

05.1;07;12

©1995

## ОБРАТИМОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОРЕЛЬЕФОВ ПРИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ

*В.В.Могильный, Ю.В.Грицай*

Фотодимеризация полиаценов в полимерных слоях изменяет скорость релаксации материала при 293 К и равновесное значение толщины, модулируя последнюю в соответствии с вариациями освещенности [1]. Результатом является поверхностный фоторельеф, подобный рельефам, образующимся при фотополимеризации, которые служат основой для записи рельефных голограмм [2,3]. Фотодимеризация обратима, причем распад фотодимеров вызывается как термическим воздействием, так и воздействием оптического излучения [4]. В рамках модели рельефообразования [1], основанной на представлении о связывании избыточного свободного объема фотодимерами, распад последних может приводить к дополнительной релаксации материала и исчезновению фоторельефа. После завершения структурной релаксации рельефообразование при 293 К отсутствует, однако может быть активировано повышением температуры [5]. Указанные свойства материала открывают перспективу обратимой и многократной записи фоторельефов.

Целью настоящей работы являлось исследование термически активируемой эволюции фоторельефов на поверхности полимерных слоев, содержащих фотодимеризующиеся производные антрацена.

Полимерные слои, основой которых служил полиметилметакрилат, а светочувствительной добавкой 9-антральдегид [6], готовили на стеклянных подложках вначале свободным испарением растворителя (хлороформ) при температуре  $T = 293$  К с последующей сушкой при 343 К до постоянной массы. Толщину слоев, амплитуду поверхностного рельефа и рельефа оптической толщины измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Текущее количество 9-антральдегида определяли по спектрам электронного поглощения на спектрофотометре SPECTORD M40. Экспонирование вели излучением ксеноновой лампы ДКСШ-1000 через светофильтр ЖС-16 и щелевую диафрагму. В связи с возможностью удаления при повышении температуры сверх 323 К низкомолекулярных компонентов (остаточный растворитель, 9-антральдегид) контролировали массу образцов с

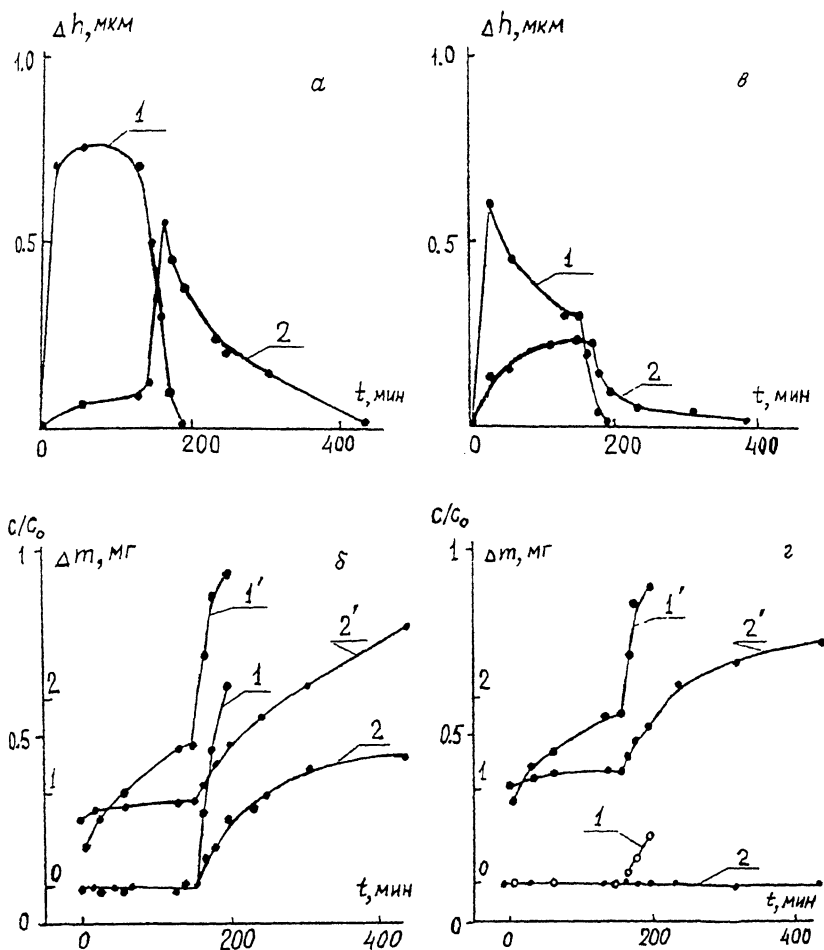


Рис. 1. Изменение высоты рельефа (а, в), относительной концентрации 9-антральдегида в экспонированной области (б, г, кривые 1', 2') и уменьшение массы (б, г, кривые 1, 2) в ходе двухступенчатого отжига при  $T = 323$  К (до 160 мин), 363 К (свыше 160 мин) ( $h = 110$  мкм (кривые 1, 1'), 22 мкм (кривые 2, 2')); а, б — 1-й цикл, в, г — 3-й цикл.

помощью лабораторных весов. Экспонирование и все измерения проводили при  $T = 293$  К.

При первоначальном двухступенчатом отжиге слоя с экспонированной областью в виде полоски с резкими границами качественный характер эволюции рельефа существенно зависит от толщины слоя. В слоях толщиной  $h \sim 100$  мкм при  $T = 323$  К амплитуда рельефа достигает максимального значения значительно быстрее, чем в "тонких" ( $h \sim 20$  мкм)

слоях (рис. 1,а, кривые 1, 2). Подъем температуры до 363 К вызывает резкое уменьшение амплитуды в первом случае и “всплеск” этой величины с последующим относительно медленным падением — во втором. Масса слоев остается постоянной на низкотемпературной стадии, а на высокотемпературной уменьшается (рис. 1,б, кривые 1, 2). Сохранение оптической плотности неэкспонированного материала в полосе поглощения 9-антральдегида указывает на то, что процесс связан с удалением остаточного растворителя. При отжиге происходит и восстановление концентрации 9-антральдегида в экспонированном материале благодаря термораспаду фотодимеров (рис. 1,б, кривые 1', 2'). Толщина слоя влияет и на этот процесс: ее увеличение приводит к росту скорости термораспада, особенно заметному при низкотемпературном отжиге.

Повторные экспонирования и отжиг показали, что фоторельефы могут формироваться на поверхности исследуемых материалов многократно. На рис. 1,в,г приведены результаты третьего цикла измерений, иллюстрирующие характерные изменения в кинетике рассматриваемых процессов. Удаление растворителя из тонких слоев прекращается, сохраняясь при 363 К для толстых (рис. 1,г, кривые 1, 2, 1', 2').

Описанные особенности процессов свидетельствуют о значительной роли остаточного растворителя. Большая скорость термораспада фотодимеров в толстых слоях может быть обусловлена как пластифицирующим влиянием растворителя, так и его специфическим ускоряющим воздействием на реакцию, аналогичным воздействием других хлорсодержащих соединений.

Резкий рост  $\Delta h$  (рис. 1,а, кривая 2), сопровождающий начавшееся удаление растворителя, свидетельствует о резком усилении дифференциации равновесных удельных объемов экспонированного и неэкспонированного материала, которую также естественно связать с влиянием растворителя. Действительно, образование фотодимеров существенно снижает потерю растворителя при отжиге (рис. 2), что может привести к более низкой температуре стеклования и большему удельному объему. Особенно значительного эффекта в этом случае можно ожидать, если температура отжига лежит между температурами стеклования экспонированного и неэкспонированного материала. Необходимо отметить, что удержание растворителя в присутствии фотодимеров также, по-видимому, обусловлено структурными явлениями, а не фотохимическим присоединением молекул. На это указывают высокотемпературные ветви кривых рис. 2, демонстрирующие увеличение скорости удаления растворителя при термораспаде фотодимеров и выравнивание потерянной массы для экспонированного и неэкспонированного материала. Вероятную причину можно описать в

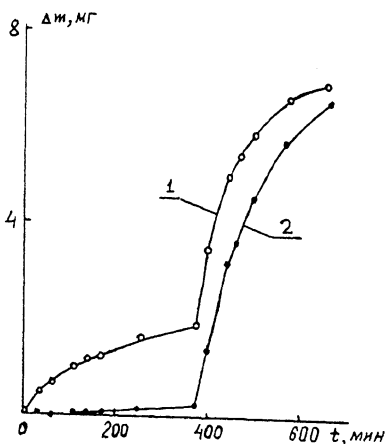
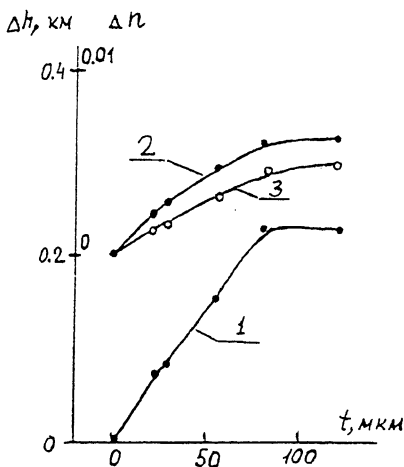


Рис. 2. Уменьшение массы при двухступенчатом отжиге в экспонированной через 2 ч сушки при 323 К (1) и неэкспонированной (2) пленках. Степень фотопревращения 0.67;  $h = 100$  мкм;  $T = 318$  К (до 370 мин), 363 К (свыше 370 мин), площадь поверхности  $4.5 \text{ см}^2$ .

рамках представленной флуктуационной теории структурной релаксации [7] и предположения о роли растворителя в образовании примесью (молекулы 9-антраляльдегида, фотодимеры) дефектов аморфной структуры [8]. При возникновении фотодимера существовавший ранее или образовавшийся дефект приобретает выраженный  $p$ -характер (область локального сжатия). Релаксация механического напряжения требует увеличения размеров связанного с дефектом "жидкоподобного" кластера, которое может происходить частично посредством диффузии к нему молекул растворителя. Распад фотодимера вызывает противоположные процессы: возникает дефект  $n$ -типа — область с локальным растяжением, релаксирующая с уменьшением "жидкоподобного" кластера и, следовательно, количества связанного растворителя.

В целом описываемое образование фоторельефа и его деградация, по крайней мере в режимах, когда масса слоя неизменна (рис. 1), по-видимому, представляет собой проявление релаксации локальных механических напряжений, возникающих при создании и распаде фотодимеров. Такие напряжения, возникающие в массе вещества, должны в материале, обладающем упругостью, приводить к деформации поверхности [9] и макроскопическому расширению или сжатию материала, если их источники находятся в большом количестве. Предположение об объемном расширении экспонированного материала как причине рельефообразования подтверждается уменьшением показателя преломле-



**Рис. 3.** Нарастание высоты рельефа (1), измеренное (2) и рассчитанное по формуле Лорентц-Лоренца (3) отрицательное приращение показателя преломления экспонированного материала при отжиге ( $T = 323 \text{ K}$ ,  $h = 30 \text{ мкм}$ ).

ния при релаксации, не вполне, правда, соответствующего ожидаемому согласно формуле Лорентц-Лоренца (рис. 3, кривые 2, 3).

Упругие свойства материала усиливаются с увеличением продолжительности отжига, о чем свидетельствует, например, отмеченное сближение формы кривых восстановления концентрации 9-антраляльдегида и уменьшения амплитуды рельефа (рис. 1, в, г, кривые 1, 1'). Первый процесс отражает термораспад димеров и связанное с ним возникновение локальных напряжений, а второй — деформацию поверхности вследствие их релаксации. Увеличение толщины слоя не увеличивает времени образования и деградации рельефа. Это не позволяет говорить о существенном вкладе диффузионного механизма в процесс релаксации.

Приведенные результаты показывают, что образование фотодимеров производных антрацена и их последующий распад способны создавать в твердом полимере локальные источники механических напряжений, термически активируемая релаксация которых сопровождается расширением или сжатием материала. Модуляция освещенности при экспонировании, создающем фотодимеры, приводит к образованию поверхностного фоторельефа с амплитудой 0.01–0.02 толщины слоя. Фоторельеф деградирует при распаде фотодимеров и может воспроизводиться многократно.

## Список литературы

- [1] Могильный В.В., Грицай Ю.В. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 7. С. 99–105.
- [2] Colburn W.S., Haines K.A. // Appl. Opt. 1971. V. 10. N 7. P. 1636–1641.
- [3] Смирнова Т.Н., Сагно О.В., Тихонов Е.А. и др. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 5. С. 805–809.
- [4] Tomlinson W.J., Chandross E.A., Folk R.L. et al. // Appl. Opt. 1972. V. 11. N 3. P. 533–548.
- [5] Mogilny V.V., Gritsai Yu.V. // Proc. SPIE. 1994. V. 2429. P. 79–86.
- [6] Лазарева А.М., Мазуренок Л.А., Могильный В.В. и др. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 430–434.
- [7] Дзюба С.А., Цветков Ю.Д. Динамика молекул в неупорядоченных средах. Новосибирск: Наука, 1991. 118 с.
- [8] Ростиашвили В.Г., Иржак Б.А., Розенберг В.И. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
- [9] Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 9. P. 3728–3739.

Белорусский  
государственный университет  
Минск

Поступило в Редакцию  
17 июля 1995 г.