

THESE DE DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

Δ

par

JAIME FREJLICH SOCHACZEWSKY

∇

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

Sujet de la thèse : LES PHOTORÉSINES NÉGATIVES EN OPTIQUE,
ÉTUDE THÉORIQUE ET OPTIMISATION DES MODES D'UTILISATION.

Soutenue le 30 Juin 1977

devant le Jury composé de:

MM. FRANCON *Président*

MARECHAL

ABELES

CHAPIRO

CLAIR

| *Examineurs*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d'Optique de Monsieur le Professeur Françon, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son accueil et son soutien, qu'il soit également remercié d'avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

Je remercie respectueusement MM les Professeurs Maréchal et Abélès, M. Chapiro ainsi que M. Clair, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements à Monsieur le Professeur Maréchal qui m'a permis de travailler dans le cadre de l'Institut d'Optique .

Que M.J.J. Clair, qui m'a confié le sujet de cette thèse, trouve ici un témoignage de mes remerciements. Il me serait difficile d'estimer son soutien de chaque instant.

Mes remerciements les plus sincères à J.M. Jonathan pour l'aide qu'il m'a effectivement apporté à tout instant, et pour avoir eu la patience de m'aider à mettre en bon français les résultats de ce travail.

Mes sincères remerciements aussi à tous les membres du laboratoire qui m'ont apporté leur aide efficace, leur soutien et leur amitié, ainsi que MM Slucki, Slansky, Knoesel, Perchard, Vairon, Mme Carrère et M. le Professeur Henri.

Ma reconnaissance à Mme Vu, Mme Françon et Mme Pollack qui ont accompli la tâche de dactylographier ce texte.

TABLE DES MATIERES

<u>I- INTRODUCTION.</u>	P.I
<u>I.0- MATERIAUX PHOTOSENSIBLES.</u>	P.I
I.1- Matériaux d'amplitude.	P.I
I.2- Matériaux de phase.	P.2
<u>2.0- CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX PHOTOSENSIBLES.</u>	P.6
2.1- Enregistrement .	P.6
2.2- Propriétés des hologrammes.	P.6
<u>3.0- LINEARITE DE LA REPONSE POUR UN MATERIAU PHOTOSENSIBLE.</u>	P.8
3.1- Matériau linéaire: efficacité.	P.9
3.2- Matériau non linéaire.	P.10
3.2.1- Non linéarité intrinsèque.	P.10
3.2.2- Non linéarité matérielle.	P.11
3.3- Bruit d'intermodulation.	P.11
3.3.1- Efficacité dans le premier ordre. '	P.13
3.3.2- Bruit d'intermodulation et réponse aux fréquences spatiales.	P.14
<u>4.0- RESINES PHOTOSENSIBLES.</u>	P.16
4.1- Comparaison des performances.	P.16
4.2- Résines positives et négatives.	P.17
4.2.1- Photorésines positives:photosolubilisation.	P.17
4.2.2- Photorésines négatives: photopolymérisation et/ou photoréticulation.	P.17
4.3- Caractéristiques de quelques résines commerciales.	P.21
4.4- Sensibilité spectrale de quelques résines commerciales.	P.21
4.5- Mécanisme de stockage de l'information.	P.21
4.6- Applications.	P.26

II- PHOTORESINES:PROPRIETES PHYSIQUES ET PREPARATION

DES COUCHES.

P.28

I.0- REALISATION DES COUCHES.

P.28

I.1- Préparation du substrat.

P.28

I.2- Couchage.

P.29

I.2.I- Présentation de la machine à rouleau utilisée.

P.33

I.2.I.I- Paramètres déterminant l'épaisseur de la couche.

P.33

I.2.I.2- Qualité de la couche et reproductibilité.

P.34

I.3- Séchage et précuisson.

P.36

2.0- PROPRIETES PHYSIQUES DE LA COUCHE.

P.36

2.1- Epaisseur de la couche.

P.37

2.2- Coefficient d'absorption.

P.40

2.2.I- Termes correctifs.

P.40

2.3- Indice de réfraction.

P.44

III- MICRORESIST 747.

P.45

I.0- PRESENTATION COMMERCIALE.

P.45

2.0- MODE D'EMPLOI.

P.45

2.1- Précuisson.

P.45

2.2- Exposition.

P.46

2.3- Développement.

P.46

2.4- Etuvage ou séchage.

P.46

3.0- PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

P.47

3.1- Indice de la résine.

P.47

3.2- Coefficient d'absorption.

P.47

3.3- Spectre d'absorption infra-rouge et
spectre R.M.N. de la résine. Identification
des composants.

P.48

3.4- Courbes de réponse de la résine.

P.60

IV- MODELE MATHEMATIQUE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE

<u>K.M.R.747.</u>	P.63
<u>I.0- INTRODUCTION.</u>	P.63
<u>2.0- MODELE MATHEMATIQUE.</u>	P.64
2.1- Hypothèses fondamentales et terminologie.	P.64
2.2- Développement du modèle.	P.70
<u>3.0- RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	P.74
3.1- Détermination expérimentale du taux de polymérisation moyen.	P.74
3.2- Estimation de la constante K.	P.78
<u>4.0- CONCLUSION.</u>	P.79

V- DIFFUSION MOLECULAIRE DANS LES PHOTORESINES NEGATIVES.

<u>I.0- INTRODUCTION.</u>	P.82
I.1- Historique.	P.82
I.2- Modulation d'indice.	P.83
<u>2.0- DIFFUSION MOLECULAIRE.</u>	P.85
2.1- Interprétation.	P.85
2.2- Temps de diffusion.	P.86
2.3- Réponse aux fréquences spatiales et bruit d'intermodulation.	P.90
<u>3.0- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION MOLECULAIRE. POUR LA K.M.R. 747.</u>	P.91
3.1- Traitement des échantillons.	P.91
3.2- Température et diffusion moléculaire.	P.92
3.3- Estimation de la modulation de phase par transmission.	P.95
3.3.1- Modulation de surface.	P.98
3.3.2- Indice et modulation d'indice.	P.98

3.4- Modulation simultannée de surface et d'indice.	P.I04
3.5- Effet du développement.	P.I05
<u>4.0- CONCLUSIONS.</u>	P.I08

<u>VI- MICRORESIST 747 : OPTIMISATION.</u>	P.I10
--	-------

<u>1.0- OPTIMISATION.</u>	P.I10
---------------------------	-------

I.1- Mode de développement et courbe de réponse.	P.I11
--	-------

I.2- Blanchiment.	P.I11
-------------------	-------

I.3- Extension de la sensibilité spectrale.	P.I13
---	-------

I.3.1- Photopolymère.	P.I13
-----------------------	-------

I.3.2- Photosensibilisation	P.I13
-----------------------------	-------

I.3.2.1- Photosensibilisation pour la K.M.R.747	P.I19
---	-------

I.3.2.2- Courbe de réponse de la résine sensibilisée par la Fluorénone.	P.I19
--	-------

I.4- Modulation d'indice et diffusion moléculaire.	P.I25
--	-------

<u>2.0- REALISATION DE COMPOSANTS OPTIQUES.</u>	P.I28
---	-------

2.1- Réalisation de réseaux de phase.	P.I28
---------------------------------------	-------

2.1.1- Copie par contact.	P.I28
---------------------------	-------

2.1.2- Enregistrement de franges d'interférences.	P.I28
---	-------

2.2- Réalisation d'objets de phase à deux dimensions.	P.I31
---	-------

<u>CONCLUSION.</u>	P.I34
--------------------	-------

<u>APPENDICE</u>	P.I37
------------------	-------

<u>REFERENCES</u>	P.I40
-------------------	-------

RESUME

Nous avons cherché, tout au long de cette étude sur les photorésines négatives, à interpréter les processus dont elles sont le siège. Nous avons particulièrement orienté notre travail dans le sens de leur utilisation comme matériau d'enregistrement en optique en étudiant leurs possibilités pratiques dans ce domaine.

L'introduction (premier chapitre) constitue une brève revue des matériaux d'enregistrement les plus répandues actuellement. On y trouvera un résumé de leurs caractéristiques différentielles et plus particulièrement celles relatives aux photorésines. Après un rappel rapide de l'intérêt, pour l'optique moderne, des matériaux de phase, on analysera les problèmes liés aux non linéarités des matériaux d'enregistrement en général et des matériaux de phase en particulier.

Dans le second chapitre, nous étudierons systématiquement la préparation et le contrôle des couches de résine, ainsi que les méthodes utilisées pour la mesure de quelques unes de leurs caractéristiques principales.

Les trois chapitres suivant concernent plus particulièrement la MICRORESIST 747 (KMR 747) de chez KODAK. Elle y est étudiée d'un point de vue tant expérimental que théorique. Les résultats obtenus (en particulier pour ce qui est des modifications possibles du mode d'utilisation) pourront pour certains être généralisés à d'autres produits.

Dans le sixième chapitre enfin, nous avons cherché à optimiser le mode d'utilisation et les propriétés de cette résine. Nous nous sommes particulièrement intéressé à l'extension de son domaine spectral de sensibilité, et aux modes de stockage d'information. Nous décrirons rapidement quelques montages utilisables pour la réalisation de composants optiques.

I . INTRODUCTION

1.0 - MATERIAUX PHOTOSENSIBLES.

On désigne par ce terme les matériaux qui réagissent à l'action de la lumière par un changement de leur transmittance complexe. Cette transmittance (\bar{T}) peut être exprimée, dans le cas d'une couche d'épaisseur e :

$$\bar{T}(x,y) = T(x,y) e^{-i\phi(x,y)} \quad (\text{I-1})$$

avec :

$$T(x,y) = e^{-\int_{z=0}^{z=e} \alpha \cdot dz} \quad (\text{I-2})$$

α étant le coefficient d'absorption du matériau et ϕ le déphasage introduit par le matériau défini par :

$$\phi(x,y) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta(x,y) \quad (\text{I-3})$$

$$\Delta(x,y) = \int_{z=0}^{z=e} n(x,y,z) \cdot dz \quad (\text{I-4})$$

n étant l'indice de réfraction de la couche.

Tous les matériaux réels subissent une modification plus ou moins importante de l'épaisseur optique $\Delta(x,y)$ (lié au terme de phase ϕ) et du coefficient d'absorption $\alpha(x,y,z)$ (lié au terme d'amplitude T). Néanmoins on classe ceux-ci en matériaux de phase et d'amplitude lorsque l'un des deux effets est prépondérant.

Vu le développement actuel, il n'est pas possible de donner une bibliographie générale sur ces matériaux sans omission grave.

1.1. Matériaux d'Amplitude.

Les plus connus sont les émulsions photographiques d'hologénures d'argent et les verres et plastiques photochromiques. Ces derniers sont constitués d'une substance qui subit un changement réversible

de la couleur, sous l'action de la lumière; ces produits ne présentent pas de granularité mais leur sensibilité est assez faible, et de par leur nature, ils continuent à être sensibles à la lumière après l'enregistrement. Les risques d'effacement de l'information lors de la lecture, (l'inconvénient principal) peuvent être surmontés avec des matériaux tels que celui proposé par MASLOWSKI (1), où l'enregistrement se fait dans l'U.V. et la lecture dans le visible. Un modèle mathématique du comportement des photochromiques a été publié récemment (2).

1.2. Matériaux de Phase.

Dans ce type de matériaux la modulation de la phase \varnothing peut être obtenue soit par modulation de l'indice, soit par modulation de l'épaisseur e , soit par leur modulation simultanée. Le film doit être en général peu absorbant ($\alpha \cong 0$). Dans l'expression (I-3) de la phase, le rapport $\frac{\Delta}{\lambda}$ étant en général plus grand ou bien plus grand que 1 , une modulation en $\Delta(x,y)$ peut produire des variations considérables de la phase.

Les matériaux de phase mieux connus sont :

- a) Emulsions photographiques d'Argent Blanchies (3,4) dont le principe consiste à substituer ^{par un sel transparent d'argent} les grains d'argent, d'indice plus élevé que celui de la gélatine, transformant ainsi une variation d'absorption en une variation d'indice, donc de phase; de plus il se produit toujours une variation d'épaisseur de la gélatine (4) qui se superpose à l'effet de modulation d'indice. Un inconvénient majeur des plaques blanchies est leur faible stabilité à la lumière, ce qui se traduit par une absorption qui augmente sensiblement. Une méthode de blanchiment a été décrite récemment (5) et son auteur affirme que la stabilité de la plaque ainsi obtenue est bien meilleure.
- b) Gélatine Dichromatée. On utilise le fait, connu depuis longtemps, que la gélatine des plaques photographiques auxquelles on a ajouté une petite quantité de dichromate, subit des réactions de "cross-linking" sous l'action de la lumière (6,7); une interprétation des réactions qui ont lieu a été donnée (8). Une bonne sensibilité pour le rouge a été obtenue grâce à l'utilisation du Bleu de Méthylène comme sensibilisateur (9).

c) Photorésines. Il s'agit de molécules qui, sous l'action de la lumière subissent une réaction qui les rendent soit plus solubles (photorésines positives) soit moins solubles par formation d'un polymère (photorésines négatives ou photopolymères). Dans les deux cas on profite de cette différence de solubilité pour produire une modulation de l'épaisseur e (modulation de surface). Dans le cas des photorésines négatives, la polymérisation entraîne des changements importants dans la structure moléculaire, ainsi que des variations importantes de la densité de masse dans la couche dues aux liaisons de " cross-linking" en plus d'un phénomène de diffusion moléculaire, le tout pouvant produire des variations importantes de l'indice n (modulation en volume); les deux effets, modulation en surface et en volume, peuvent se présenter simultanément.

Parmi les matériaux de phase "effaçables" c'est à dire dont la modification produite est réversible, on trouve :

d) Thermoplastiques. Il s'agit d'une combinaison de photoconducteur et d'un matériau thermosensible pour traduire les variations de lumière en variations d'intensité de champ électrique; cette variation se transforme en modulation de surface du thermoplastique, sous l'action de la température. La réponse aux fréquences spatiales est très limitée, mais sa sensibilité est comparable à celle des plaques photographiques (10).

e) Cristaux Electrooptiques. Certains cristaux ferroélectriques subissent un changement d'indice de réfraction par exposition à la lumière. Ceci se produit à cause du déplacement des porteurs de charge qui produisent un changement local du champ électrique, provoquant une modulation d'indice pour certains matériaux polarisés, par effet photoélectrique. Le LiNbO_3 est très utilisé avec une sensibilité de $10\text{-}100\text{mJ}/\text{cm}^2$ qui peut être améliorée par dopage (11,12). Un cristal de très haute sensibilité a été signalé récemment (13).

Dans ces matériaux, l'effacement peut se faire par la chaleur (quelques minutes à $200\text{-}300^\circ\text{C}$) ou par exposition à une lumière uniforme ($3\text{J}/\text{cm}^2$). A la température ambiante le temps de relaxation est d'environ 2 semaines.

Dans le TABLEAU I-1, on peut voir certaines caractéristiques des matériaux utilisés pour l'holographie (14).

Matériau	Sensibilité spectrale λ (nm)	exposition pour max. efficacité mj/cm^2	Frequences Spatiales (traits/mm)	Type de Réseau	Efficacité max. réseau sinusoïdal (%)	Developpement	Effaçable	Remarques. Applications
émuls. argent.	sensibilisateur	10^{-6}	(100)	plan/volume absorption	5	humide	NON	haute sensibilité panchromatique
" blanchies	400-700(1300)	$10^{-4} 10^{-1}$	500-10 000	plan/volume phase	20 à 50	bianchim!		holog. réflexion & couleur
gelatines dichromatées	350 520 (sens. 633)	2 - 30	1000 3000	plan/volume phase	30 90	humide	NON	haut S/N membranes diffuseurs
photorésines	441 458 488 488	10 100-300 8000 5	< 3000 500	phase plan blazé/reflect. phase plan	30 70 à 90 15	humide chaleur	NON	opt. précision réseaux stockage
photoplastiques (thermoplast.)	sensibilisé pan. 633 1150	$10^{-2}-10^{-1}$ ≈ 500	résonance $\sim 400-1000$ ~ 500	phase plan	6 à 15 ~ 1	chaleur	OUI	recyclable mémoires interf. holog.
photopolymères	UV, 458 sensibilisateur	1 2000 10-40	$\sim 200-1500$	phase volume	10 à 85	— (fixation lumière)	NON	interf. holog. mémoires éléments opt. épais
polym. photodégradables (PMMA, ...)	UV (sensibilis.)	1000 à 20000	< 2000	phase volume ($\mu\text{m} - \text{mm}$)	50 à 95	— (Fix. UV)	NON	mémoires éléments opt. épais
photochromes	act. 300-450 blanch. 550 700	200-5000	1000 10 000	volume absorption	1.2	—	OUI	dégradable mémoires
cristaux électro-optiques (LiNbO ₃)	(488)	1000 10^6	> 1000	volume phase	60	— (fix)	OUI	mémoires
matériaux magnéto-optiques	(chaleur) (694)	10 100 pulses μs ec	> 1000	polarisation	< 0.01	—	OUI	mémoires

TABLEAU I-1 : Matériaux d'enregistrement holographique (14)

2.0. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX PHOTOLENSIBLES.

L'application la plus générale d'un matériau photosensible est son utilisation pour l'enregistrement holographique. La réponse d'un matériau lors de l'enregistrement de franges d'interférence nous fournit tous les renseignements dont on a besoin pour le caractériser.

2.1. Enregistrement.

Les franges d'interférence projetées sur le film constituent le signal d'entrée au système d'enregistrement. L'enregistrement est la réponse du milieu photosensible, et ceci se traduit par un changement proportionnel au signal d'entrée, d'une propriété physique intéressante de la couche (solubilité, indice de réfraction, coefficient d'absorption). Ces modifications doivent être susceptibles d'agir sur l'onde de restitution.

Le signal d'entrée le plus simple est constitué par un système de franges dont la répartition spatiale de l'énergie est sinusoïdale; le réseau ainsi enregistré peut être ensuite contrôlé au moyen de son spectre de diffraction.

2.2. Propriétés des Hogrammes.

Les hogrammes de phase et d'amplitude peuvent être classés en 2 sous-classes: hogramme mince ou hogramme épais. Dans l'hogramme épais l'information est enregistrée en volume. Dans l'hogramme mince on peut considérer qu'elle est enregistrée sur un plan. La limite entre les deux reste floue et elle est définie par le rapport entre l'épaisseur et la longueur d'onde.

Le TABLEAU I-2 présente les caractéristiques principales de ces 4 groupes de films (15,16).

TYPE DE RESEAU		CARACTERISTIQUE	Efficacité Maxi.	BRUIT D'INTERMODULATION
AMPLITUDE	mince	Transmittance à modulation sinusoïdale	$\eta = 6.25\%$	Dû à la non-linéarité matérielle.
	épais	Modulation sinusoïdale du coef. d'absorption: $\alpha = \alpha_0(1 - \cos 2\pi x/d)$	$\eta = 3.7\%$ (transmission angle de Bragg)	Peut être minimisé
PHASE	mince	Modulation sinusoïdale de la phase	$\eta = 33.9\%$	Dû aux non-linéarités matérielle et intrinsèque.
	épais	Modulation d'indice sinusoïdale $n = n_0 + n_1 \cdot \cos 2\pi x/d$ par <u>changement</u> moléculaire par diffusion moléculaire	$\eta = 100\%$ à l'angle de Bragg	Atténuation par diminution de la réponse aux basses fréquences spatiales. (voir chapitre V)

TABLEAU I-2

L'étude rigoureuse du comportement des films minces et épais de phase et d'amplitude a été entreprise par KOGELNIK dans un article paru en 1969 (16).

3.0. LINEARITE DE LA REPONSE POUR UN MATERIAU PHOTOSENSIBLE

On caractérise souvent un matériau photosensible par son aptitude à la restitution d'un hologramme. Un matériau idéal doit permettre d'établir une relation linéaire entre le front d'onde restitué et le front d'onde objet. Soient S une onde objet et R une onde de référence; l'éclairement dans le plan d'enregistrement s'écrit alors:

$$I(x,y) = (R + S) \cdot (R + S)^*$$

et la transmittance complexe qui en résulte sur le film peut s'écrire sous la forme :

$$\tau(x,y) = \tau_0 + B \cdot [t \cdot I(x,y)] \quad (\text{I-5})$$

où B et τ_0 sont des paramètres complexes caractéristiques de la couche photosensible et t le temps d'exposition.

Si l'on éclaire le hologramme par une onde R' l'onde restituée dans l'ordre 1 (image directe) s'écrit :

$$A = R' [B \cdot t \cdot S R^*] \quad (\text{I-6})$$

et en supposant que

$$R' R = \text{cte} \quad (\text{I-7})$$

un matériau holographique sera idéal s'il permet la restitution d'une onde A proportionnelle au signal S; c'est à dire que dans l'expression (I-6) il faut que :

$$R' \cdot R^* \cdot t \cdot B = \text{cte}$$

et compte tenu de l'expression (I-7) il faut alors que :

$$\boxed{B = \text{cte}}$$

3.1. Matériau Linéaire : Efficacité . (17)

Lors de l'enregistrement d'un hologramme on enregistre sur la couche photosensible les interférences de l'onde objet S et de la référence R. Le contraste de ces franges est donné par:

$$V = \frac{I_{\text{MAX}} - I_{\text{MIN}}}{I_{\text{MAX}} + I_{\text{MIN}}} = \frac{2 |R| \cdot |S|}{|R|^2 + |S|^2} \quad (\text{I-8})$$

Si l'on désigne par $\langle L \rangle$ et $\langle I \rangle$ respectivement les valeurs moyennes de la luminaçion et de l'éclairement mesurées sur une dimension grande par rapport au pas des franges, on peut alors écrire :

$$\langle L \rangle = t \langle I \rangle = t \cdot (|S|^2 + |R|^2)$$

et à partir de (I-8) :

$$\langle L \rangle \cdot V = 2 \cdot |R| \cdot |S| \cdot t$$

Si l'onde de restitution est proportionnelle à l'onde de référence, soit $R' = CR$ on a alors :

$$R' R^* = C \cdot |R|^2$$

et (I-6) devient :

$$|A| = |B| \cdot |C| \cdot |R|^2 \cdot t \cdot |S| = |B| \cdot |C| \cdot |R| \cdot \frac{V \langle L \rangle}{2}$$

d'où l'expression de l'efficacité

$$\eta_0 = \frac{|A|^2}{|R'|^2} = \left(|B| \cdot \frac{\langle L \rangle \cdot V}{2} \right)^2 \quad (\text{I-9})$$

cette expression de l'efficacité est caractéristique d'un matériau linéaire .

3.2. Matériau non Linéaire.

Nous nous intéressons aux couches telles que l'énergie absorbée soit négligeable par rapport à l'énergie incidente. Si l'on désigne par β la variable de la couche photosensible qui est modulée par l'action de la lumière (épaisseur optique, absorption), on peut réécrire l'éq. (I-5):

$$\left. \begin{array}{l} \tau = f(\beta) \\ \beta = g(L) \end{array} \right\} \quad (\text{I-10})$$

avec

Les fonctions f et g recèlent les deux types de non linéarité décrites par URBACH et MEIER : (15)

a) Non linéarité Intrinsèque due à la non linéarité de la fonction f qui relie la variable β et la transmittance τ . Ceci est lié à la nature même de la variable d'enregistrement β .

b) Non linéarité Matérielle due à la non linéarité de la relation entre l'énergie d'enregistrement L (signal d'entrée) et la variable d'enregistrement β . Cette non linéarité est directement liée aux caractéristiques du matériau.

3.2.1. Non linéarité Intrinsèque.

Soit un matériau mince dont la variable d'enregistrement β soit le chemin optique: il s'agit d'un matériau de phase. Dans les conditions de linéarité matérielle on peut écrire :

$$\varnothing = K_1 + K_2 \cdot L \quad (\text{I-11})$$

où \varnothing représente le déphasage à la traversée du milieu, K_1 et K_2 deux constantes réelles .

La transmittance complexe s'écrit :

$$\tau_{(x,y)} = f(\varnothing) = e^{i\varnothing} = e^{i(K_1 + K_2 \cdot L)}$$

expression qui met en évidence la non linéarité intrinsèque.

Si l'on peut écrire que $\frac{(K_2 \cdot L)^2}{1} \ll 1$, on peut alors admettre

pour l'expression ci-dessus, un développement limité au 1er ordre :

$$\zeta_{(x,y)} \approx e^{i.K_1} + (i.K_2.e^{i.K_1}).L \quad (\text{I-12})$$

dans lequel cas, on se ramène aux conditions de linéarité intrinsèque (voir éq. I-5) avec $B = i.K_2.e^{i.K_1}$

et $\zeta_0 = e^{i.K_1}$, si K_1 et K_2 sont constantes.

3.2.2. Non linéarité Matérielle.

En ce qui concerne les matériaux de phase dont on dispose actuellement, on trouve des résines dont la courbe de Réponse présente une linéarité matérielle effective au moins dans un certain domaine pour lequel on peut considérer comme valable l'éq. (I-11). C'est le cas en particulier de la résine positive SHIPLEY AZ-1350 (18,19) ou de la résine négative récemment décrite par FRIESEM et al (20) qui présente une relation quasi linéaire entre la modulation d'indice et l'exposition.

Nombre de résines fournissent des modulations d'épaisseur qui varie linéairement avec le logarithme de l'exposition (21,22) (voir KMR 747 au chapitre III). L'éq. (I- 10) devient alors de la forme :

$$\phi = \phi_0 + K \log L$$

3.3. Bruit d'Intermodulation.

La non linéarité dégrade la qualité de l'image à restituer. Cet effet est appelé " Bruit d'Intermodulation" (bien qu'il ne présente aucun caractère aléatoire) et on le minimise en se plaçant dans les conditions de linéarité matérielle. On peut alors calculer un "rapport-Signal-Sur-Bruit d'Intermodulation" (RSB_{iM}) en présence de non linéarité intrinsèque seulement.

Si on admet la validité de l'éq. (I-11), c'est à dire qu'on suppose l'existence de linéarité matérielle :

$$\phi = K_1 + K_2 \cdot L \quad (\text{I-11})$$

et l'éq. (I-10) aura alors la forme:

$$\zeta(x, y) = e^{i \cdot \phi} = e^{i \cdot (K_1 + K_2 \cdot L)}$$

Si on ne peut pas se placer dans des conditions de linéarité intrinsèques, mais on peut admettre :

$$\frac{(L K_2)^3}{3!} \ll 1$$

on peut alors écrire $\zeta(x, y)$ sous forme d'un développement limité

$$\zeta(x, y) \cong e^{i \cdot K_1} + (i \cdot K_2 \cdot e^{i \cdot K_1}) \cdot L - \frac{K_2^2 \cdot e^{i \cdot K_1}}{2} \cdot L^2 \quad (I-12)$$

l'éclairement $I(x, y)$ sur le film étant alors de la forme :

$$I(x, y) = (S + R) \cdot (S^* + R^*)$$

$$I(x, y)^2 = (|S|^2 + |R|^2)^2 + 2|R|^2 \cdot |S|^2 + RRS^{**} + SSR^{**} + 2(|S|^2 + |R|^2) \cdot (RS^* + SR^*)$$

et l'onde restituée dans l'ordre 1 par une onde de restitution R' , sachant que

$(|S|^2 + |R|^2) \cdot t = \langle L \rangle$, peut s'écrire :

$$A_1 = \left[t \cdot i \cdot K_2 \cdot e^{iK_1} - \langle L \rangle \cdot K_2^2 \cdot e^{iK_1 \cdot t} \right] \cdot S \cdot R^* R^* \quad (I-13)$$

dont le 2ème terme constitue la distortion du signal, d'où l'on peut écrire :

$$R S B_{iM} = \left| \frac{i \cdot K_2 \cdot e^{iK_1 \cdot t}}{-\langle L \rangle \cdot K_2^2 \cdot e^{iK_1 \cdot t}} \right|^2 = \frac{1}{\langle L \rangle^2 \cdot K_2^2} \quad (I-14)$$

à condition que les différents ordres soient suffisamment séparés.

3.3.1. Efficacité dans le 1er ordre η_1

A partir de (I-13) on calculera l'efficacité

$$\eta_1 = \left| \frac{A_1}{R} \right|^2$$

$$\eta_1 = K_2^2 \cdot t^2 \cdot |S|^2 \cdot |R|^2 \cdot (1 + \langle L \rangle^2 \cdot K_2^2)$$

et si l'on substitue l'éq.(I-14) on trouve :

$$\eta_1 = |R|^2 |S|^2 t^2 K_2^2 \left[1 + \frac{1}{RSB_{iM}} \right] \quad (I-15)$$

Si on veut comparer η_1 avec l'efficacité pour un matériau linéaire η_0 (I-9) :

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{4K_2^2 \cdot t^2 \cdot |S|^2 \cdot |R|^2 \cdot (1 + 1/RSB_{iM})}{|B|^2 \cdot \langle L \rangle^2 \cdot v^2}$$

d'où

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = 1 + \langle L \rangle^2$$

et enfin
$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = 1 + \frac{1}{RSB_{iM}} \quad (I-16)$$

Puisque dans l'expression de η_1 intervient un développement limité au 2ème terme, l'expression (I-16) reste valable pour

$$\frac{(L K_2)^3}{3!} \ll 1$$

Si $|R| \approx |S|$ alors cette condition peut s'écrire:

$$RSB_{iM} \gg 0.08$$

3.3.2. Bruit d'Intermodulation et Réponse aux fréquences spatiales

Dans l'éq. (I-11), le coefficient K_2 jusqu'alors supposé constant est en fait une fonction de la fréquence spatiale f enregistrée:

$$\varnothing = K_1 + K_2 (f) \cdot L \quad (I-17)$$

et l'expression (I-12) devient alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(x, y) = e^{iK_1} \left\{ 1 + i \left[K_{20} \langle L \rangle + K_{21} (SR^* + SR) t \right] - \frac{K_{20}^2 \langle L \rangle}{2} t + \frac{K_{21}^2}{2} t^2 (SSRR^* + \right. \\ \left. + SSRR + 2|S|^2 |R|^2) + t K_{20} K_{21} \langle L \rangle (SR^* + RS^*) \right\} \end{aligned}$$

avec K_{20} et K_{21} étant les valeurs de K_2 pour les ordres zero et un respectivement.

L'expression (I-13) devient alors:

$$A_1 = \left[i t \cdot K_{21} \cdot R^* - t \cdot K_{20} \cdot K_{21} \cdot \langle L \rangle \cdot R^* \right] \cdot S \cdot R' \cdot e^{i \cdot K_1}$$

d'où le RSB_{iM} de l'expression (I-14) peut s'écrire :

$$RSB_{iM} = \frac{1}{\langle L \rangle^2 \cdot K_{20}^2} \quad (I-18)$$

Cette expression montre clairement qu'en diminuant la réponse aux basses fréquences spatiales, on augmente la qualité du signal (onde A_1).

On verra au chapitre V , comment dans certaines photorésines négatives, cette réponse aux basses fréquences spatiales peut être contrôlée par une technique qui met à profit l'existence d'une importante diffusion moléculaire au sein du film.

4.0. RESINES PHOTOSENSIBLES .

4.1. Comparaison des Performances.

On trouve actuellement sur le marché un grand nombre de résines photosensibles de propriétés variables. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques sont:

- une plus grande luminosité due à un enregistrement par modulation de phase et non par absorption.
- un "grain" réduit au niveau moléculaire d'où une meilleure résolution et un bruit moindre.

Leur inconvénient majeur est une faible sensibilité, limitée à un domaine spectral étroit; la plus sensible des photorésines est beaucoup moins sensible que la moins sensible des émulsions argentiques connues.

4.2. Résines Positives et Négatives.

On classe les résines en négatives ou en positives selon que la partie exposée à la lumière demeure ou non. (voir Tableau 1-3)

4.2.1. - Photorésines Positives: Photosolubilisation.

Le schéma de la Fig.I-1 est caractéristique du comportement d'une résine positive. Il ne s'agit pas ici d'une réaction de polymérisation; l'action de la lumière produit un changement de la structure moléculaire, qui la rend soluble en milieu fortement alcalin. Après action du solvant (développement) le résultat est, comme pour les résines négatives, une transformation de la distribution spatiale d'énergie lumineuse en modulation d'épaisseur de la couche de résine

4.2.2. Photorésines Négatives: Photopolymérisation

et/ ou Photoréticulation.

Les résines KPR (Kodak), à base de cinnamate de polyvinyle, sont parmi les plus anciennes et les mieux connues des résines négatives. Le schéma de la Fig. I-2 décrit le phénomène de photopolymérisation [réticulation] bien connu dans le cas de ce produit. Cette polymérisation qui se produit sous l'effet de la lumière, introduit des modifications physiques et chimiques; on observe en particulier une diminution de la solubilité de la partie la plus exposée à la lumière. On obtient ainsi, sous forme d'une modulation d'épaisseur, l'enregistrement d'une distribution d'énergie lumineuse.

On a récemment décrit une résine négative dans laquelle les liaisons de "cross-linking" créent une augmentation locale de la densité de matière lors de la polymérisation. On peut alors obtenir jusqu'à 0.3% de variation d'indice (20). D'autres auteurs proposent de réaliser cette variation d'indice par diffusion moléculaire (23,24).

FIGURE I-1

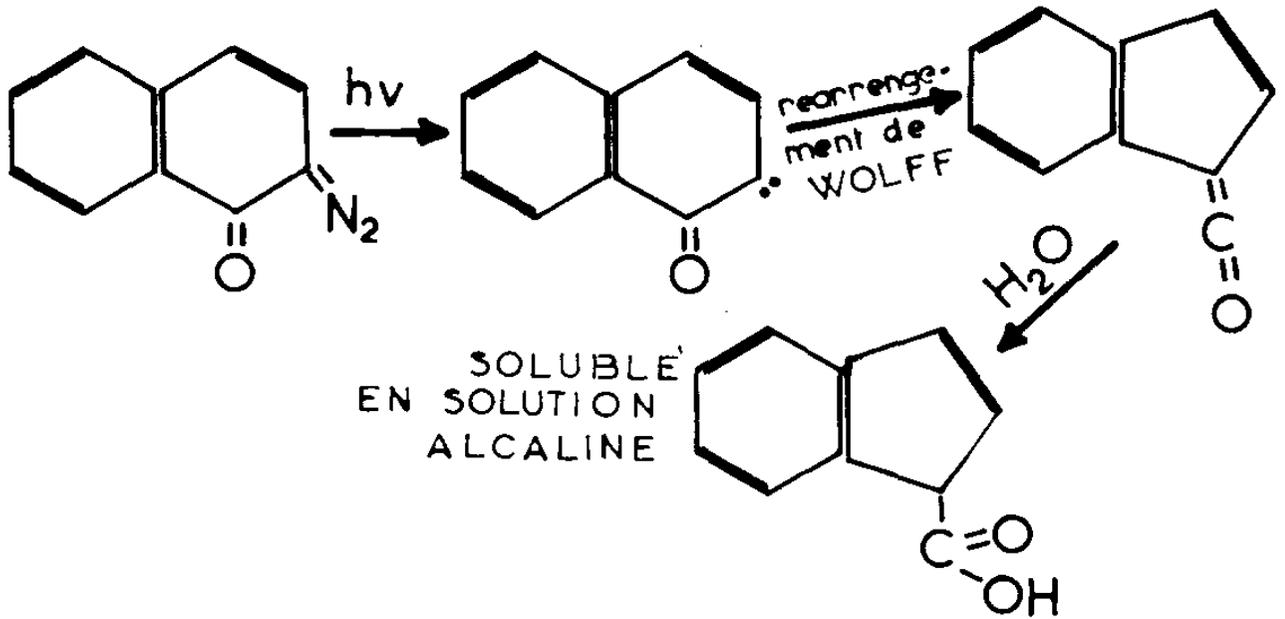


FIGURE I-2

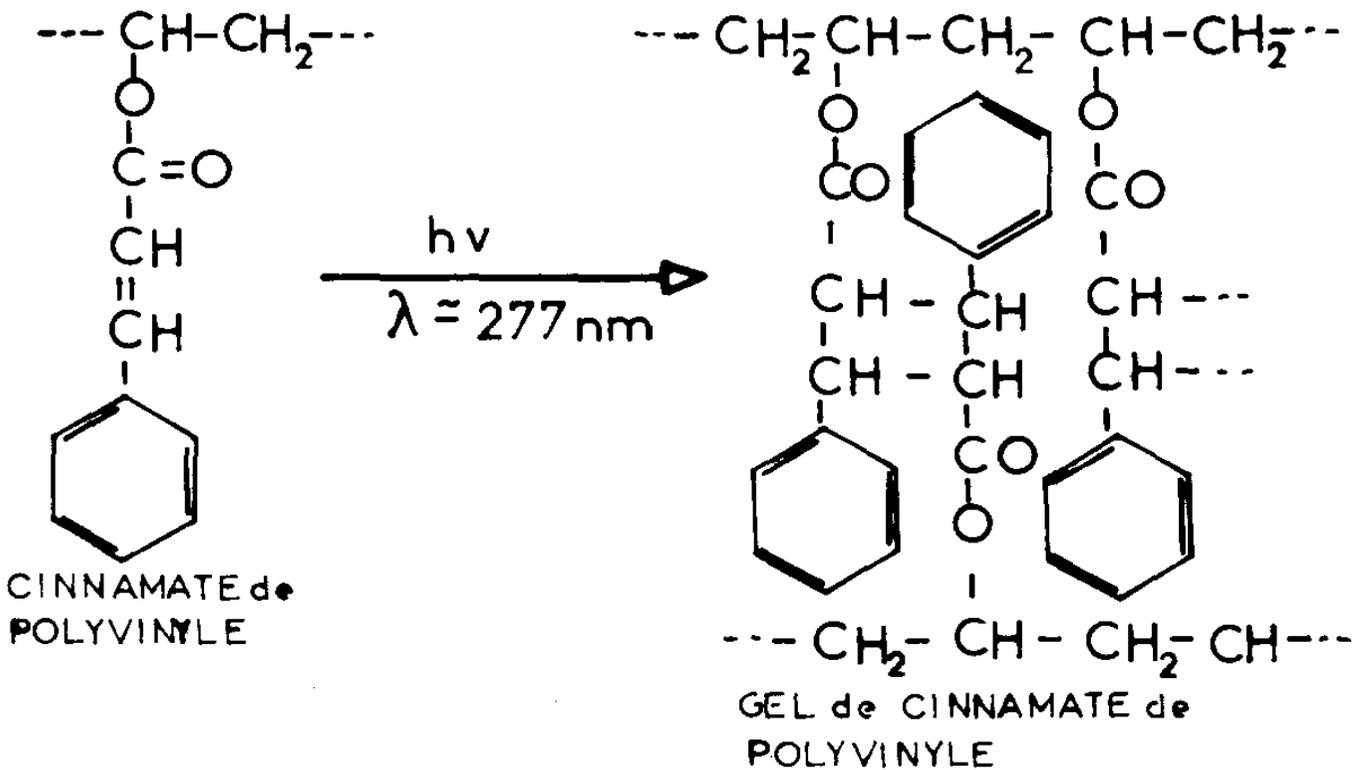


TABLEAU I-3

Resines Positives et Negatives

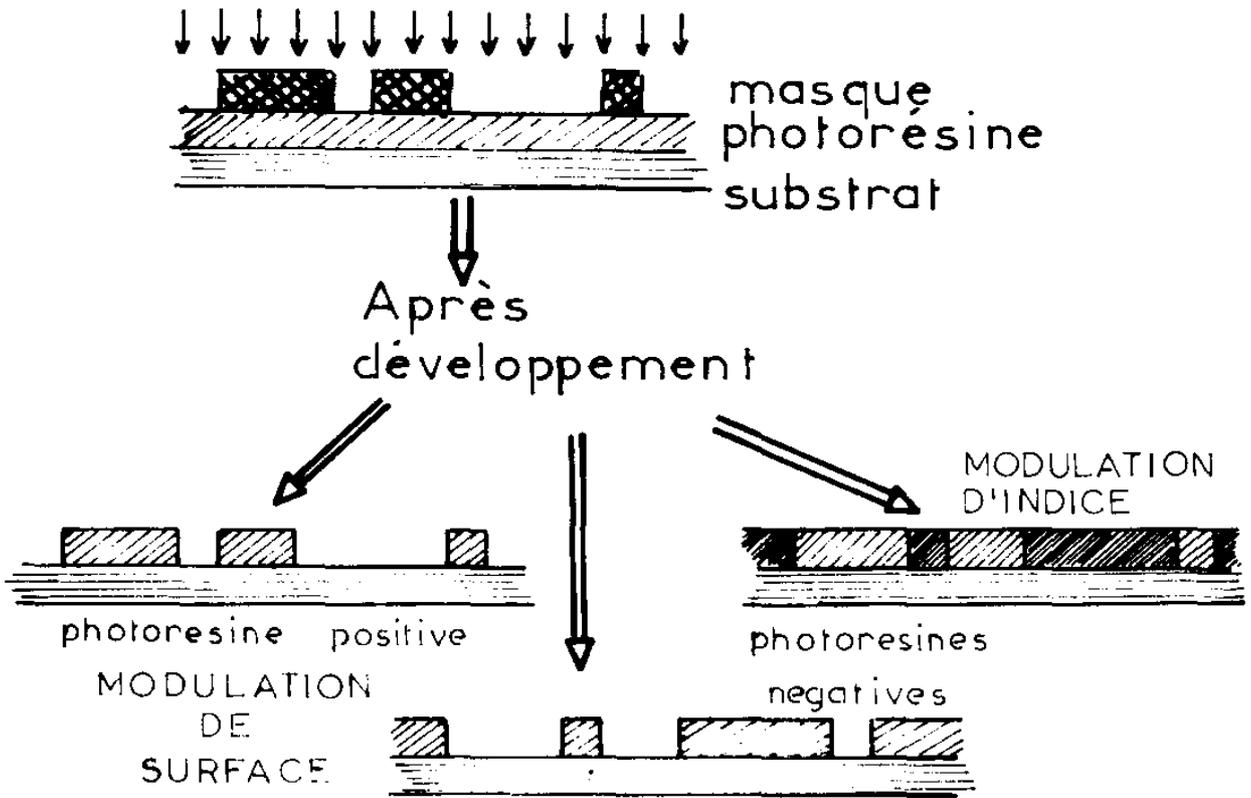


Tableau Comparatif

	Négative	Positive
Action de la lumière	PHOTOPOLYMERISATION	PHOTO-SOLUBILISATION
Nature du développeur	MELANGE DE SOLVANTS ORGANIQUES	SOLUTION ALCALINE DANS L'EAU
Action du développeur	ENLEVE LA PARTIE NON EXPOSEE	ENLEVE LA PARTIE EXPOSEE

En 1959 MINSK et al publient les résultats sur l'étude de cinnamate de polyvinyle: sa sensibilité, la grande différence de solubilité avant et après exposition (26). La structure électronique du monomère de base (27) et sa sensibilité spectrale (28,29) font l'objet de publications.

