

# 采用 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜制备衍射光栅\*

谢永军, 赵福华, 魏伟, 赵小侠, 赵卫

(中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

**摘 要:**采用溶胶-凝胶方法制备了具有光敏性的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶薄膜, 并利用其光敏性制备了衍射光栅. 采用 XPS 分析了薄膜的成份, 证实了 Hf 元素的存在. 并用椭偏仪测试了薄膜的折射率, 结果证实了  $\text{HfO}_2$  的加入确实提高了体系的折射率. 利用其光敏性, 采用 X 射线作曝光光源通过掩模进行曝光, 利用曝光部分与未曝光部分的溶解度差, 在薄膜上制备了高为  $0.8 \mu\text{m}$ 、周期为  $1 \mu\text{m}$  的衍射光栅.

**关键词:**信息光学;  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶; 光栅; 光敏

**中图分类号:** O436.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2008)01-0133-3

## 0 引言

近年来, 采用溶胶-凝胶方法制备高质量微光学元件技术得到了快速发展<sup>[1-4]</sup>. 具有两种无机组分 ( $\text{SiO}_2$  组分与一种金属氧化物组分) 网络结构的溶胶-凝胶混合材料在制备微光学元件方面有许多突出的优点. 例如: 它们具有稳定的物理性能、化学性能(耐高温、耐低温、耐氧化、耐老化、防潮、耐腐蚀)和良好的光学性能(金属氧化物加入到  $\text{SiO}_2$  单组分体系中提高了体系的折射率、在较宽的波长范围内还具有较高的透射能力); 而且用这种材料制作微光学元件的方法简单且成本低廉. 更重要的是在合成这类材料方面具有一定的灵活性, 人们可以根据要求改变这类材料的光学性能和化学性能, 例如: 通过改变混合材料中两种无机组分 ( $\text{SiO}_2$  组分与一种金属氧化物组分) 的比例, 可改变体系的折射率, 也就是说体系的折射率是可调的, 与两种无机组分的比例有一定的关系<sup>[5]</sup>, 并随着金属氧化物组分比例的增加, 体系的折射率增大. 另外, 合成材料的过程需要的温度较低<sup>[5]</sup>, 很容易达到要求. 因此, 溶胶-凝胶混合材料在制备微光学元件方面得到了广泛地关注.

近几年, 有关各种具有光敏性溶胶-凝胶混合材料的报道有很多. 文献[1]报道了通过掩模在具有光敏性的  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  材料中制备衍射光栅; 文献[6-7]分别采用全息光刻技术和接触印刷法利用光敏性在  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  薄膜中制备了衍射光栅.

Hf 与 Ti、Zr 为同一族元素, 化学性质非常相

似, 但 Hf 的氧化物却有许多独特的优点. 纯  $\text{HfO}_2$  薄膜材料不仅有较高的折射率, 而且在较宽的波长范围内透射性也较好<sup>[8-9]</sup>, 还具有很好的热稳定性、机械性能, 更重要的是它具有较高的损伤阈值, 在高性能器件和高能激光方面有重要的应用<sup>[8-9]</sup>.  $\text{HfO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  掺杂在一起时, 整个体系的稳定性和折射率将被提高<sup>[8-9]</sup>, 体系的损伤阈值也比  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  体系的损伤阈值高得多<sup>[10]</sup>. 因此, 本文选择  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  混合体系, 制备了具有光敏性  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶玻璃, 并使用这种材料成功制备了微透镜光学元件<sup>[11]</sup>. 本文详细介绍了这种材料的制备过程, 采用 XPS 分析了薄膜的成分, 并用椭偏仪测试了薄膜的折射率. 最后, 利用其光敏性, 采用 X 射线作曝光光源进行曝光, 利用曝光部分与未曝光部分的溶解度差, 将未曝光部分溶解掉, 在薄膜上制备了高为  $0.8 \mu\text{m}$ 、周期为  $1 \mu\text{m}$  的衍射光栅. 在这种理想的光学材料中, 利用其光敏性制备衍射光栅, 省去了传统方法中繁琐的刻蚀步骤, 不再使用昂贵的刻蚀机. 所以, 使用这种方法制备微光学元件其方法简单, 设备容易操作, 而且成本低廉.

## 1 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶-凝胶的制备和表征

### 1.1 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶-凝胶的制备

以异丁氧基铅为  $\text{HfO}_2$  的前驱体, 以甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷为  $\text{SiO}_2$  的前驱体, 制备了含有  $\text{HfO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  两种无机组分的混合溶胶. 制备的过程可分为三步: 1) 以异丁氧基铅为前驱体, 少量正丁醇为溶剂, 甲基丙烯酸为络合剂, 加入的比例为异丁氧基铅: 甲基丙烯酸 = 1 : 1, 混合搅拌 3 h, 使反应完全; 2) 将 1 摩尔甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷溶解在一定量的正丁醇中, 再加入一定浓度的盐酸溶液作催化剂, 混合搅拌 1 h, 使甲基丙烯酸氧丙

\* 国家自然科学基金(10402039、10272098)和中科院创新基金(0651201ZZ0)资助

Tel: 029-88887617 Email: yjxie@opt.ac.cn

收稿日期: 2006-09-01

基三甲氧基硅烷完全水解;3)将上述两种溶液混合,搅拌 24 h,溶液变成溶胶.

将溶胶经  $0.2\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤,采用旋涂法将溶胶旋涂于清洗过的硅基片上,形成膜的厚度取决于旋涂的转数和溶胶的浓度.再将载有膜的硅基片放在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的热板上前烘 15 min,除去膜层中的溶剂.然后通过掩模采用中国科技大学国家同步辐射实验室光刻实验站的 X 射线(能量为  $2\ \text{eV}$ ,特征波长为  $0.5\sim 2\ \text{nm}$ )作曝光光源进行曝光(时间为 5 min).将曝光后的薄膜放在丙酮中显影.利用未被曝光的部分在丙酮中溶解度大,而被曝光的部分溶解度小,将未被曝光的部分全部溶解掉,留下被曝光的部分,于是在膜层中形成了所需要的图形.最后将带有图形的膜层放在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  的热板上后烘 1 h,使图形更加坚固.

### 1.2 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶薄膜的表征

采用 ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪观察了凝胶薄膜.由图 1 可以看出,凝胶薄膜中含有 C、Si、O、Hf 四种元素,其百分含量分别为 C(59.91%)、Si(10.49%)、O(27.63%)、Hf(1.96%).由元素的百分含量得知,Si/Hf 元素摩尔比为 5:1.

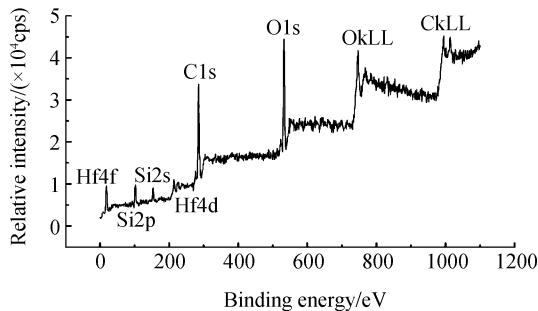


图 1 薄膜的 X 射线光电子能谱图

Fig.1 XPS survey spectra of the film

采用 SpecEI-2000 分光椭圆仪测量了后烘过的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  薄膜的折射率.不同波长处的折射率分布见图 2,在波长为  $390\ \text{nm}$  时,凝胶薄膜折射率为最大值 1.687,在波长为  $441.9\ \text{nm}$ 、 $632.8\ \text{nm}$  时,凝胶薄膜折射率分别为 1.663 与 1.587.

