

УДК 535.015

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОУРОВНЕВОГО МИКРОРЕЛЬЕФА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ГИБРИДНОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИОЛ-СИЛОКСАНОВЫХ И АКРИЛАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ*

Н. Г. Миронников^{1,2}, В. П. Корольков^{1,2}, Д. И. Деревянко³,
В. В. Шелковников^{3,4}

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

⁴Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20
E-mail: mironnikov.nikolay@gmail.com

Исследованы оптические методы формирования многоуровневого микрорельефа в слоях гибридного фотополимерного материала Гибример-ТАТС на основе тиол-силоксановых и акрилатных олигомеров. Методами полутонковой фотолитографии и прямой лазерной записи сформированы многоуровневые структуры высотой 3,5 и 6 мкм соответственно. Определены характеристические кривые и фоточувствительность материала. Оптимизирован процесс приготовления и обработки плёнок, при этом обнаружено, что добавление этапов пред- и постэкспозиции существенно влияет на фоточувствительные свойства Гибример-ТАТС. Фотополимер перспективен как конструкционный материал для формирования микроструктурированных оптических компонентов.

Ключевые слова: гибридный фотополимер, тиол-силоксан-акрилатные олигомеры, лазерная запись, фотолитография, многоуровневые дифракционные структуры, характеристическая кривая.

DOI: 10.15372/AUT20170506

Введение. Развитие оптической промышленности, в частности оптоэлектронного и лазерного приборостроения, в немалой степени связано с использованием многоуровневых дифракционных оптических элементов, часто являющихся ключевыми инновационными компонентами при конструировании новых приборов и систем [1]. Для широкого внедрения дифракционных элементов и других микроструктурных компонентов в оптические приборы и технологические установки актуальной задачей является разработка экономически эффективных методов получения качественных механически и химически стойких поверхностных микроструктур за минимальное количество технологических этапов. Широкое распространение получил метод прямой лазерной записи дифракционных элементов на фоторезисте [2, 3]. Для его реализации разработан ряд технологических лазерных систем [4–7].

Для задач прототипирования и мелкосерийного производства представляется идеальным получение многоуровневых дифракционных оптических элементов с заданными характеристиками сразу после экспонирования светочувствительного рельефообразующего

*Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 43) и Российского научного фонда (грант № 16-13-10156).

материала на лазерной литографической установке. Классические светочувствительные материалы (фотоэмульсионные [8], халькогениды [9], бихромованная желатина [10]) обладают рядом недостатков: усадка после проявления, низкая механическая прочность, недостаточная устойчивость к воздействию внешней среды. В связи с этим задача поиска и исследования новых материалов для лазерной записи многоуровневых дифракционных оптических элементов весьма актуальна.

На сегодняшний день большое распространение получили гибридные материалы, которые обладают высокой химической устойчивостью, стойкостью к температурным изменениям и механическим воздействиям. Фотополимерные гибридные органически-неорганические композиции активно исследуются в последние два десятилетия не только как репликационный материал для тиражирования оптических микроструктурированных компонентов [11–13], но и как рельефообразующий материал для лазерных и фотолитографических технологий [14–17]. Фотоотверждённые структуры из гибридных фотоматериалов значительно превосходят по механическим качествам стандартные позитивные фоторезисты (например, AZ15XX и S18XX), используемые для многоуровневой лазерной записи и аналоговой фотолитографии [18].

Наиболее известными и широко применяемыми гибридными фотополимерными материалами (ГФМ) является серия гибридных полимеров Ormoses, разработанных Фраунгоферовским институтом исследования силикатов (ISC) [19]. Данная серия включает материал Ormosop, который был реализован в качестве негативного фоторезиста для создания различных оптических компонентов.

Фотополимеризация в базовом процессе репликации формообразующего оригинала осуществляется широким ультрафиолетовым световым пучком с однородной интенсивностью. Разработаны также варианты процесса формирования бинарных (с двумя уровнями рельефа) микроструктур на материалах серии Ormoses для прямой лазерной записи или фотолитографического экспонирования через фотошаблон [20].

В [21–23] проведён синтез ГФМ Гибример-ТАТС на основе тетракрилатного мономера (ТА) и тиол-силоксанового (ТС) олигомера и исследованы его термомеханические, оптические и термооптические свойства. В качестве инициатора фотополимеризации в композицию добавляется гексафторфосфат 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептилоксифенил)-9Н-тио-ксантения. Добавление инициатора приводит к увеличению поглощения в области 370–430 нм [24]. Ранее продемонстрировано, что при фотополимеризации гибридной композиции образуются сшитые жёсткие плёнки гибридного материала, обладающие высокой термической устойчивостью до (300 °С), как в инертной, так и в окислительной атмосфере. Измерение показателя преломления ($n = 1,521$) показало его близость к параметрам стёкол марки Крон ($n = 1,517$), что позволило практически устранить паразитное отражение от интерфейса стекло — полимер при использовании стеклянных подложек как основы для формирования микрорельефа в тонком слое фотополимера. Это делает важным дальнейшее исследование применения разработанного фотополимера для различных оптических технологий формирования микроструктур.

Целью данной работы является исследование возможности формирования многоуровневых дифракционных структур в гибридном фотополимерном материале Гибример-ТАТС с помощью экспонирования на установках лазерной литографии различного типа, а также сравнение полученных результатов с характеристиками микроструктур, записанных на коммерчески выпускаемом гибридном фотополимерном материале Ormosop.

Экспериментальные установки. Эксперименты по экспонированию на длине волны 355 нм тонких слоёв Гибример-ТАТС проводились с помощью лазерного генератора микроизображений (ЛГМ), упрощённая оптическая схема которого показана на рис. 1, а. Излучение импульсного лазера 1 с модуляцией добротности резонатора (частота повторения импульсов 1–3 кГц, длительность импульсов 50 нс, нестабильность мощности $< \pm 3 \%$,

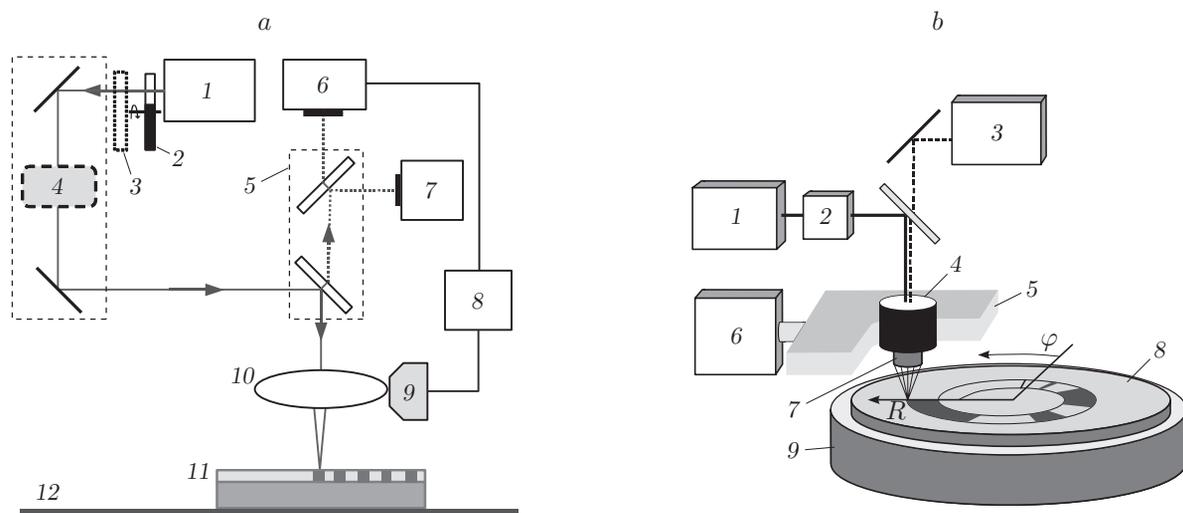


Рис. 1. Оптические схемы экспериментальных установок: *a* — ЛГМ, *b* — CLWS-300IAE

максимальная выходная средняя мощность ~ 7 мВт) ослаблялось до необходимой для экспонирования величины мощности моторизованным аттенуатором 2 (в диапазоне 1 : 100) и очищалось светофильтром 3 от первой и второй гармоник лазера. Далее свет, отражённый от зеркал и управляемый электромеханическим затвором 4, перенаправлялся с помощью светоделительных пластин 5 на датчик фокусировки 6 и ПЗС-камеру 7 для контроля уровня точности фокусировки. По сигналу с блока обратной связи 8 моторизованным приводом 9 контролировалось оптимальное положение фокусирующего объектива 10. Запись путём сканирования на образец 11 осуществлялась моторизованным двухкоординатным столом 12, работа которого синхронизирована с управляющим компьютером.

