

# Poly-3BCMU 薄膜光漂白的实验研究

李 劬 陈英礼 陈险峰 刘晓宏 蔡 军 贾振宏  
(上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

**摘 要** 报道了 Poly-3BCMU 薄膜光漂白过程的实验研究结果。测量了薄膜光漂白前后的可见及紫外光谱的变化, 表明在光漂白过程中聚合物的长链被逐渐打断。实验表明, 被漂白的聚合物薄膜可以被某些有机溶剂溶解, 导致所谓的显影过程。实验研究了氧对光漂白过程的影响, 并发现在 Poly-3BCMU 薄膜表面涂复光刻胶薄层可阻止氧分子向薄膜内的扩散, 从而大大减缓光漂白过程。本文同时对光漂白在制备光波导元件中的应用进行了研究。

**关键词** 有机非线性光学材料, 光漂白, 光波导。

## 1 引 言

由于某些共轭聚合物具有较大的非共振三阶光学非线性极化率和快响应, 使它们在全光开关等信号处理器件中有很好的应用前景。Poly-3BCMU (Poly[4, 6-decadiyne-1, 10 diolbis(n-butoxycarbonylmethylurethane)]) 就是这些共轭聚合物中较有前途的一种。它不仅具有较大的非共振三阶非线性极化率 ( $\chi^{(3)} \sim 10^{-10}$  esu) 和较短的驰豫时间 ( $\sim 1$  ps), 而且有良好的可加工性, 便于制备成薄膜光波导, 因而适合于制成光波导器件。最近已有用 Poly-3BCMU 实现光信号处理的报道<sup>[1]</sup>。为使有机薄膜波导器件实用化, 必须解决各种波导元件的制备技术。光漂白过程往往伴随着折射率的变化, 因而可用来制备各种波导元件, 如透镜、光栅和条形波导等。本文将报道对 Poly-3BCMU 光漂白过程的研究结果及其在制备光栅中的应用。

## 2 光漂白过程对 Poly-3BCMU 吸收谱及折射率的影响

首先观察了 Poly-3BCMU 薄膜在空气中的光漂白过程, 薄膜是由 Poly-3BCMU 的氯仿溶液以旋转涂膜法制备的, 厚度为  $1 \mu\text{m}$ 。所用的 Poly-3BCMU 是用  $\gamma$  射线照射聚合, 其平均摩尔质量为  $375 \text{ kg/mol}$ <sup>[2]</sup>。漂白光为氩离子激光器输出的, 波长为  $488 \text{ nm}$  的连续激光。漂白光在入射到有机薄膜上之前先分出一束作为参考光。漂白过程中监测透过薄膜的漂白光功率, 并以透过功率与参考光功率之比 (以 dB 数表示) 来描述光漂白的进程。图 1 表示典型的光漂白过程。漂白过程中透射率的增加是由于薄膜吸收谱的变化所致。为了深入地了解 Poly-3BCMU 的光漂白过程, 测量了漂白过程中不同阶段薄膜的吸收谱。为了便于得到大面积的漂白区域, 采用紫外灯作漂白光源, 并以照射时间作为漂白程度的量度。图 2(a) 给出了不同漂

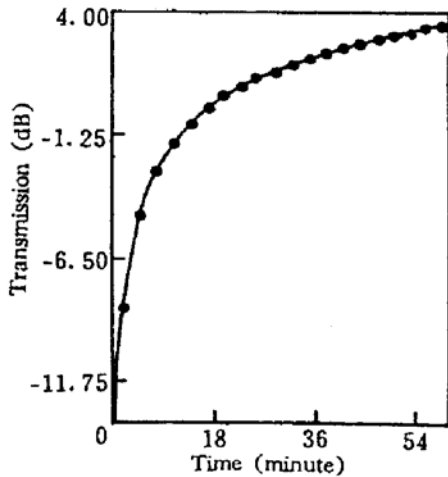


Fig. 1 Transmission of 488 nm bleaching light through 1  $\mu\text{m}$  thick poly-3BCMU film during photoinduced bleaching process. The power density of the beam was 7  $\text{W}/\text{cm}^2$

白阶段, 薄膜在 200~900 nm 光波段内的吸收谱。图 2 (b) 则把紫外部分的吸收谱加以放大以便更清楚地看出其中的吸收峰。由图 2(a), (b) 可见, 随着光漂白进程可见区的吸收峰逐渐变弱, 同时在远紫外区则出现一些小峰。这表明聚合物长链逐渐被打断为较短的链。紫外区的小吸收峰也出现在该有机物单体的吸收谱中, 如图 2(c) 所示。当薄膜完全被漂白后紫外区的这些小峰也消失了, 表明这时单体的共轭双乙炔键也断开了。这时被漂白的部分可以被丙酮完全溶解(丙酮本不能溶解这种聚合物), 导致了被漂白部分的所谓“显影”。光漂白同时也改变了聚合物膜的折射率。未漂白的 Poly-3BCMU 在 849 nm 波长处折射率为 1.67, 完全漂白后折射率降为 1.51<sup>[2]</sup>。光漂白引起的折射率变化现象可被用来制备各种波导元件, 如透镜、光栅和条形波导等<sup>[3,4]</sup>。

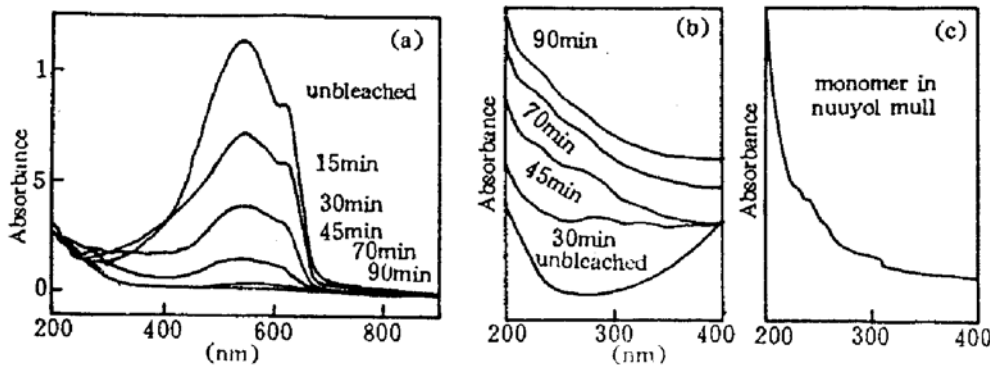


Fig. 2 (a) Spectra of a film during the bleaching, (b) Expanded view of the UV region, (c) Spectrum of the 3BCMU monomer

### 3 氧在漂白过程中的作用

已有文章报道在 Polydiacetylene 的光漂白过程中氧起着重要作用。Rochford 等人<sup>[8]</sup>实验证实, 当将 Poly-4BCMU 置于真空室中并用 488 nm 光照射时并不产生光漂白现象。实验取两个 Poly-3BCMU 薄膜, 厚度均为 1  $\mu\text{m}$ 。先将薄膜在空气中存放 60 天再进行光漂白实验。其中一块先放在  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 真空中处理 6 h, 取出后立即进行光漂白; 另一块则直接进行光漂白。实验结果示于图 3, 这两个样品的漂白过程看不出明显的差别, 表明光漂白所需的氧主要不是在漂白前扩散到薄膜内, 而是在光漂白过程中不断由周围大气提供的。为进一步证实上述结论, 又进行了另一个实验。图 4 表示同一块样品(1  $\mu\text{m}$  厚)在三个不同的漂白光功率密度下的光漂白过程。横坐标是照射到薄膜上的漂白光能量面密度, 一个单位相当于 96  $\text{J}/\text{cm}^2$  (相当于 0.8  $\text{W}/\text{cm}^2$  功率密度漂白光照射两分钟)。由图可见, 正如所预料, 若按单位能量面密度产生的光漂白效果来衡量, 则较小功率密度的漂白光比较大功率密度的漂白光更“有效”地产生漂白效果, 也就是说在保证相同能量面密度的条件下, 低功率密度的漂白光长时间照射可比高功率密度漂白光短时间照射, 产生较大的透射率变化。这是因为漂白光功率密度越低, 漂白进程越慢, 漂白过程中越有可能得到氧的充分供应。

