

650 nm 波长有机-无机接枝改性聚甲基丙烯酸甲酯 全聚合物热光波导开关

牛小艳 韩超 王雷 张海鑫 蒋松 段宁 王菲 陈长鸣* 张大明

(吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区,
吉林省光通信用聚合物波导器件工程实验室, 吉林 长春 130012)

摘要 合成了一种新型有机-无机接枝改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,基于材料良好的热稳定性以及光学特性,研制出一种工作于可见光 650 nm 波段的全聚合物热光开关芯片。芯片设计采用倒脊型波导结构,可有效地实现红光信号的单模传输。在 650 nm 波长下应用塑料光纤对热光开关进行测试,得到平均开关时间约为 600 μ s,消光比为 8.2 dB,驱动功率为 22.6 mW。该器件可广泛用于高密度光集成系统,可见光通信及生化传感等领域。

关键词 光学器件;有机-无机接枝改性材料;热光波导开关;全聚合物

中图分类号 TN252 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1016001

650-nm Wavelength All-Polymer Thermo-Optical Waveguide Switch Based on Organic-Inorganic Grafting Polymethyl Methacrylate Materials

Niu Xiaoyan Han Chao Wang Lei Zhang Haixin Jiang Song Duan Ning Wang Fei
Chen Changming Zhang Daming

(State Key Joint Laboratory on Integrated Optoelectronics Jilin University Region, POLYPLC Engineering Laboratory of
Jilin Province, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China)

Abstract An novel organic-inorganic grafting polymethyl methacrylate (PMMA) material is successfully synthesized. Based on the preferable thermal stability and optical properties, the all-polymer thermo-optic (TO) waveguide switch chip at 650 nm wavelength is designed and fabricated. The chip is designed as embedded waveguide with reversed ridge structure for single-mode propagation of the red signal light. The polymer optical fiber (POF) is used for coupling the 650nm visible light into the chip for testing. The Mach-Zehnder (M-Z) interferometer TO switch on-off time is about 600 μ s. The extinction ratio is about 8.2 dB and the applied electric power as the switching power is about 22.6 mW. This device can be widely used in many fields such as high density optical integration system, visible light communication and biochemical sensing technology, etc.

Key words optical devices; organic-inorganic grafting materials; thermo-optic waveguide switch; all-polymer

OCIS codes 160.6840; 200.6715; 230.7370; 220.4000

收稿日期: 2013-04-10; **收到修改稿日期**: 2013-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(61107019,61077041,6117027)、教育部高等学校博士点专项科研基金(20110061120054)、中国博士后科学基金面上项目(2011M500597)、中国博士后科学基金特别资助项目(2012T50277)、吉林省科技发展计划项目(20110315)、吉林省青年科学基金(20100174)、吉林大学大学生创新创业训练计划项目(2012B51124,2012A51136)

作者简介: 牛小艳(1990—),女,硕士研究生,主要从事聚合物阵列波导光栅器件方面的研究。

E-mail: 743460816@qq.com

导师简介: 张大明(1970—),男,博士,教授,主要从事高速光电子器件、有机光子器件及其集成技术等方面的研究。

E-mail: zhangdm@jlu.edu.cn

* **通信联系人**。E-mail: chenm@jlu.edu.cn

1 引 言

热光波导开关是利用材料的热光效应来实现对光场的调制从而实现开关功能,它具备插入损耗低、隔离度高、体积小、易于集成等优点,是光波导开关的主流研究方向之一^[1-3]。其中,聚合物热光波导开关因成本低、功耗小、串扰低、制备工艺简易而备受关注。与无机波导材料相比,聚合物材料的热光系数较高(约为 $-1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),导热系数较低,更有利于降低器件的驱动功耗。但聚合物材料热稳定性差、老化快、传输损耗较大等问题对器件耐久性研究提出考验,成为其在光通信实用化发展方向的主要障碍^[4-8]。

近年来,有机-无机复合材料体系由于具备有机与无机材料的双重优势,实现了材料的多功能复合特性,被广泛应用于众多研究领域^[9-11]。本文合成了一种新型的有机-无机接枝改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,这种复合型材料兼具了聚合物材料和无机材料的优点,具备稳定性好、成膜平整、制备简易、加工工艺与硅工艺兼容性高等特点,利于实现集成化芯片的开发。并且,其折射率可根据需要在一定范围内进行调控,拥有相对较大的负热光系数,非常适合用于制备热光波导开关器件。基于这种复合材料,研制了一种工作于可见光 650 nm 波长的全聚合物热光波导开关,波导采用倒脊形设计结构,并对波导和热极的参数进行了优化,有效地实现了红光信号的单模传输。并应用聚合物光纤对器件进行测试,获得了良好的开关响应特性。

