

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ФОТОРЕЛЬЕФЫ НА ОСНОВЕ ФОТОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОПОЛИМЕРОВ

В.В. Могильный, Н.И. Калесный, Д.Е. Стасевич
*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, mogilny@bsu.by*

Предложен метод формирования рельефов поверхности полимерных слоев на основе фотоиндуцированной деформации сополимеров с боковыми группами бензальдегидной, антраценовой и халконовой структуры в условиях обратимой пластификации. В диапазоне толщин полимерных слоев 0.5-1.6 мкм высота периодического деформационного фоторельефа достигает 25% толщины слоя, разрешающая способность $\sim 1000 - 2000 \text{ мм}^{-1}$. Термоустойчивость фоторельефов повышается при их фотосшивании, что расширяет возможности применения технологий обработки при повышенных температурах и увеличивает лучевую прочность структур.

Ключевые слова: рельефные дифракционные решетки; фоточувствительный сополимер; фотоиндуцированная деформация.

SURFACE DEFORMATION PHOTORELIEFS BASED ON PHOTOSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF COPOLYMERS

U.V. Mahilny, N.I. Kalesnyi, D.E. Stasevich
*Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, mogilny@bsu.by*

A method for forming surface reliefs of polymer layers based on photoinduced deformation of copolymers with side groups of benzaldehyde, anthracene and chalcone structure under conditions of reversible plasticization is proposed. In the range of polymer layer thicknesses of 0.5-1.6 μm , the height of the periodic deformation photorelief reaches 25% of the layer thickness, the resolution is $\sim 1000 - 2000 \text{ mm}^{-1}$. The thermal stability of photoreliefs increases with their photocrosslinking, which expands the possibilities of using processing technologies at elevated temperatures and increases the radiation strength of structures.

Keywords: relief diffraction gratings; photosensitive copolymer; photoinduced deformation.

Введение

Связь фотореакционных центров, а также их фотопродуктов, с малоподвижными макромолекулами дает возможность записывать в слоях сополимеров оптические изображения, не подвергающиеся диффузионной деградации.

Композиции фоточувствительных молекул и полимеров образуют поверхностные фоторельефы при термически стимулируемой деформации слоев после оптического облучения. Высокая вязкость среды отрицательно сказывается на достижимой относительной высоте рельефа и его разрешении. Терморелаксационные периодические фоторельефы формируются на поверхности слоев толщиной в де-

сятки микрометров, достигают высоты $\sim 1-2\%$ толщины слоя и разрешения не более $100-200 \text{ мм}^{-1}$ [1]. Эти характеристики могут ограничиваться также ускоряющей при повышенных температурах диффузией подвижных фотоактивных молекул и их фотопродуктов, стремящейся сделать распределение этих частиц в слое однородным [1].

Преодолеть недостатки терморелаксационного рельефообразования удалось, применяя к слоям сополимеров метод обратимой пластификации. Обратимая пластификация – это насыщение на определенное время полимерного слоя после оптической записи, не способной растворить его жидкостью (набухание слоя) с после-

дующим высушиванием [2]. В пластифицированном материале увеличивается подвижность сегментов макромолекул. Это облегчает релаксацию созданных молекулами фотопродуктов механических напряжений посредством деформации набухшего материала, увеличивая высоту рельефа. Растет и разрешающая способность образующегося рельефа за счет ослабления сдвиговых напряжений между его участками. В то же время размывания записанного изображения не происходит, т.к. малы перемещения фоточувствительных фрагментов макромолекул и их фотопродуктов.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований деформационных фоторельефов на поверхности слоев сополимеров, фоточувствительные группы которых испытывают фотопревращения в реакциях фотовосстановления, фотоокисления и фотодимеризации.

Эксперимент

Сополимеры синтезировались сополимеризацией двух мономеров, один из которых содержал фоточувствительные молекулярные структуры типа дизамещенного бензальдегида, монозамещенного антрацена и монозамещенного халкона. Второй сомономер (общий для всех сополимеров) включал фотонейтральную структуру в виде бутила. Содержание бензальдегидных звеньев в макромолекулах составляло 10 мол.%, антраценовых и халконовых – 20 мол.%.

Исследуемые слои толщиной 0.5-1.6 мкм наносились на стеклянные подложки из растворов сополимеров и, при необходимости, низкомолекулярных фотосенсибилизаторов. Световые поля с периодическим распределением интенсивности для оптической записи формировались с помощью фотомасок или голографическим способом. Выбранное время экспонирования было достаточно для не менее, чем 50% превращения фоточувствительных фрагментов.

Формирование рельефа на поверхности слоев с записанными решеточными структурами происходило в результате набухания в жидкой среде, в которой материал не растворяется. Контроль формы и высоты фоторельефа осуществлялся с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Результаты и обсуждение

В слоях сополимеров с боковыми бензальдегидными группами основной фотореакцией является их фотовосстановление, приводящее к превращению альдегидной группы в объемную спиртовую. Результатом фотореакции становится также образование сшивки между макромолекулами.

Фотопревращения антраценовых групп развиваются по двум каналам. Вне зависимости от присутствия кислорода происходит реакция фотодимеризации, которая образует сшивку. При наличии кислорода как основная развивается реакция фотоокисления, инициируемая синглетным кислородом, образующимся при переносе энергии электронного возбуждения от антраценовых групп или примесных молекул-сенсибилизаторов. Такой механизм фотоокисления позволяет изменять область спектральной чувствительности в соответствии со спектром поглощения фотосенсибилизатора.

Использовались фотосенсибилизаторы для сине-зеленой (фенантренхинон) и красной (метиленовый синий) областей спектра. Продукт фотоокисления – пероксид антраценовой группы – также, как и фотодимер, обладает увеличенным молекулярным объемом, но не образует сшивки. Фотодимеризация (фотоциклизация) халконовых групп происходит как в присутствии, так и в отсутствие кислорода, сопровождается образованием сшивки и увеличением молекулярного объема в результате раскрытия двойных связей.

Характерные профили проявленных фоторельефов представлены на рис. 1 а, б. На основе фотовосстановления бензальде-

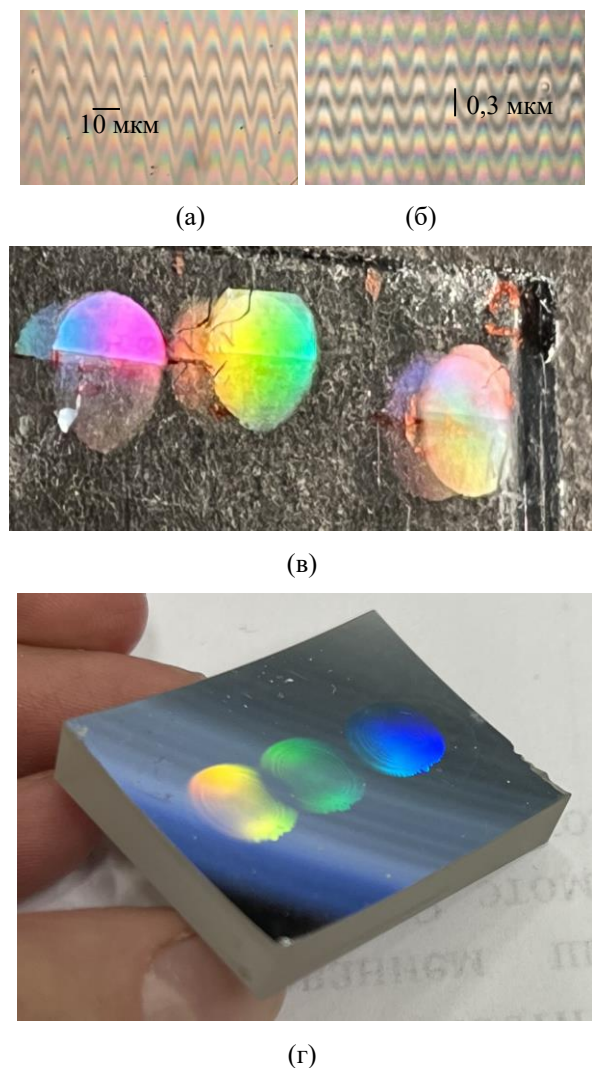


Рис. 1. Вид проявленных фоторельефов в окуляре МИИ-4 на поверхности слоев бензальдегидного сополимера (а) и слоев антраценсодержащего сополимера с добавкой фенатренхинона (б)



Рис. 2. Рельефно-фазовая реплика металлизированной маски для формирования вихревых лазерных пучков

гидных групп и фотоокисления антраценовых групп формируются рельефы синусоидальной формы, имеющие высоту до

25% толщины слоя. Фотосшивание бензальдегидного сополимера не подавляет заметно рельефообразования.

Эксперименты с сополимером, включающим боковые халконовые структуры, показали заметное ингибирование процесса фотосшиванием. Образующиеся при фотоциклизации халконовых групп шивки должны иметь более жесткую структуру и эффективнее препятствовать движению сегментов макромолекул при рельефообразовании. Фотосшивание дает положительный эффект, если его осуществлять после проявления фоторельефа. На рис. 1в показаны рельефные решетки на поверхности слоя антраценсодержащего сополимера после прогрева при 105 °С. Сохранившая рельеф (блеск) часть решетки перед прогревом «сшита» коротковолновым излучением.

Высокое разрешение фоторельефов, создаваемых обратимой пластификацией, подтверждено нами экспериментально. При записи голографических решеток в слоях бензальдегидных сополимеров сформированы рельефы с периодом $\sim 0.5 \text{ мкм}$ (2000 мм^{-1}), для слоев антраценсодержащих материалов достигнуты периоды $\sim 1 \text{ мкм}$ (1000 мм^{-1}).

На рис. 1г показана возможность формирования рельефных решеток на подложках с криволинейной поверхностью и последующего напыления на них отражающего слоя. Рис. 2 демонстрирует созданную контактным фотокопированием рельефно-фазовую реплику металлизированной фотомаски для формирования лазерных пучков вихревой структуры.

Заключение

Предложенный метод формирования рельефов поверхности полимерных слоев на основе фотоиндуцированной деформации сополимеров с боковыми группами бензальдегидной, антраценовой и халконовой структуры в условиях обратимой пластификации позволяет создавать как периодические, так и квазипериодические структуры.

В диапазоне толщин полимерных слоев 0.5-1.6 мкм высота периодического деформационного фоторельефа достигает 25% толщины слоя, разрешающая способность $\sim 1000 - 2000 \text{ мм}^{-1}$. Термоустойчивость фоторельефов повышается при их фотосшивании, что расширяет возможности применения технологий обработки при повышенных температурах и увеличивает лучевую прочность структур.

Библиографические ссылки

1. Могильный В.В., Грицай Ю.В., Ковалев С.В. Периодические поверхностные фоторельефы в стеклообразных и высокоэластичных полимерах. *Журнал технической физики* 1999; 69(8): 79-83.
2. Могильный В.В., Станкевич А.И., Храпцов Э.А., Шкадаревич А.П. Фотоокисление антраценсодержащих полимеров атмосферным кислородом для объемно-фазовой и рельефно-фазовой голографической записи В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 14-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (21-24 сентября 2021 года), г. Минск. Минск: БГУ; 2021. С. 325-329.