОН+аминовая добавка ТЭА. На Рисунок 33 представлено изображение структур в оптическом микроскопе непосредственно в процессе изготовления. Полимерная структура в объеме

мономера видна за счет изменения показателя преломления при фотополимеризации. Латеральный период клеток - 1 мкм (левый столбец квадратов), 2 мкм (центральный столбец), 4 мкм (правый столбец).

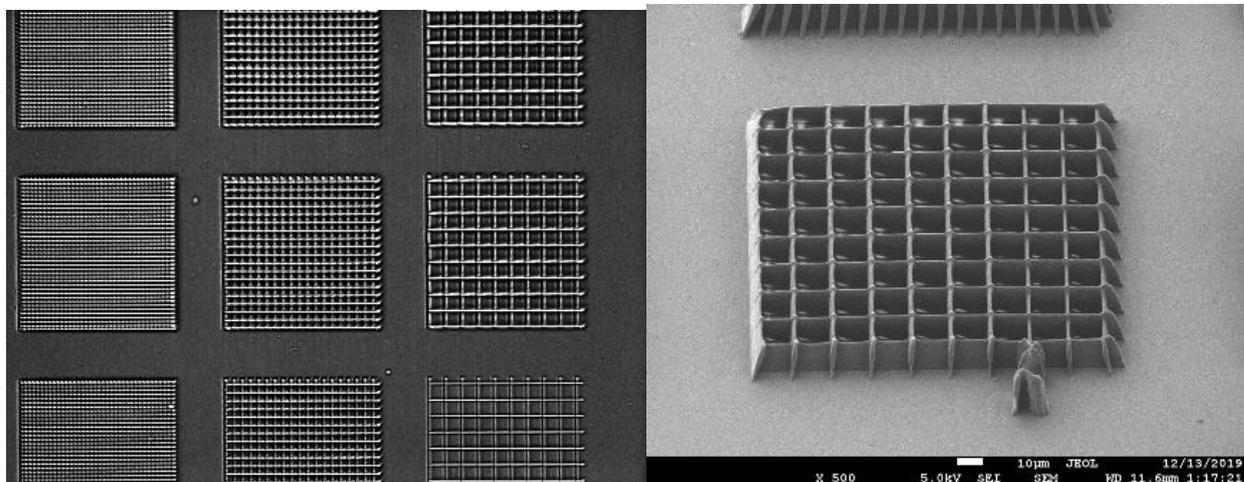


Рисунок 33. 3D-Структуры геометрии «клетки», полученные методом двухфотонной полимеризации. Изображение структур в растровом электронном микроскопе (tilt angle SEM). Высота структур около 17 мкм, латеральный период – 16 мкм. Масштабная метка 10 мкм.

Был подобран оптимальный состав композиции, отработаны режимы двухфотонной фотополимеризации и достигнут размер линейного элемента около 110 нм ($\approx \lambda/7$).

3.3. Метакрилатсодержащие фотокомпозиции

Светочувствительные композиции на основе акриловых мономеров и метакрилатсодержащих фотоинициаторов для DLW-фотолитографии обладают рядом важных особенностей. Благодаря хорошей растворимости фотоинициатора в мономере (из-за химического подобия) возможно создание светочувствительных композиций с большими значениями концентрации фотоинициатора (не менее 1% массовой доли (wt)). Такие фоточувствительные композиции обладают большей светочувствительностью, а также более аналитичной динамикой процесса. С другой стороны, химическое подобие молекул фотоинициатора и образующегося полимера позволяет молекулам фотоинициатора встраиваться в полимерную цепь, что может быть использовано для получения объемных элементов с размерами менее 100 нм с помощью специальных стратегий DLW-фотолитографии.

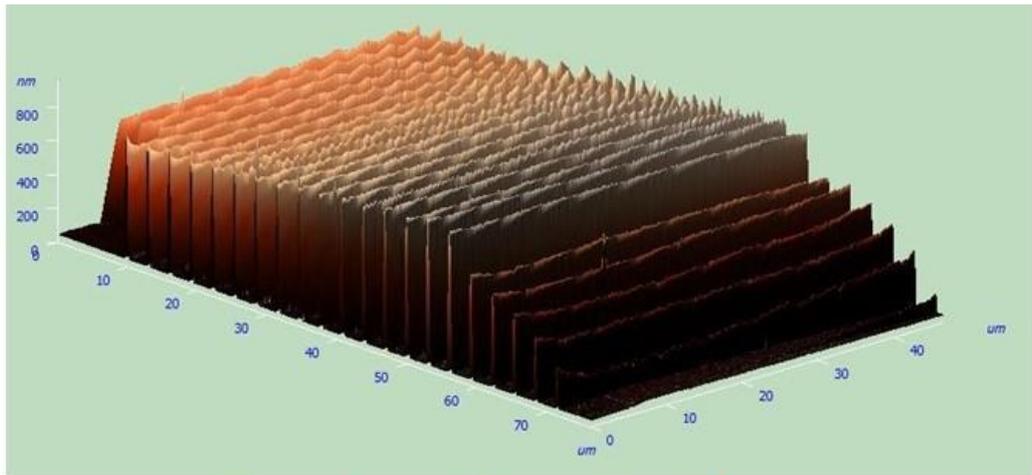
В качестве светочувствительных композиций на основе акриловых мономеров и метакрилатсодержащих фотоинициаторов для DLW-фотолитографии были рассмотрены светочувствительные композиции на основе олигомера PETA и фотоинициатора 4-Met-C5 ((((1E,1'E)-(2-oxocyclopentane-1,3-diylidene) bis(methanylylidene))bis(4,1-phenylene)) bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl) tetrakis(2-methylacrylate)). Концентрация фотоинициатора в фотокомпозиции варьировалась от 0.1 до 5 % wt(массовой доли). Фоточувствительные композиции, у которых массовая доля 4-Met-C5 превосходила 2%, обладали слабой стабильностью. У данных композиций наблюдалось образование осадка по прошествии месяца с даты изготовления композиции. Для фоточувствительных композиций с массовой долей 4-Met-C5 менее 2% была исследована зависимость пороговой мощности от концентрации на установке Nanoscribe Photonics Professional с высокоапертурным объективом Zeiss PlanApo x63 NA 1.4. При понижении концентрации 4-Met-C5 наблюдался экспоненциальный рост пороговой

средней мощности фемтосекундного излучения. Рабочей концентрацией 4-Met-C5 в фоточувствительной композиции для исследования свойств метакрилатсодержащих фотокомпозиций выбрана концентрация 1% wt. Для данной композиции пороговая средняя мощность фемтосекундного излучения составляет 1,5 мВт.

Был проведен экспериментальный подбор параметров двухфотонной фотополимеризации для фоточувствительной композиции с рабочей концентрацией 4-Met-C5. Так, было исследовано влияние параметров литографии (линейная скорость литографии и средняя мощность лазерного излучения) на полувысоту объемного элемента литографии. В ходе проводимых экспериментов проводилась DLW-фотолитография линейных элементов с разными параметрами литографии. Линейные элементы были разбиты на несколько групп. Внутри группы линейных элементов DLW-фотолитография проводилась с постоянной средней мощностью фемтосекундного излучения. Каждый элемент внутри группы был создан с разной скоростью литографии. Скорость литографии менялась от 1мкм/с до

500 мкм/с. Полувысота элементов измерялась методами АСМ (

А)



Б)

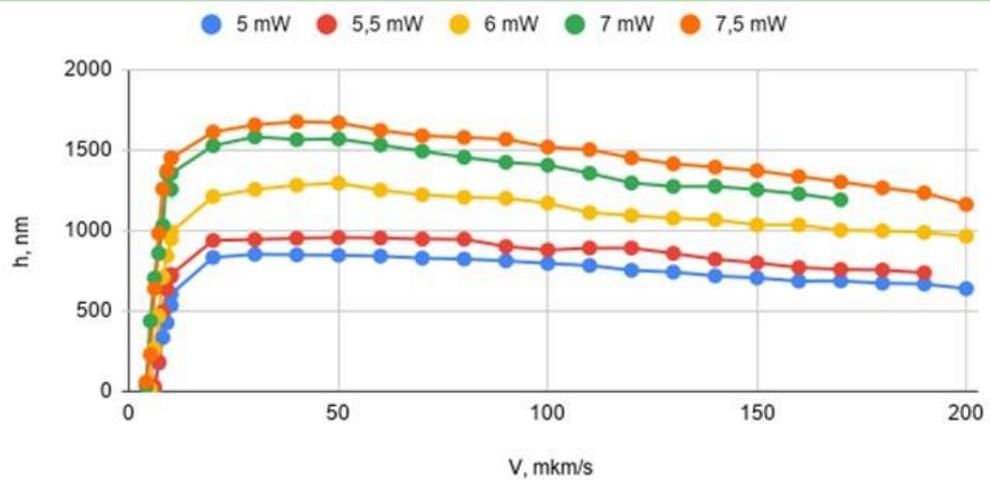


Рисунок 34). Для определения полувысоты линии данные АСМ измерений усреднялись вдоль линии.

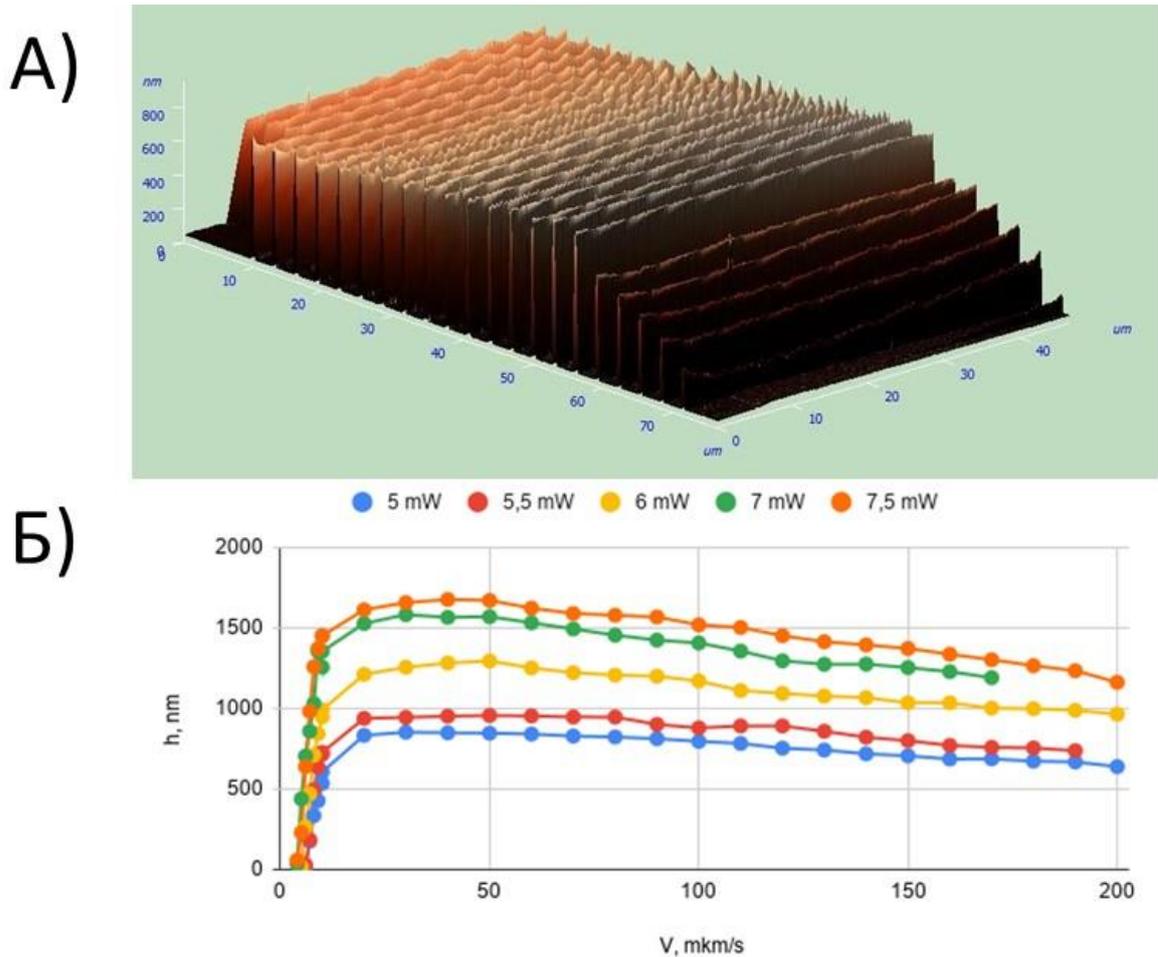


Рисунок 34. А) АСМ изображение массива линий с варьированием скорости линейных элементов. Б) График зависимости полувысоты от скорости линейной литографии.

При линейной скорости литографии, превышающей 50 мкм/с, наблюдается монотонное уменьшение полувысоты объемного элемента с ростом линейной скорости литографии. Зависимость полувысоты объемного элемента литографии от параметров DLW-фотолитографии удобнее исследовать, используя величину $D_2 \propto \frac{NA^3 P^2}{\lambda^3 v} \propto \frac{P^2}{\delta_{Abbe}^3 v}$ из формулы (2. 10) раздела 2.1 (Рисунок 35). Построенная экспериментальная зависимость полувысоты объемного элемента литографии от величины D_2 имеет монотонный характер при рассмотрении линейных скоростей более 50 мкм/с и может быть аппроксимирована кривой, построенной по формуле, полученной с помощью формулы (2. 13) раздела 2.1:

$$h(D_2) = \frac{1}{2} * AR_2 * C * \delta_{Abbe} \sqrt{\frac{1 - \sqrt{\left(\frac{D_2}{D_{th}}\right)^{\frac{2}{3}} - 1}}{2 - \sqrt{2^{\frac{2}{3}} - 1}}} - h_0 \quad (3.3)$$

, где h – измеренная высота объемного элемента, h_0 - величина углубления фокуса относительно границы подложки, C – постоянная величина $C = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{2}} \approx 0.75$, λ – несущая длина волны фемтосекундного излучения, AR_2 - рассчитанное по формуле (2. 14) соотношение аксиального размера объемного элемента к латеральному, $\delta_{Abbe} = \frac{1,22*\lambda}{2NA} = 340nm$ - дифракционный предел Аббе, v – скорость движения перетяжки фемтосекундного лазерного излучения относительно подложки. Параметрами, определяемыми форму аппроксимирующей кривой, являются пороговая доза излучения и величина углубления фокуса относительно границы подложки. При значениях параметров $D_{th} = 0,016 \text{ мДж}^2 / \text{мкм}^4 * c$ и $h_0 = 500\text{нм}$ среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от теоретической аппроксимации не превосходит 250нм. Так, оба этих параметра зависят от свойств светочувствительной композиции: показателя преломления, сечения реакции двухфотонной фотополимеризации.

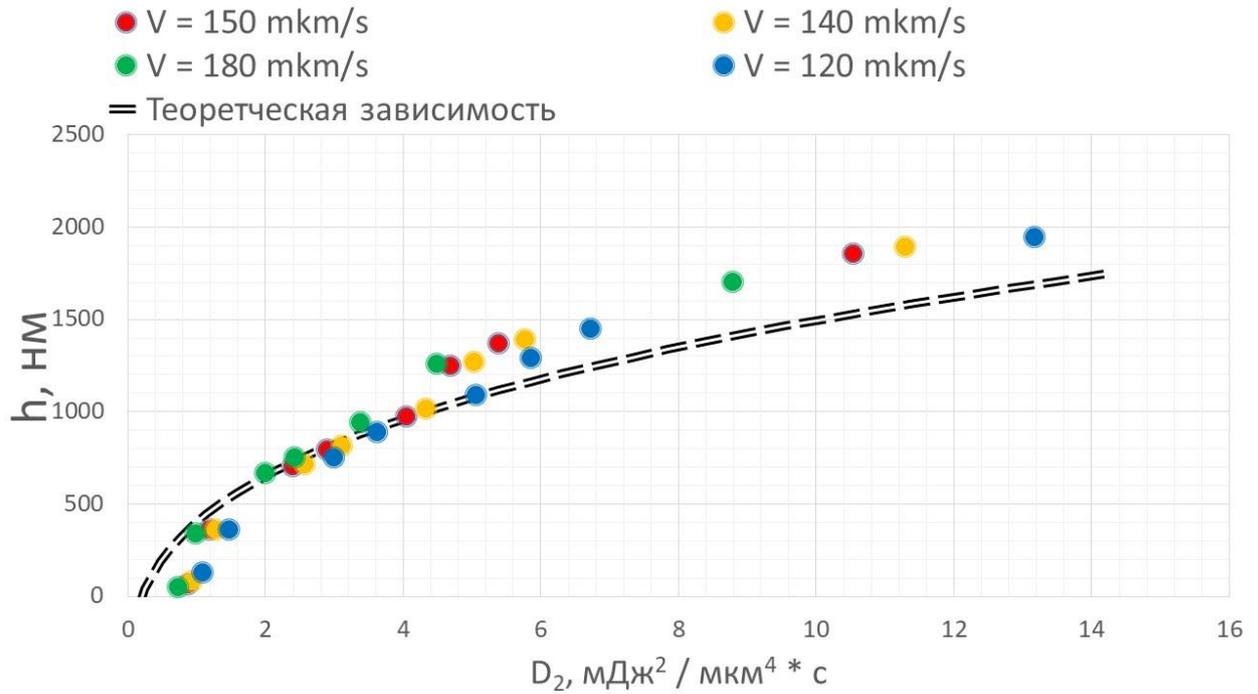


Рисунок 35. зависимость полувысоты объемного элемента литографии от величины D_2 .

