

Перенос голографической структуры со слоев бихромированного желатина на подложку на основе полиметилметакрилата

© Н.М. Ганжерли¹, С.Н. Гуляев², И.А. Маурер¹, Д.Р. Хазвалиева²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nina.holo@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.10.2017 г.

Показана возможность переноса голографической структуры, первоначально зарегистрированной на слоях бихромированного желатина (БХЖ), на материал подложки из полиметилметакрилата (ПММА). В основе механизма образования вторичной рельефно-фазовой голографической структуры на поверхности ПММА лежит использование избирательного деструктивного воздействия коротковолнового УФ излучения с длиной волны менее 270 нм. Осуществлены оптимизация режимов обработки и подбор проявляющих составов на основе изопропанола и метилизобутилкетона (МИБК), что позволило создать на подложках из ПММА рельефно-фазовые голографические решетки с высокой дифракционной эффективностью (ДЭ) около 25% и максимальной глубиной поверхностного рельефа порядка 1 мкм.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45660.246-17

Введение

Один из наиболее эффективных методов преобразования амплитудных голографических структур, зарегистрированных на галоидосеребряных фотослоях, в рельефно-фазовые основан на деструктивном воздействии коротковолнового УФ излучения на желатин фотоэмульсий [1]. Поскольку основным компонентом слоев БХЖ также является желатин, данный метод можно применить в отношении этой регистрирующей голографической среды. Результаты ранее проведенных исследований [2] показали, что причиной формирования глубокого поверхностного рельефа на БХЖ является переменная задубленность слоя, возникающая при регистрации интерференционной картины когерентным излучением на длине волны 0.44 мкм и служащая фактором, модулирующим деструктивное воздействие коротковолнового УФ излучения на желатин. В работах [2,3] показано, что облучение УФ излучением слоев БХЖ с записанными на них голографическими структурами и удаление фотодеградированных участков желатина водой приводит к десятикратному увеличению высоты поверхностного рельефа как на толстых ($T_{\text{авг}} \geq 50 \mu\text{m}$), так и на тонких ($T_{\text{авг}} \leq 3 \mu\text{m}$) слоях. На сверхтонких слоях БХЖ со средней толщиной $T_{\text{авг}} < 0.7 \mu\text{m}$ удалось получить голографические решетки с ДЭ 30%, приближающейся к теоретическому пределу для тонких рельефно-фазовых голограмм. При этом было установлено, что при переходе от толстых к сверхтонким слоям энергетическая чувствительность БХЖ практически не изменяется. Также было показано [3], что увеличение времени облучения коротковолновым УФ излучением сверхтонких слоев ($T_{\text{авг}} < 1 \mu\text{m}$) или многократное повторение цикла „УФ облучение–промывка–сушка“ в от-

ношении слоев средней толщины ($T_{\text{авг}} < 6 \mu\text{m}$) ведет к образованию окон, в области которых толщина слоя БХЖ $T \rightarrow 0$. Таким образом, если вместо стекла, обычно используемого в качестве подложки, выбрать иной материал, имеющий достаточную чувствительность к коротковолновому УФ излучению и обладающий высокими оптическими характеристиками, возможно осуществить перенос голографической структуры со слоя БХЖ непосредственно на материал подложки. В настоящей работе в качестве материала подложки выбран полиметилметакрилат (ПММА).

ПММА как промышленный материал широко доступен, легко обрабатываем и имеет высокую прозрачность, что позволяет изготавливать из него самые разнообразные оптические элементы. С другой стороны, он обладает достаточно высокой чувствительностью к различного рода излучениям, что предопределило его широкое использование как резиста для электронно-лучевой литографии и рентгеновской литографии с высоким разрешением [4,5]. ПММА также применяется в качестве позитивного фоторезиста для коротковолнового УФ излучения ($\lambda \leq 300 \text{ nm}$) [5–7], т.е. в области спектра излучения ртутных ламп, которые применялись для облучения образцов в работах [2,3]. Исходя из вышеизложенного перенос голографической структуры на поверхность подложки из органического материала возможно осуществить, последовательно применяя технологию обработки слоев БХЖ и технологию обработки фоторезистов. Применение БХЖ в данном случае оправдано, поскольку энергетическая чувствительность материала лежит в пределах 50–500 мДж/см² для видимого диапазона длин волн $\lambda = 0.44–0.63 \mu\text{m}$ [8], в котором существуют высококачественные когерентные источники излучения, используемые в голографии.

