

文章编号: 0253-2239(2005)04-506-5

# 有机-无机复合 $ZrO_2-SiO_2$ 平面光波导\*

徐 键 夏海平 张约品 章践立 王金浩

(宁波大学信息学院, 宁波 315211)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合光波导材料,通过改变其中  $ZrO_2$  的含量来调节材料的折射率,使材料分别适用于平面光波导的导光层( $n_g \approx 1.497$ )和衬底层、包层( $n_b = n_c \approx 1.479$ )。采用旋转涂膜工艺和相应的热处理,在单晶硅基片上制备衬底层、导光层和包层等薄膜,其中导光层介质因具有感光性而可通过紫外光刻来制备光路图案。所得有机-无机复合  $ZrO_2-SiO_2$  板型平面光波导(衬底层+导光层),用棱镜耦合截断法测试其光损耗在 632.8 nm 波长处约为 0.8 dB/cm。对板型平面波导的导光层薄膜进行紫外光刻和异丙醇淋洗,制备出脊状光波导通道,在覆盖包层后,即获得埋层沟道式平面光波导。采用端耦合截断法测试了埋层沟道式平面光波导的光损耗(小于 0.1 dB/cm),并观察了其近场图像以及导光材料在近红外窗口的吸收光谱。

**关键词:** 平面光波导; 有机-无机复合材料; 溶胶-凝胶;  $ZrO_2-SiO_2$ ; 感光材料

中图分类号: TN252 文献标识码: A

## Organic-Inorganic Hybrid $ZrO_2-SiO_2$ Planar Waveguides

Xu Jian Xia Haiping Zhang Yuepin Zhang Jianli Wang Jinhao

(Information College, Ningbo University, Ningbo 315211)

**Abstract:**  $ZrO_2-SiO_2$  organic-inorganic hybrid optical waveguide materials were synthesised by the sol-gel process. Refractive index of the hybrid films was adjusted with different amounts of  $ZrO_2$  for the use as guiding layers (refractive index  $n_g \approx 1.497$ ), buffer layers and cladding layers ( $n_b = n_c \approx 1.479$ ). The hybrid films were deposited on single-crystal silicon wafers ( $\phi \approx 10$  cm) by sol-gel spin-coating. The guiding layers were UV-photosensitive and so UV-patternable. Optical propagation loss in the slab waveguides was measured to be about 0.8 dB/cm at 632.8 nm, by the cut-back method, using prism-coupling. The buried channel waveguides were also prepared by patterning the guiding layers of the slab waveguides with UV-curing and rinsing with isopropanol. Propagation loss in the buried channel waveguides was also measured by the cut-back method, using butt-coupling. The loss was lower than the measurement error, or less than 0.1 dB/cm at 632.8 nm. The near-field patterns were observed, and absorption spectrum of the hybrid material for the guiding layers was measured.

**Key words:** planar waveguide; organic-inorganic hybrid material; sol-gel;  $ZrO_2-SiO_2$ ; photosensitive material

## 1 引 言

光信息技术的光通信系统性能的进一步提高和新应用的不断出现,促使人们研制各种集成光学器件,如光连接器、光放大器、光传感器等。人们已采用离子交换技术来制备玻璃平面光波导的研究<sup>[1]</sup>,迄今法国 Teemphotonics 公司用离子交换技术已开发出平面波导光分束器和光放大器产品,利用其它技术制备平面光波导器件还在深入研究之中。

溶胶-凝胶技术因其简单、易用、价廉,已被用来合成和制备各种氧化物玻璃和陶瓷材料<sup>[2]</sup>。这种方法具有原料纯度高,材料均匀性好,热处理温度低,制备上非常灵活,可实现均匀掺杂,因而适于各种光功能材料和薄膜的制备<sup>[3,4]</sup>。正是这些特点,近年来人们采用溶胶-凝胶结合旋涂法(spin-coating)或提拉法(dip-coating)制备了氧化硅基无机玻璃平面光波导<sup>[5,6]</sup>和掺稀土离子  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  的平面波导光

\* 宁波市博士基金(2004A610022)和宁波大学人才启动基金(2004014)资助课题。

作者简介: 徐 键(1965~),男,江西南昌人,博士,主要从事光波导材料与微、纳光子器件方面的研究。

E-mail: xujian@nbu.edu.cn

收稿日期: 2003-12-22; 收到修改稿日期: 2004-09-22

放大器<sup>[7]</sup>。然而,用溶胶-凝胶法很难制备出厚(大于  $10\ \mu\text{m}$ )且无裂缝的无机玻璃薄膜,而且多次涂膜-烧结会导致在薄膜上出现许多斑点等缺陷,影响平面光波导的质量。溶胶-凝胶有机-无机复合材料是一种新材料<sup>[8~10]</sup>,并可作为平面光波导的介质。使用有机-无机复合材料溶胶-凝胶制备薄膜,一次涂膜即可获得厚膜(大于  $10\ \mu\text{m}$ )<sup>[11]</sup>,此外,还可通过引入光聚合的引发剂,使该型材料具有一般光刻胶的特性,因而可使用微机电系统技术或激光直写来制备集成光学器件的图案。一些研究小组采用可光刻的有机-无机复合材料和微机电系统技术制备了平面光波导器件如密集波分复用器件,显示其在集成光学器件方面的应用前景<sup>[12~14]</sup>。由于有机-无机复合材料在材料组成上的多样性,和以此为基础进行各种掺杂(如稀土离子、染料分子等)导致新的应用,仍需大力研究有机-无机复合材料组成,制备工艺与性能的关系,制备廉价的各种应用器件。本文研究溶胶-凝胶  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合材料为介质材料的板型平面波导和埋层沟道式平面波导的制备,并测试了这些波导的光学性能。

表 1 用作衬底层(BL),导光层(GL)和保护层(CL)的杂化材料的组成和制备条件

Table 1 Compositions and preparation conditions of the hybrid films for buffer layer (BL)guiding layer (GL) and cladding layer (CL)

Film	BL, CL	GL
Composition	$n(\text{MAPTMS}):n(\text{TEOS}):n\{\text{Zr}(\text{OPr}^r)_4\}:\text{MAA}(1:1):n(\text{H}_2\text{O})=60:40:0.5:100$	$n(\text{MAPTMS}):n\{\text{Zr}(\text{OPr}^r)_4\}:\text{MAA}(1:1):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Irgacure 1800})=100:3:100:(2\sim 3)$
Pre-baking	80 °C/h	80 °C/h
UV-curing	—	30~60 min, rinsing with isopropanol
Post-baking	120 °C/h	120~40 °C/h
Refractive index	$1.479\pm 0.001$	$1.497\pm 0.001$

所有薄膜的制备都是在超净室内并在不断充入高纯氮气的透明气袋中使用旋转涂膜工艺进行的,以避免湿气对薄膜质量的不利影响。在直径 4 英寸(约 10 cm)的硅片基片上,先制备衬底层(转速 800 rpm 下持续时间 60 s 涂膜,热处理为 80 °C 下 1 h, 120 °C 下 1 h),再制备导光层(转速 500 rpm 下持续时间 15 s 涂膜,热处理为 80 °C 下 1 h,用 150 W 紫外灯( $\lambda:325\sim 400\ \text{nm}$ )辐照 30~60 min 进行光聚合,用异丙醇淋洗以除去未曝光的部分而得到台阶式波导图案,再在 120 °C 下热处理 1~3 h),最后制备包层(500 r/min 下 60 s 涂膜,80 °C 下 1 h 加上 120 °C 下 1 h 热处理)。板型平面波导(slab waveguides)和沟道波导(channel waveguides)在制备过程上的差异在于曝光时是否使用带有光波导图案的掩膜和溶剂淋洗,以

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用较低折射率的有机-无机复合材料薄膜为衬底层(BL)和覆盖包层(CL),采用较高折射率的光敏感  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合材料薄膜作为导光层(GL),材料组成详见表 1。这些材料的合成参见文献<sup>[11]</sup>。采用 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异丁烯酸 {3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate, MAPTMS, 98%}, 正硅酸乙脂 (TEOS, 98%),  $Zr(\text{OPrn})_4$  (70% 正丙醇溶液) 和甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA, 98%) 为溶胶-凝胶先驱体,正丙醇为溶剂,Irgacure 1800(Ciba 公司产品)为光引发剂(photo-initiator)。各薄膜的折射率通过改变材料中氧化锆的含量来调节。每次合成该溶胶-凝胶,使用 10 g MAPTMS, 0.52 g 0.01 N HCl 作为催化剂和相应数量的其它先驱体(见表 1),溶液搅拌,反应 16 h 后,用  $0.2\ \mu\text{m}$  的滤膜过滤该溶液以除去溶液中的颗粒,再存储在冰箱( $-3\ ^\circ\text{C}$ )中,用于导光层的溶胶还须放在黑盒子里以避光。

及是否覆盖了包层。这样便获得了平面光波导样品。

### 2.2 样品测试

采用棱镜耦合技术(即 m-line 谱仪, Metricon Model 2010)测试了各有机-无机复合材料薄膜的折射率和厚度;采用扫描电子显微镜(SEM)观察了 UV 处理后的平面波导的横断面。

用棱镜把激光束(波长为 632.8 nm)耦合进入板型平面波导中,用光功率计测试出由平面波导输出的光强,采用截断法(cut-back method)得到平面波导的光损耗。对于埋层沟道平面波导(buried channel waveguides),因不能采用棱镜耦合的方法,则对该器件两个端面进行抛光,用 20 倍或 40 倍的显微镜物镜聚焦,采用端耦合(butt-coupling)把激光束输入埋层沟道平面波导,同样用光功率计测试

出由平面波导输出的光强,采用截断法获得其光损耗,并观察了其近场图像。

为了估计作为导光介质的有机-无机复合材料在近红外通信窗口 $1.3\ \mu\text{m}$ 和 $1.55\ \mu\text{m}$ 处的光损耗情况,把导光介质的溶胶-凝胶倒入一塑料的吸收光谱样品盒中并使之转变成透明的干凝胶,再用吸收光谱仪(optical absorption microspectroscope)测试该材料的光损耗谱。

### 3 结果与讨论

在短距光数据传输连接和光传感器方面,通常要求多模的(即薄膜较厚)集成光学器件。制备较厚的氧化硅基无机薄膜需要进行多次涂膜-烧结过程,很难获得无裂纹的厚膜。而硅片上所制备的有机-无机薄膜没有观察到任何裂纹,但如果热处理温度过高,或时间过长,则可能导致薄膜开裂或脱落。在本文工作中,光波导的各层薄膜都是一次涂膜。由棱镜耦合仪(或 m-line 谱仪)测试出各层薄膜的厚度为:约 $6\ \mu\text{m}$ (BL),约 $22\ \mu\text{m}$ (GL)和约 $6\ \mu\text{m}$ (CL);各层薄膜的折射率为约1.479(BL 和 CL)和约1.497(GL)。图1显示一典型的薄膜(BL+GL)的 m-line 谱。谱中左起3个峰显示该平面波导有3个传输模式,即 $m=0,1$ 和2。

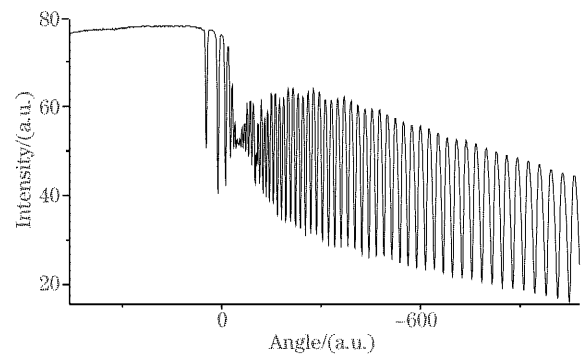
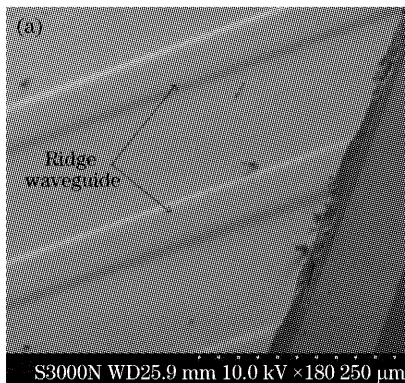


图1 硅基片衬底层上导光层中光传输模式线谱  
Fig.1 m-line spectrum of the guiding layer on the silicon wafer with the buffer layer

图2为双层薄膜(BL+GL)覆盖了面罩在紫外光下曝光后用异丙醇淋洗所得到的沟道式平面波导的 SEM 照片。该图显示了该平面波导的导光层未暴光的部分并没有完全清洗掉[见图2(b)],这是由于对导光薄膜预热处理过长或温度过高导致了有机-无机复合材料出现部分热聚合。另外,由于采用的只是一般的紫外灯(其光不是平行光),而非光刻机(mask-aligner),因而曝光淋洗后所得到的台阶的横截面是梯形的(厚约 $22\ \mu\text{m}$ ,宽约 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ ),而不是应当得到的矩形,且线较宽,但这一问题可采用光刻机而得到解决。

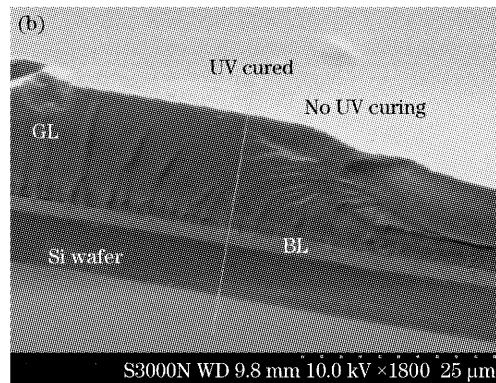


图2 通过紫外光处理得到的脊型波导的 SEM 图像  
Fig.2 SEM images of the channel waveguides by UV-curing

图3显示了平面光波导光损耗测试的示意图和所观察到的用棱镜把激光束( $632.8\ \text{nm}$ )耦合进入平面波导传输的情况。由于导光层薄膜较厚,各模式光传导间隔很小,通过改变入射角区分不出 $m=0$ 和 $m=1$ 等模式的光线。为了得到平面波导的光损耗,调节光束的入射角度使看到的平面波导传输光线强度最大,固定在该角度,测出平面波导输出的光强,采用下列公式:

$$\alpha = 10 \lg(I_0/I_1)/(x_1 - x_0). \quad (1)$$

计算得到在波长 $632.8\ \text{nm}$ 处其光损耗为 $0.8 \pm 0.1\ \text{dB/cm}$ 。

图4(a)显示了采用端耦合测试埋层沟道式平面波导光损耗的示意图。图4(b)为激光束在埋层沟道式平面波导中传输的情况,由于包层覆盖了台阶式导光层,因而看不到在该平面波导中传输的光线。同样采用截断法和(1)式来得出光波导的光损

耗,计算值在波长632.8 nm处为约为0.001 dB/cm,大大小于这里所采用的测试方法的误差(约0.1 dB/cm),这可能与光功率计灵敏度和自建的测试装置准确度有关。图4(c)显示了用 CCD 相机拍摄的埋层沟道式平面波导输出光束的近场图像,从

图中可以看到三条光线,其分别为  $m=0$  和  $m=1$  模式的光线,其它模式的光因光强太弱而未能分辨出。对于埋层沟道式平面光波导的制备,还需采用光刻机来进行光刻,使光敏感的有机-无机复合材料进行光聚合,这样才能获得较窄的导光层台阶。

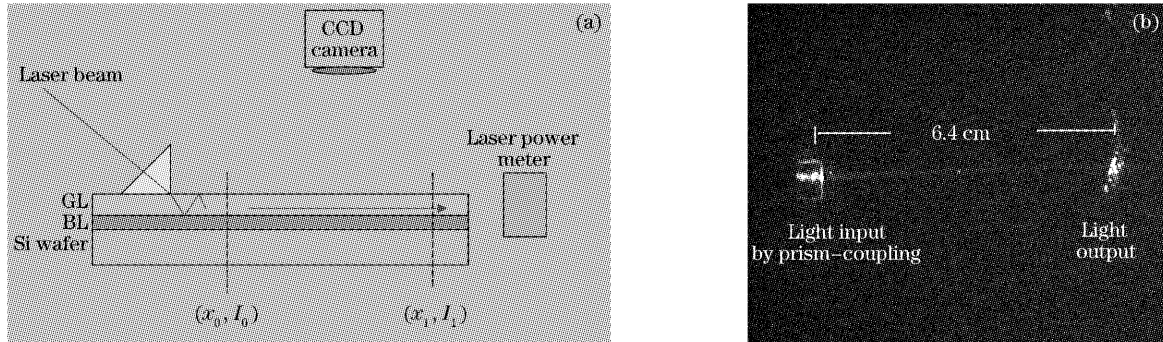


图 3 (a)板状平面波导光传输损耗测试示意图,(b)光通过棱镜耦合进入一板状波导中传输的顶视照片

Fig. 3 (a) Diagram of propagation loss measurements, (b) a top-view of light propagation in a slab waveguide by prism-coupling

