

На правах рукописи

Колымагин Данила Анатольевич

**ОПТИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МИКРОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ DLW-STED-
ФОТОЛИТОГРАФИИ**

Специальность 1.3.6 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

Научный **Чубич Дмитрий Анатольевич**
руководитель: кандидат физико-математических наук

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

Официальные **Першин Сергей Михайлович**
оппоненты: доктор физико-математических наук
Главный научный сотрудник научного центра
волновых исследований отдела волновых явлений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии наук

Бутов Олег Владиславович
доктор физико-математических наук
заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института радиотехники и
электроники имени В.А. Котельникова Российской
академии наук

Ведущая Федеральное государственное бюджетное
организация: образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»

Защита состоится «21» декабря 2021 г. в 11:00 на заседании
диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического
института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического
института им. П.Н. Лебедева РАН и на сайте института
www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.262.01
доктор физико-математических наук

А.С. Золотко

Общая характеристика работы

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), в том числе являющихся элементами фотонных интегральных схем (ФИС). 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 наноплазмонных антенн [9]. Было показано, что упорядоченный массив из золотых дипольных наноплазмонных антенн 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-фотолитографии 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-фотолитографии, является возможность создания системы

микролинз с произвольным радиусом кривизны.

Объемный элемент литографии для DLW-фотолитографии 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-фотолитографии (DLW-фотолитография, 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-фотолитографии 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-фотолитографии. Достижение меньших значений объемного элемента в экспериментах по DLW-STED-фотолитографии 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 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

AgCF₃COO, 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 оптическим

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, индексируемых 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]. Полный список публикаций по материалам диссертации приведен на стр. 24-26 автореферата.

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].

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Объем диссертации составляет 135 страницы, 53 рисунка, 1 таблицу, список цитируемой литературы содержит 73 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, указаны ее цели, научная новизна, практическая значимость, основные методы исследования, положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой: аналитический обзор, посвященный методу DLW-фотолитографии, а также методов улучшения пространственного разрешения структур с помощью использования дополнительного лазерного излучения DLW-STED-фотолитография. Так **в разделе 1.1** рассмотрены физические основы метода DLW-фотолитографии. Проведен обзор основных физико-химических процессов, проходящих в фоточувствительных композициях для DLW-фотолитографии, при экспонировании фемтосекундным лазерным излучением ближнего ИК диапазона с длиной волны близкой к пику двухфотонного поглощения. **В разделе 1.2** проведен анализ современного состояния оптических методов улучшения пространственного разрешения структур, таких как: DLW-STED- фотолитография.

Вторая глава включает в себя: описание материалов, оборудования и методов, использованных при выполнении диссертационной работы; а также модели взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции для анализа морфологических свойств создаваемых микроструктур.

В разделе 2.1 описана модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции для определения зависимости размера линейного элемента от параметров литографии. В результате исследования данной модели получены зависимости линейных размеров элемента от параметров литографии в процессе DLW-STED-фотолитографии:

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

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

, где W – латеральный размер объемного элемента, H – аксиальный размер объемного элемента, $C = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{2}} \approx 0.75$ – постоянная величина, $\delta_{Abbe} = 340\text{nm}$ - дифракционный предел Аббе, $D_2 \propto \frac{P^2}{\delta_{Abbe}^3 v}$ – доза излучения, v – скорость движения перетяжки фемтосекундного лазерного излучения относительно подложки, P – средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения поглощённая фоточувствительной композицией, D_{th} - пороговая доза излучения для инициации реакции фотополимеризации, $AR_2 \approx 2$, I_{STED} - интенсивность вызывающего эффект STED лазера, I_{Sat} - интенсивность «тушения» реакции.

В разделе 2.2 приведены методики исследования оптических и морфологических свойств микроструктур, примененные в работе. Также описан коммерческий DLW-фотолитограф Nanoscribe Photonics Professional.

В разделе 2.3 описана схема уникальной установки для DLW-STED-фотолитографии (рис. 1). Основой установки служит фемтосекундный титан-сапфировый лазер Avesta TiF-50, необходимый для инициации реакции двухфотонной фотополимеризации в фотокомпозициях. Уменьшение объема фотовозбужденной области методом STED достигается использованием непрерывного лазера с длиной волны излучения 532нм. При работе в режиме DLW-STED-фотолитографии используются как гауссова пространственная мода, так и Лаггер-Гауссова пространственная мода, сформированная фазовой пластиной $\lambda/4$ и вихревой фазовой пластиной. Фокусировка излучения осуществляется апохроматическим с числовой апертурой 1,44. Положение фокального пятна на границе между

подложкой и объемом фоторезиста определяется и контролируется с помощью лавинного фотодиода.

