

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОПТИМИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ГОЛОГРАММНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК НА СЛОЯХ СЕЛЕНИДА МЫШЬЯКА

© 2007 г. **Е. А. Вандюков**, доктор физ.-мат. наук; **М. Ю. Знаменский**,
Ф. А. Саттаров, канд. физ.-мат. наук

НПО “Государственный институт прикладной оптики”, г. Казань

В работе рассмотрены достигнутые оптимальные технологические условия получения голограммных дифракционных решеток с учетом проведенного изучения физической природы фотостимулированных процессов в вакуумно-осажденных слоях селенида мышьяка, подбора скоростей осаждения и режимов обработки экспонированных слоев. Установлена последовательность операций на заключительном этапе технологического процесса, обеспечивающая сохранность оптических характеристик решеток в течение гарантийного срока эксплуатации.

Коды OCIS: 1000.10000, 300.6250, 300.6270, 3000.6300.

Поступила в редакцию 08.09.2006.

Основной проблемой при разработке голограммных дифракционных решеток (ГДР), предназначенных для использования в спектральных приборах, является получение ГДР с техническими характеристиками (дифракционная эффективность, интенсивность рассеянного света, разрешение), близкими к теоретическим значениям, с целью повышения их эксплуатационных качеств. Спектральные характеристики решеток и их эксплуатационные качества определяются выбором светочувствительной среды, оптимизацией процессов регистрации голограмм и последующей обработкой. Большинству требований, предъявляемым к светочувствительным слоям, удовлетворяют слои на основе халькогенидных стеклообразующих полупроводников (ХСП), формируемые термическим испарением в вакууме. Преимуществами таких слоев на основе ХСП являются высокая однородность толщины пленки на большой площади, возможность нанесения на поверхность любой конфигурации, достигаемый широкий спектральный диапазон светочувствительности, потенциально большое разрешение и потенциально малое количество дефектов поверхности рабочего материала [1–4].

Ниже обсуждаются результаты работ [5–9], проведенных для разработки основ технологического процесса получения рельефных ГДР на “свежих” (экспонируемых в течение 0,5 часа после вакуумного осаждения) слоях селенида мышьяка. К началу выполнения работ имелись весьма ограниченные сведения по рассматриваемому вопросу. Они касались, в основном, физических процессов оптической записи в слоях ХСП [1, 4]. Получению рельефных изображений в слоях сульфида мышьяка посвящено несколько работ [2, 3], однако при этом экспонирование проводилось в области прозрачности ХСП и полученные значения светочувствительности (не более $1 \text{ см}^2/\text{Дж}$) не позволяли использо-

вать их для получения ГДР больших размеров. Фотоструктурные перестройки внутренних связей при использовании лазеров (длины волн 488–514 нм, 633 нм) наиболее интенсивно происходят в “свежих” вакуумно-осажденных слоях селенида мышьяка [2, 10]. Важной особенностью фото процесса в таких слоях является значительное поглощение света уже в приповерхностном слое толщиной менее 1 мкм [11, 12]. Так, первоначальные коэффициенты поглощения “свежих” вакуумно-осажденных слоев селенида мышьяка составляют величины порядка $6 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ для лазерного излучения $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ и $7 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 633 \text{ нм}$. Светочувствительность таких слоев, определяемая по сдвигу края поглощения в длинноволновую область, более чем на порядок превосходит светочувствительность сульфида мышьяка. Было установлено, что светочувствительность фотографических негативных слоев селенида мышьяка различного стехиометрического состава увеличивается с возрастанием массовой доли мышьяка [13]. При отработке технологии мы ограничились стехиометрическим составом $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ вследствие того, что при большей массовой доле мышьяка увеличиваются поверхностные дефекты слоя (размерами до 3 мкм) уже в процессе формирования структуры вакуумно-осаждаемого слоя.