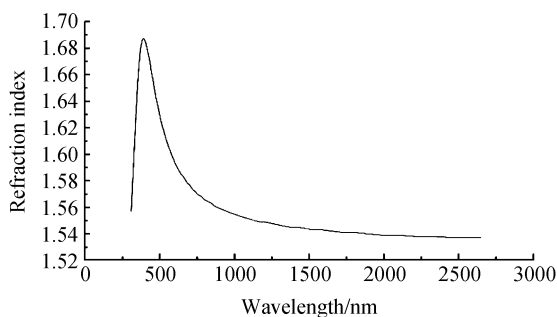


图 2 薄膜在不同波长处的折射率分布图

Fig.2 Refractive indexes distribution at different wavelengths

## 2 光栅的制作

将溶胶经  $0.2\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤后,采用旋涂法以  $3000\ \text{r/min}$  的旋转速度将溶胶旋涂在硅基片上,旋涂时间大约为 30 s.然后将样品放在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的热板上前烘 15 min,去掉膜层中的溶剂.以上面刻有光栅图案的  $5\ \mu\text{m}$  厚聚酰亚胺薄片作掩模(上面的光栅图案由两条平面波干涉产生,采用离子束刻蚀技术转移至金属(金)中),以中国科技大学国家同步辐射实验室光刻实验站的 X 射线(能量为  $2\ \text{eV}$ ,特征波长为  $0.5\sim 2\ \text{nm}$ )作为曝光光源,曝光量为  $50\ \text{mJ/cm}^2$ ,曝光时间为 5 min,如图 3.

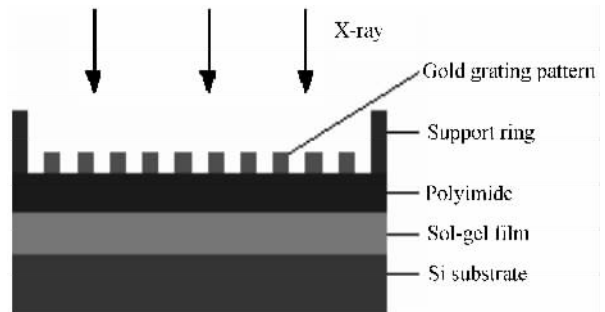


图 3 以 X 射线为光源对薄膜进行曝光

Fig.3 Exposure of the film under X-ray

使用 P-16 型台阶仪测得  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  薄膜的厚度为  $1\ \mu\text{m}$ .将曝光后的薄膜在丙酮溶液中显影 20 s,溶解掉未曝光部分,在薄膜中形成了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ ,周期为  $1\ \mu\text{m}$  的光栅图案,如图 4.

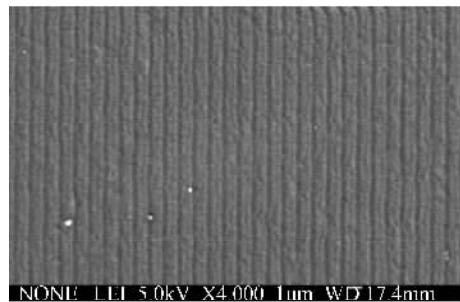


图 4 衍射光栅的透射电镜图

Fig.4 TEM image of the grating

## 3 结论

本文采用溶胶-凝胶方法制备了一种新颖的具有光敏性能的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶,并利用其光敏性,通过掩模采用 X 射线作曝光光源进行曝光,利用曝光部分与未曝光部分在丙酮中的溶解度差,将未曝光部分溶解掉,在薄膜上制备了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、周期为  $1\ \mu\text{m}$  的衍射光栅.采用 XPS 分析了薄膜的成分,并测试了薄膜的折射率.表明这种材料在制作微光学元件方面非常有潜力,例如:可以用它制作用途广泛的微光学元件,如微透镜及阵列<sup>[11]</sup>、波导及光栅等.

致谢 感谢中国科技大学国家同步辐射实验室光刻实验站的大力支持。

#### 参考文献

- [1] ROGERS J D, KARKKAINEN A O, TKACZYK T. Realization of refractive micro-optics through grayscale lithographic patterning of photosensitive hybrid glass[J]. *Opt Exp*, 2004, **12**(4):1294-1303.
- [2] PANG Fu-fei, HAN Xiu-you, CAI Hai-wen, *et al.* A low loss planar waveguide by using organic-inorganic sol-gel[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(4):509-512.  
庞拂飞, 韩秀友, 蔡海文, 等. 低损耗有机无机混合溶胶凝胶波导的实验研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(4): 509-512.
- [3] JIANG Yong-rui, HU Xiong-wei, YANG Qin-qing, *et al.* Fabrication and characterization of sol-gel silica waveguides [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(9):1140-1143.  
蒋永睿, 胡雄伟, 杨沁清, 等. 溶胶-凝胶法制备光波导薄膜及性质的研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(9):1140-1143.
- [4] GE Huang, AN Gui-ren, ZHOU Kai-ming, *et al.* Fabrication of planar silica waveguide by direct UV writing [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(21):399-403.  
葛璜, 安贵仁, 周凯明, 等. 紫外写入  $\text{SiO}_2$  平面光波导制作新方法研究(Ⅲ): 光波导制作[J]. 光子学报, 2000, **29**(21): 399-403.
- [5] JIANG H J, YUAN X C, LAM Y L, *et al.* Single-step fabrication of surface relief diffractive optical elements on hybrid sol-gel glass[J]. *Opt Eng*, 2001, **40**(9):2017-2021.
- [6] SARAVANAMUTTU K, BLANFORD C F, SHARP D N. Sol-gel organic-inorganic composites for 3-D holographic lithography of photonic crystals with submicron periodicity [J]. *Chem Mater*, 2003, **15**(12):2301-2304.
- [7] AYRAS P, RANTALA J T, HONKANEN S, *et al.* Multilevel structures in sol-gel thin films with a single UV-exposure using a gray-scale mask[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **352**(1):9-12.
- [8] TORCHIO P, GATTO A, ALVISI M, *et al.* High-reflectivity  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  ultraviolet mirrors[J]. *Appl Opt*, 2002, **41**(16):3256-3261.
- [9] NEUMAYER D A, CARTIER E. Materials characterization of  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxides deposited by chemical solution deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(4):1801-1808.
- [10] HAROLD E B, LLOYD L C, ARTHUR H G, *et al.* Laser-induced damage in optical materials[C]. *SPIE*, 1992, **1624**:282-293.
- [11] ZHAO Fu-hua, XIE Yong-jun, HE Shi-ping, *et al.* Single step fabrication of microlens arrays with hybrid  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  sol-gel glass on conventional lens surface[J]. *Opt Exp*, 2005, **13**(15):5846-5852.

## Fabrication of Diffractive Grating Using $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Film

XIE Yong-jun, ZHAO Fu-hua, WEI Wei, ZHAO Xiao-xia, ZHAO Wei

(State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Received date: 2006-09-01

**Abstract:** A novel photosensitive  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  gel film is prepared by sol-gel technique, and a grating is obtained in the  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  sol-gel film. The Hafnium element is detected in the film by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The refractive indexes of the film at different wavelengths are also measured, which shows that they are raised. Because of solubility difference between the exposed part and unexposed part, after the film is exposed through the mask by X-ray irradiation, a grating with highness of  $0.8\ \mu\text{m}$  and period of  $1\ \mu\text{m}$  is obtained in the  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  sol-gel film, which also shows the film has good photosensitivity.

**Key words:** Information optics;  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  sol-gel; Grating; Photosensitive



**XIE Yong-jun** was born in 1974. He received his M. S. degree in 2001 from Jilin University and the Ph. D. degree in 2003 from Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS. Now he is working in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS.