

利用光聚合反应制作表面平整的聚合物光栅 *

周进波 孙长征 熊 兵 王 健 罗 毅

(清华大学集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 提出利用紫外光聚合反应来制作聚合物光栅的方法. 实验发现, 光栅的表面起伏深度很小, 约为 12.4 ~ 0.7nm; 折射率调制较大, 达到 0.010 左右. 这种方法在低阶分布反馈聚合物激光器的制作中具有很好的应用前景.

关键词: 光聚合反应; 聚合物光栅; 分布反馈; 聚合物激光器

PACC: 4240E; 4260D; 8235 **EEACC:** 4320L

中图分类号: TN365 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)02-0363-05

1 引言

有机半导体材料具有很多潜在的优势, 比如成本低廉、工艺简单、光致发光效率高、自吸收系数小等^[1,2], 因此在光电子器件领域得到了广泛应用, 如有机发光二极管^[3,4]、有机电光调制器^[5]、有机阵列波导光栅^[6]等. 近年来, 光泵浦有机半导体激光器 (organic semiconductor laser, OSL) 成为一个新的研究热点. 制作 OSL 的难点之一是怎样形成高 Q 值的谐振腔. 文献报道了各种结构的谐振腔^[7,8], 其中分布反馈 (distributed feedback, DFB) 结构被认为最有利于降低 OSL 的阈值^[9].

制作分布反馈有机半导体激光器 (DFB-OSL) 的方法有很多^[10~22]. 其中一种方法是在 SiO_2 衬底表面刻蚀一维^[12,13] 或者二维^[14~16] DFB 光栅, 然后在上面制作有机薄膜. 这种工艺较为复杂, 而且 SiO_2 光栅的折射率固定, 缺乏灵活性. 另一种方法是利用柔性印刷技术 (soft lithography)^[17~21] 或者光致异构反应 (photoisomerization)^[22], 直接在聚合物薄膜上制作光栅. 柔性印刷技术工艺比较复杂, 而光致异构反应则需要辅以化学处理, 且折射率调制不稳定. 目前文献报道的制作 DFB-OSL 的各种技术所得到的光栅表面起伏都很大, 达到几十纳

米^[12~14,18,19,21,22], 甚至上百纳米^[15~17,20], 这将给后部工艺带来一定的困难.

本文利用紫外光聚合反应来制作聚合物光栅. 光敏聚合物主要由聚合物粘合剂、液态单体和光引发剂组成. 在干涉曝光的条件下, 单体发生聚合反应, 并从非反应区向反应区迁移, 粘合剂则从反应区向非反应区迁移, 最终形成材料的周期分布, 从而得到折射率调制. Monroe 等人^[23,24] 采用一系列光敏聚合物来制作全息衍射光栅, 其折射率调制可以达到 0.01 左右. 但是他们只研究了周期为 $1\mu\text{m}$ 左右的光栅. 为了考查这种聚合物光栅在 DFB-OSL 制作中的应用潜力, 需要研究短周期光栅的特性. 另外, Monroe 等人所采用的光敏聚合物^[23,24], 其光引发剂的最大吸收波长在 477nm 左右, 对我们实验中将采用的 325nm 紫外光不够敏感, 因此首先需要对光敏聚合物的配方进行改进.

2 实验

配制了一种新型的光敏聚合物. 其非挥发性成分包括 50.00% 的聚甲基丙烯酸甲酯 (poly (methyl methacrylate), PMMA 平均分子量为 350,000); 46.79% 的丙烯酸 2-苯氧基乙基酯 (acrylic acid 2-phenoxyethyl ester (stabilized with MEHQ))

*国家自然科学基金(批准号:60244001 和 60290084), 国家高技术研究发展计划(批准号:2001AA313130 和 2001AA312190), 国家重点基础研究发展规划(批准号:TC2000036601)资助项目

周进波 男, 1979 年出生, 硕士研究生, 从事半导体器件的研究.

孙长征 男, 1970 年出生, 副教授, 从事半导体器件的研究.

2004-01-14 收到, 2004-04-16 定稿

(POEA)); 2.40% 的二苯甲酮 (benzophenone); 0.80% 的双二甲氨基苯甲酮 (米蚩酮) (4,4'-bis (dimethylamino) benzophenone (Michler's ketone)); 和 0.01% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)). 在这种配方里, PMMA 和 POEA 分别用作聚合物粘合剂和液态单体; 二苯甲酮和米蚩酮组合在一起形成一种对 325nm 紫外光敏感的光引发剂; BHT 用作抗氧化剂. 溶剂选用的是氯苯 (chlorobenzene), 它对 PMMA 有很好的溶解性, 而且挥发性较低. 溶液的总浓度为 18% (质量比).

利用旋转涂覆 (spin-coating) 的方法, 在玻璃衬底上涂覆一层光敏聚合物溶液, 调节转速即可获得厚度为 5~20 μm 的聚合物薄膜. 样品首先在 70 的 hot plate 上前烘 2~5min, 具体时间长短依薄膜厚度而定; 然后进行紫外干涉曝光, 时间为 2min; 随后在无干涉的均匀激光光束下曝光 2min, 以使残余的单体聚合; 最后在 95 的 hot plate 上后烘 30min. 干涉曝光装置如图 1(a) 所示. He-Cd 激光器输出波长为 325nm 的光束, 经空间滤波器滤波扩束之后, 光强约为 4mW/cm². 利用洛埃镜 (Lloyd mirror) 可以形成很好的干涉图样, 调节洛埃镜的角度可以改变聚合物光栅的周期. 通过这种方法我们制备了光栅周期为 200~1000nm 的样品.

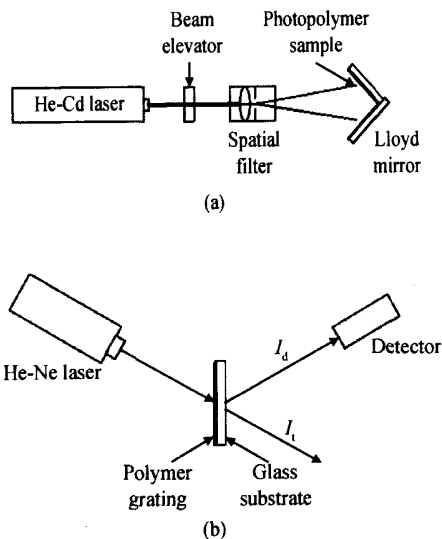


图 1 (a) 紫外干涉曝光装置示意图; (b) 测量光栅衍射效率的原理图

Fig. 1 Schematic of apparatus used for UV interfering exposure (a) and for measuring the diffraction efficiency of gratings (b)

本文采用一种简单的方法来测量光栅的衍射效率, 原理如图 1(b) 所示. He-Ne 激光器输出波长为 632.8nm 的光束, 以布拉格角入射到聚合物光栅样品上, 测量其透射光束强度 I_t 和衍射光束强度 I_d , 通过计算可以得到衍射效率:

$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_t} \quad (1)$$

根据 Kogelnik 的耦合波理论^[25], 光栅的衍射效率由 (2) 式决定:

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi n d}{\cos \theta_0} \quad (2)$$

这里 n 和 d 分别是光栅的折射率调制和薄膜厚度. $\lambda = 632.8\text{nm}$ 为探测光束的波长, θ_0 是在聚合物薄膜内部的布拉格角. θ_0 可以由 (3) 式计算:

$$\theta_0 = \arcsin \frac{\lambda}{2 n_{\text{eff}}} \quad (3)$$

其中 n_{eff} 是聚合物薄膜的平均折射率; Λ 是光栅周期. 用 M-2000 型椭圆仪测得 n_{eff} 约为 1.5, 考虑到空气中的最大入射角为 90 的限制:

$$\lambda \times \sin 90^\circ = n_{\text{eff}} \times \sin \theta_0 = \frac{\Lambda}{2} \quad (4)$$

可以计算出用这种方法能够测量的最小光栅周期为 316.4nm.