При меньших скоростях литографии сказываются эффекты, связанные с деградацией фотоинициатора. Так при деградации фотоинициатора локально уменьшается концентрация фотоинициатора, что сказывается на повышении пороговой дозы реакции двухфотонной фотополимеризации. Для данной области литографии необходимо создание более сложной модели, учитывающей механизмы деградации фотоинициатора.

Из фоточувствительной композиции на основе фотоинициатора 4-Met-C5 методом DLW-фотолитографии были созданы 3D-микроструктуры. Так для исследования объемного элемента были созданы структуры типа «поленница» (Рисунок 36). Данные структуры обладали механической устойчивостью. Так для «поленниц», созданных в процессе DLW-фотолитографии со значениями параметров литографии 8,8 мВт для средней мощности фемтосекундного лазерного излучения (без учета коэффициента пропускания для объектива) и 100 мкм/с для линейной скорости литографии были методом электронной микроскопии измерены размеры объемного элемента литографии.

Аксиальный размер объемного элемента принимал значение 1075 нм, а латеральный - 310 нм.

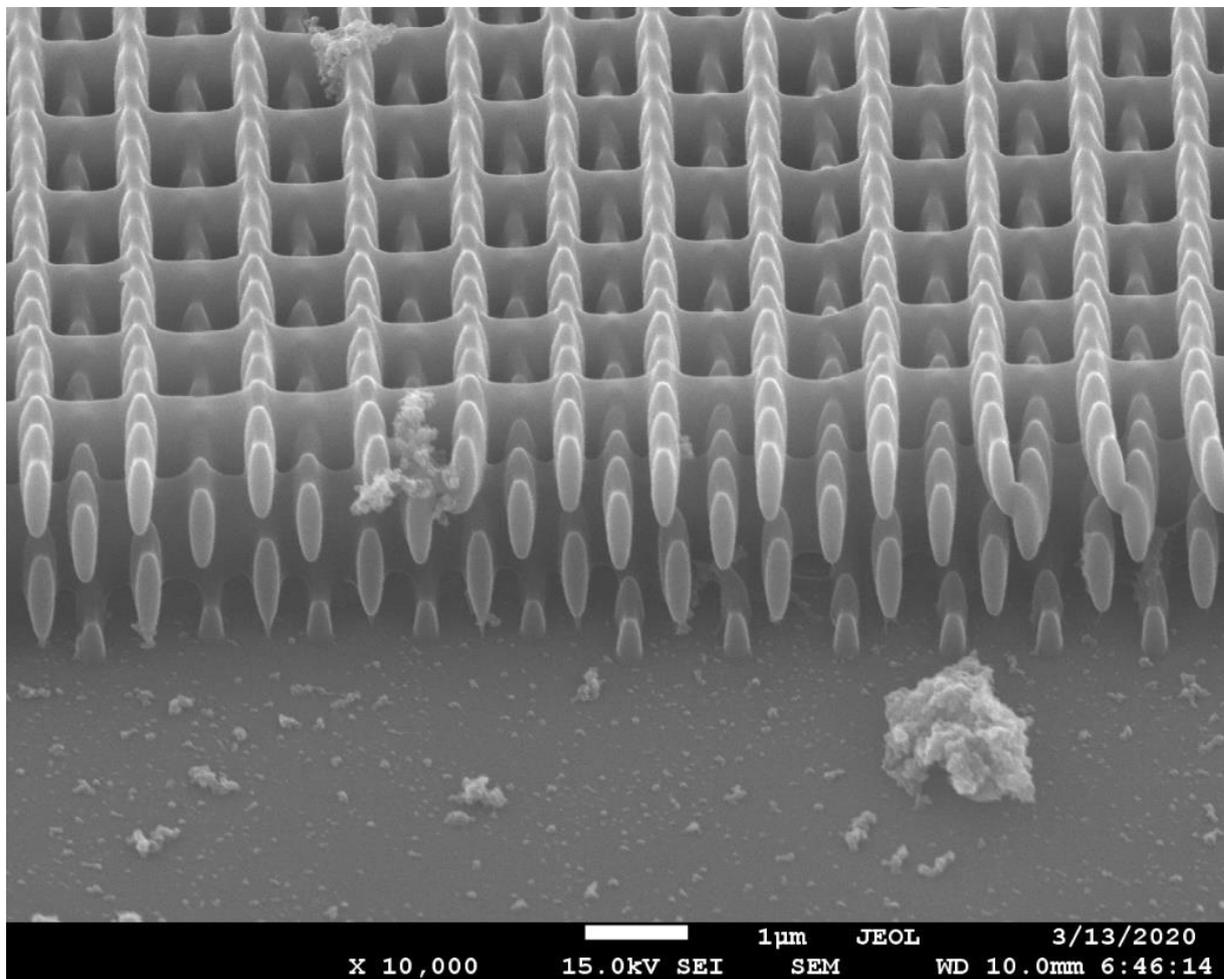
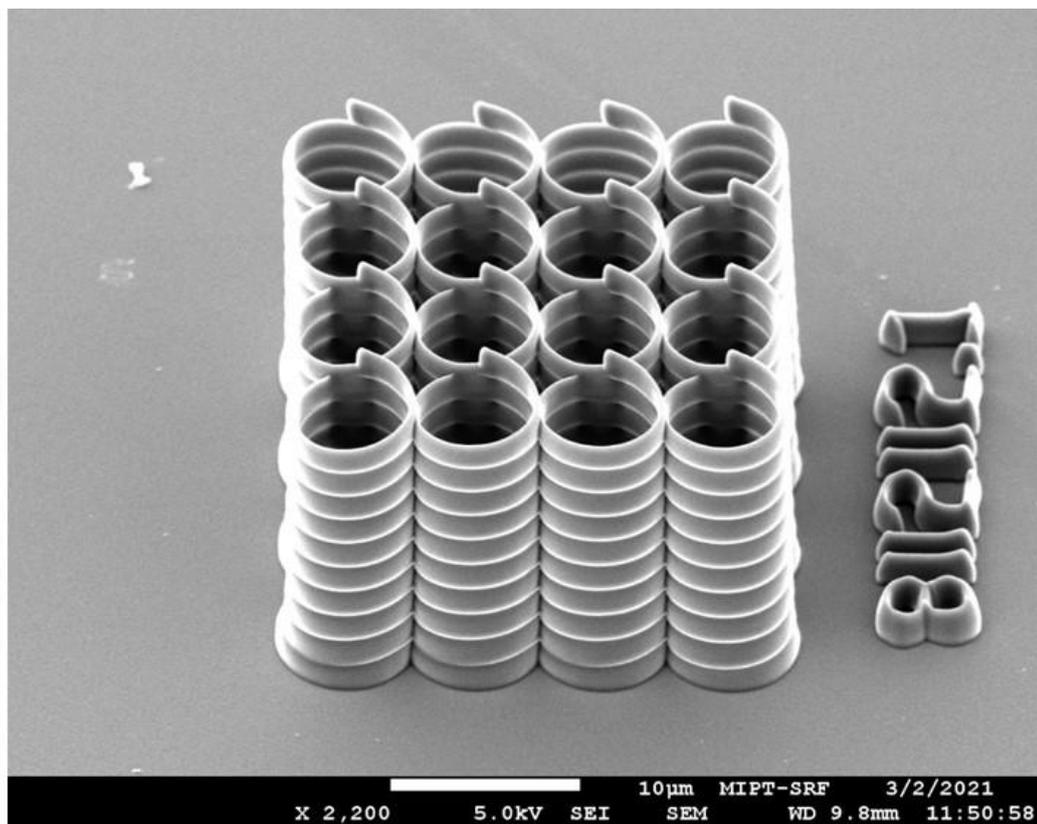


Рисунок 36. Изображение структуры типа «поленица», полученное с помощью РЭМ.

С подобными параметрами литографии была проведена DLW-фотолитография 3D-микроструктур сложной геометрии. Структуры обладали достаточной механической стабильностью и были исследованы с помощью РЭМ (Рисунок 37).

А)



Б)

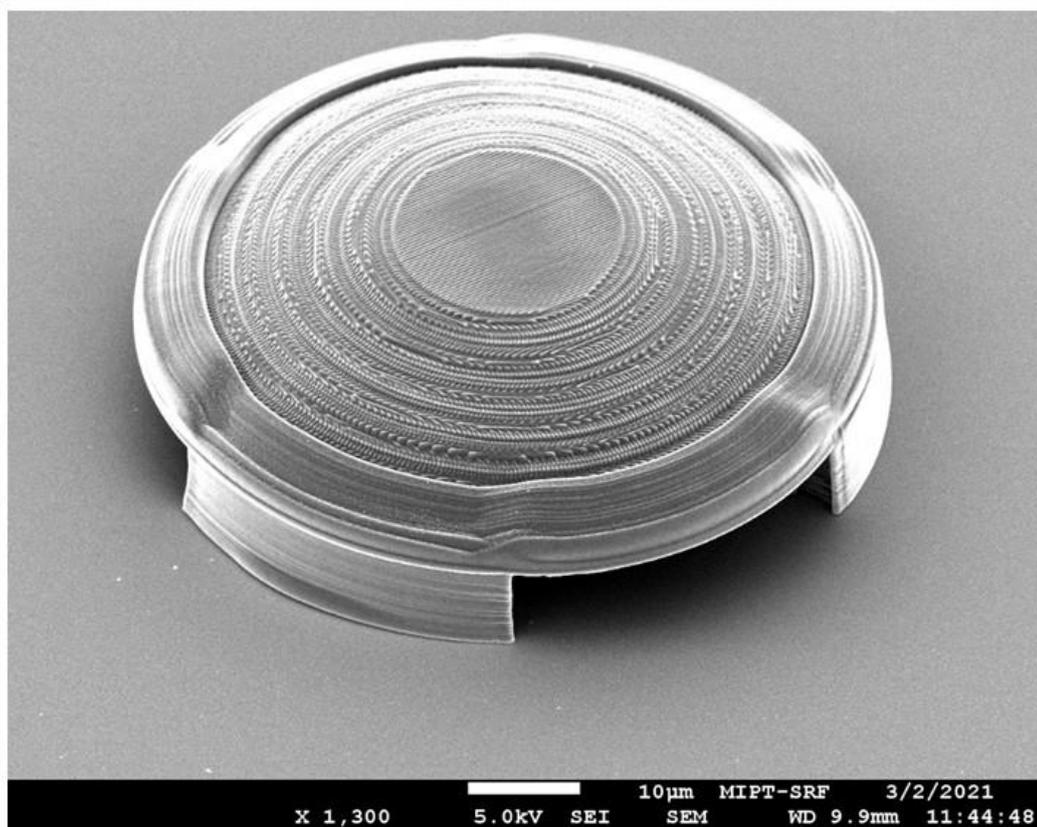


Рисунок 37. Изображения 3D-структур сложной геометрии, полученные с помощью РЭМ. Масштабная метка имеет размер 10 мкм. А) Массив 3D-структур типа «Спирали». Б) Каркасная структура для создания микрообъективов.

В процессе исследований данной светочувствительной композиции был выявлен другой неучтенный механизм формирования полимеризованных областей. Так, в процессе последовательной DLW-фотолитографии с линейной скоростью литографии 170 мкм/с и мощностью фемтосекундного лазерного излучения, на порядок превышающей пороговое значение мощности на данной скорости, двух линий на расстоянии не превышающем 1 мкм (что примерно в два раза больше латеральных размеров объемного элемента), пространство между двумя линиями заполняется сетью полимерных линий (Рисунок 38). Стоит отметить, что данный эффект для фоточувствительной композиции на основе акрилатного мономера с фотоинициатором 4-Met-C5 выражен существенно сильнее, чем для композиции с фотоинициатором DETC. Эффект образования полимерных сетей был теоретически связан с диффузией свободных радикалов молекул мономера и связанных с ними молекул фотоинициатора в объеме светочувствительной композиции. Свободные радикалы, образованные при экспонировании фотокомпозиции фемтосекундным лазерным излучением в областях, где их концентрации недостаточно для образования полимерных цепей, остаются вблизи полимеризованного объема. Так, между двумя линиями (расстояние между которыми при DLW-фотолитографии по порядку величины не существенно превышает дифракционный предел Аббе) образуются полимерные сети, образованные случайной сшивкой свободных радикалов. Механизм образования таких полимерных сетей подобен перколяции и может быть описан с помощью перколяционной теории. Эффект образования полимерных сетей по данному «перколяционному» механизму, возможно использовать для литографии объемных элементов с размерами менее 100 нм. Стратегия управляемого формирования «перколяционных» полимерных линий основана на динамике диффузии свободных радикалов. За счет пондеромоторных сил и контролируемой генерации свободных радикалов при литографии в около пороговом режиме возможна реализация

управляемого формирования перколяционных линий.

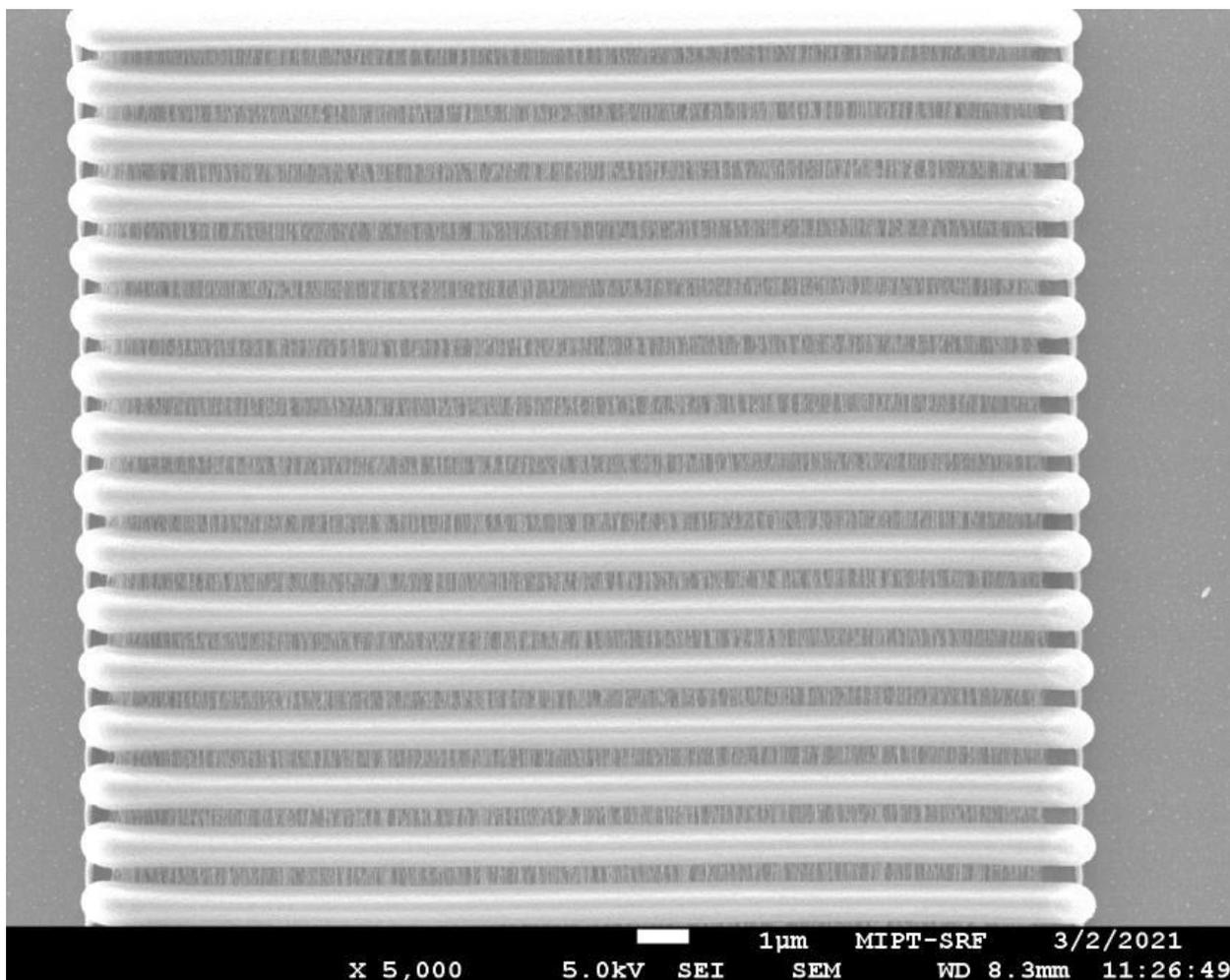


Рисунок 38. Изображение полимерной сети, образованной по перколяционному механизму, полученное методом РЭМ.

Стратегия управляемого формирования перколяционных линий с целью получения наименьшего размера линейного элемента была применена для фоточувствительной композиции на основе фотоинициатора 4-Met-C5 и мономера РЕТА. Для экспериментов по применению стратегии управления формированием перколяционных линий были созданы структуры со специальной геометрией (Рисунок 39). Структуры состояли из: 1) массива линий (горизонтальные на Рисунок 39 со значениями периода между линиями, равными 1мкм, 2мкм, 4мкм, 8мкм и 16мкм, и выступанием над уровнем подложки подложки 0,8мкм и 1,2мкм (мощность лазерного излучения при

создании линии \sim в 2 раза больше порогового значения мощности, скорость литографии ~ 170 мкм/с); 2) массива линий (вертикальные на Рисунок 39) с фиксированным расстоянием между линиями (2 мкм) и высотой над уровнем подложки 0 мкм, 0,2 мкм, 0,4 мкм, 0,5 мкм, скорость литографии, которых принимала значение 170 мкм/с, а мощность варьировалась вблизи порогового значения. При литографии сначала реализовывалась DLW- фотолитография массива линий 1) (горизонтальный на рисунках), а затем – 2) (вертикальный на рисунках). Последовательность литографии линий в эксперименте имеет значение, так как свободные радикалы, оставшиеся вблизи линий 1) после полимеризации, влияют на процесс литографии линий 2).

