

МИКРОЛИНЗОВЫЕ РАСТРЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

© 2005 г. Т. В. Бочарова, канд. физ.-мат. наук; Г. О. Карапетян, доктор хим. наук

Санкт Петербургский государственный политехнический университет, Санкт Петербург
E-mail: bocharova@rphf.spbstu.ru

Продemonстрирована возможность создания на стеклянной подложке микролинзовых растров, передающих изображение с экранов без потери яркости, путем совместного использования ультрафиолетового излучения и высокотемпературной ионообменной диффузии. Проведено исследование параметров микролинз от условий ионообменной обработки. Получено выражение, позволяющее оценить высоту сегментов и, следовательно, радиус кривизны микролинз в зависимости от длительности ионообменной диффузии.

Коды OCIS: 110.3960, 110.2870.

Поступила в редакцию 14.01.2005.

Разработка технологии изготовления микролинзовых растров, позволяющих получать множественное, составное или интегральное изображения с экранов различной площади без потери яркости [1–3], а также использующихся непосредственно в конструкции дифракционных жидкокристаллических дисплеев [4], до сих пор привлекает внимание исследователей, выдвигая на первый план повышенные требования к воспроизводимости их параметров. Одним из наиболее простых и дешевых способов изготовления растров является фотолитографическая технология изготовления микролинзовых растров на поверхности фоточувствительных стекол [2, 3]. Авторы [2] предложили использовать свойства литиево-алюмосиликатных стекол кристаллизоваться после экспонирования в поле УФ излучения и последующей термообработки. Разность плотностей закристаллизованных проэкспонированных и незакристаллизованных областей приводила к образованию выпуклых прозрачных областей над поверхностью стекла в процессе термообработки при температуре, превышающей температуру стеклования. Поскольку предварительное экспонирование осуществлялось через маску, имеющую непрозрачные участки в виде дисков, выдавленные участки принимали сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения. Достигнутая высота сферических сегментов оказалась небольшой (до 30 мкм [2]), что приводило в свою очередь к небольшому диапазону изменения фокусных расстояний [3]. Возможности указанного метода ограничены главным образом в силу того, что существует предельная разница в плотностях закристаллизованных и прозрачных участков, не зависящая от времени экспонирования и тепловой обработки.

Целью настоящей работы является расширение возможностей фотолитографической технологии путем использования высокотемпературной ионообменной диффузии. При разработке технологии использован метод получения микролинз на поверх-

ности фоточувствительных стекол, состоящий из нескольких этапов [1].

Объектами исследования в работе служили стекла литиево-алюмосиликатной системы, составы которых традиционно используются для синтеза фоточувствительных стекол [1, 2]. Оптимальным было признано стекло, щелочной состав которого соответствовал: Li_2O – 19,82 мол.%, Na_2O – 1,07 мол.%, K_2O – 3,47 мол.%. В качестве фоточувствительной добавки использовалось серебро, которое вводили в виде AgNO_3 (0,05 мол.%). Роль сенсibilизатора выполнял трехвалентный церий, введенная концентрация CeO_2 составляла ~0,03 мол.%.

Использование ионов Ce^{3+} , характеризующихся полосой поглощения с максимумом в области 313 нм, позволило на первом этапе с целью формирования скрытого изображения в модельном стекле наряду с ртутной лампой применить азотный лазер ($\lambda = 337$ нм) в качестве источника коротковолнового излучения, стимулирующего участие Ce^{3+} в восстановлении серебра. Поскольку исследованное стекло характеризуется коэффициентом поглощения на длине волны 337 нм, равным $5,7 \text{ см}^{-1}$, то начальный пучок ослабляется, и для обеспечения концентрации Ag^0 , достаточной, чтобы вызвать кристаллизацию по всей толщине стеклянной пластины (~4–6 мм), длительность экспозиции варьировалась от 2 до 30 мин при использовании лазерного источника.

Первоначально проводилось экспонирование пластины из фоточувствительного стекла в поле коротковолнового излучения через фотомаску. В рассматриваемом случае не было необходимости проводить экспонирование с двух сторон через пару прецизионно совмещенных масок, как это было выполнено в [2]. Фотомаска представляет собой подложку из кварцевого стекла, покрытую непрозрачными дисками, полученными путем напыления хрома, диски расположены гексагонально и характеризуются диаметрами 200–1000 мкм.

