

光吸收调制微加工技术中偶氮材料光吸收率的时间变化特性

黎 达 王 曙 赵 星* 方志良 袁小聪

(南开大学现代光学研究所, 光学信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要 基于偶氮材料光吸收调制的高分辨率微加工技术近年来引起了极大关注。为揭示该技术中偶氮材料光吸收调制的机制, 结合偶氮材料光致异构原理, 利用偶氮材料的光吸收理论模型, 数值模拟了偶氮材料光吸收率的时间变化特性。以典型偶氮苯染料分散黄 7 (Disperse Yellow 7-DY7) 为例, 分别开展了在 365 nm 光束单独作用和 365 nm 与 532 nm 双光束共同作用下, 不同厚度 DY7 薄膜在 365 nm 光吸收率的时间变化特性实验研究。结果表明, 在 365 nm 光束作用下, 偶氮苯材料对 365 nm 光吸收率因光致异构效应发生了明显改变, 而实验中 532 nm 光束的热效应对偶氮苯材料的光吸收率有显著的影响。

关键词 光学制造; 偶氮苯光吸收率; 时间变化特性; 光致异构

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.s106001

Variation of Absorptivity with Time of Azo-Material in Absorption Modulation Micro-Fabrication Technique

Li Da Wang Shu Zhao Xing Fang Zhiliang Yuan Xiaocong

(Key Laboratory of Optical Information Science and Technology, Ministry of Education, Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The super-resolution micro-fabrication technique based on the optical absorption modulation of azo-material is attracting attentions for decades. To reveal the mechanism of the optical absorbance modulation of azo-material, the simulations of the variation of absorptivity with time are implemented based on the optical absorption model and the photo-isomerization principles of azo-material. Some membrane samples with different thicknesses are obtained by using a typical azobenzene dye [disperse yellow 7 (DY7)], and the experiment to study the variation of absorptivity with time of these samples is implemented, with 365 nm illumination only and 365 nm and 532 nm illumination together, respectively. The results indicate that the absorptivity of azobenzene at 365 nm varies significantly due to the photo-isomerization of azobenzene, and it is influenced by the thermal effect due to 532 nm illumination.

Key words optical fabrication; optical absorptivity of azobenzene; time dependence; photo-isomerization

OCIS codes 220.4000; 160.4330; 300.1030

1 引言

现代微纳光学和微机电系统 (MEMS) 技术在非线性光学和高灵敏度传感等领域的成功应用, 离不开微加工技术的飞速发展。近几年来, 几种基于

材料特性调制的新型微加工技术引起了人们的广泛关注^[1~5]。这些技术借鉴了受激发射损耗 (STED) 显微技术的思想, 利用光学方法对材料特性进行调控, 从而在机理上突破了光学衍射极限的限制。

收稿日期: 2011-08-15; 收到修改稿日期: 2011-09-15

基金项目: 国家 973 计划 (2010CB327702)、高等学校博士学科点专项科研基金 (20100031120033) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助课题。

作者简介: 黎 达 (1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事应用光学和三维显示等方面的研究。E-mail: mcneil@live.cn

导师简介: 方志良 (1945—), 男, 教授, 主要从事应用光学和光学信息处理等方面的研究。E-mail: zlfang@nankai.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: zhaoxingtjnk@nankai.edu.cn

光吸收调制微加工技术也称为光吸收调制光刻技术(AMOL),利用偶氮材料的光致异构化特性,通过不同波长两束光的光强和光场分布进行调制,改变光胶上偶氮薄膜对不同波长的光吸收率,得到突破衍射极限尺寸的紫外刻写光透过区,进而在光胶上实现超分辨纳米级尺度的曝光^[5]。

在上述过程中,偶氮材料的光吸收率调制是该技术的关键所在。特别是调制过程中,偶氮材料的光吸收率是动态变化的,并与调制光场的特性密切相关,这个变化过程决定了最终的稳态光吸收特性;因此,研究偶氮材料光吸收率的时间变化特性,对光吸收调制微加工技术实现高分辨率的微结构加工具有重要的意义。尽管国际上针对 AMOL 技术的研究在实现高分辨率微结构加工方面取得了一些突破,在技术原理的研究方面也有一些进展^[6,7],但对偶氮材料光吸收调制特性的物理机制缺乏充分的研究,特别是对偶氮材料光吸收率的时间变化特性还没有明确的研究报道。而国内虽然有中山大学、吉林大学和上海光机所等多个研究单位对偶氮材料的光学非线性效应开展了研究,也有很多基于偶氮材料光存储和光直写方面的研究成果^[8~10],但基于针对 AMOL 技术中偶氮材料光学特性的研究却未见报道。

为此,本文结合偶氮材料光致异构原理,利用偶氮材料的光吸收理论模型,数值模拟了偶氮材料光吸收率的时间变化特性。以典型偶氮苯染料为例,开展了偶氮苯薄膜 365 nm 光吸收率的时间变化特性实验研究。

2 基本理论

2.1 偶氮苯分子及光致异构化

最常见的偶氮材料为由氮双键($-N=N-$)连接苯环的偶氮苯分子,多用于工业染料。它存在反式(trans)结构和顺式(cis)结构两种异构体,在紫外波长光束照射条件下,氮双键会发生旋转,反式结构会变成顺式结构,如图 1 所示,称为光致异构化。而顺式结构具有不稳定性,极易在可见光或热的作用

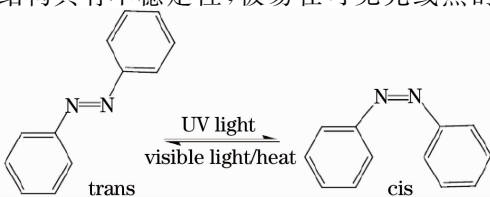


图 1 偶氮苯的光致异构化

Fig. 1 Photo-isomerization of azobenzene

下发生光致或热致异构化重新变为反式结构。

在光致反式-顺式异构化的过程中,不同波长光的吸收量取决于每种异构体的分子数。由于一般情况下偶氮苯材料中反式结构更为稳定,因此反式结构的分子数要大于顺式结构的分子数,宏观表现为偶氮苯对紫外光具有相对较大的吸收率,而对可见光则具有较小的吸收率。

在正常环境下,偶氮苯材料中两种异构体和相互异构化过程同时存在,只是两种异构体之间的转化处于某种动态平衡,致使两种异构体分子的数量相对稳定,偶氮苯材料对紫外光和可见光的吸收率将保持不变,一旦这种平衡因光致或热致异构化被打破后,偶氮苯材料对紫外光和可见光的吸收率将会产生变化,直到异构过程达到新的动态平衡为止。

AMOL 技术正是利用这一原理,通过对紫外和可见两种光场进行调制,建立偶氮苯材料中新的异构平衡,改变偶氮苯材料对紫外光的吸收率,实现尺度完全可控的紫外光透过区。因此,光场作用下异构平衡状态随时间的变化将是偶氮材料光吸收率随时间变化的主要影响因素,也将是本文研究的重点。

2.2 光吸收调制模型

偶氮苯材料的光吸收过程可用经典的比尔-朗伯(Beer-Lambert)吸收定律来描述。设有波长为 λ_1 和 λ_2 的两个强度均匀分布的光场 $I_{01}(t)$ 和 $I_{02}(t)$,照射到均匀偶氮苯薄膜表面,则根据比尔-朗伯吸收定律,透过该薄膜的光强 $I(t)$ 为

