

05;07;12

Периодические поверхностные фоторельефы в стеклообразных и высокоэластичных полимерах

© В.В. Могильный, Ю.В. Грицай, С.В. Ковалев

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 13 июля 1998 г.)

Исследованы процессы формирования и деградации периодических фоторельефов на поверхности полимерных слоев с существенно различной температурой стеклования при изменяющейся температуре активации процесса. Установлено, что основным фактором, ограничивающим разрешающую способность периодических релаксационных фоторельефов на поверхности стеклообразных полимерных слоев, содержащих димеризующиеся производные антрацена, является наличие сдвиговых напряжений. Их действие ослабляется при термораспаде димеров, формирующем инвертированные рельефы более высоких пространственных частот. Показано, что повысить разрешение более чем на порядок можно, используя полимерную матрицу в высокоэластичном состоянии.

В работе [1] описаны обратимые фоторельефы, возникающие при нагревании экспонированных стеклообразных слоев на основе полиметилметакрилата, содержащих фотодимеризующиеся производные антрацена. Рельефы формировались в результате расширения экспонированных областей, вызванного термоактивируемой релаксацией неравновесных центров (фотопродуктов и их окружения). Технологическая простота получения фоторельефов позволяет рассчитывать на их применение для записи рельефно-фазовых голограмм и формирования других оптических элементов. Наибольшее значение в этой связи имеют периодические рельефы и пределы, в которых они способны воспроизводить пространственные частоты изображения. Очевидно, разрешение фоторельефов определяется свойствами полимерной матрицы, зависящими от соотношения температуры, при которой развивается рельефообразование, и температуры стеклования материала. В настоящей работе исследуются процессы формирования и деградации периодических фоторельефов на поверхности полимерных слоев с существенно различной температурой стеклования при изменяющейся температуре активации процесса.

Полимерные слои толщиной $25\text{--}27\ \mu\text{m}$ готовились на стеклянной подложке путем полива растворенных в хлороформе ингредиентов (полимер + 10 mol.% 9-антралядегида) с последующей сушкой в течение 24 h при 293 и 323 K до постоянной массы. В качестве полимерной основы использовался полиметилметакрилат (ПММА) и полибутилметакрилат (ПБМА). Для получения однородного по толщине распределения фотопродукта экспонирование проводили на длинноволновом крае спектра поглощения 9-антралядегида (9АА) излучением ксеноновой лампы ДКСШ-1000 (светофильтр ЖС-16) либо аргонового лазера ($\lambda = 488\ \text{nm}$). Поле экспонирования формировалось мисрой (период $d = 25\text{--}88\ \mu\text{m}$) либо интерференцией двух лазерных пучков ($d = 5\text{--}20\ \mu\text{m}$). При выбранной толщине слоев дифракционное размытие границ при экспонировании через мисру не превышало 10% от минимального периода. Концентрацию 9АА и

степень фотопревращения определяли по спектрам электронного поглощения. Толщину слоя l_0 , высоту рельефа l и амплитуду его модуляции Δl (рис. 1) определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Величину Δl считали положительной, если толщина экспонированной области превышала толщину неэкспонированной. В случае малых периодов ($d < 20\ \mu\text{m}$) Δl и степень фотопревращения определяли голографическим методом. Для этого измеряли дифракционные эффективности

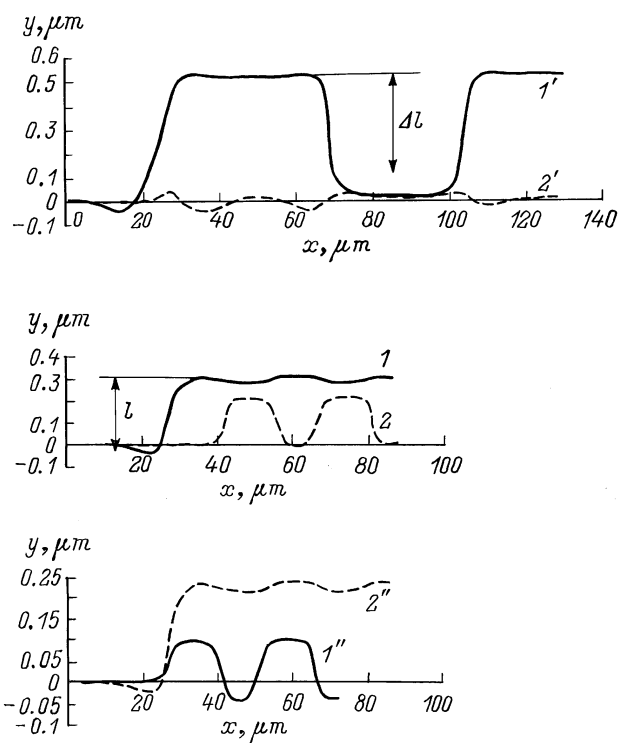


Рис. 1. Профиль периодического рельефа на поверхности пленок ПММА (1, 1', 2, 2') и ПБМА (1'', 2'') после 20 (1, 1') и 515 (2, 2') min отжига при 364 K, 270 (1'') и 4800 (2'') min отжига при 308 K. Пространственный период 70 (1, 2) и 25 (1', 1'', 2', 2'') μm .

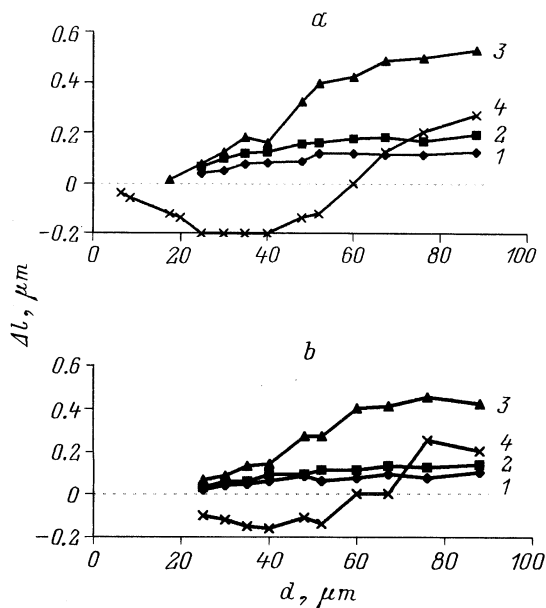


Рис. 2. Зависимость амплитуды модуляции периодического рельефа на поверхности пленок ПММА от пространственного периода после 95 (1), 320 (2) min отжига при 326 К и 20 (3), 515 (4) min отжига при 364 К. Молекулярная масса ПММА 200 000 (а), 42 000 (b).

пропускающей и отражательной рельефной голограмм и по формуле дифракционной эффективности двумерных фазовых решеток [2] определяли Δl и амплитуду модуляции показателя преломления Δn . Зная молекулярные рефракции 9AA и его фотопродукта (фотодимера) [3], находили степень фотопревращения. Голограммы восстанавливали с помощью He-Ne лазера, излучение которого не поглощается 9AA, что, с одной стороны, исключало дальнейшее фотопревращение, с другой — позволяло считать голограммы чисто фазовыми. При восстановлении отражательных голограмм влияние света, отраженного от задней границы подложки, исключалось ее клинообразностью.

Фоторельефы на поверхности слоев на основе ПММА (температура стеклования чистого полимера $T_g = 373$ [4]) могли формироваться как при температурах значительно ниже T_g , так и при температурах вблизи нее. Зависимости амплитуды модуляции Δl таких рельефов, полученных с помощью миры ($d \geq 25 \mu\text{m}$), от пространственного периода для различных режимов отжига представлены на рис. 2. При $d > 70 \mu\text{m}$ кинетика амплитуды модуляции аналогична кинетике высоты непериодического рельефа, описанной в работе [1]. Во время отжига при температуре 326 К амплитуда монотонно растет до величины порядка 1% от начальной толщины слоя (при степени фотопревращения $\approx 80\%$). Увеличение температуры до 364 К приводит к трехкратному росту амплитуды с последующим падением, вызванным распадом фотодимеров [1] (рис. 1, кривые 1, 2 и рис. 2, кривые 3, 4). Для меньших периодов ($d \sim 25 \mu\text{m}$) Δl растет монотонно на низкотемпературной стадии

отжига, не превышая, однако, 0,2–0,3% толщины слоя. Рост температуры почти не увеличивает Δl вначале, но вызывает более резкое последующее ее падение и изменение знака на противоположный (инверсию рельефа) (рис. 1, кривые 1', 2' и рис. 2, кривые 1–4).

При максимальной положительной амплитуде модуляции рельефов наблюдается значительное (десятикратное) уменьшение Δl при переходе к меньшим периодам в диапазоне $70\text{--}25 \mu\text{m}$ (рис. 2, а, b, кривая 3). Падение Δl является результатом уменьшения глубины провала (рис. 1, кривая 1'), т.е. может быть представлено как результат "увлечения" неэкспонированного материала расширяющимся экспонированным. Общая высота рельефа l достигает значительной величины ($\approx 0,3 \mu\text{m}$), даже когда Δl стремится к 0. Падение Δl вызвано примерно одинаковыми по величине увеличением толщины неэкспонированных областей и уменьшением (по сравнению с максимально возможной) экспонированных.

Вероятной причиной уменьшения Δl и соответственно ограничения разрешающей способности периодических рельефов являются сдвиговые напряжения. Относительно быстрое расширение вызывает сдвиговые деформации и, следовательно, сдвиговые напряжения на границе расширяющегося экспонированного материала и приводит к "увлечению" неэкспонированного полимера. Естественно, что эффект усиливается с уменьшением периода. В такой интерпретации явление аналогично вынужденной пластичности [5]. Тогда возможность ослабления эффекта связана с уменьшением величины механических модулей и времени релаксации напряжений. Этого легко добиться, повышая температуру отжига до значений, близких или превосходящих T_g . Однако нагрев матрицы выше 350 К сопряжен с термоллизом фотодимеров [6], поэтому в слоях ПММА непосредственно не может быть использован.

Отжиг при температурах, превосходящих T_g , в условиях, исключающих термоллиз фотодимеров, осуществлялся в слоях на основе ПБМА, имеющего температуру стеклования 293 К [4]. Зависимости амплитуды модуляции рельефа от периода после непродолжительного отжига при 308 К представлены на рис. 3. Наиболее существенное отличие от слоев ПММА заключается в значительно большем диапазоне воспроизводимых пространственных частот (максимальное значение которых возрастает более чем на порядок). Уменьшением сдвиговых напряжений связано, очевидно, с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Следующее отличие состоит в возрастании Δl с уменьшением d на начальной стадии отжига (рис. 3, кривые 1, 2). Такое поведение связано, по-видимому, с возрастающим вкладом холодного течения [5] в процессе рельефообразования. При этом происходит деформация экспонированного полимера с сохранением удельного объема, вызывающая усадку неэкспонированного материала (рис. 1, кривая 1''). При более продолжительном отжиге (до 40 h) амплитуда модуляции нарастает только для больших периодов, а на малых начинает спадать, пройдя через максимум. Дальнейший отжиг (свыше 40 h)

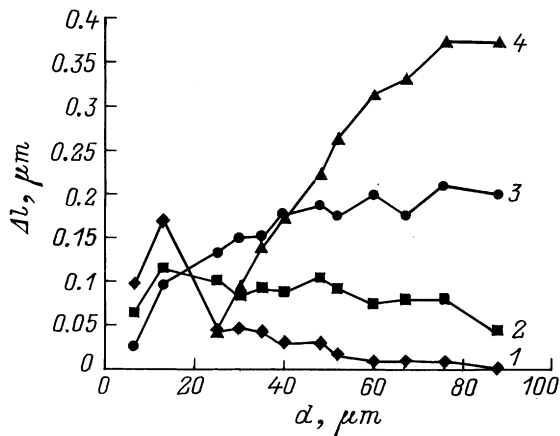


Рис. 3. Зависимость амплитуды модуляции периодического рельефа на поверхности пленок ПБМА от пространственного периода после 0.5 (1), 1 (2), 4.5 (3) и 13.5 (4) h отжига при 308 К.

приводит к уменьшению Δl для всех пространственных периодов (рис. 4, а). При более высокой температуре спад происходит за меньшие времена.

Потенциальными причинами деградации периодического рельефа являются остаточные сдвиговые напряжения, силы поверхностного натяжения, а также диффузия 9АА и его фотодимера. Диффузия 9АА увеличивает его концентрацию в области максимумов фоторельефа, т.е. не может вызвать уменьшение Δl . Поэтому возможную диффузионную деградацию рельефа естественно связывать лишь с движением фотодимера.

В случае диффузионной деструкции начального синусоидального распределения фотопродукта амплитуда модуляции его концентрации Δc будет меняться со временем по закону [7]

$$\Delta c(t) = \Delta c_0 \exp(-\gamma t), \quad (1)$$

где Δc_0 — начальная амплитуда модуляции концентрации, $\gamma = D(2\pi/d)^2$, D — коэффициент диффузии.

В случае прямоугольного начального распределения правая часть равенства (1) трансформируется в сумму экспонент, ведущий член которой по-прежнему имеет вид (1) [7]. Считая $\Delta l \sim \Delta c(t)$, получим экспоненциальную кинетику амплитуды модуляции рельефа

$$\Delta l(g) = \Delta l_0 \exp(-\gamma t). \quad (2)$$

Аналогичную зависимость амплитуды от времени демонстрируют механические рельефы на поверхности пластичных материалов, деградирующих под действием сил поверхностного натяжения и, возможно, остаточных механических напряжений. Принципиальным отличием здесь является зависимость $\gamma \sim d^{-1}$ [8]. Аппроксимация спадающих участков зависимостей Δl от t экспонентами (рис. 4, с) позволила установить линейную зависимость γ от величины d^{-2} (рис. 4, d), что является свидетельством в пользу диффузионного механизма деградации рельефа.

Наклон прямой на рис. 4, d дает расчетное значение коэффициента диффузии $D \approx 3.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ при 308 К. Контроль за дифракционной эффективностью пропускающих голограмм позволил установить падение величины Δl до нуля за времена деградации периодического рельефа, что прямо свидетельствует в пользу диффузионного механизма. Как следствие выравнивания концентрации фотодимера общая высота рельефа l уменьшалась двукратно по сравнению с максимальной.

Таким образом, использование высокоэластичного состояния полимеров позволяет существенно снизить ограничивающую роль сдвиговых напряжений, однако формированию рельефов в этих условиях мешает развивающаяся материальная диффузия фотопродукта. Как отмечалось выше, на поверхности слоев ПММА формирование рельефов в возможно также вблизи T_g (рис. 2, кривая 3). Запись пропускающих фазовых голограмм показала, что в этих условиях отсутствуют заметные диффузионные эффекты для $d \geq 6 \mu\text{m}$. Однако высокая скорость процесса и отсутствие вследствие этого релаксации напряжений обуславливают значительный спад частотной характеристики рельефов в области пространственных частот, превышающих 30 mm^{-1} . Единственная возможность варьирования скорости рельефообразования, вызванного фотодимеризацией, состоит в изменении температуры отжига. Понижение температуры, замедляя рельефообразование, одновременно увеличивает время релаксации напряжений, что не позволяет повысить разрешение. Кроме того, при понижении температуры достигается порог вынужденной пластичности так, что при $T < 315 \text{ K}$ рельефообразование вообще не происходит.

Медленную деформацию без снижения температуры удалось осуществить в процессе термораспада фотодимеров [6]. На рис. 2, a, b представлены зависимости Δl от периода d при высокотемпературном (364 К) отжиге (кривые 3, 4). Распад димеров приводит к стиранию рельефа на больших периодах и появлению противофазного периодического рельефа для $d < 35 \mu\text{m}$ (рис. 1, кривые 1, 1', 2, 2'). Причиной различного поведения рельефа на стадии формирования и деградации является существенно разная скорость этих процессов. Усадка экспонированных областей ограничивается скоростью распада фотодимеров и происходит значительно медленнее расширения при той же температуре. Это создает условия для релаксации сдвиговых напряжений ниже порога вынужденной пластичности и сохранения деформаций в экспонированных зонах. Медленное сжатие позволяет создавать противофазный фоторельеф с максимумом амплитуды, сдвинутым в область более высоких пространственных частот. Голографическим методом было установлено пятикратное повышение разрешающей способности периодического фоторельефа при инверсии его формы (рис. 2, a, кривая 4). Практически полное отсутствие периодического рельефа в начале высокотемпературного отжига и появление противофазного рельефа при той же температуре (а следовательно, и неизменном коэффициенте поверхностного натяжения) не позволяют рассматривать поверхностное

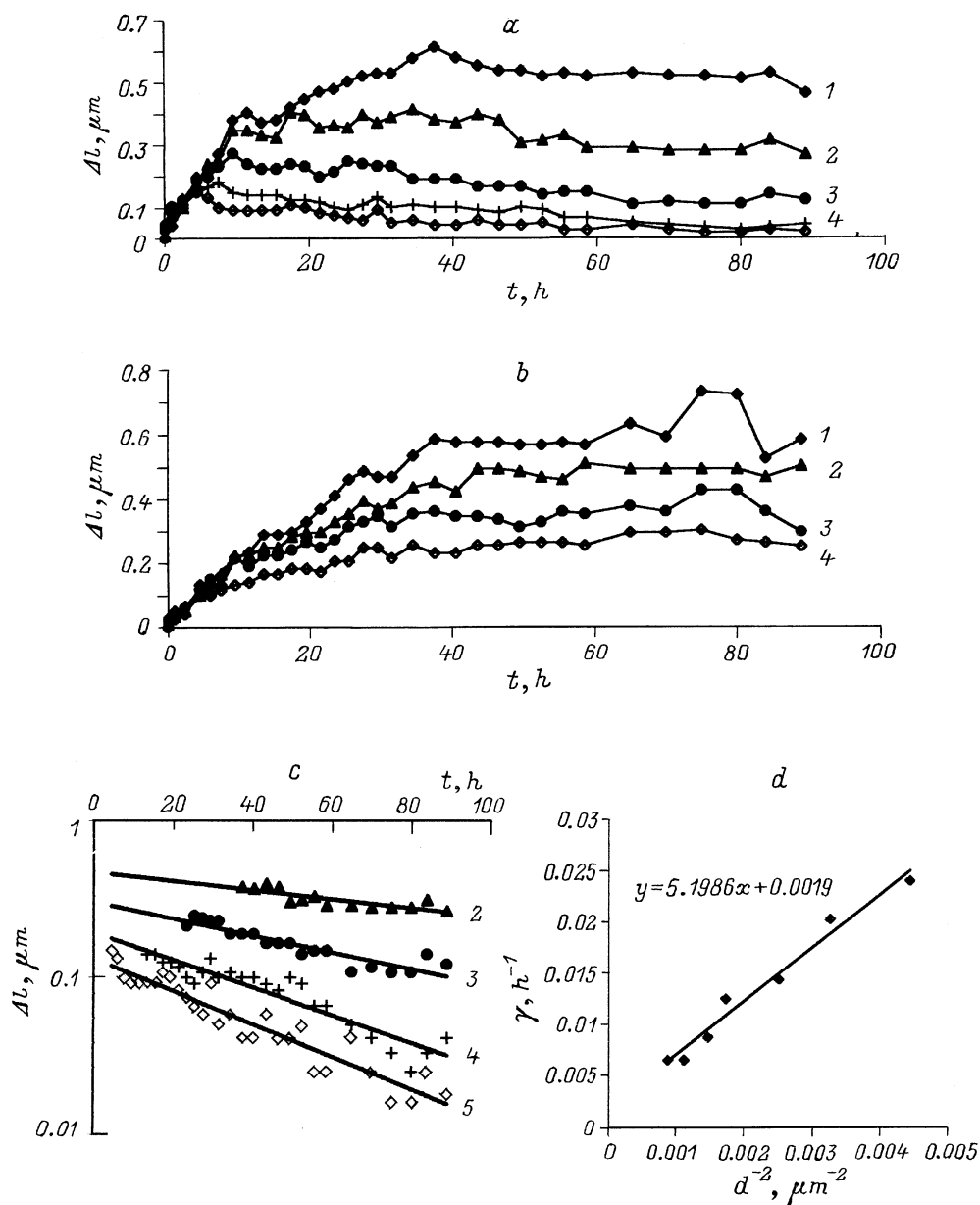


Рис. 4. Кинетика амплитуды модуляции (*a*) и высоты рельефа (*b*) на поверхности слоев ПБМА при 308 К для пространственных периодов 88 (1), 67 (2), 48 (3), 35 (4), 30 (5) μm ; *c* — аппроксимация спадающих участков кривых на рис. 4, *a* — экспонентами; *d* — зависимость γ от d^{-2} , демонстрирующая диффузионный характер деградации рельефа.

натяжение в качестве существенного фактора и в этих условиях.

Влияние молекулярной массы ПММА на процессы рельефообразования подтверждают предложенный механизм (рис. 2, *a, b*). Действительно, линейный полимер с меньшей молекулярной массой имеет более низкую температуру стеклования [4], соответственно процессы механической релаксации в нем происходят быстрее. Это, с одной стороны, приводит к увеличению Δl на малых периодах, с другой — снижает максимальную отрицательную амплитуду при инверсии формы рельефа (рис. 2, *b*).

Таким образом, основным фактором, ограничивающим разрешающую способность периодических релаксационных фоторельефов на поверхности стеклообразных полимерных слоев, содержащих димеризующиеся производные антрацена, являются развивающиеся в процессе отжига сдвиговые напряжения. Их действие ослабляется при термораспаде фотодимеров, формирующем инвертированные рельефы более высоких пространственных частот. Высокоэластичные полимерные матрицы позволяют повысить разрешение более чем на порядок. Фактором, ограничивающим стабильность фоторельефов, при этом становится их диффузионная деградация.

Список литературы

- [1] Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 24. С. 66–71.
- [2] Шварц К.К. Физика оптической записи в полупроводниках и диэлектриках. Рига: Зинатне, 1986. 230 с.
- [3] Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. Вып. 5. С. 832–836.
- [4] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 2. М.: Мир, 1983. 480 с.
- [5] Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.
- [6] Tomlinson W.J., Chandross E.A., Fork R.L. et al. // Appl. Opt. 1972. Vol. 11. N 3. P. 533–548.
- [7] Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 396 с.
- [8] Шевляков Ю.А., Находкин Н.Г., Немцев В.П. // Укр. физ. журнал. 1968. Т. 13. № 10. С. 1737–1739.