

低损耗有机无机混合溶胶凝胶波导的实验研究*

庞拂飞 韩秀友 蔡海文 方祖捷

(中科院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 利用有机无机混合的溶胶凝胶方法在硅基底上制备波导薄膜. 采用正硅酸四乙酯和苯基三乙氧基硅烷作为反应先驱物, 利用旋涂的方法成膜, 对其折射率, 传输损耗以及条形波导的光刻、刻蚀特性进行了研究. 测量了波导薄膜折射率随成分变化的关系. 实验表明, 该方法工艺简单, 可以获得具有较低损耗的波导薄膜. 测试得到 632.8 nm 波段的损耗系数为 0.23 dB/cm. 采用 ICP 刻蚀工艺获得了较为平整的条形波导.

关键词 溶胶-凝胶法; 有机-无机混合波导; ICP

中图分类号 TN252 **文献标识码** A

0 引言

光纤通信系统中, 平面波导光路在接入网、宽带网、密集波分复用系统和全光网等方面具有广阔的应用潜力, 国内外许多研究机构从事各种材料、工艺和器件的研究. 获得平面波导薄膜的方法通常有三种: 火焰水解法^[1]、化学气相沉积法^[2]和溶胶-凝胶法^[3].

利用硅醇盐先驱物制备薄膜及其特性的研究已经受到广泛的关注, Duan Li Ou^[4]等人通过红外光谱对苯基改性的二氧化硅材料进行了分析, 其在 1300 nm 和 1500 nm 的通信窗口具有较低的吸收损耗, 而且由于其简单的工艺过程以及低的设备成本, 利用其制备光通信波导器件具有实际意义.

通常有机无机混合溶胶-凝胶方法制备光波导薄膜是利用甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 Zr, Al 等醇盐水解-缩聚反应^[5], 此过程存在各个先驱物水解速度匹配等工艺问题, 因此工艺流程较为复杂. 而本研究采用先驱反应物均为硅的醇盐的有机无机混合的溶胶-凝胶方法, 由于两种醇盐的水解速度相当, 很容易得到均匀的溶胶, 因此简化了工艺流程.

1 溶胶-凝胶法制备波导薄膜

实验利用正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ 和苯基三乙氧基硅烷 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3]$ 作为先驱反应物, 加入乙醇溶液和 0.004 mol/L 的盐酸水溶液作为催化剂. 在弱酸溶液中进行反应, 可以降低反应先驱物的水解速度^[5], 这样可以进一步减小它们之

间的水解速度差, 因此更容易得到均匀的溶胶. 通过 PhTES 的水解反应在溶胶中引入苯基有机成分, 成膜后实现对 SiO_2 交联网络结构的有机改性, 达到对波导薄膜折射率的进行调节的目的. 根据参考文献^[5], 配制的溶液中硅成份和乙醇的摩尔比为 0.65 : 1, 水和乙氧基的摩尔比为 0.7 : 1. 配制好的溶液盛在烧瓶内, 在可控温的磁力搅拌器的水浴上加热 50℃; 采用球形冷凝管进行回流, 反应时间为 24 h, 即得到透明溶胶.

利用旋涂 (Spin-Coating) 的方法在带有热氧化层的硅基片上成膜, 基片的尺寸为 $20 \times 20 \times 0.5$ mm, 热氧化层的厚度 15 μm . 在使用之前基片必须进行清洗, 利用丙酮, 强酸以及去离子水清洗后, 再用超声清洗 20 min, 最后烘干. 成膜转速为 1500 rpm, 旋涂时间 30 s, 可以得到均匀透明的波导薄膜.

旋涂后的基片在管式控温炉中退火, 并通氮气进行保护. 由于溶胶-凝胶工艺是利用水解-缩聚的化学方法制备薄膜的, 形成的凝胶薄膜是一种多孔的结构, 其中存在水分、乙醇以及没有反应完全的单体, 多孔结构增加了光传输的散射损耗, 而残留的 OH 等会对光产生吸收, 同样会增加光的损耗, 因此, 退火过程对于溶胶-凝胶波导薄膜的质量尤为重要. 根据文献^[5]在 150℃ 的条件下基本上可以去掉薄膜中残余的水分、乙醇以及没有反应的单体, 并可以促进聚合反应, 促使薄膜更加致密, 降低光的传输损耗. 退火过程首先在 5 h 内由室温匀速升到 150℃, 而后在 150℃ 保持 2 h, 最后在 12 h 内降到室温. 对于有机成分含量较低的薄膜样片 (PhTES: Teos < 4:6) 在退火过程中发生碎裂, 这是由于当薄膜中苯基的成分较低, SiO_2 网络的交联性较高, 对于这种较厚的薄膜抗裂性就较差. 而对于苯基成分较高的样片抗裂性好, 退火后得到均匀的薄膜, 但苯基含量过高 (PhTES: Teos > 9:1) 的薄膜机械性能较

*上海市科委光科技行动计划 (项目编号: 022261009) 资助项目

Tel: 021-69918685 Email: ffpang@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2005-01-07

差,薄膜较软,对于波导制备的后续工艺不利,因此实际制备波导应选择合适的配比($Phtes:Teos=4:6\sim 9:1$),而且从下面的实验数据可以看到,在此反应物配比内折射率已具有较大的调制范围,能够满足制备波导结构的要求。

2 波导薄膜的折射率和厚度

利用棱镜耦合方法对波导薄膜的折射率和厚度进行了测量.使用的光源为 He-Ne 激光器,波长 632.8 nm,根据文献[6],当光线的传输方向满足其在棱镜中的横向传播常量与波导薄膜中导模的传播常量相同,就会激发波导的各个导模模式,即满足

$$N_{\text{eff}} = \sin \alpha \cos \epsilon + \sqrt{(n_p^2 - \sin^2 \alpha)} \sin \epsilon \quad (1)$$

式中, N_{eff} 为传播常量, ϵ 为棱镜的底角度数, n_p 为棱镜的折射率, α 为 m 线的角度. 从而形成 m 线光谱. 通过测量各条 m 线光谱的角度结合波导的导模本征方程就可以获得波导的折射率和厚度参量. 图 1

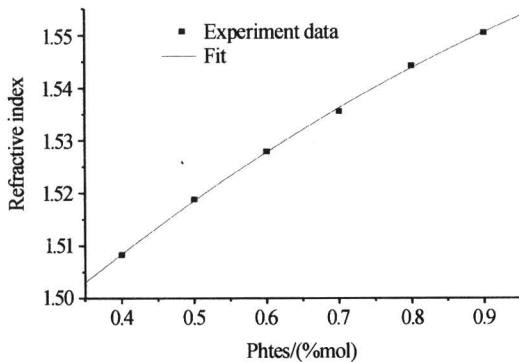


图 1 Phtes 不同含量条件下薄膜的折射率的变化曲线
Fig. 1 Relation of refractive index on the composition of Phtes

为波导薄膜折射率和厚度随 Phtes 与 Teos 比例的变化关系. 折射率随材料成分比例的变化可以利用二次多项式进行很好的拟合

$$n(x) = -0.0420x^2 + 0.1388x + 1.4596$$

随着苯基成分的增加,波导薄膜的折射率增加,这是由于苯基具有较高的极化率,而折射率非纯线性的增加,是由于苯基的含量的增加同时降低了薄膜的致密性[5]. 从图中可以看出在 $Phtes:Teos=4:6\sim 9:1$ 范围内折射率有较宽的调整范围. 由于有机成分的存在通过一次旋涂即可得到较厚的波导薄膜,旋涂速度在 1500 rpm 薄膜的厚度大约为 $3\sim 4\ \mu\text{m}$. 旋涂的膜厚同溶胶的粘度,转速以及有机成分的分子量有关,因此通过陈化作用提高溶胶粘度或降低转速可以得到更厚的薄膜,以满足不同应用的需要。

3 平板波导的传输损耗测量

采用测量光在平板波导内传输线散射光的方法,波导传输线的散射光的强弱直接反应平板波导内光强的变化[7]. 利用棱镜耦合装置将 He-Ne 激光耦合到波导薄膜,形成导模,可以在膜面上获得清晰可见的光传输线,利用数码相机获取传输线的散射光,利用最小二乘法拟合出散射光强随传输长度的变化曲线,可以反应出波导的损耗情况. 根据棱镜耦合方法的特点,当光耦合到平板波导内并传输,在耦合点处和传输终了处的散射光特别的强,会对传输线的散射光造成影响,因此利用数码相机进行拍照时,用黑纸沿传输线制作一个窗口将周围的杂散光遮掩住,拍到的传输线如图 2. 传输线的长度可以方便地通过测量通光窗的长度而得到. 拍摄到的传输线图片读入计算机,沿垂直于传输线方向将光强值进行积分后作为散射光在各个传输位置的光强值,如图 3. 光在波导中的传输损耗可以表示为

$$P_{z_2} = P_{z_1} \exp[-\alpha * (z_2 - z_1)]$$

$$\alpha = -(z_2 - z_1)^{-1} \ln(P_{z_2}/P_{z_1}) \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

$$\text{Loss} = -10(z_2 - z_1)^{-1} \lg(P_{z_2}/P_{z_1}) \quad (\text{dB/cm})$$

最后利用最小二乘法进行拟合,可以得到平板波导在 632.8 nm 波长处的传输损耗为 0.23 dB/cm,拟合的标准偏差为 0.02.

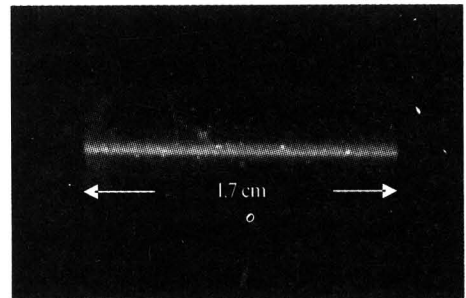


图 2 传输线数码照片
Fig. 2 Digital photography of the light streak

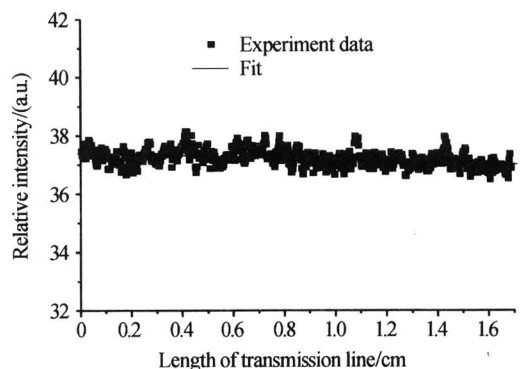


图 3 传输线散射光强随传输距离的相对变化
Fig. 3 Relative intensity versus length of the light streak

4 利用感应耦合等离子体对波导薄膜进行刻蚀

以 Phtes:Teos=7:3 的样片为刻蚀对象,采用 Shipley-S1818 正性光刻胶为掩蔽;旋涂光刻胶的速度为 4000 rpm,时间 50 s. 光刻胶的厚度经测试为 $1.9 \mu\text{m}$. 前烘温度 100°C ,时间为 2 min. 在 Karl Suss MJB3 型光刻机上曝光. 显影后在 110°C 条件下坚膜 30 min,得到的光刻胶图形作为下一步刻蚀的掩蔽.

刻蚀使用的是 ICP 高密度等离子体刻蚀机由中国科学院微电子研发中心研制的 ICP-98a 刻蚀系统. 其反应气体为 CHF_3 、Ar 和 O_2 的混合气体. 其中 O_2 可以用于分解聚合物,减小聚合物的沉积速率;Ar 可以增加刻蚀样膜对光刻胶的刻蚀选择比,同时还可以用作缓冲气体以保持等离子体的稳定性^[8]. 刻蚀气体参量为 CHF_3 200 sccm, Ar 为 20 sccm, O_2 为 5 sccm. 刻蚀时间为 45 min. 刻蚀后的波导的俯视图光学显微照片如图 4(a);波导条宽为 $9 \mu\text{m}$. 硅基片解理后观察到条波导的形状,如图 4(b)的显微照片;刻蚀的深度为 $3 \mu\text{m}$.

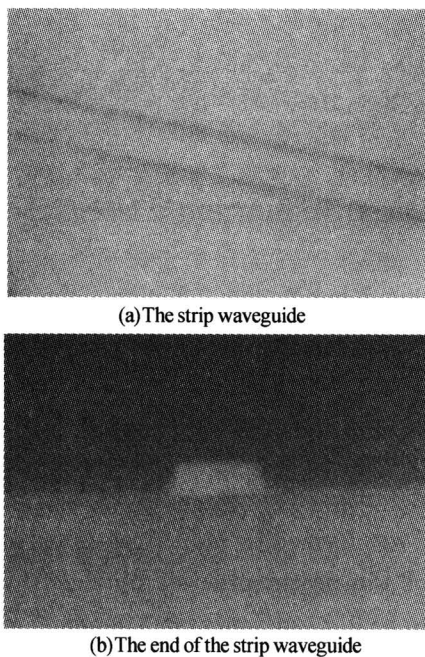


图 4 波导刻蚀后的显微照片
Fig. 4 Micrography of the strip waveguide

采用成凸透镜型单模光纤对直线条形波导作输入输出耦合;利用 ASE 光源对波导的传输特性进行了测量. 由于波导的两个端面构成了 F-P 谐振腔,因此通过光谱仪可以观测到其谐振光谱,如图 5. 利用正弦函数对其进行拟合,可以近似得到光谱的周期为 0.104 nm . 根据波导长度 7.4 mm ,由 F-P 谐振腔的自由光谱范围公式

$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda^2}{2n_{\text{eff}}L} \quad (3)$$

可以计算得到条形波导有效折射率为 1.523. 根据上面棱镜耦合方法测量得到的薄膜折射率 1.536,以及条波导的几何尺寸,利用有效折射率方法可以计算得到基模的有效折射率 1.521,实验结果符合设计要求.

考虑一个腔内有损耗、二端面反射率相等的 F-P 谐振腔,它的透过率可以表示为^[9]

$$T(\nu) = \frac{(1-R)^2 G}{(1-RG)^2 + 4RG \sin^2[\pi(\nu - \nu_m)/\Delta\nu]} \quad (4)$$

式中 $G = \exp(-\alpha L)$ 为单程损耗, $\nu_m = mc/(2n_{\text{eff}}L)$ 为谐振峰值光频率, $\Delta\nu$ 为 F-P 腔的自由光谱宽度. 由式(4)可以得到透过率光谱的调制度为

$$m = \frac{G_1 - G_2}{G_1 + G_2} = \frac{2RG}{1 + R^2 G^2}$$

因此,由透射光谱调制度可以得到端面反射率和腔内传输损耗的乘积

$$RG = (1 - \sqrt{1 - m^2})/m \approx m/2 \quad (5)$$

式(5)最后一个等号在小的调制度下成立. 由图 5 可以计算得到光强调制度为 2%. 因此有, $RG = 0.01$. 对于条形波导,端面反射率与平面波情况有所不同,不仅决定于材料折射率,还同模场的分布有关. 而且硅基薄膜材料的解理面也不是很理想. 假设端面有效反射率为 3%,可以计算得到条形波导的传输损耗约为 6 dB/cm . 考虑到现有工艺条件的差距,这一结果也是属于可以预计的范围之内. 条波导的损耗值明显大于平板波导的损耗,主要由于刻蚀后条波导与空气的界面的散射损耗、条波导的端面的散射损耗等因素造成的. 因此,改善 ICP 刻蚀工艺、制备高质量的上包层、并改进端面解理工艺,是进一步研究要解决的关键.

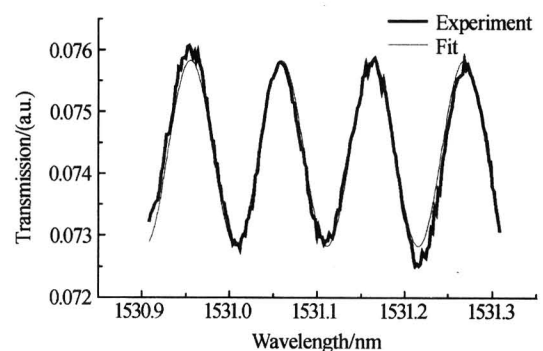


图 5 条波导的传输光谱
Fig. 5 Spectrum of transmission of the strip waveguide

5 结论

本文利用了简单的溶胶-凝胶工艺,采用 Teos 和 Phtes 为先驱反应物,在硅-热氧化硅基底上制备

了有机-无机混合材料的平面波导薄膜. 通过旋涂的方法可以一次得到 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 的膜厚. 对其光学特性进行了测量研究. 用 m 线方法测量得到了薄膜波导折射率随不同的配比的变化关系, 表明可以用有机-无机混合工艺获得大范围的折射率调整. 利用数码相机拍摄传输线散射光的方法, 对平板波导的传输损耗进行了测量, 在 $632.8\ \text{nm}$ 波长上测得其传输损耗为 $0.23\ \text{dB/cm}$. 利用 ICP 刻蚀系统获得了平整的条形波导. 实验表明, 该波导材料和制备工艺, 简单易行, 传输损耗低, 在平面光波导器件方面具有应用前景.

致谢 在本工作中, 在折射率测量方面得到了复旦大学光科学与工程系的徐雷等老师的大力帮助, 在波导的 ICP 刻蚀方面得到了周常河等老师的大力支持, 在此一并表示感谢.

参考文献

- 1 吴远大, 张乐天, 邢华, 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
- 2 Grand G, Jadot J P, Denis H, et al. Low-loss PECVD silica channel waveguides for optical communications. *Elect Lett*, 1990, **26**(25): 2135~2137
- 3 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): 1140~1143
Jiang Y G, Hu X W, Yang Q Q, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(9): 1140~1143
- 4 Duan Li Ou, Seddon A B. Near-and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils; vinyl and phenyl silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **210**(2-3): 187~203
- 5 Graham R A, Maryla R K, Anna S. Optical properties of an ormosil system comprising methyl- and phenyl-substituted silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **265**(3): 210~220
- 6 Ulrich R, Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Applied Optics*, 1973, **12**(12): 2901~2908
- 7 Yasuyuki O, Shinji Y, Sadahiko Y. Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguide: a simple method. *Applied Optics*, 1983, **22**(23): 3892~3894
- 8 王顺权, 周常河, 茹华一, 等. 感应耦合等离子体技术用于熔融石英表面凹凸光栅的刻蚀. 激光与光电子学进展, 2004, **41**(11): 36~40
Wang S Q, Zhou C H, Ru H Y, et al. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(11): 36~40
- 9 耿健新, 曹根娣, 罗颖, 等. 光纤光栅外腔半导体激光器的实验研究. 中国激光, 2000, **27**(6): 488~492
Geng J X, Cao G D, Luo Y, et al. *Chinese Journal of Lasers*, 2000, **27**(6): 488~492

A Low Loss Planar Waveguide by Using Organic-inorganic Sol-Gel

Pang Fufei, Han Xuiyou, Cai Haiwen, Fang Zujie

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 20180

Received date: 2005-01-07

Abstract An organic-inorganic hybrid sol-gel material by using Tetraethylorthosilicate (Teos) and phenyltriethoxysilane (Phtes) as precursors was synthesized, and a planar optical waveguide was fabricated by using spin-coating on silicon substrate. A rib strip waveguide was formed by inductively coupled plasma (ICP). A relation between refractive index and composition of the precursors was obtained by M-line method; the optical loss of the planar waveguide was measured to be $0.23\ \text{dB/cm}$ at $632.8\ \text{nm}$ wavelength.

Keywords Sol-gel method; Organic-inorganic waveguide; ICP



Pang Fufei was born in 1978, in Liaoning Province. He received the B. S. degree in electronics engineering from Liaoning Normal University in 2001 and M. S. degree in optical communication in SIOM of Chinese Academy of Sciences in 2004. Now he is working for the Ph. D. candidate in optical communication in SIOM of Chinese Academy of Sciences. His primary research area is the waveguide with sol-gel technology.