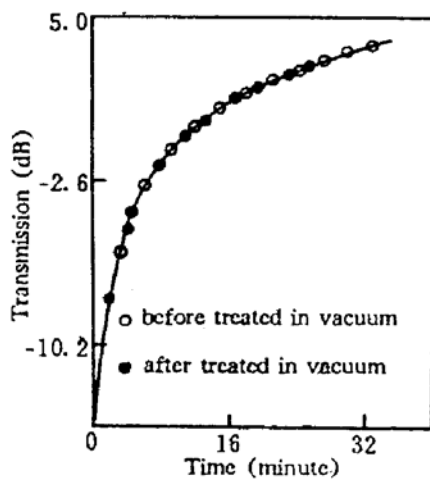


Fig. 3 Photoinduced bleaching processes of poly-3BCMU film before (○) and after (●) it was treated in vacuum chamber. The power density of the bleaching beam was  $7 \text{ W/cm}^2$

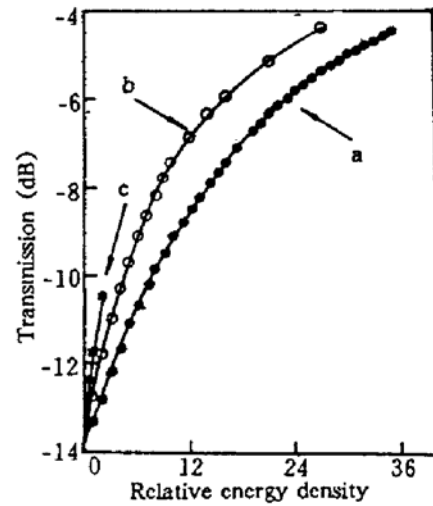


Fig. 4 Photoinduced bleaching processes of poly-3BCMU film for different power density of the bleaching beam  
●:  $0.8 \text{ W/cm}^2$ , ○:  $0.08 \text{ W/cm}^2$ , \* :  $0.008 \text{ W/cm}^2$

#### 4 漂白过程在光栅制备中的应用

如前面所述, Poly-3BCMU 膜当被完全漂白后可以被某些溶剂全部溶解。如果用光漂白法在薄膜上做出一个图样的话, 那么将被漂白的部分溶去则产生“显影”的效果。这个显影过程可以在波导元件制备中得到应用。以光栅为例。用双光束干涉法<sup>[6]</sup>以氩离子 488 nm 激光为漂白光源在  $0.35 \mu\text{m}$  厚的 Poly-3BCMU 膜上制备光栅。双光束的夹角为  $30^\circ$ , 每束光功率密度为  $0.13 \text{ W/cm}^2$ , 漂白时间为 110 min。如此制成的光栅用 632.8 nm 和 849 nm 激光来测量其衍射效率。当使用 632.8 nm 激光时, 测量在尽可能低的功率密度 ( $0.4 \text{ mW/cm}^2$ ) 下和尽可能短的时间 (~几秒) 内进行, 以免薄膜在测量过程中被进一步漂白。当测量光束垂直入射到光栅表面时, 除零级透射光外还能观察到四束一级衍射光, 其中两束为反射光, 两束为透射光, 透射的一级衍射光比反射的一级衍射光强。为简单起见, 取任一透射一级衍射光的功率与零级透射光的功率之比作为光栅衍射效率的量度。上述光栅的测量结果为: 对 632.8 nm 激光, 光栅衍射效率为 0.15%, 对 849 nm, 衍射效率为 0.01%。接着将此光栅置于丙酮中显影 1 min, 再测量其衍射效率。测量结果是对 632.8 nm, 衍射效率从 0.15% 增加到 0.7% (即显影后效率增加到显影前的 5 倍), 而对 849 nm, 效率从 0.01% 增加到 0.17% (约 17 倍)。在另一组实验中, 在  $0.5 \mu\text{m}$  的 Poly-3BCMU 薄膜中用同样的方法制备光栅, 漂白光波长和功率密度与第一组实验相同, 但漂白时间从 110 min 增加为 430 min。测得光栅的衍射效率在显影前为: 对 632.8 nm 为 0.5%, 对 849 nm 为 0.08%; 而显影后为: 对 632.8 nm 效率增加为 8% (16 倍), 对 849 nm 效率增加为 5% (62 倍)。由上面实验可见, 显影前后光栅衍射效率的改变是相当可观的。849 nm 处衍射效率的变化大于 632.8 nm 处衍射效率的变化。这是因为 Poly-3BCMU 在漂白前后对 849 nm 波长都是透明的, 光漂白引起折射率的变化, 所以对 849 nm, 通过光漂白所得到的是一位相光栅; 显影过程除去了被完全漂白的部分, 使漂白区与未漂白区的位相差大大增加, 从而大大增加了衍射效率。相反, 由于未漂白的 Poly-3BCMU 对 632.8 nm 光有很强的吸收, 所以得到的基本上是一个振幅光栅, 显影过程只不过使透明部分变得薄一些, 但未改变振幅光栅的基本特性, 所以衍射效率改变不如前者显著。当然实际情

况要复杂得多,例如对 632.8 nm 而言,光栅实际上是振幅型和位相型的混合。这里给出的解释是粗略的。

## 5 聚合物薄膜表面涂复光刻胶层对光漂白过程的影响

Poly-3BCMU 的光漂白提供了一种制备波导元件的可能方法。但是如果想用光刻法在

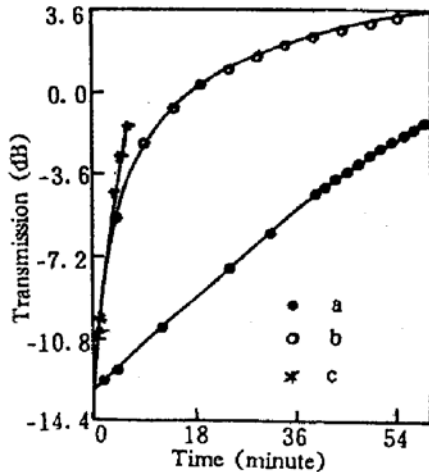


Fig. 5 Photoinduced bleaching processes of poly-3BCMU film before and after it was coated with photoresist

Curve a (●): After coated with photoresist,  
Curve b (○): Before coated with photoresist,  
Curve c (\*): the same as Curve a except that the time scale is compressed by a factor of 10

Poly-3BCMU 膜上制备波导元件时,光漂白过程就可能引起一些麻烦。因为在 Poly-3BCMU 膜上涂复光刻胶层并用掩模对光刻胶进行曝光,可能同时引起 Poly-3BCMU 的光漂白,从而改变 Poly-3BCMU 波导线性和非线性光学性质。为了解这种可能的光漂白的影响是否严重,进行了以下实验。对两块 1  $\mu\text{m}$  厚的 Poly-3BCMU 薄膜进行了光漂白试验,其中一块预先涂复一层 0.4  $\mu\text{m}$  厚的 S1400-17 光刻胶,另一块则为裸膜。漂白光从 Poly-3BCMU 膜的玻璃基底侧入射,功率密度为 7  $\text{W}/\text{cm}^2$ 。实验结果如图 5 所示。发现涂复了光刻胶层的 Poly-3BCMU 膜的漂白过程比裸膜的漂白过程慢得多。如果漂白光从空气侧入射,结果也一样。由于在 488 nm 处,光刻胶在照射前后透过率的变化大大小于 Poly-3BCMU 膜透过率的变化,所以图 5 所示漂白进程的差别主要源于两个

Poly-3BCMU 样品漂白进程的差别。可以认为缺氧可能是造成差别的原因。光刻胶层影响了氧向 Poly-3BCMU 膜的扩散,以至在漂白过程中薄膜得不到充分的氧分子供应,而使漂白进程大大减慢。图 5(c)与(a)同是对应于涂复光刻胶层的样品,只是在作曲线(c)时,时间坐标(横轴)压缩了十倍。将曲线(b)与(c)比较可知,在漂白的最初数分钟内,涂复光刻胶层使膜的漂白进程减慢到 1/10。在实验所用的漂白光功率密度下,因使 0.4  $\mu\text{m}$  厚的 S1400-17 光刻胶感光所需时间仅为数秒,大大短于为产生明显的光漂白效果所需的时间,所以认为以光刻胶涂复在 Poly-3BCMU 膜上并用掩模曝光的方法制作图样的过程不会对 Poly-3BCMU 产生可察觉的光漂白。本文首先在 Poly-3BCMU 薄膜波导上涂复光刻胶并进行曝光及显影,制备了光栅对,并通过光栅对使 1.064  $\mu\text{m}$  激光束耦合入并耦合出 Poly-3BCMU 波导。除了薄膜波导的散射有所增加外,未发现其他光学性质的变化。散射的增加可能是因为光刻胶所用溶剂与 Poly-3BCMU 有微弱的相互作用,从而使 Poly-3BCMU 膜表面结构有些变化所致。进一步的研究正在进行,以期了解其真正原因。

**结 论** 本文对 Poly-3BCMU 薄膜的光漂白过程进行了实验研究。由薄膜在光漂白前后可见及紫外吸收光谱的变化可知,聚合物的长链在漂白过程中被逐渐打断,使最终得到单体分子。这种单体分子可以被丙酮等溶剂完全溶解,导致所谓的显影。显影过程可在聚合物光波导元件的制备中获得应用。例如,显影过程可提高用光漂白法制备的光栅的衍射效率。实验

还表明氧在光漂白过程中起着举足轻重的作用,阻止氧的充分供应会大大减慢光漂白过程。

本文作者之一,李劬,感谢国际理论物理中心( ICTP TRIL Programme , Trieste, Italy)的资助,使他得以访问意大利的 IROE-CNR 研究所并有机会接触到本文涉及的研究领域。作者感谢 IROE-CNR 的 Dr. S. Sottini, Dr. D. Grando 和 Dr. L. Palchetti 所提供的聚合物材料及有启发性的讨论。

### 参 考 文 献

- [1] D. J. Westlan, V. Skarda, L. Costa, Degenerate four-wave mixing in polydiacetylene waveguides. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(15): 1327~1329
- [2] S. Sottini, D. grando, E. Giorgetti *et al.*, L-B and spin coated films of Poly-3BCMU for waveguide nonlinear optics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **235**: 191~200
- [3] K. B. Rochford, R. Zanoni, Q. Gong *et al.*, Fabrication of integrated optical structures in polydiacetylene films by irreversible photoinduced bleaching. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(12): 1161~1163
- [4] M. B. J. Diemeer, F. M. M. Suyten, E. S. Trommel *et al.*, Photoinduced channel waveguide formation in nonlinear optical polymers. *Electron. Lett.*, 1990, **26**(6): 397~346
- [5] M. Xu, R. Moshrefzaden, U. J. Gibson *et al.*, Simple versatile method for fabricating guided-wave grating. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(19): 3155~3161

## Experimental Investigation of Photo-Induced Bleaching Process in Poly-3BCMU Films

Li Qu      Chen Yingli      Chen Xianfeng      Liu Xiaohong  
Cai Jun      Jia Zhenhong

(*Applied Physics Department, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030*)

(Received 23 February 1994; revised 21 May 1994)

**Abstract** Photo-induced bleaching of poly-3BCMU film has been studied experimentally. The UV and visible spectra of poly-3BCMU film have been measured before and after bleaching, showing the evidence of the breakage of the polymer backbones. The possibility of developing bleached films has been demonstrated. The importance of oxygen for photo-induced bleaching has been investigated. It has been shown that a photoresist superlayer on poly-3BCMU film prevents oxygen from sufficiently diffusing into the film during bleaching process and hence greatly slows down the process. The potential applications of bleaching process has been discussed as well.

**Key words** nonlinear optical polymer, photo-induced bleaching, optical waveguide