

学校编码: 10384
学号: 200436033

分类号__密级__
UDC__

硕 士 学 位 论 文

聚合物光波导薄膜的制备及改性研究

Research in Preparation and Modification of Polymer Optical Waveguide films

王 静

指导教师姓名: 熊 兆 贤 教授
专 业 名 称: 材 料 学
论文提交日期: 2007 年 6 月
论文答辩时间: 2007 年 6 月
学位授予日期: 2007 年 6 月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2007 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

本论文简述了平面光波导理论及光波导材料的发展现状,针对采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为波导结构的芯层材料,聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为包层材料的可行性进行了分析,并比较了PMMA聚合物材料的多种改性手段和制备工艺。论文工作主要利用无机纳米颗粒二氧化硅 SiO_2 及有机染料分散红DR1来改性PMMA,并对其改性工艺以及旋涂法和浸涂法的制膜工艺进行了探讨,关注改性PMMA聚合物光波导薄膜的理化性质及光学性质。采用纳米 SiO_2 颗粒掺杂PMMA,旨在提高PMMA薄膜材料的热稳定性。由散射理论模型计算分析结果可知,通过控制纳米颗粒的尺寸,便可减少其在紫外光部分的散射,为改性PMMA光波导薄膜的紫外光刻成型提供便利。另一方面,采用DR1生色团分子掺杂PMMA,旨在使薄膜样品极化后生色团沿一定方向取向,从而具有宏观二阶非线性效应,但保持时间较短。而利用表面改性的纳米 SiO_2 颗粒与PMMA的氢键作用,可以抑制生色团的重新取向,延长非线性效应的弛豫时间。多种先进的测试手段和表征分析的结果表明:纳米级 SiO_2 可以较大地提高PMMA芯层的热稳定性,使无规PMMA的玻璃化转变温度从 70°C 提高到 110°C ,使其在较高的温度下正常工作;同时纳米级 SiO_2 和DR1的掺入未显著影响PMMA薄膜在紫外到可见波段的透过率。生色团分子DR1的加入,可以使PMMA芯层材料具有二阶非线性效应,纳米级表面改性的 SiO_2 ,使薄膜材料的电光系数增大,电光系数 d_{33} 由 $5.02 \times 10^{-9} \text{esu}$ 增加到 $12.66 \times 10^{-9} \text{esu}$,且弛豫时间延长。

本文所研制的改性PMMA聚合物薄膜成本低且性能优良,研究工作对于聚合物光波导器件的研制和集成光路的发展具有一定的理论参考价值和实践指导意义。

关键词: 光波导薄膜; 聚甲基丙烯酸甲酯; 光学性能

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

In this paper, the theory of planar optical waveguide and development of optical waveguide material were firstly reviewed, and the feasibility of using PMMA as the core layer and PDMS as the substrate and superstrate were analyzed. Several methods of modification and preparation were compared in this paper. The modification process of PMMA with nano-silicon dioxide and dye, various physical chemistry and optical performance of polymer waveguide thin films were investigated, to improve the thermal stability of materials by taking nano-silicon dioxide particles into PMMA. The ultraviolet can be utilized not only decreasing aging but also for photo-induced bleaching by control the nano-particle size. On the other hand, The samples added dispersion red 1 had nonlinear optical effect after poling because of the tropism of dye. However, it can not be kept in a long time. Hydrogenous bond between nano-silicon dioxide and PMMA would restrained the tropism of dye, enhancing the second order nonlinear optical effect of the film and keeping long. By using of various advanced measurement technologies it is showed that nano-silicon dioxide improve PMMA's thermal stability, the polymer thin films are able to be used at higher temperature, from 70°C to 110°C. The addition of nano-silicon dioxide has no influence on the ultraviolet absorption of film. The samples of PMMA behave second-order non-linear optical performance with addition of dye, which is enhanced by the nano-silicon dioxide: that the Electro-Optic Coefficients of Poled Polymers raise from 5.02×10^{-9} esu to 12.66×10^{-9} esu.

It is achieved that modified PMMA optical waveguide films have excellent properties and low cost. Therefore, the research work is very important, not only in theory but in practice to develop thin film optical waveguides that prepare optical thin film with low cost and good performance.