Энергетическая чувствительность ПММА в диапазоне коротковолнового УФ излучения с $\lambda \leq 270$ nm составляет ≥ 250 mJ/cm² [5], где использование лазеров для голографии ограничено вследствие их низкой когерентности и дороговизны оптических элементов. Поэтому эксперименты по голографической записи на композите „БХЖ + ПММА“ являются основной задачей настоящей работы, поскольку могут иметь применение в виде непосредственного формирования пространственно-периодических структур на поверхности органического полимера.

Эксперимент

В качестве объекта исследования нами были выбраны голографические дифракционные решетки с пространственной частотой, близкой к 100 mm⁻¹, которые регистрировались на слоях БХЖ, нанесенных на подложки из ПММА толщиной 2 mm. Голографическая запись решеток осуществлялась по симметричной оптической схеме излучением He–Cd-лазера с длиной волны 0.44 μ m и мощностью 12 mW.

Слой БХЖ изготавливались в лабораторных условиях подобно способу, предложенному Шенкоффом [9]. В зависимости от количества исходного раствора желатина с бихроматом аммония и степени его разбавления можно было изменять толщину полных слоев БХЖ от долей до единиц микрона [3]. В ходе экспонирования решеток в слое БХЖ происходило фотолитическое избирательное задубливание желатины за счет образования комплексов Cr⁺³. После экспонирования образцы обрабатывались купанием в 2%-ном растворе сульфита натрия Na₂SO₃ в течение 5 min для завершения процессов дубления желатина и удаления соединений хрома из слоя БХЖ. Далее следовала окончательная промывка в течение 20 min в проточной воде и сушка при комнатной температуре. В дальнейшем производилась процедура облучения образцов УФ излучением ртутно-кварцевой лампы высокого давления ДРТ-220 в течение 7–50 min и последующей промывки в воде. В результате этой операции незадубленные участки желатинового слоя, находившиеся в минимумах интерференционной картины, подвергались фотолизу и удалялись растворением в воде комнатной температуры, что позволяло сформировать в слое БХЖ окна для последующего воздействия УФ излучения на материал подложки ПММА. Для относительно толстых слоев БХЖ (несколько микрон) операция „засветка УФ излучением + купание в воде“ повторялась неоднократно, раз за разом понижая среднюю толщину слоя, чтобы обеспечить доступ УФ излучения к материалу подложки.

Последняя стадия эксперимента заключала в себе механическое удаление с поверхности подложки желатиновых слоев, предварительно размоченных в горячей воде при температуре 45°C и обработку собственно ПММА. Следует отметить, что в отличие от

слоев БХЖ, в которых фотодеградированные участки желатины вымываются водой, разрушенные УФ излучением участки ПММА требуют специальных травящих составов — проявителей. В литографии для резистов на основе ПММА наиболее сильным проявителем является чистый метилизобутилкетон (МИБК). Также используются смеси „МИБК + изопропанол“ (1 : 3), чистый изопропанол, смесь „изопропанол + вода“ (1 : 1), ацетон и др. [4,5,7,10,11]. В более ранней работе [3] обработка подложки из ПММА в специальном проявителе отсутствовала, что не позволило получить высоту поверхностного рельефа более 0.18 μ m, а величину средней ДЭ более 10%. Поэтому в настоящей работе на завершающей стадии эксперимента использовались все перечисленные составы специальных проявителей для резистов на основе ПММА. Время проявления составляло 20–120 s. После операции проявления следовала промывка в двух ваннах чистого изопропанола.

После обработки образцов измерялись такие параметры голографических решеток, как высота поверхностного рельефа h и дифракционная эффективность η в 1-м и нулевом порядках дифракции. Высота поверхностного рельефа измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 как полный перепад между гребнями и впадинами. ДЭ определялась как отношение интенсивности пучка того или другого порядка дифракции, прошедшего через голограмму, к интенсивности падающего пучка для длины волны He–Ne-лазера 0.63 μ m.

Результаты

На образцах с первоначальной толщиной слоя БХЖ $T_{\text{авт}} \approx 3.5$ μ m был проведен пробный эксперимент, включающий проявление подложки ПММА в проявителях разного состава после механического удаления слоя БХЖ. Проявление и промывка образца осуществлялись ватными палочками, смоченными в жидкости. Время проявления составляло 1 min для всех четырех вариантов проявляющих растворов. Время экспонирования слоев БХЖ когерентным излучением $t_{\text{He-Cd}}$ варьировалось в пределах 30–80 s. Для окончательного формирования рельефной структуры на поверхности подложки понадобилось четыре засветки образца коротковолновым УФ излучением с временами 23, 24, 23 и 40 min. Данные по пробному эксперименту сведены в табл. 1. В этой таблице, как и во всех последующих, приведены максимально достигнутые значения ДЭ в 1-м порядке дифракции и минимальные значения ДЭ нулевого порядка, характеризующего долю прошедшего и не рассеянного голографической структурой света. Как видно из табл. 1, при применении проявляющих составов, содержащих чистый изопропанол, получены наилучшие результаты как по высоте поверхностного рельефа, составившей величину 1.2 μ m, что в 6 раз превышает достигнутую ранее в работе [3] максималь-

Таблица 1. Параметры голографических решеток на подложках ПММА (пробный эксперимент)

Проявитель	Промывка	Высота рельефа $h, \mu\text{m}$	ДЭ в нулевом порядке $\eta_0, \%$	ДЭ в 1-м порядке $\eta_1, \%$
Ацетон (100%)	H ₂ O	0.2	43.7	3.9
Изопропанол + H ₂ O 1:1	H ₂ O	0.18	88.2	3.7
Изопропанол (100%)	—	0.98	7.1	11.2
Изопропанол (100%)	H ₂ O, далее изопропанол (100%)	1.2	4.8	12.2

Таблица 2. Параметры обработки образцов в ваннах (основной эксперимент)

№	Проявитель	Промывка	Начальная толщина слоя БХЖ, μm	Время засветки УФ излучением, min
1	Изопропанол (100%) [1 min]	Изопропанол (100%) [1 min]	0.3	7 + 54
2	МИБК + изопропанол 1:1 [1 min]	Изопропанол (100%) [30 + 30 s]	1.5	25 + 25
3	МИБК + изопропанол 1:1 [20 s]	Изопропанол (100%) [15 + 15 s]	5	23 + 23 + 45

Таблица 3. Параметры голографических решеток на подложках ПММА (основной эксперимент)

№	Высота рельефа $h, \mu\text{m}$	ДЭ в 0-м порядке $\eta_0, \%$	ДЭ в 1-м порядке $\eta_1, \%$
1	0.48	54	8
2	—	10.3	15.3
3	1.3	1.7	25

ную высоту поверхностного рельефа, так и по величине максимальной ДЭ.

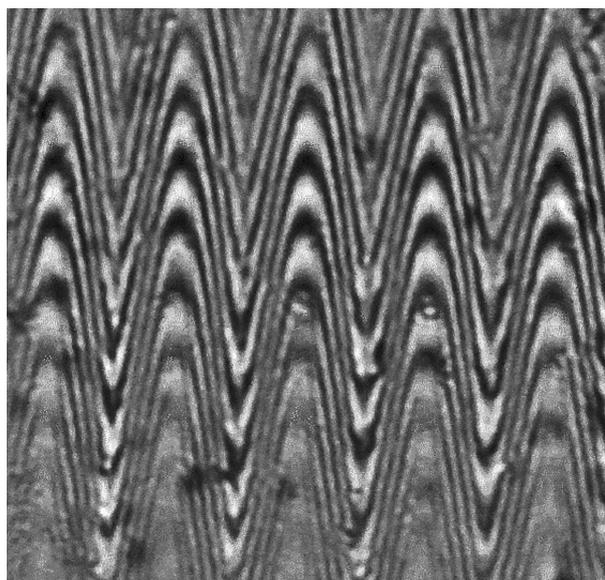
Очевидно, что более качественные и стабильные результаты можно получить, применяя процесс проявления подложек ПММА в ваннах. В последующих экспериментах мы использовали как чистый изопропанол, так и более сильный растворитель МИБК. Параметры обработки, начальная толщина слоев БХЖ и длительность каждой операции (в квадратных скобках) для трех образцов указаны в табл. 2. Время экспонирования слоев БХЖ когерентным излучением $t_{\text{He-Cd}}$ варьировалось в пределах 5–180 с.

Параметры голографических решеток на подложках ПММА, полученных в результате проявления в ваннах, приведены в табл. 3. Как видно из табл. 2 и 3, применение в качестве проявителя чистого изопропанола (образец № 1) позволяет осуществить успешный перенос голографической структуры на материал подложки даже в случае сверхтонкого слоя БХЖ с $T_{\text{avr}} \approx 0.3 \mu\text{m}$. На поверхности ПММА получена значительная высота поверхностного рельефа $h = 0.48 \mu\text{m}$, а решетка характеризуется заметным значением ДЭ в 1-м порядке η_1 , равным 8%.

При использовании более сильного проявителя МИБК, разбавленного изопропанолом, и более толстого слоя БХЖ $T \approx 1.5 \mu\text{m}$ (образец № 2) удалось повысить

ДЭ структуры в 1-м порядке почти в 2 раза. Однако неоднородности травления, возникшие при сравнительно большом времени проявления (1 min), не дали возможность измерить высоту поверхностного рельефа в интерферометре МИИ-4 из-за нарушения регулярности голографической структуры.

Проблему удалось решить, существенно сократив время проявления до 20 с (образец № 3). При этом были получены правильные регулярные рельефные структуры (рис. 1), обладающие высокой ДЭ в 1-м порядке до 25% и малой долей нерассеянного света порядка 1.7%. Высота поверхностного рельефа проявленных подложек ПММА в несколько раз превышает эту величину для непроявленных образцов (рис. 2), что доказывает эффек-

**Рис. 1.** Интерферограмма поверхностного рельефа подложки ПММА.

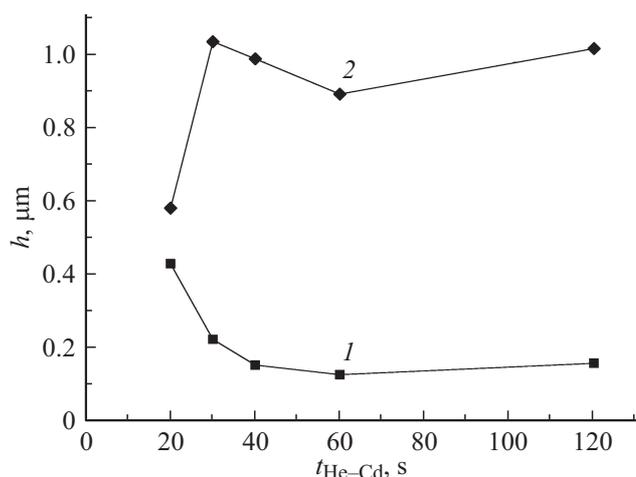


Рис. 2. Зависимость высоты поверхностного рельефа от времени экспонирования БХЖ когерентным излучением для непроявленных (кривая 1) и проявленных (кривая 2) подложек ПММА.

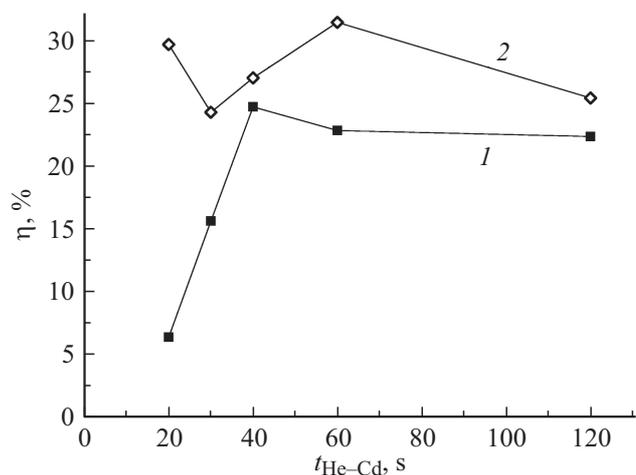


Рис. 3. Зависимость ДЭ 1-го порядка от времени экспонирования БХЖ когерентным излучением для проявленных подложек ПММА (образец № 3): эксперимент (1), расчет по теории тонких голограмм с синусоидальным профилем рельефа (2).

тивность применения проявителя, содержащего МИБК. Как видно из рис. 3, решетки на подложке ПММА при освещении He–Ne-лазером с длиной волны $0.63 \mu\text{m}$ демонстрируют высокие значения ДЭ, приблизительно соответствующие ее значениям, полученным по формуле теории тонких рельефно-фазовых голограмм [1].

Заключение

Результаты проведенных исследований показали возможность эффективного переноса голографической рельефной структуры со слоя БХЖ на материал подложки из органического полимера ПММА при последовательном осуществлении технологии обработки слоев

БХЖ и технологии обработки резистов. Воздействие коротковолнового УФ излучения как на слой БХЖ, так и на ПММА позволило создать регулярные решетки с высотой рельефа порядка $1 \mu\text{m}$ и более, что вполне достаточно для получения высокой ДЭ в видимой и инфракрасных областях спектра.

Список литературы

- [1] Гуляев С.Н., Ратушный В.П. // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 2. С. 45–49. [Gulyaev S.N., Ratushnyi V.P. // J. Opt. Technol. 2003. V. 70. N 2. P. 105–108. doi: 10.1364/JOT.70.000105]
- [2] Ганжерли Н.М., Гуляев С.Н., Маурер И.А. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 19. С. 26–30. [Ganzherli N.M., Gulyaev S.N., Maurer I.A. // Techn. Phys. Lett. 2016. V. 42. N 10. P. 988–989. doi: 10.1134/S1063785016100060]
- [3] Ганжерли Н.М., Гуляев С.Н., Маурер И.А. // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 9. С. 1–5. [Ganzherli N.M., Gulyaev S.N., Maurer I.A. // J. Opt. Technol. 2017. V. 84. N 9. P. 617–620. doi: 10.1364/JOT.84.000617]
- [4] McCord M.A., Rooks M.J. Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication / Ed. by P. Rai-Choudhury. V. 1: Microlithography. Bellingham, Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997. P. 139–250. doi: 10.1117/3.2265070
- [5] Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. Ч. 1. 605 с. Ч. 2. 632 с.
- [6] Haiducu M., Rahbar M., Foulds I.G., Johnstone R.W., Sameoto D., Parameswaran M. // J. Micromech. Microeng. 2008. V. 18. № 11. P. 115029. doi: 10.1088/0960-1317/18/11/115029
- [7] Johnstone R.W., Foulds I.G., Parameswaran M. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2008. V. 26. N 2. P. 682–685. doi: 10.1116/1.2890688
- [8] Гуляев С.Н. Фазовые голограммы на галюидосеребряных фотоматериалах. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.ioffe.ru/loeg/denisyuk_seminar.html
- [9] Shankoff T.A. // Appl. Opt. 1968. V. 7. N 10. P. 2101–2105. doi: 10.1364/AO.7.002101
- [10] Rooks M.J., Kratschmer E., Viswanathan R., Katine J., Fontana R.E. Jr., MacDonald S.A. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2002. V. 20. N 6. P. 2937–2941. doi: 10.1116/1.1524971
- [11] Hoole C.F., Welland M.E., Broers A.N. // Semiconductor Science and Technology. 1997. V. 12. N 9. P. 1166–1170. doi: 10.1088/0268-1242/12/9/017