3 结果与讨论

测量了不同周期、不同厚度的聚合物光栅的衍射效率. 对于周期相同的样品组, 通过把实验数据与 (2) 式进行拟合, 可以得到折射率调制 n . 图 2 给出了 $\Lambda = 1000, 500\text{nm}$ 的两组样品的实验结果, 从中可以得到折射率调制分别为 $n = 0.0124, 0.009$. 随着光栅周期减小, n 也有一定的减小, 如图 3 所示.

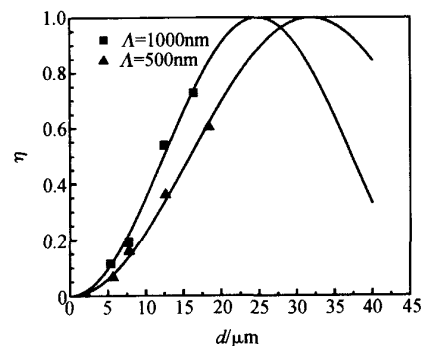


图 2 光栅衍射效率与薄膜厚度的关系曲线

Fig. 2 Diffraction efficiency as a function of the grating thickness

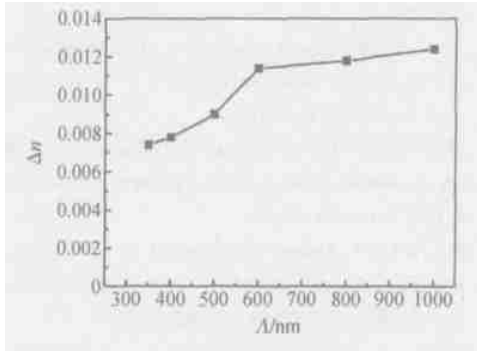


图 3 折射率调制 n 与光栅周期 的关系曲线

Fig. 3 Refractive index modulation amplitude as a function of grating period

用原子力显微镜 (atomic force microscopy ,AFM) 测量了聚合物光栅的表面形貌. 样品的旋转涂覆转速设为 1500rpm,用 Dektak A 型台阶仪测得薄膜厚度均为 12 μ m 左右. 图 4(a) ,(b) 分别显示了周期为

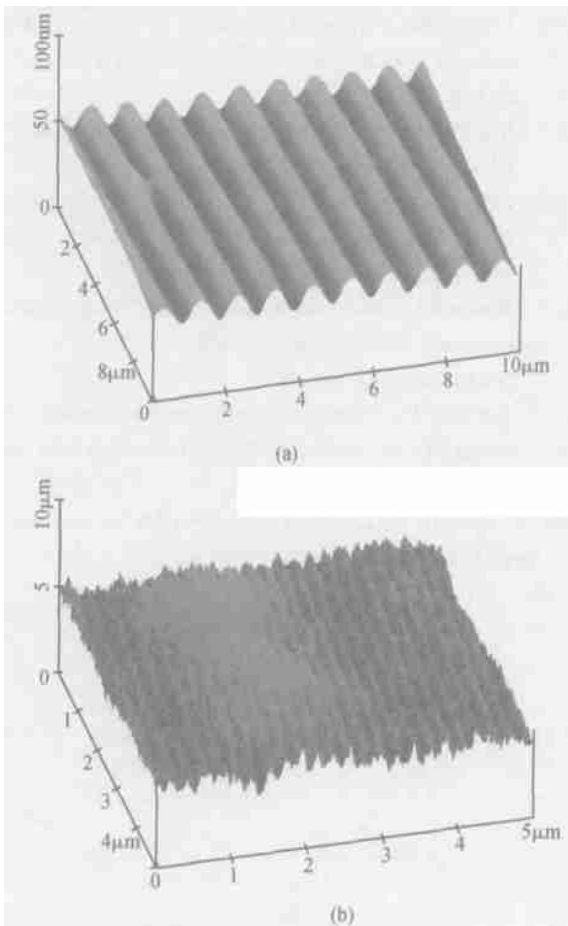


图 4 不同周期的聚合物光栅的 AFM 图像 (a) = 1000nm;(b) = 208nm 样品的薄膜厚度约为 12 μ m.

Fig. 4 AFM images of polymer gratings with different periods (a) = 1000nm;(b) = 208nm The film thickness is about 12 μ m.

1000 ,208nm 的两个样品的 AFM 图像,其表面起伏深度 h 分别为 12.4 ,0.7nm. 实验发现 h 随的减小而减小,如图 5 所示. 对于周期约为 200 ~ 400nm 的聚合物光栅样品, $h < 1$ nm. 该结果远远低于采用其它方法制作的聚合物光栅的表面起伏 (几十纳米^[12~14,18,19,21,22], 甚至上百纳米^[15~17,20]). 这样平整的光栅表面,将有利于 DFB-OSL 的后部工艺制作.

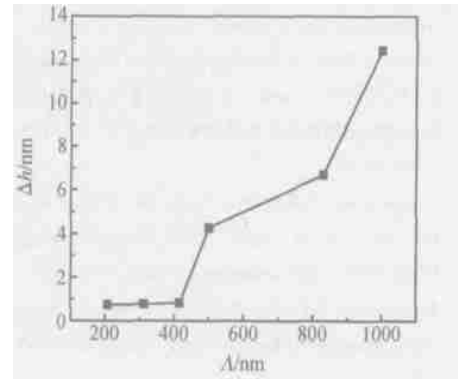


图 5 表面起伏深度 h 与光栅周期 的关系曲线 样品的薄膜厚度约为 12 μ m

Fig. 5 Surface relief depth h versus grating period The film thickness of all the samples is about 12 μ m.

4 结论

配制了一种新型的光敏聚合物,通过紫外干涉曝光的方法制作了不同周期不同厚度的聚合物光栅. 实验发现,光栅的表面起伏深度很小,约为 12.4 ~ 0.7nm;折射率调制较大,达到 0.010 左右. 这种方法工艺简单,折射率调制较高,而且光栅表面起伏很小,在制作低阶 DFB-OSL 中具有很好的应用前景.

参考文献

[1] Hide F, D áz Garc á M A, Schwartz B J ,et al. Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials. Science , 1996 ,273 :1833

[2] Tessler N, Denton G J, Friend R H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. Nature ,1996 ,382 :695

[3] Zhao Junqing ,Xie Shijie ,Han Shenghao ,et al. Vacuum-deposited bilayer organic light-emitting diodes. Chinese Journal of Semiconductors ,2001 ,22 (2) :198 (in Chinese) [赵俊卿 ,解士杰 ,韩圣浩 ,等. 真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. 半导体学报 ,2001 ,22 (2) :198]

