

一种微光刻全息记录新材料: 光刻蚀纤维素软片成像机理及其特性研究

朱建华 郭履容 唐继跃 曾红军

(四川联合大学信息光学研究所, 成都 610064)

摘 要 报道一种新型的聚合物全息记录材料: 光刻蚀纤维素软片(PCF), 对该材料较强的实时特性、较高的分辨本领、线性的表面浮雕调制特性等进行了实验研究, 同时通过电子自旋共振谱(ESR)、红外谱(IR)等手段研究了其成像过程中的光化学反应过程, 证实了它的光降解机理。

关键词 全息记录材料, 光刻蚀纤维素软片(PCF), 激光光解材料。

1 引 言

全息技术的发展在很大程度上依赖于材料的发展。卤化银感光材料和重铬酸盐明胶(DCG)皆因其存在一些致命弱点而远不能适应当前全息技术发展的要求。光刻蚀纤维素软片作为一种新型的微光刻全息记录材料, 因其具有良好的抗潮能力、较强的实时效应、较高的衍射效率及很高的分辨本领、较强的线性表面浮雕调制能力等优良特性, 可望在全息光学元件(HOE)、全息显示、亚微米光刻等领域中获得广泛应用。

1991年作者提出一种全息记录材料, 称之为无明胶重铬酸盐全息软片(NGD)^[1], 对其特性及成像机理曾作过一些探索性研究^[2-6]及初步应用研究^[7, 8], 当时由于实验条件及测试手段的限制, 对其成像机理及光化学机制的研究一直是参照重铬酸盐明胶的负性光交联成像机制, 即认为它是折射率型位相调制成像过程, 而对该材料在感光过程中观察到的光刻蚀这一重要现象及由此而产生的正性浮雕型位相调制成像过程一直未给予重视。本文通过进一步的实验手段, 对其特性及成像机理进行了深入研究, 判明其成像机制完全不同于传统的重铬酸盐感光体系, 而是属于正性光降解型浮雕调制成像机制, 故从该材料的激光光刻蚀实质出发, 将其更名为光刻蚀纤维素软片(Photoetching cellulose film, 简称PCF), 并对其微光刻特性及光降解成像机理等最新研究结果进行了报道。

2 光刻蚀纤维素软片的制备

光刻蚀纤维素软片以三醋酸纤维素酯(TAC)为片基, 通过特殊的预处理之后, 用15%的重铬酸铵水溶液进行敏化, 在其表面均匀生成一定厚度的光敏层, 其厚度可以通过改变预处

* 国家自然科学基金及国家教委博士点基金资助课题。

收稿日期: 1995年8月17日; 收到修改稿日期: 1995年11月13日

理液浓度及预处理时间和温度控制在 2~ 20 μm 的范围内。由于感光层直接在片基上生成, 不存在涂步成膜过程中可能出现的变皱、脱膜等工艺问题, 且重量轻、柔韧性好、价格低廉。

3 光刻蚀纤维素软片的实时特性研究

光刻蚀纤维素软片的特征吸收主要集中在蓝-紫及紫外光谱区, 本文采用 He-Cd 激光器 (442 nm) 的两束未经扩束的细光束相干涉, 在光刻蚀纤维素软片上记录全息光栅。实验中用 He-Ne 激光(633 nm) 以布拉格角入射, 实时监测其光栅衍射效率。实验装置如图 1 所示, 其中, M₁、M₂、M₃、M₄ 为反射镜, BS 为分束器, D 为探测器。

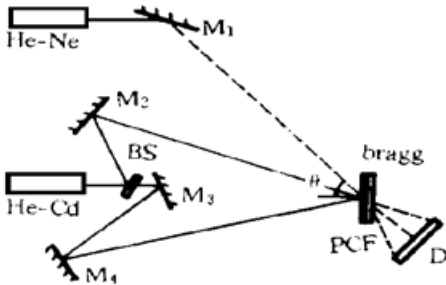


Fig. 1 Scheme of the optical layout for real-time recording and reading

拍摄了空间频率为 300 l/mm 和 600 l/mm 的全息光栅若干, 通过测量其衍射效率与曝光量的关系曲线(见图 2), 找到最佳曝光量(2.4 J/cm²), 然后固定此曝光量, 记录空间频率在 200~ 3000 l/mm 的光栅若干, 测量其空间频率响应曲线, 如图 3 所示。

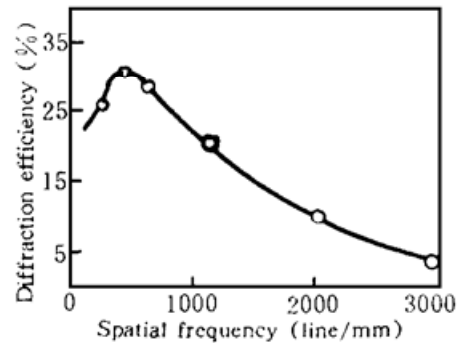
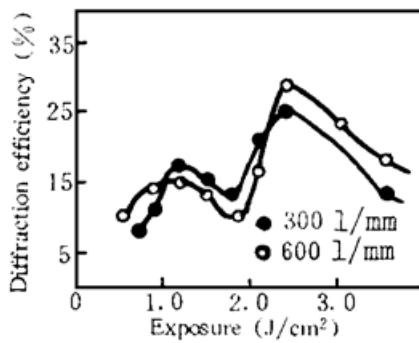


Fig. 2 PCF grating real-time diffraction efficiency versus exposure

Fig. 3 PCF grating real-time diffraction efficiency versus spatial frequency

定义光栅衍射效率为一级衍射光强 I_1 与入射光强 I_i 之比:

$$\eta = I_1 / I_i$$

实验中获得的最大实时衍射效率高达 30.9% (而在复杂条件下拍摄的重铬酸盐明胶全息光栅的最大实时衍射效率仅为 7.5%^[9]), 空间频率达 2000 l/mm 时实时衍射效率仍达 11%, 显示了光刻蚀纤维素软片优良的实时特性及高的空间分辨本领。

4 光刻蚀纤维素软片的表面浮雕调制特性研究

将光刻蚀纤维素软片的一部分置于高压汞灯下均匀曝光, 然后放入 5% 的氢氧化钠水溶液中显影, 作者看到曝光部分很快地溶解, 形成明显的下凹阶梯结构, 而未曝光部分在显影液中不溶解, 说明了光刻蚀纤维素软片的正性光抗蚀特性^[5]。采用下述方法研究光刻蚀纤维素软片的浮雕调制能力: 以空间频率为 20 l/mm 的振幅型卤化银透射光栅为母板, 用高压汞灯作为光源, 通过真空吸附接触复制到光刻蚀纤维素软片上(汞灯电源功率为 50 W, 曝光距离为 20 cm)。光刻蚀纤维素软片曝光之后, 在室温下浸入 5% 的氢氧化钠溶液中显影 90 秒, 再水洗晾干后得到光刻蚀纤维素软片浮雕型位相全息光栅。从显影后的浮雕刻蚀深度与曝光

时间的关系曲线(如图 4)可以看到,在刻蚀深度达 $5\ \mu\text{m}$ 的相当宽的范围内,表面浮雕深度对曝光量都有很好的线性依赖关系,这种关系在全息记录材料及光刻材料中是极为罕见的,(目前正被普遍采用的 Shipley AZ-1350 光刻胶的线性浮雕深度仅为 $1\ \mu\text{m}$ 左右,其表面浮雕调制曲线如图 5 所示^[10]),光刻蚀纤维素软片的这种良好的线性浮雕调制特性对制作连续浮雕位相的微光学、衍射光学元件极为有用。同时,由于其具有较高的空间分辨本领,可望发展成为亚微米微细加工技术中一种很有用的新材料。

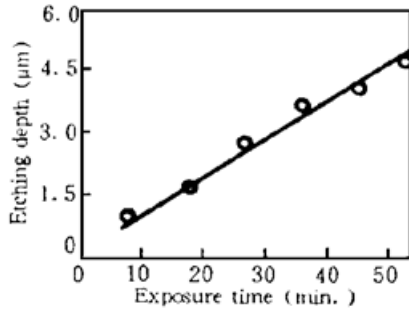


Fig. 4 PCF etching depth versus exposure

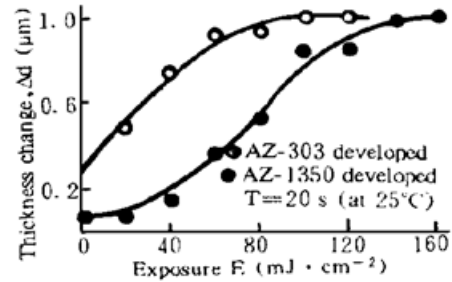


Fig. 5 Thickness change Δd of AZ-1350 as a function of exposure E for two different development techniques

5 光刻蚀纤维素软片的感光成像机理研究

自发现光刻蚀纤维素软片的光敏性以来,虽已有多篇有关论文在国内外的学术刊物上发表,但由于认识有一个发展过程,以前对其成像机理及光化学过程的研究囿于参照重铬酸盐明胶及重铬酸盐聚乙烯醇(DC-PVA)的负性光交联成像机制^[4, 6],而没有考虑到感光过程中的正性浮雕型位相调制在机制上有本质的不同。本文通过电子自旋共振谱(ESR)对其光化学反应过程进行了实验研究,同时通过红外光谱对纤维素大分子光降解机理产生的微观机制进行了分析和讨论,提出光刻蚀纤维素软片属于正性光降解型成像机制,而非负性光交联型成像机制。

