

DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-03-05-15

УДК 666.11+546.22+535.8

## Разрешающая способность неорганического халькогенидного резиста при записи голограмм

Михаил Дмитриевич Михайлов<sup>1</sup>✉, Анна Васильевна Белых<sup>2</sup>,  
Игорь Юрьевич Юсупов<sup>3</sup>

<sup>1, 2</sup>НПО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2, 3</sup>ООО ХолоГрэйт, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>mikhail.sudoma@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9672-836X>

<sup>2</sup>belyh@goi.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7971-0547>

<sup>3</sup>igor.yusupov@holograte.com

<https://orcid.org/0002-3959-4411>

### Аннотация

**Предмет исследования.** Особенности свойств неорганических фоторезистов на основе тонких слоев халькогенидных стекол. **Цель работы.** Изучение процессов травления слоев халькогенидных стекол и сравнение результатов расчета и экспериментальных данных по форме профиля рельефно-фазовых голограммных решеток и защитных голограмм. **Метод.** Пленки стекол системы As-S-Se получены термическим испарением в вакууме. Экспонирование пленок осуществлялось светом с длинами волн 380, 436 и 488 нм. Скорость растворения пленок в растворах алифатических аминов измерялась интерферометрическим методом на длине волны 650 нм. **Основные результаты.** Разработанные составы халькогенидных фоторезистов и технология их использования применяются для записи рельефно-фазовых голограмм — дифракционных решеток и элементов оптической защиты. При записи высокочастотных структур с частотой выше 2000 мм<sup>-1</sup> наблюдается кажущееся снижение разрешающей способности при экспонировании малоинтенсивным излучением. Кроме того, наблюдаемая и рассчитанная формы профиля дифракционных решеток существенно различаются. Предполагается, что эти эффекты объясняются диффузией возбужденных электронных состояний из облучаемых областей в необлучаемые в процессе экспонирования. В многослойных структурах диффузия возбужденных состояний в области пленки, не поглощающие актиничное излучение, приводит к изменению скорости ее растворения, аналогичному изменению скорости растворения в поглощающих областях. **Практическая значимость.** Применение фоточувствительных слоев халькогенидных стекол для записи дифракционных решеток создает возможность производить элементы большого размера. Эффект диффузии избыточных электронно-дырочных пар позволяет записывать копируемые рельефно-фазовые оптические элементы, дающие цветное изображение в нулевом дифракционном порядке.

**Ключевые слова:** неорганический фоторезист, сульфид мышьяка, селенид мышьяка, разрешающая способность, дифракционные решетки, рельефно-фазовые голограммы

**Благодарность:** авторы благодарны коллегам, внесшим значительный вклад в результаты представленной работы: Р.Р. Герке, А.Д. Гальперну, Т.Г. Дубровиной, А.А. Парамонову, С.С. Семенцову.

**Ссылка для цитирования:** Михайлов М.Д., Белых А.В., Юсупов И.Ю. Разрешающая способность неорганического халькогенидного резиста при записи голограмм // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 3. С. 5–15. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-03-05-15>

Коды OCIS: 160.2750, 310.6870, 090.2890, 050.1950

# Resolution ability of inorganic chalcogenide resist for hologram recording

MIKHAIL D. MIKHAILOV<sup>1✉</sup>, ANNA V. BELYKH<sup>2</sup>, IGOR YU. YUSUPOV<sup>3</sup>

<sup>1, 2</sup>Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>Peter the Great Polytechnical University, St. Petersburg, Russia

<sup>2, 3</sup>HoloGrate LLC, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>mikhail.sudoma@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0001-9672-836X>

<sup>2</sup>belykh@goi.ru <https://orcid.org/0000-0001-7971-0547>

<sup>3</sup>igor.yusupov@holograte.com <https://orcid.org/0002-3959-4411>

## Abstract

**Subject of research.** Peculiarity of inorganic photoresists properties based on the chalcogenide glasses thin films. **Objective.** The thin films etching processes study and comparison between calculation results and experimental data for the relief shape of relief phase hologram gratings and secure holograms. **Method.** The As-S-Se system thin films were obtained by relief phase thermal evaporation in vacuum. Films exposure has been done by light with wavelength 380, 436, and 488 nm. Films dissolution rate in amine solutions was measured by interferometric method at wavelength 650 nm. **Main results.** Information about performance of chalcogenide photoresist for relief phase holograms recording and for multilayer structures. When recording high-frequency structures with a groove frequency above  $2000 \text{ mm}^{-1}$ , a seeming decrease in resolution is observed when exposed to low-intensity radiation. It is found that mismatching between expected relief shape and experimentally obtained can be explained by diffusion excited electron states from irradiated areas into dark ones during exposure. This effect lets us recording holograms unto multilayer structures consisting of chalcogenide layers with different compositions and also different photosensitivity. As an example with the use of chalcogenide photoresist properties peculiarity it is possible obtaining multilayer relief structures, enabling color images in zero order of diffraction. **Practical value.** The chalcogenide glasses photosensitive films use for recording of diffraction gratings lets us manufacturing optical elements with large size. Electron-hole pairs diffusion effect allows recording copy able relief phase elements with color images in zero order of diffraction.

**Keywords:** inorganic photoresist, arsenic sulfide, arsenic selenide, resolution ability, diffraction gratings, relief phase holograms

**Acknowledgment:** the authors are grateful to their colleagues who made a significant contribution to the presented work results: R.R. Gerke, A.D. Galpern, T.G. Dubrovina, A.A. Paramonov, S.S. Sementsov.

**For citation:** Mikhailov M.D., Belykh A.V., Yusupov I.Yu. Resolution ability of inorganic chalcogenide resist for hologram recording [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2023. V. 90. № 3. P. 5–15. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-03-05-15>

**OCIS codes:** 160.2750, 310.6870, 090.2890, 050.1950

## ВВЕДЕНИЕ

Свойства регистрирующей среды и ее возможности являются важнейшим фактором, от которого в значительной степени зависит расширение применения голографических методов в таких областях как запись и хранение информации, производство оптических элементов, оптическая защита товаров и ценных бумаг. Разработка новых продуктов возможна лишь при одновременном развитии как процессов записи голограмм, так и разработки и усовершенствования фоточувствительных материалов.

Халькогенидные аморфные пленки на основе сульфида и селенида мышьяка более 30 лет

используются в ООО ХолоГрэйт для производства голограммных дифракционных решеток и защитных голограмм. Основы технологии использования халькогенидных пленок в качестве фоторезистов были разработаны в конце 80-х гг. [1–3]. С тех пор характеристики материала были улучшены и его свойства были поняты достаточно глубоко для того, чтобы иметь устойчивый технологический процесс для производства голограммных решеток и рельефно-фазовых голограмм высокого качества. Основной задачей работы являлось изучение процессов травления слоев халькогенидных стекол и исследование формы

профиля рельефно-фазовых голограммных решеток и защитных голограмм на их основе по результатам расчета и экспериментальных данных. В настоящей статье приведены и данные об особенностях свойств халькогенидных пленок, применяемых в качестве фоторезистов для записи рельефно-фазовых голограмм.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АМОРФНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК

По-видимому, впервые использование халькогенидных стекол в качестве фоторезистов было заявлено в патенте Холмана [4] и авторском свидетельстве Коломийца и др. [5]. Основой для разработки фоточувствительных пленок до сегодняшнего дня являются сульфид и селенид мышьяка  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$ . Стехиометрические соотношения в этих соединениях не являются оптимальными для применения. Пленки стехиометрического селенида мышьяка нестабильны, при хранении их фоточувствительность быстро понижается, так что их следует экспонировать и проявлять в течение первых суток после получения. Свойства сульфида мышьяка остаются стабильными при хранении в темноте в течение, по крайней мере, полугода. Однако при травлении таких пленок возможно появление на поверхности осадка аморфного мышьяка, вызывающего затем ухудшение внешнего вида поверхности. Поэтому состав пленок оптимизируется путем отклонения от стехиометрии и усложнения состава.

Исходные пленки получают термическим испарением стекла соответствующего состава в вакууме из кварцевых или металлических тиглей. Их можно получать также другими методами распыления, например ионно-лучевым. В последнем случае пленки имеют очень высокую адгезию к подложке, но более низкую фоточувствительность по сравнению с термически испаренными слоями [6].

Основные особенности халькогенидных фоторезистов, определяющие их применение в качестве регистрирующих сред для записи голограмм, заключаются в следующем:

- Вакуумный способ нанесения позволяет использовать фоточувствительный материал на подложках любой формы, в том числе рельефных. Сохранение характеристик поверх-

ности подложки достигается даже в случае изделий большого размера и высокой кривизны.

- В зависимости от состава пленки она чувствительна к излучению в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного. Благодаря этому для записи голограмм пригодны наиболее доступные лазеры.

- Высокий коэффициент поглощения слоя позволяет полностью устранить паразитные изображения, вызванные переотражениями от подложки.

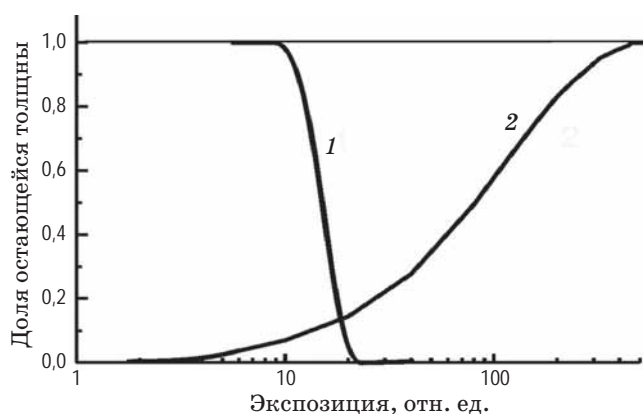
- Отсутствие набухания при проявлении (травлении) слоя. Благодаря этому процесс травления может быть остановлен в любой требуемый момент времени. Общее время травления составляет минуты, так что возможен автоматизированный контроль процесса травления пленки.

- Высокая стабильность слоя как до обработки, так и после нее.

- Процедура использования халькогенидных слоев для голографической записи включает в себя обычный набор операций (нанесение слоя, экспонирование, проявление) и при этом используется стандартное оборудование.

## ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СЛОЕВ

Фоточувствительность фоторезиста обычно характеризуется кривой «экспозиция  $E$  — остаточная толщина  $h$ » [7]. Такая же кривая может быть построена и для халькогенидного фоторезиста. Например, на рис. 1 для сравнения приведены зависимости остаточной толщины от экспозиции типичного полимерного фоторезиста AZ1350 и слоя на основе сульфида мышьяка при экспонировании светом с длиной волны 488 нм. Видно, что контраст травления, характеризуемый как  $dE/dh$ , различен у этих двух типов резистов. Изменение растворимости органического полимерного резиста от полностью нерастворимого до полностью растворимого состояния происходит при изменении экспозиции в два раза. Такой высокий контраст очень хорош для электронных технологий. Действительно, наличие при экспонировании фоновой засветки с интенсивностью порядка 10–20% от полезной не вызовет никаких искажений при оптимальной экспозиции, так как фоторезист «проигнорирует» малые экспозиции, вызванные фоновой засветкой.

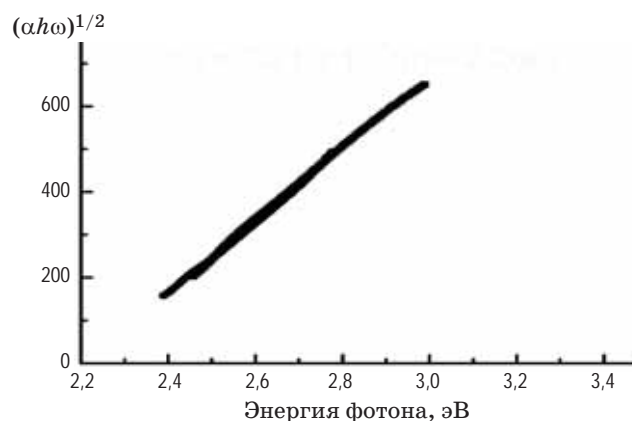


**Рис. 1.** Зависимости относительной остаточной толщины позитивного AZ1350 (1) и негативного  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$  (2) фоторезистов от экспозиции светом с длиной волны 488 нм

**Fig. 1.** The relative residual thickness dependences (1) the positive photoresist AZ1350 and (2) the negative  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$  photoresist on the exposure values to light with a wavelength 488 nm

Изменение растворимости халькогенидного фоторезиста происходит в интервале экспозиций, превышающем порядок величины, что слишком много для использования его в электронике. При голографическом экспонировании низкий контраст приводит к двум последствиям. С одной стороны, слой неорганического резиста гораздо более чувствителен к паразитным засветкам, чем слой полимерного органического фоторезиста. Поэтому при использовании неорганического фоторезиста требования к качеству интерференционной картины более высоки, чем в случае органического слоя. Но, с другой стороны, широкий диапазон экспозиций дает возможность экспонирования нескольких голограмм на один и тот же слой, причем при правильно подобранном соотношении экспозиций яркость всех голограмм будет одинакова.

Экспозиция халькогенидных слоев, необходимая для получения оптимальной селективности травления, тем меньше, чем меньше длина волны актиничного излучения. Эта тенденция коррелирует с изменением коэффициента поглощения пленок. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость коэффициента поглощения пленок состава  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  от энергии фотона. Видно, что при изменении длины волны от 442 до 488 нм коэффициент поглощения уменьшается в 2,5 раза и пример-



**Рис. 2.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок  $\text{As}_{36}\text{S}_{49}\text{Se}_{15}$ .

$\alpha h\omega = 7,213 \times 10^5 (h\omega - 2,206)^2$ , здесь  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) — коэффициент поглощения,  $h$  — постоянная Планка,  $\omega$  ( $\text{с}^{-1}$ ) — частота фотона

**Fig. 2.** Spectral dependence of the  $\text{As}_{36}\text{S}_{49}\text{Se}_{15}$  films absorption coefficient.

$\alpha h\omega = 7,213 \times 10^5 (h\omega - 2,206)^2$ , here  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) is the absorption coefficient,  $h$  is Planck's constant,  $\omega$  ( $\text{с}^{-1}$ ) is the photon frequency

но во столько же раз уменьшается фоточувствительность пленки: рабочая экспозиция изменяется от 75–100 до 150–200 мДж/см<sup>2</sup>. Благодаря тому, что положение края поглощения пленки зависит от ее состава, возможен подбор оптимального состава пленок для экспонирования светом заданной длины волны.

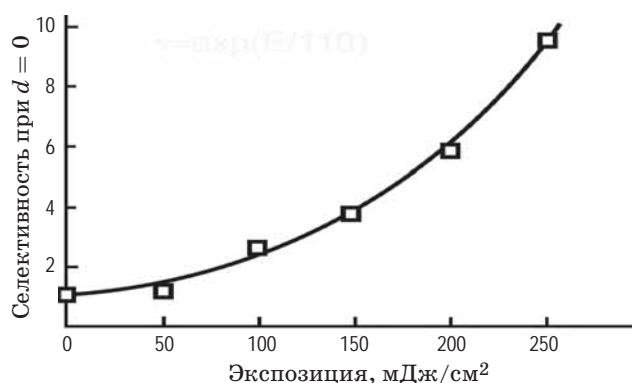
Выбор состава травящего раствора не столь однозначен. Известно, что халькогениды мышьяка реагируют с растворами щелочей, сульфидов и полисульфидов, аминов, окислителей, например дихроматов, и др. Исторически первыми травителями были водные растворы щелочей и аминов [4, 5, 8, 9]. Они позволяли добиваться приемлемой селективности травления облученных участков пленки по сравнению с необлученными. Однако экспозиция, требуемая для этого, слишком высока, а качество поверхности после травления недостаточно хорошее из-за образования осадка. Более высокая чувствительность может быть достигнута введением в щелочные растворы добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9]. Механизм этого явления был изучен авторами настоящей работы ранее [10, 11]. Было показано, что добавка ПАВ блокирует процесс растворения необлученных участков пленки. Этот эффект работает только в тонких,



порядка 0,1 мкм, слоях и потому малоприменим для использования в голографической технике.

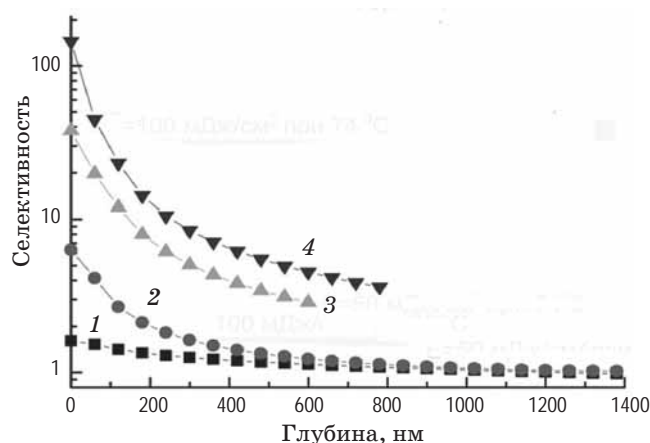
Для применения в качестве травителей наиболее эффективными оказались растворы аминов в неводных, главным образом апротонных растворителях и их смесях [2]. Различия в скоростях растворения облученных и необлученных участков пленки на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  обусловлено протеканием двух разных реакций растворения пленок: более быстрая из них является доминирующей при растворении свежих неэкспонированных пленок, а вторая — более медленная, ответственная за растворение облученных пленок. Продуктами реакции являются фрагменты полимерной сетки стекла, на поверхности которых атомы мышьяка связаны с аминогруппами травителя [12]. По данным публикации [13] размер этих сольватированных фрагментов полимерной сетки составляет порядка 3 нм.

За значение фоточувствительности халькогенидных слоев в нашем случае можно взять значение экспозиции, необходимое для достижения определенной селективности травления. Последняя определяется как отношение скорости растворения исходной пленки к скорости растворения экспонированной пленки. Для халькогенидных пленок характерна экспоненциальная зависимость селективности травления от экспозиции, пример которой приведен на рис. 3. Физический смысл этой зависимости обсуждается в публикации [14].



**Рис. 3.** Зависимость селективности травления от экспозиции пленки  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$ .  $\gamma = \exp(E/110)$ , здесь  $\gamma$  — селективность,  $d$  — толщина пленки

**Fig. 3.** The  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$  film etching selectivity dependence on exposure.  $\gamma = \exp(E/110)$ , here  $\gamma$  is the selectivity,  $d$  is the film thickness



**Рис. 4.** Зависимости селективности травления от его глубины пленок  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$  при температуре 23 °C и экспозициях 50 (1), 100 (2) мДж/см² и при температуре 74 °C и экспозициях 50 (3), 100 (4) мДж/см². Длина волны света 436 нм

**Fig. 4.** The etch selectivity dependences on its depth for the  $\text{As}_{36}\text{S}_{59}\text{Se}_5$  films at a temperature 23 °C and exposures (1) 50, (2) 100 mJ/cm² and at a temperature 74 °C and exposures (3) 50, (4) 100 mJ/cm². Light wavelength 436 nm

Специфическая особенность халькогенидных фоторезистов состоит в повышении фоточувствительности пленок при переходе от экспонирования непрерывным излучением к экспонированию импульсами микросекундного и наносекундного диапазонов [15]. Увеличение чувствительности достигает три порядка величины, что позволяет записывать голограммные элементы большого размера моноимпульсом лазерного излучения с длиной волны 530 нм [16].

Фоточувствительность пленок возрастает также при повышении температуры экспонирования. На рис. 4 приведены зависимости селективности травления от его глубины после экспонирования при двух температурах — 23 и 74 °C. Видно, что повышение температуры на 50° приводит к увеличению фоточувствительности более чем в 20 раз. К сожалению, этот эффект оказывается малополезным для голографической записи в силу неудобства его использования.

## СВОЙСТВА ГОЛОГРАММНЫХ РЕШЕТОК НА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СЛОЯХ

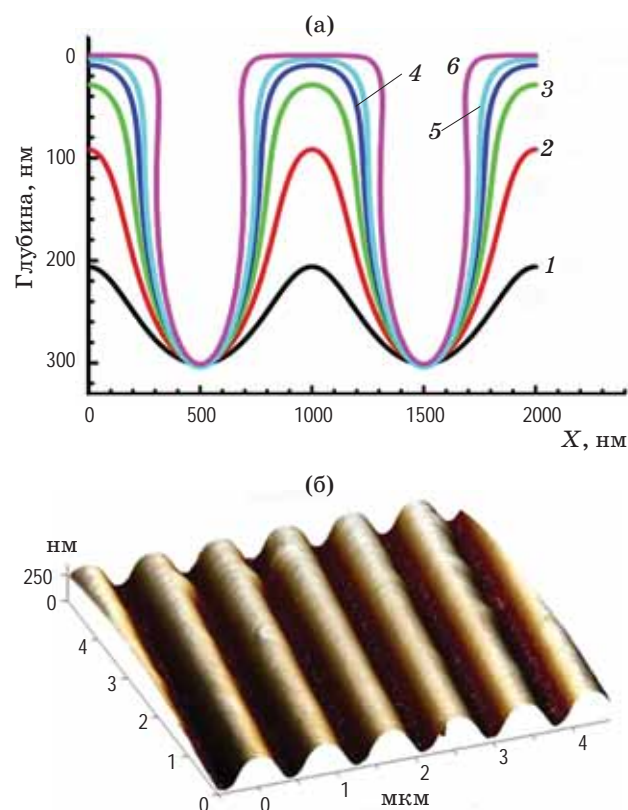
Высокая разрешающая способность халькогенидных фоторезистов отмечалась, начиная

с ранних работ [17]. Это позволяет применять халькогенидные пленки для производства голограммных дифракционных решеток с числом линий от 600 до 3600  $\text{мм}^{-1}$ . Их характеристики удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к решеткам для спектральных приборов. Конкретные параметры решеток можно найти на сайте компании Холо-Грэйт. Обратим внимание лишь на одну особенность.

Требуемая глубина рельефа дифракционных решеток для большинства применений составляет порядка 0,3 от их периода. Опыт показывает, что чем выше частота штрихов решетки, тем труднее получить глубокий профиль с аспектным отношением более 0,5. Особенно это заметно в случае решеток с частотой более 2000  $\text{мм}^{-1}$ . Это можно рассматривать как уменьшение разрешающей способности халькогенидного фоторезиста при записи высокочастотных голограммных структур относительно малоинтенсивным излучением непрерывного лазера с длительностью экспонирования 10 мин и более.

Измерения скорости травления пленок в зависимости от экспозиции и глубины травления позволяют однозначно рассчитать ожидаемый профиль дифракционной решетки, получаемый при заданных значениях экспозиции и глубины (времени) травления. Согласно расчетам, исходя из экспериментальных зависимостей скорости растворения фоторезиста от экспонирования и глубины, форма профиля при его глубине 300 нм должна быть близкой к трапеции (рис. 5а). На рис. 5б приведены изображения рельефа дифракционной решетки с частотой 1200  $\text{мм}^{-1}$  по данным атомно-силовой микроскопии. Экспериментальный профиль по форме близок к синусоидальному.

Зависимость дифракционной эффективности решеток от длины волны также хорошо согласуется с зависимостью, ожидаемой для синусоидальных решеток. На рис. 6 приведено сопоставление экспериментальных и рассчитанных с использованием программы PCGrate зависимостей. Данные приведены для двух направлений поляризации падающего света — параллельно и перпендикулярно штрихам решетки. Расчет выполнен для решетки глубиной 275 нм (отношение глубины решетки к периоду 0,33). Видно хорошее соответствие результатов между собой. Таким

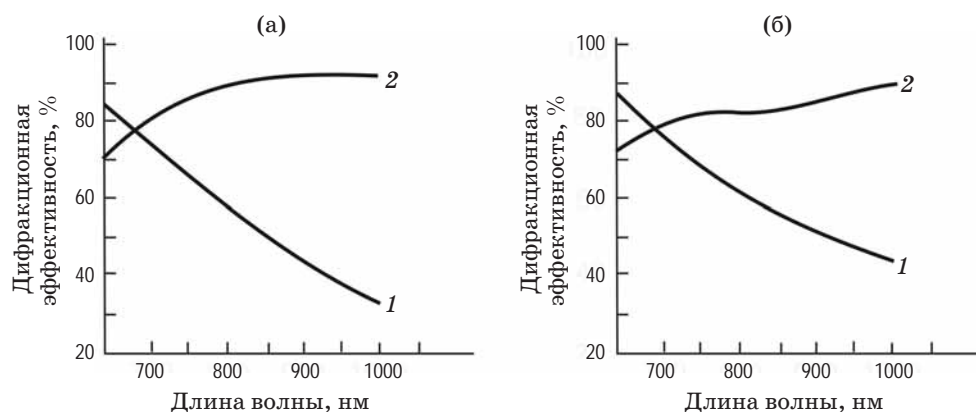


**Рис. 5.** Профили дифракционной решетки с частотой 1200  $\text{мм}^{-1}$  при экспозициях 50 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 500 (6)  $\text{мДж/см}^2$  согласно расчету (а) и по данным атомно-силовой микроскопии (б)

**Fig. 5.** Diffraction grating profiles with a frequency 1200  $\text{mm}^{-1}$  at exposures (1) 50, (2) 100, (3) 150, (4) 200, (5) 250, (6) 500  $\text{mJ/cm}^2$  (a) according to calculation and (b) according to atomic force microscopy data

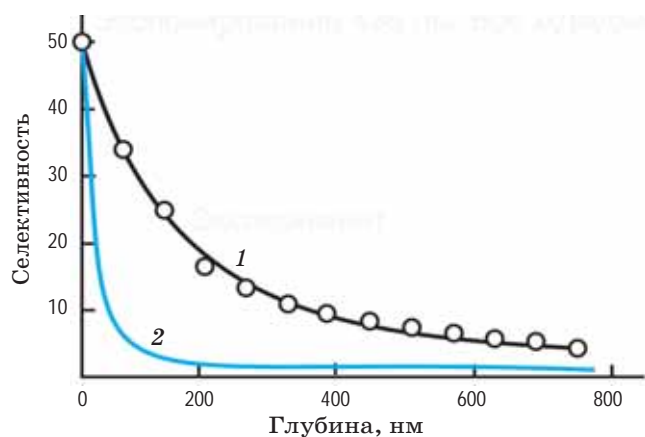
образом, и прямые наблюдения профиля, и спектральные измерения показывают, что рельеф решеток близок к синусоидальному.

Интерферометрический метод измерения скорости растворения позволяет измерять локальные значения скорости растворения по глубине пленки. В качестве примера на рис. 7 приведены зависимости селективности травления пленок от его глубины после экспонирования светом с длиной волны 436 нм. Коэффициент поглощения света на этой длине волны данной пленки составляет  $2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что экспонирующий свет поглощается практически полностью на глубинах порядка 100 нм. Между тем, как это видно из данных, приведенных на рисунке,



**Рис. 6.** Спектральные зависимости дифракционной эффективности решеток частотой  $1200 \text{ мм}^{-1}$  и глубиной травления  $275 \text{ нм}$ , полученные экспериментально (а) и в результате расчета по программе PCGrate (б), при поляризации падающего света параллельно (1) и перпендикулярно (2) штрихам решетки. Покрытие — алюминий. Для расчета принята синусоидальная форма профиля штрихов

**Fig. 6.** The diffraction efficiency spectral dependences of gratings with a frequency of  $1200 \text{ мм}^{-1}$  and an etching depth of  $275 \text{ нм}$ , obtained (а) experimentally and (б) as a result of calculation using the PCGrate program, with incident light polarization (1) parallel and (2) perpendicular to grating lines. Coating is aluminium. For the calculation, the sinusoidal shape of the lines profile was adopted



**Рис. 7.** Зависимости селективности травления пленок  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  от его глубины при экспонировании светом с длиной волны  $436 \text{ нм}$  и экспозиции  $600 \text{ мДж/см}^2$ , полученные экспериментально (1) и в результате расчета (2)

**Fig. 7.** The etching selectivity of  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  films dependences on its depth upon exposure to light with a wavelength  $436 \text{ нм}$  and an exposure  $600 \text{ мДж/см}^2$ , obtained (1) experimentally and (2) as a calculation result

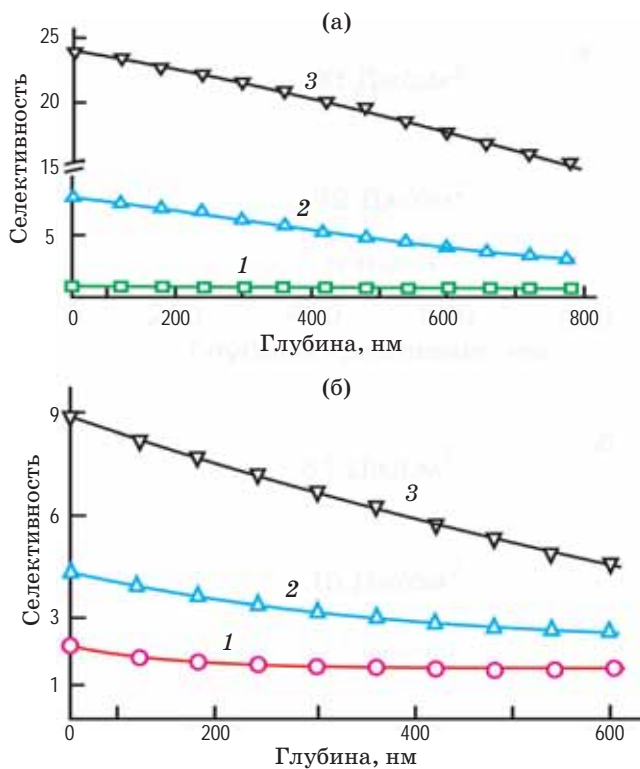
при высоких значениях экспозиции изменение скорости травления наблюдаются на глубинах вплоть до  $1 \text{ мкм}$ .

Наблюдающееся изменение скорости растворения пленок с глубиной может быть объяснено полупроводниковыми свойствами халь-

когенидных слоев. В поверхностном слое пленки при ее экспонировании происходит генерация электронно-дырочных пар, которые далее диффундируют в неэкспонируемые области. Для того чтобы обеспечить глубину диффузии порядка  $1 \text{ мкм}$ , коэффициент амбиполярной диффузии электронно-дырочных пар должен быть порядка  $10^{-10}–10^{-11} \text{ см сек}$ . Это значение хорошо согласуется с данными дрейфовой подвижности носителей заряда в материалах этого класса. Боковая диффузия возбужденных состояний в полупроводниковом слое препятствует получению высокочастотных решеток с глубоким профилем при экспонировании непрерывным излучением лазера в течение достаточно длительного времени. Она ответственна за кажущееся снижение разрешающей способности в этих условиях. В то же время получение решеток с глубоким профилем не представляет проблемы при импульсном экспонировании или при коротком экспонировании в условиях высокой освещенности [16].

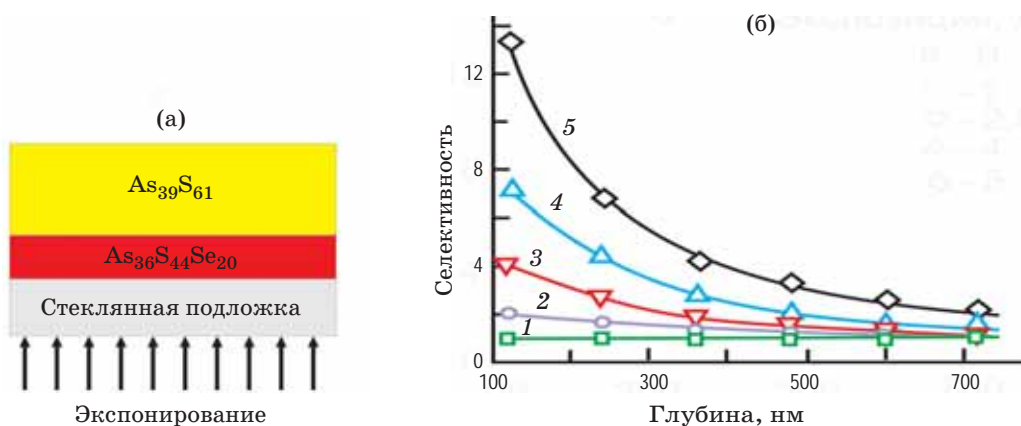
## ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ

Дополнительным доказательством особенностей проявления полупроводниковых свойств халькогенидных слоев является экспонирование многослойных структур, состоящих из



**Рис. 8.** Зависимости селективности травления пленок  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  (а — экспозиции 0 (1), 62 (2), 93 (3)  $\text{Дж}/\text{см}^2$ ) и  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  (б — экспозиции 8 (1), 15 (2), 31 (3)  $\text{Дж}/\text{см}^2$ ) от его глубины при экспонировании светом с длиной волны 470 нм

**Fig. 8.** Etching selectivity dependences of films  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  (a: exposures (1) 0, (2) 62, (3) 93  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) and  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  (b: exposures (1) 8, (2) 15, (3) 31  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) from its depth when exposed to light with a wavelength 470 nm



**Рис. 9.** Двухслойная структура и схема ее экспонирования (а). Зависимости селективности травления пленки  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  от его глубины при экспонировании двухслойной структуры со стороны слоя  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  светом с длиной волны 380 нм при экспозициях 0 (1), 1 (2), 2,5 (3), 4 (4), 5 (5)  $\text{Дж}/\text{см}^2$  (б)

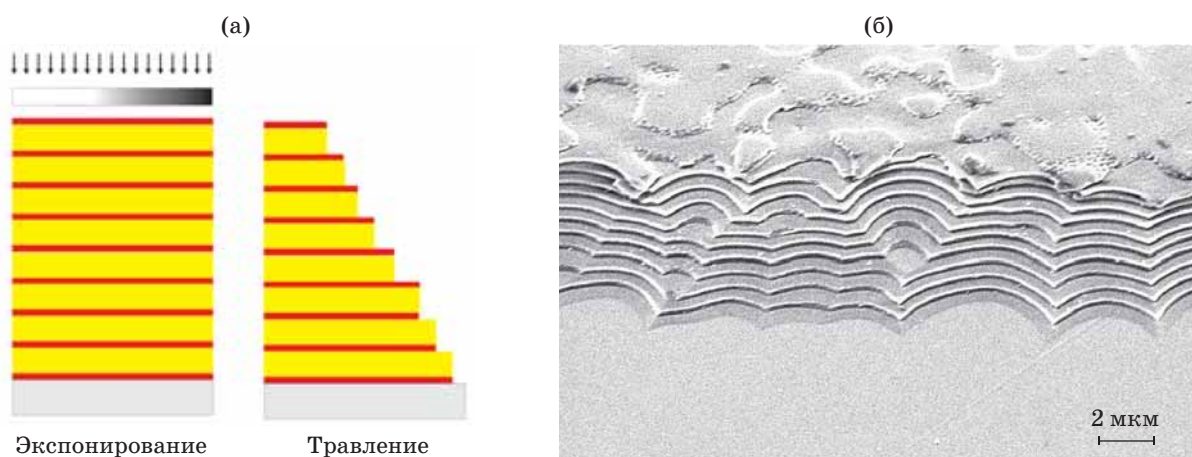
**Fig. 9.** (a) Two-layer structure and scheme of its exposure. (b) The etching selectivity dependences of the  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  film on its depth when the two-layer structure is exposed from the  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  layer the side to light with a wavelength of 380 nm at exposures (1) 0, (2) 1, (3) 2.5, (4) 4, (5) 5  $\text{J}/\text{cm}^2$

слоев с разным поглощением актиничного света. Свет с длиной волны 380 нм полностью поглощается пленкой состава  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$ , в то же время пленка  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  прозрачна для света с длиной волны более 470 нм. Следовательно, пленка  $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$  менее чувствительна к свету с длиной волны 470 нм, чем пленка  $\text{As}_{36}\text{S}_{44}\text{Se}_{20}$  (рис. 8).

На рис. 9б приведены зависимости селективности травления от глубины слоя сульфида мышьяка для двухслойной пленки при облучении светом с длиной волны 380 нм. Глубина травления отсчитывалась от подложки. Из рисунка видно, что при облучении двухслойной пленки светом с длиной волны 380 нм наблюдаются фотоиндуцированные изменения структуры в слое сульфида мышьяка. Так как свет с длиной волны 380 нм полностью поглощается в тонком селенсодержащем слое, можно предположить, что указанные изменения структуры в сульфидном слое происходят в результате диффузии электронно-дырочных пар из освещаемого селенсодержащего слоя в неэкспонируемый слой сульфида мышьяка, находящийся с ним в контакте.

Метод термического испарения в вакууме позволяет легко получать многослойные структуры, состоящие из чередующихся тонких слоев заданной толщины. Например, отдельные слои состоят из тонких пленок, поглощающих свет с длиной волны 470 нм, и прозрачных на этой длине волны более толстых слоев. При





**Рис. 10.** Схема экспонирования и травления многослойных структур (а) и экспериментально полученные дифракционные структуры (б)

**Fig. 10.** (a) Exposure and etching scheme of multilayer structures and (b) experimentally obtained diffractive structures



**Рис. 11.** Дифракционные элементы на основе ступенчатых структур при просмотре их в нулевом порядке дифракции. На левом рисунке по горизонтали — частота несущей решетки,  $\text{мм}^{-1}$ , по вертикали — скважность

**Fig. 11.** Diffractive elements based on stepped structures when viewed in zero diffraction order. In the left figure, the carrier grating frequency is displayed horizontally,  $\text{mm}^{-1}$ , and the duty cycle is displayed vertically

экспонировании таких структур фотостимулированные изменения скорости растворения происходят во всех слоях: в тонких слоях за счет поглощения света, а в толстых — за счет переноса возбуждения. Схема эксперимента приведена на рис. 10, там же представлен результат экспонирования и последующего травления.

Получение фоточувствительных слоев испарением стекла в вакууме позволяет задавать и контролировать толщину отдельных слоев с высокой точностью. Например, структуры, изображенные на рис. 11, характеризуются максимумом отражения на длине волны, равной удвоенной толщине пары слоев.

Подобного рода структуры ранее были получены на толстых слоях фоторезиста, так называемые «ацтек»-структуры [18]. Такие структуры можно тиражировать с помощью фотополимерных композиций, задавая длину волны максимума отражения за счет варьирования толщины слоев.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная технология получения и обработки аморфных халькогенидных пленок позволяет использовать их в качестве фоторезиста. Их технологические преимущества перед

полимерными фоторезистами обусловлены вакуумным методом получения слоев, благодаря чему можно создавать однородные элементы большой площади, в том числе на неплоских поверхностях. Взаимосвязь фотохимических и полупроводниковых свойств пленок требует более детального изучения. Наблюдающееся в эксперименте «сглаживание» рельефа и кажущееся уменьшение разрешающей способности зависят от времени, в течение которого проводится экспонирование голографической структуры. Оно объясняется нами тем, что фотоструктурные превращения инициируются избыточными электронно-дырочными парами, в том числе диффундирующими из экспонируемой области. Для подтверждения этого большой интерес представляли бы измерения фоточувствительности пленок при импульсном облучении, в том числе коротковолновым излучением. Фундаментальным вопросом, требующим также детального изучения, является значение предельной фоточувствительности, которая может быть достигнута для пленок халькогенидных стекол.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Михайлов М.Д., Днепровский А.С., Мамедов С.Б., Яковук О.А. Травитель для халькогенидных стекол (его варианты) // А.с. № 1160483. Бюл. изобр. № 21. 07.06.1985.
2. Днепровский А.С., Михайлов М.Д., Мамедов С.Б., Степанов К.А., Яковук О.А. Травильный состав для халькогенидных стекол // А.с. № 1230145. Не опубликовано.
3. Герке Р.Р., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Юсупов И.Ю., Яковук О.А., Горай Л.И. Рельефная отражающая структура // А.с. № 1161119. Не опубликовано.
4. Hallman R.W., Kurtz G.W. Electromagnetic radiation sensitive lithographic plates // Patent US № 3,762,325. 1973.
5. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. Фоторезист // А.с. № 489449. Бюл. изобр. № 47. 25.12.1976.
6. Mikhailov M.D., Kryzhanowsky I.I., Petcheritsyn I.M. Structure and properties of ion-beam sputtered  $As_xS_{1-x}$  films // J. Non-Crystall. Sol. 2000. V. 265. № 1–2. P. 1–8. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00956-4](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00956-4)
7. Моро У. Микролитография: принципы, методы, материалы. Пер. с англ. под ред. Тимерова Р.Х. Часть 1. М.: Мир, 1990. 606 с.
8. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. Фотостимулированные изменения растворимости халькогенидных стекол // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. С. 351–354.
9. Buroff A. Arsenic sulfide as evaporated dry photoresist // Journal de Physique. 1981. V. 142. P. 967–971.
10. Mikhailov M.D., Mamedov S.B., Zventarny S.V. Dissolution kinetics of glassy arsenic sulfide in alkali and amine solutions // J. Non-Crystall. Sol. 1994. V. 176. P. 258–262.
11. Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д. Кинетика растворения пленок сульфида мышьяка в растворах аммиака, метиламина и диметиламина // Журнал прикладной химии. 1988. Т. 61. С. 1459–1454.

### REFERENCES

1. Mikhailov M.D., Dneprovskiy A.S., Mamedov S.B., Yakovuk O.A. Etchant for chalcogenide glasses (its variants) [in Russian] // Author's certificate № 1160483. Bulletin of inventions № 21. 06/07/1985.
2. Dneprovskiy A.S., Mikhailov M.D., Mamedov S.B., Stepanov K.A., Yakovuk O.A. Etching composition for chalcogenide glasses [in Russian] // Author's certificate № 1230145. Unpublished.
3. Gerke R.R., Mamedov S.B., Mikhailov M.D., Yusupov I.Yu., Yakovuk O.A., Gorai L.I. Relief reflective structure [in Russian] // Author's certificate № 1161119. Unpublished.
4. Hallman R.W., Kurtz G.W. Electromagnetic radiation sensitive lithographic plates // Patent US № 3,762,325. 1973.
5. Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Shilo V.P. Photoresist [in Russian] // Author's certificate № 489449. Bull. inventions № 47. 12/25/1976.
6. Mikhailov M.D., Kryzhanowsky I.I., Petcheritsyn I.M. Structure and properties of ion-beam sputtered  $As_xS_{1-x}$  films // J. Non-Crystall. Sol. 2000. V. 265. № 1–2. P. 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00956-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00956-4)
7. Moreau W.M. Semiconductor lithography: Principles, practices, materials / 1st ed. Springer, 1988. 952 p.
8. Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Shilo V.P. Photostimulated changes in the solubility of chalcogenide glasses [in Russian] // Physics and Chemistry of Glass (Russia). 1978. V. 4. P. 351–354.
9. Buroff A. Arsenic sulfide as evaporated dry photoresist // Journal de Physique. 1981. V. 142. P. 967–971.
10. Mikhailov M.D., Mamedov S.B., Zventarny S.V. Dissolution kinetics of glassy arsenic sulfide in alkali and amine solutions // J. Non-Crystall. Sol. 1994. V. 176. P. 258–262.
11. Zenkin S.A., Mamedov S.B., Mikhailov M.D. Dissolution kinetics of arsenic sulfide films in solutions of ammonia, methylamine and dimethylamine [in Russian] // J. Applied Chemistry (Russia). 1988. V. 61. P. 1459–1454.

12. Zenkin S.A., Mamedov S.B., Mikhailov M.D., Turkina E.Yu., Yusupov I.Yu. Mechanism of interaction of amine solutions with monolithic glasses and amorphous films of the As-S system [in Russian] // *Glass Physics and Chemistry (Russia)*. 1997. V. 23. P. 393–397.
13. Nesterov S.I., Boyko M.E., Krbal M., Kolobov A.V. On the ultimate resolution of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based inorganic resists // *J. Non-Crystall. Sol.* 2021. V. 563. P. 120816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120816>
14. Gerke R., Mikhailov M., Yusupov I. Photosensitivity of As-S-based chalcogenide photoresists in the recording of relief phase holograms // *Proc. SPIE. Holographic Materials V.* 1999. V. 3638. P. 119–126. <https://doi.org/10.1117/12.342812>
15. Любин В.М., Седых А.М., Смирнова Н.Н., Шило В.П. Неорганические фоторезисты на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // *Микроэлектроника*. 1989. Т. 18. С. 523–527.
16. Губа Б.С., Крыжановский И.И., Михайлов М.Д., Эльц В.К. Импульсная запись голограмм на фоточувствительных резистивных халькогенидных слоях // *Оптический журнал*. 1997. Т. 64. С. 822–824.
17. Nesterov S.I., Myagkov D.V., Portnoi E.L. Nano-scale periodical structures fabricated by interference photolithography // *Internat. J. Nanoscience*. 2004. V. 3. P. 59–64. <https://doi.org/10.1142/S0219581X0400181X>
18. Waitts R.R., Cueli M.S. Multi-colored material using rainbow grating // *Patent US № 5,158,84*. 1992.
12. Zenkin S.A., Mamedov S.B., Mikhailov M.D., Turkina E.Yu., Yusupov I.Yu. Mechanism of interaction of amine solutions with monolithic glasses and amorphous films of the As-S system [in Russian] // *Glass Physics and Chemistry (Russia)*. 1997. V. 23. P. 393–397/
13. Nesterov S.I., Boyko M.E., Krbal M., Kolobov A.V. On the ultimate resolution of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based inorganic resists // *J/ Non-Crystall. Sol.* 2021. V. 563. P. 120816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120816>
14. Gerke R., Mikhailov M., Yusupov I. Photosensitivity of As-S-based chalcogenide photoresists in the recording of relief phase holograms // *Proc. SPIE. Holographic Materials V.* 1999. V. 3638. P. 119–126. <https://doi.org/10.1117/12.342812>
15. Lyubin V.M., Sedykh A.M., Smirnova N.N., Shilo V.P. Inorganic photoresists based on chalcogenide glassy semiconductors [in Russian] // *Microelectronics (Russia)*. 1989. V. 18. P. 523–527.
16. Guba B.S., Kryzhanovsky I.I., Mikhailov M.D., Elts V.K. Pulse recording of holograms on photo-sensitive resistive chalcogenide layers // *J. Opt. Technol.* 1997. V. 64. P. 822–824
17. Nesterov S.I., Myagkov D.V., Portnoi E.L. Nano-scale periodical structures fabricated by interference photolithography // *Internat. J. Nanoscience*. 2004. V. 3. P. 59–64. <https://doi.org/10.1142/S0219581X0400181X>
18. Waitts R.R., Cueli M.S. Multi-colored material using rainbow grating // *Patent US № 5,158,84*. 1992.

## АВТОРЫ

**Михайлов Михаил Дмитриевич** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия; профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Россия; Scopus ID: 7102391717; <https://orcid.org/0000-0001-9672-836X>; [mikhail.sudoma@yandex.ru](mailto:mikhail.sudoma@yandex.ru)

**Белых Анна Васильевна** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Россия; Scopus ID: 7004289881; <https://orcid.org/0000-0001-7971-0547>; [belyh@goi.ru](mailto:belyh@goi.ru)

**Юсупов Игорь Юрьевич** — технический директор ООО «ХолоГрэйт», Санкт-Петербург, 190013, Россия. Scopus ID: 6701774046; <https://orcid.org/0002-3959-4411>; [igor.yusupov@holograte.com](mailto:igor.yusupov@holograte.com)

## AUTHORS

**Mikhail D. Mikhailov** — Dr. Sci., Fellow Researcher, Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, 192171, Russia; Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, St. Petersburg, 195251, Russia; Scopus ID: 7102391717; <https://orcid.org/0000-0001-9672-836X>; [mikhail.sudoma@yandex.ru](mailto:mikhail.sudoma@yandex.ru)

**Anna V. Belykh** — PhD, Senior Researcher, Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, 192171, Russia; Scopus ID: 7004289881; <https://orcid.org/0000-0001-7971-0547>; [belyh@goi.ru](mailto:belyh@goi.ru)

**Igor Yu. Yusupov** — Technical Director, HoloGrate LLS, St. Petersburg, 190013, Russia; Scopus ID: 6701774046; <https://orcid.org/0002-3959-4411>; [igor.yusupov@holograte.com](mailto:igor.yusupov@holograte.com)