

偶氮聚合物表面起伏光栅研究进展:光刻写、软印刷复制及应用

叶 钢, 王晓工*

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要:偶氮聚合物光致表面起伏光栅研究涉及一系列光和聚合物相互作用的基本科学问题,是近年来国内外研究的热点。将软刻为代表的微加工技术和偶氮表面起伏光栅光刻方法相结合,为表面起伏光栅的制备和应用开辟了新的途径。本文综述偶氮化合物表面起伏光栅光刻和软印刷复制等方面的最新研究进展,并介绍功能性光栅结构和器件在太阳能电池、液晶定向层及光栅传感器领域的应用。

关键词:偶氮聚合物; 表面起伏光栅; 光刻写; 软印刷; 应用

偶氮聚合物表面起伏光栅的光刻写以及涉及的基本科学问题是近年来国内外研究的热点^[1,2]。偶氮聚合物一般指在聚合物侧链或主链结构中含有光响应性偶氮生色团的聚合物^[3]。1995 年,有两个研究组几乎同时报道了如下的实验现象:在干涉的偏振激光辐照下,偶氮聚合物膜表面可以发生微米尺度上的质量迁移,从而形成正弦波状表面起伏结构^[4,5]。这种表面起伏结构在室温条件下能够稳定存在,可通过加热样品至玻璃化温度以上或通过均匀光辐照等方法擦除。利用上述光刻写方法可以制备各种偶氮聚合物表面起伏光栅。这种可擦式光栅器件及其制备方法,在全息光存储、波谱分析和集成光学等领域有很好的应用前景^[1,2]。同时,作为一种光加工新方法,不仅避免了传统的利用光致刻蚀剂方法的多步操作和繁琐流程,还能精确地对光栅的结构参数如起伏深度和周期等进行调控,可以利用原位多重刻写制作复杂的光学表面。该现象的发现也提出了光驱动聚合物分子发生介观质量迁移机理的基础研究课题,研究引起了广泛的关注。

软刻是复制模塑、压印、微接触印刷等表面微构建技术的统称^[6~9]。与其它的微加工方法不同,软刻方法的基本特征以表面带有凹凸图案的弹性体为制备工具,实现纳/微米结构的精确复制、转移和制备。近年来,各种软刻技术伴随人们对于微尺度、低维度功能材料的加工需求而迅速发展。我们课题组提出了利用偶氮聚合物表面起伏光栅为模板的软印刷复制技术,利用这种方法可以制备各种功能材料光栅器件^[10]。这一方法为拓展偶氮聚合物表面起伏光栅的应用提供了新的途径。这些功能材料表面起伏光栅的应用研究已涉及太阳能电池、液晶显示器定向层和传感器等器件。

本文是一篇对上述研究新进展进行综述的文章。文章回顾了偶氮聚合物和偶氮聚合物光致表面起伏光栅的研究背景,重点介绍偶氮聚合物光致表面起伏光栅研究的一些新进展,包括光栅刻写、软印刷复制以及功能光栅结构和器件的应用等。文章还讨论并展望了有关研究的发展前景。

1 偶氮聚合物表面起伏光栅

1.1 偶氮化合物和偶氮聚合物

偶氮化合物是指在分子结构中包含偶氮基团($-N=N-$)的有机化合物。根据偶氮基团两侧分子结构的类型,可将偶氮化合物划分为脂肪族和芳香族偶氮化合物^[3]。脂肪族偶氮化合物因其对光、热等的稳定性较差,通常用作光致刻蚀剂或光引发剂。芳香族偶氮化合物由于偶氮基团两侧链接芳香环的共轭作用,通常比较稳定。芳香族偶氮化合物通常在紫外和可见光区有较强吸收,又被称为偶氮生色团,可

基金项目:国家自然科学基金项目(50533040, 50873054);

作者简介:叶钢,讲师,清华大学核研院,从事功能高分子研究;王晓工,教授,清华大学化工系,主要从事功能高分子材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: wxg-dce@mail-tsinghua.edu.cn.

作为染料或颜料应用于纺织及彩色显示等行业。

偶氮苯及其衍生物是一类最典型的芳香族偶氮化合物。偶氮苯具有光致顺反异构的特性,即在光照下可发生可逆的光致顺反异构化反应(见图1)^[2,3,11]。在常温下,偶氮苯以热力学稳定的反式构型(*trans*, E)存在。苯环和偶氮基团处于同一个平面内,分子共轭程度高,电子离域范围大,因此能量较低。在特定波长的光照射下,偶氮苯可通过电子跃迁和激发态构象转变,从反式构型转变为能级较高的顺式构型(*cis*, Z)。顺式构型在特定波长的光照射下或受热也能够回复为反式构型。反式构型的偶氮苯具有刚性棒状结构,可以作为介晶基元;而弯曲的顺式构型则不具有这种特性。反式构型和顺式构型的偶氮苯分子在性能上也有很大差别,如反式和顺式偶氮苯的偶极距分别为0和3.0 D^[3]。

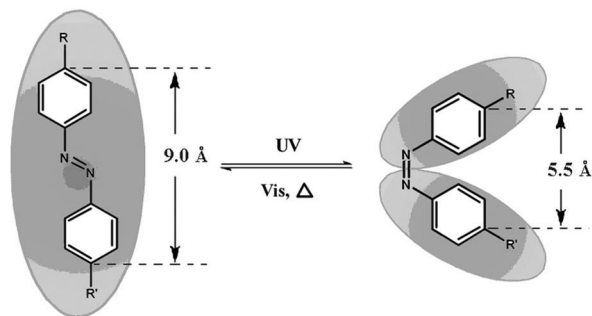


图1 偶氮苯类分子的顺反异构化反应

Figure 1 Trans-cis isomerization of azobenzene and its derivatives

在偶氮苯的苯环上引入取代基可显著改变偶氮分子的光谱特性和顺反异构化反应的速率。根据紫外可见吸收光谱的特征,芳香族偶氮化合物可分为:偶氮苯型(*azobenzene*)、氨基偶氮苯型(*aminoazobenzene*)、假茛苳型(*pseudo-stilbene*)等三大类^[2,11]。偶氮苯型分子的 $n\pi^*$ 电子跃迁在可见光区形成一个弱吸收峰,而 $\pi\pi^*$ 跃迁在紫外区对应一个强吸收峰。这类分子的顺式构型在室温下回复到反式构型的速率较慢。氨基偶氮苯型分子的 $n\pi^*$ 跃迁与 $\pi\pi^*$ 跃迁能量相近。通常紫外可见吸收光谱上只能看到对应 $\pi\pi^*$ 跃迁的吸收峰。典型的假茛苳型偶氮分子是在偶氮基团的对位分别连接有强推拉电子基团的偶氮苯衍生物。由于其激发态对应的电荷转移的特点,这类分子在可见光区有对应 $\pi\pi^*$ 电子跃迁的强吸收峰。后两类分子的顺式构型在室温下不稳定,会迅速热异构化回复到反式构型^[11]。将这些偶氮生色团引入各种聚合物体系就得到了不同类型的偶氮聚合物。由于生色团的光致顺反异构反应,偶氮聚合物可表现出各种光响应性,如光致相变、光致各向异性、光致形变等等。对偶氮聚合物的一般性能感兴趣的读者可进一步参考有关文献^[1~3]。

1.2 偶氮聚合物光致表面起伏光栅

偶氮聚合物光致表面起伏光栅是指在光辐照下,聚合物表面形成周期性微结构的现象,其形成是光诱导表面形变的结果。1995年,Natansohn和Tripathy研究组分别报道了在干涉的偏振激光辐照下,偶氮聚合物薄膜表面可发生微米尺度的质量迁移,从而在聚合物薄膜表面形成规则的正弦波形起伏光栅^[4,5]。典型的利用偏振激光刻写表面起伏光栅的光路如图2所示。该装置以一定波长和强度的激光(如 Ar^+ 激光)为光源,通过空间滤波器过滤掉杂散光并经透镜扩束,得到光强均匀的平行偏振光;在光路中加入适当的光学波片,获得具有各种偏振态的光场;再通过分光镜分束或部分光经镜面反射的方法在聚合物膜表面形成明暗或偏振方向相间的干涉条纹。利用He-Ne激光束(波长为633nm)为检测光源,通过光电探测器记录光栅一级衍射效率(强度)原位检测光栅的形成过程。

在上述干涉光场辐照下,很多偶氮聚合物表面都可以形成表面起伏光栅。图3是在偶氮聚合物表面形成的表面起伏光栅的原子力显微镜(AFM)图。图3(a)是通常的正弦波形表面起伏光栅。光栅的周期可以通过改变图2中入射光与镜面的夹角或光波长来调节。一般在0.5~5 μm 范围内。光栅起伏深度通常为几百纳米,可通过光强和辐照时间调节。图3(b)是用两套正交偏振干涉激光在薄膜同一位置上两次辐照后形成的表面起伏结构。大量研究表明,偶氮聚合物的光致表面起伏光栅具有以下一些基本特

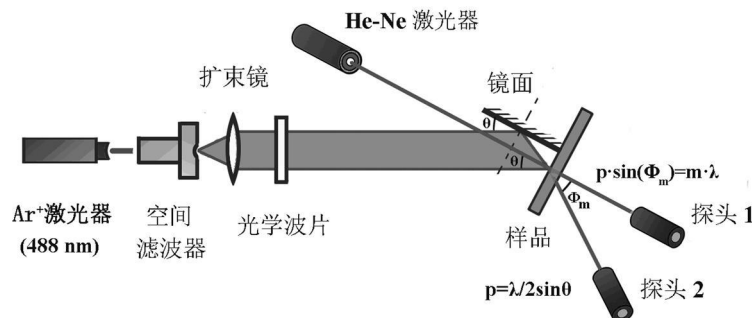


图 2 表面起伏光栅刻写的光路图

Figure 2 Experimental setup for inscribing surface-relief-gratings on azo polymer films

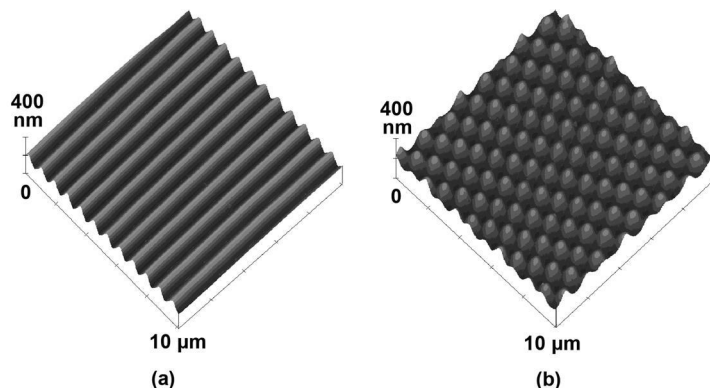


图 3 偶氮聚合物表面起伏光栅 AFM 形貌图

Figure 3 AFM images of the surface-relief-gratings on azo polymer films

征^[12]。在弱光强($\leq 100 \text{ mW/cm}^2$)的激光照射下,只有偶氮聚合物薄膜表面可以形成这种大尺度的表面起伏结构。表面起伏光栅与激发光的偏振状态有密切关系。聚合物膜表面的光栅结构可以通过光照或加热的途径进行擦除,在相同的位置还能重新写入光栅,并且此过程能够多次重复。上述实验现象表明,表面起伏光栅的形成可以归因于聚合物链的宏观迁移,而且这种迁移与聚合物体系中偶氮苯基团的光致顺反异构密切相关。在光栅形成过程中,聚合物链的迁移在低强度的激发光以及远低于自身玻璃化转变温度(T_g)的条件下可以高效地进行。为解释这种光驱动聚合物链段运动的机理,已经提出了电场梯度模型^[12~14]、自由体积模型^[15,16]、平均场模型^[17]等理论,但目前为止并没有一个理论能够完全解释所有上述光栅形成过程中观察到的基本特征。目前能被研究者普遍接受的共识为,偶氮聚合物光致表面起伏光栅形成是一种由偶氮基团光致顺反异构诱导聚合物分子链段发生宏观质量迁移的过程;在此过程中,聚合物表面逐渐形成了与干涉条纹相匹配的起伏结构。

1.3 偶氮聚合物光栅研究进展

从偶氮聚合物表面起伏光栅发现至今,人们先后报道了掺杂型聚合物、无规聚合物、液晶聚合物、有机小分子、超分子化合物、分子玻璃等各种含偶氮生色团材料的光致表面起伏光栅性质^[1,2]。对于结构性能关系、影响光栅形成和形貌特征的各种因素进行了系统的研究。研究取得的一些重要进展概述如下。

Natansohn 等报道了具有不同自由体积的丙烯酸酯类偶氮聚合物的表面起伏光栅研究。研究表明,含偶氮生色团(分散红 13)的聚合物具有最大自由体积,形成表面起伏光栅的速率也最快^[16]。Fukuda 等研究了不同偶氮生色团含量对于聚合物表面起伏光栅形成速率的影响。发现随着偶氮生色团含量增加,表面起伏光栅形成速度加快。但当偶氮含量增加到一定程度时,光栅形成速率趋向饱和不再随偶氮生色团含量增加^[18]。Tripathy 等详细研究了干涉光场的偏振态对表面起伏光栅形成过程的影响。其研究表明:在左右圆偏振光形成的干涉光辐照下,表面起伏光栅速度形成最快;而用两束 s 偏振态的干涉光则几

乎无法刻写表面起伏光栅^[12,13,19]。

我们课题组近年来一直从事偶氮聚合物合成和光响应性研究。利用聚合物后重氮偶合等方法^[20],先后合成了含有不同偶氮生色团的无规聚合物^[21~26]、超支化聚合物^[27~30]、嵌段聚合物^[31]以及无定形分子玻璃^[32~34]等材料。系统研究了分子结构和光致表面起伏光栅形成性能间的关系^[23,24,27,28,31~36]。研究发现,偶氮生色团的结构,特别是生色团上吸电子基团的种类,对光致表面起伏光栅形成性能有重要影响^[23,28,32]。在上述研究的基础上,我们设计并合成了一类具有可紫外光固化特性的无定形偶氮分子玻璃材料^[37]。该偶氮分子以异山梨醇残基为核心,连接两个推拉电子型偶氮生色团,在分子周边带有四个可发生光致 $[2+2]$ 环化反应的肉桂酸酯基团。这种材料在室温下以稳定的玻璃态存在,在两束干涉的圆偏振光辐照下具有快速的形成表面起伏光栅的能力。通过控制光加工的条件,制备了具有不同周期和对称性的准晶结构^[37]。刻写的表面起伏准晶可具有60重对称性。这种材料和光记录方法可用于全息数据存储等领域^[38]。

2 软刻复制表面起伏光栅

近年来,软刻技术(soft-lithography)作为一种制备表面微结构的新方法,引起了普遍关注。软刻技术最早由 Whitesides 课题组首先提出并发展起来的^[6~9]。软刻技术使用弹性软材料制备带有凹凸图案的加工工具。使用的材料包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)、聚酰亚胺(PI)、以及其它聚硅氧烷及其衍生物等。其中PDMS 由于具有良好的透明性、透气性和生物相容性,出色的弹性和韧性,而且能耐高温和可等离子表面处理等性能,成为制备软刻工具用材料的首选^[39]。软刻技术主要包括复制模塑(replica molding, RM)、压印(embossing)和微接触印刷(microcontact printing, μ MP)等类型^[7]。近年来,软刻技术不断取得新的进展。随着“边缘印刷术”(edge lithography)^[40,41]、“多层膜转移印刷”(multilayer transfer printing)^[42]等方法的建立,制作的纳/微米结构越来越精细和复杂^[43,44]。同时,软刻技术的研究也从专注于图案的转移或复制方法的建立,逐步发展到制备各种各样功能性材料的纳/微米结构^[45,46]。此外,利用软刻技术和平面弹性图章来构建三维纳/微米结构^[47,48]、图案化复杂表面及在表面上的图案化结构^[49,50]、以及制作特殊仿生结构^[51]等。这一类方法在电子器件、生物分析系统、基因芯片、微流道设备等方面的应用将进一步迅速发展^[52~55]。

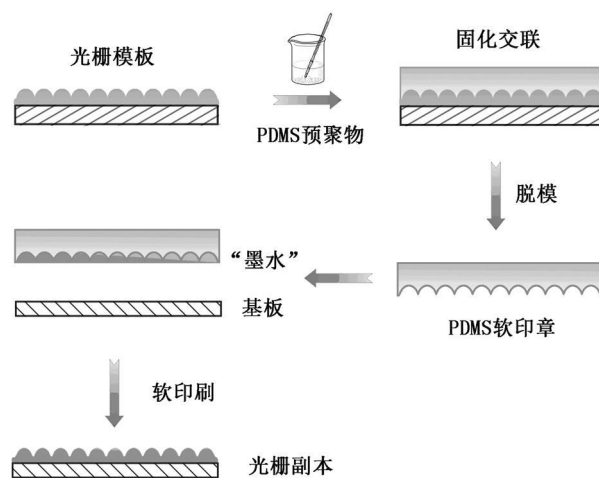


图4 软印刷复制表面起伏光栅示意图

Figure 4 Soft-lithographic printing for duplication of the surface-relief-gratings

如上所述,利用光辐照可以在偶氮聚合物表面刻写各种类型的表面起伏光栅。但这一方法只能应用于偶氮聚合物等含偶氮生色团的材料。如何将这一方法拓展到制备各种功能材料的表面起伏光栅是需要深入研究的课题。我们课题组建立了利用软印刷技术复制表面起伏光栅的办法。利用此方法可以制备包括偶氮聚合物、导电聚合物、碳纳米管等各种材料的表面起伏光栅^[10]。利用软印刷技术复制表面起

伏光栅的过程如图 4 所示。首先,采用干涉激光辐照的办法制得表面起伏光栅。通过调节激光入射角度、曝光时间和重复刻写等手段,控制光栅结构的周期、起伏深度和二维结构等。利用这一方法可以得到具有各种不同周期、起伏深度、形状和图案的表面起伏结构。这些表面结构进一步用作软印刷模版。即以表面起伏光栅为模具,通过将 PDMS 预聚物通过浇铸、交联固化和脱模,得到 PDMS 弹性软印章。该软印章具有和表面起伏光栅互补的表面结构。在软印刷的过程中,将使用的聚合物等材料溶于或分散于合适的溶剂中配制成“墨水”。将 PDMS 印章蘸取适量的“墨水”并转印到各种基板表面,就可以得到相应材料制备的表面起伏光栅。利用这一方法还可以制备光响应性纳米线、二维有序排列的半球阵列等结构^[56,57]。

3 软刻复制光栅的应用

表面起伏光栅刻写和软刻复制等在很多领域具有广泛的应用前景。通过将软刻技术和光致表面起伏光栅刻写相结合,可以制备其它功能材料的表面起伏光栅结构。有关这些光栅结构应用的一些研究进展简述如下。对表面起伏光栅其它应用研究感兴趣的读者,可参阅其它文献^[1,2,13]。

3.1 导电高分子光栅在太阳能电池领域的应用

有机/聚合物太阳能电池由于具有成本低、重量轻、柔韧性、可加工成任意形状等优点,是近年来研究的热点。提高有机/聚合物太阳能电池的光电能量转换效率的一个重要途径是增强光敏层的光吸收能力。然而,通过增加光敏层厚度来增强吸收的传统方法会限制载流子的有效迁移,降低器件的填充因子。具有周期性的光栅结构可用来增强太阳能电池的吸收,提高能量转换效率^[58~60]。Kim 等利用偶氮聚合物膜制备表面起伏光栅,并通过复制模塑得到相应的 PDMS 弹性印章。以该印章为工具,他们在聚噻吩/富勒烯光敏层表面制备了表面起伏光栅。研究表明,此方法可以增强太阳能电池的短路电流密度,从而改进了光电转换效率^[61]。该课题组还系统研究了软刻制作的光栅结构的周期、起伏深度、维度(一维/二维光栅)等因素对于太阳能电池性能的影响^[62]。

3.2 光栅结构作为液晶定向层的应用

液晶定向是实现液晶分子在显示器中均匀有序排列的技术,是保证高质量液晶显示的关键。在液晶显示器中,具有诱导液晶分子取向,能使液晶分子发生定向排列的表面物质称为定向层。目前,工业上广泛采用的办法是通过机械摩擦在聚合物(如聚酰亚胺)薄膜表面形成微沟槽制备定向层。这种方法具有简便可靠、成本低和稳定性好等优点。但机械摩擦过程会产生灰尘和静电,这些因素会降低液晶显示器的质量。特别在大屏幕显示和未来的软屏显示等方面,摩擦法的局限性尤为明显。目前探索的新途径之一是借助于光栅结构来诱导液晶分子定向排列,即利用表面起伏光栅作为液晶定向层^[63~66]。由于表面起伏光栅制作简易,结构参数也便于控制,因此这类方法具有较好的应用潜力。但用于偶氮聚合物在可见光区域都有着比较强的吸收,表面起伏光栅膜本身的颜色会影响液晶显示的质量。我们课题组基于软印刷复制技术,利用具有光栅结构的 PDMS 软印章制备了具有良好透明性、热稳定性及机械性能的聚酰亚胺表面起伏结构。该定向层可诱导液晶分子发生均匀的沿面取向排列^[67]。这种方法避免了已有方法的局限性,有望成为一种定向层制备的新途径。

3.3 刺激响应水凝胶光栅在传感器领域的应用

利用光栅结构作为传感器是近年来发展起来的光传感新方法^[68~71]。该方法用刺激响应材料来构建光栅,通过对衍射光的表征实现对分析物的检测。当这种光栅结构暴露在分析物氛围中时,分析物和光栅的相互作用会导致光栅结构或性质改变,通过检测光栅衍射效率或衍射图案的变化可实现对分析物的定量检测和传感。与利用 Bragg 光纤光栅的传感器不同,有机小分子、半导体、聚合物、生物分子等各种功能性材料均可用来制备光栅结构和器件。通过对光栅的结构参数如周期和起伏深度等的设计,可以实现检测体系的广泛适应性和高灵敏度^[68~71]。

近年来,我们将软印刷和光致表面起伏光栅刻写相结合的光栅制备方法应用于光栅传感器的制备。光栅传感器制备的方法与图 4 所示的方法类似。首先,通过对光致表面起伏光栅的复制,得到 PDMS 软

印章。针对要检测的体系,选择相应的功能性材料,借助于软印刷将该功能材料制备成为光栅结构(见图5(a))。当这种光栅器件在检测环境中接触到被分析物质时,通过化学或物理作用,使光栅的结构或光学性质(如起伏深度、周期或折射率)等发生变化。这些变化会导致光栅的衍射效率或衍射图样等随之改变。通过对光栅传感器衍射性质的检测,就可以实现对于相应被分析物质的传感和定量检测(见图5(b))。

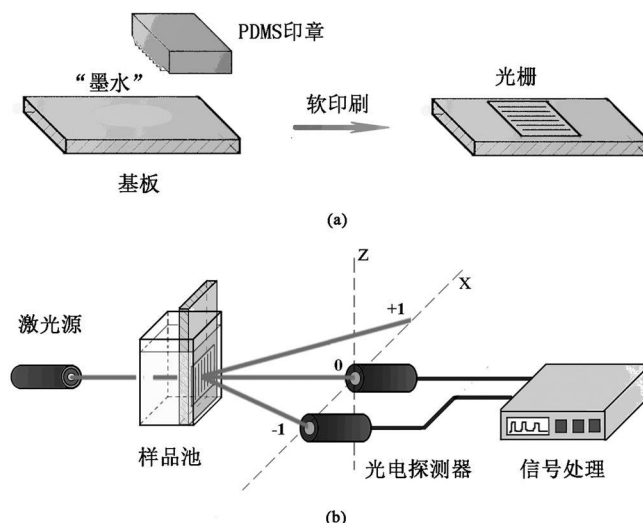


图5 光栅传感器制作及检测原理

Figure 5 (a) fabrication of diffraction grating sensor; (b) optical setup for analyte detection

我们利用上述方法,将pH敏感水凝胶作为受体材料制作成光栅器件。借助于超支化聚合物重氮盐的吸附性和高反应活性,在凝胶光栅表面固定化了葡萄糖氧化酶(GOx),并由此构建了对葡萄糖敏感的光栅器件^[72]。当光栅接触到溶液中的葡萄糖时,GOx催化分解葡萄糖产生葡萄糖酸及相应的离子,引起局部环境中质子浓度升高。于是,pH敏感凝胶光栅会发生收缩,导致起伏深度降低和光栅衍射效率下降。通过实时监测光栅的衍射效率,实现了对于0~1mmol/L范围内葡萄糖溶液的定量检测。实验结果还表明,所制备的葡萄糖敏感光栅具有很好的连续检测能力和重复使用性。上述采用葡萄糖氧化酶为传感分子的方法有较高的灵敏性,但由于酶分子具有容易失活的特点,对传感器使用条件有较高要求。为在保证高灵敏检测的前提下,提高传感器稳定性。我们设计并制备了基于苯硼酸基团络合作用的水凝胶光栅。该光栅传感器可以实现对葡萄糖的高效检测,同时光栅传感器的稳定性明显提高^[73]。

我们还利用光栅软印刷复制的方法,制备了光学免疫传感器。该类传感器基于抗原-抗体特异性的相互作用,通过将抗原-抗体对作为非共价交联点引入聚合物体系,构建了对抗原敏感的刺激响应性水凝胶。并通过软印刷复制光栅的方法将这种响应性凝胶制备成光栅器件,从而实现了对人免疫球蛋白(human immunoglobulin-G, H-IgG)的定量检测^[74]。表征了凝胶光栅的微观形貌,分析并验证了光栅对待测抗原响应的原理,并对光栅传感性能进行了系统研究。所制作的凝胶光栅对H-IgG有很好的传感检测性能,具有响应速度快、信号幅度大、并且具有选择性检测能力和可重复使用性等特点。

上述光栅传感器均是基于分析光栅衍射效率与分析物含量的对应关系实现传感和检测功能的。利用光栅衍射图案的变化,同样可以实现光栅传感。我们利用上述的软印刷技术,在刺激响应水凝胶表面制备出一维或二维的表面起伏光栅。当刺激响应水凝胶在待检测的环境中发生体积变化时,就会引起其表面的光栅尺寸发生相应的增大或减小,从而改变光栅的衍射斑点间距离或衍射图案。通过对衍射图案的记录或原位分析,可以实现了原位传感和检测。我们利用上述原理和方法,制备了原型pH传感器。该器件表现出了灵敏和稳定的pH传感性能^[75]。

4 结束语

偶氮聚合物表面起伏光栅研究涉及了一系列光和聚合物相互作用的基础科学问题,是国内外研究的热点。近年来,有关方向从好奇心驱使的探索逐步转向解决实际问题中关键技术的针对性研究。鉴于光栅器件在光学以及光电信息等众多领域的广泛应用,这种便捷、低成本的光栅结构和器件制备方法正在得到越来越多的关注。以软刻为代表的微加工技术和偶氮表面起伏光栅光刻方法相结合,为有关研究和应用带来了新的发展契机。目前,功能性表面起伏光栅结构在太阳能电池、液晶显示、光学传感器等领域已显示出潜在的应用前景。随着越来越多功能性材料将被制成各种类型的光栅结构,并逐步提高器件质量和稳定,此类光栅结构器件及其制备方法将显示出更明朗的应用前景。

参考文献:

- [1] Delaire J A, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100(5), 1817~1845.
- [2] Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102(11), 4139~4175.
- [3] Kumar G S. *Azo Functional Polymers*. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1992.
- [4] Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(2), 136~138.
- [5] Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(10), 1166~1168.
- [6] Xia Y, Whitesides G M. *Angew Chem Int Edit*, 1998, 37, 550~575.
- [7] Gates B D, Xu Q B, Love J C, Wolfe D B, Whitesides G M. *Annu Rev Mater Res*, 2004, 34, 339~372.
- [8] Xia Y N, Whitesides G M. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28, 153~184.
- [9] Zhao X M, Xia Y N, Whitesides G M. *J Mater Chem*, 1997, 7(7), 1069~1074.
- [10] Liu B, Wang M W, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2006, 22(17), 7405~7410.
- [11] Rau H. *Photochemistry and Photophysics*. Rabek J F, ed. Boca Raton FL: CRC Press, 1990.
- [12] Viswanathan N K, Kim D Y, Bian S P, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy S K. *J Mater Chem*, 1999, 9(9), 1941~1955.
- [13] Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *J Phys Chem B*, 1998, 102(31), 6064~6070.
- [14] Bian S, Williams J, Kim D, Li L, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S. *J Appl Phys*, 1999, 86(8), 4498~4508.
- [15] Barrett C J, Rochon P, Natansohn A. *J Chem Phys*, 1998, 109(4), 1505~1516.
- [16] Barrett C J, Natansohn A L, Rochon P L. *J Phys Chem*, 1996, 100(21), 8836~8842.
- [17] Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(1), 89~92.
- [18] Fukuda T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 2000, 33(11), 4220~4225.
- [19] Jiang X L, Kumar J, Kim D Y, Shivshankar V, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(19), 2618~2620.
- [20] Wang X G, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S K, Li L. *Chem Mater*, 1998, 10(6), 1546~1553.
- [21] Wang H P, He Y N, Tuo X L, Wang X G. *Macromolecules*, 2004, 37(1), 135~146.
- [22] He Y N, Wang H P, Tuo X L, Deng W, Wang X G. *Opt Mater*, 2004, 26(1), 89~93.
- [23] He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43(26), 7325~7333.
- [24] He Y N, Yin J J, Che P C, Wang X. *Eur Polym J*, 2006, 42(2), 292~301.
- [25] 和亚宁, 王晓工, 周其庠. *高分子学报*, 2002(03), 336~340.
- [26] 张民锡, 和亚宁, 于海峰, 王晓工. *高分子学报*, 2003(04), 544~548.
- [27] He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Synth Met*, 2003, 132(3), 245~248.
- [28] Che P C, He Y N, Wang X G. *Macromolecules*, 2005, 38(21), 8657~8663.
- [29] Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. *Chem Lett*, 2004, 33(1), 22~23.
- [30] 车鹏超, 和亚宁, 王晓工. *高分子学报*, 2006(08), 970~976.
- [31] Wang D R, Ye G, Zhu Y, Wang X G. *Macromolecules*, 2009, 42(7), 2651~2657.
- [32] He Y N, Gu X Y, Guo M C, Wang X G. *Opt Mater*, 2008, 31(1), 18~27.
- [33] 和亚宁, 郭妙才, 王晓工. *高分子学报*, 2007(06), 589~592.
- [34] Ye G, Wang D R, He Y N, Wang X G. *J Mater Chem*, DOI: 10. 1039/C0JM02228D
- [35] 和亚宁, 王晓工, 周其庠. *高分子学报*, 2003(02), 251~255.
- [36] 和亚宁, 王晓工, 周其庠. *高分子学报*, 2003(4), 549~553.

