

07

Экономичный метод литографического создания рельефа из гибридного $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ золь-гельного стекла на изогнутой поверхности

© Fuhua Zhao, Yongjun Xie, Sulian Xu, Gang Liu,
Shiping He, Shaojun Fu

National Synchrotron Radiation Laboratory,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
College of Material and Chemistry Technology, Changchun University
of Science and Technology, Changchun 130022, China
Department of Modern Mechanics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
E-mail: xie_yong_jun@yahoo.com

Поступило в Редакцию 7 июля 2005 г.

Продемонстрирована экономичная технология создания оптических структур из гибридного золь-гельного стекла методом мягкой литографии. Технология позволяет исключить этап реактивно-ионного травления, трудно реализуемого в настоящее время на искривленной поверхности. Мягкая литография позволяет упростить и удешевить создание высококачественных структур из золь-гельного стекла, нанесенного на изогнутую поверхность. В результате замены слоя эпоксидной смолы слоем золь-геля время жизни шаблона значительно увеличивается при экспонировании вакуумным ультрафиолетом.

PACS: 85.40.Nr, 81.05.Kf

1. Введение. В настоящее время интенсивно исследуются дифракционные оптические элементы микронных размеров, применяющиеся

для оптической обработки сигнала, интеграции оптических элементов, хранения данных и создания оптических компьютеров. Для создания дифракционных оптических элементов было разработано множество методов, например интерференционная литография, нанесение рельефа с помощью лазера, контактная литография [1–5]. Обычно данные методы состоят из двух этапов: формирование рельефа в пленке из фоторезиста, нанесенного на поверхность образца, перенос рельефа на образец травлением. Однако травление является дорогим и длительным процессом, особенно для многослойных структур или структур, сформированных на большой площади.

В последние годы большое внимание уделяется разработке технологий с применением золь-геля в качестве альтернативного материала для изготовления высококачественных дифракционных оптических элементов [6,7]. Золь-гельные материалы обладают хорошим соотношением цена–качество, механически и химически стабильны, хорошо пропускают излучение в широком диапазоне длин волн. Наиболее значимым преимуществом является возможность модификации свойств материала. Основное применение золь-гельные материалы находят в области создания оптических дифракционных элементов микронных размеров с помощью ультрафиолетовой фотолитографии [8,9] и электронной литографии [10].

Технология литографии золь-гельных стекол, нанесенных на плоскую поверхность, описана многими авторами. Однако лишь несколько статей посвящены литографии с применением золь-гельного стекла в качестве фоточувствительного слоя, нанесенного на изогнутую поверхность (линзу).

Возможность изготовления структур из стекла на изогнутой поверхности, например на поверхности линз, может найти широкое применение в оптике. Подобные структуры могут быть созданы на изогнутых поверхностях с помощью лазера, но этот метод является непроизводительным [2,5]. Мягкая литография является малозатратной и высокопроизводительной технологией создания оптических структур на изогнутой поверхности. Данная технология позволяет создавать структуры с микронными и даже нанометровыми размерами элементов. G.M. Whitesides с коллегами описали разновидности мягкой литографии: фотолитографию, использующую рельеф как маску для проявления, и контактную литографию с засветкой ближним полем источника. Однако в данных работах описано создание оптических

элементов на основе фоторезиста или полистирола, обрабатываемого при высокой температуре, которые не обладают преимуществами стекла.

В данной статье описана технология создания рельефа на поверхности гибридного золь-гельного стекла, нанесенного на изогнутую поверхность, методом мягкой литографии. Этап травления, реализация которого на изогнутой поверхности вызывает большие сложности, в данной технологии отсутствует. По нашим сведениям, данная работа является первой публикацией по этой теме. Данная технология позволяет значительно упростить создание структур из стекла на изогнутой поверхности, а также значительно увеличить время жизни шаблона при экспонировании вакуумным ультрафиолетом. Увеличение времени жизни шаблона достигается за счет замены слоя эпоксидной смолы слоем золь-геля, который выдерживает большую, по сравнению с эпоксидной смолой, температуру.

2. Подготовка материалов. 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (TMSPM (97%)) и $Ti(OC_3H_7)_4$ (99.999%) были поставлены фирмой Aldrich Chemicals и использовались без предварительной очистки.

