

光致抗蚀剂全息图及其复制品的特性

试验研究了用光致抗蚀剂制造的表面浮雕全息图及用模压方法制取其复制品的特性。弄清了光致抗蚀剂全息图及其复制品的最高衍射效率几乎具有相同值—21—25%，而且原始全息图及其复制品的最高信噪比(SNR)都相当之好。

I. 前言

在全息图付诸实际应用时考贝全息图是一个很重要问题。有许多考贝全息图的方法，例如接触印刷^[1]，干涉^[2]，及模压方法^[3]已有所报导。接触印刷方法可以用非相干光，但已观察到高频条纹的衰减而不可能用于相位全息图。

在干涉方法中，记录的是从原始全息图的入射光束和再现光束之间干涉产生的条纹。这种方法产生的高频和考贝相位全息图是没有问题的，但需要像激光那种相干光源。这两种方法的共同缺点是需要代价昂贵的光敏材料。

模压方法是使用表面浮雕全息图。用金属模型全息图把其表面浮雕转换到另一种像软塑料那样的材料上。于是得到了复制的相位全息图。这种方法适于大量生产全息图。因为这种方法工序简单和材料代价低。

可以用作表面浮雕全息图的光敏材料是光致抗蚀剂，硫属金属系光敏材料和热塑料等^[5,6]。

本文讨论了使用光致抗蚀剂^[7-9]作为全息图的光敏材料也阐述了为弄清光致抗蚀剂材料及其复制品的全息照相特性的一些试验。

光致抗蚀剂可分为正和负两种类型，而在本试验中使用了正型光致抗蚀剂。(Shipleg AZ1350光致抗蚀剂)。作为液态形式的光致抗蚀剂工业上可以大量供应。

光致抗蚀剂必须用半导体工业中的离心方法涂布在某一基片上。在玻璃板基片的背面涂黑漆层以减少内反射。光致抗蚀剂膜层的厚度大约为9000Å，曝光之前在55℃温度下预热30分钟。AZ1350光抗蚀剂的光谱灵敏度在短波区域(2000~5000Å)是高的。试验是由氩离子激光器输出的4880Å线进行的。

由Goldrick和Planger^[10]测定了AZ1350光致抗蚀剂的曝光与溶化深度之间的关系特性曲线。以显影剂的温度为参数，做了同样试验，断定材料的灵敏度随温度而变化，但并不改变曝光线性区域的宽度。在以下试验中采用在21℃时显影一分钟。

II. 全息图

II.A. 衍射效率和灵敏度

为了弄清光致抗蚀剂全息图的特性，制备了点目标全息图，所用的装置表示在图1。在两个透镜的焦点上采用了小孔滤波器。用氩离子激光器输出的4880Å线制备了全息图，而全息图是用4880Å和从He-Ne激光器

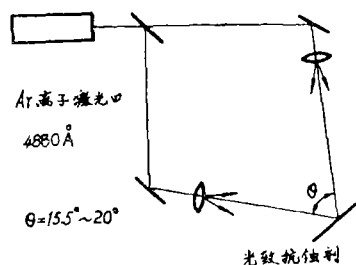


图1 试验装置

输出的6328 Å线再现，全息图的空间频率为720线/mm，在本试验中全息图是透射型的。

图2表示曝光和衍射效率之间的关系^[11]。两光束在全息图平面重迭时具有相同强度。结果表明对4880 Å光其最高衍射效率为21%，对6328 Å光其最高衍射效率为24%。对4880 Å光再现产生最高衍射效率的曝光量大约为2500mJ/cm²，而用6328 Å光再现大约为3000mJ/cm²。AZ1350光致抗蚀剂的灵敏度大约是Kodak649F乳剂的1/25,000。

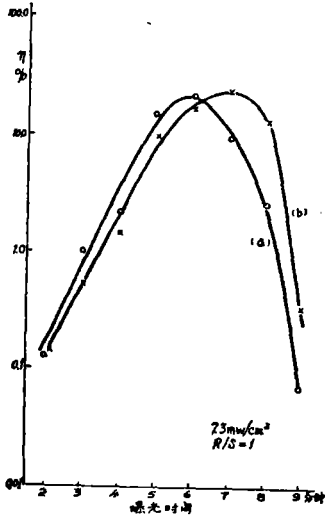


图2 全息图在4880 Å (a)和6328 Å (b)再现时曝光能量与衍射效率之间的关系

全息图扫描电子显微镜照片表示在图3；全息图的槽深能够从照片上测出。

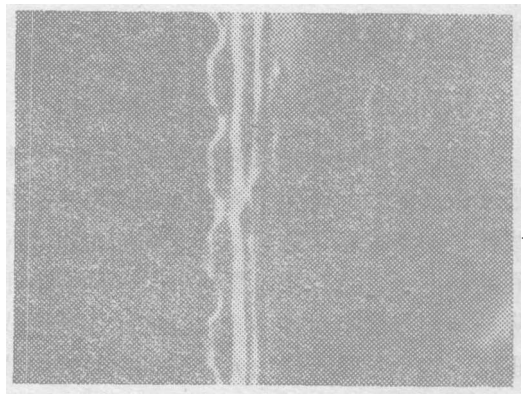
正弦表面浮雕相位光栅第η级的衍射效率由下式给出：^[12]

$$\eta = [J_n(\varphi)]^2 \text{ 及 } \varphi = (2\pi)/\lambda(\mu - 1)D, \quad (1)$$

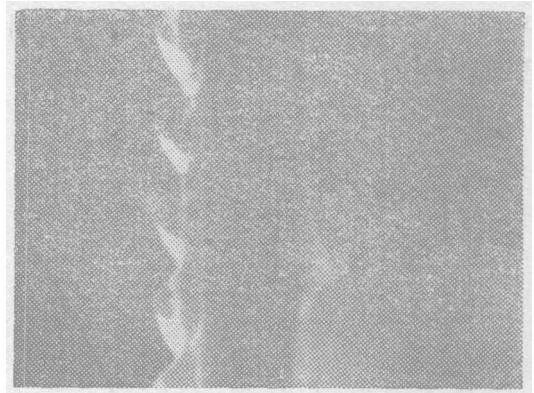
式中φ(X)是空间周期相移，μ是材料的折射率，而2D是槽深。

图4表示由槽深计算的一级衍射效率和用4880 Å线再现的一级衍射效率的实验值相比较。另一个试验，用6328 Å线再现同一个全息图，表明除了最高衍射效率位置其结果是相似的。

公式(1)解释了由于波长变化引起最高



(a)



(b)

图3 全息图扫描电子显微镜照片断面图。曝光量(a)2200mJ/cm² (b)3100mJ/cm²

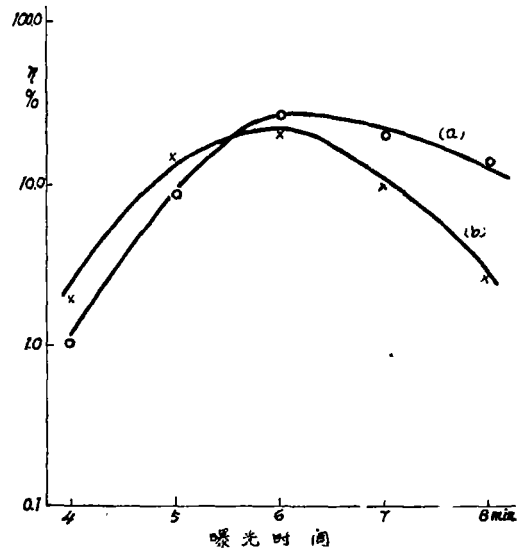


图4 对4880 Å 衍射效率的计算值和试验值之间的比较：(a)计算值，(b)试验值。

衍射效率的位移。

II.B. 线性

通过改变信号光束强度和固定参考光束强度做了比较,研究了光致抗蚀剂全息图的线性。图5表示了这些结果。在固定曝光时间的情况下,这些全息图衍射效率陡斜的下降是与信号光束对参考光束强度比的减少成正比,这个结果可以由光致抗蚀剂特性曲线具有窄的线性部份来解释。因此,可以断定,光致抗蚀剂全息图并不适合于在全息图平面上有很大强度物光束变化,如像付里叶变换全息图。

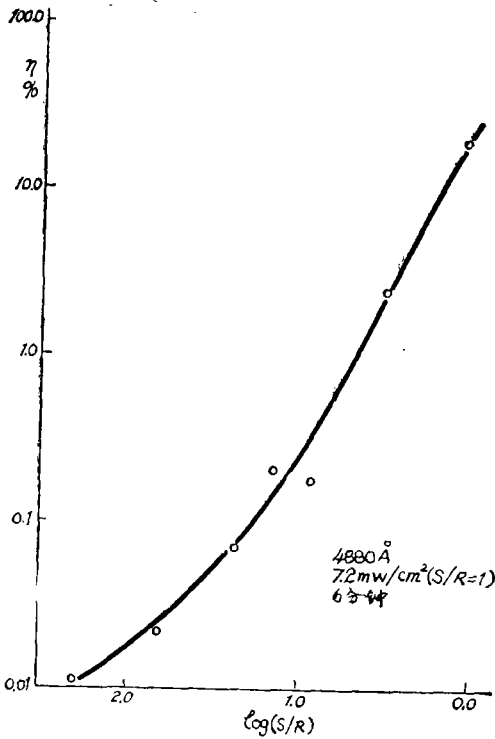


图5 曝光时间为常数时衍射效率对 $\log S/R$ 曲线

图6表示,曝光量保持不变而增加曝光时间的情况。曝光时间随两个迭加光束测量强度反比例的减少,曲线的线性部分只到百分之几的衍射效率。

虽然表面浮雕全息图具有本征的非线性^[13],可是非线性的计算并不和理论值一

致。衍射效率的衰变点小于理论上估计的信号光束对参考光束的强度值。

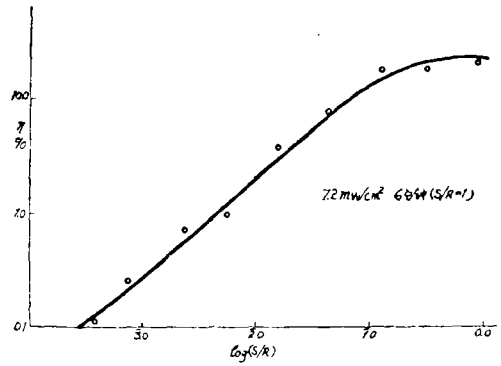


图6 曝光能量为常数时衍射效率对 $\log S/R$ 曲线

II.C. 增加灵敏度

正如以前所研究的, AZ1350 光致抗蚀剂的灵敏度大约是 649F 乳剂的 1/25,000。增加灵敏度是非常重要的实际问题。

增加灵敏度的方法很多,已经提出的有:(1) 高温下显影,(2) 长时间显影,(3) 预曝光,(4) 后曝光,(5) 使用更有效显影剂。

本文研究了预曝光,后曝光和使用更有效显影剂方法。

II.C.i. 预曝光

预曝光是在进行全息照相曝光之前,用非相干光曝光。在此试验中,光致抗蚀剂已用水银灯曝光过。图7表示在非相干光束情

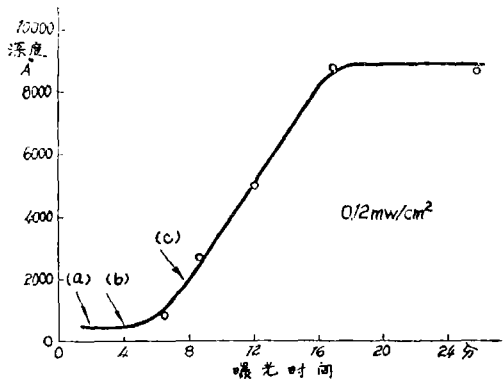


图7 用非相干时光致抗蚀剂的特性曲线

况下光致抗蚀剂的槽深和曝光之间关系的特性曲线。图8表示在不同预曝光值时曝光量和全息图衍射效率之间的关系。在图8中的(a), (b), (c) 三条曲线相当于图7的预曝光量。对于(a)的 $14\text{mJ}/\text{cm}^2$, 预曝光没有观察到什么效果; 对(b)的 $29\text{mJ}/\text{cm}^2$, 和(c)的 $58\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的预曝光, 分别为未经预曝光的最高衍射效率曝光量的大约1/1.5和1/2.5。

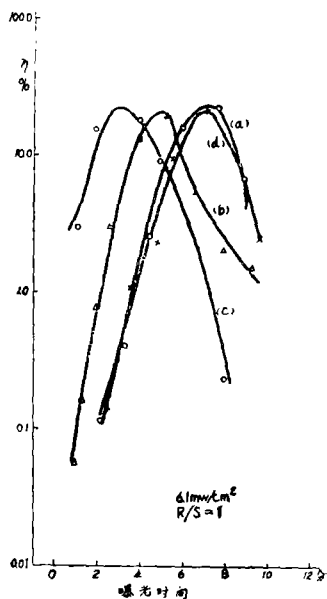


图8 在不同预曝光能量获得的全息图衍射效率和曝光之间的关系。
预曝光: (a) $14\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) $29\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) $58\text{mJ}/\text{cm}^2$, (d)没有预曝光。

如果预曝光值大于 $58\text{mJ}/\text{cm}^2$, 正如在图7中所估算的, 光致抗蚀剂的厚度如此减少, 以致得不到最高衍射效率。这是因为厚度必须大于 4000Å 才能得到最高衍射效率。

II.C.2. 后曝光

图9表示曝光量和衍射效率之间的关系。对于 $24\text{mJ}/\text{cm}^2$, $49\text{mJ}/\text{cm}^2$, 和 $94\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的后曝光, 分别是未经后曝光时的最高衍射效率曝光量的1.1/1.4和1/2.6。

用在此试验中的光致抗蚀剂灵敏度大约

是预曝光的1/1.7, 后曝光的效果似乎和预曝光的情况大致相同。

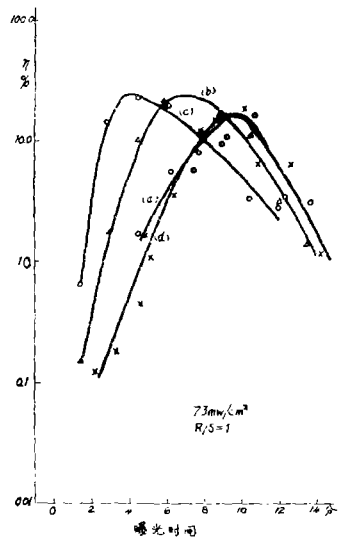


图9 用不同后曝光能量得到的全息图的曝光和衍射效率之间的关系
后曝光为: (a) $24\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) $49\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) $94\text{mJ}/\text{cm}^2$, (d) 未后曝光。

II.C.3. 有效显影剂

更有效显影剂的作用, 例如对AZ303显影剂(适用于AZ111光致抗蚀剂)做了评价。由于AZ303显影剂具有高的溶解能力, 对光致抗蚀剂未曝光部分稍微溶解, 所以能得到和预曝光或后曝光类似效果。图10表示曝光量和衍射效率之间的关系。

在此试验中AZ303显影剂用四倍水稀释, 最高衍射效率曝光值如下: $1700\text{mJ}/\text{cm}^2$ (标准方法), $880\text{mJ}/\text{cm}^2$ [在 21°C 用AZ303显影剂处理20秒(如上述那样稀释)], 及 $490\text{mJ}/\text{cm}^2$ (在 25°C 做同样处理)。第二种和第三种情况, 分别为第一种情况的最高衍射效率曝光量的1/1.9和1/3.5。

II.D. 线性的改善

正如11、B节所表明的, 光致抗蚀剂具有相当大的非线性。这是由于本征的非线性和材料的非线性这两者所造成的。在这种情

况下材料的非线性是主要的。似乎是预曝光和后曝光通过减少条纹能见度来降低非线性。AZ303显影剂有相似的效果。研究了后曝光和使用AZ303显影剂对线性的影响。这些结果表示在图11。

曲线(b)是标准方法、这种方法是用AZ1350光致抗蚀剂由AZ1350显影剂在21℃显影一分钟。曲线(a)是对线性记录相位光

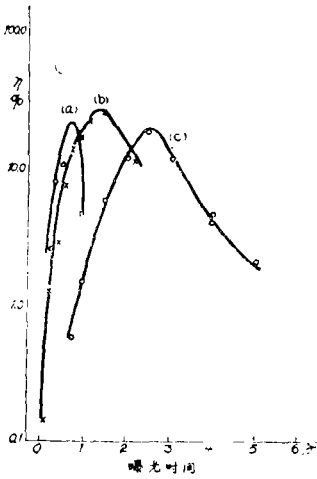


图10 用AZ303显影剂得到的全息图的曝光量和衍射效率之间的关系: (a) AZ303(1:4), 25℃, 20秒; (b) AZ303(1:4), 21℃, 20秒; (c) 标准方法

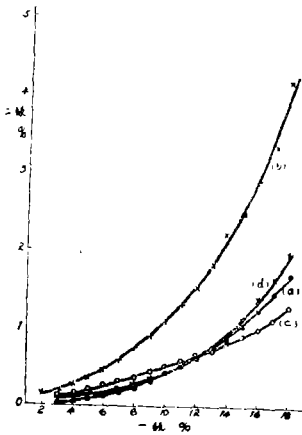


图11 用后曝光和AZ303显影剂对一级和二级衍射效率之间关系的影响 (a) 理论值; (b) 标准方法; (c) 后曝光 40.1 mJ/cm^2 (d) AZ303 显影剂 (1:4) 25℃, 20秒。

栅由公式(1)计算的结果。

后曝光和使用AZ303显影剂的试验值似乎与计算值(a)是一致的。估计预曝光的情况也有类似的效果。

II.E. 漫射照明物体全息图

在全息照相的实际应用中, 将广泛的使用漫射照明物体, 所以记录漫射照明物体全息图的特性是非常重要的。实验装置如图12(a)插图。其中(b)为所使用的物体, 当漫射板放在物体的后部, 在实像的像平面测量亮部分对暗部分的强度比为40:1。

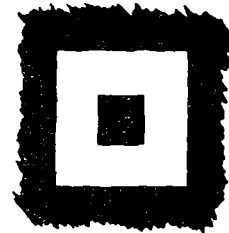
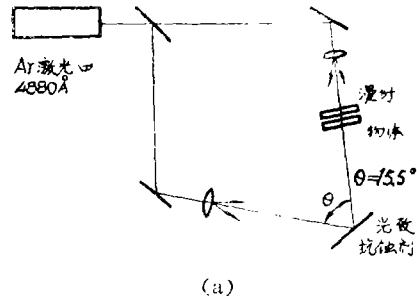


图12 漫射照明物体的实验装置; (a) 装置, (b) 漫射照明物体

在这种情况下, 信噪比(SNR)是由再现像亮部分对暗部分的强度比确定的。图13表示再现像的信噪比(b)和衍射效率(a)二者与曝光之间的关系。衍射效率最高值达到14%, 而信噪比(SNR)的最高值为26:1。最高衍射效率的曝光量和最高信噪比(SNR)曝光量并不一致。

在此试验中, 全息图的空间频率为540线/mm, 信号光束对参考光束的强度比为1:7.6, 后曝光为98mJ/cm, 而全息图的直径为4m/m。

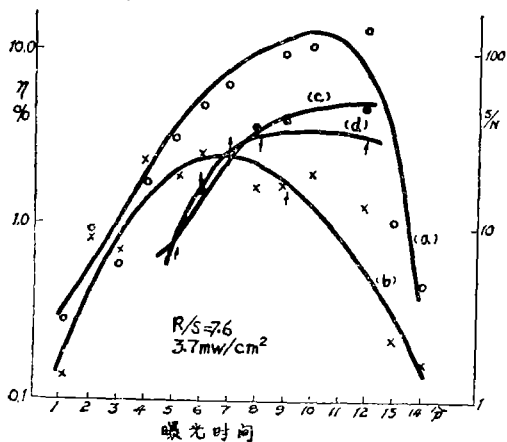


图13 光致抗蚀剂全息图及其复制全息图的衍射效率和信噪比(SNR)与曝光量之间的关系。(a)和(b)分别为光致抗蚀剂全息图的衍射效率和信噪比(SNR)，(c)和(d)分别为复制全息图的衍射效率和信噪比(SNR)。

Ⅲ. 用模压方法考贝全息图

先由光致抗蚀剂制造的表面浮雕全息图转换成金属模型，在加热的情况下把金属模型模压在软塑料上，于是就做成复制品。对这种复制全息图的特性作了研究。制造金属模型的方法较多，主要有射频溅射法^[1,4]和无电极涂敷法。

在此试验中，亚模型的制造是在软塑料浮雕表面上浇注环氧树脂及电镀制备金属模型的。

为了制造浮雕全息图，可以使用任何热塑料树脂。用于此试验中的聚氯乙烯板和聚甲基丙烯酸甲酯板都是1m/m厚的。这种板通常用于3D图象显示中作为透镜状板。应用油压进行模压。在固定金属模型和塑料温度以热压法进行。热压之后，塑料板和金属模型突然冷却而脱出。压力大约保持在接近于70kg/cm²，但不超过此值，而温度则在50~150℃之间变化。

Ⅲ.A. 复制全息图

Ⅲ.A.1. 点目标复制全息图

用类似图1的装置制备全息图。全息图的空间频率为540线/mm，而后曝光量是49mJ/cm²。记录和再现光束波长均为4880 Å。复制全息图是用聚氯乙烯板和聚甲基丙烯酸甲酯板（二者厚度均为1m/m）。这些结果见图14和图15。

在此试验中，使用了相同的金属模型。热压温度从50~150℃之间变化。压力大约保持在接近于70kg/cm²，但不超过此值。不可在50℃时制备复制全息图，但图14表明，在80~140℃的聚氯乙烯板上所得到的复制全息图特性的结果是同样的。

如果温度超过150℃聚氯乙烯板有粘结到金属模型上的危险。聚甲基丙烯酸甲酯板复制的全息图的情况表示在图15。在80℃所得到的全息图是粗劣的，但在130~150℃复制的全息图特性是稳定的。

但是，复制全息图的最高衍射效率曝光量与原始全息图是不同的。因为AZ1350光致抗蚀剂的折射率比聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯二者都大，认为二者的最高衍射效率

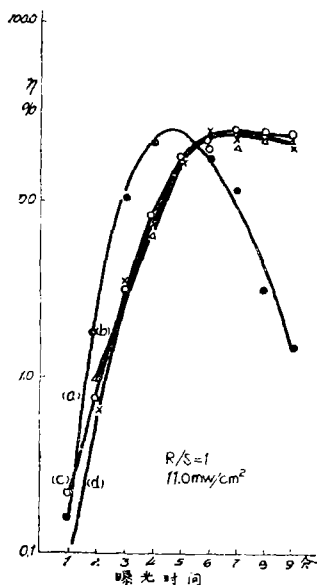


图14 原始全息图(a)和聚氯乙烯复制全息图(b)，(c)，(d)的衍射效率和曝光量之间的关系。模压温度：(b)80℃(c)100℃，(d)140℃。

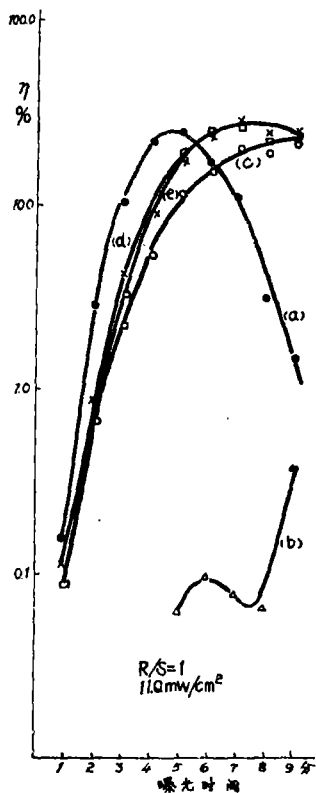


图15 原始全息图 (a) 和聚甲基丙烯酸甲酯复制全息图 (b), (c), (d), (e) 的衍射效率和曝光之间的关系。模压温度 80°C (b), 100°C (c), 130°C (d), 150°C (e)。

