

光敏性溶胶-凝胶波导材料*

姜永睿¹ 胡雄伟¹ 杨沁清¹ 王红杰¹ 杨 澜² 谢二庆³

(1 中国科学院半导体研究所 光电子研究发展中心, 北京 100083)

(2 北京化学试剂研究所, 北京 100022)

(3 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 采用有机改性硅酸盐制备了光敏性溶胶-凝胶, 并应用四丙氧基锆作为调节折射率的材料。为了增加薄膜与硅片的粘附作用, 先用干氧热氧化法在硅片上生长一层厚度约为 150nm 的 SiO₂, 然后使用提拉法在硅片上提拉成膜, 薄膜厚度达到 3.6μm。研究发现紫外曝光时间和坚膜时的后烘温度都会使薄膜的折射率增大。样品的原子力显微镜照片表明薄膜的表面非常平整, 在 5μm × 5μm 的范围内表面起伏只有 0.657nm。利用波导阵列掩膜版, 对制备的薄膜在紫外光波段下曝光, 得到了表面平坦、侧墙光滑、陡直的沟道波导阵列。

关键词: 光敏性溶胶-凝胶; SiO₂ 薄膜; 折射率; 波导

PACC: 8270G; 4270G; 4270J; 4280L

中图分类号: TN25

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)06-0687-04

1 引言

波导结构是光通信器件中的基本形式, 硅基 SiO₂ 薄膜材料则是最重要的基础材料之一, 制备厚的(约 10μm) SiO₂ 薄膜的方法有湿氧氧化^[1]、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[2]、火焰水解 (FHD)^[3] 和溅射^[4] 等。它们各有优缺点, 如在湿氧氧化技术中, SiO₂ 的生长速率低, 沉积时间长; 等离子体增强化学气相沉积技术虽然沉积温度低, 均匀性好, 但要达到微米级的厚度, 耗时较长, 而且所用设备复杂、昂贵; 火焰水解技术虽然成膜的速度快, 但样品要经过高温处理, 硅衬底易变形, 膜容易发生龟裂。近年来, 国际上开始采用溶胶-凝胶(sol-gel)^[5~9] 方法来制造波导材料和器件, 这种方法具有所用设备简单、成本低、工艺步骤少、热处理温度低等许多优点, 已广泛用于涂层、光纤、复合物、折光器、半导体掺杂等无源、有源以及非线性光学材料和器件的制备。采用有机改性硅酸盐(ORMOSIL) 制备光敏性溶胶-凝胶(sol-gel), 由于其折射率与 SiO₂ 接近, 可非

常方便地用于光波导薄膜的制备, 在光学器件方面有着广泛的应用前景。

本文采用有机改性硅酸盐制备了光敏性溶胶-凝胶, 着重分析了薄膜折射率随工艺条件的变化, 并利用扫描电镜(SEM) 和原子力显微镜(AFM) 对曝光后的沟道波和平板波导进行了观测。结果表明用这种方法制备的薄膜表面起伏只有 0.657nm, 薄膜质量明显好于用其他方法(如火焰水解法) 制备的薄膜。利用材料的光敏特性可以方便地形成波导图形, 避免了使用传统的反应离子刻蚀技术(RIE), 使生产成本大大降低。

2 实验

Sol-gel 薄膜沟道波导的制备主要包括以下几个过程: 胶的合成、涂布和前烘、利用掩膜进行紫外曝光以及后烘等。实验中用硅氧烷(methacryloxypropyl, MAPTMS) 作为先驱体合成 sol-gel 混合物, 四丙氧基锆(zirconium n-propoxide) 作为调节折射率材料, sol-gel 混合物的制备主要是利用了硅氧烷的水解和缩合反

