



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **36 209** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **G 03H 1/18, G 02B 5/32**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99116251, 17.11.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.01.2003

(46) Дата публикации: 15.01.2003

(72) Изобретатель:

Венгер Евгений Федорович, UA,
Костюкевич Сергей Александрович, UA,
Шепелявый Петр Евгеньевич, UA,
Гольцов Юрий Геннадиевич, UA

(73) Патентовладелец:

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ,
UA

(54) СПОСОБ СОЗДАНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ

(57) Реферат:

Предлагаемый способ создания голографической дифракционной решетки может быть использован для голографической защиты промышленных товаров и ценных бумаг, в оптических приборах и других областях. Предлагаемый способ заключается в том, что в вакуумной среде на подложку наносят адгезионный слой и слой резиста из халькогенидного стекла, соответствующий тройной системе $As_{40}S_{60-x}Se_x$, где $20 \leq x \leq 40$, подвергают подложку воздействию когерентного лазерного излучения, избирательному травлению в растворе, содержащем этилендиамин, ацетон, глицерин и диметилсульфоксид при следующем содержании компонентов (в процентах по объему): этилендиамин - 5 ... 30 %, ацетон 55 ... 90 %, глицерин - 2 ... 8 %, диметилсульфоксид -

остальная часть. Для улучшения характеристик дифракционной решетки используется покрытие слоем с большим коэффициентом отражения. Предлагаемый способ позволяет улучшить показатели технологического процесса создания дифракционной решетки. Использование стабильного слоя резиста со структурой тройной системы и травильного раствора для обработки подложки позволяет формировать дифракционные решетки с синусоидальными штрихами и копировать дифракционные решетки в условиях промышленного производства.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **36 209** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **G 03H 1/18, G 02B 5/32**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99116251, 17.11.1999

(24) Effective date for property rights: 15.01.2003

(46) Publication date: 15.01.2003

(72) Inventor:

Venger Yevgen Fedorovych, UA,
 Kostiukevych Sergii Oleksandrovych, UA,
 Shepeliavyi Petro Yevgenovych, UA,
 Goltsov Yurii Gennadiiovych, UA

(73) Proprietor:

INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS OF
 THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF
 UKRAINE, UA

(54) **METHOD FOR PRODUCIND A HOLOGRAPHIC DIFFRACTION GRATING**

(57) Abstract:

The proposed method for producing a holographic diffraction grating can be used for holographic protection of industrial goods and securities, in optical devices, and other fields. The method consists in applying an adhesive layer and a chalcogenide glass resist layer, which corresponds to the $As_{40}S_{60-x}Se_x$ triple system where $20 \leq x \leq 40$, exposing the substrate to coherent laser radiation and selective etching in the solution containing ethylenediamine, acetone, glycerol, and dimethylsulfoxide with the following content of components (in percent by volume): ethylenediamine of 5 ... 30 %, acetone of 55 ... 90 %, glycerol of 2 ... 8 %, and dimethylsulfoxide as the reminder. In order to

improve the characteristics of the diffraction grating, coating with a layer having high reflection coefficient is used. The proposed method provides for improving parameters of the process used for producing diffraction gratings. By the stable resist layer with the triple system structure and an etching solution for treating the substrate provides for the possibility to form the diffraction gratings with sinusoidal slits and copy the diffraction gratings in industrial conditions.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 1, 15.01.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 36209 C2

UA 36209 C2



(19) **UA** (11) **36 209** (13) **C2**
(51)МПК⁷ **G 03H 1/18, G 02B 5/32**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99116251, 17.11.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.01.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.01.2003

(72) Винахідник(и):

Венгер Євген Федорович, UA,
Костюкевич Сергій Олександрович, UA,
Шепелявий Петро Євгенович, UA,
Гольцов Юрій Генадійович, UA

(73) Власник(и):

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ГОЛОГРАФІЧНИХ ДИФРАКЦІЙНИХ ГРАТОК

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення голографічних дифракційних ґраток (ГДГ) відноситься до голографії і може бути використаний для голографічного захисту промислових товарів та цінних паперів, в оптичному приладобудуванні, лазерній техніці, оптоелектроніці тощо. Спосіб полягає в вакуумному нанесенні на підкладку адгезійного шару, резистного шару халькогенідного скла (ХС) потрібної системи $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$, його експонуванні когерентними пучками лазерного випромінювання, селективному травленні в розчині, що містить етилендіамін, ацетон, гліцерин і диметилсульфоксид при наступному

співвідношенні інгредієнтів (об.%): етилендіамін - 5-30; ацетон - 55-90; гліцерин - 2-8; диметилсульфоксид - решта. Для збільшення дифракційної ефективності дифракційної ґратки вона покривається шаром з високим коефіцієнтом відбивання. Спосіб дозволяє покращити технологічність процесу виготовлення голографічних дифракційних ґраток і максимально наблизити його до вимог серійного виробництва завдяки використанню резистних шарів ХС потрібного складу із стабільними властивостями і високоселективних травників для їх обробки. Їх поєднання дає можливість формувати високоякісні ГДГ з синусоїдальним профілем штрихів і тиражувати ідентичні копії промисловими методами.

УА 36209 С2

УА 36209 С2

Опис винаходу

Винахід відноситься до голографії і може бути використаний для голографічного захисту промислових товарів та цінних паперів, в оптичному приладобудуванні, в лазерній техніці, в оптоелектроніці та інше.

За своєю суттю винахід належить до способів одержання рельєфних зображень з допомогою неорганічних фоторезистів на основі термічно напилених у вакуумі шарів халькогенідних стекл (ХС). Вони характеризуються високою роздільною здатністю, широким спектральним діапазоном світлочутливості, малою кількістю дефектів завдяки вакуумній технології нанесення, високою однорідністю товщини плівки, чим вигідно відрізняються від органічних фоторезистів. Особливо успішним є застосування неорганічних

фоторезистів на основі ХС для запису голографічних дифракційних ґраток (ГДГ), які

і характеризуються високими значеннями дифракційної ефективності і низькими рівнями

розсіяного світла ($\sim 10^{-6}$), що досягається завдяки високій якості рельєфу поверхні (Герке Р.Р., Коршов С.Н., Семенов Г.Б., Смирнов В.В. Голограммная оптика в ГОИ им. С.И. Вавилова - Оптический журнал - 1994. - №1. - с. 26 - 39).

Формування ГДГ з оптимальними характеристиками, в загальному випадку, залежить від вибору світлочутливого середовища та селективного травника, які повинні бути спроможними відтворювати рельєфні зображення з малим світлорозсіюванням і високою роздільною здатністю. Відомі способи виготовлення ГДГ з допомогою фоторезистів на основі шарів ХС, включають послідовне нанесення у вакуумі на підкладку адгезійного шару (Cr) та неорганічного фоторезисту у вигляді тришарової плівкової структури Ag-As₂S₃-As₂Se₃, її експонування шляхом проекції на неї інтерференційної картини, утвореної когерентними пучками лазерного випромінювання, формування рельєфу з допомогою селективного травлення фоторезисту та нанесення на нього шару Al для збільшення дифракційної ефективності ГДГ. При цьому селективне травлення проводять з допомогою розчинів, що містять етилендіамін – 20 - 75мас.% і етиловий спирт – 25 - 80мас. % (патент України №7442, МПК⁵ G02B5/18, 1995р.), або метиламін – 20 - 95мас.% і етиловий спирт – 80 - 5мас. % (патент України №4737, МПК⁵ G03H1/18, 1994р.). Ці способи забезпечують виготовлення ГДГ з високими значеннями дифракційної ефективності (60 - 70%) та просторової частоти (до 6000мм⁻¹) і великими геометричними розмірами ((200 * 200)мм² і більше). До недоліків вказаних способів можна віднести: невисоку якість дифракційних ґраток зумовлену дефектністю травленої поверхні рельєфу, що приводить до збільшення рівня розсіяного світла і невисокого виходу придатних виробів, а також складність реалізації цих способів в умовах промислового виробництва.

За прототип вибрано спосіб виготовлення голографічних дифракційних ґраток, що включає нанесення на підкладку адгезійного шару, шару As₂Se₃, проекцію на нього інтерференційної картини, утвореної двома когерентними пучками лазерного випромінювання і експонування, селективне травлення в розчині, що містить етилендіамін - 5 - 80 мас.% і диметилформамід – 20 - 95мас.% та нанесення шару з високим коефіцієнтом відбивання (патент України №7443, МПК⁵ G03H1/18, G02B5/32, 1995р.). На відміну від описаних вище, цей спосіб є більш перспективним завдяки простоті нанесення (один шар фоторезисту замість трьох), високій якості травлення з допомогою безводного селективного органічного травника, що дозволяє спростити технологію виготовлення і збільшити вихід високоякісних ГДГ. Основним недоліком прототипу є нестабільність сенситометричних характеристик (світлочутливість і контрастність) резистних шарів As₂Se₃, що істотно обмежує термін їх придатності після приготування. Для комерційних світлочутливих матеріалів (які випускаються серійними партіями) важливою характеристикою є гарантійний термін зберігання, протягом якого їх сенситометричні характеристики зазнають незначних змін, які не впливають суттєво на якість зображення. Цей термін, для різних світлочутливих матеріалів, може складати від декількох місяців до декількох років. Так, наприклад, для серійних пластин з органічним фоторезистом, які використовуються для виготовлення ГДГ, гарантійний термін зберігання повинен бути не менше 3-х місяців. Внаслідок нестабільності властивостей резистних шарів As₂Se₃ термін використання для виготовлення ГДГ обмежується 3 - 5 днями з часу їх нанесення на підкладки.

Також істотним недоліком способу-прототипу з точки зору його технологічності є неможливість одержання ґраток з профілем рельєфу поверхні симетричної форми (наприклад, синусоїди) при експонуванні резистного шару As₂Se₃ випромінюванням He-Cd- і Ar- лазерами, які є основними промисловими джерелами випромінювання у виробництві ГДГ. Внаслідок сильного поглинання випромінювання цих лазерів шарами As₂Se₃, залежність швидкості їх селективного травлення від експозиції має нелінійний характер, в результаті чого формується рельєф з несиметричним профілем, наприклад, у вигляді циклоїди. Все це обмежує застосування способу-прототипу в масовому виробництві ГДГ, яке передбачає використання методів гальванопластики або фотополімеризації для тиражування ідентичних копій дифракційних ґраток. (Очевидно, що такі копії можуть бути одержані тільки при умові, що ґратка-оригінал має рельєф поверхні з симетричним профілем).

Задача даного винаходу - підвищення технологічності способу виготовлення голографічних дифракційних ґраток і максимальне наближення його до вимог серійного виробництва, шляхом можливості використання неорганічних фоторезистів із стабільними властивостями і високоселективних травників для їх обробки, поєднання яких дозволяє формувати високоякісні ґратки з синусоїдальним профілем штрихів, а також промисловими методами тиражувати з них ідентичні копії.

Для вирішення поставленої задачі на підкладку вакуумним випаровуванням послідовно наносять адгезійний шар, резистини шар ХС потрійної системи As₄₀S_{60-x}Se_x, де $20 \leq x \leq 40$, який після експонування

інтерференційної картини обробляють в селективному травнику, що містить етилендіамін, ацетон, гліцерин і диметилсульфоксид при наступному співвідношенні інгредієнтів (об.%): етилендіамін – 5 - 30; ацетон – 55 - 90; гліцерин – 2 - 8; диметилсульфоксид - решта, і наносять відбиваюче покриття.

Однією з суттєвих особливостей запропонованого винаходу є використання в якості реєструючого середовища для голографічного запису дифракційних ґраток термічно напилених у вакуумі шарів ХС потрібного складу $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$. Як встановлено авторами, ці шари вигідно відрізняються від шарів ХС бінарних систем. Так, наприклад, резистні шари бінарного складу As_2Se_3 характеризуються стабільними властивостями, проте у видимому спектральному діапазоні їх світлочутливість невисока. Шари As_2Se_3 характеризуються високою світлочутливістю, однак, як вже зазначалось, їм притаманна нестабільність властивостей. З практичної точки зору шари $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$, володіють оптимальними характеристиками, а саме: вони поєднують кращі якості вказаних резистних шарів бінарних складів і характеризуються високою світлочутливістю та стабільними властивостями. (Резистні шари ХС потрібних складів $As_{40}S_{60-x}Se_x$, вибраних поза межами вказаного інтервалу, за своїми властивостями наближаються до резистних шарів бінарних складів As_2Se_3 (при $x > 40$) і As_2Se_3 (при $x < 20$)).

