

## В.І. Минько, П.С. Шепелявий, П.Ф. Романенко, О.С. Литвин, І.З. Індутний Зміна експозиційних характеристик халькогенідних фоторезистів під час зберігання

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України*

Представлено результати досліджень процесу запису голографічних дифракційних ґраток випромінюванням гелій-неонового лазера. Як реєструючі середовища вибрані неорганічні  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  та  $As_{40}Se_{60}$  фоторезисти разом з новими високоселективними травниками. Досліджувались залежності експозиційних характеристик цих халькогенідних резистів від часу зберігання при кімнатній температурі. Вимірювались також кутові та спектральні залежності дифракційної ефективності ґраток. Показано, що профіль штрихів ґраток з максимальною ефективністю близький до синусоїди з глибиною біля 300 нм. Максимальна дифракційна ефективність ґраток  $\sim 83\%$  в поляризованому світлі і  $\sim 75\%$  в неполяризованому. Досліджувані фоторезисти придатні для запису вискоефективних рельєфно-фазових оптичних елементів з допомогою довгохвильового видимого випромінювання. Однак час зберігання для пластин з  $As_{40}Se_{60}$  фоторезистом не перевищує одного місяця, а для  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  - майже в два рази більше.

**Ключові слова:** халькогенідні фоторезисти, дифракційна ефективність.

*Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 30.08.2004.*

### I. Вступ

Для виготовлення голограмних оптичних елементів, зокрема, дифракційних ґраток, широко використовуються неорганічні фоторезисти у вигляді плівок халькогенідних сполук, що містять хімічні елементи As-S-Se [1-5]. Такі плівки отримують термовакуумним осадженням на підкладку халькогеніду відповідного складу. При цьому формується нерівноважний аморфний шар із надлишком (в порівнянні із стехіометричним) обірваних та гомогенних зв'язків. Поглинання світла таким шаром призводить до необоротних структурних перетворень пов'язаних, зокрема, з ростом концентрації гетерогенних зв'язків (As-S та As-Se), що обумовлюють зміни розчинності шару в селективних травниках.

При запису інтерференційної картини від двох когерентних світлових пучків і відповідним чином підбраному режимі травлення існує оптимальна експозиція ( $H_{opt}$ ), яка забезпечує найбільш високі значення дифракційної ефективності ( $\eta$ ) отриманих ґраток. Оскільки з часом зберігання світлочутливість фоторезисту зменшується, то відповідним чином буде змінюватись і величина оптимальної експозиції. Тому викликає інтерес, в першу чергу практичний, вивчення еволюції експозиційних характеристик неорганічних фоторезистів під час зберігання.

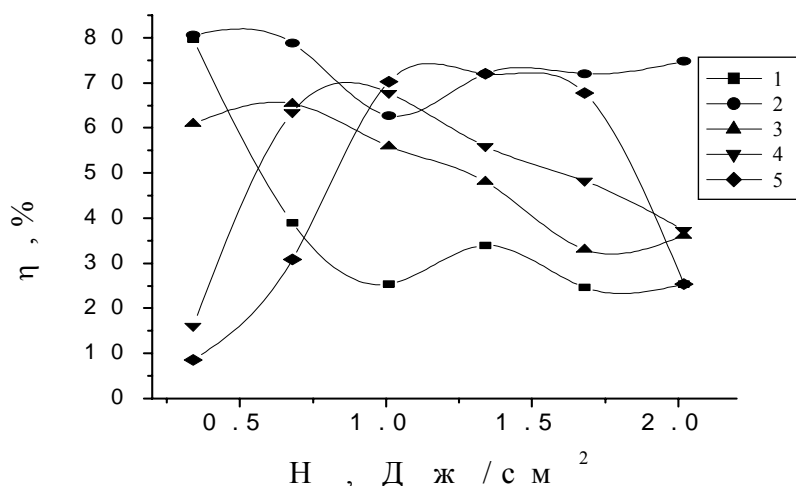
В даній роботі представлені дослідження змін

оптимальної експозиції в залежності від часу зберігання при кімнатній температурі фоторезистів на основі халькогенідних стекел двох складів –  $As_{40}S_{60}$  та  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ , які вирізняються високою енергетичною чутливістю в усьому видимому спектральному діапазоні.

### II. Експеримент

Зразки для запису голографічних ґраток готувались шляхом послідовного термічного наплення у вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па на поліровані скляні підкладки шарів хрому та відповідного халькогеніду. Товщини шарів хрому та фоторезисту ( $As_{40}Se_{60}$  чи  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ ) були відповідно 60 і 600 нм. Для експонування зразків створювалась інтерференційна картина з просторовою частотою  $1130 \text{ мм}^{-1}$  від випромінювання гелій-неонового лазера ЛГН-222 ( $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ ). На цій же довжині хвилі для р-поляризації вимірювалась дифракційна ефективність ґраток, за якою відстежували оптимальну експозицію. Величина експозиції, яка змінювалась за рахунок часу опромінення при контрольованій інтенсивності, була в межах від 0,34 до 2,0 Дж/см<sup>2</sup>. Після експонування проводилась хімічна обробка в безводних розчинах лужних травників. Утворені рельєфно-фазові дифракційні ґратки покривались відбиваючим шаром Al товщиною 100 нм.

Кутові  $\eta(\varphi)$  ( $\varphi$ -кут падіння променя на ґратку при вимірюванні) та спектральні  $\eta(\lambda)$  ( $\lambda$ -довжина



**Рис. 1.** Залежність дифракційної ефективності ґраток, записаних на фоторезисті  $As_{40}Se_{60}$ , від експозиції. Криві 1-5 відповідають термінам зберігання фоторезисту 0,2, 1,2, 6,2, 13,2 та 30,2 доби.

хвилі) залежності дифракційної ефективності отриманих ґраток вимірювали для двох напрямків (р та s) поляризації падаючого світла. Вимірювання  $\eta(\lambda)$  проводили в спектральному діапазоні 400-800 нм. Для визначення форми профілю штрихів використовувався мікроскоп атомних сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фірми Digital Instruments.

### III. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені залежності дифракційної ефективності ґраток, записаних на плівках  $As_{40}Se_{60}$  від величини експозиції для різного часу зберігання фоторезисту. Криві 1-5 відповідають термінам зберігання 0,2, 1,2, 6,2, 13,2 та 30,2 доби. Із рисунка можна відзначити особливості часової еволюції експозиційних характеристик халькогенідних шарів. Аналогічні дані були одержані і для складу  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ . З цих даних були визначені значення максимальної дифракційної ефективності ґраток для різних термінів зберігання та експозицію при якій вона досягається, тобто оптимальну експозицію. Ці

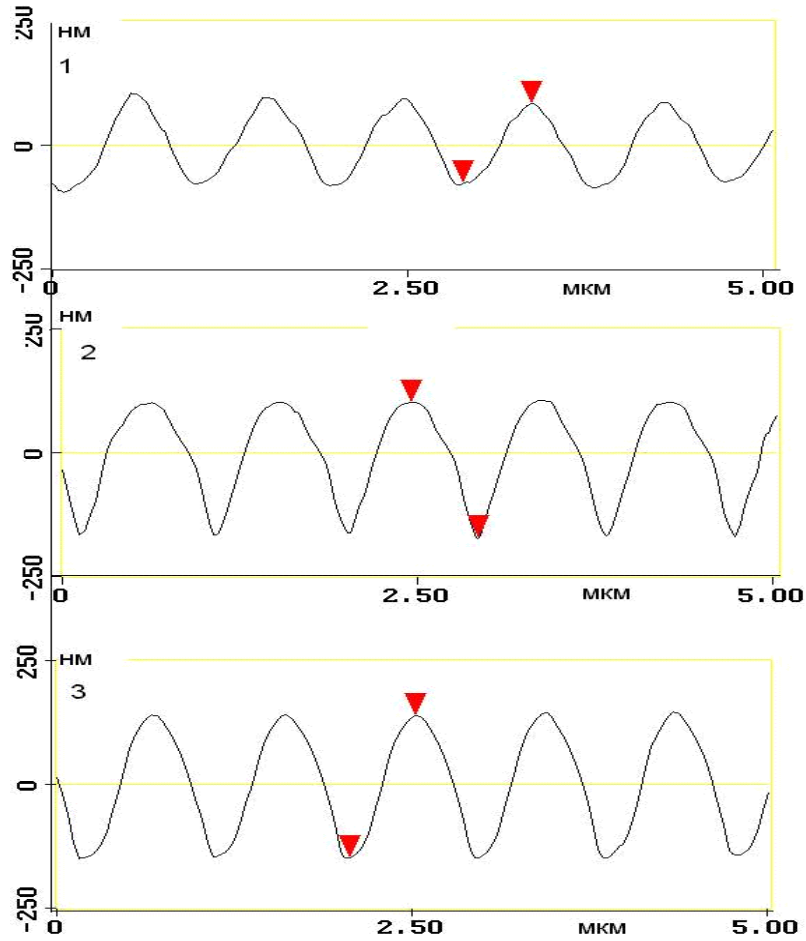
величини представлені в таблиці. Характерним для обох фоторезистів є ріст оптимальної експозиції з часом зберігання. Що ж стосується дифракційної ефективності ґраток, то її величина слабо залежить від часу зберігання.

Для пояснення характеру змін, що проявляються в залежності  $\eta$  та оптимальної експозиції від часу зберігання фоторезистів, потрібно врахувати перетворення, які відбуваються в халькогенідних шарах під дією низькотемпературного відпалу, одним із варіантів якого і є зберігання зразків при кімнатній температурі. Процес реструктуризації протікає, головним чином, в напрямку відновлення в шарі структурного стану масивного скла, що був порушений під час термічного випаровування і осадження матеріалу на підкладку. Такий перехід від аморфного до склоподібного структурного стану по різному проявляється в характеристиках фоторезисту. По-перше, зменшується енергетична чутливість шарів, що призводить до росту оптимальної експозиції і відповідного зменшення дифракційної ефективності ґраток при малих значеннях  $H$ , як це добре видно з рис. 1. По-друге, при зберіганні термічно напилених шарів

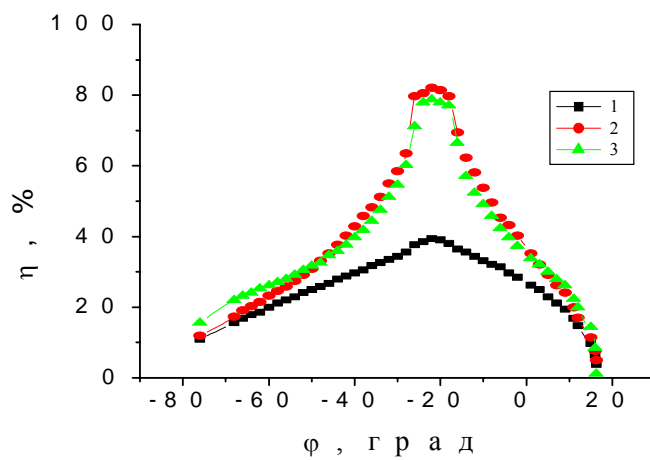
**Таблиця**

Максимальна дифракційна ефективність ґраток та оптимальна експозиція для різних часів зберігання фоторезистів

Час зберігання, діб	$As_{40}Se_{60}$		$As_{40}S_{20}Se_{40}$	
	$\eta$ , %	$H_{opt}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$\eta$ , %	$H_{opt}$ , Дж/см <sup>2</sup>
0,2	79,7	0,34	56,0	1,01
1,2	80,5	0,34	78,4	1,01
6,2	65,3	0,68	69,5	1,68
13,2	67,8	1,01	81,3	1,34
30,2	72,0	1,34	79,7	1,34



**Рис. 2.** Форма профілю штрихів голограмних ґраток, записаних на фоторезисті  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ . Крива 1 – недоекспонована ґратка, 2 – переоекспонована, 3 – оптимальна експозиція.



**Рис. 3.** Кутова залежність дифракційної ефективності ґраток в р-поляризованому світлі. Позначення кривих ті ж самі, що й на рис. 2.

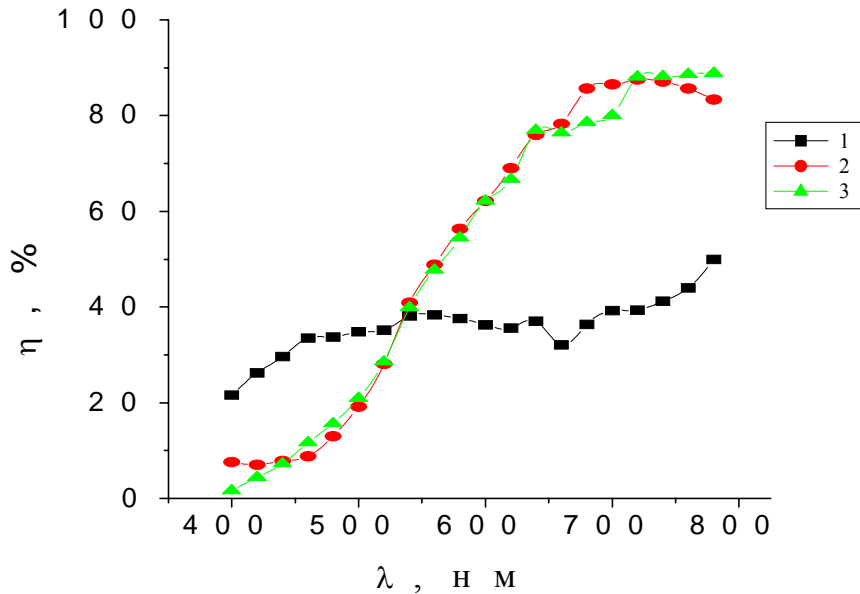


Рис. 4. Спектральна залежність дифракційної ефективності ґраток у р-поляризованому світлі. Позначення кривих ті ж самі, що й на рис. 2.

змінюються їх оптичні параметри [6]. Оскільки довжина хвилі записуючого випромінювання відповідає області слабого поглинання вибраних халькогенідних матеріалів, то вищевказані зміни можуть суттєво вплинути на умови поглинання світла в фоторезисті під час запису інтерференційного поля [7,8].

Порівняння експозиційних характеристик використаних нами халькогенідних фоторезистів  $As_{40}Se_{60}$  та  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ , показує, що перший із них має значно вищу енергетичну чутливість в перші години після виготовлення. Оптимальні експозиції в цей період відрізняються в три рази. Проте ця різниця зникає з ростом терміну зберігання, оскільки  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  характеризується більшою стабільністю своїх властивостей, в той час як для  $As_{40}Se_{60}$  вони досить швидко змінюються, особливо в перші години після виготовлення. При тривалому зберіганні уже  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  має певні переваги (більші значення  $\eta$  при тій же  $H_{opt}$ ). Таким чином, ці дослідження показують яким із цих фоторезистів слід користуватись в залежності від проміжку часу між нанесенням і експонуванням.

Зображення форми профілю штрихів голограмних ґраток, записаних на фоторезисті  $As_{40}S_{20}Se_{40}$ , представлені на рис. 2. Ґратка 1 (крива 1) отримана на свіжеприготовленому шарі при мінімальній експозиції, ґратка 2 (крива 2) на зразках, які зберігались одну добу — при максимальній експозиції, а ґратка 3 (крива 3) — через 30 діб при оптимальній експозиції. Як видно, з рисунка величина експозиції впливає, в першу чергу, на глибину рельєфу записаних ґраток. Глибина рельєфу недоекспонованої ґратки 1 є найменшою і складає величину порядку 160 нм. Для ґраток 2 і 3 ця величина досягає значень 272 нм та 286 нм, відповідно, тобто, переэкспонування також призводить до зменшення глибини рельєфа. Крім того, збільшення експозиції в порівнянні з

оптимальною дає результуюче відхилення рельєфної форми від синусоїдальної, що добре простежується для ґратки 3. Рельєф, що утворюється при цьому, має більш широкі виступи і вузькі впадини. Недоекспонована ґратка 1, навпаки, характеризується вузькими виступами та широкими впадинами. Профіль штрихів ґратки 3, отриманої при оптимальній експозиції, найбільш близький до синусоїди.

Найбільш інформативними та важливими характеристиками з точки зору практичного використання ґраток є кутові та спектральні залежності дифракційної ефективності. Ці залежності для р- та s-поляризації світла були виміряні для ґраток 1, 2 та 3 (профілі штрихів яких показані на рис. 2). На рис. 3 та 4 представлені залежності  $\eta(\varphi)$  та  $\eta(\lambda)$  для р-поляризації світла. Аналізуючи дані цих рисунків, можна відзначити, що після отримання певної глибини рельєфу (~270 нм) дифракційна ефективність ґраток в р-поляризованому світлі досягає максимальних значень і мало залежить від форми профілю штриха, який продовжує змінюватись.