Key word: Optical waveguide; Polymethyl(meth) acrylate(PMMA); Optical properties.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 纳米材料的兴起及其改性高分子的理论基础.....	1
1.2 高分子基纳米复合材料的主要制备手段[12-24].....	2
1.2.1 插层法.....	2
1.2.2 溶胶-凝胶法.....	3
1.2.3 共混法.....	4
1.2.4 原位聚合法.....	4
1.2.5 纳米粒子直接分散法.....	4
1.2.6 微乳液聚合法.....	4
1.2.7 LB 膜法	5
1.3 PMMA聚合物的结构特点及其改性原理.....	5
1.4 集成光学及光波导技术概述.....	6
1.4.1 平面光波导理论[47-50].....	7
1.5 光波导的包层和芯层的材料匹配.....	8
1.5.1 PMMA 芯层材料的基本参数	8
1.5.2 外包层材料的选择.....	9
1.6 聚合物薄膜的制备方法[57-61].....	10
1.7 薄膜光波导器件的成型方法.....	11
1.7.1 光刻及光漂白技术.....	11
1.7.2 离子注入、电子束照射及离子交换技术.....	13
1.8 本课题选题的目的和意义.....	14
参考文献.....	15
第二章 实验原料与性能表征手段	21
2.1 制备PMMA改性聚合物薄膜的实验原料	21
2.1.1 原料试剂.....	21
2.1.2 承载聚合物薄膜的基片.....	21
2.1.3 薄膜制备实验中使用的仪器.....	22

2.2 聚合物材料及其薄膜的性能的表征方法.....	22
第三章 PMMA/SiO₂改性薄膜的制备和表征	24
3.1 掺杂纳米二氧化硅的散射模型分析.....	24
3.2 PMMA/SiO ₂ 改性薄膜的制备.....	26
3.3 实验结果与讨论.....	27
3.3.1 薄膜显微结构观察.....	27
3.3.2 薄膜的光学性质分析.....	31
3.3 薄膜折射率变化分析.....	35
3.4 耐热性分析.....	36
3.5 本章小结.....	38
参考文献.....	38
第四章 PMMA/DR1 改性薄膜的制备与表征	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验过程.....	40
4.3 实验结果与讨论.....	40
4.3.1 薄膜样品的微观形貌分析.....	40
4.3.2 PMMA/DR1 的XRD 谱	43
4.3.2 光学性质分析.....	44
4.3.3 耐热性分析.....	45
4.3.4 二阶非线性效应的测定.....	46
4.4 本章小结.....	49
参考文献.....	49
第五章 PMMA/SiO₂/DR1 的制备和表征	51
5.1 引言.....	51
5.2 实验过程.....	51
5.3 结果与讨论.....	52
5.3.1 微观形貌分析.....	52
5.3.2 光学性质分析.....	60

5.3.3 热性质分析.....	63
5.3.4 二阶非线性效应的测定.....	63
5.4 本章小结.....	64
参考文献.....	65
第六章 光波导器件的制备和光学性能.....	66
6.1 光波导器件的结构.....	66
6.2 电极的制作.....	67
6.2 脊型波导的制作.....	70
6.3 平面光波导传输情况的测量.....	72
6.4 脊型光波导损耗的测量.....	73
参考文献.....	74
第七章 PMMA 掺杂机理探讨.....	75
7.1 引言.....	75
7.2 SiO ₂ 掺杂PMMA 的光散射机理.....	75
7.3 DR1 掺杂PMMA极化对非线性光学性质的影响机理.....	78
参考文献.....	80
第八章 结论.....	82
硕士期间发表的论文.....	83
致谢.....	84

第一章 绪论

1.1 纳米材料的兴起及其改性高分子的理论基础

纳米科技是 20 世纪 80 年代末诞生并快速崛起的新学科领域,它主要是研究组成物质的尺寸在 1—100nm 之间的体系的规律和实际应用中的技术和科学问题[1]。纳米材料是纳米科技发展的重要基础[2]。纳米微粒(又称团簇、超微粒、超小粒子、量子点等)具有大的比表面积,表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加,小尺寸效应,表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等,导致纳米微粒的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规粒子,不同于传统材料的独特性能,它优化了材料的电学热学及光学性能[3]。正如我国著名科学家钱学森所预言:纳米和纳米结构是下一阶段科技发展的重点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪的又一次产业革命。

纳米技术的正式诞生是以 1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开的第一届国际 N S T (Nanoscale Science and Technology)会议为标志。这一技术应用于高分子材料改性的研究最近几年才开展起来,至今尚未建立纳米粒子改性高分子材料的理论体系。现有的认识主要有:不同物质的纳米粒子与不同的高分子之间作用机理不同,不同物质的纳米粒子与同一种高分子之间作用机理也不同;纳米粒子与高分子之间既有物理作用也有化学作用;改性后高分子材料的特殊性能是由纳米粒子的表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应综合作用的结果[4]。