Было установлено, что уменьшение скорости осаждения селенида мышьяка приводит к образованию слоев с более коротковолновым краем поглощения и с большей светочувствительностью, что коррелирует с нашей последующей работой, в которой отмечается, что при изменении скорости осаждения в слое образуются наноструктуры различных размеров. Результатом фотовоздействия является образование более объемных наноструктур по сравнению с наноструктурами, образующимися в процессе вакуумного осаждения. В качестве оптимального было выбрано термическое испарение

из открытой лодочки со скоростью осаждения $V_o = 60\text{--}90\text{ нм/мин}$.

Значительное влияние на основные характеристики ГДР оказывают также тип проявителя и режимы обработки. К проявителям предъявлялись жесткие требования по скорости травления (V_T), селективности травления (ρ_T – отношение скоростей травления неэкспонированных и экспонированных участков слоя), отсутствию осадка на поверхности решеток при обработке, качеству поверхности ГДР и др.

Нами разработаны и апробированы проявители различных составов, отличающиеся как природой травящего агента, так и свойствами травителей. Распространенными травящими агентами для слоев селенида мышьяка являются первичные и вторичные алифатические моно- и диамины, а также гетероциклические насыщенные соединения вторичных моно- и диаминов. Были разработаны и испытаны травящие растворы алифатических и гетероциклических аминов на основе протогенных и апротонных травителей. Проведенные исследования позволили установить, что растворы алифатических аминов в протогенных растворителях обеспечивают большую V_T неэкспонированных участков, но одновременно с этим возрастает и V_T экспонированных участков слоя. Переход к апротонным растворителям позволил значительно понизить концентрацию алифатического амина (в некоторых случаях до 4–5% объема) и одновременно существенно повысить ρ_T (до величин порядка 3–4). Исследование возможности использования смеси травителей показало, что добавление апротонных соединений к протогенным при изменении содержания активного агента приводит к некоторому замедлению V_T и к существенному увеличению ρ_T . Так, проявители ПР-3 и ПР-9 в качестве активного агента содержат алифатический амин, ПР-7

и ПР-13 – гетероциклический амин; при этом ПР-3 и ПР-13 созданы на основе травителей апротонного типа, ПР-9 – на основе смеси травителей апротонного и протогенного, ПР-7 – на водной основе.

Следует отметить, что изменение стехиометрического состава вакуумно-осаждаемых слоев селенида мышьяка приводит к изменению скорости травления “свежих” и экспонированных слоев. В табл. 1 для сравнения приведены V_T и ρ_T слоев ($V_o = 60\text{ нм/мин}$) селенида мышьяка различного стехиометрического состава в проявителях четырех типов при экспозиции, равной 300 мДж/см^2 на длине волны $514,5\text{ нм}$. Из приведенных данных видно, что для проявителей (ПР-13 и ПР-3), приготовленных на основе апротонных растворителей, характерно увеличение скорости травления при повышении содержания мышьяка в вакуумно-осажденном слое независимо от природы активного агента. При использовании смеси растворителей или в случае водных растворов наблюдается понижение скорости травления при повышении содержания мышьяка в вакуумно-осажденном слое.

Ранее отмечалось, что изменение скорости осаждения светочувствительного слоя приводит к смещению края оптического поглощения Урбаха. При сопоставлении физико-химических свойств слоев было установлено, что при увеличении скорости осаждения, когда образуются более крупные наноструктуры в вакуумно-осажденных слоях, наблюдается уменьшение скорости травления одновременно со снижением селективности травления (табл. 2, рис. 1).

Таблица 1. Значения скоростей и селективностей травления светочувствительных слоев селенида мышьяка различного стехиометрического состава

Стехиометрический состав слоев	Проявитель							
	ПР-3		ПР-9		ПР-7		ПР-13	
	V_T	ρ_T	V_T	ρ_T	V_T	ρ_T	V_T	ρ_T
$\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$	9,7	2,0	4,2	1,3	5,0	—	5,5	4,5
$\text{As}_{45}\text{Se}_{55}$	6,8	3,0	9,8	2,8	1,7	1,5	3,5	3,2
$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	5,4	4,6	11,6	3,9	1,9	1,7	5,0	—

Таблица 2. Значения селективности травления пленок селенида мышьяка от скорости вакуумного осаждения для проявителей различного типа

Проявитель	$V_o = 60\text{ нм/мин}$	$V_o = 150\text{ нм/мин}$	$V_o = 300\text{ нм/мин}$
ПР-9	3,9	2,8	2,3
ПР-3	4,6	3,9	3,0
ПР-7	1,8	1,4	1,3

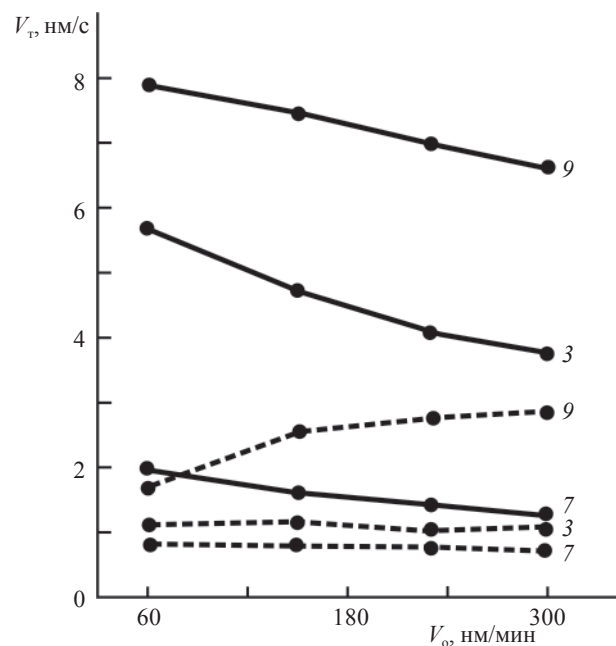


Рис. 1. Зависимость скорости травления неэкспонированных (сплошные линии) и экспонированных (штриховые линии) участков слоев As_2Se_3 от скорости вакуумного осаждения. 3 – проявитель ПР-3, 7 – ПР-7, 9 – ПР-9.

Оптимальная скорость вакуумного осаждения слоев селенида мышьяка, согласно этим данным, составляет 60–90 нм/мин, при этом использовались открытые танталовые или вольфрамовые лодочки. Понижение скорости осаждения (ниже 60 нм/мин) с использованием открытых лодочек приводило к снижению воспроизводимости параметров слоев по толщине и светочувствительности от партии к партии (вероятно с возрастанием при этом неконтролируемых параметров технологии). В связи с этим актуальным для оптимизации технологического процесса является применение результатов исследования физической природы фотостимулированных процессов в слоях ХСП, полученных методом ИК фурье-спектроскопии [10, 12, 13].

Важной технологической характеристикой слоев селенида мышьяка является сохранение их светочувствительности до экспонирования. Поскольку согласно спектральным данным со временем наблюдается изменение структуры вакуумно-осажденных слоев [12, 14], были проведены измерения скоростей травления экспонированных и неэкспонированных участков слоев непосредственно после осаждения спустя 24 и 48 часов и выявлена общая закономерность снижения скоростей и селективности травления слоев селенида мышьяка в первые двое суток фактически для всех проявителей (рис. 2).

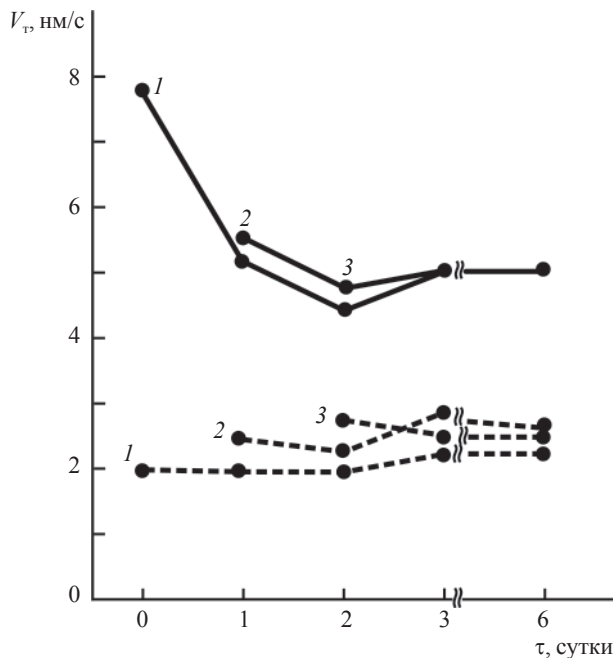


Рис. 2. Зависимости травления неэкспонированных (сплошные линии) и экспонированных (штриховые линии) участков слоев As_2Se_3 для проявителя ПР-9 от времени выдержки τ и условий экспонирования. 1 – экспонирование сразу после вакуумного осаждения, 2 – экспонирование после выдержки в течение 24 ч, 3 – экспонирование после выдержки в течение 48 ч.

Исключение составляет проявитель ПР-7, для которого скорость травления в течение нескольких суток остается неизменной.

Исследования закономерностей травления свежих вакуумно-осажденных, экспонированных, термо- и светозадублированных слоев селенида мышьяка и модельные эксперименты по формированию профиля ГДР позволили выполнить отбор оптимальных режимов и составов слоев для получения ГДР с заранее заданными светотехническими свойствами. Так, для получения ГДР с частотой 600–3600 мм^{-1} и большими глубинами профилей $((0,25-0,45)L$, где L – период ГДР) оптимальными составами являются $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{As}_{45}\text{Se}_{55}$, что подтверждено исследованиями спектров собственного поглощения молекулярных основообразующих наноструктур исходного для вакуумного осаждения стеклообразного состояния селенида мышьяка [13]. Светочувствительность указанных составов при использовании высокоселективных травителей равна 6–20 $\text{см}^2/\text{Дж}$. Однородные ГДР с малыми глубинами профилей $((0,05-0,15)L)$ получаются при обработке проявителями типа ПР-7. Экспонирование светочувствительных слоев рекомендуется проводить в течение не более 12 ч после вакуумного осаждения, а обработку – не более чем через 18 ч после экспонирования. Для получения высокоэффективных ГДР на длинах волн гелий-кадмиевого ($S \approx 20-50 \text{ см}^2/\text{Дж}$) и гелий-неонового ($S \approx 1-2 \text{ см}^2/\text{Дж}$) лазеров более оптимальными являются слои состава $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$. Можно отметить, что сохранность слоев $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ для экспозиции гелий-неоновыми лазерами существенно больше и составляет 3–4 суток. При рабочих значениях экспозиций и использовании разработанных проявителей слои селенида мышьяка работают как негативный фоторезист с линейной (не пороговой) характеристической кривой – получаемые формы профилей синусоидальные или квазисинусоидальные с более плоской вершиной.

Дополнительными условиями, предъявляемыми к ГДР (помимо высокой дифракционной эффективности), являются низкий уровень рассеянного света и сохранность оптических характеристик в течение гарантийного срока службы (не менее 6 лет). Для удовлетворения этих требований, найдены оптимальные режимы постэкспозиционной обработки экспонированных голограмм.

Постэкспозиционная обработка включает в себя следующие обязательные этапы: проявление, обработку в буферной “стоп-ванне”, последующую промывку водой с поверхностно-активным веществом, промывку холодной дистиллированной водой, промывку горячей дистиллированной водой, термообработку, нанесение защитно-отражающего покрытия (Cr–Al или SiO–Al).

