

На правах рукописи

Деревянко Дмитрий Игоревич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМИРОВАНИЕ
МИКРОСТРУКТУР В ГИБРИДНОМ ФОТОПОЛИМЕРНОМ
МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ
СИЛОКСАН-ТИОЛ-АКРИЛАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Специальность: 02.00.04 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Кемерово

2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Научный руководитель доктор химических наук, Шелковников Владимир Владимирович зав. ЛОСМ НИОХ СО РАН

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н. Кузьмина Лариса Владимировна, доцент, профессор кафедры химии твердого тела и материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.

к.х.н. Пархоменко Роман Григорьевич, научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук г. Новосибирск

Защита состоится «20» января 2017 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при КемГУ по адресу 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского государственного университета и на сайте <http://www.kemsu.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru>. Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6, ученому секретарю диссертационного совета Д. 212.088.03 Кречетову А.Г.; e-mail: kag@kemsu.ru Автореферат разослан «__» _____ 2016 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д-р физ.-мат. наук



Кречетов Александр Георгиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТ

Актуальность темы исследования. Для широкого внедрения дифракционных элементов и других микроструктурных компонентов в оптические приборы актуальной задачей является разработка методов получения механически и химически стойких поверхностных микроструктур. В связи с этим задача поиска и исследования новых материалов для записи дифракционных элементов весьма актуальна. Известные материалы (галоидосеребряные фотоэмульсии, бихромированная желатина, полимерные композиции на основе жидких олигомеров) обладают рядом недостатков: усадка после проявления, низкая механическая прочность, нестабильные оптические свойства, низкая устойчивость к воздействию внешней среды.

Гибридные органически-неорганические фотополимерные материалы обладают рядом достоинств: повышенная прочность, оптическая прозрачность, химическая устойчивость к растворам щелочей и кислот. Гибридные полимерные материалы имеют встроенные блоки органических и силоксановых соединений. Такая модификация структуры полимера позволяет в широком диапазоне изменять свойства формируемого материала, сочетая свойства неорганических (твёрдость, температурная и химическая стойкость) и органических (пластичность, гидрофобность) соединений.

Разрабатываемая гибридная фотополимерная композиция (ГФК) содержит в своей структуре кремнийорганический блок, тиольные группы и акрилатные группы. Такое сочетание придает ГФК широкие технологические возможности для фотохимического формирования структур с большим диапазоном физико-химических характеристик образующегося фотополимерного материала за счет варьирования состава.

Работа посвящена выполнению фундаментальных исследований по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденным Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 в части, касающейся развития критических технологий наноустройств и микросистемной техники, а также технологий получения и обработки функциональных материалов.

Цель работы заключается в установлении физико-химических закономерностей свойств гибридного фотополимерного материала (ГФМ) на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров в зависимости от качественного и количественного состава, с последующей оптимизацией состава ГФМ для записи микроструктурированных элементов.

Основные задачи работы:

1. Отработка методики изготовления фотополимерных сшитых пленок и исследование их оптических, термооптических и термомеханических свойств в зависимости от качественного и количественного состава исходных ГФК.

2. Создание и настройка экспериментальной установки лазерной записи ($\lambda=375$ нм, $\lambda=540$ нм) пропускающих голографических решеток в фотополимерном материале.

3. Исследование эффективности использования тиол-силоксанового олигомера для предотвращения кислородного ингибирования путем определения степени конверсии двойных связей тетраакрилатного мономера при фотополимеризации композиции на воздухе и в атмосфере SF₆ методом ИК-спектроскопии.

4. Изучение влияния концентрации фотоинициатора и тиол-силоксанового олигомера на скорость свободно-радикальной полимеризации в гибридных фотополимерных композициях методом голографической записи элементарных фазовых пропускающих дифракционных решеток. Разработка кинетической модели на основе механизма свободно-радикальной полимеризации.

5. Оптимизация условий создания микроструктур под действием лазерного и синхротронного излучения. Исследование процессов, закономерностей и механизмов формирования микроструктур под действием излучения.

Поставленные задачи направлены на расширение представлений о физико-химических процессах, определяющих формирование и характеристики гибридных фотополимерных материалов, а также расширение областей практических применений.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Показано, что при тиол-еновой фотополимеризации проявление корневой зависимости скорости инициирования свободно-радикальной реакции от концентрации меркаптана приводит к появлению максимума скорости фотополимеризации в зависимости от концентрации меркаптана. В общем случае, экстремальная зависимость скорости фотополимеризации от концентрации инициатора может наблюдаться, если инициатор любой природы является переносчиком цепи или слабым ингибитором.

2. Показано, что использование в ГФК синтезированного тиол-силоксанового олигомера эффективно подавляет кислородное ингибирование фотополимеризации. В результате, получены сшитые пленки гибридного полимера при облучении на воздухе со степенью полимеризации до 87%.

3. Показано, что изменение соотношения тиол-силоксановых (ТС) олигомеров и тетраакрилатного (ТА) мономера в составе олигомерной композиции и способа введения ТС в ГФК дает возможность варьировать модули упругости фотополимерных пленок при

комнатной температуре в диапазоне 1,16 – 1,88 ГПа, температуры стеклования – 78 – 133°C, термооптического коэффициента (ТОК) – от $0,66 \cdot 10^{-4}$ до $-0,7 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и коэффициента линейного теплового расширения (КТР) – от $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

4. Показано, что полученный ГФМ, за счет эффективного подавления кислородного ингибирования фотополимеризации, позволяет формировать как бинарный, так и многоуровневый рельеф при лазерной литографической записи дифракционных элементов.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в следующем:

1. Практическая значимость гибридных органически-неорганических материалов обусловлена как возможностью направленного синтеза олигомеров с заданными свойствами, так и технологичностью изготовления оптических элементов. Использование тиолсилоксановых олигомеров в ГФК позволяет снять эффект кислородного ингибирования, что убирает необходимость использования защитных покрытий ГФК для осуществления фотополимеризации на воздухе.

2. Возможность изменять ТОК от $-0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,66 \cdot 10^{-4}$ и КТР от $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ в зависимости от состава ГФМ может быть использована при конструировании атермализованных микроструктурированных оптических компонентов.

3. Возможность формирования в ГФМ многоуровневого рельефа при лазерной литографической записи дифракционных элементов актуальна для получения интраокулярных линз.

4. Возможность формирования высокоаспектных микроструктур в ГФМ под действием синхротронного излучения (СИ) делает перспективным использование гибридного фотополимерного материала, например, для создания микроканалов аналитических чипов.

5. Достигнутые физико-химические параметры ГФМ позволяют в перспективе создавать механически прочные дифракционные, микрооптические и интегрально-оптические компоненты без применения операции ионно-плазменного травления.

Защищаемые положения

1. Получена фотополимерная композиция на основе акрилатных и тиол-силоксановых компонентов, сочетающих в своей структуре группы, несущие различную функцию: силоксановые группы придают гибкость и термоустойчивость, тиольные группы служат линкером и защищают от кислородного ингибирования при фотополимеризации, акрилатные группы придают способность полимеризации и получения жесткой сшитой пленки.

2. Пленки сшитого фотоспособом гибридного полимера на основе данной композиции обладают высокой термической устойчивостью к разложению, как в инертной ($T_{10\%}$, более 321°C), так и в окислительной атмосферах ($T_{10\%}$, более 314°C).

