

文章编号: 0253-2239(2010)06-1613-05

光漂白法制备 PMPS-PBzMA 共聚物光波导的 技术研究

童灿明¹ 陈抱雪¹ 何磊² 隋国荣¹ 矶守²

(¹ 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093; ² 日本东京农工大学工学院应用化学系, 日本 184-8588)

摘要 制备了多种不同 PMPS/BzMA 质量比合成的 PMPS-PBzMA 共聚物, 研究了旋涂成膜的膜厚控制方法和最佳热处理温度。近红外谱证实该材料在 1310 nm 和 1550 nm 两个窗口吸收小。实验表明, PMPS-PBzMA 的光漂白效应主要来自于 Si-Si 的光氧化并伴有轻微的折射率各向异性, 饱和过程则来自于 Si-苯基的光分解且有助于缓解各向异性。归纳了初始折射率和饱和折射率与 PMPS/BzMA 质量比的关系, 发现 PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ 制成材料的初始折射率与质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 材料饱和折射率十分接近。据这些特性, 利用质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ 材料的初始折射率和质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 材料的饱和折射率, 结合光漂白技术, 成功试制了折射率对称分布的掩埋型多模 PMPS-PBzMA 条形波导, 1310 nm 的传输损耗达到了 0.91 dB/cm。

关键词 导波光学; 聚合物波导; 光漂白; 光折变; 掩埋型条波导

中图分类号 TN252 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103006.1613

Study on Poly (Methylphenylsilane)-Poly(Benzyl Methacrylate) Copoly-mer Waveguide Fabricated by Photobleaching

Tong Canming¹ Chen Baoxue¹ He Lei² Sui Guorong¹ Mamoru Iso²

¹ Department of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
² Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588, Japan

Abstract PMPS-PBzMA copolymer is prepared using PMPS/BzMA with different mass ratios, the methods of controlling film thickness by spin-coating and the best heat treatment temperature are studied. Near-infrared spectroscopy confirm that the material's absorption is low in the 1310 nm and 1550 nm communications windows. Experiments show that the photobleaching effect of PMPS-PBzMA is mainly due to the Si-Si photo-oxidation, and accompanies by a slight refractive index anisotropy. Reduction of refractive index in saturation process is due to the Si-phenyl-light decomposition, and this process will alleviate the anisotropy. Experiments summarize in the relationship among the initial refractive index, the saturation refractive index and the PMPS/BzMA mass ratio, and find out that the initial refractive index of material prepared using $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ and the saturation refractive index of material prepared using $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ are approximate. According to these features, using initial refractive index of $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ material and saturation refractive index of $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ material and photobleaching techniques, multi-mode embedded waveguides are successfully fabricated, the propagation loss in a channel waveguide is 0.91 dB/cm at a wavelength of 1310 nm.

Key words waveguide optics; polymer waveguide; photobleaching; photorefractive; embedded stripe waveguide

收稿日期: 2009-09-29; 收到修改稿日期: 2009-11-09

基金项目: 国家自然科学基金(60677032)、上海市重点实验室建设项目(08DZ2272800)和上海市重点学科建设项目(S30502)资助课题。

作者简介: 童灿明(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事集成光学和聚合物光通信器件等方向的研究。

E-mail: cycstream@gmail.com

导师简介: 陈抱雪(1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事集成光学和光电子学等方面的研究。

E-mail: bxchen@online.sh.cn(通信联系人)

1 引 言

聚合物光波导由于其柔软性、传输损耗小、成本低和易于批量加工等特点,一直受到关注,是当前聚合物光子学领域的研究热点之一^[1~5]。单一的聚硅烷材料在空气氛围中经紫外光辐照,主链中的 Si-Si 键断裂,同时与空气中氧气的游离基结合,形成硅氧烷化学键,结果可使折射率降低,这种光漂白性质可以被用来制备条波导^[6~10]。然而,用聚硅烷材料制备折射率对称分布的掩埋型条波导是十分困难的,原因在于通过紫外辐照降低上包层折射率的同时,波导芯及其周边包层的折射率也因光漂白效应而发生变化,要精确控制折射率难度很大^[10,11]。为了解决这个问题,尝试用 PMPS-PBzMA 共聚物制备条波导,PMPS-PBzMA 是一种以聚甲基苯基硅烷为基底,通过在其高分子主链中导入甲基丙烯酸苄酯单体形成的聚甲基苯基硅烷-甲基丙烯酸苄酯共聚物^[12]。由于 PMPS-PBzMA 的主链也含有 Si-Si 键,不失光漂白特性。与纯聚硅烷相比,PMPS-PBzMA 在折射率控制方面有更高的灵活性,实验表明,改变甲基丙烯酸苄酯和聚甲基苯基硅烷的质量比可以调节初始折射率和饱和折射率,这个特点不仅为光波导的参数匹配提供了多种可能,也为波导器件设计提供了更多的选择。利用这些特点,成功试制了折射率分布对称的掩埋型 PMPS-PBzMA 多模条形波导,测试表明 1310 nm 波长的传输损耗与纯聚硅烷波导持平,且远小于同类结构的纯 PMPS 波导。这表明 PMPS-PBzMA 光波导在短距离光互联高速数据传输方面具有十分光明的应用前景。

2 PMPS-PBzMA 材料、薄膜制备及其特性分析

PMPS-PBzMA 材料的制备包括分支 PMPS 聚合以及 PMPS-PBzMA 共聚两个步骤。

分支 PMPS 的聚合如图 1(a)所示,将甲基苯基二氯硅烷和三氯硅烷以摩尔比 59:1 配制混合溶液,然后在甲苯溶剂中,加入金属钠,通过武兹(Wurtz)缩聚反应得到 PMPS^[13,14]。

PMPS 与 PBzMA 的结合采用了光聚合方法,如图 1(b)所示,将 PMPS 按 30% 的比例溶于苯甲醚溶剂,然后以不同质量比加入单体甲基丙烯酸苄酯,这里质量比按 (PMPS 质量/BzMA 质量) 计算,经充分搅拌后,在紫外光均匀照射下,通过自由基聚合得到 PMPS-PBzMA。图 1 中的分数比例 m 和 n

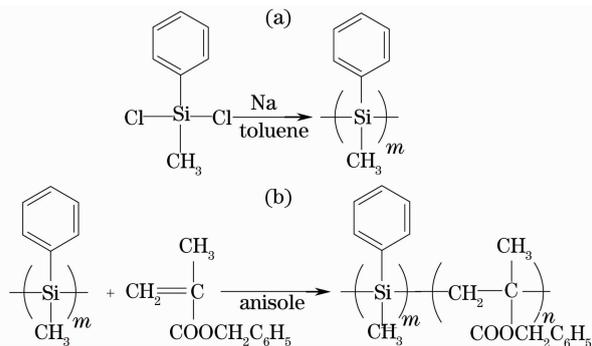


图 1 (a)分支 PMPS 的聚合;(b)PMPS-PBzMA 的聚合
Fig. 1 (a) Synthesis of poly(methylphenylsilane); (b) synthesis of poly(methylphenylsilane)-poly(benzylmethacrylate)

可由各单体质量换算得到。

将制得的 PMPS-PBzMA 溶解于苯甲醚溶剂中,采用旋涂法在石英基板上制备薄膜,匀胶速度是 800 r/min,甩胶速度在 1500~5000 r/min 之间可调。经热处理除去溶剂后,得到 PMPS-PBzMA 薄膜。折射率和膜厚采用棱镜耦合技术测试^[15],测试波长是 632.8 nm。

图 2 给出了 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=1:1$ 的薄膜折射率和膜厚与热处理温度之间的关系,恒温时间均为 30 min,甩胶速度是 2000 r/min。随着热处理温度的升高,折射率下降,超过 200 °C,骤然下降,在 220 °C 附近达到饱和。膜厚也有随热处理温度升高而下降并渐趋饱和的特点。这表明在热处理过程中伴有部分 Si-Si 键的断裂,并与空气中的 O_2 结合,形成 Si-O-Si 键链,经热处理固化的 PMPS-PBzMA 薄膜中已经含有部分硅氧烷,超过 200 °C, Si-O-Si 键大幅增加。考虑到给光漂白折射率控制留下更多余地、并兼顾坚膜效果,热处理温度以 200 °C 为宜。