TMSPM гидролизует 0.01 М водным раствором HCl, после чего раствор перемешивается в течение 1 h. Изопропоксид титана ($Ti(OC_3H_7)_4$) растворяется в изопропанолу и смешивается с ацетилацетоном перед последующим диспергированием в предварительно гидролизованную среду органосилоксана. Добавление ацетилацетона позволяет избежать выпадения двуокиси титана в осадок. Титантетропропил вводится в материал для увеличения коэффициента отражения и механической прочности. Затем оба раствора соединяются, происходит реакция поликонденсации при постоянном перемешивании в течение 30 h, при комнатной температуре.

Для придания раствору фоточувствительных свойств в него добавляется фотоинициатор (IRGACURE 184, CIBA). Под воздействием ультрафиолетового излучения фотоинициатор образует свободные радикалы, обеспечивающие связь между ненасыщенными атомами углерода, что придает материалу свойства негативного фоторезиста. В качестве фотоинициатора был выбран 1-гидроксициклогекселил-фенил кетон в концентрации 1 g на 15 ml гибридного золь-гельного раствора. После добавления фотоинициатора раствор перемешивают в течение 30 min до растворения осадка фотоинициатора. Затем профильтрованный раствор наносится центрифугированием на стеклянную подложку. Толщина

пленки зависит от режима центрифугирования и концентрации раствора. Перед экспонированием ультрафиолетовым излучением образцы предварительно отжигают при температуре 90°C в течение 1 h для удаления избыточного растворителя. Предварительный отжиг позволяет уменьшить время экспонирования и избежать загрязнения фотошаблона на стадии экспонирования.

Возбуждение фотоинициатора происходит при облучении зольгельной пленки ультрафиолетовой ртутной лампой, линией 365 nm. Образующиеся свободные радикалы индуцируют полимеризацию мономеров винила в боковой метакрилокси-группе. Растворимость и стабильность экспонированных областей пленки меняется при экспонировании ультрафиолетом, также увеличивается коэффициент преломления. Для удаления неэкспонированных областей и формирования необходимого рельефа образцы проявляются в этаноле в течение 6 s. Последним этапом изготовления является отжиг при температуре 180°C в течение 1 h, позволяющий стабилизировать свойства структур.

3. Формирование оптической структуры на изогнутой поверхности. Для создания периодической структуры на изогнутой поверхности необходимо приготовить соединение монтмориллонита (минеральный NaMMT, продается на открытом рынке) и полидиметилсилоксана (ПДМС), который состоит из основной части и отвердителя. Монтмориллонит добавляется в состав ПДМС для улучшения физических характеристик последнего. Материал становится удобнее для переноса рельефа шаблона на изогнутую поверхность. Для экспериментов был использован 2%-ный (по массе) монтмориллонит. При изготовлении соединения ПДМС и монтмориллонита компоненты должны быть соответствующим образом перемешаны.

Дифракционная решетка на поверхности фоторезиста, нанесенного на кремний, может быть создана с помощью интерференционной или электронной литографии. После двадцатиминутной обработки паром $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ решетка поливается соединением ПДМС и монтмориллонита. Структура помещается в печь для отжига при температуре 60°C на 1 h. После застывания слой ПДМС отделяется от решетки из фоторезиста, таким образом, рельеф на фоторезисте переносится на слой ПДМС (рис. 1) [11,12]. Толщина слоя ПДМС регулируется высотой рамки над поверхностью подложки.

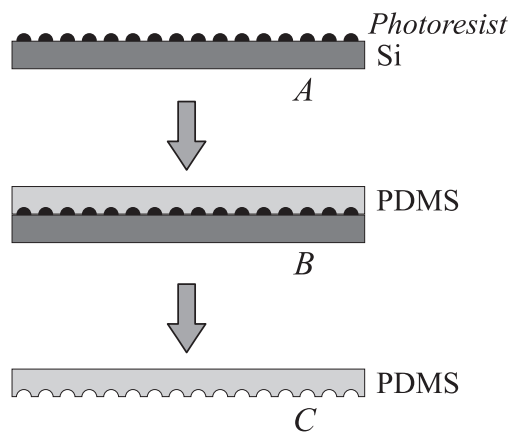


Рис. 1. Процесс переноса рельефа с плоской подложки.

После отделения от фоторезиста слой ПДМС, на котором сформирована решетка, наносится на вогнутую поверхность линзы. Процесс переноса проиллюстрирован на рис. 2.

Первым этапом формирования рельефа на вогнутой поверхности линзы является перенос слоя ПДМС толщиной $100\ \mu\text{m}$ со сформированным рельефом на плоскую прозрачную стеклянную пластину. Слой ПДМС плотно прижимается к стеклу при помощи кольца из жесткого материала (ширина кольца $1\ \text{mm}$, толщина $1\ \text{mm}$) диаметром $30\ \text{mm}$ (диаметр сферы вогнутой линзы — $50\ \text{mm}$). Таким образом, между пленкой и стеклянной подложкой образуется герметичная камера рис. 2, А.

Гибридный золь наносится центрифугированием на поверхность линзы, вращающейся с частотой 300 оборотов в минуту. Гибридный золь-материал предварительно не отжигается.

В пространство между пленкой и подложкой нагнетается воздух, под воздействием которого пленка ПДМС приобретает форму сферы. Подача воздуха прекращается при уравнивании радиусов пленки ПДМС и сферы вогнутой линзы. Под давлением пленки профиль, сформированный на ее поверхности, отпечатывается на гибридном золь-материале (рис. 2, В).

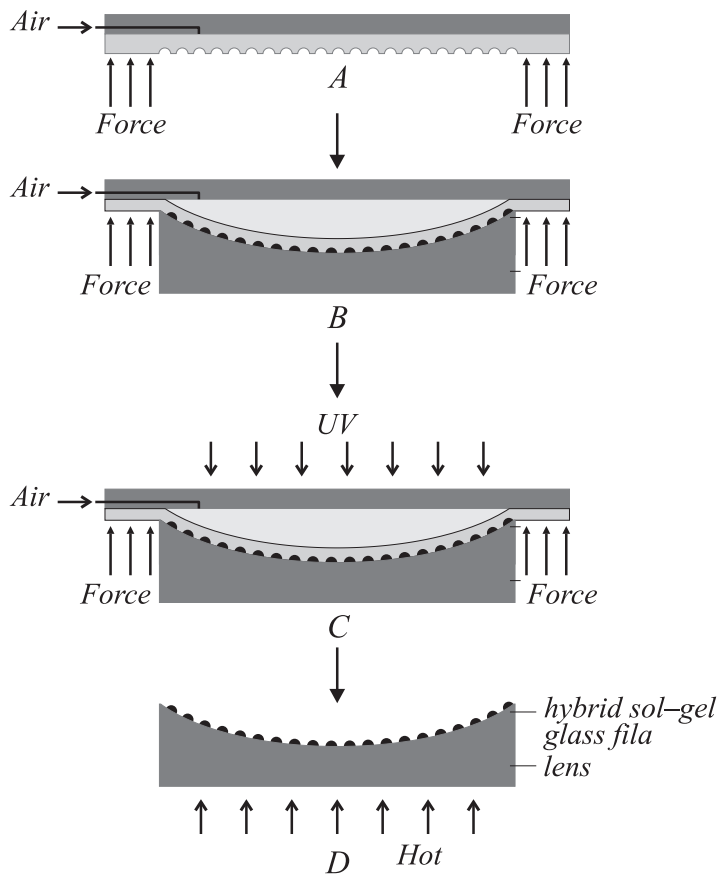


Рис. 2. Формирование рельефа на изогнутой поверхности.

Через 30 min гибридный материал становится гелем, после чего вся система помещается на нагревательную пластину для отжига при температуре 90°C в течение 15 min. После охлаждения при комнатной температуре золь-гельная пленка экспонируется излучением ртутной лампы линией 365 nm в течение 30 min, что приводит к полимеризации и стабилизации золь-геля (рис. 2, C).

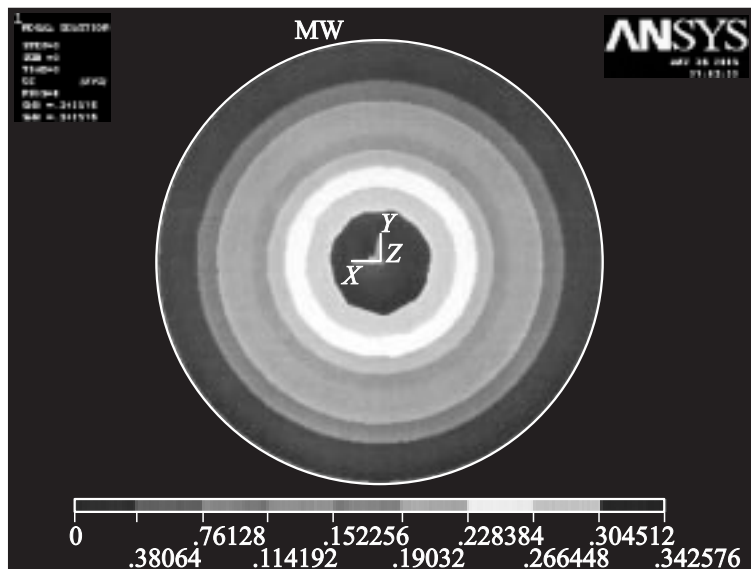


Рис. 3. Вид сверху на деформированную ПДМС мембрану. Различными цветами обозначены различные величины смещения в направлении оси Z.

После стабилизации и полимеризации гибридного стекла воздух из-под ПДМС мембраны откачивается, в результате чего пленка ПДМС отделяется от полимеризованного и стабильного гибридного стекла. Отделение ПДМС пленки не повреждает микроструктуру гибридного стекла, так как пленка мягкая, а гибридный материал затвердел.

На заключительной стадии производится отжиг структуры в печи при температуре 180°C в течение 60 min (рис. 2, D).

Деформированная мембрана приведена на рис. 3, 4.

Анализ деформации ПДМС мембраны производился с помощью компьютерного моделирования деформации методом конечных элементов, реализованных в пакете ANSYS.

Моделирование показало, что при нагнетании воздуха мембрана образует сферу. Механическая теория позволяет найти поверхностное напряжение ПДМС мембраны следующим образом. Выберем произ-

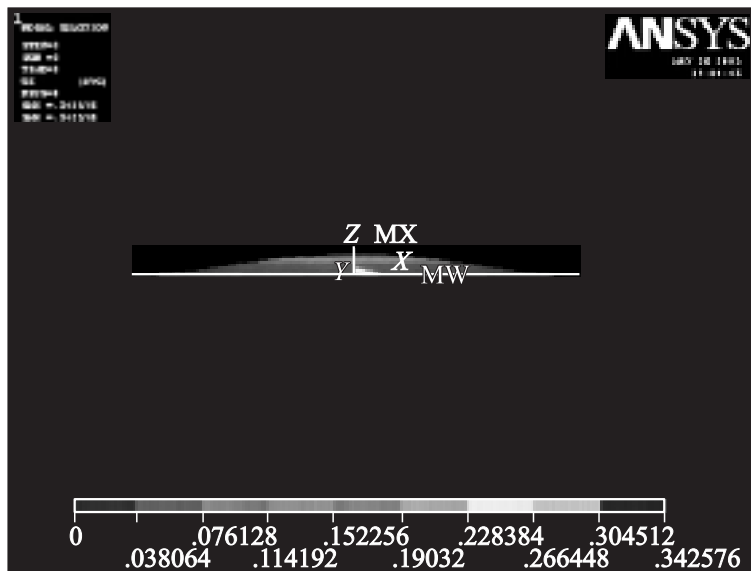


Рис. 4. Вид сбоку на деформированную ПДМС мембрану. Различными цветами обозначены различные величины смещения в направлении оси Z .

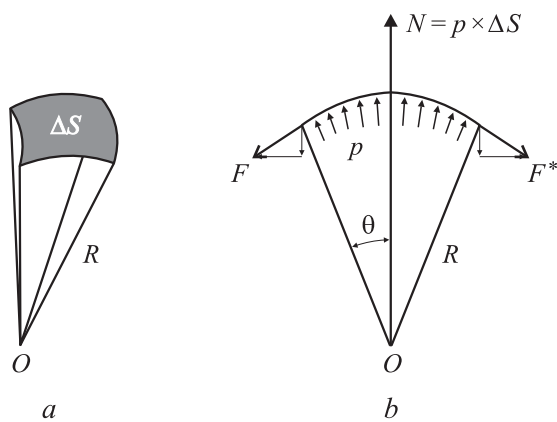


Рис. 5. Баланс сил на поверхности ПДМС мембраны.

вольный элемент на сфере ПДМС мембраны (рис. 5, *a*). Обозначим радиус сферы как R , элемент площади — ΔS , центр сферы — O , упрощенная схема элемента, приведенного на рис. 5, *a* представлена на рис. 5, *b*.

Баланс сил, приведенных на рис. 5, *b*, можно записать как

$$\begin{cases} F \cos(\theta) = F^{\wedge} \cos(\theta) \\ 2F \times \sin(\theta) = N \\ N = p \times \Delta S = p \times (2R\theta)^2. \end{cases} \quad (1)$$

Если толщину элемента обозначить как h , то напряжение элемента может быть выражено как

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{\frac{N}{2 \sin(\theta)}}{2R\theta h} = \frac{N}{4R\theta h \sin(\theta)}, \quad (2)$$

где

$$N = p \times \Delta S = p \times (2R\theta)^2, \quad (3)$$

откуда получаем

$$\sigma = \frac{pR\theta}{h \sin(\theta)}.$$

Если элемент площади бесконечно мал, $\sin(\theta) \approx \theta$.

Таким образом,

$$\sigma = \frac{pR}{h}.$$

Отсюда ясно, что деформация рельефа на поверхности ПДМС мембраны определяется тремя факторами: давлением p , радиусом сферы R и толщиной пленки h .

Очевидно, что давление постоянно на всей поверхности мембраны, так же как радиус и толщина сферы. Таким образом, напряжение мембраны постоянно по всей поверхности, что позволяет перенести рельеф на поверхность линзы с одинаковой деформацией.

С помощью выше описанного процесса, на вогнутой поверхности линзы радиусом 50 mm была сформирована дифракционная решетка. На рис. 6 приведена фотография решетки, изготовленной из гибридного $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ золь-гельного стекла, полученная с помощью электронного микроскопа. Период решетки равен 10 μm . Левая фотография (рис. 6)

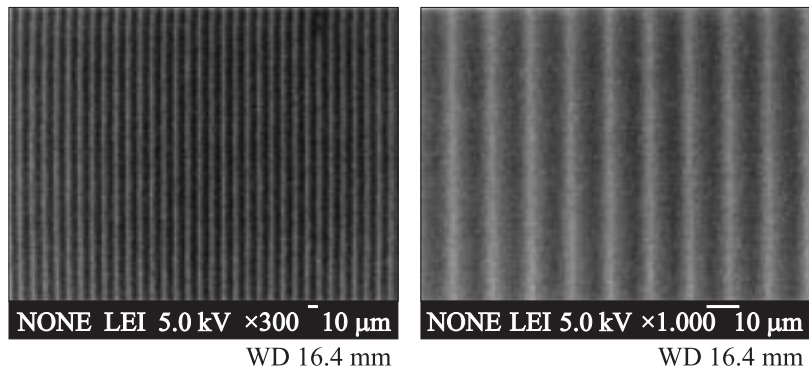


Рис. 6. Фотография решетки, нанесенной на вогнутую поверхность, полученная с помощью электронного микроскопа. Рельеф перенесен с плоской поверхности.

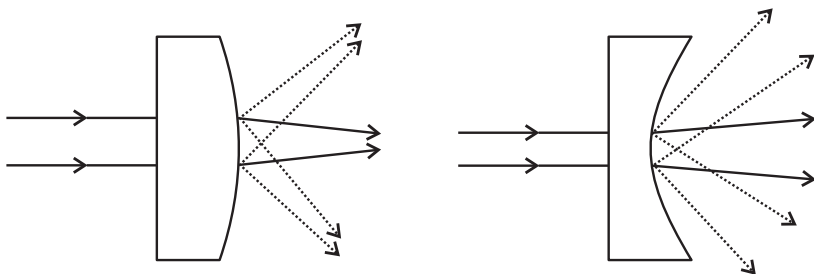


Рис. 7. Взаимодействие параллельного пучка с изогнутой поверхностью оптических элементов.