* 国家自然科学基金(批准号: 69889701) 和国家重点基础研究发展规划(No. G2000036602) 资助项目

姜永睿 女, 1978 年出生, 硕士研究生, 主要从事光敏性溶胶-凝胶波导材料及器件的研究。

2003-05-23 收到, 2003-08-27 定稿

©2004 中国电子学会

应的原理^[10], 在空间上形成一维或多维的硅氧键, 并将金属 Zr 嵌入到硅氧键的网络体系中, 从而达到改变材料折射率的目的。

样品的合成在常温下进行, 具体过程如下: 用 0.05% 的 HCl 作催化剂将 MAPTMS 先进行水解反应, 把甲基丙烯酸(methacrylic acid)与四丙氧基锆在乙醇中混合并搅拌 30min 形成溶液, 接着将该溶液加入到水解并不完全的 MAPTMS 中继续再搅拌 30min, 然后向溶液中加去离子水直到 R (R 为 H_2O 与 MAPTMS 的摩尔比) 等于 1.5 为止, 最后在暗室中加入光敏剂 Irgacure 184(CIBA), 将配制好的溶胶放置老化 24h。

成膜前用孔径 0.5μm 的过滤器将老化后的凝胶过滤, 以除去其中的杂质颗粒, 凝胶稀释至所需浓度后, 涂布在经过处理的干净硅片上成膜。为了增加薄膜与硅片的粘附作用, 实验中用干氧热氧化法先在硅片氧化一层 SiO_2 , 厚度约为 150nm。使用速度可调的提拉机在硅片上提拉成膜(dip coating), 最后将成膜的样品在 90℃ 左右前烘(prebaking) 10min, 以固化胶膜并防止曝光时粘版。曝光用的光源是中心波长为 365nm, 功率为 350W 的汞灯。为了获得波导图形, 将具有图形的掩膜版与样品直接接触进行曝光, 曝光后的样品浸入正丙醇溶液 2~3min, 未曝光的区域将会被溶解, 从而得到所需的图形。

为了分析薄膜的基本性质, 我们用棱镜耦合方法^[11]对膜的折射率进行了测量, 并利用原子力显微镜对曝光后的薄膜表面形貌进行观测, 用扫描电镜对曝光后的沟道波导图形结构进行了观察。

3 结果与讨论

棱镜耦合仪(型号为 Meticon 2010)中使用的激光器波长为 637.7nm, 在 TE 模式下测得了膜的折射率和厚度。图 1 为用棱镜耦合仪测得的入射光的相对反射强度和入射角度的关系。该样品的条件为紫外曝光 2min, 在 100℃ 下后烘 45min。由图 1 可知该样品的薄膜厚度为 3.6μm, 折射率为 1.5345。图 2 为薄膜的折射率变化与曝光时间的关系。由图可以看到曝光会使膜的折射率变大, 而且曝光时间越长, 膜的折射率增加量(Δn)越大。经过 15min 紫外曝光后, 薄膜的折射率由紫外曝光前的 1.5286 增加到 1.5339, Δn 达到 0.0053。这是因为 sol-gel 混合物中存在着不饱和的 C=C 键, 在紫外光的诱发下, C=C

键发生光聚合反应形成了 C-C 键, 使得金属 Zr 进入到有机硅酸盐网络中^[12], 因而增加了曝光区域的折射率。曝光虽然可以增加薄膜的折射率, 但由于光的衍射作用, 长时间的曝光则会使波导侧墙变粗糙^[9], 进而使波导宽度变大。图 3 所示表明样品经

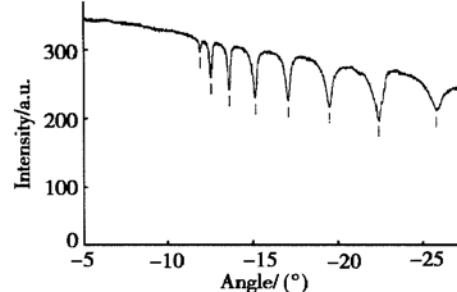


图 1 棱镜耦合仪中反射光的相对强度和入射角度的关系

Fig. 1 Relative intensity of reflected light vs angle of incidence of prism coupler