2 材料制备及表征

有机-无机接枝改性 PMMA 材料是利用溶胶-凝胶法,将纳米无机网络嫁接到 PMMA 网络结构中得到的一种复合型材料。这种复合型 PMMA 材料在 650 nm 波段存在低损耗窗口,并且具有良好的热光效应和热稳定性。有机-无机接枝改性 PMMA 材料是由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、正硅酸乙酯(TEOS)和钛酸四乙酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 通过水解和缩聚反应合成的。分别在 PMMA 网络上嫁接修饰 SiO_2 - TiO_2 和 SiO_2 无机网络来制备芯层和包层复合材料。

芯层复合材料(SiO_2 - TiO_2 -PMMA)合成步骤如下:分别取 KH570(1.00 g)、MMA(5.00 g)、四

氢呋喃(THF)(20 mL)、偶氮二异丁腈(AIBN)(0.01 g,质量分数为 0.2%)加入到清洗干净并安装有搅拌桨和冷凝回流管的四口圆底烧瓶中,在氮气保护下搅拌并加热,升温至 70 $^\circ\text{C}$ 后恒温反应 5 h 得到 PMMA 材料。待材料自然降温至室温后,取 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0.7 g)、KH560(1.00 g)溶于 THF(10 mL)后将其逐滴滴加到上述 PMMA 材料中,最后逐滴滴加一定量醋酸溶液(CH_3COOH , pH=1)作为反应催化剂,在室温下搅拌反应 10 h 直至得到均匀杂化溶胶材料。如图 1 所示为芯层复合材料的合成过程示意图。包层复合材料(TiO_2 -PMMA)合成步骤如下:利用与上述相同的合成步骤,分别取 KH560(1.00 g)、MMA(5.00 g)、GMA(1.00 g)、THF(20 mL)反应生成 PMMA,然后将 TEOS(0.7 g)溶于 THF(10 mL)中并将该溶液和一定量醋酸溶液分别逐滴滴加到上述 PMMA 材料中,搅拌反应直至得到均匀杂化溶胶材料。如图 2 所示为包层复合材料的合成过程示意图。

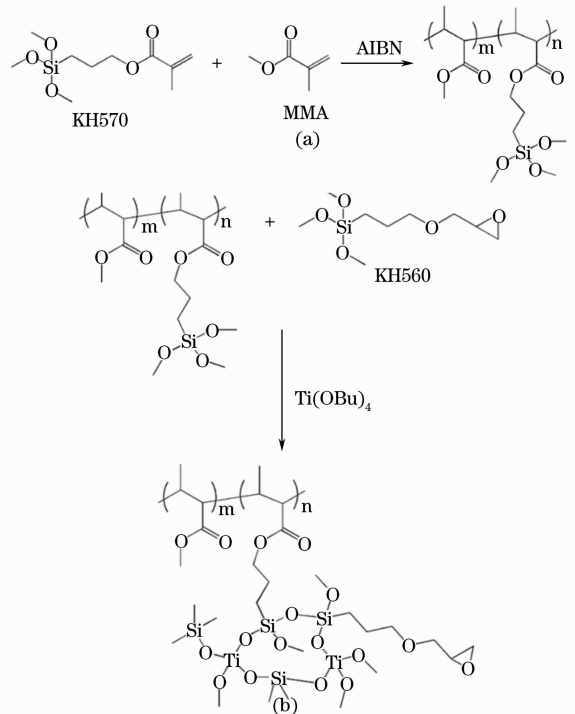


图 1 (a) PMMA 材料合成过程; (b) SiO_2 - TiO_2 -PMMA 材料的结构

Fig. 1 (a) Synthesis process of the PMMA materials; (b) structure of SiO_2 - TiO_2 -PMMA

取 0.03 g 咪唑(质量分数为 0.5%)溶于 5 mL THF 中,然后将该溶液缓慢滴加到制备的复合型材料中,在室温下静置 36 h 使材料变得粘稠。将材料用 0.22 μm 的分子过滤筛过滤之后旋涂在 Si 衬底

