

耐热硅树脂材料的光学特性研究

张小康^{1,2}, 廖常俊², 冯洲明³, 吴扬哲⁴, 蔡继业⁴, 叶晓靖¹, 刘颂豪²

(1 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

(2 华南师范大学信息光电子科技学院, 广州 510631)

(3 华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510640)

(4 暨南大学应用化学系, 广州 510632)

摘要 首先出了具有 200℃ 高耐热性的硅树脂, 根据 185 nm 到 10⁴ nm 波段的透射谱, 发现材料在 300 nm 到 3000 nm 范围内无吸收峰. 用 Manificier 方法, 推算出了 600 nm 到 1600 nm 波段上的光学常量, 650 nm 和 1550 nm 波长的折射率分别为 1.513 和 1.498 (温度为 26℃ 时); 对薄膜进行紫外曝光后, 相应的折射率减小到 1.512 和 1.489. 用激光-V 棱镜装置检测出该材料无偏振特性, 根据薄膜材料的表面形貌图均方高差和传输损耗分析, 波导散射损耗约为 0.5 dB/cm. 研究结果表明, 这种硅树脂可用于制作光通信系统中的波导器件, 特别是塑料光纤通信网络中的波导器件.

关键词 硅树脂; 高耐热性; 散射损耗; 偏振特性; 波导器件

中图分类号 O561.2; O484.4; TN252

文献标识码 A

33-MIR 傅里叶变换红外光谱仪, 获得了材料的红外透射谱如图 1, 它与硅烷的红外光谱图非常接近^[9].

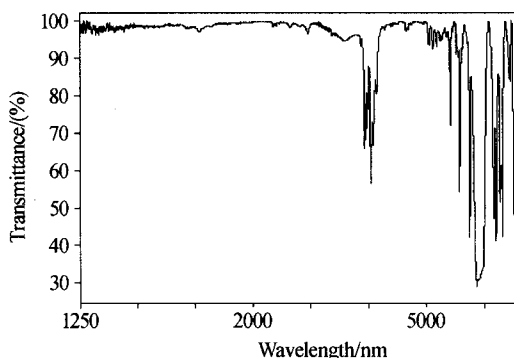


图 1 Ren60 薄膜的红外透射光谱

Fig. 1 Infrared transmission spectrum of Ren60 thin film

0 引言

聚合物材料具有制作成本低、周期短、加工性能好等优点, 而且几乎任何材料都可作为聚合物材料的衬底. 人们已用聚合物材料研制出了各种光波导器件^[1-6]. 硅树脂类材料除了具有一般聚合物的优点外, 它的热光系数大, 这将导致热驱动的能耗低, 日本已用它研制成波长可调的阵列波导光栅 (AWG)^[7] 和与 POF 匹配的光波导^[8].

本文利用耐热性高达 200℃ 的硅树脂 Ren60, 测试了其在 185 nm 到 10⁴ nm 波段上的透射谱; 推算出了 600 nm 到 1600 nm 波段上材料的光学常量, 以及紫外曝光后光学常量的变化; 从材料的表面形貌和传输损耗两方面分析了波导的散射损耗; 用激光-V 棱镜装置分析了材料的偏振特性. 结果表明, 这种硅树脂适合用于制作 650 nm 和 1550 nm 波段的光通信波导器件.

1 光学特性分析

将国内外生产的几种硅树脂装入比色皿, 经固化后放入表面温度为 60℃ 的敞口恒温器中, 经过 100 天后, 除了德国瓦克公司 (Wacker) 生产的耐热型硅树脂 SILRES Ren60 外, 其它材料不同程度地出现了裂纹, 这说明 SILRES Ren60 抗老化性能好. 因此, 选择 SILRES Ren60 作为研究材料.

1.1 薄膜材料的吸收特性分析

将该材料旋涂在溴化钾基片上, 用 VECTOR

按 1:1 的比例, 用二甲苯稀释该材料 (材料的溶剂是二甲苯), 以 7.2K 转/分的速度, 将其旋涂在石英片上, 再缓慢加热至 200℃, 在此高温下维持半小时. 获得了已固化的硅树脂薄膜. 用 Lambda900 分光光度计测量了该薄膜从紫外光到近红外的透射谱 (扣除了石英衬底的影响, 室温 26℃), 如图 2.

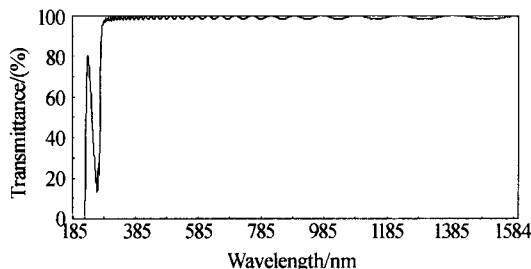


图 2 Ren60 薄膜的紫外—近红外光透射光谱

Fig. 2 Transmission spectrum of Ren60 thin film from ultraviolet to near infrared

从透射谱图 1 和图 2 可看出,该材料在 300 nm 至 3000 nm 的波长范围内,均无吸收峰. 在 270 nm 附近的一个强吸收,是硅原子链上的苯基基团产生的^[9].

1.2 薄膜材料的光学常量以及紫外曝光对它的影响

对于弱吸收薄膜的光学常量可用复折射率表示

$$\eta = n - ik \quad (1)$$

式中, n 是材料的固有折射率, k 是材料的消光系数.

在检测光学常量的各种方法中,很容易实现的方法是透射率法. Manificier 在透射谱法基础上,提出了用透射谱的包络线计算薄膜折射率、厚度和消光系数的一套公式^[10],它适合于衬底吸收很小的弱吸收薄膜的测量. 因此,做出图 2 中 600 nm 至 1600 nm 范围的透射谱的上下包络线,由某一波长对应的上下包络线读数,以及衬底在该波长上的折射率,可计算出该波长上薄膜的折射率和消光系数. 通过计算 12 个波长上所对应的折射率 n_1 和消光系数 k_1 , 绘出了图 3 中的曲线. 从图中可看出,在 600 nm 到 1600 nm 这一光谱区域中,折射率缓慢减小,在 650 nm 和 1550 nm 波长上,材料折射率分别为 1.513 和 1.498 (温度为 26°C 时).

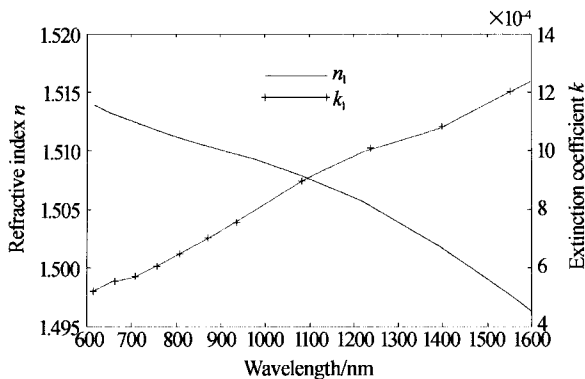


图 3 Ren60 材料的光学常量
Fig. 3 Optical constants of Ren60 material

采用测量光学常量同样的薄膜,再用制作微型电路板时常用的紫外曝光机照射 2h. 用前面相同的测

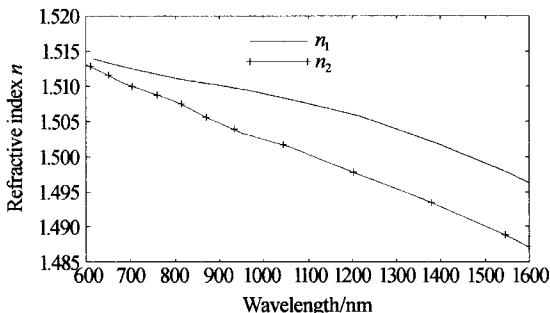


图 4 紫外曝光前后材料的折射率
Fig. 4 Refractive index of the thin film before & after exposed to the UV

试与计算方法得到紫外曝光后薄膜的折射率 n_2 , 如图 4, 图中的 n_1 是未经紫外曝光的薄膜折射率. n_2 明显小于 n_1 , 这说明紫外光对硅树脂 Ren60 薄膜有明显的“光漂白”作用, 可以通过紫外曝光形成波导.

1.3 材料的偏振依赖性分析

利用简单的激光-V 棱镜装置, 如图 5, 可直观地观察不同偏振光下, 材料的折射率是否有差别. 棱镜与被测材料的折射率分别为 n_0 和 n . 当垂直于 V 棱镜入射面的激光束进入 V 棱镜后, 若 n 与 n_0 有差异时, 激光束将按折射定律发生偏折. 根据光斑在标尺上的位置计算出射激光束的偏折角 H , 再由折射定律推导出 H 与 n 之间的关系

$$n = \sqrt{n_0^2 + \sin^2 H} / \sqrt{n_0^2 - \sin^2 H} \quad (2)$$

将装有材料的比色皿放入 V 棱镜中, 读取激光经过 V 棱镜与比色皿后入射到标尺上光斑中心的位移 x_1 , 扣除激光在棱镜出射端的位移 x_0 , 设 $x_1 - x_0 = x$, 则激光的偏折角为 $H = \tan^{-1} \frac{x}{y}$. 根据式 (2) 计算出水平与垂直偏振光的折射率均为 $n = 1.5317$ (15°C , $\lambda = 632.8 \text{ nm}$). 因此, 这种硅树脂不存在偏振依赖性.

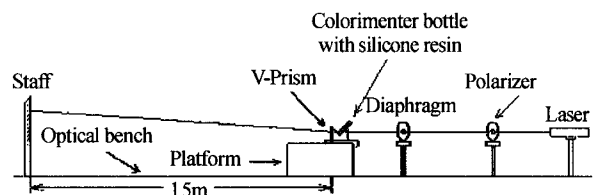


图 5 实验装置
Fig. 5 The experiment set

2 薄膜材料的损耗特性分析

传输损耗是表征光波导器件性能及实用性的参量之一. 传输损耗的主要来源是^[12]: 由波导界面的畸变或粗糙引起的散射损耗; 由波导折射率分布的畸变引起的散射损耗; 由带间跃迁及自由载流子吸收引起的吸收损耗以及由波导弯曲而引起的功率损耗. 半导体波导以材料的吸收损耗为主, 而对于各类电介质波导则以散射损耗为主. 对于硅树脂平板波导, 主要的传输损耗是材料的散射损耗和界面的散射损耗.

2.1 硅树脂薄膜表面形貌分析

对该材料过滤后, 将其旋涂在盖波片上, 进行固化后, 用原子力扫描显微镜 (AFM) 对样品表面进行了扫描, 其表面形貌如图 6. 从图 6(a) 看到, 薄膜表面没有明显的颗粒分布, 晶粒均匀排布. 在 6(b) 图中, 其均方根粗糙度为 1.7 nm, 这一数值比火焰水解法制备的高质量 SiO_2 膜大一个量级^[13].

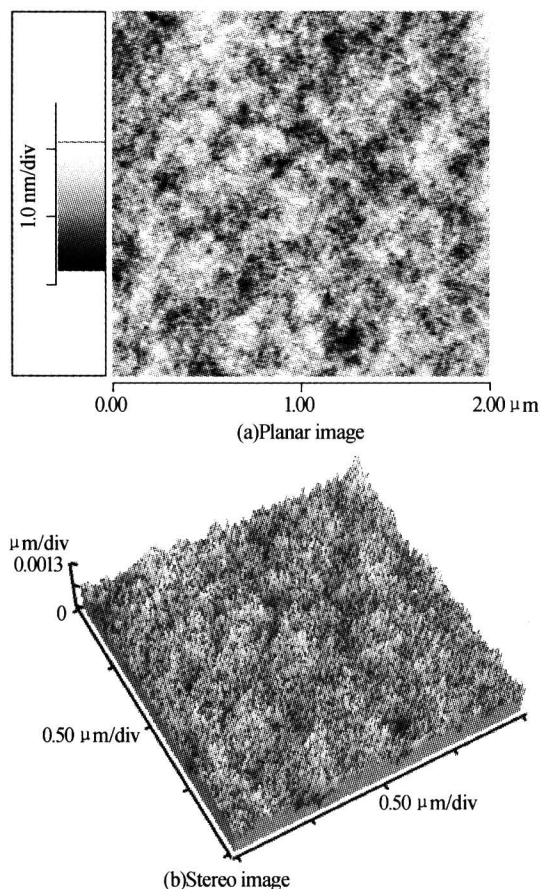


图 6 Ren60 薄膜材料的表面形貌图

Fig. 6 The AFM images of Ren60 film

2.2 材料散射损耗分析

利用比色皿检测散射引起的传输损耗. 对材料进行过滤后, 装入不同规格的比色皿进行固化. 用同样输出功率的激光, 测出光束垂直入射进不同比色皿后的透射光强 I_1 与 I_2 , 那么, 散射引起的损耗为

$$A = \frac{10}{L_1 - L_2} \log \frac{I_1}{I_2} \quad (3)$$

式中, L_1 和 L_2 是光束在材料中经过的几何路程. 实测结果为, $A = -0.4$ dB/cm.

火焰水解法制备的高质量 SiO_2 膜的损耗小于 0.1 dB/cm^[13]. 根据上式以及均方根粗糙度, 预计硅树脂薄膜散射损耗(包括界面粗糙度的影响)小于 0.5 dB/cm, 比高质量 SiO_2 膜大一个量级.

从前面的分析看到, 这种硅树脂材料的损耗偏大, 但若用孔径更小的过滤器, 减少材料中的大分子团, 能在一定程度上减小损耗. 在发现这种硅树脂可用于制作波导后, 还可以提高研磨机转速(目前, 该材料所有配料是在转速为 5000 转/分的微粒研磨机中被磨碎与混合), 减小配料颗粒尺寸, 从而减小散射损耗, 生产出专用于波导制作的材料.

3 结论

这种硅树脂的基本光学特性是: 在 $300 \sim 3000$ nm 范围内无吸收峰, 折射率随波长的增加而缓慢减小; 材料无偏振特性; 材料有明显的“光漂白”特性, 可以通过紫外曝光形成波导; 硅树脂薄膜的散射损耗约为 0.5 dB/cm, 比 SiO_2 膜大一个量级. 该材料的损耗偏大, 可以通过减小配料颗粒, 或用过滤孔径更小的过滤器, 减少材料中的大分子团, 降低散射损耗, 因此, 可用于波导器件的制作. 此外已发现该薄膜材料在 650 nm 波长上的热光系数达到了 $-2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 可望利用这种硅树脂材料制作 650 nm 波长上的热光开关等波导器件, 用于损耗要求低的塑料光纤通信网络中.

致谢: 感谢德国威凯化学品公司上海办事处黄忠莲工程师多次热心帮助并提供材料; 感谢广州市白云粘胶厂李海鹏博士和傅英毅小姐的热心帮助.

参考文献

- Joon Tae Ahn, Suntak Park, Jung Yun Do, *et al.* Polymer wavelength channel selector composed of electrooptic polymer switch array and two polymer arrayed waveguide gratings. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2004, **16**(6): 1567~1569
- 赵禹, 马春生, 张大明, 等. 聚合物阵列波导光栅复用器关键技术的研究. *光子学报*, 2003, **32**(4): 417~420
Zhao Y, Ma C S, Zhang D M, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(4): 417~420
- Jong-Moo Lee, Suntak Park, Myung-Hyun Lee, *et al.* Simple method to adjust polarization dependence in polymeric arrayed waveguide gratings. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2003, **15**(7): 927~929
- 张昊, 江晓清, 李鹰, 等. S 弯曲聚合物热光型可变衰减器的特性. *光子学报*, 2004, **33**(8): 920~922
Zhang H, Jing X Q, Li Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8): 920~922
- Yoo Hong Min, Myung-Hyun Lee, Jung Jin Ju, *et al.* Polymeric 16×16 arrayed-waveguide grating router using fluorinated polyethers operating around 1550 nm. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2001, **7**(5): 806~811
- 陆思, 严瑛白, 金国藩, 等. 低插入损耗阵列波导光栅的设计. *光子学报*, 2003, **32**(7): 769~772
Lu S, Yan Y B, Jing G F, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 769~772
- Toyoda S, *et al.* Polarization-independent low-crosstalk polymeric AWG-based tunable filter operating around 1.55 μm . *IEEE Photonics Technology Letters*, 1999, **11**(9): 1141~1143

- 8 Mizuno H, *et al.* Low-loss polymeric optical waveguides with large cores fabricated by hot embossing. *Optics Letters*, 2003, **28**(23): 2378~2381
- 9 罗运军, 桂红星. 有机硅树脂及其应用. 北京, 化学工业出版社, 2002. 242, 237
Luo Y J, Gui H X. Organic Silicone Resin and Its Applications. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002. 242, 237
- 10 Manificier J C, Gasiot J, Fillard J P. A simple method for the determination of the optical constants n , k and thickness of a weakly absorbing thin film. *J Phys*, 1976, **E9**: 1002~1004
- 11 吴远大, 张乐天, 邢华. 紫外写入法制作阵列波导光栅. 半导体光电, 2003, **24**(1): 37~40
Wu Y D, Zhang L T, Xing H, *et al.* *Semiconductor Optoelectronics*, 2003, **24**(1): 37~40
- 12 Kapron F P, Keck D B, Maurer R D. Radiation losses in glass optical waveguides. *Appl Phys Letters*, 1970, **17**(10): 423~425
- 13 张乐天, 谢文法, 吴远大, 等. 波导材料 SiO₂ 的火焰水解生长及表征. 光电子·激光, 2003, **14**(3): 271~273
Zhang L T, Xie W F, Wu Y D, *et al.* *J of Optoelectronics · Laser*, 2003, **14**(3): 271~273

Study on Optic Properties of Silicone Resin

Zhang Xiaokang^{1,2}, Liao Changjun², Feng Zhouming³, Wu Yangzhe⁴, Cai Jiye⁴,
Ye Xiaojing¹, Liu Songhao²

¹ School of Physics, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640

² Information & Electron Technology Institute, South China Normal Univ., Guangzhou 510631

³

⁴ Dept. of Chemistry, Jinan Univ. Guangzhou 510632

Received date: 2004-11-12

Abstract A high-resistant one was selected from several silicone resins. There was no absorption peak in the spectrum of 300 nm to 3000 nm according to the transmittance of the film material from 185 nm to 10⁴ nm. The refractive indexes and extinction coefficients in the wavelengths of 600 nm to 1600 nm were deduced by the method of Manificier, which were 1.513 and 0.0006 at 650 nm, respectively (at 26°C) and would decrease to 1.512 and 1.489 after exposed to UV for two hours. Polarization dependence wasn't detected by laser-V-prism device. The scattering loss of the film was less than 0.5 dB/cm based on the analysis of the surface characteristic with an RMS roughness of 1.7 nm and transmission loss. These results proved that this silicone resin could be valuable in the making of waveguide devices used in plastic optic fiber communication system.

Keywords Silicone resin; High heat-resistant; Scattering loss; Waveguide devices



Zhang Xiaokang is an associate professor in school of physics of South China University of Technology. She received her BS degree from optics Department of Shandong University in 1982, and her MS degree from physics department of Hunan Normal University in 1990. Now, She is pursuing her Ph. D. in Information & Electron Technology Institute of South China Normal University.