

·研究简报·

聚合物电光调制器包覆层材料研究*

余志滨 于海峰 连彦青 王晓工**

(清华大学化学工程系和材料科学与工程研究院 北京 100084)

关键词 包覆层材料, 电光调制器, 平面波导, 环氧树脂类聚合物, 固化

随着信息技术的飞速发展,利用光作为信息传输、存储、处理工具的光电子信息技术将得到广泛的应用.电光调制器是将电信号调制到光束上的电光器件,在光通讯领域有十分重要的应用背景^[1-5].与通常基于无机材料(如, LiNbO_3 、 KH_2PO_4 晶体等)的电光调制器相比,基于聚合物材料的电光调制器具有非线性光学系数大、能量损耗低(聚合物材料的介电常数很低)和制作方法简单等优点^[6,7].因此,可应用于聚合物电光调制器的新材料是最近一、二十年来研究的热点和前沿,受到人们的广泛关注.

通常 Mach-Zehnder 聚合物电光调制器具有“三明治”夹层结构^[8],即下包层(Bottom cladding)、芯层(E.O. Polymer)和上包层(Top cladding)等三层.芯层是具有电光效应的非线性光学聚合物,用离子刻蚀等方法刻蚀成脊形波导.聚合物电光调制器实际制作中,三层聚合物都是通过旋转涂膜的方法得到^[9],其中,聚合物芯层和包覆层的界面复合问题是长期困扰聚合物电光调制器、聚合物波导等制备和优化的一大难点.研制合适的包覆层材料,是解决这一问题的关键.目前,已经报道的包覆层材料多为紫外固化胶^[9-12]和聚酰亚胺酸类产品^[13].紫外固化胶类产品最大的缺点是耐热温度比较低,在芯层材料极化和后期加工时(最高温度可达 250℃),容易变形甚至部分破坏,导致下包层和芯层的界面突兀不平.聚酰亚胺酸类产品主要缺点是固化温度比较高(一般都需要 250℃以上),且固化后,聚合物薄膜容易萎缩、皱裂和变形.与上述材料相比,环氧树脂类聚合物材料具有较高的耐热温度和较低的固化温度,且聚合物薄膜固化后不容易变形和皱裂,同时环氧树

脂类聚合物具有很好的透光性能.因此,设计并合成具有热固化功能的环氧树脂类聚合物,应用到聚合物电光调制器中,将会取得很好的效果.

本文通过双酚 A 环氧单体与苯胺的开环聚合反应合成了环氧树脂类先驱聚合物 BPAN^[14],在此基础上,研究了具有热固化功能的双组分 BPAN + 异氰酸酯交联剂(M20S)聚合物体系的固化性能.以固化的 BPAN + M20S 作为下包层材料,制备了聚合物双层膜,并在此基础上得到了聚合物波导器件.上述研究结果表明,BPAN + M20S 作为一类新的聚合物电光调制器包层材料,将能较好地满足应用的需要.

1 原料

双酚 A 环氧单体,牌号 E-53,岳阳化工厂环氧树脂厂,工业产品;异氰酸酯类交联剂 M20S,北京宝拉聚氨酯公司,工业产品;苯胺,北京市昌平石鹰化工厂,分析纯.

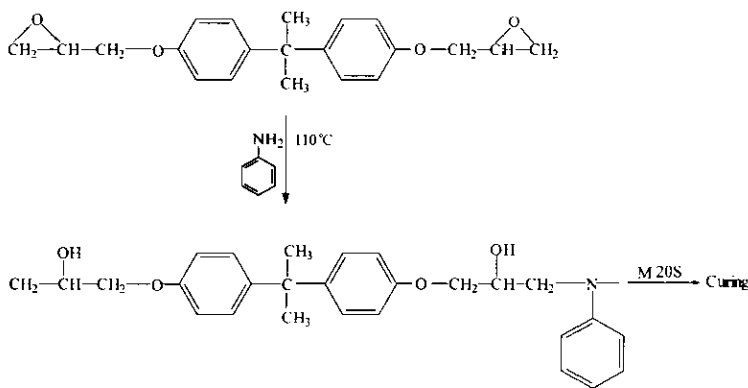
2 合成

合成路线如反应式 1 所示.

先驱聚合物 BPAN 的制备是根据文献^[14],将 39.2 g(0.1 mol)双酚 A(E51)环氧树脂和 9.3 g(0.1 mol)苯胺,恒温 110℃反应 72 h,得到淡黄色透明固体,将其溶解于 500 mL 氯仿和甲醇(体积比为 4:1)的混合溶剂中,然后用 1500 mL 丙酮进行沉淀分级.沉淀产物 70℃真空干燥 48 h,得 36.4 g 白色固体.以苯乙烯为标样,用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量为 35400,多分散系数 2.237.

具有热固化功能的双组分聚合物体系 BPAN + M20S 的制备是将先驱聚合物 BPAN 0.500 g 溶于 10 mL 无水 THF,加异氰酸酯交联剂 M20S 0.3 g,搅拌均匀,4 号砂芯漏斗过滤,将溶剂烘干.

* 2003-01-12 收稿,2003-03-24 修稿;国家 863 项目(项目号 2002AA313130);** 通讯联系人



Scheme 1 Synthetic Route of BPAN

3 BPAN + M20S 热固化行为研究

将 BPAN + M20S THF 溶液滴于 KBr 盐片上, 烘干溶剂, 用原位红外光谱分析的方法研究了其在 180℃ 和 120℃ 的热固化行为. 图 1 为 BPAN + M20S 在 180℃ 固化过程的原位红外谱图.

从 BPAN + M20S 在 180℃ 的原位红外谱图看出, 交联剂 M20S 所含异氰酸酯基团在 2277 cm^{-1} 处的吸收峰随着时间的延长而逐渐变弱, 20 min 后基本消失. 同时异氰酸酯在 1660 cm^{-1} 的羰基峰变弱, 并由于共轭效应减弱, 在较高波数出现一吸收峰; 以 2277 cm^{-1} 的异氰酸酯峰为基准, 积分出峰面积 (积分区间 $2330 \sim 2210\text{ cm}^{-1}$), 根据 Beer-Lambert 公式:

$$A = \epsilon cL$$

其中, A 为吸收峰的峰面积, ϵ 为摩尔吸光系数, c 为官能团浓度, L 为样品厚度. 在聚合物固化过程中, L 和 ϵ 可认为不变, 因此, 异氰酸酯吸收峰的峰面积和异氰酸酯基团的含量是成正比的, 可由异氰酸酯特征吸收峰的峰面积计算出未反应的异氰酸酯基团的含量. 以异氰酸酯含量为纵坐标, 时间为横坐标, 分别作出 BPAN + M20S 在 120℃ 和 180℃ 的固化曲线, 如图 2.

从图 2 可以看出, 聚合物体系 BPAN + M20S 在 120℃ 和 180℃ 具有相似的固化规律. 在反应初期, 固化速度比较快, 5 min 后反应趋缓, 20 min 后基本达到平衡. 此时, 聚合物在 120℃ 固化程度达到 70.7%, 在 180℃ 固化程度为 81.8%. 聚合物体系 BPAN + M20S 在 120℃ 固化 24 h 后的折射率为 1.57 ($\lambda = 1.55\text{ }\mu\text{m}$). 固化后的 BPAN + M20S 聚合物体系具有很好的耐溶剂性能, 不再溶于 DMF、THF 等极性溶剂.

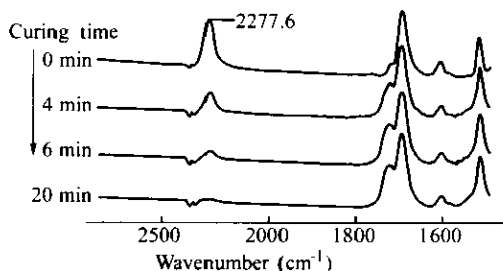


Fig. 1 In-situ FTIR spectra of BPAN + M20S at 180℃

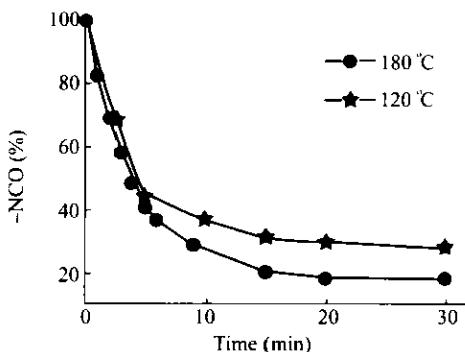


Fig. 2 Curing curves at 180℃ and 120℃

4 BPAN + M20S 在聚合物电光调制器覆盖层的应用

为了减少光损耗, 提高光波导通光效率, 除了要求覆盖层的折光系数小于芯层外, 聚合物电光调制器的芯层和上、下包层之间必须具有很平整的界面. 对聚合物电光调制器来说, 要在下包层上顺序制备芯层和上包层, 要求下包层聚合物材料具有很好的成膜性能、很强的耐溶剂性能和较高的耐热温度. 其中, 耐溶剂性能是长期困扰聚合物电光调制器制作和优化的一大难点. 要提高下包

层聚合物的耐溶剂性能,一般采用方法是对旋涂好的下包层通过加热或紫外光照等手段,让下包层聚合物固化.若下包层聚合物材料的固化性能达不到要求,在后续的芯层聚合物的旋涂过程中,溶剂便会腐蚀下包层表面,得不到界面平整均匀的膜.

从上节的固化研究结果可以看出,双组分聚合物体系 BPAN + M20S 具有很好的固化性能,同时固化后的聚合物热分解温度高达 372°C . 因此,研究了其在聚合物电光调制器下包层的应用.

采用双组分聚合物体系 BPAN + M20S 为下包层材料,采用折射率为 $1.63(\lambda = 1.55 \mu\text{m})$ 的非线性光学聚合物 BPAN-1A-NT(合成方法见文献[14])为芯层材料,在固化的下包层(120°C 固化 24 h)聚合物表面制备了芯层聚合物膜.下包层和芯层聚合物膜均采用固含量 10% 的 DMF 溶液旋涂膜制得,转速 800 r/min ,旋转时间 30 s .图 3 和图 4 是双层聚合物膜的表面和截面的扫描电镜照片.从双层聚合物膜的截面扫描电镜照片(图 4)可以看出,下包层和芯层非线性光学聚合物膜之间结合紧密,形成很平整的界面.这是由于固化后的下包层有非常好的耐溶剂性能,在芯层的旋涂过程中,溶剂不会破坏下包层的平整性.同时,从图 3 可以看出,由于下包层在芯层的旋涂过程中没有损坏,芯层也因此具有很好的表面平整性.由此可以看出,芯层和下包层聚合物的界面复合很成功,达到了聚合物电光调制器实际制

作的要求.



Fig. 3 SEM of E.O. Polymer Surface

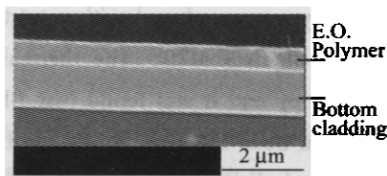


Fig. 4 SEM of Section

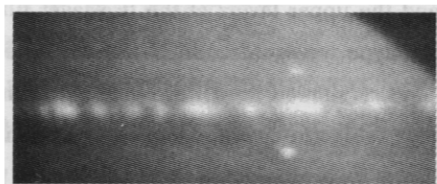


Fig. 5 Measured optical power out of one planar waveguide

为实际表征上述包覆层材料在平面波导等器件中的使用效果,我们还在上述聚合物双层膜上旋涂折射率为 $1.54(\lambda = 1.55 \mu\text{m})$ 的紫外固化胶 NOA61 作为上包层,成功制得了聚合物平面波导器件.平面波导器件的通光照片如图 5.有关此平面波导的电光调制效果等正在深入研究之中,将在后续论文中报道.

REFERENCES

- Noguchi K, Mitomi O, Miyazawa H. *Journal of Lightwave Technology*, 1998, 16(4): 615 ~ 619
- Weinmann R. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1996, 8(7): 891 ~ 893
- Chen D, Fetterman H R. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(25): 3335 ~ 3337
- Dagli N. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1999, 47(7): 1151 ~ 1171
- Lee S, Garner S M, Chuyanov V. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2000, 36(5): 527 ~ 532
- Eldada L, Shacklette L W. *Optical Engineering*, 2001, 40(7): 1165 ~ 1178
- Eldada L, Shacklette L W. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2000, 6(1): 54 ~ 68
- Burland D M, Miller R D. *Chem Rev*, 1994, 94(1): 31 ~ 73
- Yang X H(杨晓红), Du Y(杜云), Wu R H(吴荣汉). *Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报)*, 2002, 23(1): 87 ~ 90
- Yang X H, Du Y, Yi N M. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2): 130 ~ 133
- Yang X H, Du Y, Shi Z W. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2): 971 ~ 974
- Yang J Y(杨建义), Jiang X Q(江晓清), Yang F H(杨方辉), Wang M H(王明华). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2002, 22(6): 735 ~ 738
- Ding M X(丁孟贤), He T B(何天白). *New Polyimide Materials(聚酰亚胺新型材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 18 ~ 32
- Wang XG, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1997, 30(2): 219 ~ 225

A NEW POLYMER MATERIAL FOR CLADDING LAYER IN EO MODULATORS

YU Zhibin, YU Haifeng, LIAN Yanqing, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract An epoxy-based precursor polymer was prepared from the diglycidyl ether of Bisphenol A and aniline. The precursor polymer was doped with a certain amount of cross-linking agent M20S to obtain a thermal-curable polymeric system BPAN + M20S. The thermal curing behavior of BPAN + M20S was studied by means of in-situ infrared spectroscopy and it was found that BPAN + M20S showed significant thermal-curability and had the similar curing dynamics at both 120°C and 180°C. The curing degree can reach 70.7% at 120°C and 81.8% at 180°C within 20 min, respectively. When a two-layer film was prepared with the cured polymer BPAN + M20S as the bottom cladding and an E.O. polymer BPAN-1A-NT as the upper layer, SEM studies showed a perfect interface between the bottom and the upper layers of the two-layer film and the surface of the upper layer was quite smooth. A polymeric planar prototype waveguide, which was fabricated based on the above two-layer film and covered by another layer of UV photoresist, showed good wave-guide performance.

Key words Electro-optical modulator, Cladding, Waveguide, Epoxy-based polymer, Curing