

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.35

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДВУХФОТОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. Колымагин¹, А. В. Писаренко¹, Э. Р. Жиганшина², М. В. Арсеньев²,
Д. П. Емельянов¹, А. А. Мацкевич¹, С. А. Чесноков², А. Г. Витухновский^{1,3}

Представлены результаты исследования влияния параметров двухфотонной лазерной литографии, а именно: мощности излучения, скорости литографии и числа повторений экспонирования области, на характеристики формируемых элементов. Получены аналитические зависимости для каждого параметра. Проведено исследование степени конверсии олигомера в зависимости от мощности излучения.

Ключевые слова: прямое лазерное письмо, фотополимеризация.

Введение. За последние два десятилетия метод прямого лазерного письма, основанный на процессе двухфотонной полимеризации, получил широкое распространение благодаря уникальному сочетанию свойств: аддитивности, субмикронному разрешению и возможности реализовать любую сложную трехмерную топологию структур. Данный метод, также известный как DLW (Direct Laser Writing lithography), нашел широкое применение в таких областях, как микрооптика [1–3], фотонные интегральные схемы [4–6], тканевая инженерия [7–10]. В связи с этим особую актуальность приобретает исследование характеристик формируемых элементов в зависимости от параметров литографии. Оптимизация литографических параметров критически важна для обеспечения точности, воспроизводимости и функциональности изготавливаемых

¹ МФТИ (национальный исследовательский университет), 141701 Россия, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: kolymagin.da@phystech.edu.

² Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, 603137 Россия, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

структур. В данной работе подробно исследовано влияние таких характеристик двухфотонной литографии, как мощность лазерного излучения, скорость сканирования и эффект многократной экспозиции на параметры получаемых структур: ширину линий, разрешение, степень конверсии.

Исследованные образцы, методики исследования и аппаратура. Метод двухфотонной литографии (прямого лазерного письма), используемый в данной работе, основан на оптическом нелинейном двухфотонном процессе поглощения. Необходимым условием для одновременного поглощения двух фотонов ближнего инфракрасного света является высокая интенсивность света, обеспечиваемая импульсным фемтосекундным лазером. Двухфотонная полимеризация подробно рассмотрена в обзоре [11]. Таким образом, в микрообъеме фоторезиста вблизи фокального пятна лазерного излучения, где интенсивность света превышает пороговое значение, необходимое для инициации реакции полимеризации, происходит конверсия мономерной компоненты фоторезиста в полимерную. Нелинейное поглощение света в фоторезисте описывается вероятностью поглощения W материала $W \sim I^2 \cdot t \cdot \sigma$, где I – интенсивность в центре Гауссова пучка, t – время экспозиции, σ – сечение двухфотонного поглощения. Так как $I \sim P_{\text{peak}} \sim P_{\text{avg}}$, где P_{peak} – пиковая мощность лазера, P_{avg} – средняя мощность лазера, измеряемая непосредственно в эксперименте, в дальнейшем по тексту в качестве параметра, характеризующего лазерный источник, будет использоваться P_{avg} для простоты обозначаемой в тексте как P . Поглощение конкурирует с процессом ингибирования реакции кислородом или другими химическими элементами, приводя к порогу, при котором начинается полимеризация фоторезиста.

Для изготовления структур методом двухфотонной литографии в данной работе использовалась ранее исследованная авторами фоточувствительная композиция, приготовленная путем растворения красителя 4Met-BAC в мономере пентаэритриттриакрилата (CAS № 3524-68-3, Pentaerythritol triacrylate, PETA) [12]. Сечение двухфотонного поглощения излучения используемого красителя на длине волны 800 нм в композиции составляет 147 ГМ. Массовая доля красителя в фоточувствительной композиции достигала 1%. Структуры проявлялись путем погружения структур сначала в пропиленгликольметилэфирацетат (PGMEA, CAS № 108-65-6) в течение 25 минут, затем в изопропиловый спирт в течение 5 мин. Показатель преломления мономера PETA составляет 1.483 в неполимеризованном состоянии и 1.51 после однофотонной фотополимеризации [13].

Изготовление структур проводилось на установке Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH, Germany), источник лазерного излучения которой имеет следующие параметры: длина волны 780 нм, длительность импульса 100 фс, частота повторения 80 МГц. Излучение лазера фокусировалось с помощью план-апохроматического объектива (Zeiss GmbH, Germany) с 63-кратным увеличением и числовой апертурой 1.4. Экспозиция структур проводилась посредством сканирования пьезопозиционером, в рамках которого приоритетным параметром являлась скорость перемещения пьезопозиционера. Таким образом, экспозицию удобнее характеризовать скоростью сканирования. При этом характерное время экспозиции оценивается величиной $t \sim \left(\frac{1.22\lambda}{2NA}\right)/v$, где $\lambda = 780$ нм – центральная длина волны фемтосекундного излучения, $NA = 1.4$ – числовая апертура объектива литографа, $\left(\frac{1.22\lambda}{2NA}\right) = 340$ нм – дифракционный предел Аббэ для используемого объектива, v – скоростью сканирования пьезосканера. Таким образом, для стандартных скоростей порядка 100 мкм/с характерное время экспозиции составило 3.4 мс.

Результаты и их обсуждение. Наибольший интерес представляет исследование режимов литографии вблизи пороговых значений дозы полимеризации, поскольку такой процесс позволяет как реализовать наилучшее разрешение, так и влиять на степень конверсии. Для данных режимов исследовано влияние мощности фемтосекундного лазерного излучения на получаемые размер литографического элемента (толщина получаемой линии в процессе литографии) и разрешение (минимальное расстояние от центра до центра полученных литографических элементов) при скорости сканирования 170 мкм/с, что эквивалентно времени экспонирования 2 мс (рис. 1).

При аналитической обработке результатов (табл. 1) получено, что размер линейного элемента логарифмически зависит от соотношения мощности фемтосекундного излучения (несмотря на то, что двухфотонное поглощение зависит от интенсивности лазерного излучения, мы будем в дальнейшем говорить о средней мощности, которая непосредственно измеряется) и пороговой мощности процесса литографии:

$$l = 0.25 \cdot \left(\frac{1.22\lambda}{2NA}\right) \cdot \ln\left(\frac{P^2}{P_{th}^2}\right),$$

где l – размер литографического элемента, $\lambda = 780$ нм – центральная длина волны фемтосекундного излучения, P – средняя мощность фемтосекундного излучения, $P_{th} = 0.45$ мВт – пороговая мощность фемтосекундного излучения для инициации процесса. Таким образом, размер получаемого элемента пропорционален дифракционному пределу для используемого в процессе литографии лазера. На основе полученной

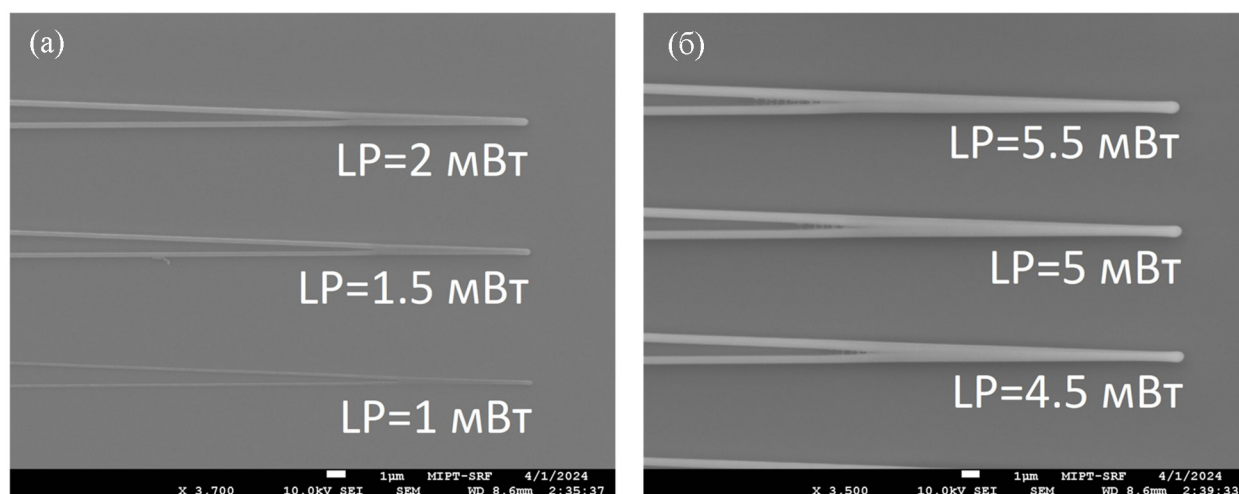


Рис. 1: Изображение структур, полученное методами электронной микроскопии, для исследования влияния мощности фемтосекундного лазерного излучения на параметр разрешения литографии. Масштабная метка 1 мкм.

зависимости определена пороговая мощность, принимающая значение 0.45 мВт (что оценочно соответствует пиковой мощности 5 Вт и интенсивности излучения порядка 10^{13} Вт/м²).

Параметр разрешения (минимальное расстояние между центрами линий, при котором не происходит их “сшивки” при полимеризации) в рассматриваемом диапазоне мощностей также может быть описан логарифмической зависимостью. Параметр разрешения превышал размер элемента литографии при заданной мощности примерно в 1.5 раза. Важно отметить, что получен элемент литографии в 2 раза меньший дифракционного предела, а также разрешение в 1.2 раза меньше дифракционного предела.

Т а б л и ц а 1

Зависимости разрешения печати от мощности лазерного излучения

Средняя мощность лазерного излучения, мВт	1.0	1.5	2.0	4.5	5.0	5.5
Размер элемента, нм	160	220	290	440	470	490
Разрешение, нм	270	330	400	660	710	783

Также были проведены исследования влияния на структуры повторной экспозиции (рис. 2). Литография осуществлялась при скорости сканирования 170 мкм/с, что эквивалентно времени экспонирования 2 мс.

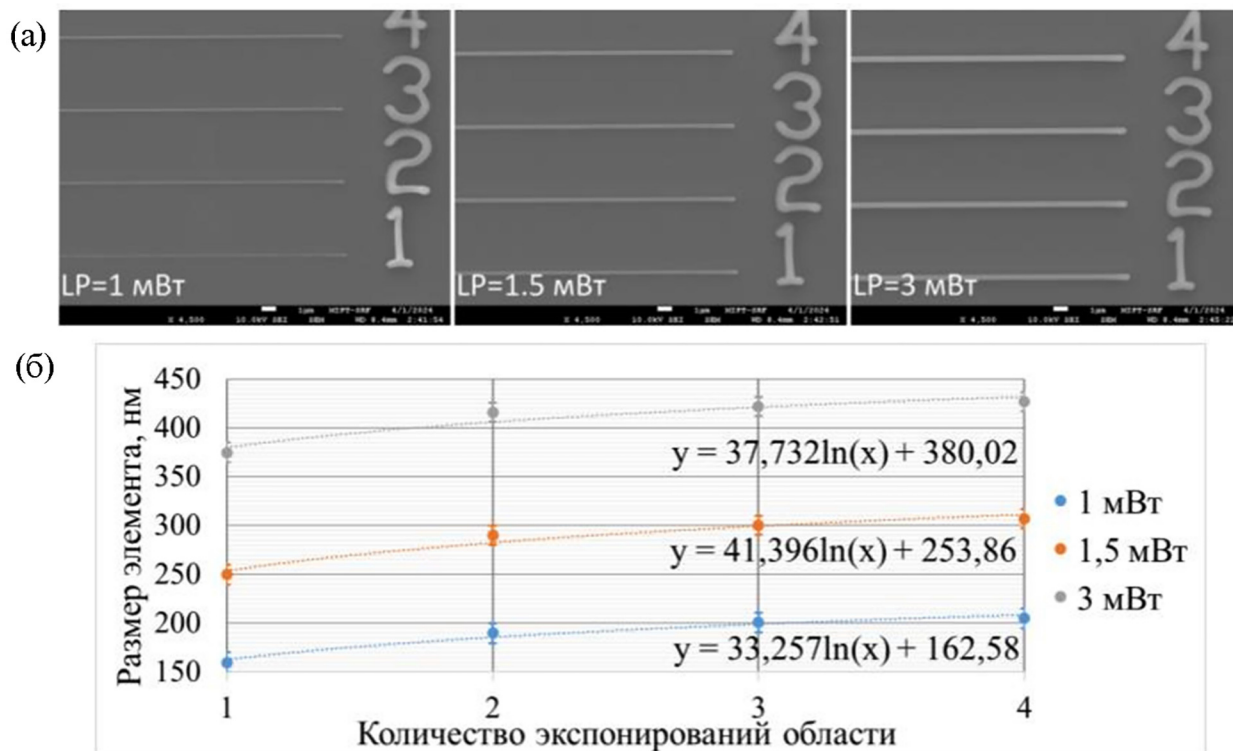


Рис. 2: Исследование влияния повторной экспозиции при одной и той же мощности фемтосекундного лазерного излучения: (а) изображения структур, полученное методами электронной микроскопии, при различных количествах экспонирования области. Масштабная метка 1 мкм; (б) график зависимости размеров элементов от количества экспонирований области.

Данные о размерах элементов определены посредством анализа изображений структур, полученных методами электронной микроскопии. Анализ результатов показал, что значения размеров элементов логарифмически зависят как от средней мощности фемтосекундного излучения, так и от количества повторений экспонирования, а накопленная доза зависит как корень кубический от количества повторений экспонирования:

$$l = 0.25 \cdot \left(\frac{1.22\lambda}{2NA} \right) \cdot \ln \left(N^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{P^2}{P_{th}^2} \right),$$

где N – количество повторений экспонирования.

Проведены исследования влияния скорости литографии на размеры элемента (рис. 3). При аналитическом анализе получена логарифмическая зависимость размера элемента от скорости:

$$l = 0.25 \cdot \left(\frac{1.22\lambda}{2NA} \right) \cdot \ln \left(N^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{P^2/v}{D_{th}} \right),$$

где $D_{th} = 813.5 \text{ с}\cdot\text{мВт}^2/\text{мкм}$ – параметр характерной пороговой двухфотонной дозы фемтосекундного излучения для инициации процесса.

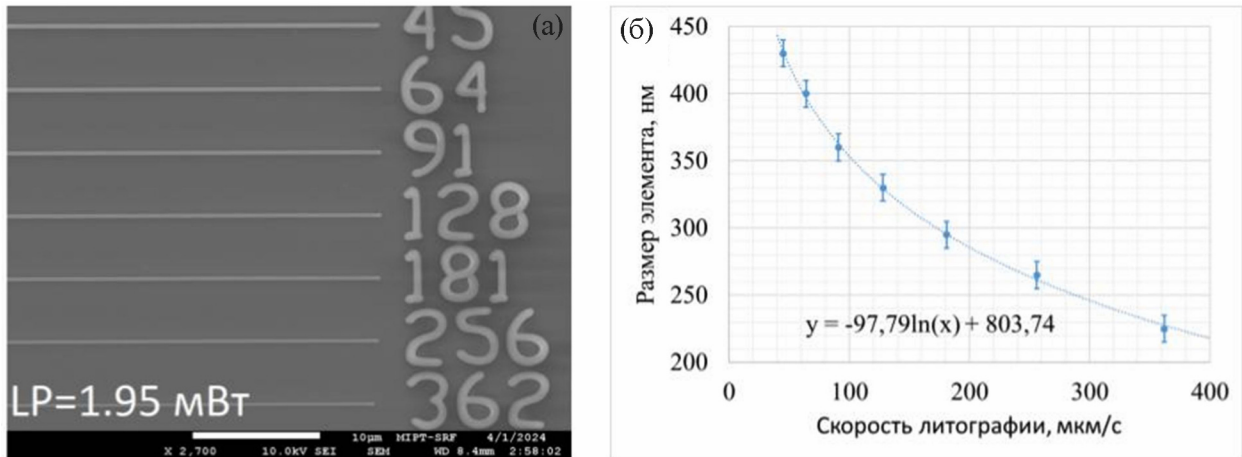


Рис. 3: (а) изображение структур, полученное методами электронной микроскопии, для исследования влияния повторной экспозиции при одной и той же мощности фемтосекундного лазерного излучения. Масштабная метка 10 мкм; (б) график зависимости размеров элементов от скорости литографии.

В качестве примера структуры, требующей точный контроль формы поверхности, методом прямого лазерного письма был изготовлен микронный аналог спиральной волновой пластинки (s-plate) (рис. 4). Необходимая морфология структуры была получена с использованием изменения дозы во время литографии. Для данной структуры было проведено исследование топологии для подтверждения распределения высоты с помощью конфокального профилометра SuperView W1 (Chootest Technology Inc., China), работающего со светодиодным излучением с длиной волны 520 нм (рис. 4(б)-(г)). Измеренная высота структуры составила 800 ± 40 нм.

Также была исследована зависимость степени конверсии (DC, degree of conversion) мономера в полимер фоточувствительной композиции от параметров процесса двухфотонной литографии. Для исследований были подготовлены полимерные 3D-микроструктуры в форме параллелепипедов высотой 8 мкм и квадратным сечением

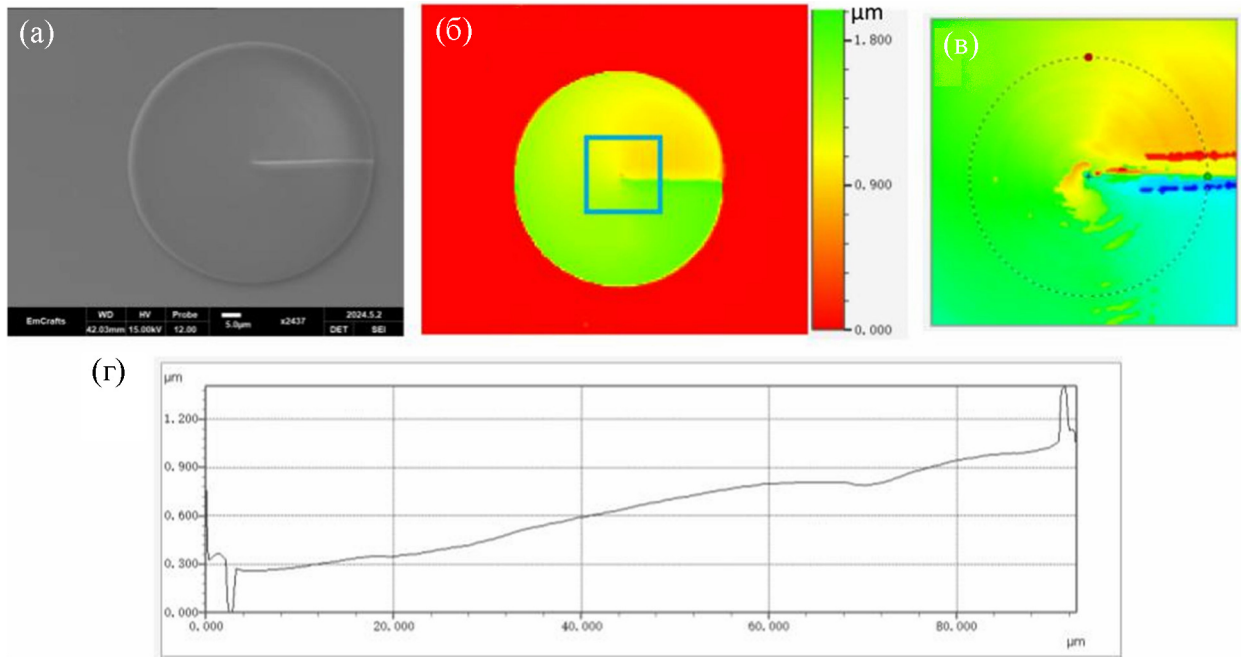


Рис. 4: Микронный аналог фазовой пластины, изготовленный методом прямого лазерного письма с использованием подхода изменения дозы в процессе литографии: (а) изображение в электронном микроскопе, масштабная метка 5 мкм; (б) измерение в конфокальном профилометре; (в) увеличенное изображение в конфокальном профилометре. Яркие красная и синяя линия возникают из-за особенностей работы профилометра и не несут информации о морфологии образца; (г) круговое сечение по образцу (выделено на рис. 4(в)).

с длиной стороны 25 мкм. Структуры изготавливались при разных мощностях лазерного излучения. Степень конверсии созданных 3D-микроструктур исследовалась методами спектроскопии комбинационного рассеяния по относительному изменению пиков в спектрах комбинационного рассеяния с волновыми числами 1635 и 1723 см^{-1} , связанных с колебательными переходами C=C и C=O связей, соответственно, в молекулах олигомера РЕТА. Значение величины степени конверсии вычислялось по формуле:

$$DC = \left(1 - \frac{A_{C=C}^p / A_{C=O}^p}{A_{C=C}^m / A_{C=O}^m} \right),$$

где $A_{C=C}^p$, $A_{C=O}^p$, $A_{C=C}^m$, $A_{C=O}^m$ – величины проинтегрированного сигнала комбинационного рассеяния пика колебательного перехода C=C и C=O полимеризованной (p) и не полимеризованной (m) фоточувствительной композиции.

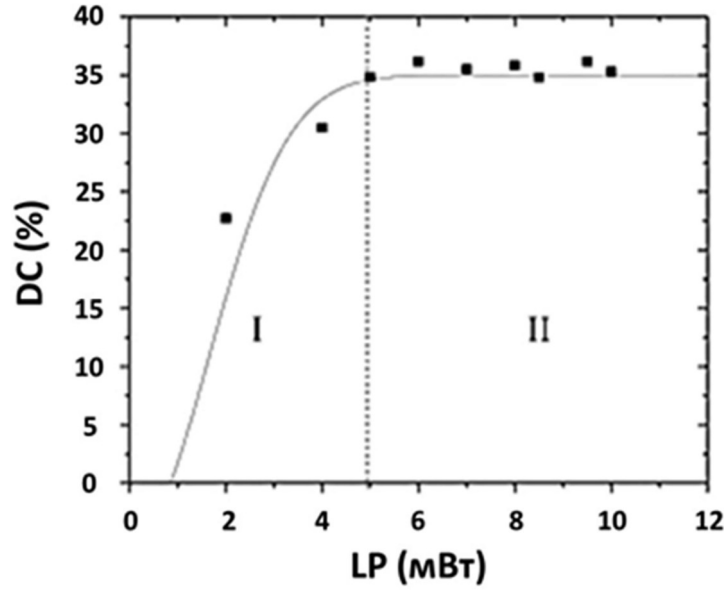


Рис. 5: Зависимость степени конверсии DC от мощности лазерного излучения LP .

Выявлено, что определенные в эксперименте значения степени конверсии монотонно зависели от мощности фемтосекундного лазерного излучения (LP), применяемого в процессе прямого лазерного письма (рис. 5). Так, при увеличении лазерного излучения в диапазоне 0 до 5 мВт наблюдается увеличение степени конверсии получаемого из фоточувствительной композиции полимера. При больших значениях лазерного излучения степень конверсии достигает насыщения (34–36%). Эффект насыщения степени конверсии связан с величинами квантовой эффективности возбуждения молекул фотоинициатора посредством двухфотонного поглощения, а также квантовой эффективности инициации возбужденными молекулами 4Met-ВАС процесса радикальной полимеризации. На основе полученных данных сделана экстраполяция полученных зависимостей формулой:

$$DC = \left[C_1 \left(1 - e^{-C_2 \cdot \frac{P}{P_{th}^2}} \right) + C_0 \right] \times 100\%,$$

где $C_2 = 0.15$; $C_1 = 0.40$; $C_0 = -0.05$ – коэффициенты пропорциональности. $P_{th} = 0.9$ мВт – экспериментально определенная пороговая мощность фотополимеризации для данной фоточувствительной композиции. Параметр C_2 определялся по квадрату отношения P_{th} к значению мощности, при котором достигалось значение насыщения DC . Параметры C_0 и C_1 определялись из условий значения конверсии 0 при значении мощности лазерного излучения, равного P_{th} , а также по условию равенства величины

$(C_0 + C_1) \cdot 100\%$ (пределный переход $P \gg P_{th}$) значению насыщения DC .

Заключение. В данной работе проведено комплексное исследование влияния параметров двухфотонной литографии – мощности лазерного излучения, скорости сканирования и числа повторных экспозиций – на характеристики формируемых структур. Особое внимание уделено анализу минимального разрешения, достижимого при различных режимах экспонирования, а также закономерностям изменения размеров литографических элементов вблизи порога полимеризации. Установлена логарифмическая зависимость размеров элементов и разрешения от отношения мощности лазерного излучения к пороговой, а также от числа повторных экспозиций и скорости литографии. Полученные зависимости позволяют более точно прогнозировать размеры элементов при варьировании параметров в процессе литографии.

Дополнительно исследована степень конверсии мономера в полимер в зависимости от мощности фемтосекундного лазерного излучения. Выявлена область насыщения степени конверсии, обусловленная квантовыми ограничениями фотополимеризации, и предложено аналитическое выражение для её описания в околопороговом режиме.

Также, в рамках демонстрации возможностей управления параметрами экспонирования в процессе литографии, была изготовлена фазовая структура – микронный аналог спиральной волновой пластинки (s-plate), требующая высокой точности формирования топографии. Такая 2.5D структура может быть использована в качестве мастер-штампа для наноимпринт-литографии.

Полученные результаты важны для повышения точности и воспроизводимости при разработке микро- и наноструктур методом прямого лазерного письма, а также расширяют технологические возможности DLW при решении задач, требующих субмикронного разрешения и точного управления морфологией структур.

Синтез фотоинициатора и подготовка фотополимера были выполнены в рамках работ по реализации Государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук. Работа по созданию структур методом двухфотонной лазерной литографии выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-79-10153. Работа по исследованию морфологии структур выполнена в соответствии с Соглашением о предоставлении из федерального бюджета субсидии № 075-03-2025-662 – от 17 января 2025 между Министерством образования и науки Российской Федерации и МФТИ. Анализ возможностей создания мастер-штампов на основе созданных методом двухфотонной фотополимеризации структур осуществлялся при поддержке гранта РНФ № 25-79-20031.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Joel Arriaga-Dávila, Cristian Rosero-Arias, Dirk Jonker, et al., *Small Methods* **9**(8), 2401809 (2025). DOI: 10.1002/smtd.202401809.
- [2] Simon Thiele, Kathrin Arzenbacher, Timo Gissibl, et al., *Science Advances* **3**, e1602655 (2017). DOI: 10.1126/sciadv.1602655.
- [3] Timo Gissibl, Stefan Thiele, Andreas Herkommer, Harald Giessen, *Nature Photonics* **10**, 554 (2016). DOI: 10.1038/nphoton.2016.121.
- [4] Nicole Lindenmann, Gerhard Balthasar, David Hillerkuss, et al., *Optics Express* **20**(16), 17667 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.017667.
- [5] Thuy Linh La, Binh Nguyen Bui, Thi Thanh Ngan Nguyen, et al., *Micromachines* **14**(5), 1068 (2023). DOI: 10.3390/mi14051068.
- [6] А. Г. Витухновский, Д. А. Колымагин, А. В. Грициенко и др., *Изв. РАН серия физическая* **87**, Доп. 1, 87 (2023). DOI: 10.3103/S1062873823704452.
- [7] Andrea Barbetta, Rasheid Smith, Timothy M. Acri, Aliasger K. Salem, *Gas Foaming Technologies for 3D Scaffold Engineering*, in: *Functional 3D Tissue Engineering Scaffolds* (Elsevier, 2018), 203 (2018). DOI: 10.1016/B978-0-08-100979-6.00006-9.
- [8] Qin Hu, Graham A. Rance, Gustavo F. Trindade, et al., *Additive Manufacturing* **51**, 102575 (2022). DOI: 10.1016/j.addma.2021.102575.
- [9] Donata Iandolo, Fabrizio A. Pennacchio, Valentina Mollo, et al., *Advanced Biosystems* **3**(2), 1800103 (2019). DOI: 10.1002/adbi.201800103.
- [10] A. Ovsianikov, S. Schlie, A. Ngezahayo, et al., *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* **1**(6), 443 (2007). DOI: 10.1002/term.57.
- [11] X. Zhou, Y. Hou, J. Lin, *AIP Advances* **5**(3), Article 030701 (2015). DOI: 10.1063/1.4916886.
- [12] E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, D. A. Chubich, et al., *European Polymer Journal* **162**, Article 110917 (2022). DOI: 10.3390/polym15010071.
- [13] K. Dorkenoo, A. J. Van Wonderen, H. Bulou, et al., *Applied Physics Letters* **83**(12), 2474 (2003). DOI: 10.1063/1.1608484.

Поступила в редакцию 5 мая 2025 г.

После доработки 12 сентября 2025 г.

Принята к публикации 12 сентября 2025 г.