



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813390.0

[43] 公开日 2005年1月5日

[11] 公开号 CN 1561458A

[22] 申请日 2002.4.4 [21] 申请号 02813390.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.1 [33] US [31] 09/846,697

[86] 国际申请 PCT/US2002/010770 2002.4.4

[87] 国际公布 WO2002/088794 英 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.31

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 K·R·巴特尔 K·W·贝森  
P·M·费尔姆 M·马克斯费尔德  
D·潘特 L·W·沙克勒特[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 张元忠 庞立志

权利要求书4页 说明书23页 附图2页

[54] 发明名称 聚合物波导的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及采用有机聚合物材料形成单模有机波导的方法。该方法将溶解态和气态氧的含量降至非常低的水平,从而获得了具有优异的特性和可加工性的波导。本发明还提供了防止光损耗的方法,该损耗是由于芯体具有喇叭型端部而致的。波导的制造方法是,先后向基底表面施加液态光敏缓冲体和包覆体组合物层;在真空下进行脱氧处理;在惰性气体下经光化辐射整体曝光,使组合物部分聚合至比该组合物完全固化低的程度。在包覆体组合物上涂布光敏芯体组合物;在惰性气体气氛保护下在真空中进行脱氧处理;将光掩模放于芯体层之上但不与之接触;通过光掩模图案经光化辐射按图象方式曝光芯体,使芯体组合物发生部分聚合;对芯体进行显影;在芯体组合物的图象区域之上涂布光敏上包覆体组合物;在真空下进行脱氧处理;在惰性气体下经光化辐射使上包覆体组合物整

体曝光,从而使任选缓冲体组合物、下包覆体组合物、芯体组合物以及包覆体组合物基本上完全固化。

1. 在基底上制造聚合物波导的方法，该方法包含以下步骤：
  - a) 提供基底，然后
  - b) 进行步骤 (i) 或 (ii) 或 (iii):
    - 5 (i) 在基底上涂布一层液态光敏缓冲体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对缓冲体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的缓冲体组合物整体曝光，使缓冲体组合物只部分聚合至比该缓冲体组合物基本上完全固化低的程度；
    - 10 (ii) 在基底上涂布一层液态光敏下包覆体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下包覆体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的下包覆体组合物整体曝光，使下包覆体组合物只部分聚合至比该下包覆体组合物基本上完全固化低的程度；
    - 15 (iii) 在基底上涂布一层液态光敏缓冲体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下缓冲体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的缓冲体组合物整体曝光，使缓冲体组合物只部分聚合至比该缓冲体组合物基本上完全固化低的程度；然后在缓冲体层上涂布一层液态光敏下包覆体组合物；随后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下包覆体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的下包覆体组合物整体曝光，使下包覆体组合物只部分聚合至比该下包覆体组合物基本上完全固化低的程度；然后
    - 20
    - 25
    - 30 c) 在缓冲体层或包覆体层表面上涂布一层液态光敏芯体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对芯体层进行脱氧处理；然后以惰性气体气氛覆盖该芯体层；

- d) 将载有波导图案的光掩模按基本上平行的方式放置在芯体层之上，与之接触或者不接触，然后经由足够的光化辐射通过所述光掩模使光敏芯体组合物按图象方式曝光，使芯体组合物只部分聚合至比该芯体组合物基本上完全固化低但超过芯体组合物凝胶点的程度，同时将经芯体涂布的基底保持在惰性气体气氛下；
- e) 显影已曝光的芯体组合物层，以除去非图象区域而保留图象区域；
- f) 至少在芯体组合物的图象区域之上涂布一层液态光敏上包覆体组合物；接着在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对上包覆体层和所有居下各层进行脱氧处理；然后在惰性气体气氛下经由足够的光化辐射使上包覆体组合物整体曝光，使可能存在的缓冲体组合物层、可能存在的包覆体组合物层、芯体组合物层以及上包覆体组合物层基本上完全固化。
2. 权利要求 1 的方法，其中进行步骤 (i)。
3. 权利要求 1 的方法，其中进行步骤 (ii)。
4. 权利要求 1 的方法，其中进行步骤 (iii)。
5. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (i) 进一步包含在缓冲体层经光化辐射曝光之前除去缓冲体层的边缘部分；步骤 (ii) 进一步包含在包覆体层经光化辐射曝光之前除去下包覆体层的边缘部分；而步骤 (iii) 进一步包含在缓冲体层经光化辐射曝光之前除去缓冲体层的边缘部分，而且在下包覆体层经光化辐射曝光之前除去下包覆体层的边缘部分。
6. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (c) 进一步包含在进行步骤 (d) 之前除去芯体层的边缘部分。
7. 权利要求 1 的方法，进一步包含在进行步骤 (b) 之前向基底表面上施加增粘性粘结组合物层。
8. 权利要求 1 的方法，进一步包含在进行步骤 (b) 之前向基底表面上施加增粘性光敏粘结组合物层。
9. 权利要求 1 的方法，进一步包含在进行步骤 (b) 之前向基底表面上施加增粘性粘结组合物层；除去粘结组合物层的边缘部分，

然后使粘结层的剩余部分发生部分固化。

10. 权利要求 1 的方法, 进一步包含在进行步骤 (b) 之前, 向基底表面上施加可光聚合的增粘性粘结组合物层; 除去粘结组合物层的边缘部分, 然后经由足够的光化辐射进行曝光, 使粘结层的剩余部分发生部分固化, 使粘结组合物只部分聚合至比该粘结组合物基本上完全固化低但比该粘结组合物凝胶点高的程度。

11. 权利要求 1 的方法, 其中光掩模与芯体层表面接触。

12. 权利要求 1 的方法, 其中光掩模不与芯体层表面接触。

13. 权利要求 1 的方法, 进一步包含对涂布基底进行热退火处理的后续步骤。

14. 权利要求 1 的方法, 其中基本上完全固化的已聚合缓冲体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约 0.75%~约 3%; 并且其中基本上完全固化的已聚合下包覆体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约 0.3%~约 1.5%。

15. 权利要求 1 的方法, 其中惰性气体包含氮气。

16. 权利要求 1 的方法, 其中光化辐射包含紫外线辐射。

17. 权利要求 1 的方法, 其中光掩模位于芯体组合物层上方约  $5\mu\text{m}$ ~约  $20\mu\text{m}$  处。

18. 权利要求 1 的方法, 其中利用氟化溶剂进行显影步骤。

19. 权利要求 1 的方法, 其中对基底表面进行初步的清洁处理。

20. 权利要求 1 的方法, 其中基底表面经过初步清洁处理, 之后以丙烯酸酯官能化氟或烷氧基硅烷化合物对其进行打底处理。

21. 权利要求 1 的方法, 其中进行脱氧处理以使环境中氧的含量为约 2%或更低。

22. 权利要求 1 的方法, 其中进行脱氧处理以使环境中氧的含量约为 0.1%或更低。

23. 权利要求 1 的方法, 其中在进行缓冲体组合物和下包覆体组合物的光化辐射曝光步骤时, 要经由足够的光化辐射来曝光缓冲体组合物和下包覆体组合物, 使这些组合物至少聚合至其凝胶点, 但该光化辐射曝光量要低于某一值, 超过该值再进行光化辐射曝光的话也不会使组合物的折射率发生有效变化。

24. 权利要求 1 的方法, 其中缓冲体组合物包含官能度等于或大

于 2 的一种或多种氟化(甲基)丙烯酸酯单体, 其中基本上完全固化的已聚合缓冲体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约 0.75%~约 3%。

25. 权利要求 1 的方法, 其中下包覆体组合物包含官能度等于或大于 2 的一种或多种氟化(甲基)丙烯酸酯单体, 其中基本上完全固化的已聚合下包覆体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约 0.3%~约 1.5%。

26. 权利要求 1 的方法, 其中芯体组合物包含官能度等于或大于 2 的一种或多种氟化(甲基)丙烯酸酯单体。

27. 权利要求 1 的方法, 其中上包覆体组合物包含官能度等于或大于 2 的一种或多种氟化(甲基)丙烯酸酯单体, 其中基本上完全固化的已聚合上包覆体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约 0.3%~约 1.5%。

28. 权利要求 1 的方法, 进一步包含以下步骤: 有至少在芯体组合物的图案区域之上涂布液态光敏上包覆体组合物层的步骤之前, 从与芯体相邻、沿着并且对称的区域中除去至少一部分下包覆体层或缓冲体层。

29. 聚合物波导, 包含

基底;

基底上的图案化聚合物芯体; 以及

基底与图案化聚合物芯体之间的聚合物缓冲体层、聚合物下包覆体层或者按一定顺序排列的聚合物缓冲体层和聚合物下包覆体层; 其中聚合物缓冲体层、聚合物下包覆体层或者聚合物缓冲体层与聚合物下包覆体层二者都带有图案, 它们都沿芯体排列并与芯体对称。

30. 权利要求 29 的聚合物波导, 其中聚合物缓冲体层、聚合物下包覆体层或者聚合物缓冲体层和聚合物下包覆体层二者均具有较低的高度, 其高度至少比芯体的最低高度低约 0.5 $\mu\text{m}$ 。

## 聚合物波导的制造方法

## 发明背景

## 5 技术领域

本发明涉及聚合物光学波导的形成方法，或者更具体而言，本发明涉及采用有机聚合物材料形成单模有机波导的方法。该方法将溶解态和气态氧的含量降至非常低的水平，从而获得了具有优异的特性和可加工性的波导。

## 10 背景技术

在光学通讯系统中，信息是经由载波按光学频率传输的，而光学频率是由激光器和发光二极管等波源产生的。人们对这类光学通讯系统很感兴趣，因为它们在许多方面比常规通讯系统优越。与采用铜导线的电子系统相比，它们的通讯通道数目要多得多而且能够以高得多的速度传输信息。本发明涉及光传输光学波导器件的形成方法。光学波导的操作原理是，透光性介质在被折射率较低的另一介质包围或者按其它方式与该介质接界时，沿内介质轴线射入的光线在界面处被外

15 围介质所高度反射，由此产生传导效应。  
可以制造出在光学通路或光纤网络中传输光学信号的聚合物光学波导和其它光学互连器件。形成光学器件时所用的一种方法涉及利用标准的光刻法。在光学互连应用中，光敏聚合物是特别引人注目的，因为它们可通过本专业内众所周知的光刻技术形成图案。可利用光刻法在基底上所沉积的、含有光敏聚合物的光敏层中形成图案。

20 平面聚合物波导一般包含低损耗光学材料层，该材料具有精确的折射率。突变折射率型波导结构和渐变折射率型波导结构在现有技术中是已知的。对于平面聚合物和玻璃波导而言，通过连续涂布折射率不同的材料，尤其最容易获得突变折射率型结构。一般而言，波导芯体的折射率比包覆体高 0.3~2%。通过调整折射率差 ( $\Delta n$ ) 的大小，可优化平面波导的性能，或者在由平面器件向光纤过渡时能够使光模

30 匹配。  
可利用光聚合性光学材料来制造波导，可将这些材料涂布在基底上然后使之固化。一般而言，这些材料包括单体和低聚物组分的混合

物，共混的目的是提供适当的折射率。在许多已知的光敏聚合物中，丙烯酸酯材料是应用广泛的波导材料，因为它们光学透明度高、双折射低而且容易获得多种单体。这些可光聚合材料，特别是丙烯酸酯型材料，它们所具有的性能使其加工起来非常困难。存在于可光聚合材料内部或者处于其近旁的溶解态氧和气态氧尤其会淬灭聚合反应，因此必须谨慎调节材料内部以及材料近表面上氧的含量。氧的存在会影响固化速度、固化程度、分辨率以及光刻作图法所产生的最小特征的尺寸。还有，因为在这些可光聚合材料中，有一些在室温下是低粘度的液体，所以必须以不对有待形成光刻图案的薄膜造成影响的方式操作之。基于此，某些常规的除氧方法，比如利用直接接触型 UV 透明性面层，就不再适用了。

通过降低氧的存在量或者通过提高 UV 功率通量来抵消其作用，就能够减少或者消除氧对普通丙烯酸酯固化方法的影响。一种典型的方法是引入与膜接触的固态阻挡层。该阻挡层使得强 UV 光源能够使液体系统发生聚合而不会残留阻碍聚合反应进程的氧。为了实现该目的，可在膜组合物上压贴氧透过率低的片体来降低组合物中氧的含量。在另一方法中，则将 PET 膜施加在液态单体膜上。但是，可光聚合材料内部残留的氧将严重地损害形成微细光刻结构如单模波导时所需的微细光刻图案的品质。除此之外，因为液态膜与上下固态基底之间相互作用，由此而产生表面张力，所以在液态可光聚合材料上放置固体表面会产生膜不均匀性的问题。这类膜不均匀性会损害所需的光刻结构的品质，比如单模波导所需的品质。如果采用的是粘度非常高的液态可光聚合材料，就可以避免流动和产生大范围的膜不均匀性，但是即便如此，在该表面上放置不透氧性基底也会造成颗粒污染问题，氧阻挡层可能会粘在膜上并且会因阻挡层与膜发生粘连而产生缺陷，而且阻挡层也不会完全贴合该较为干燥的膜，因此在聚合反应过程中会使氧侵入进来。

另一典型方法是将材料内部和环境中的氧的含量降低到约 2%。降低氧的含量足以使强 UV 光源能够使液体系统发生聚合而不会残留阻碍聚合反应的氧。但是，可光聚合材料内部残留有氧，而且氧还可以经由净洗环境中残留的氧得以补充，这些都会大大损害材料固化过程的可重现性而且会严重损害形成微细光刻结构如单模波导时所需的微细

光刻图案。还有，不同材料对残留氧的敏感性也不同，因此会阻碍固化的进行。另一不太典型的方法涉及施加不发生聚合的惰性液态阻挡层。各种层都可用作适宜的阻挡层，比如水、甘油或乙二醇，但是该方法有许多缺点。层在施加时不得与下层发生混合或者不能被下层所反润湿，该层必须能够除去而不致污染居下的光敏聚合物层，最后，还得从光敏聚合层上除去按图象方式曝光光敏组合物时所用的光掩模，这样会降低光刻法的分辨率。

#### 发明内容

本发明提供了在基底上制造聚合物波导的方法。该方法按以下步骤之一进行：

在基底上涂布液态光敏缓冲体组合物层；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对缓冲体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的缓冲体组合物整体曝光，使缓冲体组合物只部分聚合至比该缓冲体组合物基本上完全固化低的程度；

在基底上涂布一层液态光敏下包覆体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下包覆体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的下包覆体组合物整体曝光，使下包覆体组合物只部分聚合至比该下包覆体组合物基本上完全固化低的程度；

在基底上涂布一层液态光敏缓冲体组合物；然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下缓冲体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的缓冲体组合物整体曝光，使缓冲体组合物只部分聚合至比该缓冲体组合物基本上完全固化低的程度；然后在缓冲体层上涂布一层液态光敏下包覆体组合物；随后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对下包覆体层进行脱氧处理；经由足够的光化辐射使经过脱氧的下包覆体组合物整体曝光，使下包覆体组合物只部分聚合至比该下包覆体组合物基本上完全固化低的程度。

接着在缓冲体层或包覆体层表面上涂布一层液态光敏芯体组合物，然后在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对芯体层进行脱氧处理；然后以惰性气体气氛

覆盖该芯体层。接着将载有波导图案的光掩模按基本上平行的方式放置在芯体层之上一定高度，与之接触或者不接触均可，然后经由足够的光化辐射通过所述光掩模使光敏芯体组合物按图象方式曝光，使芯体组合物只部分聚合至比该芯体组合物基本上完全固化低但超过芯体组合物凝胶点的程度，同时将经芯体涂布的基底保持在惰性气体气氛下。然后显影已曝光的芯体组合物层，以除去非图象区域而保留图象区域。然后至少在芯体组合物的图象区域之上涂布一层液态光敏上包覆体组合物。接着在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与惰性气体净洗同时进行的条件下对上包覆体层和所有居下各层进行脱氧处理。然后在惰性气体气氛下经由足够的光化辐射使上包覆体组合物整体曝光，使缓冲体组合物层（如果存在的话）、包覆体组合物层（如果存在的话）、芯体组合物层以及上包覆体组合物层基本上完全固化。

本发明也提供一种聚合物波导，它包括基底以及基底上的图案化聚合物芯体。基底与图案化聚合物芯体之间可包括聚合物缓冲体层、聚合物下包覆体层或者按一定顺序排列的聚合物缓冲体层和聚合物下包覆体层。聚合物缓冲体层、聚合物下包覆体层或者聚合物缓冲体层与聚合物下包覆体层二者都带有图案，它们都沿芯体排列并与芯体对称。

本发明提供了用可光聚合材料形成聚合物波导的改良方法。首先，对基底进行严格的化学清洁，然后用丙烯酸官能化氯或烷氧基型硅烷化合物对基底进行打底处理。然后任选施用由可高度交联的丙烯酸酯单体混合物构成的粘结层，之后在真空条件下、氮气净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下进行脱氧处理。脱氧之后，使膜UV全面固化至比完全固化低的程度。所选的脱氧条件可以是真空或气体净洗或者是这两种条件的组合，这将取决于具体的材料和工艺考虑。在要求工艺脱气时间尽可能短的情况下，希望采用真空脱气法。低环境压力可作为物理作用力来促进溶解气体的释放。但是，如果可光聚合材料中的组分很容易蒸发，那么过度真空脱气会因过度蒸发而丧失这些组分，这一般是不希望的。此时可采用氮气净洗法。然后施用折射率比芯体小约1%~约3%的缓冲体材料层，接着在真空条件下、氮气净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下进行脱氧处理。

脱氧之后，使膜 UV 全面固化至比完全固化低的程度。然后，任选施用折射率比芯体小约 0.3%~约 1.5%的包覆体层材料层，接着在真空条件下、氮气净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下进行脱氧处理。脱氧处理之后，还是使膜 UV 全面固化至比完全固化低的程度。然后施加芯体材料层。施用完芯体材料之后，下调光掩模的位置，使之处于芯体层之上，并与之相距一段规定的距离。脱氧过程中掩模一般高于芯体层 500 $\mu\text{m}$  或更大，然后一般降低至距芯体层之上约 0 $\mu\text{m}$ ~约 20 $\mu\text{m}$ ，并且更为一般的是距芯体层之上约 5 $\mu\text{m}$ ~约 20 $\mu\text{m}$ 。在芯体层材料和掩模的位置固定之后，在真空条件下、氮气净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下进行脱氧，然后使波导图案 UV 固化至比波导芯体完全固化低的程度。然后以氟化溶剂显影未经曝光的芯体材料，接着施用包覆体层材料的上包覆体层，然后在真空条件下、氮气净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下进行脱氧。脱氧结束后，使膜 UV 全面固化至完全固化的程度。最后，对整个组合物进行热退火处理，使缓冲体组合物、包覆体组合物和芯体组合物完全固化，并消除任何残留的挥发物。本发明方法通过真空和氮气净洗法实现了彻底的和可控的脱氧处理，形成了可光聚合材料的中间阶段层，其溶解态和气态氧的含量均非常低，所以能够制得具有优异特性和可加工性的波导。

本发明进一步涉及改善低粘度可光聚合材料的使用方法。这些材料的粘度为 50~1000cps，其流动性非常好。许多这种化合物都会被表面所反润湿，首先从涂布层边缘开始，继而形成凸起的材料颗粒，即所谓的边缘凸起。为了使这些层能够成功地进行光刻曝光，就要使掩模位于芯体层之上约 5 $\mu\text{m}$ ~约 20 $\mu\text{m}$ ，由于边缘凸起与此尺寸接近或者比该尺寸还大，因此对于制造过程非常有害。所以，本发明还必须控制基底涂布与后续层曝光之间的时间间隔。在普通旋转涂布法过程中自然形成的边缘凸起大约是在距离边缘很远的位置处层厚度的两倍。在现有技术已知的其它涂布方法比如浸涂法、缝涂法、辊涂法、刮涂法、液体流延法等中也观察到了类似的现象。为了使光掩模与液体层能够紧密贴近而不接触和污染光掩模，必须在一开始的时候就将这些边缘凸起除去。在经过开始时除去该边缘凸起之后，必须在规定的时间内进行脱氧和曝光，该时间的长短取决于所用材料的具体特

性，由此防止因反润湿作用而再次自发地形成边缘凸起。

#### 附图简述

图 1 是聚合物波导的示意图。

图 2 是波导的示意图，它的包覆体层被部分切除并且不含缓冲体层。

图 3 是波导的示意图，它的包覆体层和缓冲体被部分切除。

#### 具体实施方式

本发明提供了单模聚合物光学波导的成型方法。参照图 1，表示的是按本发明方法成型的波导的示意图。该方法包括，首先在基底 2 表面上涂布一层液态光敏缓冲体组合物 4。基底 2 可以是希望在其上构造出波导的任何材料，包括半导体材料比如硅、氧化硅、砷化镓、氮化硅、玻璃、石英、塑料、陶瓷、晶体材料等。基底 2 可以含有或者不含其它器件比如形貌特征如沟槽或电路，或者光电元件比如激光二极管或针式探测器。在涂布缓冲体层之前，一般要对基底 2 进行清洁处理。在清洁完基底 2 之后，更多时候会用丙烯酸酯官能化氯或烷氧基硅烷化合物对其进行打底处理。在基底 2 完成完清洁和丙烯酸酯官能化氯或烷氧基硅烷化合物打底处理之后，可在基底 2 上涂布适当的粘结促进性粘结层。这类粘结层可以包含含有可交联光敏性丙烯酸酯单体的组合物。可交联丙烯酸酯单体的混合物在本专业中是众所周知的。然后在室中在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下对可交联丙烯酸酯单体层进行脱氧处理，这足以使环境中氧的含量降低至约 2%或更低，更一般而言为约 0.3%或更低，而且通常为约 0.1%或更低。为了使环境中氧的含量达到该水平，一般要按本文所述的方法对波导的各层进行脱氧处理。然后，在惰性气体气氛下经由足够的光化辐射使丙烯酸酯组合物整体曝光，使该丙烯酸酯组合物至少固化至比其凝胶点高的程度。或者，适当的粘结层可包含其它聚合物，比如环氧化物或乙烯基醚等。

因为本发明基底 2 一般在对电信很重要的光学波长下产生吸收，所以到达基底的任何部分传输光线都被基底所吸收。如果基底吸收光线，就会在传输信号中产生有害的极化依赖性光学功率损耗。中间缓冲体层 4 的作用是限制光线射入基底 2 之中并防止任何显著量的光线到达基底 2。对于单模波导而言，很大一部分传输光线会射出芯体区

域 8。光线强度沿与芯体方向垂直的任何方向按指数方式衰减。除此之外，可在波导上表面上沉积带有加热器的任何主动式热光学器件，它会产生折射率梯度，从而使处于芯体之下的很大一部分光线朝向基底方向传播。因为本发明基底在对电信很重要的光学波长处产生吸收，所以到达基底的任何部分传输光线都被基底所吸收。如果基底吸收光线，就会在传输信号中产生有害的极化依赖性光学功率损耗。为了避免该有害的结果，一般都采用很厚的下包覆体层而使芯体与基底隔离。但是，为了从根本上解决该问题，就必须采用厚得不切实际的下包覆体层。本发明缓冲体 4 作用是限制光线透过并防止任何显著量的光线进入基底 2 之中。为了使缓冲体 4 能够按照设计要求发挥作用，其折射率必须远远低于芯体 8 和包覆体层的折射率。可以定义一个量  $\Delta n$ ，它表示芯体层与包覆体层之间的折射率差。就给定的芯体横截面尺寸而言，为了使波导能够成为单模波导，该量必须低于某一个特定的限量，而且为了确保转弯处的损耗很低、与常规纤维达到良好的耦合而且使光线在相对较高的程度上局限于芯体内部，该量一般要固定在比该规定限量稍低的某一点。希望芯体 8 的折射率与缓冲体 4 的折射率之差大于约 1.5 倍  $\Delta n$ ，更希望大于约 2 倍  $\Delta n$ ，并且最希望大于约 3 倍  $\Delta n$ 。为了使缓冲体能够按照设计要求发挥作用，其折射率必须显著低于芯体和包覆体层的折射率。可以按照现有技术已知的多种不同方式施加聚合物缓冲体层 4，比如旋涂法、浸涂法、缝涂法、辊涂法、刮涂法、液体流延法等。缓冲体层 4 可以包含可光聚合的化合物，比如丙烯酸酯化合物。有用的丙烯酸酯化合物见下。缓冲体层的厚度为约  $3\mu\text{m}$  ~ 约  $500\mu\text{m}$ ，更为一般的是约  $5\mu\text{m}$  ~ 约  $50\mu\text{m}$ 。缓冲体层的厚度最希望为约  $7\mu\text{m}$  ~ 约  $30\mu\text{m}$ 。

将缓冲体层 4 涂布在基底 2 上之后，在密闭室中在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下对经过涂布的基底 2 进行脱氧处理。缓冲体组合物经过脱氧之后，使其在惰性气体气氛下在净洗室中经由足够的光化辐射整体曝光，使缓冲体组合物只部分聚合至比该缓冲体组合物基本上完全固化低的程度。可以经由足够的光化辐射曝光缓冲体层 4，使该组合物至少聚合至其凝胶点，但该光化辐射曝光量要低于某一值，超过该值再进行光化辐射曝光的话也不会使组合物的折射率发生有效变化。本发明的重要特征是，缓

冲体组合物以及后续的包覆体层 6 和芯体 8 组合物只部分发生聚合。如果波导包含多个光敏聚合物层的话，那么特别希望发生部分聚合，因为这样就会在每层中都留下可供后续各层发生反应之用的聚合物化学端基，由此在各层之间获得优异的粘结性。还有，通过选择波导各层所使用的材料，可确保不同的单体能够在层内和不同层之间实现扩散，从而形成优异的渐变型折射率分布。

然后在部分固化的缓冲体组合物 4 的表面上涂布一层液态光敏包覆体组合物 6。包覆体层 6 也可以通过前述技术施加。包覆体层 6 也包含以下所述的可光聚合丙烯酸酯化合物。包覆体层 6 的厚度希望为约  $0\mu\text{m}$  ~ 约  $500\mu\text{m}$ 。更为一般的是，包覆体层的厚度为约  $1\mu\text{m}$  ~ 约  $10\mu\text{m}$ ，最希望为约  $1\mu\text{m}$  ~ 约  $3\mu\text{m}$ 。由于其下的缓冲体层 4 只发生了部分聚合，所以各层界面处未反应的聚合物端基能够彼此发生反应，从而在各层之间产生优异的粘结性。

在缓冲体层上沉积了包覆体层 6 之后，在密闭室中在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下对经过涂布了包覆体的基底进行脱氧处理。包覆体组合物经过脱氧之后，经由足够的光化辐射在惰性气体气氛下在净洗室中进行整体曝光，使包覆体组合物只部分聚合至比该包覆体组合物基本上完全固化低的程度。可以经由足够的光化辐射曝光包覆体层 6，使该组合物至少聚合至其凝胶点，但该光化辐射曝光量要低于某一值，超过该值再进行光化辐射曝光的话也不会使组合物的折射率发生有效变化。

包覆体层 6 部分固化之后，在包覆体组合物 6 的表面上涂布一层液态光敏芯体组合物 8。芯体层 8 也可以通过前述技术施加。由于芯体只发生了部分聚合，所以各层界面处未反应的聚合物端基能够彼此发生反应，从而在各层之间产生优异的粘结性。芯体层 8 可包含以下所述的透光性可光聚合丙烯酸酯化合物。芯体层 8 的厚度一般为约  $2\mu\text{m}$  ~ 约  $10\mu\text{m}$ 。更为一般的是，芯体层的厚度为约  $5.5\mu\text{m}$  ~ 约  $8\mu\text{m}$ 。然后在室中真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下对经过芯体涂布的基底进行脱氧处理。芯体层 8 经过脱氧之后，在净洗室中以惰性气体气氛覆盖之。

然后在芯体层中形成芯体图案。方法是，首先将载有波导图案的光掩模放于芯体层 8 之上，相距一段距离但不与之接触。光掩模处于

芯体组合物层 8 之上约  $3\mu\text{m}$  ~ 约  $30\mu\text{m}$ ，更多时候是约  $5\mu\text{m}$  ~ 约  $20\mu\text{m}$ 。然后经由足够的光化辐射通过光掩模按图象方式曝光光敏芯体组合物，使芯体组合物只部分聚合至比该芯体组合物基本上完全固化低的程度，同时使涂有芯体的基底保持在惰性气体气氛下。然后显影经过曝光的芯体组合物，以除去非图象区域同时保留图象区域，从而在包覆体层 6 上形成透光性单模芯体 8，并露出一部分包覆体层 6。可以采用任何的常规显影方法，比如采用未经辐照用的组合物的溶剂进行冲洗。这类溶剂包括极性溶剂，比如醇类和酮类。有用的溶剂包括丙酮、甲醇、丙醇、四氢呋喃、乙酸乙酯和氟化溶剂。其中希望采用氟化溶剂。

芯体的横截面宽度与其横截面高度近似相等，而且横截面宽度和高度各自选自约  $2\mu\text{m}$ 、约  $4\mu\text{m}$ 、约  $5\mu\text{m}$ 、约  $6\mu\text{m}$ 、约  $7\mu\text{m}$ 、约  $8\mu\text{m}$  和约  $10\mu\text{m}$ 。芯体层横截面宽度和高度各自的范围是约  $2\mu\text{m}$  ~ 约  $10\mu\text{m}$ ，芯体横截面宽度和高度各自的范围更多时候是约  $6\mu\text{m}$  ~ 约  $8\mu\text{m}$ 。也希望芯体宽度不大于芯体高度的约 2 倍，而且其高度不大于宽度的约 2 倍。而且在本发明的一种实施方案中，芯体在宽度和高度上都是单模的。在单模光学波导中，芯体有其横截面宽度和横截面高度，通过选择芯体的横截面宽度和横截面高度以及  $\Delta n$  值，使波导对于波长大于约  $1300\text{nm}$  所有光学通讯而言都是单模的。为了最大限度地降低与标准单模玻璃纤维（比如 Corning Incorporated 市售的 SMF-28）的耦合损耗，希望芯体的横截面尺寸为  $6\times 6\mu\text{m}$  ~  $8\times 8\mu\text{m}$ 。

除了利用所给出的光刻法来制造平面波导以外，也可以利用反应离子蚀刻法、微观复制法、直接激光刻写法、激光烧蚀法或等离子体蚀刻法来形成芯体图案。

通过对芯体层上未曝光的区域进行蚀刻或显影，常会在芯体层底部形成喇叭型端部。已发现，具有这类喇叭型端部的芯体在波导使用过程中会引致有害的漏光现象。本发明提供了解决该问题的办法，在蚀刻或显影芯体层时，使局部蚀刻或局部显影向下深入，穿过一段部分固化的包覆体层 6 部分到达区域 11，该区域正好处于芯体层 8 与包覆体层 6 的界面之下。参照图 2，它表示的是波导结构的示意图，该波导包含被过度蚀刻的下包覆体层 6，它是沿芯体图案对称的。从图中可以看到，下包覆体层 6 并没有被完全彻底清除以露出一部分基底。

参照图 3, 它表示的是波导结构的示意图, 此时将下包覆体层 6 完全彻底清除, 露出了一部分下缓冲体层 4, 该层是沿芯体图案对称分布的。不一定非得将下包覆体层 6 完全彻底清除至缓冲体层, 但如果这样做的话, 希望缓冲体层 4 仍存在。从这些图中可以看到, 下包覆体层 6 由此就具有了喇叭型端部, 但芯体却没有。与喇叭型芯体相比, 这不会引致严重的漏光现象。缓冲体层 4、下包覆体层或者缓冲体层和下包覆体层二者均具有较低的高度, 其高度至少比芯体的最低高度低约  $0.5\mu\text{m}$ 。

形成芯体 8 之后, 在芯体组合物的图案区域和下包覆体层 6 的暴露部分之上涂布一层液态光敏上包覆体组合物 10。上包覆体层 10 也可以通过前述技术施加。上包覆体层 10 也可以包含以下所述的可光聚合的丙烯酸酯化合物。从芯体顶部开始测量, 希望上包覆体层 10 的厚度为约  $3\mu\text{m}$  ~ 约  $30\mu\text{m}$ 。更希望上包覆体层的厚度为约  $5\mu\text{m}$  ~ 约  $20\mu\text{m}$ , 最希望约  $8\mu\text{m}$  ~ 约  $15\mu\text{m}$ 。由于居下的芯体和居下的下包覆体层 6 只发生部分聚合, 所以各层界面处未反应的聚合物端基能够彼此发生反应, 从而在各层之间产生优异的粘结性。

在芯体 8 上沉积完上包覆体层 10 之后, 在密闭室中在真空条件下、惰性气体净洗条件下或者在真空与净洗同时进行的条件下对上包覆体层 10 和所有居下的各层进行脱氧处理。上包覆体组合物和居下的各层经过脱氧之后, 在惰性气体气氛下在净洗室中经由足够的光化辐射对其进行整体曝光, 使上包覆体组合物和所有居下的各层基本上完全固化。

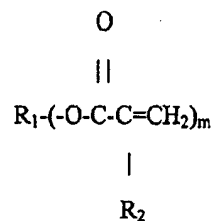
波导层是利用可光聚合的光学材料形成的, 这些材料包括单体与低聚物组分的混合物, 共混这些组分的目的是为各层提供所需的折射率。每层所具有的特定折射率对波导的性能有显著影响。在本发明的一种实施方案中, 在选择芯体 8、下包覆体层 6 和上包覆体层 10 各自所用的可光聚合化合物时, 重要的是, 基本上完全固化的已聚合缓冲体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约  $0.75\%$  ~ 约  $3\%$ , 而且更多时候比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约  $1\%$  ~ 约  $3\%$ ; 其中基本上完全固化的已聚合包覆体组合物的折射率比基本上完全固化的已聚合芯体的折射率低约  $0.3\%$  ~ 约  $1.5\%$ 。包覆体相对于芯体的折射率取决于芯体的横截面尺寸。如果希望获得

单模波导，就所用的波导尺寸而言，则该折射率必须低于该尺寸的单模截止极限，但通常都是与之接近而不会高于该极限值。

芯体的折射率  $n_c$  范围一般是约 1.33 ~ 约 1.7，或者更希望为约 1.4 ~ 约 1.55。下包覆体层的折射率  $n_b$  范围一般为约 1.3 ~ 约 1.65，  
5 更希望为约 1.35 ~ 约 1.55。上包覆体层的折射率  $n_o$  范围一般是约 1.3 ~ 约 1.65，或者更希望为约 1.35 ~ 约 1.55。同样重要的是，形成缓冲体层 4 时所选择的化合物的折射率  $n_b$  要小于芯体材料 8 以及包覆体层 6 和 10 的折射率。缓冲体 4 的折射率范围一般为约 1.3 ~ 约 1.55，或者更希望为约 1.3 ~ 约 1.4。这些折射率是在 1550nm 下测定的。

10 形成缓冲体 4、下包覆体层 6、芯体 8 和上包覆体层 10 时所用的组合物包括可光聚合化合物和光引发剂。可光聚合化合物可以是单体、低聚物或聚合物，它是含有至少一个烯属不饱和端基的非气态（标准大气压下的沸点高于 30℃）烯属不饱和化合物，它可按加成方式发生聚合，并且能通过由自由基引发的链增长加成型聚合反应形成高分子量聚合物。  
15 这类化合物在本专业中是众所周知的。在进行选择时，要使得这些化合物所形成的聚合单元具有前述规定的折射率。针对具体所选的聚合组合物，本专业技术人员很容易确定其折射率。

希望采用多官能丙烯酸酯单体。多官能丙烯酸酯的通式见下：



20

对于芯体而言， $m$  是 1 ~ 约 6； $R_2$  是 H 或  $\text{CH}_3$ ，而  $R_1$  是由脂肪族、芳香族或脂肪-芳香族混合型有机分子链段构成的键接基团。 $R_1$  是亚烷基、烯化氧、芳烯化氧、脂肪族聚醚或聚酯部分，而  $R_2$  优选 H。为了  
25 确保膜的耐溶剂性并提高光刻图象的对比度，希望采用交联型聚合物，因此希望采用多官能丙烯酸酯单体 ( $m \geq 2$ )。通过采用玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 低的柔性聚合物，还希望借此来降低最终波导器件中因应力而致的散射光学损耗。本专业技术人员知道，交联聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 取决于交联密度和交联点之间键接基团的结构。我

们还知道，低交联密度和柔性键都要求低  $T_g$ 。为了确保获得低的交联密度，希望采用  $1 < m < 3$  ( $m$  通常为 2) 且两个烯属不饱和官能度之间的键接链段很长的单体。就本发明而言，键接链段很长指的是平均分子链长为至少约 4 个或更多个碳原子，希望是 6 个或更多个碳原子。

5 适宜的柔性键接结构包括链长大于约 3 个碳原子的亚烷基、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、乙氧基化双酚 A、聚醚、硫醚、脂肪烃和芳香烃、醚、酯和聚硅氧烷等。这些化合物可任选被任何侧基所取代，只要不影响可聚合化合物发生光聚合的能力即可。适宜的取代基包括但不限于，烷基、芳基、烷氧基和亚砷基团等等。为了确保获得高的耐

10 热降解性和耐变色性，希望采用热稳定型分子结构  $R_1$ 。这类  $R_1$  链段应该不含对热敏感的部分，比如芳香族氨酯和酰胺基团。为了确保获得低的双折射，希望采用应力光学系数和光学极化率很低的  $R_1$  键接基团。

各层中一般既可包含低分子量单体又可包含高分子量低聚物。芯体层 8 中折射率较高的低分子量材料的含量一般最高。在芯体 8 曝光之前和曝光过程中，仍呈液态的低分子量组分会向居下的包覆体层中扩散。在施加上包覆体层和实施固化之前以及在这些步骤进行过程之中，预固化芯体 8 中的低分子量组分也会向上包覆体层 10 中扩散。

对于包覆体层 6 和 10 而言，也可以采用之前所述的丙烯酸酯，

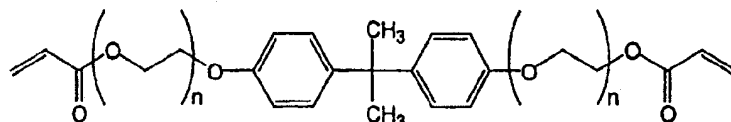
20 但是烯属不饱和官能度之间的平均分子链长度一般为约 6 个碳原子或更长，更多时候为 8 个碳原子或更长，而且最常见的是 12 个碳原子或者更长。适宜的柔性键接结构包括链长大于 6 个碳原子的亚烷基、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)和乙氧基化双酚 A。

在本发明的一个实施方案中，缓冲体 4、下包覆体层 6、芯体 8

25 和上包覆体层 10 各自所用的材料也包括可聚合的丙烯酸酯和丙烯酸偏酯以及含有 2~30 个碳原子的芳香族和脂肪族多元醇的酯和偏酯。聚烯化氧二醇的偏酯和酯也是适宜的。其实例是乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、平均分子量为 200~2000 的聚乙二醇二丙烯酸酯和聚丙二醇二丙烯酸酯、丙

30 二醇二丙烯酸酯、二丙甘醇二丙烯酸酯、( $C_2 \sim C_{40}$ ) 烷二醇二丙烯酸酯比如己二醇二丙烯酸酯和丁二醇二丙烯酸酯，三丙甘醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、平均分子量为 500~1500 的乙氧基化

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇八丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、低聚丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、平均分子量为 100~1500 的聚乙二醇双丙烯酸酯，以及前述化合物的混合物。适宜的多官能丙烯酸酯低聚物包括但不限于，丙烯酸化环氧化物、丙烯酸化聚氨酯和丙烯酸化聚酯。适宜的可光聚合化合物是芳基丙烯酸酯。这类芳基丙烯酸酯单体的实例是芳基二丙烯酸酯、三丙烯酸酯和四丙烯酸酯，比如基于苯、萘、双酚 A、联苯、甲基联苯、三氟甲基联苯、苯氧基亚苯等的二、三和四丙烯酸酯。适宜的多官能芳基丙烯酸酯，并且所需的芳基丙烯酸酯单体是基于双酚 A 结构的二、三和四丙烯酸酯。芳基丙烯酸酯单体可以是烷氧基化双酚 A 二丙烯酸酯，比如乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、丙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯和乙氧基化六氟双酚 A 二丙烯酸酯。优选的芳基丙烯酸酯单体是乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯。可聚合组分可以是具有以下结构 (I) 的单体：

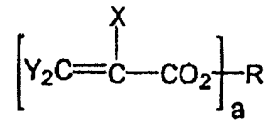


20

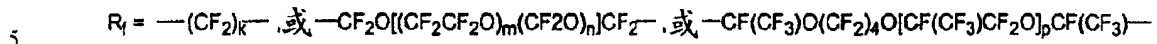
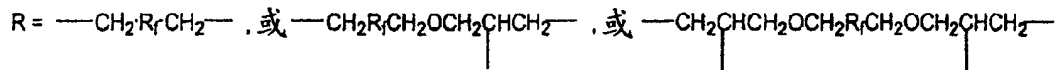
在一个实施方案中，芯体的  $n$  为约 10 或更小，一般为约 4 或更小，并且希望  $n$  为约 2 或更小。在一个实施方案中，包覆体层的  $n$  为约 2 或更大，一般为约 4 或更大，并且希望  $n$  为约 10 或更大。含有丙烯酸酯的共聚物也是有用的，这些共聚物在现有技术中是已知的。在一个实施方案中，每个包覆体层都包含具有前述乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯结构 (I) 的可聚合组分，其中  $1 < n < 20$ ，希望  $4 < n < 15$ ，并且更希望  $8 < n < 12$ 。

25

最希望采用的可聚合组合物是多官能氟化(甲基)丙烯酸酯，特别是基于以下结构的那些：



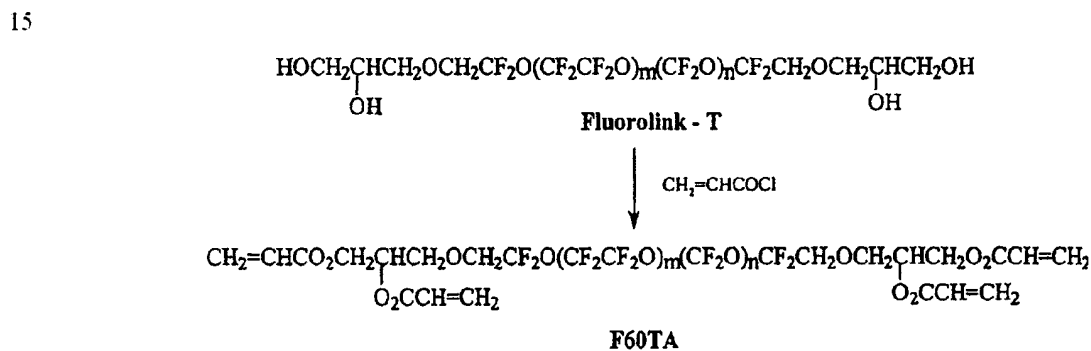
其中 Y 是 H 或 D; X 是 H、D、F、Cl 或 CH<sub>3</sub>; 而 a 是 2~4 的整数



其中 k、m、n 和 p 是整数。

由这些材料制造的波导在 1550nm 下的传输损耗低至 0.19dB/cm。很容易通过选择使得这些材料的玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 低于热光学器件的工作温度。光栅辅助测试法表明, 如果所用的材料是低 T<sub>g</sub> 材料, 10 那么它所具有的双折射可以忽略不计。

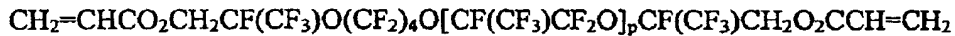
有用的氟化(甲基)丙烯酸酯单体所包含的化合物由一个或多个与部分或完全氟化的烷基或烷氧基键接基团结合的丙烯酸酯基团构成。比如四丙烯酸酯 F60TA 是由多元醇 Fluorolink<sup>®</sup> T 制得的, 后者由 Ausimont S. p. A. of Milan, Italy 市售, 反应过程如下:



其它多官能丙烯酸酯包括 Akzo Chemical B. V. of Amersfoort Netherlands 的 C6DIACRY:

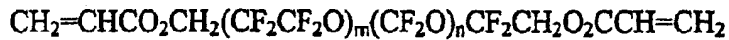


3M Company of Saint Paul, Minnesota 的 L-12043:



3M Company 的 L-9367:

5



虽然缓冲体 4、下包覆体层 6、上包覆体层 10 和芯体 8 均可由结构类似的组合物构成，但为了使缓冲体、包覆体层和上包覆体层各自具有比芯体折射率低的折射率，它们在任何具体应用中必须具有不同的化学组成。比如，缓冲体层 4 组合物可具有与各包覆体层类似的 Tg 性能，但其组成不一定相同。通过选择可光聚合材料和加工条件，从而使已聚合缓冲体的 Tg 为约 60℃或更低，一般为约 40℃或更低，并且希望是约 25℃或更低。

本发明的特征在于，制造波导芯体时采用了可光聚合化合物，由它所制造的芯体在聚合反应之后的玻璃化转变温度为约 80℃或更低，并且希望是约 50℃或更低。本发明的特征在于，制造波导包覆体层时采用了可光聚合化合物，由它所制造的包覆体层在聚合反应之后的玻璃化转变温度为约 60℃或更低，一般为约 40℃或更低，并且更希望是约 25℃或更低。通过对可聚合组分的性能鉴别和选择，本领域熟练人员很容易就能获得特定的 Tg。这取决于以下因素，比如分子量、不饱和点的数目以及可聚合组分的交联密度。某一聚合组分本身可能就会具有所需的 Tg，或者将具有所需 Tg 的可聚合单体、低聚物和/或聚合物的混合物共混在一起，以此来调整聚合组分。通过改变曝光时间和聚合反应温度，也可以控制 Tg。

可光聚合化合物在各个总体可光聚合组合物中的含量是在经由足够的光化辐射曝光时足以发生光聚合反应的量。可光聚合化合物在组合物中的含量可在很宽的范围内变化，而且可以采用制造某些可光聚合组合物时常用的用量，该可光聚合组合物可用于制备透光器件的透光元件所用的光敏聚合物。可光聚合化合物的用量一般占组合物的约 35~约 99.9 重量%。在一个实施方案中，可光聚合化合物在总体组合物中的含量为约 80~约 99.5 重量%，希望为约 95~约 99.5 重量%，

基于组合物的总重量。

每个光敏组合物进一步包括至少一种生成自由基的光引发剂，该引发剂可通过光解反应而生成自由基。光引发剂一般是生成自由基的加成型聚合反应引发剂，它可被光化光线活化而且在接近室温时（比如约 20℃ ~ 约 80℃）是不具有热活性的。现有可使丙烯酸酯发生光聚合反应的任何光引发剂都可以采用。有用的光引发剂包括但不限于，喹啉化合物；连位聚酮醛基化合物； $\alpha$ -羰基化合物；偶姻醚；三芳基咪唑基二聚体； $\alpha$ -炔取代芳香族偶姻；多核醌；和 s-三嗪。

适宜的光引发剂包括，芳香族酮类比如二苯酮、丙烯酸化二苯酮、2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2,3-二氯蒽醌、苄基二甲基缩酮和其它芳香族酮类比如苯偶姻、苯偶姻醚比如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丁基醚和苯偶姻苯基醚、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻和其它苯偶姻。光引发剂是 1-羟基环己基苯基酮 (Irgacure<sup>®</sup> 184)、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙基醚、二苯酮、苯并二甲基缩酮 (Irgacure<sup>®</sup> 651)、2,2-二乙氧基苯乙酮、E. Merck of Darmstadt, Germany 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (Darocur<sup>®</sup> 1173)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基丙-1-酮 (Darocur<sup>®</sup> 2959)、2-甲基-1-[(4-甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮 (Irgacure<sup>®</sup> 907)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮 (Irgacure<sup>®</sup> 369)、聚{1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮} (Esacure KIP)、Great Lake Fine Chemicals Limited of London, England 的 [4-(4-甲基苯基硫代)苯基]苯基甲酮 (Quantacure<sup>®</sup> BMS)，以及二樟脑醌。最有力的光引发剂是辐照时不容易泛黄的那类光引发剂。这类光引发剂包括苯并二甲基缩酮 (Irgacure<sup>®</sup> 651)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (Darocur<sup>®</sup> 1173)、1-羟基环己基苯基酮 (Irgacure<sup>®</sup> 184)、和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮 (Darocur<sup>®</sup> 2959)。Fluorolink<sup>®</sup>-T 和 C6DIACRYL 与 UV 固化所用的常规光引发剂的混溶性非常好。对于氟化程度较高的多官能丙烯酸酯，比如 3M Company 的 L-12043 和 L-9367 材料，可以采用氟化光引发剂。

生成自由基的光引发剂在各个可光聚合组合物中的含量是在经由足够的光化辐射曝光时足以使可光聚合化合物发生光聚合反应的量。

光引发剂的含量一般占总体组合物的约 0.01 ~ 约 10 重量%，或者更多时候是约 0.1 ~ 约 6 重量%，并且希望是约 0.5 ~ 约 4 重量%（以组合物的总重量为基准）。

也可以向光敏组合物中添加其它添加剂，这取决于光敏组合物的目的和最终用途。这些添加剂的实例包括溶剂、抗氧化剂、光稳定剂、体积膨胀剂，填料比如二氧化硅、玻璃球等，染料、自由基清除剂、对比度增强剂、硝酮和 UV 吸收剂。抗氧化剂包括这类化合物，比如酚类，而且尤其是位阻酚，包括 Ciba-Geigy Corporation of Tarrytown New York 的 Irganox<sup>®</sup> 1010；硫化物；有机硼化合物；有机磷化合物；Ciba-Geigy 的 N,N'-亚己基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)，商品名为 Irganox<sup>®</sup> 1098。光稳定剂，更具体而言是位阻胺型光稳定剂，包括但不限于，Cytec Industries of Wilmington, Delaware 的聚[(6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-亚己基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]，商品名为 Cyasorb<sup>®</sup> UV-3346。体积膨胀剂化合物包括这类化合物，比如称为 Bailey 单体的螺旋单体。染料的实例包括亚甲基绿、亚甲基蓝等。适宜的自由基清除剂包括氧、位阻胺型光稳定剂、位阻酚、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基自由基(TEMPO)等。适宜的对对比度增强剂包括其它自由基清除剂，比如硝酮。UV 吸收剂包括苯并三唑、羟基二苯基酮等。这些添加剂的含量为约 0 ~ 约 6 重量%，并且希望是约 0.1 ~ 约 1 重量%（以组合物的总重量为基准）。一般将总体组合物中的所有组分彼此混合在一起，而且希望它们能够形成基本上均匀的混合物。

在本发明的一个实施方案中，惰性气体包含选自稀有气体和氮气的气体。其中氮气是最有用的气体。本发明的光敏聚合物可按常规方式进行聚合反应，方法是使可聚合组合物在所需波长和强度的光化辐射下曝露所需的一段时间。本文所用的“光化辐射”指的是光谱在可见、紫外或红外区域中的光，以及电子束、离子或中子束或者 X 射线辐射。固化各层时最常用的光化辐射包含紫外辐射。

光化辐射可以是非相干光或相关光的形式，比如激光器或氙汞灯所产生的光。光化辐射源以及曝光程序、时间、波长和强度可在很宽的范围变化，这取决于所需的聚合反应程度、光敏聚合物的折射率以及本专业技术人员已知的其它因素。这类常规光聚合反应方法及其

操作参数对本专业技术人员是很熟悉的。

光化辐射源和辐射波长可以在很宽的范围内变化，而且可以采用任何常规的波长和光源。希望利用波长相对较短（或能量较高）的辐射来进行光化学激发，从而在曝露至加工之前经常碰到的辐射（比如室内光线）时不会使可聚合材料过早地发生聚合反应。因此，紫外线（300-400nm 波长）曝光是适宜的。远紫外（190-300nm 波长）曝光也是有用的。常规光源是装有适当滤光镜的高压氙或氙汞电弧灯，滤光镜的作用是选择所需的加工波长。在实施本发明时，短波长相干辐射也是有用的。也希望采用在接近 350nm 的多个波长下按 UV 模式操作的氩离子激光器。也希望采用输出波长接近 257nm 的倍频氩离子激光器。或者，可采用由高强度光化辐射源比如激光器激发的多光子法进行加工。也可以利用电子束固化法来固化前述氟化单体，而不采用光引发剂。可以采用电子束或离子束激发法。曝光时间一般在几秒至约一分钟内变化。温度一般为约 10℃ ~ 约 60℃，但是更为方便的是室温。另外，可以采用过氧化物或其它热引发剂通过热引发方式来固化这些材料。

可利用常规方法来控制光化辐射的空间分布，即，光化辐射照射到可光聚合材料层的哪一位置上。比如在本发明的一种方法中，将载有所需芯体图案的光掩模放在光化辐射源和可光聚合组合物膜之间。该光掩模有透明和不透明区域，从而使辐射仅照射在膜表面的所需区域之上。薄膜的掩模曝光法在本专业技术人员中是很熟悉的，并且包括将芯体图案印刷在膜上的接触技术、近贴技术和投影技术。本文所用的光掩模位于芯体组合物层上方并与之贴近。可利用液体光刻胶的近贴印刷法来精确地控制各个状态下的预固化程度，同时还能获得最佳的涂层均匀性。与光掩模和液体膜发生任何接触都会对膜造成影响，该膜是通过旋转涂布法制得的，均匀性极佳。本文所用的近贴印刷法是在包围着基底和掩模的真空和氮气净洗室中进行的。通过按任何所需的方式组合真空或氮气净洗，以此对液体薄膜进行处理，可使膜实现充分的脱氧效果而不会对其厚度均匀性或其它特性造成影响。然后在该脱氧环境中使光掩模接近膜但不与膜接触，使所需图案进行紫外曝光。由于不与掩模发生接触，所以就确保所获得的波导具有优异的均匀性和侧壁光滑性。

在曝光之前对丙烯酸酯膜进行充分的脱氧处理，可提高光刻法的灵敏度和对比度，从而制造出明晰的聚合物结构。该方法也能用于批量生产，因为无需清洁掩模即可进行多次曝光。测定液体薄膜中氧的具体含量是很难的。可以利用氧探针来测定环境气氛中氧的含量。在环境气氛中，氧的天然含量是 20%。对于光聚合反应而言，氧的含量要低于 2%，更希望氧的含量低于 0.5%，并且最好低于 0.1%。通过对近贴印刷法中的 UV 曝光图案、UV 固化剂量以及氧含量进行全面调整，可沿波导芯体宽度方向形成梯度固化效果。由于单体在显影和上包覆体步骤过程中进一步发生扩散，最终将该固化梯度分布转变为渐变式折射率分布，从而获得理想的波导性能。一般而言，界面处的折射率具有某种程度渐变特性的波导因散射而导致的光损耗程度低于具有突变折射率型结构的波导。

控制空间分布的另一常规方法是采用包含导引或聚焦光束比如激光或电子束的光化辐射源。这类光束仅与可光聚合材料膜表面的一小块区域交迭。通过在空间中扫描光束使得这一小的交迭点在膜表面上四处移动，或者移动基底使交迭点相对于静止的光束发生变化，由此获得目标芯体 8 的图案。这类采用光源的曝光方法在本专业中被称为直接刻写法。

本文所用的“部分聚合”指的是聚合反应结束之后还存留有一部分丙烯酸酯基团，即未将所有的丙烯酸酯都转化成饱和烃。这就意味着有数量超过 0% 的丙烯酸酯基团，一般超过约 10%，并且希望超过约 25% 的丙烯酸酯基团残留下来而未发生反应。未反应基团的上限数目取决于单体的凝胶点，后者又取决于官能度（每个单体上丙烯酸酯基团的数目）。如果官能度为整数  $f$ ，那么未反应基团在通常情况下的上限值足以引致凝胶效应，该值可用关系式  $(1-1/f) \times 100\%$  近似表示。举例来讲，对于四丙烯酸酯单体而言，其残留未反应基团的数目小于 75%，而对二丙烯酸酯而言，其残留未反应基团的数目小于 50%。在施加下一后续层之前使前一层发生部分聚合，这样就能使各层在界面处实现相互混合。这种相互混合的结果是改善了各层之间的粘结性能，并且在某些情况下可用来控制界面处的折射率梯度。

在施用完各层并任选利用表面或体衍射光栅等在各层上形成图案或印制图案之后，使任何残留下来未发生聚合的丙烯酸酯经由光化辐

射进行全面或总体曝光而彻底固化，从而使其基本上完全聚合而彻底固化。该最终固化步骤的固化剂量（总辐射能量/单位表面积）一般为之前制造步骤中部分固化各层时所用的剂量的约 10~约 500 倍。最终固化剂量一般是中间剂量的约 100 倍。各层在先前的制造步骤中在  
5 界面处按此方式达到相互混合，而且该混合可以按照任何所需的比例进行，以精确调节各层的折射率以及整个器件的折射率，并且通过共价键合作用确保各层之间具有良好的粘结性能。最后，在该最终固化步骤中将所需的结构固定下来，以致不再有新的结构形成。为了制造平面聚合物光学波导，必须精确控制芯体和包覆体层的折射率。通过  
10 调节特定涂层中所用的单体的结构，可获得所需的折射率，由此就可以实现该目的。实际上，更为简单的办法是将折射率不同的多种混溶性单体混合在一起，从而获得所需的折射率。如果需要的是反射性很强的光栅，那么在芯体中并任选在包覆体层中采用一种以上的单体也是很方便的。

15 采用该方法，还能在施加完各层之后从基底边缘处充分除去边缘凸起，从而不让任何机械隔离体与液态光敏组合物接触。这可避免任何隔离体和光掩模受到污染。

由于材料具有柔韧性，所以就能够制造出具有所需机械牢固性的器件。器件即使在非常高或非常低的温度下曝露时，也能避免开裂现象。  
20 由于材料之间具有良好的粘结性，所以能够在多种基底上制造出结实的器件而不会发生脱层现象，即使在某些严酷的环境中比如高温和高湿下也是如此。这些器件制造技术与半导体工业的兼容性使得混合光电子电路的开发成为可能。

本发明波导可以具有任何适宜的横截面形状，比如圆形、多边形、正方形、长方形、梯形，以及在顶面和侧面为圆滑抛物线或高斯曲线等形状而在接触基底和缓冲体的底面则为平面形。  
25

通过以下非限定性实施例对本发明进行说明。

#### 实施例 1

可采用本文所述的方法在硅晶片上制造平面聚合物波导阵列。本发明方法的优点是使用方便而且规模可调。另外，本发明方法所制造的波导在层厚度和波导结构等物理特性方面具有很高的均匀性，而且  
30 在对电信很重要的波导（约  $1.3\mu\text{m} \sim 1.55\mu\text{m}$ ）下具有非常低的光学插

入损耗。

从晶片制造商处获得洁净的 4'' 硅晶片，其直径为 100mm 并且包含 500nm 厚的氧化物层。处理硅片基底时，将其在 4M NaOH 溶液中浸泡 1h，然后以流动的去离子水冲洗 15min。NaOH 处理的作用是确保以 OH 基团将氧化硅表面彻底官能化。将过量的水吹去然后在 120℃ 电热板上烘烤 10min，以此来干燥硅晶片。以棉拭蘸满纯的 (3-丙烯酰氧基丙基) 三氯硅烷，然后将其涂布到整个硅片表面上。棉拭涂布之后，立即以浸有乙醇的洁净抹布轻轻擦拭该表面，以除去任何因三氯硅烷材料快速水解而生成的大颗粒。然后以乙醇冲洗硅片，并且在 1000rpm 下旋转 30s。经过检查确保未残留大的颗粒之后，使硅片在 120℃ 下退火 3min，以确保丙烯酰氧基丙基三氯硅烷完全固化并除去任何残留的乙醇。事先混合三种不同的可光聚合材料组合物、过滤之并使其沉降一整夜，让因过滤而产生的气泡消失。这些混合物由各种单体制剂构成，所制得的系统组分包括相互匹配的芯体和包覆体层（二者的折射率分别为 1.336 和 1.329），以及折射率为 1.313 的缓冲体混合物。所有的混合物均事先经过过滤，以除去大于 0.1 $\mu$ m 的颗粒。所选用的材料的固含量为 100%，粘度为 100~500cp，该粘度范围使得这些材料能以纯态形式旋转涂布到硅晶片之上。

然后将晶片放在旋转涂布装置夹盘的中心。向晶片上分配体积为 0.7ml 的缓冲体材料。在低旋转速率 300rpm 下涂布单液体滴，然后加速至 1300rpm 下涂布 18s，以得到湿膜，其厚度据测定为 10 $\mu$ m。在旋转循环结束之后，进行除边缘凸起循环。为此，经由毛细管将丙酮分配在正在旋转的晶片的边缘之上，使其分配在距晶片边缘 1cm 之内。由此除去该区域中的材料。最后，利用丙酮对背面进行清洗，以从晶片背面洗去任何残留的材料。利用非接触型干涉薄膜测试法测量其厚度。然后将晶片转移到真空净洗室中。这里采用的是内容积为 3L 的密闭室。该室由铝壁、合成橡胶 O 型环和石英窗构成，该室既能够进行空气排出操作又能够进行氮气净洗操作。为了确保在净洗过程中产生正的氮气压力，采用了箱盖夹和单向阀。这也能确保净洗循环过程中不会有空气渗漏进来。同样地，通过确保室的密闭性，空气在抽真空过程中很容易被排除出去。利用标准旋转式脉动机械泵一般可将该室排空至 0.2Torr 或更低。为了确保工艺的一致性，建立了标准净洗

循环。抽真空 30s, 直至真空度达到 5Torr。然后以 10L/min 的速度进行历时 1.5min 的氮气净洗。然后在准直 UV 光源下对样品进行照射。另外, 为了进行全面曝光, 采用了 5°漫射板, 以防止来自 UV 光源的寄生光学反射形成图象, 同时也防止准直辐射在可光聚合材料内部发生自聚焦。在缓冲体上施用的剂量为 317mJ/cm<sup>2</sup>。根据测定, 缓冲体的厚度为 10μm。然后施用下包覆体层。以与前述缓冲体层类似的方式施用该层, 但在旋转步骤中选择了较高的旋转速率, 以获得所需的更薄的膜厚度。根据测定, 该下包覆体层的湿膜厚度为约 2μm。再次将样品放入真空净洗室中。抽真空 30s, 直至真空度达到 5Torr。然后以 10L/min 的速度进行氮气净洗 1.5min。采用 5°漫射板, 在下包覆体层上施用了 28mJ/cm<sup>2</sup> 的辐照剂量。再次将样品送回旋转涂布机, 然后按前述方法施加厚度为 6μm 的芯体材料层。在涂布结束并除去边缘凸起之后, 将硅片放在硅片光掩模定位夹具上。该夹具含有一体式硅片真空吸盘。该真空吸盘用来夹持硅片平面并且与硅片平面成一定角度。然后将金属丝放在硅片上, 用作隔离体。膜的总厚度为 18μm, 其中包括缓冲体、包覆体层和芯体, 将金属丝放在硅片上已除去边缘凸起的区域中。25μm 的金属丝由此形成约 7μm 的近贴间隔。或者, 由 35μm 金属丝形成 17μm 的近贴间隔。然后在硅片旁边放一块 1/2'' 高的楔形间隔体。然后将 6''×6'' 的光掩模放在硅片之上, 使高分辨铬图象一面朝下, 并且经由硅片一定掩模定位夹具实现对准。楔形间隔体将掩模的一端支起。使掩模与硅片之间保持一段距离的目的是最大限度地降低可光聚合材料与掩模在净洗循环中发生接触的可能性。以较为适度的真空和净洗循环对芯体层进行净洗处理。一次抽真空 1s, 最后将真空降至 300Torr。然后用氮气净洗该室, 使其恢复至大气压力。将该真空净洗循环重复 6 次, 每隔 20s 一次, 共计 100s。最后, 氮气净洗再继续进行 320s。采用较为缓慢的抽真空循环的目的是防止因单体蒸发而污染光掩模。净洗结束之后, 利用真空密封的作直线运动的馈线移动楔形间隔体, 以下调掩模的位置。由此使掩模停在金属丝间隔体上, 既不接触硅片也不直接接触湿的可光聚合材料层。采用准直 UV 光源施加 17mJ/cm<sup>2</sup> 的辐照剂量。然后将硅片送回旋转涂布机, 在此处利用适当的溶剂旋转显影湿芯体层上未经曝光的区域。为此采用的是 Ausimont 市售的氟化溶剂 Galden® HT-110。显影之后, 借助显微镜

和高度剖面测量仪分析芯体棱条。对于标准尺寸为  $6 \times 6 \mu\text{m}$  的棱条而言，其高度和宽度在整个硅片表面上的最大偏差为  $0.2 \mu\text{m}$ 。因为掩模不与液态芯体材料发生接触，所以芯体的厚度均匀性是非常优异的。因为硅片吸盘和掩模都很平坦而且也不存在任何弯曲或翘曲现象，所以近贴曝光法所获得的宽度均匀性也是非常优异的。接下来，采用前述技术旋转涂布上包覆体层材料。此时任选除去边缘凸起。因为光刻胶在旋转涂布过程中并未经过干燥，所以上包覆体材料会流过芯体棱条并覆盖芯体棱条而形成非常好的平坦表面。处于上包覆体层之下的芯体棱条，其残余凸起的高度约为  $0.5 \mu\text{m}$ 。再次将样品放入真空净洗室中。抽真空 30s，直至真空度达到 5Torr。进行完该步骤之后，以 10L/min 的速度进行氮气净洗 1.5min。采用  $5^\circ$  漫射板，向上包覆体层以及居于其下的各材料层施加  $4400 \text{mJ}/\text{cm}^2$  的辐照剂量。然后将样品在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中放置 3h，以除去挥发性组分。

然后采用标准光纤测试设备测试该样品。首先切开样品，以制备光学端面。然后使单模纤维顶端与按前述方法制得的平面波导结构接触并与其对准。利用反向解离 (cleave back) 技术测试样品，结果发现两个端面的总光学耦合损耗为 0.3dB。测得的传播损耗为  $0.22 \text{dB}/\text{cm}$ 。样品的极化依赖性非常低，小于 0.05dB。该聚合物平面波导具有独特的特性，这有两方面的原因。首先，该波导的耦合损耗很低，这表明在横截面为正方形的平面波导 (通常是突变折射率型的) 与圆形 Corning SMF-28 纤维之间实现了良好的光学模式匹配。第二，其传播损耗为  $0.22 \text{dB}/\text{cm}$ ，这虽然高于二氧化硅玻璃材料的损耗，但是非常接近聚合物材料本身的理论吸收损耗。之所以兼具低的传播损耗、低的极化依赖性损耗和低的耦合损耗，是因为良好的材料性能与本文所述的优异的波导制造方法相结合的结果。

虽然已参照某些实施方案对本发明进行了具体的说明和解释，但本专业技术人员很容易理解，可对本发明做出许多改变和修改方案而不会背离其精神和范围。本发明旨在以权利要求涵盖本文所公开的实施方案、本文以上所公开的替代性实施方案及其所有的等同方案。

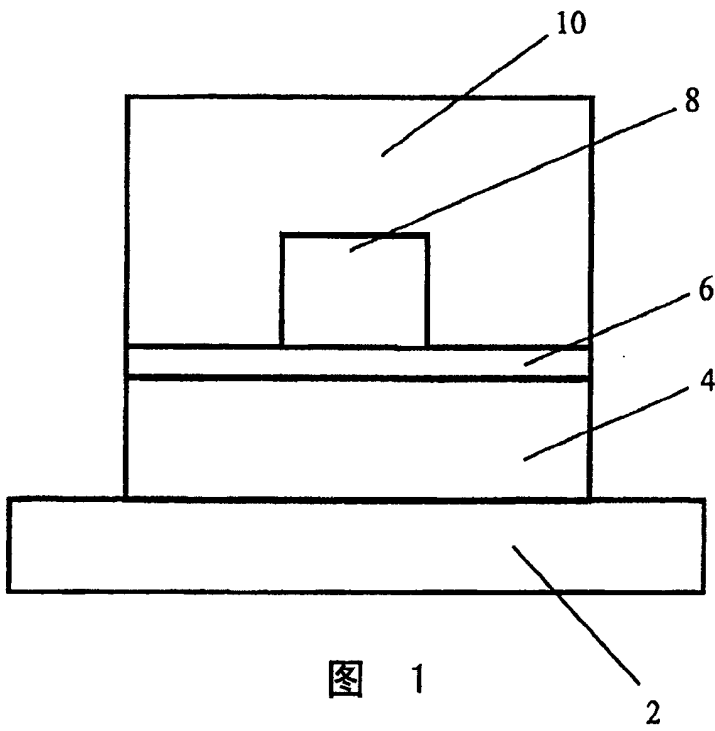


图 1

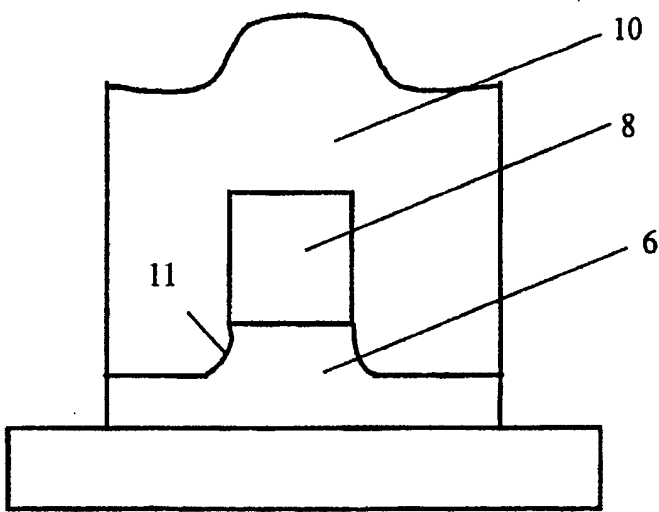


图 2

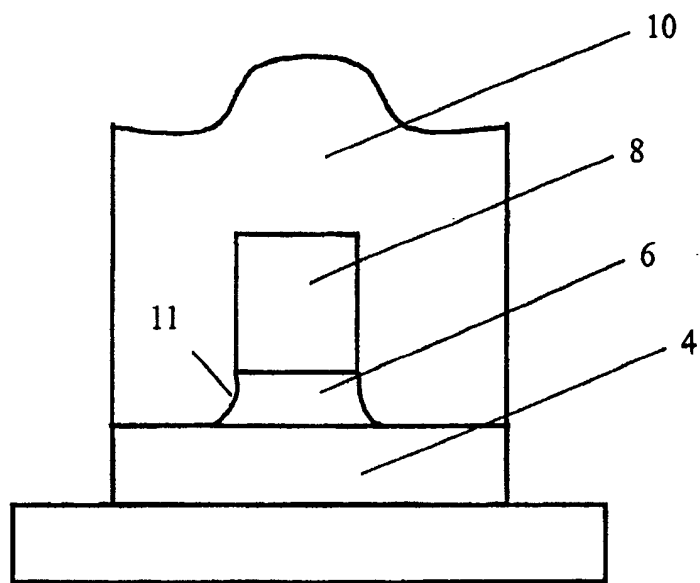


图 3