Іншою суттєвою особливістю запропонованого винаходу є використання як лужної компоненти розчину для селективного травлення етилендіаміну, а також можливість утворення при взаємодії етилендіаміну з ацетоном під час приготування травника фрагментів з більш складною структурою - поліхелатних та макроциклічних сполук, які виявляють при взаємодії з поверхнею резисту хелатний, поліхелатний та макроциклічний ефекти, що полягають у підвищенні констант стійкості комплексних сполук у порівнянні з такими, що містять монодентатні ліганди. При взаємодії хелатних, поліхелатних та макроциклічних лігандів з опроміненими частинами поверхні резисту з суттєво вищим ступенем структурної організації (у порівнянні з таким неопромінених) виникають також стеричні ускладнення, які мають бути додатковим чинником, що підвищує селективність негативного травлення. Таким чином, підвищення селективності негативного травлення резистів при використанні запропонованих у даному винаході розчинів відбувається, на думку авторів, насамперед завдяки утворенню при приготуванні розчину-травника більш активних компонентів селективного негативного травлення, аніж вихідні сполуки. До того ж, завдяки утворенню сполук з відносно високою молекулярною масою, випаровування компонентів при зберіганні таких розчинів практично виключене, що забезпечує відтворюваність властивостей травника при багаторазовому використанні. Авторами встановлено, що залежність швидкості травлення шарів $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$, від величини експозиції (для інтервалу експозицій визначеного прямолінійною ділянкою характеристичної кривої резиста) в цих селективних травниках має лінійний характер. Це дає можливість забезпечити формування рельєфу ГДГ з високою якістю травленої поверхні, профіль якої має симетричну форму - синусоїду. Завдяки цьому одержані ГДГ можна використовувати для тиражування ідентичних копій відомими промисловими методами гальванопластики або фотополімеризації.

Запропонований спосіб виготовлення ГДГ здійснюють наступним чином. На очищену підкладку (скляну або кварцеву) термічним напиленням у вакуумі $\leq 10^{-3}$ Па послідовно наносять адгезійний шар (Cr) та шар неорганічного фоторезисту на основі ХС потрібного складу $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$. Товщину адгезійного шару вибирають з інтервалу (10 - 80)нм, а товщину шару ХС - з відомої (теоретично розрахованої) умови одержання максимальної дифракційної ефективності ГДГ з синусоїдальним профілем, яка досягається при глибині модуляції $h / d = 0.3$, де h - висота штриха, d - період ґратки (тобто початкова товщина $h_0 \leq 0.3d$). Експонування резистних шарів проводилось на голографічній установці з допомогою випромінювання Аг-лазера. Змінюючи кут сходження інтерферуючих пучків можна було міняти просторову частоту ν ґратки від 600 до 3600 мм^{-1} . В залежності від цього вибиралась початкова товщина шару ХС у відповідності з наведеною вище умовою одержання максимальної дифракційної ефективності ГДГ з синусоїдальним профілем. Величина експозиції H вибиралась індивідуально для конкретного складу фоторезисту на лінійній ділянці його характеристичної кривої (залежності приведенної товщини h / h_0 експонованого резистного шару, що залишається на підкладці після проявлення, від величини експозиції H : $h / h_0 = F(H)$, де h_0 - початкова товщина резистного шару). В цьому випадку, при експонуванні резистного шару інтерференційним світловим полем від двох плоских хвиль, формувалась рельєф, який відтворював синусоїдальний розподіл інтенсивності світла в шарі. Після експозиційна обробка здійснювалась з допомогою селективного травника негативної дії, приготовленого змішуванням етилендіаміну, ацетону, гліцерину і диметилсульфоксиду при наступному співвідношенні інгредієнтів (об. %):

Етилендіамін	5 - 30;
ацетон	55 - 90;
гліцерин	2 - 8;
диметилсульфоксид	решта.

Приготування селективного травника для резистного шару конкретного складу здійснювали шляхом змішування етилендіаміну, ацетону, гліцерину і диметилсульфоксиду у співвідношенні, вибраному відповідно із вказаних вище концентраційних інтервалів. При використанні складів травника вибраних за межами цих інтервалів характеристики селективного травлення погіршуються. В результаті хімічної обробки резистного шару ХС в ньому формувалась рельєфно-фазова ґратка, профіль поверхні рельєфу якої відображає розподіл інтенсивності випромінювання в шарі при його експонуванні. Відбиваюча здатність ґратки характеризується дифракційною ефективністю H , величина якої залежить від глибини модуляції рельєфу h / d , де h - висота штриха. Для збільшення дифракційної ефективності на одержану ґратку наносилось відбиваюче покриття з Al.

Контроль якості ГДГ полягав у визначенні дифракційної ефективності Н для випромінювання з довжинами світлових хвиль $\lambda = 441; 488; 514$ і 632нм за виразом:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} \cdot 100\%,$$

де I_1 - інтенсивність світла дифрагованого в перший порядок дифракції, I_0 - інтенсивність світла, що падає на ґратку. Топографія мікрорельєфу одержаної ГДГ досліджувалась з допомогою мікроскопа атомних сил Dimension 3100.

Запропонований винахід ілюструється рисунками на яких:

фіг.1 - зображує загальний вид мікрорельєфу оригінала ГДГ сформованої в шарі фоторезисту $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$;

фіг.2 - показує профілограму мікрорельєфу оригінала ГДГ сформованої в шарі фоторезисту $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$;

фіг.3 - зображує загальний вид мікрорельєфу фотополімерної копії ГДГ знятої з оригіналу ГДГ;

фіг.4 - показує профілограму мікрорельєфу оригінала ГДГ фотополімерної копії ГДГ знятої з оригіналу ГДГ.

Запропонований винахід також пояснюється наступними прикладами його конкретної реалізації.

Приклад 1.

На скляні підкладки (3шт.) розміром $(100 * 40)\text{мм}^2$ термічним випаровуванням у вакуумі $2 * 10^{-3}\text{Па}$ наносили (на кожен підкладку зокрема) шари Cr та халькогенідних стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ і $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$ з товщинами 60 і 900нм, відповідно. Кожний з приготовлених зразків наполовину (вздовж) закривали чорним непрозорим папером, а відкриту половину експонували колімованим інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250. При густині потужності випромінювання $0,15\text{Вт/см}^2$ експозиція складала 2Дж/см^2 . Потім зразки розрізали на 5 рівних частин таким чином, щоб кожна з них містила експоновану і неекспоновану ділянки шару ХС. Після цього досліджували, як змінюється селективність травлення Г шарів ХС з різними складами від часу їх старіння (часу зберігання їх після вакуумного напilenня). Травлення проводили при кімнатній температурі (293К) в свіжоприготовлених розчинах, що склались з етилендіаміну, ацетону, гліцерину і диметилсульфоксиду, взятих з вмістом інгредієнтів (об.%):

для $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$	етилендіамін	- 7;
	ацетон	- 80;
	гліцерин	- 6;
	диметилсульфоксид	- решта.
для $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	етилендіамін	- 12;
	ацетон	- 75;
	гліцерин	- 5;
	диметилсульфоксид	- решта.
для $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$	етилендіамін	- 25;
	ацетон	- 60;
	гліцерин	- 3;
	диметилсульфоксид	- решта.

Селективність травлення Г оцінювали відношенням часів повного розчинення експонованої (t_e) та неекспонованої (t_{ne}) ділянок шару ХС ($\gamma \sim t_e / t_{ne}$). Кількісною характеристикою процесу старіння резистного шару ХС була відносна зміна селективності травлення $\Delta\gamma = \gamma_t / \gamma_0$, де γ_0 і γ_t - селективність травлення відповідно свіжоприготовленого і видержаного протягом часу t шару ХС. Залежність відносних змін селективності травлення $\Delta\gamma$ шарів ХС від часу їх старіння t подана в таблиці 1.

Час старіння t , міс. (10хв.)	$\Delta\gamma = \gamma_t / \gamma_0$		
	$\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$
	1.0	1.0	1.0
3	0.99	0.98	0.96
6	0.97	0.94	0.87
12	0.95	0.88	0.71
18	0.93	0.80	0.56

Наведені дані свідчать, що старіння резистних шарів $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$, де $20 \leq x \leq 40$, прискорюється з ростом вмісту Se. Однак, якщо порівняти резистні шари бінарного складу As_2Se_3 (прототип) і вказаних вище потрібних складів, то старіння останніх протікає значно повільніше. Відтворювані фототехнічні характеристики (світлочутливість, контрастність) можна одержати, якщо $\Delta\gamma > 0.95$. Ця величина може бути критерієм для встановлення гарантійного терміну використання резистних шарів $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$. Як видно з табл. 1, в залежності від складу, цей термін складає від 3 місяців для $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$ до 1 року для $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$.

Приклад 2.

На скляні підкладки (12шт.) розміром $(76 * 76)\text{мм}^2$, попередньо покриті адгезивними шарами Cr, термічним випаровуванням у вакуумі готували зразки (по 3шт.) з резистними шарами халькогенідних стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$,

As₄₀S₃₀Se₃₀ і As₄₀S₂₀Se₄₀. Умови напилення та після експозиційної обробки були аналогічними описаним в прикладі 1. З метою дослідження впливу процесу старіння резистних шарів на величину дифракційної ефективності η ГДГ експонування зразків з шарами ХС різного складу проводили через певний проміжок часу після їх приготування. Експонування здійснювали на голографічній установці шляхом проєкції на шар резисту інтерференційної картини з просторовою частотою $\nu = 1800\text{мм}^{-1}$, утвореної когерентними пучками випромінювання Аг-лазера з довжиною світлової хвилі $\lambda = 488\text{нм}$. Величину експозиції для кожного типу резиста вибирали на основі його характеристичної кривої (на її лінійній ділянці). Після експонування резистного шару здійснювали формування рельєфу в ньому шляхом обробки у відповідному селективному травнику фоторезисту та нанесення на нього шару АІ для збільшення дифракційної ефективності ГДГ. Контроль якості ґраток полягав у визначенні дифракційної ефективності η для випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 632\text{нм}$. Результати дослідження дифракційної ефективності η ґраток сформованих з допомогою резистних шарів ХС різного складу в залежності від часу старіння t наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність дифракційної ефективності η ґраток сформованих з допомогою резистних шарів As₄₀S_{60-x}Se_x (x = 20; 30; 40) від часу старіння t.

Час старіння t, міс.	η , % ($\lambda = 632\text{нм}$)		
	As ₄₀ S ₄₀ Se ₂₀	As ₄₀ S ₃₀ Se ₃₀	As ₄₀ S ₂₀ Se ₄₀
-	65.4	61.3	63.6
3	65.7	60.7	62.4
6	65.1	60.2	49.2
12	64.6	54.8	33.1

Як видно з табл.2, відтворювані характеристики процесу запису ГДГ на шарах As₄₀S_{60-x}Se_x, де x = 20; 30; 40, можна одержати протягом термінів, встановлених для вказаних резистних шарів в прикладі 1. (Відтворювані характеристики процесу запису ГДГ на шарах As₂Se₃ можна одержати протягом 3 - 5 днів).

Приклад 3.

На скляну підкладку розміром (102 * 102)мм² термічним випаровуванням у вакуумі 2 * 10⁻³Па послідовно наносили шари Сг та халькогенідного скла As₄₀S₂₀Se₄₀ з товщинами 60 і 900нм, відповідно. Експонування здійснювали на голографічній установці шляхом проєкції на шар резисту інтерференційної картини з просторовою частотою $\nu = 1800\text{мм}^{-1}$, утвореної когерентними пучками випромінювання Аг-лазера на довжині хвилі $\lambda = 514\text{нм}$ з густиною потужності $\approx 10\text{Вт/см}^2$. Величина експозиції, яку вибирали з лінійної ділянки характеристичної кривої резистного шару As₄₀S₂₀Se₄₀, складала 0,3Дж/см². В цьому випадку, при експонуванні резистного шару інтерференційним світловим полем від двох плоских хвиль повинен формуватися рельєф з синусоїдальною формою профілю. Післяекспозиційну обробку резиста проводили при кімнатній температурі (293К) в розчині, що складався з етилендіаміну, ацетону, диметилсульфоксиду і гліцерину, взятих з вмістом інгредієнтів (об.%):

Етилендіамін - 22;
ацетон - 63;
гліцерин - 4;
диметилсульфоксид - решта.

Після промивки і сушки одержаної дифракційної ґратки-оригіналу на неї наносився шар рідкої фотополімерної композиції товщиною близько 50мкм, який закривався чистою скляною підкладкою розміром (102 * 102)мм² і опромінювався через неї колімованим інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРТ-220. При густині потужності випромінювання 0,5Вт/см² експозиція складала 20Дж/см². В результаті експонування відбувалося отвердіння фотополімерної композиції і після розблокування підкладок на другій підкладці залишалась фотополімерна копія дифракційної ґратки. Для порівняння якості мікрорельєфу оригіналу і копії їх топографія досліджувалась з допомогою мікроскопа атомних сил Dimension 3100. Фіг.1 і 3 показують відповідно зображення загальних видів мікрорельєфу оригіналу ГДГ та її фотополімерної копії. Також фіг.2 і 4 відповідно зображують профілограми мікрорельєфу оригіналу ГДГ та її фотополімерної копії. Порівняння представлених результатів переконливо свідчить про високу якість мікрорельєфу як ґратки-оригіналу, так і її фотополімерної копії, профілі рельєфу мають синусоїдальну форму і практично співпадають. Так, наприклад, глибина рельєфу ґратки-оригіналу і копії співпадають з точністю до $\pm 1\text{нм}$. Їх ідентичність також підтверджують виміри дифракційної ефективності η ґраток ($\lambda = 441; 488; 514$ і 632нм) після нанесення на них відбиваючого шару АІ, результати яких наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Порівняння дифракційної ефективності η ґратки-оригіналу, сформованої з допомогою резистного шару As₄₀S₂₀Se₄₀ і фотополімерної копії на довжинах хвиль $\lambda = 441; 488; 514$ і 632нм .

ГДГ	η , %			
	$\lambda = 441\text{нм}$	$\lambda = 488\text{нм}$	$\lambda = 514\text{нм}$	$\lambda = 632\text{нм}$
оригінал	48.7	52.8	75.6	62.8
копія	48.3	52.6	75.4	62.5

Таким чином, пропонується спосіб дозволяє використання ГДГ, одержаних на основі резистного шару $As_{40}S_{20}Se_{40}$, для тиражування високоякісних копій методом фотополімеризації.

5

Формула винаходу

10

Спосіб виготовлення голографічних дифракційних ґраток, який включає вакуумне нанесення на підкладку адгезійного шару, резистного шару халькогенідного скла, його експонування когерентними пучками лазерного випромінювання, селективне травлення в розчині, що містить етилендіамін, нанесення відбиваючого покриття, який відрізняється тим, що наносять шар халькогенідного скла потрійної системи $As_{40}S_{60-x}Se_x$, де $20 \leq x \leq 40$, який після експонування обробляють в селективному травнику, що додатково містить ацетон, гліцерин і диметилсульфоксид при наступному співвідношенні інгредієнтів (об. %):

15

етилендіамін	5-30
ацетон	55-90
гліцерин	2-8
диметилсульфоксид	решта.

