

文章编号: 1000-324X(2006)03-0753-06

## 负性 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 光敏凝胶薄膜上引入微结构的研究

徐 翔, 周 斌, 刘春泽, 沈 军, 吴广明

(同济大学波与材料的微结构重点实验室, 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

**摘 要:** 以锆酸丁酯及乙酰丙酮、苯甲酰丙酮为原料, 经溶胶 - 凝胶工艺, 制备具有负性光刻胶性质的  $\text{ZrO}_2$  光敏溶胶, 在将其与正硅酸乙酯通过水解缩聚反应复合, 采用浸渍提拉法在基片上制得折射率在 1.463~1.647 之间连续可调的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  二元光敏凝胶薄膜. 其敏感波长在 335nm 附近. 通过 FTIR 分析, 发现凝胶薄膜中含有 Si-O-Zr、Zr-O 的特征振动峰, 证明  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  两相在分子尺度上形成了微观组分均匀的薄膜. 利用掩模板结合紫外曝光及显影工艺在凝胶膜上转移了光栅等表面微结构图形.

**关 键 词:** 溶胶 - 凝胶; 螯合环; Si-O-Zr; 光栅

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

### 1 引言

随着强激光系统的升级换代, 它对具有表面微结构的光学元件有了更高的要求. 如何制备大尺寸、高激光损伤阈值的光栅等分光器件以及简化其制作过程, 已成为备受关注的课题.

近年来, sol-gel 技术已被广泛应用于制备高反膜<sup>[1]</sup>、减反膜<sup>[2]</sup>等光学薄膜. 该工艺在制造大尺寸或形状不规则的光学薄膜不受镀膜设备的限制, 同时, 由于它对薄膜的微结构可控, 因此可调节薄膜的折射率、提高薄膜的抗激光损伤阈值. 目前, Tomokazu 等人采用 sol-gel 工艺结合掩模曝光技术制备衍射光栅<sup>[3~5]</sup>, Noboru 等人以 sol-gel 工艺为基础, 在溶胶中加入光敏剂, 制备光敏凝胶薄膜并通过激光直接刻写在其上获得光栅图形<sup>[6]</sup>. 与传统工艺相比, 采用 sol-gel 工艺结合图形转移技术制备光栅等表面微结构元件, 具有制作工艺简单、成本低廉、可制备大尺寸、折射率可调以及高激光损伤阈值等优点.

本文是在 sol-gel 工艺<sup>[7]</sup>研究基础上, 进行折射率可调的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜的制备以及其表面微结构转移的初步研究. 实验以  $\text{Zr}(\text{O}-\text{Bu})_4$  (锆酸丁酯) 为前驱体,  $\beta$ -双酮基为修饰物, 进行醇化螯合反应, 制备具有光敏性质的溶胶. 将 TEOS (正硅酸乙酯) 与之后期复合, 获得二元光敏溶胶, 以此制备折射率可调的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  二元光敏凝胶薄膜. 再利用掩模结合紫外曝光及显影工艺, 在其上转移光栅等微结构图形.

收稿日期: 2005-06-22, 收到修改稿日期: 2005-09-16

基金项目: 国家自然科学基金 (20133040); 国家高技术 863 计划 (2002AA842052); 上海市自然科学基金 (02ZE14101); 上海市纳米专项 (0452nm088)

作者简介: 徐 翔 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 周 斌. E-mail: zhoubin@physics.tongji.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 光敏凝胶薄膜的制备

将  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  (锆酸丁酯)、TEOS (正硅酸乙酯)、 $\beta$ -双酮基均匀分散在有机溶剂 EtOH (乙醇) 中, 先将  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  与  $\beta$ -双酮基混合搅拌 3h, 使  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  与  $\beta$ -双酮基充分反应. 再将 TEOS 加入到混合液中搅拌 1h, 最后往混合液滴加适量的催化剂  $\text{H}_2\text{O}$  (去离子水), 使之发生水解反应, 获得三维网络状光敏溶胶. 反应中选取了两种  $\beta$ -双酮基进行化学修饰: BzAc (苯甲酰丙酮) 和 AcAc (乙酰丙酮). 各反应物比例如下:

$\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$ : $\beta$ -双酮基: TEOS:EtOH: $\text{H}_2\text{O}$ =1:1: 比例可变: 20:2

采用浸渍提拉法在石英、K9 以及硅衬底上镀膜. 将所得的凝胶薄膜置于  $100^\circ\text{C}$  环境中烘烤 1h, 去除残余的有机溶剂. 可以获得厚度在  $0.3\mu\text{m}$  左右的二元折射率可变, 并具有负性光刻胶性质的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜.

### 2.2 光敏凝胶薄膜上光栅图形的引入

结合掩模技术采用一步紫外曝光法在凝胶薄膜上进行光栅等表面微结构图形的转移. 实验过程如图 1.

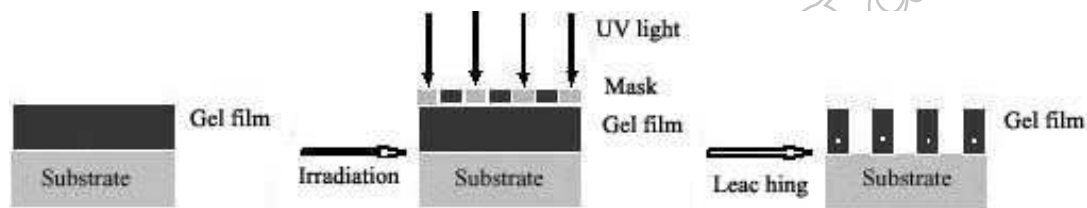


图 1 光栅图形转移流程图

Fig. 1 Process of fabricating relief grating on sensitive gel films

将掩模板 (周期为  $2\mu\text{m}$  的条形光栅) 与凝胶薄膜紧密接触, 并置于自制的曝光系统 (敏感波长:  $335\text{nm}$ ) 中进行紫外曝光, 再经后续的显影和热处理可实现在凝胶薄膜上光栅图形的转移.

### 2.3 测量

采用 JASCO V-570 VV-Vis-Nir 紫外可见分光光度计和 Bruker Tensor27 FT-IR 光谱仪对凝胶膜的物性进行研究. 采用复旦大学研制的 Ellips-1 椭偏仪对光敏凝胶薄膜的折射率进行测量. 采用韩国 PSIA 公司型号 XE-100 的原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对光栅图形进行形貌测量.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 光敏凝胶膜的紫外特性

所制得的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜在紫外区域 ( $300\sim 400\text{nm}$  波段) 有一特征吸收峰, 这是  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  与  $\beta$ -双酮基的醇化反应后,  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  中的一个丁醇基会被  $\beta$ -双酮基取代而形成一种带有螯合环的螯合物所导致的 [6].

图 2 是分别以 BzAc 为修饰物制备的单元  $\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜以及以 AcAc 和 BzAc 为修饰物所制得的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜的紫外吸收图谱. 图中  $303$ 、 $334\text{nm}$  处的吸收峰是  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  分别与 AcAc、BzAc 反应生成的螯合物中的螯合环所对应的;  $250\text{nm}$  处的吸

收峰是 BzAc 中苯环的特征吸收峰<sup>[6]</sup>, 相比较单元的  $\text{ZrO}_2$  光敏溶胶, 由于 TEOS 的加入, 二元复合  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  溶胶经水解反应后其三维网络状结构导致  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜较为疏松, 膜要比单元  $\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜更厚, 因而苯环的特征吸收峰相对强度有所降低, 峰位向长波长方向飘移. 经过充分紫外曝光后, 螯合环中的  $\pi-\pi^*$  被打断, 而与之对应的吸收峰也随之消失. 在宏观上则表现为: 曝光前, 凝胶薄膜可溶解于有机溶剂 EtOH 中; 曝光后, 凝胶薄膜在 EtOH 中完全不溶解. 利用这一光敏特性, 结合掩模及紫外曝光技术可实现光栅图形的转移. 自建的紫外曝光系统曝光的敏感波长在 335nm 附近, 同时考虑到吸收峰强度的影响, 实验中选用  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  与 BzAc 反应制备  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜. 图 3 为 BzAc 与  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  反应制备  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜曝光前后的紫外吸收图谱. 图中苯环所对应的特征吸收峰的相对强度略微增加, 峰位也向短波长方向飘移, 这是因为曝光后, 薄膜的收缩致密引起的.

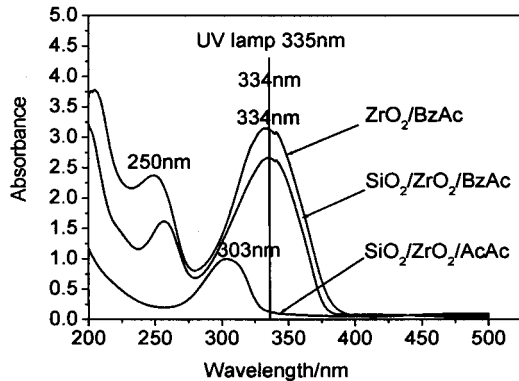


图 2 以不同修饰物制得的  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜的紫外吸收图谱

Fig. 2 Optical absorption spectra of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  gel films modified chemically with different  $\beta$ -diketones

### 3.2 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 光敏凝胶薄膜的折射率

实验中  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  与 BzAc 前期发生螯合反应. 在后期的水解过程中, 螯合物又和 TEOS 发生水解缩聚反应. 控制二元复合溶胶水解缩聚程度, 可以使最终的光敏凝胶薄膜的折射率在一定范围内发生变化.

采用 Ellips-1 椭偏仪 (光源: 波长为 632.8nm 的氙灯) 对光敏凝胶薄膜的折射率进行测量. 图 4 是经过充分紫外曝光和  $200^\circ\text{C}$  后续热处理的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜折射率随  $\text{TEOS}:\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  不同摩尔比的变化曲线. 图中黑点为实验数据点, 采用 Boltzmann 函数的 Sigmoidal 拟合曲线 (所用程序: Origin 7.0), 拟合所得关系式:

$$n = \frac{0.224}{1 + e^{(m-0.734)/0.482}} + 1.463$$

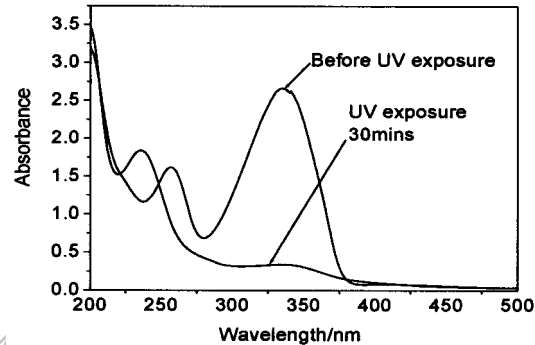


图 3 以 BzAc 为修饰物制得的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜前后的紫外吸收图谱

Fig. 3 Change in optical absorption spectra with UV irradiation for  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  gel film modified chemically with BzAc

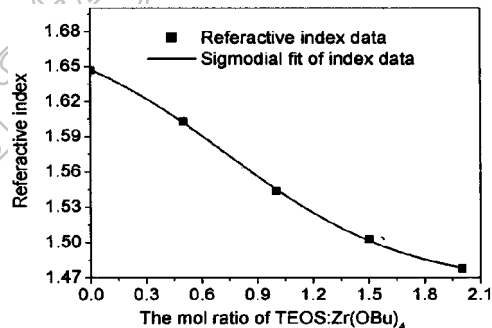


图 4  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜折射率随  $\text{TEOS}:\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  不同摩尔比例的变化关系

Fig. 4 Change of refractive index of  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  gel film with different mol ratios of  $\text{TEOS}:\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$

式中:  $n$ — $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜折射率;  $m$ — $\text{TEOS}:\text{Zr}(\text{O}-\text{Bu})_4$  的摩尔比.

从图 4 中可以看出: 纯的  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率为 1.463, 纯的  $\text{ZrO}_2$  薄膜的折射率为 1.647;  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜折射率随着 TEOS 含量的增加而减小. 单纯的 TEOS 不与 BzAc 发生螯合反应. 因此, 所制备的光敏凝胶薄膜其折射率只能无限趋近于 1.463, 通过改变  $\text{TEOS}:\text{Zr}(\text{O}-\text{Bu})_4$  摩尔比实现了薄膜折射率在 1.463~1.647 之间的连续可调.

### 3.3 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 光敏凝胶薄膜的红外特性

表 1 为  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜的 FTIR 结果.

从表 1 中可以看到: 曝光前, 在  $1510\sim 1630\text{cm}^{-1}$  之间的泛频峰是螯合物中的螯合环所对应的<sup>[8]</sup>;  $1379\text{cm}^{-1}$  处对应的是 C—O—Zr 伸缩振动的特征峰<sup>[9]</sup>;  $1100\text{cm}^{-1}$  附近对应的是 Si—O—Si 反对称伸缩振动特征峰<sup>[9]</sup>;  $783\text{cm}^{-1}$  处对应的是水解缩聚反应中形成的 Si—O—Zr 异质桥的特征峰<sup>[10]</sup>;  $619\text{cm}^{-1}$  处为 Zr—O 的特征峰<sup>[10]</sup>. 曝光及热处理后, 螯合环被打断, 与之对应的泛频峰消失, 在  $1536$ 、 $1556\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=C 和 C—O 的伸缩振动的特征峰<sup>[11]</sup>; 而  $1379\text{cm}^{-1}$  的振动峰消失, 这是因为经过后续的高温热处理, 凝胶薄膜内大部分有机成分分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  挥发, 而凝胶膜内残留 Si、Zr、O 成分, 因而,  $783\text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Zr 异质桥的特征峰、 $619\text{cm}^{-1}$  处为 Zr—O 的特征峰的峰值的相对强度大幅度增强.

表 1 FTIR 结果分析  
Table 1 FTIR results of hybrid gel films

Assignment	Wavenumber/ $\text{cm}^{-1}$	
	Before exposure	After exposure and thermal treatment at $1200^\circ\text{C}$
Chelate rings	$1510\sim 1630$	
C—O stretch.		1556
C=C stretch.		1536
C—O—Zr stretch.	1379	
Si—O stretch. in linear Si—O—Si	1100	1027
Si—O—Zr	783	723
$-(\text{CH}_2)_4$ -stretch.	711	
Zr—O	619	611

此外, 随着  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜中 Zr 含量的增加, Si—O—Si 反对称伸缩振动特征峰向低波数方向移动. 同时 Si—O—Zr 异质桥的特征峰也向低波数方向移动, 并且与 Si—O—Si 特征峰的相对强度增强. 这与 Sohn 等人的研究结果一致<sup>[11]</sup>.

### 3.4 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 凝胶薄膜光栅形貌测量

图 5 中 (a) 为紫外曝光使用的周期为  $2\mu\text{m}$  的掩模板的 AFM 扫描图; (b) 为在凝胶薄膜上转移的周期为  $2\mu\text{m}$  的光栅图形的 AFM 扫描图. 图 6 为在凝胶薄膜上转移的  $2\mu\text{m}$  的光栅图形的 SEM 扫描图.

从图 5 中可以看出: 采用掩模板结合紫外曝光及后续的显影工艺, 实现了在  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜的光栅图形的转移. 但是, 由于显影液腐蚀的不均匀性, 所制得的光栅表面的不平整度较大, 因此必须进一步控制显影液的腐蚀能力, 达到光栅图形的精确转移.

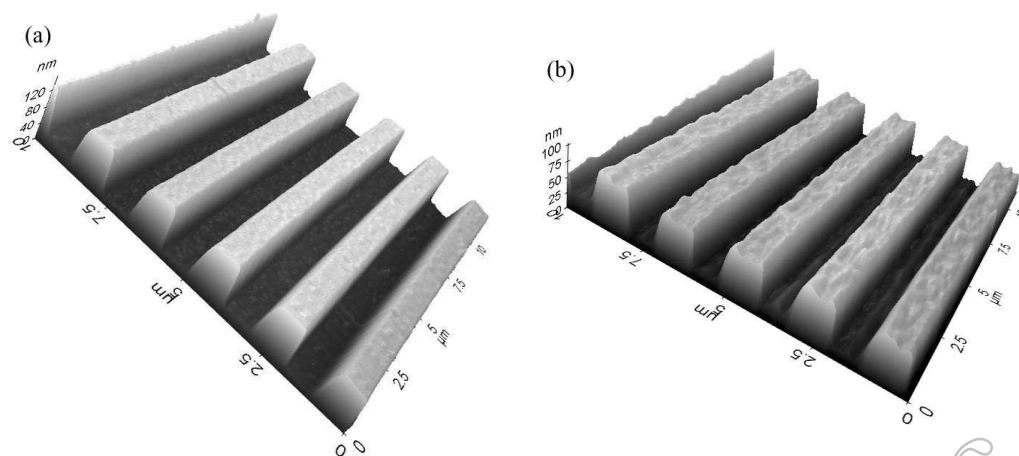


图 5 AFM 扫描图 (a) 掩模板 (周期:  $2\mu\text{m}$ ), (b) 在  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜转移的光栅图形 (周期:  $2\mu\text{m}$ )

Fig. 5 AFM photos of (a) the mask (period:  $2\mu\text{m}$ ), and (b) the  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  gel film grating (period:  $2\mu\text{m}$ )

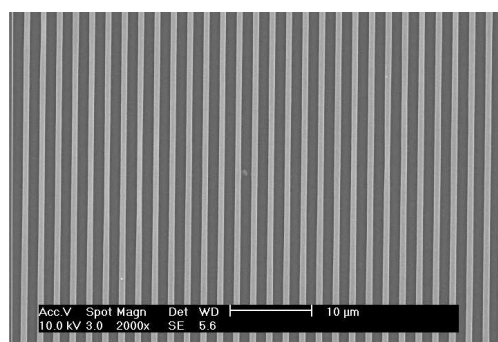


图 6  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜转移的光栅图形 (周期:  $2\mu\text{m}$ ) 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photo of  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  gel film grating (period:  $2\mu\text{m}$ )

## 4 结论

研究了以  $\text{Zr}(\text{O-Bu})_4$  (锆酸丁酯) 为前驱体, BzAc (苯甲酰丙酮) 为修饰物, 可制得具有负性光刻胶性质的光敏溶胶. 再将 TEOS (正硅酸乙酯) 与之进行后期复合, 控制复合溶胶的水解缩聚程度. 制得二元复合光敏溶胶, 以此制备折射率在 1.463~1.647 之间连续可调的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  光敏凝胶薄膜. 由于凝胶薄膜中的螯合物里存在带有  $\pi-\pi^*$  键的螯合环<sup>[6]</sup>, 导致凝胶薄膜在 334nm 处出现主吸收峰. 通过 FTIR 分析, 发现凝胶薄膜中含有 Si-O-Zr 异质桥, 由此可见, 采用 sol-gel 方法

制备的二元  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  复合薄膜,  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  两相在分子尺度上通过化学反应, 形成了微观组分均匀的薄膜. 该光敏凝胶薄膜有望应用于微小光学元件的制作领域.

## 参考文献

- [1] Zhang Q Y, Shen J, Wang J, et al. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**: 319-323.
- [2] Xiao Y Q, Shen J, et al. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16** (10): 1281-1285.
- [3] Zhao G Y, Tong N, Ni S. *Jpn J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: 1842-1846.
- [4] Ohya Tomokazu, Kabata Miki, Ban Takayiki, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, **25**: 43-50.
- [5] Tohge Noboru, Hasegawa Masaya, Noma Naoki. *Journal of sol-gel Science and Technology*, 2003, **26**: 903-907.
- [6] Tohge Noboru, Ueno Ryuichi, Chiba Fumio, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**: 119-123.
- [7] Ni X Y, Zhou B, Shen J, et al. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36** (4): 301-304.

- [8] Zhou B, Qiu H S, Liu X L, *et al.* *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **15** (3): 305–308.
- [9] Vivar J M'endez, Serna R. Mendoza, Castro L. Valdez. *Non-Cryst. solids*, 2001, **288**: 200–204.
- [10] Vivar J Mendez, Bosch P, Lara V H. *Journal of Porous Materials*, 2002, **9**: 231–235.
- [11] Sohn J R, Jang H J. *J. Catal.* 1991, **132**: 563–567.

## Microstructure Fabrication on Negative Tone SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Gel Film

XU Xiang, ZHOU Bin, LIU Chun-Ze, SHEN Jun, WU Guang-Ming

(Key Laboratory of Waves and Microstructure Materials, Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> gel films were formed on silica or K9 glass substrate from the sols that were derived from Zr-butoxide modified chemically with benzoylacetone and then mixed with tetraethyl orthosilicate *via* sol-gel process. The obtained gel film shows a characteristic absorption band, at around 334nm. The Si–O–Zr, Zr–O bands were detected by FTIR. The negative tone gel film was irradiated with high pressure mercury lamp through the mask and then leached in ethyl alcohol. The above process gave uniform surface-relief gratings of different patterns with different masks. The present study has proved that the photosensitive gel films are versatile in fabrication of micro optical devices.

**Key words** sol-gel; chelate ring; Si–O–Zr; grating