En 1971 AGNIHOTRI décrit la préparation d'une résine de cinnamate de polyvinyle, et l'influence de différents facteurs sur la qualité de l'image obtenue (30).

Photopolymérisation et Sensibilité Spectrale.

La polymérisation du cinnamate de polyvinyle est un bon exemple: sous l'action de la lumière une réaction de "cross-linking" se produit selon le schéma de la Fig.I-2 ; le polymère qui était soluble dans les solvants aromatiques ne l'est plus après réticulation. C'est le principe de son utilisation. Cette réaction se produit avec un maximum de sensibilité à 277mm (proche U.V.); pour que ce système devienne sensible à des photons moins énergétiques, il faut faire appel à des photosensibilisateurs. Les plus connus d'entre eux (Benzophénone, p-Nitroaniline, Bleu de Méthylène, Crystal Violet, etc.) sont des produits, chimiquement attachés ou non à la molécule de cinnamate, et dont le rôle est de réagir à une longueur d'onde plus grande. Il intervient soit par un transfert d'énergie (généralement "transfert Triplet-Triplet") vers le cinnamate, soit par formation de radicaux libres; chaque fois le résultat est le déclenchement de la polymérisation (réticulation). L'effet est de rendre le système polymérisable (ici, le cinnamate), sensible à la longueur d'onde voulue. Ce sujet sera détaillé au chapitre VI.

Autres Composants. A part les composants proprements photosensibles et polymérisables de la résine, il en existe d'autres dont le rôle est d'améliorer l'adhérence au substrat, d'augmenter la rigidité de la couche avant l'exposition et de contrôler la viscosité de la solution pour la réalisation de la couche.

Qualité de l'Image et Distribution de Poids Moléculaire .

La distribution des poids moléculaires dans la résine est une variable importante, tant en ce qui concerne la réactivité du produit que la qualité de l'image obtenue. Le sujet a été étudié (31) et en particulier par L.H. TORRES CRUZ (32).

4.3. Caractéristiques de Quelques Résines Photosensibles.

Dans le **T**ableau I-4 on trouvera quelques caractéristiques de Résines Commerciales

4.4. Sensibilité Spectrale de Quelques Résines Commerciales .

La sensibilité spectrale des résines commerciales les plus répandues s'étend du proche U.V. au bleu profond (voir Figs. I-3, 4 et 5). Les caractéristiques données par les fabricants ont été établies pour des conditions de travail différentes des nôtres. Pour nos conditions de travail, nous avons pu constater que la résine KMR747 était insensible aux longueurs d'onde supérieures à 475 nm.

Au chapitre VI nous montrerons comment il est possible de modifier leurs sensibilités spectrales.

4.5.- Mécanisme de Stockage de l'Information.

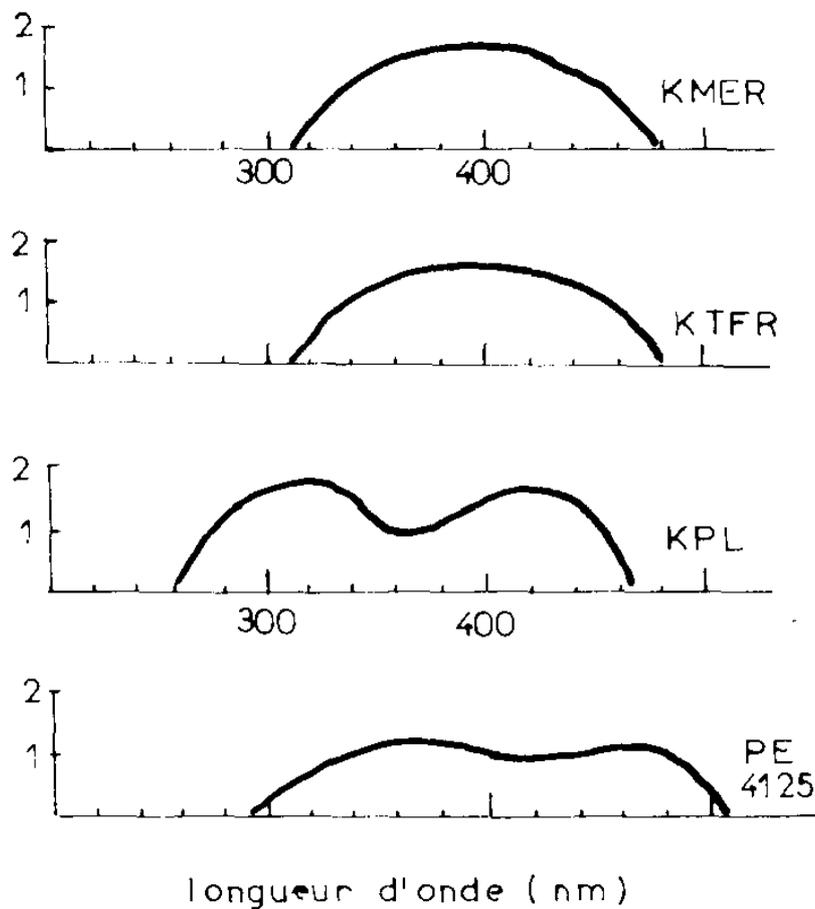
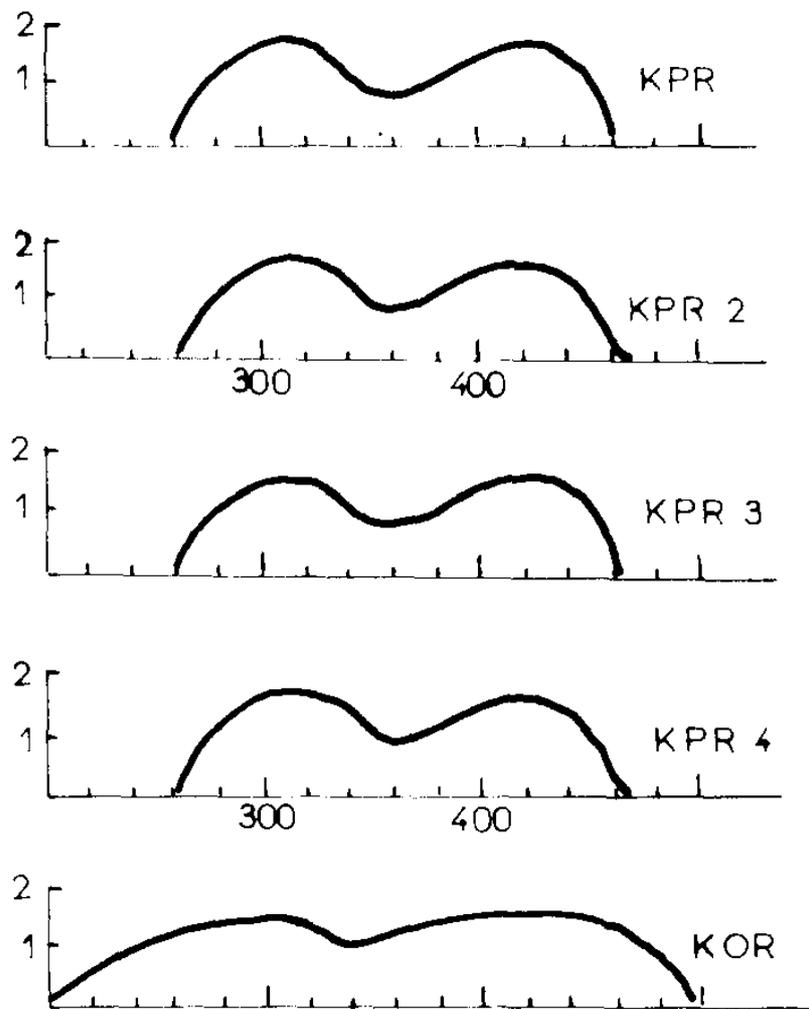
A l'heure actuelle on dispose de résines très résolventes et de photopolymères dits autodéveloppants, qui ne nécessitent guère de traitement chimique après exposition ce qui permet d'obtenir un enregistrement en temps réel ou presque. Quelque soit la méthode de développement employée, le stockage de l'information peut se faire de deux façons:

a) MODULATION de l'EPAISSEUR DU FILM ou MODULATION de SURFACE.

Ainsi qu'on l'a vu précédemment, à la suite de l'action de la lumière, le film subit des modifications de solubilité qui se traduisent après développement par des variations d'épaisseur.

Résine positive + négative -	Viscosité 25°C (cp.)	% solides	Densité relat.	Tension sup.	Indice	Energie reac.	Ref.
KAR 3 +	10 à 14	25.5 27.5	1.063	32 dyn/cm	1.4585	0.9mj (405nm)	33
AZ 1350 +	4.3	17.5	1	—	1.618	—	35
AZ 1375 +	94	38	1.07	—	1.618	—	35
KPR 1 -	11.7 13.1	6.6 7.6	1.010	—	1.610	—	32
KPR 2 -	27.5 32.5	8.4 9.2	1.090	—	1.611	—	32
KPR 3 -	34 38.5	9.1 9.9	1.070	—	—	—	32
KPR 4 -	450 530	20.3 22.3	1.032	—	—	—	32
KOR -	46 54	9.2 9.8	1.040	—	1.616	—	32
KTFR -	485 555	27.2 28.8	0.897	28	1.541	—	32 33
KMER -	293 383	25.4 28	0.901	—	1.554	—	32
Micro- résist 747 -	85 115	11.2 13.8	0.880	—	—	—	34

TABLEAU I-4 : Caractéristiques de quelques résines du commerce.



LOG. SENSIBILITE RELATIVE

longueur d'onde (nm)

SENSIBILITE SPECTRALE
RESINES KODAK⁽³²⁾

FIG. I-3

SENSIBILITE SPECTRALE

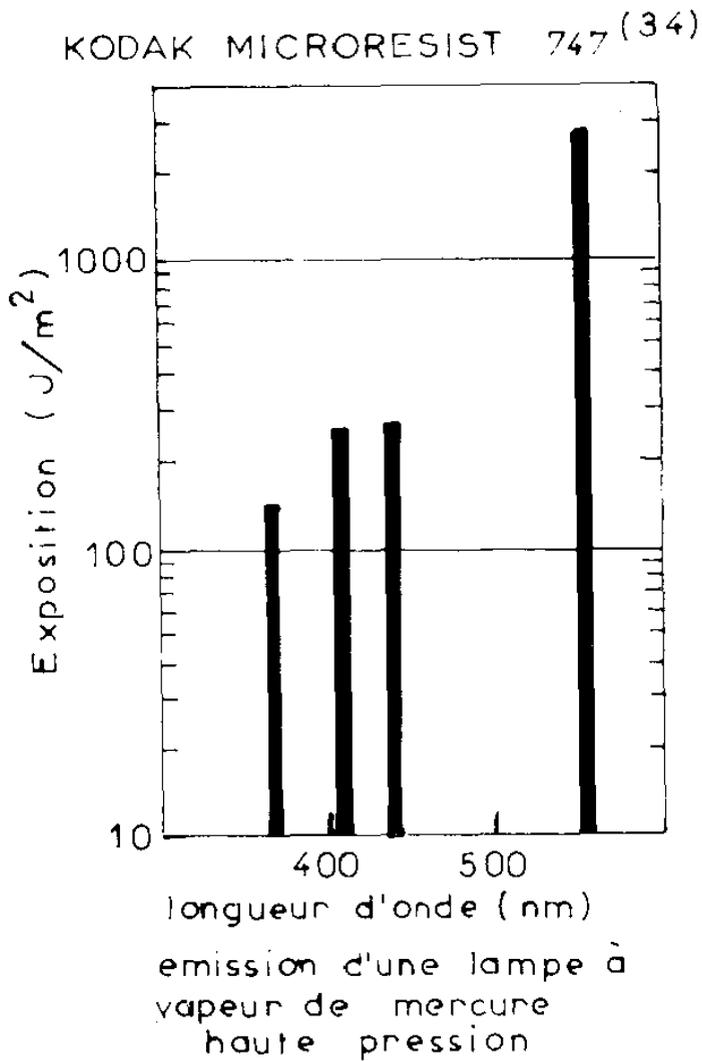
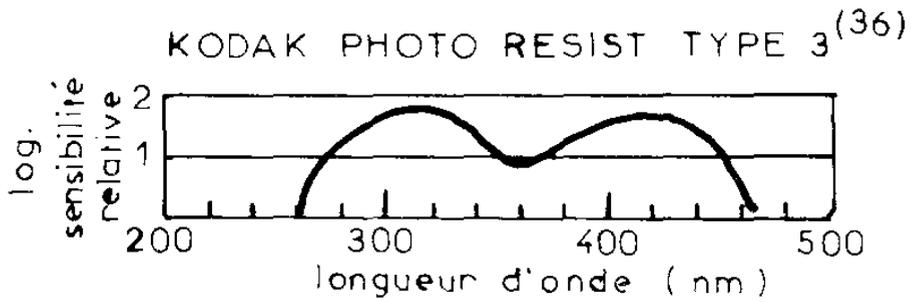
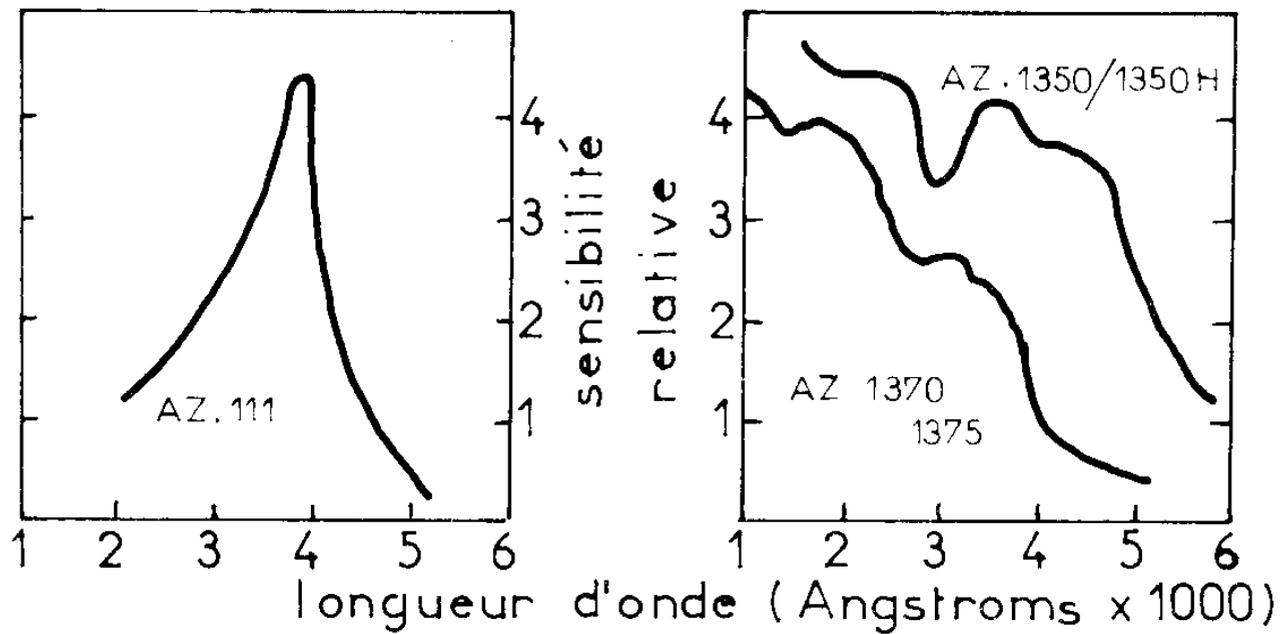


FIG. I-4



SENSIBILITE SPECTRALE⁽³⁵⁾

FIG. I-5

La distribution spatiale à 2 dimensions de l'énergie lumineuse est enregistrée sous forme d'une modulation d'épaisseur.

b) MODULATION de l'INDICE de REFRACTION ou MODULATION en VOLUME.

Il s'agit dans ce cas de la modulation de l'indice $n(x,y,z)$, l'épaisseur restant à peu près constante. Cette variation d'indice peut être obtenue par deux mécanismes fondamentalement différents: soit par changement de densité de masse et/ou de polarisabilité du matériau (20), soit par un phénomène lié à la diffusion du "monomère" dans le film, à la suite d'un gradient de concentration de ce produit par l'action de la lumière(23). Quelque soit le mécanisme fondamental qui a lieu, on obtient, contrairement au cas précédent un enregistrement en volume (à trois dimensions) sous forme d'une modulation d'indice.

De même qu'il n'existe pas à proprement parler de milieu de phase ou d'amplitude pur, les deux méthodes de stockage coexistent généralement à des degrés différents: on a souvent modulation et d'indice et d'épaisseur. Le mode de stockage dépend en fait de la fréquence spatiale du signal d'entrée, de l'épaisseur et de la composition chimique et de l'état physique de la couche(25). Le TABLEAU I-2 décrit les avantages du stockage en volume par rapport à celui en surface. On verra au chapitre V comment la diffusion moléculaire peut augmenter la réponse aux grandes fréquences spatiales et de cette façon on peut améliorer la linéarité du film (§ I-3.3.2.).

4.6.- Applications.

Les matériaux de phase en général et les photorésines en particulier trouvent d'intéressantes applications: réalisation de hologrammes, de kinoforms et autres composantes optiques, notamment lames correctrices d'aberrations et réseaux holographiques. Ils trouvent une application particulièrement intéressante en optique intégrée. Actuellement la réalisation de lentilles de Fresnel et de kinoforms sur résines ne pose aucun problème fondamental. Elles ont déjà pu être réalisées sur plaques photographiques blanchies (37,38). On a déjà envisagé la réalisation de profils de

phase (39) de réseaux holographiques blazés (40, 41, 42). Ces filtres de phase ont trouvé de nombreuses applications dans le traitement des images (43).

La réalisation et l'utilisation optimale des réseaux holographiques a fait l'objet de nombreux articles où sont en particulier étudiés les problèmes liés à la non linéarité (15) et à la non-uniformité de la modulation dans le cas d'enregistrement en volume (44). Des systèmes de stabilisation des franges d'interférence ont été mis au point, qui permettent une augmentation des temps de pose (45).

Les études débutent quant à leurs applications à l'optique intégrée. La réalisation de réseaux de couplage (46,47,48) ne pose plus de problème théorique; des microlentilles de couplage et des éléments similaires ont été construits (49,50). D'intéressantes méthodes ont été proposées en vue de la génération de profils (guides d'onde, réseaux de couplage) par synthèse de Fourier (51).

CHAPITRE II

PHOTORESINES: PROPRIETES PHYSIQUES ET PREPARATION DES COUCHES

Nous décrirons dans ce chapitre les méthodes permettant d'obtenir de façon reproductible, des couches de résine d'épaisseur uniforme sur un substrat. Il s'agira dans notre cas de plaques de verre de bonne planéité (λ ou $\lambda/2$). Nous verrons comment déterminer les principales caractéristiques de ces couches: épaisseur, coefficient d'absorption et indice de réfraction.

1.0 - REALISATION DES COUCHES.

Une phase critique de la préparation d'une couche de résine est l'obtention d'un substrat de grande propreté. Celle-ci est nécessaire à la bonne adhérence de la couche. Elle contribue de plus à diminuer la diffusion de la lumière au niveau de l'interface film/substrat.

1.1. Préparation du substrat.

Le substrat est une lame de verre 6 x 9 cm de 3 mm d'épaisseur et plane à λ ou $\lambda/2$. Sur ces plaques, on devra le cas échéant éliminer les traces d'anciennes couches de résine. Un simple trempage à l'eau savonneuse ramollit suffisamment la couche pour que l'on puisse l'enlever mécaniquement. L'opération est complétée par un nettoyage à l'aide de solvants.

Un dégraissage à l'alcool méthylique est recommandé juste avant le couchage.

On trouve dans la bibliographie des informations complémentaires concernant la préparation de substrats de toutes natures (52,53).

1.2. Couchage.

Toute utilisation des photorésines nécessite de savoir réaliser de façon reproductible des couches uniformes. Les méthodes peuvent être classées en quatre types :

- Méthodes par trempage
- Méthodes par pulvérisation ("Spray")
- Méthodes par centrifugation (dite de la "Tournette")
- Méthodes par dépôt (Machines à Rouleau)

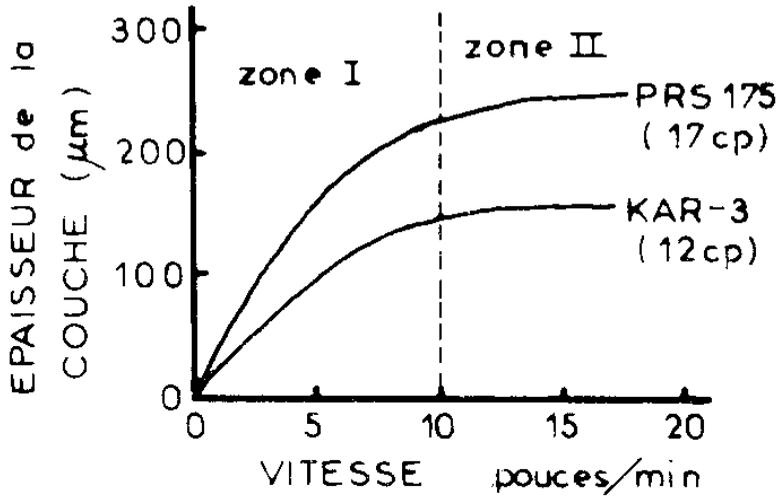
Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend

- de la viscosité de la résine.
- des caractéristiques et des dimensions du substrat,
- des tolérances sur la qualité de la couche.

Dans les méthodes par trempage, le substrat est immergé dans la résine. Il en est ensuite tiré vers le haut, en position verticale et à vitesse constante. L'épaisseur de la couche humide obtenue dépend de la viscosité de la résine et de la vitesse de la plaque (fig. II-1). L'uniformité de la couche obtenue est médiocre; de plus, les deux surfaces sont recouvertes, ce qui dans certains cas est gênant. Cette méthode nécessite de plus de grandes quantités de résine.

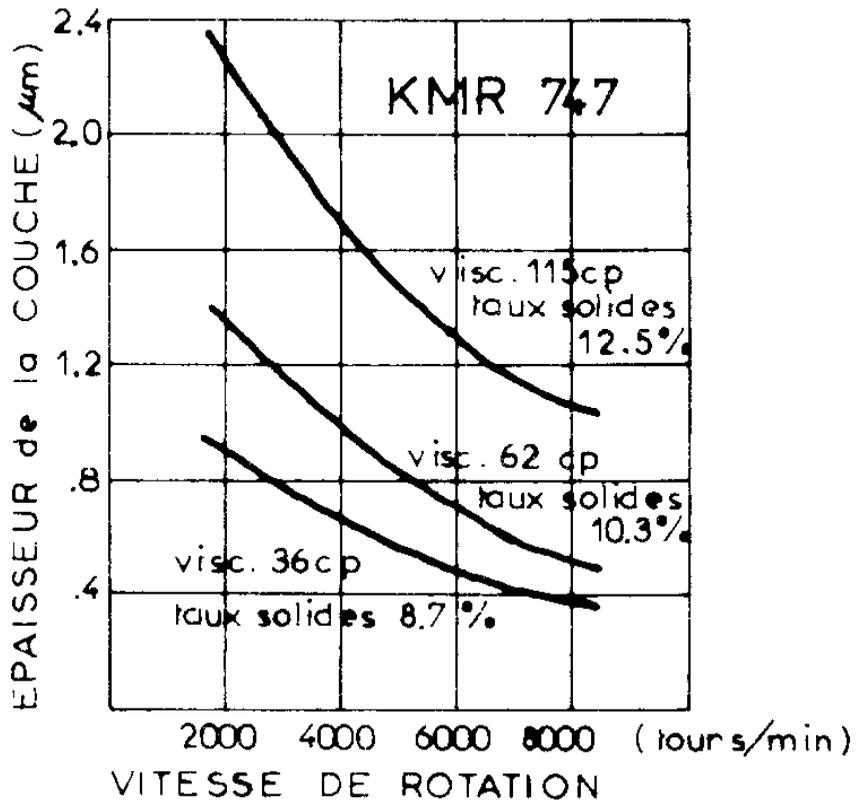
La pulvérisation est une méthode industrielle dont la technologie est assez complexe. Elle est adaptée aux grandes surfaces, même très rugueuses. Elle ne cherche pas à obtenir des couches de bonne uniformité.

Dans les méthodes par centrifugation, après avoir déposé sur le substrat une certaine quantité de résine, on le fait tourner dans son plan à grande vitesse (2000 à 8000 tours par minute). L'épaisseur de la couche obtenue est fonction de la viscosité de la résine et de la vitesse de rotation (voir figure II:2 et II:3). Cette méthode est la plus employée pour l'obtention de couches



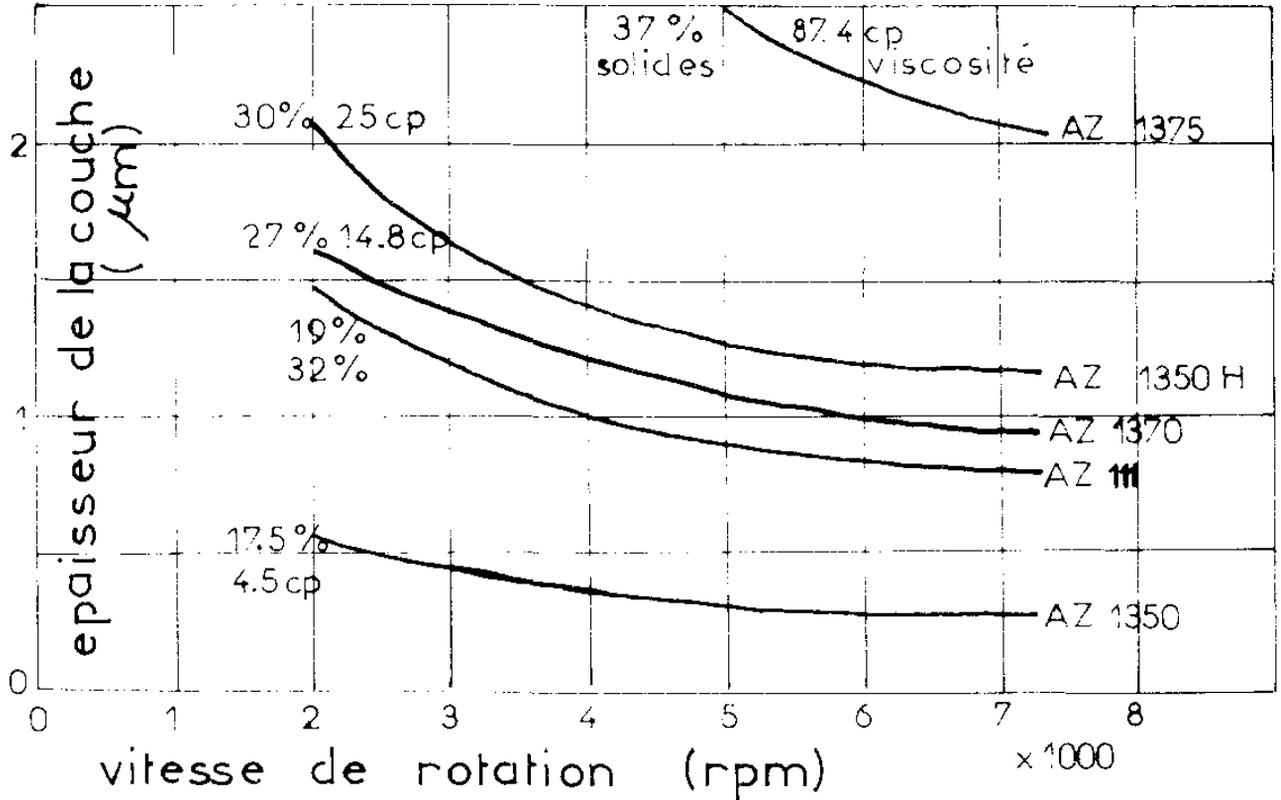
METHODE de TREMPAGE (52)

FIG. II-1



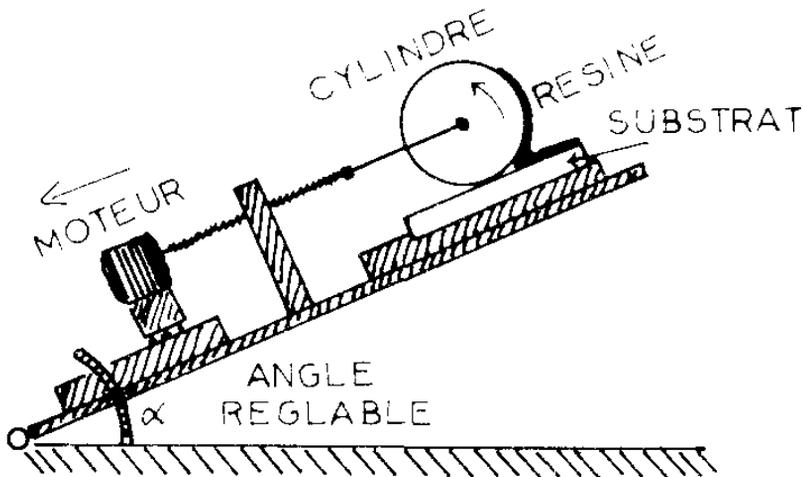
METHODE par CENTRIFUGATION (34)

FIG.-II-2



METHODE par CENTRIFUGATION (35)

FIG. II-3

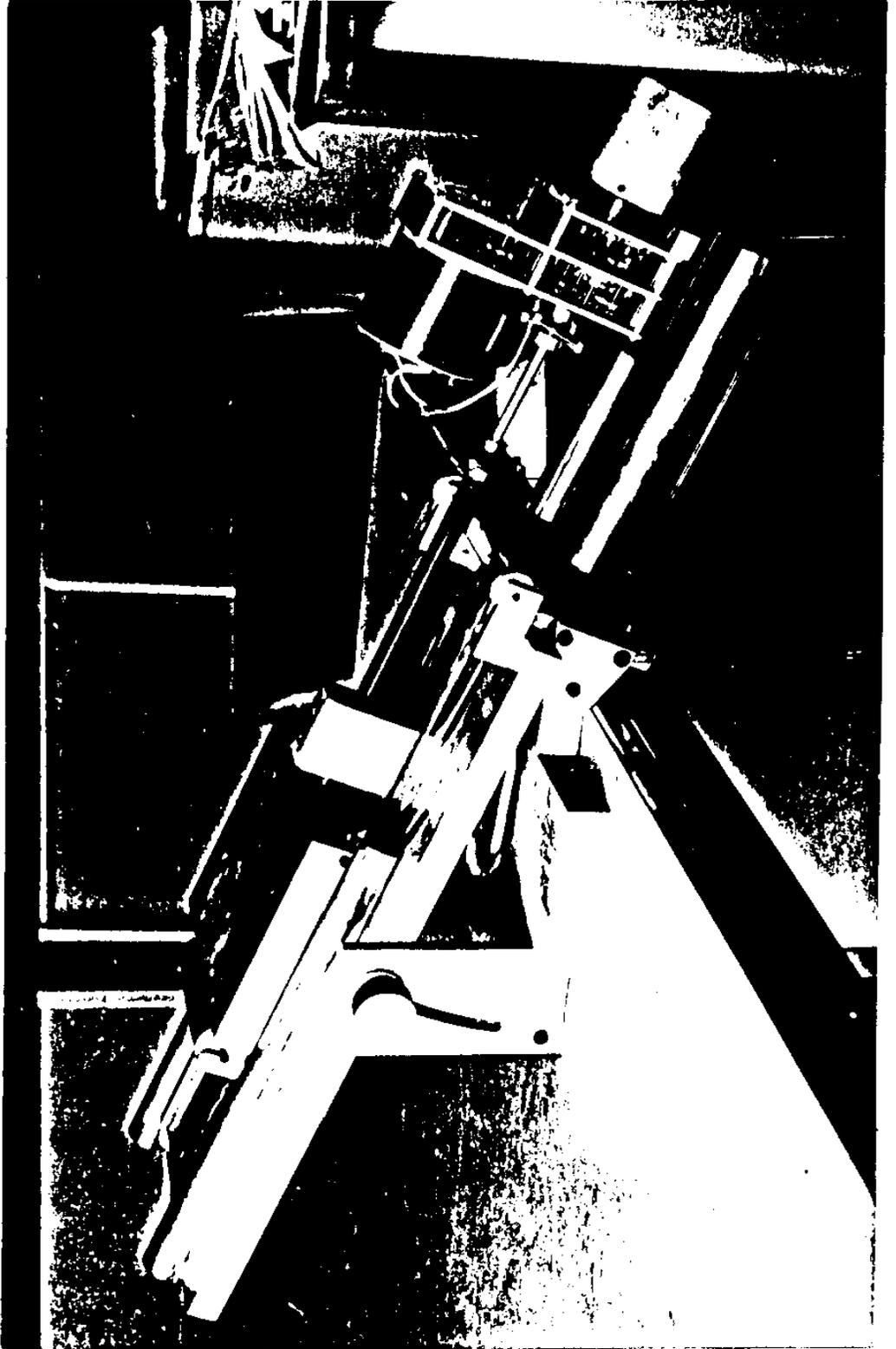


MACHINE A ROULEAU MODIFIEE

-SCHEMA-

FIG. II-4

MACHINE A ROULEAU MODIFIEE



de bonne qualité. Mais celles-ci présentent souvent des défauts radiaux dits en "queues de comètes" dus aux rugosités du substrat. Ces turbulences au niveau de la plaque provoquent parfois un défaut d'uniformité.

Une méthode inspirée des "machines à rouleau" (52) a été développée dans notre laboratoire par L.H. TORRES (32). Elle nous semble préférable à la précédente quant à la qualité et à l'uniformité des couches. Elle est bien adaptée au travail de laboratoire qui utilise des substrats de faible dimension.

1.2.1. Présentation de la Machine à Rouleau Utilisée.

La figure II-4 donne un schéma de principe de cette machine. Le substrat est disposé sur un support plan dont on peut régler l'inclinaison. Un cylindre entraîné par un moteur, peut rouler sans glisser sur le substrat. La vitesse du moteur est ajustable.

Lors du couchage, le cylindre est disposé en haut du substrat et une certaine quantité de résine est déposée en amont (voir figure II-4). Le rouleau est alors entraîné vers le bas et la résine est déposée en couche sous l'action de la pesanteur et des forces de tensions superficielles. On utilise un rouleau de périmètre supérieur à la longueur du substrat. Celui-ci est alors toujours en contact avec une surface propre. Le mouvement de roulement du rouleau minimise les risques de détérioration du substrat.

1.2.1.1. Paramètres Déterminant l'Épaisseur de la Couche.

La formation de la couche relève d'un processus assez complexe. Nous dégagerons tout d'abord les variables essentielles quant à la détermination de l'épaisseur de cette couche. Elles sont de deux types :

- des "paramètres intrinsèques" caractéristiques de la résine. Ce sont en particulier, sa viscosité, les tensions superficielles et la volatibilité du solvant.

- des "Paramètres mécaniques" propres à la machine:
inclinaison du substrat, vitesse du rouleau et volume de
résine utilisé.

On n'a pas étudié systématiquement l'influence de ces para-
mètres. On peut toutefois noter (voir tableau II-1) que :

- a) pour une inclinaison du substrat et un volume de résine
donnés, l'épaisseur croît avec la vitesse du rouleau
et l'uniformité de la couche se détériore.
- b) pour une inclinaison du substrat et une vitesse de rou-
leau données, l'épaisseur de la couche augmente fortement
avec la viscosité (correction faite du taux de résidus
solides).
- c) du fait des viscosités relativement élevées (15 à 100 cp)
des résines utilisées, l'influence de l'inclinaison du
substrat, s'est avérée faible: Il semble que dans ce cas,
la pesanteur soit faible devant les tensions superficielles
(pour un angle variant entre 10 et 20°). Cela ne serait
plus le cas pour des résines de faible viscosité.
- d) On ne remarque pas de dépendance importante vis à vis du
volume de résine si celui-ci est compris entre 0,3 et
0,5 millilitres (Pour une viscosité voisine de 100 cp).

Il est toutefois nécessaire que cette résine soit uni for-
mément distribuée sur la ligne de contact rouleau-substrat.

