

文章编号: 0253-2239(2007)12-2189-5

新型杂萘联苯型聚芳醚砜酮聚合物光子材料成膜和光学特性*

李林科^{1,3} 滕 婕^{1,3} 宋 媛^{2,3} 张洪波^{2,3} 韩秀友^{1,3} 王锦艳^{2,3} 蹇锡高^{2,3} 赵明山^{1,3}

{ 1 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024
2 大连理工大学化工学院, 大连 116012
3 大连理工大学光子技术研究中心, 大连 116023 }

摘要: 对新型聚合物光子材料杂萘联苯型聚芳醚砜酮(PPEsk)波导薄膜的成膜工艺进行了系统的研究。分析了溶剂吸水性对成膜质量的影响,并通过氮气保护的方法获得了具有良好均一性的波导薄膜,其厚度一致性可优于1%,折射率一致性优于0.03%。采用棱镜耦合技术测量分析了PPEsk波导薄膜的折射率、双折射、热光系数等光学特性,测量得到该材料在1310 nm波长处的损耗小于0.24 dB/cm,在1550 nm波长处的损耗小于0.52 dB/cm,表明该材料是一类性能良好的聚合物光子材料。

关键词: 集成光学; 聚合物; 杂萘联苯型聚芳醚砜酮(PPEsk); 波导薄膜; 光损耗
中图分类号: TN252 文献标识码: A

Film Preparation and Optical Properties of Novel Polymer PPEsk

Li Linke^{1,2} Teng Jie^{1,3} Song Yuan^{2,3} Zhang Hongbo^{2,3} Han Xiuyou^{1,3}
Wang Jinyan^{2,3} Jian Xigao^{2,3} Zhao Mingshan^{1,3}

{ 1 School of Physics & Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024
2 School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012
3 Photonics Research Center, Dalian University of Technology, Dalian 116023 }

Abstract: Film preparation of a novel polymer photonic material, PPEsk, was investigated systemically. The influence of solvent hydrophilicity on film quality was analyzed. A good waveguide film with homogeneous thickness (better than 1%) and identical refractive index (better than 0.03%) was fabricated by nitrogen atmosphere protection. The optical properties of PPEsk film, including refractive index, birefringence, thermal-optical coefficient and optical loss, were measured and characterized by prism-coupling technique, and the optical loss was measured to be lower than 0.24 dB/cm at 1310 nm, and lower than 0.52 dB/cm at 1550 nm. The results showed that PPEsk was a promising photonic polymer material due to its fine optical performance.

Key words: integrated optics; polymer; PPEsk; waveguide film; optical loss

1 引 言

有机聚合物是一类重要的光子材料,它具有成本低、成膜性能好、可与多种不同衬底材料匹配、器件制备工艺简单等优点^[1]。在成膜工艺方面,采用旋涂成膜法,可以简单快速地制备高质量的薄膜;在

波导器件制备方面,除传统的半导体器件制备工艺外,还可采用更适于工业化和大批量生产的微纳模压^[2]、光漂白^[3]等技术,大大降低了制作工艺难度和成本;同时有机聚合物提供了一个理想的平台,通过分子结构设计或选择掺杂可以获得具有新型功能

* 国家自然科学基金(60577014)、大连理工大学青年教师培养基金(893210)和大连理工大学博士启动基金(893322)资助课题。

作者简介: 李林科(1982—),男,江西人,硕士研究生,主要从事聚合物光子光波导器件的理论与实验方面的研究。

E-mail: lilinke1982@126.com

导师简介: 赵明山(1960—),男,山东人,教授,博士生导师,主要从事聚合物光子学、微波光子学等方面的研究。

E-mail: mszhao@dlut.edu.cn

收稿日期: 2007-02-26; 收到修改稿日期: 2007-06-11

的光子材料。因此,基于各种不同分子结构的有机聚合物光子材料及集成光子学功能器件研究和开发,近年来一直受到人们的极大关注。因此,许多具有新型功能的聚合物光子材料和光波导器件被相继研制出来,如基于 CLD1/APC 微环谐振器的电光调制器^[4]、全氟化环丁烷阵列波导光栅^[5]、聚酰亚胺热光开关^[6]和聚酰亚胺热光调谐滤波器^[7]等。

