

无机薄膜光栅的制备及其衍射特性研究

王哲哲*, 赵高扬, 马介源, 彭海军, 李美莲

西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048

* E-mail: zhwang1982@yahoo.com.cn

收稿日期: 2007-10-23; 接受日期: 2007-11-7

国家自然科学基金项目(批准号: 90401009)和西安应用材料创新基金项目(批准号: XA-AM-200611)资助

摘要 有效地结合激光干涉法和化学刻蚀法, 提出一种制备高密度、高衍射效率无机光栅的新方法. 采用溶胶-凝胶法和化学修饰法合成具有紫外感光性的含锆溶胶, 并在(100)硅基板上制备含锆感光性凝胶薄膜. 利用该薄膜, 结合激光干涉技术和热处理工艺制备出周期为 1 μm 的无机 ZrO_2 薄膜光栅. 为了提高光栅的深宽比, 采用碘饱和的 KOH 各向异性刻蚀剂对无机光栅进行湿法化学刻蚀, 从而有效地提高了光栅的衍射效率. 对刻蚀后的光栅进行表面镀金处理, 提高光栅的表面光洁度和反射率使得光栅的衍射效率得到进一步的提高.

关键词

溶胶-凝胶
高密度光栅
激光干涉
化学刻蚀
衍射效率

高密度光栅对于提高光学元器件的分辨率、实现集成化等具有重要意义, 因此引起了人们的广泛关注. 制备高密度光栅的方法很多, 传统的方法包括机械刻划和化学刻蚀等, 这些方法一般精度较低且难以制备亚微米高密度光栅. 20 世纪 60 年代激光的出现使得光刻技术得到发展, 加工尺寸急剧下降, 一系列光学微细加工方法相继出现并迅速发展, 尤其是新型有机感光材料的发展, 结合激光干涉技术在亚微米级光栅的制备方面获得了很大进展^[1,2]. 但是有机光栅在耐蚀、抗辐射、抗老化等方面受到诸多限制, 在实际应用中仍存在一些难题需要解决. 与有机材料相比, 无机材料光栅在耐蚀、抗辐射、稳定性等方面则具有明显优势, 目前采用离子刻蚀或飞秒激光刻蚀等方法可以成功地制备无机材料光栅^[3,4], 但是这些方法本身技术难度大、成本高、工艺持续时间长、并且制备的光栅边缘规整度差. 为了降低成本, 一些学者研究并发展了一些基于溶胶-凝胶工艺的微细加工方法, 如纳米压印法(nano-imprint lithography)和软式刻印法(soft lithography)等^[5,6], 这些方法一般通过接触压印或者毛细现象等结合热处理工艺制备亚微米级无机光栅, 制备的光栅面积小, 而且在脱模过程中很容易造成图形的变形和失真.

本课题组研究和开发了感光溶胶凝胶法, 在溶胶的制备工艺过程中添加一些二酮类感光剂合成新型的有机-无机复合感光材料, 结合激光干涉技术可以制备传统方法难以获得的亚微

米级有机-无机复合光栅及相应的无机光栅^[7-10], 极大地提高了光栅的寿命和使用范围. 但是这种方法目前存在的问题在于制备的光栅沟槽深度很小, 导致了其深宽比较小, 因此制备出的光栅的衍射效率很低, 难以达到实用化要求. 为了获得高衍射效率的无机光栅, 本文将激光干涉法和化学刻蚀法相结合, 首先采用激光干涉法制备出高密度无机光栅, 进而利用光栅材料和基板之间存在的刻蚀速率差进行化学刻蚀以增加光栅的沟槽深度, 进一步对该光栅进行表面镀金处理, 以提高光栅的衍射效率. 该研究对于高密度无机光栅的实用化具有重要意义.

1 实验方法

本文以感光溶胶-凝胶法为前提制备感光性凝胶薄膜, 结合激光干涉和化学刻蚀两种方法制备高密度无机光栅, 其主要实验流程如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 实验主要包括以下几个过程: 1) 干涉曝光; 2) 溶洗成型; 3) 热处理; 4) 化学刻蚀.

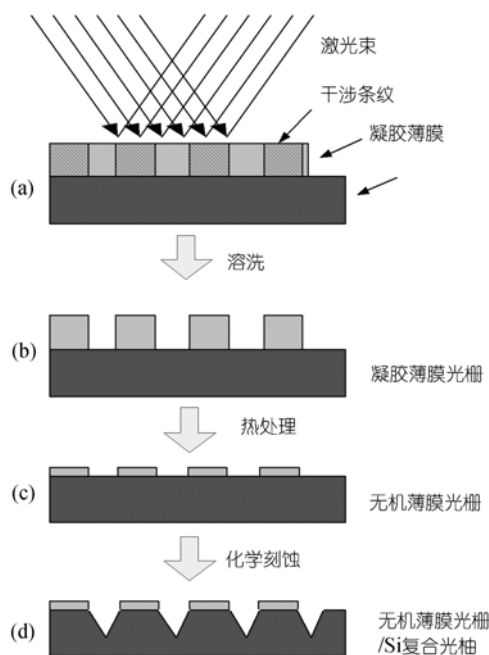


图 1 实验流程图

1.1 光栅样品的制备

实验采用溶胶-凝胶法制备感光性 ZrO_2/BzAc 凝胶薄膜. 具体实验过程如下.

首先, 将四丁醇锆 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Zirconium Tetra-n-Butoxide: $\text{Zr}(\text{O-nBu})_4$), 苯酰丙酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (Benzoylacetone: BzAc)以及无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Et-OH)按照摩尔比 1:1:40 配制具有良好紫外感光性的溶胶, 具体过程见文献^[9,10].

由于(100)硅的刻蚀速率较大^[11], 因此实验以它作为基板. 一般单晶硅表面都覆盖有数纳

米厚的自然氧化层, 为了避免这些氧化层对刻蚀效果的影响, 需将基片在一定浓度的HF溶液中进行预处理, 去除表面的氧化层, 然后采用简单的浸渍提拉法制备感光性凝胶薄膜。

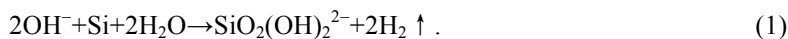
将上述感光性薄膜进行激光干涉曝光, 具体过程如下: 采用波长为 325 nm 的He-Cd激光器(Kinnon Electric: IK 3501R-G)作为光源, 按照设定好的光路^[9,10]使得两束满足干涉条件的平行光以相同的角度($\theta=9.352^\circ$)照射到感光凝胶薄膜样品表面, 产生干涉条纹。干涉曝光后将样品在有机溶剂中溶洗, 得到ZrO₂凝胶薄膜光栅。将凝胶薄膜光栅经过一定温度的热处理, 最终得到ZrO₂无机薄膜光栅。

1.2 化学刻蚀

ZrO₂无机薄膜具有一定的耐碱性, 因此实验选择硅的各向异性刻蚀剂——碱性溶液来进行化学刻蚀。和其他刻蚀剂如四甲基氢氧化铵溶液(TMAH)等相比较, 氢氧化钾(KOH)溶液具有较高的刻蚀速率^[12~15], 良好的反应稳定性等优点, 因此结合前期实验, 最终以KOH溶液作为化学刻蚀剂, 并且添加一定的强氧化剂碘和碘化钾, 目的是提高刻蚀后的表面质量^[16]。

具体配制如下: 以KOH为原料, 以去离子水为溶剂, 配制35%的KOH溶液, 然后添加摩尔比为1:2的I₂和KI, 并且使得I₂在35%KOH溶液中的溶解度为0.0002 mol/ml。

将配制好的KOH刻蚀剂搅拌至澄清, 在超声波中加热到70℃。将热处理后的无机ZrO₂光栅浸入刻蚀剂中, 超声波振荡刻蚀2 min。反应方程式为



反应的驱动力是Si-O键的结合能大于Si-Si键结合能^[11]。

由上式可知, 反应过程中会产生大量氢气, 这些氢气在反应表面形成气泡, 而这些气泡反过来会形成局部微掩膜, 导致腐蚀表面的微观不平。如果在硅表面形成的微观凸起密度足够高的话, 腐蚀速率就会大幅度下降, 因此通过添加强氧化剂I₂和KI消耗产生的氢气, 以有效改善刻蚀后的表面质量。

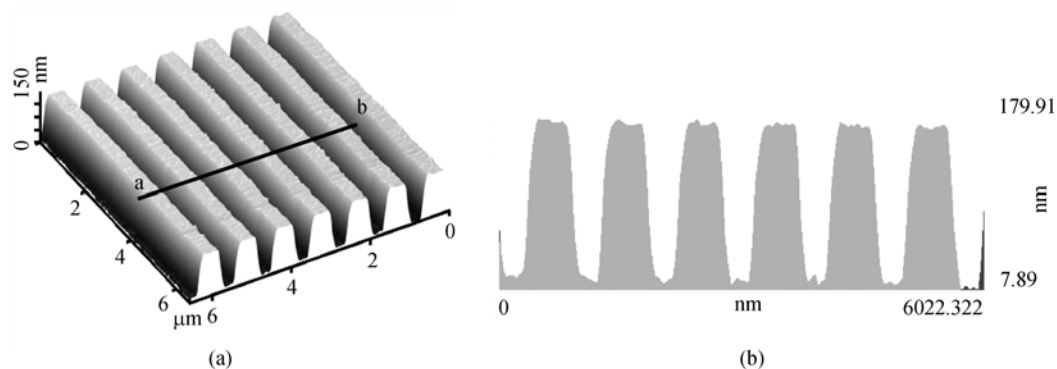
实验最后利用原子力扫描探针显微镜(Seiko Instruments Inc: SPI3800N/SPA-400)观察光栅刻蚀前后的表面形貌, 利用光功率计(LPE-1A 激光功率/能量计)测量刻蚀前后光栅的衍射效率, 并进行比较。最后, 本文还对光栅进行了表面镀金处理以提高光栅的衍射效率。

2 结果及分析

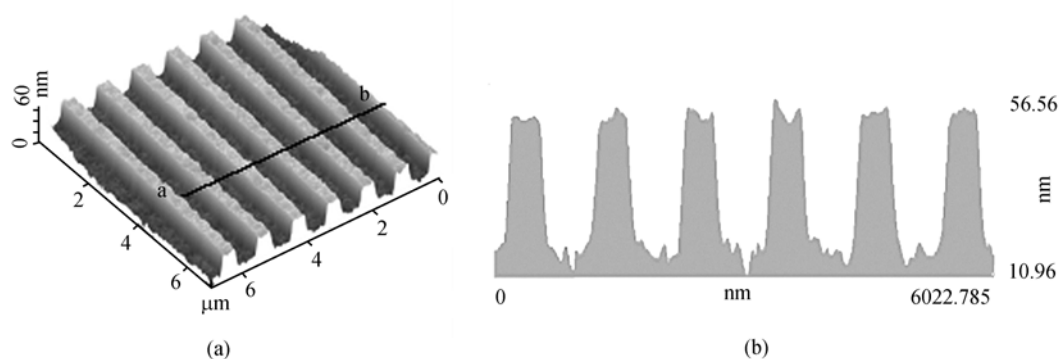
2.1 形貌分析

采用原子力探针扫描显微镜(AFM)观察了激光干涉法制备的ZrO₂凝胶薄膜光栅的表面形貌, 如图2所示。光栅的周期为1 μm, 形状为矩形且分布均匀, 规则整齐, 图2(b)是沿着图2(a)中所示直线的断面轮廓扫描照片, 由图2可以看出光栅的厚度约为170 nm。

将上述光栅经100℃预处理20 min, 200℃预处理20 min, 400℃热处理30 min, 再次观察其表面形貌, 见图3所示。同样, 图3(b)是沿着图3(a)中所示线段ab的断面扫描照片, 由图3(b)可以看出, 热处理后凝胶薄膜中有机物大量挥发, 导致薄膜厚度大幅度下降, 最终形成的ZrO₂无机薄膜光栅的厚度约为42 nm, 但是由于硅基板的束缚作用, 光栅在横向上无明显变化, 深宽比约为0.04。

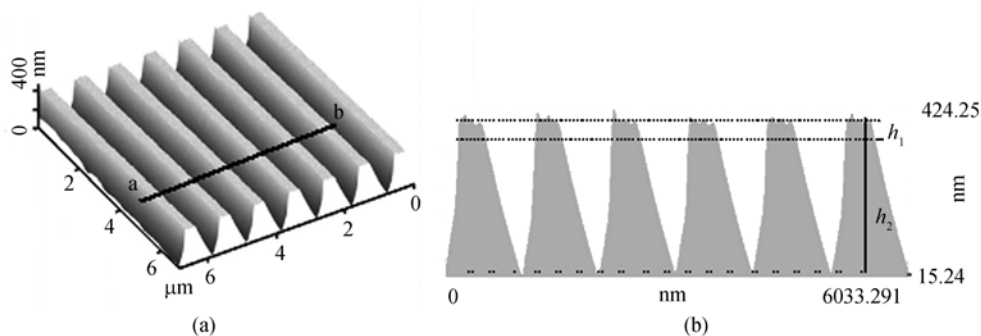
图 2 ZrO_2 凝胶薄膜光栅的 AFM 照片

(a) AFM 3D 照片; (b) 断面轮廓扫描

图 3 热处理后无机 ZrO_2 薄膜光栅的 AFM 照片

(a) AFM 3D 照片; (b) 沿 ab 线段的断面轮廓扫描

将在 KOH 溶液中刻蚀 2 min 的光栅在原子力显微镜下进行观察, 结果如图 4 所示. 其中图 4(a)为 AFM 三维扫描照片, 而图 4(b)为沿图 4(a)中所画线段 ab 的断面轮廓扫描照片. 由图 4 可以看出光栅的周期不变, 仍为 $1\ \mu\text{m}$, 厚度由刻蚀前的 $42\ \text{nm}$ 显著增加到 $400\ \text{nm}$, 深宽比达

图 4 刻蚀后 ZrO_2 光栅的 AFM 照片

(a) AFM 三维显微照片; (b) 沿 ab 线段的断面轮廓扫描

0.4. 其中, 图 4(b)中所示 h_1 段为 ZrO_2 薄膜, 而 h_2 段则是硅基板被刻蚀后形成的凹槽, 凹槽侧壁表示了硅的刻蚀轮廓形貌. 实验发现, KOH对 ZrO_2 薄膜, 几乎没有影响, 而对于硅基板则有较大的腐蚀性, 因此最终形成一个表面被 ZrO_2 薄膜覆盖的硅槽光栅.

2.2 衍射效率的测定

实验以波长为 635 nm 波长的 He-Ne 激光作为入射光源, 分别测量刻蚀前后光栅的衍射效率, 并进行比较. 当激光垂直入射到光栅时, 由于衍射, 产生两束空间对称的一级衍射光. 利用激光功率计测量衍射光的功率, 计算衍射效率, 计算公式如下.

$$\text{一级衍射效率} = \frac{\text{一级衍射光功率}}{\text{入射光功率}} \times 100\% . \quad (2)$$

根据上式计算了光栅刻蚀前后的一级衍射效率. 刻蚀前, 光栅的深宽比为 0.04 时, 其一级效率约为 0.80%; 刻蚀后, 光栅厚度的增加使得光栅的深宽比增大到 0.4, 而衍射效率也随之增大, 实验测得的一级衍射效率为 7.50%. 由此可见, 通过化学刻蚀可以有效的提高光栅的深宽比, 从而增大光栅的衍射效率.

为进一步提高光栅的衍射效率, 对刻蚀后的光栅进行了表面镀金处理, 并测试其一级衍射效率, 如图 5 所示.

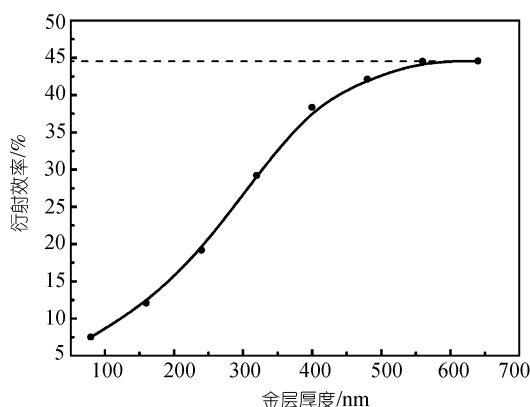


图 5 衍射效率随金膜厚度的变化曲线

由图 5 可以看出, 表面镀金处理可以有效的提高光栅的衍射效率. 随着镀金时间的增加, 表面金层逐渐增厚, 衍射效率首先呈线性增加, 随后达到饱和. 根据电子理论观点, 金属中存在密度很大的自由电子(约 10^{22} cm^{-3}). 当光照射到金属表面时, 自由电子将在光电磁场的作用下强迫振动, 产生次波, 这些次波构成了很强的反射波和较弱的透射波. 一般而言, 自由电子密度越大, 反射本领就越大. 金具有较高的反射率(0.82, $\lambda=0.5893 \text{ }\mu\text{m}$), 因此表面镀金后, 衍射效率可以得到明显的提高. 此外, 表面镀金可以有效地改善光栅表面的光洁度, 也可以提高光栅的衍射效率. 实验最终获得的最大一级衍射效率为 44.55%.

3 结论

本研究采用溶胶-凝胶法制备了含锆感光性凝胶薄膜, 直接利用该薄膜, 结合激光干涉技术和热处理工艺在(100)Si基板上制备周期为 $1\ \mu\text{m}$ 的 ZrO_2 无机薄膜光栅. 采用Si的各向异性刻蚀剂KOH溶液对无机光栅进行湿法化学刻蚀, 实验结果表明, 该过程不会改变光栅周期, 但可以有效的提高光栅的厚度, 增大光栅的深宽比, 从而有效提高光栅的衍射效率. 同时实验还通过对光栅进行表面镀金处理, 有效地提高了光栅的衍射效率, 实验中获得无机光栅的最大一级衍射效率可达44.55%. 本文结合了激光干涉法和化学刻蚀法的优点, 工艺简单, 成本较低, 为制备高密度、高衍射效率的无机材料光栅提供了一种新思路和新方法.

参考文献

- 1 Si J H, Qiu J R, Hirao K. Photofabrication of periodic microstructures in azodye-doped polymers by interference of laser beams. *Appl Phys B-Lasers O*, 2002, 75(8): 847—851 [\[DOI\]](#)
- 2 Karkkainen A H O, Rantala J T, Tamkin J M, et al. Photolithographic processing of hybrid glasses for microoptics. *J Lightwave Technol*, 2003, 21(3): 614—623 [\[DOI\]](#)
- 3 Ihlemann J, Muller S, Puschmann S, et al. Fabrication of submicron gratings in fused silica by F2-laser ablation. *Appl Phys A-Mater*, 2003, 76(5): 751—753 [\[DOI\]](#)
- 4 Beinhorn F, Ihlemann J, Simon P, et al. Sub-micron grating formation in Ta_2O_5 -waveguides by femtosecond UV-laser ablation. *Appl Surf Sci*, 1999, 138-139: 107—110 [\[DOI\]](#)
- 5 Lebib A, Chen Y, Cambril E, et al. Room-temperature and low-pressure nanoimprint lithography. *Microelectron Eng*, 2002, 61-62: 371—377 [\[DOI\]](#)
- 6 Martin C R, Aksay I A. Submicrometer-scale patterning of ceramic thin films. *J Electroceram*, 2004, 12: 53—68 [\[DOI\]](#)
- 7 Zhao G Y, Tohge N, Nishii J. Fabrication and characterization of diffraction gratings using photosensitive Al_2O_3 gel films, *Jpn J Physiol*, 1998, 37: 1842—1846 [\[DOI\]](#)
- 8 Zhao G Y, Li Y, Zhang W H. Fabrication of gratings using photosensitive gel films by sol-gel process. *OSA Trend Opt Photon A*, 2005, 99: 281—287
- 9 赵高扬, 张卫华, 王哲哲, 等. 感光薄膜与二维布拉格光栅制备. *自然科学进展*, 2007, 17(2): 276—280
- 10 Zhao G Y, Wang Z Z, Zhang W H. Fabrication of gratings using photosensitive gel films by he-cd laser. *Opt Eng*, 2007, 46(2): 023401-1—042301-4
- 11 王涓, 孙岳明, 黄庆安, 等. 单晶硅各向异性湿法腐蚀机理的研究进展. *化工时刊*, 2004, 18(6): 1—4
- 12 Zubel I, Barycka I. Silicon anisotropic etching in alkaline solutions I: The geometric description of figures developed under etching Si (100) in various solutions. *Sensor Actuat A-Phys*, 1998, 70(3): 250—259 [\[DOI\]](#)
- 13 Zubel I. Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: On the possibility of spatial structure forming in the course of Si (100) anisotropic etching in KOH and KOH+IPA solutions. *Sensor Actuat A-Phys*, 2000, 84(2): 116—125 [\[DOI\]](#)
- 14 Shikida M, Sato K, Tokoro K, et al. Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH Solutions. *Sensor Actuat A-Phys*, 2000, 80(2): 179—188 [\[DOI\]](#)
- 15 Zubel I, Kramkowska M. The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of Si (100) surface etched in KOH and TMAH solutions. *Sensor Actuat A-Phys*, 2001, 93(2): 138—147 [\[DOI\]](#)
- 16 景玉鹏, 前中一介, 藤田孝之, 等. 碘过饱和 KOH 溶液对硅(110)晶面腐蚀的改善. *微纳电子技术, MEMS 器件与技术*, 2003, 6: 33—38