图 3(a)给出了膜厚与甩胶速度之间的关系,符合

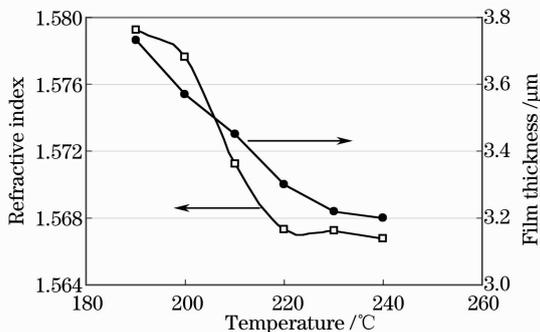


图 2 折射率及其膜厚与热处理温度的关系
Fig. 2 Film refractive index and thickness varies with temperature

常规旋涂法的指数关系,1500 r/min 和 4000 r/min 对应的膜厚分别是 4.5 μm 和 2.1 μm ,样品是 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=1:1$,经 200 $^{\circ}\text{C}$,30 min 热处理的薄膜。厚膜可以通过多次旋

涂得到,图 3(b)是多次旋涂后,用截面显微测量得到的膜厚结果,每次甩胶速度均为 1750 r/min,4 次旋涂后的膜厚达到 14 μm 。增加旋涂次数或采用低速甩胶可以得到 20 μm 以上的厚膜。

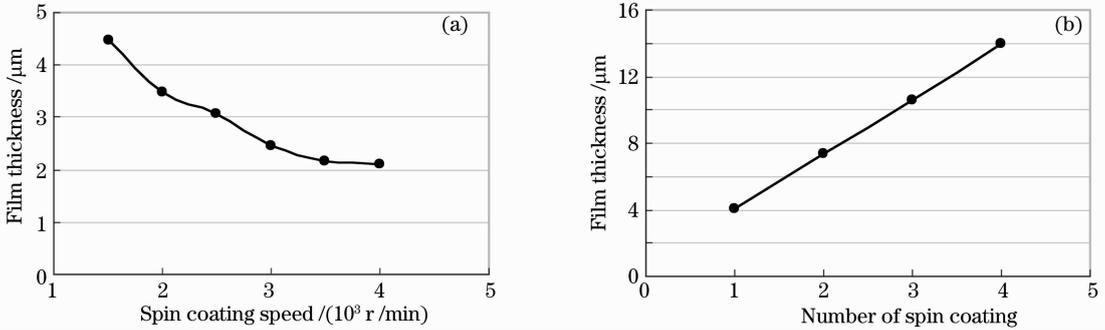


图 3 (a)膜厚与甩胶速度的关系;(b)膜厚与旋涂次数的关系

Fig. 3 Plot of the PMPS-PBzMA film thickness versus the rotational speed (a) and versus the number of spin coating (b)

实验从紫外吸收和折射率变动两个方面考察了 PMPS-PBzMA 薄膜的光漂白特性,样品是 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=1:1$,经 200 $^{\circ}\text{C}$,30 min 热处理的薄膜。紫外光源是 USHIO 公司的 SH-250SC,光谱范围是 180~436 nm,光强是 40 mW/cm^2 。图 4 给出了经不同辐照时间后测得的 UV 吸收谱,330 nm 附近的吸收峰来自于 Si-Si 键的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,UV 光照开始后,此过程引起的吸收迅速减少,250 s 后基本消失。270 nm 附近的吸收归因于 Si 主链和苯基团之间的 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 的跃迁^[9],此吸收随着 UV 剂量的增加缓慢减少。图 5 是样品薄膜的光折变特性,所有样品在 UV 光照后均再次经历 200 $^{\circ}\text{C}$,30 min 后烘处理以达到稳定结构的效果。测试结果显示,UV 光照开始后 250 s 内,薄膜的折射率即迅速从 1.590 降低至 1.572,此后随辐照剂量的增大,折射率的降低变得缓慢,并逐渐趋于饱和,饱和值约在 1.562 左右。

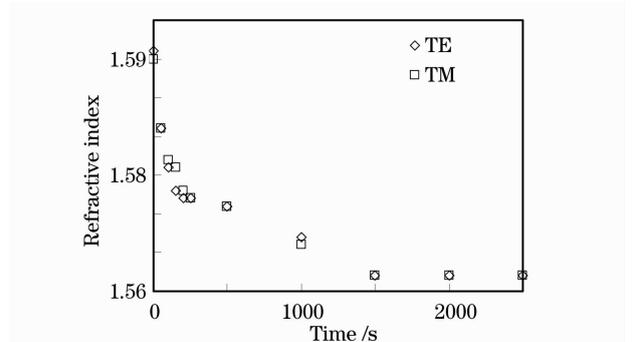


图 5 PMPS-PBzMA 薄膜的光致折射率变化

Fig. 5 Plot of the PMPS-PBzMA film refractive index versus the UV irradiation times

图 4,5 的结果表明,PMPS-PBzMA 薄膜和文献[16]描述的单纯 Polysilane 材料的光漂白过程十分相似,在 UV 光激励下,PMPS-PBzMA 主链中高折射率的 Si-Si 键发生抗键跃迁,释放的自由基迅速与周围的氧气游离基结合,形成折射率较低的、稳定的 Si-O-Si 结构。这一过程很快达到平衡,表现为光照初期在 330 nm 附近 Si-Si 键吸收的锐减和薄膜折射率的迅速降低。此外,在短波长 UV 光子作用下,PMPS-PBzMA 中的 Si-苯基也陆续发生脱键,但较 Si-Si 的氧化来得缓慢,体现在 270 nm 附近 Si-苯基吸收的缓慢减小以及 250 s UV 辐照后的折射率徐徐降低。显然 Si-Si 键的光氧化是光漂白的主要过程,而 Si-苯基的光分解决定了光折变过程的饱和。从图 5 还可以得到一个信息,UV 辐照小于 250 s 得到的薄膜显示一定的折射率各向异性,TE 和 TM 模的折射率略有不同,辐照达到饱和时,各向异性则完全消除。这也许意味着 Si-O-

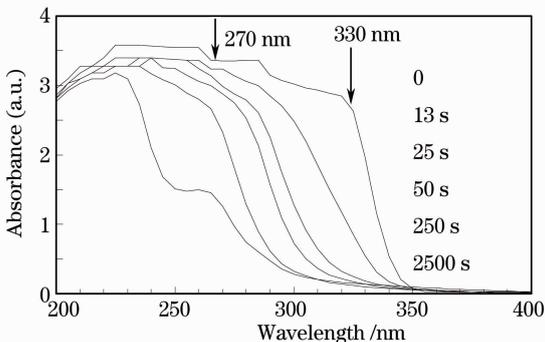


图 4 PMPS-PBzMA 薄膜的 UV 吸收谱

Fig. 4 UV absorption spectra in PMPS-PBzMA film

Si 的建立可能伴有应力,而 Si-苯基的光分解有助于释放应力。

PMPS-PBzMA 薄膜的近红外吸收谱如图 6 所示,采用透射测量,薄膜厚度是 $12\ \mu\text{m}$ 。其中 $1100\sim 1200\ \text{nm}$ 之间的吸收峰起因于 C-H 键伸缩振动的三阶谐波, $1400\ \text{nm}$ 附近的吸收来自于 C-H 键伸缩振动的二阶谐波以及 C-H 键的弯曲振动^[17]。在通信波长 $1310\ \text{nm}$ 和 $1550\ \text{nm}$ 附近, PMPS-PBzMA 薄膜显示很小的吸收。

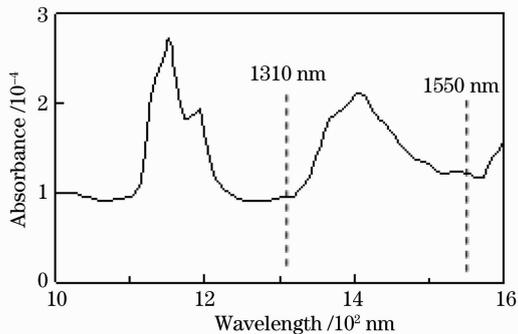


图 6 PMPS-PBzMA 的近红外吸收谱

Fig. 6 Near infrared absorption spectra of the PMPS-PBzMA

与纯的聚硅烷不同, PMPS-PBzMA 的初始折射率以及经 UV 辐照得到的饱和折射率可以通过改变 PMPS/BzMA 质量比来调节。表 1 列出了不同质量比制备的 PMPS-PBzMA 薄膜的初始折射率、饱和折射率以及两者的相对折射率差的实测值, 测试波长是 $632.8\ \text{nm}$ 。可以看出, 随着 PMPS/BzMA 质量比的减小, 薄膜的初始折射率和饱和折射率都减小, 且两折射率的差也减小。更重要的是, 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10:100$ 的薄膜初始折射率与质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100:100$ 的薄膜饱和折射率十分接近, 这为设计和制备掩埋型折射率对称分布条形波导提供了可能性。PMPS-PBzMA 材料较纯聚硅烷的优越性在这里得到了体现。

表 1 PMPS/BzMA 质量比及其初始折射和饱和折射率

Table 1 Relationship among the initial refractive index, the saturation refractive index and the PMPS/BzMA mass ratio

$W(\text{PMPS}):$ $W(\text{BzMA})$ /%	Initial refractive index n_1	Saturation refractive index n_2	$(n_2 - n_1)/n_1$ /%
100	1.590	1.562	-1.76
50	1.589	1.561	-1.76
33	1.581	1.560	-1.33
25	1.577	1.559	-1.14
10	1.569	1.556	-0.83

3 PMPS-PBzMA 掩埋型多模条形波导试制

基板是光学石英玻璃, 下包层选用 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 的材料, 用旋涂法制备厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 的 PMPS-PBzMA 薄膜, 经 $200\ ^\circ\text{C}$, $30\ \text{min}$ 热处理后, 用光强为 $40\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、谱宽为 $180\sim 436\ \text{nm}$ 的 UV 光辐照 $2000\ \text{s}$ 达到饱和, 折射率为 1.562。其上, 用旋涂法制备厚度为 $14\ \mu\text{m}$ 的芯层, 材料也是 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 的 PMPS-PBzMA, 经 $200\ ^\circ\text{C}$, $30\ \text{min}$ 热处理后, 利用光刻掩模版做选择性紫外曝光, 掩模遮光直条的宽度是 $14\ \mu\text{m}$, UV 辐照条件同上, 得到的条形波导芯折射率为 1.590, 两侧包层折射率为饱和值 1.562。由于下包层折射率已达饱和, 故选择性紫外曝光制备波导芯的流程不会对下包层折射率带来变动影响。接着, 再次使用旋涂法制备厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的上包层, 材料是 PMPS/BzMA 质量比为 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ 的 PMPS-PBzMA, 经 $200\ ^\circ\text{C}$, $30\ \text{min}$ 热处理, 不做 UV 辐照, 折射率是初始值 1.569。至此得到包层折射率基本相同、芯尺寸为 $14\ \mu\text{m}\times 14\ \mu\text{m}$ 的掩埋型多模矩形直波导, 图 7 给出了波导的俯视显微照片。



图 7 条形波导俯视显微照片

Fig. 7 Micrographs of overlooking stripe waveguide

波导传输损耗采用截断法测量, 端面用 DISCO 公司 DAD321 划片机镜面切割, 输入端为单模光纤, 输出端是多模光纤, 对接耦合采用了自动调芯技术^[18], 波导端面和光纤端面间填充了折射率匹配液。测试波长是 $1310\ \text{nm}$, 测试结果表明该波导的传输损耗为 $0.91\ \text{dB}/\text{cm}$, 远小于纯 PMPS 条形波导的传输损耗^[6], 在短距离光互联高速数据传输方面显示了十分光明的应用前景。

4 结 论

采用 Wurtz 缩聚反应和光聚合方法制备了多种

不同 PMPS/BzMA 质量比的 PMPS-PBzMA 共聚物, 用旋涂法制备了 PMPS-PBzMA 薄膜, 实验得到了膜厚控制方法和最适热处理温度。紫外光谱和光折变实验表明, PMPS-PBzMA 的光漂白效应主要来自于 Si-Si 的光氧化, 饱和过程则取决于 Si-苯基的光分解。偏振测试显示 Si-Si 光氧化伴有轻微的折射率各向异性, 而 Si-苯基的光分解有助于缓解各向异性。近红外吸收谱显示 PMPS-PBzMA 共聚物在 1310 nm 和 1550 nm 两个光通信窗口吸收很小。实验还表明, 随着 PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})$ 的减小, 薄膜的初始折射率和饱和折射率都减小, 且两折射率的差也变小。更重要的是, PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ 的薄膜初始折射率与 PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 的薄膜饱和折射率十分接近。据此诸多特性, 利用 PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=10\%$ 材料的初始折射率和 PMPS/BzMA 质量比 $W(\text{PMPS}):W(\text{BzMA})=100\%$ 材料的饱和折射率, 结合光漂白技术, 设计和成功试制了折射率对称分布的掩埋型多模条形波导, 1310 nm 的传输损耗小于 1 dB/cm。

参 考 文 献

- 1 Changming Chen, Xiaoqiang Sun, Dan Zhang *et al.*. Dye-doped polymer planar waveguide devices based on a thermal UV-bleaching technique[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2009, **41**(4): 495~498
- 2 Andrin Stump, Ulrich Gubler, Christian Bosshard. Optical waveguides structured with photo-aligning polymers[J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(11): 1333~1335
- 3 Tomoaki Shibata, Atsushi Takahashi. Flexible opto-electronic circuit board for in-device interconnection [C]. Electronic Components and Technology Conference, 2008. 261~268
- 4 Wang Xuan, He Lijuan, Zhang Wenlong *et al.*. Study on trap states in photorefractive polymer of polyvinylcarbazole [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 111~114
王 暄, 何丽娟, 张文龙等. 聚合物光折变材料聚乙烯咔唑的陷阱态研究[J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 111~114
- 5 Li Linke, Teng Jie, Song Yuan *et al.*. Film preparation and optical properties of novel polymer PPEsk [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2189~2193
李林科, 滕 婕, 宋 媛等. 新型杂萘联苯型聚芳醚砜聚合物光子材料成膜和光学特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12):

- 2189~2193
- 6 He Lei, Chen Baoxue, Yuan Yifang *et al.*. Research on the photorefractive effect in branched polymethylphenylsilane slab waveguide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2): 229~233
何 磊, 陈抱雪, 袁一方等. 支化聚甲基苯基硅烷薄膜波导的光折变效应研究[J]. *光子学报*, 2007, **36**(2): 229~233
- 7 John P. Lock, Karen K. Gleason. Tunable waveguides via photo-oxidation of plasma-polymerized organosilicon films[J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(9): 1691~1697
- 8 Gao Yi, Yang Hongliang, Zhang Fujun *et al.*. Preparation and optical characteristics of polymer DR13/PMMA composite films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7): 983~987
高 怡, 杨洪亮, 张福军等. 聚合物复合薄膜 DR13/PMMA 的制备及其光学特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7): 983~987
- 9 Tetsuo Sato, Norio Nagayama, Masaaki Yokoyama. Refractive index modification of polysilane films by UV-light irradiation [J]. *J. Photopolymer Science and Technology*, 2003, **16**(5): 679~684
- 10 Imane Assaid, Isabelle Hardy, Dominique Bosc. Controlled refractive index of photosensitive poly-mer: towards photo-induced waveguide for near infrared wavelengths[J]. *Opt. Commun.*, 2002, **214**(6): 171~175
- 11 Zhu Jun, Shi Jian, Yuan Wen *et al.*. Real-time measurement for the refractive index and depth change of a polymer during photobleaching process[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(9): 1037~1040
朱 俊, 史 坚, 袁 文等. 非扫描衰减全反射探测法监控光漂白过程[J]. *光学学报*, 2003, **23**(9): 1037~1040
- 12 H. B. Chen, T. C. Chang, Y. S. Chiu *et al.*. Photopolymerization of styrene, p-chlorostyrene, methyl methacrylate and butyl methacrylate with polymethylphenylsilane as photoinitiator[J]. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1996, **34**(2): 679~685
- 13 Robert D. Miller. Polysilane high polymers[J]. *Chem. Rev.*, 1989, **89**(6): 1359~1410
- 14 S. J. Holder, M. Achilleos, R. G. Jones. Room-temperature, high-yield route to poly (n-alkylmethylsilane) s and poly (di-n-hexylsilane)[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(5): 1633~1639
- 15 R. Ulrich, R. Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler[J]. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12): 2901~2908
- 16 William J. Thomes, Jr., Kelley Simmons-Potter, Carol C. Phifer *et al.*. Photobleaching comparison of poly (methylphenylsilylene) and poly (phenylsilylene) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(11): 6313~6318
- 17 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
- 18 Long Caihua, Chen Baoxue, Sha Huijun *et al.*. Study on fiber-waveguide automatic alignment system. [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4): 442~447
龙彩华, 陈抱雪, 沙慧军等. 光波导光纤自动调芯系统研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 442~447