- [37] Guo M C, Xu Z D, Wang X G. *Langmuir*, 2008, 24(6): 2740~2745.
- [38] Guo M C, Xu Z D, Wang X G. *Opt Mater*, 2008, 31(2): 412~417.
- [39] Jackman R J, Duffy D C, Ostuni E, Willmore N D, Whitesides G M. *Anal Chem*, 1998, 70(11): 2280~2287.
- [40] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. *Nature*, 1998, 394: 868~871.
- [41] Geissler M, Mclellan J M, Xia Y. *Nano Lett*, 2005, 5(1): 31~36.
- [42] Park J, Hammond P T. *Adv Mater*, 2004, 16(6): 520~525.
- [43] Dumond J, Low H Y. *Adv Mater*, 2008, 20(7): 1291~1297.
- [44] Guo L J. *Adv Mater*, 2007, 19(4): 495~513.
- [45] Gates B D, Xu Q B, Stewart M, Ryan D, Willson C G, Whitesides G M. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1171~1196.
- [46] Cavallini M, Albonetti C, Biscarini F. *Adv Mater*, 2009, 21(10-11): 1043~1053.
- [47] Del Campo A, Alvarez I, Filipe S, Wilhelm M. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(17): 3590~3597.
- [48] Zhang J, Han Y. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(2): 676~693.
- [49] Jung J M, Stellacci F, Jung H T. *Adv Mater*, 2007, 19(24): 4392~4398.
- [50] Liu C. *Adv Mater*, 2007, 19(22): 3783~3790.
- [51] Gao X F, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J H, Yang B, Jiang L. *Adv Mater*, 2007, 19(17): 2213.
- [52] Sun Y, Liu Y, Qu W, Jiang X. *Anal Chim Acta*, 2009, 650(1): 98~105.
- [53] Baca A J, Ahn J, Sun Y, Meitl M A, Menard E, Kim H, Choi W M, Kim D, Huang Y, Rogers J A. *Angew Chem Int Edit*, 2008, 47(30): 5524~5542.
- [54] Carrico I S, Maskarinec S A, Heilshorn S C, Mock M L, Liu J C, Nowatzki P J, Franck C, Ravichandran G, Tirrell D A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(16): 4874~4875.
- [55] Song Y, Holmes J, Kumar C S S R. *Small*, 2008, 4(6): 698~711.
- [56] Liu B, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2006, 22(24): 10233~10237.
- [57] Liu B, He Y N, Fan P W, Wang X G. *Langmuir*, 2007, 23(22): 11266~11272.
- [58] Roman L S, Ingans O, Granlund T, Nyberg T, Svensson M, Andersson M R, Hummelen J C. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 189.
- [59] Cocoyer C, Rocha L, Fiorini-Debuisschert C, Sicot L, Vaufrey D, Sentein C, Geffroy B, Raimond P. *Thin Solid Films*, 2006, 517~522.
- [60] Cocoyer C, Rocha L, Sicot L, Geffroy B, de Bettignies R, Sentein C, Fiorini-Debuisschert C, Raimond P. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(13): 133108.
- [61] Na S, Seok-Soon K, Kwon S, Jang J, Juhwan K, Lee T, Dong-Yu K. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(17): 173509.
- [62] Na S, Kim S, Jo J, Oh S, Kim J, Kim D. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(24): 3956~3963.
- [63] Pavani K, Naydenova I, Martin S, Raghavendra J, Howard R, Toal V. *Opt Commun*, 2007, 273(2): 367~369.
- [64] Dantsker D, Kumar J, Tripathy S. *J Appl Phys*, 2001, 89(8): 4318~4325.
- [65] Li X T, Natansohn A, Rochon P. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(25): 3791~3793.
- [66] 和亚宁, 任鸿峰, 石琳, 王晓工. *高分子学报*, 2005(4): 617~619.
- [67] 和亚宁, 刘斌, 任鸿峰, 王晓工. *高分子学报*, 2006(07): 908~911.
- [68] Acharya G, Chang C L, Holland D P, Thompson D H, Savran C A. *Angew Chem Int Edit*, 2008, 47(6): 1051~1053.
- [69] Acharya G, Chang C L, Doorneweerd D D, Vlashi E, Henne W A, Hartmann L C, Low P S, Savran C A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(51): 15824~15829.
- [70] Bailey R C, Nam J M, Mirkin C A, Hupp J T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(44): 13541~13547.
- [71] Bailey R C, Hupp J T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(23): 6767~6774.
- [72] Ye G, Li X Y, Wang X G. *Chem Commun*, 2010, 46: 3872~3874.
- [73] Ye G, Wang X G. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25: 772~777.
- [74] Ye G, Yang C Q, Wang X G. *Macromol Rapid Comm*, 2010, 31(15): 1332~1336.
- [75] Ye G, Wang X G. *Sensor Actuat B-Chem*, 2010, 147: 707~713.

Research Progress in Surface-Relief-Gratings of Azo Polymers: Photo-fabrication, Soft-lithographic Duplication and Applications

YE Gang, WANG Xiao-gong*

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Photoinduced reversible surface-relief-gratings (SRGs) on the azo polymer films have aroused extensive research interests in recent years. Soft-lithographic methods have been well-known as a powerful tool for preparing various nano/microstructures. Combining photo-fabrication of SRGs and soft-lithographic methods has offered a new processing method to develop SRGs with various functional materials. This new approach can lead to potential applications of SRGs in solar cells, liquid crystal display and optical sensing. This article reviews the research progresses in the SRG photo-fabrication, the soft-lithographic duplication methods and applications. Related background and literature are given at the same time and discussed in some details.

Key words: Azo polymer; Surface-relief-gratings; Photo-fabrication; Soft-lithography; Applications