Последующая термообработка при температуре 600 °С вызвала кристаллизацию проэкспонированных областей, сопровождающуюся формированием сферических сегментов вследствие разности плотностей: $\rho_{\text{стекло}} = 2,39 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{кристалл}} = 2,42 \text{ г/см}^3$. В связи с трудностью регулирования высоты полученных таким образом сегментов последние сползали. Достигалась погрешность воспроизведения рисунка фотомаски не хуже 5 мкм.

На последнем этапе стеклянную подложку с проявленным изображением подвергали ионообменной обработке в расплавах солей нитратов щелочных металлов. Использование ионообменной диффузии приводило к изменению мольного объема стекла. Вследствие этого незакристаллизованные цилиндрические области стекла оказались выдавленными над поверхностями или вдавленными внутрь, образуя выпуклые или вогнутые близкие к сферическим поверхности с обеих сторон стеклянной пластины. Исходя из задачи получения собирающих или рассеивающих свет микролинз, толщины пластины и диаметров дисков фотомаски устанавливали состав расплава соли для проведения ионного обмена, длительность и температурный интервал обработки. Для создания собирающих свет микролинз использовали нитраты натрия или калия или их смеси. При этом выдавливание незакристаллизованных участков поверхности стекла происходило вследствие увеличения мольного объема при обмене $\text{Li}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Na}^+, \text{K}^+_{\text{расплав}}$. В случае полной замены катионов Li^+ катионами Na^+ и K^+ можно ожидать увеличения мольного объема соответственно в 1,07 и 1,22 раза. Рассеивающие свет микролинзы были получены при использовании расплавов смесей солей натрия и лития. Несмотря на то что очевидным преимуществом с точки зрения получения значительной глубины вогнутого участка обладают литиевые расплавы, обработка в них при температуре, не превышающей 500 °С, приводила к разрушению поверхностного слоя, и от расплава LiNO_3 пришлось отказаться. В течение первых 60–90 мин в расплаве смеси $x\text{LiNO}_3 \cdot (100 - x)\text{NaNO}_3$ преобладал обмен $\text{Na}^+, \text{K}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{расплав}}$, затем высота вогнутых линз падала и над поверхностью появлялись выпуклые линзы. Можно ожидать, что в этом случае преобладающим типом становился обмен $\text{Li}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{расплав}}$.

При установлении режима ионообменной обработки исходили из следующего. Продолжительность обработки должна быть такой, чтобы для данного расплава соли обеспечить глубину диффузии, сравнимую с требуемой величиной высоты сегмента. Следует учитывать, что продолжительность ионообменной обработки и состав расплава можно варьировать независимо, чтобы достичь требуемый результат. Одни и те же радиусы кривизны линз были получены при использовании расплавов, со-

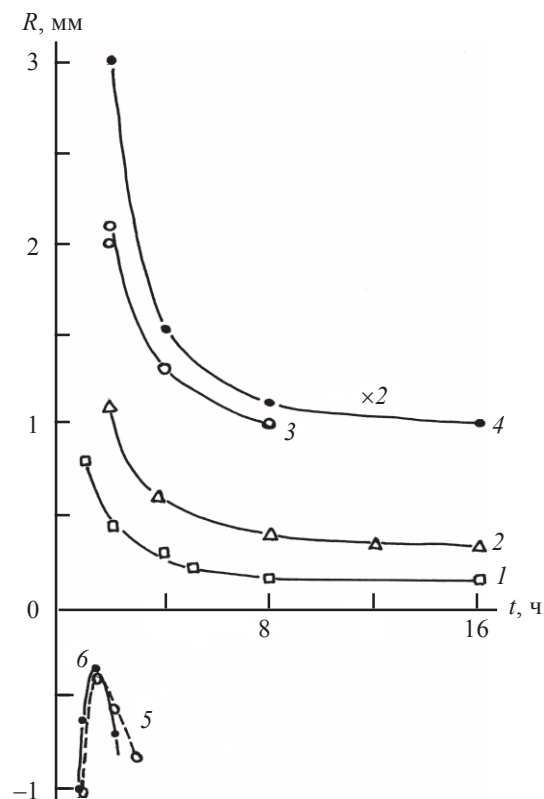


Рис. 1. Зависимости кривизны выпуклых и вогнутых поверхностей на (под) поверхности пластины от длительности ионообменной обработки. Диаметр дисков фотомаски: 310 мкм (1, 5, 6); 500 мкм (2, 3); 1000 (4). Режимы: расплав KNO_3 , $T = 560 \text{ °C}$ (1, 2, 4); $T = 540 \text{ °C}$ (3); расплав $20\text{LiNO}_3 \cdot 80\text{NaNO}_3$, $T = 430 \text{ °C}$ (5); $T = 470 \text{ °C}$ (6).

держащих высокую концентрацию обменивающихся катионов в течение короткого времени и, наоборот, при проведении ионного обмена длительное время, используя менее концентрированные расплавы или расплавы соли с катионами меньшего радиуса. Температура ионообменной обработки определяется во многом вязкостью фоточувствительного стекла и может меняться в более широких пределах, чем при обычном ионном обмене, так как каркас закристаллизованной части стекла является армирующим по отношению ко всему стеклу. Для обеспечения формы криволинейных поверхностей, максимально близкой к сфере, выбирали высокую температуру ионообменной обработки, при этом вязкость стекла соответствовала $\eta = 10^7$ пз при $T = 600 \text{ °C}$, $\eta = 10^{8.2}$ пз при $T = 560 \text{ °C}$ и $\eta = 10^9$ пз при $T = 540 \text{ °C}$. Ограничением верхнего предела температурного интервала ионного обмена являлась стойкость полированной поверхности к расплаву. На рис. 1 показана зависимость кривизны поверхностей линз от продолжительности ионообменной обработки в расплаве KNO_3 (для выпуклых поверхностей) и в расплавах $x\text{LiNO}_3 \cdot (100 - x)\text{NaNO}_3$ (для вогнутых поверхностей). Радиус кривизны поверхностей линз измерялся по автоколлимационному

способу. Из рисунка видно, что рост температуры обработки и увеличение диаметра дисков фотомаски оказывают противоположное влияние на кривизну поверхностей и, следовательно, фокусное расстояние линз.

Представляло интерес получить выражение, которое бы позволило проводить оценку высоты сегментов исходя из продолжительности ионообменной обработки. Естественно было предположить, что если в состав стекла входит оксид катиона А, а расплав соли для ионного обмена содержит катионы В, то высота сферических сегментов (h) должна быть связана со степенью замещения (x) оксида катиона А исходного стекла оксидом катиона В расплава соли. Мольная доля замещенного оксида катиона А

$$\Delta C = xC_A, \quad (1)$$

где C_A – мольная доля (содержание оксида A_2O в исходном стекле в мольных долях). Изменение объема одного моля исходного стекла в результате ионообменной обработки составляет

$$\Delta \bar{V} = xC_A (\bar{V}_B - \bar{V}_A), \quad (2)$$

где $\bar{V}_B$, $\bar{V}_A$ – парциальные мольные объемы оксидов B_2O и A_2O . После экспонирования в поле коротковолнового излучения, кристаллизации и полировки в пластине стекла образуются незакристаллизованные области в виде цилиндров. Цилиндры имеют радиус (r), равный радиусу дисков фотомаски, и высоту (d), равную толщине пластины. В каждом цилиндре пластины содержится $\pi r^2 d / V_{\text{mol}}$ молей стекла, где V_{mol} – исходный мольный объем. Увеличение или уменьшение объема стекла при обмене всей цилиндрической области составляет

$$\Delta V = \left(\pi r^2 d / V_{\text{mol}} \right) x C_A (\bar{V}_B - \bar{V}_A). \quad (3)$$

Объем сферического сегмента с базой радиусом r составит

$$V = (1/6)\pi h(h^2 + 3r^2), \quad (4)$$

где h – высота сегмента. Учитывая, что сегменты образуются на обеих поверхностях пластины, получим

$$(1/3)h(h^2 + 3r^2) = \left(r^2 d / V_{\text{mol}} \right) x C_A (\bar{V}_B - \bar{V}_A)^*, \quad (5)$$

откуда, решая уравнения относительно h , можно получить максимальную высоту сегмента h_{max} при полном обмене всего цилиндра со степенью замещения x .

Если проводится полная замена катионов А и В ($x = 1$), то тогда высота сегмента определяется радиусом дисков фотомаски и толщиной пластины. Все остальные случаи, когда диффузия идет не на полную глубину, обуславливают меньшую чем h_{max}

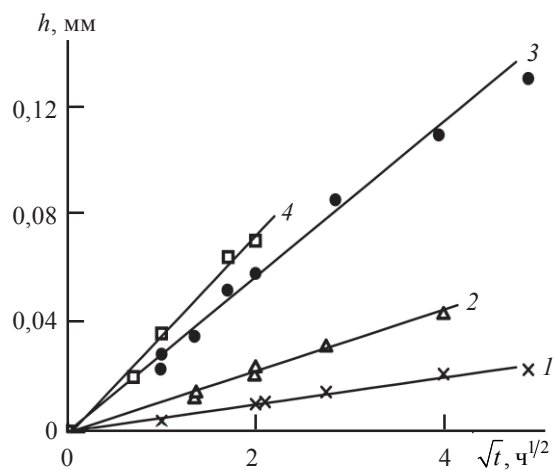


Рис. 2. Зависимости высоты сегментов от длительности ионообменной обработки в расплаве KNO_3 . Диаметр дисков фотомаски 500 мкм. Температура обработки: 520 (1); 540 (2); 560 (3); 567 °C (4).

высоту сегментов и соответственно больший радиус кривизны микролинз. Эти параметры можно рассчитать, рассматривая одномерную задачу диффузии с торца цилиндра. Поскольку сферические сегменты образуются независимо на разных поверхностях пластины и если допустить, что высота сегмента много меньше радиуса кривизны, т. е. $h \ll R, r$, то можно получить упрощенное выражение для h из (5). Допущение $h \ll r$ справедливо для случая малой длительности процесса диффузии (t):

$$h \approx (2l / V_{\text{mol}}) x C_A (\bar{V}_B - \bar{V}_A). \quad (6)$$

Если за время t диффузия прошла на глубину l , то может быть использована приближенная формула $l \approx \sqrt{4Dt}$, связывающая коэффициент взаимодиффузии D и длительность диффузии t с глубиной диффузии l . Таким образом, может быть установлена прямая пропорциональная зависимость между высотой сегмента и $\sqrt{t}$. На рис. 2 показана зависимость высоты выпуклых сегментов от длительности ионообменной обработки как $\sqrt{t}$, иллюстрирующая ее линейный характер и продемонстрированная частично в [5].

Особый интерес заслуживает исследование формы выпуклых областей. Записанные с помощью профилографа-профилометра 201Д профили поверхности растров, полученные при обработке в расплаве KNO_3 при температуре 562 °C в течение 1 и 4,5 ч, показывают, что для диаметра линз 310 мкм высоты выпуклых областей достигают соответственно 15 и 50 мкм, а форма в обоих случаях близка к перевернутому параболоиду вращения. Исследование профиля поверхности растра, выполненное фирмой GELTECH Inc. (США), привело к аналогичным результатам (рис. 3). Особое внимание при отработке методики изготовления микролинз и растров, по-видимому, следует уделить режимам термообработки,

* Выражение получено при участии В.Г. Ильина.

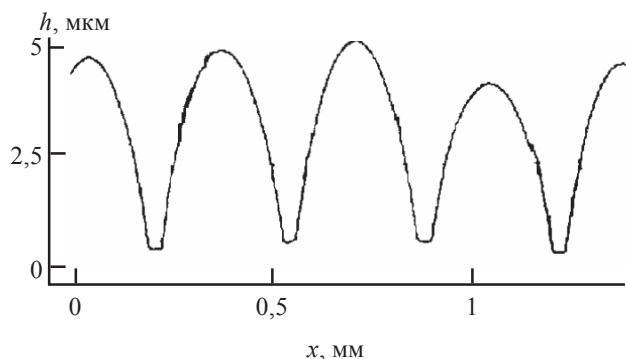


Рис. 3. Профиль поверхности микролинзового раstra, характеризующегося диаметром линз 310 мкм и высотой выпуклых поверхностей 4,884 мкм (исследование выполнено фирмой GELTECH Inc., США).

так как в некоторых случаях сформированные выпуклые линзы имели вогнутый участок в центре поверхности, что отразилось на интерференционной картине отдельных микролинз (рис. 4).

Для того чтобы иметь возможность рассчитывать оптические характеристики растров в том случае, когда диффузия имеет место в ограниченной кристаллической области объем пространства по образующей цилиндра не на всю толщину образца, необходимо оценить вклад в изменение показателя преломления двух составляющих: изменения мольного объема и молярной рефракции. Был проанализирован ход концентрационной производной показателя преломления для стекла, состав которого выражен в мольных долях оксидов (ΔC), при эквимолекулярной замене мольной доли ΔC : $\text{Li}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}$ на основе дифференциального соотношения, полученного из формулы Лорентц–Лоренца для молекулярной рефракции стекла [6]:

$$\frac{dn}{dC} = \left((n^2 + 2)^2 / 6n \right) \left[\Delta R / \Delta \bar{V} - (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \right] (1/\bar{V}) (d\bar{V}/dC). \quad (7)$$

(а) (б)

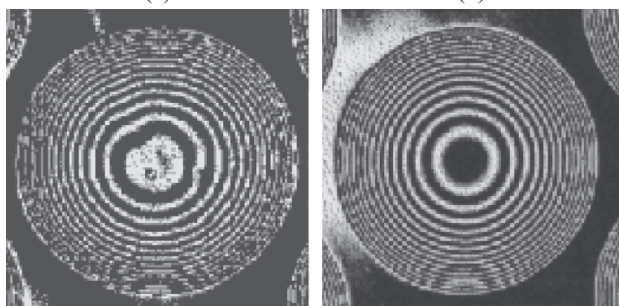


Рис. 4. Интерференционные картины поверхностей микролинз: а – линза с вогнутой по центру поверхностью, б – выпуклая линза (исследования выполнены фирмой GELTECH Inc., США).

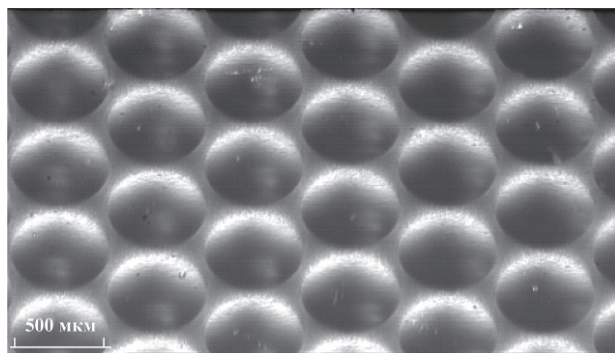


Рис. 5. Фотография образца микролинзового раstra. Диаметр линз 500 мкм, высота линз ~38 мкм.

Параметры ΔR , $\Delta \bar{V}$ в приведенной формуле суть разница изменения парциальных параметров рефракции и мольного объема оксидов обменивающихся катионов. Оказалось, что при ионном обмене $\text{Li}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{расплав}}$ основной вклад в изменение показателя преломления вносит увеличение мольного объема стекла. Учет тангенциального градиента показателя преломления усложняет расчет оптических характеристик, что, по-видимому, должно стать предметом отдельного исследования.

Для получения образца микролинзового раstra была использована пластина размером 30×30×4 мм, которая была подвергнута экспонированию в поле излучения азотного лазера (ЛПИ-21) через фотомаску с диаметром дисков 500 мкм в течение 30 мин. Последующая термообработка по отработанному режиму с выдержкой при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 30 мин привела к образованию выпуклых прозрачных областей. После охлаждения пластина была отполирована вторично до толщины 2 мм. Ионный обмен проводился в расплаве KNO_3 при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, что обеспечило формирование на поверхности пластины выпуклых сегментов высотой 38 ± 1 мкм (рис. 5). Оценка величины фокусного расстояния микролинз в предположении, что показатель преломления стекла в результате ионного обмена изменился незначительно ($n_{\text{исх}} = 1,5155$), дала $f \approx 2,47$ мм (возможная погрешность при оценке f , связанная с неучетом тангенциального распределения показателя преломления, составила $\Delta f \approx 0,03$ мм).

Таким образом, продемонстрированы возможности методики создания микролинзовых растров, позволяющей формировать собирающие, рассеивающие, афокальные линзы на их поверхностях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочарова Т.В., Ильин В.Г., Карапетян Г.О. Способ изготовления стеклянных микролинзовых растров // А. с. № 1446579. Бюлл. изобр. № 47. 1988.
2. Borrelli N.F., Morse D.L., Bellman R.H., Morgan W.L. Photolytic technique for producing microlenses in photosensitive glass // Appl. Opt. 1985. V. 24. № 16. P. 2520–2525.

3. *Borrelli N.F., Morse D.L.* Microlense arrays produced by a photolytic technique // *Appl. Opt.* 1988. V. 27. № 8. P. 476–479.
 4. *Tsvetkov V.A.* Diffractive liquid crystal displays // *Journal of Information Displays.* 2003. V. 4. № 1. P. 9–13.
 5. *Бочарова Т.В., Каранетян Г.О.* Использование совместного действия коротковолнового излучения и ионо-обменной диффузии для создания новых элементов и устройств на поверхности стекла // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 6. С. 669–679.
 6. *Ильин В.Г., Каранетян Г.О., Ремизов Н.В.* Стекла для градиентной оптики // Тез. докл. VII Всес. симп. “Оптические и спектральные свойства стекол”. Л., 1989. С. 234–235.
-