Эксперименты по экспонированию тонких слоёв Гибример-ТАТС на длине волны 405 нм осуществлены с помощью круговой лазерной записывающей системы (КЛЗС) CLWS-300IAE методом прямой записи излучением непрерывного лазера [25]. Упрощённая схема этой системы, разработанной в Институте автоматики и электрометрии СО РАН, приведена на рис. 1, *b*. Мощность излучения записывающего диодного лазера 1 в оптическом канале составляет 20 мВт и модулируется током лазера в зависимости от радиальной координаты и акустооптическим модулятором 2 в зависимости от углового положения шпинделя. Точность фокусировки определяется узлом фокусировки 3 и обеспечивается перемещением объектива с помощью электродинамического актюатора 4. Перемещение головки записи в радиальном направлении осуществляется кареткой перемещения 5 с помощью линейного привода 6 с погрешностью менее 20 нм. Микрообъектив 7 ($NA = 0,65$) фокусирует излучение на поверхность подложки 8, покрытой тонкой плёнкой регистрирующего материала и вращаемой аэростатическим шпинделем 9 со скоростью 10–12 об/с.

Также для профилометрии записанных структур в данной работе был использован интерферометр белого света WLI (фирма Breitmeier GmbH, Германия).

Спектры поглощения фотополимеризованных плёнок измерялись спектрофотометром UNICO SQ-2800 UV/VIS (фирма UNICO).

Равномерное экспонирование плёнок фотополимеров осуществлялось на установке контактной фотолитографии ЭМ-5009, в которой ртутная лампа была заменена светодиодной матрицей (10×10 светодиодов) с излучением на длине волны 405 нм, установленной на место микролинзового раstra. Мощность экспонирующего излучения составляла 1 мВт/см^2 (измеритель мощности PM100D фирмы Thorlabs, США) при 6 %-ной неравномерности освещённости в поле диаметром 100 мм.

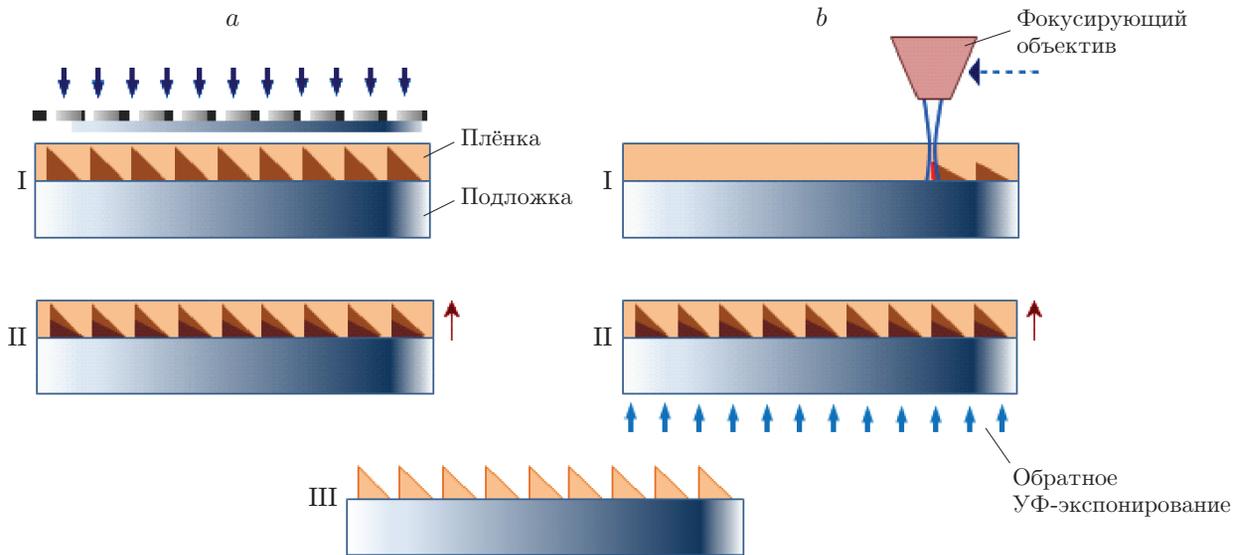


Рис. 2. Поэтапная схема получения многоуровневых микроструктур: *a* — полутоновая фото-литография, *b* — прямая лазерная запись

Экспериментальная часть. *Подготовка образцов для записи микроструктур.* Наличие растворителя в ГФМ существенно уменьшает вязкость материала, что позволяет наносить плёнки до микронной толщины. Дозаторной пипеткой 200 мл 30 %-ного раствора ГФМ в хлороформе при соотношении ТА : ТС = 2 : 1 наносили на подложку диаметром 60 мм. Далее методом центрифугирования достигалась толщина плёнки ~ 10 мкм при 4000 об/мин и ~ 4 мкм при 6000 об/мин.

Непосредственно перед самой записью следовал этап предварительной термообработки плёнок в течение 3 мин на программируемой плите при температуре 95°C , необходимой для избавления от остатков растворителя.

Методы формирования многоуровневых микроструктур. Для изготовления многоуровневых дифракционных структур в плёнках Гибример-ТАТС было исследовано два метода экспонирования (рис. 2, *a*, *b*).

Рис. 2, *a* представляет собой схему метода полутоновой фотолитографии, когда экспонирование плёнок Гибример-ТАТС производилось через фотошаблон (этап I), изготовленный из LDW-стекла [26]. С помощью установки ЛГМ достигалось равномерное экспонирование фотошаблона расфокусированным пучком диаметром порядка 100 мкм со скоростью сканирования 0,1 мм/с. Доза экспонирования в таком случае составляла 20 Дж/см^2 .

Рис. 2, *b* представляет собой схематичное изображение метода прямой лазерной записи многоуровневых структур на КЛЗС, которой предшествует I этап предэкспозиции — равномерное экспонирование плёнки на длине волны 405 нм с дозой $0,3 \text{ Дж/см}^2$ со стороны подложки для повышения её фоточувствительности. Сфокусированным непрерывным лазерным пучком были записаны многоуровневые дифракционные структуры с периодом 100 мкм и линейно изменяющейся дозой экспозиции до $1,95 \text{ Дж/см}^2$. Диаметр пучка и скорость его сканирования составляли 0,8 мкм и 630 мм/с соответственно.

Этап II постэкспозиции — равномерная экспозиция со стороны подложки после записи с дозой $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$, которая улучшает фиксацию записанной структуры на подложке.

Этап III проявления рельефа является общим для методов в вариантах рис. 2, *a*, *b*. Для этого образец помещается в ванну с проявителем в виде этилового эфира левулиновой кислоты. Время проявления структур составляет не более 1 мин (оптимально 20–30 с) при температуре 25°C . После чего осуществляется термообработка в сушильной печи при температуре 150°C в течение 1–4 ч для дополнительной полимеризации материала.

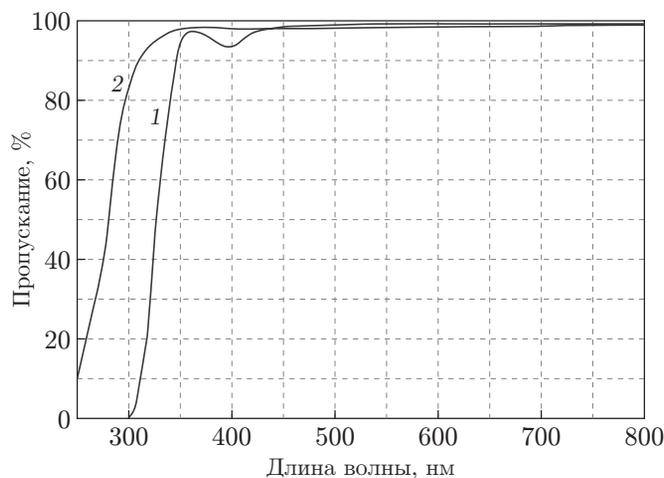


Рис. 3. Спектры пропускания Гибример-ТАТС (кривая 1) для соотношения ТА : ТС = 2 : 1 и Отмосопр (кривая 2) после фотополимеризации для толщины слоя 100 мкм

Результаты и обсуждение. *Спектральные свойства Гибример-ТАТС.* Для проведения лазерной записи микроструктур важным является выбор длины волны записи, соответствующей поглощению фотополимерного материала. Для более чёткого выявления спектральных характеристик композиции на рис. 3 приведены спектры пропускания Гибример-ТАТС и Отмосопр, пересчитанные из спектров поглощения.

Обрезание спектра для длин волн менее 330 нм для Гибример-ТАТС обусловлено поглощением стеклянной подложки. Проявление поглощения облучённого материала в области 375 нм связано с наличием продуктов фотораспада фотоинициатора [17]. Из вида спектров поглощения Гибример-ТАТС следует, что запись микроструктур можно проводить на длинах волн 355 и 405 нм, соответствующих линиям генерации лазеров, используемых в данной работе.

Анализ полученных многоуровневых микроструктур. На рис. 4, а приведена профилограмма поверхности дифракционной структуры на Гибример-ТАТС (сплошная кривая), полученной методом полутоновой фотолитографии, совмещённой с зависимостью коэффициента пропускания полутонового фотошаблона от координаты (пунктирная кривая). Профиль пропускания фотошаблона определён по гистограмме микрофотографии, полученной на микроскопе в режиме на пропускание. Видно, что форма рельефа записанной решётки на плёнках Гибример-ТАТС практически точно соответствует профилю пропускания фотошаблона.

В данном случае многоуровневый 3D-рельеф достигает глубины 3,5 мкм при исходной толщине слоя 4,5 мкм. Отсутствие изгиба профиля объясняется тем, что время экспонирования существенно выше, чем при прямой лазерной записи. Это свидетельствует о том, что скорость сканирования существенно влияет на степень контрастности материала.

На рис. 4, б приведены профилограммы поверхности микроструктур, сформированных методом прямой лазерной записи на различных ГФМ.

На рис. 4, с, д даны фотография и 3D-профилограмма поверхности дифракционных микроструктур, записанных методом прямой лазерной записи без этапа постэкспозиции.

Структуры на Гибример-ТАТС достигают высоты 2,5 мкм по сравнению с 2 мкм для Отмосопр, толщина плёнок составляла порядка 12 и 14 мкм соответственно. В данном случае шероховатость поверхности структур не превышала 50 нм в обоих случаях.

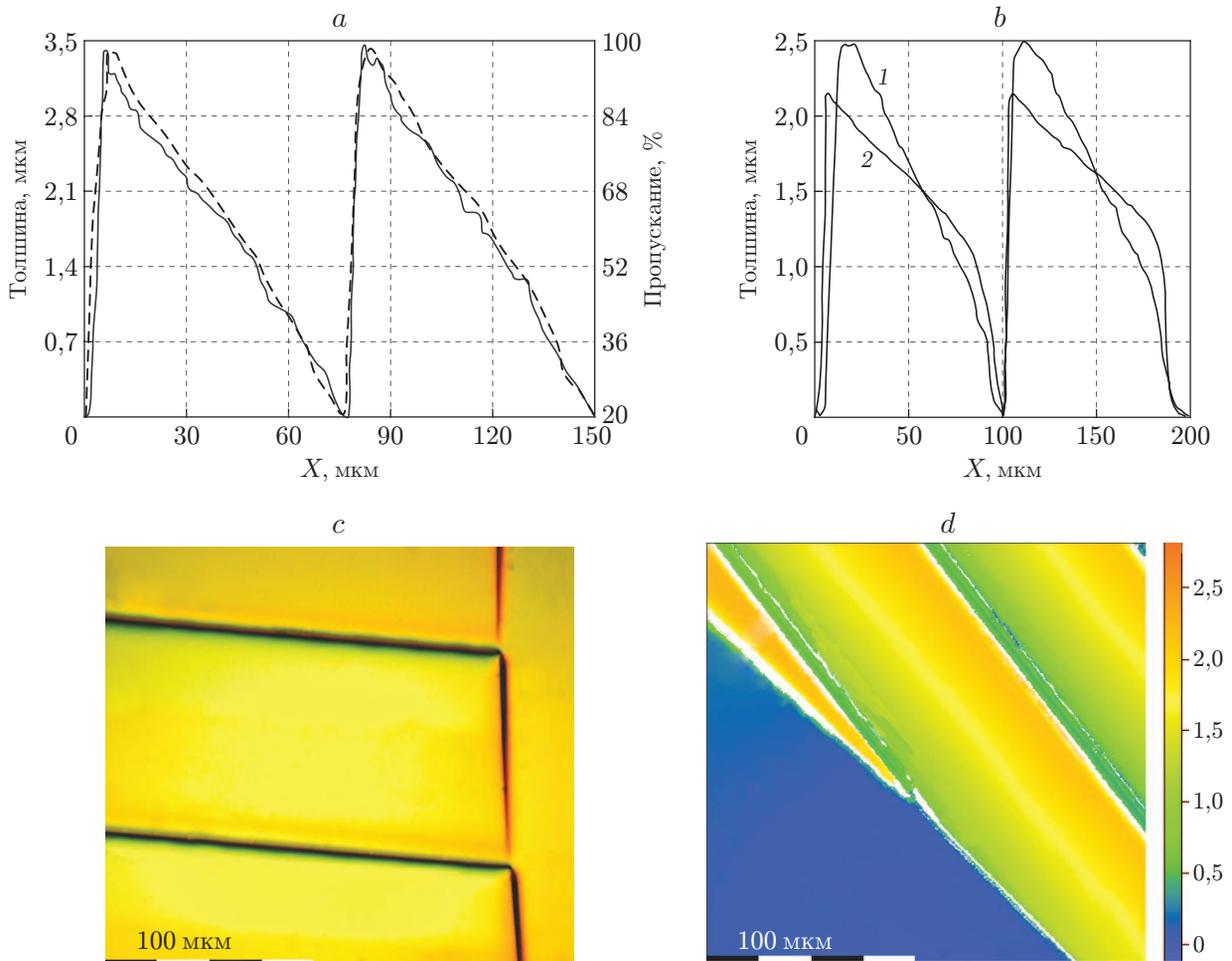


Рис. 4. Структуры на плёнках гибридных фотополимерных материалов: *a* — профилограмма поверхности дифракционной структуры, совмещённая с распределением коэффициента пропускания полутонного фотошаблона; *b* — профилограммы поверхности микроструктур, сформированных на Гибример-ТАТС (кривая 1) и Оргмоспр (кривая 2); *c* — фотография Гибример-ТАТС, *d* — 3D-профилограмма Оргмоспр

Как видно из графиков, профиль Гибример-ТАТС более линейный, что свидетельствует о его пригодности для записи многоуровневых структур по сравнению с Оргмоспр, хотя несколько проигрывает в размере обратного ската. Следует отметить, что этап постэкспозиции для Оргмоспр неэффективен, так как ведёт к существенному уменьшению глубины структур. Этап предэкспозиции не исправляет нелинейность профиля структур в отличие от Гибример-ТАТС, а лишь приводит к появлению непрерывного фотополимеризованного слоя на подложке. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что у материала есть пороговое значение дозы экспозиции, при котором начинается лавинный процесс фотополимеризации.

Исследование характеристических кривых ГФМ. Построение характеристической кривой зависимости глубины полимеризованных структур от дозы экспозиции позволяет планировать условия процессов экспонирования и проявления при изготовлении микроструктур.

Влияние этапов пред- и постэкспозиции на характеристическую кривую, полученную на КЛЗС, для записи непрерывным лазерным пучком на длине волны 405 нм представлено на рис. 5.

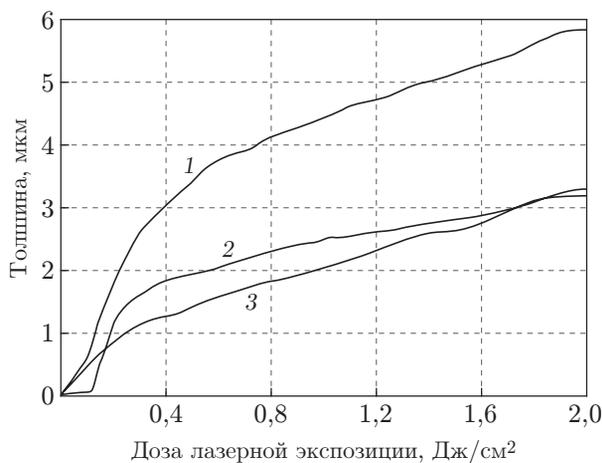


Рис. 5. Характеристические кривые Гибример-ТАТС (2 : 1), полученные методом прямой непрерывной лазерной записи на плёнках толщиной 11 мкм: все этапы выполнены (кривая 1), без пред- и постэкспозиции (2), без постэкспозиции (3)

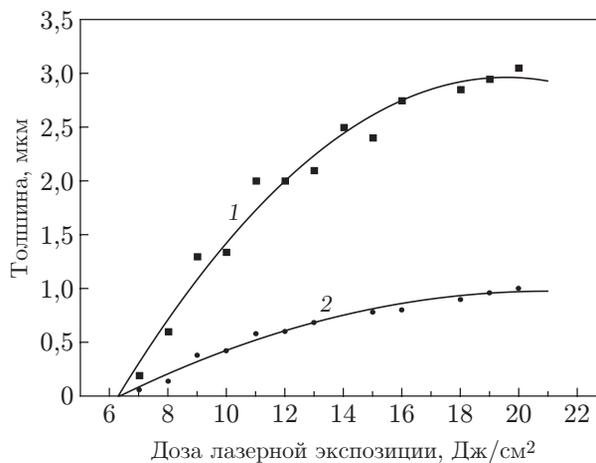


Рис. 6. Характеристические кривые Гибример-ТАТС (14 : 1), полученные методом прямой импульсной лазерной записи на плёнках толщиной 4 мкм (кривая 1), 1 мкм (кривая 2)

Графики на рис. 5 получены из профилограмм пилообразного профиля, сформированного при линейном росте дозы экспозиции от 0 до 1,95 Дж/см². Профиль 2 имеет квазилинейный участок высотой всего 1,5 мкм из-за ярко выраженного «скачка», на начальном этапе облучения, характерного для контрастных материалов. «Квазилинейным» участком называется диапазон толщины профиля, которую возможно линеаризовать, если изменить аппаратную функцию дозы экспозиции установки записи. При добавлении этапа предэкспозиции (профиль 3) контрастность снижается, но значительно повышается величина обратного ската (в 2,2 раза, определено по изображениям и профилограммам). Этап постэкспозиции в варианте 1 существенно увеличивает глубину периода, при этом структуры располагаются на фотополимеризованном слое, но скорость роста структур происходит неравномерно, что приводит к значительному изгибу профиля. Тем не менее такой характер профиля возможно линеаризовать. Однако этап постэкспозиции почти не влияет на размер обратного ската (увеличение ~5 %), а также немного сглаживает поверхность.

Для изучения чувствительности Гибример-ТАТС к импульсному излучению на установке ЛГМ на специально подготовленных образцах записаны участки с заданным уровнем экспозиции без фотошаблона. В данном случае при подготовке образцов были исключены этапы дополнительного экспонирования и предварительной сушки, которые могут изменить фоточувствительность полимера. Далее прямой лазерной записью с помощью ЛГМ формировались бинарные решётки с периодом 5,5 мкм со скоростью сканирования порядка 1 мм/с и различной экспозицией от 1 до 20 Дж/см², измерение высоты которых анализировалось для определения характеристической кривой. Размер пучка, измеренный по методу ножа Фуко, был порядка 3–4 мкм.

Характеристические кривые при записи импульсным лазерным излучением на длине волны 355 нм, полученные с помощью ЛГМ, показаны на рис. 6 в соотношении ТА : ТС = 14 : 1.

На рис. 6 видно, что формы кривых похожи, но с увеличением толщины повышается изгиб профиля. Из характеристических кривых следует, что формирование рельефа начинается при дозе облучения 6 Дж/см² (при меньших дозах фотополимеризация происходит,

однако большая часть структур смывается при проявлении), а выше 18 Дж/см^2 наблюдается выход характеристической кривой на насыщение. Данное значение дозы экспозиции превышает эффективную дозу для фоторезистов и аналогичных фотополимерных материалов типа SU-8 и Ormospr. В этом случае режим импульсной записи по сравнению с режимом непрерывной записи снижает чувствительность материала, работающего на механизме свободно-радикальной фотополимеризации, из-за протекания темновых реакций рекомбинации радикалов и нарушения закона взаимозаместимости [27].

Заключение. Исследование прямой лазерной записи на материале Гибример-ТАТС показало возможность формирования многоуровневого рельефа в диапазоне изменения экспозиции от 6 до 20 Дж/см^2 импульсным излучением на длине волны 355 нм. Чувствительность материала увеличивается на порядок (до $1,6 \text{ Дж/см}^2$) при использовании непрерывного лазерного излучения на длине волны 405 нм. Определена фоточувствительность и форма характеристических кривых Гибример-ТАТС при реализации обоих режимов лазерного излучения.

Прямая лазерная запись при получении многоуровневых структур продемонстрировала сильную контрастность коммерчески выпускаемого материала Ormospr относительно Гибример-ТАТС.

Определены параметры технологических процессов изготовления многоуровневых микроструктур методом прямой лазерной записи на длине волны 405 нм в плёнках Гибример-ТАТС. Показано, что использование дополнительных этапов равномерной экспозиции плёнок существенно увеличивает квазилинейный диапазон зависимости рельефа от мощности пучка.

Формирование микроструктур методом полутонковой фотолитографии на плёнках Гибример-ТАТС обеспечивает более линейную характеристическую кривую, чем прямая лазерная запись, что удобнее для практических задач.

Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность применения ГФМ Гибример-ТАТС как негативного рельефообразующего фотоматериала с переменной полутонковой и многоуровневой величинами рельефа для фотолитографических и лазерных технологий изготовления дифракционных и микрооптических элементов.

В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Высоко-разрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» в Институте автоматизации и электротехники СО РАН и аналитико-технологического инновационного центра «Высокие технологии и новые материалы» Новосибирского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Корольков В. П.** Лазерные литографические системы и технологии синтеза рельефно-фазовых оптических элементов: Дис. ... д-ра техн. наук. Новосибирск, 2013. 351 с.
2. **Gale M. T., Rossi M., Pedersen J., Schuetz H.** Fabrication of continuous-relief micro-optical elements by direct laser writing in photoresists // *Opt. Eng.* 1994. **33**, N 11. P. 3556–3566.
3. **Korolkov V. P., Nasyrov R. K., Shimansky R. V.** Zone-boundary optimization for direct laser writing of continuous-relief diffractive optical elements // *Appl. Opt.* 2006. **45**, N 1. P. 53–62.
4. **The Ultimate Lithography Research Tool — DWL 66+** // Heidelberg Instruments. URL: <http://www.himt.de/index.php/dwl66.html> (дата обращения: 10.01.2017).
5. **Microtech.** URL: <http://www.microtechweb.com> (дата обращения: 10.01.2017).
6. **Polshchuk A. G., Churin E. G., Koronkevich V. P. et al.** Polar coordinate laser pattern generator for fabrication of diffractive optical elements with arbitrary structure // *Appl. Opt.* 1999. **38**, N 8. P. 1295–1301.

7. **Верхогляд А. Г., Завьялова М. А., Качкин А. Е. и др.** Круговая лазерная записывающая система для формирования фазовых и амплитудных микроструктур на сферических поверхностях // Датчики и системы. 2015. № 10. С. 45–52.
8. **Гуляев С. Н.** Рельефно-фазовые голограммы на фотоэмульсионных слоях, облученных ультрафиолетовым излучением: Дис. . . . канд. физ.-мат. наук. С.-Пб., 2006. 196 с.
9. **Voynarovych I., Schroeter S., Poehlmann R., Vlcek M.** Surface corrugating direct laser writing of microstructures in ternary chalcogenide films using a continuous-wave super-bandgap laser // Journ. Phys. D: Appl. Phys. 2005. **48**. 265106.
10. **Yao J., Cui Z., Gao F. et al.** Refractive micro lens array made of dichromate gelatin with gray-tone photolithography // Journ. Microelectron. Eng. 2001. **57–58**. P. 729–735.
11. **Dannberg P., Bierbaum R., Erdmann L. et al.** High-precision micro-optic elements by wafer-scale replication on arbitrary substrates // Proc. SPIE. 1999. **3739**. P. 206–212.
12. **Aura S.** Fabrication of inorganic-organic hybrid polymer micro and nanostructures for fluidic applications. Helsinki: Aalto University, 2011. Ser. Doctoral Dissertations. Vol. 137. 81 p.
13. **Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC.** URL: <http://www.ormocere.de/en.html> (дата обращения: 10.01.2017).
14. **Bae B. S.** High photosensitive sol-gel hybrid materials for direct photo-imprinting of micro-optics // Journ. Sol-Gel Sci. Tech. 2004. **31**. P. 309–315.
15. **Zhang X.** Waveguide devices derived from hybrid sol-gel materials // SIMTech Tech. Rep. 2006. **7**, N 3. P. 149–154.
16. **Oubaha M., Kribich R. K., Copperwhite R. et al.** New organic inorganic sol-gel material with high transparency at 1.55 μm // Opt. Commun. 2005. **253**. P. 346–351.
17. **Malinauskas M., Gaidukeviciute A., Purlys V. et al.** Direct laser writing of microoptical structures using a Ge-containing hybrid material // Metamaterials. 2011. **5**, N 2–3. P. 135–140.
18. **Brenner K. H., Jahns J.** Microoptics: From Technology to Applications. Springer, 2004. 322 p.
19. **Hybrid Polymers** // Micro Resist Technology. URL: <http://microresist.de/en/product/hybrid-polymers> (дата обращения: 20.02.2017).
20. **Hebke A.** Laser direct writing and mask lithographic produced polymeric integrated optics // Journ. Opt. Adv. Mater. 2011. **13**, N 9. P. 1130–1134.
21. **Shelkovnikov V. V.** Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers // Journ. Mater. Sci. 2015. **50**, N 23. P. 7544–7556.
22. **Mironnikov N. G., Korolkov V. P.** Fabrication of multilevel diffractive structures on hybrid photopolymers by laser writing system with circular scanning International Symposium // Abstracts of Inter. Symp. "Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies" (FLAMN-16). June 27 — July 1, 2016, St. Petersburg, Russia. P. 110.
23. **Миронников Н. Г., Корольков В. П., Деревянко Д. И. и др.** Исследование оптических и термооптических характеристик гибридного фотополимерного материала на основе тиол-силоксановых и акрилатных олигомеров // Автометрия. 2016. **52**, № 2. С. 88–96.
24. **Loskutov V. A., Shelkovnikov V. V.** Synthesis of hexafluorophosphates of 9-oxo-10-(4-heptoxyphenyl) thioxanthanium // Russ. Journ. Org. Chem. 2006. **42**, N 2. P. 298–301.
25. **Korolkov V. P., Poleshchuk A. G.** Laser writing systems and technologies for fabrication of binary and continuous relief diffractive optical elements // Proc. SPIE. 2007. **6732**. 67320X.
26. **Корольков В. П., Малышев А. И., Никитин В. Г. и др.** Полутонные фотошаблоны на основе LDW-стекло // Автометрия. 1998. № 6. С. 27–37.