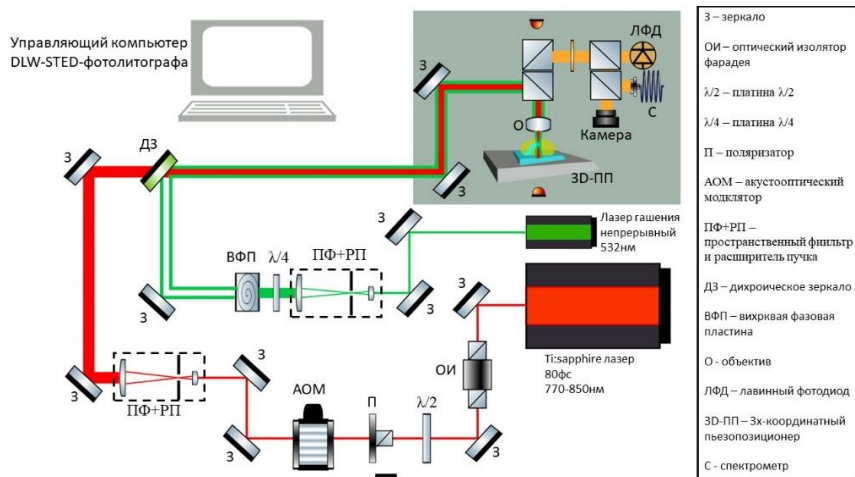


Рисунок 1. Схема DLW-STED-фотолитографа. Сокращенные обозначения расшифрованы на рисунке.

Эксперименты по DLW-STED-фотолитографии были проведены с фотокомпозицией на основе кумаринового фотоинициатора 7-диэтиламино-3-фенилкумарина (DETC) и мономера пентаэритритол-тетраакрилат (PETTA). В эксперименте DLW-STED-фотолитография проводилась с одновременной фокусировкой фемтосекундного лазерного излучения полимеризации в гауссовой пространственной моде с центральной длиной волны 770 нм и непрерывного лазерного излучения гашения в гауссовой пространственной моде с длиной волны 532 нм. Было достигнуто уменьшение объемного элемента полимеризации во всех измерениях, вплоть до полной остановки двухфотонной фотополимеризации. Наибольший эффект уменьшения объемного элемента проявлялся вдоль аксиальной оси. Морфология полученных элементов была изучена методами АСМ с целью проведения прецизионных измерений эффекта гашения. Исследована зависимость высоты линейных элементов от соотношений между мощностью излучения полимеризации и мощностью излучения гашения (рис. 2).

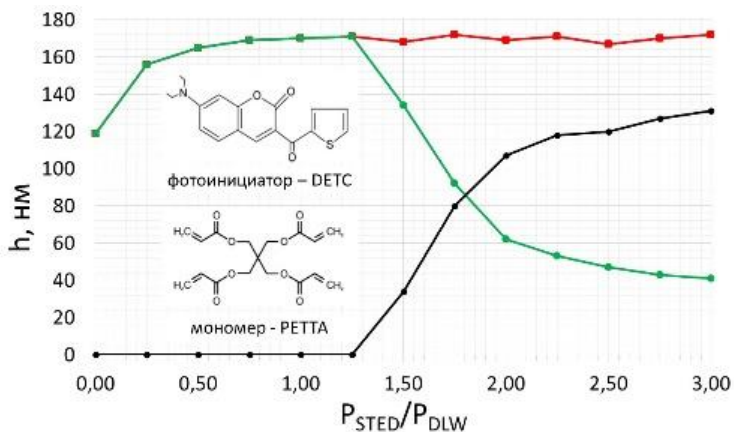


Рисунок 2. График зависимости уменьшения высоты линейного элемента литографии от мощности STED излучения. Красные точки на графике соответствуют высоте линии, литография которой проводилась без STED излучения. Зеленые - со STED излучением. Черные - изменение высоты, вызванное STED излучением. На вставке представлены химические формулы фотоинициатора и мономера.