杂萘联苯型聚芳醚砜酮(PPEsk)是一类性能良好的聚合物材料,它具有优异的耐热性能(1%热失重温度可达 488 °C)、较强的机械力学性能、电性能和抗辐射性能,已在航空航天、电子电气和精密机械等领域获得重要应用^[8],然而其在光子学领域方面的研究相对较少。本文对聚合物 PPEsk 材料的旋涂成膜工艺进行了系统研究,对影响薄膜质量的溶剂吸水性问题进行了分析,通过采用氮气保护的方法获得了性能良好的波导薄膜,对薄膜的光学特性进行了测试和表征,表明该材料在光纤通信波段具有较低的光学损耗,是一类良好的光波导材料。

2 聚合物 PPEsk 的分子结构

聚合物 PPEsk 是一种三元共聚物,它由二氮杂萘酮(DHPZ)、二氟二苯酮(DFK)和二氯二苯砜(DCS)三种单体共聚而成,其分子结构式如图 1 所示。当合成单体中没有 DFK 时,聚合物被称为杂萘联苯聚芳醚砜(PPEs),而当没有 DCS 时,称为杂萘联苯聚芳醚砜酮(PPEK)。PPEsk 性能会随着 DFK 和 DCS 的比例($m:n$)变化,例如当 DCS 含量较高时,PPEsk 耐热性相对较高。而高的耐热性是聚合物作为光波导材料所追求的目标,因此对 PPEsk 成膜特性及光学特性的研究,主要是以 DFK 和 DCS 比例为 $m:n=2:8$ (记为 PPEsk8020)的聚合物为研究对象而展开的。

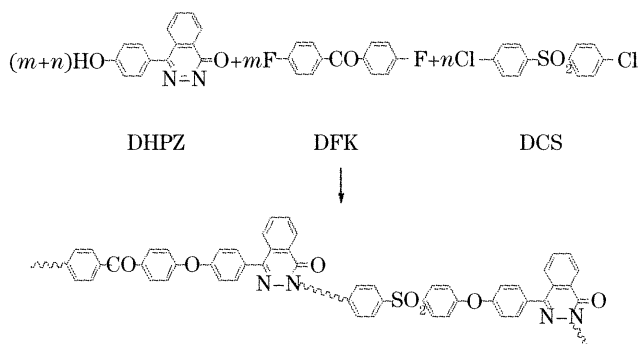


图 1 聚合物 PPEsk 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the polymer PPEsk

3 PPEsk 成膜工艺和成膜特性

3.1 薄膜制备

聚合物 PPEsk 可溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)等几种非质子型极性有机溶剂中,经过实验研究发现,PPEsk 在 NMP 中的溶解性最好,常温下即可快速溶解,且吸水性相对其它溶剂较低。以 NMP 为溶剂,溶液质量体积比为 0.18 g/ml,采用旋涂法(旋涂仪为 MODEL-WS-400B-NPP/LITE/AS2 型)来制备 PPEsk 薄膜,具体过程主要包括以下几个方面:

1) 硅片清洗

在浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 ($H_2SO_4:H_2O_2=4:1$) 配成的洗液中,85 °C 下清洗 1 h,然后用去离子水反复冲洗 5 min,再在 60 °C 下烘干。

2) 溶液过滤

旋涂之前溶液用 0.45 μm 孔径的有机滤膜进行过滤,除去溶液中的杂质。

3) 旋涂

旋涂分两步进行:第一步以加速度 85 $r/(min \cdot s)$ 加速到 500 r/min ,运行时间 15 s,以使溶液浸润整个硅片;第二步以 850 $r/(min \cdot s)$ 的加速度加速到最终速度(1000~6000 r/min),运行 30 s。