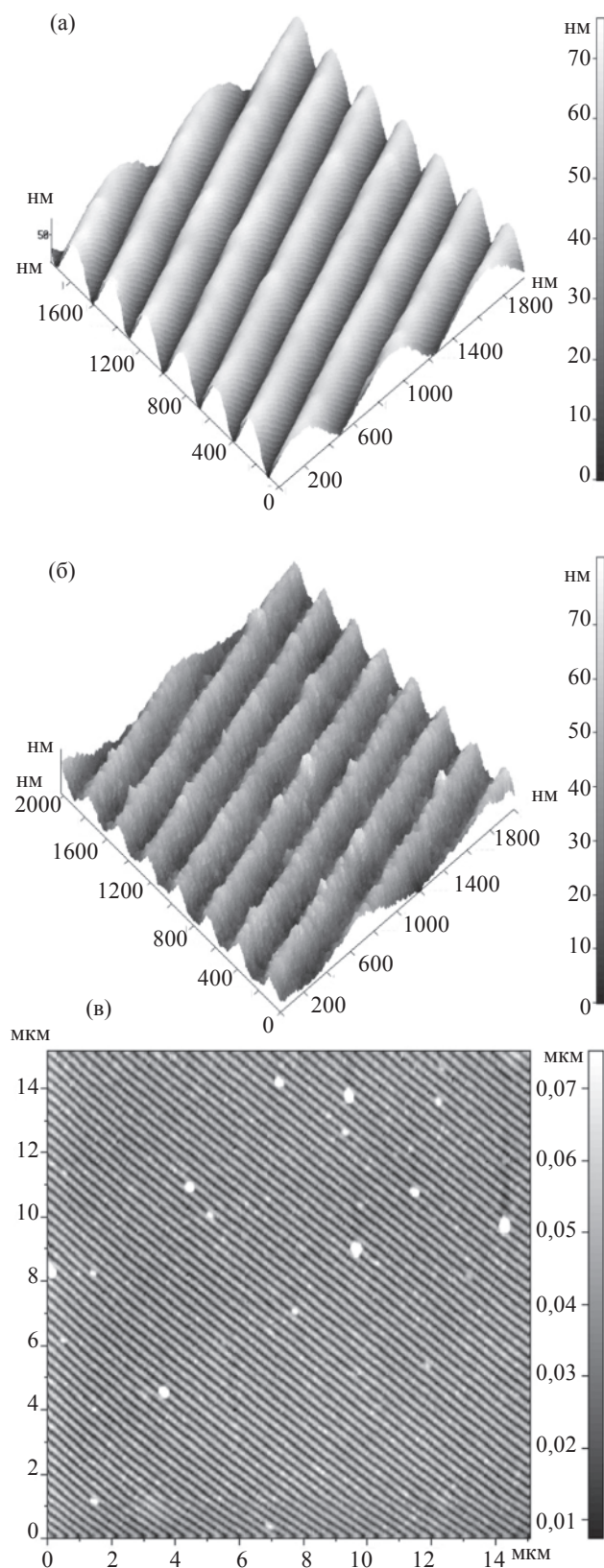


Рис. 3. АСМ-изображения голограммных дифракционных решеток с частотой 3600 мм^{-1} . Полный цикл обработки (а), без использования буферной ванны (б), через 1 ч после цикла без термообработки (в).

Буферная ванна, представляющая собой смесь растворителей (в данном случае смесь растворителя с водой), необходима для прекращения действия проявителя и получения однородных характеристик ГДР по апертуре и является обязательной в случае применения апротонного травителя из-за поверхностной природы травления. Промывочная ванна с горячей водой и термообработка необходимы для уменьшения влияния активных разорванных связей в системе AsSe. Поверхностная химическая активность обработанных, но не подвергнутых термообработке, слоев, в особенности слоев, обогащенных мышьяком, неизбежно приводит к их окислению кислородом воздуха [11]. В качестве примера на рис. 3 приведены изображения поверхностей решеток с частотой 3600 мм^{-1} , полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) с полным циклом обработки (рис. 3а), без использования буферной ванны (рис. 3б) и без термообработки (через 1 ч после обработки травителем) (рис. 3в).

Традиционное отражающее покрытие – алюминий – должно осаждаться обязательно на нейтральное к ХСП дополнительное покрытие (SiO или Cr) из-за химической активности алюминия к ХСП.

Проведенные климатические испытания позволяют утверждать, что оптимальная постэкспозиционная обработка слоев ХСП, включающая химическую и термическую обработку, а также нанесение защитно-отражающего покрытия, обеспечивает неизменность оптических характеристик ГДР в течение гарантийного срока (не менее 6 лет). Доля рассеяния света дифракционными решетками (обусловленная химической обработкой) не превышает значений 10^{-5} для ГДР с частотой штрихов 600 мм^{-1} и 10^{-6} для ГДР с частотой 2400 мм^{-1} на расстоянии 1 нм от центра спектральной линии 488 нм, что находится на уровне достижений ведущих мировых фирм. ГДР на слоях ХСП легко копируются традиционными методами [8] и поддаются ионной обработке [9].

В настоящее время основная номенклатура ГДР, как плоских, так и вогнутых, изготавливается НПО ГИПО с использованием слоев селенида мышьяка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Любин В.М. Стеклообразные полупроводники в устройствах регистрации оптических изображений // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: Наука, 1975. С. 415–425.
2. Малиновский В.К. О механизме фотопревращений в средах для оптической памяти // Автометрия. 1985. № 1. С. 25–40.
3. Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Погорелова В.Р., Яковук О.А. Фотостимулированные изменения скорости

- растворения пленок As_2S_3 и AsSe // Неорганические материалы. 1988. Т. 23. № 11. С. 1804–1808.
4. Моден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 670 с.
5. Астафьева М.Н., Кожина И.А., Саттаров Ф.А., Смолякова Э.М. Исследование процесса дефектообразования на тонких пленках ХСП // Материалы семинара “Дифракционная оптика, новые разработки в технологии и применение”. М.: НТЦ “Информтехника”, 1991. С. 20.
6. Восковцова Л.М., Давлетшина З.Ю., Камардин Ю.Б., Лукин А.В., Плотникова Т.П., Саттаров Ф.А., Чугунов Ю.П. Особенности копий голограммных дифракционных решеток на халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Оптический журнал. 1993. № 9. С. 44–47.
7. Кожина И.А., Любимов А.И., Матвеев Ю.В., Саттаров Ф.А., Смолякова Э.М. Высоочастотные ГДР на слоях неорганического фоторезиста ХСП // Материалы семинара “Дифракционная оптика, новые разработки в технологии и применение”. М.: НТЦ “Информтехника”. 1991. С. 20.
8. Лукин А.В., Макаров А.С., Саттаров Ф.А., Селезнев В.А., Скочилор А.Ф., Стрельников Ю.П. Крупногабаритные голограммные решетки на слоях халькогенидных стеклообразных проводников высокого качества // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 12. С. 73–74.
9. Lukin A.V., Makarov A.S., Sattarov F.A., Strelnikov Ju.P., Fayzrakhmanov I.A., Khaybullin I.B. Hologram blazed diffraction gratings for wide spectral range // Proc. SPIE. 1997. V. 3317. P. 195–199.
10. Вандюков Е.А., Саттаров Ф.А., Знаменский М.Ю., Филиппов В.Л., Лукин А.В., Вандюкова И.И., Соболев А.П. Природа фотостимулированных процессов в слоях As_2Se_3 , используемых при изготовлении элементов дифракционной оптики // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 2. С. 56–60.
11. Berkes J.S., Jng S.W., Hillegas W.J. Photodecomposition of amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 // Journal of Applied Physics. 1971. V. 42. № 12. P. 4908–4916.
12. Саттаров Ф.А., Вандюков Е.А., Филиппов В.Л., Лукин А.В., Знаменский М.Ю., Вандюкова И.И., Соболев А.П. Оптимизация техпроцессов изготовления рельефно-фазовых дифракционных оптических элементов в слоях халькогенидов с учетом результатов исследования физической природы фотостимулированных процессов // Сборник трудов VI Международной конференции “Прикладная оптика”. Санкт-Петербург, 2004. Т. 4. С. 104–107.
13. Саттаров Ф.А., Вандюков Е.А., Филиппов В.Л., Лукин А.В., Вандюкова И.И., Соболев А.П., Знаменский М.Ю. Исследование структурных нанонеоднородностей в халькогенидах различного стехиометрического состава // Сборник статей XII конференции “Структура и динамика молекулярных систем”. Москва, 2004. Ч. 2. С. 170–175.