Що стосується випадку s-поляризації, то існує певна кореляція функції  $\eta(\varphi)$  з формою штриха ґратки, а саме вузьким виступам і широким впадинам рельєфа (недоекспонований резист) відповідають невеликі значення  $\eta$  в центральному екстремумі в порівнянні з боковими ділянками залежності. Переэкспонований же резист демонструє відносно малі значення  $\eta$  на бокових частинах по відношенню до центрального екстремуму. Така закономірність може бути використана для експрес-контролю форми поверхневого рельєфа ґраток при їх виготовленні.

#### IV. Висновки

Основні результати, отримані в даній роботі,

полягають в наступному:

1. Фоторезисти на основі халькогенідних шарів  $As_{40}Se_{60}$  та  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  придатні для запису періодичних голограмних структур випромінюванням з довгохвильової частини видимого спектрального інтервалу, принаймні, на протязі 30 днів з дня виготовлення.

2. Максимальна дифракційна ефективність ґраток складає біля 80% в поляризованому світлі і до 75% у неполяризованому.

3. Форма профілю штрихів дифракційних ґраток з максимальними значеннями  $\eta$  близька до синусоїди з глибиною рельєфу біля 300 нм.

4. Величина оптимальної експозиції з часом зберігання досліджуваних фоторезистів зростає,

проте характеристики потрібного складу більш стабільні в часі.

**Минько В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Шепелявий П.Є.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Романенко П.Ф.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Литвин О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

**Индутний І.З.** – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділом.

- [1] I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, S.A. Kostioukevich et.al., Holographic optical element fabrication using chalcogenide layers // *Optical Engineering*, **4**(34), pp. 1030-1039 (1995).
- [2] П.Ф. Романенко, Н.В. Сопинский, И.З. Индутный и др. Профилированные голограмные дифракционные решетки на основе неорганического фоторезиста  $As_2Se_3$  // *Журн. прикл. Спектроскопии*, **4**(66), сс. 587-590 (1999).
- [3] M. Vlcek, P.J.S. Ewen, T. Wagner. High efficiency diffraction gratings in As-S layers // *J. of Non-Cryst Solids*, **227-230**, pp. 743-747 (1998).
- [4] И.И. Туряница, К.И. Пинзеник, Н.П. Фролова. Неорганический фоторезист на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // *В сб. «Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники»*, К., УМК ВО, сс. 69-74 (1991).
- [5] I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, P.F. Romanenko et. al. Manufacturing of holographic optical elements with the help of chalcogenide resists // *Proc. SPIE*, **2321**, pp. 352-354 (1994).
- [6] С.О. Костюкевич, І.З. Индутний, М.В. Сопінський, П.Є. Шепелявий. Дослідження процесів старіння неорганічних резистів на основі шарів As-S-Se // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*, **1**(4), сс. 3-8 (2002).
- [7] М.Т. Костышин, П.Ф. Романенко, И.З. Индутный и др. Особенности записи голограмных дифракционных решеток на светочувствительных системах полупроводник-металл // *Фундаментальные основы оптич. памяти и среды*, Вища школа, Киев, вып. 14, сс. 85-94 (1983).
- [8] И.З. Индутный, И.И. Робур, П.Ф. Романенко, А.В. Стронский. Формирование голограмных оптических элементов в светочувствительных структурах на основе халькогенидных полупроводников // *Фундаментальные основы оптич. памяти и среды*, изд. Лыбидь, Киев, вып. 22, сс. 3-11 (1991).

V.I. Mynjko, P.E. Shepelyavyu, P.F. Romanenko, O.S. Lytvyn, I.Z. Indutnyy

## Change of Exposition Characteristics of Chalcogenides Photoresisters at the Conservation

'V.E. Lashkarev' Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The investigation results of holographic diffraction gratings recording processes by radiation of helium-neon laser have been represented. Inorganic  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  and  $As_{40}Se_{60}$  photoresists treated by the newly developed selective etching solution was chosen as a registering media. Dependencies of exposition characteristics of the chalcogenide resists on time of storage at room temperature was investigated. Angular and spectral dependencies of grating diffractive efficiency absolute values were measured. Shown is that the groove profile of diffraction gratings with the maximal diffraction efficiency values is close to a sinusoid with groove depth about 300 nm. Maximal diffraction efficiency of gratings is  $\sim 83\%$  in polarized light and  $\sim 75\%$  in non-polarized one. Investigated photoresists are promising for recording of high effective relief-phase optical elements using radiation from a long-wavelength part of visible spectral interval. However, the storage time at room temperature for plates with  $As_{40}Se_{60}$  photoresist does not exceed one month, for  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  - almost twice it is more.