

ФОРМИРОВАНИЕ ГЛУБОКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. В. П. Каасик^{1, 2}, Е. С. Бабич^{1, 2}, В. В. Журихина^{1, 2, *},
А. А. Липовский^{1, 2}, Д. К. Таганцев^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский академический университет РАН им. Ж.И. Алферова,
ул. Хлопина, 8/3, Санкт-Петербург, 194021 Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: zhurihina_vv@spbstu.ru

Поступила в редакцию 28.04.22 г.

После доработки 24.05.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлен подход к получению глубокого, до нескольких десятков микрон, поверхностного рельефа в фоточувствительных силикатных стеклах. Подход основан на локальном изменении стойкости стекол к химическому травлению за счет их кристаллизации. Под действием лазерного луча в фоточувствительных стеклах формируется область, в которой после термообработки образуются зародыши кристаллической фазы и происходит локальная кристаллизация. При последующем травлении кристаллические области травятся быстрее, что и обеспечивает поверхностный рельеф. При этом рисунок рельефа задается лазерным лучом, что позволяет избежать “мокрой” литографии. Экспериментально продемонстрировано формирование канавок глубиной до 50 микрон в фоточувствительных силикатных стеклах.

Ключевые слова: стекла, микрорельеф, локальная кристаллизация, травление

DOI: 10.31857/S0132665122600170

ВВЕДЕНИЕ

Развитие дифракционной оптики, лабораторий на чипе, микроканальных и многослойных диэлектрических структур обуславливает необходимость прецизионного формирования заданного рельефа на поверхности материала. Это может быть обеспечено либо нанесением на поверхность материала маски, обладающей более высокой стойкостью к химическому или ионному травлению, либо локальным травлением материала, например, фокусированным ионным лучом. Альтернативный подход состоит в локальной модификации материала, приводящей к возникновению на его поверхности рельефа за счет изменения объема или изменяющей его стойкость к тому или иному типу травления. Этот подход успешно был применен к стеклам, для которых локальное изменение объема [1], локальное изменение стойкости к химическому [2] и реактивному ионному травлению [3] были реализованы при их модификации постоянным электрическим полем. Характерные перепады высоты рельефа за счет локального изменения объема под воздействием постоянного электрического поля, как правило, не превышают 200–300 нм [4–6], а отличие скоростей травления модифицированных и немодифицированных электрическим полем областей позволяет изготавливать структуры с высотой рельефа порядка одного микрометра [3]. Однако такие значения высоты

для ряда применений оказываются недостаточными [7, 8]. Ограничение высоты при формировании рельефа под воздействием электрического поля с последующим травлением связано с относительно небольшой толщиной модифицируемого постоянным электрическим полем слоя под поверхностью стекла. Большие высоты рельефа могут быть обеспечены лишь горячей штамповкой материала. В связи с этим представляет интерес модификация физико-химических свойств стекол лазерным излучением. В этом случае толщина прорабатываемой области может быть существенно больше (зависит от рабочей длины волны лазера). Результатом воздействия лазерного излучения может быть изменение структуры материала либо непосредственно приводящее к изменению его химической стойкости [9], либо приводящее к изменению других, помимо химической стойкости, свойств стекла после дополнительной термообработки [10]. Существенный интерес представляет пространственно-модулированная кристаллизация стекла, поскольку отличия в составе/свойствах стекла и образующихся кристаллитов способны обеспечить высокий контраст скоростей химического травления. Пространственная модуляция кристаллизационной способности может быть обеспечена в фоточувствительных стеклах, то есть в стеклах, которые кристаллизуются при тепловых обработках только после предварительного лазерного облучения (необлученные области после термообработок не кристаллизуются). В настоящем кратком сообщении представлены результаты работы, демонстрирующей возможность получения глубоких поверхностных рельефов заданной конфигурации на поверхности фоточувствительного стекла без использования “мокрой” литографии. Заданный рельеф формируется в цикле: лазерное “рисование” – двухступенчатая термообработка – химическое травление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовалось синтезированное стекло, которому было присвоено обозначение ФК, состав стекла ФК, вес. %: 75.55SiO_2 , $10.44\text{Li}_2\text{O}$, $5.33\text{Al}_2\text{O}_3$, $5.74\text{K}_2\text{O}$, $1.17\text{Na}_2\text{O}$, $0.24\text{Ag}_2\text{O}$, 0.085CeO_2 , $0.33\text{Sb}_2\text{O}_3$. Состав этого стекла близок к составам стекол для получения фотоситаллов. В основе разработки стекол такого типа лежат исследования С.Д. Стуке (S.D. Stucky) по фотоситаллизации оксидных стекол [11]. Эти стекла являются светочувствительными из-за присутствия в них ионов серебра и церия. Под действием УФ-облучения происходит восстановление ионов серебра с образованием атомов серебра, последующая термическая обработка стекла приводит к кластеризации атомов серебра (образованию наночастиц металлического серебра), а затем, при вторичной термообработке, к кристаллизации самого стекла, причем наночастицы серебра выполняют роль зародышей этой кристаллизации. Ионы церия в процессе образования металлического серебра выполняют роль доноров электронов.