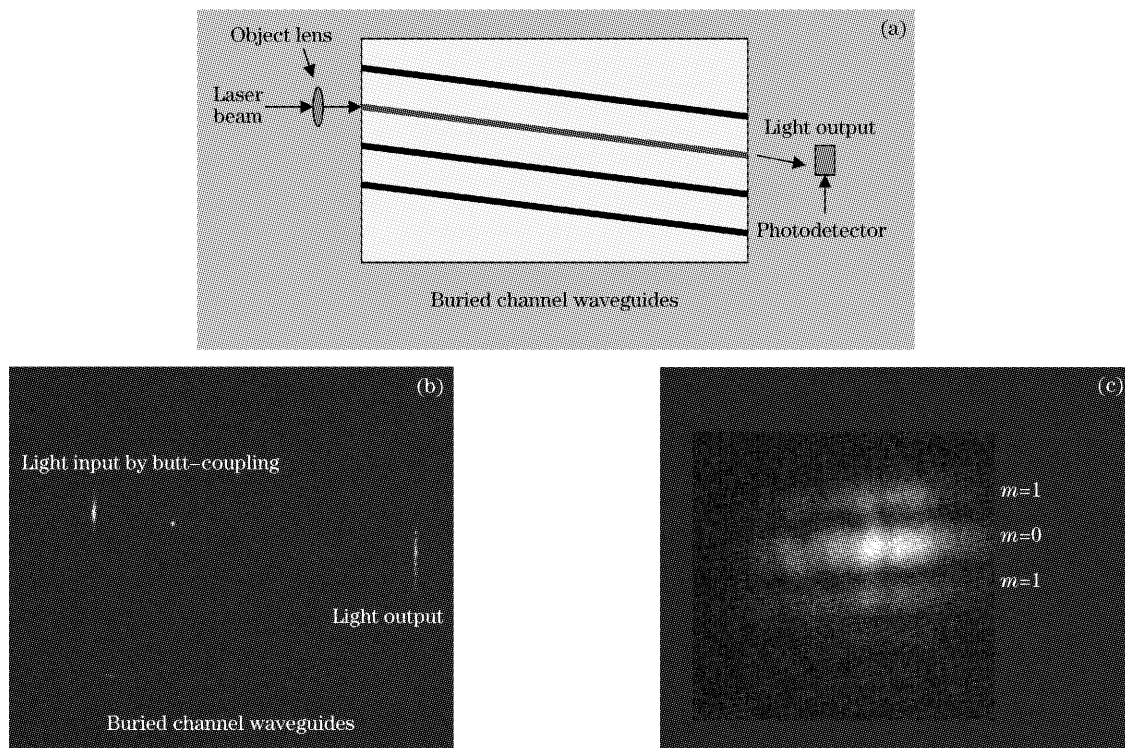


图 4 (a)埋层沟道式波导光损耗测试示意图,(b)光在埋层沟道式波导中传输时的顶视照片,

(c)一埋层沟道式波导输出光的近场像

Fig. 4 (a) Diagram of buried channel waveguides, (b) propagation pattern in a buried channel waveguide,

(c) the near-field image of the light output of a buried channel waveguide

图 5 为作为导光层的有机-无机复合块状材料在近红外通信窗口的透射光谱。从图中可以看到,该材料在  $1.3 \mu\text{m}$  处的光损耗约为  $1.3 \text{ dB/cm}$  和在  $1.55 \mu\text{m}$  处约为  $4.3 \text{ dB/cm}$ ,这些光损耗值还有点偏大,特别是对于  $1.55 \mu\text{m}$  波长的光。材料中 C-H 和

O-H 化学键的吸收尾对  $1.55 \mu\text{m}$  处的光透射有较大的影响,而导致较高的光损耗。消除材料中的 OH 基团,还需进一步改进材料和薄膜的制备工艺,并引入一些强疏水性的基团,来提高有机-无机复合材料的光透过性能。

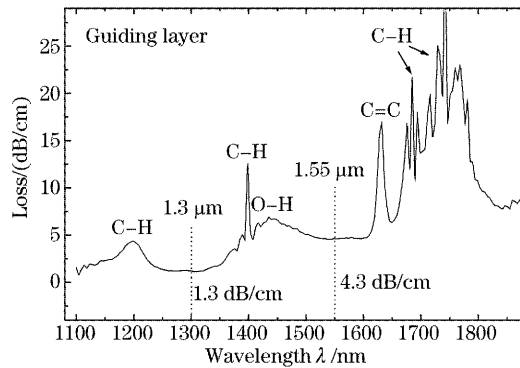


图5 作为导光层的杂化材料的光损耗谱

Fig. 5 Optical loss spectrum of the hybrid material for guiding layer

## 4 结 论

用光敏感的  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合材料薄膜为导光介质 ( $n_g \approx 1.497$ ), 较低折射率 ( $n_i = n_c \approx 1.479$ ) 的  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合材料薄膜为衬底层和包覆层, 采用旋转涂膜工艺和紫外光聚合处理在硅片上制备了平面光波导和埋层沟道式平面光波导。平面光波导的光损耗约为  $0.8 \text{ dB/cm}$  (光波长为  $632.8 \text{ nm}$ ), 埋层沟道式平面光波导的光损耗则更低, 小于本文测试装置误差 ( $0.1 \text{ dB/cm}$ )。由于 O-H 和 C-H 基团吸收带的影响, 作为导光介质的  $ZrO_2-SiO_2$  有机-无机复合材料在近红外通信窗口  $1.3 \mu\text{m}$  和  $1.55 \mu\text{m}$  波长处仍有较大的光损耗。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Pengfei, Zheng Jie, G. C. Righini. Fabrication in  $Cu^+-Na^+$  ion exchange glass waveguide with index profile of Gauss[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(1): 37~40 (in Chinese)
- 2 Brinker C. J., Scherer G. W.. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* [M]. San Diego: Academic Press, 1990
- 3 Dunn B. D., Schmidt H. K., Pope E. J. A. *et al.*. Sol-Gel Optics IV[C]. *Proc. SPIE*, 1997, **3136**:
- 4 Wang Xingjun, Yang Tao, Wang Jing *et al.*.  $Er^{3+}:Al_2O_3$  optical films on  $SiO_2$  substrate prepared by the sol-gel method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(3): 397~400 (in Chinese)  
王兴军, 杨涛, 王晶等. 溶胶-凝胶法制备  $SiO_2$  基片  $Er^{3+}:Al_2O_3$  光子薄膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(3): 397~400
- 5 Brusatin G., Guglielmi M., Martucci A..  $GeO_2$ -based sol-gel films[J]. *J. Am. Ceram. Soc. (J)*, 1997, **80**(12): 3139~3144
- 6 Almeida R. M., Morais P. J., Vasconcelos H. C.. Optical loss mechanisms in nanocomposite sol-gel planar waveguides [C]. *Proc. SPIE*, 1997, **3136**: 296~303
- 7 Orignac X., Barbier D., Du X. M. *et al.*. Fabrication and characterization of sol-gel planar waveguides doped with rare-earth ions[J] *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(7): 895~897
- 8 Segawa H., Omura K., Arai Y. *et al.*. Design of organic-inorganic hybrid waveguide [J]. *J. Photopolym Sci. and Technol.*, 2002, **15**(1): 13~18
- 9 Rantala J. T., Levy R., Kivimaki L. *et al.*. Direct UV patterning of thick hybrid glass films for micro-opto-mechanical structures[J]. *Electron. Lett.*, 2000, **36**(6): 530~531
- 10 Schmidt H. K., Krug H., Zeitz B. *et al.*. Inorganic-organic nanocomposites for optical coatings [C]. *Proc. SPIE*, 1997, **3136**: 220~228
- 11 Xu J., Aubonnet S., Barry H. F. *et al.*. Preparation and characterization of erbium-doped ormosil planar waveguides[J]. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(26~27): 4276~4281
- 12 Coudray P., Etienne P., Moreau Y.. Integrated optics based on organo-mineral materials[J]. *Materials Sci. in Semiconductor Proc.*, 2000, **3**(5~6): 331~337
- 13 Ribeiro S. J. L., Messaddeq Y., Goncalves R. R. *et al.*. Low optical loss planar waveguides prepared in an organic-inorganic hybrid system[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(22): 3502~3504
- 14 Buestrich R., Kahlenberg F., Popall M. *et al.*. ORMOCER@ for optical interconnection technology[J]. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 2001, **20**(2): 181~186