

溶胶-凝胶法制备光波导薄膜及性质的研究*

姜永睿¹ 胡雄伟¹ 杨沁清¹ 王红杰¹ 杨澜² 郑金红² 谢二庆³

(1 中科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,并在凝胶中加入四丙氧基锆作为调节折射率的材料;用该凝胶在硅片上提拉成膜.为了增加薄膜与硅片的粘附性,成膜前先用干氧热氧化法在硅片上生长了一层厚度约为 1500Å 的二氧化硅;样品的原子力相片表明薄膜的表面非常平整,在 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 的范围内最大表面起伏只有 0.657 nm. 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. 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. 通过对样品红外吸收谱的分析,从微观机理上解释了折射率随工艺条件变化的原因.

关键词 光敏性溶胶-凝胶; SiO_2 薄膜; 折射率; 红外光谱; 波导

中图分类号 TN252 **文献标识码** A

0 引言

波导结构是光通讯器件中的基本形式,硅基二氧化硅薄膜材料则是最重要的基础材料之一. 制备厚的(约 10 μm) SiO_2 薄膜的方法有湿氧化^[1]、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[2]、火焰水解(FHD)^[3,4]和溅射^[5]等. 它们各有优缺点,如在湿氧化技术中, SiO_2 的生长速率低,淀积时间长;等离子体增强化学气相沉积技术虽然淀积温度低,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,国内外开始采用溶胶-凝胶(sol-gel)法^[6-11]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 SiO_2 接近,可非常方便地用于光波导薄膜的制备,同时利用材料的光敏特性能够方便的制备波导结构,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,在光学器件的生产制造方面有着广阔的应用前景.

本文采用有机改性硅酸盐制备了光敏性溶胶-

凝胶,分析了工艺条件变化对薄膜折射率的影响,通过对样品红外吸收光谱的测试和分析,从微观机理上解释了折射率随工艺条件变化的原因. 利用光波导掩膜版对制备的光敏性薄膜进行紫外曝光,得到了波导结构,并对其进行了扫描电镜观测.

1 实验

Sol-gel 薄膜沟道波导的制备主要包括以下几个过程:溶胶的合成、涂布和前烘、利用掩膜版进行紫外曝光以及后烘等. 实验中用硅氧烷 Methacryloxypropyl(MAPTMS)作为前驱体,同时在凝胶中加入四丙氧基锆(Zirconium n-propoxide)作为调节折射率的材料. 材料的制备主要是利用硅氧烷的水解和缩合反应原理^[12],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 作催化剂先与 MAPTMS 进行水解反应,甲基丙烯酸(Methacrylic Acid)与四丙氧基锆在乙醇中混合并搅拌 30 min 后,将该溶液加入到水解并不完全的 MAPTMS 中继续搅拌 30 min,然后向溶液中加入去离子水直到 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陈化 24 h.

成膜前用孔径 0.5 μm 的过滤器将陈化后的凝胶过滤,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将硅片表面氧化一层二氧化硅,厚度约为 1500Å. 使用速度可调的提拉机在硅片上提拉成膜(dip-

*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

Email: yongrui_jiang@smic.com

收稿日期:2003-08-18

coating), 最后将成膜的样品在 90℃ 左右前烘 (prebaking) 10 min, 以固化胶膜并防止曝光时粘版. 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, 曝光用的光源是中心波长为 365 nm、功率为 350 W 的汞灯. 曝光后的样品浸入正丙醇溶液显影 2 ~ 3 min, 未曝光的区域将被溶解, 得到所需的波导图形.

为了分析薄膜的基本性质, 用棱镜耦合方法^[13] (型号 Metricon 2010) 对膜的折射率和厚度进行了测量, 用红外光谱仪 (型号 Nicolet 670) 对样品的红外吸收特性作了测量分析, 并利用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电镜 (SEM) 分别对曝光后平面波导以及沟道波导图形结构进行了观察.

2 结果及讨论

棱镜耦合仪中使用的激光器波长为 637.7 nm, 在 TE 模式下测得了膜厚和折射率. 在固定的提拉速度下, 膜厚均为 4 μm 左右, 最大标准误差不超过 ±1%. 图 1 所示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 15 min 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. 这是因为材料中存在着不饱和的双键, 在紫外光的诱发下, 双键发生光聚合反应形成了单键, 使得金属 Zr 进入到有机硅酸盐网络中^[14], 从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, 长时间的曝光会使波导侧墙变粗糙^[9], 进而使波导宽度变大.

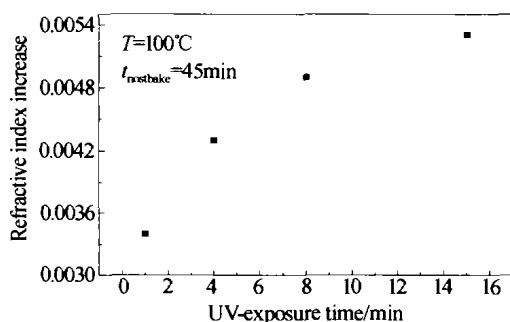


图 1 折射率随紫外曝光时间的变化

Fig. 1 Refractive index of sol-gel films as a function of UV-exposure time for postbake temperature, $T = 100^\circ\text{C}$ for 45 min

曝光后的图形要进一步后烘 (post-baking) 才能达到坚膜的目的. 后烘时的热处理过程也会使膜中双键发生聚合形成单键, 从而使薄膜折射率增大. 图 2 是样品在不同的温度下后烘 45 min 后, 折射率随后烘温度的变化关系, 由图可以看到折射率随后烘温度的升高呈线性增大. 当后烘温度由 100℃ 升到 200℃ 时, 最大折射率变化为 0.0141, 与紫外曝光

时间对膜折射率 ($\Delta n_{\max} = 0.0053$) 的影响相比, 后烘温度的变化对折射率的影响更加明显.

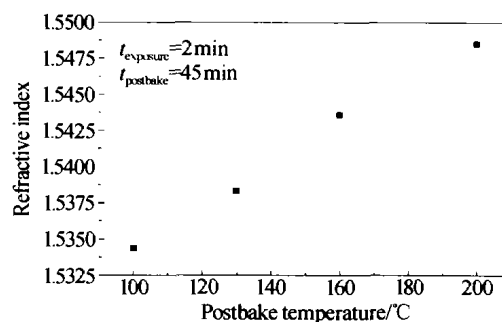


图 2 折射率随后烘温度的变化关系

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

使用红外光谱仪对样品进行了测定, 由于采用的是反射模式, 所以红外图谱中没有来自硅衬底的信息. 图 3 所示的红外图谱其样品的制备条件是紫外曝光 2 min, 130℃ 后烘 45 min. 由图可知, 高频部分主要由中心频率在 3400 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 附近的主峰构成, 它们分别对应了 O-H 键和 C-H 键的伸缩振动. 宽而高的 OH 带说明样品中存在氢氧根, 这可能是由于薄膜中还有未完全反应的烷氧基、水以及残留溶液. 在后面的分析中可以看到即使后烘温度上升到 200℃, 氢氧根还是没有明显的减少, 文献^[15]指出, 只有当温度达到 500℃ 时样品中的氢氧根才会基本消失, 这表明本研究的后烘温度还有待进一步升高. $1800 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱线由一个强峰和若干个弱峰组成, 这些峰所包含的信息将在后面具体分析. 1045 cm^{-1} 附近的宽峰由多个峰叠加而成, 其中可能包含了 Si-O-Si 和 Zr-O 的特征吸收峰^[15].

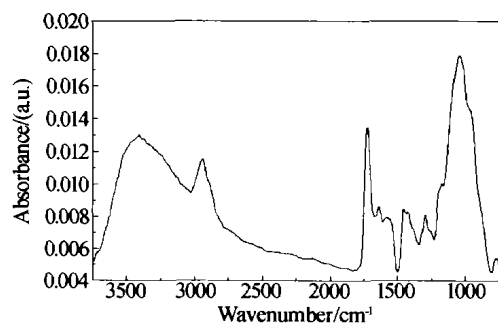


图 3 130℃ 后烘样品的红外吸收谱

Fig. 3 FT-IR spectra of a sol-gel film postbaked at 130℃ for 45 min

同时还探讨了曝光时间和后烘温度对样品红外吸收图谱的影响. 图 4 是不同后烘温度下样品的红外吸收图谱, 所测样品在紫外光下曝光 2 min, 后烘温度分别为 100、120、150、180 和 200℃, 时间都是 45 min. 1720 cm^{-1} 附近的强峰对应 C=O 键的伸缩振动, 而 1300 cm^{-1} 附近的弱峰说明该 C=O 键是属于酯类, 随着后烘温度的升高, 1720 cm^{-1} 附近的峰

强度降低,当温度到达 180℃ 时,该峰的强度大约降低到 100℃ 时的一半,这一变化趋势说明当温度升高时 C=O 键会发生聚合形成 C-O 键;1640 cm^{-1} 附近的弱峰可能对应烯烃 C=C 键的伸缩振动,950 cm^{-1} 附近的峰可能是烯烃 C-H 键的变形振动,随温度的升高 1640 cm^{-1} 附近的峰强度降低,这也说明了 C=C 键在温度升高时发生了聚合形成 C-C 键;1550 cm^{-1} 附近的弱峰可能对应 O-C=O⁻¹ 羧酸盐离子的反对称伸缩振动,其变化规律与 1720 cm^{-1} 处的峰基本相同,也说明样品中的 C=O 键在减少. 根据以上分析,可以看出样品中的双键 (C=O、C=C) 随后烘温度的升高而减小,说明温度的升高会使这些双键进一步发生聚合反应,使得金属 Zr 进一步进入到有机网络中,从而使折射率增加,这与用棱镜耦合法测得的样品折射率随后烘的变化规律是一致的.

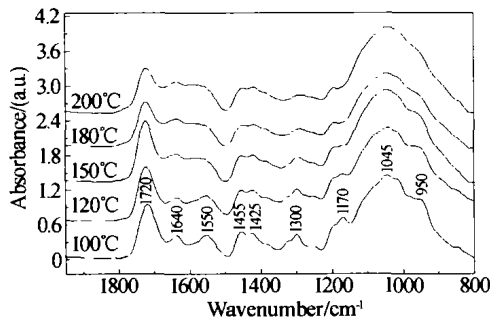


图4 样品在不同后烘温度下的红外吸收谱
Fig.4 FT-IR spectra of a sol-gel films postbaked at successively higher temperatures (ranging from 100 to 200℃)

图5是样品在不同曝光时间下的红外吸收谱图,从下到上样品的紫外曝光时间分别为 0、1、8 和 15 min,后烘条件均为 100℃、20 min. 图中各吸收峰的位置和变化趋势与图4基本一致,只是强度变化并不如图4明显. 这说明后烘温度对样品结构的影响要比曝光时间的影响明显,这和前面的结论是一致的. 后烘温度升高和曝光时间加长都可以增加薄膜的折射率,但长时间的曝光会增加波导图形侧墙的粗糙度,因此增加薄膜折射率较为可取的方法是升高后烘温度.

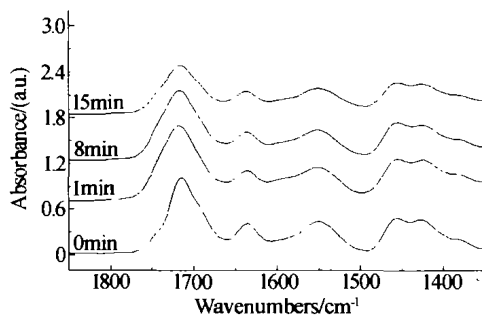


图5 样品在不同紫外曝光时间下的红外吸收谱
Fig.5 FT-IR spectra of a sol-gel films exposed to UV light for successively time

利用原子力显微镜 (AFM) 对样品的表面形貌进行了观察. 如图6所示,可以看到在 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 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 2 min 紫外曝光和 180℃ 下热处理 45 min 后的样品,最大的表面起伏只有 0.657 nm. 利用制作的波导阵列掩膜版 (波导宽度为 6 μm 、波导间距为 25 μm) 对制备的薄膜进行紫外曝光,图7所示为经过 1 min 曝光后形成的沟道波导阵列的扫描电镜照片,波导厚度约为 4 μm ,表面非常平坦,侧墙也非常光滑、陡直,波导端面是自然解离形成的.

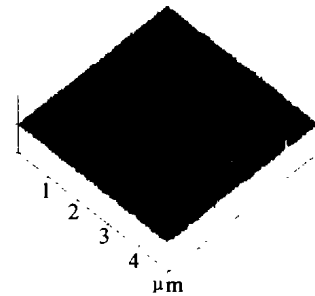


图6 样品经 180℃ 后烘的原子力表现形貌图 (扫描范围 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)

Fig.6 Surface profile of sol-gel film after 2 min-exposing and 180℃ postbaking for 45 min

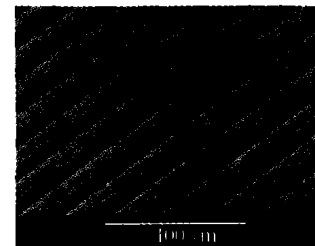


图7 sol-gel 沟道波导阵列扫描电镜照片
Fig.7 SEM micrograph of UV-imprinted channel array waveguides in sol-gel silica glass

3 结论

采用硅氧烷作为前驱体,以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. 应用该溶胶采用提拉法在硅片上制备厚度达 4 μm 的二氧化硅薄膜. 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,据此可以方便地对薄膜折射率进行调节. 通过对样品红外吸收图谱的分析,薄膜折射率增加的原因是:紫外曝光和坚膜时的后烘都会使双键 (C=O、C=C) 发生聚合反应而减少. 样品的原子力相片表明薄膜的表面非常平整,在 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 的范围内表面起伏只有 0.657 nm. 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. 这些结果对于 sol-gel 技术在光纤通讯中的应用具有重要意义.

参考文献

- 1 Zelmon D E, Jackson H E. A low scattering graded-index

- SiO₂ planar optical waveguide thermally grown on silicon. *Appl Phys Lett*, 1983, **42**(7): 565 ~ 566
- 2 Grand G, Jadot J P. Low-loss PECVD silica channel waveguides for optical communications. *Elect Lett*, 1990, **26**(25): 2135 ~ 2137
 - 3 Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated-optic components. *Opt Quantum Elect*, 1990, **22**(5): 391 ~ 416
 - 4 吴远大, 张乐天, 刑华, 等. 硅基二氧化硅厚膜材料的快速生长. *光子学报*, 2003, **32**(2): 195 ~ 198
Wu Y D, Zhang L T, Xin H, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(2): 195 ~ 198
 - 5 Imoto N, Shimiau N. Sputtered silica waveguides with an embedded three-dimensional structure. *J Lightwave Technol*, 1983, **1**(1): 289 ~ 293
 - 6 Holmes A S, Syms R R A. Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass. *Appl Opt*, 1993, **32**(25): 4916 ~ 4921
 - 7 Paul Coudray, Chisham J. Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm. *Opt Eng*, 1997, **36**(4): 1234 ~ 1240
 - 8 Touam T, Milova G. Organoaluminophosphate sol-gel silica glass thin films for integrated. *Thin Solid Films*, 1997, **307**: 203 ~ 207
 - 9 Iraj Najafi, Mark P. UV-light imprinted surface, ridge and buried sol-gel glass waveguides and devices on silicon. *SPIE*, 1996, **2954**: 100 ~ 104
 - 10 Du X M, Tahar Touam. Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation. *Opt Eng*, 1998, **37**(4): 1101 ~ 1104
 - 11 葛璜, 安贵仁, 周凯明, 等. 紫外写入 SiO₂ 平面光波导制作新方法研究(Ⅲ): 光波导制作. *光子学报*, 2000, **29**(Z1): 399 ~ 403
Ge H, An G R, Zhou K M, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(Z1): 399 ~ 403
 - 12 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 ~ 678
Zhai J W, Yang T, Yang H Q, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, **26**(5): 674 ~ 678
 - 13 Najafi S. Introduction to Glass Integrated Optics. Artech House, Boston, 1992
 - 14 Herbert K, Norbert M, Helmut S. Fine patterning of thin sol-gel films. *J Non-Crystalline Solid*, 1992, **147&148**: 447 ~ 450
 - 15 Lin Y. Fabrication and characterization of low-loss, sol-gel planar waveguides. *Anal Chem*, 1994, **66**(8): 1254 ~ 1263

Fabrication and Characterization of Sol-Gel Silica Waveguides

Jiang Yongrui¹, Hu Xiongwei¹, Yang Qinqing¹, Wang Hongjie¹, Yang Lan², Zheng Jinhong², Xie Erqing³

¹ R&D Center of Optoelectronics, Institute of Semiconductors of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083

² Institute of Beijing Chemical Reagent, Beijing 100022

³ School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Received date: 2003-08-18

Abstract It is very convenient to fabricate the waveguides films using photosensitive sol-gel, which synthesized with ORMOSIL, due to the refractive index of this sol-gel is similar to that of 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 were investigated.

Keywords Photosensitive sol-gel; SiO₂ film; Refractive index; FT-IR spectra; Waveguide



Jiang Yongrui was born in 1978, in Shanxi Province. She received the B. S. degree in physics from Lanzhou University in 2001. Now she is working for M. S. degree in optoelectronics in Institute of Semiconductors of Chinese Academy of Sciences, Beijing. Her primary area of research is the waveguide material with sol-gel technology.