Тип кристаллов, образующихся в стекле, зависит от состава и структуры стекла в соответствии с общими законами кристаллизации [12]. В облученном стекле ФК после первичной и вторичной термообработок происходит рост микрокристаллов метасиликата лития – Li_2SiO_3 . Результаты детальных экспериментальных исследований кристаллизации синтезированного стекла после воздействия лазерного излучения, включая режимы облучения и термообработок, данные оптической и рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии представлены нами в работе [13].

В настоящей работе для облучения стекол использовался лазер модели YFOA-5000 фирмы ООО “Авеста-Проект”, генерирующий излучение на длине волны 1030 нм, со следующими параметрами: длительность импульсов 200 фс, частота следования 60 МГц, максимальная энергия импульса 80 нДж. Лазерное излучение подавалось на генератор гармоник модели “ATGsG-O-1030” фирмы ООО “Авеста-Проект”, который преобразовывал исходное излучение в третью гармонику (длина волны 343 нм) с эф-

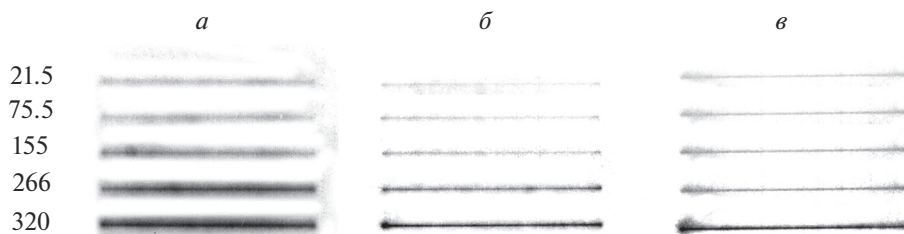


Рис. 1. Фотографии линий, полученных после лазерного облучения и первичной термообработки в течение часа при 500°C: скорость перемещения в процессе облучения 0.2 (*а*) и 1.6 мм/сек (*б*), после вторичной термообработки в течение 45 мин при 600°C, скорость перемещения 1.6 мм/сек (*в*). Цифры слева от линий указывают среднюю мощность лазера в мВт.