$$I_i(t) = I_{0i}(t)10^{-\alpha_i(t)l}, \quad (1)$$

式中角标 $i(i = 1, 2)$ 表示不同的光波长, α 为偶氮材料的光吸收率,可表示为

$$\alpha_i(t) = \{\epsilon_{iA}[A(t)] + \epsilon_{iB}[B(t)]\}l, \quad (2)$$

式中 $A(t)$ 和 $B(t)$ 分别表示偶氮材料中反式和顺式异构体的摩尔浓度, ϵ_{iA} 和 ϵ_{iB} 分别是反式和顺式异构体对不同波长光的摩尔吸收系数,单位为 m^2/mol , l 为偶氮材料的厚度。根据 Menon^[6] 所建立的偶氮苯材料吸收模型,采用文献[7]中偶氮苯材料的数据,分别对在不同光场照射条件下厚度为 200 nm 偶氮苯薄膜的 365 nm 光吸收率的时间变化特性进行了理论计算和仿真。

3 理论计算和仿真

文献[7]中所使用的偶氮苯材料,可吸收 365 nm 紫外光进行光致反式-顺式异构化,还可吸收 532 nm 可见光进行光致顺式-反式异构化,因此重点研究其对 365 nm 和 532 nm 波长的光吸收率

时间变化特性。假设使用 365 nm 紫外光照射偶氮苯薄膜 7 s,之后立即关闭紫外光,使用上述模型对 50 s 时间范围内,偶氮苯薄膜的 365 nm 和 532 nm 光吸收率变化进行数值计算,结果如图 2 所示。在 365 nm 紫外光作用的 7 s 内,偶氮苯分子在光致反式-顺式异构作用下,反式异构分子数量逐渐减少,顺式异构分子数量逐渐增多,伴随着材料自身的热致顺式-反式异构作用的影响,二者分子数最终将达到动态平衡,在宏观上表现为图 2 中偶氮苯薄膜对 365 nm 的光吸收率在开始的短时间内显著下降,而同时对 532 nm 的光吸收率快速上升,并最终达到稳态。当关闭紫外光后,上述稳态再次被打破,此时以材料自身的热致顺式-反式异构过程为主,使得顺式异构分子数量减少,相对稳定的反式异构分子数量增加,但受热致异构速率的影响,该过程需经历较长的弛豫时间才能达到新的动态平衡。宏观表现为图 2 中紫外光关闭后,偶氮苯薄膜对 365 nm 光吸收率的缓慢上升,以及对 532 nm 光吸收率的缓慢下降,且二者在第 50 s 时仍未达到稳态。但理论上,经过足够长的时间,材料的光吸收率最终会达到照射前的稳态值。

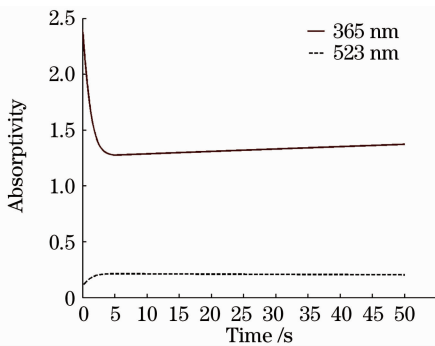


图 2 偶氮苯薄膜受 365 nm 紫外光作用后的光吸收率随时间变化的特性

Fig. 2 Absorptivity-time curves of azobenzene membrane after 365 nm UV light illumination

由于 AMOL 技术主要通过调制偶氮苯材料对紫外光的吸收率实现高分辨率微加工。因此基于上述吸收模型和材料参数,对双波长光场调制过程中,偶氮苯材料 365 nm 光吸收率的时间变化特性进行了数值仿真,对应的物理过程为:首先使用 365 nm 紫外光照射偶氮苯薄膜 7 s,随后立即打开 532 nm 可见光,使两波长光场共同作用偶氮苯薄膜 2 s 后,关闭 532 nm 可见光,使偶氮苯继续接受 365 nm 紫外光的作用,相应的 365 nm 光吸收率随时间的变化结果如图 3 所示。在 365 nm 紫外光作用的最初 7 s

内(图 3 中以 I 标识),偶氮苯薄膜中发生了与图 2 相同的变化过程,达到稳态后,在随后 2 s 的双波长共同作用下(图 3 中以 II 标识),532 nm 光致顺式-反式异构过程使顺式异构体分子数量减少,而反式异构分子数量增多,并迅速达到二次稳态,此时关闭 532 nm 可见光后(图 3 中的 III),二次稳态遭到破坏,与最初 7 s 内的过程类似,反式异构分子数量在光致反式-顺式异构作用下再次减少,最终在热致顺式-反式异构作用下,达到动态平衡。全部过程在宏观上的表现如图 3 所示:偶氮苯薄膜在 365 nm 紫外光的作用下,其 365 nm 光吸收率首先逐渐减小至一个稳态水平,在双波长光场共同作用下,又迅速增大至一个新的稳态水平,而在关闭 532 nm 可见光后,再次逐渐减小至稳态水平。

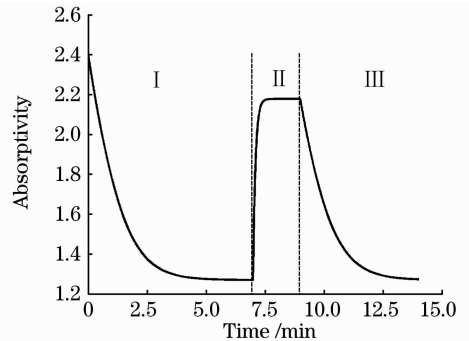


图 3 偶氮苯薄膜在双波长光场作用前后的光吸收率随时间变化的特性

Fig. 3 Absorptivity-time curve of azobenzene membrane before and after dual-wavelength light-field illumination

通过上述仿真和分析可知,在不同波长的光场作用下,偶氮苯薄膜的光吸收率随时间发生了剧烈变化,而导致这种变化的根本原因,则是由光致和材料自身的热致异构作用所引起的反式、顺式异构体分子数量的变化。

4 实 验

4.1 偶氮苯薄膜制备

为了进一步研究偶氮苯材料的光吸收率时间变化特性,选用有机染料分散黄 7(Disperse Yellow 7-DY7)进行了相关实验研究。DY7 有机染料购自 Sigma-Aldrich 公司,分子式如图 4 所示,是一种双偶氮键偶氮苯材料。实验中,采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基体,经过超声振荡溶解和过滤,得到了质量分数为 10%,浓度为 50 mg/ml 的氯仿溶液,使用 Lamda 45 型紫外可见分光光度计(Perkin Elmer,美国)测量了稀释溶液的吸收光谱如图 4 所

示。利用旋涂法制备了厚度分别为 $2.1 \mu\text{m}$ 和 $1.2 \mu\text{m}$ 的两种 DY7 薄膜,分别标记为样品 A 和样品 B。

4.2 365 nm 光吸收率的时间变化特性

由图 4 的吸收光谱可知, DY7 样品溶液在 365 nm 处有较大的吸收率,结合偶氮苯材料的光致异构机理可知,样品将会在 365 nm 光场作用下发生明显的光致反式-顺式异构现象,而文献[10]的研究表明 DY7 材料在 532 nm 作用下也会发生一定的光致顺式-反式异构现象。因此,实验中将使用这两种波长的光场作用于 DY7 薄膜样品,研究其光吸收率的时间变化特性。

首先,将样品 A 置于室温下 24 h,使之处于自然稳态。使用分光光度计分别测量了初始自然稳态情况下,样品 A 在 365 nm 的光吸收率约为 2.476,

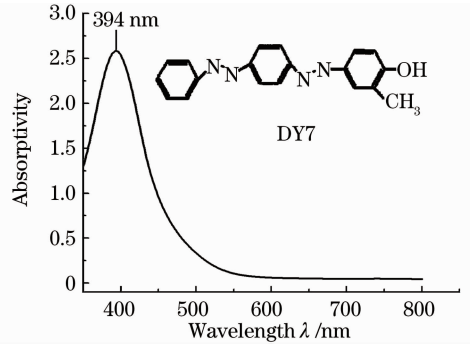


图 4 DY7 分子式及吸收光谱

Fig. 4 Molecular formula and absorption spectra of DY7 532 nm 的光吸收率约为 0.184,之后将样品 A 置于均匀的 365 nm 光场下照射 2 min,再次分别测量样品 A 对 365 nm 和 532 nm 光吸收率随时间的变化曲线如图 5(a)和 5(b)所示。

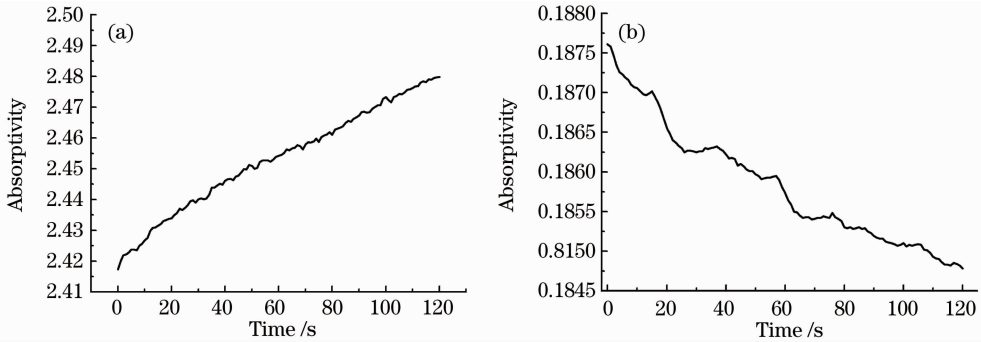


图 5 样品 A 经 365 nm 光场作用 2 min 后的光吸收率随时间变化的曲线。(a) 365 nm 光吸收率;(b) 532 nm 光吸收率

Fig. 5 Absorptivity-time curves of sample A after 2 min 365 nm illumination. (a) Absorptivity at 365 nm; (b) absorptivity at 532 nm

随后,静置样品 A 和 B 于室温下 24 h,使二者达到自然稳态。利用图 6 所示的光学系统,每隔 30 s 测量一次样品的 365 nm 透射光功率。测量过程中首先仅有 365 nm 紫外光作用,待透射光功率稳定后,开启 532 nm 激光使两个波长的光场同时作用于薄膜样品,待透射光功率稳定后,关闭 532 nm 激光继续保持 365 nm 紫外光对样品的作用,直至透射光功率再次稳定。实验中使用 16 W 手持式 365 nm 紫外线在距离薄膜样品约 15 cm 处照射样品,入射样品表面的 365 nm 光功率约为 $14 \mu\text{W}$,而在开启 532 nm 激光的过程中,通过衰减使 532 nm 激光到达样品表面的光功率保持在 $65 \mu\text{W}$ 。对样品 A 和样品 B 分别进行同样的实验后,可将结果归一化并绘制曲线如图 7 所示。

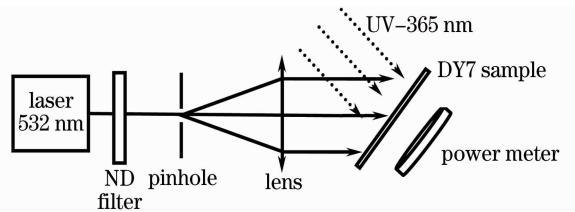


图 6 光学系统示意图

Fig. 6 Schematic of the optical system

射后,365 nm 光吸收率数值减小至约 2.42,而 532 nm 光吸收率数值增大至约 0.1875,说明确实发生了紫外光致反式-顺式异构过程,并由此改变了两种异构体分子数的动态平衡。停止 365 nm 紫外光照射后,样品对 365 nm 的光吸收率逐渐增大,对 532 nm 的光吸收率逐渐减小,与图 2 计算结果的光吸收率变化趋势相同,证明利用文献[6]中的理论模型对偶氮苯薄膜光吸收率的时间变化特性进行数值仿真是正确可行的。

5 分析和讨论

由图 5 可知, DY7 薄膜经过 365 nm 紫外光照

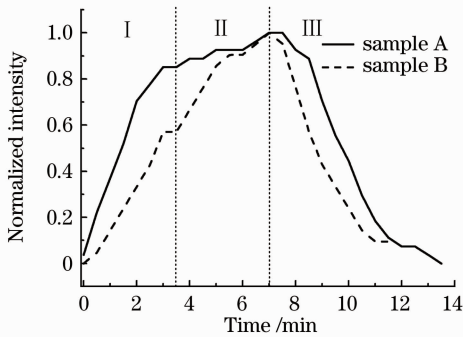


图7 样品在双波长光场作用前后光365 nm透射光强变化曲线

Fig. 7 365 nm transmitted intensity-time curve of samples before and after dual-wavelength illumination

由图7可知,在仅有365 nm光的作用下,两个样品的透射光强均增大,即365 nm光吸收率减小,并达到一个稳态值,当开启532 nm激光后,在两波长光场的共同作用下,样品A和样品B的365 nm光吸收率继续减小直至另一个稳态值。而关闭532 nm激光后,样品的365 nm光吸收率开始增加至最终的稳态。值得注意的是,图中样品A和B的光吸收率随时间变化的速率明显不同。且与图4的理论计算结果比较得知,实验中365 nm光吸收率的变化趋势与计算结果不符。对此,结合相关文献的研究结果,认为主要原因是由于532 nm激光照射薄膜样品后产生了较明显的热效应,影响了正常的光致异构作用。具体分析如下:

首先,在图7中I所示的时间内,当仅有365 nm光场作用时,偶氮苯薄膜样品发生了正常的光致异构过程,伴随热致异构过程的同时进行,经过一段时间后,反式异构分子数量处于稳态,使得365 nm光吸收率出现逐渐减小至稳态数值的现象。在这个过程中,光致反式-顺式异构过程是导致光吸收率变化的主要因素,异构过程的速度取决于反式异构分子的数量,由于较厚的薄膜样品A中含有更多的反式异构分子,所以在这个过程中,样品A的365 nm光吸收率随时间的变化速度要大于样品B。

随后,在图7中II所包含的时间范围内,532 nm激光作用于薄膜样品,材料中开始进行532 nm光致顺式-反式异构过程,但由于激光照射后会产生一定的热积累效应,致使材料中分子振动加剧,增大了光致反式-顺式异构过程的量子效率,促进了365 nm光致反式-顺式异构过程^[10],抑制了532 nm光致顺式-反式异构过程,导致反式异构分子数量进一步减少,样品对365 nm光吸收率在原有

基础上进一步减小,直至建立新的动态平衡。在这个过程中,532 nm激光所产生的热效应成为影响光吸收率的主要因素,在同样的光能量下,由于薄膜样品B的厚度较小,所产生的热效应将更为显著,对光致反式-顺式异构过程的促进效果也更为明显,因此,样品B的365 nm光吸收率随时间的减小速度要大于样品A。

图7中III所包含的时间范围内,当关闭532 nm激光后,激光所引起的热效应开始减退,对365 nm光致异构过程的促进作用开始消失,光致反式-顺式异构过程的量子效率迅速减小,在一定程度上抑制了365 nm光致异构过程,使得材料中反式异构体分子数逐渐增加,引起薄膜材料对365 nm的光吸收率逐渐增大,直至新的稳态建立为止。在这个过程中,热效应的消退成为影响光吸收率的主要因素,而此时薄膜厚度较小的样品B的热效应消退速度较样品A更快,因此,样品B的365 nm光吸收率随时间的增大速度要大于样品A。此外,图7表明经过一系列变化过程后,样品A和B最终365 nm光吸收率的稳态数值,不同于开始时仅在365 nm作用下的稳态数值,这说明DY7薄膜内部反式和顺式异构体分子间的动态平衡发生了变化,需要经过较长的弛豫时间,才能彻底返回到最初的平衡态。

由此可见,调制光场的热效应对偶氮苯材料的光吸收率调制具有重要的影响,因此,在基于该原理的光吸收调制微加工技术的实际应用过程中,需要合理控制调制光场的功率,避免光功率过高所产生的热效应及其对光吸收率调制效果的不利影响。

6 结 论

综上所述,本文结合偶氮材料光致异构原理,利用偶氮材料的光吸收理论模型,对偶氮材料光吸收率的时间变化特性进行了数值模拟。仿真结果表明,在不同波长的光场作用下,偶氮苯薄膜的光吸收率将随时间产生剧烈变化,而导致这种变化的根本原因,则是由光致和自发热致异构作用所引起的反式、顺式异构体分子数量的变化,以及二者动态平衡状态的建立。同时,开展了DY7偶氮苯薄膜365 nm光吸收率的时间变化特性实验研究。数据分析结果显示,在365 nm紫外光场作用下,DY7偶氮苯薄膜的光吸收率时间变化趋势与理论计算结果一致,而在365 nm和532 nm双波长光场共同作用时,532 nm调制光场产生的热效应对薄膜的光吸收率时间变化特性具有严重影响,据此,应在AMOL

技术实际应用中合理控制调制光场的功率和强度, 避免热效应的产生。

参 考 文 献

- 1 Sun Lei, Dai Qingyuan, Qiao Gaoshuai *et al.*. Trends of lithography technology based on decreasing of the feature size[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2009, **46**(3): 186~190
孙磊, 戴庆元, 乔高帅等. 从特征尺寸的缩小看光刻技术的发展[J]. *微纳电子技术*, 2009, **46**(3): 186~190
- 2 Joseph W. Perry. Two beams squeeze feature sizes in optical lithography[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 892~893
- 3 Linjie Li, Rafael R. Gattass, Erez Gershgoren *et al.*. Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 910~913
- 4 Timothy F. Scott, Benjamin A. Kowalski, Amy C. Sullivan *et al.*. Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography [J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 913~917
- 5 Trisha L. Andrew, Hsin-Yu Tsai, Rajesh Menon. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning[J]. *Science*, 2009, **324**(5929): 917~921
- 6 Rajesh Menon. Absorbance-modulation optical lithography[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 2006, **23**(9): 2290~2294
- 7 Rajesh Menon, Hsin-Yu Tsai, Samuel W. Thomas III. Far-field generation of localized light fields using absorbance modulation [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**: 043905
- 8 Niu Yongping. Design, Synthesis and NLO Properties of Novel Azobenzene Polymers and Porphyrin Polymers[D]. Sun Yat-sen University, 2004
牛永平. 新型偶氮苯、卟啉聚合物的设计合成与非线性光学性能研究[D]. 中山大学, 2004
- 9 Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Optical recording performance of novel heterocyclic azo dye-doped polymer (PMMA) thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **27**(3): 264~268
王光斌, 侯立松, 干福熹. 偶氮染料掺杂薄膜光记录性能研究 [J]. *中国激光*, 2000, **27**(3): 264~268
- 10 Luo Yangcheng, She Weilong, Wu Shuizhu *et al.*. One-dimensional spatial distribution of photo-induced birefringence of azobenzene dye-doped polymers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(3): 370~374
罗洋城, 余卫龙, 吴水珠等. 偶氮苯掺杂聚合物光致双折射的一维空间分布 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 370~374

栏目编辑: 胡冰