

личении толщины до 4 мм, затем меняется незначительно и начинает спадать при толщинах  $>10$  мм. Изменяя параметры, соответствующие начальному пропусканию и динамическому диапазону материала, можно проследить за поведением дифракционной эффективности при их взаимосвязанном изменении и выбрать оптимальный образец.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аникин, В. К. Малиновский. Характеристическая кривая и режимы записи голограмм.— «Квантовая электроника», 1975, № 9, с. 2054—2057.
2. Н. Когельник. Coupled wave theory for thick hologram gratings.— "Bell Syst. Techn. J.", 1969, vol. 48, № 9, p. 2909—2947.

Поступила в редакцию 6 февраля 1976 г.

УДК 541.147

В. И. БЕЛЫЙ, О. А. ГУДАЕВ

(Новосибирск)

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

Одна из важных задач, возникающих при исследовании новой фоторегистрирующей среды, — определение ее светочувствительности. Эта задача имеет два аспекта: во-первых, определение светочувствительности в некоторых абсолютных единицах, и, во-вторых, сравнение данного материала с уже известными. В настоящее время общепринятым является определение светочувствительности по выбранному уровню дифракционной эффективности [1], по толщине пленки после проявления [2] и др.

Однако с помощью такого рода величин не представляется возможным провести сравнение материалов даже относящихся к одному классу, поскольку вышеназванные величины зависят от большого числа параметров (толщина, концентрация фотоактивного вещества, способ проявления и т. п.).

В данной работе предлагается определять абсолютную светочувствительность фотоактивной среды как произведение двух величин: квантового выхода процесса и молекулярного коэффициента экстинкции. Подобные соображения высказывались еще в 1939 г. [3], но в дальнейшем не получили никакого развития. Ниже на примере органических фотоактивных сред рассмотрена применимость предложенного способа определения светочувствительностей.

Согласно закону Ламберта — Бэра, доля падающего света, поглощенного веществом на пути  $dl$ , пропорциональна количеству поглощающих молекул с точностью до постоянного коэффициента  $\epsilon$ :

$$-dl/I = \epsilon dn, \quad (1)$$

где  $I$  — количество квантов света, падающих на  $1 \text{ см}^2$  поверхности рассматриваемого слоя  $dl$  в единицу времени;  $dn$  — количество молекул, поглощающих свет в объеме среды  $dl$ ,  $\text{см}^3$ .

Перепишав уравнение (1) в более удобной для определения форме, имеем

$$-(dI/cdl) (1/I) = \epsilon \quad (1')$$

( $c$  — концентрация молекул). Из выражения (1')  $\epsilon$  определяется как вероятность поглощения света одной молекулой вещества.

Если под воздействием света в течение времени  $d\tau$  поглотившие свет молекулы переходят из одного энергетического состояния в другое или в результате фотохимической реакции образуют молекулы нового вещества, то количество молекул, перешедших в конечное состояние, с точностью до коэффициента  $\varphi$ , пропорционально количеству поглощенных квантов света

$$-(dc/d\tau)dl = \varphi I. \quad (2)$$

Переписав уравнение (2) в более удобной для определения  $\varphi$  форме, имеем

$$-(dc/d\tau)(dl/dl) = \varphi. \quad (2')$$

Другими словами,  $\varphi$  есть вероятность перехода поглотивших квант света молекул в конечное состояние в единицу времени.

Перемножая уравнения (1) и (2), получаем

$$(dc/c)(1/Id\tau) = \varphi\epsilon, \quad (3)$$

где  $Id\tau$  — экспозиция, квант/см<sup>2</sup>.

Из уравнения (3) следует, что относительное уменьшение количества молекул при переходе в конечное состояние на единицу экспозиции определяется произведением двух вероятностей  $\varphi$  и  $\epsilon$ . Это произведение может служить в качестве абсолютной величины светочувствительности данной фотоактивной среды.

