

文章编号: 1001-4322(2004)03-0305-04

一步法紫外曝光制备 TiO₂ 光敏凝胶光栅的初步研究*

周 斌, 邱恒山, 刘小林, 沈 军, 吴广明, 孙 骐, 黄耀东, 艾 琳

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘 要: 以钛酸丁酯和苯甲酰丙酮为原料, 经 sol-gel 工艺, 获得具有负性光刻胶性质的 TiO₂ 光敏凝胶薄膜。它的敏感波长在 360nm 附近, 与反应生成的螯合环有关。结合掩模曝光和显影工艺, 将条状或网格状的光栅图形引入光敏凝胶表面, 获得光敏凝胶光栅。

关键词: 光敏凝胶; 紫外曝光; 掩模; 溶胶-凝胶工艺

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

随着光通讯技术和强激光技术的发展, 衍射光栅在光谱学、集成光学、光通讯、量子光学、声光学等领域有着广泛的应用。光栅的制作尤其是高质量光栅的制作仍是一个非常复杂的工艺, 如何简化制作过程并且降低制作成本, 一直是受到关注的问题。

近些年来国外已出现了一些以 sol-gel 工艺为基础的新的制作衍射光栅的报道, 包括在溶胶中加入光敏剂, 并将制备的光敏凝胶薄膜结合掩模曝光来制作光栅图形^[1~3]; 也有通过激光直接刻写的工艺在光敏凝胶膜上获得光栅图形^[4~6]; 还有在 sol-gel 膜上采用模压的工艺获得光栅图形等。与传统工艺相比, 采用 sol-gel 工艺结合图形转移技术制备衍射光栅, 具有制作工艺简单、成本低廉、可制备大面积光栅、折射率可调、激光损伤阈值高的特点, 这一体系的凝胶光栅将有更加广泛的应用。

本文是在 sol-gel 工艺研究的基础上, 进行的 TiO₂ 光敏凝胶的制备及其光栅图形引入的初步研究。实验是以 sol-gel 工艺在有机钛源中加入含有 β -双酮基的成份, 部分醇基与 β -双酮基反应形成一种具有光敏性质的螯合环, 将生成物在一定条件下水解可以获得稳定的具有光敏性质的溶胶, 以此制备获得光敏凝胶膜。对光敏凝胶膜的光学特性和结构、形貌等进行测量, 再对凝胶膜上获得光栅图形的工艺进行初步研究, 利用掩模结合紫外曝光和显影工艺, 在凝胶膜上形成了与掩模图形相反的光栅结构, 获得衍射光栅。

1 实验与测量

TiO₂ 光敏凝胶的制备及其光栅图形引入的研究包括光敏溶胶的制备、光敏凝胶膜的形成、紫外曝光、显影、后续热处理、检测等几个过程, 图 1 为工艺流程。

1.1 TiO₂ 光敏溶胶的制备

采用钛酸丁酯 (tetra-*n*-butyl titanate, Ti(OC₄H₉)₄) 与苯甲酰丙酮 (benzoylacetone, BzAcH) 在乙醇 (EtOH) 中反应, Ti(OC₄H₉)₄ 中的一个丁醇基被 BzAcH 中的双酮基取代而形成一种具有光敏性质的螯合环, 将生成的螯合物在室温下水解并在低温 (4℃ 左右) 静置一天, 得到稳定的具有光敏性质的溶胶, 化学反应如式 (1)。

1.2 TiO₂ 光敏凝胶膜的形成

对经 sol-gel 反应获得的溶胶, 经过滤后以旋涂工艺在石英玻璃或 Si 片上成膜, 旋涂采用美国 Chemat

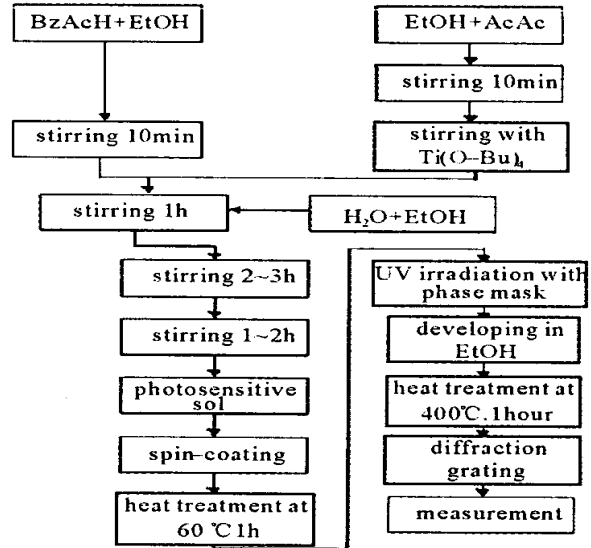


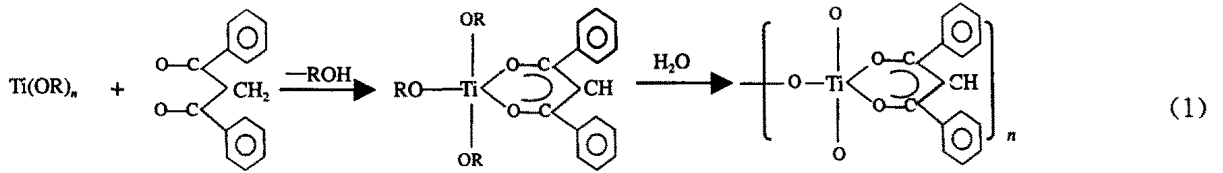
Fig. 1 Preparation process of TiO₂ photosensitive gel grating

图 1 TiO₂ 光敏凝胶光栅的制备流程

* 收稿日期: 2003-10-17; 修订日期: 2003-11-03

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 周 斌 (1970—), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料物理与化学研究; E-mail: zhoubin863@sohu.com.



Technology INC 公司的 KW-4A 型匀胶机进行,旋涂速率为 2 000 ~ 3 000r/min。保持环境湿度在 50% 以下,以防止膜表面“起雾”。对旋涂后的凝胶膜在 60 °C 下热处理 60 min,以提高膜与衬底的结合力。

1.3 紫外曝光

制备获得的 TiO₂ 光敏凝胶膜在紫外波段具有一个与其反应生成的螯合环有关的吸收峰。当以紫外光对其曝光时,凝胶膜中的光敏螯合环会断裂,导致凝胶膜在乙醇或酸性溶液中的溶解度随之降低。利用自建的紫外曝光系统进行光敏凝胶的曝光,采用的光源是 1 000W 的条型紫外光管,光源置于暗室中,光源敏感波长在 350 ~ 380 nm,曝光时基片离光管的垂直距离为 10cm 左右。在进行光栅图形制备时,以特定图形的掩模版与 TiO₂ 光敏凝胶膜紧密接触后曝光,曝光时间一般在 8 ~ 20 min,掩模版为条状或网格状图形。

1.4 光栅图形的显影

对掩模曝光后的 TiO₂ 光敏凝胶膜进行图形显影工艺处理,在曝光过程中被紫外光照射的部分发生了光化学反应,它们在乙醇溶液中的溶解度变小,而未被紫外光照射的部分在乙醇中的溶解度仍然较大。显影过程中将曝光过的凝胶膜放到乙醇中漂洗,以溶解未被紫外光照射的部分,保留曝光的部分,从而在凝胶膜上形成与掩模版图形相反的光栅图形。显影时要不断地搅拌乙醇,以使乙醇与膜充分接触。

1.5 后续热处理

为进一步增强膜对基片的附着力和本身的机械强度,对曝光后的凝胶膜进行 400 °C,20 min 的热处理。

1.6 测量

采用 TP-77 型椭偏仪测量在不同条件下获得的 TiO₂ 光敏凝胶膜的厚度和折射率;采用紫外吸收光谱(上海棱光有限公司 760CRT 型紫外-可见分光光度计)和红外吸收光谱(天津光学仪器厂 Tj270-30 型红外分光光度计),对 TiO₂ 光敏凝胶膜在曝光前后光敏特性进行研究;以 SEM 和 AFM 测量凝胶膜表面形貌以及引入凝胶膜上的光栅图形的形貌。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 凝胶膜曝光前后的紫外吸收特性

对厚度为 130nm,折射率为 1.7 左右的 TiO₂ 光敏凝胶膜进行不同时间的曝光,对曝光前后凝胶膜的光学特性进行测量。

图 2 是曝光前后凝胶膜的紫外吸收光谱,图中显示凝胶膜在 358nm 和 250nm 处有吸收带,其中 358nm 处的吸收带对应于具有光敏性的螯合环的吸收,250nm 处的吸收带对应于 BzAcH 中的苯基的吸收。曝光后在 358nm 处的吸收峰的强度会明显减弱,这是由于螯合环在紫外曝光过程中发生了光化学反应而断裂。从图中也看到在 250 nm 处的吸收峰强度也有所减弱,这是由于在曝光过程中膜厚收缩而使得吸收度减小。

图 3 显示同一厚度的凝胶膜在不同的曝光时间下的紫外吸收特性的变化。从图中可看到,随着曝光时间的延长,在 358nm 处的吸收峰的强度随之逐渐减弱,直到最后消失。

2.2 凝胶薄膜在曝光前后的红外特性

图 4 是 TiO₂ 凝胶膜在不同曝光时间的红外吸收光谱,凝胶膜制备在 Si 片衬底上。从图中可见,在 610,

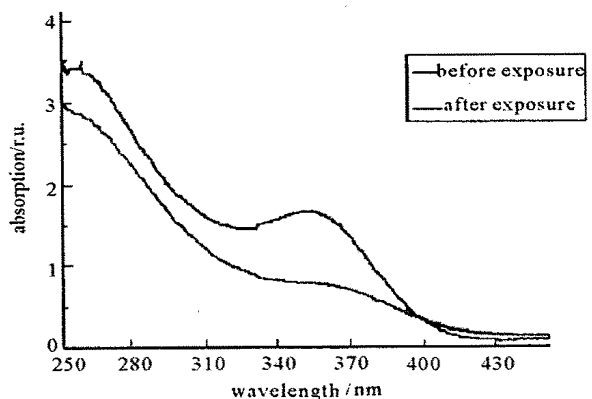


Fig. 2 Optical absorption spectra with UV irradiation for TiO₂ gel films

图 2 曝光前后凝胶膜的紫外吸收光谱

730, 1100 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Si 基片所对应; 在 1 510, 884cm⁻¹ 以及 1 600 ~ 1 800cm⁻¹ 之间的吸收峰与螯合物中的苯环相对应; 而螯合环中的 C=C 键、C=O 键分别对应的吸收峰在 1 536 和 1 556cm⁻¹ 处; 在 650cm⁻¹ 附近出现的微弱的吸收峰是 Ti-O 键所对应的。从 3 条不同曝光时间的凝胶膜的红外吸收曲线来看, Ti-O 键所对应的峰在曝光前后并未发生变化, 其它有机官能团所对应的吸收峰均随曝光时间的延长而减弱。说明 Ti-O 键在曝光过程中并未发生任何变化, 而多数的有机官能团发生了改变, 证明在曝光过程中螯合环发生了断裂。

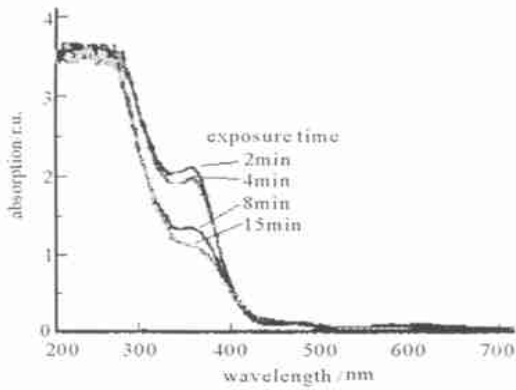


Fig. 3 Change in Optical absorption spectra with UV irradiation in different time for TiO₂ gel films

图 3 不同曝光时间下 TiO₂ 光敏凝胶膜紫外吸收特性

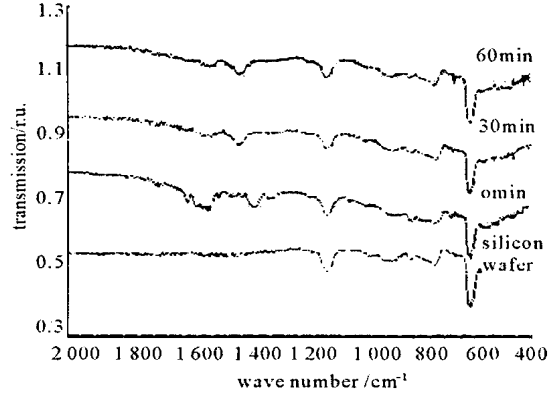


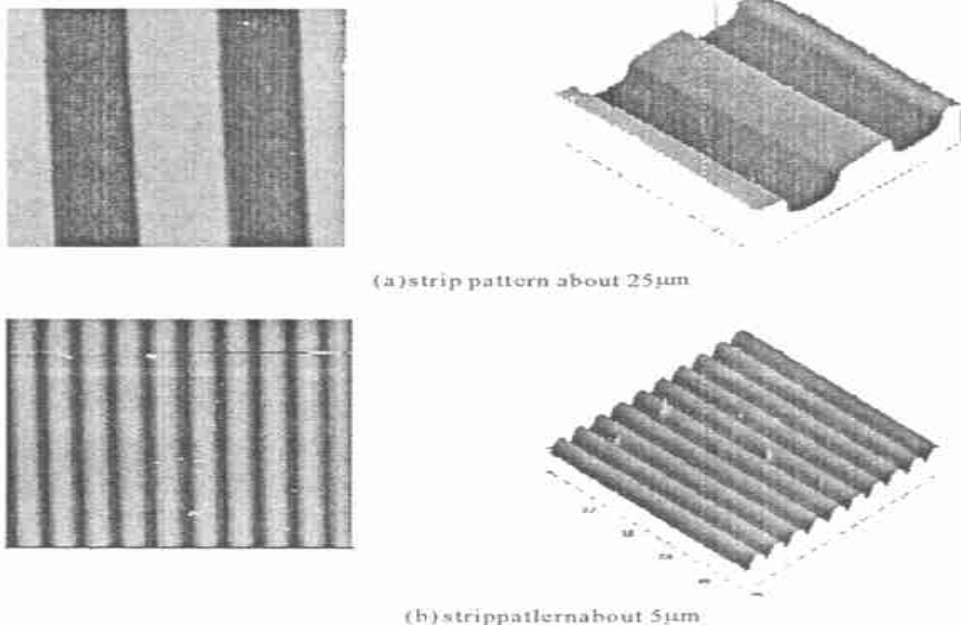
Fig. 4 FT-IR of TiO₂ gel films with UV irradiation in different time

图 4 TiO₂ 凝胶膜在不同曝光时间的红外吸收光谱

2.3 TiO₂ 光敏凝胶膜上引入光栅图形的测量

在获得稳定的 TiO₂ 光敏凝胶膜后, 采用掩模结合紫外曝光和显影技术, 对凝胶膜上引入光栅图形的工艺进行初步研究, 以 AFM 进行光栅图形的形貌测量。曝光所采用的掩模图形为: (a) 25μm 线宽条状光栅图形; (b) 5μm 线宽条状光栅图形; (c) 5μm × 5μm 网格状图形。

从图 5 可见, 采用掩模结合紫外曝光和显影技术可在 TiO₂ 光敏凝胶膜上引入光栅图形, 其中对 25μm 线宽的条状光栅图形, 实现了比较好的图形转移; 尺寸更小的 5μm 线宽的条状光栅也获得了图形转移, 但是剖面显示为正弦起伏的图形(本应呈现陡直的条状图形), 这一方面可能是由于曝光不足导致显影时的横向腐蚀引起图形的畸变, 另一方面可能是 AFM 探针的形状引起的图形测量误差; 对更为复杂的 5μm × 5μm 的网格状图形的引入结果显示, 网格图形偏离掩模图形, 发生了较大的畸变, 这一结果可能是由于曝光时条形的紫外光管不能提供均匀的紫外曝光, 或是由于曝光时间与漂洗时间的控制还不够稳定引起的。



(a) strip pattern about 25μm

(b) strip pattern about 5μm

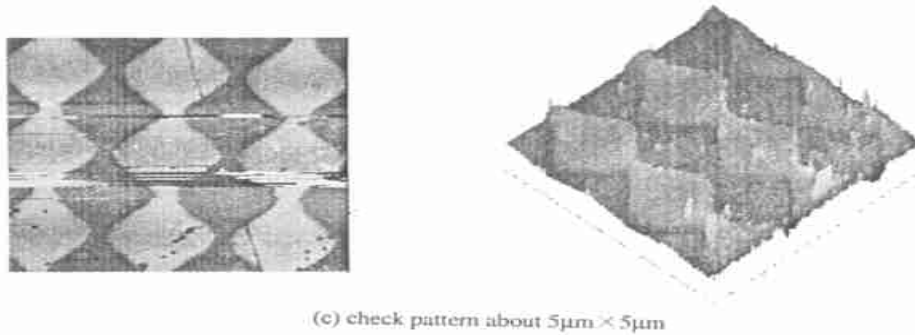


Fig. 5 Pattern structure on gel films

图 5 凝胶膜上光栅图形的形貌

从以上结果可以看出,实验基本上实现了光栅图形的转移,但在光栅图形的精确转移上仍存在一些问題,需从凝胶制备、曝光条件、显影工艺等方面展开深入研究。

3 结 论

以钛酸丁酯与含有 β -双酮基的苯甲酰丙酮反应,部分丁醇基与 β -双酮基反应形成具有光敏性质的螯合环,将生成物在一定条件下经 sol-gel 工艺获得稳定的具有光敏性质的溶胶,通过旋涂工艺获得光敏凝胶膜。采用紫外吸收光谱对光敏凝胶膜的光学特性进行研究,发现在 360nm 附近凝胶膜存在一个强的吸收峰,经紫外曝光后这个吸收峰随曝光时间的增加而减小直至消失,结合对凝胶膜的红外吸收光谱的研究表明,这个在紫外波段的吸收峰与反应生成的光敏螯合环有关。紫外曝光后的光敏凝胶膜在乙醇或酸性溶剂中的溶解特性发生变化,显示出负性光刻胶的特性。利用光敏凝胶的特殊光学性质,结合掩模曝光和显影工艺,将不同结构的光栅图形转移至光敏凝胶膜的表面,获得光敏凝胶光栅,进一步的工作正在进行中。

参考文献:

- [1] Jiang H, Yuan X, Yun Z, et al. Fabrication of microlens in photosensitive hybrid sol-gel film using a gray scale mask[J]. *Mater Sci Eng*, 2000, **C16**:99—102.
- [2] Coudray P, Etienne P, Moreau Y, et al. Sol-gel channel waveguide on silicon:fast direct imprinting[J]. *Opt Commun*, 1997, **143**:199—202.
- [3] Zhao G Y, Tonge N, Nishii. Fabrication and characterization of diffraction gratings using photosensitive Al_2O_3 gel film[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1998, **37**:1842—1846.
- [4] Yu W Y, Yuan X C, Ngo N O, et al. Single-step fabrication of continuous surface relief micro-optical elements in hybrid sol-gel glass by laser direct writing [J]. *Opt Express*, 2002, **10**(10):443—448.
- [5] Ayras P, Rantals J T, Honkanen S, et al. Diffraction gratings in sol-gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp[J]. *Opt Commun*, 1999, **162**:215—218.
- [6] Pelissier S, Blanc D, Pandrew M, et al. Single-step UV recording of sinusoidal surface grating in hybrid sol-gel glasses[J]. *Appl Opt*, 1999, **38**:6744—6748.

Single-step fabrication of diffraction grating on TiO_2 photosensitive gels film by direct UV irradiation

ZHOU Bin, QIU Heng-shan, LIU Xiao-lin, SHEN Jun, WU Guang-ming,
SUN Qi, HUANG Yao-dong, AI Lin

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: TiO_2 photosensitive gel films are derived from chemically modified metal-alkoxide with benzoylacetone by sol-gel process. The gel films show an absorption band at around 360 nm, characteristic of the remaining chelate rings. The negative tone gel films are irradiated by UV light through a mask with different pattern to prepare grating pattern on gel films. Depending on the exposure time, the gel films are leaching with ethanol and the grating with different structure on TiO_2 photosensitive gel films are obtained.

Key words: Photosensitive gel; UV Irradiation; Phase mask; Sol-gel technology