纳米粒子与高分子之间的物理作用是指它们之间存在范德华力。换言之,纳米粒子可以改变高分子链之间的作用力。因为纳米粒子尺寸与大分子链的尺寸属同一数量级,甚至纳米粒子尺寸更小,粒子与大分子链之间呈分子水平分散。纳米粒子与高分子之间存在化学作用是因为当粒子尺寸在 1~100 nm 时,粒子表面原子数大增,由于量子隧道效应等原因在粒子的表面形成活性很大的活性点(即粒子表面有的原子处于不饱和状态,有孤电子存在),从而使粒子和大分子之间可以形成化学键的结合,即所谓的化学作用。粒子的表面效应指的是纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质的变化[5—11]。纳米粒子的粒径与表面原子的关系如表 1 所示:

表 1 纳米粒子的粒径与表面原子的关系

粒径 / nm	20	10	5	2	1
原子数 / 个	250 000	30 000	4 000	250	30
表面原子比例, %	10	20	40	80	99

从表 1 可以看出, 处于表面的原子数随着纳米粒子粒径的减小而迅速增加。由于表面原子中电子的运动“环境”与粒子内部的电子的运动“环境”不同, 使得表面原子具有很大的化学活性, 从而使纳米粒子表现出强烈的表面效应。体积效应是指当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时, 周期性的边界条件被破坏, 磁性、光学性、热性能及化学活性等都发生了很大的变化。正因为纳米粒子本身的这一特性, 当它存在于高分子材料中时, 致使高分子材料具有特殊的性能, 提高或改进高分子材料的性能。

1.2 高分子基纳米复合材料的主要制备手段^[12-24]

由于高分子基纳米复合材料既能体现出纳米微粒尺寸小, 比表面积大, 表面效应, 量子效应等特点, 又能保持高分子基体本身各种优异性能。使得高分子基纳米复合材料表现出常规材料所不具备的特性。同时, 高分子链可以抑止纳米单元的氧化和聚集, 使体系具有较高的长效稳定性。

高分子基纳米复合材料的制备方法多种多样, 各种制备纳米复合材料方法的核心思想都是要对复合体系中纳米单元自身的几何参数、空间分布参数和体积分数等进行有效的控制, 特别是要通过对制备条件如空间限制条件、反应动力学因素、热力学因素等的控制, 来保证体系中的某一组成相至少有一维尺寸在纳米尺度范围内: 即首先是考虑控制纳米单元的初级结构, 其次是考虑控制纳米单元聚集体的次级结构。

1.2.1 插层法

插层法是制备高分子基纳米复合材料的一种重要方法, 具有工艺简单、原料来源丰富、廉价等优点。

1. 插层聚合法

插层聚合法是先将高分子单体分散、嵌入到层状无机物片层中（一般是将单体和层状无机物分别溶解到某一溶剂中），在热、光、引发剂等作用下高分子单体发生聚合，并利用聚合时释放出的热量，来克服硅酸盐片层间的库仑力而使其剥离。从而使纳米尺度硅酸盐片层与高分子基体以化学键的方式结合。只有无机填料与高分子基体间有较强的相互作用，并达到纳米尺度的分散，才可能获得性能优异的高分子、无机物纳米复合材料。

2. 溶液插层法

溶液插层法是高分子链在溶液中借助于溶剂而插入无机物层间，然后再挥发除去溶剂。该方法的关键是需要有合适的溶剂来同时溶解高分子和分散无机物。其缺点是使用了大量的溶剂不易回收，对环境不利。对于一些高性能聚合物如聚苯硫醚，由于很难找到溶剂。因此该法对于这类聚合物有一定的局限性。

3. 熔体插层法

对大多数很重要的高分子物来说，因找不到合适的单体来插层或找不到合适的溶剂来同时溶解高分子和无机物，因此上述两种方法都有其局限性。采用熔体插层法就能得到很好的解决。熔体插层法是将高分子物加热到熔融状态下，在静止条件或剪切力的作用下直接插入无机物片层间，制得高分子基纳米复合材料。实验证明：熔体插层法、溶液插层法和插层聚合法所得到的复合材料具有相同的结构。与插层聚合法相比：该法不需溶剂、耗时短、操作简单、效率高、适合大多数聚合物、易于工业化应用，且性能与原位插层聚合材料相当。

1.2.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是将硅氧烷或金属盐等前驱物、水溶性盐或油溶性醇盐，溶于水或有机溶剂中形成均质溶液。溶质发生水解反应形成纳米级粒子并形成溶胶，溶胶经蒸发干燥转变为凝胶，制得所需的纳米材料。其基本的反应有水解反应和聚合反应。溶胶—凝胶法通常是在室温合成无机材料，且能从分子水平上设计和控制材料的均匀性及粒度，得到高纯度、超细、分散均匀的纳米复合材料。此外，溶胶—凝胶法还用来制备纳米薄膜。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库