

紫外光直写杂化溶胶-凝胶 SiO₂ 光波导器件*

王 珩[†] 吴远大 李建光 安俊明 王红杰 尹小杰 张家顺 胡雄伟

(中国科学院半导体研究所 光电子研究发展中心, 北京 100083)

摘要: 利用有机/无机杂化方法制备了光敏性溶胶-凝胶(sol-gel)SiO₂ 材料,在硅基片上旋涂成膜.研究了薄膜折射率和厚度随紫外曝光时间、后烘温度及时间等外界工艺条件的变化关系.利用紫外光直写技术,制作出 1×2, 1×4 多模干涉(MMI)型分束器,并且观测到了分光效果较好的近场输出图像.

关键词: 溶胶-凝胶; 紫外光直写; 杂化; 光波导

PACC: 8270G; 4270G; 4280L

中图分类号: TN25

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)07-1130-04

1 引言

Si 基 SiO₂ 薄膜是集成光电子应用领域的一种重要的基础材料,可以用于制备各种光波导器件,它具有与光纤模场匹配良好、耦合损耗低、便于光电子集成等优良特性^[1].

溶胶-凝胶法^[2,3]与火焰水解法(FHD)^[1,2]、等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)^[2,4]、热氧化法^[2]等制备 SiO₂ 光波导材料方法相比,具有工艺简单易用、热处理温度低、成膜速度快、成本低等明显优势,成为近几年国内外材料和光电领域研究的热点.有机/无机杂化溶胶-凝胶技术^[5,6],是在合成过程中掺入有机成分,有机网络与无机网络在纳米或分子尺度上相互杂化,形成的凝胶网络更具有柔韧性,降低了在热处理时开裂的可能,解决了传统无机溶胶-凝胶方法中,制备波导薄膜材料工艺过程繁琐且热处理时薄膜容易龟裂的问题.通过调节有机溶剂的用量,能够达到薄膜厚度可控,且一次涂布即可达到厚度数微米的要求;通过调节金属有机物的掺杂量,能够实现薄膜折射率可控;并且可以在杂化材料中加入光敏剂,通过控制紫外光曝光时间及热处理温度和时间对折射率和厚度加以调节.利用掩模版,紫外光曝光就可直接形成波导结构和集成光波导器件.

与传统的光波导制备技术相比,紫外光直写杂化溶胶-凝胶方法材料制备工艺简单,在实验室就能够合成各种有机改进材料,能快速灵活地对材料成分进行调整,以满足器件对材料的特殊要求,容易实现材料间的兼容.用普通的光刻曝光技术,可以直

接制作出光波导器件,省去了设备、工艺复杂的 SiO₂ 干法刻蚀工艺,节约成本,而且热处理温度低,适合于大规模集成化生产.

本文采用有机/无机杂化方法制备了光敏性溶胶-凝胶 SiO₂ 材料,在预生长了厚度为 18μm SiO₂ 膜的 Si 基片上涂布成膜,研究了薄膜折射率和厚度随紫外曝光时间以及坚膜时的后烘温度及时间等工艺条件的变化关系.利用掩模版,紫外光曝光直接写入波导图形,并对直写成的波导器件进行了初步测试.由于薄膜中含有有机成分及紫外感光成分,内部结构较为复杂,因此外界工艺条件所引起折射率和厚度变化的长期稳定性,也是我们正在积极观察和研究的重要问题.

2 光敏性溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜材料的制备及测试

2.1 材料制备

光敏性溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜的制备分为胶的合成,涂布,前烘,紫外曝光以及后烘几个步骤.实验用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MAPTMS)作为反应先驱体,0.01M 的 HCl 溶液为催化剂,在弱酸条件下磁力搅拌 2h 水解,将粘合剂甲基丙烯酸(MAA)和四丙氧基锆(ZPO)在正丙醇(n-Propyl alcohol)中磁力搅拌 30min,随后与水解产物混合继续搅拌 1h,之后向溶液中滴加去离子水,直到 H₂O 与 MAPTMS 的摩尔比为 1.5,搅拌 30min,在避光条件下,将一定量的光敏剂 1-羟基-环己基苯酮(HCPK)加入溶胶中搅拌 30min,最后在整个溶胶

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60507006,60477035)

[†] 通信作者, Email: wangyue.1022@163.com

2007-01-17 收到, 2007-03-05 定稿

避光条件下过滤, 放置老化 24h. 整个实验在常温下进行.

利用 KW-4A 型台式匀胶机, 在预生长了 18 μm SiO₂ 膜的 Si 基片上旋涂成膜, 旋涂速率为 3000r/min, 时间为 30s. 成膜后的样片在真空干燥箱 (ZD79-C) 中, 120 $^{\circ}\text{C}$ 下前烘 (prebake) 50min, 以固化薄膜. 用中心波长为 365nm, 功率为 350W 的接触式曝光系统对样片进行曝光, 曝光后的样片要后烘 (postbake) 坚膜.

为了分析薄膜的基本性质, 我们用棱镜耦合仪 (Metricon 2010) 测量了膜厚和折射率.

2.2 测试及分析

我们对样片进行了不同程度的紫外曝光及后烘热处理. 棱镜耦合仪的测试波长为 632.8nm, 在 TE 模式下测得了膜厚和折射率. 膜厚由未曝光、未后烘情况下的 4.6469 μm 降低到曝光后烘后的 4.0 μm 左右; 折射率由 1.5334 最大可增加到 1.5527, 折射率相对变化达 1.243%.

图 1 是样品在不同后烘温度, 相同后烘时间 2h 的情况下, 折射率随紫外曝光时间的变化关系.

由图 1 可以看出, 紫外曝光时间的延长会使膜的折射率增大, 后烘温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 的样片折射率由未曝光时的 1.5421, 经 30min 曝光增加到 1.5462, 增加量 Δn 为 0.0041, 而后烘温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 的样片折射率由 1.5470 增加到 1.5486, Δn 为 0.0016. 这种变化是因为在有机/无机杂化材料中存在着不饱和的 C=C 双键, 在紫外光的诱发下, 双键会发生聚合反应变成 C-C 单键, 使得金属 Zr 进入到有机网络中^[7], 从而使折射率增加. 折射率随后烘温度的升高也会增加, 未曝光时的折射率在后烘温度升高 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, Δn 达 0.0049, 这是因为后烘时不饱和的双键也会聚合成单键^[8], 后烘时会使薄膜中残留的未反应的有机物、水等进一步挥发, 使得材料更

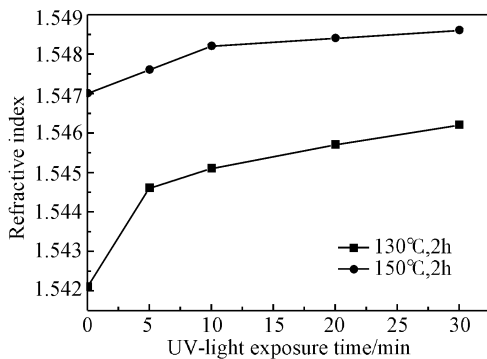


图 1 折射率随紫外曝光时间的变化关系

Fig. 1 Refractive index of sol-gel film as a function of UV-light exposure time

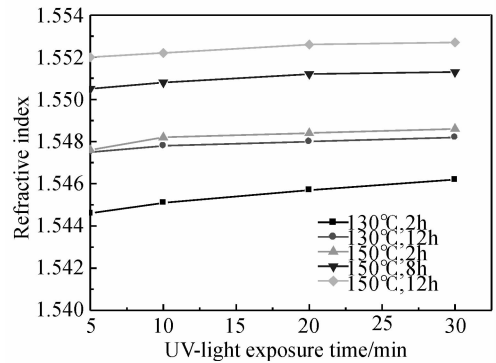


图 2 不同后烘条件下折射率随紫外曝光时间的变化

Fig. 2 Refractive index of sol-gel film as a function of UV-light exposure time for different postbake conditions

加致密, 这些都会使折射率增加. 且由图可以明显地看出, 后烘温度提高引起的折射率增加的效应明显高于由紫外曝光时间增加引起的效应; 同时, 随着后烘温度的提升, 折射率随曝光时间增加的幅度变缓, 这说明, 后烘温度升高, 曝光对薄膜的影响减弱.

图 2 进一步比较了不同曝光时间, 不同后烘温度及不同后烘时间对薄膜折射率的影响.

图 2 更加全面的展示了薄膜折射率随外界工艺条件变化的关系. 紫外曝光时间、后烘温度及后烘时间的增加都会使薄膜的折射率增加. 在曝光时间为 30min, 后烘过程为 150 $^{\circ}\text{C}$, 12h 的条件下, 折射率可达 1.5527. 折射率随曝光时间基本呈线性增加, 且随着后烘温度的升高及时间的增加, 这种变化趋势变缓. 并且由此图可以清楚观察到, 后烘这种热处理过程对薄膜折射率的影响明显高于紫外曝光对其的影响, 在 5min 曝光条件下, 130 $^{\circ}\text{C}$, 2h 后烘到 150 $^{\circ}\text{C}$, 12h 后烘的折射率增加量为 0.0084; 而此组变化曲线中, 130 $^{\circ}\text{C}$, 2h 后烘条件下折射率随曝光时间的增幅最大仅为 0.0016.

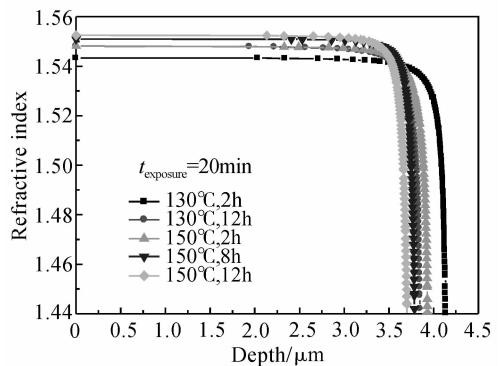


图 3 膜内折射率随深度的变化关系

Fig. 3 Refractive index of the inside of sol-gel film as a function of depth

薄膜的厚度随着后烘条件的改变与折射率恰好相反,如图 3 所示.图中横坐标 Depth 代表膜内点到膜表面的距离.

由图可以看出,随着后烘温度的升高,时间的增加,薄膜更加致密,膜厚变小,厚度在 $4.0\mu\text{m}$ 左右,而且膜在绝大部分厚度范围内,折射率维持不变,与膜表面基本保持一致,在与基片交界处大约 $1\mu\text{m}$ 范围内迅速垂直下降.这表明在膜厚方向,折射率分布较为均匀,膜的质量较好.

3 紫外直写光波导器件

3.1 器件制作

器件的制作在 Si 基片上完成,先用热氧化法在基片上生长一层厚度为 $18\mu\text{m}$ 的 SiO_2 作为下包层,折射率为 1.445(测试波长为 $1.55\mu\text{m}$).在上面旋涂一层光敏性溶胶-凝胶, 120°C 下前烘 50min,以固膜防止曝光时粘版,然后利用带有光波导图形的掩模版,采用接触式曝光,从而实现波导图形的转移.曝光后的图形部分折射率高于未曝光区域,经过后烘坚膜,折射率进一步提高,由此形成波导芯层.图 4 所示为紫外光直写波导器件的流程.实验所制作的波导器件是未生长上包层的表面型波导器件,芯层与下包层 SiO_2 以及作为上包层的空气的折射率相差很大,因此在这个方向上光限制会很强;而侧向的折射率差则是由曝光及后烘等外界工艺引起的.

3.2 MMI 型分束器制作

如图 5 所示,利用设计的器件版图,经过了 30min 紫外曝光, 150°C , 8h 后烘过程,制作出了 1×2 和 1×4 多模干涉型分束器.自然解理后的器件装在五维调节架上,输入光场经激光器尾纤与波导输入端面直接耦合,从器件的输出端输出的光场经透镜成像后,由 CCD 探测器采集并输出到显示器上进行观察.图 6 为分束器的近场输出图像,可以看出分束均匀,分光效果较好.

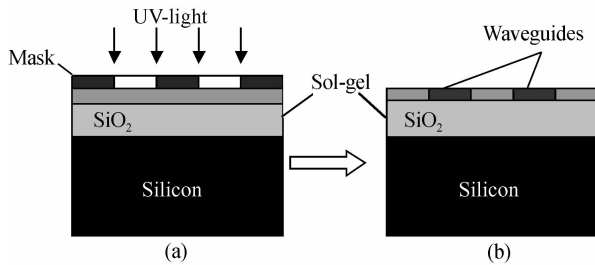


图 4 紫外光直写光波导器件

Fig. 4 Fabrication of optical waveguide devices by UV-light imprinting

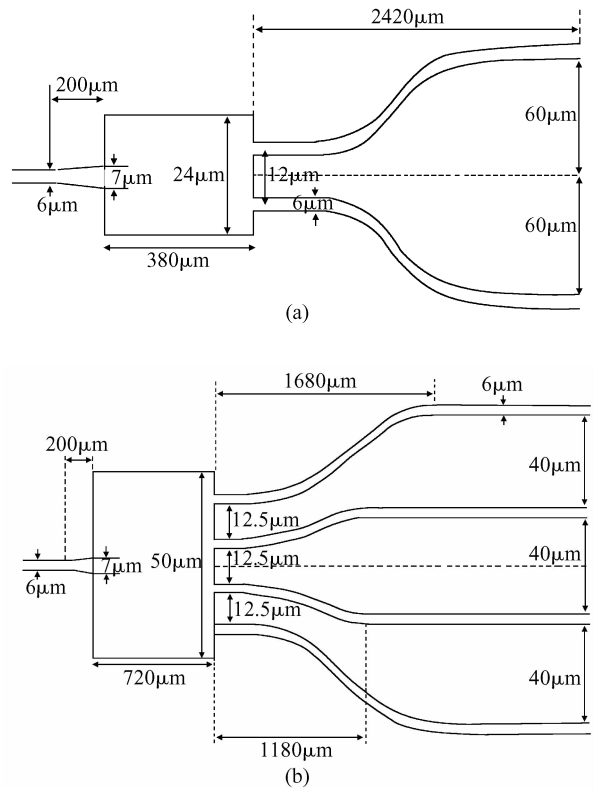


图 5 MMI 型分束器设计版图 (a) 1×2 ; (b) 1×4

Fig. 5 Schematic layouts of designed MMI splitters (a) 1×2 ; (b) 1×4

4 结论

本文利用有机/无机杂化方法制备了光敏性溶胶-凝胶 SiO_2 材料.用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) 作为反应先驱体,四丙氧基锆 (ZPO) 作为调节折射率的材料,正丙醇 (n-Propyl alcohol) 为溶剂,作为调节膜厚的材料.采用旋涂法在硅基片上得到了厚度在 $4.0\mu\text{m}$ 左右的薄膜,经前烘、紫外曝光及后烘等工艺处理,折射率可达

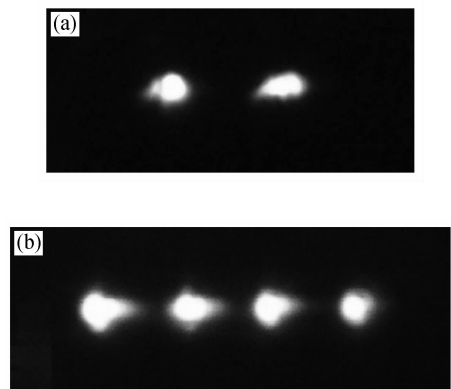


图 6 MMI 型分束器的近场输出图像 (a) 1×2 ; (b) 1×4

Fig. 6 Measured mode profiles of MMI splitters (a) 1×2 ; (b) 1×4

1.5527. 研究表明:紫外曝光时间,后烘温度及后烘时间的增加都会使薄膜的折射率增大,而且后烘对薄膜的影响明显高于紫外曝光对其的影响,同时可以观察到随着后烘温度的升高及时间的增加,折射率随曝光时间增加的趋势变缓,膜厚变小.利用紫外光直写技术,制作出 1×2 和 1×4 MMI 型分束器,并观测到二者的近场输出图像,得到了较为满意的结果.

参考文献

- [1] Kawachi M, Yasu M, Eda Hiro T. Silica waveguides on silicon and their application to integrated-optic components. *Optical and Quantum Electron*, 1990, 22: 391
- [2] Zhang Letian, Wu Yuanda, Xing Hua, et al. Fabrication of Si-based silica waveguide material applied in AWG. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2002, 13(8): 868 (in Chinese) [张乐天, 吴远大, 邢华, 等. AWG 用 Si 基 SiO₂ 波导材料的制备. *光电子 · 激光*, 2002, 13(8): 868]
- [3] Hench L L, West J K. The sol-gel process. *Chem Rev*, 1990, 90: 33
- [4] Grand G, Jadot J P, Denis H, et al. Low-loss PECVD silica channel waveguides for optical communications. *Electron Lett*, 1990, 26(25): 2135
- [5] Najafi S I, Touam T, Sara R, et al. Sol-gel glass waveguide and grating on silicon. *J Lightwave Technol*, 1998, 16(9): 1640
- [6] Fardad A, Andrews M, Milova G, et al. Fabrication of ridge waveguide: a new sol-gel route. *Appl Opt*, 1998, 37(12): 2429
- [7] Herbert K, Norbert M, Helmut S. Fine patterning of thin sol-gel films. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 147/148: 447
- [8] Jiang Yongrui, Hu Xiongwei, Yang Qinqing, et al. Fabrication and characterization of sol-gel silica waveguides. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(9): 1140 (in Chinese) [姜永睿, 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. *光子学报*, 2004, 33(9): 1140]

Fabrication of Hybrid Sol-Gel SiO₂ Optical Waveguide Devices by UV-Light Imprinting*

Wang Yue[†], Wu Yuanda, Li Jianguang, An Junming, Wang Hongjie, Yin Xiaojie, Zhang Jiashun, and Hu Xiongwei

(R & D Center of Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Photosensitive sol-gel SiO₂ materials were synthesized by the organic-inorganic hybrid method, and were spun on silicon substrate. The effects of UV-light exposure time and the postbake temperature and time on the refractive index and depth of the films were investigated. 1×2 and 1×4 MMI splitters were fabricated by means of UV-light imprinting technology, and good mode profiles were measured.

Key words: sol-gel; UV-light imprinting; hybridization; optical waveguide

PACC: 8270G; 4270G; 4280L

Article ID: 0253-4177(2007)07-1130-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60507006, 60477035)

[†] Corresponding author. Email: wangyue.1022@163.com

Received 17 January 2007, revised manuscript received 5 March 2007