重铬酸盐光敏体系中的重铬酸盐明胶及重铬酸盐聚乙烯醇等记录材料均以重铬酸盐作为光敏剂,光照后一般认为发生如下的光化学过程^[11]:



Cr(VI) 不是经过一次性的接收三个电子还原成稳定的 Cr(III) ,而是通过中间价态 Cr(V) 向 Cr(III) 转移的。为了证实将上式引入光刻蚀纤维素软片材料光化学过程的合理性,本文用 Bruker 公司生产的 ER-SRC-200D 型电子自旋共振仪来考察在重铬酸盐光敏剂的光化学反应过程中,中间态 Cr(V) 离子的产生及变化过程。

电子自旋共振谱是一种记录“在外磁场内分子的未成对电子自旋能级间跃迁”的技术^[12],在 Cr 离子的各种价态中,由于 Cr(V) 属于顺磁种(电子组态为 d^1 ,有一个未成对的 d 电子),在常温下有极强的自旋共振谱信号。用自旋共振谱仪记录到了光刻蚀纤维素软片经光照射(光照条件如下:光源为 50 W 高压汞灯,照射距离约 100 cm,照射面积 $0.5\ \text{cm}^2$)和在暗中放置条件下的稳定的自旋共振信号谱(见图 6),说明光刻蚀纤维素软片中的 Cr(VI) 在与纤维素

长链分子发生氧化还原反应的过程中，同样是经历了由不稳定的中间价态 Cr(V) 向稳定的 Cr(III) 转换的过程。由于自旋共振谱吸收谱线的峰值面积与未成对电子的浓度成正比(此处即与 Cr(V) 离子浓度成正比)，因此根据峰值面积的大小变化就可以分析出 Cr(V) 离子浓度的变化。由图 6 还可看出，即使片基置于暗中不经光照射，Cr(VI) 的强氧化能力仍然可使其被还原，从而导致 Cr(V) 离子浓度的增加。这种强烈的暗反应过程是重铬酸盐系光敏材料搁置寿命短的主要原因，还有待于今后进一步的工作加以克服。

本文还通过红外光谱图这一有效手段，对纤维素大分子的光化学反应过程进行了实验研究，从而为光刻蚀纤维素软片的正性光抗蚀特性找到了有力的证据。红外光谱可以探测到聚合物大分子中某些特定官能团的特征吸收，通过比较处于不同位置的特征官能团的吸收强度的相对变化，就可以推测出聚合物的结构和特征及其变化。经光照射后，若观察到聚合物主链上的键断裂，则说明光刻蚀机理是光降解型的。为了研究光刻蚀纤维素软片感光及后处理过程中特征官能团的变化，采用美国 Nicolet-5Mx 傅里叶红外分光光谱仪测试了光刻蚀纤维素软片在不同条件下的红外吸收光谱图。图 7 的曲线 1、2、3、4 分别对应于敏化后的样品，汞灯曝光 30 分钟后的样品，曝光后经 5% NaOH 显影 30 秒及 60 秒的样品。

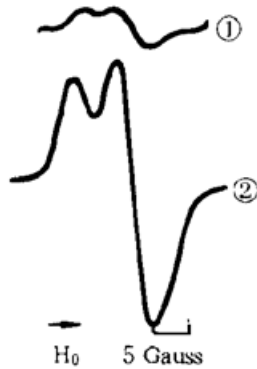


Fig. 6 ESR spectra of PCF in room temperature

- ① exposed to mercury lamp for 15 minutes,
- ② laid aside for three days in darkness

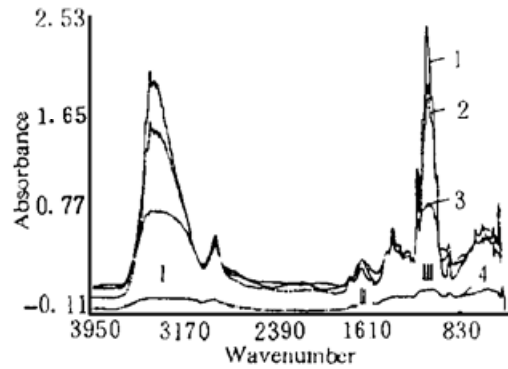


Fig. 7 Infrared spectra of PCF under various conditions

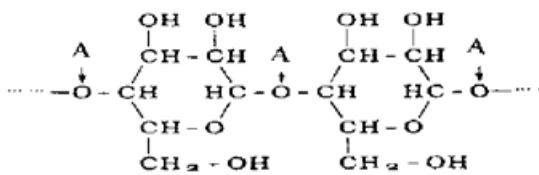


Fig. 8 Structure scheme of cellulose long-chain molecules. A is ether bond

比较曲线 1、2 可以看到，位于纤维素主链分子上的醚键 III(对应特征波数为 1140~ 950 cm^{-1}) 的吸收峰明显减弱，说明光照后醚键显著减少，这是由于光照过程使纤维素主链上连接各结构单元的醚键(如图 8)部分断裂，即发生了光降解反应，从而导致高分子聚合度的降低，于是当曝光后的片基放入氢氧化钠水溶液中显影时，其光照部分在显影液中的溶解度明显增加，导致了醚键吸收峰的进一步减弱(曲线 3)。同时感光及显影过程中羟基 I (对应特征波数为 3750~ 3000 cm^{-1})、羰基 II (对应的特征波数为 1900~ 1650 cm^{-1}) 的吸收峰等也相应降低，说明以上过程中还伴随着侧链的光分解反应，当光刻蚀纤维素软片全息图充分显影以后，曝光部分的各种基团充分分解，使得红外光谱图中各有机基团的吸收峰趋于平缓(曲线 4)。

因此，作者认为光刻蚀纤维素软片实时记录过程中，由于感光区颜色由黄色向暗棕色变化导致了一定程度的振幅吸收调制；由于纤维素大分子的光降解反应导致了一定程度的位相调制，两者的综合作用结果是产生光刻蚀纤维素软片较强的实时效应的根本原因。而光刻蚀

纤维素软片全息图在后处理之后, 则是正性表面浮雕型的纯位相调制机制。

结 论 光刻蚀纤维素软片全息记录材料具有很强的实时特性, 可望在全息干涉计量、特征识别等实时应用领域获得应用, 同时由于其很强的线性表面浮雕调制特性, 可望在制作连续位相的衍射光学元件及在模压全息和二元光学领域发展成为一种有用的新型记录材料。目前, 光刻蚀纤维素软片的感光灵敏度还比较低, 这是该材料投入实用的主要障碍, 对其进行光谱增感、化学增感的实验研究工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] L. R. Guo, Q. R. Cheng, K. P. Wang, Nongelatin dichromated holographic film. *Proc. SPIE*, 1991, **1461**: 91~ 92
- [2] K. P. Wang, Q. R. Cheng, C. M. Dai *et al.*, Influence of electron donors on the real-time diffraction efficiency of NGD hologram. *Proc. SPIE*, 1992, **1732**: 601~ 603
- [3] 汪国平, 郭履容, 陈其瑞, 无明胶重铬酸盐全息记录材料及其实时特性. *光学学报*, 1991, **11**(10): 956~ 958
- [4] 陈其瑞, 汪国平, 戴建明等, NGD 全息图实时效应的增强及抗湿机理研究. *中国科学*, (A 辑), 1994, **24**(1): 108~ 112
- [5] 朱建华, 郭履容, 汪国平等, 无明胶重铬酸盐全息记录软片的正性光抗蚀特性. *光电工程*, 1994, **21**(2): 61~ 64
- [6] L. R. Guo, Q. R. Cheng, K. P. Wang, Primary research on imaging mechanism of NGD, SCJSHOIP-91, USSR, 1991, 270~ 273
- [7] Guo L. R., Cheng X. X., Guo Y. K. *et al.*, A new method making HOE by coping CGH on NGD. *Proc. SPIE*, 1991, **1555**: 300~ 303
- [8] Guo L. R., Cheng X. X., Guo Y. K. *et al.*, Fabricating blazing grating on NGD by photochemical etching. *Chinese Journal of Laser*, 1992, **1**(4): 361~ 365
- [9] A. K. Aggarwal, S. K. Kaura, Real-time hologram interferometric studies in undeveloped dichromated gelatin plates. *Optics & Laser Technology*, 1989, **21**(5): 331~ 333
- [10] H. M. Smith, Holographic recording materials, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977: 218~ 219
- [11] Gurusamy Manivannan, Rupak Changkakoti, Roger A. Lessard, Cr(VI) and Fe(III)-doped polymer systems as real-time holographic materials. *Opt. Eng.*, 1993, **32**(4): 671~ 676
- [12] J. F. 拉贝克(瑞典), 高分子科学实验方法. 北京, 科学出版社, 1987, 228

Imaging Mechanism and Characteristics of a Novel Photoetching Holographic Recording Material: PCF

ZHu Jianhua Guo Lurong Tang Jiyue Zeng Hongjun
(*Information Optics Institute, Sichuan Union University, Chengdu 610064*)

(Received 17 August 1995; revised 13 November 1995)

Abstract A novel polymer holographic recording material: photoetching cellulose film (PCF) is discussed in this paper. Its stronger real-time effect, higher resolution and linear surface relief modulation characteristic are investigated experimentally. The photochemical reaction is analysed by means of ESR and IR spectra, and the photodegradation mechanism of PCF is proved.

Key words holographic recording material, photoetching cellulose film (PCF), laser photodecomposition material.