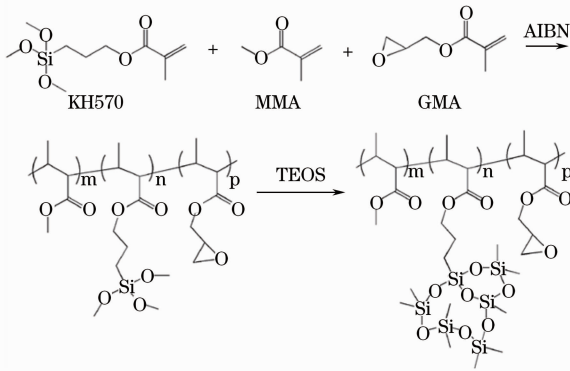


图 2 包层复合材料的合成过程

Fig. 2 Synthesis process of the cladding composite materials

上,通过控制旋涂条件可以得到 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内不同厚度的薄膜,然后在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温真空固化 2 h 以除去残留的溶剂。在显微镜下可观察到薄膜局部尺寸约为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。利用椭圆偏振仪测试材料的折射率,在 650 nm 处芯层和包层材料的折射率分别为 $n_1 = 1.4770$ 、 $n_2 = 1.4752$ 。利用原子力显微镜对薄膜的表面粗糙度进行测试,得到材料的均方根表面粗糙度值为 1.73 nm 。

图 3 和图 4 分别为复合材料的差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)曲线。根据 DSC 测定玻璃化转变温度的原理,在 $1/2$ 阶差点处作曲线的切线,该切线与转变末态基线延长线的交点对应的温度为玻璃态转变温度 T_g ,由图 3 中可看出复合材料的玻璃态转变温度为 $135 \text{ }^\circ\text{C}$,与纯 PMMA 材料相比约增加了 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 4 可知在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下该复合材料非常稳定。

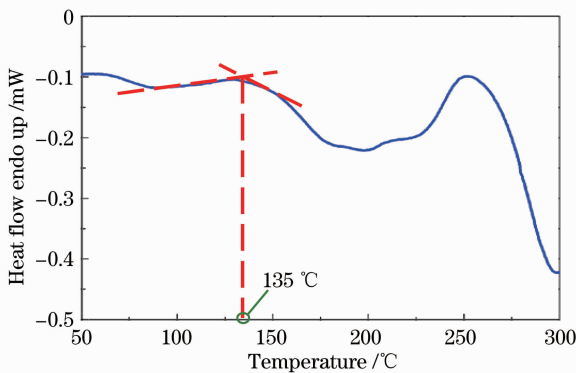


图 3 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of the composite materials

3 器件制备

芯层复合材料中含有重金属 Ti 难于直接刻蚀成形,因此波导采用倒脊形结构^[12]。如图 5 所示为

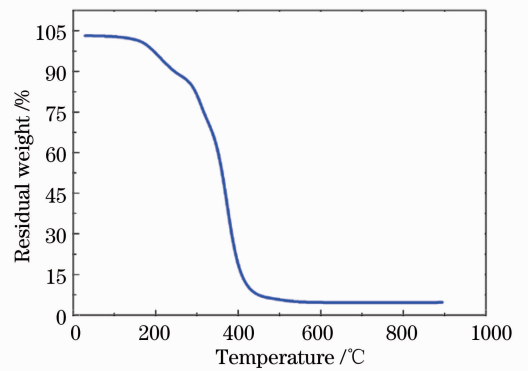
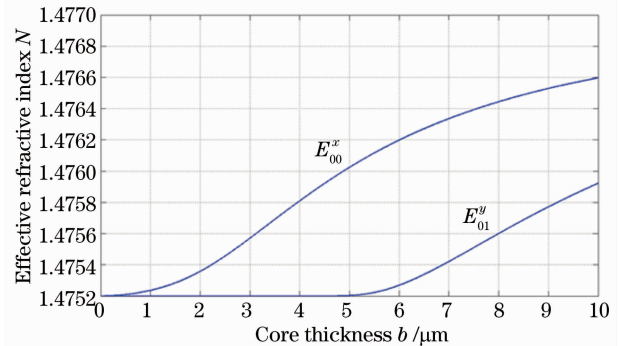


图 4 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curve of the composite materials

图 5 波导芯厚度 b 与有效折射率 N 的关系曲线Fig. 5 Relation curves between the core thickness b and the effective refractive index N

