

# 集成光学用的薄有机硅膜

集成光学的进一步发展严重地依赖于适合于薄膜光学线路和装置的结构材料。这里我们报导通过有机化学单分子物体的射频放电聚合而产生的新型膜的研究。我们集中讨论用乙烯三甲硅烷和六元甲基乙硅醚合成的膜。这些膜是光滑的、牢固的、无小孔、从0.4微米至0.75微米透明并且对于光波传播表现很低的损耗 ( $<0.04$ 分贝/厘米)。更重要的是,实验表明:在沉淀之前混合两种单分子物体或膜沉淀之后用化学处理的方法控制膜的折射率的可能性。这里将详细讨论研究每种材料折射率用的棱镜—膜耦合的应用。

## I 绪 言

在此文中,我们注意由等离子体聚合形成的在集成光学线路中作为引导光波用的新介质的有机硅膜的最佳性能。最近的若干文章都强调了作为集成光学线路一部分的薄膜光学线路和装置的重要和广泛应用。看来这种集成光—电子装置会对新型的激光通讯系统有用。在氩单分子放电中从以下每种化合物中在玻璃基片上制成适于光导用的清晰、光滑、无小孔的膜。化合物为:环乙烷,丙酮,乙烯[1],异丙醇,全氟环乙烷,异丁烯酸甲酯,二乙基醚,乙烯基三甲硅烷和六元甲基乙硅醚。只有用异丁烯酸甲酯制成的膜是令人不满意的,因为经过几天曝露日光后,它变成了褐色。在此文中,我们将专门研究用乙烯基三甲硅烷(VTMS)和六元甲基乙硅醚(HMDS)单分子体制作的膜。

在氩氛激光器的0.6328微米线时,典型的VTMS膜具有大约比普通玻璃(1.512)大

1%的1.531折射率。因为用于光波传播实验我们通常喜欢其折射率比玻璃稍大一点的膜,所以VTMS膜是最理想的。典型的HMDS膜具有比普通玻璃小而比Corning 744派热克斯玻璃(1.4704)大的1.488折射率。因此,在HMDS膜上加上VTMS许可多层的光学线路的结构。

我们将描述VTMS和HMDS膜的折射率的测量和损耗,用这些具有事先确定折射率的两种单分子物体的混合物制造膜,并且当用氧气、氮气和氯气对这些膜进行热处理或对氧化氮曝露时获得的一些有趣现象。最后,我们将探查研究这些膜时用作工具的棱镜—膜耦合器的重要特征。

## II 膜 的 制 作

在一个直径为20厘米,高为21.2厘米的真空罩里制作了这些膜。基片放在起作用的电极上面,把一块直径为15厘米的黄铜板配以一个冷却用的铜螺管。起接地电极作用的同样大的一块钢板放在起作用的电极上方4厘米处并与它平行。单分子体和氩气通过各自可变的漏泄阀进入该系统。

典型工作时,开始把真空罩内抽空到气压小于 $2 \times 10^{-6}$ 托并且利用恒温槽里循环的水使起作用的电极保持在25℃。当用一机器泵连续地抽空时,进入罩里的单分子和氩由仪器表示出其压力分别是0.3托和0.1托。把一个13.56兆赫芝发生器的200瓦射频能量供给电极而形成放电。此后,聚合物立即开始形成,VTMS膜以约2000埃/分的速度生长而HMDS膜则以它的一半速度生长。

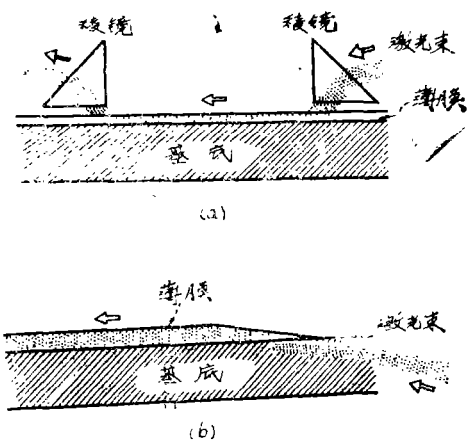
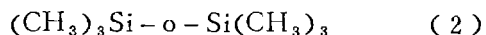
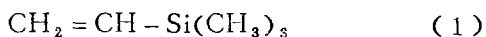


图1 (a)激光束射入和射出VTMS薄膜的耦合方法。右边的棱镜激起进入薄膜的光波，而在几厘米远，由左边的棱镜作用该光波被耦合离开薄膜。(b)激光束射入VTMS薄膜的另一种耦合方法。薄膜在基片上形成渐渐变尖的边。激光束通过这个渐渐变尖的边而射入薄膜。

在另一篇文章中，瓦西尔(Vasile)和斯莫林斯基(Smolinsky)详细讨论了关于薄膜形成时压力、射频能量、氩气的密度和基片温度的影响。另外，他们描述了这些薄膜的物理化学特性以及元素分析，红外光谱和电子自旋谐振的实验。简单地说，VTMS(1)和HMDS(2)在放电过程中



经过电离作用和碎裂作用产生强交联的不可溶的聚合物，它的碳一硅比率比原来单分子体的比率小得多。显然，这里的聚合作用不象一般的过程，例如：往双键加入原子团或电离种类产生一种新的反应品种，而另外的不饱和分子又加进去，这样继续下去。在HMDS(2)分子中确实没有不饱和的集团，因此要用更复杂的机构来聚合。在放电中的化学研究是目前一项活跃的研究领域。

### III 光在薄膜中的传播

图1表示典型的光波传播实验是靠沉淀

在2.5cm×7.6cm的显微镜玻璃片上的有机硅化合物进行的。在图1(a)中，光波由棱镜—薄膜耦合器馈给镀膜玻璃片右边，在薄膜里传播，之后由第二耦合器把光波从玻璃片的右边取出。为了起光导作用，薄膜的折射率必须大于基本的折射率。虽然它有若干波导模，但用于光波传播，一次只采用一种模。改变射入棱镜上的激光光束方向就可以激发任意一种波导模。适当激发波导模的激光束的方向称作同步方向。对这些同步方向的正确了解可以独立确定薄膜的折射率和厚度。在短时间内处理大量的薄膜并不困难，确定比1/1000精度还高的折射率也不困难。因此，我们可以发现由于合适的薄膜处理或材料的不纯而造成的折射率的微小的从千分之几到百分之几的变化。

图1(b)说明馈给薄膜激光光束时采用的另一种方法。在此种情况下，使用一个机械障板，膜以一渐渐变尖的边沉淀在玻璃片上。光波首先进入玻璃片，然后进入渐渐变尖的薄膜。这里采用的VTMS膜形成了最佳的渐渐变尖的边。

用棱镜耦合器的方法确定了50多种在不同反应条件下(改变射频能量、单分子物体和/或氩的总的和分压力的组合)沉淀在玻璃上的VTMS和HMDS膜的折射率。这些膜的厚度范围在1微米和4微米之间。在不同条件下合成的未经化学和热处理的VTMS膜(见V1部分)的折射率只变化约千分之五： $n_{0.6328\text{微米}}(\text{红色}) = 1.5279 - 1.5356$ ； $n_{0.5145\text{微米}}(\text{绿色}) = 1.5370 - 1.5440$ ； $n_{0.4880\text{微米}}(\text{蓝色}) = 1.5398 - 1.5469$ 。我们相信：若很好地控制就能在很小的折射率公差内产生薄膜。典型的HMDS膜在0.6328微米具有折射率1.4880，在0.5145微米具有1.4960而在0.4880微米具有折射率1.4996。几个月时间之后再测量以上薄膜的折射率并无显著的变化。这些膜可在水中冲洗而不会损坏，但常常被实验中使用的玻璃棱镜的角抓伤表面。

## IV 光散射, 膜的缺陷和电子显微照片

眼睛看到的光波在膜内的传播是一条亮的拖影。我们看到的大多是光在膜的缺陷处和表面凹凸处的散射。膜上的脏物也散射光。高质量膜中的光拖影看得不太清楚, 它只有通过长时间曝光才能被拍摄。图2(a)表示这样的 VTMS 的照片。除了几个脏斑点外, 所示的氩氟激光器的红色拖影的亮度一样, 在整个薄膜长度上具有说明膜是光滑的, 均匀的和无缺陷的一条锐利清晰的光束界线。图2(b)、(c)、(d)、(e)分别表示由氩激光器的绿线(0.5145微米)和蓝线(0.4880微米)在VTMS膜中激励的光拖影的照片。

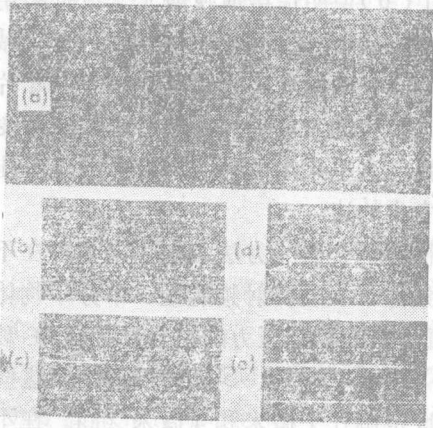


图2 在VTMS膜中激励的激光拖影。实际中所用激光器如下:(a)0.6328微米的氩氟激光器,(b)0.5145微米的氩激光,(c)、(d)和(e)0.4880微米的氩激光器。

很有趣, 在(c)、(d)和(e)中获得的黄色拖影实际上是由膜内强烈的蓝色氩激光束造成的荧光现象。这种光化学过程还会造成膜的折射率的下降, 产生为逐渐扩展的黄色拖影并漫射。在激光器关闭几分钟内, 光化学过程还原, 但一旦激光器再打开, 这种过程重复进行。

通常在多晶半导体膜中获得的, 由于晶体区的出现而造成的光散射在紧密交联的

VTMS 和 HMDS 聚合膜中不出现。确实, 这两种膜的电子显微照片(图3(a)和(d)分别表示)呈现为如预料的无晶材料的均匀背景。应注意: 照片中的小白点和表现的细微结构是由于电荷堆积在非导性的膜的表面上而产生的假象, 并不代表膜的纹理。

当有机硅膜的生长速度增快的情况, 人们开始发现埋置在膜里的聚合物的小结。这些象“雪球”一样的缺陷的数目和大小(约 $1\mu$ )在各种总的压力—单分子物体浓度时与膜沉淀速度成正比。图3(b)、(c)、(e)和(f)分别是VTMS和HMDS膜的电子显微照片, 这里包含着相当高浓度的这种雪球缺陷。这些“雪球”产生散射损耗, 但对于作为光导的膜的质量更不利的是大“雪暴”时产生的表面凹凸。对于我们的最好VTMS膜, 厚2.58微米, 当发现不到什么“雪球”时, 损耗小于0.04分贝/厘米<sup>2</sup>, 它比最好的半导体膜(五氧化二钽)的损耗少10倍以上。它与现在报导的最优介质膜相比较也无逊色。

以上引证的膜的损耗是 $TEM = 0$ 波导膜的损耗。测量精度达到0.1分贝的损耗不容易。我们试用了几种不同的方法, 最令人满意的一种采用两个棱镜—膜耦合器。在类似于图1a所表示的那种安排中, 我们使用一个棱镜—膜耦合器激励膜中的光波, 第二个棱镜—膜耦合器放在几厘米远处用来耦合光波离开膜。在该实验中没有测量密切地决定着输入耦合器的效率的膜和棱镜间的空气间隙。然而, 输出耦合器的效率总是调整到100%。由于以下原因, 我们能够使输出耦合器的效率达到100%: 在输出耦合器中, 没耦合的光, 例如处于 $X = X_a$ 的, 保留在膜中。因此, 倘若有足够长的耦合长度, 当 $X > X_a$ 时光总能被耦合出来。

对比之下, 输入耦合器处的非耦合的光立即在棱镜侧面的反射时损失掉。在我们的实验中, 沿着光拖影的不同点处应用了输出耦合器。在每个点处, 耦合调整到超过耦合点之外, 其拖影完全消失为止。然后, 检验输

的膜的损耗大于0.5分贝/厘米，而在大雪暴条件下生成的两个膜于一种情况下不传播光波，于另一种情况表现出大于10分贝/厘米的损耗。

## V 用混合VTMS和HMDS单分子物体的方法控制膜的折射率

对于许多集成光学中的应用，要求一单模的波导管。譬如：考虑一下具有折射率  $n_1$  的矩形截面介质的波导管完全埋置在折射率为  $n_2$  的介质中。全矩形波导管的带宽和高度为  $a$ ，光波长为  $\lambda$ 。马可特利发现：单模波导管的比率  $a/(\lambda/n_1)$  密切地决定于两个折射率的差  $n_1 - n_2$ ，例如：

$a/(\lambda/n_1)$	$1 - (n_2/n_1)$
15.3	0.001
4.9	0.01
2.25	0.05

从上面表看出：对于  $a/(\lambda/n_1) = 15.3$ ，人们要求一个很小的，精密控制的  $n_1 - n_2$  的差 0.001。在某些其它应用方面我们要求一种膜，其中折射率从膜的顶部到底部连续地变化。例如：象晶状体一样的介质，其折射率从中心平面到较高和较低的表面的断面图以抛物线形下降。带着这些可能应用的想法，我们进行了一系列的实验，用VTMS和HMDS单分子体的混合物配制薄膜。这就使我们可能配制这种膜：它们的折射率范围从恰好低于一般玻璃的折射率到恰好高于一般玻璃的折射率。VTMS和HMDS单分子体存放在各自的贮藏器里并且每次各自经过计量放入反应罩内（在第II部分说明）。两种单分子体的分压力之比在每次实验中都改变，但总压力总是保持在0.3托。在沉淀之前经常把0.1托的氢加入到混合物中。沉淀时间将予以变化，使所有的膜都具有大约3微米的厚度。采用0.6328微米氦氖激光器以棱镜—膜耦合器测量膜的折射率。图5表示

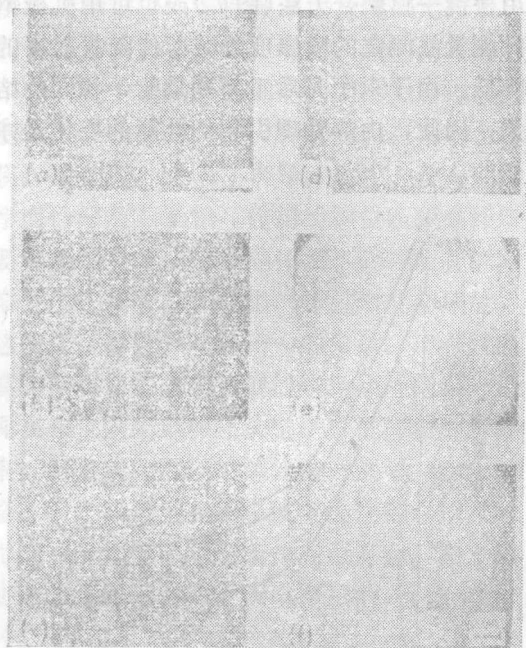


图3 (a)、(b)、(c)、VTMS膜，(d)、(e)、(f)HMDS膜的电子显微照片。

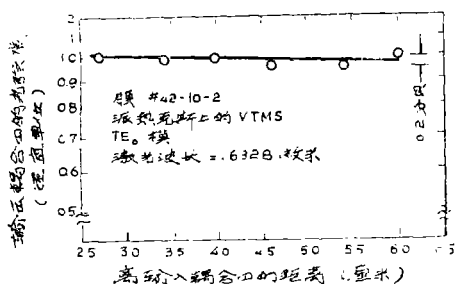


图4 在输出棱镜处测得的光强度（适宜单位）与输入和输出耦合器之间距离的关系。

出棱镜中的光。在整个实验过程中，输入耦合保持原样未动。监视从接近输入末端的拖影的小截面散射的光，以探测到并校正任何输入条件的变化。图4表示最好的一种VTMS膜从输出棱镜中探测到的光强度与输入和输出耦合器间的距离的关系。在3.5厘米距离上以0.1分贝的精度测出对0.6328微米的光的损耗小于0.04分贝/厘米。表面上相同条件下制成的膜具有从0.04分贝/厘米到0.3分贝/厘米的损耗，现在还不清楚这样大的变化的原故。带有可探测到的“雪球”

一组典型的结果。垂直轴是膜的折射率，水平轴是沉淀开始时其中一种单分子物体的分压力与组合的单分子物体的压力的比。有人获得了聚合物沉淀速率和元素成份的相似线性关系，相似于这里的作为单分子物体混合物的成份与折射率的函数关系。用这种方法简易地控制膜的折射率看来可以保证聚合物膜的多种应用。

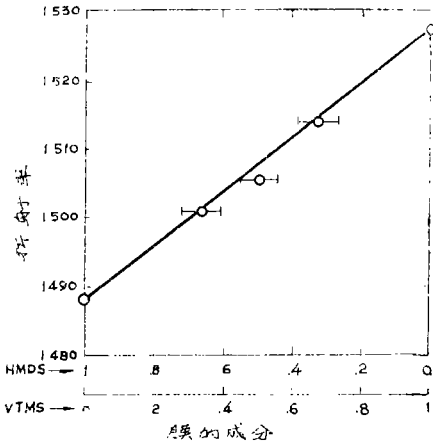


图5 在沉淀前混合VTMS和HMDS单分子物体而生成的膜的折射率。

## VI 用氧化氮进行处理和在真空及在氮气、氧气或氯气中进行热处理

乙烯三甲硅烷膜在氧气或氯气中热处理之后其物理性能表现出非常有趣的变化，但在真空或氮气中把它们加热几百度却无大的变化。譬如：用50℃在氯气中加热15分钟增大膜的折射率2.2%，对0.6328微米波长从1.5336到1.5686，同时膜增厚32%。不幸的是氯气处理造成膜的裂纹而使膜不能作为波导来使用。另一方面，用140℃在氧气中处理膜长至180分钟产生对聚合物的光学质量无害的影响，然而折射率随着处理时间的延续而降低。图6表示三种波长0.6328微米，0.5145微米和0.4880微米对处理时间的关系图。看到，在0.6328微米波长折射率在180分钟内降低3.5%，从1.5310到1.4797。

用棱镜—膜耦合方法(图7)或也可用机械钢针测量法测定的膜厚度的减薄伴随折射率的降低。由于六个月后重新测量给予相同的结果，因此，由热处理引起的性能的变化是永久的。

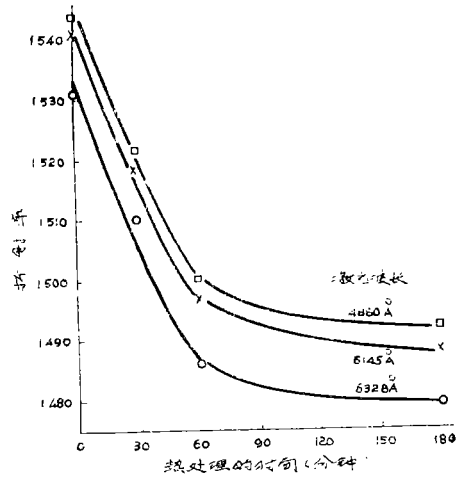


图6 VTMS膜的折射率和在氧气中热处理时间的关系。

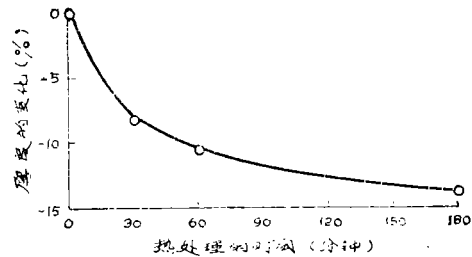


图7 在VTMS膜中得到的厚度的变化和 在氧气中热处理时间的关系。

通过对VTMS膜的元素分析呈现了：当膜从反应罩里移出来并暴露于空气时混入10—15%的氧。红外分析也说明了膜中存氧并且在氧气中热处理之后氧的含量增大。膜首先暴露于氧化氮，然后暴露于空气产生约2%的氧含量。这点可用元素分析测定并且在膜的红外光谱中也是明显的。氧化氮处理的膜的折射率比没处理的膜的折射率约大2%。

在膜沉淀之后改变其折射率的可能性会对集成光学的进展有重大应用。譬如：沿一条环形路线产生一波导以形成一个光学谐振

器。这种装置的谐振频率密切地决定于波导的几何形状和折射率。现在，我们用在氧气中以一段预定的时间加热的简单处理过程就能永久修整频率。另一种可能的应用包含薄膜参数装置。这些在半导体基片上含有一种厚度恰好是参数相互作用的相位匹配条件所要求的那种厚度的半导体膜。此种装置的困难是由于膜吸收和放出气体或湿气的原故，这改变了参数相互作用中的参数。用有机硅膜的涂层保护这装置就能避免这种问题。但现在相位匹配条件还决定于有机硅膜的折射率，但是我们可以用热处理方法改变它的值，因此甚至于在原来装置没达到合适尺寸的情况下仍能使匹配条件完全符合。由于热处理的温度足够低，所以不影响半导体材料。

## VII 测量精度和棱镜——膜耦合器的使用

这篇文章中讨论的所有折射率都是用一个棱镜—膜耦合器测得的，如图 8 所示，它仅仅是一个用刀棱支撑的膜上面的玻璃棱镜，整个装置安装在一个刻刻度的旋转桌上，因此激光束可以以任意要求的角度射入棱镜。然后，应用压力，刀棱将改变棱镜和膜之间的空气间隙直至在膜中获得激光的亮拖影。用 Abbe' 折射仪精确地测量棱镜和基片的折射率  $n_3$  和  $n_0$ 。它们是：

波长(微米)	$n_3$ (棱镜)	$n_0$ (基片)
0.6328	1.6178	1.4704
0.5145	1.6289	1.4755
0.4880	1.6330	1.4771

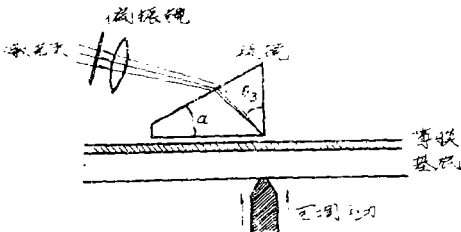


图 8 棱镜—膜耦合器的示意图

采用希尔格 (Hilger) 和瓦茨 (Watts) 制造的显微光学倾斜仪把棱镜的角度  $\alpha$  (图 8) 确定到  $45.1269^\circ$ 。在典型的情况下，3 微米厚的膜具有五种波导模。对每种模 (图 8) 所测得的入射角  $\theta_3$  用来计算观测的  $\beta/k$  值  $= n_3 \sin \theta_3$ ，其中  $\beta/k$  是真空中光速度对波导模的相速比。通常对于高的模  $m = 5$ ，获得的值不太准确，因此不采用它们。其余的数据首先馈给分时的计算机程序，之后用更精巧的一组程序验证。实质上，计算机把获得的  $\beta/k$ 's 与折射率和膜厚度的所有可能组合而计算的理论值匹配。这篇文章不详细讨论这种方法，但将给予说明这种方法精确度的例子。

我们将讨论用 0.4880 微米激光波长测量的一种膜。冗长的计算之后，选择折射率  $n_1 = 1.53080$  和厚度  $w = 2.9380$  微米的一种膜就获得观测和计算的  $\beta/k$ 's 间的最佳匹配。其结果是：

波导管 的模	观测的 $\beta/k$	计算的 $\beta/k$	差
0	1.52891	1.52892	+0.00001
1	1.52324	1.52322	-0.00002
2	1.51372	1.51375	+0.00003
3	1.50060	1.50060	0.0000

显然，表内 4 种模的每一种都获得优于十万分之二的一致。现在，为了说明此种方法的灵敏度，让我们进行另一项计算用相同的厚度  $w = 2.9380$  微米，但采用的  $n_1$  只增大千分之一到 1.52320。结果是：

波导管 中的模	观测的 $\beta/k$	计算的 $\beta/k$	差
0	1.52891	1.53044	+0.00153
1	1.52324	1.522474	+0.00150
2	1.51372	1.51526	+0.00154
3	1.50060	1.50208	+0.00147

注意到：所有四种模的观测的和计算的  $\beta/k$  之间的差增大千分之一之多。同样，若我们把  $n_1$  控制为适当的值 1.53080，而增大厚度  $w$  的 1% 到 2.9674 微米，那么我们发现：

波导管 中的模	观测的 $\beta/k$	计算的 $\beta/k$	差
0	1.52891	1.52895	+0.0004
1	1.52324	1.52336	+0.00012
2	1.51372	1.51405	+0.00033
3	1.50060	1.50113	+0.00147

$\beta/k$  值的差再次大大增长。因此，以上计算保证折射率的精度优于千分之一，而膜的厚度达到 1%。我们的经验是：这个精度足够使棱镜—膜耦合器对于化学反应时所观测到的微小变化有用，并且是可以发现膜中小浓度的杂质的影响。

## VIII 结 束 语

我们已经研究了乙烯三甲硅烷和六元甲基乙硅醚的辉光放电聚合物膜作为可见光谱中的板光导，并且发现这些膜对此目的是最

佳的。在集成光学线路中 1 分贝/厘米的损耗是可以容许的，在 0.6328 微米测得我们最好膜的损耗小于 0.04 分贝/厘米。它比当今采用的最好的半导体膜要好十倍还多。在这些膜中传播的光拖影的照片表现出清楚分明的界线。表示最好膜的电子显微照片是均匀的和非结晶质的物质。但损耗大于 0.5 分贝/厘米的膜的电子显微照片表现出 1 微米大小的象雪球样的可见缺陷。用棱镜膜耦合方法反复地测量 50 多种膜证实了：每种膜的折射率的变化在 6 个月之内不超过千分之一。用乙烯三甲硅烷和六元甲基乙硅醚单分子体的混合物制成的膜的折射率与成分范围线性地变化。我们还能在沉淀之后用化学方法处理膜来改变折射率。

译自 “Applied Optics”  
March, 1972. Vol, 11,  
No. 3, P637.