1.2.1.2. Qualité de la Couche et Reproductibilité.

La tableau II-1 montre qu'avec un choix correct de
la vitesse, on peut, dans le cas de la résine KMR 747 obtenir
sur une surface de 3x4 cm au centre du substrat, une uniformité
de 5 à 10 %.

L'amélioration de cette uniformité nécessite beaucoup
de soins dans les manipulations. Il est nécessaire d'éviter
au maximum les déplacements d'air au voisinage de la plaque,
qui accélèrent l'évaporation du solvant en cours de couchage;
et laisser reposer la plaque en position horizontale et à
l'abri avant son séchage à l'étuve.

TABLEAU II-1

INFLUENCE DES PARAMETRES SUR L'EPAISSEUR DE LA COUCHE

Resist	Solides (%)	Viscosité (cp)	Angle du plan	Vitesse rouleau cm/min	Epaisseur après dévelop. (μm) * \
KMR 747	11.2 - 13.8	85 - 115	20°	7	1.78 \pm 13%
KMR 747	" "	" "	"	2.4	1.15 \pm 5%
KMR 747	" "	" "	"	2.4	1.17
KPR	7 - 10	15-40	"	2.4	0.25 **

la température n'est pas contrôlée; elle varie entre 22° et 25°C

* mesurée dans la partie centrale (3 x 4 cm)

** si l'on corrige l'effet de la différence du taux de résidus solides par rapport à la KMR 747, cette valeur serait 0.25 à 0.4

Un glissement du rouleau provoque une importante variation d'épaisseur. On veillera donc à sa propreté et à son bon fonctionnement, ainsi qu'à l'uniformité de la quantité de résine au niveau du contact Rouleau-substrat.

L'épaisseur de la couche peut être légèrement augmentée par un nouveau dépôt après séchage de la couche primitive. Cette augmentation est toutefois limitée par le fait que la résine fraîche tend à redissoudre la première couche.

Certaines modifications ont été apportées sur un prototype de machine en cours de fabrication: une enceinte permettra un couchage en atmosphère confinée et saturée en solvant; on préservera ainsi la plaque des poussières et on ralentira l'évaporation en cours de couchage.

La méthode peut être améliorée par divers procédés tels que:

- nettoyage des plaques aux ultrasons.
- utilisation de hottes "hors poussières"
- précuisson et séchage aux infrarouge
etc....

1.3. Séchage ou Précuisson

Cette opération consiste à éliminer les solvants de la couche. Elle améliore l'adhérence au substrat. Notons qu'elle peut devenir délicate dans le cas de couches épaisses: l'évaporation débute au niveau de la surface de la couche et elle est plus lente en profondeur; elle risque de détériorer la surface du film. Nous préférons donc laisser la couche au repos une vingtaine de minutes à la température ambiante. Elle est alors portée progressivement à 60 ou 70° en étuve ventilée et maintenue à cette température 30 à 40 minutes.

2.0. PROPRIETES PHYSIQUES DE LA COUCHE.

On décrira brièvement dans ce chapitre les méthodes de mesure de quelques grandeurs caractéristiques.

2.1. Épaisseur de la couche.

Diverses méthodes sont envisageables. WARNECKE (33) propose de faire interférer une onde plane réfléchie par la surface de la couche avec celle réfléchie par l'interface résine substrat. On obtient ainsi une mesure simultanée de l'épaisseur et de l'indice. DANEU (34) propose une comparaison de la réflectivité du substrat (du côté opposé à celui de la couche) entre une partie couchée et une partie vierge. Dans une autre méthode, destructive, une partie de la couche est détachée du substrat. La plaque est alors métallisée sous vide et photographiée au microscope à balayage électronique

Nous avons, quant à nous, adopté une méthode simple et classique utilisant un microscope interférentiel par réflexion. Une tranche fine de résine est prélevée à l'endroit où l'on veut faire la mesure, avec une pointe. On observe au microscope un déplacement des franges d'interférence entre la surface de la résine et la partie de substrat mise à nu. La mesure est alors faite comme indiqué sur la figure II-5. L'existence d'un bord net nous oblige à mesurer le décalage de la frange centrale du phénomène d'interférences en lumière blanche: l'interférogramme en lumière monochromatique permet de mesurer le pas des franges. L'épaisseur de la couche est alors donnée par :

$$e = (x/2) \cdot 0.546 \mu\text{m} \quad (\text{II.1})$$

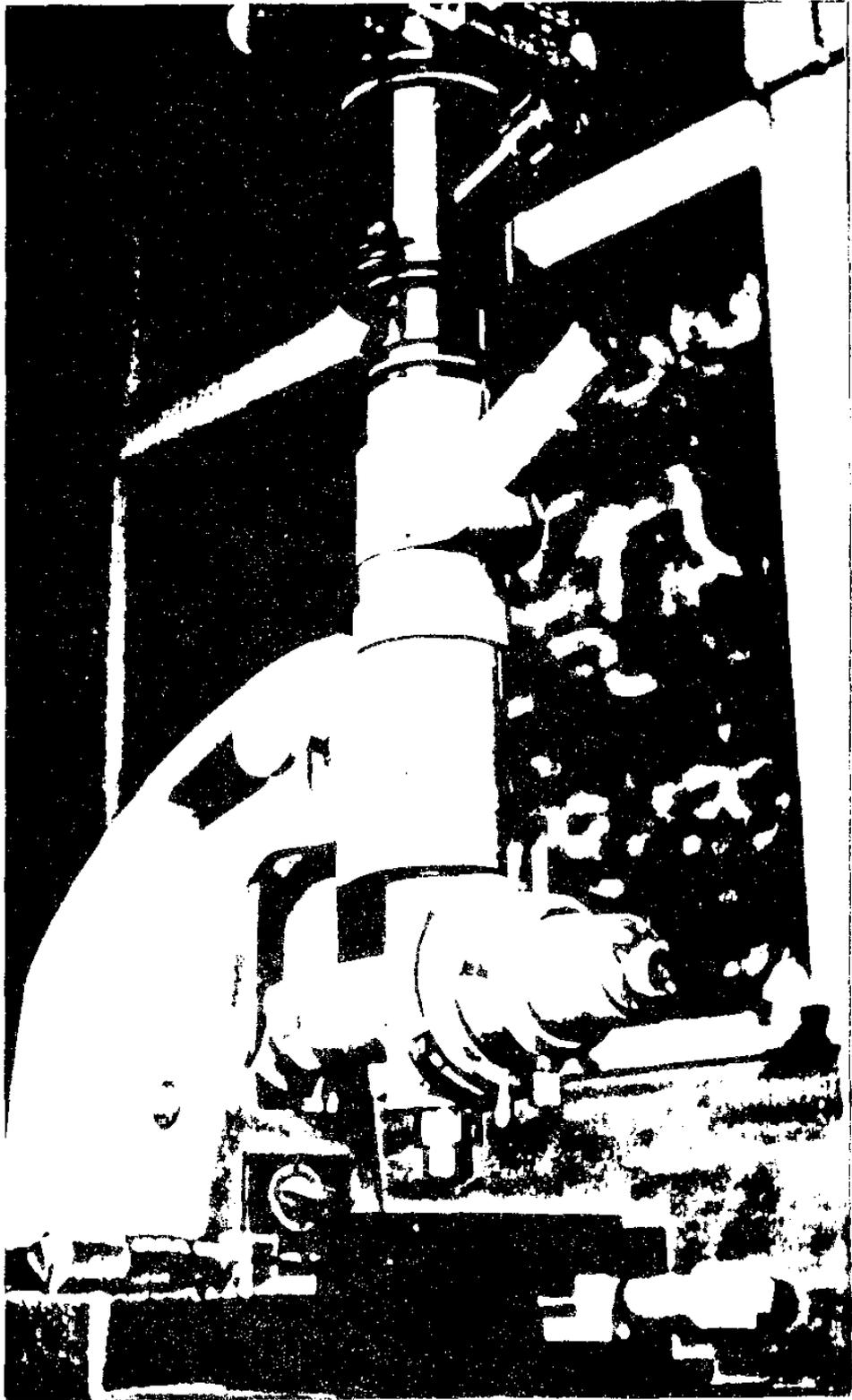
où e désigne l'épaisseur de la couche

x le nombre fractionnaire d'interfranges

0.546 microns est la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée.

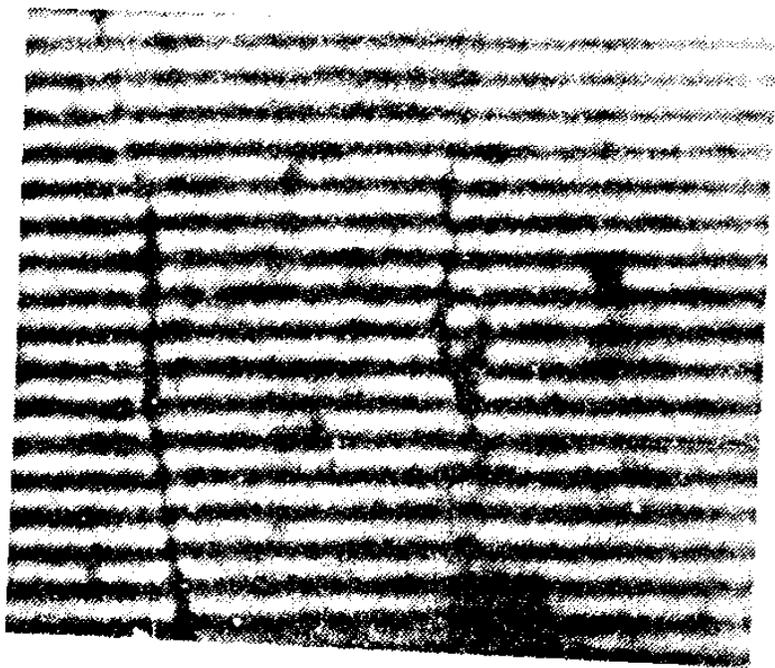
Cette méthode présente plusieurs inconvénients:

- a) elle est destructive
- b) l'épaisseur maximum mesurable est limitée par la profondeur de champs du microscope.
- c) la précision est d'un dixième de frange environ, soit 0,03 microns.



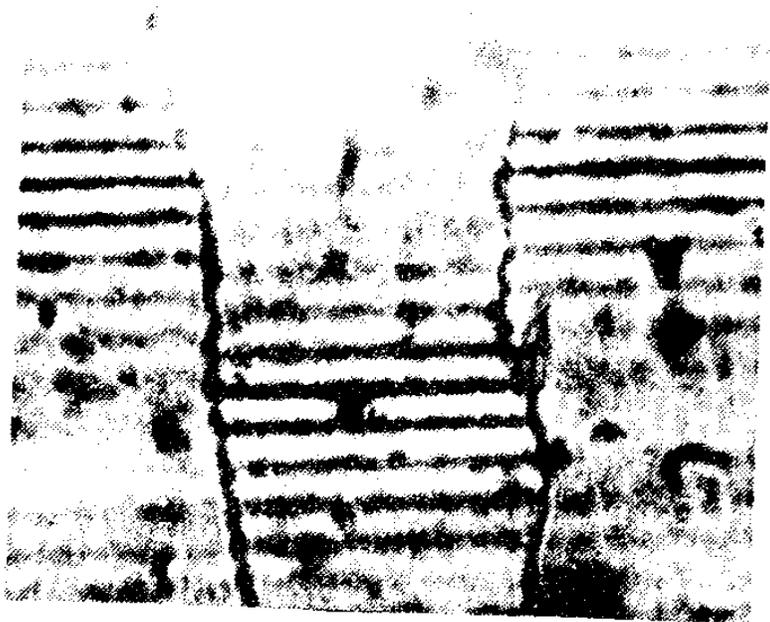
MICROSCOPE INTERFERENTIEL
PAR REFLEXION

MESURE DE L'EPAISSEUR D'UNE COUCHE
DE RESINE par déplacement des franges
d'interférence au microscope



en lumière
"monochromatique"

$$\lambda = 546 \text{ nm}$$



en
lumière
"blanche"

dans la partie centrale on a mis à
nu la surface du substrat

d) l'impossibilité de réaliser pour tous les échantillons un bon équilibrage de l'intensité des faisceaux dans les deux bras de l'interféromètre conduit à un faible contraste des franges.

2.2. Coefficient d'absorption

La connaissance du coefficient d'absorption de la couche à différentes longueurs d'ondes permet une estimation du taux de polymérisation dans le cas d'une résine négative (voir chapitre IV). Elle permet aussi la détermination de la distribution d'énergie lumineuse à l'intérieur de la couche.

La méthode utilisée est simple et directe. On mesure la densité optique (D_s) du substrat puis celle (D_e) de l'ensemble substrat plus couche. On détermine aussi l'épaisseur (X_0) de la couche à l'endroit où cette dernière mesure a été effectuée; le film doit être assez uniforme pour que l'endroit où s'effectue notre mesure ne soit pas trop déterminant.

Si $\alpha(z)$ représente le coefficient d'absorption à la côte z
la densité optique (D) de la couche est donnée par

$$D = D_e - D_s = \int_{z=0}^{z=X_0} \alpha(z) dz \quad (\text{II.2})$$

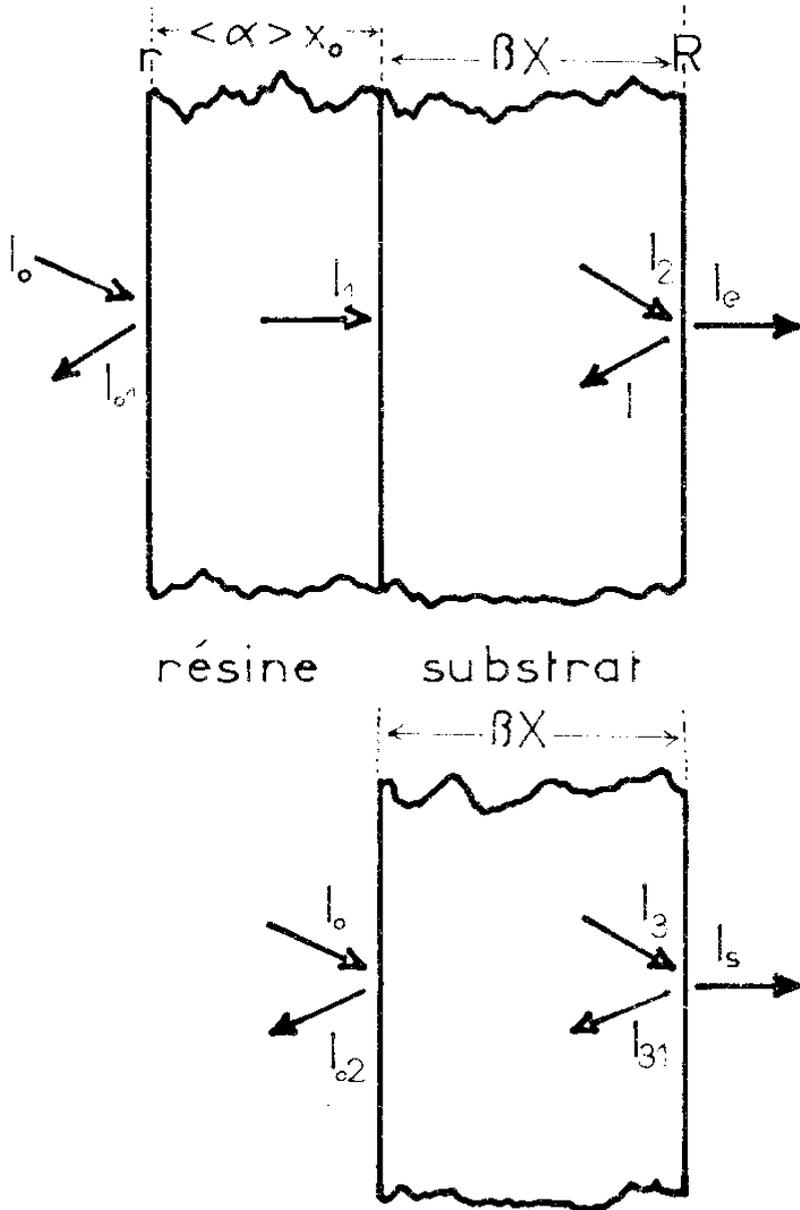
Ce qui permet d'écrire le coefficient moyen $\langle \alpha \rangle$ de la couche :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{X_0} \int_{z=0}^{z=X_0} \alpha(z) dz = \frac{D_e - D_s}{X_0} \quad (\text{II.3})$$

2.2.1. Termes correctifs.

Les réflexions aux différentes interfaces introduisent des termes correctifs. Les réflexions sont schématisées sur la figure II-6 pour l'ensemble couche-substrat et pour le substrat seul. On peut écrire alors avec les notations de ces figures :

SCHEMA DE LA DISTRIBUTION DE LUMIERE A TRAVERS L'ECHANTILLON



r, R Coefficients de reflexion
 $\langle \alpha \rangle, \beta$ " d'absorption

FIG. II-6

$$I_e = I_0 \cdot (1-r) \cdot 10^{-\alpha x_0} \cdot 10^{-\beta X} \cdot (1-R)$$

$$I_s = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot 10^{-\beta X}$$

Soit

$$D_e = \log(I_0/I_e) = \beta X + \langle \alpha \rangle \cdot x_0 - \log[(1-r)(1-R)]$$

$$D_s = \log(I_0/I_s) = \beta X - 2 \cdot \log(1-R)$$

d'où

$$D = D_e - D_s = \langle \alpha \rangle \cdot x_0 + \log\left(\frac{1-R}{1-r}\right)$$

et l'expression de $\langle \alpha \rangle$:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{x_0} \left(D + \log \frac{1-r}{1-R} \right)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{D + \varepsilon}{x_0} \quad (\text{II.4})$$

où R et r sont respectivement les coefficients de réflexion aux interfaces verre-air et air résine.

β désignant le coefficient d'absorption du support de verre.

On a négligé ici la réflexion sur l'interface résine-substrat, ainsi que les réflexions multiples.

Le terme correctif ε s'écrit alors :

$$\varepsilon = \log \frac{1-r}{1-R}$$

soit :

$$\varepsilon \cong \frac{1}{2.3} \frac{R-r}{1-R} \quad (\text{II.5})$$

Dans la figure II-6 on peut définir I_v et I_D , les intensités réfléchies en incidence normale respectivement par le substrat et l'ensemble couche-substrat. On^a alors :

$$I_V = I_0 \cdot \left[1 + (1-R)^2 \cdot 10^{-2\beta x} \right] \cdot R$$

$$I_D = I_0 \cdot \left[r + (1-r) \cdot 10^{-2\beta x} \cdot 10^{-2 \cdot \langle \alpha \rangle \cdot x_0} \cdot R(1-r) \right]$$

d'où les facteurs globaux de réflexion:

$$R_V = \frac{I_V}{I_0} = \left[1 + (1-R)^2 \cdot 10^{-2\beta x} \right] \cdot R \quad (\text{II.6})$$

$$R_D = \frac{I_D}{I_0} = r + (1-r) \cdot 10^{-2\beta x} \cdot 10^{-2 \langle \alpha \rangle x_0} \cdot R(1-r) \quad (\text{II.7})$$

Si le verre est peu absorbant :

$$10^{-2 \cdot \beta \cdot x} \simeq 1$$

l'équation II-6 se simplifie:

$$R_V \simeq \left[1 + (1-R)^2 \right] \cdot R$$

d'où

$$R \simeq \frac{R_V}{2} \quad (\text{II.8})$$

par substitution de II.7 et II.8 dans II.5 on obtient une expression de \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} \simeq \frac{1}{2.3} \left[\frac{R_V - R_D}{1 - \frac{R_V}{2}} + \frac{R_V/2}{\left(1 - \frac{R_V}{2}\right)^3} \left(10^{-2D_e} - 10^{-2D_s} \right) \right]$$

(II.9)

Ce terme correctif permet d'obtenir une valeur correcte de $\langle \alpha \rangle$ à partir de l'équation II.4.

La mesure des densités optiques D_e et D_s ont été faites au spectrophotomètre (Cary). Les coefficients R_V et R_D utilisés pour la détermination de la correction \mathcal{E} peuvent être mesurées dans un montage indépendant.

2.3. Indice de Réfraction.

L'étude du spectre de diffraction d'un réseau réalisé sur la résine étudiée nous a fourni une estimation de son indice et de ses variations. La méthode est décrite au chapitre V. Elle y est en particulier utilisée pour déterminer la modulation d'indice qui apparaît au sein du film en présence de diffusion moléculaire.

La détermination de l'indice des couches a fait l'objet de nombreux travaux:

VEDAM (55) propose une méthode éllipsométrique pour la détermination des paramètres optiques d'un système constitué d'une couche isotrope non absorbante déposée sur un substrat isotrope absorbant.

VAN HEEL (56) utilise la modification des franges d'interférence formées par deux fentes lorsque l'on introduit la couche sur l'une des deux fentes. La variation de chemin optique $(n-1)d$ introduite peut être mesurée avec une précision de $\lambda/1000$

On a récemment développé des méthodes dans lesquelles la couche est utilisée comme un guide d'onde (57) Des variations d'indices de 2.10^{-5} sont alors mesurables.

CHAPITRE III

MICRORESIST 747

Nous avons au cours des chapitres précédents, montré l'importance des matériaux d'enregistrement de phase en général, et plus particulièrement celle des résines. Nous poursuivrons notre exposé par l'étude d'une résine négative. La Microrésist 747 de KODAK (K.M.R. 747). Les méthodes exposées et certaines conclusions pourront être étendues à d'autres résines négatives.

1.0. PRESENTATION COMMERCIALE.

La K.M.R. 747 est fournie en solutions de viscosité (kinétique) de 85 à 115 centistokes, présentant un taux de résidus solides de 11,2 % à 13,8 %. Cette résine est sensible dans le proche ultraviolet. La lumière rouge, inactinique, en permet une manipulation aisée. Viscosité et taux de résidus solides peuvent être diminués par dilution dans un solvant fourni par KODAK: KODAK MICRORESIST THINNER.

Après exposition, la résine se développe en deux étapes:

- 1- Trempage dans un solvant: KODAK MICRORESIST[™] DEVELOPER[™] (KMR-D).
- 2- Rinçage dans le KODAK MICRORESIST/RINSE (KMR-R).

La couche de résine une fois séchée présente une coloration jaunâtre.

2.0. MODE D'EMPLOI.

Les couches sont déposées sur un substrat de verre, à l'aide de la machine à rouleau décrite au paragraphe II-1.2.1. Bien que la maison KODAK préconise un couchage par centrifugation, (Fig. II-2) notre technique donne de meilleurs résultats.

2.1. Précuison.

La précuison, dont le but essentiel est l'élimination du solvant résiduel, améliore l'adhérence au substrat et diminue la distorsion

de la résine lors du développement. Elle consiste en un chauffage à 60 ou 70°C à l'étuve pendant 30 à 45 minutes dans le cas d'une couche fine (1 micron d'épaisseur environ). On veillera à ne jamais dépasser une température de 100°C.

2.2. Exposition.

Nous avons toujours exposé les résines à l'air libre, bien que les fabricants prévoient une baisse de sensibilité en présence d'oxygène et recommandent donc une exposition en atmosphère inerte (34). Toutes nos données expérimentales seront donc applicables aux résines exposées à l'air libre.

2.3. Développement.

Le développement s'effectue en deux étapes:

- immersion dans le K.M.R.-Developer pendant deux minutes avec agitation mécanique automatique.
- Puis dans le K.M.R.-RINSE pendant 30 secondes à une minute avec agitation de même type.

La température de développement dans nos conditions de travail se situe entre 22°C et 24°C, mais ne nécessite pas de stabilisation. De même on a pu remarquer que les temps de développement n'étaient pas critiques. Dans le cas des résines positives au contraire, ces deux paramètres doivent être strictement contrôlés (18).

2.4. Etuvage (ou séchage).

Après développement, il est nécessaire d'éliminer toute trace de solvant par étuvage (ou séchage). Dans sa notice, le fabricant recommande un chauffage en étuve ventilée, de 10 à 30 minutes entre 100° et 140°C. Cette dernière valeur ne devant jamais être dépassée. Nous avons préféré un chauffage plus prolongé (30 à 45 minutes) à des températures variant entre 70° et 90°C. On chauffe progressivement à l'étuve jusqu'à la température désirée.

3.0. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

3.1. Indice de la résine.

La médiocre précision (5%) sur la mesure interférométrique de l'épaisseur des couches de résine, nous a conduit à ne rechercher qu'une valeur approchée de l'indice de réfraction de la K.M.R.747.

Cette résine ne peut être développée en temps réel. La modulation, qu'il s'agisse d'un profil de surface (cas du développement humide) ou d'un profil d'indice (cas du développement à sec, par fixation, décrit aux chapitres V et VI) n'est reproductible qu'à 10% près. Il ne nous a donc pas paru nécessaire de mesurer les indices avec une précision supérieure à 5 ou 10%. C'est ainsi que, lorsqu'on étudie les spectres de diffraction d'un réseau enregistré dans la résine, on peut profiter pour calculer l'indice de la résine.

Nous avons plus particulièrement appliqué cette méthode à la mesure de la modulation d'indice à l'intérieur de la couche (chapitre V). Nous avons ainsi pu trouver pour une longueur d'onde de 6328 Å un indice $n=1.6 \pm 0.05$

3.2. Coefficient d'absorption.

Le coefficient d'absorption a été calculé par une mesure de la densité optique du substrat seul puis recouvert d'une couche de résine d'épaisseur connue. La formule:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{x_0} \cdot (D_e - D_s) \quad (\text{II-3})$$

donne l'expression du coefficient d'absorption moyen (voir paragraphe II-2.2). Il s'agit de la valeur moyenne sur l'épaisseur de la couche du coefficient d'absorption exprimé en base 10. Elle peut, dans le cas d'une couche homogène, être assimilée à sa valeur ponctuelle: dans le cas d'un "monomère" pur (résine non exposée), ou dans le cas d'un "polymère" pur (résine totalement exposée).

Il est toutefois nécessaire de corriger ces valeurs de façon à

tenir compte des reflexions aux interfaces (paragraphe II-2.2.1). La Fig. III-1 donne une présentation graphique des résultats obtenus. L'on remarquera en particulier sur cette figure les valeurs élevées prises par le coefficient d'absorption du monomère dans le domaine spectral de sensibilité de la résine (350 à 400 nm; paragraphe 3.4).

3.3. Spectre d'absorption infrarouge et Spectre R.M.N. de la résine.

Identification des composants.

De façon à séparer les bandes d'absorption de la résine de celles correspondant au solvant, les spectres d'absorption infrarouge de la résine K.M.R.747 en solution, ont été tracés pour différents degrés de séchage (Figures III-2, III-3, III-4 et III-5).

On a pu en déduire que la résine présentait:

- des radicaux aromatiques (Ar-H) caractérisés par un pic aux alentours de 3100 cm^{-1}
 - des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$ correspondant à un pic à 2100 cm^{-1} .
- Les spectres nous ont de plus montré l'absence de bandes d'absorption dans plusieurs domaines:

- de $2,5 \mu\text{m}$ à $3,1 \mu\text{m}$,
- de $3,8 \mu\text{m}$ à $4,5 \mu\text{m}$,
- de $5 \mu\text{m}$ à $6,1 \mu\text{m}$,
- de $7,5 \mu\text{m}$ à $18 \mu\text{m}$.

Certains de ces domaines correspondent sensiblement aux "fenêtres atmosphériques" pour la propagation de l'infrarouge, d'où l'éventualité d'une application de cette résine.

Le spectre d'absorption du développeur (K.M.R.-D) est reproduit sur la Fig. III-6. Il met en évidence:

- des liaisons C-H (pics intenses au voisinage de 2900 cm^{-1})
- des liaisons H-C-H (pic d'intensité moyenne à 1450 cm^{-1})
- des groupements -CH_3 (pic faible à 1375 cm^{-1})

L'allure générale du spectre et sa comparaison avec d'autres spectres connus, conduit à penser qu'il s'agit d'un hydrocarbure saturé, constitué d'une longue chaîne, qui pourrait être linéaire, comprenant entre 6 et 10 atomes de carbone.

De même, dans le cas du liquide de rinçage (K.M.R.-RINSE) on

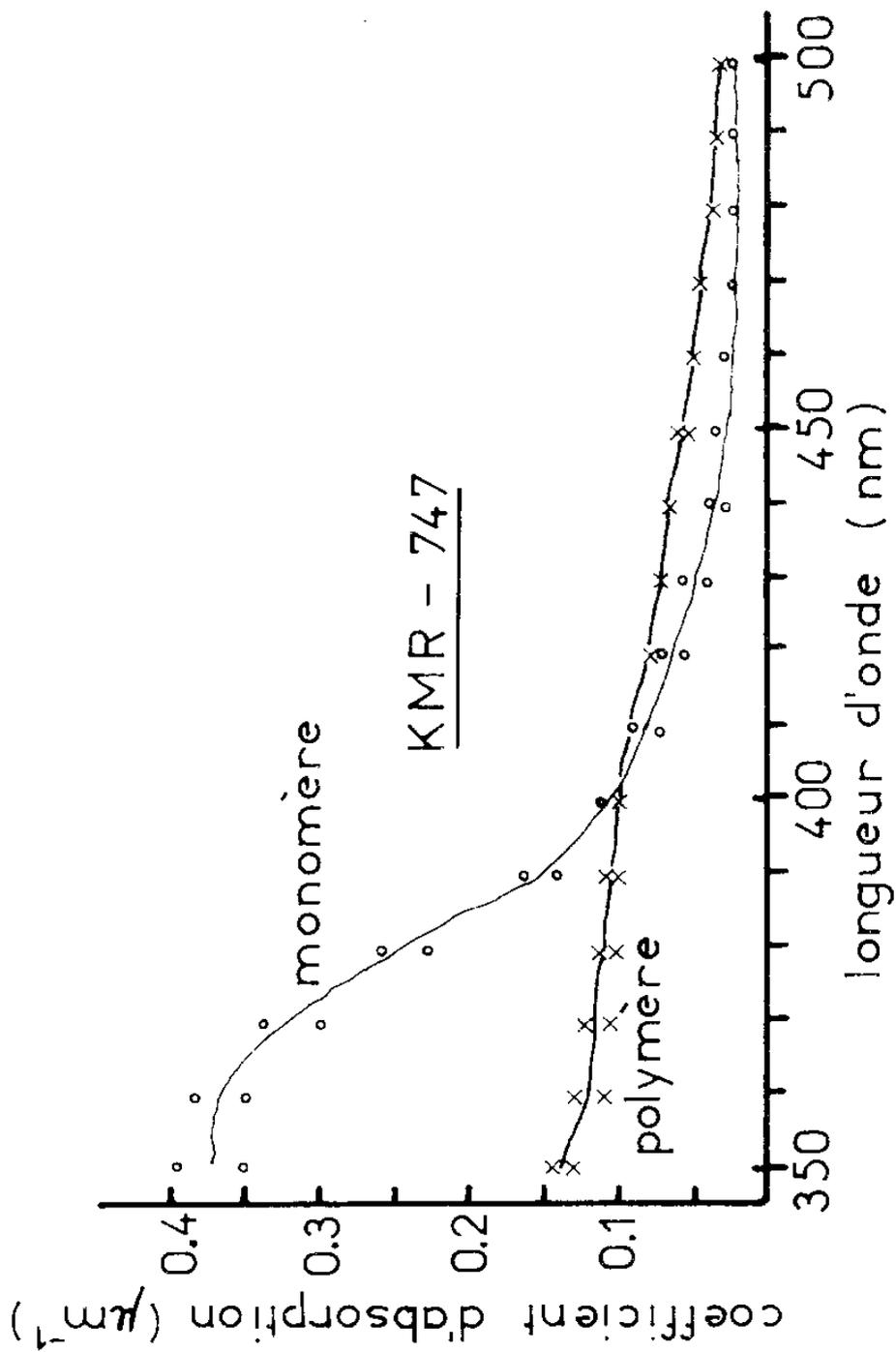
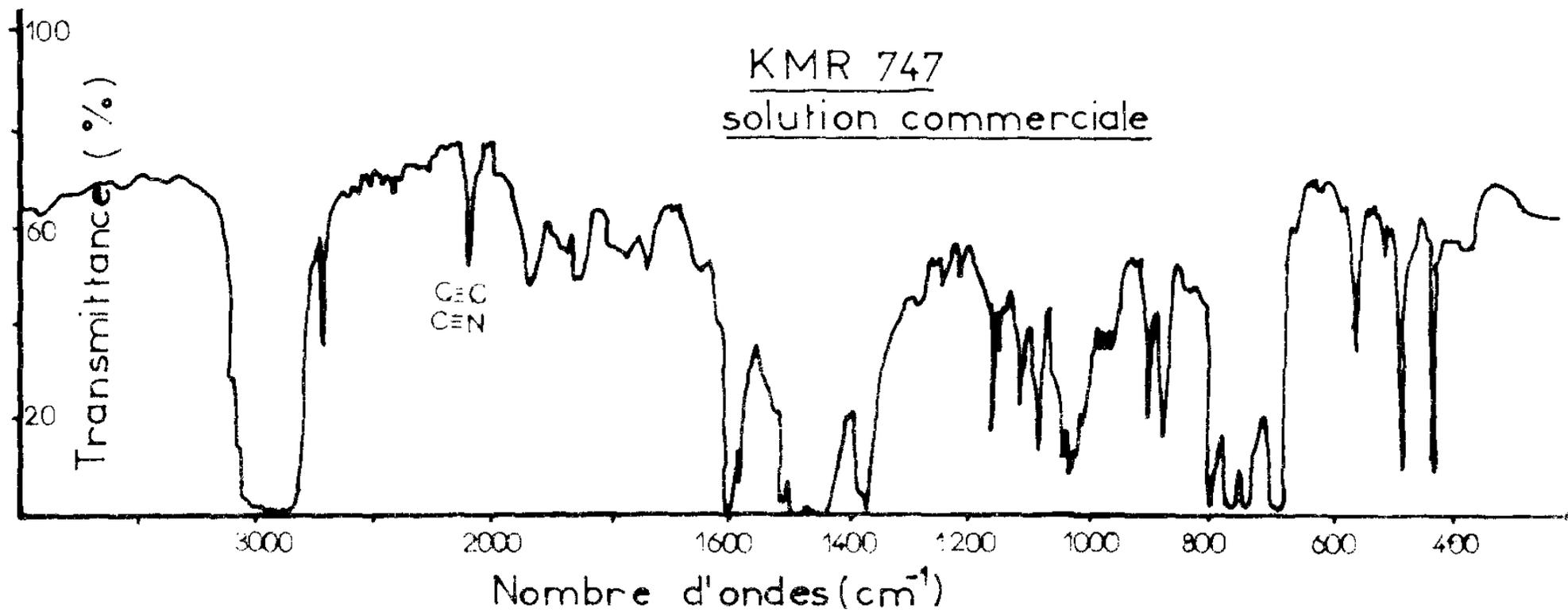


FIG. III-1



KMR 747
solution commerciale

FIG. III-2

KMR 747
Couche presque sèche

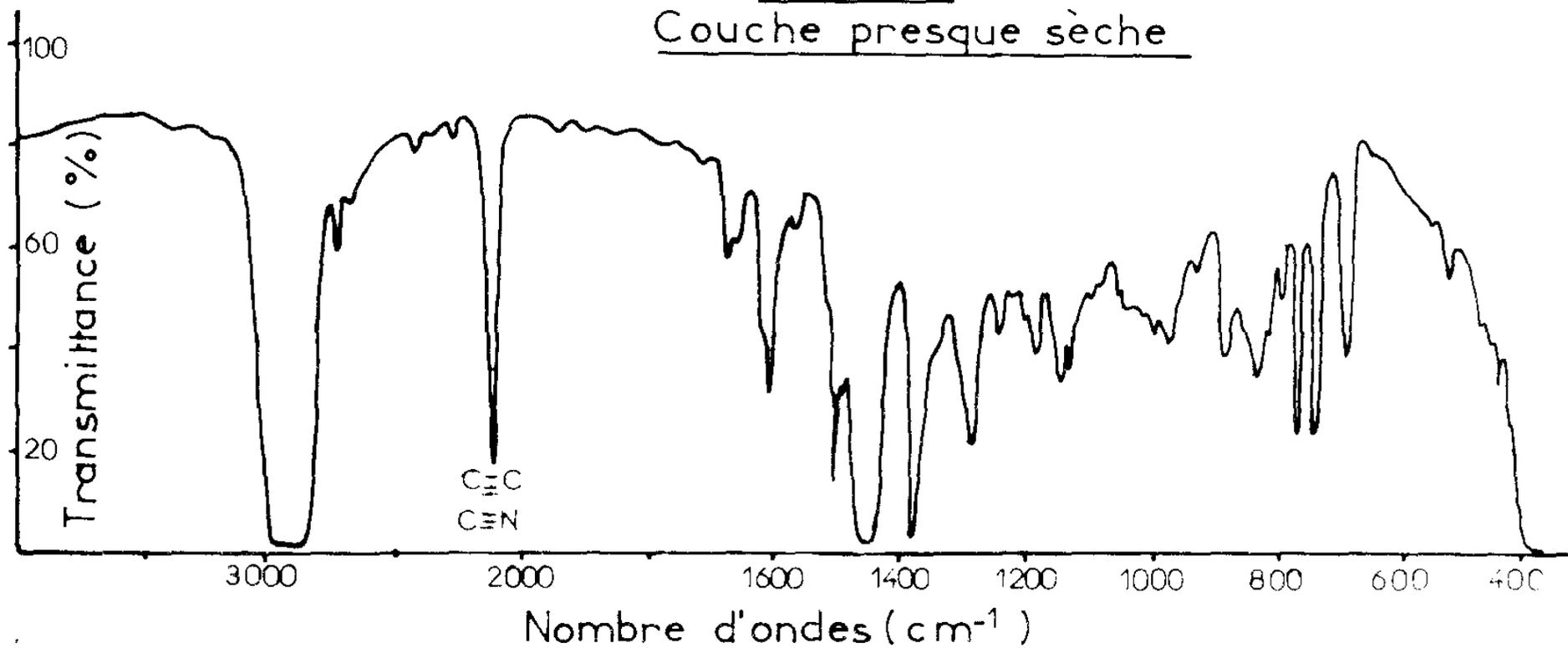


FIG. III-3

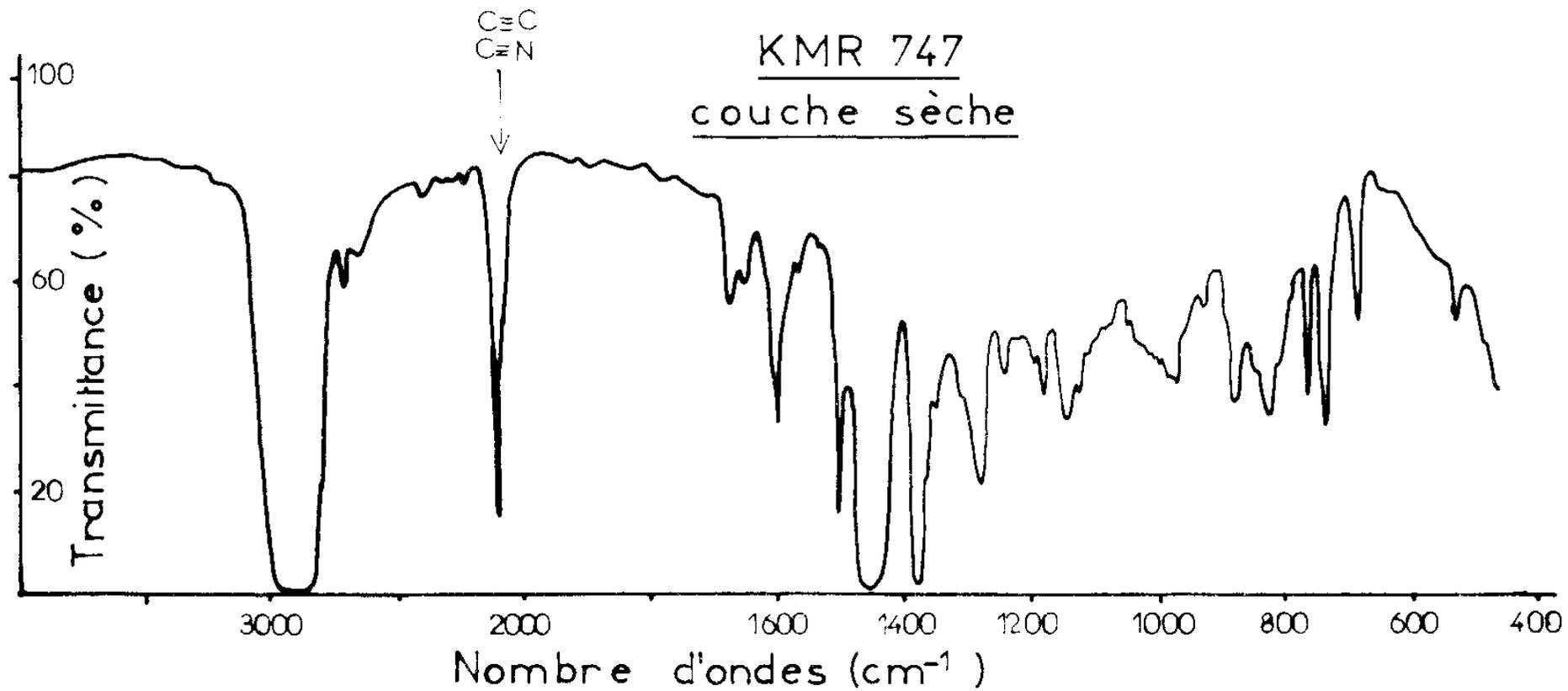


FIG. III-4

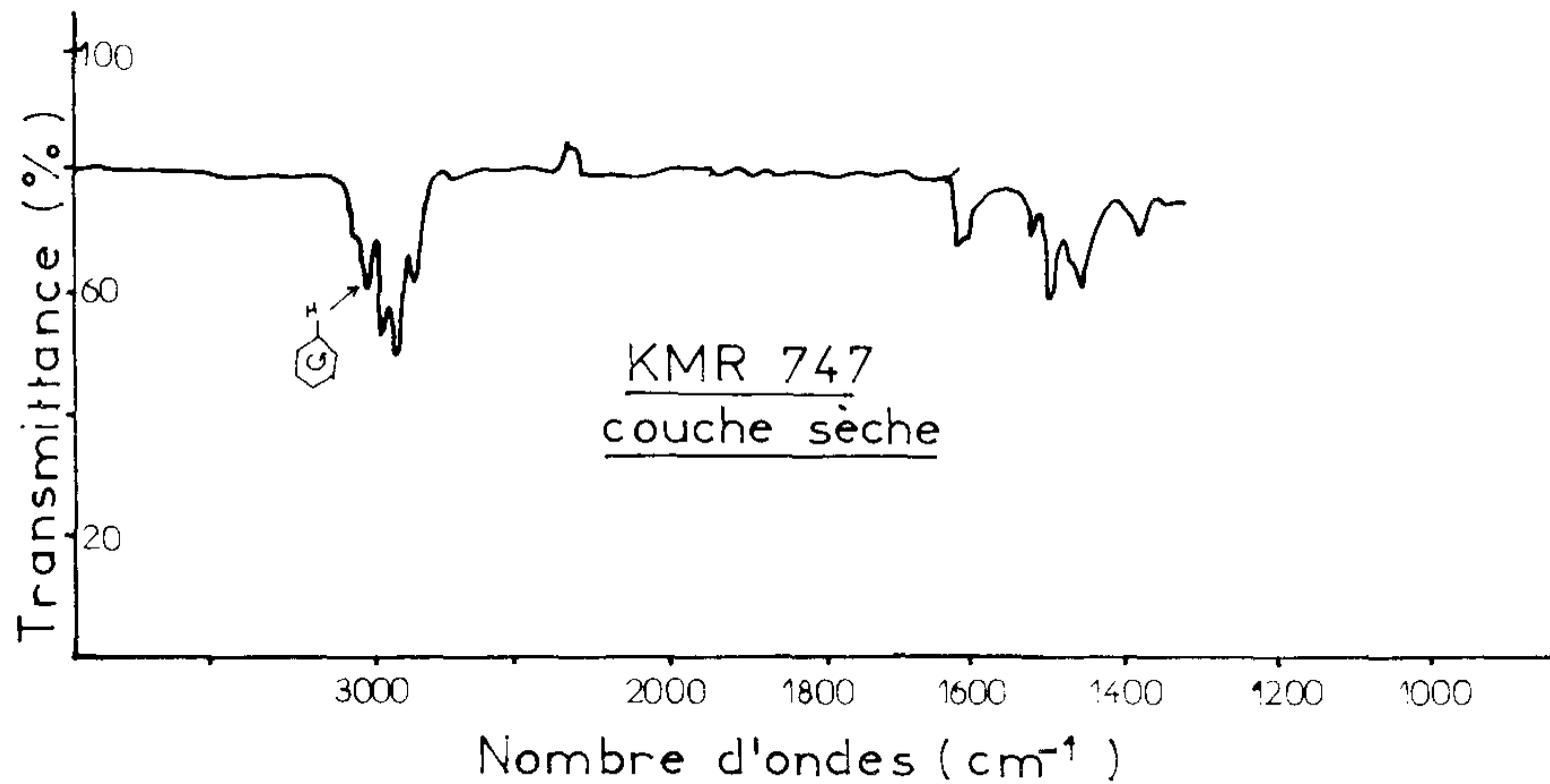


FIG. III-5

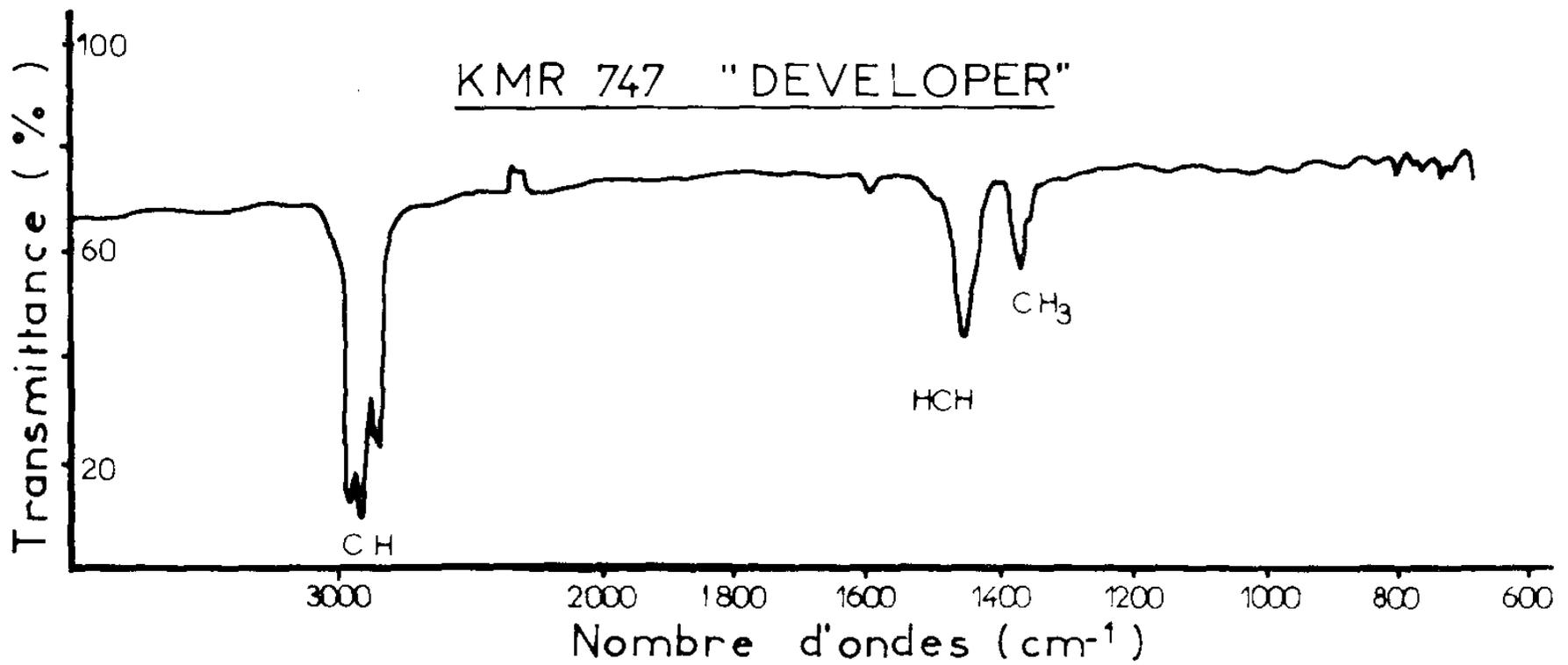
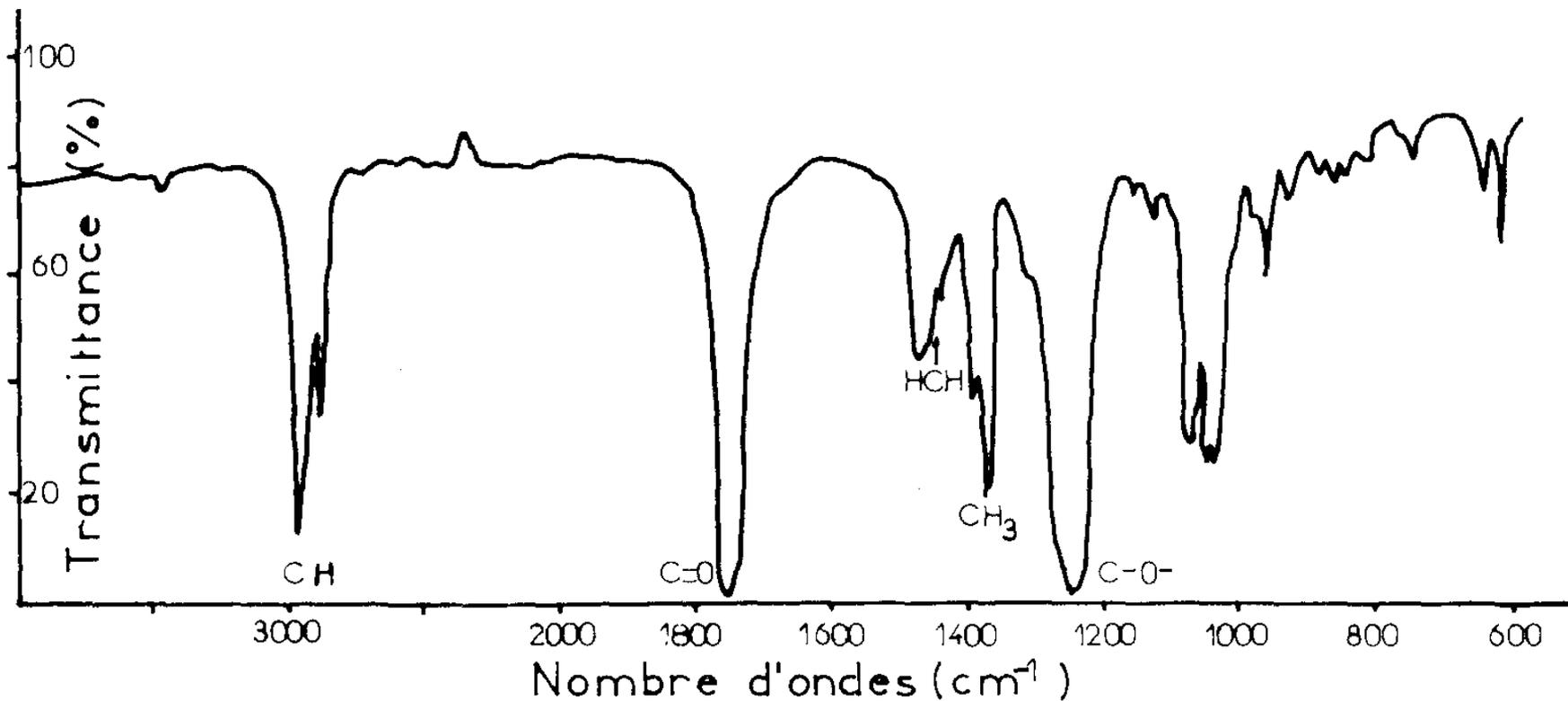


FIG. III-6



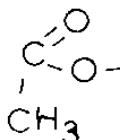
KMR 747 "RINSE"

FIG. III-7

trouve (Fig. III:7):

- des liaisons C-H (pic à 2900cm^{-1})
- des doubles liaisons C=O (pic à 1740cm^{-1})
- des groupements CH_3 (pic à 1370cm^{-1})
- des liaisons C-O. (pic à 1240cm^{-1})

qui suggèrent un radical acetate



Il s'agirait alors d'un acetate probablement de butyle ou d'un autre hydrocarbure à plus grand nombre de carbones.

L'étude du spectre R.M.N. de la résine K.M.R.747 dans son solvant, mélangée à du CDCl_3 permet seulement la caractérisation du solvant (Fig. III-8): on a pu en déduire qu'il s'agissait d'une coupe aromatique. Le spectre R.M.N. de la résine pure dans le CDCl_3 (Fig.III-9) s'est avéré trop complexe pour qu'aucune conclusion puisse être tirée. Le processus de préparation de l'échantillon fût:

Une quantité de résine diluée dans cinq volumes de CHCl_3 forme un précipité par addition d'un volume de MeOH. Ce précipité, une fois séché est redissout dans du CHCl_3 . Il est ensuite à nouveau précipité à l'aide de MeOH avant d'être séché une dernière fois. Nous avons pu remarquer que ce précipité conservait la couleur jaunâtre de la résine due, nous semble t'-il au sensibilisateur. La persistance de la coloration après les différents traitements subis par la résine nous permet de penser que le sensibilisateur est probablement lié à la résine elle-même. D'après les renseignements disponibles le K.M.R.747 serait vraisemblablement un polymère à base de caoutchouc synthétique avec un agent de "cross-linking".

En guise de résumé, si la nature précise de la résine reste relativement inconnue, on a de bonnes raisons de penser que le sensibilisateur est chimiquement lié à la molécule polymérisable(ou "réticulable") Cette dernière est en solution dans une coupe aromatique. Pour ce qui

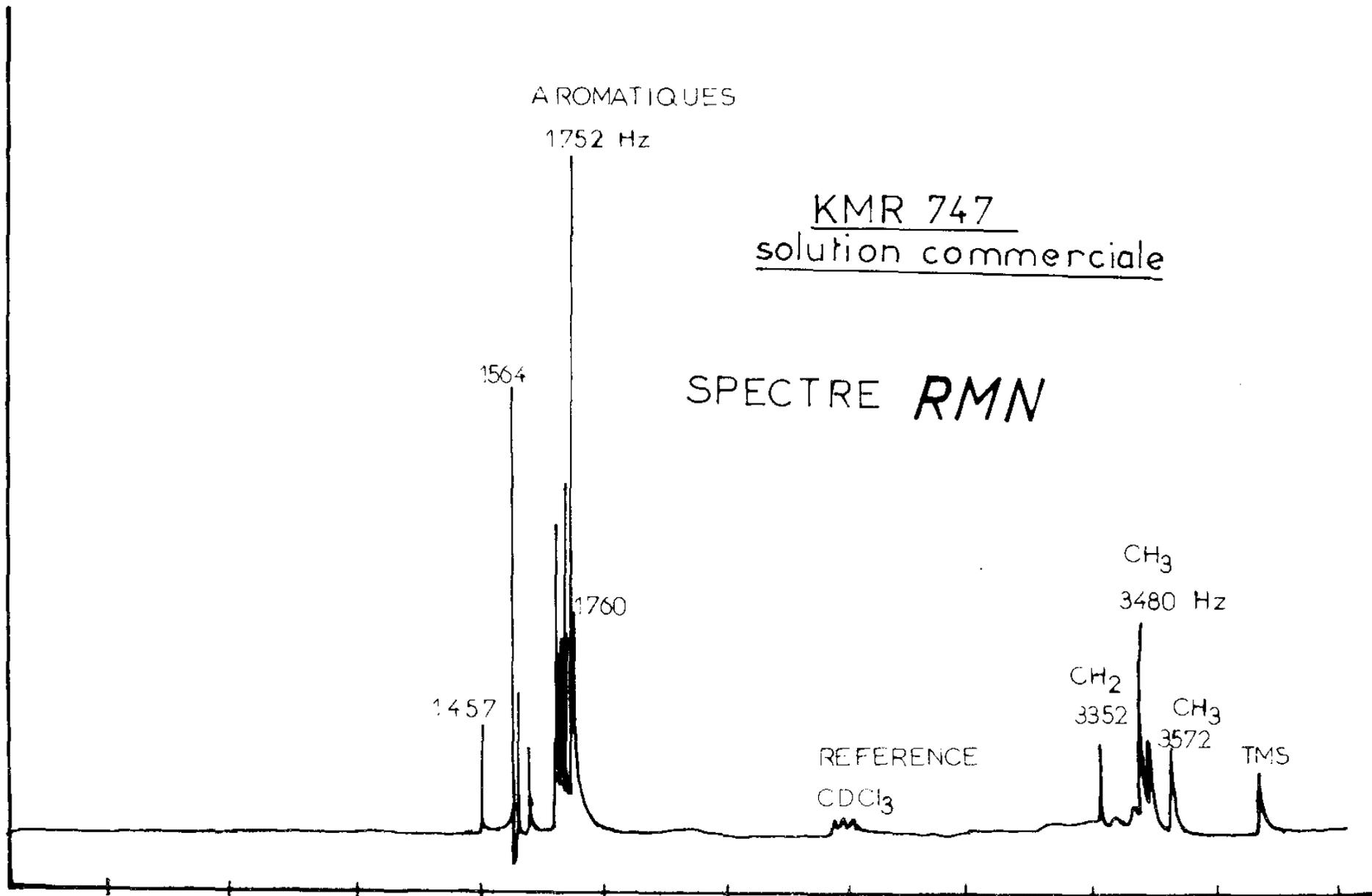


FIG. III-8

SPECTRE
RMN

Hz 1920 →
REF.
CDCl₃

KMR 747
dans le CDCl₃

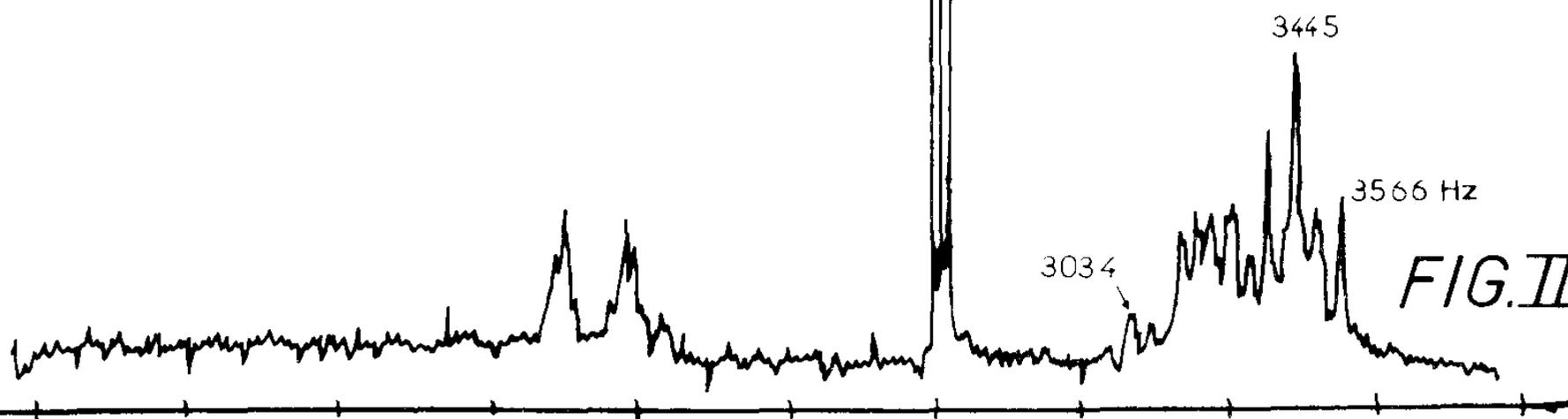


FIG. III-9

CARACTERISTIQUES	VALEURS
VISCOSITE	85 à 115 centipoises
TAUX EN POIDS DE RESIDUS SOLIDES	11.2 % à 13.8 %
DENSITE	0.880
CENDRE EN POIDS	Moins de 0.03 %
TENEUR TOTALE EN IONS METALLIQUES : Sodium Potassium Lithium Etain Or	Chacun moins de 3 P. P. M.
TENEUR EN EAU	Moins de 0.2 % (en poids)
TURBIDITE	Inférieure à 5 %
POINT ECLAIR	
Solution KMR 747	33 °C
Solvant KMR 747	52 °C
Diluant KMR 747	34 °C
Rinçage KMR 747	33.5 °C

CARACTERISTIQUES SOLUTION KMR 747

FIG. III-10

est du développeur (K.M.R.-D) il s'agit probablement d'un hydrocarbure saturé qui pourrait être linéaire. Quant au produit de rinçage (K.M.R.-RINSE) il pourrait être constitué d'acetate de Butyle ou d'un autre hydrocarbure à plus grand nombre de carbones. Une connaissance plus approfondie de la nature de ces produits nécessiterait une analyse chimique complète qui ne nous a pas paru fondamentale.

3.4. COURBE DE REPOSE DE LA RESINE

La figure I-2 indique la sensibilité spectrale de la résine. Elle montre l'intérêt de l'utilisation des raies 365nm et 405nm de la lampe à vapeur de mercure, dans notre étude, sous l'action d'une radiation lumineuse de longueur d'onde appropriée; une fraction de la résine négative subit une réaction de "polymérisation" (ou de réticulation) qui la rend insoluble dans certains solvants. Il reste après développement (c'est à dire après action de ces solvants) une certaine épaisseur de résine. Elle dépend de l'énergie lumineuse reçue, de la nature de la résine et du mode de développement.

Des considérations théoriques (chapitre IV) et expérimentales montrent qu'une caractéristique du comportement de la résine est non pas l'épaisseur de la couche après développement mais plutôt son épaisseur relative. Elle est définie par la valeur du rapport (après développement et par une couche donnée) entre l'épaisseur réelle de la résine et l'épaisseur maximum que l'on peut atteindre. Cette épaisseur maximum est celle de la couche aux endroits éclairés jusqu'à saturation, c'est à dire lorsque la résine est totalement polymérisée ou réticulée. La courbe de Réponse est donc la représentation graphique de cette épaisseur relative après développement en fonction de la lamination reçue pour une certaine composition spectrale.

Les expositions ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression OSRAM HBO 500W/2. Etant donnée la sensibilité spectrale de ^{la} résine, l'énergie utile est donc répartie à raison de:

86% de sa valeur dans la raie 365nm
et 14% dans la raie 405nm.

La courbe de Réponse reproduite sur la figure III-11 correspond donc à cette composition spectrale. Cette même figure met en évidence

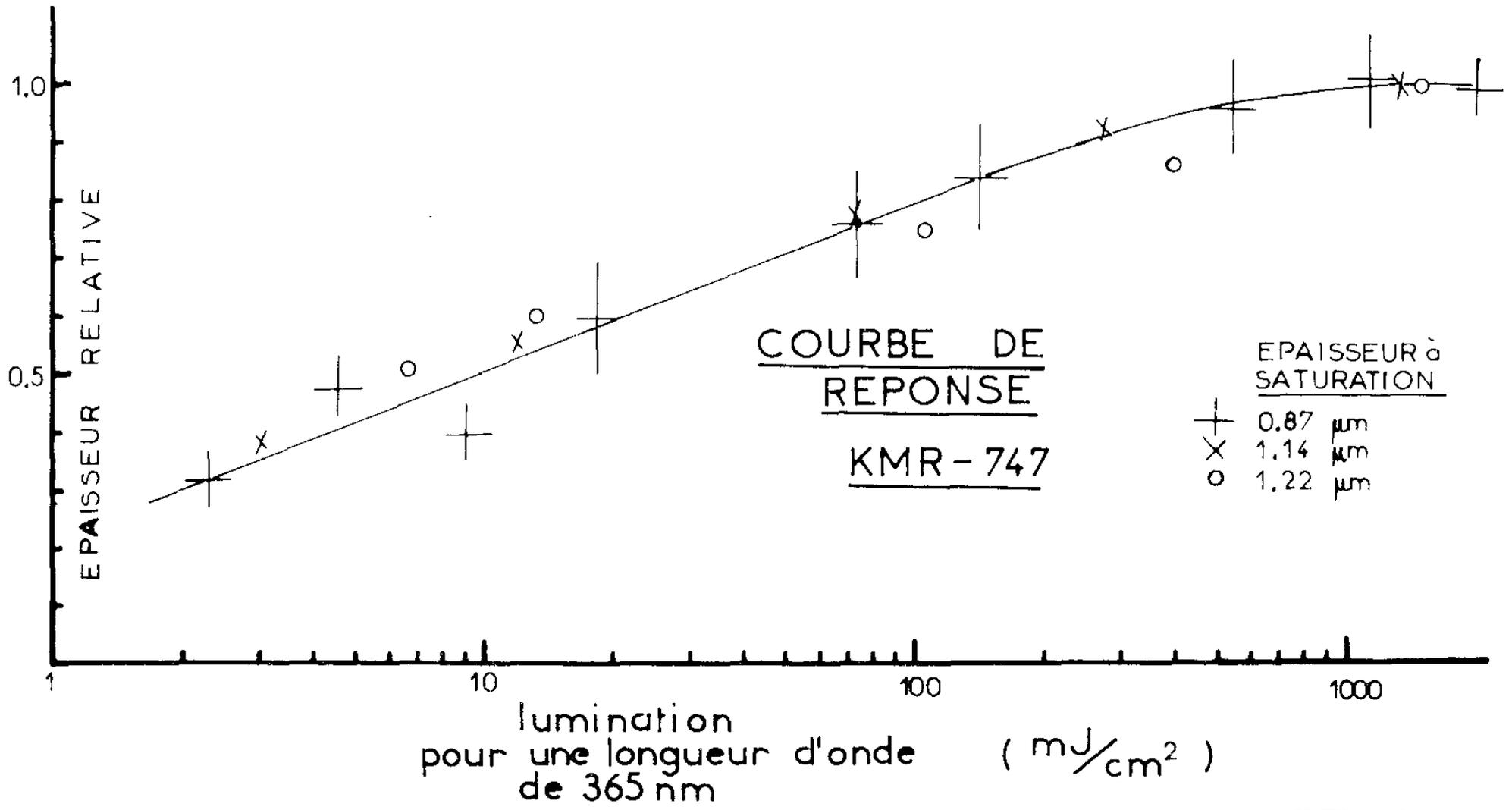


FIG. III-11

la quasi superposition des courbes de réponse des couches dont l'épaisseur à saturation est comprise entre 0,87 et 1,22 microns. On remarquera aussi le peu de changement introduit par une exposition à travers le substrat (+) plutôt que directement sur la couche (X, O).

Il paraît toutefois imprescindible, en cas d'irradiation faible (inférieure à deux millijoules par centimètre carré), d'éclairer la résine à travers le substrat. On forme ainsi la couche polymérisée au voisinage de l'interface verre-résine ce qui améliore son adhérence. Cette méthode peut pourtant présenter des inconvénients:

la lumière, avant d'atteindre la résine traverse une épaisseur de verre trois mille fois plus grande que celle de ^{la} couche, d'où une diffusion importante. Nous avons donc toujours évité cette méthode. Les résultats obtenus sont tout au moins valables pour des intensités de lumière entre 1 à 1,6 mw/cm² à 365nm; en dehors de ce domaine des changements du comportement de la résine peuvent se produire en raison de l'action de l'oxygène de l'air.

La figure III-11 montre sur un grand domaine une relation linéaire entre l'épaisseur relative et le logarithme de la lumination. On peut donc penser que cette résine permettra une transformation linéaire de profils de densité optique en profils de phase. D'où la possibilité, à partir d'un filtre d'amplitude, de construire un filtre de phase de meilleure efficacité et densité optique quasi nulle.

CHAPITRE IV

MODELE MATHEMATIQUE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE KMR 747

1.0. INTRODUCTION.

Nous avons dans le chapitre précédent donné quelques résultats expérimentaux concernant la résine KMR 747. Nous allons maintenant développer un modèle mathématique qui rende compte des propriétés décrites; nous aboutirons à un réseau de courbes calculées sur ordinateurs qui décrira l'influence de certains paramètres caractéristiques de la résine.

Nous avons montré^{que} sous l'action d'une radiation lumineuse (en général dans le domaine du proche ultra-violet), les photorésines subissaient une réaction de polymérisation ou réticulation. On observe alors un changement de certaines propriétés physiques et chimiques et en particulier de la solubilité et de l'indice de réfraction. Le processus de développement consiste alors en une dissolution des parties non exposées. La courbe donnant l'épaisseur relative de la couche après développement en fonction de l'énergie lumineuse incidente par unité de surface est dite "courbe de réponse de la résine" pour une composition spectrale donnée de la lumière (paragraphe III - 3.4).

2.0. LE MODELE MATHEMATIQUE.

2.1. Hypothèses Fondamentales et Terminologie.

La concentration et la composition chimique de la couche seront considérées comme homogènes avant exposition à la lumière.

Dans la suite de ce travail, les termes "monomère" et "polymère" ne seront pas utilisés dans leur sens strict: nous appellerons "monomère" le produit non exposé et "polymère" le produit modifié par l'action de la lumière.

a) Nous considérons la diffusion moléculaire à l'intérieur de la couche comme négligeable pendant toute la durée du processus de polymérisation. Cette hypothèse peut être justifiée par la forte viscosité de la couche sèche (on peut rappeler que la viscosité en solution est de l'ordre de 100cp) de plus nous avons réalisé nos expositions sur des plages assez larges (environ 5 mm); dans ce cas cette hypothèse est acceptable. Elle pourrait être moins justifiée dans le cas de diffusion dans le sens de l'épaisseur (dont la valeur est de 1 μ m environ). De plus aucun changement de volume n'a pu être mis en évidence avant développement. Nous supposons donc que la densité de masse est identique en tout point de la couche pendant l'exposition.

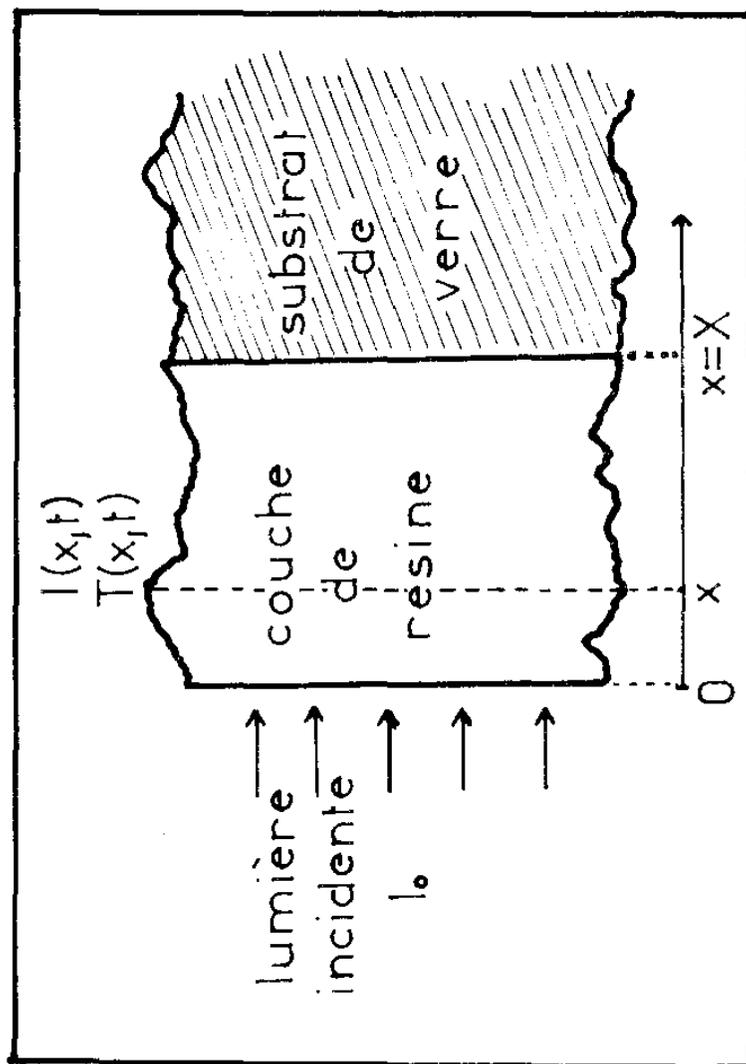
Soit une couche d'épaisseur X. Elle est éclairée par une onde d'intensité uniforme I_0 . Tous les phénomènes sont alors invariants le long d'un plan parallèle à l'interface air-résine. Un point de cette couche pourra donc être défini uniquement par sa distance x à cette interface (voir figure IV-1).

Soit Z cette distance normalisée par:

$$Z = \frac{x}{X} \quad \text{dite "profondeur normalisée".}$$

Si l'on désigne par C (Z, t) la concentration de "monomère" au point de profondeur normalisée Z à l'instant t, le "taux de polymérisation" en ce point et à ce même instant peut s'écrire:

$$T(z,t) = \frac{C(z,0) - C(z,t)}{C(z,0)}$$



DESCRIPTION

FIG. IV-1

b) Dans notre modèle, nous supposerons le phénomène de photopolymérisation régi par une loi de la forme:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = K.I(z,t). [1 - T(z,t)]^2 \quad (\text{IV.1})$$

où $I(z,t)$ est l'éclairement au point de profondeur normalisée z à l'instant t , et K une constante liée à l'efficacité quantique et à la cinétique de la réaction photochimique.

On trouve fréquemment dans la bibliographie une relation fondamentale plus simple:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = K.I(z,t). [1 - T(z,t)] \quad (\text{IV.2})$$

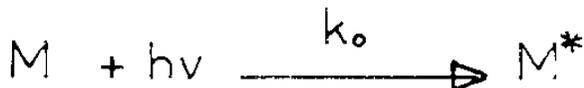
Ainsi que nous le montrerons plus loin (voir figure IV-5), elle conduit à des résultats moins satisfaisants. Ne connaissant pas le mécanisme exact de la réaction, nous ne pouvons appuyer notre choix de l'équation IV.1 sur aucune considération théorique.

Sa validité ne pourra être vérifiée qu'à posteriori .

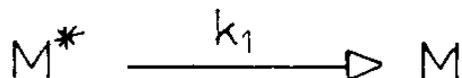
Un mécanisme réactionnel correspondant à cette relation fondamentale peut être schématisé de la façon suivante:

Il se décomposerait en trois phases:

- une phase de photoabsorption par le monomère M :



- une phase de désactivation du monomère M^* :



- une phase de "polymérisation" ou réticulation:



k_0 , k_1 et k_2 sont les constantes de réaction des trois phases.

La vitesse de réaction est alors donnée par :

$$\frac{\partial [M^*]}{\partial t} = k_0 \cdot [M] \cdot I - k_1 \cdot [M^*] - k_2 [M] \cdot [M^*]$$

où $[x]$ désigne la concentration molaire du corps X et I l'éclairement.

Si l'on suppose qu'un équilibre s'établit rapidement, lorsqu'il est atteint on peut écrire:

$$\frac{\partial [M^*]}{\partial t} = 0$$

Soit

$$[M^*]_{\text{equil.}} = k_0 \cdot I \frac{[M]}{k_1 + k_2 [M]}$$

Si P désigne le polymère, on a de plus :

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_2 \cdot [M^*] \cdot [M]$$

d'où la relation à l'équilibre :

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_0 \cdot k_2 \cdot I \frac{[M]}{k_1 + k_2 [M]} \quad (IV.3)$$

On remarquera que le schéma proposé rend compte du fait (voir paragraphe 3.3. du chapitre III) que le photosensibilisateur serait lié au "monomère" pour constituer l'unité M photoactivable en M^*

Supposons la phase de désactivation de M^* relativement lente par rapport à la phase de "polymérisation"; on a alors

$$k_1 \ll k_2 \cdot [M]$$

et l'équation (IV.3) s'écrit:

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = k_0 \cdot I \cdot [M] \quad (IV.4)$$

C'est la vitesse de réaction correspondant à l'équation (IV.2) . Par contre si la phase de désactivation est supposée rapide par rapport à la phase de polymérisation, on a :

$$k_1 \gg k_2 \cdot [M]$$

l'équation (IV.3) peut alors s'écrire:

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = \frac{k_0 \cdot k_2 \cdot I \cdot [M]^2}{k_1} \quad (IV.5)$$

Elle donne la vitesse de réaction correspondant à l'équation (IV.1) c'est à dire au modèle que nous avons choisi.

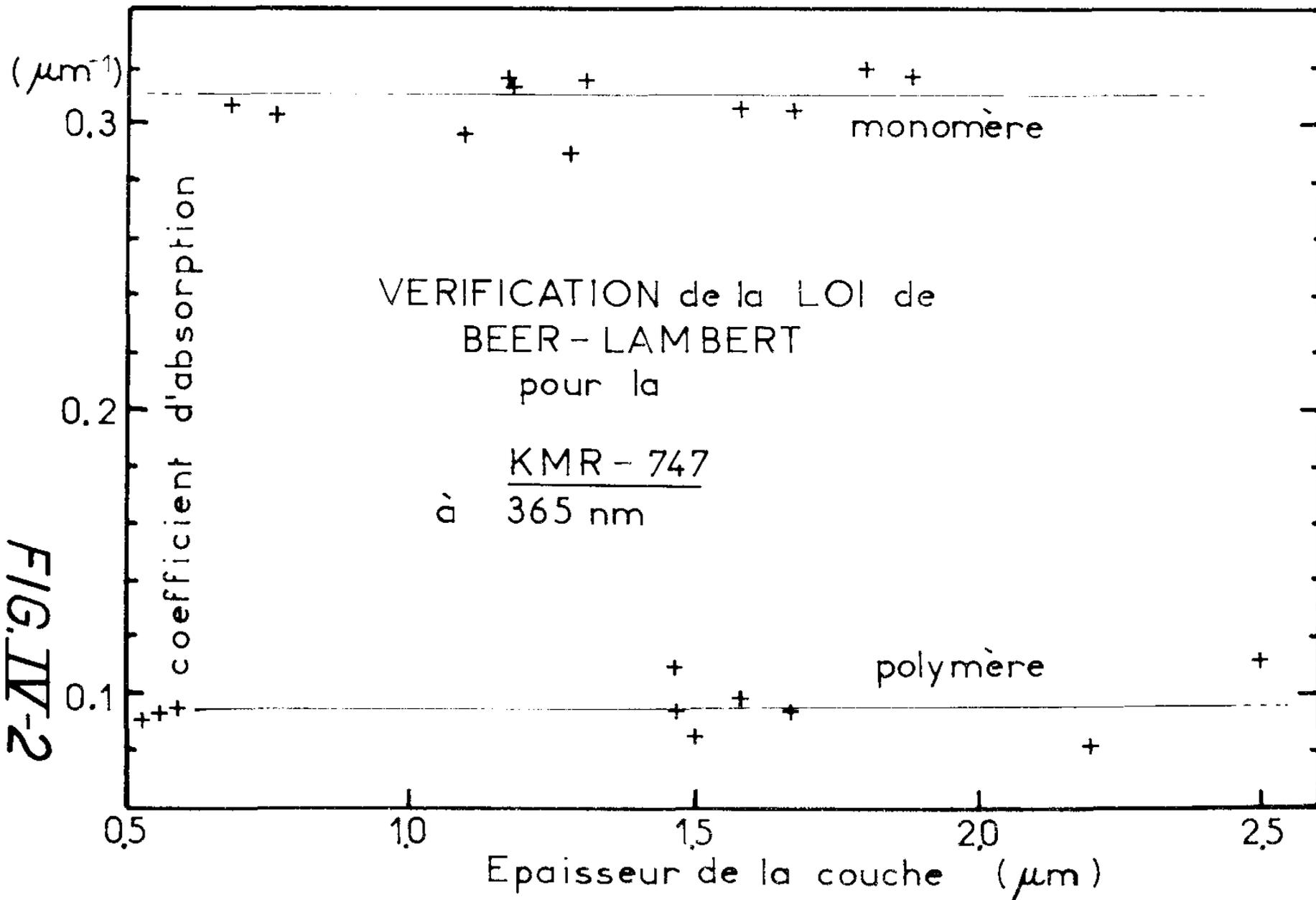
Ce schéma, qui constitue un des modèles susceptible de décrire la réaction de polymérisation montre à quel point il est nécessaire de considérer le processus dans son ensemble et non seulement ce qui se passe au niveau de la photoabsorption.

c) Si a et b désignent respectivement les coefficients d'absorption optique en base dix du "monomère" et du "polymère", on peut supposer qu'ils sont liés par une relation linéaire au coefficient d'absorption $g(z,t)$ de la couche à la distance normalisée z et à l'instant t :

$$g(z,t) = a \cdot [1 - T(z,t)] + b \cdot T(z,t) \quad (IV.6)$$

d) Nous avons pu vérifier la loi d'absorption de Beer-Lambert, pour le "monomère" puis pour le "polymère" à la longueur d'onde utilisée pour la photopolymérisation (365 nm) (voir figure IV.2). Nous pouvons donc admettre qu'elle est vérifiée par la couche pour toute valeur du taux de polymérisation.

FIG. IV-2



e) Pour toutes les résines négatives, il existe une "énergie seuil" en deça de laquelle on ne peut obtenir d'image après développement. L'insolubilisation du "polymère" est en effet subordonnée à la formation d'un "gel" nécessitant un nombre minimum de liaisons chimiques entre monomères (58). Cette énergie seuil n'intervient donc qu'au niveau de l'action du solvant de développement, et n'entre donc pas en ligne de compte au cours du processus de "polymérisation". On devra pourtant en tenir compte dans la pratique bien qu'elle n'intervienne pas dans notre modèle. A cet effet celui-ci pourrait être complété par une étude portant sur le processus de développement.

Il nous paraît important d'insister sur la nature fondamentalement différente d'une part :

- de la courbe de polymérisation qui donne le taux de polymérisation en fonction de l'énergie incidente.

- et d'autre part de la courbe de réponse qui donne l'épaisseur relative APRES DEVELOPPEMENT en fonction de l'énergie incidente.

Dans certaines conditions elles peuvent être très voisines (voir figure IV-4).

2.2. Développement du Modèle.

Soit $L(z,t)$ la lumination incidente sur la couche à l'instant t , située à la distance normalisée z à l'intérieur de la couche.

$L(z,t)$ est liée à $I(z,t)$ par la relation:

$$I(z,t) = \frac{\partial L(z,t)}{\partial t}$$

En prenant pour conditions aux limites :

$$I(z,0) = 0 \quad \text{et} \quad L(z,0) = 0$$

l'intégration de l'équation IV.1 donne alors:

$$T = \frac{K.L}{1 + K.L} \quad (\text{IV.7})$$

en exprimant les fonctions sous forme contractée par omission des variables Z et t.

De la loi de Beer-Lambert et de l'équation IV.6, on tire :

$$\frac{\partial I}{\partial t} = - I. [A.(1-T) + B.T]. \text{Log}(10) \quad (\text{IV.8})$$

avec $A = a.X$ et $B = b.X$

qui donne par substitution de l'équation (IV.7) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial z} \right) = - \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{A - B}{K} \cdot \text{Log}(1 + KL) + BL \right] \cdot \text{Log}(10)$$

Cette équation peut être intégrée sur le temps en utilisant la condition aux limites triviale :

$$\frac{\partial L}{\partial z} = 0 \quad \text{pour } L = 0$$

L'expression de T en fonction de L (équ. IV.7) permet d'écrire :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \left[(1-h).(1-T)^2 \cdot \text{Log}(1-T) - h.T.(1-T) \right] \cdot A \cdot \text{Log}(10) \quad (\text{IV.9})$$

avec $h = b/a$

On obtient donc un système de deux équations:

$$T(z, t) = \frac{K.L(z, t)}{1 + K.L(z, t)} \quad (\text{IV.7})$$

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} = \left[(1-h).(1-T)^2 \cdot \text{Log}(1-T) - h.T.(1-T) \right] \cdot A \cdot \text{Log}(10) \quad (\text{IV.9})$$

qui doit être résolu en utilisant la condition aux limites :

$$T(0, t) = \frac{K.L_0}{1 + K.L_0}$$

où

$$L_0 = L(0, t) = I_0.t$$

I_0 est l'éclairement sur la face d'entrée de la couche .

L'équation IV.9 a été résolue numériquement. Sa solution est de la forme :

$$T(z, t) = f(z, K.L_0, h, A)$$

Expérimentalement, on a accès non pas à la valeur point par point du taux de "polymérisation" $T(z, t)$, mais à sa valeur moyenne $\langle T \rangle$ sur l'épaisseur du film:

$$\langle T \rangle = \int_{z=0}^{z=1} T(z, t) . dz = j(K.L_0, h, A) \quad (IV.10)$$

C'est à cette valeur moyenne que nous nous sommes en fait intéressés.

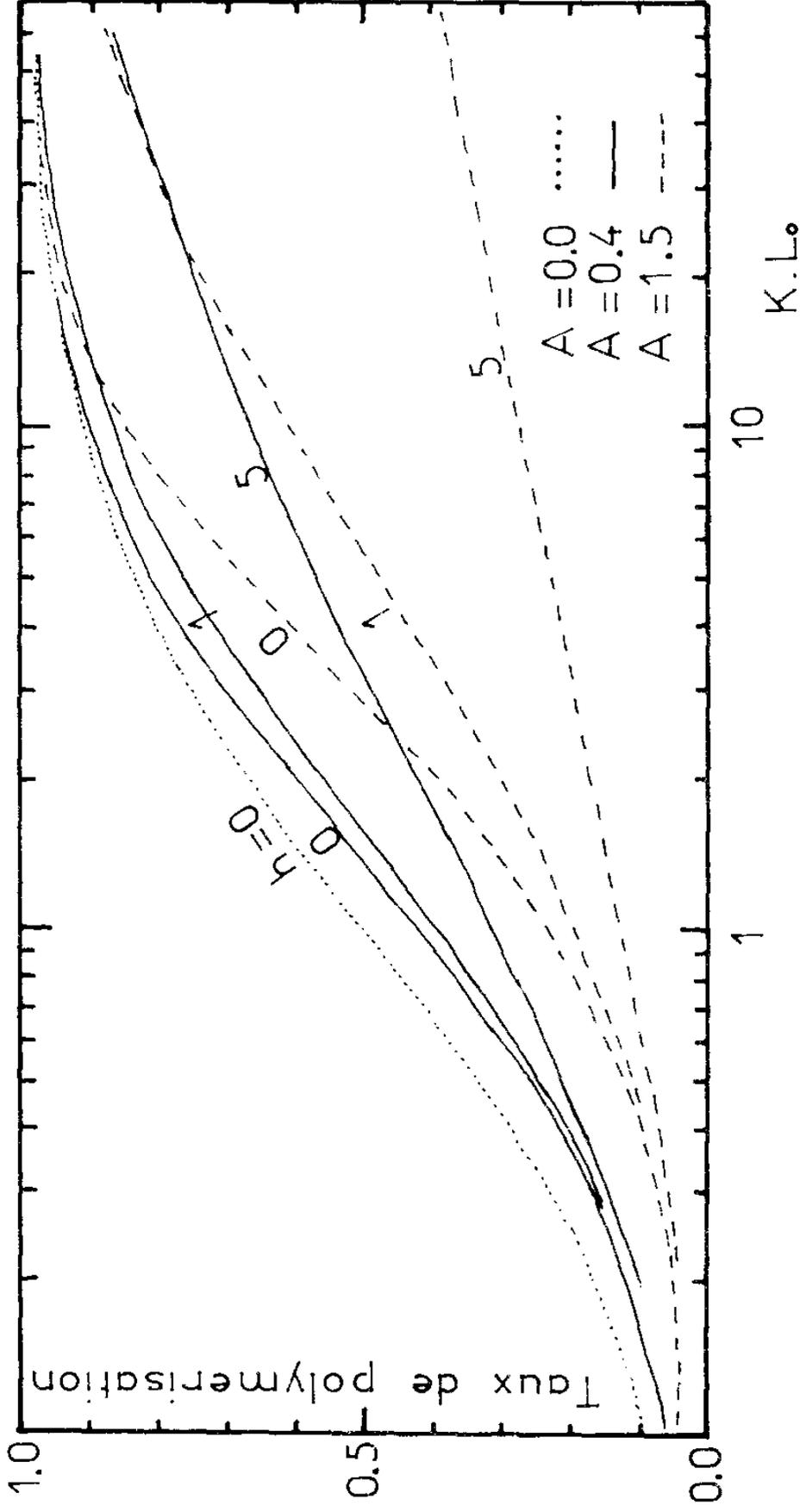
Les paramètres A et h de la relation (IV.10) décrivent les propriétés de la couche.

- h est le rapport entre les coefficients d'absorption du "polymère" et du "monomère"

- A, est le produit de l'absorption a du "monomère" par l'épaisseur X du film, il représente l'absorption globale de la couche initial (constitué uniquement de "monomère").

Le paramètre $K.L_0$ est fonction de la cinétique et de l'efficacité quantique de la réaction, ainsi que de l'exposition.

La figure IV-3 résume les résultats calculés sur ordinateur sous forme d'un réseau de courbes correspondant à différentes valeurs des coefficients h et A .



TAUX DE POLYMERISATION CALCULE

FIG. IV-3

3.0. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour l'étude expérimentale de la photopolymérisation de la résine KMR 747, nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure haute pression (OSRAM HBO 500W/2). Son énergie efficace dans le cas de cette résine est distribuée pour 86% dans la raie à 365nm et 14% dans la raie 405nm. Nous négligeons en fait l'influence de cette seconde longueur d'onde.

3.1. Détermination Expérimentale du Taux de Polymérisation Moyen.

La densité optique D de la couche d'épaisseur X peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption g (z,t):

$$D = X \int_{z=0}^{z=1} g(z,t).dz$$

et en exprimant g(z,t) d'après l'équation IV.6 :

$$D = a.X + (b-a).X \int_{z=0}^{z=1} T.dz \quad (\text{IV.11})$$

$$= a.X + (b-a).X.<T>$$

où <T> est le taux moyen de polymérisation.

On a alors

$$<T> = \frac{a - D/X}{a - b} \quad (\text{IV.12})$$

on remarquera que :

$$D/X = \int_{z=0}^{z=1} g(z,t).dz = <g>$$

représente la valeur moyenne, dans la couche, du coefficient d'absorption.

La mesure expérimentale de $\langle T \rangle$ nécessite donc la connaissance de

- a : coefficient d'absorption du "monomère" pur
- b : coefficient d'absorption du "polymère" pur
- $\frac{D}{\bar{X}}$: coefficient d'absorption du film après exposition

Ces mesures ont été faites par la méthode décrite au paragraphe II.2.0.

L'incertitude sur la mesure de $\langle T \rangle$ est donnée par :

$$\Delta[\langle T \rangle] = \frac{1}{|a-b|} \Delta[D/\bar{X}]$$

on aura donc intérêt à choisir une longueur d'onde telle que a et b soient aussi différents que possible. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, cette condition est réalisée pour des longueurs d'ondes voisines de 365 nm (voir figure III-1) . On effectuera donc la mesure à la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation ou à son voisinage. Dans le spectrophotomètre (CARY) , l'intensité du faisceau est suffisamment faible pour ne pas modifier le taux de polymérisation en cours de mesure. Les résultats ont été reportés sur la figure IV-4 .

On compare les valeurs théoriques du taux de polymérisation $\langle T \rangle$ données par la loi IV-1 et la loi IV-2 , en utilisant les mêmes hypothèses et les mêmes conditions aux limites. Elles sont reportées sur la figure IV-5 pour le couple de paramètres (A , h) :

$$(A, h) = (0.4, 0.5)$$

on pourra les comparer sur cette figure aux valeurs expérimentales correspondant au couple de paramètres :

$$(A, h) = (0.36, 0.33)$$

bien qu'il soit légèrement différent de celui utilisé pour les valeurs théoriques. En se reportant à la figure IV-3 , on notera que cette différence influe peu sur la forme des courbes. La valeur du paramètre K est estimée par le décalage à l'origine :

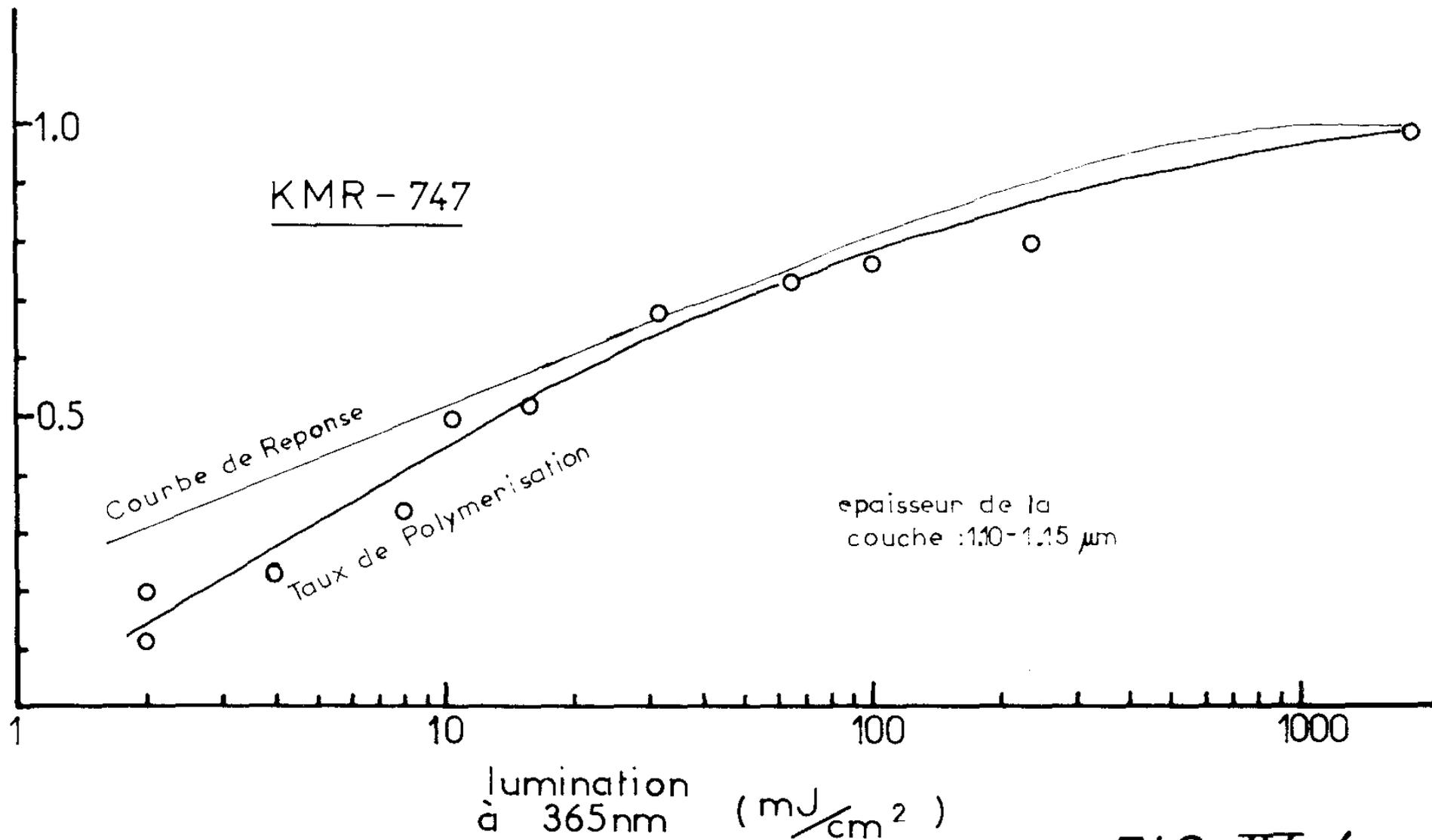


FIG. IV-4

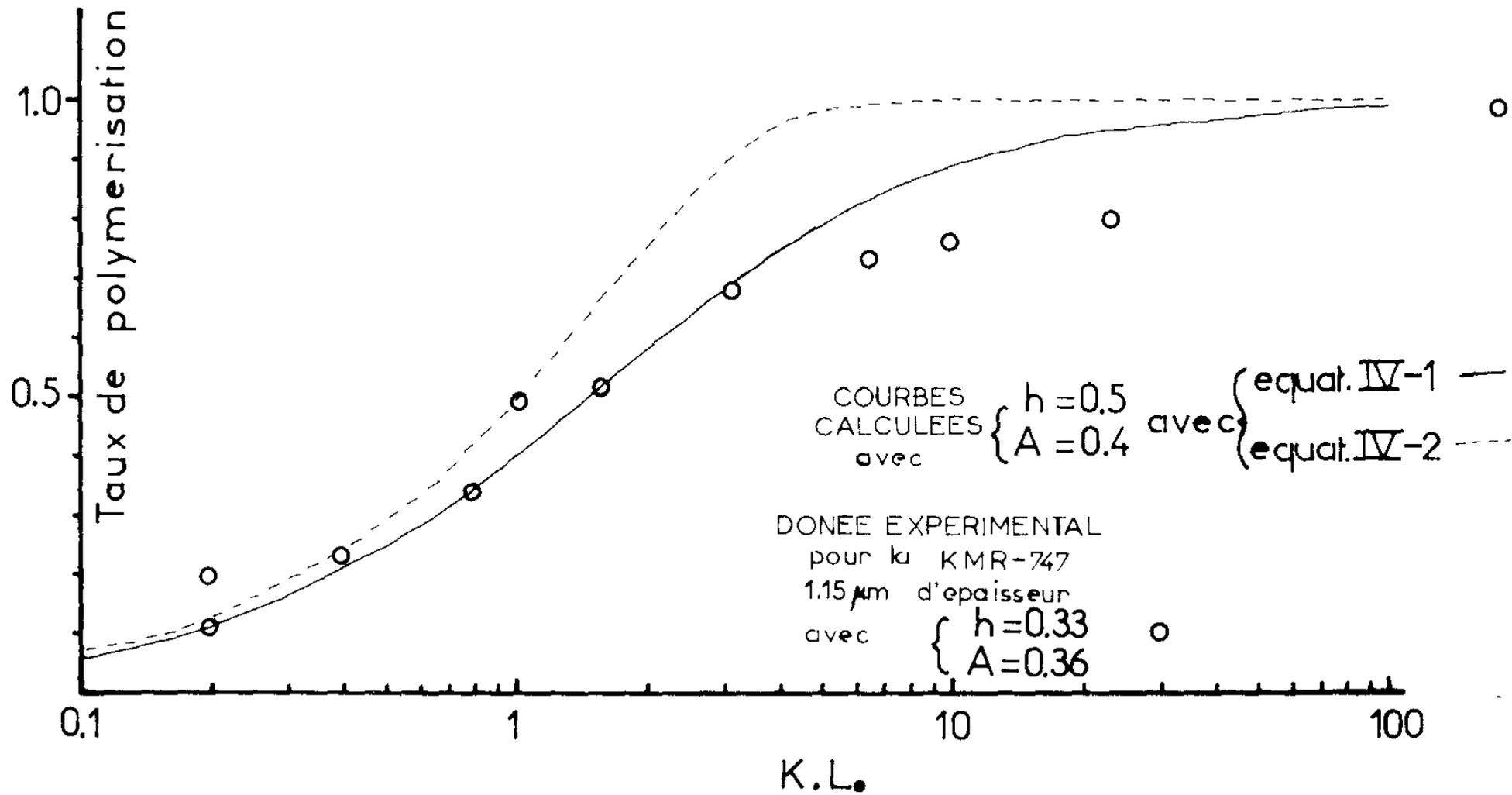


FIG. IV-5

pour les faire coïncider avec les courbes théoriques, nous avons dû décaler les points expérimentaux de 0,1 sur l'axe des abscisses ; une valeur approchée de K est donc :

$$K \cong 0,1 \text{ cm}^2/\text{mJ}$$

3.2. Estimation de la Constante K

La valeur de K proposée dans le paragraphe précédent ($K = 0,1 \text{ cm}^2/\text{mJ}$) ne constitue qu'une première approximation. Nous tenterons ici d'en obtenir une meilleure à partir des idées développées par Brochet (59) dans un calcul semblable appliqué au cas des résines positives.

D'après l'équation IV-11 , on a :

$$D = X \cdot (b-a) \cdot \int_{z=0}^{z=1} T \cdot dz + X \cdot a \quad (\text{IV-11})$$

Or

$$\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial t} = \frac{\partial (D/X)}{\partial t} = (b-a) \cdot \int_{z=0}^{z=1} \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dz \quad (\text{IV-13})$$

Par substitution de l'équation IV-1 , on obtient :

$$\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial t} = (b-a) \cdot K \cdot \int_{z=0}^{z=1} I \cdot (1-T)^2 \cdot dz$$

On peut diviser les deux membres de cette équation par :

$$I_0 = L_0/t = \partial L_0/\partial t$$

$$\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} = (b-a) \cdot K \cdot \int_{z=0}^{z=1} \frac{I}{I_0} \cdot (1-T)^2 \cdot dz \quad (\text{IV-14})$$

Cette expression peut être développée en utilisant la loi de Beer-Lambert : $I/I_0 = 10^{-g \cdot X \cdot z}$

On peut alors calculer sa limite lorsque l'on fait tendre L_0 vers zéro :

$$\lim_{L_0 \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} \right] = \frac{(b-a) K (1 - 10^{-a \cdot X})}{a \cdot X \cdot \text{Log}(10)}$$

d'où l'expression de K :

$$K = \frac{a \cdot X \cdot \text{Log}(10)}{(b-a) \cdot (1 - 10^{-a \cdot X})} \cdot \lim_{L_0 \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} \right] \quad (\text{IV-15})$$

Or

$$\lim_{L_0 \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} \right] = \left[\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} \right]_{L_0=0}$$

On peut mesurer cette pente sur la figure IV-6 . On trouve :

$$\left[\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial L_0} \right]_{L_0=0} = -0.0251 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$$

avec

$$b - a = -0.21 \mu\text{m}$$

et

$$a \cdot X = 0.35$$

} FIG. IV-2

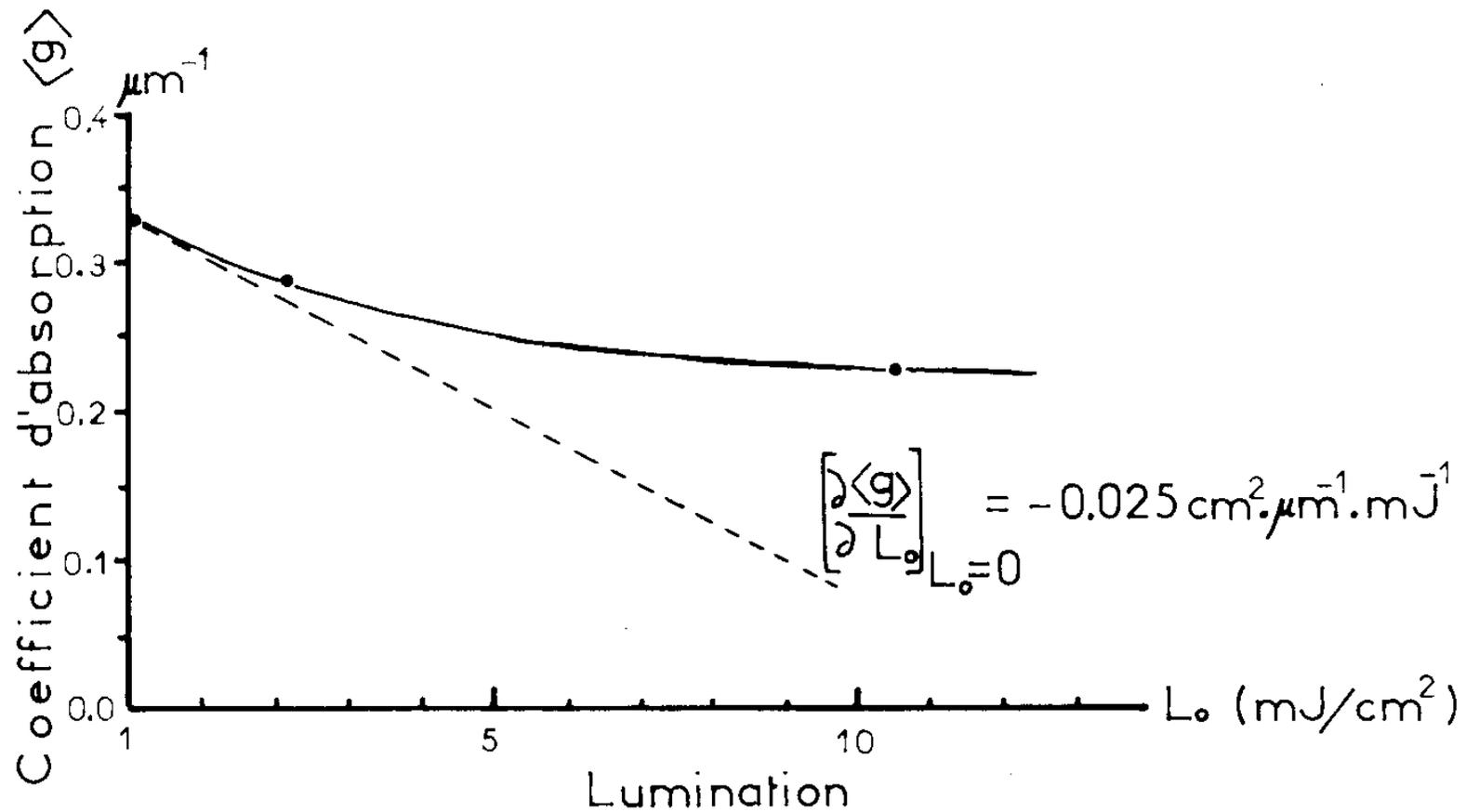
on obtient :

$$K = 0.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$$

4.0 . Conclusion

Un modèle mathématique pour les résines négatives a été proposé auparavant par Kirk et Fillmore (21). Il n'est applicable en fait que dans un domaine très restreint de conditions expérimentales. Les autres modèles récemment développés concernaient plutôt les résines positives (59).

Le modèle que nous proposons, appliqué en particulier à la résine KMR 747 , donne dans un domaine assez



COURBE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION POUR
L'ESTIMATION DE K A 365nm

FIG. IV-6

large de conditions expérimentales, une description satisfaisante du comportement de cette résine négative. Le réseau de courbes de la figure IV-3 décrit l'influence des différents paramètres sur le comportement de la résine. Bien que la cinétique et l'efficacité quantique de la réaction photochimique restent inconnues, nous avons pu évaluer la constante K qui les caractérise.

Nous montrerons dans la suite de notre travail la nécessité de revenir sur certaines de nos hypothèses. Il s'agira en particulier de l'influence de la diffusion moléculaire dans la résine; un meilleur accord entre la théorie et l'expérience pourrait alors être atteint.

Ainsi que nous l'avons noté dans ce chapitre, ce modèle ne suffit pas à décrire tous les processus mis en jeu lors de l'utilisation courante de la résine avec développement par des solvants (développement par voie humide). Il ne décrit que le phénomène de photopolymérisation. Nous décrirons dans les chapitres suivants un processus d'autodéveloppement (développement par voie sèche). Les conditions particulières dans lesquelles il est réalisé, nécessitent la prise en compte dans notre modèle d'une importante diffusion moléculaire.

Une dernière remarque est nécessaire. Toutes les mesures ayant été faites à l'air libre et non pas en atmosphère d'azote, l'influence de l'oxygène de l'air a sûrement une influence sur la réaction de "polymérisation". Cette influence dépend probablement de la vitesse à laquelle la polymérisation est faite, c'est-à-dire de l'intensité I_0 de la lumière utilisée. Nos résultats sont donc valables au moins pour nos conditions de travail avec $1 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \leq I_0 \leq 1.6 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ à la longueur d'onde de 365 nm.

CHAPITRE V

DIFFUSION MOLECULAIRE DANS LES PHOTORESINES NEGATIVES.

1.0. INTRODUCTION.

Dans ce chapitre on montrera, ^{que} sous certaines conditions (température modérément élevée, grandes fréquences spatiales du signal d'entrée) la résine KMR 747 subit un processus de diffusion moléculaire notable. Cet effet permettrait l'utilisation d'une résine qui pourra être modulée:

- en surface (mode d'emploi habituel)
- en volume (autodéveloppement)
- en surface et en volume à la fois.

Elle constitue alors un matériau d'enregistrement d'un grand intérêt pratique.

1.1. Historique.

La diffusion moléculaire a été largement étudiée dans les photopolymères et son intervention dans les mécanismes de modulation d'indice pour certaines résines a été clairement établie.

En 1970 Jenney (25) étudia la photopolymérisation d'un monomère acrylique, et mit en évidence une modulation de surface et d'indice en temps réel. Il n'avait pas présenté un mécanisme structuré pour tenir compte de cette double nature de la modulation mais ses conclusions n'excluaient pas l'existence d'une certaine diffusion moléculaire.

En 1971 Colburn et Haines (23) étudièrent le comportement d'un photopolymère pour lequel la modulation de surface est quasi négligeable, toute l'information étant stockée sous forme de modulation en volume. Ils proposent pour la première fois une théorie qui fait intervenir la diffusion des molécules non polymérisées pour rendre compte du mécanisme fondamental de production d'une modulation d'indice au sein de la couche. Ils déduisent de

l'expérience la relation entre la fréquence spatiale du signal d'entrée et la réponse de la résine. De plus, ils signalent le grand intérêt de ce type de matériau quant à l'amélioration de la linéarité matérielle et intrinsèque: ils proposent d'utiliser sa faible réponse aux basses fréquences spatiales pour diminuer le Bruit d'Intermodulation.

Wopschall et Pampalone (60) établirent une relation mathématique entre le temps de diffusion, la distance de diffusion et le coefficient de diffusion; ils explicitèrent aussi la relation entre ce dernier et le taux de polymérisation au sein de la couche.

Ces travaux constituent la base théorique sur l'utilisation de la diffusion moléculaire pour la génération d'une modulation d'indice au sein de la couche.

Récemment Tomlinson et al; (61) ont proposé une modification très intéressante : au lieu d'utiliser la diffusion d'un seul type de molécules, ils utilisent la différence de réactivité (dans la photopolymérisation) de différents monomères de polarisabilité moléculaire très différente; la diffusion de ces molécules produit non seulement une modulation de densité de masse (responsable de la modulation d'indice) mais aussi une modulation de la composition chimique de la couche; ceci produit à son tour une modulation de la polarisabilité moléculaire, qui produit aussi une modulation d'indice. Si les substances sont choisies de façon adéquate, les deux effets peuvent se conjuguer et il en résulte une modulation accrue de l'indice.

Le mécanisme de modulation d'indice dans les photopolymères est complexe et son interprétation délicate: la seule source de modulation d'indice n'est pas la diffusion moléculaire, mais aussi les changements de polarisabilité des produits lors de la photoréaction et les variations de densité de masse consécutives aux réactions de " cross-linking".

1.2. Modulation d'Indice.

L'indice d'une substance est lié aux autres propriétés physiques par la relation (62) :

$$n^2 = \frac{3 + 8\pi N\alpha}{3 - 4\pi N\alpha} \quad (V.1)$$

où n est l'indice, N le nombre de molécules par unité de volume, α étant la polarisabilité de la molécule. α peut s'exprimer en fonction des caractéristiques fondamentales de la molécule :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_k^2 - \nu^2}$$

où e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron ν_k la k -ème fréquence d'absorption de la molécule, ν la fréquence de la lumière incidente et f_k est définie par:

$$f_k = N \frac{e^2}{\pi m} f_k$$

f_k étant le nombre d'électrons, par molécule de fréquence de résonance ν_k .

L'éq. (V.1) montre que l'indice n d'une couche peut varier si l'on agit sur la polarisabilité α , ou sur la densité de masse (proportionnelle à N); c'est le produit $N\alpha$ qui intervient dans l'équation. Nous allons étudier en détail les mécanismes qui peuvent produire un changement de N et/ou α et par conséquent, de l'indice n .

a) Changement de la Polarisation α . Une réaction de polymérisation (ou réticulation) peut produire des variations suffisamment importantes de α . Il peut y avoir donc une différence importante entre le monomère et le polymère ce qui entraîne une différence d'indice n avant et après polymérisation.

b) Changement de Densité de Masse. La densité directement liée au nombre N , peut être accrue par la création de nouvelles liaisons chimiques (polymérisation ou réticulation).

Mais il y a des autres mécanismes qui peuvent augmenter la densité de molécules en un point donné de la couche et produire donc un accroissement locale de l'indice n

Généralement ces deux mécanismes (variation de α et de N) apparaissent simultanément mais dans différentes proportions.

2.0. DIFFUSION MOLECULAIRE.

La diffusion moléculaire au sein d'une couche peut produire une modulation de son indice due à une modulation de la densité de masse dans la couche. En même temps il peut y avoir aussi une modulation due à un changement de la polarisabilité consécutif à la réaction de photopolymérisation. Dans ce chapitre nous n'étudierons que le premier effet.

2.1. Interprétation.

Nous allons étudier les phénomènes qui ont lieu lors de l'enregistrement d'un réseau holographique sur une couche de résine. Si l'on enregistre sur la surface photosensible un système de franges d'interférence, une partie du monomère se polymérise; le taux de polymérisation est alors fonction de la lamination en chaque point de la couche. Les différences du taux de polymérisation créent un gradient de concentration du monomère dans la couche. Si le monomère est libre de se déplacer à l'intérieur de la couche, il y aura un courant de masse de monomère dans le sens du gradient négatif, c'est-à-dire vers les points à haute concentration de polymère.

Si la zone polymérisée (ou réticulée) est suffisamment rigide, l'afflux de monomère par diffusion se traduit par un accroissement de la densité de masse; si la rigidité n'est pas suffisante il y aura aussi une modulation de surface.

Une fois la diffusion accomplie et le monomère ainsi distribué au sein du polymère formé pendant le stade

d'enregistrement, une autre exposition uniforme est nécessaire pour fixer tout le monomère dans la couche: il s'agit de l'étape de FIXATION.

On ne peut tirer de conclusions générales sur l'influence de chacune de ces étapes, en ce qui concerne le stockage de l'information à enregistrer, mais:

a) l'étape d'enregistrement, par sa faculté de produire une variation plus ou moins importante de polarisabilité, et de densité de masse par l'éventualité de formation des liaisons de "cross-linking", est susceptible de créer une modulation notable de l'indice (dépendent évidemment du type de résine utilisée)

b) la diffusion moléculaire, si elle existe, est susceptible de produire une modulation d'indice très importante, même en absence de fixation et de développement.

c) l'étape de fixation n'introduit que peu de changements dans la modulation (à moins que l'étape, a) décrite ci-dessus soit très importante pour ce qui concerne la modulation d'indice) de l'indice. Pratiquement seule la polarisabilité α va varier mais ici dans toute la couche. Cette étape est absolument nécessaire si on veut procéder au développement.

d) si le développement est réalisé sans fixation préalable, tout le monomère - diffusé ou non - se dissout et la modulation de l'indice alors disparaît. Par contre si celui-ci est réalisé après fixation, cette modulation en général se renforce et simultanément une modulation de surface apparaît. Ces deux phénomènes ne sont pas dûs à la diffusion moléculaire, mais proviennent probablement de la dissolution, lors du développement, d'un composant photochimiquement inerte entrant dans la composition de certaines résines commerciales.

2.2. Temps de DIFFUSION.

WOPSCHALL et PAMPALONE ont étudié le temps de diffusion du monomère à travers une membrane du polymère (60). Si x est l'épaisseur de la membrane, D le coefficient de diffusion du monomère et t_D le temps nécessaire à la

diffusion, ils établissent la relation suivante:

$$t_D = \frac{x^2}{D} \quad (V-2)$$

le coefficient D dépend en effet du monomère, du polymère ainsi que du taux de polymérisation de la membrane à travers laquelle la diffusion est faite.

Nous avons fait des calculs similaires et nous avons trouvé une relation mathématique semblable à quelque coefficient près. Soit alors un système de franges de fréquence spatiale p qui constitue le signal d'entrée pour le photopolymère. Après l'enregistrement de ce signal et la photopolymérisation qui en résulte, une répartition spatiale

de la concentration C du monomère s'établit au sein de la couche. Désignons par $c(x,t)$ l'écart de cette concentration par rapport à sa valeur moyenne \bar{C} ; $c(x,t)$ est périodique et est représentée dans la fig. V.1. Nous étudierons la relaxation de cette distribution, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'un équilibre soit atteint pour la concentration du monomère dans la couche, relaxation produite en fait par l'existence de la diffusion.

A partir de considérations élémentaires de transfert de masse, on peut écrire:

$$\vec{q} = - D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c \quad (V.3)$$

loi de FICK

\vec{q} étant le flux de masse du monomère (par unité de surface). La conservation de masse du monomère à l'intérieur de la couche (en absence de photopolymérisation) peut s'exprimer sous la forme :

$$\text{div} \vec{q} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (V.4)$$

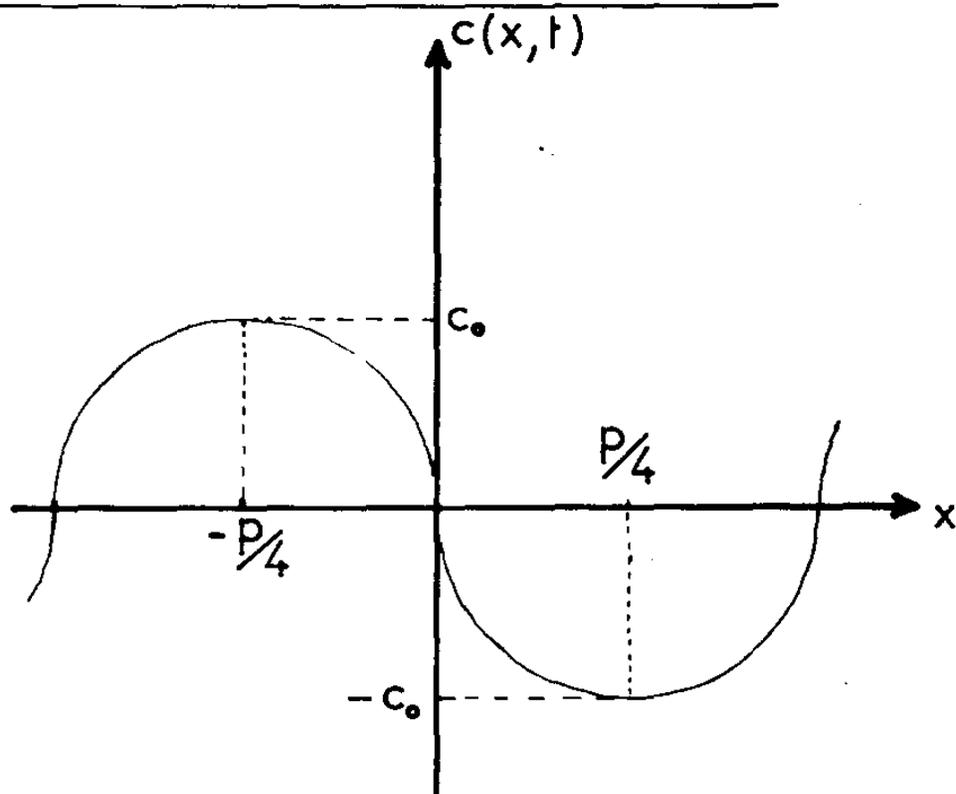
Les équations V.3 et V.4 peuvent s'écrire:

$$D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (V.5)$$

et si l'on cherche pour $c(x,t)$ une expression du type

$$c(x,t) = X(x) \cdot T(t) \quad (V.6)$$

CONCENTRATION DU MONOMERE
APRES EXPOSITION DANS UNE
COUCHE DE RESINE NEGATIVE



$$c(x,t) = C(x,t) - \bar{C}$$

$C(x,t)$ concentration du "monomere"

\bar{C} valeur moyenne de $C(x,t)$

FIG. V-1

avec les conditions aux limites (fig. V.1)

$$c(x=0, t) = 0$$

$$c(x=-p/4, t=0) = c_0$$

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=-p/4} = 0$$

et

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c(x, t) = 0$$

nous trouvons la solution de la forme de l'expression (V.6) qui peut s'écrire :

$$c(x, t) = -c_0 \frac{1}{\sin(\sqrt{K_D/D} p/4)} \cdot e^{-K_D \cdot t} \cdot \sin(\sqrt{K_D/D} \cdot x) \quad (V.7)$$

avec $K_D = 4 \cdot \pi^2 \cdot D / p^2$

Les conditions aux limites choisies ainsi que la formulation de l'éq. (V.6) nous ont conduit à une fonction sinusoidale en x pour $c(x, t)$, dont l'amplitude décroît exponentiellement avec le temps t . La constante K_D est dite Constante de Relaxation par Diffusion et représente une mesure de la vitesse de relaxation du système sous l'action exclusive de la diffusion.

2.3. - REPOSE AUX FREQUENCES SPATIALES ET
BRUIT D'INTERMODULATION.

L'expression (I.18) du Rapport Signal sur Bruit d'Intermodulation montre que pour un matériau d'enregistrement la réponse au signal d'entrée dépend de la fréquence spatiale f ($K(f)$ dans l'éq. (I.17))

$$RSB_{IM} = \frac{1}{K_{20}^2 \langle L \rangle^2} \quad (I.18)$$

où K_{20} représente la réponse de la couche pour un signal de fréquence spatiale nulle. Comme le montre l'éq. V.7, la constante de relaxation K_D décroît rapidement avec la fréquence spatiale $K_D \propto (1/p)^2$ ($K_2(1/p) \rightarrow 0$ pour $p \rightarrow \infty$); on peut donc attendre théoriquement une valeur accrue du RSB_{IM} pour un matériau dont le seul mécanisme d'enregistrement soit contrôlé par la diffusion moléculaire.

3.0. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION MOLECULAIRE POUR LA K M R - 747

Nous avons produit une modulation importante de l'indice au sein de la couche, en facilitant la diffusion moléculaire par accroissement de la température. Une température d'indice de 2 % a été ainsi obtenue. On a des raisons de penser que la K M R 747 n'est pas constituée d'un monomère (au sens strict du terme) de faible poids moléculaire qui se polymériserait sous l'action de la lumière comme c'était le cas des résines précédemment étudiées. Notre résine est vraisemblablement constituée d'un polymère qui se réticule sous l'action de la lumière ; seul le polymère réticulé demeure après développement. Dans les conditions usuelles aucun effet de diffusion moléculaire n'est sensible. Rappelons que dans cette thèse on désigne par "polymère" le produit après action de la lumière (même s'il s'agit éventuellement d'un réticule tridimensionnel) et "monomère" le produit avant l'action de la lumière (même s'il s'agit d'un polymère).

Toutes les interprétations qui ont été schématisées ci-dessus montrant le rôle de la diffusion moléculaire dans la génération d'une modulation d'indice , restent évidemment valables pour n'importe quelle résine, pourvu que les deux produits (avant et après réticulation ou polymérisation) aient une différence importante pour la valeur de la constante de diffusion D . En effet dans notre cas , après action de la lumière on obtient un produit réticulé qui ne permet donc pas sa diffusion de masse ; l'autre ("monomère"), plus ou moins facilement, peut le faire. Si la taille de notre "monomère" est petite par rapport à l'espace inter réticulaire dans le "polymère" , on peut raisonnablement penser que la diffusion moléculaire peut avoir lieu si on cherche les meilleures conditions expérimentales.

3.1. Traitement des Echantillons

Les couches de résine K M R 747 pour l'étude de la diffusion moléculaire ont été préparées selon la méthode habi-

tuelle. La seule différence apparait au niveau du traitement de la couche après enregistrement.

Les échantillons n° 1 et n° 2 ont été développés selon la méthode habituelle tout de suite après l'enregistrement du réseau de façon à ne pas faciliter la diffusion moléculaire ; on peut supposer qu'il y a seulement modulation de surface. Les échantillons n° 3 , 4 et 5 , n'ont pas été développés après exposition ; ils ont été placés à 70° - 80 °C et des mesures de leur spectre de diffraction ont été faites au cours du temps. Ainsi contrôlés, une fois l'équilibre atteint, les échantillons ont été fixés avec un éclairage uniforme de valeur suffisante pour "polymériser tout le "monomère" dans la couche. Une fois fixés , ils ont été développés. Seul l'échantillon n° 5 fut étudié de façon un peu particulière son spectre ayant été mesuré entre la fixation et le développement et après "index matching" (tableau V-2).

3.2. Température et diffusion moléculaire

Les coefficients de diffusion moléculaires sont très sensibles à la température et si on place donc la résine à une température modérément élevée, l'effet de diffusion moléculaire, non sensible à température ambiante, peut devenir notable

Nous avons enregistré par contact sur une couche de résine de 1 μm d'épaisseur environ, un réseau binaire d'amplitude, de 100 t/mm (créneau d'amplitude de rapport rectangle-sur-période d'environ 0.5).

La copie de ce réseau sur la résine fut immédiatement placée après enregistrement (sans fixation ni développement) à une température de 70°C - 80°C . On étudie alors, pour une longueur d'onde à laquelle la résine n'est pas sensible (laser He-Ne $\lambda = 6328 \text{ \AA}$) , le spectre de diffraction de l'échantillon (une fois revenu à température ambiante). L'évolution du spectre (rapport d'intensité dans l'ordre 1 sur celle dans l'ordre 0, noté I_1/I_0) est représentée sur la figure V-2 pour les échantillons 3 et 4 . Dans la même figure on voit l'évolution de la modulation de phase pour les deux mêmes échantillons, qui

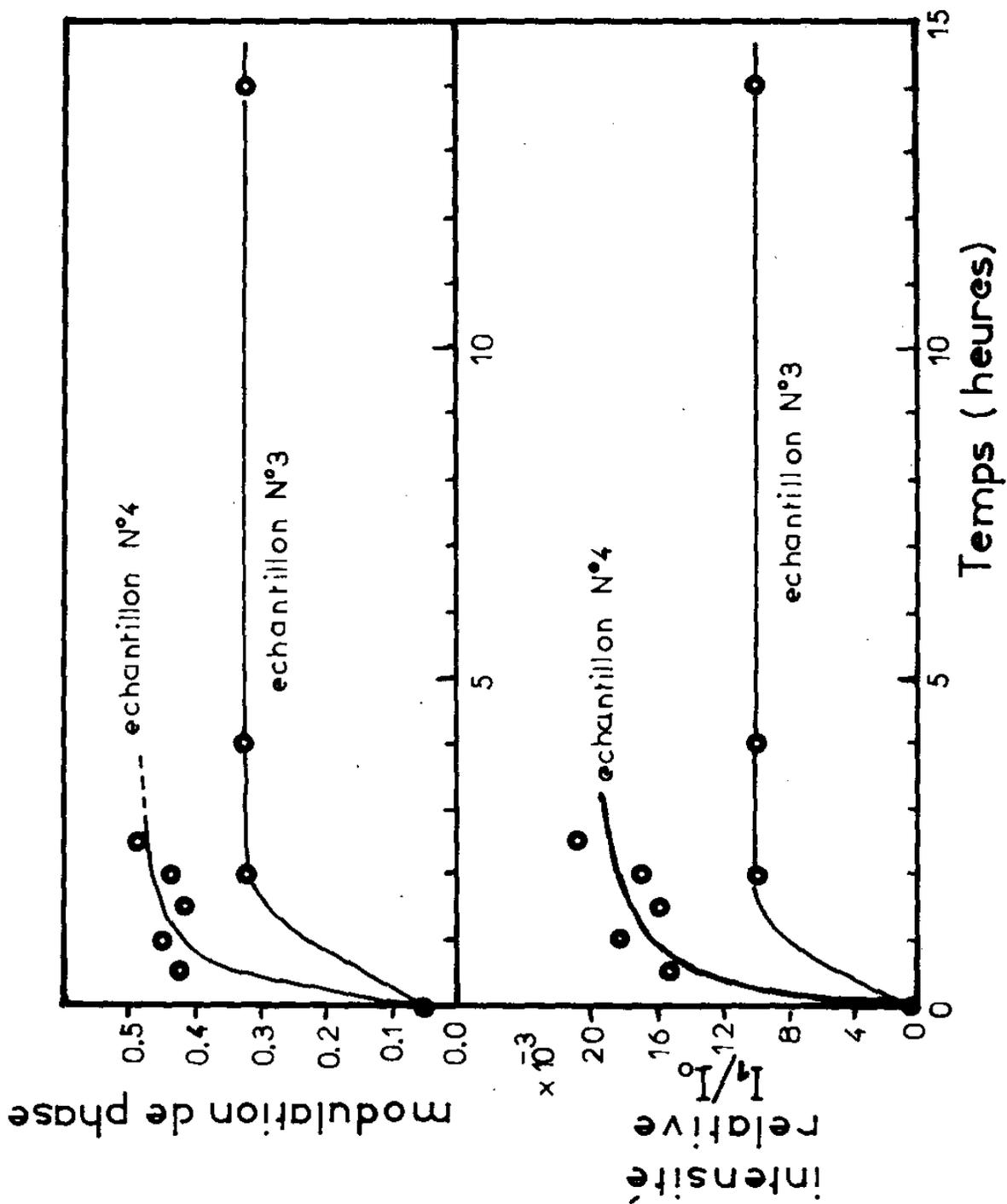


FIG. V-2

a été calculée par la méthode exposée au paragraphe V-3.3. Comme on peut le voir, la diffusion moléculaire est responsable d'un accroissement de l'efficacité relative I_1/I_0 jusqu'à 100 fois la valeur initiale et celui de la phase jusqu'à environ 7 fois. Si on admet que la modulation de phase dans la figure V-2 suit une évolution exponentielle dans le temps, du type de l'équation V-7, on trouve pour K_D (constante de relaxation) une valeur approximative de

$$K_D \cong \frac{1}{30} \text{ min}^{-1}$$

c'est à dire qu'après 30 minutes de diffusion moléculaire à $70^\circ - 80^\circ\text{C}$, les valeurs ont atteint environ 70% de sa valeur limite. A partir de cette valeur de K_D et de l'équation (V-7), on peut faire une estimation de la valeur de la constante de diffusion D , sans oublier que sa valeur dépend de la nature du "polymère", du "monomère" et du "taux de polymérisation" (ou réticulation dans notre cas, probablement) :

$$K_D = 4.\pi^2.D/p^2 \quad (\text{V-7})$$

$$D \approx 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

avec un taux de "polymérisation" compris entre 40 et 80% environ. Cette valeur est comparable (en ordre de grandeur) à celle présentée par Wopschall et Pampalone (60), quoique pour un polymère différent.

En fait la formule (V-7) n'est applicable que pour un profil sinusoïdal de la concentration initiale pour le "monomère"; comme on le verra plus loin, la forme de notre profil est comprise entre une sinusoïde et un créneau ce qui justifie l'approximation faite.

3.3. Estimation de la Modulation de Phase par Transmission

Notre but n'est pas ici de faire un calcul précis de la modulation de phase. Nous en cherchons plutôt une estimation utilisable pour l'étude de la diffusion moléculaire responsable de la modulation d'indice.

La modulation de phase d'un réseau sera définie à partir de la valeur maximum de la différence de marche à travers le réseau. Elle sera estimée à partir du spectre de diffraction.

Nous avons calculé les spectres de profils simples. On mesure ceux du réseau réel et par comparaison on en déduit un profil approché. Nous avons retenu deux modèles théoriques simples :

- profil sinusoïdal
- profil en créneaux

On peut rappeler que nos réseaux sont des copies par contact d'un réseau binaire d'amplitude. Les deux profils théoriques constituent donc les cas limites des profils réels possibles. a partir de cette hypothèse sur le profil, on établit une estimation de la modulation de phase du réseau. Elle nous permettra d'étudier de façon simple l'influence de la diffusion moléculaire sur la modulation d'indice dans la couche. Des méthodes de calcul plus précises apporteront peu à la compréhension du phénomène.

On désigne par $I_k(x)$ l'intensité du $k^{\text{ième}}$ ordre du spectre de Fourier du profil théorique. La variable x désigne la modulation de phase. Pour les deux profils choisis, on trouve les expressions suivantes :

- pour le profil sinusoïdal (63) :

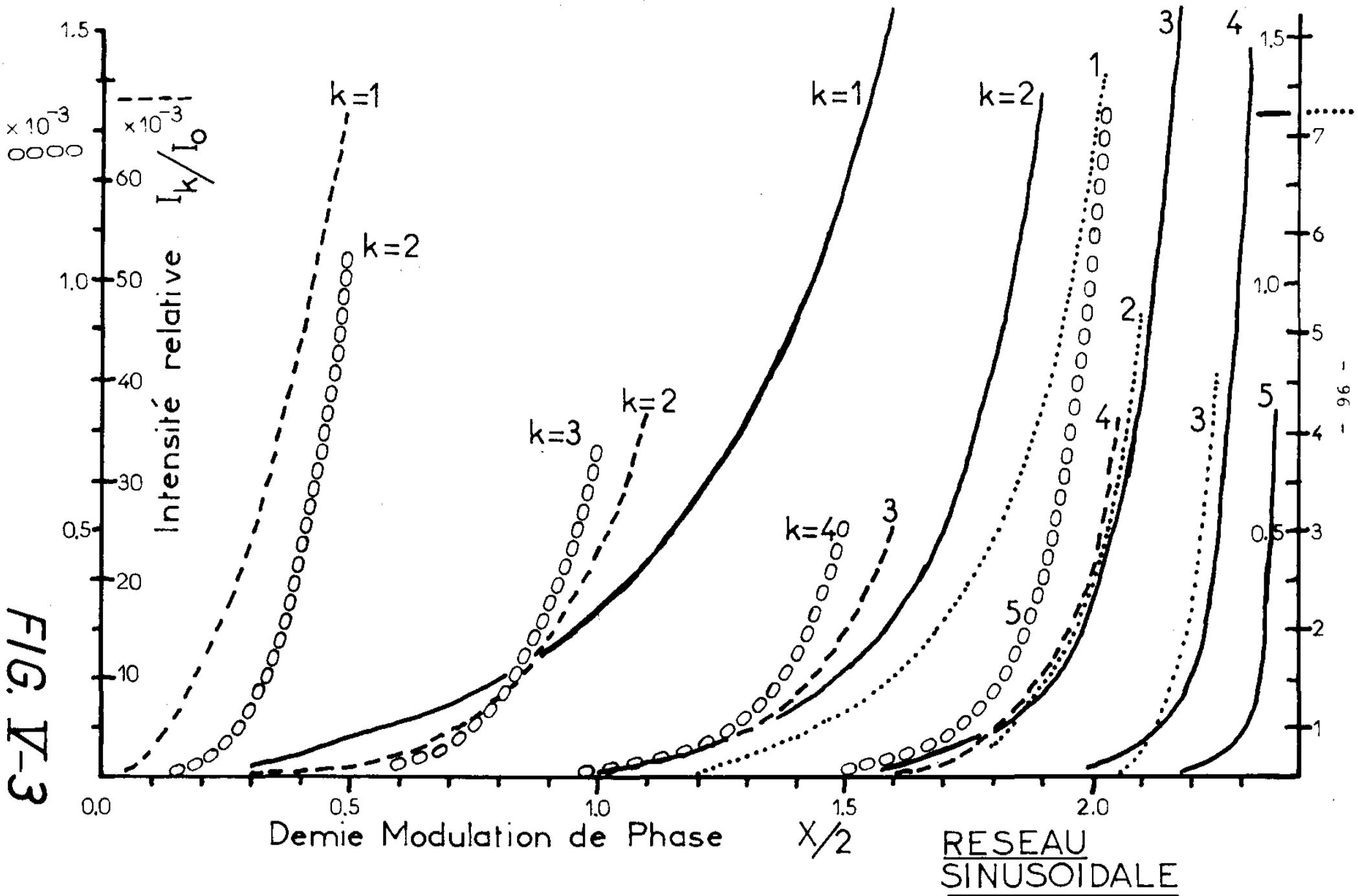
$$\frac{I_k(x/2)}{I_0(x/2)} = \left[\frac{J_k(x/2)}{J_0(x/2)} \right]^2 \quad (V-8)$$

- où J_k désigne la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre k .

La figure V-3 donne une représentation graphique de l'équation V-8

- pour le profil en créneaux (voir appendice) on obtient :

FIG. V-3



$$\frac{I_k(x)}{I_0(x)} = \frac{2a^2(1 - \cos x)}{1 + 2a(a-1)(1 - \cos x)} \cdot \left[\frac{\sin \pi ka}{\pi ka} \right]^2 \quad (V - 9)$$

Ω est le rapport entre la largeur des crêtes et le pas du réseau

Procédé de calcul

On détermine expérimentalement les valeurs du rapport I_k/I_0 pour différentes valeurs de k . On les compare ensuite aux valeurs théoriques correspondant aux deux profils choisis. La détermination de la modulation x doit être indépendante de la valeur de k . Ceci constitue notre critère de choix pour le profil approché. Les erreurs expérimentales d'une part, la limitation à deux profils possibles d'autre part, interdisent de satisfaire entièrement ce critère. De plus aucun modèle géométrique simple ne peut rendre compte du profil optique réel du réseau qui est une combinaison complexe d'une modulation de surface^{et} d'une modulation d'indice.

Dans le cas du réseau sinusoidal, la figure V-3 permet une détermination graphique de k valeurs de x (x_k ,

$k = 1, 2, \dots$). Dans le cas du réseau créneau, le coefficient Ω constitue une inconnue supplémentaire. L'inversion de l'équation V-9 permet d'exprimer x comme une fonction de Ω dépendant du paramètre I_k/I_0 :

$$x = \text{Arc cos} \left[1 - \frac{1}{\frac{2a^2}{I_k/I_0} \left[\frac{\sin \pi ka}{\pi ka} \right]^2 - 2a(a-1)} \right] \quad (V-10)$$

les solutions x et a sont données par l'intersection de ces fonctions pour différentes valeurs de k . On montre que les variations de la fonction définie en V-10 en fonction de Ω sont très lentes pour $k=1$. Elles sont par contre très rapides pour $k=2$, au voisinage de $\Omega = 0.5$. Ceci permet une détermination aisée de leur intersection. On en déduit une valeur approchée du paramètre Ω . On résoud pour cela l'équation $x(I_1/I_0, a) = x(I_2/I_0, a)$

on obtient alors l'expression suivante :

$$\alpha = (1/\pi) \cdot \text{Arc cos } \sqrt{I_2/I_1} \quad (\text{V-11})$$

La valeur de α est alors substituée dans l'équation V.10 . On en déduit pour x une série de valeurs X_k . Si elles diffèrent peu, le résultat est jugé satisfaisant. Sinon on opère par approximations successives sur α jusqu'à obtenir une bonne concordance des valeurs .

La comparaison pour la sinusoïde d'une part, pour le créneau d'autre part, des ensembles $\{X_k\}$ permet un choix du profil suivant le critère défini auparavant. Nous conserverons pour valeur de la modulation la valeur x_1 du meilleur des deux ensembles. Le tableau (V.1) présente un résumé des résultats obtenus sur différents échantillons.

3.3.1. Modulation de surface.

La microscopie interférentielle par réflexion fournit une détermination simple de la modulation de surface (ou modulation géométrique). La méthode a été décrite dans le chapitre II. Les mesures ont été effectuées sur les photographies de la figure V-4 et les résultats reportés dans la cinquième colonne du tableau V-1. Les épaisseurs des couches ont été mesurées de la même façon.

3.3.2. Indice et Modulation d'Indice.

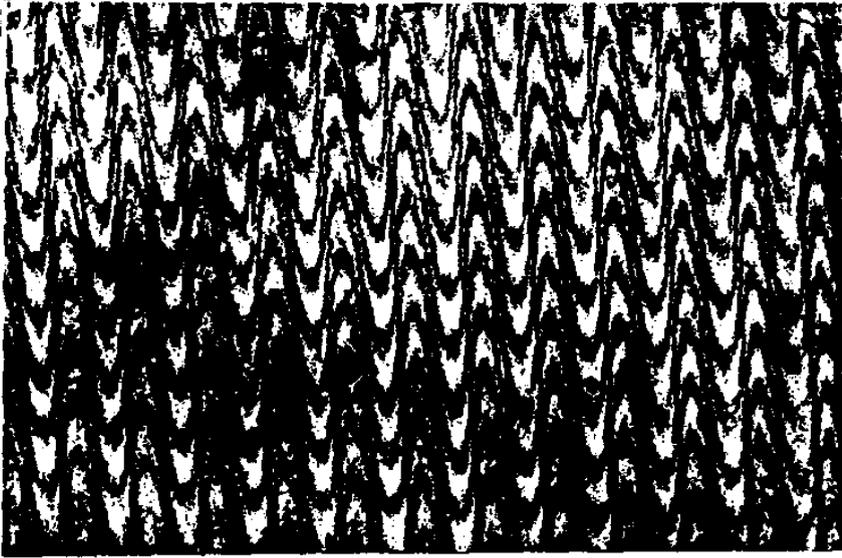
- Indice :

Chaque fois que la modulation d'indice pourra être tenue pour négligeable (diffusion moléculaire non facilitée: échantillons 1 et 2), on écrira la modulation de phase sous la forme:

$$x = 2\pi \cdot l_0(n-1)/\lambda$$

où: n représente l'indice, supposé uniforme, de la résine "polymérisée" et développée.

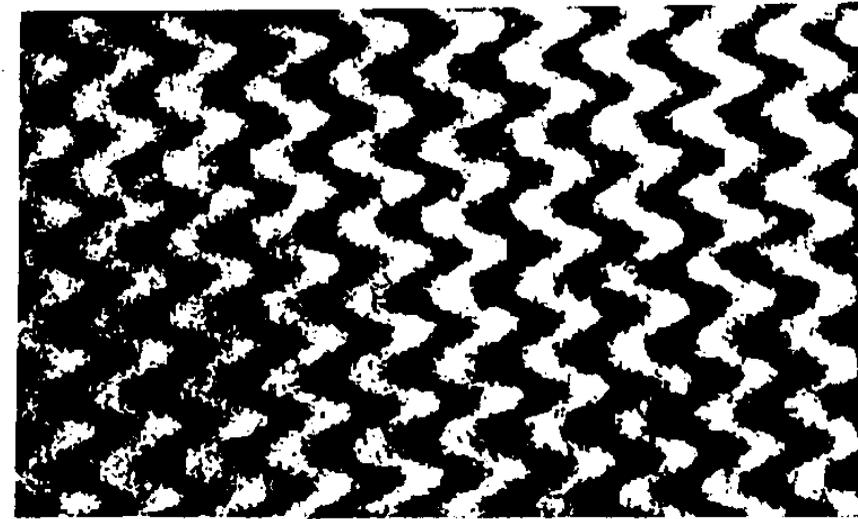
- l_0 la modulation géométrique (voir figure V-5)
- λ la longueur d'onde utilisée pour la mesure du spectre.



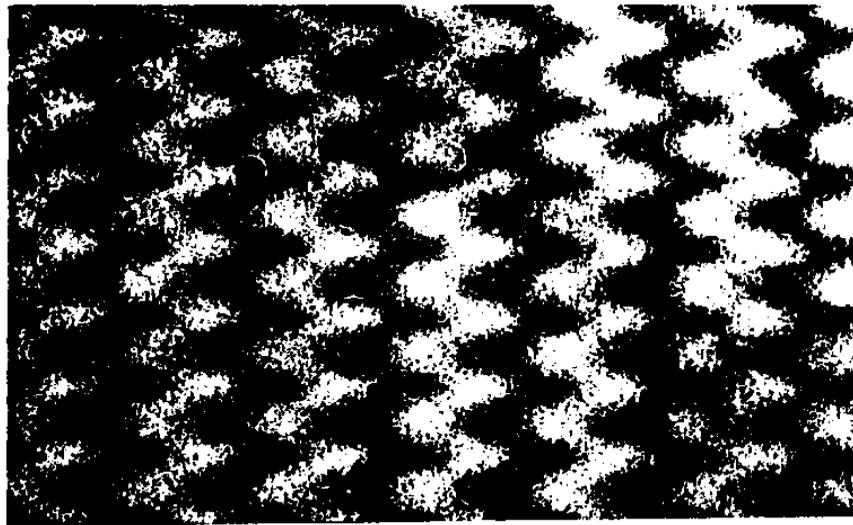
Reseau N°1



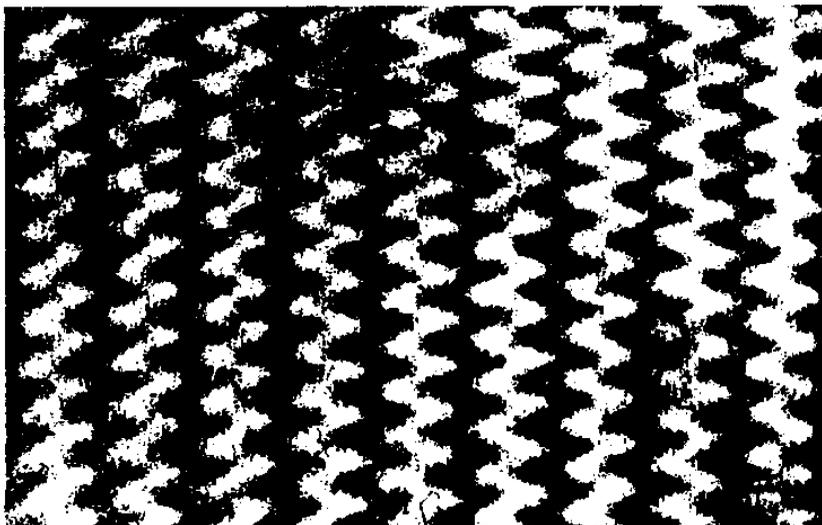
Reseau N°2



N°5



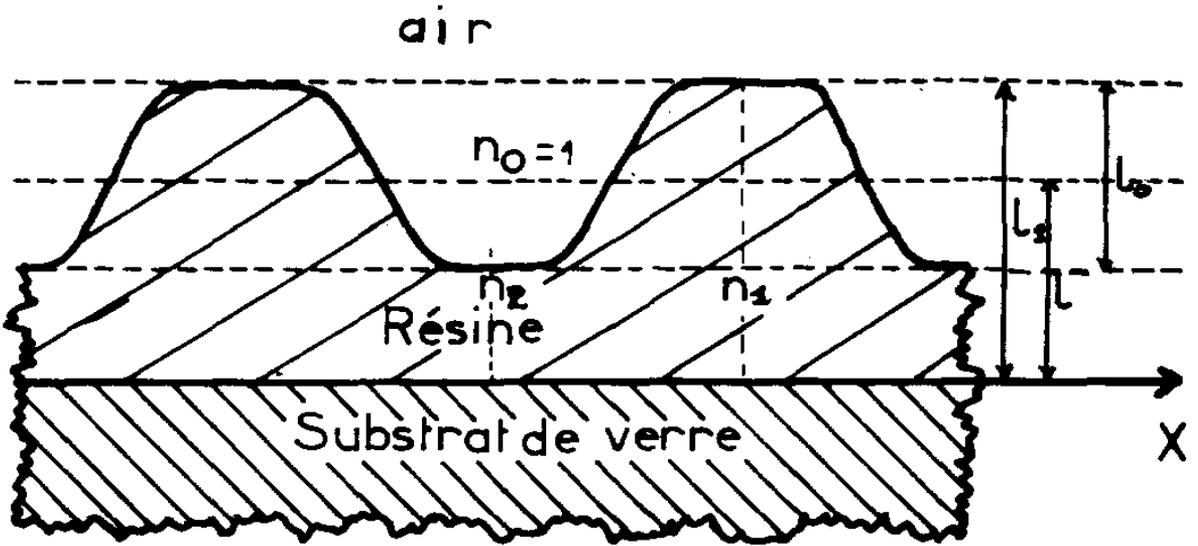
N°4



N°3

R e s e a u x

SCHEMA



l_0 : modulation de surface

l : épaisseur moyenne

n_0, n_1, n_2 : indices de refraction

MODULATION DE SURFACE ET
D'INDICE

FIG. V-5

On en déduit l'expression de l'indice :

$$n = 1 + X \frac{\lambda}{2\pi l_0} \quad (V.12)$$

Dans le cas de nos échantillons nous avons ^{utilisé} pour la mesure la longueur d'onde 632,8 nm du laser Helium-Néon, les valeurs utilisées pour l_0 et X sont celles du tableau V-1.

On trouve pour l'indice après développement

$$n = 1.6 \pm 0.05$$

- modulation d'indice.

En présence d'un phénomène de diffusion moléculaire, l'indice ne peut être tenu pour uniforme à l'intérieur de la couche (échantillons N°3,4,5). Le calcul de sa modulation nécessite des hypothèses supplémentaires:

- a - L'indice, supposé uniforme dans l'épaisseur de la couche, ne varie que dans la direction perpendiculaire aux traits du réseau (voir figure V-5). En fait, la forte valeur du coefficient d'absorption ($0,33 \mu\text{m}^{-1}$ pour le "monomère": chapitre III) crée une variation importante du taux de "polymérisation" dans l'épaisseur de la couche et par conséquent une variation d'indice dans la même direction. Toutefois, cette remarque n'est pas primordiale dans le cas de réseaux binaires exposés à des énergies suffisamment proches de la saturation.
- b - Dans une région voisine du réseau et uniformément exposée, on mesure l'épaisseur de la couche. La valeur trouvée est supposée égale à l'épaisseur moyenne l à l'emplacement du réseau. Ceci nous permet de donner l'expression de l'épaisseur maximum l_1 définie sur la figure V-5:

$$l_1 = l + l_0/2 \quad (V-13)$$

avec l'hypothèse $l_0/l \ll 1$ c'est-à-dire dans le cas d'une modulation de surface faible devant l'épaisseur moyenne.

RESEAU N°	ENREGISTRE- MENT (m^2/cm^2) $\lambda=365\text{ nm}$	FIXATION	DIFFUSION PERMISSE (a)	MODULATION DE SURFACE (μm) (b)	EPAISSEUR MOYENNE DE LA COUCHE (μm)	Intensité relative / modulation I_k/I_0 / de phase (c)					MEILLEUR PROFIL et VALEUR de d (c)	MODULATION de PHASE (c)	INDICE MOYEN	MODULATION D'INDICE (%) (f)
						ordre de diffraction								
						1	2	3	4	5				
1	252	-	non	0,73	-	7,27 / 4,0	4,41 / 4,16	2,49 / 4,4	1,41 / 4,6	0,70 / 4,7	SIN	4,0	1,55 (d)	-
2	504	-	non	0,57	-	2,94 / 3,6	1,45 / 3,8	0,72 / 4,2	0,32 / 4,48	0,13 / 4,64	SIN	3,6	1,63 (d)	-
3	528	1000	oui	0,12	1,09	0,146 / 1,19	0,0313 / 1,53	0,0103 / 1,38	-	-	RECT $d=0,40$	1,13	1,6 (e)	2,4
4	516	1000	oui	0,15	1,09	0,173 / 1,22	0,0342 / 1,50	0,0105 / 1,54	0,0012 / 0,46	0,0006 / 1,79	RECT $d=0,39$	1,22	1,6 (e)	1,9
5	250	1500	oui	0,15	1,23	0,244 / 1,36	0,0216 / 1,27	0,0078 / 1,39	0,0039 / 0,70	$4,4 \times 10^{-4}$ / 1,65	RECT $d=0,39$	1,36	1,6 (e)	2,4

TABLEAU V-1

(a) - à 80°C jusqu'à saturation ; (b) - voir photos fig V-4 ; (c) - voir APPENDICE ; (d) - à l'aide de l'eq.V-12
(e) - valeur moyenne d'après échantillons N° 1 et 2 ; (f) - voir eq.V-14

c - Nous admettons que la modulation géométrique et la modulation d'indice varient dans le même sens. C'est une conséquence de l'hypothèse d'existence d'une diffusion moléculaire.

A l'aide de ces hypothèses, on peut écrire la modulation de phase sous la forme :

$$x = \left[l.(n_1 - n_2) + l_0 \left(\frac{n_1 + n_2}{2} - 1 \right) \right] \cdot 2\pi / \lambda$$

d'où l'expression de la variation d'indice:

$$n_1 - n_2 = \frac{x \lambda}{2\pi l} + (l_0/l) \left(1 - \frac{n_1 + n_2}{2} \right) \quad (v.14)$$

où n_1 et n_2 désignent les valeurs extrêmes de l'indice.

Le tableau V-1. donne les valeurs numériques de cette expression. Il met en évidence une modulation d'indice comprise entre 1,9 et 2,4 %. Ces variations dépendent probablement du taux de polymérisation avant fixation et de la façon dont la diffusion a été menée. Les valeurs présentées sont élevées par rapport aux résultats publiés par ailleurs (23,24,25, 61)

La modulation d'indice nous a paru être la seule grandeur permettant une comparaison avec les résultats publiés ailleurs. Elle nous a affranchi en particulier d'un paramètre: l'épaisseur de la couche.

3.4. Modulation Simultanée de Surface et d'Indice.

Si l'on facilite la diffusion moléculaire, en même temps que la modulation d'indice il apparaît une faible modulation de surface avant même que l'on ait développée. Ce second type de modulation devient considérable après développement (figure V-4, échantillons N°3,4 et 5). Dans le cas de l'échantillon N°5, une fois développé, nous avons minimisé la modulation de surface par un procédé de "index matching": nous avons couché de la résine fraîche au dessus du réseau et avant que la nouvelle couche soit sèche nous avons couvert l'ensemble avec une lame de verre mince de préparation microscopique afin d'empêcher la formation d'une modulation de surface. Cette méthode "d'index matching" n'est sûrement pas très appropriée à cause de la différence

d'indice entre la résine sèche et sa solution; par contre elle nous permet de supposer qu'il n'y aura probablement pas de modification importante dans la structure du réseau étudié. En tout cas la modulation de surface est alors faible ($0.15 \mu m$) par rapport à l'épaisseur dans laquelle la modulation d'indice est supposée avoir eu lieu ($1.23 \mu m$) ce qui réduit quelque peu la nécessité d'une précision importante dans "l'index matching". Le spectre de diffraction fut ainsi étudié au cours de ces manipulations et les résultats sont présentés au TABLEAU V-2, à partir desquels nous pouvons conclure que:

- a) Une modulation d'indice considérable apparaît, très probablement liée à une variation de la densité de masse; cette modulation paraît s'accroître considérablement après le développement.
- b) L'effet d'accroissement mentionné ci-dessus, ainsi qu'une importante modulation de surface qui apparaît à la suite du développement, sont très probablement dûs à la dissolution, par le développeur, d'un composant photochimiquement inerte qui fait partie de la résine KMR-747.

3.5. - Effet du Développement

Si on compare les profils qui s'accordent le mieux (après développement) aux différents échantillons on constate que :

- a) pour ceux qui présentent une forte modulation de surface (échantillons N°1 et 2, avec 0.73 et $0.57 \mu m$ respectivement le profil est quelque peu "arrondi" et ils s'accordent donc mieux avec une sinusoïde.
- b) pour ceux dont la modulation de surface est moins importante (0.12 à $0.15 \mu m$) par rapport à la modulation totale, due à la présence d'une forte modulation d'indice (échantillons N°3, 4 et 5), le profil est plutôt celui d'un créneau;

RESEAU N° 5	MODULATION DE PHASE X (a)	a (a)	MODULATION DE SURFACE l _o (μm)	EPAISSEUR DU FILM l (μm)	INDICE (b)	MODULATION D'INDICE (%)
diffusion jusqu'à saturation fixé et non développé	0.38	0.48	0.03	1.54	1.6	1.1 ± 0.4 (c)
après dévelop- pement	1.36	0.39	0.15	1.23	1.6	2.4 (c)
*index matching	0.45	0.48	—	1.23	1.6	2.3 (d)

(a)- voir APPENDICE ; (b)- valeur moyenne d'après TABLEAU V-1 ; (c) - equation V-14 ;

(d)- equation V-14 avec $b/l = 0$

TABLEAU V-2

il s'accorde donc bien avec le masque binaire utilisé pour la préparation des dits réseaux.

Cet effet "d'arrondissement des bords" qui représente une diminution de la réponse aux grandes fréquences spatiales, est très probablement dû à l'action du solvant développeur. L'amélioration de la réponse aux grandes fréquences dans le cas des échantillons n°3, 4 et 5 est ^{due} en part à la bien faible modulation de surface et à l'existence d'une forte modulation d'indice créée par diffusion moléculaire. C'est ainsi que nous pouvons conclure qu'une moindre participation de la modulation de surface dans la modulation totale conduit à une meilleure performance de la KMR 747 en ce qui concerne sa réponse aux fréquences spatiales.

4.0 - CONCLUSIONS.

Nous avons montré l'existence d'une importante modulation d'indice qui apparait à la suite d'un accroissement modéré de la température de la couche de résine. Cet effet étant sans doute dû à la diffusion moléculaire du "monomère", il peut être contrôlé en agissant sur la température de la couche pendant l'enregistrement et/ ou avant la fixation.

Cette résine peut ainsi être utilisée comme un matériau soit de modulation de surface, soit presque exclusivement de modulation d'indice en "mode autodéveloppant", soit les deux simultanément. Si la modulation de surface a été bien étudiée (chapitres III et IV), des études quantitatives sont encore nécessaires concernant la modulation d'indice pour que celle-ci devienne opérationnelle.

Comme cela a été supposé au début du chapitre, le "polymère" peut effectivement être considéré comme ayant une structure très rigide (probablement un réseau tridimensionnel) : le rapport I_1/I_0 dans la fig. V-2 ne diminue pas au bout de 14 heures de chauffage à 70-80°C.