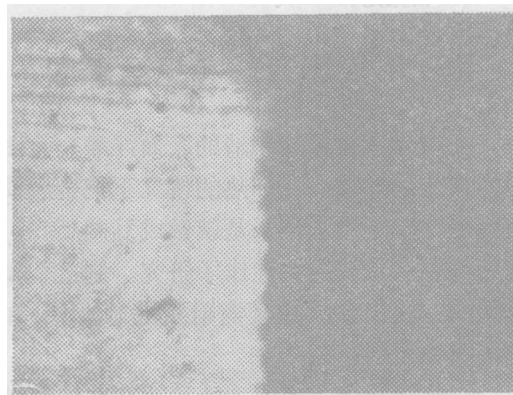
曝光量大于原始全息图。

从这个试验结果, 发现复制全息图衍射效率的最高值稍微小于原始全息图。这是因为全息图槽深不能完全被考贝, 而复制全息图的槽深小于原始全息图, 但不超过某一个值 (约 5000 Å)。通过观察复制全息图的断面图 (图16) 这一事实得到了确定。

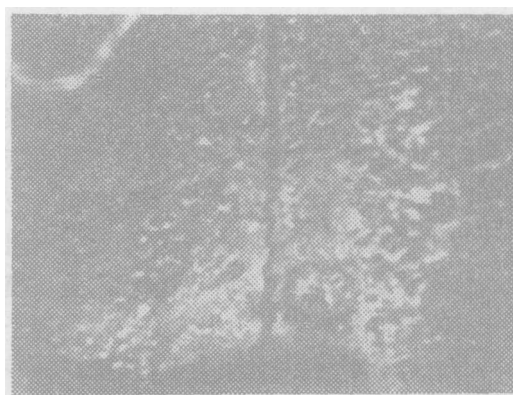
III. A. 2. 漫射照明物体复制全息图

原始全息图和用在11D节是相同的。温度在 150°C, 压力大约为 70 kg/cm² 但不超过此值下把金属模型模压到聚甲基丙烯酸甲酯板上。图13表示光致抗蚀剂原始全息图和复制全息图的衍射效率和信噪比 (SNR) 之间的关系。原始全息图最高衍射效率是 14%, 但复制全息图的最高值是 5%。其值

比点目标全息图还低, 这是由于这样一个事实, 即漫射照明物体具有复杂的干涉条纹图样, 复制漫射照明物体全息图比复制前述的简单全息图更困难。复制全息图再现时的最高信噪比 (S N R) 是 32:1。原始物体的最高信噪比 (S N R) 和光致抗蚀剂全息图再现像的最高信噪比 (S N R) 分别为 40:1 和 26:1。复制全息图和原始全息图的信噪比 (S N R) 大致相同。图17表示当使用漫射照明物体时分辨率图的情况。(a) 是漫射照明物体的直接照片, (b) 是光致抗蚀剂全息图再现像, (c) 是复制全息图再现像。复制全息图是用聚氯乙烯在 140°C 和压力大约在 70 kg/cm² 但不超过此值的情况下制备的。信号光束对参考光束的强度比是 1:6.5, 后曝光量为 100 mJ/cm², 而全息照相的曝光量在 4880 Å 为 857 mJ/cm²。

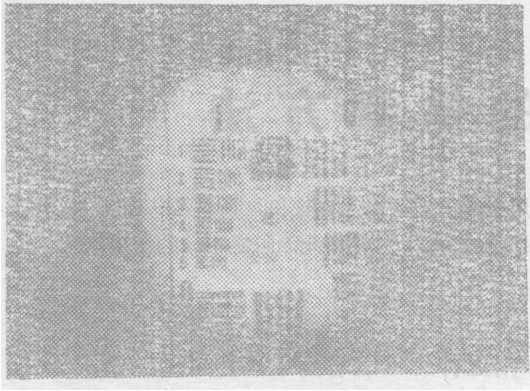


(a)

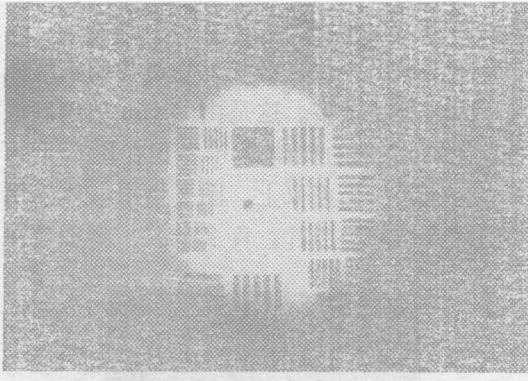


(b)

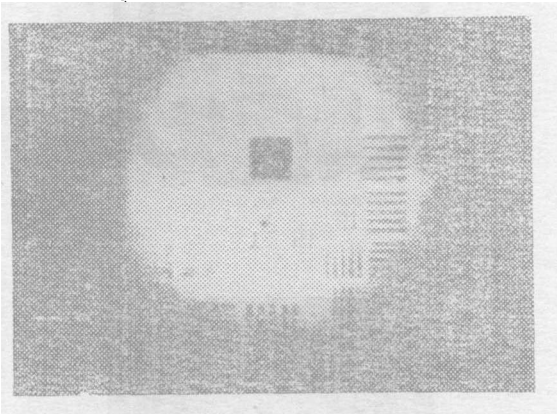
图16 复制全息图断面图。原始全息图槽深 (a) 7500 Å, (b) 3900 Å; 复制全息图槽深大约 (a) 4800 Å, (b) 4100 Å



(a)



(b)



(c)

图17 分辨率照片图 (a)直接照片(b), 光致抗蚀剂全息图再现像, (c)复制全息图再现像

全息图的直径为 $4\text{m}/\text{m}$, 全息图和漫射照明物体之间的距离是 12.7cm 。这些照片表明, 复制全息图再现像的分辨率和信噪比 (S N R), 比原始全息图粗劣。看来这种退化是由于像差造成的而且这种耀斑发生于用在此试验中金属模型表面平面度的退化。

III.B. 结论

根据对光致抗蚀剂全息图及其复制品的试验研究, 得到如下的结论:

1. AZ1350 光致抗蚀剂的灵敏度通过预曝光或后曝光能增加大约 2.5 倍, 而应用稀释的 AZ303 显影剂能增加大约 3.5 倍。

2. 光致抗蚀剂有相当大的材料非线性和表面浮雕全息图的本征非线性, 所以, 光致抗蚀剂全息图显示出相当大的非线性。因此将能做出衍射效率小于百分之几的连续色调变化物体全息图。通过预曝光或后曝光及应用稀释 AZ303 显影剂可以改善材料的非线性。另外还有, 这些方法不仅用于大大改善材料的非线性, 还可以提高材料的灵敏度。在这种情况下, 材料的灵敏度通过后曝光增加大约 2.2 倍, 而通过稀释的 AZ303 显影剂增加 3.5 倍。

3. 用漫射照明物体得到高的衍射效率大约 14%。最高衍射效率的曝光量和最高信噪比 (S N R) 曝光量并不一致。

4. 点目标复制全息图的最高衍射效率几乎和光致抗蚀剂原始全息图是同样的, 但最高衍射效率曝光量和其原始全息图的最高衍射效率曝光量并不一致。

5. 对槽深复制全息图不可能完全复制, 复制全息图的槽深小于原始全息图。

6. 复制全息图的信噪比 (S N R) 和原始全息图大致是同样的。

译自 "Applied Optics" Vol. 33. No. 6,
p 1327—1336, 1974

[韩心得译 陈星旦校]