фективностью ~5%. Далее излучение поступало на микрообъектив “Thorlabs” LMU-15X-351 с параметрами: кратность 15×, числовая апертура 0.32, который был оптимизирован изготовителем для работы в спектральной области 340–370 нм. Образцы стекла ФК представляли собой пластины толщиной 1 мм, которые шлифовались и полировались по стандартной методике. Стеклопластинка располагалась в фокальной плоскости микрообъектива и размещалась на трехкоординатной моторизованной платформе “Thorlabs” МТЗ/М-Z8. Это обеспечивало как прецизионную фокусировку излучения на поверхность стекла, так и его перемещение по двум координатам в фокальной плоскости. При выполнении экспериментов варьировались скорость перемещения стеклянной пластинки вдоль одной координаты (линии) и средняя мощность лазерного излучения (параметры облучения линии). Скорость перемещения задавалась управляющей программой платформы, а средняя мощность излучения третьей гармоники определялась на основании показаний датчика XLP12-3S-H2-D0, отображаемых на мониторе ИМАЕСТРО. В проведенных экспериментах скорости перемещения образца составляли 0.2, 0.4, 0.8 и 1.6 мм/сек. Для каждой скорости проводилось облучение при средней мощности лазера 21.5, 75.5, 155, 266 и 320 мВт. Затем облученные образцы стекла были подвергнуты двухступенчатой термообработке: первичной термообработке при 500°C в течение одного часа и вторичной термообработке при 600°C в течение 45 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1*а, б* представлены линии после облучения и первичной термообработки. Видно, что интенсивность окраски, определяемая резонансом поверхностных плазмонов в наночастицах серебра, образующихся в облученной области после первой стадии термообработки, падает с увеличением скорости перемещения стеклянной пластинки и увеличивается с увеличением мощности лазерного излучения, т.е. определяется экспозицией образца. Результатом вторичной термообработки было некоторое увеличение контраста окрашенных областей, т.е. незначительное увеличение количества или размера наночастиц серебра, определяющих окрашивание облученных областей. Для иллюстрации на рис. 1*в* представлены микрофотографии серии линий для скорости перемещения 1.6 мм/с, полученные после вторичной термообработки. Видно, что яркость всех линий увеличилась по сравнению с рис. 1*б*. Образцы из других серий вели себя аналогичным образом.

Далее было проведено химическое травление подготовленных образцов в течение 15 мин в 4% водном растворе HF, в процессе травления раствор перемешивался со скоростью 120 об./мин. После травления были измерены глубины образовавшихся ка-

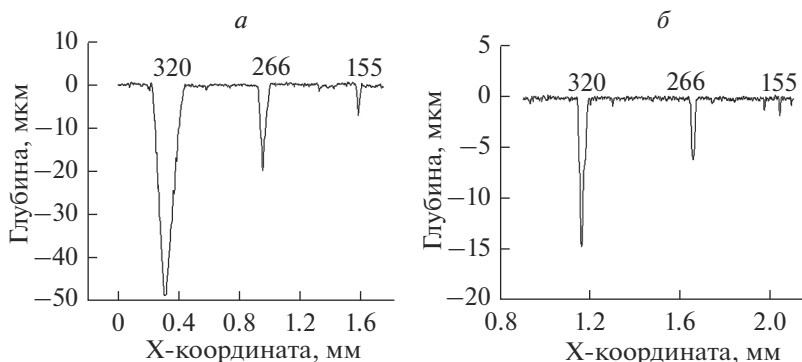


Рис. 2. Измеренные профили поверхности после травления образцов: скорость перемещения в процессе лазерного облучения 0.2 мм/с (а) и 1.6 мм/с (б). Средняя мощность лазера в мВт указана на рисунке.

навок. Глубины канавок, как и профили поверхностного рельефа образцов линий, измерялись профилометром ТИМЕ3220. Результаты измерений рельефа протравленных областей для нескольких образцов иллюстрируются рис. 2.

Для скорости перемещения 0.2 мм/с при увеличении средней мощности лазера с 155 до 320 мВт глубина канавок увеличивается с 8 до 49 мкм, а ширина с 0.03 до 0.3 мм; для скорости 1.6 мм/с глубина и ширина канавок при том же увеличении мощности изменяются с 2 до 15 мкм и с 0.01 до 0.03 мм соответственно. Видно, что глубина канавок, которые имеют преимущественно V-образный профиль, увеличивается с ростом экспозиции.

Таким образом, выбранный набор режимов дает возможность профилирования поверхности стекла ФК с глубиной рельефа вплоть до ~50 мкм. Глубина травления определяется степенью фотоситаллизации стекла, а заданный рисунок рельефа может быть реализован простым его “рисованием” на поверхности стекла лазерным лучом, при этом отпадает необходимость применения традиционной “мокрой” литографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты по профилированию поверхности стекла. Показано, что индуцированная локальной модификацией стекла кристаллизация позволяет формировать рельеф глубиной от единиц до ~50 микрон, глубина определяется, в первую очередь, лазерной экспозицией стекла при его модификации. В этом случае более высокая по сравнению с исходным стеклом скорость травления закристаллизованной области определяет глубину формируемого рельефа. Заданная конфигурация поверхностного рельефа может быть нарисована лазерным “пером” (лучом), что не требует использования “мокрой” литографии.

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования за поддержку исследований в рамках проекта FSRM-2020-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunkov P.N., Melekhin V.G., Goncharov V.V., Lipovskii A.A., Petrov M.I.* Submicron-resolved relief formation in poled glasses and glass-metal nanocomposites // *Technical Physics Letters*. 2008. V. 34. P. 1030–1033.
2. *Margulis W., Laurell F.* Interferometric study of poled glass under etching // *Optics Letters*. 1996. V. 21. P. 1786–1788.

3. *Reduto I., Kamenskii A., Brunkov P., Zhurikhina V., Svirko Y., Lipovskii A.* Relief micro- and nano-structures by the reactive ion and chemical etching of poled glasses // *Optical Materials Express*. 2019. V. 9. P. 3059–3068.
4. *Takagi H., Miyazawa S., Takahashi M., Maeda R.* Electrostatic imprint process for glass // *Applied Physics Express*. 2008. V. 1. P. 024003.
5. *Ikutame N., Kawaguchi K., Ikeda H., Sakai D., Harada K., Funatsu S., Nishii J.* Low-temperature fabrication of fine structures on glass using electrical nanoimprint and chemical etching // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 083514.
6. *Andreyuk A., Albert J.* Field-assisted patterned dissolution of silver nanoparticles in phosphate glass // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116. P. 113106.
7. *Glaser T., Schroter S., Pohlmann R., Fuchs H.-J., Bartel H.* High-efficiency binary phase-transmission-grating using e-beam lithography // *Journal of Modern Optics*. 1998. V. 45. P. 1487–1494.
8. *Gupta S., Ramesh K., Ahmed S., Kakka V.* Lab-on-chip technology: A review on design trends and future scope in biomedical applications // *International Journal of Bio-Science and Bio-Technology*. 2016. V. 8. P. 311–322.
9. *Qi J., Wang Z., Xu J., Lin Z., Li X., Chu W., Cheng Y.* Femtosecond laser induced selective etching in fused silica: optimization of the inscription conditions with a high-repetition-rate laser source // *Optics Express*. 2018. V. 26. P. 29669–29678.
10. *Witcher J.J., Reichman W.J., Fletcher L.B., Troy N.W., Krol D.M.* Thermal annealing of femtosecond laser written structures in silica glass // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. P. 502–510.
11. *Photorefractive Glasses* // *Photosensitive Glass and Glass-Ceramics*. CRC Press, 2016. P. 67–94.
12. *Lipovskii A.A., Tagantsev D.K., Tatarintsev B.V., Vetrov A.A.* The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: Crystal motifs in glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 318. P. 268–283.
13. *Moroz A.Y., Babich E.S., Kaasik V.P., Lipovskii A.A., Melekhin V.G., Redkov A.V., Tagantsev D.K.* Laser-induced optical nonlinearity in a Li-rich glass // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2086. P. 012024.