20

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

25

30

35

40

45

50

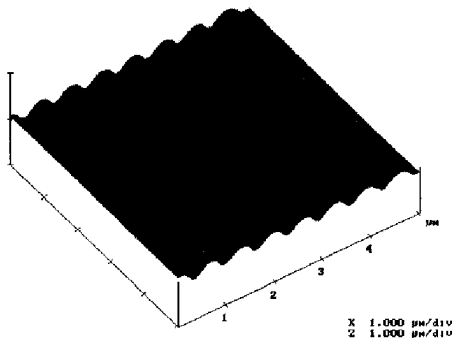
55

60

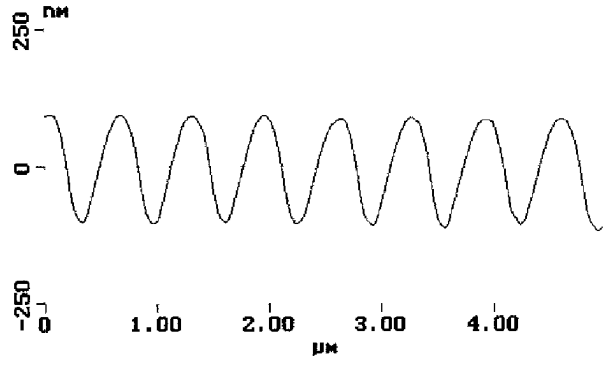
65

U A 3 6 2 0 9 C 2

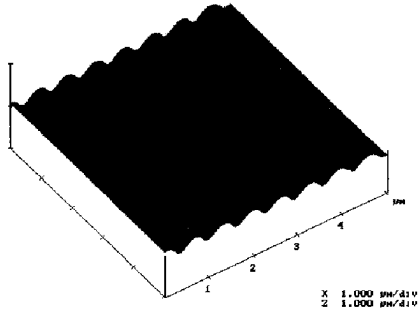
U A 3 6 2 0 9 C 2



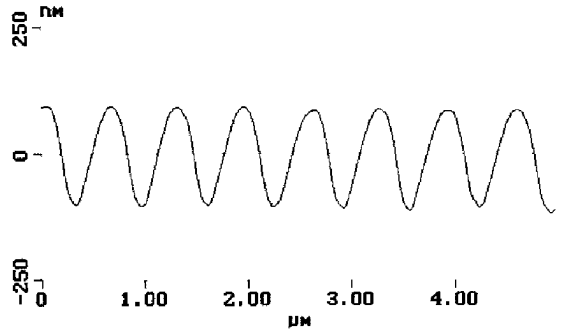
Фиг. 1



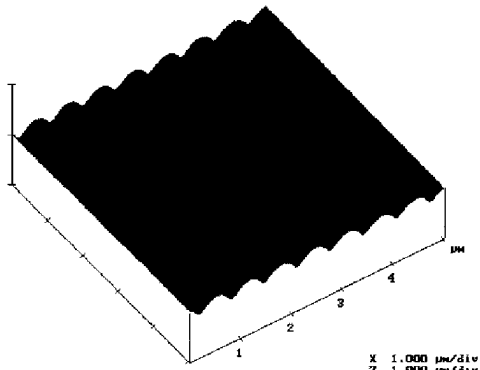
Фиг. 2.



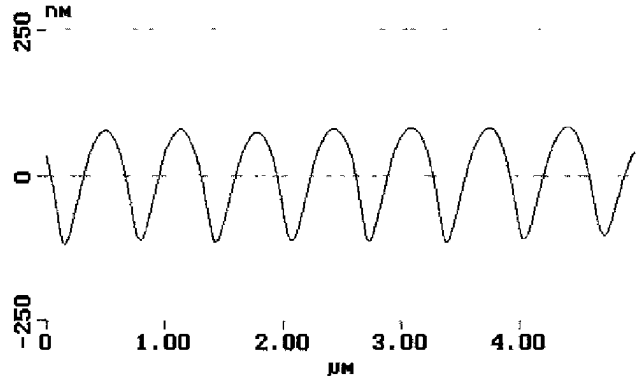
Фиг. 1



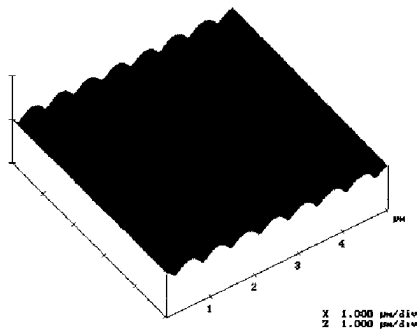
Фиг. 2.



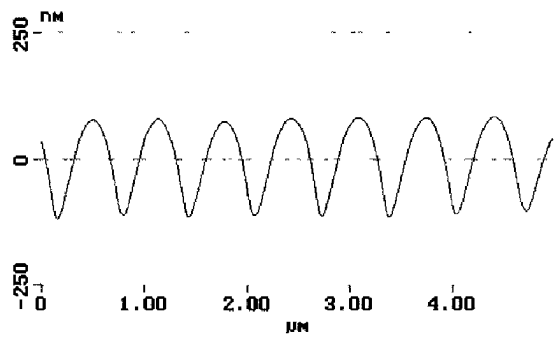
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 3.



Фиг. 4.