4) 烘干

在烘箱中进行烘干,以除去薄膜中残余溶剂。先在常压 60 °C 下烘 2 h,再在常压 120 °C 下烘 2 h,最后在真空 160 °C 下烘 15 h。

在旋涂成膜的过程中,溶剂吸水对成膜质量会产生很大的影响。采用 NMP 为溶剂旋涂制备 PPEsk 薄膜时,如果环境湿度较高,NMP 吸水会使得薄膜表面产生分相,从而析出白色聚合物颗粒。将表面有聚合物析出的 PPEsk 湿膜放入烘箱中烘烤一段时间后,薄膜表面不再有白色聚合物,表明薄膜中残留的溶剂又将聚合物溶解了,但是薄膜表面会遭到不同程度的破坏,吸水越严重,表面受到破坏的程度也越大,从而使薄膜质量变差,不利于下一步波导器件的制作。为了解决 NMP 吸水性问题,采取向旋涂仪中通入干燥氮气的方法,最大程度地隔绝空气中的水分,这样即使在环境湿度较大的情况下,仍然能够制备良好的 PPEsk 薄膜。

3.2 薄膜质量的表征

通常情况下在旋涂成膜工艺完成之后,通过观察薄膜表面反射的颜色来初步判断成膜质量的好坏,如果薄膜表面呈现的颜色一致,则表明薄膜质量

较好,如果薄膜表面反射呈现较多的花纹,则表明薄膜的厚度不均匀。为了进一步表征薄膜质量,对薄膜厚度和折射率的一致性进行了测量。溶液质量体积比为 0.18 g/ml 时,通过改变旋涂转速(1000~6000 r/min),获得了不同厚度的 PPESK 薄膜,图 2 是采用棱镜耦合仪 SPA-4000(折射率精确度 0.001,厚度精确度 0.5%)测量得到的薄膜厚度和转速的关系曲线。在此基础上,用棱镜耦合仪对不同厚度薄膜进行多点测量,设测得数据的均值、最大值和最小值分别为 A_{ave} 、 A_{max} 和 A_{min} ,则不均一性定义为: $(A_{max} - A_{ave})/A_{ave}$ 和 $(A_{ave} - A_{min})/A_{ave}$ 二者中的大者。在波长为 1310 nm 时,得到的薄膜厚度不均一性及折射率不一致性参量如表 1 所示。从表中可以看出,即使在薄膜厚度为 6.45 μm 时,其厚度不一致性也优于 2.0%,折射率不一致性优于 0.03%,所得薄膜具有较好的厚度和折射率均一性,表明 PPESK 具有良好的成膜特性。

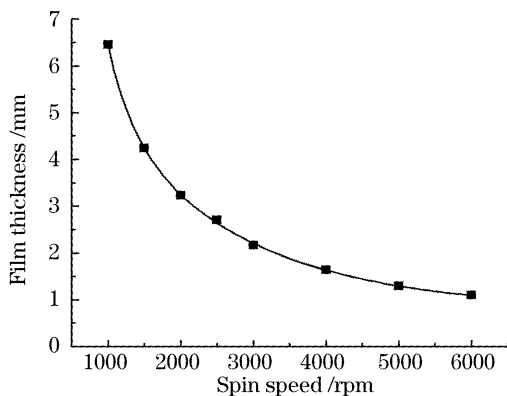


图 2 薄膜厚度随转速变化曲线

Fig. 2 Film thickness versus spin velocity

表 1 不同厚度下薄膜厚度不一致性和折射率不一致性参量

Table 1 Non-uniformity of thickness and refractive index versus film thickness

Spin velocity / (r/min)	Average thickness	Thickness non-uniformity	Refractive index non-uniformity
	$A_{ave}/\mu\text{m}$		
1000	6.45	<2.0%	<0.03%
3000	2.70	<1.5%	<0.04%
4000	1.64	<0.8%	<0.05%
6000	1.10	<0.5%	<0.04%

4 PPESK8020 光学特性

4.1 折射率

折射率是聚合物光波导材料最基本的光学参量之一,采用棱镜耦合仪 SPA-4000 测量了 PPESK8020 在 1310 nm 和 1550 nm 处的折射率,

结果列于表 2。可以看出,PPESK8020 的折射率和双折射都相对较高,双折射较高可能的主要原因是 DHPZ 单体结构具有较强的刚性,使得薄膜中分子排布具有较强的方向性,可通过材料 PPES 双折射随 DHPZ 的变化说明,如图 3 所示,随着 DHPZ 含量升高,材料 PPES 的双折射也随之增大。从实际应用的角度来说,一方面,偏振无关器件要求材料具有小的双折射,此时需要降低其双折射,可以通过引入交联基团等方法来实现^[9];而另一方面,对于一些偏振器件,恰恰需要具有高双折射的材料。

表 2 PPESK8020 折射率和双折射

Table 2 Refractive index and birefringence of PPESK8020

$n(1310\text{ nm})$		$\Delta n(1310\text{ nm})$	$n(1550\text{ nm})$		$\Delta n(1550\text{ nm})$
TE	TM	$n(\text{TE}) - n(\text{TM})$	TE	TM	$n(\text{TE}) - n(\text{TM})$
1.657	1.635	0.022	1.654	1.632	0.022

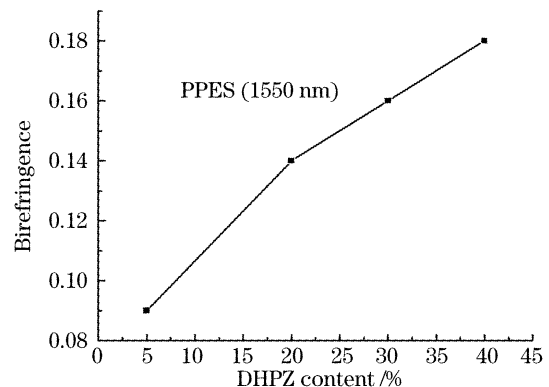


图 3 PPES 双折射随 DHPZ 含量的变化

Fig. 3 Birefringence of PPES versus DHPZ content

4.2 热光系数

热光系数 (dn/dT) 也是聚合物材料非常重要的光学参量,聚合物材料具有较大的负热光系数 ($-1 \sim -4 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$),这不仅能够大大降低热光器件的驱动功耗,而且在无热化器件方面也有着重要应用^[10]。测量 PPESK8020 薄膜在不同温度下的折射率,再用线性函数拟合可以得到其热光系数,图 4 给出了 PPESK8020 折射率随温度的变化,拟合得到在 1310 nm 和 1550 nm 处 TE 模的热光系数分别为 $-1.21 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 和 $-1.22 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$; TM 模式下的热光系数小于 TE 模式下的热光系数,在 1310 nm 和 1550 nm 处均为 $-1.02 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。

4.3 传输损耗

对薄膜波导损耗的测量方法主要有滑动棱镜法^[11]、移动光纤探针法^[12]、视频摄像法^[13]和浸油法^[14]等,其中浸油法具有较高的精确度和可重复性,且适合于聚合物这类具有较小散射的薄膜波导的损耗测量。采用棱镜耦合仪 SPA-4000 的浸油法系统测

量了 PPEsk8020 薄膜波导的损耗,测量时薄膜基底为 SiO₂/Si 单晶片,其 SiO₂ 的厚度为 16.5 μm,以存在的基底泄漏损耗可忽略,匹配油折射率为 1.7,略高于材料折射率,激光入射角度为薄膜波导基模对应

角度,从而波导中传输模式为基模。图 5 给出了用浸油法对薄膜损耗的实验测量曲线,从图 5 可以看出在 1310 nm 处损耗为 0.24 dB/cm,在 1550 nm 处损耗为 0.52 dB/cm,表明 PPEsk8020 具有较低的光学损耗。

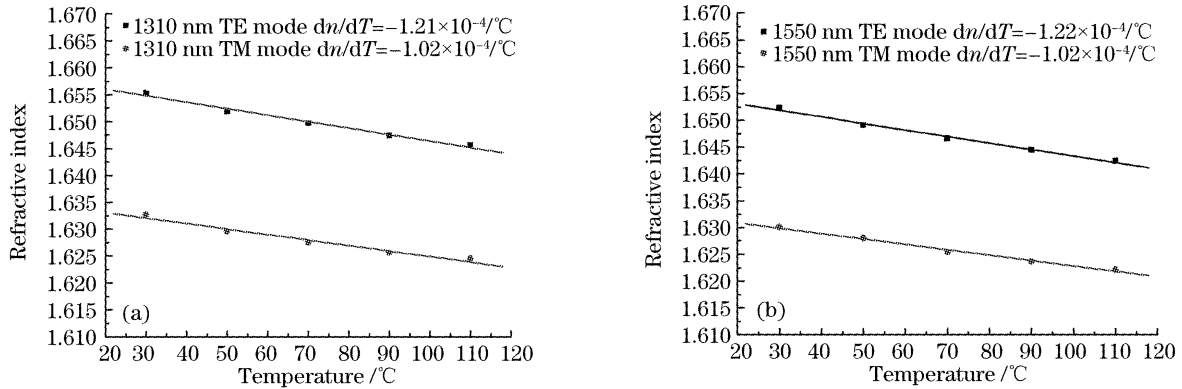


图 4 PPEsk8020 折射率随温度的变化

Fig. 4 Refractive index of PPEsk8020 versus temperature

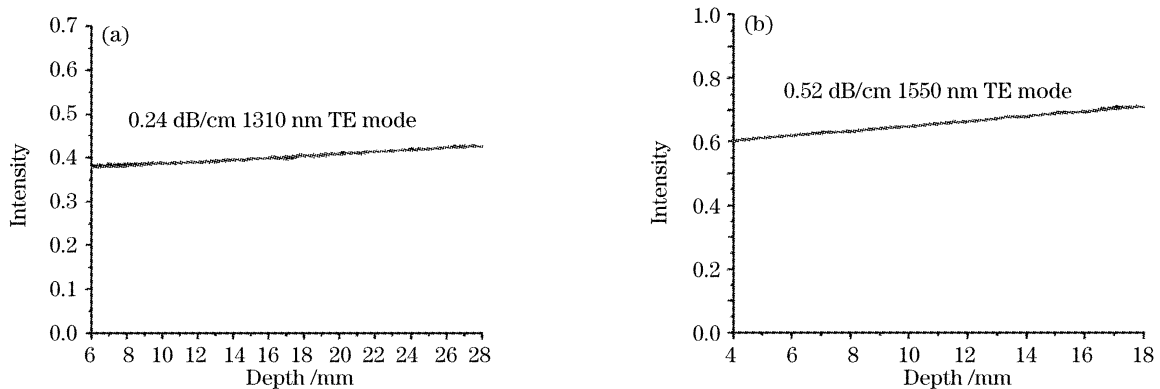


图 5 浸油法测量 PPEsk 薄膜波导光损耗

Fig. 5 Loss measurement of PPEsk slab waveguide by immersion oil technique

浸油法测量的损耗包括波导界面的粗糙和缺陷引起的散射损耗,为了尽量减小这种附加损耗,一方面要求基底具有较高的质量,同时也要求制备的薄膜具有良好的质量,如好的厚度均一性,表面无各种缺陷等。在聚合物材料的合成、成膜等过程中很容易引

入各种微小杂质,杂质的引入会增加聚合物的光损耗,图 6 所示为有杂质引入时 PPEsk8020 的光损耗测试曲线,可以看出光损耗明显增加,1310 nm 处为 0.64 dB/cm。因此,材料合成时的反复精制、成膜之前溶液的过滤以及洁净的工作环境都是制备具有低损耗的波导薄膜所必需的。

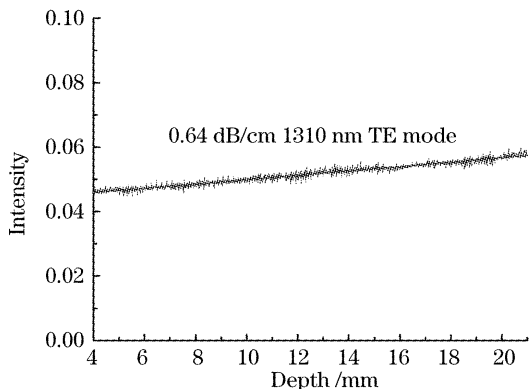


图 6 PPEsk8020 中存在杂质时的传输损耗

Fig. 6 Loss measurement of impure PPEsk8020 by immersion oil technique

5 结 论

系统地研究了新型聚合物光子材料 PPEsk 薄膜的成膜工艺,获得了厚度均一性和折射率一致性良好的光学波导薄膜。测量分析了 PPEsk8020 薄膜的折射率、热光系数、传输损耗等光学特性,表明该材料在 1310 nm 和 1550 nm 波段具有较低的光学损耗,是一类良好的聚合物光子材料。

实验分析表明 DHPZ 单体的刚性结构是造成该类材料具有较大双折射的主要原因,可以通过引入交联基团等方法降低双折射,同时可以通过氟代等方法

对 PPESK 进行改性,以降低波导损耗,进一步提高材料的性能。

参 考 文 献

- 1 Hong Ma, Alex K-Y. Jen, Larry R. Dalton. Polymer-based optical waveguides; materials, processing, and devices[J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(19): 1339~1365
- 2 L. Jay Guo. Recent progress in nanoimprint technology and its application[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, **37**: R123~R141
- 3 K. B. Rochford, R. Zanon, O. Gong *et al.*. Fabrication of integrated optical structures in polydiacetylene films by irreversible photoinduced bleaching[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(12): 1161~1163
- 4 Payam Rabiei, William H. Steier, Cheng Zhang *et al.*. Polymer micro-ring filters and modulators[J]. *IEEE J. Lightw. Technol.*, 2002, **20**(11): 1968~1970
- 5 Jia Jiang, Claire L. Callender, Chantal Blanchetière *et al.*. Arrayed waveguide gratings based on perfluorocyclobutane polymers for CWDM applications [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2006, **18**(2): 370~372
- 6 Yang Jianyi, Jiang Xiaoqing, Yang Fanghui *et al.*. 2×2 total-internal-reflection optical switch using thermo-optic effect of polymer [J]. *Chin. J. Lasers*, 2003, **30**(2): 137~140 (in Chinese)
杨建义,江晓清,杨方辉等. 2×2 有机聚合物的全内反射型热光光开关[J]. *中国激光*, 2003, **30**(2): 137~140
- 7 Yuji Yanagase, Shunichi Yamagata, Yasuo Kokubun. 9.4 nm tunable vertically coupled microring resonator filter by thermo-optic effect[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(supl.): 207~208
- 8 Jian Xigao, Liao Gongxiong, Wang Jinyan. Research progress of poly(arylene ether ketone)s and poly(arylene ether sulfone)s containing phthalazinone moieties[J]. *China Plastics*, 2002, **16**(4): 11~15 (in Chinese)
蹇锡高,廖功雄,王锦艳. 含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮和聚芳醚砜研究进展[J]. *中国塑料*, 2002, **16**(4): 11~15
- 9 Jia Jiang, Claire L. Callender, Chantal Blanchetière *et al.*. Optimizing fluorinated poly(arylene ether)s for optical waveguide applications[J]. *Opt. Mater.*, 2004, **28**(3): 189~194
- 10 Zhu Daqing, Xu Zhen'e. Study on a temperature-insensitive arrayed waveguide grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 907~911 (in Chinese)
朱大庆,许振鄂. 一种温度不敏感型阵列波导光栅的研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 907~911
- 11 F. Zernike, J. W. Douglas, D. R. Olson. Transmission measurements in optical waveguides produced by proton irradiation of fused silica[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, **61**(4): 678~679
- 12 J. E. Goell, R. D. Standley. Sputtered glass waveguide for integrated optical circuits[J]. *Bell Syst. Tech. J. Briefs*, 1969, **48**(10): 3445~3448
- 13 Yasuyuki Okamura, Shinji Yoshinaka, Sadahiko Yamamoto. Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides; a simple method[J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(23): 3892~3894
- 14 Chia-Chi Teng. Precision measurements of optical attenuation profile along propagation path in thin-film waveguides[J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(7): 1051~1054