

6. Der Sol-Gel-Prozeß für Materialien in der Integrierten Optik

H. Schmidt, M. Mennig

6.1 Einleitung

Der Zugriff auf geeignete Werkstoffe ist für die Weiterentwicklung der integrierten Optik sehr wichtig, da von der Leistungsfähigkeit solcher Materialien die Leistungsdaten fertiger Bauelemente bzw. Systeme abhängen und weil fertigungs- oder prozeßtechnische Schritte davon wesentlich beeinflusst werden können. Hinderlich für die Werkstoffentwicklung sind die in der Regel geringen Mengen bzw. der daraus resultierende kleine Markt für die Materialien sowie die Notwendigkeit der Beachtung systemtechnischer Gesichtspunkte schon bei Entwicklungsbeginn. Der Bedarf an verbesserten oder spezialisierteren Werkstoffen betrifft sowohl passive als auch aktive Materialien, wobei zu letzteren auch funktionelle Werkstoffe wie z. B. Sensormaterialien gezählt werden können.

Wichtig ist, daß einfache bzw. rationelle Verfahrenstechniken ermöglicht werden. Hier ist die Formgebung, z. B. die Herstellung von Schichten bzw. Strukturierbarkeit, die Dotierbarkeit mit funktionellen Komponenten neben Grundanforderungen wie Brechzahl oder Dämpfung zu nennen. Im folgenden wird zusammenfassend dargestellt, welche Möglichkeiten chemische Syntheseverfahren zur Herstellung von nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen für die Integrierte Optik bieten können.

6.2 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses

Unter dem Sol-Gel-Prozeß versteht man die Synthese von anorganischen Materialien (Glas, Keramik) über einen chemischen Syntheseprozess. Ausgangskomponenten sind lösliche oder kolloidale Verbindungen (Sole), die über einen geeigneten Prozess zunächst in mehrphasige Feststoffe (Gele) übergeführt und dann in der Regel thermisch zu den Endprodukten weiterreagiert werden (Bild 6.1).

Aus der Art der Prozeßführung ergeben sich eine Reihe von Eigenschaften, die für Anwendungen in der Integrierten Optik interessant sind.

- Die Ausgangsprodukte lassen sich gut reinigen, so daß Endprodukte mit hoher Reinheit hergestellt werden können.
- Mehrkomponentensysteme und dotierte Systeme lassen sich mit guter Homogenität herstellen.
- Aufgrund der einstellbaren Eigenschaften der Zwischenprodukte (Sole) lassen sich Beschichtungsvorgänge mit einfachen Techniken erzielen (Siebdruck, Schleudern, Tauchen).
- Gläser und keramische Schichten lassen sich bei im Vergleich zu konventionellen Techniken (Schmelz- und Sinterprozesse) relativ niedrigen Temperaturen herstellen.
- Es lassen sich durch Integration von organischen Komponenten anorganisch-organische Komposite herstellen, die aufgrund ihrer breit variierbaren Zusammensetzung mit verschiedenen Funktionen ausgestattet und ähnlich wie rein organische Polymere verarbeitet werden können (z. B. aktive Funktionen, Sensoreigenschaften).
- Sol-Gel-Schichten lassen sich mikrostrukturieren, wobei besonders photolithographische Verfahren von Interesse sind [1-4].

6.2.1 Massivmaterialien

Die Herstellung von kompakten Materialien erscheint zunächst für Anwendungen in der Integrierten Optik zweitrangig. Allerdings haben die letzten Entwicklungen von Hench [5] gezeigt, daß über Sol-Gel-Techniken hergestellte Formkörper mit verschiedenen aktiven organischen Komponenten dotiert werden können. Diese Materialien auf der Basis von SiO₂-Gelen zeichnen sich durch eine sehr niedrige Dämpfung aus. Ihr Potential für Anwendungen in der Integrierten Optik ist noch nicht

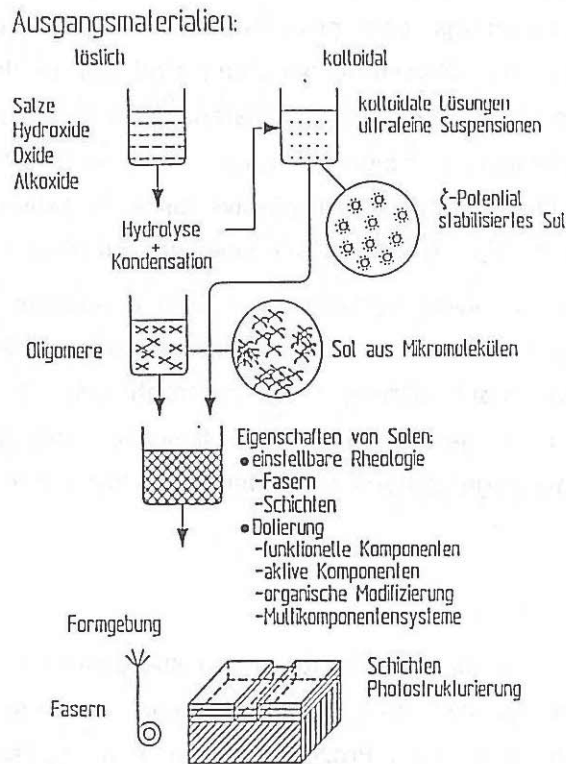


Bild 6.1: Flußdiagramm zum Sol-Gel-Prozeß

erforscht. Eine andere interessante Entwicklung wurde von Yamane [6] mit Gradienten-Materialien begonnen, deren direkte Anwendung für die Integrierte Optik zwar fraglich ist; interessant aber sind die dieser Entwicklung zugrundeliegenden Austauschreaktionen an noch porösen Gelen, mit denen u. U. sehr rationell Dotierungen bzw. Zusammensetzungsänderungen in Schichten möglich sein sollten (Bild 6.2).

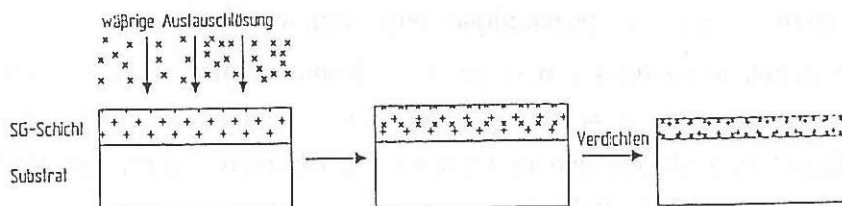


Bild 6.2: Austauschprozeß an porösen Gelen

6.2.2 Schichten

6.2.2.1 Gläser

Gläser lassen sich über Sol-Gel-Techniken in sehr unterschiedlicher Zusammensetzung herstellen. Am besten untersucht ist SiO_2 , eine umfangreiche Zusammenfassung des Standes der Technik ist im Buch von J. C. Brinker und G. Scherer [7] zu finden. Dabei stellt man, ausgehend von Kieselsäureestern oder stabilisierten wässrigen Kieselolen, Beschichtungslösungen her (Viskosität ca. $2\text{-}5\text{ mPa}\cdot\text{s}$) und verdichtet die entstehenden Schichten nach dem Trocknen bei $T > 500^\circ\text{C}$. Die dabei erzielbaren Schichtdicken sind klein ($< 0,5\ \mu\text{m}$); dickere Schichten sind nur über Mehrfachbeschichtungen erzielbar. Die Schichten zeichnen sich durch hohe Homogenität und Transparenz aus, wenngleich zuverlässiges Datenmaterial über optische Daten (z. B. Dämpfung) über SiO_2 Sol-Gel-Schichten noch nicht verfügbar ist.

Interessante Aspekte eröffnen sich mit der Möglichkeit, solche Schichten mit größerer Schichtdicke herzustellen. Erste Ansätze hierzu zeigen, daß Schichten bis zu $10\ \mu\text{m}$ rißfrei erhalten werden können [8]. Dabei werden den Solen hochdisperse Kieselsäuren als "Füller" zugegeben, die das Schichtbildungsverhalten deutlich verbessern (Bild 6.3).

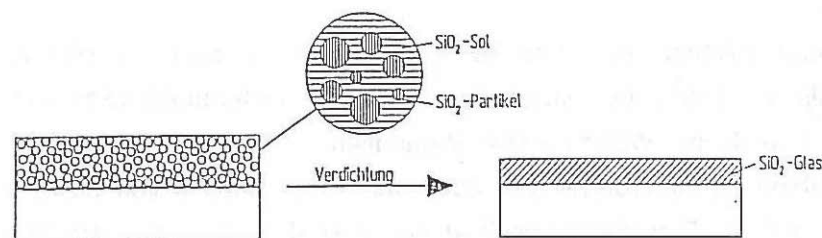


Bild 6.3: Verdichtung von partikelhaltigen Solen

In Verbindung mit Strukturierungstechniken können solche Schichten im Prinzip zu Lichtleiterbahnen strukturiert werden; allerdings stehen solche Untersuchungen erst am Anfang. Hierzu kommen die direkte Laserstrukturierung [9], die Strukturierung über Photoreaktionen von (zu diesem Zweck) eingebauten Polymeren oder photokatalytische Reaktionen (H^+ -Freisetzung), die direkt in den Sol-Gel-Prozeß eingreifen, in Frage [2, 3]. Auf diese Art und Weise sollten neue Wellenleiter zugänglich sein, die die Stabilität von Gläsern aufweisen, aber in den Verfahrenstechniken näher an den Polymeren liegen (Bild 6.4).

In [8, 9] wird gezeigt, daß eine über einen Laserstrahl verdichtete Gel-Schicht eine um fast eine Größenordnung kleinere HF-Ätzrate aufweist als die gering verdichtete. In analoger Weise lassen sich neben SiO_2 auch andere Glaszusammensetzungen realisieren (z. B. Borosilikatgläser, Kalknatrongläser mit Dotierungen).

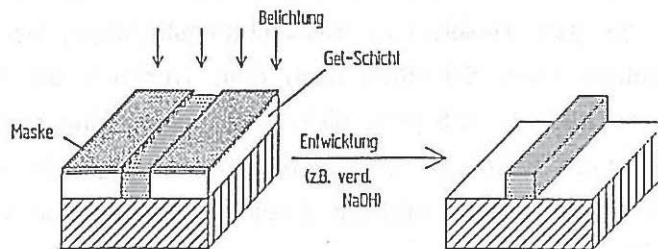


Bild 6.4: Strukturierung von Sol-Gel-Schichten durch Maskentechnik

Von Reisfeld et al. wurde gezeigt, daß Gele mit MMA, in dem Farbstoffmoleküle gelöst sind, beladen und anschließend polymerisiert werden können [10]. Damit lassen sich auf elegante Weise Laser- und NLO-Materialien herstellen, da die Farbstoffe in dieser Matrix eine um ein Vielfaches höhere Stabilität besitzen.

Diese Beispiele verdeutlichen das Potential, das Sol-Gel-Techniken zur Herstellung spezieller Gläser bzw. glasähnlicher Materialien haben. Besonders die Dotiermöglichkeit mit Lanthaniden (z. B. Er, Nd) eröffnet einen einfachen Weg zu aktiven Materialien.

Eine interessante Möglichkeit eröffnet sich auch durch den Auftrag von Schichten, deren Brechzahl so eingestellt ist, daß ein Entspiegelungseffekt erzielt wird. Dazu bietet das Verfahren verschiedene Möglichkeiten:

a) Monoschichten

Die Brechzahl wird entweder durch die exakte Einstellung einer vorausberechneten Zusammensetzung (z. B. System $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ zwischen $1,47 \leq n_D \leq 2,10$) eingestellt oder durch Einstellung einer definierten Porosität, mit der auch Brechzahlen deutlich unter der von SiO_2 erreichbar sind [11 - 15].

b) Breitbandigere Antireflexschichten

Dies ist über eine Mehrfachbeschichtung möglich, bei der die Brechzahlen der einzelnen Beschichtungen exakt eingestellt werden können [16, 17].

Über die Kontrolle der Rheologie lassen sich Schichtdicken (z. B. bei Tauchbeschichtung) sehr exakt vorausberechnen und sehr gleichmäßige Schichten erzielen. Eine weitere, für die Mikroelektronik entwickelte Beschichtungstechnik stellt die Spraypyrolyse dar, mit der ebenfalls eine hohe Oberflächenqualität erzielbar ist. Dabei wird ein Sol versprüht, so daß nach dem Abdampfen des Lösungsmittels feinste (Submikrometer-Bereich) Gelpartikel entstehen, die sich beim Auftreffen auf das in die Nähe des T_G -erhitzten Substrats sofort zu einer Glasschicht verdichten. Durch Unterstützen mit elektrostatischen Feldern lassen sich auch unregelmäßige Formen bzw. Teile (z. B. Fasern) im Durchlaufverfahren beschichten.

6.2.2.2 Keramische Materialien

In Analogie zu den Gläsern lassen sich über Sol-Gel-Techniken auch keramische Materialien in dünnen Schichten herstellen. Da die Eigenschaften keramischer Materialien von ihrer Struktur abhängen, ist die Zusammensetzungsbreite naturgemäß kleiner als bei Gläsern. Am besten untersucht sind Schichten aus LiNbO_3 , für die auch Methoden zur Photostrukturierung entwickelt worden sind [1, 4]. Hierfür gelten im Prinzip die unter 6.2.1 genannten Voraussetzungen. Nach Payne weisen LiNbO_3 -Schichten über den Sol-Gel-Prozeß hohe elektro-optische Koeffizienten auf und sind technologisch sehr einfach herzustellen. Andere über den Sol-Gel-Weg zugängliche Systeme sind BaTiO_3 , KNbO_3 , SBN $\{(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ und KNSBN $\{(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_{0,4}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6\}$. Ein sehr interessanter Aspekt wurde durch jüngste Arbeiten von Mackenzie gezeigt [18]: SBN läßt sich als praktisch einkristalline Schicht nach dem Trocknen durch Hitzebehandlung herstellen, wenn während des Sinterns ein starkes E-Feld angelegt wird (siehe Bild 6.5).

Die Filme zeigen einen ausgeprägten χ_2 -Effekt (two-wave mixing).

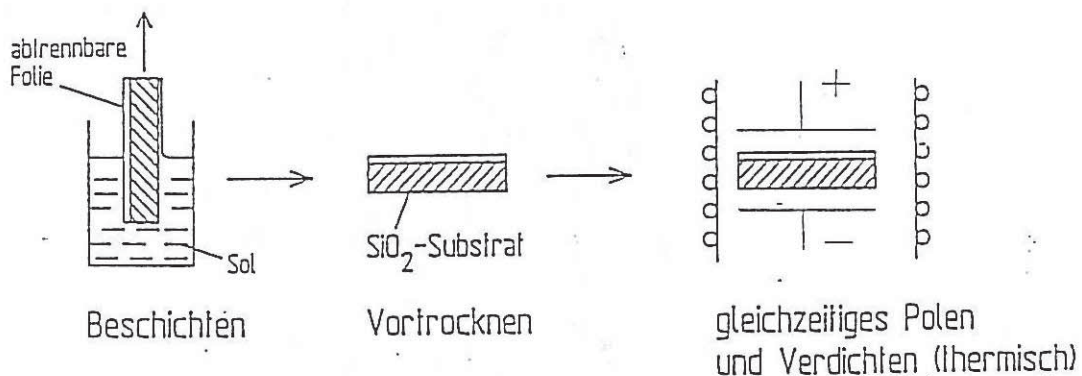


Bild 6.5: Herstellung einkristalliner SBN-Schichten durch Tauchbeschichtung und anschließende Verdichtung im elektrischen Feld

Auch für keramische Schichten zeigt sich ein interessantes Potential im Bereich der integrierten Optik. Allerdings ist der Stand der Technik noch nicht so weit fortgeschritten, daß eine realistische Abschätzung des tatsächlichen Anwendungspotentials möglich ist.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt wurde von Makishima [19] und Dunn et al. [20] aufgezeigt. Werden Gele nicht verdichtet, so zeigen besonders die "keramischen" Systeme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ einen interessanten Stabilisierungseffekt auf Laser-Farbstoffmoleküle. So steigt z. B. die Stabilität von Rhodamin 6G um viele Größenordnungen, und damit scheinen aktive Komponenten (z. B. Laser für Verstärker) mit einfachen Methoden zugänglich.

6.2.3 Komposite

Ein sehr interessanter Gesichtspunkt der Sol-Gel-Technik ist die Möglichkeit des Aufbaus anorganischer Netzwerke, bei denen organische Komponenten mit integriert sind [21-23]. Damit wird die Herstellung molekularer Komposite möglich. Hieraus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur "Maßschneiderung" von neuen Werkstoffen:

- Es lassen sich durch die organische Modifizierung "dicke" Schichten (z. B. $20 \mu\text{m}$) hoher Transparenz mit über weite Bereiche einstellbarer Brechzahl erzeugen.

- Durch die Dotierung mit organischen Molekülen lassen sich funktionelle Eigenschaften integrieren (z. B. Laserfarbstoffe, χ_2 -Moleküle).
- Das anorganische Netzwerk kann zur Stabilisierung des Komposits im Vergleich zu organischen Polymeren genutzt werden (Relaxationsminderung gepolter Systeme, hoher T_G).
- Organische Seitengruppen am anorganischen Grundgerüst können zum Aufbau von organischen Polymerketten verwendet werden. Damit können fast alle Verarbeitungsmethoden für organische Polymere eingesetzt werden (Schleuder-Beschichtung, Aushärtung bei niedrigen Temperaturen, Photostrukturierung).
- Es können anorganische Komponenten in molekularer Form inkorporiert werden (z. B. Übergangsmetalle, Lanthaniden etc.).

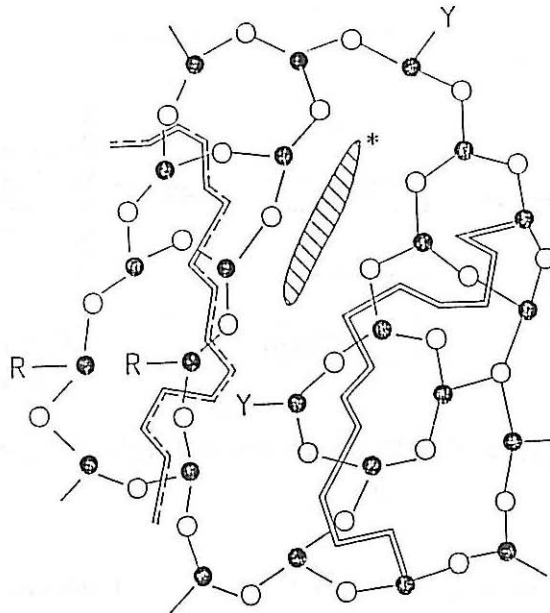


Bild 6.6: Strukturschema eines anorganisch-organischen Nanokomposits:

- * eingeschlossenes organisches Molekül;
- Y funktionelle organische Gruppe;
- R netzwerkmodifizierende organische Gruppe (ohne chemische Funktion);
- ⚡ zusätzliche organische Polymerkette, chemisch mit dem anorganischen Netzwerk verknüpft;
- O Sauerstoffbrücken;
- chemische Bindungen;
- anorganische Netzwerkbildner (z. B. Al, Si, Zr; die vierte Bindung ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen; sie ist oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene zu denken);
- ⚡ zusätzliche organische Polymerkette, nicht mit dem anorganischen Gerüst verknüpft

In Bild 6.6 ist ein strukturelles Schema eines solchen Komposits gezeigt.

Das Anwendungspotential solcher Materialien beruht auf der Möglichkeit der Herstellung von Wellenleiterschichten mit Kompositcharakter, hoher Homogenität und speziellen Funktionen. Zur Zeit laufen an verschiedenen Laboratorien Untersuchungen zur Abschätzung der Möglichkeiten, wie z. B. an der UCLA, wo schon erste interessante Ergebnisse vorliegen [20]. Weitere hoffnungsvolle Ergebnisse zeigen die Arbeiten von Prasad [24] und Reisfeld [25].

Eine weitere Möglichkeit bietet die Erzeugung feinsten Präzipitate von Halbleiterkristallen in Gläsern über Sol-Gel-Techniken. So wird von Minami [26] und Zarzycki [27] über die Bildung von $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Präzipitaten in Gel-Matrizes berichtet, die aufgrund ihrer Kristallitgröße noch ausreichend transparent sind. In Verbindung mit den Verarbeitungs- und Strukturierungsmöglichkeiten der Sol-Gel-Technik stellen diese Ergebnisse einen interessanten Ansatz für aktive Materialien in der Integrierten Optik dar.

6.3 Technologische Gesichtspunkte

Außer für Beschichtungen mit verschiedenen Funktionen liegt ein interessantes Potential in der Aufbau- und Verbindungstechnik z. B. für anorganische oder organisch modifizierte Kleber. Es erscheint realisierbar, über den Sol-Gel-Prozeß Materialien herzustellen, die für die Faser-Chip-Kopplung oder andere Verbindungstechniken von Interesse sind. Dazu könnte genutzt werden

- a) die relativ niedrigen Sinter- oder Verdichtungstemperaturen von Gläsern bei gleichzeitiger Brechzahlvorgabe;
- b) die Entwicklung von nano-Glas-Keramik-Kompositen mit Brechzahl- und α -(thermischer Ausdehnungskoeffizient)-Vorgabe.

Eine weitere, technologisch interessante, kostengünstige Methode ist das Prägen [28, 29] von Gelen. Inzwischen ist der Stand der Technik so weit fortgeschritten, daß über Prägetechniken hergestellte integriert-optische Sensoren schon auf dem Markt angeboten werden.

6.4 Zusammenfassung

Sol-Gel-Techniken stellen einen aussichtsreichen Weg zur Erzeugung von Schichten für optische Anwendungen dar. In Verbindung mit speziellen Formgebungs- und Strukturierungstechniken haben sie ein hohes Potential für Anwendungen in der Integrierten Optik. Weltweit wird in zahlreichen Arbeitsgruppen intensiv an der Erarbeitung materialwissenschaftlicher und prozeßtechnischer Grundlagen geforscht, wobei die bisherigen Ergebnisse die Erwartungen bestätigen. Inwieweit diese Technik bereits Eingang in die Praxis findet, läßt sich z. Z. noch schwer abschätzen, obwohl gute Voraussetzungen in Richtung Anwendung bestehen.

So bietet die Fa. ASI (Artificial Sensing Instruments, Zürich) einen IO-Chip (ASI 2400) als (bio)chemischen Sensor an, der als Gitterkoppler betrieben wird. Er besteht aus einem Glassubstrat, das über die Sol-Gel-Technik mit einem lichtleitenden Film aus $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Dicke ca. 200 nm, $n > 1,7$) beschichtet ist und in dem ein optisches Gitter mit 2400 Linien pro mm durch Prägen erzeugt wird. Die Wellenleiterschicht reagiert auf chemische Verbindungen in der Umgebung des Sensors sehr empfindlich durch eine Änderung der effektiven Brechzahl der geführten Mode. Dadurch wird die Einkoppelbedingung des Kopplers meßbar verändert.

6.5 Forschungsaktivitäten

- USA: University of Arizona, Materials Labs., Tuscon, AZ
 University of California, Los Angeles, CA
 University of New York, Buffalo, NY
 University of Florida, Alachua, FL
 University of Illinois, Champaign/Urbana, IL
 Pennsylvania State University, University Park, PA
 John Hopkins University, Baltimore, Maryland
- Europa: Université Languedoc, Montpellier, Frankreich
 Université Pierre et Marie Curie, Paris, Frankreich
 Univ. of Montpellier II, Montpellier, Frankreich
 Univ. of Paris Sud, Paris, Frankreich
 Lab. de Physicochimie des Matériaux/CNRS, Montpellier, Frankreich
 Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Deutschland
 ETH Zürich, Schweiz
 Loughborough University of Technology, Loughborough, England
 Univ. of Manchester, England
- Japan: Univ. of Osaka
 Univ. of Kyoto
 Aichi Institute of Technology, Toyota
- Andere: Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel
 University of Sao Paulo, Sao Carlos, Brasilien
 Federal University of Sao Carlos, Brasilien
 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai, Volkrepublik China
 Institute of Fine Mechanics and Optics, Leningrad, USSR
 Institute of Silicate Chemistry, Leningrad, USSR

Literatur

- [1] D. A. Payne et al., SPIE Proceedings, Vol. 1328 (im Druck)
- [2] H. Schmidt, M. Popall, H. Meyer und J. Schultz, Inorganic-organic Composites, (ORMOCERs) as Structured Layers for Microelectronics. In: Proceedings of MRS Spring Meeting 1990, San Francisco, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (im Druck)
- [3] M. Popall, J. Schultz, H. Schmidt, Deutsches Patent P 39 25 462.3 vom 01.08.1989
- [4] D. A. Payne, MRS Spring Meeting 1990, San Francisco, MRS Symp. Proc. (im Druck)
- [5] S. Wallace, L. L. Hench, MRS Symposium Proceedings, Vol. 32 (1984), 47

- [6] M. Yamane, J. B. Caldwell, D. T. Moore, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73 (1986)* 765 - 768
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Academic Press, New York (1984)
- [8] H. Schmidt et al., *Jahrestätigkeitsbericht Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Würzburg (1989)*
- [9] B. Fabes, *SPIE Proceedings, Vol. 1328 (1990)*, im Druck
- [10] R. Reisfeld, In: *Sol-Gel Science and Technology*. Eds.: Aegerter, M. A., Jaffelicci Jr., M., Souza, D. F., Zanotto, E. D., World Scientific Publishing Co. PTE Ltd. Singapore 1989, 323
- [11] R. B. Pettit, C. S. Ashley, S. T. Reed, and C. J. Brinker, in: *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, ed. L. C. Klein, Noyes, Park Ridge, NJ, 1988, pp. 80 - 109
- [12] B. E. Yoldas, U. S. Patent 4 346 131, Aug. 24, 1982
- [13] T. J. Rehg, J. A. Ochoa-Tapia, A. Knoesen, and B. G. Miggins, *Appl. Optics*, 28 (1989) 5215
- [14] C. J. Brinker and M. S. Harrington, *Sol. Energy Mat.*, 5 (1981) 159
- [15] C. S. Ashley and S. T. Reed, *MRS Symp. Proc.*, 73 (1986) 671
- [16] H. Dislich, in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Ed. L. C. Klein, Noyes, Park Ridge, NJ, 1988, pp. 50 - 79
- [17] P. Hinz and H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, 82 (1986) 411
- [18] Y. Xu, J. D. Mackenzie, *UCLA Photonic Materials Workshop, Los Angeles (1990)*
- [19] A. Makishima, In: *Proceedings First International Symposium on New Glass*. Ed.: The Association of New Glass Industries, Tokyo, December 1987, 43
- [20] B. Dunn, *UCLA Photonic Materials Workshop, Los Angeles (1990)*
- [21] G. Wilkes, A. B. Brennan, H. Huang, D. Rodrigues, B. Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 171 (1990)*, 15
- [22] H. Schmidt, *Inorganic-organic Composites (ORMOCERs) for Optical Application*. *SPIE Proceedings 1328 (im Druck)*
- [23] H. Schmidt, *Organically modified ceramics, materials with "history" or "future"?* In: *Proceedings Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 19. - 24.02.1989, Tucson, Arizona/USA, *J. Non-Cryst. Solids (im Druck)*
- [24] P. N. Prasad, *SPIE Proceedings 1328 (1990)*, im Druck
- [25] R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990), 254
- [26] T. Minami, *UCLA Photonic Materials Workshop, Los Angeles (1990)*
- [27] C. M. Bagnall, J. Zarzycki, *SPIE Proceedings 1328 (1990)*, im Druck
- [28] W. Lukosz, P. Pirani and V. Briguët, *Optics Letters* 12 (1987) 263
- [29] P. Pirani, V. Briguët, and W. Lukosz, *Proc. SPIE*, 813 (1987) 191