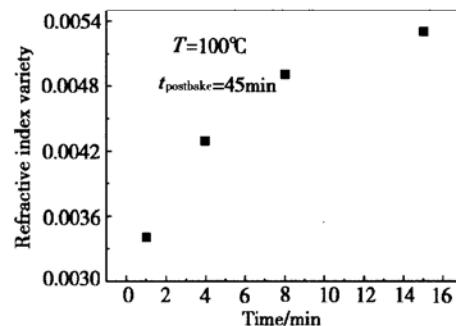


图 2 Sol-gel 薄膜折射率随紫外曝光时间的变化

Fig. 2 Refractive index of sol-gel films as a function of UV-exposure time

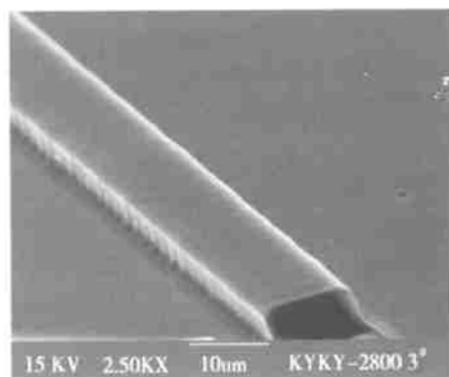


图 3 15min 曝光后的条形波导侧墙 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of line waveguide sidewall UV-exposed for 15min

15min 的紫外曝光后, 波导的宽度由原来版图上的 6μm 增加到最后的 8μm, 而且可以看到波导侧墙出

现了毛刺。所以长时间的曝光不仅会使波导展宽，而且对图形的边缘也是不利的，其最终结果是使波导的传输损耗增大。

曝光后的图形要进一步后烘(post-baking)才能达到坚膜的目的。后烘时的热处理也会使膜中C=C键发生聚合形成C-C键，从而使薄膜折射率增大。图4为样品分别在100、130、160和200℃下后烘45min后，膜的折射率与热处理温度的关系。由图可以看到折射率随后烘温度的升高而线性地增大。

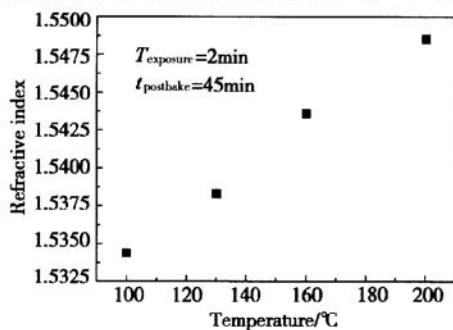


图4 Sol-gel 薄膜折射率随后烘温度的变化关系

Fig. 4 Refractive index of sol-gel films as a function of postbake temperature

我们还利用原子力显微镜对样品的表面形貌进行了观察，结果如图5所示。从图中可以看到在 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 的扫描范围内，薄膜的表面相当平整，粗糙度分析表明在经过2min紫外曝光和180℃下热处理45min后的样品，最大的表面起伏只有0.657nm。

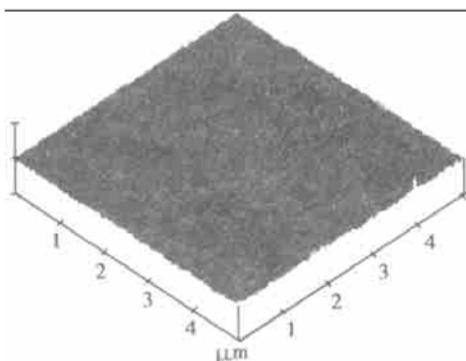


图5 样品经180℃后烘的原子力显微镜表面形貌图

Fig. 5 Atomic force micrograph of surface profile of the sample after 180°C postbaking

利用我们制作的波导阵列掩膜版(波导宽度为 $6\mu\text{m}$ ，波导间距为 $25\mu\text{m}$)对制备的sol-gel薄膜进行紫外曝光。图6为经过1min曝光后形成的沟道波导阵列的扫描电镜照片。可以看到波导厚度约为 $4\mu\text{m}$ ，波

导的表面非常平坦，侧墙也非常光滑、陡直，波导端面是自然解理形成的。

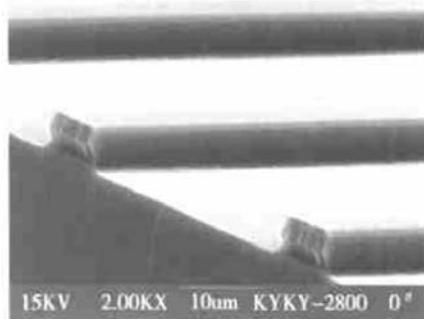


图6 Sol-gel 沟道波导阵列扫描电镜照片

Fig. 6 SEM micrograph of channel array waveguides in sol-gel silica glass

4 结论

采用硅氧烷作为先驱体，并应用四丙氧基锆作为调节折射率的材料，得到了感光性好、均匀稳定的光敏性溶胶-凝胶。应用该溶胶采用提拉法在硅片上得到了厚度达到 $3.6\mu\text{m}$ 的 SiO_2 薄膜。研究结果表明紫外曝光时间和坚膜时的后烘温度都会使薄膜的折射率增大。样品的原子力显微镜照片表明薄膜的表面非常平整，在 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 的范围内表面起伏只有0.657nm。利用波导阵列掩膜版对制备的薄膜在紫外光波段下曝光，得到了表面平整、侧墙光滑、陡直的沟道波导阵列。这些实验结果对于将sol-gel SiO_2 薄膜材料应用于 SiO_2 波导器件的制备是很有意义的。下一步我们将开展用这种材料制作波导器件的研究。

参考文献

- [1] Zelmon D E, Jackson H E, Boyd J T, et al. A low scattering graded-index SiO_2 planar waveguide thermally grown on silicon. *Appl Phys Lett*, 1983, 42: 565
- [2] Grand G, Jadot J P, Denis H, et al. Low-loss PECVD silica channel waveguides for optical communications. *Electron Lett*, 1990, 26: 2135
- [3] Kawachi M, Yasu M, Edahiro T. Silica waveguides on silicon and their application to integrated optic components. *Opt Quantum Elect*, 1990, 22: 391
- [4] Imoto N, Shimizu N, Mori H, et al. Sputtered silica waveguides with an embedded three-dimensional structure. *J Lightwave Technol*, 1983, LT-1: 289
- [5] Holmes A S, Syms R R A, Li M, et al. Fabrication of buried channel

- waveguides on silicon substrates using spin-on glass. *Appl Opt*, 1993, 32(25): 4916
- [6] Coudray P, Chisham J, Maletk T A, et al. Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55μm. *Opt Eng*, 1997, 36(4): 1234
- [7] Touam T, Milova G, Saddiki Z, et al. Organoalumminophosphate sol-gel silica glass thin films for integrated optics. *Thin Solid Films*, 1997, 307: 203
- [8] Najafi I, Andrew M P, et al. UV-light imprinted surface, ridge and buried sol-gel glass waveguides and devices on silicon. *Proc SPIE*, 1996, 2954: 100
- [9] Du X M, Touam T, Andrews M P, et al. Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation. *Opt Eng*, 1998, 37(4): 1101
- [10] Zhai Jiwei, Yang Tao, Yang Heqing, et al. Optical waveguide properties of TiO₂-SiO₂ composite films fabricated by sol-gel process. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, 26(5): 674 (in Chinese) [翟继卫, 杨涛, 杨合情, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜的波导特性研究. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 674]
- [11] Najafi S. Introduction to glass integrated optics. Boston: Artech House, 1992
- [12] Herbert K, Norbert M, Helmut S. Fine patterning of thin sol-gel films. *J Non-Crystalline Solid*, 1992, 147/148: 447

Characteristics of Photosensitive Sol-Gel Waveguide*

Jiang Yongrui¹, Hu Xiongwei¹, Yang Qinqing¹, Wang Hongjie¹, Yang Lan² and Xie Erqing³

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

(2 Institute of Beijing Chemical Reagent, Beijing 100022, China)

(3 School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: It is very convenient to fabricate the waveguides films using photosensitive sol-gel, which synthesized with ORMOSIL, due to the similar refractive index of this sol-gel and SiO₂. The hybrid sol-gel occurred complex photochemical reactions when exposed to UV light, the unexposed regions of the film are removed through soaking the films in a special solvent. The effects of the UV exposure time and the postbake temperature on the refractive index and the structure of the films are investigated.

Key words: photosensitive sol-gel; SiO₂ film; refractive index; waveguide

PACC: 8270G; 4270G; 4270J; 4280L

Article ID: 0253-4177(2004)06-0687-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69889701), and National Key Basic R&D Plan of China (No. G2000036602)

Jiang Yongrui, female, was born in 1978, MS candidate. She is engaged in the research on waveguide materials and devices of photosensitive sol-gel.

Received 23 May 2003, revised manuscript received 27 August 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics