

Микроструктурирование полимерных пленок фемтосекундными импульсами через полистирольные микрошарики, захваченные оптической ловушкой

А.А.Астафьев, А.М.Шахов, **О.М.Саркисов**, В.А.Надточенко

Рассмотрено использование для лазерной абляции полимера фемтосекундных (18 и 54 фс) импульсов излучения, сфокусированного сферическими микролинзами диаметром 1 и 3.8 мкм, которые удерживаются оптическими ловушками. Показано, что данная техника позволяет создавать на поверхности структуры с поперечными размерами до $\lambda/6$ (125 нм). Обнаружено, что размеры структур зависят от диаметра микролинзы; наибольшее пространственное разрешение было достигнуто с микролинзами диаметром 1 мкм.

Ключевые слова: микроструктурирование поверхности, фемтосекундные импульсы, лазерная абляция, сферические микролинзы.

1. Введение

Опубликован ряд работ по микро- и наноструктурированию поверхности различных материалов методом лазерной абляции [1–6], исследования в которых проводились с использованием наносекундных, пикосекундных и фемтосекундных импульсов. Недостатком этого метода считается образование брызг, переплавленных слоев и микротрещин, обусловленных термическими эффектами при микрообработке поверхности импульсами наносекундной длительности [7, 8]. Поскольку фемтосекундные импульсы приводят к незначительному разогреву [5], они все чаще используются для микрообработки поверхности [1, 8, 9]. Фемтосекундные лазеры в сочетании с процессами многофотонного поглощения позволяют структурировать поверхность различных материалов с пространственным разрешением вплоть до нанометрового [1].

При наноструктурировании материалов всегда стоит вопрос о способе повышения пространственного разрешения. Как известно, в силу волновой природы света пространственное разрешение ограничивается дифракционным пределом $d = 1.22\lambda/NA$, где d – минимально возможный размер области, в которую может быть сфокусировано излучение лазера с длиной волны λ через объектив с числовой апертурой NA . Таким образом, для излучения с длиной волны 800 нм и $NA = 1.4$ достигается разрешение ~ 700 нм. Использование процессов многофотонного поглощения позволяет повысить разрешение по сравнению с дифракционным пределом в \sqrt{n} раз, где n – фотонность процесса.

А.А.Астафьев, О.М.Саркисов. Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

А.М.Шахов. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 113303 Долгопрудный, Институтский пер., 9

В.А.Надточенко. Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; Институт проблем химической физики РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черногорка, просп. акад. Семёнова, 1; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 113303 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: nadtochenko@gmail.com

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г.

Поэтому основным способом увеличения пространственного разрешения при обычной абляции полимерных пленок является уменьшение длины волны лазерного излучения (вплоть до жесткого ультрафиолета), однако на этом пути имеется ряд трудностей, связанных с фокусировкой и генерацией подобного излучения. Альтернативным методом увеличения разрешения является использование ближнего поля, возникающего при фокусировке света диэлектрическими шариками. Данное поле быстро затухает и локализуется в областях менее $\lambda/2$. Сами шарики, если их диаметры больше длины волны, можно рассматривать как сферические микролинзы [10]. Их характеристики являются достаточно хорошо воспроизводимыми, а небольшие разбросы в диаметре и сферичности слабо влияют на процесс фокусировки. Проблема позиционирования шарика решается с помощью оптического захвата, контролируемого видеокамерой. В связи с этим методы усиления поля с помощью диэлектрических шариков являются привлекательным, простым и дешевым способом увеличения пространственного разрешения. Опубликованы результаты экспериментов, в которых абляция осуществлялась через диэлектрические шарики. В ряде случаев для получения структур с характерным разрешением, намного превышающим дифракционный предел, использовался монослой шариков на поверхностях различных материалов [10–13]. В других работах для позиционирования микрошариков на поверхности образца использовался метод оптического захвата при помощи непрерывного излучения лазера. Тем самым открывалась возможность создания программно-заданных структур за счет абляции при фокусировке излучения импульсного лазера через микрошарики [14–17]. При этом использовались лазеры, генерирующие излучение с различными длинами волн и длительностями импульсов. Однако абляция при помощи импульсов титан-сапфирового лазера длительностью в десятки фемтосекунд, следующих через захваченные оптической ловушкой микрошарики с частотой ~ 100 МГц, до сих пор не изучалась.

2. Эксперимент

Опыты проводились на двух установках. В первой использовался титан-сапфировый лазер Avesta TiF-20, гене-

рирующий импульсы излучения на длине волны 790 нм с частотой следования 75 МГц и длительностью 18 фс. Захват микрошариков производился с помощью излучения непрерывного лазера на длине волны 532 нм (Coherent Verdi V8). Излучение непрерывного и импульсного лазеров заводилось в микроскоп, где соосно попадало в объектив Olympus 40× 0.55NA. Длительность импульсов измерялась автокоррелятором Avesta AA-M в фокальной плоскости объектива, для компенсации дисперсии использовался кварцевый призмный компрессор, наблюдение образца производилось видеочкамерой Thorlabs.

Во второй установке использовался титан-сапфировый лазер Tsunami (Spectra-Physics), генерирующий излучение на длинах волн 780 и 390 нм (вторая гармоника) с частотой следования импульсов 80 МГц. Минимальная длительность импульсов составляла 54 фс и могла варьироваться за счет их chirпирования в пространственном оптическом модуляторе CRI SLM-128. В экспериментах использовались объективы Olympus 100× 1.4NA и Olympus 60× 0.7NA, которые устанавливались в инвертированный исследовательский микроскоп Olympus IX71. В состав микроскопа входили также сканирующая пьезоплатформа NT MDT и сканирующая атомно-силовая головка. И оптический захват, и абляция через микрошарики осуществлялись импульсным излучением. Структуры на поверхности полимера создавались перемещением образца относительно фокуса объектива с захваченным микрошариком. Профиль поверхности подвергнутого абляции полимера измерялся с помощью атомно-силовой сканирующей головки.

Образцом служил полимер, полученный из смеси мономера диакрилата этоксилированного бисфенола А (CAS no. 64401-02-1) и фотоинициатора Darocour 4265 (5% по массе) при фотополимеризации под действием излучения ртутной лампы низкого давления. Спектр поглощения полимера измерялся с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Сильное поглощение наблюдалось на длинах волн менее 300 нм. Это означает, что основным процессом поглощения лазерного излучения на длине волны 800 нм было трехфотонное поглощение. Для захвата шариков и манипулирования ими использовалась суспензия полистирольных шариков диаметром 3.8 либо 1 мкм в воде, которая добавлялась в кювету с полимерной пленкой.

3. Результаты

С помощью первой установки был выполнен сравнительный эксперимент по абляции полимеров с использованием шариков и без них. Цель эксперимента – нахождение зависимости глубины формируемых структур от мощности излучения при фиксированной экспозиции и сравнение поперечных размеров структур, полученных в этих двух случаях. Условия эксперимента: экспозиция 20 с, длина волны излучения 790 нм, частота следования импульсов 75 МГц, длительность импульса 18 фс, объектив 40× 0.55NA, шарики из полистирола диаметром 3.8 мкм. В согласии с результатами [18–21], при мощности лазерного излучения, превышающей пороговую, за фиксированное время экспозиции образовывались углубления (кратеры), а при мощности ниже пороговой – выпуклые структуры. На рис.1 представлены изображения углублений на поверхности полимера при фокусировке излучения в отсутствие шарика и при фокусировке через шарик. Видно, что поперечные размеры углублений при

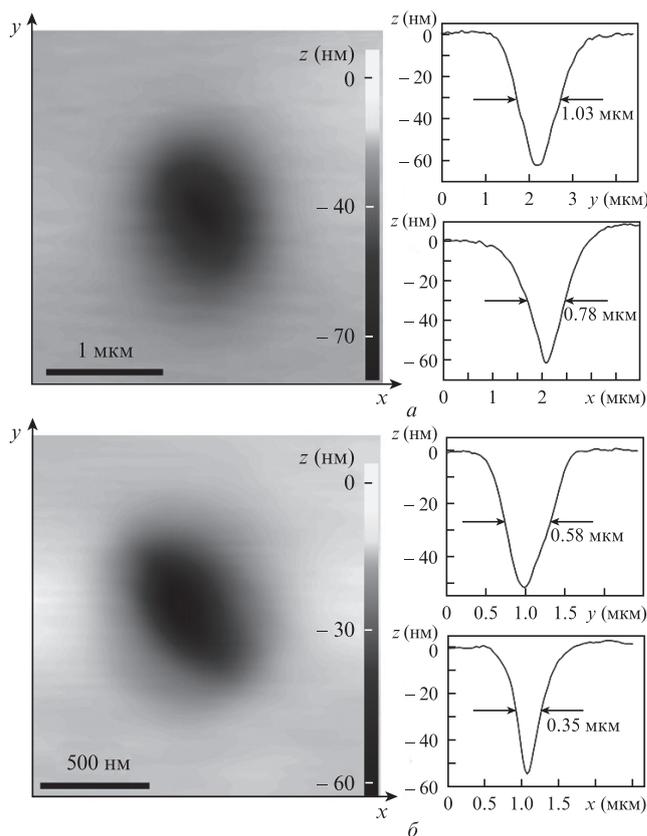


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности полимера после воздействия импульса лазерного излучения, сфокусированного без шариков (а) и через шарики диаметром 3.8 мкм (б); z – высота поверхности.

наличии шарика в два раза меньше, чем без него, причем их глубина почти одинакова. На рис.2 представлена зависимость глубины кратеров от мощности лазера. Из рисунка следует, что для образования кратеров одинаковой глубины при абляции без шарика требуется излучение с примерно в пять раз большей средней мощностью, чем с шариком.

На второй установке также были проведены эксперименты по абляции с использованием шариков-микролинз, когда фемтосекундный лазер служил одновременно как для захвата шариков, так и для воздействия на образец через них. В случае, когда использовался объектив 60× 0.7NA, с помощью пьезоплатформы задавалась круговая траектория движения шарика по окружности ради-

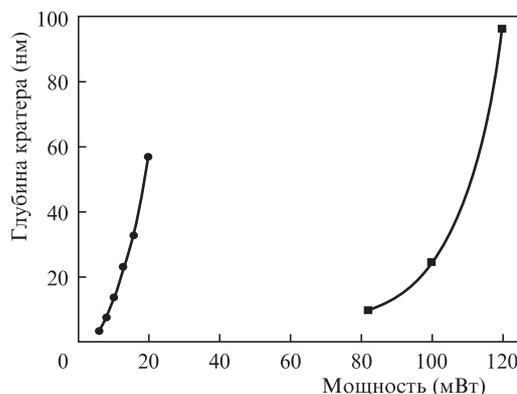


Рис.2. Зависимости глубины кратера от мощности лазера при фокусировке лазерного излучения без шариков (■) и через шарики диаметром 3.8 мкм (●).

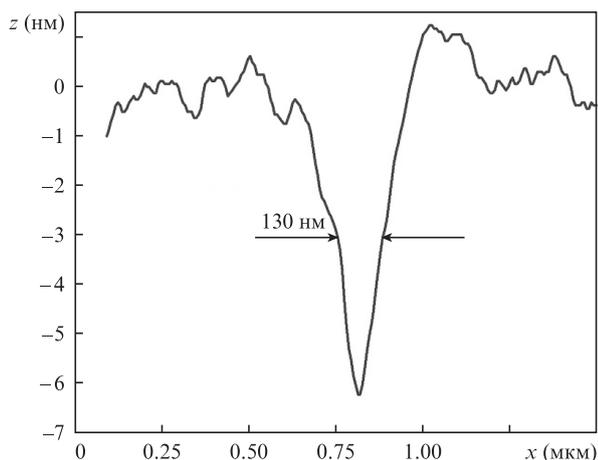


Рис.3. АСМ-профиль борозды после облучения полимера через шарик диаметром 1 мкм.

усом ~ 10 мкм со скоростью 2.4 мкм/с, средняя мощность излучения составляла 75 мВт, а шарик диаметром 3.8 мкм проходил 20 кругов. Таким образом была получена круговая борозда шириной 300 нм на полувысоте и глубиной ~ 200 нм. В опыте без шарика борозда не образовывалась, а кольцевая структура имела форму выпуклости шириной 1.4 мкм, что существенно больше характерного размера борозды в предыдущем опыте. Был проведен аналогичный эксперимент с использованием шариков диаметром 1 мкм. Обнаружено, что они менее стабильно захватываются оптической ловушкой, чем шарики диаметром 3.8 мкм. Поэтому при прочих равных параметрах

эксперимента средняя мощность излучения, падающего на объектив, была повышена до 100 мВт, а траектория шарика задана в виде прямой линии. Профиль борозды после одного прохода по заданной линии изображен на рис.3. Ширина борозды составляла 130 нм при длине волны лазерного излучения 780 нм.

Для демонстрации выигрыша в разрешении был проведен сравнительный эксперимент для двух случаев – абляции через объектив $100\times 1.4NA$ без использования шариков и абляции через более слабый объектив $60\times 0.7NA$ с использованием микрошариков микронного диаметра. Абляция осуществлялась в точке, в результате чего образовывался кратер. На рис.4,а показан профиль кратера, полученного при фокусировке объективом $100\times 1.4NA$ излучения мощностью 7 мВт на длине волны $\lambda = 780$ нм. Видно, что ширины кратера на полувысоте в двух ортогональных плоскостях составили 220 и 210 нм, т. е. 0.28λ .

Аналогичный эксперимент был проведен с использованием объектива $60\times 0.7NA$ и шарика диаметром 1 мкм при длине волны излучения 780 нм и мощности ~ 100 мВт. На рис.4,б приведен профиль поверхности кратера. Так же как и в эксперименте с формированием борозды, здесь достигается высокое пространственное разрешение. Кратер имеет эллиптическую форму: по меньшей оси его размер достигает 125 нм на полувысоте, а по большей – 180 нм. Это 0.16λ и 0.23λ соответственно на длине волны 780 нм, что меньше характерных размеров кратера, полученного при абляции через объектив $100\times 1.4NA$. Таким образом, использование микрошариков позволяет достичь более высокого пространственного разрешения, чем при использовании сильных объективов с числовой апертурой, близкой к предельной.

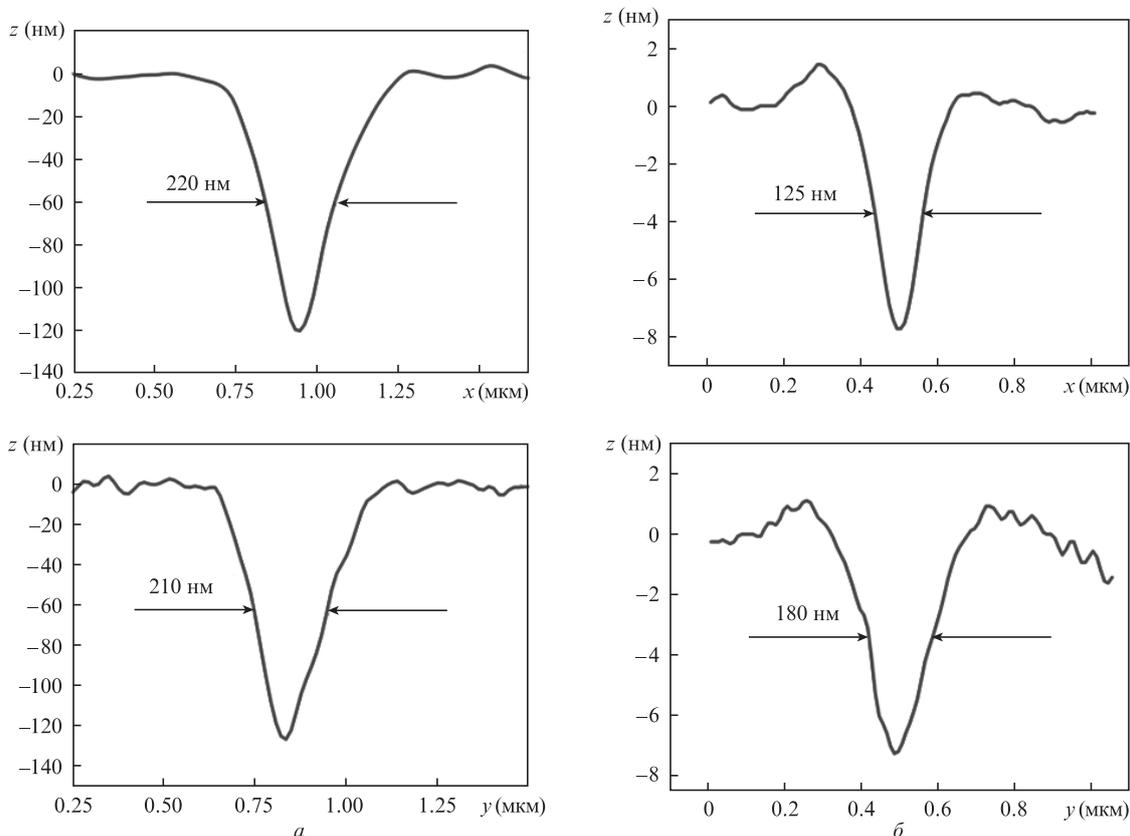


Рис.4. АСМ-профили кратеров после облучения через объектив $100\times 1.4NA$ (а) и через объектив $60\times 0.7 NA$ и шарик диаметром 1 мкм (б).

4. Обсуждение результатов

При облучении поверхности импульсами длительностью 18 фс с фиксированной экспозицией 20 с без использования шариков абляции имела место только в небольшом диапазоне мощностей излучения. Переходная мощность, при которой начинали образовываться кратеры, составляла ~70 мВт, а заметные выпуклые структуры наблюдались уже при мощности 25–30 мВт.

В эксперименте с использованием шариков диаметром 3.8 мкм порог абляции через них составил всего ~11 мВт при той же экспозиции (20 с). Понижение порога абляции с введением шарика связано с дополнительной фокусировкой излучения шариком-микролинзой, что при равной мощности излучения, падающего на объект, приводит к большим интенсивностям у поверхности полимера в сравнении со случаем фокусировки излучения только объективом. Таким образом, для достижения пороговой интенсивности требуется меньшая средняя мощность. При помощи шариков диаметром 1 мкм достигаются меньшие поперечные размеры структур и большее пространственное разрешение, чем при использовании шариков диаметром 3.8 мкм. Различия в поперечных размерах структур, образующихся при абляции с использованием микролинз разного диаметра, являются нетривиальным результатом, поскольку известные расчеты распределения электромагнитного поля вблизи диэлектрических шариков показывают, что ширина этого распределения от диаметра шарика практически не зависит [22]. Однако из соображений геометрической оптики ясно, что фокус линзы-шарика находится на некотором удалении от ее поверхности, и это удаление тем больше, чем больше диаметр шарика. Следовательно, для шарика малого диаметра, находящегося на поверхности полимерной пленки, излучение фокусируется в приповерхностный слой, тогда как для шарика диаметром в несколько микрон фокус находится в глубине материала. По-видимому, различие в фокусировке может быть причиной образования отличающихся друг от друга поверхностных структур. Возможно, накопление продуктов абляции в толще материала ведет к образованию микрополостей, что вызывает локальное раздувание поверхности и образование выпуклых структур (свеллинг). Эти предположения могут объяснить тот факт, что тип структур, получаемых при абляции, зависит от размера шариков. Действительно, при перемещении шариков диаметром 1 мкм по поверхности образца получались углубления, а в случае шариков диаметром 3.8 мкм – выпуклости. Было обнаружено, что при циклическом перемещении шариков по мере увеличения числа циклов высота выпуклостей уменьшалась и они постепенно переходили в бороздки, что объясняется абляцией приповерхностного слоя и выходом микрополостей на поверхность.

Различия в пространственных разрешениях при использовании шариков разного диаметра также может быть связано с различием в глубинах фокусировки. При использовании микрошариков большого диаметра излучение оказывается сфокусированным в глубине материала. В этом случае поперечные размеры образующихся при абляции структур, которые определяются распределением интенсивности излучения на поверхности материала, оказываются больше, чем для шариков микронного диаметра. Кроме того, можно предположить, что процес-

сы свеллинга поверхности могут вызывать смещение шарика из положения равновесия, что может дополнительно ухудшать разрешение. В совокупности все эти явления могут объяснить различия в характере абляции и в поперечных размерах образующихся структур, наблюдавшиеся в ходе эксперимента.

5. Заключение

Продемонстрирована возможность создания структур с субдифракционным разрешением при абляции поверхности излучением фемтосекундного лазера с использованием для фокусировки микронных шариков, захваченных оптической ловушкой. Пространственное разрешение микроструктурирования, которое достигается при использовании объектива с высокой (1.4) числовой апертурой, ниже, чем разрешение при использовании микрошарика и объектива с существенно меньшей апертурой (0.7).

Повышение разрешения при наноструктурировании может быть достигнуто за счет улучшения стабильности оптического захвата. Некоторый выигрыш в разрешении может обеспечить также уменьшение длительности импульса излучения лазера, т.е. переход к импульсам длительностью 12–15 фс.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения».

1. Gunaratne T.C., Zhu X., Lozovoy V.V., Dantus M. *J. Appl. Phys.*, **106**, 123101 (2009).
2. Bonse J., Baudach S., Kruger J., Kautek W., Lenzner M. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **74**, 19 (2002).
3. Hommes V., Miclea M., Hergenroder R. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7449 (2006).
4. Borowiec A., Mackenzie M., Weatherly G.C., Haugen H.K. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76**, 201 (2003).
5. Amer M.S., El-Ashry M.A., Dosser L.R., Hix K.E., Maguire J.F., Irwin B. *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 162 (2005).
6. Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 459 (1996).
7. Cocoran A., Sexton L., Seaman B., Ryan P., Byrne G. *J. Mater. Process. Technol.*, **123**, 100 (2002).
8. Jandeleit J., Horn A., Weichenhain R., Kreutz E.W., Poprawe R. *Appl. Surf. Sci.*, **127**, 885 (1998).
9. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., von der Linde D., Anisimov S.I. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **79**, 767 (2004).
10. Pikulin A., Afanasiev A., Agareva N., Alexandrov A., Bredikhin V., Bityurin N. *Opt. Express*, **20** (8), 9052 (2012).
11. Huang S.M., Sun Z., Lu Y.F. *Nanotechnol.*, **18**, 025302 (2007).
12. Huang S., Wang Z., Sun Z., Wang Z., Luk'yanchuk B. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 10981 (2011).
13. Siegel J., Puerto D., Solis J., Garca de Abajo F.J., Afonso C.N., Longo M., Wiemer C., Fanciulli M., Kuhler P., Mosbacher M., Leiderer P. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 193108 (2010).
14. McLeod E., Arnold C.B. *Nature Nanotechnol.*, **3**, 413 (2008).
15. Fardel R., McLeod E., Tsai C., Arnold C.B. *Appl. Phys. A*, **101**, 41 (2010).
16. Tsai C., Fardel R., Arnold C.B. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 233110 (2011).
17. Tsai Y.-C., Leitz K.-H., Fardel R., Otto A., Schmidt M., Arnold C.B. *Nanotechnol.*, **23**, 165304 (2012).
18. Sun Q., Jiang H., Liu Y., Wu Z., Yang H., Gong Q. *Opt. Lett.*, **30**, 320 (2005).
19. Baudach S., Bonse J., Kruger J., Kautek W. *Appl. Surf. Sci.*, **154–155**, 555 (2000).
20. Kruger J., Martin S., Madebach H., Urech L., Lippert T., Wokaun A., Kautek W. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 406 (2005).
21. Kruger J., Kautek W. *Adv. Polym. Sci.*, **168**, 247 (2004).
22. Letz K.-H., Quentin U., Alexeev I., Schmidt M. *CIRP Annals – Manufacturing Technol.*, **61**, 207 (2012).