

где $F(D_i)$ — правые части в выражениях (12) и (13) без $I_{0т}$, вычисленные для заданного уровня оптической плотности D_i . Для более грубой оценки можно воспользоваться непосредственно выражением (3), переписав его в виде

$$I\tau \approx (1/\varphi\epsilon) (\Delta n/n).$$

Если в результате фотореакции m -я часть всех молекул активного вещества превратилась в конечное состояние, то для этого потребовалась энергия

$$I\tau \approx 1/m\varphi\epsilon.$$

Таким образом, константы φ и ϵ позволяют легко оценить принципиальные возможности вещества и провести сравнение различных веществ по светочувствительности.

Знание констант φ и ϵ исследуемого вещества, а также конечного пропускания образца позволяет также рассчитать экспозицию по выбранной величине дифракционной эффективности в случае амплитудной записи голограмм. Необходимый расчет, не учитывающий неоднородность записи голограммы по толщине, сделан Когельником в работе [6], расчет величины дифракционной эффективности голограмм с учетом неоднородности записи по слою сделан в работе [7].

Авторы выражают благодарность Малиновскому В. К. и Фокину Е. П. за научное руководство и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин. Оптическая голография. М., «Мир», 1973, с. 309.
2. C. C. Unguh, A. C. Smith. Condensation of poly (4-vinylacetophenone) with various araldehydes.— "J. Appl. Polymer Sci.", 1960, vol. 3, № 9, p. 310—315.
3. C. F. Goodeve. Photochemical reactions in the gaseous liquid and solid states.— "Nature", 1939, vol. 143, № 3633, p. 1007—1011.
4. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967, с. 21.
5. D. F. Il'ten. Spectrophotometric determination of photoresist photosensitivity.— "J. Electrochem. Soc.", 1972, vol. 119, № 4, p. 537.
6. Н. Когельник. Coupled wave theory for thick hologram gratings.— "Bell Syst. Techn. J.", 1969, vol. 48, № 9, p. 2909.
7. А. А. Аникин, В. К. Малиновский. Характеристическая кривая и режимы записи голограмм.— «Квантовая электроника», 1975, т. 2, № 9, с. 2054—2057.

Поступила в редакцию 6 февраля 1976 г.

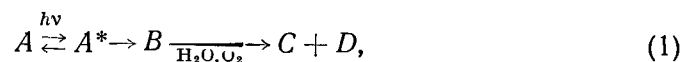
УДК 541.147

В. И. БЕЛЫЙ, О. А. ГУДАЕВ, И. А. ФОКИНА
(Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ В СЛОЯХ ФОТОРЕЗИСТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Объектом настоящего исследования служили фоторезисты негативно-позитивного типа, разработанные в СО АН СССР на основе красителей, впервые синтезированных и исследованных Фокиным и Прудченко [1], и получившие название «фоторезисты сибирские негативные

(ФСН)». Авторы показали, что в зависимости от строения исходного красителя максимум чувствительности к видимому свету может изменяться от 400 до 650 нм. Исследования фотохимического процесса, проведенные в растворах, позволили выделить и идентифицировать продукты фотопревращения. Схематически реакция фотопревращения может быть записана следующим образом:



где A — исходный краситель; A^* — краситель в возбужденном состоянии; B — нестойкий промежуточный продукт, превращающийся под действием влаги и кислорода воздуха в конечные вещества C и D . Эта реакция была положена в основу фоторезистивных композиций, имеющих максимумы поглощения при $\lambda_{\text{max}}=630$ нм, ФСН-1 и $\lambda_{\text{max}}=510$ нм, ФСН-3.

В наших исследованиях использовались слои фоторезистов, представляющие собой композиции из красителя и полимера, нанесенные на стеклянные подложки. Экспонирование слоев проводилось с помощью гелий-неонового ЛГ-38 и аргонового СР-8 лазеров калиброванной мощности. Спектры поглощения фоторезистов записывались на спектрофотометре СФ-14. Концентрация фотоактивной компоненты в полимере задавалась при составлении фоторезистивной композиции, а толщины слоев измерялись с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и эллипсометра.

Предварительное обследование этих материалов показало, что для фоторезистов закон Ламберта—Бэра выполняется в широком диапазоне толщин слоев и концентраций фотоактивного вещества. Найденные из экспериментальных зависимостей $D=D(c)$ и $D=D(l)$ величины ε_{max} приведены в табл. 1.

Для нахождения квантового выхода процессов были использованы уравнения, выведенные в предыдущей нашей работе [2] с учетом поглощения неактивным полимером и продуктами фотопревращения:

$$\tau\varphi\varepsilon_{\text{max}} \sim \frac{1}{I_0} \left\{ \ln \left| \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{прош}}} \right| - \frac{D_2}{D} + \frac{D_2}{2} \ln \frac{D}{1-D/2} \right\} = \frac{F}{I_0}; \quad D < 1,$$

где φ , ε_{max} — квантовый выход и коэффициент экстинкции среды; I_0 , $I_{\text{погл}}$, $I_{\text{прош}}$ — соответственно интенсивность падающего, поглощенного и прошедшего света; D — оптическая плотность; τ — время экспонирования.

Как видно из рис. 1, где отдельно представлены кривые поглощения слоев полимера, полностью засвеченных фоторезистов и красителя примерно одинаковой (~ 1 мкм) толщины, конечное поглощение может достигать ~ 20 — 30% . С целью изучения кинетических особенностей поведения вышеназванных материалов для каждого из них измерялись характеристические кривые в координатах $D - \lg \tau$. Типичные характеристические кривые для слоев фоторезиста ФСН-1 различной толщины представлены на рис. 2. Экспериментальные значения D_1 , D_2 и D использовались для расчета функции $F=F(D)$ и построения зависимо-

Таблица 1

Материал	φ	ε_{max} , см ² /молекула	$\varphi\varepsilon_{\text{max}}$, см ² /квант	λ_{max} , нм
ФСН-1	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-18}$	$5,2 \cdot 10^{-21}$	633
ФСН-3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-20}$	515
Краситель, ФСН-3	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$	515

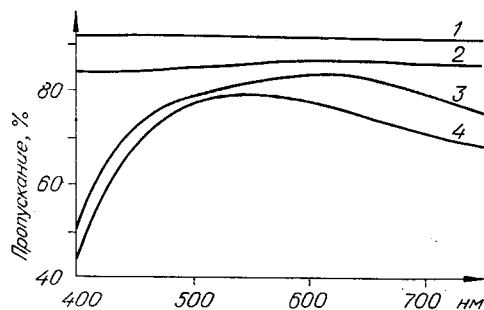


Рис. 1. Спектры поглощения:
1 — стеклянной подложки, 2 — смол, 3 — полностью засвеченного ФСН-3, 4 — полностью засвеченного красителя (красного).

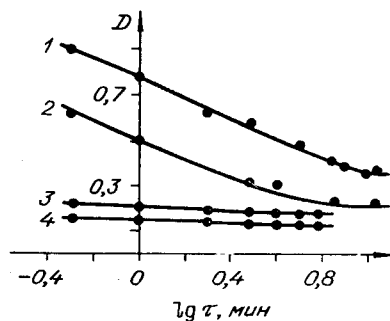


Рис. 2. Характеристическая кривая фоторезиста ФСН-1:

1 — $l=3,45$ мкм; 2 — $l=2,35$ мкм; 3 — $l=0,39$ мкм; 4 — $l=0,12$ мкм. Экспонирование производилось на длине волны 632,8 нм, $I_0=1$ Дж/см² · с.

стей $F(D) \sim \tau$, которые, в свою очередь, служили для определения квантовых выходов процессов исходя из тангенса угла наклона, равного в данном случае $I_0 \epsilon_{\max} \Phi$. Типичная кривая $F=f(\tau)$ (1) для фоторезистов представлена на рис. 3. Она имеет два участка, которые по величине тангенса угла наклона отличаются на порядок и равны соответственно $3,2 \cdot 10^{-3}$ и $0,3 \cdot 10^{-3}$. Заметим, что если не учитывать поглощение, обусловленное полимером и продуктами превращения, то тангенсы угла наклона на первом и втором участках в 1,5 и 2,5 раза меньше истинных (кривая 2 на рис. 3). Второй участок на кривой $F=f(\tau)$ начинает проявляться при оптических плотностях, составляющих $\sim 30\%$ от исходной плотности незасвеченных фоторезистов. Если освещение прекратить, когда процесс фотопревращения дошел до точки перехода из первого участка во второй, и в течение 15 мин выдержать слои при 60°C в темноте, без засветки, то оптическая плотность фоторезиста достигает своего конечного значения. Протекающая темновая реакция связана, по-видимому, с превращением промежуточного продукта B [уравнение (1)] в конечные продукты C и D . С целью более глубокого понимания процесса были проведены опыты по засветке слоев, находящихся при повышенной $\sim +55^\circ\text{C}$ температуре, соответствующей температуре размягчения полимера. Полученные зависимости представлены на рис. 4.

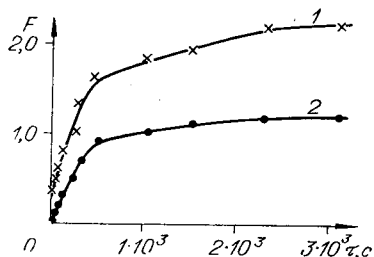


Рис. 3. Зависимость функции $F(\tau)$, $\lambda=514,5$ нм для ФСН-3 с учетом конечного поглощения (кривая 1) и без учета его (кривая 2).

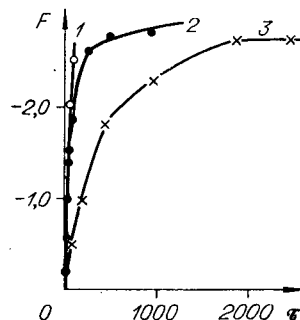


Рис. 4. Зависимость функции $F(\tau)$ от времени экспонирования:

$\lambda=514,5$ нм, $I_0=2,7 \cdot 10^{17}$ квант/см² · с, для кривой 1 — ФСН-3, $T \sim 55^\circ\text{C}$, 2 — красителя, T — комнатная, 3 — ФСН-3, T — комнатная.

Таблица 2

Материал	Φ	ϵ_{max} см ² /молекула	$\Phi\epsilon_{\text{max}}$ см ² /квант	λ_{max} , нм
Краситель, ФСН-3	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$	515
ФСН-3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-19}$	515

Как видно из рисунка, тангенс угла наклона $F=f(\tau)$ для фоторезиста совпадает с тангенсом угла наклона для чистого красителя, а второй участок исчезает. Квантовые выходы для чистого красителя как при комнатной, так и при повышенной температуре имеют одно и то же значение (см. табл. 1 и 2).

Для фоторезистов квантовый выход процесса, определенный по 1-му участку зависимостей $F=f(\tau)$, полученных при комнатной температуре, в 5 раз ниже, чем при повышенной температуре $\sim +55^\circ\text{C}$. Из приведенных данных можно сделать вывод, что эти эффекты связаны с наличием полимерной матрицы, влияющей как на кинетику фотопроцесса, так и на кинетику темного процесса превращения промежуточного продукта в конечные.

В табл. 1 приведены величины квантового выхода, коэффициента экстинкции и фоточувствительности для исследованных материалов при комнатной температуре; Φ выбрано на 1-м участке зависимости $F=f(\tau)$.

В табл. 2 приведены аналогичные величины для фоторезиста ФСН-3 и красителя, входящего в его состав, полученные при температуре $\sim +55^\circ\text{C}$.

С целью исследования влияния процесса проявления фоторезистов на процесс записи оптической информации были измерены зависимости толщин запотемнированных слоев от времени засветки. Типичная характеристическая кривая для ФСН-3 представлена на рис. 5. Аналогичная зависимость наблюдается и для фоторезиста ФСН-1.

Как видно из рис. 2 и 5, на характеристических кривых имеются протяженные прямолинейные участки, где оптическая информация передается без искажения. Поскольку эти материалы обладают также и хорошей разрешающей способностью, >1000 лин/мм, они могут быть использованы для голографической записи информации.

Авторы благодарят Малиновского В. К. и Фокина Е. П. за научное руководство и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Е. П. Фокин, Е. П. Прудченко. Фотохимическая перегруппировка 2-N, N-диалкин(алкиларил)амино-1,4-нафтохинов в производные нафт(2,1-d)-2,3-дигидрооксазола.— «Изв. СО АН СССР. Сер. хим.», 1966, вып. 2, № 7, с. 98—104.
- В. И. Белый, О. А. Гудаев. Определение светочувствительности органических сред.— «Автометрия», 1976, № 4, с. 80—84.

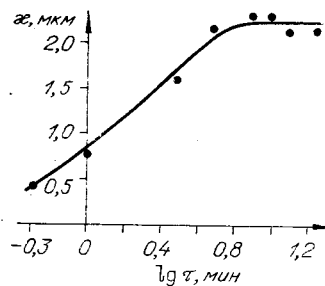


Рис. 5. Характеристическая кривая фоторезиста ФСН-3:

x — толщина слоя резиста после проявления, τ — время экспонирования на длине волны 514,5 нм. Исходная толщина 2,36 мкм, $I_0 = 0,13$ Дж/см² · с.

Поступила в редакцию 6 февраля 1976 г.