芯层厚度 b 和波导的模式有效折射率 N 之间的关系曲线,设定脊宽 $a = 0.8b$,脊高 $h = 0.6b$ 。为实现 E_{00}^y 模式单模传输选择 $b = 5 \mu\text{m}$ ($a = 4 \mu\text{m}$, $h = 3 \mu\text{m}$),有效折射率约为 1.4760 。利用 BPM 软件对最优波导结构参数进行了分析,结果表明所设计的这种波导结构可以实现单模传输^[13]。对于 TE 模式和 TM 模式,波导的双折射的量级都小于 10^{-6} 。

如图 6 所示为器件制备流程示意图,具体步骤如下:1)在 PMMA 有机衬底上旋涂一层 $6 \mu\text{m}$ 厚包层杂化 PMMA 材料作为下包层, $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 下固化 3 h; 2)结合光刻和电感耦合等离子体(ICP)刻蚀在下包层上形成一个 $4 \mu\text{m}$ 宽、 $3 \mu\text{m}$ 深的凹槽; 3)旋涂芯层杂化 PMMA 材料填充凹槽形成倒脊形波导,在氮气保护下 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化 1 h; 4)旋涂一层 $2 \mu\text{m}$ 厚包层杂化 PMMA 材料作为上包层, $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化 3 h; 5)然后蒸镀铝掩膜并旋涂 BP-218 正性光刻胶; 6)光刻后湿法刻蚀得到铝电极图形。

如图 7 所示为器件的波导掩膜版和电极掩膜版的组合示意图。马赫-曾德尔(M-Z)结构的有效相互作用长度约为 2 cm , M-Z 两臂的宽度和电极宽度

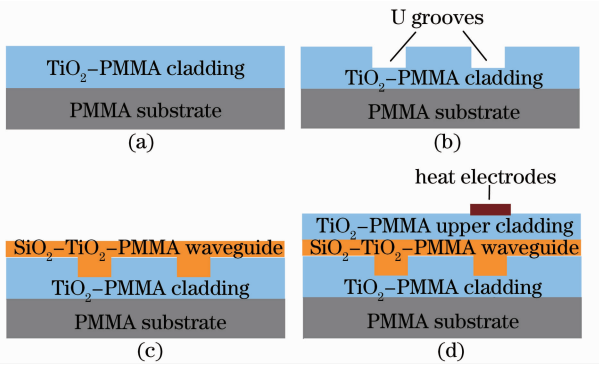


图 6 器件制备流程图。(a)旋涂下包层；(b) ICP 刻蚀出 U 型槽；(c)旋涂芯层；(d)旋涂上包层并制备电极

Fig. 6 Fabrication process of the device. (a) Spin coating the cladding; (b) ICP etching U-shaped slot; (c) spin coating the core layer; (d) spin coating upper cladding and preparation of electrodes

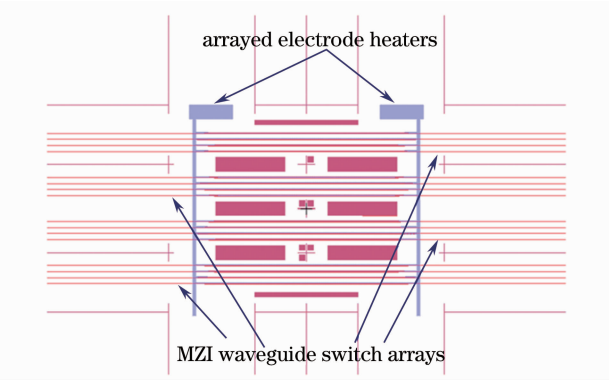


图 7 热光开关版图与电极版图的组合示意图
Fig. 7 Schematic configuration of both waveguide and electrode heater masks

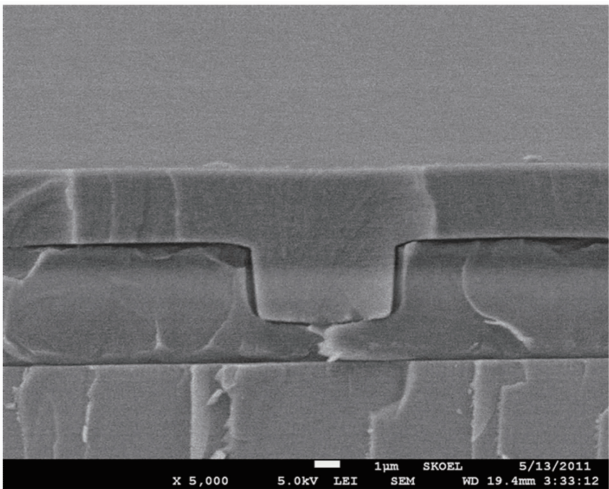


图 8 倒脊形波导横截面的 SEM 照片
Fig. 8 Cross-sectional views of an embedded waveguide by SEM

依次变化。

如图 8 所示为扫描电子显微镜 (SEM) 下倒脊形波导的截面形貌照片, 由图中可以看出波导侧壁陡直且平滑, 波导的芯层和包层之间没有互溶现象, 从而表明上述工艺过程可以较为精确地控制波导的尺寸。

4 器件测试

中心波长为 650 nm 的信号光由光纤耦合输入到样品中, 输出光耦合到光电探测器和示波器中进行观察。如图 9 所示为 M-Z 热光波导开关在 650 nm 下

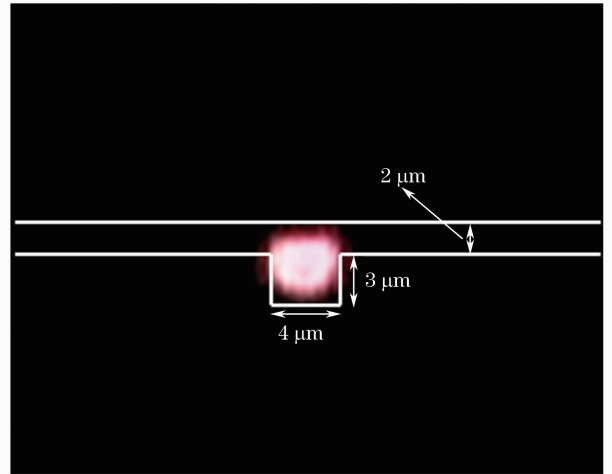


图 9 650 nm 下 M-Z 波导的近场输出光斑
Fig. 9 Near-field output patterns of the M-Z waveguide device at 650 nm

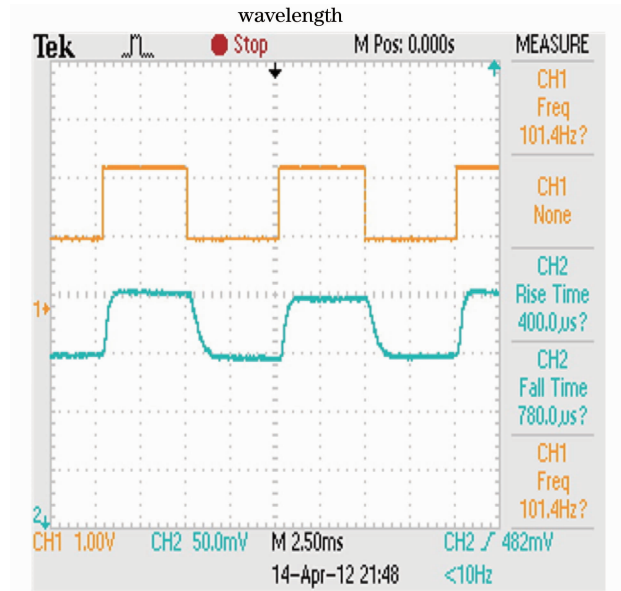


图 10 热光波导开关的开关特性
Fig. 10 Switching properties of the thermo-optic waveguide switch

的近场输出光斑,在 650 nm 处测得 $4\ \mu\text{m}$ 宽的直波导的传输损耗约为 0.85 dB/cm。测得器件的插入损耗约为 9.5 dB。如图 10 所示为给电极施加频率为 100 Hz 的方波电压时热光波导开关的响应曲线,由图可知上升时间和下降时间分别为 $400\ \mu\text{s}$ 和 $780\ \mu\text{s}$,平均开关时间约为 $600\ \mu\text{s}$ 。如图 11 所示为热光波导开关的信道输出强度随外加功率的变化曲线,由图可知开关的消光比约为 8.2 dB,开关功率约为 22.6 mW。

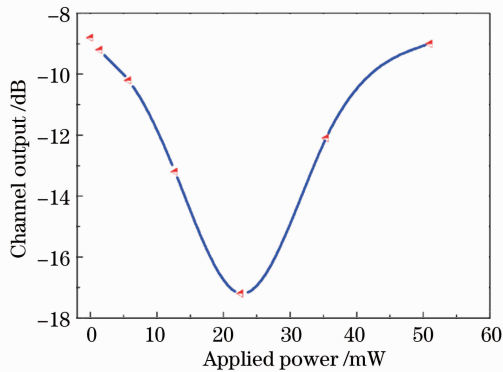


图 11 热光波导开关输出光功率随外加电功率的变化曲线

Fig. 11 Channel output power versus applied power of the thermo-optical switch

5 结 论

利用自主合成的有机-无机接枝改性 PMMA 材料成功制备了工作于 650 nm 波段的全聚合物热光开关。首先研究了材料的热学和光学特性,材料的热光系数为 $-1.65 \times 10^{-4}\ \text{°C}^{-1}$,玻璃态转变温度为 $135\ \text{°C}$,并且在可见光波段有相对较低的吸收损耗。对波导和电极的结构参数进行优化以实现单模传输。最后制备器件并进行了测试,得到 $4\ \mu\text{m}$ 宽的直波导的传输损耗为约为 0.85 dB/cm,器件的插入损耗约为 9.5 dB,平均开关时间约为 $600\ \mu\text{s}$,消光比约为 8.2 dB,开关功率即外加电功率约为 22.6 mW。该器件在聚合物光纤可见光通信系统和生物传感系统中有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Wang Wei, Sun Xiaoqiang, Wang Xibin, *et al.*. Low power consumption polymer thermo-optic switch with Mach-Zehnder interferometer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, 39(4): 610–613.
王 微, 孙小强, 王希斌, 等. 低功耗聚合物 Mach-Zehnder 热光开关[J]. *光子学报*, 2010, 39(4): 610–613.
- 2 Y Hashizume, S Katayose, T Tsuchizawa, *et al.*. Low-power silicon thermo-optic switch with folded waveguide arms and suspended ridge structures [J]. *Electronics Letters*, 2012, 48(19): 1234–1235.
- 3 Li Chunfei. The physical basis of optical fiber communication optical switch (to continue) [J]. *Physical Experiment*, 2003, 123(2): 3–9.
李淳飞. 光纤通信光开关的物理基础(续)[J]. *物理实验*, 2003, 123(2): 3–9.
- 4 Cao Zijian, Jin Lin, Liu Yu, *et al.*. Crosslinkable fluorinated hyperbranched polyimide for thermo-optic switches with high thermal stability [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1): 607–611.
- 5 Cao Zijian, Yan Yunfei, Meng Jie, *et al.*. Low power consumption thermo-optic switch based on DR1/PMMA [J]. *Microwave And optical Technology Letters*, 2012, 54(9): 2163–2165.
- 6 Yan Yunfei, Zhao Pengcheng, Zheng Chuantao, *et al.*. Fabrication of a polymer-on-silica hybrid thermo-optic switch with fast response time and low power consumption [J]. *Modern Physics Letters B*, 2012, 26(3): 1150018.
- 7 Qiu Fengxian, Cao Zhijuan, Cao Guorong, *et al.*. Preparation, optical properties and 1×2 polymeric thermo-optic switch of polyurethane-urea [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2-3): 518–523.
- 8 A M Al-hetar, A B Mohammad, A S M Supa'at, *et al.*. Fabrication and characterization of polymer thermo-optic switch based on MMI coupler [J]. *Opt Commun*, 2011, 284(5): 1181–1185.
- 9 Xu Jian, Xia Haiping, Zhang Yuepin, *et al.*. Organic-inorganic compound $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ planar optical waveguide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(4): 506–510.
徐 键, 夏海平, 张岳品, 等. 有机无机复合 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 平面光波导[J]. *光学学报*, 2005, 25(4): 506–510.
- 10 X Zhang, M Qian, X Zeng, *et al.*. Design and fabrication of single mode rib waveguides using sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, 45: 103–107.
- 11 Chen Changming, Sun Xiaoqiang, Wang Fei, *et al.*. Electro-optic modulator based on novel organic-inorganic hybrid nonlinear optical materials [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2012, 48(1): 61–66.
- 12 Young Tak Han, Jang Uk Shin, Sang Ho Park. Fabrication of 10-channel polymer thermo-optic digital optical switch array [J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2009, 21(20): 1556–1558.
- 13 Ma Chunsheng, Liu Shiyong. *Optical Waveguide Mode Theory* [M]. Changchun: Jilin University Press, 2006.
马春生, 刘式墉. *光波导模式理论*[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2006.

栏目编辑: 韩 峰