L'intérêt de notre méthode pour la production d'une modulation d'indice n'est certainement pas d'obtenir un accroissement effectif de la modulation de phase totale (2% environ de modulation d'indice n'est que peu significatif par rapport à la différence d'indice air-résine quand la résine est utilisée en "modulation de surface") mais le fait de présenter certaines avantages :

- on peut utiliser la résine en "mode autodéveloppant"
- une couche de résine plus épaisse (par rapport à la longueur d'onde d'enregistrement) pourrait être utilisée comme un matériau d'enregistrement en volume, avec bonne efficacité.

- une combinaison adéquate de modulation d'indice et de surface permet d'atteindre une bonne modulation totale avec une plus faible composante géométrique, ce qui permet de gagner en pouvoir de résolution.
- la linéarité de la résine peut être considérablement augmentée par accroissement du Rapport-Signal-sur-bruit d'Intermodulation (RSB_{im}); cet effet peut être obtenu par l'accroissement de la réponse aux grandes fréquences spatiales (voir paragraphe I-3.3.2.); la constante de relaxation par diffusion K_D étant proportionnelle au carré de la fréquence spatiale $1/\rho$ (éq. V-7), une réponse sélective aux grandes fréquences est possible.

Enfin, il est nécessaire d'insister sur le fait que ce phénomène est propre aux résines négatives et qu'il ne peut pas exister pour les résines positives.

CHAPITRE VI

MICRORESIST 747 : OPTIMISATION

1.0. OPTIMISATION

La résine K M R 747 telle qu'elle est couramment utilisée, est susceptible de nombreuses améliorations et changements importantes dans son comportement.

En effet, comme c'est le cas pour la majorité des photorésines commerciales, ce produit a été conçu pour la fabrication de microcircuits électroniques par masquage. Les inconvénients principales qui en résultent dans son utilisation en tant que matériau optique sont :

- la non-linéarité de la Courbe de Réponse (chapitre III).
- la forte coloration jaunâtre de la couche après traitement; elle n'est pas critique dans le cas des couches de faible épaisseur généralement utilisées, mais elle le serait davantage dans le cas des couches atteignant quelques dizaines de microns. En effet à $\lambda = 400 \text{ nm}$ le coefficient d'absorption du "polymère" est de $0.1 \mu\text{m}^{-1}$ ce qui veut dire qu'une couche de $10 \mu\text{m}$ ne laisse passer qu'un dixième de la lumière incidente à cette longueur d'onde.

- son manque de sensibilité dans le domaine visible.

La KMR 747 est sensible aux longueurs d'onde du proche U.V. (raies 365 et 405 nm de la lampe ^{à vapeur} de mercure), et son énergie de seuil est d'environ 1 ou 2 mJ/cm².

A partir de $\lambda = 475 \text{ nm}$ la résine s'avère insensible même avec des énergies de jusqu'à 500 J/cm²

Ceci ne présente aucun inconvénient pour la photogravure de microcircuits, évidemment, mais est extrêmement gênant pour l'enregistrement des hologrammes.

Ce fait nous oblige à utiliser soit des sources bien moins cohérentes (lampe à vapeur de mercure) soit des lasers dans le proche U.V. (laser He-Cd) dont la longueur de cohérence est bien plus faible que dans le cas d'un laser dans le visible. De plus on est alors obligé d'utiliser des optiques spéciales.

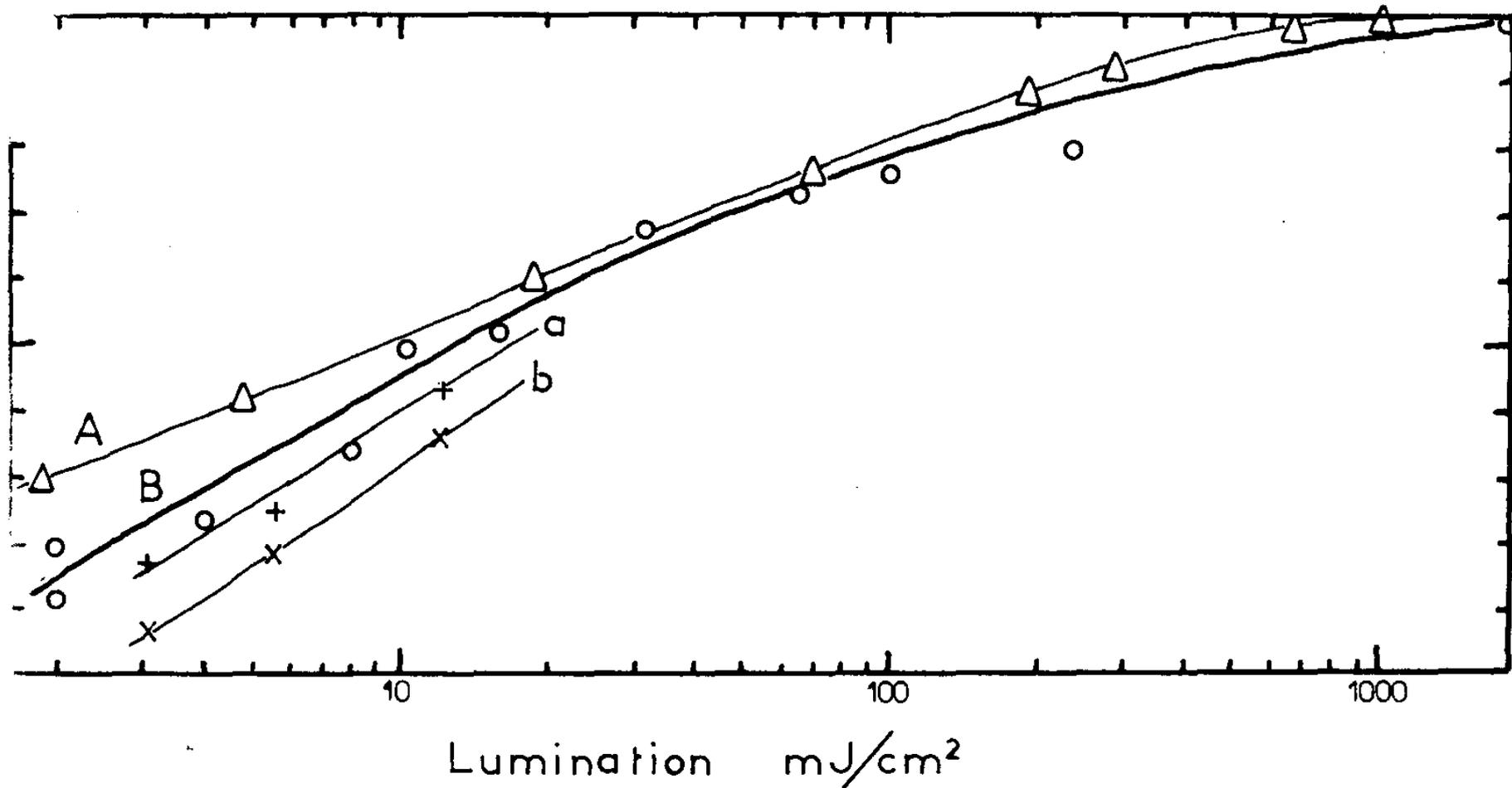
Ces trois points seront étudiés séparément et en détail de façon à optimiser les caractéristiques de cette résine pour l'utilisation que nous en faisons. On décrira de plus, un procédé permettant d'enregistrement à la fois en surface et en volume.

1.1. Mode de Développement et Courbe de Réponse.

La Courbe de Réponse de la KMR 747, développée dans les conditions décrites au paragraphe III-2.3, dépend peu de la température et du temps de développement. Néanmoins si on modifie les conditions de développement, la réponse subit un changement important. La fig. VI-1 montre la variation de la courbe de Réponse en fonction des conditions de développement. Les courbes (a) et (b) sont données à titre indicatif, la reproductibilité des résultats n'ayant pas été contrôlée. Toutefois la position de la courbe (B) par rapport aux courbes de réponse, montre qu'une modification des conditions de développement permettrait d'obtenir une Courbe de Réponse semblable à la courbe de Polymérisation (B).

1.2. Blanchiment.

La KMR 747 polymérisée et développée présente une forte coloration jaunâtre. Elle est très probablement due à la présence du photosensibilisateur; nous l'avons dégradé par irradiation intense aux longueurs d'onde qu'il absorbe (proche U.V). Cette méthode qui consiste à la destruction sélective de différents colorants par irradiation, a été utilisée pour la réalisation de photographies en couleur (64). Cependant cette irradiation intense risque d'abîmer la couche de résine en même temps qu'elle dégrade le colorant, c'est pourquoi elle doit être utilisée avec précaution. Pour déceler une dégradation éventuelle de la



(A)-Courbe de Reponse pour les conditions usuelles de développement; (B)-Taux de polymerisation;
 (a)-Courbe de Reponse pour les conditions de développement: 2min. "Developer", 1 min "Rinse",
 1 min. "Developer" et 1 min 3Rinse; (b) Courbe de Reponse obtenue en ajoutant à la procedure
 de la courbe (a) la séquence: 5 min "Developer" et 5 min "Rinse". Le developpement est toujours
 réalisé avec agitation automatique.

couche, nous avons effectuée une copie par contact d'un réseau de 50t/mm et nous avons contrôlé l'intensité du premier ordre diffracté en lumière inactinique (faisceau laser $\lambda = 6328 \text{ \AA}$) pendant l'irradiation. Si la couche craquelle, l'intensité diffusée augmente et le premier ordre diminue d'intensité. Les résultats montrent que 3 heures d'irradiation avec un éclairage de 6 mw/cm^2 à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression, conduit à un blanchiment total. L'intensité dans le premier ordre fluctue alors de 5% ce qui peut être lié, au moins partiellement, à l'instabilité du laser utilisé.

1.3. Extension de la Sensibilité Spectrale.

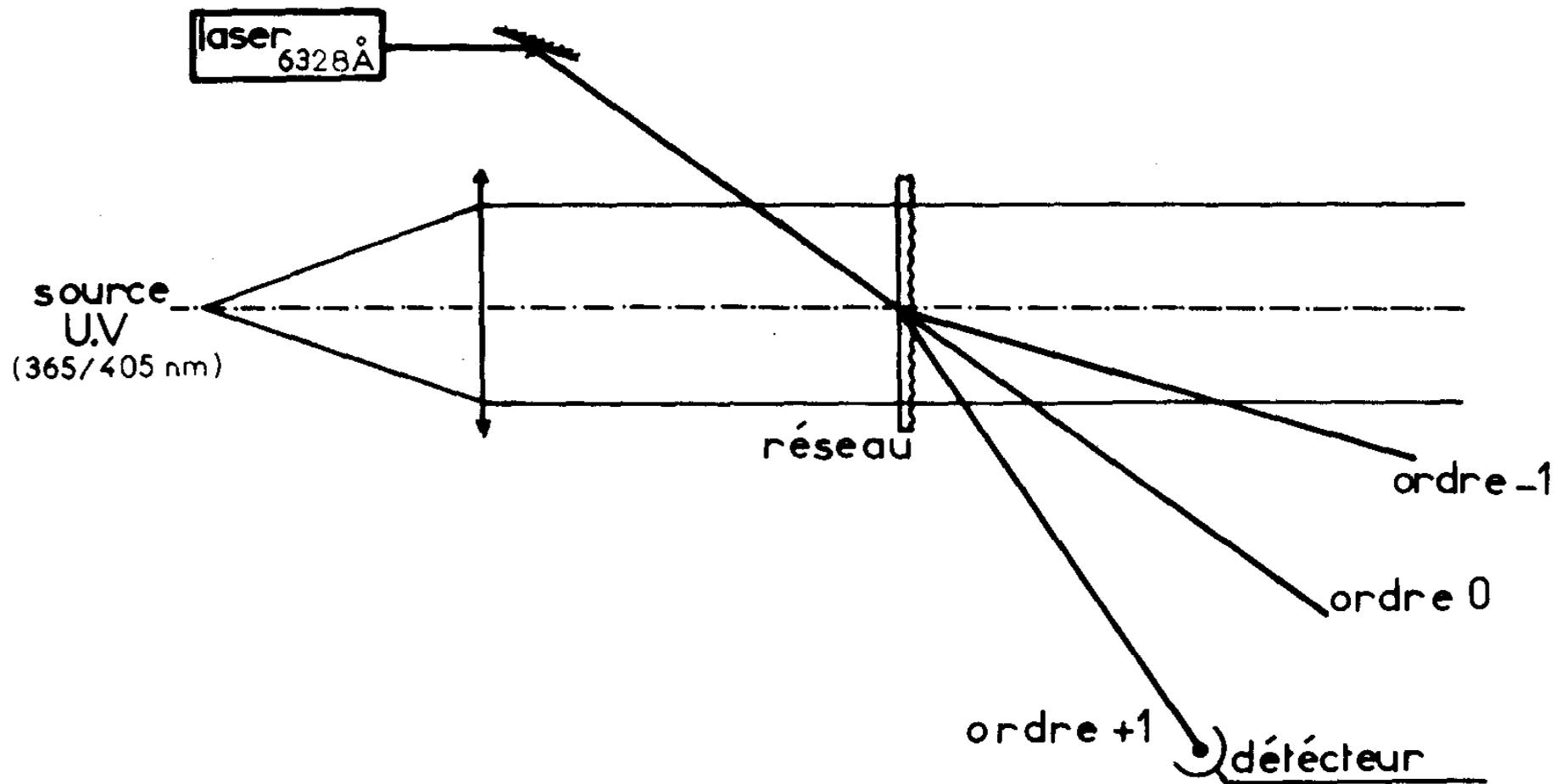
La résine KMR 747 est pratiquement insensible aux longueurs d'onde supérieures à 475 nm. Nous avons réussi à élargir son domaine de sensibilité spectrale de façon à pouvoir utiliser comme source, un laser ARGON ionisé émettant à 476 nm. Cette extension accroît considérablement les possibilités d'utilisation de la résine.

1.3.1. Photopolymères.

La plupart des photopolymères se composent d'un système de monomères ou oligomères dont la polymérisation est initiée par radicaux libres, et d'un système photoinitiateur qui produit les radicaux libres par exposition à la longueur d'onde appropriée. Dans certains cas, il y a réticulation, ou polymérisation ou toutes deux simultanément. Le photoinitiateur peut absorber directement un photon, ou encore être excité par le biais d'un photosensibilisateur (voir schéma de la figure VI-3)

1.3.2. Photosensibilisation.

Le mécanisme de photosensibilisation est un sujet de recherche active en photochimie (65,66)
TRANSFERT D'ENERGIE "TRIPLET-TRIPLET". Le mécanisme de photosensibilisation correspond en général à un transfert d'énergie de l'état triplet du photosensibilisateur excité par l'absorption d'un photon, vers un état triplet de



Montage de blanchiment et contrôle
en temps réel

FIG. VI-2

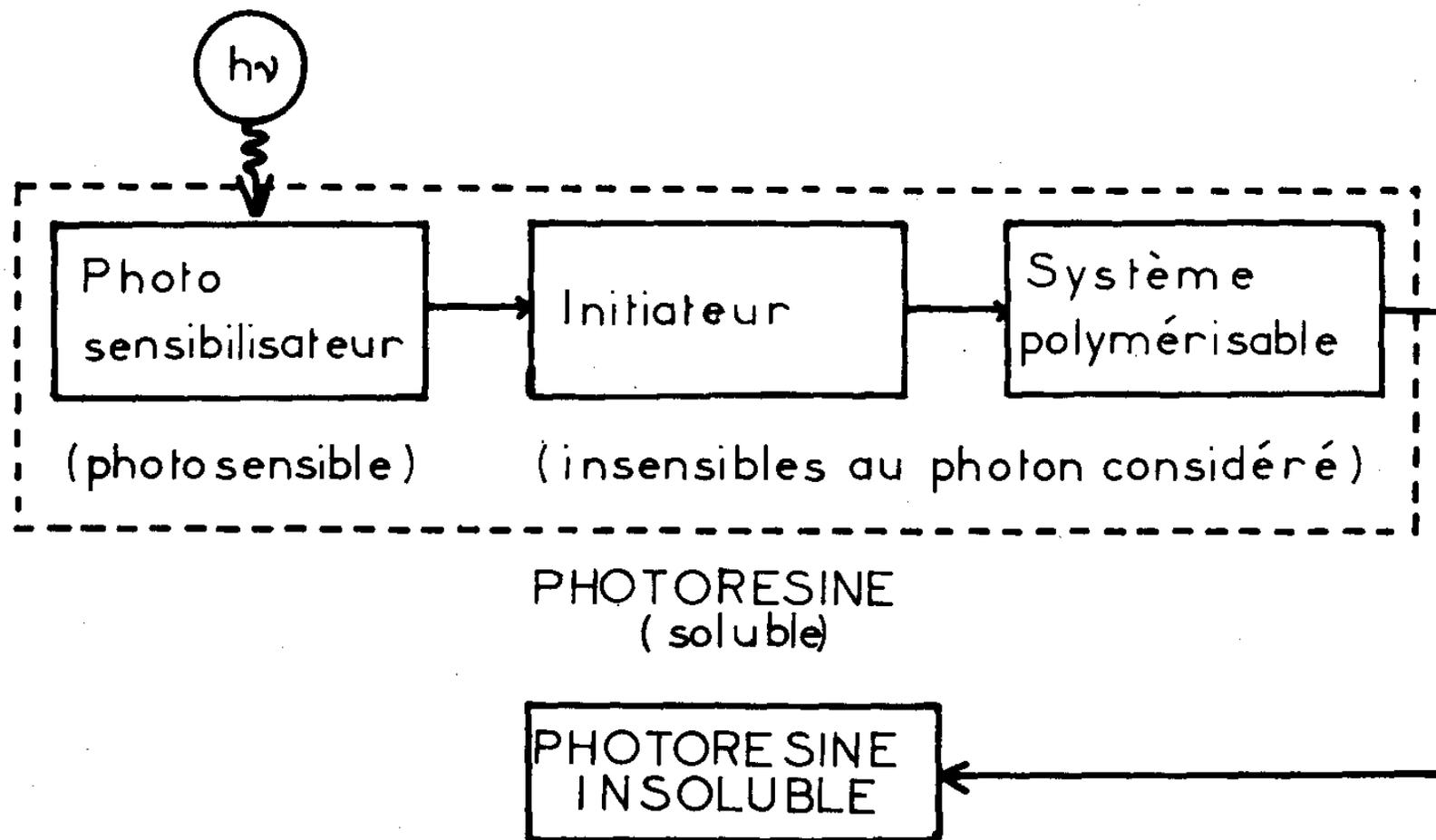
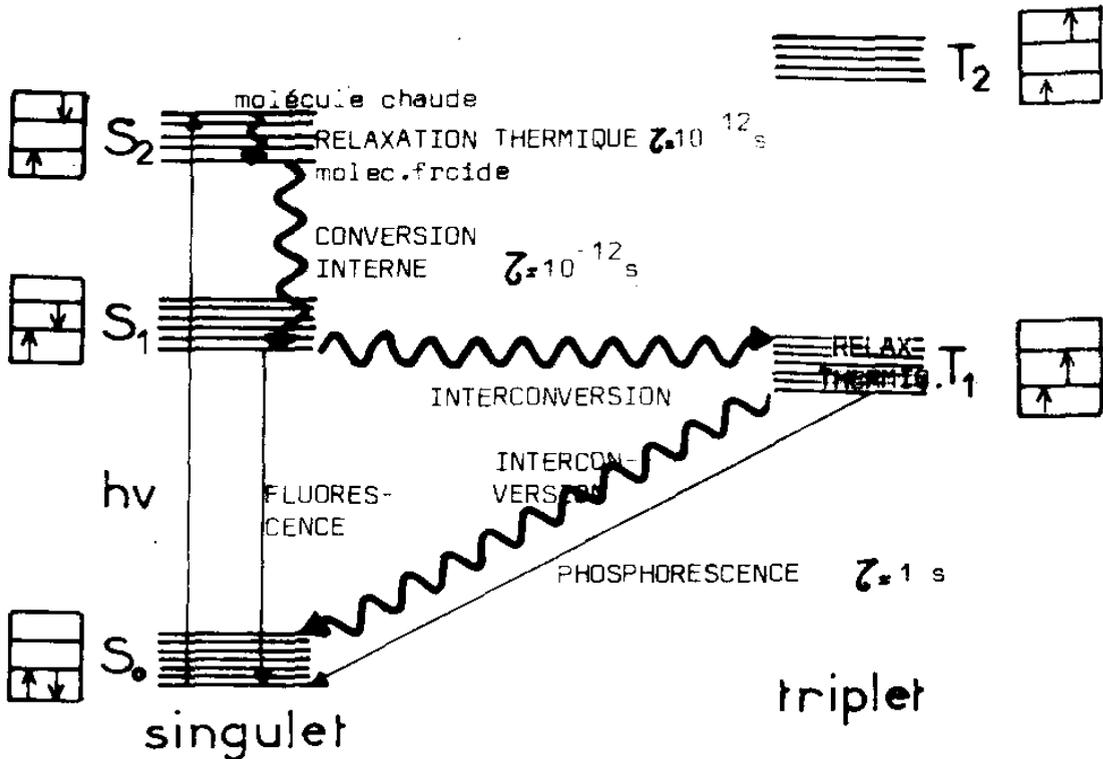


FIG. VI-3



DESACTIVATION D'UNE MOLECULE EXCITEE

TEMPS DE VIE DE S_2 } 10^{-12} s

La conversion interne $S_2 \rightsquigarrow S_1$ est très rapide du fait de la faible différence de énergie

TEMPS DE VIE DE S_1 (en équilibre thermique) }

Conversion Interne $S_1 \rightsquigarrow S_0$ pas possible parceque grand différence d'énergie

$S_1 \rightarrow S_0$ Fluorescence

Interconversion $S_1 \rightsquigarrow T_1$

{ processus lent parceque transition interdite

} 10^{-8} s

TEMPS DE VIE DE T_1 (en équilibre thermique) }

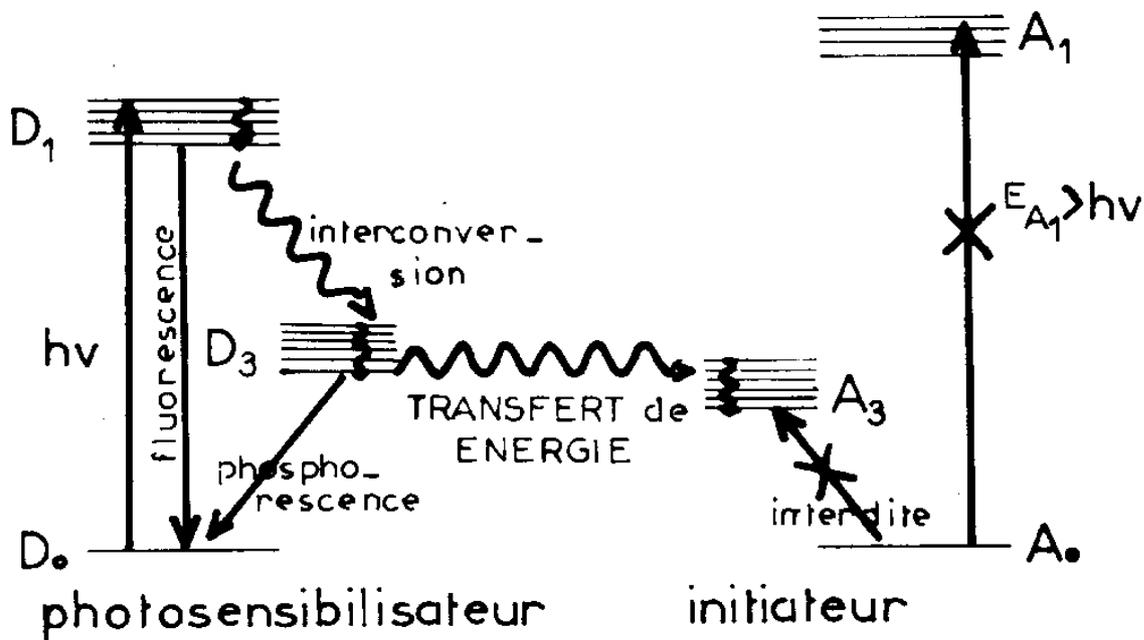
$T_1 \rightarrow S_0$ phosphorescence

$T_1 \rightsquigarrow S_0$ Interconversion

{ Tous deux interdits
 τ quelques sec.
L'action du solvant limite à

10^{-3} s

FIG. VI-4



TRANSFERT D'ENERGIE
"TRIPLET-TRIPLET"

D_0, A_0 : niveaux fondamentaux

D_1, A_1 : etat singulet

D_3, A_3 : etat triplet

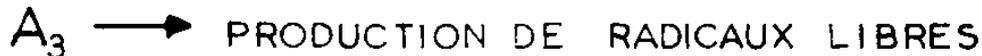
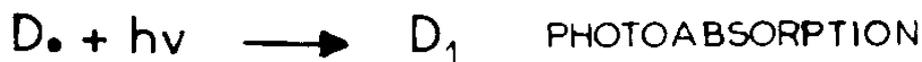


FIG. VI-5

l'initiateur de polymérisation; par suite de ce transfert l'initiateur produit des radicaux libres par désactivation de son état excité. Le photosensibilisateur détermine alors la sensibilité spectrale du système photopolymérisable, par l'intermédiaire de :

- son coefficient d'absorption à la longueur d'onde utilisée; elle correspond à son premier état singulet excité.
- sa réactivité liée au niveau du premier état triplet excité, à sa durée de vie, et à l'efficacité d'interconversion d'énergie (ϕ_{ISC} "Intersystem Crossing Efficiency": efficacité de transfert d'énergie du premier état singulet excité vers le premier état triplet).

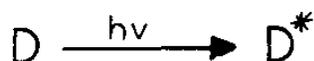
L'activation de la polymérisation est limitée par :

- la plus grande longueur d'onde à laquelle le sensibilisateur absorbe.
- le niveau énergétique de premier état triplet de l'initiateur, qui doit être inférieur à celui du sensibilisateur, pour que le transfert soit possible.

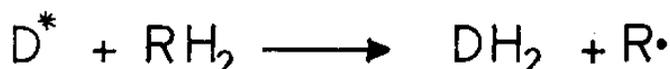
PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES PAR PHOTO-OXYDORÉDUCTION.

Il s'agit d'un autre procédé de sensibilisation dont le fonctionnement est bien connu.

Un système constitué d'un colorant (D) et d'un agent réducteur (RH_2) peut ne pas réagir en absence de photons. Sous l'action de photons d'énergie $h\nu$ le colorant passe à un état triplet excité (D^*), par le mécanisme décrit précédemment:



le potentiel REDOX devient alors suffisant pour que puisse se produire la réaction:



où DH_2 est le colorant sous forme "lenco" et $R\cdot$ un radical libre qui déclenche la polymérisation. Plusieurs chercheurs ont fait appel à ce type de photosensibilisation (25,67,68). Malheureusement la plupart de ces systèmes efficaces de photosensibilisation, ne sont pas utilisables dans des solvants non-polaires parce que insolubles (la KMR 747 est dissoute dans un mélange de solvants aromatiques). C'est le cas des colorants tels que le Bleu de Méthylène, le cristal violet, la thionine, la Riboflavine, l'Erythrosine, etc, dont la solubilité dans les solvants aromatiques est très faible.

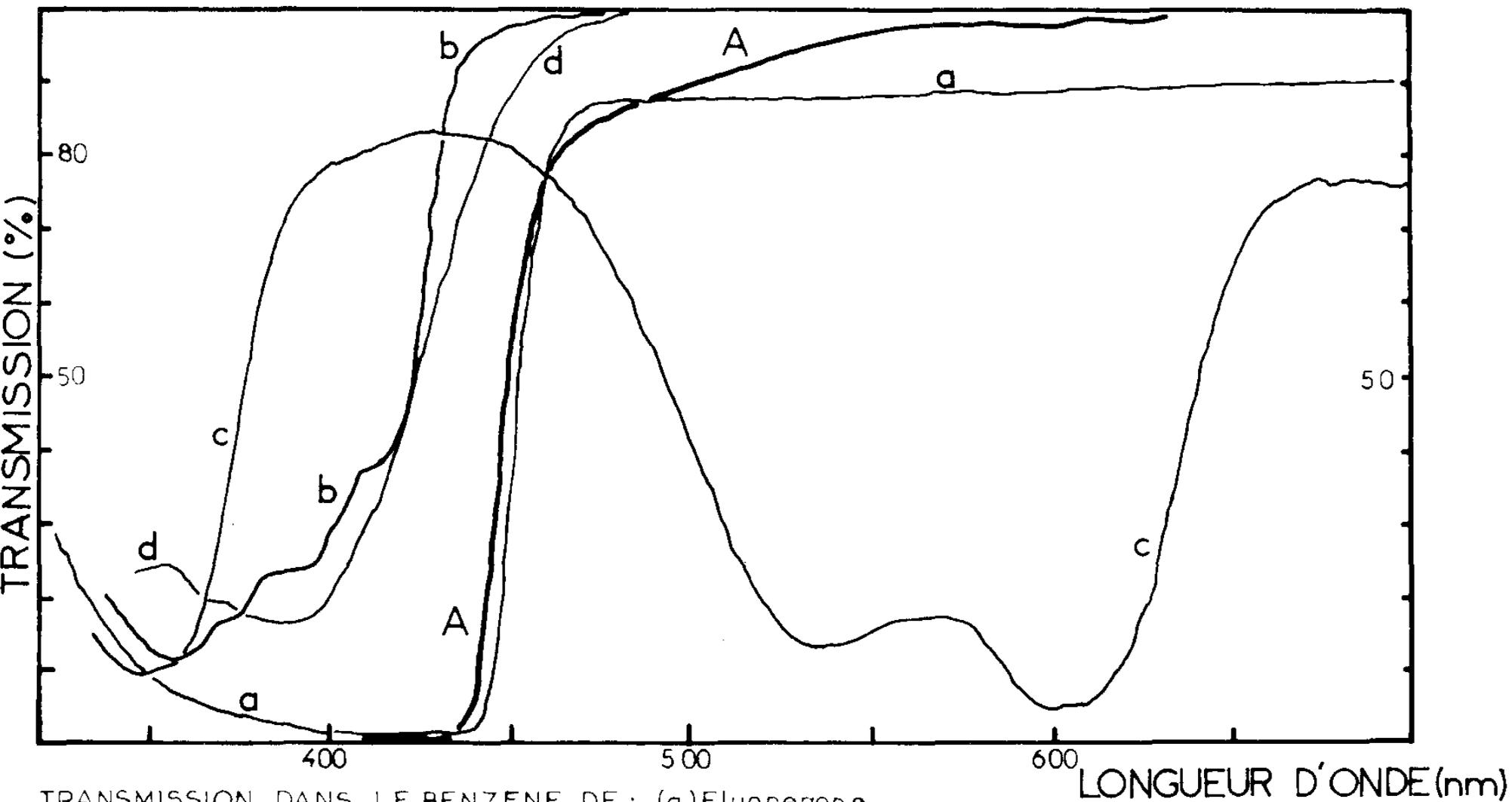
1.3.2.1. Photosensibilisation pour la KMR 747

Nous ne connaissons pas les états quantiques des espèces qui la composent. Notre étude ne peut donc être systématique. Nous avons veillé autant que possible à ne pas modifier la composition originelle de la résine de façon à conserver ses excellentes propriétés de résistance et adhésion au substrat.

Nous avons sensibilisé la KMR 747 pour une longueur d'onde de 476 nm, par addition d'un "donneur d'énergie Triplet" bien connu: la FLUORENONE. La fig. VI-6 donne à titre de comparaison le spectre d'absorption de quelques sensibilisateurs pour des faibles concentrations dans le benzène; le cristal violet et la Fluorenone donnent la meilleure absorption. Le TABLEAU VI-1 montre quelques caractéristiques fondamentales de ces sensibilisateurs; on y peut voir qu'ils ont tous des coefficients ϕ_{ISC} peu différents de 1, ce qui est nécessaire à un transfert d'énergie "Triplet-Triplet" efficace. La fig.VI-7 présente les Courbes de Réponse de la KMR 747 avec l'addition de quelques colorants

1.3.2.2. Courbe de Réponse de la résine sensibilisée par la FLUORENONE.

Au vu des résultats exposés ci-dessus, la Fluorénone a été choisie comme sensibilisateur. Sur la fig VI-8 on observe les Courbes de Réponse à 476 nm de la résine sensibilisée pour différentes concentrations en Fluorenone. A titre de comparaison la réponse de la KMR 747

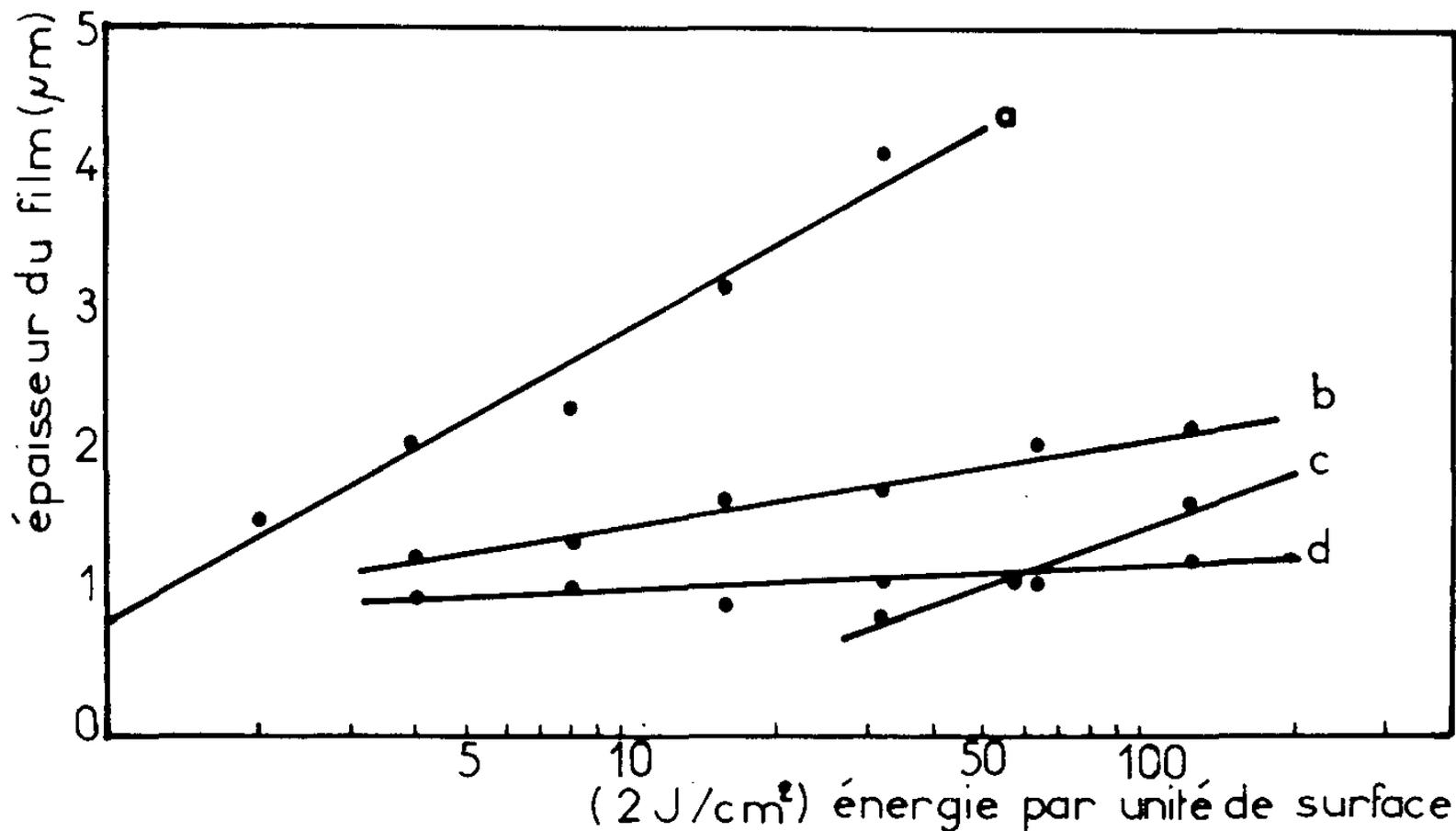


TRANSMISSION DANS LE BENZENE DE : (a) Fluorenone, (b) Anthraquinone (c) Cristal violet, (d) Benzil; La transmission du solvant est incluse.
 (A) Fluorenone (2.5%_{cuvette 5mm}) transmission du solvant exclue.

FIG. VI-6

Photosensibilisateur	Energie du premier singulet (nm)	Temps de vie du singulet (n.sec)	ϕ_{isc}	Energie du triplet (nm)	temps de vie du triplet (μ sec)
Fluorénone	450	3	0.93	535	—
Benzil	485	—	0.92	535	10^{-2}
Cristal violet	—	—		730	—
Anthraquinone	423	—	0.90	458	—

TABLEAU VI_1: Caractéristiques de quelques photosensibilisateurs.



(a) Fluorenone, (b) Anthraquinone, (c) Cristal violet, (d) Benzil

COURBE DE REPONSE POUR KMR 747 AVEC ADDITION
DE COLORANTS

FIG. VI-7

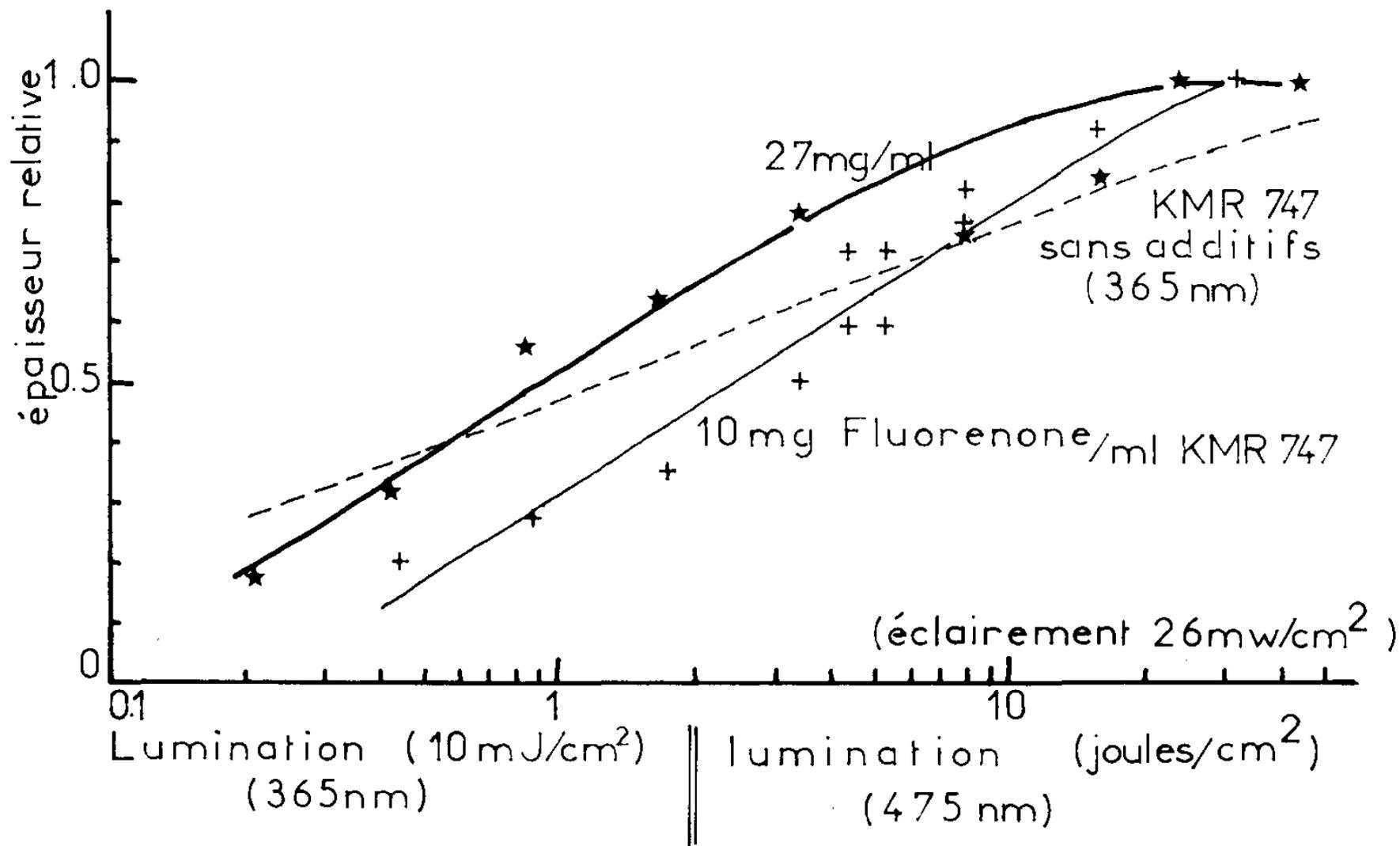


FIG. VI-8

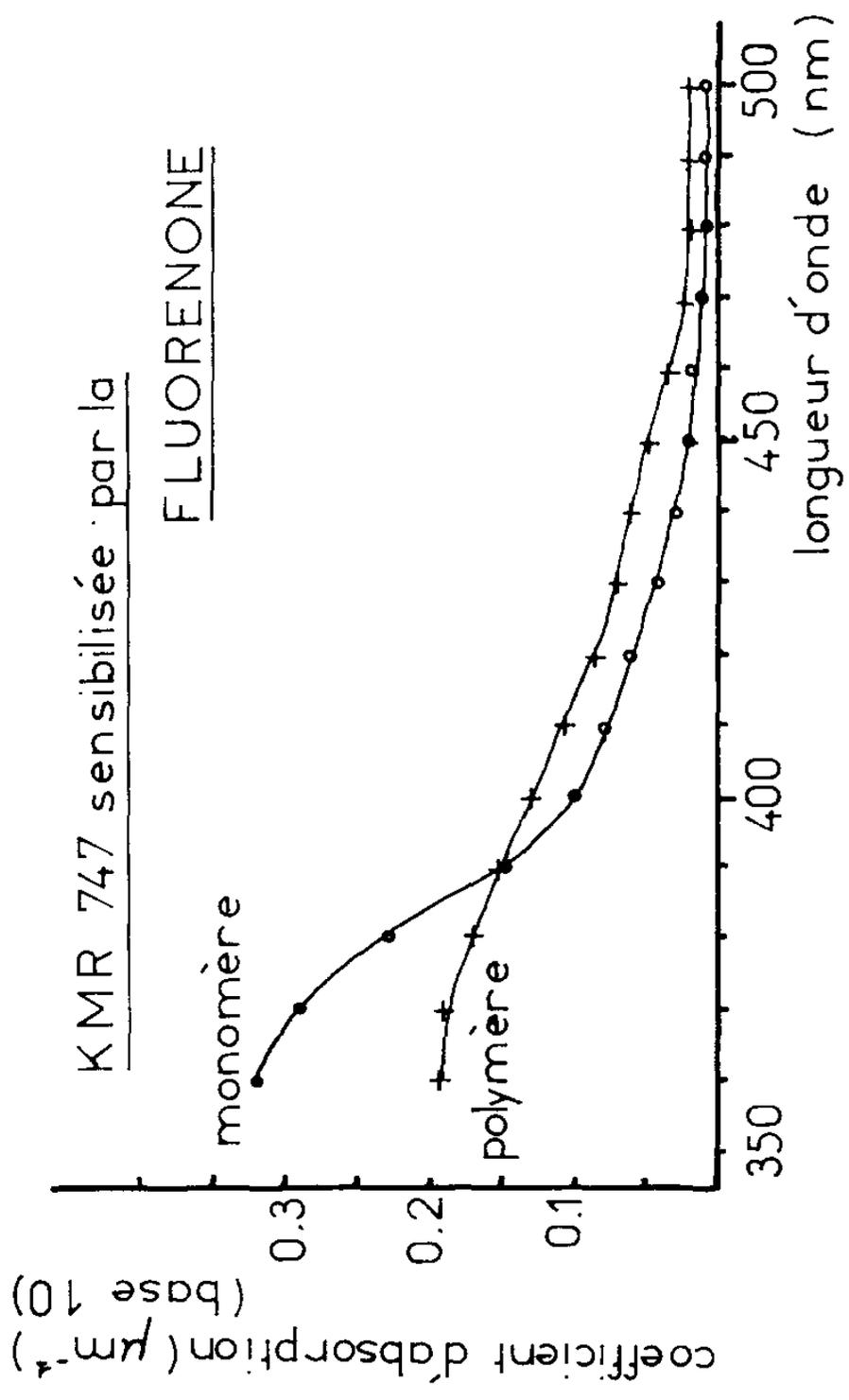


FIG. VI-9

sans Fluorénone à 365nm est reproduite sur la même figure. Une grande concentration de Fluorenone accroît la sensibilité mais provoque une diffusion^{optique} importante due à sa cristallisation. Une concentration de Fluorénone de 10mg par millilitre de solution de KMR 747 (soit environ 10 % du taux de résidus solides) est le maximum tolérable pour que la diffusion optique de la couche soit acceptable. Il est intéressant de remarquer que la KMR 747 ainsi sensibilisée présente une énergie de seuil d'environ 0.4 J/cm^2 (l'intensité du faisceau était de 26 mw/cm^2) alors qu'elle était auparavant insensible à une lamination de 500 Joules / cm^2 !

La figure VI-9 montre les coefficients d'absorption du "monomère" et du "polymère" pour la couche ainsi sensibilisée. Ceci n'est qu'un résultat préliminaire qui montre néanmoins à quel point la sensibilité spectrale peut être améliorée par des méthodes classiques.

1.4. MODULATION D'INDICE ET DIFFUSION MOLECULAIRE.

Le but premier de la KMR 747 est d'obtenir une modulation de surface: le "stockage" de l'information se fait au moyen d'une modulation géométrique; le comportement de la KMR 747 ainsi utilisée a été largement étudié (voir chapitres III et IV).

Les matériaux qui présentent modulation de surface ne permettent de faire que des hologrammes minces; si la modulation se fait en indice, on peut obtenir des hologrammes épais dont les avantages ont été décrites:

- efficacités de diffraction théoriques de jusqu'à 100 %, contrairement aux hologrammes minces dont l'efficacité ne peut pas être supérieur à 34 %.
- possibilité de restitution en lumière blanche si la sélectivité de l'angle de BRAGG est suffisante.

-formation de l'hologramme, soit en temps réel permettant le contrôle du "profil optique" pendant l'enregistrement, soit par utilisation d'un procédé d'autodéveloppement qui évite l'emploi d'un développeur ce qui permet d'améliorer la réponse aux grandes fréquences spatiales (voir V - 3.5)

Nous avons modifié les possibilités d'utilisation de la K M R 747, dans les conditions décrites au chapitre V . On peut l'utiliser comme un matériau d'enregistrement par modulation de surface ou par modulation d'indice. Nous préférons utiliser le terme de "modulation d'indice" plutôt que celui de "modulation en volume" car la technologie de la formation de couches épaisses n'a pas encore été étudiée pour cette résine. Notre méthode de couchage en effet ne nous permet pas d'obtenir de couches "épaisses" dont les valeurs doivent être beaucoup plus grandes que la longueur d'onde. Néanmoins, la modulation d'indice qui dans notre cas se fait sur la base d'un processus de diffusion moléculaire permet certains avantages

- emploi de la résine en "mode autodéveloppante"
- meilleure réponse aux fréquences spatiales par combinaison simultanée de modulation de surface et d'indice (voir § V- 3.5)
- amélioration de la linéarité de la résine par diminution de la réponse aux basses fréquences spatiales (voir § V - 2.3)
- avantages relatifs aux hologrammes épais si la réalisation de couches épaisses est envisagée

La figure VI -10 présente un schéma des différentes possibilités d'utilisation de cette résine

ENREGISTREMENT A
TEMPERATURE
AMBIANTE

ENREGISTREMENT A
TEMPERATURE
MOYENNE (80°C)

modulation
d'indice

DIFFUSION FACILITEE
PAR CHAUFFAGE
A 80°C

modulation
d'indice

DEVELOPPEMENT

modulation
de surface et
d'indice

DEVELOPPEMENT

modulation de
surface

FIXATION UNIFORME
(autodéveloppement)

modulation
d'indice

DEVELOPPEMENT

modulation de surface et
augmentation de la modulation
d'indice

POSSIBILITES
D'UTILISATION
KMR 747

FIG. VI-10

2.0. REALISATION DE COMPOSANTS OPTIQUES

2.1. Réalisation de Réseaux de phase

2.1.1. Copie par contact

Il s'agit de la méthode la plus simple pour réaliser un réseau sur une couche de résine. On applique un masque d'amplitude sur la couche et on éclaire uniformément avec un faisceau parallèle, à la longueur d'onde appropriée. La courbe de réponse de la K M R 747 étant linéaire en fonction du logarithme de la lamination (voir fig. III-11), cette résine est spécialement appropriée pour convertir linéairement une densité optique en un profil de phase:

Les difficultés principales rencontrées lors de l'utilisation de cette méthode sont :

- la nécessité d'assurer un bon contact mécanique entre le masque et la couche de résine pour s'assurer de la fidélité de la reproduction
- ce contact peut alors détériorer la couche de résine. Ceci empêche l'enregistrement à température élevée (voir fig. VI-10) à cause du "ramollissement" de la résine, avec la perte de stabilité mécanique qui en résulte

Par contre cette méthode est peu sensible aux variations d'intensité et de position de la source : elle autorise des temps de pose prolongés.

2.1.2. Enregistrement de franges d'interférences

La réalisation de réseaux par enregistrement de franges d'interférence pose un certain nombre de problèmes :

- certaines conditions de cohérence spatiale et temporelle sont nécessaires
- le système interférométrique doit être particulièrement stable pour permettre des temps de pose prolongés.

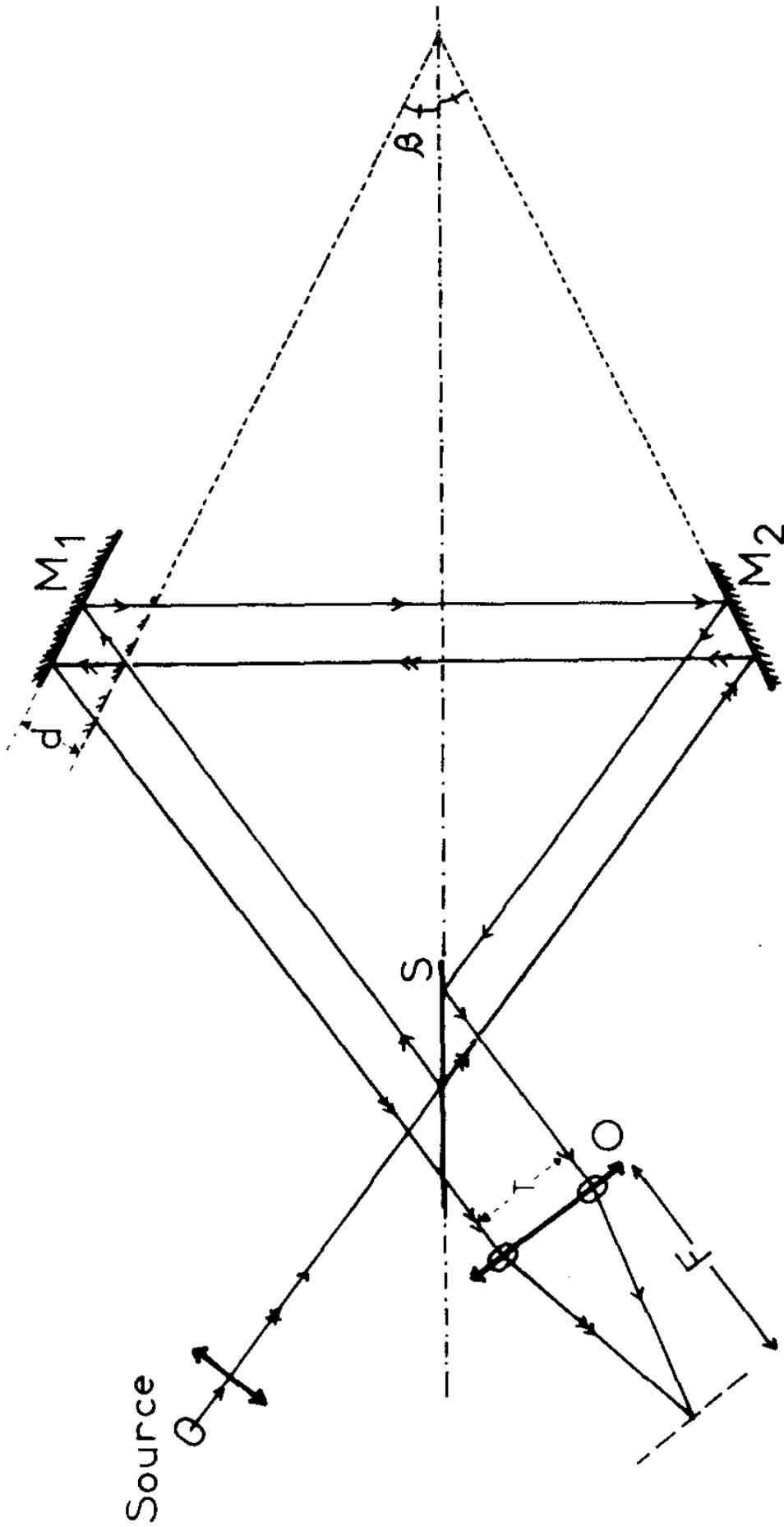


FIG. VI-11 SCHEMA DE L'INTERFEROMETRE
DE SAGNAC

INTERFEROMETRE A DEDOUBLEMENT DE SOURCE : L'INTERFEROMETRE DE SAGNAC (69)

L'emploi d'un interféromètre de ce type permet l'utilisation d'une source étendue, donc incohérente spatialement, telle que la lampe à vapeur de mercure. Il présente en plus de très grands avantages :

- sa simplicité mécanique qui permet une construction solide et diminue les risques de vibrations importantes
- la position des franges d'interférence dans le plan focal de la lentille O (voir fig. VI-11) ne dépend en principe que de la géométrie de l'appareil. Ceci permet de s'affranchir des déplacements et des vibrations de la source
- la frange centrale de l'interférogramme formée dans le plan focal de O est fixe ; le pas des franges peut être modifié sans qu'elle se déplace. Cette caractéristique est importante si l'on veut superposer différents systèmes de franges dans le but de construire des profils par "synthèse de Fourier" par exemple. Le pas de franges est modifié par déplacement de l'un des miroirs (M_1 dans fig. VI - 11) ; si d est ce déplacement, F la distance focale de la lentille O , λ la longueur d'onde utilisée, et T le dédoublement latéral de la source, la fréquence spatiale f des franges obtenues est alors

$$f \approx \frac{T}{\lambda F}$$

avec $T = 4.d.\sin(\beta/2)$

T étant inférieur ou égal aux dimensions de la pupille de O .

MONTAGE HOLOGRAPHIQUE

C'est la méthode classique d'interférence de deux faisceaux fournis par un même laser.

Cette méthode présente des inconvénients :

- le domaine spectral de sensibilité de la résine

peut obliger à travailler dans le proche U.V. (340-400 nm)
on devrait alors utiliser des optiques adaptées tout en se
rappelant que la cohérence des lasers dans l'U.V. est bien
plus faible que dans les spectres visibles
les temps d'exposition prolongés posent des problèmes de
stabilisation ou d'asservissement des franges. Ce problème
est partiellement résolu par la méthode de Johansson et al
(51) , utilisée pour la synthèse de Fourier de réseaux
blazés ; cette méthode consiste à asservir le système de
franges à l'aide d'un réseau préalablement enregistré sur une
partie de la plaque

2.2. Réalisation d'objets de phase à deux dimensions

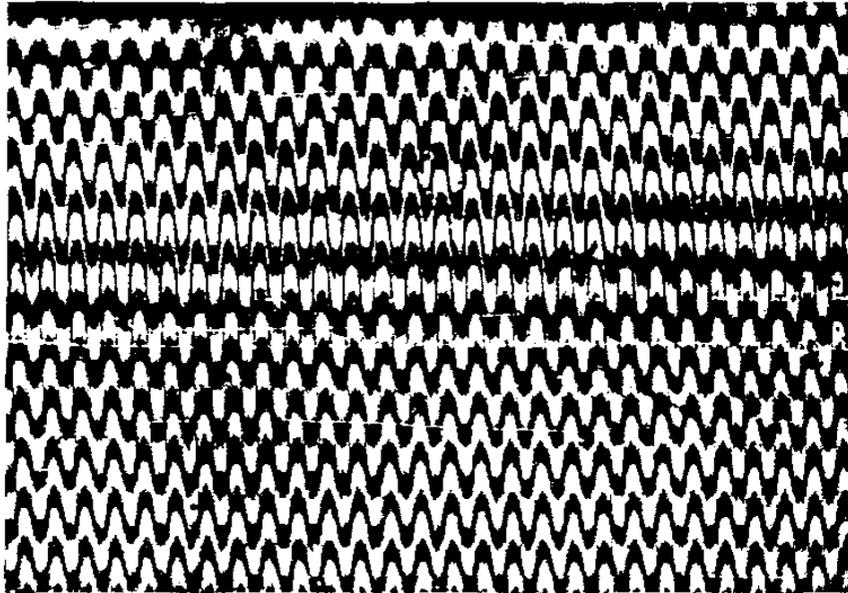
Il s'agit d'une méthode optoélectronique pour la synthèse
de profils modulés dans une direction, (soit d'amplitude soit de
phase) par défilement sur la couche de résine de l'image d'une
fente ou d'une focale d'une lentille cylindrique. L'intensité de
la lumière à travers la fente est modulée . Des objets de phase
peuvent être ainsi réalisés :

- réseaux de diffraction (période spatiale limitée par la largeur
de la fente de 5 microns , dans ce cas)
- lentilles cylindriques (kinoforme)
- filtres et lames correctrices à variation unidimensionnelle

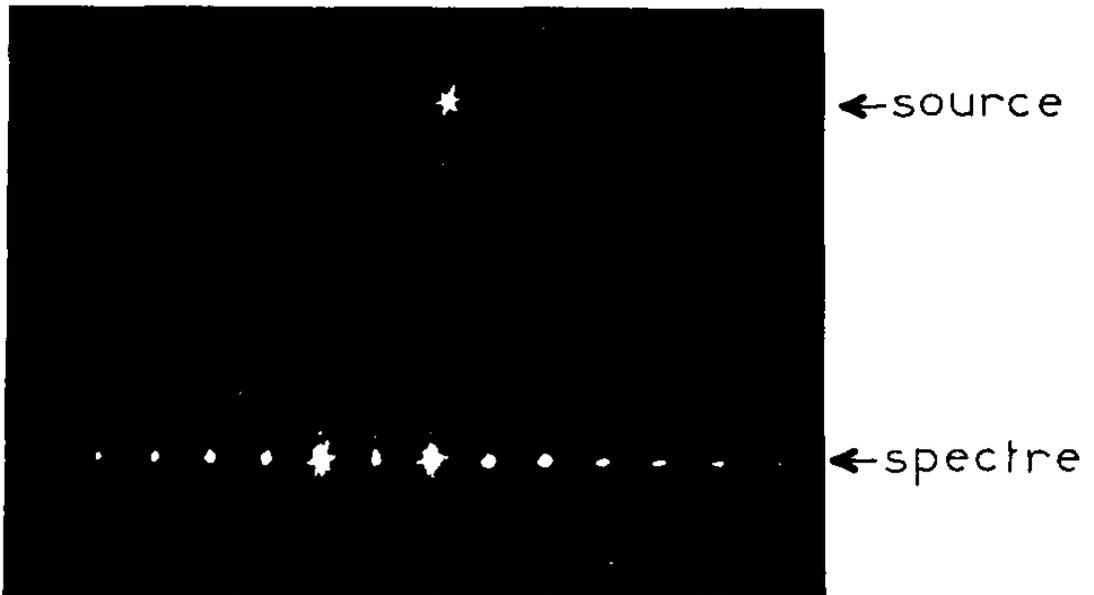
Comme exemple on a utilisé cette méthode pour synthétiser un
réseau créneau de 50 t/mm présentant un ordre zéro affaibli
(voir fig. VI-12 . Cet appareil a été réalisé par J.M. van
Haecke (70,71,72). Son schéma de principe est présenté dans
la figure VI-13 ; Quelques avantages de cet appareillage sont :

- la possibilité d'utiliser le modulateur opto-électronique
dans le proche U.V. aussi bien que dans le visible.
- la possibilité de produire n'importe quel profil puisque les
corrections correspondantes aux non linéarités peuvent être
introduites dans la bande perforée, calculée par ordinateur,
qui contrôle le modulateur
- la méthode peut être étendue pour la fabrication des objets
modulés dans deux dimensions ; des filtres et hologrammes
synthétiques peuvent ainsi être réalisés.

RESEAU SYNTHETIQUE à 50 t/mm
réalisé sur KMR 747 sensibilisée pour
 $\lambda = 475 \text{ nm}$ par addition de
10 mg de FLUORENONE par ml

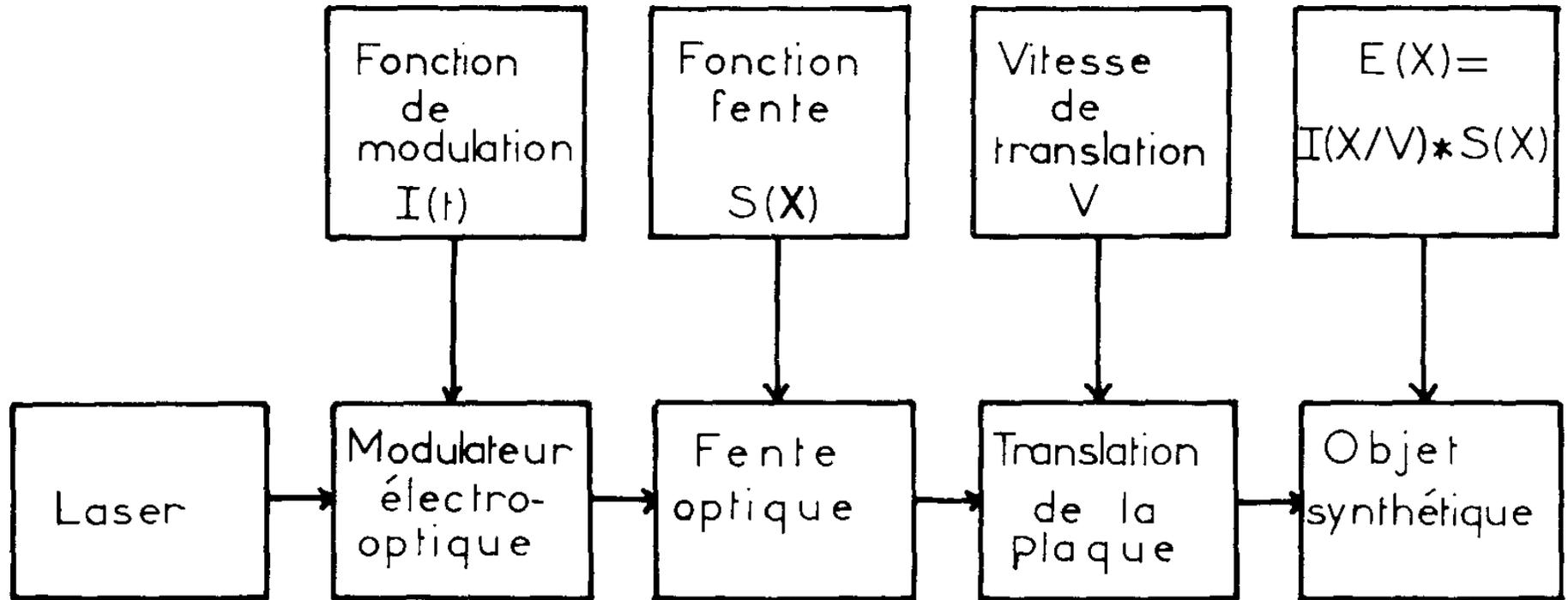


Reseau vu au microscope interférentiel par réflexion à $\lambda = 546 \text{ nm}$



Spectre du reseau ci-dessus, au laser de $632,8 \text{ nm}$, avec ordres +1 et -1 renforcés

FIG. VI-12



REALISATION DE FILTRES SYNTHETIQUES : SCHEMA
DE PRINCIPE

FIG VI.13

CONCLUSION

L'étude systématique de la résine K.O.D.A.K MICRORESIST 747, nous permet une évaluation de ses propriétés optiques, ainsi que de celles des résines négatives en général.

L'emploi d'une résine négative permet de profiter, en même temps que de ceux qui lui sont propres, des multiples avantages des matériaux de phase. Elle permet notamment, au contraire des résines positives, l'enregistrement par modulation d'indice grâce à la diffusion moléculaire.

On peut tout d'abord résumer les possibilités de la KMR 747:
TRAITEMENT D'IMAGES

La réponse de la K.M.R. 747 est linéaire en fonction du logarithme de la lamination, dans un domaine assez étendu. Ceci autorise la transformation directe d'une densité optique (plaque photographique) en variation de phase. Une application intéressante réside dans le traitement d'images stockées sur plaques photographiques: la transformation en objet de phase, par un accroissement considérable de la luminosité, permet des traitements jusqu'alors impossibles sur des images en amplitude. Les travaux de L.E.CELAYA (73) sur le "débluring" des images bougées constituent une intéressante démonstration de ces possibilités.

SENSIBILITE ET SENSIBILITE SPECTRALE

Les résultats de notre étude sur l'extension de la sensibilité spectrale de la résine ne doivent pas être tenus pour définitifs. D'autres photosensibilisateurs devraient être recherchés qui pourraient en particulier associer la bonne absorption optique du crystal violet à la solubilité dans les hydrocarbures aromatiques de la fluorénone. En tout état de cause, nous avons rendu possible l'utilisation de la K.M.R. 747 à 475 nm (des énergies de l'ordre de 500 Joules/cm² se sont montrées inefficaces à cette longueur d'onde sur la résine commerciale).

La sensibilité elle-même pourrait être améliorée par exposition de la résine sous atmosphère d'azote. On évitera ainsi la désactivation par l'oxygène de l'air. Celle-ci est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche est faible. Cette

modification du processus expérimental est aisément réalisable sur la banc de contact.

EMPLOI DE COUCHES EPAISSES, BLANCHIMENT

L'utilisation de la modulation d'indice dans la résine rend intéressante la réalisation de couches épaisses. On se trouvera alors limité par la forte absorption de la résine. La forte coloration jaunâtre qu'elle présente pourra être éliminée grâce au procédé de blanchiment que nous décrivons. Nous avons montré qu'il n'introduisait pas de détérioration apparente de la couche. Ce point devrait être approfondi et des méthodes devraient être étudiées qui permettent la réalisation de couches épaisses et uniformes.

MODELE THEORIQUE

Dans notre modèle théorique, le choix de la loi fondamentale (Eq. IV-I) peut être justifié en supposant la désactivation du "monomère" excité M^* rapide devant la "polymérisation". On peut se demander si cette désactivation n'est pas, en partie, due à l'oxygène de l'air. L'étude du comportement de la résine sous atmosphère d'azote permettrait de vérifier ces hypothèses.

Dans ce modèle, nous avons négligé une éventuelle diffusion moléculaire dans le sens de l'épaisseur de la couche, à température ambiante. Nous avons montré dans la suite de notre travail (Chapitre V) que cette hypothèse méritait d'être réexaminée.

L'introduction, dans le modèle, de la diffusion moléculaire permettrait d'étendre son champs d'application au nouveau mode d'utilisation de la résine qu'est la modulation d'indice.

On peut faire une remarque de caractère général sur les résines négatives:

DIFFUSION MOLECULAIRE

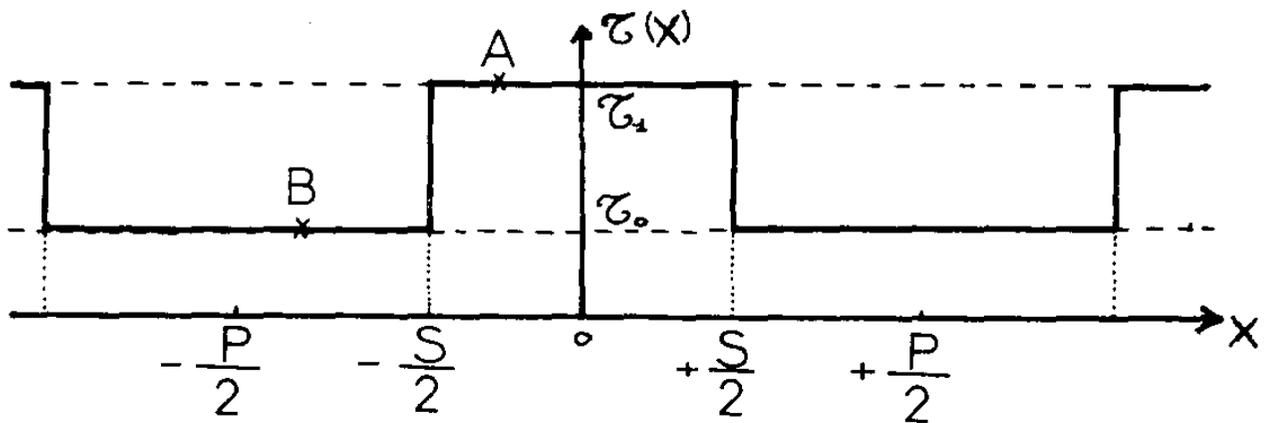
L'existence d'une forte modulation d'indice montre que la diffusion moléculaire peut avoir lieu, sous certaines conditions, dans une résine où le "monomère" serait en fait

déjà un polymère, c'est à dire une grosse molécule. Nous avons insisté dans le chapitre V sur le fait que cette modulation d'indice trouve son origine dans le processus de diffusion moléculaire et présente pour cette raison des propriétés particulières. Une connaissance plus approfondie de ce phénomène nécessiterait une étude de l'influence sur la constante de relaxation K_D (constante de temps du phénomène de diffusion) de paramètres tels que: la température, la fréquence spatiale et les caractéristiques de la couche (taux de polymérisation en particulier).

APPENDICE

SPECTRE DE DIFFRACTION DANS LE PLAN DE FOURIER POUR UN RESEAU CRENEAU DE PHASE

Ce réseau peut être défini comme un objet de phase périodique de période P dont la transmittance en amplitude $\mathcal{T}(x)$ (voir figure) prend alternativement deux valeurs \mathcal{T}_1 et \mathcal{T}_0 .



Si M_0 et M_1 représentent les déphasages introduits sur une onde plane (en incidence normale) respectivement en B et A, la modulation de phase x s'écrit :

$$x = M_1 - M_0$$

et

$$\mathcal{T}_0 = \exp(iM_0)$$

$$\mathcal{T}_1 = \exp(iM_1)$$

$\mathcal{T}(x)$ peut alors s'écrire :

$$\mathcal{T}(x) = \left[\mathcal{T}_1 \text{rect.} \frac{x}{S} + \mathcal{T}_0 \text{rect.} \frac{x}{P-S} * \delta\left(x - \frac{P}{2}\right) \right] * \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - nP)$$

L'identité

$$1 \equiv \left[\text{rect}\left(\frac{X}{P}\right) + \text{rect}\left(\frac{X}{P-S}\right) * \delta\left(X - \frac{P}{2}\right) \right] * \frac{1}{P} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(\frac{X}{P} - n\right)$$

Permet d'écrire :

$$\mathcal{C}(X) = \tau_0 + (\tau_1 - \tau_0) \text{rect}\left(\frac{X}{S}\right) * \frac{1}{P} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(\frac{X}{P} - n\right)$$

L'amplitude diffractée est donnée par la transformée de Fourier $T(f)$ de $\mathcal{C}(X)$:

$$T(f) = \tau_0 \delta(f) + (\tau_1 - \tau_0) \frac{S}{P} \frac{\sin \pi S f}{\pi S f} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{n}{P}\right)$$

L'intensité s'écrit :

$$\begin{aligned} T(f) \cdot T^*(f) &= |\tau_0|^2 \delta(f) + |\tau_1 - \tau_0|^2 \left(\frac{S}{P}\right)^2 \frac{\sin^2 \pi S f}{(\pi S f)^2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{n}{P}\right) \\ &+ \frac{S}{P} \frac{\sin \pi S f}{\pi S f} \delta(f) \left[\tau_0^* \tau_1 + \tau_0 \tau_1^* - 2 \right] + \delta(f) \end{aligned}$$

avec

$$2 - \tau_0^* \tau_1 - \tau_1^* \tau_0 = 2(1 - \cos(M_1 - M_0))$$

L'intensité totale dans un ordre n est :

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} T(f) \cdot T^*(f) \cdot \delta\left(f - \frac{n}{P}\right) \cdot df$$

On trouve : $I_0 = 2 \left[1 - \cos(M_1 - M_0) \right] \left[\left(\frac{S}{P}\right)^2 - \frac{S}{P} \right] + 1$

et pour n non nul

$$I_n = 2(1 - \cos(M_1 - M_0)) \left[\frac{S}{P} \frac{\sin \pi n S / P}{n \pi S / P} \right]^2$$

D' où en posant:

$$a = \frac{S}{P} \quad \text{et} \quad x = M_1 - M_0$$

$$\frac{I_n(x)}{I_0(x)} = \frac{2(1 - \cos x) a^2 \left[\frac{\sin \pi a n}{\pi a n} \right]^2}{2(1 - \cos x) a(a - 1) + 1}$$

REFERENCES

- (1) MASLOWSKI Appl. Opt. 13, 857 (1974)
- (2) W.J. TOMLINSON Appl. Opt. 15, 821 (1976)
- (3) OPTICAL HOLOGRAPHY - R.J. COLLIER, BURCKARDT, LIN
Academic Press 1971 p. 289
- (4) R.L. LAMBERTS Appl. Opt. 11, 33 (1972)
- (5) GRAUBE Appl. Opt. 13, 2942 (1974)
- (6) OPTICAL HOLOGRAPHY (Réf.3) p. 293
- (7) R. KURTZ, R.B. OWEN Opt. Eng. 14, 393 (1975)
- (8) LIGHT SENSITIVE SYSTEMS-KOZAR
J. WILEY Son® Inc. 1965 P. 67
- (9) KUBOTA, OSE et Al. Appl. Opt. 15, 556 (1976)
- (10) OPTICAL HOLOGRAPHY (Réf. 3) p. 298
- (11) OPTICAL HOLOGRAPHY (Réf. 3) p. 307
- (12) OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS - NEW DEVELOPMENTS
B.O. SERAPHIN - North Holland Pub. Co. Amst. 1976
Chapt. 16.
- (13) THAXTER and KESTIGIAN Appl. Opt. 13, 913 (1974)
- (14) W. BIEDERMANN - ICO - SIDNEY 19-21 August 1974
- (15) URBACH and MEIER Appl. Opt. 8, 2269 (1969)
- (16) KOGELNIK Bell Syst. Tech. Journal 48, 2909 (1969)
- (17) L.H. LIN J. Opt. Soc. Am. 61, 203 (1971)

- (18) BARTOLINI Appl. Opt. 13, 129 (1974)
- (19) S.L. NORMAN, M.P. SINGH Appl. Opt. 14, 818 (1975)
- (20) A.A. FRIESEM et al. Appl. Opt. 16, 427 (1977)
- (21) J.P. KIRK and G.L. FILLMORE Appl. Opt. 11, 2347 (1972)
- (22) M.R. GOLDRICK and L. RANKEL PLAUGER Photo. Sci. Eng.
17, 386 (1973)
- (23) COLBURN and HAINES Appl. Opt. 10, 1636 (1971)
- (24) B.L. BOOTH Appl. Opt. 14, 593 (1975)
- (25) JENNEY J. Opt. Soc. Am. 60, 1155 (1970)
- (26) L.M. MINSK et al. J. Appl. Poly. Sc. II, 302
(1959)
- (27) K. NAKAMURA et S. KIKUCHI
Bul. Chem. Soc. Jap. 40, 1027 (1967)
- (28) MINORU TSUDA J. Poly. Sci. Part. A 2, 2907 (1964)
- (29) M. NAKAMURA et al. Bul. Chem. Soc. Jap. 41, 1765 (1968)
- (30) R.K. AGNIHOTRI et al. Photo. Sci. Eng. 15, 141 (1971)
- (31) J.A. ARCESI - Proceedings of the KODAK MICROELECTRONICS
SEMINAR Oct. 1973 ATLANTA Georgia U.S.A.
- (32) L.H. TORRES CRUZ - Thèse Docteur Ingénieur UNIV.
Paris VI 1974
- (33) WARNECKE - Proceedings Kodak Photoresist
SEMINAR May -19-20 (1969)
- (34) FEUILLET TECHNIQUE- SOLUTION KODAK MICRORESIST 747
Ed. 1272-794 imp. en France.

- (35) Notice TECHNIQUE SHIPLEY AZ Positive Working Photo-
resist Shipley Europe Limited Coventry -
-England-
- (36) KODAK PUBLICATION N° P 86
- (37) M. MIYAMOTO - J. Opt. Soc. Am. 51, 17 (1961)
- (38) J.A. JORDAN et al. Appl. Opt. 9, 1883 (1970)
- (39) J.J. CLAIR Nouv. Rev. Opt. 4, 251 (1973)
- (40) J.J. CLAIR et al. Opt. Comm. 13, 183 (1975)
- (41) BEESLEY et CASTLEDINE Appl. Opt. 9, 2720 (1970)
- (42) M.C. HUTLEY Opt. Act. 22, 1 (1975)
- (43) HERSHEL et al. J. Opt. Soc. Am. 66, 861 (1976)
- (44) D. KERMISCH J. Opt. Soc. Am. 59, 1409 (1969)
- (45) MAC QUIGG Appl. Opt. 16, 291 (1977)
- (46) S.T. PENG a,d T. TAMIR Opt. Comm. 11, 405 (1974)
- (47) B.J. CHANG and S.K. CASE Appl. Opt. 15, 1800 (1976)
- (48) K. OCAWA and W.S.C. CHANG Appl. Opt. 12, 2167 (1973)
- (49) L.G. COHEN et al. Appl. Opt. 13, 89 (1974)
- (50) R.K. WINN et J.H. HARRIS Appl. Opt. 14, 1213 (1975)
- (51) S. JOHANSSON et al. ICO Conference on Applications of
Holography and Optical Data
Processing Jerusalem Aug. 1976
- (52) PHOTORESIST MATERIALS and PROCESSES
W.S. DE FOREST Mc. Graw Hill Book Co (1975)

- (70) ELECTRO-OPTICS/ LASER INTERNATIONAL 76 UK
Conference Proceedings - IPC Science and Technology
Press - England 1976 - Page 220.
- (71) J.M. VAN HAECKE - Thèse 3ème Cycle Université
Pierre et Marie CURIE - Paris 1977.
- (72) J.J. CLAIR et al. Nouv. Rev. Opt. 6, 303 (1975)
- (73) L.E. CELAYA - Thèse Docteur Ingénieur - Univ.
Pierre et Marie CURIE - Paris 1977.