Проведено комплексное исследование оптических и морфологических свойств микроструктур, полученных методами DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии. Создана уникальная система DLW-STED-фотолитографии. Получен элемент литографии менее 100нм с использованием данной системы.

Третья глава посвящена изучению свойств новых светочувствительных композиций на основе кумариновых, имидазолсодержащих, (мет) акрилатсодержащих, а также 2-Isopropylthioxanthone содержащих фотоинициаторов при DLW-STED-фотолитографии.

В Разделе 3.1 приведены результаты исследований гибридной металл-органической фотоконпозиции. Состав композиции основан на красителе DETC и мономере PETTA, а также органической соли серебра - $AgCF_3COO$ (Silver trifluoroacetate). В процессе экспонирования данной композиции фемтосекундным лазерным излучением происходят следующие физико-химические процессы: фотовосстановление металлорганической соли, двухфотонная фотополимеризация, а также термостимулированные

процессы, связанные с поглощением излучения наночастицами серебра. Для определения качественной зависимости концентрации фотовосстановленных серебряных частиц от параметров литографии были исследованы времена сигнала спонтанного излучения светоизлучающих систем, использованных в фотокомпозициях, при двухфотонном возбуждении (TP-FLIM).

Было выявлено, что при увеличении мощности лазерного излучения для создания линейного элемента наблюдалось уменьшение среднего времени жизни сигнала. В сигнале было выделено два времени жизни 2,86 нс и 0,5 нс. Данные времена жизни проассоциированы с люминесценцией красителя DETC и люминесценцией серебряных наночастиц. Сделан вывод о зависимости концентрации фотовосстановленных наночастиц от мощности излучения взаимодействующего с фотокомпозицией.

Рассмотрено влияние плотности мощности излучения на процесс фотовосстановления серебряных наночастиц. С этой целью менялись глубина введения фокуса в объем фотокомпозиции, а также время экспозиции в диапазоне от 0,1с до 10с. Концентрация фотовосстановленных частиц не зависела от времени экспозиции, но существенно зависела от глубины введения фокального пятна в объем фотокомпозиции (рис. 3).

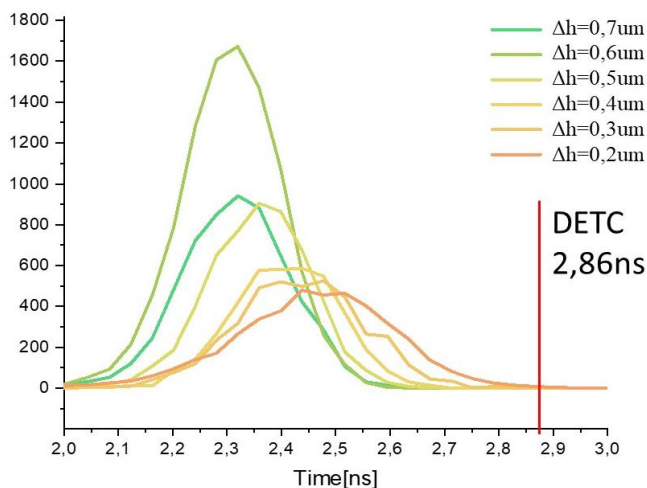


Рисунок 3. Статистка времени жизни люминесценции экспонированных на разных расстояниях от подложки, областей.

Для данной фотокомпозиции с добавлением соли серебра была продемонстрирована эффективность использования DLW-STED-фотолиитографии (Рис. 4). При использовании методики STED наблюдалось уменьшение латерального размера линии в 2,3 раза по сравнению с экспериментами по DLW-фотолиитографии.

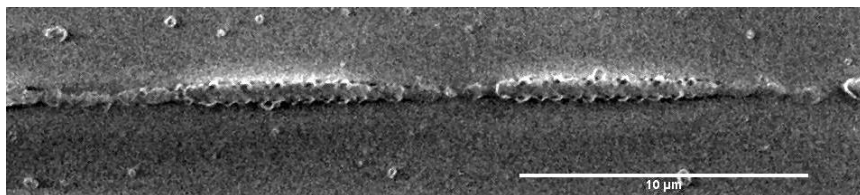


Рисунок 4. Гибридная металлорганическая линия. Места утоньшения - результат использования метода DLW-STED-фотолиитографии. Масштабная метка на рисунке имеет размер 10 мкм.

Метод DLW-STED литографии использован для создания гибридных (металлорганических) 3D-структур. Количество фотовостановленных наночастиц серебра в структурах увеличивается с увеличением плотности мощности лазерного фемтосекундного излучения при литографии структур и слабо зависит от времени экспозиции. Увеличение концентрации наночастиц серебра приводит к уменьшению времени сигнала спонтанного излучения в TP-FLIM измерениях, что позволяет проводить контроль материала получаемых структур.

В разделе 3.2 описано исследование по достижению наименьшего размера элемента DLW-фотолиитографии для имидазолсодержащих фотокомпозиций. Для фотокомпозиции на основе мономера РЕТА и фотоинициатора rhimCOH с аминовой добавкой ТЭА был проведен ряд экспериментов по определению степени конверсии для созданных микроструктур и получению наименьшего размера объемного элемента (рис. 5б). Степень конверсии измерена методом Фурье спектроскопии и рассчитывалась из относительного изменения интенсивности линий поглощения 1618см^{-1} и 1634см^{-1} , связанных с колебательными переходами C=C связи (рис. 5а). Значение “насыщения” степени конверсии достигало значения 41%.

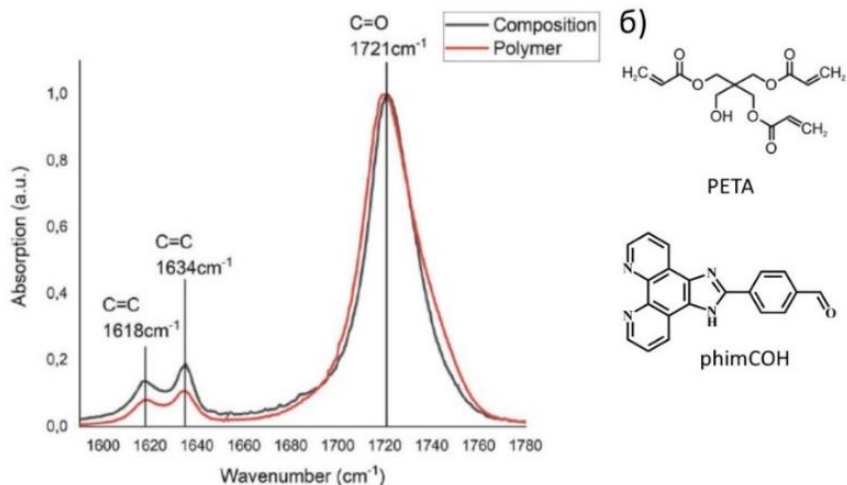


Рисунок 5. а) спектры поглощения в ИК области фотокомпозиции на основе мономера PETA и phimCOH + TEA в не полимеризованном состоянии и в фотополимеризованном. б) Химическая формула фотокомпозиции.

Пороговое значение параметра входной мощности составило 4 мВт при литографии линейных объектов на поверхности. Получена зависимость латерального размера объемного элемента от средней мощности сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения. Полученная зависимость сопоставлена с теоретической зависимостью размера объемного элемента от дозы возбуждающего излучения при двухфотонном возбуждении в процессе DLW литографии.

Для получения минимального латерального размера линии был проведен эксперимент по влиянию на стабильность линии заглабления объемного элемента в подложку. Наилучшее полученное значение латерального элемента в данном эксперименте достигло 104 нм, что в 7,5 раз меньше дифракционного предела. Латеральный элемент менее 100 нм был достигнут и в объеме фотокомпозиции при использовании мощности излучения, инициирующего полимеризацию меньше пороговой (рис. 6).

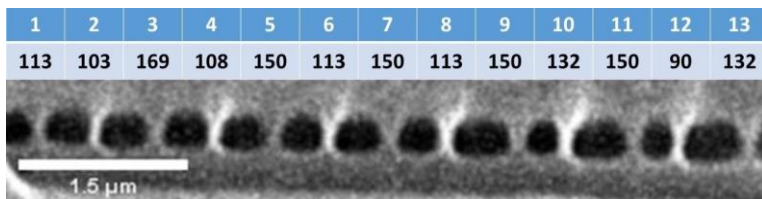


Рисунок 6. РЭМ изображение 3D-структуры типа "поленицы". Латеральные размеры элементов не более 150нм. Линии с толщиной более 140нм находятся ниже фокальной плоскости на 1мкм, в результате чего измеренный размер данных линий больше реального размера. Среднее значение толщины линии 112нм. Среднеквадратичное – 113нм. Среднеквадратичное отклонение – 13нм.

В разделе 3.3 описано исследование по достижению наименьшего размера элемента DLW-фотолитографии для метакрилатсодержащих фотокомпозиций. Использована светочувствительная композиция на основе олигомера РЕТА 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)) в концентрации от 1 до 50 г/кг. Важной особенностью включенного в фотокомпозицию фотоинициатора является высокая растворимость в РЕТА. Проведен экспериментальный подбор параметров двухфотонной фотополимеризации.

Для данной композиции был выявлен сильный эффект перколяционного механизма образования полимерной сети. Стратегия управляемого формирования перколяционных линий с целью получения наименьшего размера линейного элемента была применена для данной композиции.

При мощности 1,05мВт получаемая толщина линии. Для получаемых линий наблюдается высокая повторяемость результатов. Среди созданных линий были получены линейные печатные элементы с размерами меньше $\lambda/10$, 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 (рис. 7). Линия была создана с мощностью лазера возбуждения реакции фотополимеризации 1мВт.

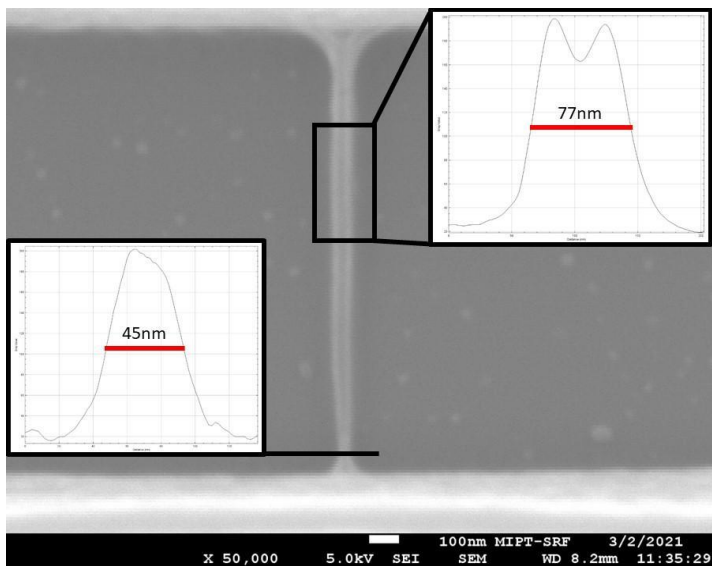


Рисунок 7. РЭМ изображение перкаляционной линии со средним размером линейного элемента 77нм ($\lambda/10$) и областью с наименьшим размером линейного элемента 45нм ($\lambda/17$).

Четвертая глава посвящена результатам исследований свойств фотонных структур, полученных из коммерчески доступных фоточувствительных композиций для DLW-фотолитографии (IP-L, IP-Dip).

Раздел 4.1 посвящен исследованию возможности получения плазмонных структур с помощью метода DLW-STED-фотолитографии, а также изучению свойств подобных структур. Шаблоны V-образных плазмонных наномантен созданы методами DLW-STED-фотолитографии и электроннолучевой литографии. Проведена lift-off (взрывная) металлизация шаблонов. Важной особенностью такого дизайна плазмонных наномантен является наличие двух невзаимодействующих плазмонных мод, связанных с двумя взаимно ортогональными поляризациями падающего излучения. Для изготовленных структур были выбраны следующие параметры: длина плеч = 0,7мкм; угол раствора = 50°, ширина плеча = 0,2мкм. Проведены исследования поляризационно-разрешенных спектров пропускания, отражения и поглощения в ИК диапазоне массивов золотых V-образных наномантен (рис 8).

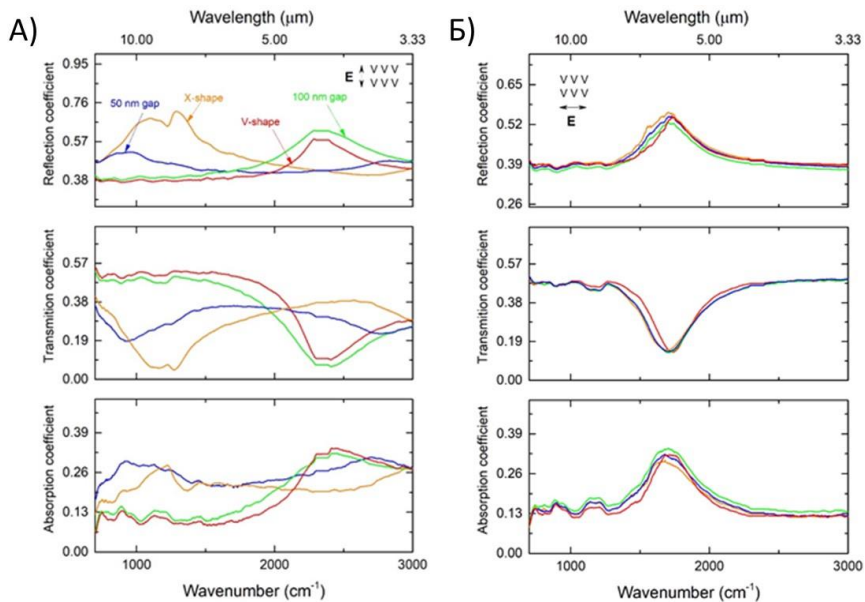


Рисунок 8. Поляризационно-разрешенные спектры ИК-отражения, пропускания и поглощения массивов V-образных структур с направлением поляризации падающего излучения А) вдоль зазора и Б) перпендикулярно зазору.

Для массива золотых V-образных нанополостей были проведены исследования возможности реализации эффекта поверхностно усиленного ИК поглощения для тонкого слоя аналита (PETA, квантовые точки или Alq_3).

В разделе 4.2 описаны способы изготовления микролинз для видимого и рентгеновского диапазона, а также представлены их морфологические и оптические свойства. На основе проведенных исследований была отработана методика создания микролинз и реализовано оригинальное устройство для модификации волнового фронта и эффективного ввода излучения в оптоволоконный волновод, состоящее из прецизионно совмещенных полимерной микролинзы и микрофиксатора для оптоволоконка.

С помощью моделирования были подобраны параметры микролинз (радиус кривизны 60 мкм и толщина линзы 3.4 мкм), позволяющие собрать в оптоволоконке около 40% падающего на

линзу излучения. Были подобраны параметры DLW-фотолитографии для изготовления необходимого дизайна микролинз. Морфология, созданных фотонных структур - полимерных микролинз - была исследована методами атомно-силовой микроскопии (рис. 9г). Также для изучения оптических свойств и качества фокусировки микролинз были проведены исследования с использованием специально собранного стенда на базе оптического микроскопа с монохроматическим источником излучения. Фокальное пятно с высокой точностью аппроксимируется Гауссовым профилем распределения интенсивности с диаметром пятна на полуширине 1.5мкм.

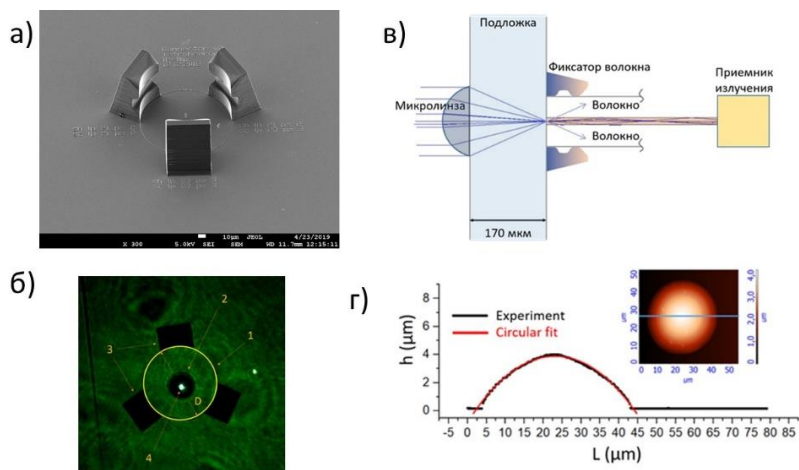


Рисунок 9. а) Микрофиксатор волокна, РЭМ изображение. б) Изображение в оптическом микроскопе совмещенных линзы и микрофиксатора ($D = 125 \mu\text{м}$). Микролинза на противоположной стороне подложки (не в фокусе). Пятно фокусировки совпадает с положением сердцевины волокна. в) Моделирование схемы сбора излучения в оптическое волокно. г) Профиль сечения линзы (данные атомно-силовой микроскопии) и аппроксимация окружностью ($R_{\text{аппр}} = 59 \pm 1 \mu\text{м}$, $R_{\text{теор}} = 60 \mu\text{м}$).

