

文章编号: 0253-2239(2004)11-1455-4

在聚合物表面刻写方格子的新方法及理论研究^{*}

徐宇科¹ 蔡志岗¹ 齐晓玲¹ 王福娟¹ 张灵芝^{1,2} 牛永平^{1,2} 梁兆熙^{1,2}

(1 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)
(2 中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 为了提高制作偶氮苯微结构的实验技术,在偶氮苯聚合物的光致异构和光致取向特性的基础上,利用两激光束的新实验方案,运用比较简便的分步制作的方法,成功的在偶氮苯功能化聚合物薄膜表面“刻写”出二维的正方格子结构。提出了一个新的光异构取向场理论:在两束偏振方向互相垂直的偏振光照射下,偶氮苯聚合物表面光栅的形成是光异构取向场的干涉的结果,并对实验现象进行了解释。用计算机对实验结果进行了模拟,将模拟结果与实验结果进行了比较,结果表明计算机模拟将会更加有利于偶氮苯聚合物微结构的设计和制作。

关键词: 薄膜物理学; 偶氮苯聚合物; 微结构; 光异构取向场; 计算机模拟

中图分类号: O484.4⁺1; O631.2⁺4 文献标识码: A

The Study of Square Microstructure on Polymer Films Made with a Novel Step-by-Step Procedure

Xu Yuke¹ Cai Zhigang¹ Qi Xiaoling¹ Wang Fujuan¹ Zhang Lingzhi^{1,2}
Niu Yongping^{1,2} Liang Zhaoxi^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,
Zhongshan University, Guangzhou 510275)
(2 Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 22 September 2003; revised 15 January 2004)

Abstract: In order to improve the technique of making microstructure on azobenzene polymer film, a new experimental method is presented, based on photoinduced isomerization and photoinduced birefringence of an amorphous copolymer containing azobenzene groups. Two-dimensional square microstructure is written on the azobenzene functional polymers film by two laser beams in a step-by-step procedure, so the pattern can be controlled in a convenient way. A new theory of photoinduced isomerization and re-orientation field is put forward. When azobenzene polymer film is irradiated by two beams and the polarization of these two beams are perpendicular, photoinduced isomerization and re-orientation field will occur and the interference can also take place. And the interference induces the formation of the grating on the surface of azobenzene polymer film. The results of the experiment and computer simulation are compared.

Key words: film physics; azobenzene polymer; microstructure; photoinduced isomerization and orientation field; computer simulation

1 引 言

偶氮苯功能聚合物作为一种优良的光学材料,已被发现具有典型的光致双折射效应^[1,2]及光刻表面光栅效应^[3]。20 世纪 90 年代以来,国内外已相继有文献报道用激光束可以在偶氮苯聚合物薄膜表

^{*} 国家自然科学基金(19604015)、广东省自然科学基金(980279,980346,001249)资助课题。

E-mail: lasers@netease.com

收稿日期:2003-09-22;收到修改稿日期:2004-01-15

面“刻写出”表面凹凸结构,并对其形成的原因进行了一定的探讨。其中,有的研究组用一束激光在偶氮苯样品表面写出单个“凹陷”^[4];有些研究组用两束激光相干涉,在偶氮苯样品表面“刻写”出一维表面光栅结构,其高度为近似正弦函数分布^[5~7]。亦有工作组对偶氮苯光致双折射形成的原因进行了一定的研究^[4,7~9],然而各种理论都有不完善之处。本文将提出一个新的实验方案以更加方便的刻写复杂的微结构,并提出一种新的微结构形成机制解释所得到的实验现象。

我们研究组在前期工作中已用三光束在偶氮苯功能聚合物薄膜表面“刻写”出二维的长方、六角格子结构^[10,11]。但是,实验中发现大角度三束“写入光”照射时,很难在偶氮苯聚合物薄膜上方便的制作出二维亚微米级结构。

本文提出了一种新颖的分步实验方案。首先,用两束激光照射在薄膜上,在偶氮苯表面“刻写”出一组栅线;然后把样品转动一个角度,如 90° ,再用相同的两束激光照射到原来的点上,光的作用将不会影响原来已经稳定的表面光栅,从而在不破坏原有栅线结构的基础上“刻写”出另一组栅线。由此,可以得到一组方格子结构。这种制作方法不但比用三束激光直接照射薄膜的方法简单,光路更容易搭建,还可以利用计算机进行模拟,并类似的利用计算机模拟技术设计和制作出不同的表面微结构。这将可以使偶氮苯聚合物既能作为可刻写光盘材料,又可以作为制作微电子机械系统的材料之一,从而具有更广阔的应用前景。

2 实验与结果

实验中,选用的偶氮苯侧键功能聚合物是由中山大学高分子所提供,其化学制备及化学方面的有关性质请参见文献^[12]。由于样品在 520 nm 附近有较强吸收峰,所以实验中采用 Ar^+ 激光器(Spectra Physics 164)输出的 514 nm 激光束作为光源,且该激光器输出端有布儒斯特窗装置,所以输出的光束为线偏振光。

实验分两步进行:1) 用两束夹角为 7.5° 的偏振态相互垂直偏光照射到样品的同一个点上,当 ± 1 级衍射光斑稳定存在时,便可认为表面光栅形成,由此得到一组栅线。2) 把样品转过 90° ,再用原来的两束激光照射原来的记录点,做出第二组的栅线。

实验后取下样品,用 He-Ne 激光束照射微结构

区域,如图 1(实验中为了更好的突出衍射光,我们用一个微屏挡住中央透射光,所以图中有遮挡屏的阴影),可观测到观察屏上有清晰的正方格子衍射图案。图 2 是用高倍光学显微镜拍摄的微结构图像。由于实验控制的精度不高,转动的角度不完全是 90° ,所以形成的微结构并不完全是正方格子结构。从图 1 和图 2 可以知道,偶氮苯聚合物薄膜表面已经形成了稳定的正方格子结构。

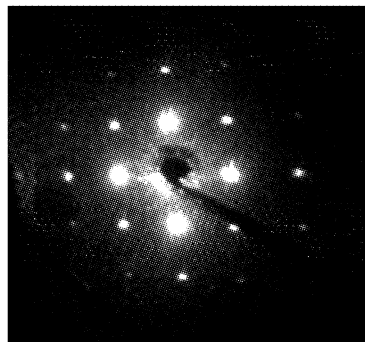


Fig. 1 The photograph of the diffraction pattern of the He-Ne laser beam on the observation plane

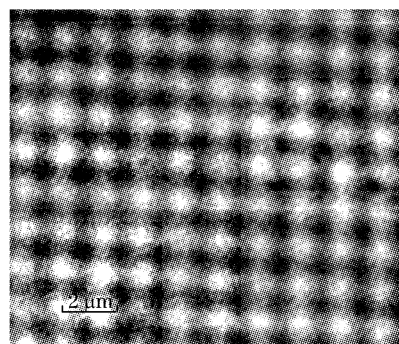


Fig. 2 The photograph of the square symmetrical microstructure on the azobenzene polymer film

实验结果充分说明用分步法同样可以在偶氮苯功能化聚合物薄膜表面制作出正方格子结构,并且相对三光束实验方法,操作更简单,光路更容易搭建。此外,如果把两激光束夹角 β 加大将能刻写出晶格尺寸更精细的有序结构。

3 结果讨论与计算机模拟

从上述实验可知,微结构是由两束激光干涉形成的。Bian^[5]认为,光栅形成的原因是光场梯度力。而本实验中两束光的偏振互相垂直,在记录点上的光场是一个常数,这就说明不仅仅光场的梯度能引起微结构的形成。

在偏振光的激励下,偶氮苯生色团通过异构过程会形成一种新的取向,而这种新取向与激光的偏

振方向互相垂直,并且很稳定。所以,可以假设,偏振光能在偶氮苯聚合物薄膜内部形成一个光异构取向场 \mathbf{W} ,场 \mathbf{W} 的方向与光场的偏振方向垂直,这个场 \mathbf{W} 就是偶氮苯生色团重新取向并发生迁移的动力。

当两束激光照射在同一个点上的时候,偶氮苯聚合物内部所产生的两个光异构取向场就会产生干涉,干涉场 \mathbf{W} 可以表示为

$$\mathbf{W} = \mathbf{E}_1 \times \mathbf{E}_2, \quad (1)$$

式中 \mathbf{E}_1 、 \mathbf{E}_2 分别是两束激光的光电场。由于实验中 \mathbf{E}_1 、 \mathbf{E}_2 互相垂直,设两束激光所在的平面与样品平面所交的直线为 x 轴,两束激光夹角为 2θ ,激光波长为 λ ,则可以计算出

$$\mathbf{W} = W_0 \cos\left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cdot x + \phi_0\right), \quad (2)$$

式中 W_0 为干涉场振幅, ϕ_0 为一相位因子,两者均为常量。显然, \mathbf{W} 是 x 的函数,而且是一个以 $\lambda/(2\sin \theta)$ 为周期的余弦函数。

由于 \mathbf{W} 是偶氮苯生色团异构的驱动力, \mathbf{W} 的绝对值越大,光异构就越强,从而在薄膜表面形成隆起,所以表面光栅的周期应该是 \mathbf{W} 的一半,即 $\lambda/(4\sin \theta)$,这与 Holme^[7] 的实验结果是一致的(但是他们对这一实验结果并没有作任何解释说明),但只是 Bian^[4] 的光场梯度力场所形成的微结构的周期的一半。我们认为,偶氮苯微结构形成的机制至少有两种:一种是 Bian^[4] 的光场梯度力场;另一种是我们在上面提出的光异构取向场。这两个理论并不矛盾,因为在 Bian^[5] 的实验中两束激光同为 p 偏振,此时(1)式为零,也就是不存在光异构取向场的干涉;而我们的实验中的两束激光的偏振互相垂直,光场为常数,因此不存在光场干涉的梯度力场,只存在光异构取向场的干涉。

根据上述理论,就可以解释我们的实验现象。当两束偏振互相垂直的激光以一定的夹角照射在样品上的时候,两束偏振光就会分别在样品内部产生光异构取向场。两个场相互干涉形成干涉场 \mathbf{W} ,在干涉场的作用下,在 $|\mathbf{W}|$ 较大的地方光异构就会较为强烈。从而在薄膜表面形成隆起,由于 $|\mathbf{W}|$ 具有周期性,因此照射点上就会形成周期性的凹凸结构,也就是周期为 \mathbf{W} 一半的表面光栅。由于只有圆偏振光才能够擦除所刻写的微结构^[13],所以只要不在原来的方向做同样的实验,原有的微结构是不会受到很大影响的。因此当进行第二步实验的时候,就可以在原有的光栅的基础上刻写出另一组光栅,从

而最终刻写出正方格子结构。

根据上述实验和理论分析,我们可以用计算机模拟这一结果。由(2)式可以知道,光异构取向干涉场在 x 方向为余弦分布,假设两束线偏振互相垂直的激光照射样品后产生的表面光栅为余弦函数,则第一次照射后,薄膜表面光栅高度为

$$h(x) = h_0 + a \cos(bx), \quad (3)$$

式中 h_0 为原来的薄膜膜厚, a 为光栅最大高度, b 为常量, x 轴为两束激光所在平面与样品平面所交的直线, y 轴为垂直于 x 轴的坐标轴。

由于只有圆偏振光才能够擦除所刻写的微结构,所以第二次的照射不影响原有结构,则样品转动 θ 后,薄膜表面光栅高度为

$$h(x, y) = h_0 + a \cos(bx) + a \cos[b(x \cos \theta - y \sin \theta)], \quad (4)$$

只要知道 θ (上述实验 $\theta = 90^\circ$),可以用计算机模拟画出两次照射后薄膜表面的光栅分布图,如图 3。比较图 2 和图 3 可知,模拟的结果与实验结果是一致的。

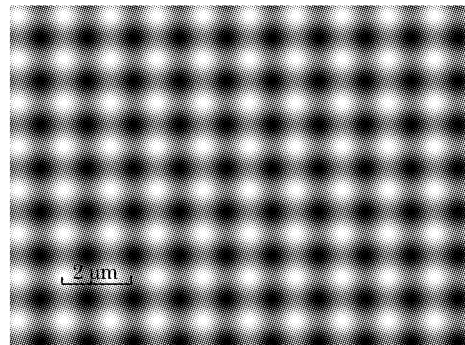


Fig. 3 The computer simulative photograph of the square symmetrical microstructure on the azobenzene polymer film (two steps, $\theta = 90^\circ$)

上述的实验都是分两步进行的,我们还可以做分多步进行的实验,如刻写出第一组的栅线后,把样品转动 θ 作出另一组栅线,然后再把样品按步骤二的同一方向再转动 φ ,同样再用两束激光照射实验点作出第三组栅线,从而做出分三步的表面光栅结构。此时,薄膜表面光栅高度应为

$$h(x, y) = h_0 + a \cos(bx) + a \cos[b(x \cos \theta - y \sin \theta)] + a \cos\{b[x \cos(\theta + \varphi) - y \sin(\theta + \varphi)]\}, \quad (5)$$

由上式,当 $\theta = \varphi = 60^\circ$ 时,可以得到计算机模拟的结果(如图 4),图 5 为偏光显微镜拍摄图。可见,计算机模拟结构与实验结构是基本一致的。

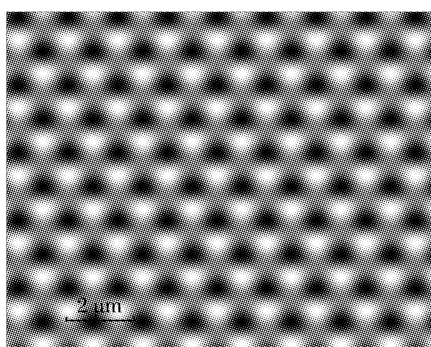


Fig. 4 The computer simulative photograph of the square symmetrical microstructure on the azobenzene polymer film (three steps, $\theta = \varphi = 60^\circ$)

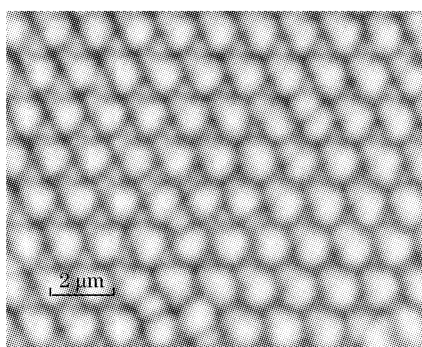


Fig. 5 Micrograph of the hexagonal symmetrical microstructure

结论 以上实验和理论分析说明,我们的方案是可行的,且这种方法操作简单,光路容易搭建,便于制作不同的微结构。若把两束激光的夹角改大一点,将能刻写出晶格尺寸更小的有序结构。本文提出的光异构取向场理论有效的解释了为何两束偏振互相垂直的激光仍然可以在偶氮苯聚合物薄膜内部形成干涉,并刻写出光栅。文中还运用计算机对实验结果进行了模拟,模拟结果与实验相一致。这将有利于设计和制作出更多不同的微结构,使偶氮苯聚合物能成为制作微电子机械系统的材料之一,为广泛的开发和应用偶氮苯聚合物提供了有效的研究工具。

参 考 文 献

1 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. Polarization holography 1: a new high - efficiency organic material with

reversible photo - induced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23): 4309~4312

2 Todorov T, Tomova N, Nibolova L. High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy. *Opt. Commun.*, 1983, **47**(2): 123~126

3 Couture J A, Lessard R A. Modulation transfer function measurement for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(16): 3368~3374

4 Bian S, Li L, Kumar J. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1817~1819

5 Kim D Y, Li L, Jiang X L. Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films. *Macromolecules*, 1995, **28**(26): 8835~8839

6 Ramanujam P S, Holme N C R, Hvilsted S. Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(10): 1329~1331

7 Holme N C R, Nikolova L, Ramanujam P S. An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12): 1518~1520

8 Zhong Xiaoxia, Yu Xiuqin, Li Qu. A model of orientation of azo dye molecules in polymer film induced by all optical poling. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(11): 1400~1403

9 Huang Yaping, Wang Hui, Wen Jinhui. The ultrafast photo induced birefringence of a new kind azobenzene side chain polymer. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(4): 501~504 (in Chinese)

10 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen. Photoinduced hexagonal symmetry microstructure in azobenzene polymer films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(4): 491~494 (in Chinese)

11 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen. A novel method to fabricate periodic microstructure. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(4): 379~381 (in Chinese)

12 Zhang Lizhi, Liang Zhaoxi. Second order non-linear optical interpenetrating polymer networks based on polyurethane or poly (methyl methacrylate) and epoxy polymer. *Polym. Int.*, 1999, **48**(6): 467~472

13 Zhang Lingzhi, Cai Zhigang, Valerica Ninulescu. Photoinduced birefringence and computer solution of a new dynamic model in a amorphous copolymer containing azobenzene Groups. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2001, **19**(3): 255~263