



Doctoral Thesis

## Laser induced modifications of photopolymers and mesophases containing azo chromophores

**Author(s):**

Hahn, Christina Annette

**Publication Date:**

1998

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001963973> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12636

LASER INDUCED MODIFICATIONS OF PHOTOPOLYMERS AND  
MESOPHASES CONTAINING AZO CHROMOPHORES

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZÜRICH

for the degree of  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES



CatE

Presented by  
CHRISTINA ANNETTE HAHN  
Dipl. Chem. (univ.)  
born May 25, 1969  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Wokaun, referee  
Prof. Dr. R. Zenobi, co-referee

ETHICS ETH-BIB



00100001618895

## 4 Summary

The present work is concerned with laser induced changes in mesophases and photopolymers. In the first part the technique of Forced Rayleigh Scattering (FRS) has been employed to study complex mesophases which are formed either by surfactants or an azo dye and to elucidate the different ways of interaction. The second part deals with the Excimer Ablation Lithography (EAL) process: novel specialty polymers are investigated with respect to their utilization in ablation techniques, and a study was performed in order to elucidate the underlying mechanism of etching.

Investigations of the interaction of large unilamellar phospholipid vesicles with the water soluble azo dye congo red are reported in section 2.2. The FRS signals show an unusual decay / rise / decay shape, which is caused by an overlay of two gratings that are spatially out of phase by  $180^\circ$ . The two gratings are attributed to a population grating of cis isomers and, at the same time, a depletion grating of the trans isomer. The lifetime of the cis isomer is unexpectedly long for an aqueous solution, and the observation of the different hydrodynamic behavior of the two isomers is unusual. For the present system, the observations are interpreted in terms of a stabilization of the cis isomer by the vesicle surface, resulting in a prolonged lifetime. Due to differences in structure and size, the interaction is not equal for the two isomers, leading to different hydrodynamic behaviour. This interpretation is confirmed by the observation of a negative  $\zeta$  - potential for the vesicles in the stained sample, and by analysis of the absorption spectra in terms of contributions due to free and vesicle - bound dye molecules.

For the system TDMAO / TTMAB / hexanol / water the transition from the micellar  $L_1$  to the vesicular  $L_\alpha$  phase with increasing alcohol content has been investigated by FRS, results are described in section 2.3. The lipophilic dye methyl red is anchored in the surfactant layers, as is verified by polarization microscopy. In the  $L_1$  phase there is a transition from spherical to rodlike micelles. Self-diffusion coefficients of these spheres and rods have been measured, and the results have been compared to theoretical values, calculated by the model of Edwards and Doi for concentrated

solutions of rodlike molecules. In the  $L_{\alpha}$  phase the vesicles are densely packed, so that the diffusion coefficients originate from the motion of the dye probe within the surfactant bilayers, and from an exchange between different bilayers. In complementary experiments, the mobility of the vesicles in an electric field has been probed.

Section 2.4 deals with a fascinating optical phenomenon: the photo-induced optical anisotropy of novel aqueous azo dye systems. These systems form chromonic mesophases upon addition of methanol or sodium chloride which were characterized between crossed polarizers. For further characterization rheological and FRS experiments were carried out. Distinctive differences in the hologram formation and decay are found for phases which exhibit the same texture in polarization microscopy. The generated holographic gratings could be assigned to either photo-induced phase transitions or an alignment of optical axes; results are discussed in comparison with models in the literature.

The second part of this work is dedicated to material studies for EAL. The studies include photolysis experiments of model compounds, characterization of the ablation behavior of novel photoresists and comparative experiments with different wavelengths and pulse lengths in order to elucidate the underlying mechanisms of ablation.

In earlier work of the group the suitability of azo compounds for EAL was established. Section 3.2 introduces the arylazophosphonates, which represent a relatively young class of azo-compounds, and contain the group  $\text{Ar-N=N}$  adjacent to a phosphonate group. The photochemical properties of several low-molar-mass model compounds were characterized and the degradation upon irradiation at 308 nm was monitored. In solution the decomposition by laser photolysis proceeds according to simple first order kinetics, quantum yields are determined to be as low as 2 ‰. Fluorescence could be identified as a competitive mechanism, cleavage of the molecule is not the favored pathway for releasing the electronic excitation energy.

The growing field of microtechnology induces an increasing demand for affordable functional materials. Several strategies exist for improving the ablation behavior of standard polymers, e.g. doping with a chromophore. Another possibility is the synthesis of copolymers containing photosensitive moieties beside standard

monomers. The specialty polymers investigated in section 3.3 contain a triazene group as photosensitive unit, which can be situated in either the main chain or in the side chain. For a comparison of the performance of copolymers with different fractions of triazene groups in the backbone, the threshold fluences and the effective absorption coefficients were determined. With respect to these ablation parameters, only small differences were found within the set of copolymers investigated. From AFM and SEM it becomes evident that a minimum content of triazene groups in the main chain is necessary for defined microstructures with sharp edges, whereby a resolution in the sub- $\mu\text{m}$  scale has been achieved. At lower concentrations no sharp structures are formed; at high concentrations bubbles impair the quality of the structures.

In section 3.4 experiments are discussed which were performed to compare the ablation behavior in the IR and UV of a doped standard polymer, PMMA, and a specially tailored photopolymer, i.e. a triazene copolyester. The study was performed in order to elucidate the underlying mechanisms of ablation. The results are discussed in the light of current theories about photochemical and photothermal pathways. Additional experiments were performed with ns and ps pulses to study the impact of pulse length on the material. From the failure to induce ablation in the IR by doping the specialty polymer with an optical molecular heater it is concluded that etching in the UV of this compound is mainly governed by a photochemical process. This result is contrasted by successful ablation of doped PMMA in the IR via a thermal unzipping mechanism. With respect to practical applications, the results show convincingly that the presence of an absorbing chromophore in the polymer is a prerequisite for achieving high resolution structuring, as molecular absorption is required for an efficient distribution of photonic energy deposited within the material.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit laserinduzierten Phänomenen in Mesophasen und Photopolymeren. Im ersten Teil wird die Methode des "Forced Rayleigh Scattering" (FRS) vorgestellt, mit deren Hilfe komplexe Mesophasen untersucht wurden, die durch Tenside oder Azofarbstoffe gebildet werden. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Excimerlaser Ablations-Lithographie (EAL): neuartige Spezialpolymere wurden im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit untersucht und eine Studie wurde durchgeführt, um Einblick in die Mechanismen des Prozesses zu gewinnen.

Im Kapitel 2.2 werden die Wechselwirkungen grosser unilamellarer Vesikel mit dem wasserlöslichen Azofarbstoff Kongorot untersucht. Das FRS Signal weist einen ungewöhnlichen Verlauf auf, der durch die Überlappung zweier holographischer Gitter verursacht wird, die räumlich um  $180^\circ$  phasenverschoben auftreten. Die Gitter können Konzentrationsunterschieden in den Populationen von cis- und trans-Molekülen zugeordnet werden: durch die Bestrahlung wird eine cis-Population aufgebaut, die gleichzeitig zu einer Verarmung an trans-Isomeren führt. Die Lebensdauer des cis-Isomers ist ungewöhnlich lang und der beobachtete Unterschied im hydrodynamischen Verhalten ungewöhnlich. Beides wird durch eine stabilisierende Wechselwirkung des Farbstoffs mit den Vesikeln erklärt. Durch die unterschiedliche räumliche Struktur der Isomere ist die Wechselwirkung nicht identisch und führt so zu den verschiedenen hydrodynamischen Eigenschaften. Diese Interpretation wird durch  $\zeta$ -Potentialmessungen und eine Analyse der Absorptionsspektren erhärtet.

Der Phasenübergang von einer mizellaren  $L_1$ -Phase zu einer vesikulären  $L_\alpha$ -Phase in dem System TDMAO / TTMAAB / Hexanol / Wasser wurde ebenfalls mithilfe von FRS untersucht, die Ergebnisse sind in Kapitel 2.3 beschrieben. Mittels Polarisationsmikroskopie konnte geklärt werden, dass der lipophile Azofarbstoff Methylrot in der Tensiddoppelschicht verankert ist. In der  $L_1$ -Phase findet mit zunehmender Alkoholkonzentration eine Transformation von Kugel- zu

Stäbchenmizellen statt. Für diese Aggregate wurden Diffusionskoeffizienten bestimmt und mit theoretischen Werten verglichen, die anhand des Modells von Edwards und Doi errechnet wurden. In der  $L_{\alpha}$ -Phase sind die Vesikel so dicht gepackt, dass hier eine Bewegung der Farbstoffsonde nur innerhalb einer Doppelschicht oder durch einen Austausch zwischen verschiedenen Bilayern stattfinden kann. In ergänzenden Experimenten wurde ausserdem die Mobilität der Vesikel in einem elektrischen Feld getestet.

Kapitel 2.4. beschäftigt sich mit einem sehr interessanten optischen Phänomen: der photoinduzierten optischen Anisotropie, die in neuartigen wässrigen Azofarbstoffsystemen auftritt. Diese Systeme bilden nach Zugabe von NaCl oder Methanol sogenannte chromonische Phasen, die zwischen Polarisationsfiltern identifiziert werden können. Zur weiteren Charakterisierung wurden rheologische und FRS-Experimente durchgeführt. Wesentliche Unterschiede in der Bildung und dem Abklingen des Hologramms werden für Phasen gefunden, die die gleiche optische Textur im Polarisationsmikroskop aufweisen. Die gebildeten holographischen Gitter konnten entweder einem photoinduzierten Phasenübergang oder einer Ausrichtung der optischen Achsen zugeordnet werden.

Der zweite Teil der Arbeit ist der EAL gewidmet. Die Studien beinhalten Photolyseexperimente von Modellverbindungen, Charakterisierung des Ablationsverhalten von neuen Spezialpolymeren sowie eine vergleichende Arbeit über die Auswirkung verschiedener Wellenlängen und Pulslängen auf den Mechanismus der Ablation.

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe konnte die Eignung verschiedener Azopolymere für Anwendungen in der EAL gezeigt werden. Kapitel 3.2. stellt Verbindungen aus der Klasse der Arylazophosphonate vor, welche die Gruppierung Ar-N=N benachbart zur Phosphonatgruppe enthalten. Das photochemische Verhalten verschiedener Modellverbindungen wurde charakterisiert und der laserinduzierte Zerfall mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert. In Lösung verläuft die Zersetzung nach einer Kinetik erster Ordnung; Quantenausbeuten von 2 % wurden bestimmt. Die Fluoreszenz wurde als ein starker Konkurrenzmechanismus identifiziert, offensichtlich stellt der

Zerfall der Moleküle nicht den günstigsten Weg dar, die aufgenommene elektronische Energie zu dissipieren.

Das schnell expandierende Gebiet der Mikrotechnologie erzeugt eine ständig wachsende Nachfrage nach geeigneten und günstigen Materialien. Folglich wurden verschiedene Strategien zur Verbesserung des Ablationsverhalten von Standardpolymeren entwickelt, z.B. Dotierung mit Chromophoren. Eine andere Möglichkeit stellt die Synthese von Copolymeren dar, die neben Standardmonomeren photosensitive Einheiten enthalten. Die Spezialpolymere, die in Kapitel 3.3 vorgestellt werden, entsprechen Copolyestern mit Triazengruppen als funktioneller Einheit. Die Triazengruppen können entweder in die Haupt- oder Seitenkette eingebaut werden. Das Ablationsverhalten der Copolyester in Abhängigkeit von der Konzentration an Triazen-Einheiten wurde untersucht. Erstaunlicherweise sind die Unterschiede der resultierenden effektiven Absorptionskoeffizienten und der Schwellenenergiedichten sehr gering. Erst mit REM und AFM konnten wesentliche Unterschiede in der Qualität der abgetragenen Strukturen identifiziert werden. Zur Erzeugung scharfer Strukturen ist ein minimaler Anteil an Chromophoren nötig, wobei eine Auflösung im sub- $\mu\text{m}$  Bereich erzielt werden kann. Bei zu hohem Gehalt an Triazengruppen wird die Abbildungsqualität durch Porenbildung beeinträchtigt.

Im Kapitel 3.4 werden Experimente vorgestellt, die durchgeführt wurden, um die verschiedenen Mechanismen der Ablation zu klären. Dazu wurden vergleichende Tests im UV und IR durchgeführt, sowie die Pulslängen variiert. Als Materialien wurden dotiertes PMMA und Copolyester eingesetzt. Die Ergebnisse werden im Licht aktueller Theorien über photochemische und photothermische Prozesse der Ablation diskutiert. Aus der Tatsache, dass Ablation mit IR-Pulsen auch nach geeignetem Dotieren des Spezialpolymers nicht induziert werden kann, wird geschlossen, dass der im UV erfolgreich ablaufende Prozess hauptsächlich durch einen photochemischen Mechanismus gesteuert wird. Im Gegensatz dazu kann dotiertes PMMA erfolgreich über einen thermischen Prozess durch IR-Bestrahlung ablatiert werden. Im Hinblick auf praktische Anwendungen zeigen die Resultate überzeugend, dass auf einen eingebauten Chromophor im Polymer nicht verzichtet werden kann, wenn eine hohe Auflösung



angestrebt wird. Die effektive Verteilung der aufgenommenen Energie in der Polymerkette ist anders nicht gewährleistet.