является снимком поверхности решетки, правая фотография — часть решетки в увеличенном масштабе. Снимки демонстрируют высокое качество переноса рельефа на поверхность $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ гибридного золь-гельного материала, нанесенного на вогнутую поверхность линзы.

Элемент, состоящий из линзы с нанесенной на поверхность решеткой, позволяет осуществлять фокусировку и дифракцию оптических лучей с помощью одного элемента (рис. 7). Следовательно, потери



Рис. 8. Распределение интенсивности прошедшего и отраженного пучка линзой с дифракционной решеткой.

в оптической установке могут быть уменьшены за счет уменьшения количества оптических элементов. В данной работе использована решетка для демонстрации возможностей экономичной технологии создания структур с различным рельефом на поверхности стекла, поэтому приводятся только основные характеристики данного элемента: левая фотография (рис. 8) демонстрирует фокальное распределение отраженного и дифрагировавшего пучка, правый снимок — фокальное распределение прошедшего и дифрагировавшего пучка. Дифракционная эффективность на длине волны 632.8 нм составляет 76%, что совпадает с эффективностью такой же решетки на плоской поверхности.

4. Заключение. В данной работе представлен экономичный метод изготовления оптической структуры на вогнутой поверхности. Применение гибридного золь-гельного стекла позволяет обеспечить формирование рельефной структуры на вогнутой поверхности линзы без применения реактивно-ионного травления. Мягкая литография позволяет изготовить структуры в малом размере элементов на изогнутой поверхности. Итак, данный метод является простым и экономичным способом изготовления оптических структур из стекла на изогнутой поверхности. Данный метод значительно продлевает время жизни шаблона, особенно при экспонировании вакуумным ультрафиолетом, что достигается благодаря замене эпоксидной смолы золь-гелем.

Это исследование поддержано Национальным фондом поддержки естественных наук (Natural Science Foundation) (10402039), и Национальным фондом поддержки естественных наук (Natural Science Foundation) (10272098).

Список литературы

- [1] *Ayras P., Rantala J.T., Honkanen S., Memdes S.B., Peyghambarian N.* // Opt. Commun. 1999. V. 162. P. 215–218.
- [2] *Xie Y., Lu Z., Li F., Zhao J., Weng Z.* // Opt. Express. 2002. V. 10. P. 1043–1047.
- [3] *Xie Y., Lu Z., Li F.* // Opt. Express. 2003. V. 11. P. 992–995.
- [4] *Xie Y., Lu Z., Li F.* // Opt. Express. 2003. V. 11. P. 975–979.
- [5] *Xie Y., Lu Z., Li F.* // Opt. Express. 2004. V. 12. P. 1810–1814.
- [6] *Najafi S.C., Touam Ti., Sara R., Andrews M.P., Farada M.A.* // J. Lightwave Technol. 1998. V. 16. P. 1640–1646.
- [7] *Coudry, Etienne P., Moreau Y., Porque J., Najafi S.I.* // Opt. Commun. 1997. V. 143. P. 199–202.
- [8] *Ayras P., Rantals J.T., Honkanen S., Memdes S.B., Peyghambarian N.* // Opt. Commun. 1999. V. 162. P. 215–218.
- [9] *Kintaka K., Nishii J., Tohge N.* // Appl. Opt. 2000. V. 39. P. 489–493.
- [10] *Rantala J.T., Penner R.S., Honkanen S., Vahakangas J., Fallahi M., Peyghambarian N.* // Thin Solid Films 1999. V. 345. P. 185–187.
- [11] *Kateri E. Paul, Mara Prentiss, Geogre M. Whitesides* // Advanced functional material. 2003. V. 13. P. 259–263.
- [12] *Xie Y., Xu X., Hong Y., Liu Y., Fu S., He S., Jin B.* // Opt. Express. 2004. V. 12. P. 3894–3899.