

ФОТОСШИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕЛЬЕФОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, mogilny@bsu.by, stankevich_aleks@mail.ru

Экспериментально исследована фотостимулированная ориентация жидкокристаллического мономера поверхностью слоев новых фотосшиваемых полимеров после их натирания тканью. Показано, что явление фотостимулированной ориентации жидкокристаллических материалов характерно для фоточувствительных полимеров с реакционно-способными группами различного типа и, следовательно, с различными механизмами образования сшивок. Изменение структуры и спектров электронного поглощения фоточувствительных фрагментов полимерных цепей позволили сместить область спектральной чувствительности фотосшиваемых ориентирующих полимеров в диапазон длин волн излучения мощных светодиодов (365 нм). Этим создана возможность увеличения производительности процесса формирования ориентирующих слоев.

На примере фотосшиваемых полимеров бензальдегидного типа опробована новая технология оптической записи и постэкспозиционного формирования релаксационных поверхностных фоторельефов высокого разрешения (до 2000 нм⁻¹). Увеличения разрешения удалось добиться, проводя постэкспозиционную релаксацию полимерного слоя в состоянии насыщения углеводородным растворителем. Показано, что последующее однородное облучение созданных фоторельефов активирующим излучением до полного фотопревращения реакционноспособных фрагментов обеспечивает их термостабильность.

Ключевые слова: фотосшиваемые полимеры; ориентация жидкокристаллических материалов; поверхностные рельефы высокого разрешения.

PHOTO-CROSSLINKING OF POLYMERS FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AND FORMATION OF HIGH-RESOLUTION PERIODIC RELIEFS

U.V. Mahilny, A.I. Stankevich
Belarusian State University, 4 Nesavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
mogilny@bsu.by, stankevich_aleks@mail.ru

The photostimulated alignment of the liquid-crystal monomer by the surface of the layers of new photo-crosslinking polymers after rubbing with a cloth has been experimentally investigated. It has been shown that the photostimulated alignment of liquid-crystalline materials is characteristic for photosensitive polymers with reactive groups of various types and, therefore, with different mechanisms of crosslinking. Changes in the structure and electron absorption spectra of photosensitive fragments of polymer chains made it possible to shift the spectral sensitivity region of photo-crosslinking alignment polymers in the wavelength range of high power LEDs (365 nm). This created the possibility of increasing the productivity of the formation of alignment layers.

Using the example of photo-crosslinkable benzaldehyde type polymers, a new technology of optical recording and post-exposure formation of high-resolution (up to 2000 nm⁻¹) relaxation surface photo-reliefs was tested. The increase in resolution was achieved by conducting post-exposure relaxation of the polymer layer in a state of saturation with a hydrocarbon solvent. It was shown that the subsequent uniform irradiation of photo-reliefs created with activating radiation until the photo-transformation of reactive fragments is complete ensures their thermal stability.

Key words: photo-crosslinking polymers; alignment of liquid crystal materials; high resolution surface reliefs.

Введение

Фоточувствительные полимерные материалы, в которых фотохимические реакции создают химические связи между макромолекулами, т.е. происходит фотосшивание материала, изменяют свою структуру и переходят в состояние полимерной сетки. Такой переход ограничивает тепловую подвижность макромолекул, вызывает усадку материала и делает его нерастворимым.

Представления об уменьшении тепловой подвижности, т.е. о фиксации пространственного положения макромолекул, на поверхности полимерного слоя вместе с усадкой авторами работы [1] положены в основу объяснения эффекта фотостимулированной ориентации жидких кристаллов (ЖК) на поверхности слоев фотосшиваемых полимеров с бензальдегидной группой в боковой цепи. Это явление экспериментально изучалось на полиме-

рах с однотипными фоточувствительными фрагментами, образующими сшивки. Если предложенное объяснение явления правильное, то оно должно наблюдаться для фотосшиваемых полимеров других типов. С практической точки зрения поиск новых фотосшиваемых полимеров с эффектом фотостимулированной ориентации важен для создания возможности применения при фотообработке мощных светодиодных источников оптического излучения, т.к. бензальдегидные полимеры характеризуются поглощением со слишком коротковолновой границей.

Переход полимеров при фотосшивании в нерастворимое состояние позволяет создавать полимерные рельефы после жидкостного проявления, удаляющего растворимый полимер и оставляющего на подложке материал в сетчатом состоянии. Существенное набухание материала в проявителе,

необходимое для удаления растворимой фракции, ухудшает разрешение образующихся рельефов по сравнению, например, с рельефами, создаваемыми позитивными фоторезистами. В то же время, фотосшиваемые полимеры обладают таким практически ценным свойством, как потенциальная возможность увеличения механической прочности рельефов, их устойчивости к действию органических растворителей, температуры, мощного оптического излучения. Такое фиксирование структур легко осуществляется путем их однородного фотооблучения и полной конверсии фоточувствительных частиц в сшивки после того, как рельеф сформирован.

Известен механизм рельефообразования на поверхности фоточувствительных полимерных слоев, не связанный с необходимостью жидкостного проявления. Модуляция толщины может возникнуть при термической релаксации фотоиндуцированных механических напряжений, создающихся, например, при фотодимеризации замещенных антрацена и фотовосстановлении ряда кетонов [2] в полимерной матрице. Фотодимеризация и фотовосстановление могут обеспечить как эффективное сшивание, так и термоактивируемое поверхностное рельефообразование [2, 3].

В работе [2] представлены экспериментальные результаты по созданию деформационных фоторельефов на поверхности толстых (~30 мкм) слоев полимерных материалов. Фотосшиваемые сополимеры с антраценовыми боковыми группами при термическом отжиге после экспонирования позволили получить рельефы с периодом 1 мкм и высотой ~0.1 мкм. Достижению более высокого разрешения препятствовали, по мнению авторов, сдвиговые механические напряжения, развивающиеся в процессе рельефообразования. Было отмечено также, что в начале процесса происходит усадка экспонированного материала, которую связали со сжатием образующейся при сшивании полимерной сетки. Повышению разрешения способствовало увеличение эластичности полимерного материала, уменьшающее сдвиговые напряжения при деформационной релаксации, а также понижение скорости релаксации.

В настоящей работе решается задача поиска новых фотосшиваемых полимеров с эффектом фотостимулированной ориентации ЖК, а также предпринята попытка добиться большего разрешения поверхностных фоторельефов, повысив эластичность фотосшиваемого полимера в процессе постэкспозиционной релаксации за счет его ограниченного набухания в углеводородном растворителе, не способном перевести полимер в раствор.

Эксперимент

В экспериментах по фотостимулированной ориентации ЖК использовались сополимеры с содержанием фоточувствительных групп 20 мольных %. В качестве фоточувствительных групп применяли бензальдегидные боковые фрагменты (сополимер С1) и боковые фрагменты, способные фотодимеризоваться под действием света (сополимеры С2 и С3). Для всех сополимеров, используемых в исследовании, вторым сомономером являлся бутилметакрилат. Для нанесения методом центрифугиро-

вания тонких полимерных слоев (~0.1 мкм) на стеклянные подложки готовили 2 % растворы сополимеров в бутилацетате. После нанесения слои подвергали натиранию, величина натира составляла ~1000 Па·м.

Зоны размером 7x7 мм на приготовленных слоях подвергались облучению различное время с помощью светодиода NCSU033A ($\lambda_{\max}=365$ нм). Интенсивность активирующего излучения в области длин волн 365-380 нм составляла $4,6 \pm 0,1$ мВт/см². Затем методом центрифугирования на поверхность облученного слоя нанесли ~ 0,5 мкм слой жидкокристаллического мономера (ЖКМ), эффективность ориентации которого зависела от дозы облучения ориентирующего слоя. Для фиксации ориентации слой ЖКМ облучали после нанесения полным световым потоком ртутной лампы ДРШ-250 в течение 5 минут. Для измерения двулучепреломления (dn) и параметра качества (Q) для фотоотвержденного слоя ЖКМ использовали методику, описанную в работе [4]. За развитием фотосшивания слоев фоточувствительных сополимеров следили по характеристическим кривым в виде зависимостей относительной высоты фоторельефа $L_{\text{отн}}$, образующегося после УФ облучения слоя и его проявления в растворителе, от времени экспонирования ($L_{\text{отн}}=L/L_0$, где L – высота фоторельефа, L_0 – толщина исходного слоя).

Спектры электронного поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M40». Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

В экспериментах по формированию поверхностных фоторельефов использовали слои сополимера С1 с содержанием фоточувствительных фрагментов 12 мольных % толщиной 0.7-1 мкм. УФ облучение световым полем с периодическим распределением интенсивности проводили излучением лампы ДРШ-250 через решетчатую фотомаску с периодом $d=4$ мкм и голографическим методом. Голографические решетки (ГР) с периодами $d=0.5-1.7$ мкм записывались излучением He-Cd лазера на длине волны $\lambda=325$ нм по симметричной схеме. Постэкспозиционную обработку проводили, помещая образец в углеводородный растворитель на 20 мин.

Результаты и их обсуждение

Фотостимулированная ориентация ЖКМ. Как видно из рис. 1, скорость фотосшивания новых сополимеров С2 и С3 на 2 порядка превышает аналогичную характеристику для бензальдегидсодержащего сополимера С1. В основном это связано с увеличением поглощения излучения светодиода сополимерами С2 и С3 по сравнению с С1 (рис. 2). Степени превращения фоточувствительных фрагментов ($A=(C_0-C_t)/C_0$) для С2 и С3 были рассчитаны по спектрам слоев сополимеров с различной глубиной фотопревращения.

Новые сополимеры С2 и С3 также, как и ранее изученные бензальдегидсодержащие полимеры, обладают способностью к фотостимулированной ориентации ЖК материалов после натирания, но за счет сдвига поглощения в длинноволновую область имеют при фотостимулировании ориентации излучением светодиода с $\lambda_{\max}=365$ нм на два порядка

большую чувствительность. Направление ориентации, как и для бензальдегидных полимеров, совпадает с направлением натирания.

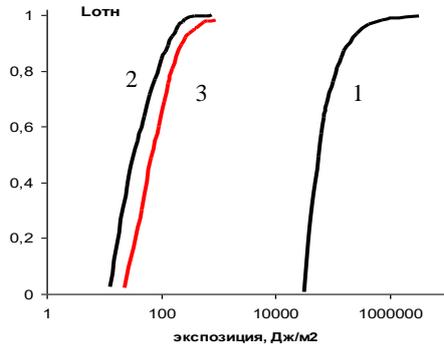


Рис. 1. Характеристические кривые для исследованных сополимеров C1 (1), C2 (2) и C3 (3)

Fig. 1. Characteristic curves for investigated copolymers C1 (1), C2 (2) и C3 (3)

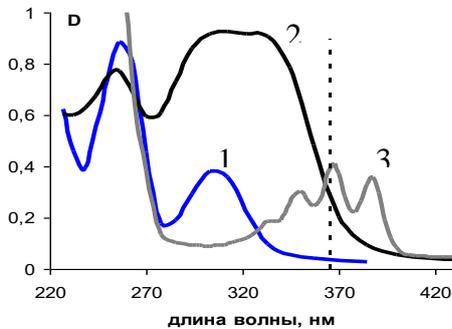


Рис. 2. Спектры электронного поглощения сополимеров C1 (1), C2 (3), C3 (2)

Fig. 2. Spectra of copolymers C1 (1), C2 (3), C3 (2)

По описанной в работе [4] методике измерены параметры качества Q и величины двулучепреломления dn ЖКМ, нанесенного на натертые и облученные слои сополимеров C2 и C3. Результаты вместе с сенситометрическими данными и степенью расхождения фоточувствительных фрагментов представлены на рис. 3.

Из рис.3 видно, что при достижении $L_{отн} \sim 1$ параметр качества Q также близок к 1 (степень превращения фоточувствительных фрагментов составляет примерно 10-15%), однако величина двулучепреломления заметно отстает и достигает максимального значения только при степени превращения 30-40%. Приведенные на рис.3 результаты свидетельствуют, что развитие ориентирующей способности происходит в диапазоне экспозиций, в котором наиболее интенсивно идет накопление шивок, и существенно опережает процесс расхождения фоточувствительных фрагментов. Направление ориентации ЖКМ, совпадающее с направлением натирания, свидетельствует с высокой степенью вероятности о том, что ориентирующий эффект создают сегменты основной цепи с преимущественной ориентацией, заданной направлением натирания. Особенности наблюдаемого явления для новых сополимеров совпадают с

особенностями фотостимулированной ориентации ЖКМ бензальдегидными полимерами, что позволяет распространить на них и предложенную качественную модель явления [1].

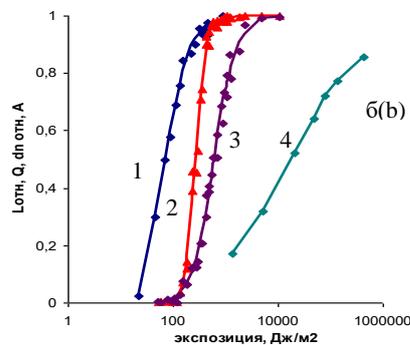
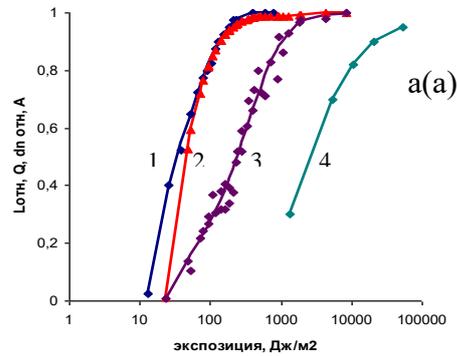


Рис. 3. Зависимости величин $L_{отн}$, Q , $dn_{отн}$ и A от экспозиционной дозы для сополимера C2 (а) и C3 (б)

Fig. 3. Dependences of the values L_{rel} , Q , dn_{rel} and A on exposure dose for copolymers C2 (a) and C3 (b)

Поверхностные фоторельефы. Непосредственно после экспонирования через фотомаску слоя C1 (12 мольных %) признаки какого-либо фоторельефа отсутствуют, он появляется лишь после обработки углеводородным растворителем. На рис. 4 приведена фотография интерференционной картины, наблюдаемой в МИИ-4 при фокусировке на одно из полей экспонирования. Амплитуда проявленного фоторельефа достигала 0.15 мкм, т.е. более 15 % толщины слоя. Достигнутое отношение высоты фоторельефа к толщине слоя многократно больше соответствующих величин для релаксационных поверхностных рельефов, получавшихся термической активацией на слоях, толщиной в десятки микрометров [2]. Как видно на рис. 4, контур рельефа почти симметричен относительно уровня неэкспонированного слоя, причем его минимумы приходятся на максимумы световой интенсивности при экспонировании, т.е. на области с максимальной фотоконверсией бензальдегидных фрагментов и, следовательно, максимальной плотностью шивок.

Распределение толщины, противофазное распределению интенсивности при экспонировании, естественно связать с усадкой сшитого полимера, усиливающейся с ростом плотности шивок. Впрочем, для однозначного утверждения необходимы

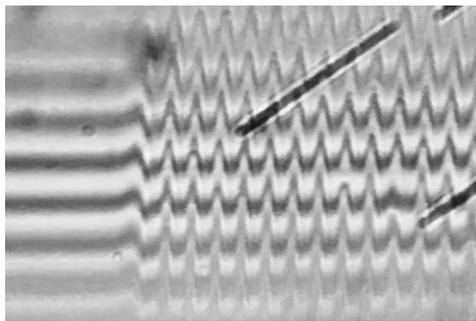


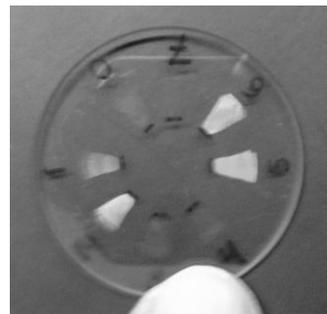
Рис. 4. Фотография интерференционной картины в области фоторельефа в окуляре МИИ-4

Fig. 4. Photograph of the interference pattern in the field of photo-relief in the eyepiece MII-4

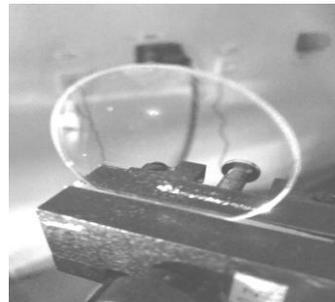
дополнительные исследования, т.к. подобная противофазность термоактивируемых рельефов отмечалась нами [2] для полимерных композиций с ароматическими кетонами, в которых фотовосстановление практически не образует сшивок. Эффект был отнесен на счет остаточного растворителя, который перераспределялся и образовывал противофазное распределение концентрации. Нечто подобное нельзя исключить и в рассматриваемом случае. О вкладе растворителя в процесс образования рельефной структуры может говорить и наблюдавшаяся термическая нестабильность усиленных углеводородным растворителем фоторельефов. При комнатной температуре деградация фоторельефов не происходит, но повышение температуры до 80°C ведет к практически полному их исчезновению в течение часа. Термостабильности рельефов удалось добиться, облучая их полным потоком лампы ДРШ-250 до полного фотопревращения бензальдегидных фрагментов. «Каркас» образующихся в процессе такого фиксирующего воздействия сшивок, очевидно, удерживает фоторельеф от термической деградации.

Проведенные эксперименты по записи ГР продемонстрировали проявление рельефных структур с периодами вплоть до 0.5 мкм (рис. 5а). Оцененная по дифракционной эффективности амплитуда рельефа достигала по крайней мере 0.03-0.04 мкм, ГР фиксировались УФ облучением.

Рельефные решетки субмикронных периодов на поверхности тонкопленочных волноводов находят применение в качестве дифракционных элементов связи, обеспечивающих селективное возбуждение волноводных мод. На рис.5б показано возбуждение волноводной моды в пленке С-1 с помощью записанной, усиленной и фиксированной УФ облучением ГР.



а(а)



б(б)

Рис. 5. Дифракция света на рельефных субмикронных ($d=0,9$ мкм) ГР (а) и возбуждение моды тонкопленочного волновода через ГР $d=0,7$ мкм (б)

Fig. 5. Diffraction of light on relief submicron ($d = 0.9 \mu\text{m}$) holographic grating (HG) (a) and excitation of a thin-film waveguide mode through HG $d = 0.7 \mu\text{m}$ (b)

Заключение

Экспериментальные исследования, результаты которых приведены в настоящей работе, расширили круг фотосшиваемых полимеров, демонстрирующих эффект фотостимулированной ориентации ЖК после натирания и позволили сместить область их спектральной чувствительности в диапазон длин волн излучения мощных светодиодов. Показано также, что фотосшиваемые полимеры бензальдегидного типа при экспонировании периодическим световым полем способны формировать релаксационные поверхностные фоторельефы с разрешением не менее 2000 мм^{-1} допускающие фиксацию однородным УФ облучением.

Библиографические ссылки / References

1. Mahilny U.V., Stankevich A.I., Trofimova A.V., Muravsky A.A., Muravsky A.A., Photosensitive polymers for liquid crystal alignment *Physics Procedia* 2015;73; 121–125.
2. Mahilny U.V., Gritsai Y.V., Stankevich A.I., Tolstik A.L., Wenke L. Resolution improvement of surface photorelief recording *Proc. SPIE* 2003; 5135; 111-118.
3. Mogil'ny V.V., Stankevich A.I. Increasing the contrast of the characteristic curves of photocross-linked polymers by adding electron-excitation energy acceptors *J. Opt. Technol.* 2000; 67(9); 801- 807.
4. Mahilny U., Trofimova A., Stankevich A., Tolstik A., Murauski A., Muravsky A. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment *Nonlinear phenomena in complex systems* 2013; 16(1); 79-85.