

# 紫外激光诱导 PVK-CHI<sub>3</sub> 体系的 交联聚合反应

杨君慧 梁伟华 黄南堂 徐积仁 邱家白

(中国科学院物理所, 北京100080)

(中国科学院化学所)

**摘要:** 用脉冲 Nd:YAG 激光器的三倍频激光研究了含碘仿聚 N-乙烯咔唑体系在室温和大气环境内的电荷转移交联聚合反应. 测量了体系在曝光过程中吸收光谱的变化, 观察到激光着色效应, 研究了体系组成与交联聚合反应阈值能量的关系, 得到分辨率小于 0.7 μm 的蓝色光栅图形.

**关键词:** 交联聚合反应, 电荷转移络合物

## UV-laser induced cross-linking polymerization of PVK-CHI<sub>3</sub> system

*Yang Junhui, Liang Weihua, Huang Nantang, Xu Jiren*

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

*Qiu Jiabai*

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract:** UV-laser induced cross-linking polymerization of PVK-NVC-CHI<sub>3</sub> charge-transfer complexes is first investigated at room temperature in the atmosphere. The UV-Vis spectra of components are observed. The threshold energy density and the resolution, that is 30.0 mJ·cm<sup>-2</sup> and 0.7 μm, for the crosslinking polymerization are determined respectively, and the best grating pattern is obtained by using 355nm laser radiation.

**Key words:** cross-linking polymerization, charge-transfer complex

## 前 言

近年来, 紫外激光器件的发展, 使光化学研究得到理想的高功率紫外相干光源。紫外激光在功能聚合物研究中有许多新应用, 例如, 用紫外激光曝光, 能使负性光刻胶在毫秒时间内产生超快速聚合, 其转化率近 100%, 从而获得高强度聚合物膜。这种聚合物膜化学稳定性高、耐溶剂、耐大气性能很强, 可用来制作结构简单, 质轻价廉的光学元件, 也可以在立体光刻和微电子学加工中使复杂的图形直接写入感光板或制成立体模型, 选择性很高<sup>[1,2]</sup>。

此外, 使用紫外激光进行光成像和微加工还可以简化曝光系统设计, 提高分辨能力, 缩短曝光时间, 改善图像质量。

本文报道用 Nd:YAG 激光器的三倍频激光研究含碘仿聚 N-乙烯吡啶体系在室温和大气环境内产生着色性电荷转移交联聚合反应的结果。

## 实 验

### 体系组成和样品制备

我们研究的聚合物体系由聚 N-乙烯吡啶(PVK), N-乙烯吡啶单体(NVC)和碘仿( $\text{CHI}_3$ )组成。配制溶液时用苯作溶剂。NVC 是无色结晶体, 熔点  $68^\circ\text{C}$ , 经过重结晶提纯后使用。PVK 是用激光催化法特制的低聚物<sup>[3,4]</sup>, 平均分子量  $\bar{M}_n = 10^3$ , 这种低聚物的再反应活性较常规方法合成物高。碘仿和苯都用分析纯。将 PVK, NVC 和  $\text{CHI}_3$  按比例混合(见表 1), 溶于苯, 使溶液总浓度为 15% (W/V), 混合均匀后防光备用。用甩胶机把溶液涂于清洁的石英片基上, 涂膜厚度约  $1\ \mu\text{m}$ , 在  $40^\circ\text{C}$  烘烤 20 min, 使溶剂挥发后, 防光待测量。

Table 1 Threshold energy density of cross-linking polymerization for the (PVK +  $\text{CHI}_3$ ) film

Number	PVK (W%)	NVC (W%)	$\text{CHI}_3$ (W%)	$M_0^3$ mol·L <sup>-1</sup>	$e$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_t$ ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
I	50	40	10	$4 \times 10^{-2}$	1.10	37.5
II	50	30	20	$8 \times 10^{-2}$	1.08	35.3
III	40	30	30	$1.2 \times 10^{-1}$	0.98	30.0

\*  $M_0$  为  $\text{CHI}_3$  的初始浓度,  $e$  为涂膜厚度。

### UV-Vis 吸收光谱

为了选择合适的激发光波长, 用 CARY 2390 型光谱仪分别测量了 PVK,  $\text{CHI}_3$  和 PVK +  $\text{CHI}_3$  混合物的吸收光谱。由图 1 可见, 由于  $\text{CHI}_3$  的掺入, 使聚合物体系的吸收红移, 并随激

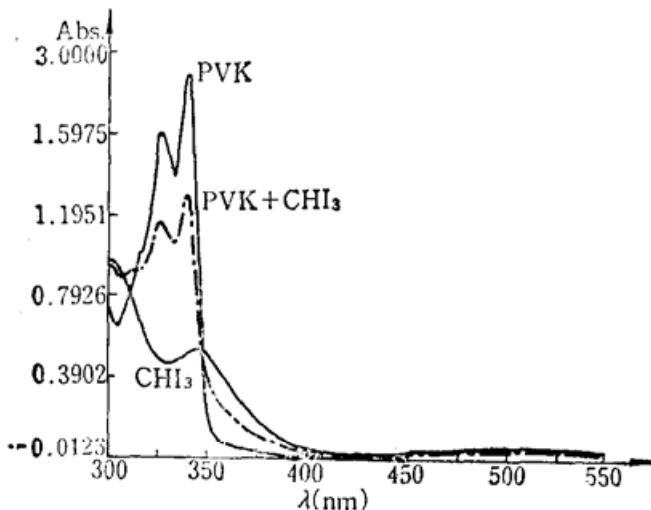


Fig. 1 Absorption spectra of PVK,  $\text{CHI}_3$  and (PVK +  $\text{CHI}_3$ ) system (solvent:  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

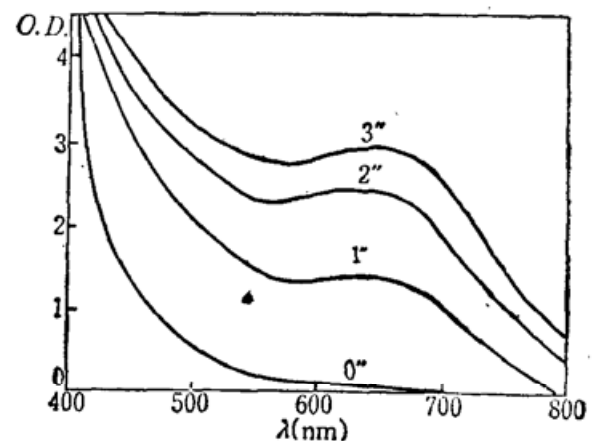


Fig. 2 Absorption spectra of exposed (PVK + NVC +  $\text{CHI}_3$ ) film with a thickness of  $1\ \mu\text{m}$

光照射时间的增长而在可见区的吸收增强(见图 2), 显示出激光着色效应, 并在 670 nm 附近出现新的吸收峰。根据体系的这种吸收特性和现有实验条件, 我们选用 355 nm 波长的激光作激发源。

### 曝光和显影

本研究使用的光源是 Quantel International YAG 571-10 型脉冲激光器, 其波长在 200~700 nm 范围可调, 其三倍频输出波长为 355 nm, 单脉冲光强固定在 5 mJ, 脉宽 8 ns 重复频率 10 Hz, 光斑截面 1 cm<sup>2</sup>, 曝光系统见图 3。按上述条件将涂膜在室温、室光和大气环境内照射 10 个脉冲后用苯清洗, 曝光处的涂膜完全不溶解, 呈深蓝色。该膜在 FeCl<sub>3</sub> 水溶液中浸泡 24 小时不脱膜。涂膜的感光灵敏度按文献 [5] 给出的方法进行测量和计算, 即涂膜光固化的阈值能量密度  $E_t$  为

$$E_t = \frac{PW^{n_{1/2}}}{S} (\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2})$$

式中  $W$ ——单脉冲光的最大能量;  $P$ ——给定光脉冲能量与  $W$  之比;  $n_{1/2}$ ——得到  $e/2$  厚度不溶性聚合物膜需要的激光脉冲次数;  $S$ ——激光束的横截面积。 $E_t$  值对体系使用的单体、掺杂剂、聚合物的分子量以及它们的浓度都有很强的依赖性, 表 1 中所列的配方中, 组份 III 灵敏度较高。

若将激光扩束, 使用接触曝光法, 把石英片基的标准掩模板置于涂膜上方, 使彼此配合紧密, 照射 20 个脉冲后显影得到的深蓝色光栅图形, 在高倍显微镜下观察, 0.7~50  $\mu\text{m}$  分辨率的刻线准直, 0.1~2.0  $\mu\text{m}$  的线宽变化图形也清晰, 但后者的线条质量差些, 有局部脱膜现象(见图 4)。若不使用掩模板, 而用柱面镜将上述激光斑聚焦, 使涂膜在焦点线附近直接曝光, 只需照射 1~2 个脉冲即能得到 2  $\mu\text{m}$  左右的刻线。

### 反应机理讨论

根据 Mulliken 的电荷转移理论<sup>[6]</sup>, 具有给电子能力的分子和具有亲电子特性的分子相遇时容易形成络合物, 并在一定的外部条件影响下, 电荷由给体分子向受体分子转移, 形成电荷转移络合物, 而在光激发条件下形成电荷转移络合物的过程中, 往往伴有着色效应, 因为这种反应过程产生电荷转移吸收带, 络合物吸收某种波长的激发光, 实现其电子能级跃迁, 显示出吸收波长的补色<sup>[7]</sup>。

NVO 由乙烯基和咪唑环组成, 二者在同一平面内, 咪唑环含有两个苯环和一个氮原子, 由于氮和芳香环的推电子作用, 使 NVO 单体及其聚合物容易失去电子, 成为给电子体, 它们都能在光激发条件下与吸电子体 CHI<sub>3</sub> 形成电荷转移络合物, 使 NVO 和 PVK 失去电子成为阳离子自由基, 这种自由基活性很高, 能在室温下引发 NVO 单体聚合, 称为电荷转移引发聚合。或由 PVK 产生的大分子自由基之间形成交联聚合, 导致不溶性聚合物产生<sup>[8]</sup>, 其反应过程可表达如下:

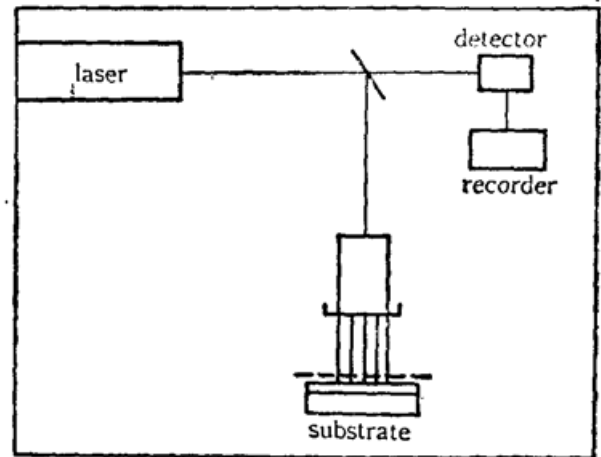
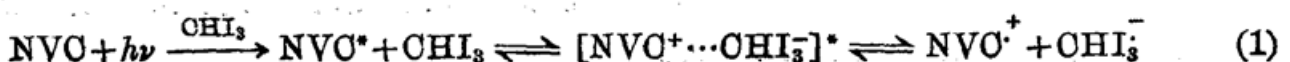


Fig. 3 Exposure arrangement



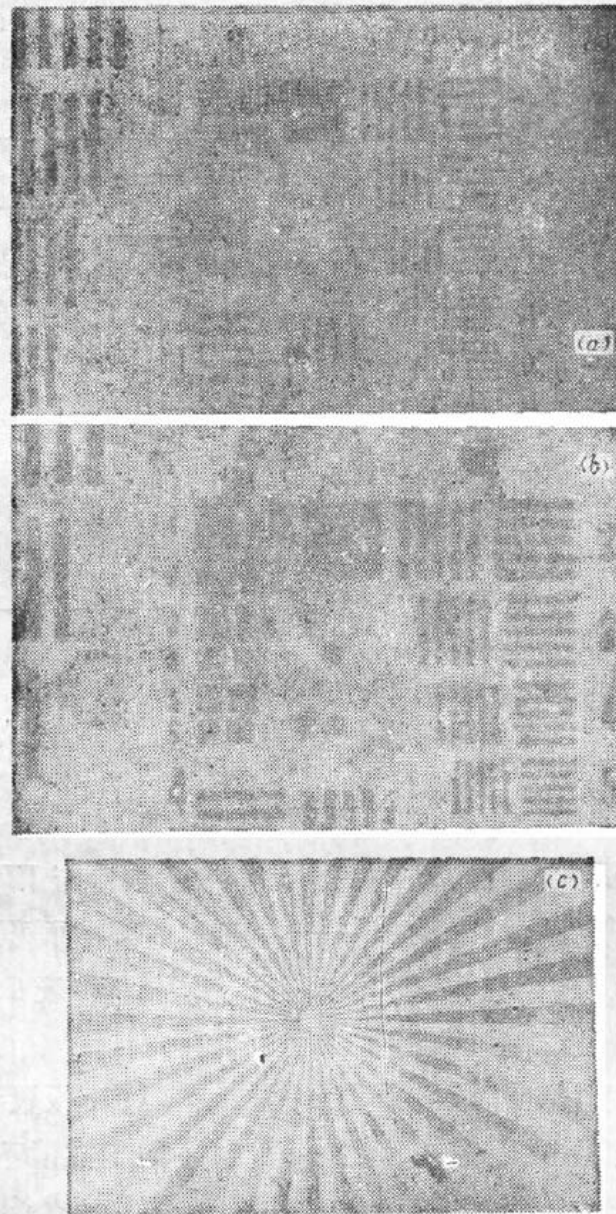
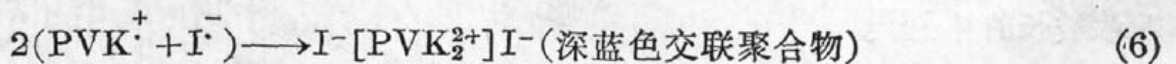
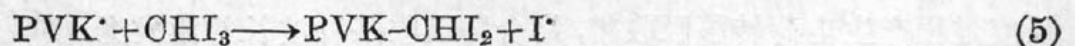
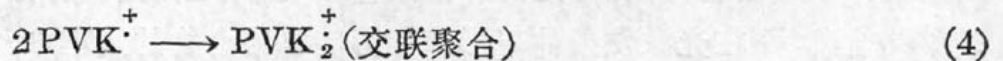
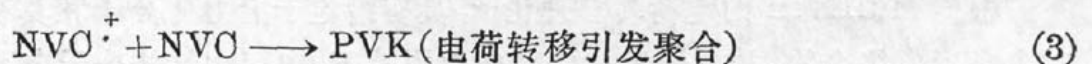
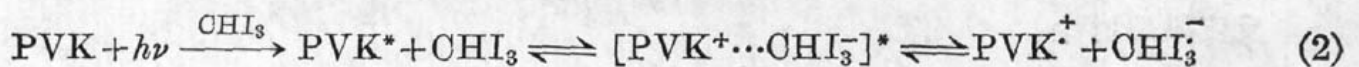


Fig. 4 Grating pattern recorded on the film

(a) — (0.87~12.5)  $\mu\text{m}$   $\times 100$ ; (b) — (0.87~3.13)  $\mu\text{m}$   $\times 500$ ; (c) — (0.1~2.0)  $\mu\text{m}$   $\times 500$



K. Tada 等人研究发现<sup>[9,10]</sup>, 氧对上述聚合反应起助催化作用, 有利于 NVO 及其聚合物在大气环境内的许多技术应用。

总之, 研究证明, 用 355 nm 波长的紫外激光能十分有效地诱导含碘仿聚 N-乙烯咪唑体系产生交联聚合反应, 在室温和大气环境内, 有效曝光时间在毫秒以内就能得到深蓝色不溶性聚合物膜, 其感光灵敏度已达  $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 用接触曝光法得到的光栅分辨率小于  $0.7 \mu\text{m}$ 。这种显色性光敏聚合物体系在光成像或微电子学精细加工中应用时, 能预期检查图像质量, 及时修正线路缺损, 是其他同类材料所不及的。

本研究得到中国科学院物理所张祖仁、张秀蓝同志协助, 特此致谢!

### 参 考 文 献

- 1 G. B. Oreen, B. P. Stark *et al.*, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C21**(2), 188~243(1981)
- 2 H. J. Ott, *F and M*, (6), L24~26(1989)
- 3 中华人民共和国专利 88108240, 4
- 4 中华人民共和国专利 88108240, 6
- 5 C. Decker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2451(1983)
- 6 Shirota and Mikawa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C16**(2), 129~196(1977, 1978)
- 7 李光喜, 化学通报, (10), 28(1987)
- 8 Y. Taniguchi, Y. Nishina *et al.*, *Chem. Lett.*, 221(1972)
- 9 K. Tada, Y. Shirota *et al.*, *Macromolecules*, **6**, 9(1971)
- 10 K. Tada, Y. Shirota *et al.*, *Chem. Comm.*, 1169(1971)