

# 多台阶光栅结构的溶胶凝胶法制备工艺

刘春泽, 周斌\*, 徐翔, 杜艾, 叶君建, 吴广明, 沈军

(同济大学上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**采用溶胶凝胶法制备一种具有光敏性的  $ZrO_2$  薄膜, 通过紫外分光光度计对薄膜曝光前后的结构变化进行分析。结果表明, 该薄膜具有良好的光敏性。采用紫外曝光结合图形转移工艺, 制备了具有多台阶结构的复杂微细图形。测量结果表明, 该结构为周期性三台阶结构, 周期为  $210 \mu m$ , 每个台阶的高度约为  $325 nm$ 。

**关键词:**微结构; 凝胶;  $ZrO_2$ ; 螯合环; 光敏

中图分类号: O484.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)09-0829-04

## Fabrication Process of Multi-step Grating by Chemical Method

LIU Chun-ze, ZHOU Bin\*, XU Xiang, DU Ai,

YE Jun-jian, WU Guang-ming, SHEN Jun

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology,  
Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:**  $ZrO_2$  gel film was prepared from zirconium tetra-*n*-butoxide chemically modified with benzoylacetone by the sol-gel method. The obtained gel film shows an absorption band, characteristic of the  $\pi-\pi^*$  transition of chelate ring, at around  $336 nm$ . The absorption band associated with the chelate ring gradually decreases in intensity with UV-irradiation using a high pressure mercury lamp. It indicates that the chelate ring is dissociated by the UV-irradiation and that the gel film exhibits photosensitivity. Utilizing the photosensitivity, patterns (about  $210 \mu m$ ) with complex micro-structure could be fabricated by UV-irradiation through masks and leaching.

**Key words:** micro-structure; gel;  $ZrO_2$ ; chelate ring; photosensitive

随着强激光、光通讯领域的发展, 具有高质量、复杂微结构的光学元件<sup>[1]</sup>成为关键器件之一。传统的微加工技术需复杂昂贵的加工设

备, 制作成本较高, 限制了元件的应用范围。与传统工艺相比, 采用溶胶-凝胶法制备微光学元件, 具有制作工艺简单、成本低、折射率可调、激

收稿日期: 2007-10-08; 修回日期: 2007-12-18

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2007AA804137); 教育部军品配套项目; 上海科技启明星计划项目(05QMX1454); 上海市科委纳米技术专项(0652nm044); 上海市科委科技攻关计划项目(055211010)

作者简介: 刘春泽(1982—), 男, 黑龙江加格达奇人, 硕士研究生, 材料物理与化学专业

\* 通信作者: 周斌, 教授, 博士生导师, E-mail: zhoubin863@mail.tongji.edu.cn

光损伤阈值高的特点。ZrO<sub>2</sub>具有高折射率、相对适中的介电常数、较好的热稳定性能,在高功率激光薄膜的设计与制备中有着广泛应用<sup>[2-3]</sup>。本工作以锆酸丁酯为源,结合溶胶凝胶技术及图形转移工艺,研制具有多台阶结构的光栅。

## 1 ZrO<sub>2</sub>光敏溶胶的制备及物性测量

### 1.1 原理

金属醇化物与β双酮基反应,酮基将取代一部分醇基,形成螯合物<sup>[4]</sup>(图1)。该结构在紫外光区有较强吸收,当以紫外光照射时,该结构会分解,表现出光敏性。

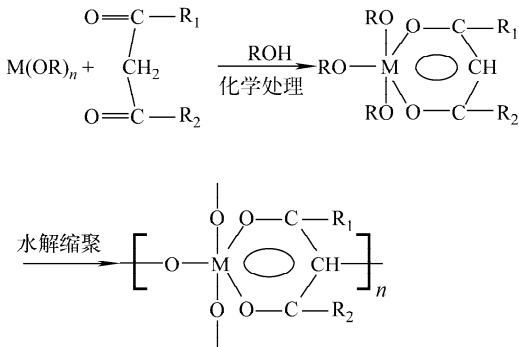


图1 光敏溶胶形成原理图

Fig.1 Fabrication of ZrO<sub>2</sub> photosensitive sol

### 1.2 光敏凝胶薄膜的制备

采用锆酸丁酯与苯甲酰丙酮(BzAcH)在乙醇中反应,生成物经水解缩聚形成稳定的光敏溶胶,其中,反应物摩尔比为  $n(\text{Zr}) : n(\text{BzAcH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 3$ 。采用提拉或旋涂法成膜在玻璃或石英基片上,通过调节提拉或旋涂速度,膜厚度在100~700 nm之间连续可调,样品在90℃下处理2 h,以除去残留溶剂并加强薄膜与基片的附着力。图2所示为ZrO<sub>2</sub>光敏凝胶膜制备流程图。

### 1.3 薄膜的物性表征

光敏凝胶膜经不同时间曝光后的紫外特性曲线示于图3。

由图3可看出,未曝光的凝胶膜在240和336 nm处各有一明显吸收峰。其中,240 nm处的吸收峰对应BzAcH中的苯基,336 nm处的吸收峰对应于具有光敏性质的螯合环。随着曝光时间增长,强度将明显减弱。这是因为,经

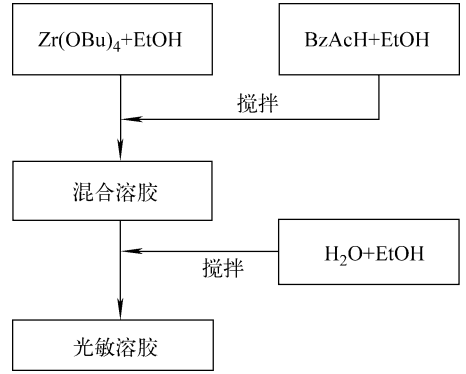


图2 ZrO<sub>2</sub>光敏凝胶膜制备流程图

Fig.2 Process of fabrication of ZrO<sub>2</sub> sensitive gel film

紫外曝光后,螯合物中的螯合环被打断,部分有机成分分解挥发。

从图3还可看出,曝光前后240 nm处的吸收峰峰位会产生偏移,这是因为曝光后薄膜厚度降低,而苯基自身并不在螯合环内,故不受光化学反应的影响,所以,曝光后,苯基对应的峰强度基本不变,只是峰位略有漂移。

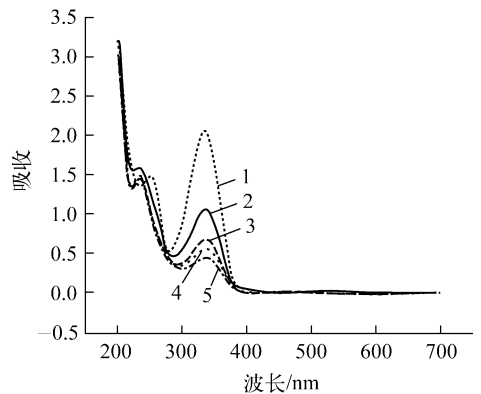


图3 薄膜紫外吸收特性曲线

Fig.3 Optical absorption spectra of ZrO<sub>2</sub> gel film in different time

1——曝光前;2——曝光20 min;3——曝光30 min;  
4——曝光40 min;5——曝光50 min

## 2 光栅结构

### 2.1 工艺流程

通过图形转移工艺,实现了有多台阶结构的光栅制备,采用的两种掩模版<sup>[5]</sup>具有条形光栅结构(图4),周期为210 μm,占空比分别为1:2和2:1。采用如图5所示微结构制作流

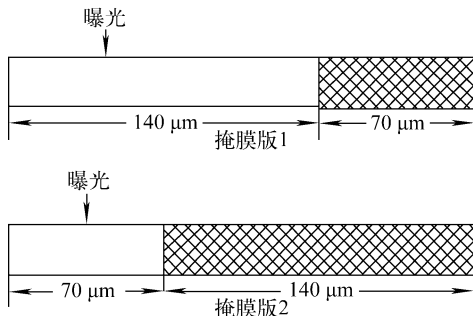


图4 掩模版设计图  
Fig. 4 Design of mask

程,需套刻1次,首先在洁净的基片上提拉镀制光敏凝胶薄膜,通过掩模版1曝光,经显影,在基片上形成占空比为2:1的光栅图形;再以相同方法镀膜,将掩模版2与样品对准,经过曝光,即得到最终图形。光敏凝胶薄膜在紫外波

段有2个特征吸收。利用紫外光对其曝光时,光敏凝胶中的螯合环将断裂,导致凝胶膜在乙醇或酸性溶液中的溶解度降低,从而凝胶膜具有负性光刻胶的性质。实验采用1 000 W汞灯,其中心波长为365 nm。采用接触式曝光,样品位于距汞灯中心位置垂直距离10 cm处。曝光后的样品在乙醇中显影,显影时间为几十秒至几分钟。

2.2 形貌测量

采用α-step500型台阶仪及白光干涉仪测量了微结构图形的表面形貌,结果示于图6和7。该结构为周期性三台阶结构光栅,周期为210 μm,每个台阶高度约为325 nm,总高度约为650 nm,实现了在光敏凝胶薄膜上多台阶微结构的形成,图形形状较为规则。在台阶侧壁可看到有毛刺,可能因显影过程不充分而造成。

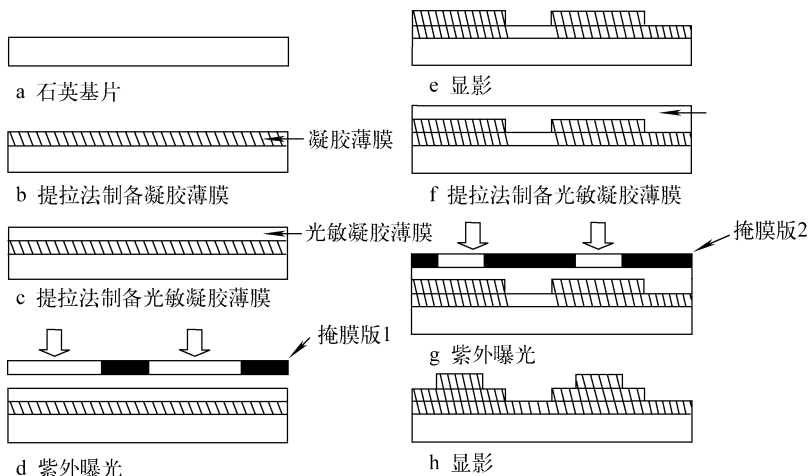


图5 图形转移流程  
Fig. 5 Fabrication process of relief grating

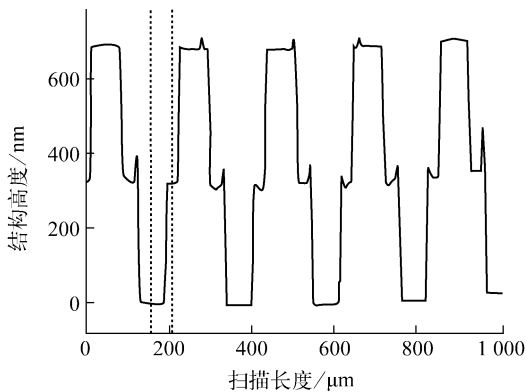


图6 微结构轮廓  
Fig. 6 Surface profile micrograph

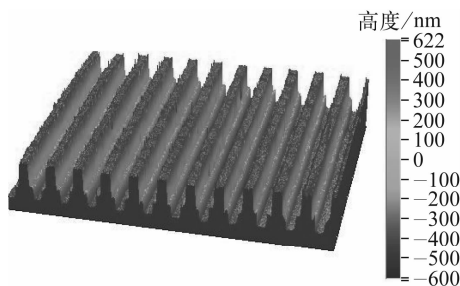


图7 三维形貌图  
Fig. 7 3-D micrograph

3 结论

化学法制备复杂微细图形具有独特的优势。

测试结果表明,采用紫外曝光结合掩模工艺成功制备了多台阶微结构,其曝光和显影工艺可调节,具有可控性和可重复性,激光损伤阈值高,制备工艺简单,成本低廉,避免了光刻胶及显影液等昂贵高污染试剂的使用,可应用于多种不同微光学元件制作领域。相关技术可望应用于强激光实验中的特殊微结构的制备。

#### 参考文献:

- [1] DAMMANN H. Color separation gratings[J]. *Appl Opt*, 1978, 17: 2 273-2 279.
- [2] 温圣林,高福华,郭永康,等.用于惯性约束聚变系统中的色分离光栅近场衍射研究[J].*中国激光*,2005,32(8):1 068-1 072.  
WEN Shenglin, GAO Fuhua, GUO Yongkang, et al. Study on the near field diffraction of color separation gratings applied in ICF system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2005, 32(8): 1 068-1 072(in Chinese).
- [3] 袁静,魏晓峰,郭永康,等.用于ICF驱动器的色分离相位光栅的研究[J].*激光技术*,1999,23(3):168-172.  
YUAN Jing, WEI Xiaofeng, GUO Yongkang, et al. Study of color separation phase grating used for ICF drivers[J]. *Laser Technology*, 1999, 23(3): 168-172(in Chinese).
- [4] 周斌,邱恒山,刘小林,等.一步法紫外曝光制备TiO<sub>2</sub>光敏凝胶光栅的初步研究[J].*强激光与粒子束*,2004,15(3):305-308.  
ZHOU Bin, QIU Hengshan, LIU Xiaolin, et al. Single-step fabrication of diffraction grating on TiO<sub>2</sub> photosensitive gels film by direct UV irradiation[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, 15(3): 305-308(in Chinese).
- [5] ZHOU Changhe, ZHANG Yanyan, XI Peng, et al. Symmetric color separation gratings[C]//*Photonic Devices and Algorithms for Computing V(Proceedings of SPIE, 5201)*. San Diego CA: SPIE-International Society for Optical Engineering, 2003: 174-179.
- [6] 张问辉,段利华,胡建平,等.色分离光栅激光诱导损伤特性实验研究[J].*激光杂志*,2005,26(2):15-17.  
ZHANG Wenhui, DUAN Lihua, HU Jianping, et al. Laser-induced damage characteristic of color-separating gratings[J]. *Laser Journal*, 2005, 26(2): 15-17(in Chinese).
- [7] OHYA T, KABATA M, BAN T, et al. Effect of  $\alpha$ -hydroxyketones as chelate ligands on dip-coating of zirconia thin films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 25: 43-50.
- [8] TOHGE N, HASEGAWA M, NOMA N. Fabrication of two-dimensional gratings using photosensitive gel films and their characterization[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26: 903-907.
- [9] MENDEZ-VIVAR J, BOSCH P, LARA V H. Experimental design of Si-Ti-Zr polymers containing hybrid Si species, spectroscopic study and thermal evolution[J]. *Journal of Porous Materials*, 2002, 9: 231-235.