

光热敏微晶玻璃的制备及其特性研究*

李 磊 席淑珍

(中国科学院长春光学精密机械研究所应用光学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 研究了 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Li, Na, K}$) 系统的玻璃组成及光敏、热敏组分对敏化、成核及受控结晶的影响。在 1320~1420 熔化制备了原始透明玻璃。用 $\lambda=2537\text{\AA}$ 光源进行光刻, 经 400~560 及 2~5h 热处理工艺, 获得了性能良好的光热敏微晶玻璃。测定了玻璃中微晶相的密度变化, 证明了体积效应。由 x 射线粉末衍射分析鉴定其微晶相为 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, 晶粒尺寸为 23.8nm。

关键词 光热敏微晶玻璃 光刻 体积效应

1 引 言

当玻璃中同时分有光敏、热敏组合及成核因子时, 在一定的光能及热能作用下, 将可能产生敏化、析晶及密度等一系列物理化学变化。如果有目的地控制光、热处理工艺参数, 则可以得到所要求的表面微小光学元件, 如微透镜阵列、梯度折射率及衍射光学元件。其令人感兴趣的应用目标是小型照像复制机、传真机及光盘中的成像器件组、光波导及光纤通信中的耦合器、分束器及周期性表面浮雕结构的衍射光栅^[1]。

在材料制备过程中, 基玻璃成分的配比及优化, 所掺杂的光敏剂、热敏剂的组合浓度对玻璃敏化及析晶的影响, 以及紫外曝光和循环热处理过程对微小光学元件的形成都有重要的影响。本文主要研究玻璃各组分及光、热历史对玻璃敏化、晶化及体积效应的某些依从关系, 从而优选出具有良好工艺性能及物理化学性质的新型玻璃材料。

2 实 验

2.1 玻璃制备

选用试剂级 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 H_3BO_3 原料, 附

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1997- 11- 21

加原料为微量 AgNO_3 、 CeO_2 、 Sb_2O_3 、 SnO 。将混合料 50~100g 加入上釉瓷坩中,于 SiC 电炉中熔化,熔化温度在 1320~1420 ,时间 1~2h,搅拌 15~30min,出炉温度 1250~1300 、退火温度 450~520 。

2.2 光热敏试验

将退火后的玻璃加工成 $2 \times 5 \times 15\text{mm}$ 的样品,两大面抛光。在样品平面上沿长度方向平分成三份、中间一份贴上掩模。所用的光源为英国 philip 公司生产的紫外灯(90W、220V、50Hz),最强波长为 2537\AA 。照射距离为 5mm,时间为 1.5h、3h。辐照后除去掩模,放于箱式电阻炉中进行热处理,至 400 、520 、560 三个温度段,分别为 2h、3.5h、5h,然后自然降至室温,取出样品,观察及测定性能。

2.3 密度测定

采用悬浮法测定玻璃中结晶体的密度,将每块样品曝光并热处理后的析晶部分切割下来,加工成表面光滑的棒,剖面为 $5 \times 2\text{mm}^2$,称量约 10g(由研磨其长度来控制)。所用精密分析天平为 TG322A 型(上海天平仪器厂),测量范围 0~20g,感量 0.01mg。样品经浸洗及净化处理后,在 110 烘箱中烘干 1h,取出放于干燥器中备用。分别称量样品在空气中及蒸馏水中的重量。按下式计算样品的密度 ρ :

$$\rho = (W_A \rho_w - W_w \rho_A) / W_A - W_w \quad (1)$$

式(1)中的 W_A 为样品在空气中的重量, ρ_A 为测定温度、压力下干空气的密度, W_w 为样品在蒸馏水中的重量。 $W_w = W_T - W_0$ (W_T 为样品与吊具在蒸馏水中的重量, W_0 为空吊具在蒸馏水中的重量), ρ_w 为测定温度下蒸馏水的密度。

2.4 x 射线粉末衍射分析

将光热敏析晶样品用玛瑙研钵研碎,过 300 目筛。所用仪器为日本理光 DWX/ B 型广角 x 射线粉末衍射仪,靶材为 Cu 靶,电压 3.5kV,电流 30mA,运行方式为连续扫描,扫描速度 5.9min

3 结果与讨论

3.1 玻璃组分调整对工艺性能的影响

常规的光敏及微晶硅酸盐玻璃存在的一个突出问题是熔化温度高达 1500 ~ 1600 ,因而带来贵金属(光敏剂)原料挥发严重、高能耗及污染环境等问题。为此,我们在保证光敏微晶特性的前提下,对玻璃组分进行了调整。首先选择 $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 为本研究的基玻璃系统。并确定 $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}$ 90 克分子%, $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$ (克分子) 在 1.6~2.2 范围。如此调整的目的有四,一是可以较大幅度降低整体玻璃的熔化温度;二是引入大量碱金属氧化物作为网络外体影响硅酸盐玻璃的紫外本征吸收,由于产生相当数量的非桥氧离子,使网络平均化学键强度减弱,电子激活能减小,导致其紫外吸收边缘向较长波段移动,可以调整玻璃处于最佳的紫外吸收区域;三是有利于精细微晶的形成,在 $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$ 的比例中,通过混合碱效应,在保证一定的不溶混倾向,可以在光敏晶核诱发下,分相析出 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 的受控精细微晶;四是通过相当数量的碱金属氧化物来调整玻璃与结晶体的密度及热膨胀系数差,使之产生具有浮雕结构的微小几何光学特征。 Al_2O_3 、 ZnO 除具有稳定玻璃的作用外,在本系统碱度下,这可以以 $[\text{AlO}_4]$ $[\text{ZnO}_4]$ 存在,使网络交联程度升高,并由于其体积比 $[\text{SiO}_4]$

大,因而有利于离子扩散^[2]。 $R_2O + B_2O_3$ 有利于玻璃熔化及体现体积效应的热膨胀系数及密度调整。经过调整后的玻璃熔化温度控制在 1320~1420 范围内。实验表明玻璃液粘度得到了一定的降低,有利于澄清和消除气泡,改善了玻璃的成品质量。我们所研究的基玻璃主要化学成分列于表 1 中。

Table. 1 Glass composition (mol%)

	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃
4	59.21	30.29	1.83	3.61	1.66	1.39	2.01
5	64.42	26.36	1.74	1.12	3.16	1.28	1.92
6	57.32		32.68		1.55	2.76	5.69
8	63.39		28.33		0.47	3.25	4.56

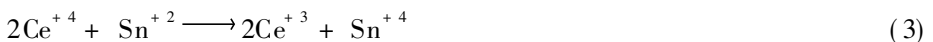
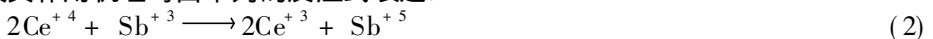
由表 1 可知,该硅酸盐玻璃大致分成富 Li 及富 Na 两种类型,这是我们调整微晶玻璃及光敏玻璃两种类型演变而来。目的是寻找两者的结合点,即作为光敏微晶玻璃的基础。

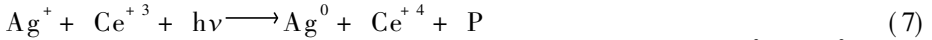
3.2 光热敏组分对敏化及晶化的影响

如果说玻璃的工艺性能,主要取决于其基本成分的配比,那么玻璃的敏化及微晶化性能,将由光、热敏组分所决定。因此,我们还需要详细研究玻璃成分中的光、热敏特性及其所诱发的精细微晶结构的形成。而且,光热敏微晶玻璃中的结晶应是受控结晶。所谓受控结晶就是能够控制玻璃体内的晶核以极快的成核速率长成细小均一的结晶。此类结晶都将先经历受控分相过程,这种分相将促进结晶的过程。因此,必须要在适宜的基质玻璃中引入适宜的光敏成核剂,经历一定的光、热处理,即可产生分相过程。如在易趋向结晶的相中产生或存在异相原核(如 Ag 晶核),则可通过相互外延作用促使分相区玻璃成核,并在一定的热处理工艺条件下迅速生长。但当晶体生长到微滴边界即受阻而停止,因而其晶粒可以达到精细而均一的程度。

在我们所研究的玻璃中,引入 Ag 作为异相晶核。Ag 不参加形成玻璃,只在玻璃体中以 Ag⁺ 或 Ag⁰ 状态存在。我们希望 Ag 在玻璃形成阶段大部分以 Ag⁺ 均匀分布,只有很少部分 Ag⁰ 作为预先被还原的部分存在。在以后的光激发(如紫外光源)条件下,曝光区通过光化学反应: $Ce^{+3} + h\nu \rightarrow Ce^{+4} + e$, 同时敏化 $Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$ 。此时,Ag⁰即作为异相原核,在以后的热处理阶段,促进分相结晶(如 Li₂O·SiO₂)的进一步形成及受控结晶至微晶生成。而在未曝光区,由于未发生光化学反应,所含的 Ag 仍以 Ag⁺ 存在,由于其粒小($< 50\text{\AA}$)量微,因而不会影响玻璃的透明性及传光传像过程。但如果提高热处理温度至 600 °C, 2h, 未曝光区的微小晶核也可产生热致结晶。

光敏组分及其作用机理可由下列的反应式表达:





式(2)、(3)、(4)、(5)都是可能发生的反应。但从给出电子的顺序来看： $\text{Sb}^{+3} > \text{Sn}^{+2} > \text{Ag}^+ > \text{Ce}^{+4}$ ，首先是 Sb^{+3} 。其次是 Sn^{+2} 给出电子。与此同时，先是 Ce^{+4} ，其次是 Ag^+ 接受电子。即首先发生(2)及(3)式反应，使 $\text{Ce}^{+4} + e \longrightarrow \text{Ce}^{+3}$ 。剩余的 Sb^{+3} 及 Sn^{+2} 才参与(4)及(5)式反应，使小部分 $\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}^0$ 。因此 Sb^{+3} 及 Sn^{+2} 被称为预感光剂或光敏调节剂，即在 Ce^{+3} 的光敏反应前就先还原一部分 Ag^+ ，以增加其光敏性。但过量的热还原 Ag^+ 将会引起 Ag^0 沉积。因此，要控制在一定数量以下。反应式(6)则可以起到缓冲还原的作用，这就是将 Sb_2O_3 与 SnO 组合引入的原因。反应式(7)中 $h\nu$ 为光子能量， P 为释放的热或光的过剩能量。式(7)是最重要的反应，它在光敏微晶玻璃形成过程中起到关键作用。由于 Ce^{+3} 的存在引起紫外光吸收，释放光电子还原 Ag^+ 为 Ag^0 ，随即产生 Ag^0 金属晶核，通过相互外延促使基质玻璃中分相区晶核进一步迅速生长到一定的微晶界限。经紫外光辐照及热处理实验证明，在未加入 CeO_2 的玻璃中，即使引入 Ag^+ ，也不显示光敏性。实验还证明当 Ce^{+3} 含量不变，最初的 Ag^+ 含量增加2.5倍时，在曝光后同样于560℃保温3h后，其结晶由淡黄色变为暗褐色，并呈均匀的精微结构，表明在优选的玻璃组分下，可以不进行二次热处理，即可获得光热敏微晶玻璃。在该类玻璃中，得到了光热敏组分的最适引入量及其比例：

$\text{Ag}_2\text{O} + \text{CeO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO} = 0.4 \sim 0.9 \text{重量}\% ; \text{CeO}_2 / \text{Ag}_2\text{O} = 5 \sim 10 ; \text{SnO} / \text{Sb}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 0.4$ 。

应该指出，由于 AgNO_3 易加热挥发，实际引入量必须要增加计算量的30~50%，才可得到所需要的量及效果。

3.3 密度变化对体积效应的影响

在本研究的光敏微晶玻璃中，微晶相密度变化对于其形成几何光学特征，从而产生表面浮雕结构的微光学元件具有重要的实际意义。如果光敏微晶相的容积分数足够大，而且有比原始均匀玻璃更大的密度，则当热处理温度高于玻璃软化温度时，曝光区将变得致密，由于微晶相的应力作用，挤压软化态的未曝光区玻璃表面上升，并因表面张力而产生几何图形的变化，从而形成一定的几何表面，这就是其应用价值所在。

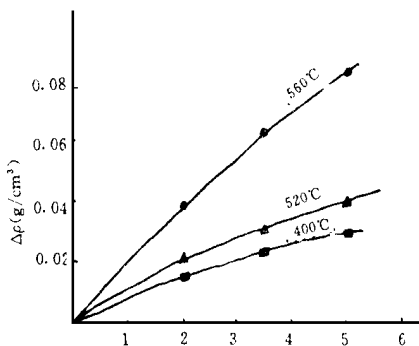


Fig. 1 Variation of microcrystal density with time

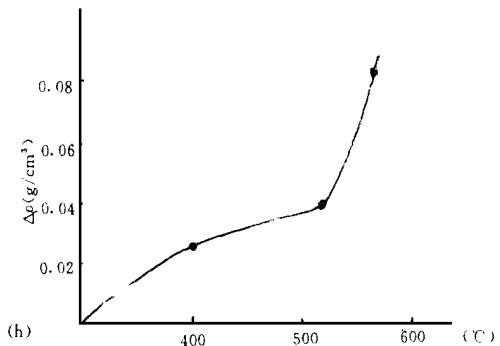


Fig. 2 Variation of microcrystal density with temperature

图1及图2为4号样品在一定温度下不同热处理时间及一定时间内不同热处理温度下的密度变化曲线。由图可以看出,不同的热处理参数可以得到不同的密度变化。这种密度变化实际上还要受 UV 光辐照剂量以及玻璃组分中的密度敏感成分、光敏成分及成核组分等重要因素的影响。

3.4 微晶相的 x 射线衍射分析

图3给出4号样品的 x 射线粉末衍射谱及与衍射线峰位相对应的面间距 d , 相对强度 I/I_0 。取三强线为依据, 检索 JCPDS(粉末衍射标准联合会) 编辑的粉末衍射卡片, 鉴定其微晶相为 Li_2SiO_3 , 即 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 晶相(见图4)。这与我们预先设计的微晶组成完全一致, 分析结果还得到其微晶尺寸为 23.8nm。在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 为主体的玻璃系统中, 当熔体冷却后再加热时, 实际上在析晶以前已具有相分离的倾向。相分离使母相与晶相间的自由能变大, 由光敏成核剂 Ag^0 诱导相互外延, 受控结晶热处理, 使结晶速率迅速增大。Tomozawa^[2]认为, 在分相初期的分相粒子富 Li_2O 周围可产生扩散层, 在该层内很容易生成晶核, 使 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 进一步生长。但同时, 由于相分离伴随二相化学组成的变化, 又引起晶体生长速度的变化, 这也是生成微晶相的一个重要原因。

No.	2θ	d	INTEN.	WIDTH	$1/d$
1	20.0	4.43	100	0.225	0.225
2	22.0	4.05	10	0.247	0.247
3	24.0	3.70	10	0.270	0.270
4	26.0	3.44	10	0.291	0.291
5	28.0	3.21	10	0.311	0.311
6	30.0	3.00	10	0.333	0.333
7	32.0	2.81	10	0.356	0.356
8	34.0	2.64	10	0.379	0.379
9	36.0	2.50	10	0.400	0.400
10	38.0	2.37	10	0.422	0.422
11	40.0	2.25	10	0.444	0.444
12	42.0	2.14	10	0.467	0.467
13	44.0	2.05	10	0.488	0.488
14	46.0	1.97	10	0.508	0.508
15	48.0	1.90	10	0.526	0.526
16	50.0	1.84	10	0.543	0.543
17	52.0	1.79	10	0.559	0.559
18	54.0	1.74	10	0.575	0.575
19	56.0	1.70	10	0.590	0.590
20	58.0	1.66	10	0.604	0.604
21	60.0	1.63	10	0.619	0.619

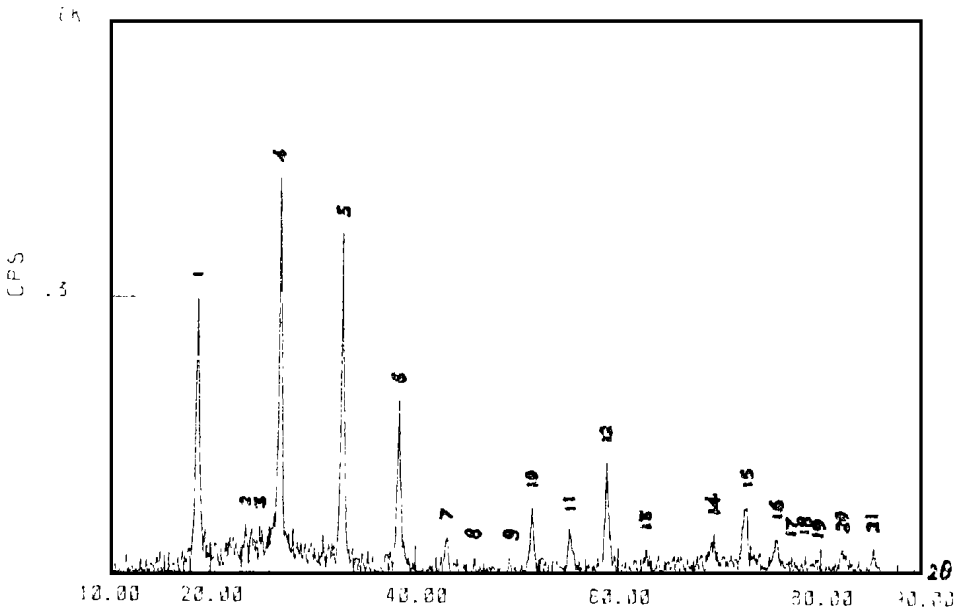


Fig. 3 The diffractive spectra of microcrystal phase

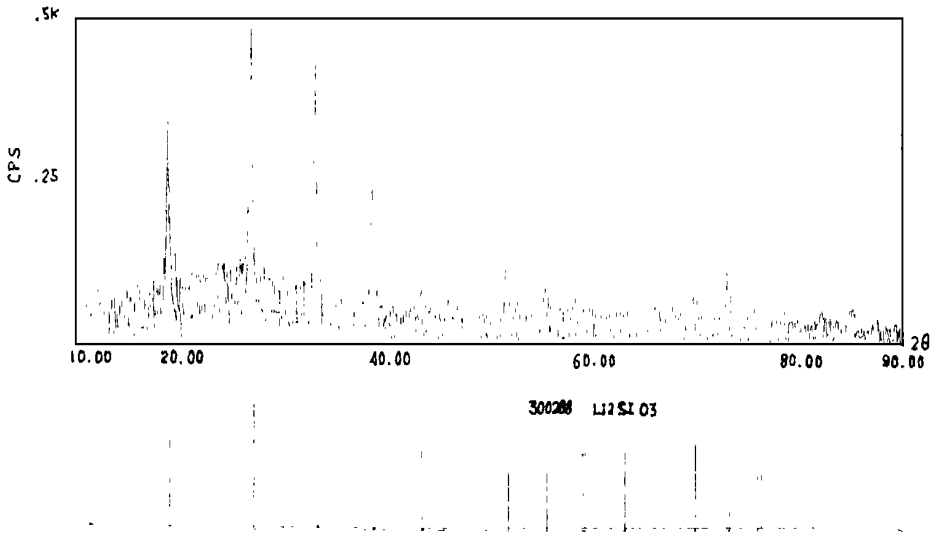


Fig.4 Characterization of microcrystal phase

4 结 论

进行了 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K}$) 系统玻璃组成的设计与实验, 研究了光敏、热敏、成核组分及配比对微晶相生成的影响, 以及微晶相密度变化对热处理工艺因素的依从关系。用 x 射线粉末衍射法对微晶相组成及微晶尺寸进行了分析测定, 并对结果进行了讨论。最后获得了具有良好工艺及物化性能的光热敏微晶玻璃。

参 考 文 献

- 1 田中俊一. Recent and future trends of micro-optics. 光学, 1987, 16(2): 42~51
- 2 Tomozawa M, et al. Treatise on materials science and glass technology. New York, 1979. 71

Studies of Preparation and Characteristics in Photothermo-sensitive Microcrystal Glasses

LI Lei, XI Shu-Zhen

(*State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics
and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract

Glasses in the $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K}$) system were prepared at 1320—1420 . After UV photolithograph, the samples were treated at 400~560 for 2~5h. A UV lamp is used as light resource for photolithograph, the most intensive wavelength is at 2537 Å . The effects of glass composition and photothermo-sensitive components on the microcrystal property were studied. The volume effect was proved by measuring the density variation of the microcrystals. The microcrystal phase was characterized by x-ray powder diffraction as $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ and grain size as 23.8nm.

Key words: Photothermo-sensitive microcrystal glass, Photolithograph, Volume effect.

李 磊 男, 1940年3月生, 副研究员。1963年毕业于北京 建工学院硅酸盐系, 多年来从事特种光学玻璃及光电功能材料研究工作, 负责的863项目“低温合成半导体超微粒复合材料的研究”, 获1996年度中科院长春分院科技进步二等奖, 并申请了专利。近年来, 发表论文30余篇。现主要从事非线性光学及特种光学材料的制备及加工技术研究。