3. Изменение соотношения компонентов ТА и ТС в исходной композиции дает возможность целенаправленно варьировать термомеханические и термооптические свойства сшитых гибридных пленок в широком диапазоне. При изменении соотношений тетраакрилатного мономера к тиол-силоксановому олигомеру в гибридном материале от 2:1 до 1:2 модули упругости фотополимерных пленок при комнатной температуре составляют 1.160 – 1.880 ГПа и температуры стеклования 78-133°C. Изменение соотношения исходных компонентов от 14:1 до 1:4 (ТА:ТС) изменяет термооптический коэффициент от $0.66 \cdot 10^{-4}$ до $-0.7 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ и коэффициент линейного расширения от $0.7 \cdot 10^{-4}$ до $0.5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, что создает предпосылки для синтеза атермализованных оптических компонентов.

4. Использование тиол-силоксанового олигомера в композиции эффективно подавляет кислородное ингибирование фотополимеризации, ускоряет её и позволяет проводить голографическую запись фазовых дифракционных решеток без использования защитных покрытий на воздухе. Повышение концентрации тиол-силоксанового олигомера приводит к экстремальному поведению скорости фотополимеризации с максимумом при мольном отношении концентрации олигомера к тетраакрилатному мономеру порядка 0,07.

5. Полученная кинетическая модель фотополимеризации в гибридной фотополимерной композиции адекватно описывает экстремальную зависимость скорости фотополимеризации от концентрации тиол-силоксанового олигомера и позволяет провести оценку отношений кинетических констант тиол-еновой фотополимеризации.

6. Полученный материал дает возможность реализовать лазерную запись дифракционных оптических элементов в виде микрорельефа с бинарным и многоуровневым профилем поверхности.

7. Рентгеновское экспонирование пленок тетраакрилатного мономера на пучках СИ позволяет получать высокоаспектные микроstructures с аспектным отношением 25:1.

Апробация работы. Диссертационная работа была выполнена в рамках приоритетного направления V.45. «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов», бюджетного проекта «Синтез и свойства органических и гибридных наноструктурированных материалов для фотоники и сенсорики», проекта фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере УМНИК-1-14-01 «Исследование гибридного фотополимерного материала для записи голограмм и дифракционных оптических элементов», проекта Российского научного фонда №16-13-10156 «Донорно-акцепторные хромофоры с квадратичной оптической нелинейностью в ближней ИК области для создания электрооптических материалов радиифотоники», проекта Российского фонда фундаментальных исследований

№14-29-08134 «Развитие физических и химических основ создания сверхбыстродействующих электрооптических модуляторов излучения с низким полуволновым напряжением на базе донорно-акцепторных хромофор-полимерных материалов с оптической нелинейностью в ближней ИК области», междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН «Рентгеновские LIGA технологии синтеза 3d дифракционных структур», интеграционного проекта СО РАН «Синтез, исследование свойств и применений микроструктурированных компонентов для волоконно-оптических и микрооптических систем на основе модифицированных стекол и новых амплитудно-фазовых фоторегистрирующих сред с реверсивными свойствами».

По теме диссертации опубликованы 4 статьи и 21 тезис докладов в материалах конференций.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач исследований, разработке методик, проведении экспериментов, анализе результатов и формировании выводов. Синтез исходных соединений проведен к.х.н. Н.А. Орловой, к.х.н. Л.В. Эктовой, к.х.н. В.А. Лоскутовым в НИОХ СО РАН. Запись микроструктур и исследование термооптических свойств проведены совместно с д.т.н. В.П. Корольковым и Н.Г. Миронниковым в ИАиЭ СО РАН. Исследование воздействия синхротронного излучения на слои ГФМ проведены совместно с к.т.н. Б.Г. Гольденбергом и А.Г. Лемзяковым в ИЯФ СО РАН. Измерение спектральных и термомеханических характеристик проведено в ЛФМИ НИОХ СО РАН при участии к.х.н. Е.В. Карповой и к.х.н. И.К. Шундриной. Подготовка к публикации научных статей и докладов проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. Шелковниковым В.В. и соавторами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитирования литературы. Объем работы – 137 страниц, в том числе 17 таблиц и 95 рисунка. Список цитируемой литературы включает 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий экскурс в историю развития фотополимерных материалов и применяемых технологий для записи микроструктур. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный созданию полимерных элементов в гибридных фоточувствительных слоях.

В разделе 1.1 рассмотрена актуальность создания оптических элементов в фотонике, интегральной оптике, элементов MEMS и MOEMS на основе фотополимерных композиций. Описаны основные методы получения малоразмерных элементов: литографии, стереолитографии, LIGA технологии (рентгеновская литография). В главе 1.2. дана характеристика существующих фоторезистов, особое внимание уделено свойствам промышленно выпускаемых негативных фоторезистов SU-8 и серии гибридных фотополимерных материалов ORMOCER®. В разделе 1.3. дана краткая историческая справка развития гибридных фотополимерных материалов, включая подраздел по их применению для записи голограмм. В разделе 1.4. рассмотрены основные стадии и особенности тиол-еновой реакции фотополимеризации. Свободно-радикальная полимеризация акрилатных групп эффективно протекает при фотоиницировании УФ светом в закрытых объемах или инертной атмосфере. Однако, в пленках, проницаемых для кислорода воздуха, она ингибируется кислородом вследствие образования пероксидных радикалов. Пероксидные радикалы являются ловушками свободных радикалов и прерывают дальнейшую полимеризацию. Применение тиольных соединений помогает исключить эффект кислородного ингибирования радикальной полимеризации. Механизм предотвращения кислородного ингибирования при тиол-еновой полимеризации представлен на рисунке 1.

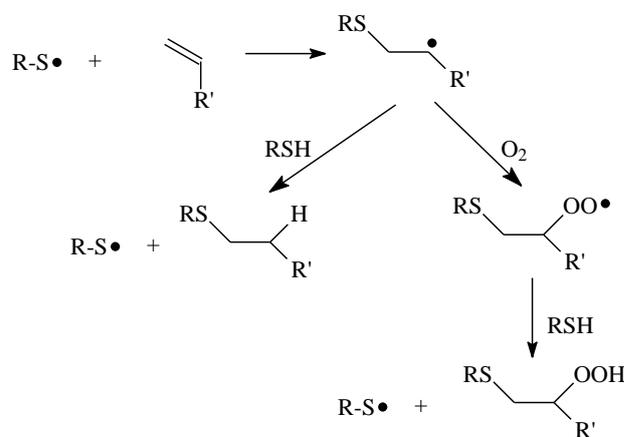


Рисунок 1. Механизм предотвращения кислородного ингибирования в тиол-ен полимеризации

Добавление тиолов к акрилатным мономерам приводит к увеличению скорости полимеризации и, как следствие, к снижению концентрации фотоинициатора, и избавляет от необходимости осуществления реакции в инертной атмосфере. В разделе 1.5. рассмотрены примеры использования тиол-еновой фотополимеризации в литографических процессах.

Вторая глава посвящена описанию объекта исследования и использованных экспериментальных установок для исследования физико-химических свойств ГФМ. В разделе 2.1. описывается объект исследования – гибридный фотополимерный материал на основе тетраакрилатного производного дигидроксидифенилсульфида (I), тиол-силоксанового олигомера (II) и фотоинициатора - сульфониевой соли, синтезированной на основе производного диэтилтиоксантен-9-она (III) далее (ССДТ) (см. Рисунок 2). Гибридная фотополимерная композиция представляет собой раствор компонент, в различных мольных соотношениях в растворителях (хлороформ, ацетон).

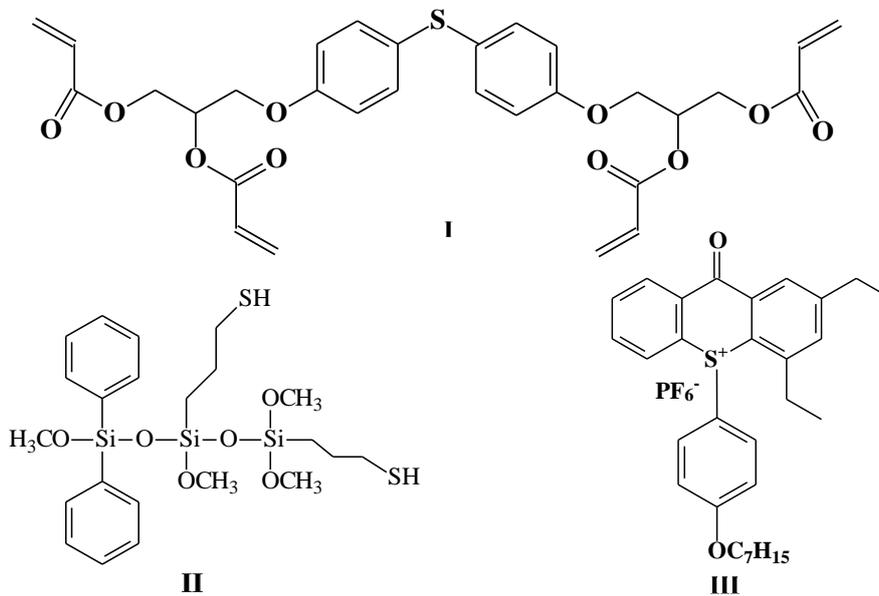


Рисунок 2. Структура тетраакрилатного мономера (I) - 1-[4-((4-[2,3-бис(проп-2-еноилокси)пропокси]фенил)-сульфанил)фенокси]-3-(проп-2-еноилокси)пропан-2-илпроп-2-еноат, тиол-силоксанового олигомера (II) -3-[3-(3-меркаптопропил)-1,1,3,5-тетраметокси-5,5-дифенилтрисилоксанил]пропан-1-тиол, ССДТ (III)

В качестве органического блока гибридного материала выступает тетраакрилатный мономер, акрилатные группы которого фотополимеризуются при действии УФ света в присутствии фотоинициатора, образуя сетку сшитого гибридного полимера. Силоксановые олигомеры, несущие тиольные группы, являются кремний-органическим блоком в гибридном материале: силоксановые группы придают гибкость и термоустойчивость, тиольные группы служат спейсером и защищают от кислородного ингибирования при фотополимеризации.

В разделе 2.2. описаны экспериментальные методы и установки для исследования физико-химических свойств ГФМ и записи микроструктур на нем. В разделе 2.3. приведена схема синтеза исходных соединений. Тетраакрилатное производное 4,4-дигидроксифенилсульфида было получено в результате последовательных стадий эпоксидирования 4,4-дигидроксифенилсульфида, раскрытия эпоксидных циклов акриловой кислотой и акрилоилирования оставшихся ОН-групп акрилоилхлоридом. Структура тетраакрилата была определена методами ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Синтез тиолсилоксановых олигомеров проведен по реакции негидролитической конденсации между дифенилсиландиолом (IV) и меркаптопропилтриметоксисиланом (V). Структура тиол-силоксанового олигомера (II) была определена методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , включая процедуры COSY, HSQC, HMBC, и методом масс-спектрометрии MALDI-TOF. В результате реакции образуется набор олигомеров с различным набором от 2х до 4х меркаптопропилсилоксановых звеньев со значительным преобладанием димера IIa (Рисунок 3).

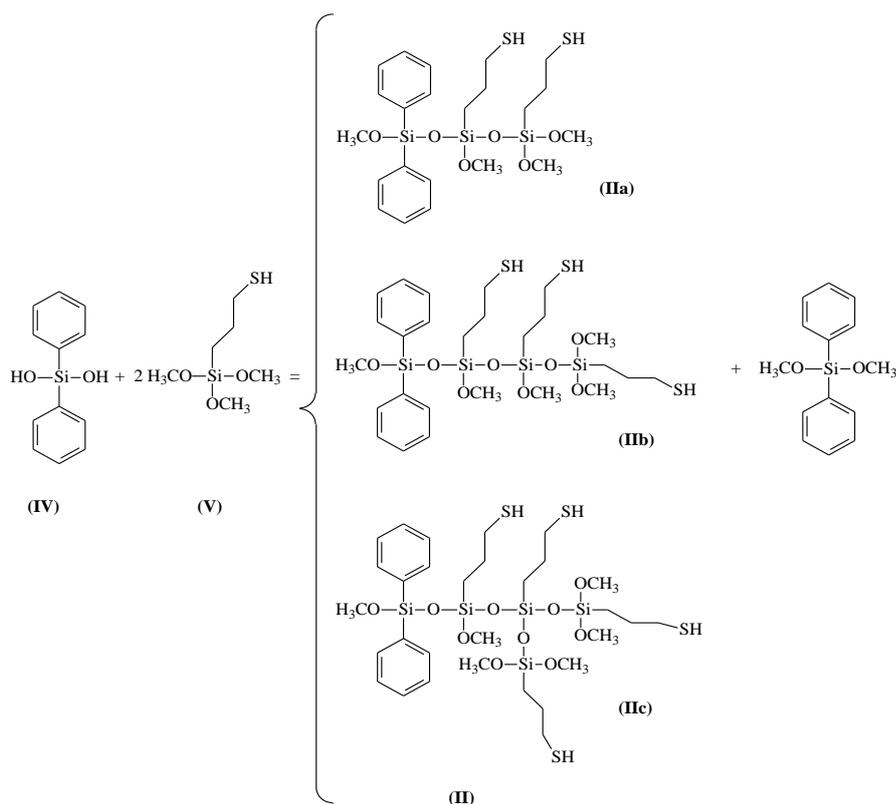


Рисунок 3. Формирование тиол-силоксанового олигомера

Образующиеся тиол-силоксановые олигомеры могут вступать в реакцию присоединения с тетраакрилатом (I) как по радикальному механизму под действием УФ-излучения (ФПК-Н_{mix}), так и по ионному механизму по реакции Михаэля (ФПК-Н₀₁).

Показано, что при образовании гибридных олигомеров по реакции Михаэля преимущественно получают линейные гибридные олигомеры с тиол-силоксановым димером (IIa).

В третьей главе описаны экспериментальные данные по исследованию фотополимеризации ГФК и физико-химических свойств ГФМ, полученного на ее основе.

В разделе 3.1 определена эффективность предотвращения кислородного ингибирования тиол-силоксановым олигомером в ГФК. Методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности пика деформационных ножничных колебаний С–Н связей винильного фрагмента на частоте 1410 см^{-1} по выражению (1) определена степень конверсии двойных связей на воздухе и в инертной среде SF_6 для различных соотношений ТА:ТС в ГФК (см. табл. 1).

$$CK(\%) = \left(1 - \frac{(A_{C=C})_{\text{облучен}}}{(A_{C=C})_{\text{необлучен}}} \right) * 100\% \quad (1)$$

где $(A_{C=C})_{\text{необлучен}}$ и $(A_{C=C})_{\text{облучен}}$ представляют собой интегрированные пики интенсивности колебания на частоте 1410 см^{-1} , до и после УФ-облучения соответственно.

Пленки, экспонированные на воздухе, были липкими после фотополимеризации по сравнению с образцами, экспонированными в инертной среде, т.е. ингибирующее воздействие кислорода воздуха достаточно высоко.

Таблица 1. Степень конверсии ГФК в зависимости от состава и условий облучения

Отношение компонент ТА:ТС	Степень конверсии, %	
	Воздух	SF_6
1:0	20	55
2:1	60	60
1:1	81	82
1:2	87	87

Добавление тиол-силоксанового олигомера эффективно подавляет ингибирующее действие кислорода воздуха, и если он присутствует в композиции, то фотополимеризация в среде SF_6 не приводит к повышению степени конверсии двойных связей по сравнению с воздухом.

В разделе 3.2. описано исследование кинетики тиол-еновой фотополимеризации ГФК методом голографической записи пропускающих дифракционных решеток в зависимости от концентрации фотоинициатора – ССДТ и ТС олигомера. Показано, что при повышении концентрации фотоинициатора в композиции выше 0.01 моль/л скорость фотополимеризации выходит на насыщение, при повышении концентрации ТС олигомера в фотополимерной композиции скорость полимеризации проходит через максимум (см. **Рисунок 4**).

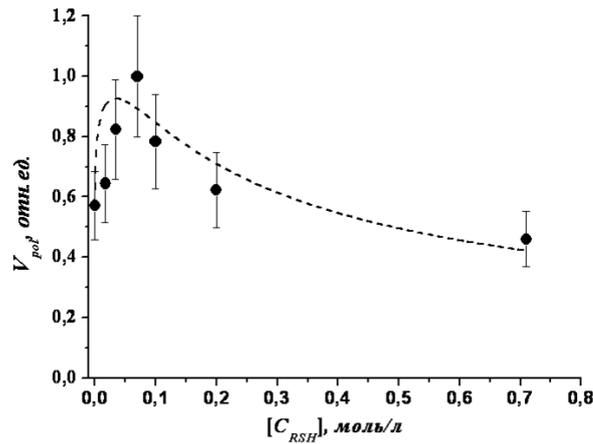


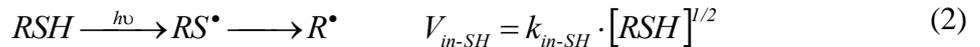
Рисунок 4. Нормированные значения экспериментальных данных $V_{pol}=f([RSH])$ (точки) и результат их аппроксимации с использованием выражения 8 (пунктир).

Составлена кинетическая схема фотопревращения в гибридном материале, которая включает:

Образование радикалов при действии света на мономер:

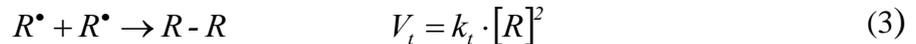


Образование радикалов R^* через тиольные радикалы RS^* .

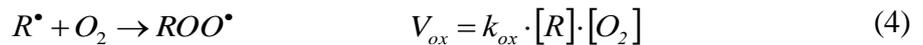


Реакции гибели радикалов R^* :

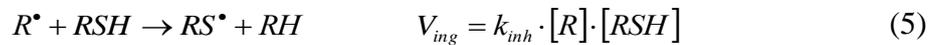
- бимолекулярный обрыв цепи за счет рекомбинации радикалов R^* ,



- обрыв цепи за счет окисления радикалов R^* :



- гибель радикалов R^* при передаче цепи через меркаптан и ингибировании полимеризации:



При условии квазистационарной концентрации радикалов R^* составлено уравнение баланса скоростей относительно концентрации $[R^*]$:

$$K_t \cdot [R]^2 + [R] \cdot (k_{ing} \cdot [RSH] + k_{ox} \cdot [O_2]) - (k_{in-SH} \cdot [RSH]^{1/2} + V_{in}) = 0 \quad (6)$$

Решение полученного уравнения относительно концентрации акрильных радикалов приводит к выражению:

$$[R] = \frac{-(k_{inh}[RSH] + k_{ox}[O_2]) \pm \sqrt{(k_{inh}[RSH] + k_{ox}[O_2])^2 + 4 \cdot K_t \cdot (k_{in-SH}[RSH]^{1/2} + V_{in})}}{2 \cdot k_t} \quad (7)$$

Получено аналитическое выражение для скорости фотополимеризации и на его основе проведено математическое моделирование экспериментальных данных (см. **Рисунок 4**).

$$V_{pol} = \left[\sqrt{(ax + ax_{max})^2 + 4 \left[ax_{max} \sqrt{2ay_0 - \frac{y_0^2}{x_{max}}} \cdot \sqrt{x} + \frac{y_0(2ax_{max} + y_0)}{4} \right]} - (ax + ax_{max}) \right] const \quad (8)$$

Где, параметр $a = k_{inh}$, x_{max} - точка на оси абсцисс, соответствующая максимуму скорости, y_0 - точка на оси ординат, соответствующая ненулевой скорости полимеризации при $x=0$. По полученным параметрам кинетической модели проведена оценка кинетических констант фотополимеризации $k_{ox} = 4 \cdot 10^7$ л/моль·с, $k_{inh} = 1,14 \cdot 10^6$ л/моль·с.

При тиол-еновой фотополимеризации проявление корневой зависимости скорости инициирования свободно-радикальной реакции от концентрации меркаптана приводит к появлению максимума скорости фотополимеризации в зависимости от концентрации меркаптана. В общем случае, экстремальное поведение скорости фотополимеризации от концентрации инициатора может наблюдаться, если инициатор любой природы является переносчиком цепи или слабым ингибитором.

Раздел 3.3. посвящен экспериментальным данным физико-химических свойств ГФМ и их обсуждению. **В подразделе 3.3.1.** описаны результаты измерений коэффициента преломления образцов ГФМ до и после фотополимеризации. Коэффициент преломления образцов ГФМ изменяется в третьем знаке от 1,520 до 1,525 при вариации соотношения ГА и ТС олигомера, а также между состояниями до и после фотополимеризации, что связано с увеличением плотности материала. Важно, что коэффициент преломления фотоотверждённого ГФМ $n=1,525$ близок к коэффициенту преломления оптических стекол марки Крон $n=1,517$. Это дает возможность формировать микроструктуру в слое ГФМ на стеклянной подложке без потерь на переотражения и блики на поверхности раздела между стеклом и слоем.

В подразделе 3.3.2. описаны результаты измерений спектральных характеристик ГФМ. Для обеспечения чувствительности ГФМ в УФ области в качестве фотоинициатора была использована соль сульфония - ССДТ, а в качестве красителя-сенсбилизатора, который обеспечивает чувствительность материала в области излучения записывающего лазера с длиной волны 540 нм, была использована триэтиламониевая соль эритрозина.

Возможность использования ГФК для получения готовых микроструктурированных элементов зависит от характеристик конечной твердости и упругости материала после фотополимеризации. **В подразделе 3.3.3.** описаны результаты измерений твердости и модуля Юнга, методом наноиндентирования фотополимеризованного ГФМ при разных

соотношениях ТА и ТС олигомера (см. Таблица 2). Для сравнения, в таблице 2 проведены аналогичные данные для нескольких известных полимерных материалов.

Таблица 2. Модуль Юнга и твердость ГФМ

Материал		Модуль Юнга, ГПа	Твердость, ГПа
Соотношение ТА:ТС (I:II)	II	2,05±0,24	0,16 ±0,01
	I:II (1:4)	5.9±0.28	0.51±0.02
	I:II (1:2)	5.53±0.08	0.45±0.06
	I:II (1:1)	5.24±0.05	0.34±0.02
	I:II (2:1)	5.13±0.03	0.27±0.03
	I:II (14:1)	1.01±0.06	0.10±0.01
SU-8		4.95±0.42	0.34±0.02
Ormocomp		7.2±0.7	0.45±0.05
ПММА		~3	0.11-0.18

Как видно из Таблица 2, увеличение содержания тиол-силоксанового олигомера увеличивает твердость и жесткость фотополимера, приближает его свойства к свойствам гибридного материалаOrmocomp, превосходя таковые для негативного фоторезиста SU-8. Кроме того, в отличие от SU-8, для ГФМ не требуется этап постэкспозиционной термообработки перед проявлением фотополимера. Достигнутые параметры жесткости ГФМ позволяют в перспективе создавать механически прочные дифракционные оптические компоненты.

В подразделе 3.3.4. описано исследование термомеханических свойств сшитых гибридных пленок методом динамического механического анализа в режиме растяжения. Были определены динамические модули упругости фотополимерных пленок при комнатной температуре (1,16 – 1,88 ГПа) и температуры стеклования (78 – 133°C) в зависимости от соотношения тетраакрилатного мономера и тиол-силоксанового олигомера и способа введения тиол-силоксанового олигомера: либо через фотоиницируемую радикальную реакцию, либо по реакции Михаэля. Различие в способе введения тиол-силоксанового блока приводит к различию в топологии сшитых полимерных цепей.

Гибридные пленки, содержащие в своей структуре тиол-силоксановый олигомер, проявляют единственную температуру стеклования (T_c), что указывает на гомогенный фазовый состав всех полученных пленок. T_c уменьшается при увеличении доли тиол-силоксанового олигомера в составе композиции. Снижение T_c может быть обусловлено следующими факторами: уменьшение плотности акрилатной сетки, большая гибкость тиол-силоксанового фрагмента по сравнению с акрилатным блоком, увеличение в структуре пленки доли объемных фенильных групп, которые выполняют роль внутреннего пластификатора.

Полученные фотополимерные гибридные пленки проявляют высокую термическую устойчивость к разложению как в инертной ($T_{10\%}$, более 321°C), так и в окислительной атмосферах ($T_{10\%}$, более 314°C).

В подразделе 3.3.5. описаны результаты измерений термооптических свойств ГФМ: термооптического коэффициента (ТОК) и коэффициента теплового расширения (КТР). Полученные значения коэффициентов представлены в Таблица 3 для фотоотверждённого материала с разным мольным соотношением ТА:ТС в сравнении с коэффициентами для известных материалов, используемых для создания оптических элементов, и оптического материала - боросиликатного стекла.

Таблица 3.

Материал		ТОК, $dn/dT \cdot 10^{-4} K^{-1}$	КТР, $\alpha \cdot 10^{-4} K^{-1}$
ГФМ	(ТА:ТС) 1:4	0.66	0.7
	(ТА:ТС) 1:2	0.43	0.71
	(ТА:ТС) 1:1	-0.06	0.61
	(ТА:ТС) 2:1	-0.43	0.56
	(ТА:ТС) 14:1	-0.7	0.50
SU-8		-1.1	0.52
Ormocomp/InkOrmo		-1.3~-2	0.6
PMMA.		-0.80~-1.3	0.9~2.2
Поликарбонат		-1.07	0.7
Боросиликатное стекло		0.025	0.033

Как видно из таблицы как КТР, так и ТОК изменяются в зависимости от состава ГФК и имеют тенденцию к повышению при увеличении содержания тиол-силоксановых олигомеров в ГФК. Величины измеренных коэффициентов лежат вблизи значений КТР и ТОК для других материалов типа SU-8 и ORMOCER, поликарбонат. Боросиликатное стекло имеет на порядок меньшие значения КТР и ТОК.

Интересно отметить, что при повышении доли ТА мономера в ГФМ его термооптический коэффициент становится отрицательным, что может быть полезно для создания атермализованных резонансных волноводных решеток. Кроме того, это создает возможность для компенсации увеличения разности хода лучей в рефракционном материале на основе ГФМ, вызванным тепловым расширением, за счет уменьшения коэффициента преломления, что важно для получения атермализованных рефракционных микролинз.

В настоящее время высокопрочные пропускающие дифракционные элементы для видимого диапазона изготавливаются с применением длительной и дорогостоящей операции реактивного ионного травления (РИТ) стеклянной подложки через фоторезистную маску, которая формируется фотолитографией. Устранение операции РИТ путем замены

фоторезиста на гибридный фотополимер, образующий конечный микрорельеф, позволит повысить экономическую эффективность изготовления высокопрочных дифракционных оптических элементов (ДОЭ). **Глава 4** посвящена оптимизации условий фотополимеризации ГФМ и исследованию возможности записи ДОЭ. **Раздел 4.1.** Для создания ДОЭ путем лазерной фотополимеризации необходимо обеспечить шероховатость поверхности фотополимерного материала на порядок меньше длины волны записывающего/считывающего лазера. Проведено исследование влияния ряда различных растворителей ГФК и условий термической обработки образцов ГФК состава (ТА:ТС 2:1) на стеклянных подложках для оптимизации условий создания гладких фотополимерных покрытий. В результате применения N,N-Диметилформамида и 4-метил-2-пентанона в качестве растворителя и как предварительной, так и пост-термической обработки образцов были созданы пленки фотополимерного материала с шероховатостью поверхности менее 20 нм.

В разделе 4.2. Проведено исследование условий получения фотореплик макро- и микро-рельефа на ГФК для проверки возможности ее применения при фототиражировании микроструктур. Подобраны необходимое время экспонирования при использовании различных облучателей CS-410 и ELC-500-110, условия проявления рельефа для состава композиции (ТА:ТС 2:1) и гидрофобизации металлической матрицы. В качестве рельефных матриц были использованы рельеф изображения на монете и микрорельефная дифракционная структура с переменным периодом 0,8-1,5 мкм на подложке из оргстекла. В обоих случаях путем экспонирования ГФК на матрице, отделения экспонированного слоя и его промывки в этаноле успешно получены фотореплики без трещин и сколов.

В Разделе 4.3. проведена оптимизация условий фотополимеризации и записи микроструктур с помощью различных источников излучения. **В подразделе 4.3.1.** описана запись тонких голограмм на ГФК толщиной 3 мкм под действием лазерного излучения с длиной волны 540 нм. Показано, что при считывании голограммы происходит формирование пяти порядков дифракции, дифракционная эффективность дифрагированного луча в первом порядке составила 29 %, что близко к теоретическому пределу, значения FWHH угловой селективности первых порядков дифракции превышают 20 градусов. Данные характеристики указывают о принадлежности записанных голограмм к типу тонких голограмм. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность записи тонких голограмм на ГФМ.

Изготовление ДОЭ проводится с использованием оптических технологий лазерной прямой и литографической записи. Поэтому для экспериментальных исследований применимости ГФК для записи различных вариантов ДОЭ, описанных ниже в **подразделе**

4.3.2 использовали лазерные установки, разработанные в Институте автоматики и электрометрии СО РАН.

В подразделе 4.3.2.1. Описано исследование свойств ГФК при записи микроструктур с бинарным микрорельефом до 3 мкм с помощью лазерного импульсного генератора микроизображений (ЛГМ) с длиной волны излучения третьей гармоники Nd:YAG лазера $\lambda=355$ нм, длительностью импульсов – 50 нс. Для проверки зависимости рабочих экспозиций записи микрорельефа от толщины исходной пленки были получены характеристические кривые для ГФК с соотношением ТА:ТС 14:1 для пленок толщиной 1 и 4 мкм (см. Рисунок 5а).

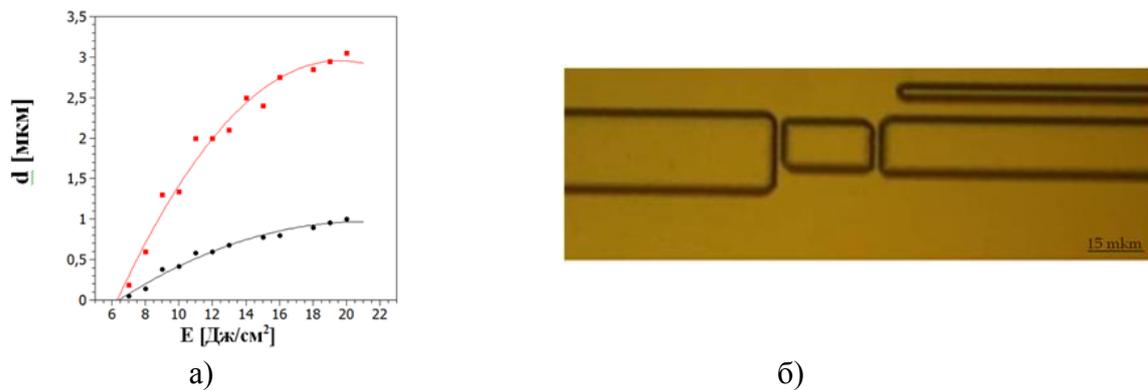


Рисунок 5. Характеристические кривые ГФМ (ТА:ТС 14:1) а - черный – пленок толщиной 1 мкм, красный - для пленок толщиной 4 мкм. б –фотография фотополимеризованных и проявленных участков.

Нормирование полученных кривых на уровень насыщения показывает, что они совпадают. Диапазон изменения экспозиции для получения рельефа переменной глубины составляет от 6 до 18 $\text{Дж}/\text{см}^2$. Для выбранной экспозиции 20 $\text{Дж}/\text{см}^2$ были получены микроструктуры с бинарным рельефом высотой до 4 мкм при полном вымывании необлученных участков и формировании прозрачных участков рельефа с характерными и хорошо разрешенными размерами 3-15 мкм (**Рисунок 5б**).

В подразделе 4.3.2.2. Описано исследование формирования дифракционной структуры с переменным полутоновым микрорельефом. Экспонирование осуществляли расфокусированным лазерным пучком ЛГМ через полутоновой фотошаблон из LDW-стекла с шагом полутонного рельефа 80 мкм. На Рисунок 6 показано нормированные профиль поверхности и пропускания фотошаблона.

Как видно из рисунка, в выбранном по характеристической кривой диапазоне экспозиций 7-20 $\text{Дж}/\text{см}^2$ достигается совпадение профиля поверхности фотополимерного рельефа и пропускания полутонной маски, т.е. разработанная ГФК позволяет формировать многоуровневый микрорельеф при записи импульсным излучением.

Исходя из полученных данных, была проверена возможность формирования действительно многоуровневого микрорельефа при прямой лазерной записи, что принципиально не достижимо для используемых фоторезистивных систем.

В подразделе 4.3.2.3. Описано исследование формирования многоуровневого микрорельефа при прямой лазерной записи на ГФМ в сравнении с коммерческим гибридным фотополимерным материалом OrmoComp[®] (Micro resist technology, GmbH). Запись элементов была проведена на круговой лазерной записывающей системе CLWS-300IAE путем кругового сканирования лазерного пучка с непрерывным излучением с длиной волны 405 нм. Были записаны многоуровневые дифракционные структуры периодом 100 мкм и линейно изменяющейся дозой экспозиции. Результаты измерения профилограмм после всех этапов обработки приведены на рисунке 6.

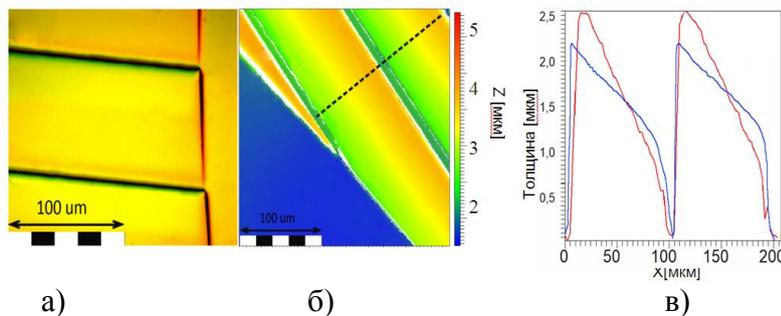


Рисунок 6. Слева на право: а - фото, б - 3D профилограмма структур ГФМ, с - профили решеток ГФМ (красный) и OrmoComp[®] (синий).

Как видно из рисунка, при одинаковых условиях экспонирования квазилинейный диапазон для OrmoComp[®] не превысил 1 мкм, в то время как для ГФМ он составляет более 2,2 мкм. С другой стороны величина обратного ската для OrmoComp[®] в полтора раза меньше.

По результатам исследования лазерной записи микроструктур можно сделать вывод о том, что полученный ГФМ может быть использован, как негативный рельефообразующий фотоматериал с бинарной или переменной полутонной величиной рельефа для фотолитографических и лазерных технологий изготовления дифракционных элементов.

Подраздел 4.3.3. посвящен записи микроструктур на установке рентгенолитографии LIGA. Облучение ГФМ проводилось на накопителе ВЭПП-3 на станции «LIGA» с монохроматическим синхротронным излучением (СИ) на длине волны $\lambda=1.13\text{Å}$, в Институте Ядерной Физики СО РАН.

Одним из возможных применений высокоаспектных микроструктур является создание элементов рентгеновской оптики, в связи с чем необходимо было оценить рентгеноустойкость ГФМ. Изучено влияние действия СИ на фотоотвержденные пленки ГФМ и показано, что

ГФМ обладает высокой устойчивостью к рентгеновскому облучению с коэффициентом усадки 1%, при поглощенной дозе $P=86$ кДж/см³, в то время как при дозе СИ – 3-10 кДж/см³, наблюдается деструкция рентгенорезиста полиметилметакрилата.

Экспонирование образцов на станции «LIGA» осуществляется в вакуумной камере, без доступа кислорода, что снимает необходимость добавки тиол-силоксанового олигомера в композицию. Поэтому для получения характеристической кривой рентгеночувствительности был использован тетраакрилатный мономер. Было выявлено, что при облучении образцов СИ с дозой более 30 Дж/см³ происходит формирование однородной структуры и наблюдается выход характеристической кривой на насыщение (см. рис. 7а). Стоит отметить, что для негативного резиста SU-8 выход характеристической кривой на насыщение наблюдается также при дозе облучения 10-30 Дж/см³. Однако, как было отмечено в разделе 1.2., для получения микроструктур на SU-8 необходима постэкспозиционная термообработка. Данный этап отсутствует для ТА мономера, что упрощает технологию создания высокоаспектных микроструктур с помощью СИ.

Для проверки возможности получения высокоаспектных микроструктур осуществляли облучение образцов ТА мономера дозой 30 Дж/см³ через шаблон с цифровой топологией (см. рис. 7б). При этом подбирались условия обработки в растворителе облученных образцов пленок для формирования разрешенных и устойчивых микроструктур.

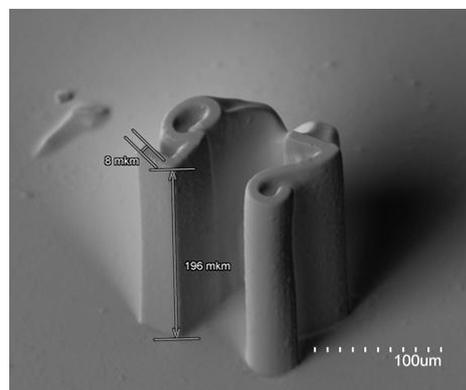
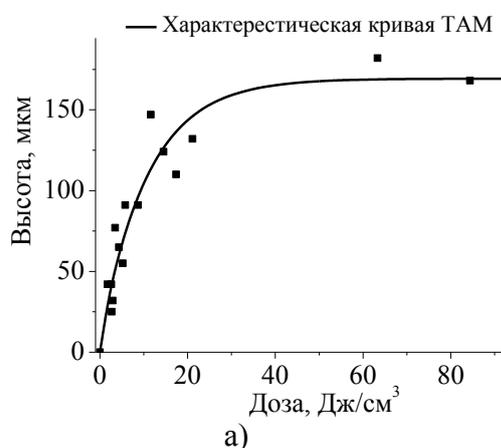


Рисунок 7 а) Зависимость толщины заданной микроструктуры от поглощенной дозы СИ тетраакрилатного мономера б) Микрофотография микроструктуры с аспектным соотношением 1:25.

Как видно из приведенных рисунков, наблюдается четкий профиль записных структур при использовании дозы облучения, близкой к насыщению, на характеристической кривой. Высокоаспектные микроструктуры имеют следующие параметры: ширина линии 8 мкм и высота 196 мкм, аспектное соотношение 1:25.

Ряд аналогичных микроструктур был получен путем облучения СИ образцов на основе гибридной фотополимерной композиции ТА:ТС (2:1) дозой 30 Дж/см³ через шаблон с квадратной и цифровой топологией.

На основании, полученных методом рентгенолитографии образцов, высокоаспектных структур можно заключить, что подобранные условия промывки образцов позволяют проводить селективное вымывание мономера после рентгеновского облучения, а достижимая степень сшивки мономера и жесткость полученной пленки достаточны для формирования не слипающихся устойчивых структур микронного разрешения.

В заключении подводятся итоги проделанной работы, перспективы развития ГФМ и формируются выводы.

Выводы:

1. На основе многофункционального мономера тетраакрилатного производного дигидроксидифенилсульфида и тиол-силоксановых олигомерных компонентов получены гибридные фотополимерные композиции (ГФК). Указанные компоненты сочетают в своей структуре группы, несущие различную функцию: силоксановые группы придают гибкость и термоустойчивость, тиольные группы служат линкером и защищают от кислородного ингибирования при фотополимеризации, акрилатные группы придают способность полимеризации и образованию жесткой сшитой пленки. Гибридные композиции обладают широкой вариабельностью состава, при этом сохраняют фотохимическую активность и позволяют получать твердые сшитые пленки с гибким изменением физико-химических свойств, важных для оптических литографических технологий.

2. Синтезированные компоненты ГФК – тетраакрилатный мономер и тиол-силоксановые олигомеры – охарактеризованы методами ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF. Согласно полученным данным, при образовании тиолсодержащих силоксановых олигомеров реакцией конденсации образуется набор соединений с различным количеством от 2-х (димеры) до 4-х (тетрамеры) меркаптопропилсилоксановых звеньев с преобладанием димеров.

3. Методом ИК-спектроскопии исследована степень конверсии двойных связей тетраакрилатного мономера на воздухе и в атмосфере SF₆ при фотополимеризации гибридной композиции содержащей различное соотношение тиол-силоксановых и акрилатных звеньев (от 2:1 до 1:2). Показано, что использование тиол-силоксанового олигомера эффективно подавляет кислородное ингибирование фотополимеризации. Получены сшитые пленки гибридного полимера со степенью полимеризации до 87%.

4. Пленки сшитого фотоспособом гибридного полимера обладают высокой термической устойчивостью к разложению как в инертной (T_{10%}, более 321°C), так и в

окислительной атмосферах ($T_{10\%}$, более 314°C). Показано, что регулирование модуля упругости и температуры стеклования пленок возможно, как за счет изменения соотношения тиол-силоксановых и акрилатных блоков в составе олигомерной композиции, так и за счет организации способа введения тиол-силоксановых блоков. В результате, путем фотополимеризации получены прозрачные пленки гибридных полимеров с изменением модуля упругости в стеклообразном состоянии в диапазоне от 1160 до 1880 МПа, температуры стеклования $78\text{--}133^{\circ}\text{C}$.

5. Измерены значения показателя преломления, термооптического коэффициента и коэффициента теплового расширения фотоотверждённого полимерного материала в зависимости от соотношения компонентов ГФК. Показано, что изменение соотношения исходных компонентов даёт возможность изменять термооптический коэффициент материала от $-0.7 \cdot 10^{-4}$ до $0.66 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и коэффициент теплового расширения $(0.7\text{--}0.5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Варьирование указанных характеристик материала может быть полезным при создании атермализованных микрооптических компонентов.

6. Кинетика тиол-еновой фотополимеризации в ГФК исследована методом голографической записи пропускающих дифракционных решеток. Показано, что при повышении концентрации фотоинициатора в композиции выше 0.01 моль/л скорость фотополимеризации выходит на насыщение, при повышении концентрации тиол-силоксанового олигомера 0,07 моль/л в фотополимерной композиции скорость полимеризации проходит через максимум.

Составлена кинетическая схема фотопревращения в гибридном материале и проведен ее анализ с использованием условия квазистационарности активных радикалов. Получено аналитическое выражение для скорости фотополимеризации, на его основе проведено математическое моделирование экспериментальных данных. По полученным параметрам кинетической модели проведена оценка отношений кинетических констант фотополимеризации.

7. За счет подавления кислородного ингибирования фотополимеризации, использование тиол-силоксанового олигомера в композиции позволяет проводить запись фазовых и рельефных микроструктур голографическим и литографическим способом на воздухе без использования защитных покрытий. Исследование прямой лазерной записи на ГФК продемонстрировало возможность формирования многоуровневого 3D рельефа записи импульсным излучением на длине волны 355 нм. Определена фоточувствительность и форма характеристических кривых ГФМ при прямой импульсной лазерной записи на 355 нм и непрерывной записи 405 нм. Показано формирование рельефной голографической фотополимерной решетки с периодом 1 мкм, дифракционная эффективность

дифрагированного луча в первом порядке составила 29 %, что близко к теоретическому пределу, значения FWHH угловой селективности первых порядков дифракции превышают 20 градусов.

Полученный ГФМ может быть использован как негативный рельефообразующий фотоматериал с переменной полутоновой величиной рельефа для лазерных фотолитографических и голографических технологий изготовления микрооптических элементов.

8. Исследовано воздействие синхротронного излучения ($\lambda=1.13\text{\AA}$) ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) на слои тетраакрилатного мономера. Выявлено, что его полимеризация происходит при дозах 3-30 Дж/см³. Показано, что экспонирование пленок через рентгеношаблон позволяет получать высокоаспектные микроструктуры с аспектным отношением 25:1. Полимеризованный гибридный материал обладает высокой устойчивостью к рентгеновскому облучению с коэффициентом усадки 1%, при поглощенной дозе $P=86$ кДж/см³.

Публикации по теме диссертации.

По теме диссертации опубликовано четыре статьи:

1. Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salnikov G.E., Yanshole L.V. *Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers* // J. Mater. Sci. 2015, v. 50, No. 23, p. 7544-7556.

2. Деревянко Д.И., Шелковников В.В., Бережная В.Н., Лоскутов В.А., Орлова Н.А., Огнева Л.Н., Миронников Н.Г., Корольков В.П. *Гибридный материал на основе силоксансодержащих тиольных и акрилатных олигомеров для записи дифракционных структур и его термооптические свойства* // Известия ВолгГТУ, 2015, №7 (164), с. 82-85.

3. Mironnikov N.G., Korolkov V.P., Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Vitrik O.B., Zhizhchenko A.Yu.. *Study of Optical and Thermo-Optical Properties based on Thiol-Siloxane and Acrylate Oligomer of a Hybrid Photopolymer Material* // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, 2016, v. 52, No. 2, p. 180–186.

4. Шелковников В.В., Деревянко Д.И., Эктова Л.В., Орлова Н.А., Лоскутов В.А., Васильев Е.В., Карпова Е.В.. *Кинетика фотополимеризации гибридной тиол-еновой композиции, измеренная методом записи/считывания пропускающих голографических дифракционных решеток* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, т. 58, № 5, с. 364–374.

Другие статьи и материалы конференций:

1. Д.И. Деревянко. *Исследование оптических и физико-химических свойств гибридного фотополимерного материала для записи дифракционных микроструктур* // Молодежная конференция НИОХ СО РАН. Новосибирск, 2012. Сборник тезисов, с. 8.

2. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Б.Г. Гольденберг. *Исследование свойств гибридного фотополимерного материала для записи дифракционных микроструктур* // XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения. Новосибирск, 25-28 июня 2012. Сборник трудов, с. 124.

3. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников *Проявление бимодального распределения наночастиц золота в водных растворах в зависимости от концентрации цитрата аммония* // Международная конференция «Функциональные нанокompозитные материалы и их применение в атомной отрасли», посвященная 80-летию исследований в области физики и химии аэрозолей в Карповском институте. Москва, 17-20 сентября 2012. Сборник материалов, с. 40.

4. Д.И. Деревянко. *Исследование оптических и физико-химических свойств гибридного фотополимерного материала для записи дифракционных микроструктур* // Молодежная конференция НИОХ СО РАН. Новосибирск, 2013. Сборник тезисов, с. 7.

5. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, И.К. Шундрин. *Получение и термомеханические свойства гибридного силоксан-тиолакрилатного фотополимерного материала* // 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Новосибирск, 21-25 октября 2013. Сборник тезисов, с. 228.

6. В.В. Шелковников, Д.И. Деревянко, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, В.А. Лоскутов, И.К. Шундрин, В.П. Корольков. *Фотополимерные композиции на основе силоксансодержащих эпокси- и тиолакрилатных олигомеров* // XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Ярославль, 9-14 сентября 2013. Сборник тезисов, с. 82.

7. В.В. Шелковников, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, Д.И. Деревянко, И.К. Шундрин, Е.Ф. Резникова, Б.Г. Гольденберг. *Гибридные силоксан-тиолакрилаты. Синтез, фото- и рентгенополимеризация, термомеханические свойства фотополимеров* // Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 17-19 сентября 2013. Сборник тезисов, с. 118.

8. Dmitry Derevyanko. *Physico-chemical characteristics of photosensitive hybrid material for recording diffraction optical elements* // Theses of reports of Russian-British workshop. Novosibirsk, Russia, 2014. P. 27.

9. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, В.А. Лоскутов. *Гибридные силоксан-тиол-акрилатные мономеры для записи тонких голограмм* // 11-я международная конференция «Голоэкспо-2014». Сочи, Россия, 16-17 сентября 2014. Сборник трудов, с. 118.

10. Д.И. Деревянко. *Кинетические зависимости реакции фотополимеризации гибридного акрилат-тиол-силоксанового материала. Эффект использования тиол-силоксанового олигомера для предотвращения кислородного ингибирования* // Молодежная конференция НИОХ СО РАН. Новосибирск, 2014. Сборник тезисов, с. 12.

11. D. Derevyanko, V. Shelkovnikov, L. Ektova, N. Orlova, L. Ogneva, G. Salnikov. *Hybrid material based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers* // The Siberian Youth Conference "Current Topics in Organic Chemistry". Sheregesh, Russia, 2015. Book of Abstracts, p. 118.

12. Н.Г. Миронников, Д.И. Деревянко. *Лазерная запись дифракционных структур на гибридном фотополимерном материале, синтезированном на основе тиол-силоксановых акрилатных олигомеров* // Международная научная студенческая конференция. Новосибирск, Россия, 2015. Сборник тезисов, с. 98.

13. Н.Г. Миронников, Д.И. Деревянко, В.П. Корольков, В.В. Шелковников. *Исследование лазерной записи дифракционных структур на пленках нового гибридного фотополимерного материала* // XXIX Международная школа-симпозиум по когерентной оптике и голографии. Томск, Россия, 2015. Сборник трудов, т. 58, № 11/3, с. 144.

14. Н.Г. Миронников, В.П. Корольков, Д.И. Деревянко. *Исследование механических и термооптических свойств нового гибридного фотополимерного материала* // Международная конференция «СибОптика-2015», Новосибирск, Россия, 2015. Сборник трудов, т. 1, с.59-64.

15. В.В. Шелковников, Д.И. Деревянко, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, В.А. Лоскутов, И.К. Шундрин. *Силоксансодержащие тиол-акрилатные олигомеры: структура, свойства, кинетика фотополимеризации при записи голографических дифракционных решеток* // V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, Россия, 2015. Сборник тезисов, с. 68.

16. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Л.В. Эктова, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, В.А. Лоскутов, Н.Г. Миронников, В.П. Корольков. *Механические и термооптические свойства силоксансодержащих тиольных и акрилатных олигомеров. Получение дифракционных*

структур на их основе // V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, Россия, 2015. Сборник тезисов, с. 138.

17. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Б.Г. Гольденберг, А.Г. Лемзяков, Н.Г. Миронников. *Формирование и исследование микроструктур на основе гибридных акрилат-силоксановых олигомеров для LIGA-технологии* // Национальная молодежная научная школа СИН-НАНО. Москва, Россия, 2015. Сборник аннотаций, с. 39

18. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, Н.А. Орлова, Б.Г. Гольденберг, А.Г. Лемзяков, Н.Г. Миронников. *Формирование и исследование микроструктур на основе акрилатного мономера для liga-технологии* // 3-я Международная школа-семинар «Фотоника нано- и микроструктур». Томск, 2015. Сборник трудов, с. 21.

19. Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников, В.Н. Бережная, В.А. Лоскутов, Н.А. Орлова, Л.Н. Огнева, Н.Г. Миронников, В.П. Корольков. *Исследование оптических методов формирования многоуровневого дифракционного микрорельефа на пленках гибридного фотополимерного материала «Гибример-42»* // 12-я Международная конференция «Голоэкспо-2015». Казань, Россия, 2015. Сборник трудов, с.150.

20. Н.Г. Миронников, В.П. Корольков, Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников. *Оптические методы формирования многоуровневого микрорельефа в тонких пленках гибридного фотополимерного материала "Гибример-ТАТС"* // XII Международные научный конгресс и выставка ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ-2016, Международная научная конференция СибОптика-2016. Новосибирск, Россия. Сборник материалов, с. 15-19.

21. Н.Г. Миронников, В.П. Корольков, А.Г.Полещук, Д.И. Деревянко, В.В. Шелковников. *Сравнение характеристик гибридных фотополимерных материалов «Гибример-ТАТС» и «ORMOCOMP», предназначенных для прямой лазерной записи* // 13-я Международная конференция «Голоэкспо-2016». Ярославль, Россия, 2016. Сборник трудов, с. 161-166.