Рассмотрим величину предельной светочувствительности существующих фотоактивных органических сред. Для простоты величину молекулярного коэффициента экстинкции выберем в максимуме полосы поглощения  $\epsilon_{\max}$ , так как в противном случае необходимо использовать интеграл

$$\epsilon = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu,$$

где  $\nu$  — частота поглощаемого света  $\epsilon_{\max}$  фотоактивных органических сред находится в пределах  $10^{-16}$  —  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>/молекула [3]. Ограничимся средами, имеющими квантовый выход  $\leq 1$ , заведомо исключив среды с  $\varphi > 1$ , в которых превращение происходит по радикальному механизму. В данном случае имеется в виду квантовый выход фотохимического процесса в целом, а не его первичных стадий. Очевидно, что наибольшей фоточувствительностью будет обладать среда, имеющая произведение  $\varphi\epsilon_{\max} = 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/молекула. Полагая, что в результате воздействия монохроматического излучения в конечное состояние перешла половина исходных молекул, из уравнения (3) находим, что для такого превращения требуется экспозиция в  $5 \cdot 10^{15}$  квантов/см<sup>2</sup>. Если фотоактивная среда претерпевает изменение при  $\lambda_{\max} = 500$  нм, то поглощенная средой энергия составит  $2 \cdot 10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>. При наличии источника света, имеющего мощность 1 Дж/см<sup>2</sup>·с, потребуется  $2 \cdot 10^{-3}$  с, чтобы половина исходных молекул перешла в конечное состояние.

С целью ускорения записи информации можно увеличивать мощность источников излучения, но в этом случае предельная мощность ограничивается тепловым разрушением материала.

Мы рассмотрели некоторую идеальную органическую среду, имеющую максимальную светочувствительность. Реальные среды имеют более низкую светочувствительность. Особенно это может сказываться на средах, состоящих из комбинаций фотоактивных веществ и неактивных полимеров.

Рассмотрим подробнее особенности экспериментального определения светочувствительности органических сред как произведения вероятностей фс.

Коэффициент экстинкции  $\epsilon$  легко определяется по измеренным величинам оптической плотности среды. Согласно уравнению (1), представленному в интегральном виде

$$D = \ln(I_0/I) = \epsilon cl, \quad (4)$$

где  $c$  — концентрация фотоактивного вещества, молекула/см<sup>3</sup>;  $l$  — длина оптического пути, см;  $\epsilon_{\max}$  — оптическая плотность при  $\lambda_{\max}$ , отнесенная к одной молекуле. Необходимым условием является выполнимость зависимости (4) в широком диапазоне концентраций и величин оптического пути, хотя в общем случае эта зависимость может нарушаться [4].

Для определения квантового выхода  $\phi$  необходимо провести интегрирование уравнения (2). В случае когда поглощением обладает только фотоактивное вещество, полностью обесцвечивающееся на длине волны облучения в процессе экспонирования, результатом интегрирования является выражение (5), полученное Илтоном [5]:

$$(1/I_0\tau) \ln |(e^D - 1)/(e^{D_1} - 1)| = \phi \epsilon_{\max}, \quad (5)$$

где  $I_0$  — количество квантов света, падающих на см<sup>2</sup> в единицу времени,  $D_1$  — оптическая плотность среды до экспонирования,  $D$  — в процессе экспонирования.

В данной работе нами рассматривается случай, когда фотоактивное вещество находится в матрице полимера, обладающего ненулевым поглощением, и продукты фотопревращения также поглощают на длине волны экспонирования.

Уравнение (2) в этом случае удобно записать следующим образом:

$$d(c_1 l)/d\tau = -\phi I_1, \quad (6)$$

$c_1$  — концентрация фотоактивной компоненты среды;  $I_1$  — поглощение, обусловленное только этой компонентой. В конечном итоге с помощью уравнения (6) необходимо получить выражение, в которое входят величины, измеряемые опытным путем:  $D_1$  — оптическая плотность среды до экспонирования,  $D_2$  — после полного экспонирования,  $D$  — в момент времени экспонирования  $\tau$ .

Оптическая плотность среды  $D_1$  в момент времени экспонирования  $\tau = 0$  является суммой оптических плотностей фотоактивного вещества и поглощающей неактивной полимерной матрицы (7а). По окончании процесса фотопревращения оптическая плотность среды равна сумме оптических плотностей продуктов превращения и полимерной матрицы (7б). В любой произвольный момент фотореакции  $\tau$  оптическая плотность  $D$  складывается из оптической плотности фотоактивного вещества, оставшегося к моменту времени  $\tau$ , оптических плотностей образовавшихся продуктов фотопревращения и полимера (7в):

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & \epsilon_1 c l + \epsilon_0 c_0 l = D_1; \\ \text{б)} \quad & \epsilon_2 c l + \epsilon_0 c_0 l = D_2; \\ \text{в)} \quad & \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_0 c_0 l = D; \\ \text{г)} \quad & c_1 + c_2 = c, \end{aligned} \quad (7)$$

$\epsilon_1, c_1, \epsilon_2, c_2$  — коэффициенты экстинкции и концентрации фотоактивной составляющей и продуктов фотопревращения в момент времени  $\tau$ ;  $\epsilon_0, c_0$  — коэффициент экстинкции и концентрация полимера. Из систе-

мы уравнений (7) может быть найдено выражение для концентрации  $c_1$  фотоактивного вещества для любого момента времени  $\tau$

$$c_1 = c(D - D_2) / (D_1 - D_2). \quad (8)$$

Кроме того, согласно выражению (4), наблюдаемое в данный момент времени общее поглощение средой можно выразить через его оптическую плотность следующим образом:

$$I_{\text{погл}} = I_0(1 - e^{-D}). \quad (9)$$

Поглощение, связанное только с фотоактивной компонентой, может быть найдено умножением общего поглощения на долю ее оптической плотности  $\epsilon_1 c_1 l$  (7в) от общей оптической плотности  $D$ . Это верно в том случае, если поглощение не очень велико:

$$I_1 = [(\epsilon_1 c_1 l) / D] I_0(1 - e^{-D}). \quad (10)$$

Подставляя выражения (10) и (8) в (6), получаем уравнение для интегрирования

$$(DdD) / [(D_2 - D)(1 - e^{-D})] = \phi \epsilon_1 I_0 d\tau. \quad (11)$$

Раскладывая левую часть выражения (11) в ряд по малому параметру  $D_2/D_1$ , оставляя два члена ряда и интегрируя с начальными условиями  $D = D_1$  при  $\tau = 0$ , получим для сред, оптическая плотность которых убывает в процессе экспонирования,

$$\phi \epsilon_{\text{max}} = \frac{1}{I_0 \tau} \left\{ \ln \left| \frac{e^D - 1}{e^{D_1} - 1} \right| - D_2 \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{D_1} \right) + \frac{D_2}{2} \ln \frac{D \left( 1 - \frac{D_1}{2} \right)}{D_1 \left( 1 - \frac{D}{2} \right)} \right\}; \quad D < 1. \quad (12)$$

Таким образом, светочувствительность может быть определена по тангенсу угла наклона функции, зависящей от  $D$ , к оси экспозиции  $I_0 \tau$ . Из сравнения выражений (5) и (12) видно, что в случае существенного поглощения продуктами фотореакции и полимером, когда  $D_2$  будет приближаться к  $D$ , второй и третий члены в (12) могут быть соизмеримы с первым.

Отбросив в уравнении (12) постоянные, не влияющие на наклон функции, зависящей от  $D$ , получим упрощенное выражение

$$\phi \epsilon_{\text{max}} \sim \frac{1}{I_0 \tau} \left\{ \ln \left| \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{прош}}} \right| - \frac{D_2}{D} + \frac{D_2}{2} \ln \frac{D}{1 - D/2} \right\}; \quad D < 1. \quad (12')$$

Для сред, оптическая плотность которых возрастает в процессе экспонирования, аналогично может быть получено выражение

$$\phi \epsilon_{\text{max}} = \frac{1}{D_2 I_0 \tau} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} [(e^D - 1)^n - (e^{D_1} - 1)^n]. \quad (13)$$

Здесь малым параметром является  $D_1/D_2$ ; с точностью до 10% достаточно оставить квадратичные члены.

Выражения (12) и (13) дают возможность определять фоточувствительность вещества и его квантовый выход по кинетике изменения его оптической плотности в процессе экспонирования. Однако если нам уже известны константы  $\phi$  и  $\epsilon$  для некоторой среды, то из выражений (12) и (13) легко вычислить экспозицию, необходимую для превращения определенной доли фотоактивного вещества в конечное состояние или для достижения заданного уровня оптической плотности. Для этого перепишем уравнения (12), (13) в виде

$$I_0 \tau = (1/\phi \epsilon) F(D_i), \quad (14)$$

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  $\varphi$  и  $\epsilon$  позволяют легко оценить принципиальные возможности вещества и провести сравнение различных веществ по светочувствительности.

Знание констант  $\varphi$  и  $\epsilon$  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. Ilten. 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