На основе полученных линз реализовано оригинальное устройство для эффективного ввода излучения в оптоволоконный волновод состоящее из покровного стекла, полимерных микролинз

и полимерного микрофиксатора (рис 9в). Прецизионное совмещение пятна фокусировки линзы и сердцевины волокна, достигается благодаря единому процессу DLW-фотолитографии микролинзы и микрофиксатора (рис. 9а) на противоположных поверхностях подложки (рис. 9б).

Созданы асферические линзы для рентгена. Форма асферической линзы специально подобрана для компенсации сферических aberrаций. Алгоритм DLW-фотолитографии создан в программе DeScribe.

Раздел 4.3 посвящен созданию пассивных элементов фотоники методом DLW. В частности, 3х мерным волноведущим структурам для ИК диапазона.

Трехмерные межсоединения для телекоммуникационной длины волны были созданы методом DLW-STED-фотолитографии в зазоре между планарными волноводами на заранее подготовленном кремневом фотонном интегральном чипе. Планарные волноводы интегрального чипа обладали высотой волновода 0,5мкм и шириной волновода 1мкм. В местах сочленения с полимерным 3D волноводом планарный волновод сужался до ширины 5нм. Дизайн волновода для наилучшего пропускания света был подготовлен на основе произведённого численного моделирования.

Изготовлены полимерные волноводы сечения $3 \times 4 \text{ мкм}^2$ и поднятием по формуле Гаусса. При изготовлении волновода использовался оптимизированный алгоритм движения позиционера при литографии, а также были подобраны параметры лазерной литографии и оптимизирована форма волноводов для уменьшения шероховатости, которая напрямую влияет на пропускание ИК-излучения. Для созданных PWB измерено пропускание ИК-излучения, которое считалось как десятичный логарифм отношения пропускания излучения через PWB к пропусканию через опорный канал и было переведено в децибелы (рис. 10). Экспериментальный коэффициент пропускания составляет 6.5 дБ на длине волны 1550нм. При круговой оптимизации формы, пропускание света фотонного волновода улучшается до 5 дБ на длине волны 1550нм.

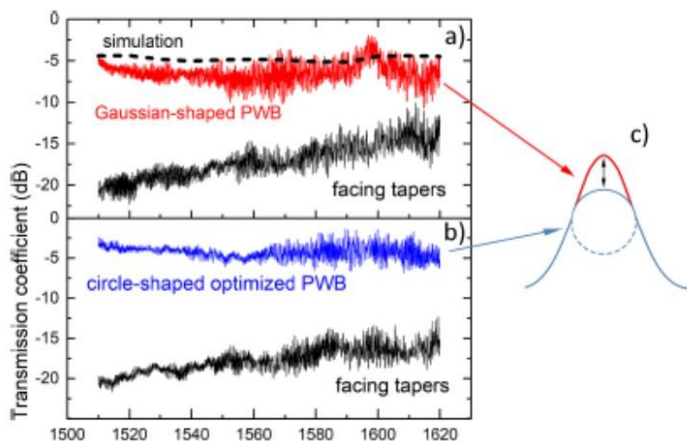


Рисунок 10. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны: черные линии соответствуют пропусканию участков с разрывом; верхний график для PWB в форме гауссианы: эксперимент (красный спектр) и численное моделирование (пунктирная линия); нижний график для оптимизированной PWB-структуры (синий спектр).

PWB, созданные методом DLW-STED-фотолитографии, могут обладать пропусканием света до 5 дБ на длине волны 1550нм. Созданные PWB позволяют эффективно решить проблему передачи излучения между планарными волноводами в том числе на разных фотонных чипах для ФИС.

В Заключение сформулированы основные результаты работы.

Основные 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-фотолиитографии и DLW-STED-фотолиитографии. Проведено комплексное исследование оптических и морфологических свойств микроструктур, полученных методами DLW-фотолиитографии и DLW-STED-фотолиитографии.
2. Методом DLW-STED-фотолиитографии 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-фотолиитографии 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 наноантенн, обладающих свойством линейного дихроизма. Исследовано влияние величины зазора между антеннами на положение плазмонного пика, вследствие реализации режима сильной связи. эффект поверхностно-усиленного инфракрасного поглощения (SEIRA – Surface Enhanced InfraRed Absorption).
 5. В едином процессе печати методом DLW-фотолиитографии созданы микроконнектор и согласованная с оптоволоконном микролинза с радиусом кривизны 60мкмк для ввода излучения в оптоволоконно. Микролинзы, созданные методом DLW-фотолиитографии, 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.

Список печатных работ по теме диссертации

(А) 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.

- K2. **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 наноантенн 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
- K3. **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
- K4. 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
- K5. 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 цитируемой литературы

- [1] Son G. et al. High-efficiency broadband light coupling between optical fibers and photonic integrated circuits //Nanophotonics. – 2018. – Т. 7. – №. 12. – С. 1845-1864.
- [2] Pao Y. H., Rentzepis P. M. Laser-Induced Production of Free Radicals in Organic Compounds //Applied Physics Letters. – 1965. – Т. 6. – №. 5. – С. 93-95.
- [3] Sun H. B., Kawata S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication //NMR• 3D Analysis• Photopolymerization. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – С. 169-273.
- [4] Thiele S. et al. 3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging //Science advances. – 2017. – Т. 3. – №. 2. – С. e1602655.
- [5] Gehring H. et al. Broadband out-of-plane coupling at visible wavelengths //Optics letters. – 2019. – Т. 44. – №. 20. – С. 5089-5092.
- [6] Lindenmann N. et al. Connecting silicon photonic circuits to multicore fibers by photonic wire bonding //Journal of lightwave Technology. – 2015. – Т. 33. – №. 4. – С. 755-760.
- [7] Schumann M. et al. Hybrid 2D–3D optical devices for integrated optics by direct laser writing //Light: Science & Applications. – 2014. – Т. 3. – №. 6. – С. e175.
- [8] Schell A. W. et al. Three-dimensional quantum photonic elements based on single nitrogen vacancy-centres in laser-written microstructures //Scientific reports. – 2013. – Т. 3. – С. 1577.
- [9]. Toma A. et al. Squeezing terahertz light into nanovolumes: nanoantenna enhanced terahertz spectroscopy (NETS) of semiconductor quantum dots //Nano letters. – 2015. – Т. 15. – №. 1. – С. 386-391.
- [10] Milekhin A. G. et al. Surface-enhanced infrared absorption by optical phonons in nanocrystal monolayers on Au nanoantenna arrays //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 10. – С. 5779-5786.
- [11]. Weber K. et al. Wavelength scaling in antenna-enhanced infrared spectroscopy: Toward the far-IR and THz region //ACS Photonics. – 2017. – Т. 4. – №. 1. – С. 45-51.
- [12] Shatokhin A. N. et al. High-resolution stigmatic spectrograph for a wavelength range of 12.5–30 nm //Optics express. – 2018. – Т. 26. – №. 15. – С. 19009-19019.
- [13] Lyubomirskiy M. et al. Ptychographic characterisation of polymer

- compound refractive lenses manufactured by additive technology //Optics express. – 2019. – T. 27. – №. 6. – C. 8639-8650.
- [14] Wang S. et al. Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing //Nano Futures. – 2018. – T. 2. – №. 2. – C. 025006.
- [15] Hell S. W. Strategy for far-field optical imaging and writing without diffraction limit //Physics Letters A. – 2004. – T. 326. – №. 1. – C. 140-145.
- [16] Hell S. W. Nanoscopy with focused light (Nobel Lecture) //Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – T. 54. – №. 28. – C. 8054-8066.
- [17] Fischer J., Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy //Optical Materials Express. – 2011. – T. 1. – №. 4. – C. 614-624.
- [18] Fischer J. et al. Exploring the Mechanisms in STED-Enhanced Direct Laser Writing //Advanced Optical Materials. – 2015. – T. 3. – №. 2. – C. 221-232.
- [19] Wollhofen R. et al. 120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography //Optics express. – 2013. – T. 21. – №. 9. – C. 10831-10840.