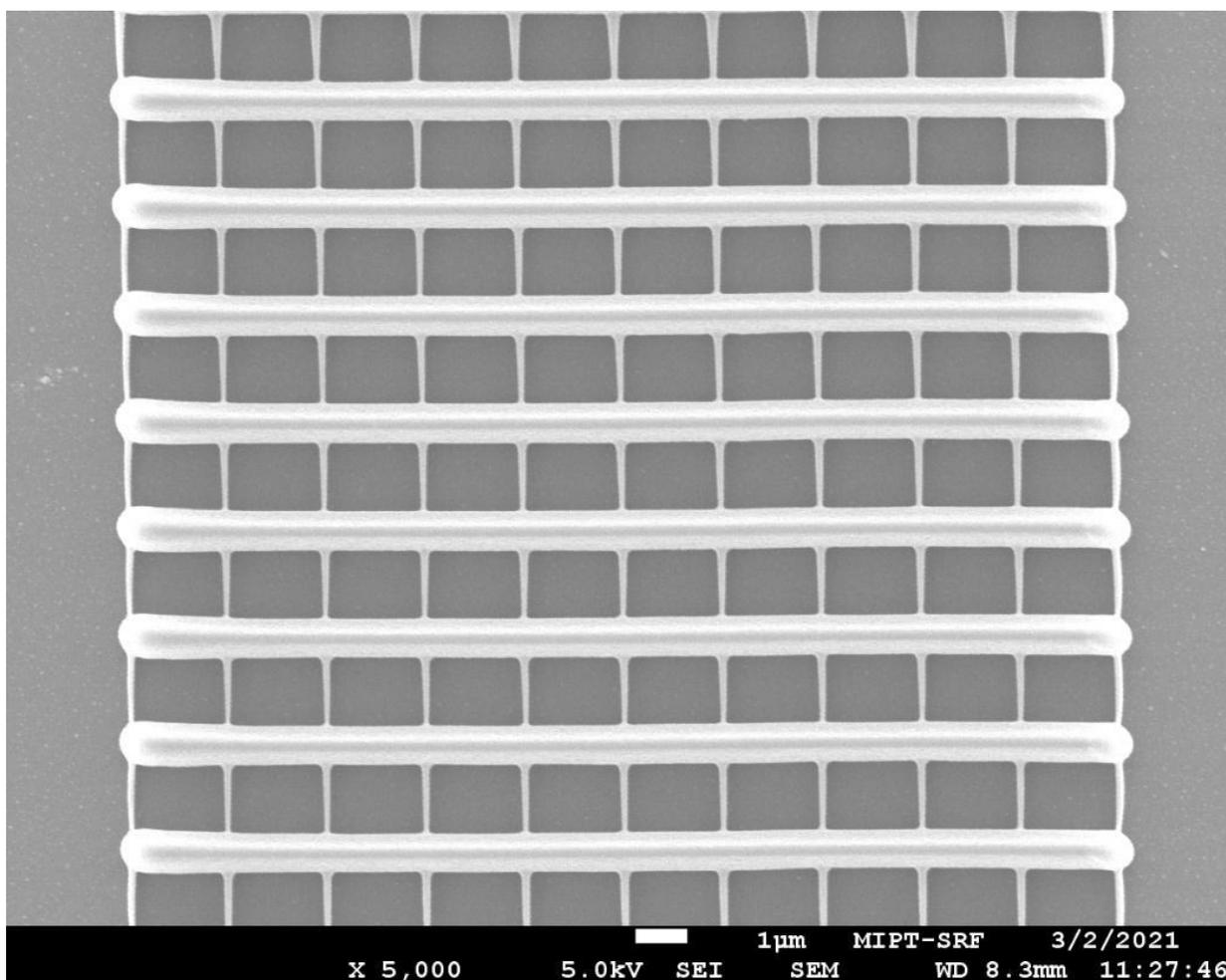


Рисунок 39. Изображение структуры с перколяционными линиями, полученное методом РЭМ.

В результате данного эксперимента были получены тонкие линейные элементы с размерами менее 300нм. Одной из особенностей полученных линий является асимметричная форма. Данный тип формы обусловлен несколькими факторами. Нижнему уширению соответствует область с повышенной концентрацией свободных радикалов мономера и пониженной концентрацией кислорода. По мере удаления от линии массива 1) концентрация свободных радикалов уменьшается, а концентрация кислорода достигает среднего значения в композиции, в результате чего линия утоньшается. При этом новые радикалы, создаваемые лазерным излучением, захватываются в эту область. Равновесное состояние между генерируемыми радикалами и лазерным излучением достигается только на определенном расстоянии от линии. Результатом особенности такого поведения является наличие утоньшения около начала линии (которое тоньше равновесной толщины линии). При приближении к линии массива 1) все равновесные радикалы захватываются свободными радикалами около линии и, как следствие, для создаваемой линии появляется сильное утолщение.

Для получаемых линий наблюдается высокая повторяемость результатов. Среди созданных линий были получены линейные элементы с размерами менее $\lambda/10$, где λ – длина волны лазерного излучения, инициирующего процесс двухфотонной полимеризации. Так, наилучшая полученная линия имела толщину на равновесном участке 77нм, а в наиболее узком месте толщина достигала значения 45нм (Рисунок 40). Литография линейного элемента проводилась с мощностью лазера возбуждения реакции фотополимеризации 1мВт в зазоре 2мкм.

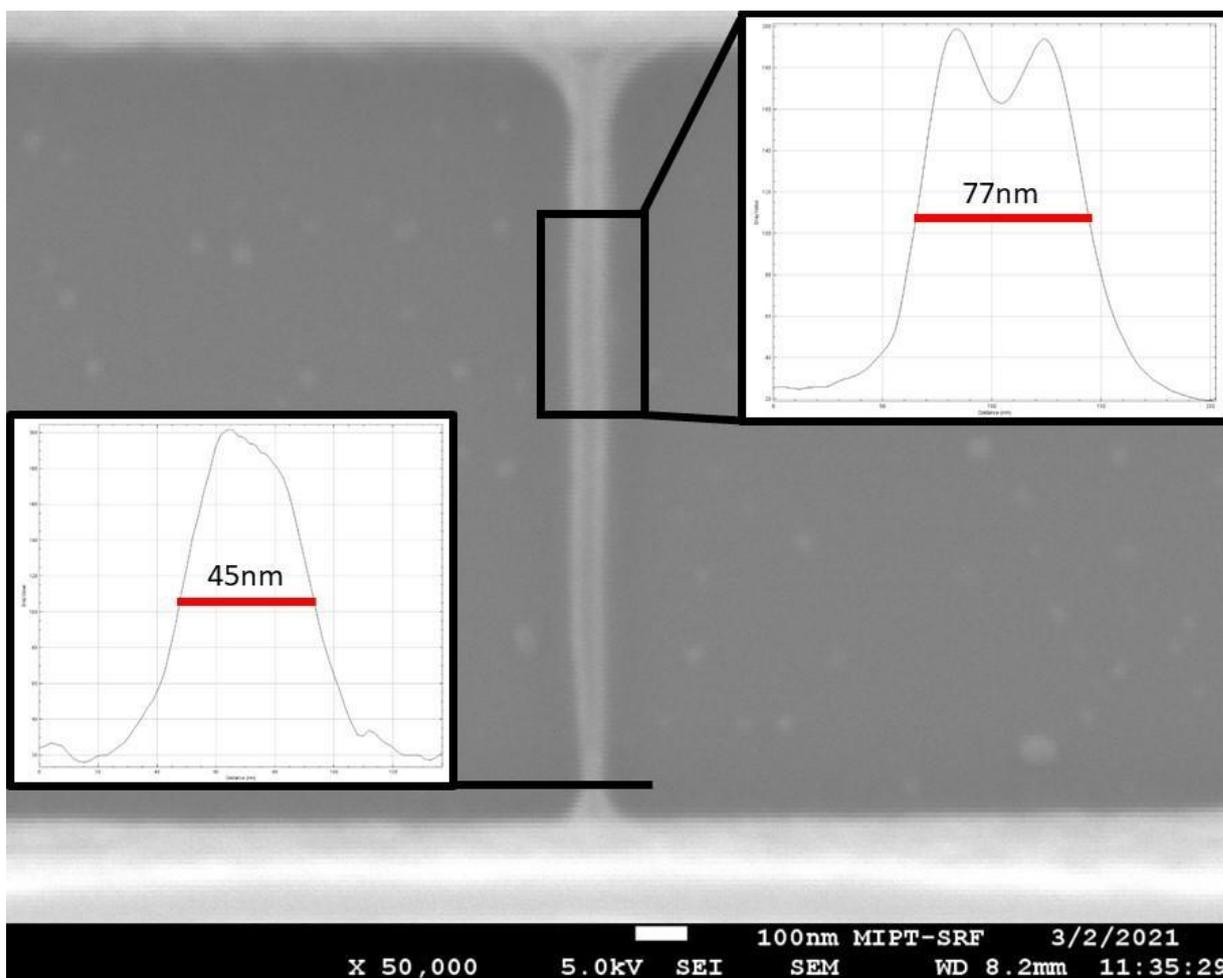


Рисунок 40. Изображение перколяционной линии с наименьшим размером, полученное методом РЭМ. На вставках представлены профили интенсивности рассеяния электронов для выделенной области.

Размер линейного элемента, получаемый в процессе DLW-фотолитографии с использованием новых имидазолсодержащих и (мет)акрилатсодержащих фотокомпозиций, достигает значений менее $\lambda/17$ (45нм при использовании излучения 780нм) благодаря механизму управляемого формирования перколяционных линий.

Глава 4. Свойства фотонных структур, полученных методом DLW-STED-фотолитографии

4.1. V-образные плазмонные наномантенны

Одним из возможных способов создания эффективных детекторов излучения среднего ИК-диапазона, работающих при температуре окружающей среды, является совмещение коллоидных квантовых точек [40] с оптическими металлическими наномантеннами, которые за последнее время нашли широкое применение в качестве сенсоров [41], в солнечной энергетике [42] и нелинейной оптике [43]. Интерес в исследовании данной концепции детекторов связан со способностью наномантенн локализовать в своей близи усиленное за счет плазмонных эффектов электромагнитное поле [44, 45, 46, 47]. Так, совмещение чувствительных в среднем ИК диапазоне квантовых точек с золотыми нанородами позволило увеличить чувствительность детектирования системы на несколько порядков [48]. Также было показано, что при согласовании области поглощения коллоидных квантовых точек с плазмонными структурами [49, 50]; существенно увеличивается поглощение в тонких пленках коллоидных квантовых точек из-за эффекта поверхностно усиленного инфракрасного поглощения [11].

Исследование оптических свойств плазмонных наномантенн важно для достижения эффекта SEIRA (Surface Enhanced Infra Red Absorption, поверхностно-усиленное ИК-поглощение) [51] и создания эффективных ИК-детекторов [52] для диапазона 3-6 мкм.

Для исследований были созданы шаблоны V-образных плазмонных наномантенн методами STED-стереолитографии и электронно лучевой литографии, а также проведена lift-off (взрывная) металлизация созданных шаблонов (Рисунок 41). Преимуществом данной формы наномантенн является наличие двух невзаимодействующих плазмонных мод, связанных с двумя взаимно ортогональными поляризациями падающего излучения. Положения

данных плазмонных резонансов, возбуждаемых разной ориентацией линейной поляризации падающего электромагнитного излучения, определяется геометрией (длиной плеч и углом раствора) наномантенн. Для изготовленных структур были выбраны следующие параметры: длина плеч - 0,7мкм; угол раствора - 50° , ширина плеча - 0,2мкм.

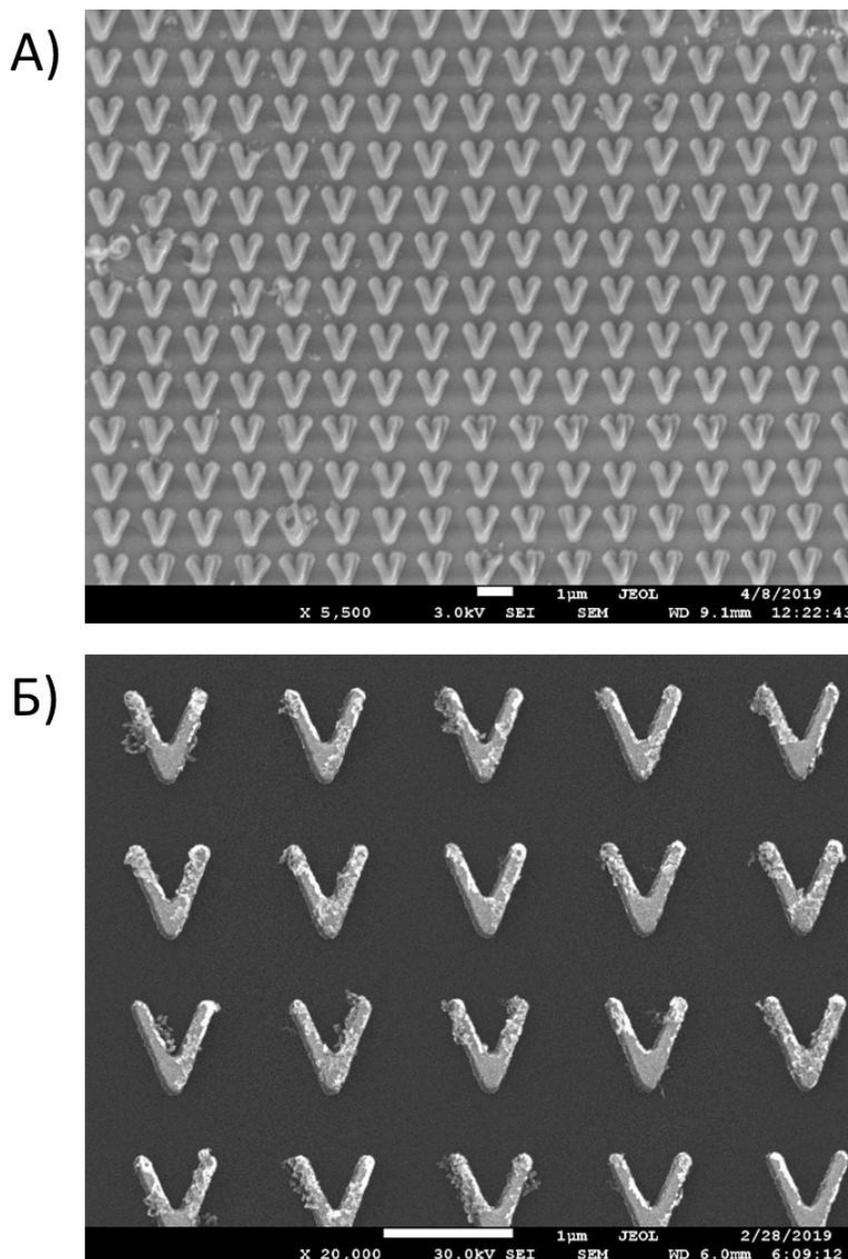


Рисунок 41. Изображения, полученные с помощью РЭМ. А) Фрагмент шаблона для металлизации массива V-образных структур, полученного методом DLW-STED-фотолитографии. Б) Фрагмент массива плазмонных V-образных структур.

Абсолютные величины коэффициентов пропускания и отражения были измерены и на их основе рассчитан коэффициент поглощения массивов V-образных структур, расположенных на подложке из монокристаллического кремния, в диапазоне частот от 500 до 8000 см^{-1} (1.5 – 20 мкм) для двух ортогональных линейных поляризаций вектора \mathbf{E} электромагнитной волны, ориентированного вдоль и перпендикулярно направлению зазора между плазмонными структурами (Рисунок 42). Также экспериментальные исследования спектральных свойств были проведены для массивов плазмонных «встречных» V-образных структур с различными величинами зазоров: 20 нм, 100 нм и 1.5 мкм (V-shape). В спектральных зависимостях наблюдалось проявление линейного дихроизма для массива V-образных структур. Данное свойство проявлялось в виде меняющегося волнового числа пика поглощения в спектрах отражения и провала в спектрах пропускания в зависимости от поляризации падающей волны. Так, при поляризации падающего излучения вдоль оси симметрии плазмонной нанополоски данный резонансный плазмонный пик принимал значение волнового числа 2299 см^{-1} и обладал добротностью $Q=6.2$. Для поляризации падающего излучения поперек оси симметрии плазмонной нанополоски резонансный плазмонный пик принимал значение волнового числа 1680 см^{-1} и обладал добротностью $Q=5.8$ (Рисунок 42). Для вертикальной поляризации вектора напряженности электрического поля (поляризация падающего излучения вдоль оси симметрии плазмонной нанополоски) наблюдалась зависимость положения пика от величины зазора между структурами. Для антенн на расстоянии 1.5 мкм (2299 см^{-1} , $Q=6.2$). Для антенн с зазором 100 нм (2299 см^{-1} , $Q=4.2$). Для антенн с зазором 20 нм наблюдалось два пика (2720 см^{-1} , $Q=4.2$) и (950 см^{-1} , $Q=2.4$). Эта особенность в спектрах появляется в результате плазмонного резонанса в нанополосках, интенсивность и частотное положение которого сильно зависит как от геометрических параметров единичных структур, так и от расстояния между структурами и их периодичности, когда локально усиленные электромагнитные поля в ближней волновой зоне отдельных

структур начинают взаимодействовать и приводить к коллективным эффектам. Поскольку, горячие точки находятся именно в местах зазора, эффекты коллективного взаимодействия проявляются при уменьшении расстояния между структурами. Для двух дизайнов структур – регулярного массива V-образных структур (V-shape - красная кривая) и встречных V-образных структур с расстояниями между вершинами сопряженных V-структур около 100 нм (зеленая кривая) – положения плазмонных резонансов совпадают как для поляризации вдоль зазора, так и для поляризации, перпендикулярной зазору, из чего можно сделать вывод об отсутствии взаимодействия между локальными полями. Взаимодействие между структурами становится существенным при расстоянии в 20 нм (синяя кривая), когда в ИК-спектрах для вертикальной ориентации напряженности электрического поля линейно-поляризованного падающего ИК-излучения появляются две особенности – резонанс на независимых антеннах и более низкочастотный коллективный отклик. Подобные спектральные особенности могут указывать на реализацию режима сильной связи для взаимодействующих структур (20 нм и менее) при освещении линейно поляризованным ИК-излучением с направлением поляризации вдоль зазора. При этом для массива 20 нм никаких дополнительных особенностей по сравнению с невзаимодействующими структурами (V-shape) для горизонтальной ориентации E не наблюдается.

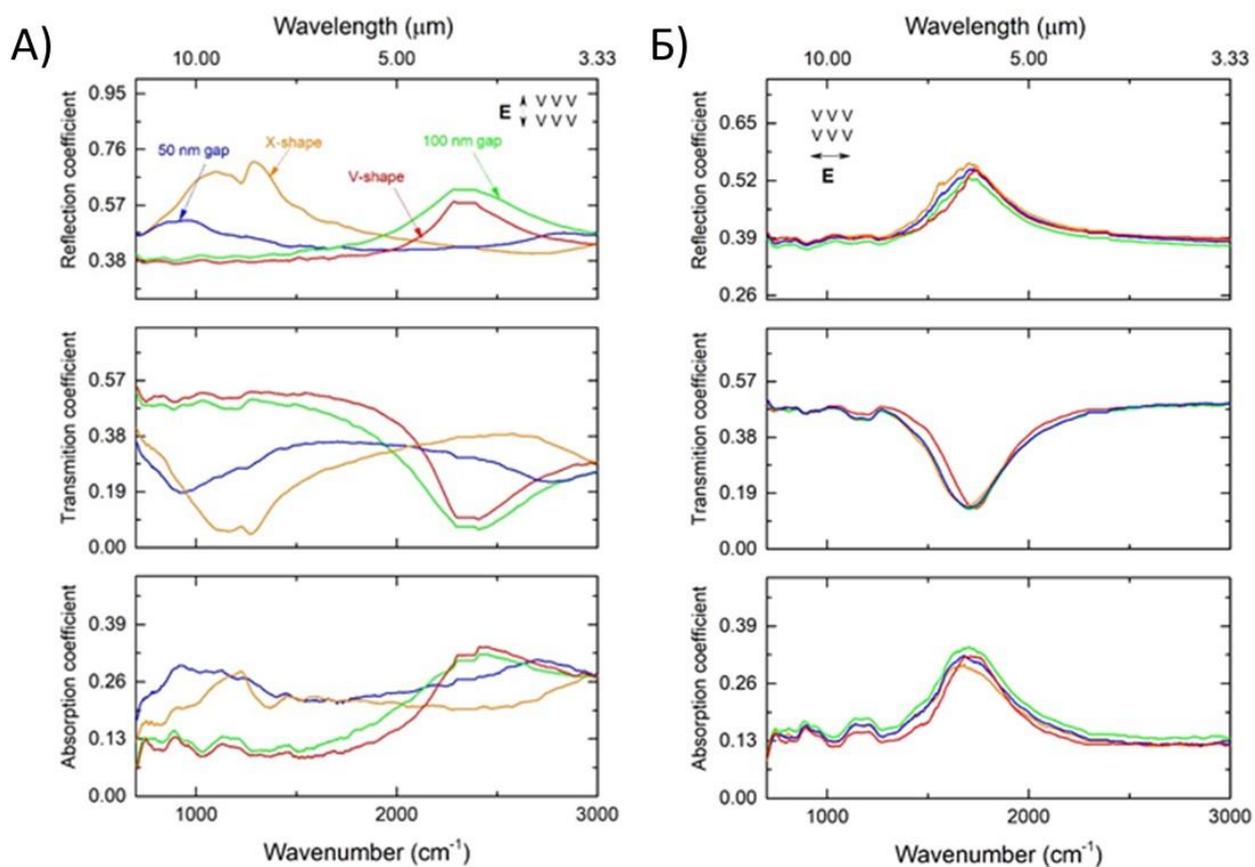


Рисунок 42. Поляризации-разрешенные спектры ИК-отражения, пропускания и поглощения массивов V-образных структур с направлением поляризации падающего излучения А) вдоль зазора и Б) перпендикулярно зазору.

На основе анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что смена характера взаимодействия с режима сильной связи к режиму слабой связи происходит на масштабах от 20 нм до 100 нм, что находится в соответствии с расчетами для плазмонных димеров.

В работе проведены экспериментальные исследования поляризации-разрешенных спектров ИК-пропускания, ИК-отражения и ИК-поглощения массивов золотых V-образных структур при различных периодах структур. Для формирования локальной области усиленного электромагнитного поля в субволновых нанозазорах также использовались массивы, в которых элементарная ячейка состояла из двух V-образных структур, обращенных друг к другу «острыми» углами с зазорами (20 нм, 100 нм). На данном классе

структур были проведены исследования эффекта поверхностно усиленного ИК поглощения для тонкого слоя аналита. Создание тестового аналитического слоя (20 нм) для исследования эффекта SEIRA на плазмонных структурах осуществлялось с помощью метода термического вакуумного напыления. Контроль толщины аналитических слоев вещества осуществлялся с помощью АСМ-микроскопии.

На спектральных зависимостях низкодобротным резонансам отвечают возбуждения поверхностных плазмонов. Спектральным провалам (1477 см^{-1} , 1503 см^{-1} , 1583 см^{-1} , 1606 см^{-1}) на фоне плазмонных пиков соответствуют частоты, на которых проявляется эффект SEIRA (Рисунок 43). Усиление взаимодействия между слоем аналита и ИК-излучения достигается за счет резонанса Фано между низкодобротным возбуждением поверхностного плазмона и высокодобротным поглощением молекул слоя аналита. В результате данного типа резонанса происходит перераспределение поглощенной энергии излучения между плазмоном и молекулярными колебаниями.

Пользуясь линейным дихроизмом структуры можно контролировать эффективность эффекта SEIRA в частотном диапазоне, определяемом плазмонными резонансами.

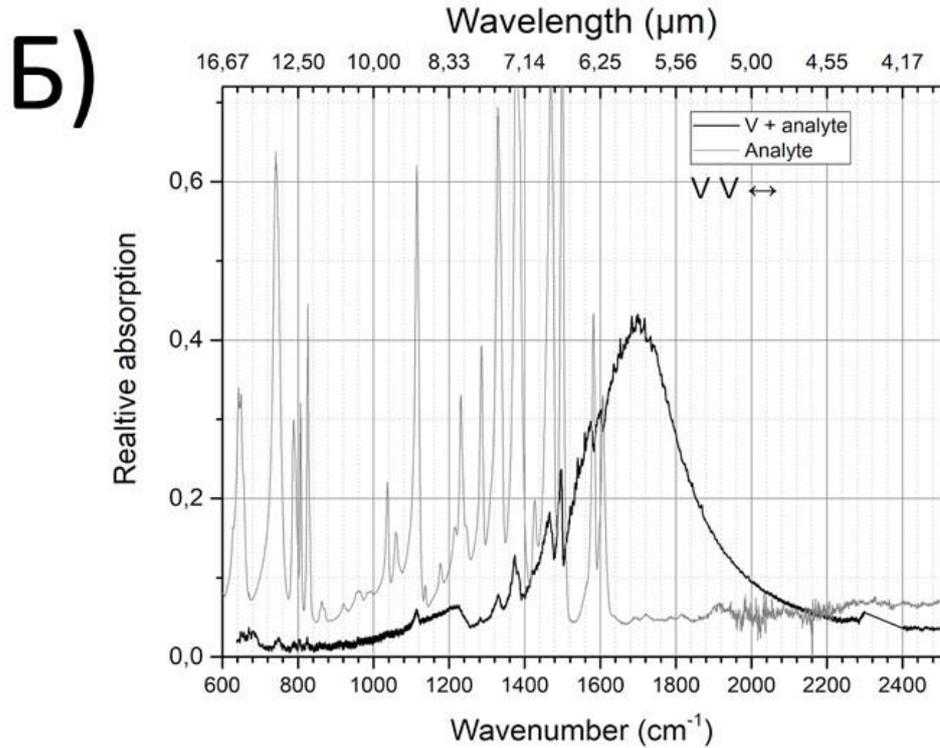
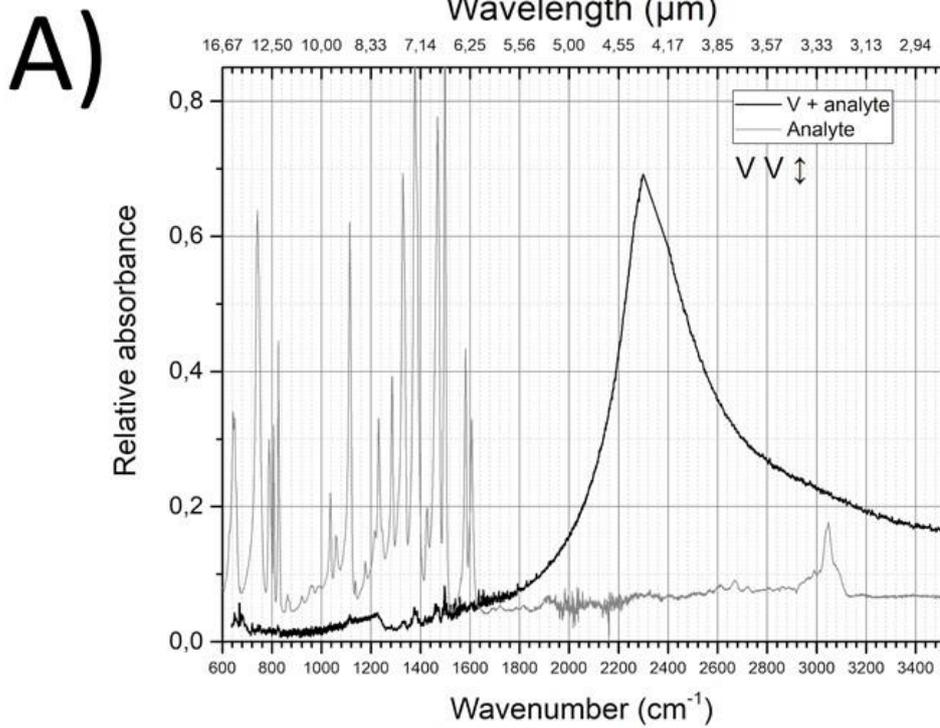


Рисунок 43. Поляризационно-разрешенные спектры ИК-поглощения массивов V-образных структур с нанесенным слоем аналита. Направление поляризации падающего излучения А) вдоль оси симметрии плазмонной наноплазмонной и Б) перпендикулярно.

Продemonстрирован эффект по­верхностно усиленного инфра­красного поглощения (SEIRA – Surface Enhanced InfraRed Absorption) для тонкого аналитического слоя (от 5 нм до 100нм), нанесенного на созданные плазмонно-фотонные структуры. Провалы в спектрах поглощения на частотах 1477см^{-1} , 1503см^{-1} , 1583см^{-1} , 1606см^{-1} обусловлены эффектом Фано при взаимодействии молекулярных колебаний и плазмонного резонанса в золотых наноантеннах. Продemonстрирована возможность управления эффективностью взаимодействия молекулярных колебаний (1477см^{-1} , 1503см^{-1} , 1583см^{-1} , 1606см^{-1}) и плазмонного резонанса в металлических наноантеннах за счет поворота плоскости поляризации падающего электромагнитного излучения ИК-диапазона.

4.2. Микролинзы для видимого диапазона

Благодаря современным технологиям в настоящее время стало возможным создавать трехмерные структуры микро- и наномасштабов, что значительно расширило возможности исследований в различных областях науки. В частности, бурное развитие получило производство элементов микрооптики - появилась возможность миниатюризации фотонных схем и улучшения разрешения оптических приборов. Например, была продемонстрирована эффективность применения микросфер для преодоления дифракционного предела в микроскопии [53]. Одними из таких элементов являются микролинзы, применяемые при создании устройств источника света [54], формирования высококачественных изображений [55], оптических межсоединений [56]. В настоящий момент существует несколько основных способов изготовления микролинз: электрические [57, 58], механические [59], химические [60] и оптические, использующие в основе метода лазерные технологии [61, 62, 63]. Использование DLW-STED-фотолитографии для создания микролинз позволяет контролировать геометрию структур с высокой субмикронной точностью как в латеральной, так и аксиальной плоскости, а возможность использования высокопрозрачного фоторезиста делает его одним из наиболее востребованных при производстве различных оптических микросистем. Широкому спектру применений микролинз и другой полимерной микрооптики, изготовленной методом DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии, способствовала возможность создания структуры данным методом на произвольных поверхностях – в частности, непосредственно на торце оптического волокна [64].

Для эффективного сбора излучения в световод была предложена и осуществлена система на основе сферических микролинз, согласованных с микроконнектором (микрофиксатором) оптоволокна (Рисунок 44). Особенностью предложенной системы является высокая точность совмещения фокуса линзы и сердцевины оптоволокна. Точность совмещения

обеспечивается благодаря использованию единого процесса DLW-фотолитографии для создания напротив друг друга по разные стороны от покровного стекла микроконнектора и микролинзы.

Была промоделирована система сбора излучения в световод с использованием программного обеспечения Zemax для определения оптимальных параметров микролинз. Кроме варьируемого радиуса кривизны линз в модели задавались показатели преломления всех элементов. Для линз использовались данные о показателе преломления (показатель преломления принимает значение 1,514) и дисперсии (Число Аббэ принимает значение 44,92) полимеризованного резиста для DLW-фотолитографии Nanoscribe IP-L [65]. В качестве подложки было рассмотрено стекло BK-7 с толщиной 170 мкм (показатель преломления – 1,52). Для волновода были выбраны типичные параметры одномодового волокна (сердцевина диаметром 8 мкм и показателем преломления – 1,522 и оболочка диаметром 125 мкм и показателем преломления – 1,518), что соответствует апертуре волокна $NA = \frac{n_{\text{core}} - n_{\text{cladding}}}{n_0} = 0,11$ в воздушной среде ($n_0 = 1$) и $NA = 0,11$ в исследуемой конфигурации ($n_0 = 1,52$).

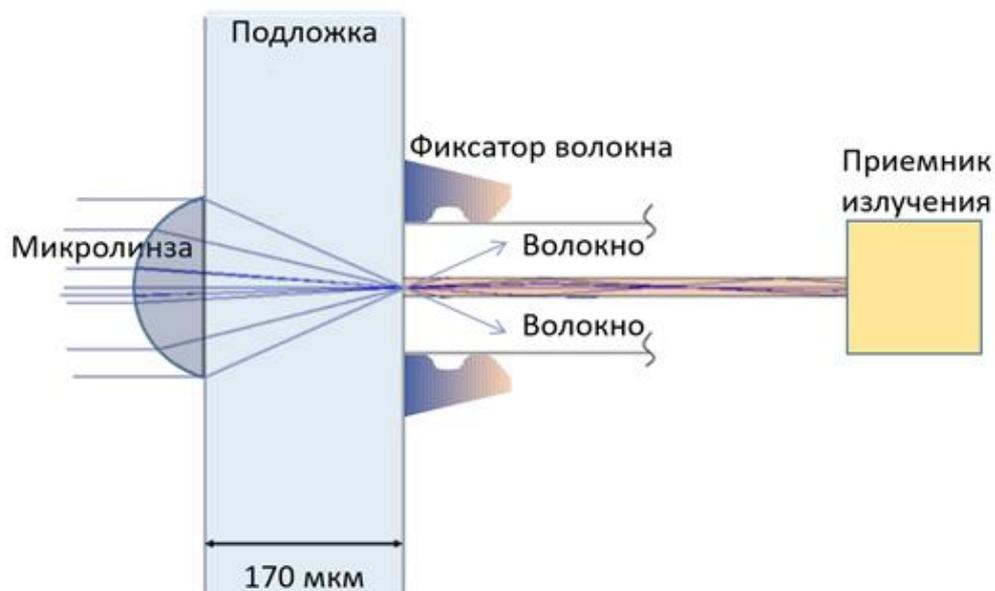


Рисунок 44. Система сбора излучения в световод на основе сферических микролинз, согласованных с микроконнектором оптоволоконна.

Для исследования свойств данной системы было смоделировано 6 сферических микролинз с радиусом (R) от 50 до 100 мкм, которые фокусировали падающее излучение на второй плоскости подложки. Поскольку синус апертурного угла в пространстве изображений для построенных линзы варьируется от 0,05 (для $R = 50$ мкм) до 0,59 (для $R = 100$ мкм) и в большинстве случаев превышает апертуру волокна (0,07), а также имеет место отражение от поверхностей границ раздела сред, часть падающего на линзы излучения не доходит до сердцевины волокна. Таким образом, для изучения эффективности сбора излучения для каждой из 6 получившихся схем было посчитано количество излучения, дошедшего до соединённого с оптоволоконном приемника излучения, как доля от падающего на линзу (Таблица 1).

Таблица 1. Геометрические параметры линз и данные о эффективности сбора излучения

Радиус кривизны линзы R , мкм	Доля излучения, дошедшего до приемника, %	Апертура линзы, мкм	Высота линзы, мкм
50	90,0	20,0	1,0
60	40,0	40,0	3,4
70	7,9	107,2	25,0
80	5,9	138,0	39,5
90	4,6	178,0	74,0
100	4,2	200,0	100,0

Доля излучения, дошедшего до, соединённого с оптоволоконном, приемника излучения, уменьшается с увеличением радиуса линзы. Однако для систем с эффективностью сбора излучения, близкой к 100%, необходима линза с высотой около 1 мкм. Однако при изготовлении линз с аксиальными

размерами порядка высоты объемного элемента методом DLW-фотографии, возникают осложнения связанные с получением поверхности структуры хорошего качества и малой шероховатостью. Таким образом, для изготовления и дальнейшего исследования были подобраны параметры микролинз (радиус кривизны 60мкм и толщина линзы 3.4мкм), позволяющие собрать в оптоволокне около 40% падающего на линзу излучения. Данный размер линз позволяет проводить исследование методом АСМ, что существенно увеличило возможности морфологической характеристики и контроля качества линзы.

Изготовление структур методом DLW-фотографии осуществлялось на установке «Nanoscribe Photonics Professional», в качестве материала для литографии использовался коммерчески доступный негативный фоторезист IP-L. Дизайн и моделирование поэтапного рисования структур осуществлялись в программном пакете DeScribe. Для оптимизации времени изготовления и улучшения оптических свойств микролинз было подготовлено и осуществлено 3 алгоритма фотографии (Рисунок 45):

I) Разбиение линзы по «слоям» вдоль вертикальной оси с расстоянием между слоями 0,1мкм и сплошным экспонированием слоя. Характерное время изготовления линзы по алгоритму занимало 1 час.

II) Выделение у линзы внутренней части и оболочки. Внутренняя часть разбивалась по «слоям» вдоль вертикальной оси с расстоянием между слоями 0,6мкм и сплошным экспонированием слоя, а оболочка экспонировалась по спиральной траектории от подложки в объем. Характерное время изготовления линзы по алгоритму занимало 12 минут.

III) Выделение у линзы внутренней части и оболочки. Внутренняя часть разбивалась по «слоям» вдоль вертикальной оси с расстоянием между слоями 0,6мкм и сплошным экспонированием слоя, а оболочка экспонировалась по дугам, проходящим через оптическую ось линзы. Характерное время изготовления линзы по алгоритму занимало 20 минут.

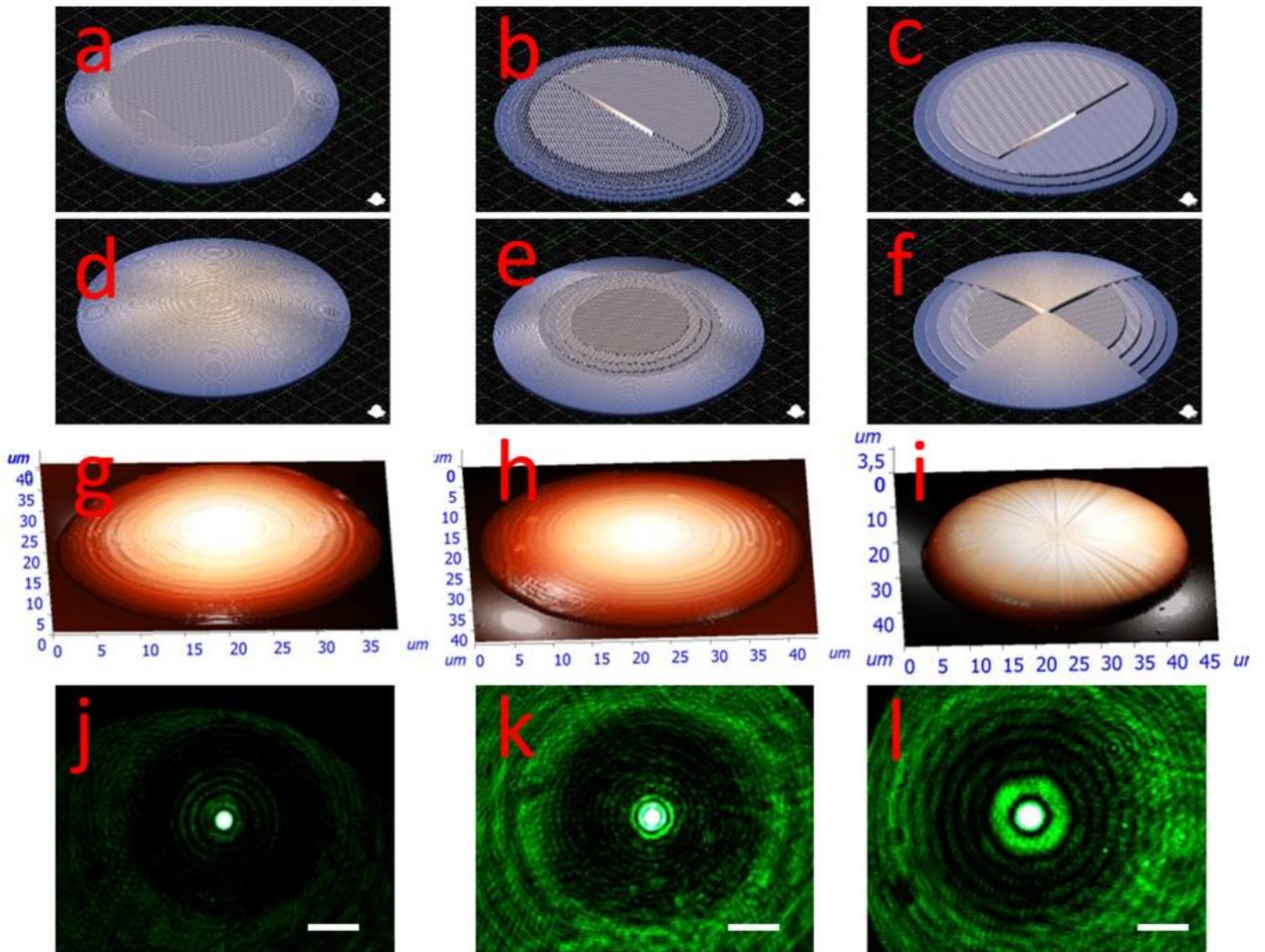


Рисунок 45. (a – f) Модели, иллюстрирующие алгоритм литографии, полученные в программном пакете DeScribe: a и d для алгоритма I); b и e для алгоритма II); c и f для алгоритма III). (g - i) Изображения, полученные с помощью АСМ: g – линза, созданная по алгоритму I); h – линза, созданная по алгоритму II); i – линза, созданная по алгоритму III). (j - l) Изображения фокального пятна, полученные с помощью стэнд на основе оптического микроскопа: j – для линзы, созданной по алгоритму I); k – для линзы, созданной по алгоритму II); l – для линзы, созданной по алгоритму III).

Морфология созданных линз была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (Solver Pro M, NT-MDT) в полуконтактной методике измерений (Рисунок 45). Для всех исследованных линз измеренная апертура принимала значение 41 ± 1 мкм, а высота - $3,3 \pm 0,3$ мкм. Для проверки соответствия радиуса кривизны были взяты данные по распределению высот

для центрального сечения линзы и проведена аппроксимация точек окружностью. Так, для линз, созданных по алгоритмам I) и II), было получено, что значения аппроксимации совпадают с заданными в пределах погрешности ($R_{\text{аппр}}=59\pm 1$ мкм, $R_{\text{теор}}=60$ мкм, что позволяет сделать выводы о высокой степени соответствия геометрии изготовленных линз и исходной модели.

Для исследования фокусного расстояния и качества фокусировки изготовленных линз был собран стенд на основе оптического микроскопа и полупроводникового лазера с длиной волны излучения 532 нм. Для всех линз место фокусировки излучения совпадало с поверхностью подложки, что свидетельствует о получении линз необходимого фокусного расстояния с высокой точностью ($F_{\text{теор}} = 170$ мкм, $F_{\text{эксп}} = 170 \pm 4$ мкм). Для изображений фокальных пятен, полученных с помощью собранного стенда, была проведена математическая обработка. Распределение интенсивности полученных изображений для линз, изготовленных по алгоритмам I) и II), с высокой точностью аппроксимировалось Гауссовым профилем распределения интенсивности ($\text{Adj. R-Square} > 0,99$) с диаметром пятна на полуширине 1.5 мкм. Для линз, изготовленных по алгоритму III), профиль интенсивности имел на полуширине диаметр пятна 3 мкм и дополнительные максимумы интенсивности.

На основе анализа изображений фокальных пятен и АСМ измерений был сделан вывод о том, что алгоритмы I) и II) позволяют достичь сопоставимого результата при изготовлении микролинз, однако в дальнейшем для литографии был использован алгоритм II) из-за большей скорости создания микролинз. Характерные форма линзы и форма фокального пятна представлены на Рисунок 46.

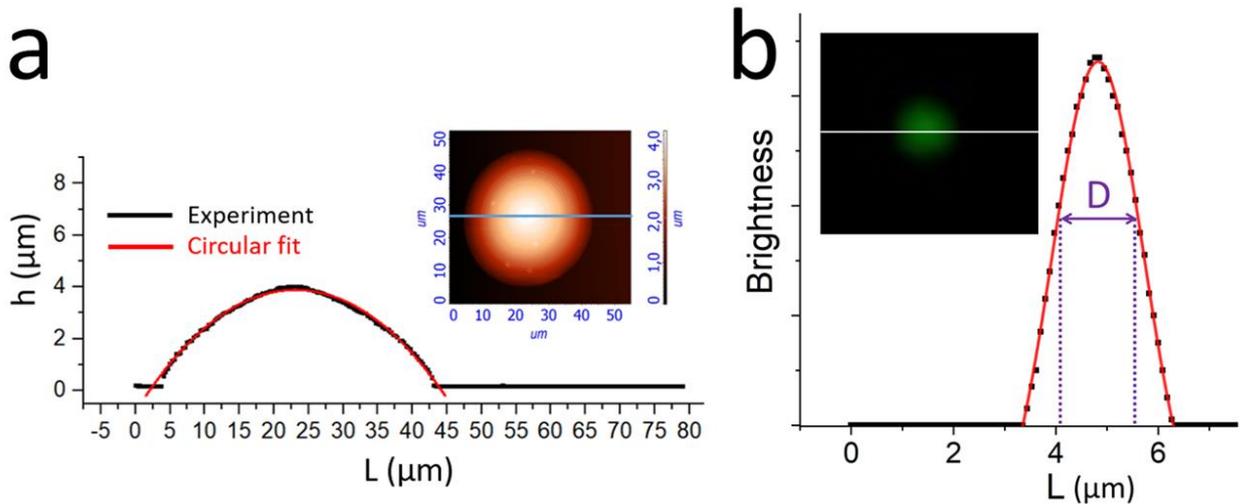


Рисунок 46. а) Профиль сечения линзы, полученный с помощью АСМ. На вставке изображение линзы, полученное с помощью АСМ. б) Профиль фокального пятна, полученный с помощью стенда на основе оптического микроскопа. На вставке изображение фокального пятна, полученное с помощью стенда на основе оптического микроскопа.

Для микроконнектора оптоволокна был выбран пилонный дизайн, основой которого являются три вытянутых пилона высотой 80 мкм, расположенные симметрично относительно центра линзы под углом 120° (Рисунок 47 а,б) и образующие на покровном стекле окружность под волокно диаметром 125 мкм. При введении волокна в подобный коннектор сердечник сначала захватывается стыковочным конусом и затем закрепляется у оснований пилонов. Дизайн разрабатывался таким образом, чтобы минимизировать люфты волокна после его закрепления. Микроконнектор был изготовлен с помощью «Nanoscribe Photonics Professional», в качестве материала для литографии использовался коммерчески доступный негативный фоторезист IP-Dip. Изготовленные микроконнекторы были изучены на электронном микроскопе (Рисунок 47в). Посередине конструкции была сделана метка для дальнейшего определения точности согласования микроконнектора и микролинзы на другой стороне покровного стекла.

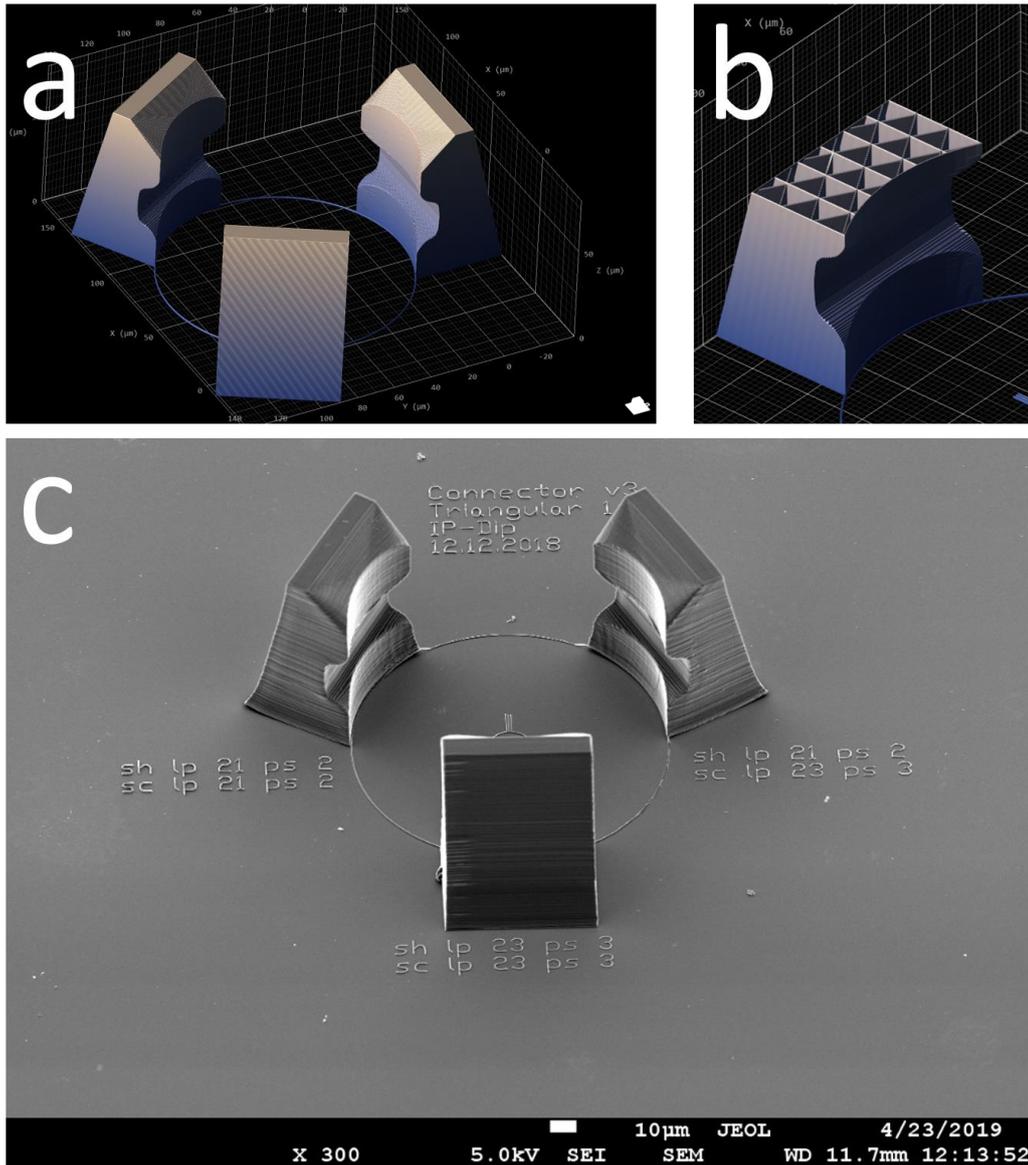


Рисунок 47. Микроконектор. а) и б) Модель для литографии, полученная в программном пакете DeScribe. с) Изображение структуры, полученное с помощью РЭМ.

Для обеспечения эффективного сбора излучения в системе из микролинзы и микроконектера необходимо было точное совмещение пятна фокусировки линзы и сердцевины волокна (диаметром 8 мкм). Такое совмещение было реализовано благодаря созданию микроконектера и микролинзы с подобранными параметрами литографии были в едином процессе печати 3D-структур. Сначала производилась литография

микролинзы с помощью резиста IP-L на противоположной от объектива, имерсированного в резист IP-Dip, поверхности покровного стекла. Затем создавался микроконнектор с помощью резиста IP-Dip на поверхности покровного стекла со стороны объектива. С помощью стенда, созданного для исследования фокусировки линз, было показано, что расстояние между фокальным пятном, образованным при фокусировке лазерного излучения микролинзой и центром микрофиксатора оптоволокна, не превышало 1 мкм (Рисунок 48). Данное исследование демонстрирует высокую точность попадания сфокусированного линзой излучения непосредственно в место нахождения сердцевины волокна.

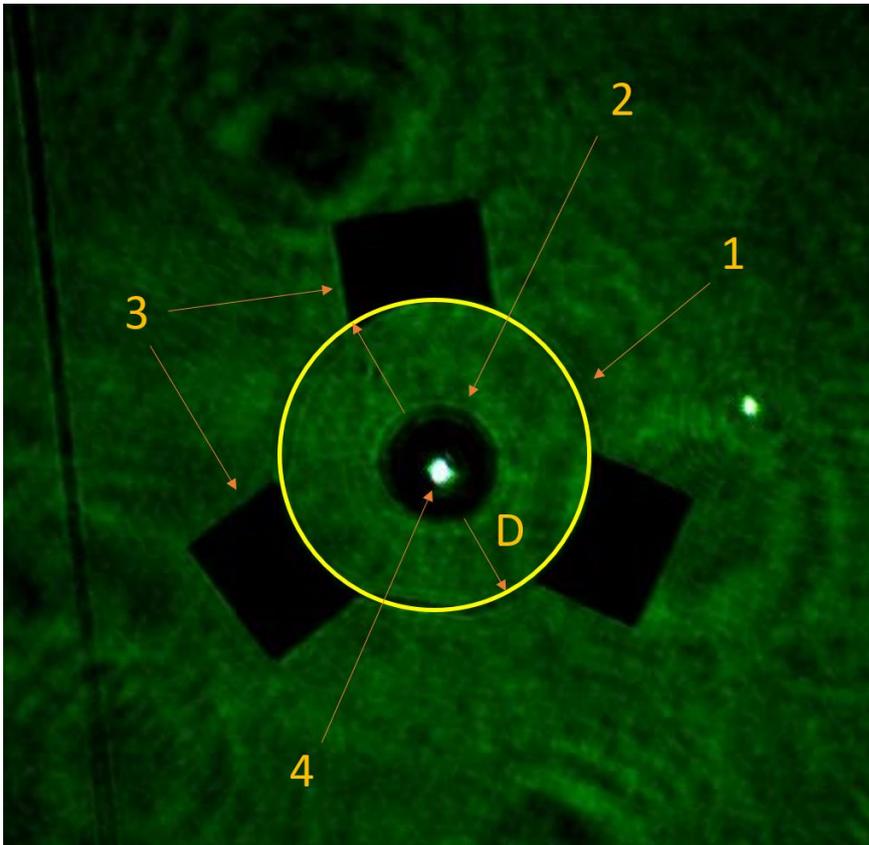


Рисунок 48. Изображение в оптическом микроскопе совмещенных линзы и коннектора ($D = 125$ мкм). 1 – Место расположения «cladding» волокна. 2 – Микролинза (на другой поверхности покровного стекла). 3 – Микроконнектор для волокна. 4 – Сфокусированное микролинзой лазерное излучение 532 нм в центре волокна, диаметр пятна фокусировки совпадает с «core» ($d_0 = 8$ мкм).

Созданы асферические линзы для рентгена. Форма асферической линзы специально подобрана для компенсации сферических aberrаций. Алгоритм DLW-фотолитографии создан в программе DeScribe. Параметры структуры, количество слоев, расстояние между линейными элементами, мощность излучения двухфотонной полимеризации и скорость перемещения позиционера оптимизированы для получения наиболее гладких поверхностей.

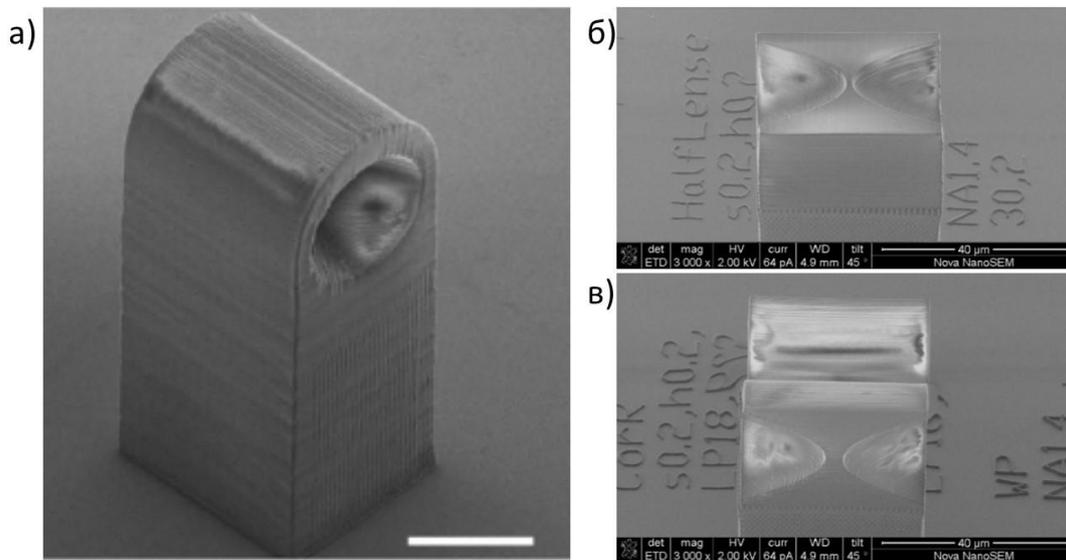


Рисунок 49. а) РЭМ изображение асферических линз для рентгена.

б) РЭМ изображение структур для изучения горизонтального среза асферических линз для рентгена.

в) РЭМ изображение структур для изучения среза асферических линз для рентгена.

Применение микроконнектора и согласованной с оптоволоконном микролинзы с радиусом кривизны 60 мкм (относительная ошибка не более 2%), созданных единый процессом печати 3D структур методом DLW, дает возможность ввода излучения в оптоволоконно. Микролинзы, созданные методом DLW-фотолитографии, имеют оптическое качество поверхности и способны фокусировать излучение как видимого, так и рентгеновского диапазона.

4.3. «Фотонные межсоединения» (PWB)

Наиболее популярной платформой для создания фотонных устройств является технология «кремний-на-изоляторе» (КНИ) [66, 67, 68]. Однако одним из недостатков кремния является его относительно малая запрещенная зона (1,1 эВ). Как следствие, он прозрачен только для света с длинами волн более 1,1 мкм. Одним из материалов, позволяющим создавать фотонные устройства для применения в широком спектральном диапазоне, является нитрид кремния [69, 70, 71, 72]. Нитрид кремния полностью совместим с технологией КМОП (комплементарная структура «металл-оксид-полупроводник»), прост в обработке и дает возможность изготавливать фотонные устройства с низкими потерями. Нитрид кремния обладает прекрасным сочетанием важных свойств. Он почти такой же легкий как карбид кремния (SiC), но в то же время его микроструктура обеспечивает отличную термостойкость. Показатель преломления нитрида кремния (Si₃N₄) на длине волны 1,55 мкм, который широко используется в телекоммуникациях, равен 1,98.

Таким образом, этот материал можно использовать в качестве фотонного волновода, тогда как воздух и оксид кремния можно использовать в качестве граничных материалов. В то же время для многих приложений фотоники возникают проблемы из-за планарной природы традиционной электронно-лучевой (электронно-лучевой) литографии, а конструкция компонентов, полученных этим методом, по существу ограничивается двумерной геометрией на поверхности кристалла. Одним из подходов, позволяющих обойти это ограничение, является сочетание планарных структур Si₃N₄ на поверхности SiO₂ с трехмерными полимерными оптическими компонентами (такими как трехмерные «фотонные межсоединения» (PWB)), изготовленными методом DLW-фотолитографии. Следует отметить, что применение DLW-STED-фотолитографии позволяет достичь улучшения шероховатости поверхности «фотонных межсоединений»

из-за уменьшения размера объемного элемента.

Нитрид кремния прекрасно совместим с методом DLW-фотолитографии. При необходимости можно использовать дополнительный потенциал 3D-дизайна, не отказываясь от устоявшейся технологии изготовления КМОП. Уже было продемонстрировано, что PWB, изготовленные методом DLW, могут использоваться в качестве оптического канала связи между чипами, где PWB служат в качестве широкополосных соединений с низкими потерями [73]. Таким образом, идея создания гибридных систем, сочетающих стандартные планарные чипы и трехмерные полимерные волноводы, является многообещающей и обеспечивает значительно расширенную оптическую функциональность, которую невозможно получить в двухмерной геометрии [7].

Трехмерные полимерные волноводы для телекоммуникационной длины волны были созданы методом DLW-STED-фотолитографии в зазоре между планарными волноводами на заранее подготовленном кремниевом фотонном интегральном чипе. Планарные волноводы из Si_3N_4 обладали высотой волновода 0,5 мкм и шириной волновода 1 мкм. В местах сочленения с полимерным 3D волноводом планарный волновод сужался до ширины 5 нм. Для реализации трехмерных полимерных «фотонных межсоединений», соединяющих два планарных волновода, был разработан дизайн структур. Данный дизайн был основан на поднятии межсоединения над плоскостью PIC по формуле Гаусса и сохранении прямоугольного поперечного сечения $3 \times 4 \text{ мкм}^2$ вдоль межсоединения. Подбор геометрических параметров «фотонного межсоединения» был осуществлен с учетом ее порогового значения кривизны, определяемого физическими требованиями к распространению излучения с длиной волны 1,55 мкм в PIC. Также для уменьшения потерь в межсоединении была проведена оптимизация верхней части межсоединения. Так, при замене верхней части участком с постоянным радиусом кривизны удалось достичь уменьшения максимального радиуса кривизны для создаваемых межсоединений.

Был разработан алгоритм фотолитографии с целью оптимизации времени изготовления межсоединений, влияющих на геометрию создаваемых структур из-за низкой вязкости фоторезиста. Наиболее успешный алгоритм заключался в параллельном создании внешней поверхности межсоединения, начиная с частей межсоединения, соединенных с планарными волноводами. DLW-STED-фотолитография для создания спроектированных межсоединений проводилась с подобранными оптимальными параметрами. Так, для механически устойчивых «фотонных межсоединений» с наиболее точным повторением дизайна линейная скорость литографии принимала значение 170 мкм/с, а средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения принимала значение 9мВт. После DLW-фотолитографии и удаления неполимеризованного резиста проводилось дополнительное экспонирование чипа излучением ртутной лампы в качестве источника интенсивного УФ-излучения (освещённость вблизи структуры принимала значение 15 Вт/м²) в течение 20 минут для отверждения остатков жидкого фоторезиста внутри межсоединения.

Морфология созданных структур была исследована методами АСМ и РЭМ (Рисунок 50). Экспериментально измеренная высота прямоугольного сечения созданных «фотонных межсоединений» составляла 4500 ± 700 нм, а ширина - 3200 ± 200 нм. Измеренные геометрические параметры структур хорошо согласуются с параметрами использованного дизайна. Длина PWB менялась в зависимости от величины зазора между двумя планарными волноводами из Si₃N₄. Высота фотонного межсоединения варьировалась, однако было экспериментально определено, что для лучшего светопропускания высота волновода должна принимать значение 1/8 от величины зазора между двумя планарными волноводами. Также была определена среднеквадратичная шероховатость изготовленных межсоединений, принимавшая значение 7 нм, что намного меньше длины волны, распространяющейся в межсоединении (1550 мкм). Таким образом, демонстрируется высокая степень соответствия геометрии волновода и

исходной модели, что необходимо для получения ожидаемой картины распространения света в волноводе.

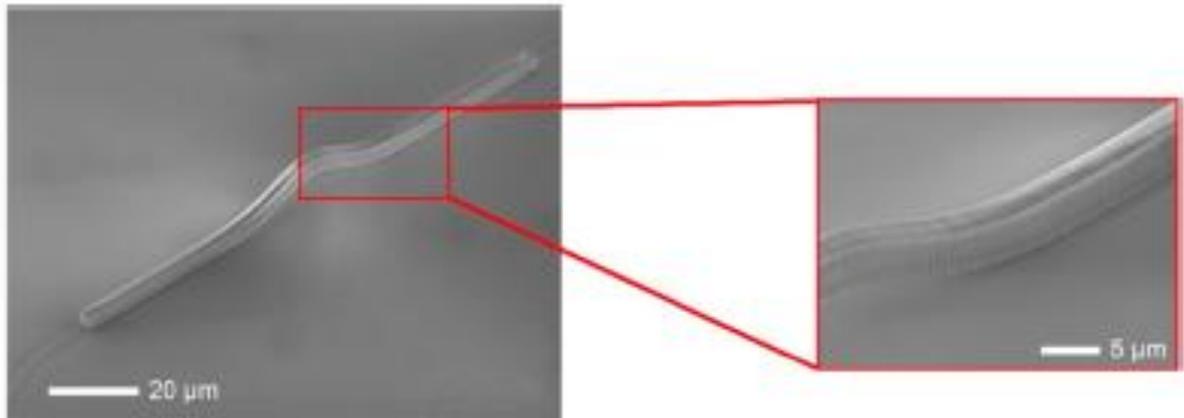


Рисунок 50. РЭМ изображение изготовленного полимерного фотонного волновода на чипе с низкой шероховатостью для пропускания ИК-излучения с длиной волны 1550нм.

Коэффициент пропускания изготовленных «фотонных межсоединений» был измерен с помощью специального стенда, собранного на оптическом столе. Стенд состоял из следующих элементов: блока генерации и управления перестраиваемого в диапазоне от 1510 до 1620 нм лазерного излучения; элементов ввода излучения в фотонную схему и вывода излучения из фотонной схемы; элементов поляризационного контроля излучения на вводе и выводе; фотоприемника для регистрации излучения, прошедшего через фотонную схему. Для измерения спектра пропускания межсоединений использовалась специально подготовленная схема, созданная на фотонном чипе (Рисунок 51). Лазерное излучение подводилось к центральному вводу 2 (Terminal 2) и равномерно распределялось по двум плечам схемы. Одно плечо (опорное) представляет собой целый волновод из Si_3N_4 , оканчивающийся выводом 1 (Terminal 1), из которого прошедший сигнал передается на фотоприемник. Другое плечо (измеряемое) представляет собой волновод из Si_3N_4 с разрывом определенной длины. Сигнал с этого плеча передается на фотоприемник от вывода 3 (Terminal 3) и зависит как от геометрии разрыва,

так и от наличия межсоединения в разрыве.

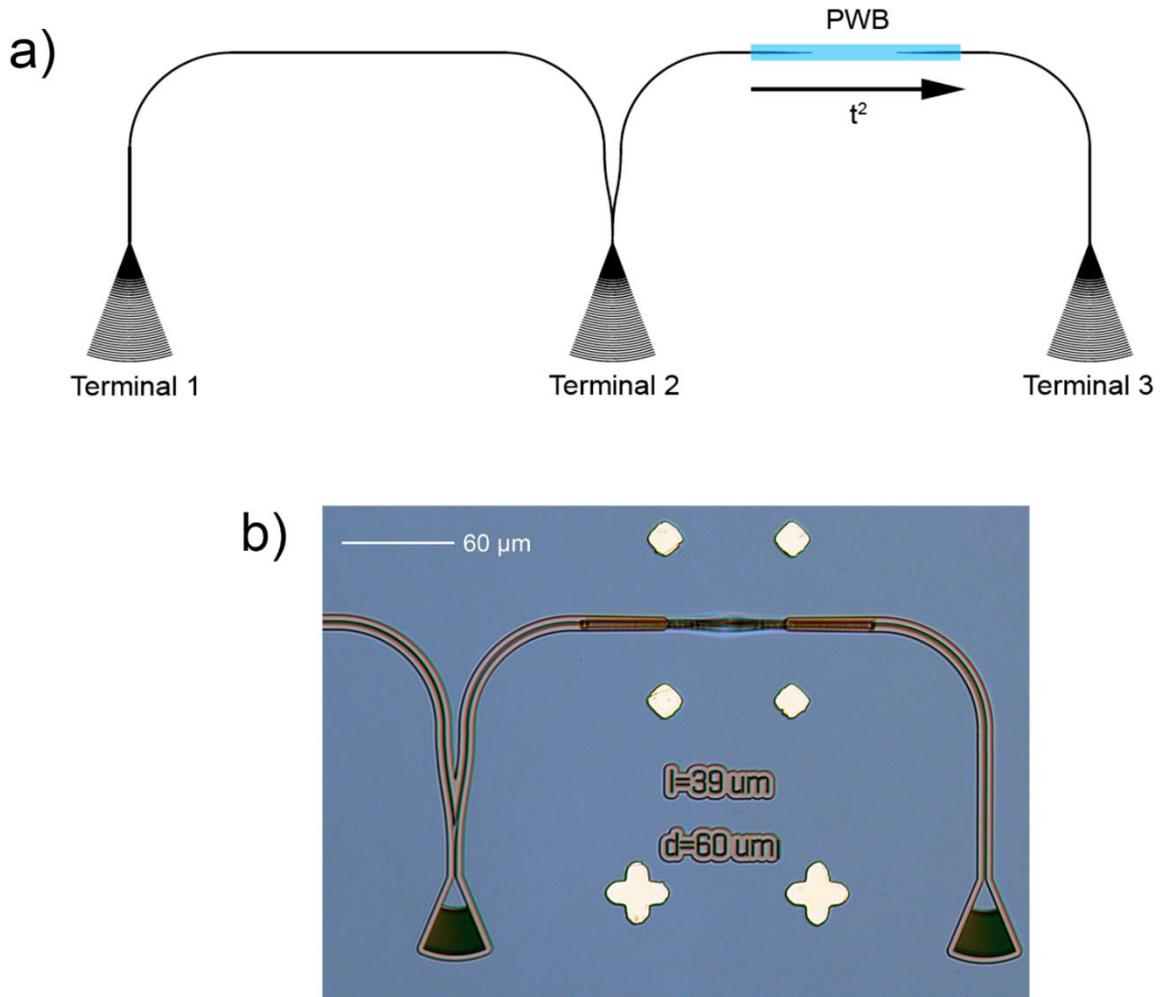


Рисунок 51. фотонная схема по измерению пропускания света (сверху) и фотография в оптический микроскоп изготовленного фотонного межсоединения в зазоре между планарными волноводами (снизу).

Были проведены исследования пропускания подготовленного опорного плеча и измеряемого как в отсутствии межсоединения, так и при его наличии. Сигнал, получаемый с Terminal 1, был помечен как опорный (P_{ref}) в обоих случаях. На первом этапе экспериментальных исследований были проведены измерения изготовленных фотонных устройств с зазором без PWB (P_{FT}). На втором этапе исследовались в этом же промежутке созданные PWB

подходящей длины (P_{PWB}). Коэффициент пропускания определялся как отношение мощности, проходящей через опорное плечо (2-1), и мощности, проходящей через измеряемое плечо (2-3), до (T_{FT}) и после изготовления PWB (T_{PWB}):

$$T_{FT,PWB} = -10\log_{10}\left(\frac{P_{FT,PWB}}{P_{ref}}\right) \quad (4.1)$$

На Рисунок 52 изображена спектральная зависимость коэффициента пропускания для гауссового волновода с длиной волноведущего участка 70мкм, исследованная экспериментально (красный спектр) и с помощью численного моделирования (пунктирная линия). Численное моделирование коэффициента пропускания находилось в согласии с экспериментальными данными. Экспериментальный коэффициент пропускания созданного межсоединения, составлял 6.5 дБ на длине волны 1550нм. Проведенная круговая оптимизация формы данного межсоединения (показана синей кривой на Рисунок 52) позволила улучшить пропускание света «фотонного межсоединения» до 5 дБ на длине волны 1550нм.

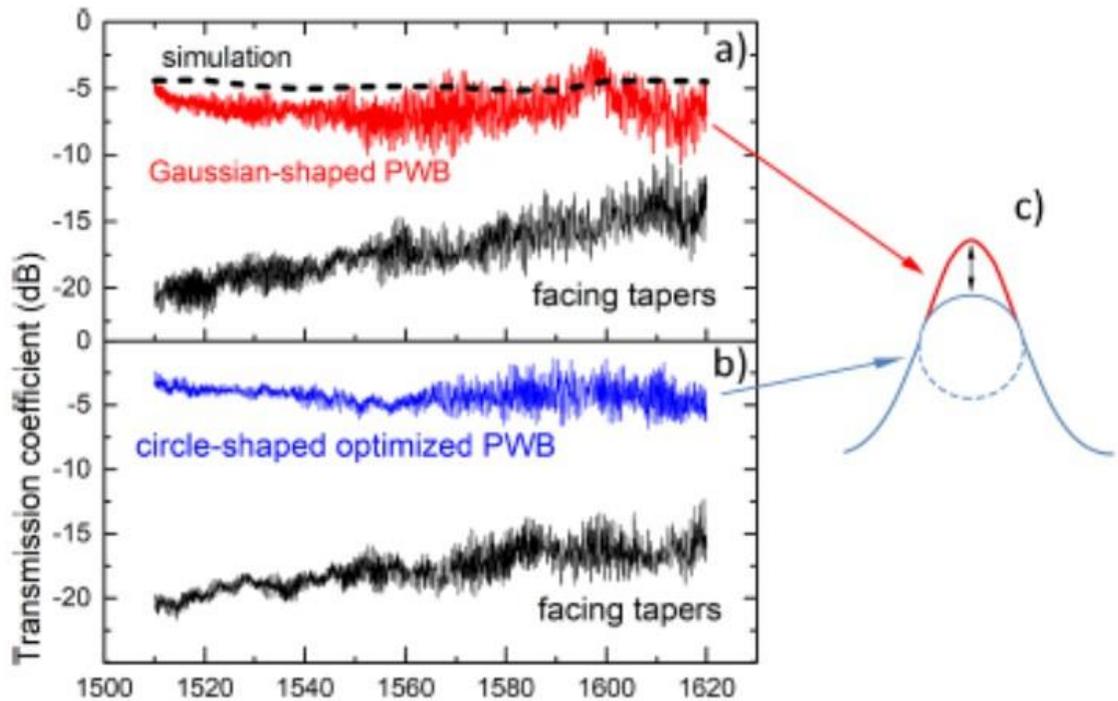


Рисунок 52. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны: черные линии соответствуют пропусканию участков с разрывом; верхний график для PWB в форме гауссианы: эксперимент (красный спектр) и численное моделирование (пунктирная линия); нижний график для оптимизированной PWB-структуры (синий спектр).

На основе проделанных исследований возможна реализация идеи упрощения топологии ФИС с помощью реализации PWB. Такой подход позволяет эффективно решить проблему передачи излучения между планарными волноводами, в том числе в пределах одного фотонного чипа для ФИС. Также наличие красителя в составе структур позволяет исследовать морфологию дешевыми и неразрушающими методами на основе метода конфокальной микроскопии.

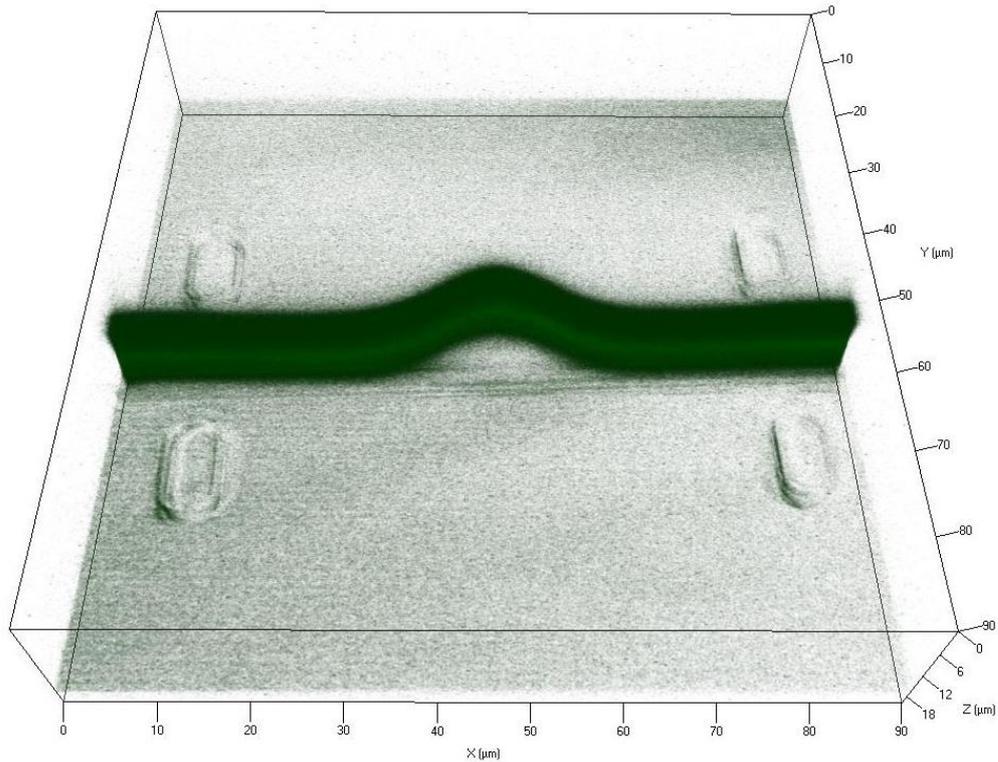


Рисунок 53. 3D-люминесцентное изображение в конфокальном микроскопе Zeiss LSM 510 Meta полимерного волновода на поверхности реального фотонного чипа.

PWB, созданные методом DLW-STED-фотолитографии, могут обладать пропусканием света до 5 дБ на длине волны 1550 нм. Данные PWB решают проблему фотонных межсоединений на чипах со сложной топологией.

Заключение

Данная работа посвящена развитию физических основ DLW-STED-фотолитографии микроструктур, в том числе служащих для расширения элементной базы фотоники, а также разработке методов получения 3D-структур с субмикронным разрешением во всех пространственных плоскостях путем использования оригинальных фоточувствительных композиций и оптических эффектов. В рамках проведенных исследований были получены следующие результаты:

1. Создана уникальная установка с открытой архитектурой, перестраиваемой в диапазоне 770нм-850нм длиной волны излучения двухфотонного возбуждения фотохимической реакции и системой регистрации люминесценции для определения границы раздела между фоточувствительной композицией и подложкой для литографии с точностью не хуже 10нм. Предложена модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с фоточувствительной композицией для DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии. Проведено комплексное исследование оптических и морфологических свойств микроструктур, полученных методами DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии.
2. Методом DLW-STED-фотолитографии получены гибридные металлорганические объемные элементы субмикронных размеров. Показано, что количество фотовостановленных наночастиц серебра в структурах увеличивается с увеличением плотности мощности лазерного излучения. Увеличение концентрации наночастиц серебра приводит к увеличению средней скорости спонтанного излучения красителя в фотокомпозиции при двухфотонном фотовозбуждении. Проведен контроль полученных гибридных структур, содержащих наночастицы серебра, методом TP-FLIM.

3. Размер линейного элемента, получаемого в процессе DLW-фотолитографии при использовании новых имидазолсодержащих и (мет)акрилатсодержащих фотокомпозиции, достигает значений $\lambda/10$ благодаря механизму управляемого формирования перколяционных линий при литографии с длиной волны фемтосекундного излучения 780нм.
4. Изготовлен и исследован массив V-образных плазмонных наномантенн, обладающих свойством линейного дихроизма. Исследовано влияние величины зазора между антеннами на положение плазмонного пика вследствие реализации режима сильной связи. Показан эффект поверхностно-усиленного инфракрасного поглощения (SEIRA – Surface Enhanced InfraRed Absorption) для данных объектов.
5. В едином процессе печати методом DLW-фотолитографии созданы микроконнектор и согласованная с оптоволоконном микролинза с радиусом кривизны 60мкм для ввода излучения в оптоволоконно. Микролинзы, созданные методом DLW-фотолитографии, имеют оптическое качество поверхности и способны фокусировать излучение как видимого, так и рентгеновского диапазона.
6. Изготовлены методом DLW-STED-фотолитографии и исследованы «фотонные провода» (Photonic Wire Bond-PWB), которые обладают пропусканием света менее 5 дБ на длине волны 1550нм.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Чубичу Дмитрию Анатольевичу и научному консультанту Витухновскому Алексею Григорьевичу за помощь в организации и проведении научных исследований.

Также автор благодарит: Анастасию Писаренко (МФТИ) за проведение морфологических исследований методом АСМ. Сычева Владимира Васильевича (ФИАН) за участие в проектирование DLW-STED-фотолиитографа, а также за консультации по его юстировке. Жукову Елену Сергеевну (МФТИ, Лаборатория ТГц-спектроскопии) за помощь в измерении ИК спектров. Беганцову Юлию, Арсеньева Максима, Чеснокова Сергея Артуровича (ИМХ РАН) за предоставленные фоточувствительные композиции. ЦКП МФТИ за технологическую поддержку. Вадима Ковалюка и Алексея Проходцова (МПУ) за измерение спектров пропускания полимерных межсоединений. Маргариту Шарипову и Тиграна Балуюна (МГУ) за дизайн рентгеновских линз и исследование их морфологических и оптических свойств. Фонды РНФ и РФФИ за финансовую поддержку проведенных исследований.

Отдельную благодарность автор выражает своей жене Колымагиной Евгении Андреевне за всестороннюю моральную и психологическую поддержку, а также за помощь в редактировании работы.

Список печатных работ по теме диссертации**(A) Публикации, индексируемые Web Of Science и Scopus**

- A1. R. D. Zvagelsky, D. A. Chubich, **D. A. Kolymagin**, E. V. Korostylev, V. V. Kovalyuk, A. I. Prokhodtsov, A. V. Tarasov, G. N. Goltsman and A. G. Vitukhnovsky. Three-dimensional polymer wire bonds on a chip: morphology and functionality //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Т. 53. – №. 35. – С. 355102.
- A2. Y. E. Begantsova, R. D. Zvagelsky, E. V. Baranov, D. A. Chubich, Y. V. Chechet, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko, A. G. Vitukhnovsky and S. A. Chesnokov. Imidazole-containing photoinitiators for fabrication of sub-micron structures by 3D two-photon polymerization //European Polymer Journal. - 2021 – Т. 145. – С. 110209.
- A3. M. I. Sharipova, T. G. Baluyan, K. A. Abrashitova, G. E. Kulagin, A. K. Petrov, A. S. Chizhov, T. B. Shatalova, D. A. Chubich, **D. A. Kolymagin**, A. G. Vitukhnovsky, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin. Effect of pyrolysis on microstructures made of various photoresists by two-photon polymerization: comparative study //Optical Materials Express. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 371-384.
- A4. A. V. Pisarenko, R. D. Zvagelsky, **D. A. Kolymagin**, B. V. Katanchiev, A. G. Vitukhnovsky, D. A. Chubich. DLW-printed optical fiber micro-connector kit for effective light coupling in optical prototyping //Optik. – 2020. – Т. 201. – С. 163350
- A5. A. G. Vitukhnovsky, D. A. Chubich, S. P. Eliseev, V. V. Sychev, **D. A. Kolymagin**, A. S. Selyukov, Advantages of STED-Inspired 3D Direct Laser Writing for Fabrication of Hybrid Nanostructures //Journal of Russian Laser Research. – 2017. – Т. 38. – №. 4. – С. 375-382
- A6. D. A. Chubich, **D. A. Kolymagin**, I. A. Kazakov, A. G. Vitukhnovsky. Morphology and Structural Parameters of Three-Dimensional Structures Created Using STED Nanolithography //Bulletin of the Russian Academy of

- Sciences: Physics. – 2018. – Т. 82. – №. 8. – С. 1012-1017.
- A7. A. G. Vitukhnovsky, R. D. Zvagelsky, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko, D. A. Chubich. Two-Wave Laser Stereolithography for Fabrication of IR Sensors for Surface-Enhanced Spectroscopy //Optics and Spectroscopy. – 2019. – Т. 126. – №. 1. – С. 54-58.
- A8. A. G. Vitukhnovsky, R. D. Zvagelsky, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko, D. A. Chubich. Three-Dimensional Optical Lithography and Nanoscale Optical Connectors //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – Т. 84. – №. 7. – С. 760-765.
- A9. D. A. Chubich, **D. A. Kolymagin**, R. D. Zvagelsky, A. V. Pisarenko, E. S. Zhukova, E. V. Korostylev, D. V. Negrov и A. G. Vitukhnovsky. 2D and 2.5 D plasmonic metastructures for surface-enhanced infrared absorption applications: fabrication and properties //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1092. – №. 1. – С. 012021.
- A10. D. A. Chubich, R. D. Zvagelsky, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko, and A. G. Vitukhnovsky Fabrication of templates for metallic nanoantennas by STED-DLW lithography //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Т. 2069. – №. 1. – С. 040004.
- A11. D. A. Chubich, R. D. Zvagelsky, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko, B. V. Katanchiev, A. G. Vitukhnovsky. STED-DLW concept for chip interconnections //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Т. 2064. – №. 1. – С. 030002.
- A12. D. A. Chubich, A. V. Pisarenko, R. D. Zvagelsky, P. A. Starikov, **D. A. Kolymagin**, и E. S. Zhukova. Plasmonic nanoantennas array based on T-shape dichroic metastructures for surface-enhanced infrared absorption applications //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – Т. 2300. – №. 1. – С. 020019.

(К) Публикации в сборниках трудов международных и всероссийских конференций

- К1. **Д.А. Колымагин**, Р.Д. Звагельский, Д.А. Чубич, А.Г. Витухновский. «Периодические структуры, созданные методом STED-DLW стереолитографии: морфология и оптические свойства» // VII международная конференция по фотонике и информационной оптике : Сборник научных трудов. – Москва, 2018. – С. 148-149.
- К2. **Д.А. Колымагин**, Д.А. Чубич, Р.Д. Звагельский, А.В. Писаренко, Е.С. Жукова, А.Г. Витухновский. устный доклад «Оптические свойства массивов V-образных плазмонных наноплазмонных антенн в ИК-диапазоне», Материалы юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. - Иркутск, 2019 – С. 45-46
- К3. **D. Kolymagin**, D. Chubich, E. Perevedentseva, A. Karmenyan, V. Sychev, C.-L. Cheng, A. Vitukhnovsky . «Hybrid Ag-Dye-Polymer Nanostructures: Fabrication with Direct Laser Writing Two-Photon Lithography and Luminescence Lifetime Analysis», Focus on Microscopy 2021 – URL: http://www.focusonmicroscopy.org/2021/PDF/1125_Chubich.pdf
- К4. R. D. Zvagelsky, D. A. Chubich, **D. A. Kolymagin**, A. V. Pisarenko and A. G. Vitukhnovsky, « 3D photonic wirebonds as modern basis for integrated optics» International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019) – Москва, 2019 – С.178
- К5. Меркушев Д.Д., Матиал Р.П., Звагельский Р.Д., **Колымагин Д.А.**, Витухновский А.Г., Чубич Д.А. «Трехмерные полимерные оптические межсоединения: изучение морфологии и пропускания»/ X международная конференция по фотонике и информационной оптике : Сборник научных трудов. – Москва, 2021 - С. 153-154

(П) Патенты

- П1. **Колымагин Д. А.**, Чубич Д.А., Витухновский А.Г., Звагельский Р.Д. / «Инфракрасный детектор и способ его изготовления»./ Патент № RU 2707202 Российская Федерация ; заявлен 22.05.2018г; опубликован 25.11.2019г. Патентообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

Список цитированной литературы

- [1] G. Son, S. Han, J. Park, K. Kwon и К. Yu, «High-efficiency broadband light coupling between optical fibers and photonic integrated circuits.,» *Nanophotonics*, т. 7, № 12, pp. 1845-1864, 2018.
- [2] P. M. Rentzepis и Y.-. H. Pao, «Laser-induced production of free radicals in organic compounds,» *Applied Physics Letters*, т. 6, № 5, pp. 93-95, 1965.
- [3] H.-. B. Sun и S. Kawata, «Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication,» в *Advances in Polymer Science*, т. 170, Berlin, Heidelberg, Springer, 2004, pp. 169-273.
- [4] S. Thiele, T. Gissibl, H. Giessen и A. M. Herkommer, «3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging,» *Science advances*, т. 3, № 2, p. e1602655, 2017.
- [5] H. Gehring, A. Eich, C. Schuck и W. H. Pernice, «Broadband out-of-plane coupling at visible wavelengths,» *Optics letters*, т. 44, № 20, pp. 5089-5092, 2019.
- [6] N. Lindenmann, S. Dottermusch, M. L. Goedecke, T. Hoose, M. R. Billah, T. P. Onanuga, A. Hofmann, W. Freude и C. Koos, «Connecting Silicon Photonic Circuits to Multicore Fibers by Photonic Wire Bonding,» *Journal of lightwave Technology*, т. 33, № 4, pp. 755-760, 2014.
- [7] M. Schumann, T. Bückmann, N. Gruhler, M. Wegener и W. Pernice, «Hybrid 2D–3D optical devices for integrated optics by direct laser writing,» *Light: Science & Applications*, т. 3, p. e175, 2014.
- [8] A. W. Schell, J. Kaschke, J. Fischer, R. Henze, J. Wolters, M. Wegener и O. Benson, «Three-dimensional quantum photonic elements based on single nitrogen vacancy-centres in laser-written microstructures,» *Scientific Reports*, т. 3, p. 1577, 2013.
- [9] A. Toma, S. Tuccio, M. Prato, F. De Donato, A. Perucchi, P. Di Pietro, S. Marras, C. Liberale, R. Proietti Zaccaria, F. De Angelis, L. Manna, S. Lupi, E.

Di Fabrizio и L. Razzari, «Squeezing Terahertz Light into Nanovolumes: Nanoantenna Enhanced Terahertz Spectroscopy (NETS) of Semiconductor Quantum Dots,» *Nano letters*, т. 15, № 1, p. 386–391, 2015.

- [10] A. G. Milekhin, S. A. Kuznetsov, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, I. A. Milekhin, E. E. Rodyakina, A. V. Latyshev, V. M. Dzhagan и D. R. T. Zahn, «Surface-Enhanced Infrared Absorption by Optical Phonons in Nanocrystal Monolayers on Au Nanoantenna Arrays,» *The Journal of Physical Chemistry C*, т. 121, № 10, pp. 5779-5786, 2017.
- [11] K. Weber, M. L. Nesterov, T. Weiss, M. Scherer, M. Hentschel, J. Vogt, C. Huck, W. Li, M. Dressel, H. Giessen и F. Neubrech, «Wavelength Scaling in Antenna-Enhanced Infrared Spectroscopy: Toward the Far-IR and THz Region,» *ACS Photonics*, т. 4, № 1, p. 45–51, 2017.
- [12] A. N. Shatokhin, A. O. Kolesnikov, P. V. Sasorov, E. A. Vishnyakov и E. N. Ragozin, «High-resolution stigmatic spectrograph for a wavelength range of 12.5–30 nm,» *Optics Express*, т. 26, № 15, pp. 19009-19019, 2018.
- [13] M. Lyubomirskiy, F. Koch, K. A. Abrashitova, V. O. Bessonov, N. Kokareva, A. Petrov, F. Seiboth, F. Wittwer, M. Kahnt, M. Seyrich, A. A. Fedyanin, C. David и C. G. Schroer, «Ptychographic characterisation of polymer compound refractive lenses manufactured by additive technology,» *Optics Express*, т. 27, № 6, pp. 8639-8650, 2019.
- [14] S. Wang, Y. Yu, H. Liu, K. T. P. Lim, B. M. Srinivasan, Y. W. Zhang и J. K. W. Yang, «Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing,» *Nano Futures*, т. 2, № 2, p. 025006, 2018.
- [15] S. W. Hell, «Strategy for far-field optical imaging and writing without diffraction limit,» *Physics Letters A*, т. 326, № 1-2, pp. 140-145, 2004.
- [16] D. Wildanger, B. R. Patton, H. Schill, L. Marseglia, J. P. Hadden, S. Knauer, A. Schönle, J. G. Rarity, J. L. O'Brien, S. W. Hell и J. M. Smith, «Solid Immersion Facilitates Fluorescence Microscopy with Nanometer Resolution and Sub-Ångström Emitter Localization,» *Advanced Materials*, т. 24, № 44,

pp. OP309-OP313, 2012.

- [17] J. Fische и M. Wegener, «Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy,» *Optical Materials Express*, т. 1, № 4, pp. 614-624, 2011.
- [18] J. Fischer, J. B. Mueller, A. S. Quick, J. Kaschke, C. Barner-Kowollik и M. Wegener, «Exploring the Mechanisms in STED-Enhanced Direct Laser Writing,» *Advanced Optical Materials*, т. 3, № 2, pp. 221-232, 2015.
- [19] R. Wollhofen, J. Katzmann, C. Hrelescu, J. Jacak и T. . A. Klar, «120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography,» *Optics Express*, т. 21, № 9, pp. 10831-10840, 2013.
- [20] C. Decker и A. D. Jenkins, «Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations,» *Macromolecules*, т. 18, № 6, p. 1241–1244, 1985.
- [21] T. Tanaka, H.-. B. Sun и S. Kawata, «Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system,» *Applied Physics Letters*, т. 80, № 2, pp. 312-314, 2002.
- [22] J. J. Stamnes, *Waves in focal regions: propagation, diffraction and focusing of light, sound and water waves*, Routledge, 1986.
- [23] M. Gu, *Advanced optical imaging theory*, Springer, 2000.
- [24] J. Fischer и M. Wegener, «Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit,» *Laser and Photonics Reviews*, т. 7, № 1, pp. 22-44, 2013.
- [25] T. Baldacchini, *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, William Andrew, 2015.
- [26] S. W. Hell, «Nanoscopy with Focused Light (Nobel Lecture),» *Angewandte Chemie International Edition*, т. 54, № 28, pp. 8054-8066, 2015.
- [27] J. Schneider, J. Zahn, M. Maglione, S. J. Sigrist, J. Marquard, J. Chojnacki, H.-. G. Kräusslich, S. . J. Sahl, J. Engelhardt и S. W. Hell, «Ultrafast, temporally stochastic STED nanoscopy of millisecond dynamics,» *Nature Methods*, т. 12,

p. 827–830, 2015.

- [28] T. A. Klar, R. Wollhofen и J. Jacak, «Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography,» *Physica Scripta*, т. 2014, № T162, p. 014049, 2014.
- [29] J. Fischer, G. von Freymann и M. Wegener, «The Materials Challenge in Diffraction-Unlimited Direct-Laser-Writing Optical Lithography,» *Advanced Materials*, т. 22, № 32, pp. 3578-3582, 2010.
- [30] T. . J. A. Wolf, J. Fischer, M. Wegener и A.-. N. Unterreiner, «Pump–probe spectroscopy on photoinitiators for stimulated-emission-depletion optical lithography,» *Optics Letters*, т. 36, № 16, pp. 3188-3190, 2011.
- [31] B. Harke, W. Dallari, G. Grancini, D. Fazzi, F. Brandi, A. Petrozza и A. Diaspro, «Polymerization Inhibition by Triplet State Absorption for Nanoscale Lithography,» *Advanced Materials*, т. 25, № 6, pp. 904-909, 2013.
- [32] L. Li, R. R. Gattass, E. Gershgoren, H. Hwang и J. T. Fourkas, «Achieving $\lambda/20$ Resolution by One-Color Initiation and Deactivation of Polymerization,» *SCIENCE*, т. 324, № 5929, pp. 910-913, 2009.
- [33] M. P. Stocker, L. Li, R. R. Gattass и J. T. Fourkas, «Multiphoton photoresists giving nanoscale resolution that is inversely dependent on exposure time,» *Nature Chemistry*, т. 3, p. 223–227, 2011.
- [34] T. F. Scott, B. A. Kowalski, A. C. Sullivan, C. N. Bowman и R. R. McLeod, «Two-Color Single-Photon Photoinitiation and Photoinhibition for Subdiffraction Photolithography,» *SCIENCE*, т. 324, № 5929, pp. 913-917, 2009.
- [35] Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans и M. Gu, «Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size,» *Nature Communications*, т. 4, p. 2061, 2013.
- [36] J. Fischer и M. Wegener, «Ultrafast Polymerization Inhibition by Stimulated Emission Depletion for Three-dimensional Nanolithography,» *Advanced*

Materials, т. 24, № 10, pp. OP65-OP69, 2012.

- [37] E. H. Waller, S. Dix, J. Gutsche, A. Widera и G. von Freymann, «Functional Metallic Microcomponents via Liquid-Phase Multiphoton Direct Laser Writing: A Review,» *Micromachines*, т. 10, № 12, p. 827, 2019.
- [38] F. Ruffino и M. G. Grimaldi, «Nanostructuring of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations: A Review,» *Nanomaterials*, т. 9, № 8, p. 1133, 2019.
- [39] X. Wang, F. Jin, W. Zhang, X. Tao, X.-. M. Duan и M. Jiang, «Novel D- π 3-(A)1-3 multibranch chromophores as an efficient two-photon-induced polymerization initiator,» *Dyes and Pigments*, т. 88, № 1, pp. 57-64, 2011.
- [40] P. Guyot-Sionnest и J. A. Roberts, «Background limited mid-infrared photodetection with photovoltaic HgTe colloidal quantum dots,» *Applied Physics Letters*, т. 107, № 25, p. 253104, 2015.
- [41] Y. Yifat, M. Eitan, Z. Iluz, Y. Hanein, A. Boag и J. Scheuer, «Highly Efficient and Broadband Wide-Angle Holography Using Patch-Dipole Nanoantenna Reflectarrays,» *Nano Letters*, т. 14, № 5, p. 2485-2490, 2014.
- [42] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander и N. J. Halas, «Photodetection with Active Optical Antennas,» *SCIENCE*, т. 332, № 6030, pp. 702-704, 2011.
- [43] K. D. Ko, A. Kumar, K. H. Fung, R. Ambekar, G. L. Liu, N. X. Fang и K. C. J. Toussaint, «Nonlinear Optical Response from Arrays of Au Bowtie Nanoantennas,» *Nano Letters*, т. 11, № 1, p. 61-65, 2011.
- [44] P. Bharadwaj, B. Deutsch и L. Novotny, «Optical Antennas,» *Advances in Optics and Photonics*, т. 1, № 3, pp. 438-483, 2009.
- [45] L. Novotny и N. van Hulst, «Antennas for light,» *Nature Photonics volume*, т. 5, p. 83-90, 2011.
- [46] P. Biagioni, J.-. S. Huang и B. Hecht, «Nanoantennas for visible and infrared radiation,» *Reports on Progress in Physics*, т. 75, p. 024402, 2012.
- [47] A. Bonakdar и H. Mohseni, «Hybrid optical antenna with high directivity gain,» *Optics Letters*, т. 38, № 15, pp. 2726-2728, 2013.

- [48] M. Chen, L. Shao, S. V. Kershaw, H. Yu, J. Wang, A. L. Rogach и N. Zhao, «Photocurrent Enhancement of HgTe Quantum Dot Photodiodes by Plasmonic Gold Nanorod Structures,» *ACS Nano*, т. 8, № 8, p. 8208–8216, 2014.
- [49] E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, H. Aubin и B. Dubertret, «Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection,» *Nano Letters*, т. 14, № 5, p. 2715–2719, 2014.
- [50] X. Tang, X. Tang и K. W. C. Lai, «Scalable Fabrication of Infrared Detectors with Multispectral Photoresponse Based on Patterned Colloidal Quantum Dot Films,» *ACS Photonics*, т. 3, № 12, p. 2396–2404, 2016.
- [51] S. Bagheri, K. Weber, T. Gissibl, T. Weiss, F. Neubrech и H. Giessen, «Fabrication of Square-Centimeter Plasmonic Nanoantenna Arrays by Femtosecond Direct Laser Writing Lithography: Effects of Collective Excitations on SEIRA Enhancement,» *ACS Photonics*, т. 2, № 6, p. 779–786, 2015.
- [52] S. Keuleyan, E. Lhuillier, V. Brajuskovic и P. Guyot-Sionnest, «Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors,» *Nature Photonics*, т. 5, p. pages489–493, 2011.
- [53] L. Chen, Y. Zhou, Y. Li и M. Hong, «Microsphere enhanced optical imaging and patterning: From physics to applications,» *Applied Physics Reviews*, т. 6, p. 021304, 2019.
- [54] J.-H. Lee, Y.-H. Ho, K.-Y. Chen, H.-Y. Lin, J.-H. Fang, S.-C. Hsu, J.-R. Lin и M.-K. Wei, «Efficiency improvement and image quality of organic light-emitting display by attaching cylindrical microlens arrays,» *Optics Express*, т. 16, № 26, pp. 21184-21190, 2008.
- [55] J. Arai, H. Kawai и F. Okano, «Microlens arrays for integral imaging system,» *Applied Optics*, т. 45, № 36, pp. 9066-9078, 2006.
- [56] F. Wippermann, D. Radtke, M. Amberg и S. Sinzinger, «Integrated free-space optical interconnect fabricated in planar optics using chirped microlens

- arrays,» *Optics Express*, т. 14, № 22, pp. 10765-10778, 2006.
- [57] S. T. Kowel, D. S. Cleverly и P. G. Kornreich, «Focusing by electrical modulation of refraction in a liquid crystal cell,» *Applied Optics*, т. 23, № 2, pp. 278-289, 1984.
- [58] T. Nose, S. Masuda и S. Sato, «A Liquid Crystal Microlens with Hole-Patterned Electrodes on Both Substrates,» *Japanese Journal of Applied Physics*, т. 31, p. 1643, 1992.
- [59] X. -J. Shen, L.-. W. Pan и L. Lin, «Microplastic embossing process: experimental and theoretical characterizations,» *Sensors and Actuators A: Physical*, Т. %1 из %297-98, pp. 428-433, 2002.
- [60] M. Oikawa, K. Iga, T. Sanada, N. Yamamoto и K. Nishizawa, «Array of Distributed-Index Planar Micro-Lenses Prepared from Ion Exchange Technique,» *Japanese Journal of Applied Physics*, т. 20, p. L296, 1981.
- [61] R. Bitterli, T. Scharf, H.-. P. Herzig, W. Noell, N. de Rooij, A. Bich, S. Roth, K. J. Weible, R. Voelkel, M. Zimmermann и M. Schmidt, «Fabrication and characterization of linear diffusers based on concave micro lens arrays,» *Optics Express*, т. 18, № 13, pp. 14251-14261, 2010.
- [62] Y. Oppliger, P. Sixt, J. M. Stauffer, J. M. Mayor, P. Regnault и G. Voirin, «One-step 3D shaping using a gray-tone mask for optical and microelectronic applications,» *Microelectronic Engineering*, т. 23, № 1-4, pp. 449-454, 1994.
- [63] C. H. Lin, L. Jiang, Y. H. Chai, H. Xiao, S. J. Chen и H. L. Tsai, «Fabrication of microlens arrays in photosensitive glass by femtosecond laser direct writing,» *Applied Physics A*, т. 97, p. 751, 2009.
- [64] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer и H. Giessen , «Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives,» *Nature Photonics*, т. 10, p. 554–560, 2016.
- [65] T. Gissibl, S. Wagner, J. Sykora, M. Schmid, H. Giessen, «Refractive index measurements of photo-resists for three-dimensional direct laser writing»

Optical Materials Express, т. 7, № 7, pp. 2293-2298, 2017.

- [66] M. A. Foster, A. C. Turner, J. E. Sharping, B. S. Schmidt, M. Lipson и A. L. Gaeta, «Broad-band optical parametric gain on a silicon photonic chip,» *Nature*, т. 441, p. 960–963, 2006.
- [67] K. P. Yap, A. Delâge, J. Lapointe, B. Lamontagne, J. H. Schmid, P. Waldron, B. A. Syrett и S. Janz, «Correlation of Scattering Loss, Sidewall Roughness and Waveguide Width in Silicon-on-Insulator (SOI) Ridge Waveguides,» *Journal of Lightwave Technology*, т. 27, № 18, pp. 3999-4008, 2009.
- [68] Y. Ding, H. Ou и C. Peucheret, «Wideband polarization splitter and rotator with large fabrication tolerance and simple fabrication process,» *Optics Letters*, т. 38, № 8, pp. 227-1229, 2013.
- [69] W. Stutius и W. Streifer, «Silicon nitride films on silicon for optical waveguides,» *Applied Optics*, т. 16, № 12, p. Applied Optics, 1977.
- [70] V. Kovalyuk, W. Hartmann, O. Kahl, N. Kaurova, A. Korneev, G. Goltsman и W. H. P. Pernice, «Absorption engineering of NbN nanowires deposited on silicon nitride nanophotonic circuits,» *Optics Express*, т. 21, № 19, pp. 22683-22692, 2013.
- [71] G. Maire, L. Vivien, G. Sattler, A. Kaźmierczak, B. Sanchez, K. B. Gylfason, A. Griol, D. Marris-Morini, E. Cassan, D. Giannone, H. Sohlström и D. Hill, «High efficiency silicon nitride surface grating couplers,» *Optics Express*, т. 16, № 1, pp. 328-333, 2008.
- [72] E. S. Hosseini, S. Yegnanarayanan, A. H. Atabaki, M. Soltani и A. Adibi, «High Quality Planar Silicon Nitride Microdisk Resonators for Integrated Photonics in the VisibleWavelength Range,» *Optics Express*, т. 17, № 17, pp. 14543-14551, 2009.
- [73] N. Lindenmann, G. Balthasar, D. Hillerkuss, R. Schmogrow, M. Jordan, J. Leuthold, W. Freude и C. Koos, «Photonic wire bonding: a novel concept for chip-scale interconnects,» *Optics Express*, т.20, № 16, pp. 17667-17677, 2012.