- [4] Yan Jinliang , Zhao Yinn ũ , Zhu Changchun . Luminescence properties of blue-emission polymer blends. Chinese Journal of Semiconductors ,2001 ,22 (4) :423 (in Chinese) [闫金良 ,赵银女 ,朱长纯 . 蓝光聚合物共混材料的发光特性 . 半导体学报 ,2001 ,22(4) :423]
- [5] Yang Xiaohong ,Du Yun ,Yin Aimin ,et al. Ridge waveguide electrooptic polymer modulator with a new kind of corona poled crosslinkable polyurethane. Chinese Journal of Semiconductors ,2001 ,22(2) :130
- [6] Guo Wenbin ,Ma Chunsheng ,Chen Weiyu ,et al. Analysis of transmission characteristics of polymer arrayed waveguide grating multiplexer. Chinese Journal of Semiconductors ,2002 ,23 (6) :619 (in Chinese) [郭文滨 ,马春生 ,陈维友 ,等 . 聚合物阵列波导光栅波分复用器传输特性分析 . 半导体学报 ,2002 ,23(6) :619]
- [7] Dodabalapur A ,Berggren M ,Slusher R E ,et al. Resonators and materials for organic lasers based on energy transfer. IEEE J Sel Topics Quantum Electron ,1998 ,4 :67
- [8] McGehee M D ,Heeger A J . Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. Adv Mater ,2000 ,12 :1655
- [9] Dodabalapur A ,Chandross E A ,Berggren M . Organic solid-state lasers :Past and future. Science ,1997 ,277 :1787
- [10] Wadsworth W J ,McKinnic I T ,Woolhouse A D ,et al. Efficient distributed feedback solid state dye laser with a dynamic grating. Appl Phys B ,1999 ,69 :163
- [11] Kranzelbinder G ,Toussaere E ,Zyss J ,et al. Optically written solid-state lasers with broadly tunable mode emission based on improved poly (2 , 5-dialkoxy-phenylene-vinylene) . Appl Phys Lett ,2002 ,80 :716
- [12] McGehee M D ,D íz Garc ía M A ,Hide F ,et al. Semiconducting polymer distributed feedback lasers. Appl Phys Lett ,1998 ,72 :1536
- [13] Heliotis G ,Xia R ,Bradley D D C ,et al. Blue ,surface-emitting , distributed feedback polyfluorene lasers. Appl Phys Lett ,2003 ,83 :2118
- [14] Meier M ,Mekis A ,Dodabalapur A ,et al. Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals. Appl Phys Lett ,1999 ,74 :7
- [15] Moll N ,Mahrt R F ,Bauer C ,et al. Evidence for bandedge lasing in a two-dimensional photonic bandgap polymer laser. Appl Phys Lett ,2002 ,80 :734
- [16] Turnbull G A ,Andrew P ,Barnes W L ,et al. Operating characteristics of a semiconducting polymer laser pumped by a microchip laser. Appl Phys Lett ,2003 ,82 :313
- [17] Kallinger C ,Hilmer M ,Haugeneder A ,et al. A flexible conjugated polymer laser. Adv Mater ,1998 ,10 :920
- [18] Rogers J A , Meier M , Dodabalapur A . Using printing and molding techniques to produce distributed feedback and Bragg reflector resonators for plastic lasers. Appl Phys Lett ,1998 ,73 :1766
- [19] Scott B J ,Wirnsberger G ,McGehee M D ,et al. Dye-doped mesostructured silica as a distributed feedback laser fabricated by soft lithography. Adv Mater ,2001 ,13 :1231
- [20] Lawrence J R ,Turnbull G A ,Samuel I D W . Polymer laser fabricated by a simple micromolding process. Appl Phys Lett ,2003 ,82 :4023
- [21] Gaal M , Cadermaier C , Plank H , et al. Imprinted conjugated polymer laser. Adv Mater ,2003 ,15 :1165
- [22] Kranzelbinder G ,Toussaere E ,Zyss J ,et al. Organic surface emitting laser based on a deep-ultraviolet photopolymer containing thiocyanate groups. Appl Phys Lett ,2003 ,82 :2203
- [23] Monroe B M ,Smother's W K ,Keys D E ,et al. Improved photopolymers for holographic recording () : Imaging properties. J Imag Sci ,1991 ,35 :19
- [24] Monroe B M . Improved photopolymers for holographic recording () : Mechanism of hologram formation. J Imag Sci ,1991 ,35 :25
- [25] Kogelnik H . Coupled wave theory for thick hologram gratings. Bell Syst Tech J ,1969 ,48 :2909

Polymer Gratings with Low Surface Relief Based on UV Photo-Polymerization *

Zhou Jinbo , Sun Changzheng , Xiong Bing , Wang Jian , and Luo Yi

(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract : Polymer gratings are fabricated based on photopolymerization. A very low surface relief depth ranging from 12.4 to about 0.7nm has been demonstrated with a refractive index modulation of about 0.010. Such polymer gratings show promising potentials for the fabrication of low-order distributed feedback polymer lasers.

Key words : photopolymerization ; polymer grating ; distributed feedback ; polymer laser

PACC : 4240E ; 4260D ; 8235 **EEACC :** 4320L

Article ID : 0253-4177(2005)02-0363-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 60244001 ,60290084) ,National High Technology R &D Program of China (Nos. 2001AA313130 ,2001AA312190) ,and State Key Development Program for Basic Research of China (No. TG2000036601)

Zhou Jinbo male ,was born in 1979 ,master candidate. He is engaged in the research on semiconductor devices.

Sun Changzheng male ,was born in 1970 ,associate professor. He is engaged in the research on semiconductor devices.

Received 14 January 2004 ,revised manuscript received 16 April 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics