

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00809271.0

C08F 2/46

C08J 3/28

G02B 6/16

G02B 1/04

G03C 1/73

G03C 5/00

G02F 3/00

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209383C

[22] 申请日 2000.6.21 [21] 申请号 00809271.0

[30] 优先权

[32] 1999.6.21 [33] US [31] 09/337,337

[86] 国际申请 PCT/US2000/016997 2000.6.21

[87] 国际公布 WO2000/078819 英 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.21

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·徐 L·艾尔达达 R·诺伍德

R·布洛姆奎斯特

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

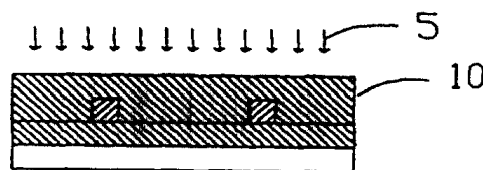
代理人 顾 敏

权利要求书 3 页 说明书 52 页 附图 14 页

[54] 发明名称 使用可辐射固化的氟化组合物制造光学元件的方法

[57] 摘要

本发明提供使用光学损耗低并且双折射低的全氟聚合物材料的有机光波导装置。光学元件包括基底、图案形式透光的全氟聚合物芯组合物以及在芯图案上的反光的包覆层组合物。也披露了高效波导光栅的载入。



ISSN 1008-4274

芯界面的折射率比所述芯的折射率低。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述全氟化取代基是 $-\text{CF}_2\text{O}-[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n]-\text{CF}_2-$ ，并且 m/n 之比为 0.5—1.4。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中 m/n 之比为 1，并且可光聚合芯单体、
5 低聚物或聚合物的分子量为 2000—2800。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中连接基团 R 是 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{A})\text{HCH}_2\text{OCH}_2-$ ，连接基团 R' 是 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{A})\text{HCH}_2-$ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述上包覆层可聚合的组合物包含至少一种上包覆层光引发剂和至少一种含至少一个上包覆层可光聚合基团的上
10 包覆层可光聚合的单体、低聚物或聚合物，所述上包覆层可光聚合的单体、低聚物或聚合物具有上包覆层全氟化取代基。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述载体包括硅片基底。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述载体是一种经下述方法制得的层压片：

15 f) 将下包覆层可聚合的组合物涂料施涂到基底上，所述下包覆层组合物包含至少一种下包覆层光引发剂和至少一种含至少一个下包覆层可光聚合基团的下包覆层可光聚合的单体、低聚物或聚合物，所述下包覆层可光聚合的单体、低聚物或聚合物具有下包覆层全氟化取代基；

g) 使所述下包覆层组合物至少部分固化成下包覆层。

20 8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述至少部分固化包括将所述下包覆层可聚合的组合物涂层暴露在热和/或光化辐射下。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一种可光聚合的芯单体、低聚物或聚合物和第二种可光聚合的芯单体、低聚物或聚合物都包含至少两个可光聚合的基团和全氟化取代基。

25 10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第二种可光聚合的化合物是四官能或更高官能度的化合物，所述第一种可光聚合的化合物是二官能或更高官能度的化合物。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述第一种可光聚合的化合物是二丙烯酸酯化合物，所述第二种可光聚合的化合物是四丙烯酸酯化合物。

30 12. 如权利要求 1 所述的方法，其中以所述可光聚合芯组合物的重量计，所述可光聚合的芯组合物包含 40—60 重量%所述第一种可光聚合的化合物和 40

—60 重量%所述第二种可光聚合的化合物。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中以所述第一种和第二种可光聚合芯化合物的总重量计，所述可光聚合的芯组合物包含 50 重量%所述第一种可光聚合的化合物和 50 重量%所述第二种可光聚合的化合物。

5 14. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括：

1) 将所述至少部分固化的芯通过相掩模进行曝光，以便在所述芯内载入光栅；

2) 随后采用光化辐射、加热或者加热和光化辐射一起使所述芯基本上完全固化。

使用可辐射固化的氟化组合物制造光学元件的方法

5 发明的技术领域和工业应用

本发明涉及有机光学装置，例如由可辐射固化的材料制成的平面单模波导。具体来说，本发明涉及一类低损耗、低极化依赖性的装置，它是由氟烃单体、低聚物或用可辐射固化的烯键式不饱和基团如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团封端的聚合物组分制成的。由上述这些材料制成的装置具有良好的长期和短期稳定性、
10 良好的柔韧性，并且应力或裂纹引起的光学散射损耗很小。

发明的背景

在光学通讯系统中，信息是由载波以光学频率传播的，所述光学频率是由诸如激光器和发光二极管等光源产生的。人们对这种光学通讯系统感兴趣，因为与
15 常规通讯系统相比，它们能提供若干优点。

一种将光学频率的波从一点转换或引导到另一点的较好方法是通过光波导。光波导的工作基于下述这个事实，即当用另一种折射率较低的介质包围或以其它方式限制一种透光介质时，沿该内部介质轴射入的光在其与包围介质的界面上被高度反射，这样就产生了波导效应。

20 可以制成各种加有光导结构作为透光元件的光学装置。这种装置的例子是板状光波导、光波导管、肋状波导、光学耦合器、分光器、光学转换器、滤光器、可变衰减器、微光学元件等。这些装置在美国专利 4,609,252、4,877,717、5,136,672、5,136,682、5,481,385、5,462,700、5,396,350、5,428,468、5,850,498 和于 1997 年 4 月 8 日申请的美国专利申请 08/838,344 中有较详细的描述，所有
25 这些专利的内容在此参考引用。

在已有技术中已知由有机聚合物材料制造光波导和其它光学互连装置。然而，由平面玻璃制成的单模光学装置相对不受温度的影响，由有机聚合物制成的装置随温度有非常大的变化，因为与玻璃相比，聚合物材料的折射率随温度变化要快得多。可以利用这种性质来制造装有由有机聚合物制成的透光元件的、热调
30 或热控的有源装置。一种类型的热调装置是由热光效应激活的定向耦合器。热光效应是一种由热量引起的光学元件折射指数的变化。当耦合器状态的激活速度不

是太高，即当激活在若干毫秒的范围内完成时，热光效应的装置就有助于提供不太昂贵的刻纹机。

不幸的是，大部分聚合物材料含有在电讯用途常用的 1550 nm 波长发生强烈吸收的碳氢化学键。很久以来已知，例如含氟聚合物在 1550 nm 的吸收明显小得多。尽管由氟化聚酰亚胺和氟化聚氟代甲基丙烯酸酯制成的平面波导在 1300 nm 5 达到了很小的 0.10 db/cm 单模损耗，但较难从这些材料来制造光学装置。具体说，制造它们的光刻法包括一个反应性的离子蚀刻步骤。氟化聚酰亚胺和氟化聚氟代甲基丙烯酸酯在 1550 nm 也具有较高的损耗，一般来说为 0.6 dB/cm 左右。

在光学互连用途中，人们尤其对光聚合物感兴趣，因为可以采用标准光刻技术使其形成图案。正如众所周知的是，光刻法包括使沉积在经选择基底上的光敏 10 聚合物层按图案方式曝光，随后形成图案。图案的形成例如可以采用合适的溶剂除去光聚合物层的未曝光部分来完成。

美国专利 4,609,252 提出了一种使用在聚合时能形成波导材料的丙烯酸类光反应性组合物来印刷制造光学元件的方法。此专利提出了采用玻璃化转变温度尽可能高，即 90—220℃ 的聚合物，以便提供最高的操作温度。美国专利 5,136,682 15 提出了使用可光聚合的组合物例如玻璃化转变温度 T_g 至少为 100℃ 的丙烯酸类物质来制造波导的方法。然而，上述波导会发生不希望有的高的光学损耗，并且其柔韧性不够。

在众多已知的光聚合物中，业已广泛地研究了丙烯酸酯材料作为波导材料， 20 因为其光学透明度高，双折射低，并且容易使用范围很广的单体。然而，由众多丙烯酸酯材料制成的光学装置的性能不佳，因为其光学损耗高、耐老化和耐发黄性能差，并且该类聚合材料是热不稳定的。

仍然需要经过较少制造步骤的较为直接方法，用来制造光学装置用的可辐射固化的低损耗材料。具体来说，需要这样一种方法，该方法不需要反应性离子蚀 25 刻(RIE)步骤就可形成光学元件芯的图案。所需的方法应比较简单，能采用较直接的平版印刷步骤使用这种材料来制造光学装置。

同样重要的是这些材料要很少有或没有双折射。本领域众所周知的是，双折射是横向电性的极化即 TE 极化(与基底表面平行)与横向磁性的极化即 TM 极化(与基底表面垂直)的折射率之差。不希望有这种双折射的原因在于它会使装置具有大 30 的与极化有关的损耗，并且会增加电讯系统中的比特误差率。

另一种有用类型的光学装置是波导光栅。衍射光栅如 Bragg 光栅用在电讯工

业中为的是从较宽的电信信号中分离出波长带窄的信号。聚合物平面波导光栅有许多优点，所述优点在于其制造比较容易，并且能在因温度或诱导应力引起的很宽频率范围内进行调谐。另外，这种装置具有易于组装到集成装置中的优点。不幸的是，这种聚合物材料光栅的效率一般较低。这个缺点会产生比特误差率高的很5 很差信号。因此，有利的是要寻找一种制造效率改进的聚合物平面波导光栅的方法。

近年来稠密波分复用 (DWDM) 系统引起了人们很大的关注，因为它满足了电信网络中带宽高的需求。使用 DWDM 系统极大地提高了业已安装的点到点网络的容量，而无需安装更多光纤的昂贵费用。通过使用无源光学组件，DWDM 系统在线路10 的一端多路传输许多信号，而在线路的另一端将这些信号进行分离，就可以在同一根纤维上发送多股波长(信号)。聚合物材料能为 DWDM 的各种光学部件提供一种可用的成本低的解决办法。

设计 WDM 装置时可以使用具有能反射单股波长或通道的光栅作为一个构件的平面波导。可以采用较低温度来制造这些装置，而其产量还是高的。在本发明中，15 我们集中注意这种基本构件的性能以及在波导结构中光栅的制造，描绘我们所认为是形成光栅的基本机理以及其环境、湿度和温度性能。

已有技术为满足这些需求的方法并不是完全令人满意的，本发明为这种技术作了显著而意想不到的改进，从而满足上述材料、方法和装置用途的需要。

20 发明的简述

按本发明的一个方面，提供一种制造光学元件的光刻法，该方法包括：

a) 将一种可光聚合的芯组合物施加到载体上，形成可光聚合的芯组合物层，所述可光聚合的芯组合物包含至少一种光引发剂和至少一种含至少一个可光聚合基团的25 可光聚合的芯单体、低聚物或聚合物，所述可光聚合的芯单体、低聚物或聚合物含有全氟化取代基；

b) 将可光聚合的芯组合物层按图象方式暴露在足够的光化辐射下，使所述可光聚合芯组合物层的成象部分至少部分聚合，留下至少一个未成象部分；

c) 去除所述至少一个未成象部分，但不去除所述成象部分，从所述成象部分形成透光的图案形式的芯；

30 d) 将上包覆层(cladding)可聚合的组合物施加到图案形式的芯上；

e) 固化所述上包覆层组合物，其中所述上包覆层和所述载体的芯界面分别是

由折射率比所述芯低材料制成的。

按本发明的另一个方面，提供一种制造光学元件的反应性离子蚀刻法，该方法包括：

5 a) 将一种可光聚合的组合物施加到载体上，形成可光聚合的组合物层，所述可光聚合的组合物包含有效量的至少一种光引发剂和至少一种含至少一个可光聚合基团的单体、低聚物或聚合物，所述可光聚合的单体、低聚物或聚合物具有全氟化取代基；

b) 使所述层至少部分固化；

c) 通过反应性离子蚀刻形成芯；

10 d) 将上包覆层可聚合的组合物施加到所述芯上；

e) 使所述上包覆层组合物至少部分固化，形成上包覆层。

按本发明的另一个方面，提供一种光导光学元件，它包含：

a) 有机上包覆层；

b) 包含具有至少一个全氟化取代基的含氟聚合物的有机透光芯；

15 c) 有机下包覆层；

d) 基底。

按本发明的另一个方面，提供一种传送光信息的方法，该方法包括：

a) 提供带有信息的光信号；

20 b) 让光信号通过透光聚合物，所述透光聚合物由含至少一个选自环氧基团或烯键式不饱和基团的可辐射固化基团的全氟化可辐射固化的单体、低聚物或聚合物制成。

按本发明的另一个方面，提供一种组合物，该组合物包含：

a) 具有第一官能度的第一种可光固化的多官能全氟化化合物；

25 b) 具有第二官能度的第二种可光固化的多官能全氟化化合物，其中所述第二官能度与所述第一官能度之差至少为 1；

c) 有效量的光引发剂。

按本发明的另一个方面，提供一种波导光栅，所述光栅由上述组合物制成。

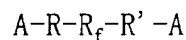
30 用于制造可载入 (write) 衍射光栅的波导的可聚合组合物较好是多官能卤化丙烯酸酯单体、低聚物或聚合物的组合。共聚单体理想上是氟化物，以降低通过固化组合物的光学损耗。这些单体的混合物可以形成高度交联的网，同时精确地给出折射率。由于可以控制折射率达 10^{-4} 的精度，就能够制造具有精确数值孔径 (NA)

的单模波导结构。

本专利申请中所述共聚单体的一种特定组合特别适合于在按此所述制造方法制得的波导中载入衍射光栅。发现采用这种材料可以使单模波导管的损耗用分裂-返回法(cleave-back method)测定为 0.24 dB/cm。这种材料的色散很低(在 1550 nm 数量级为 10^{-6})、双折射低($\cong 10^{-4}$)并且环境稳定性高。也可以形成具有优良滤光特性的波导光栅。在 2 cm 的光栅中,反射率超过 99.997%,并且测量到在反射率的 3 dB 点位置反射峰的宽度为 0.2 nm。而且,在反射光谱中没有看到旁叶部分(side lobe)。

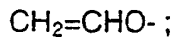
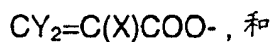
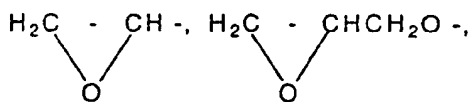
也发现可用于强光栅的良好物系是具有不同聚合速率的两种单体的混合物,在完全固化后,它们分别形成具有不同折射率的聚合物。具有不同反应性基团官能度的共聚单体对制造波导光栅也是适宜的。可聚合物系中存在的各共聚单体的重量比大致相同时,这种物系就很适用。更具体地说,较好的物系包含可光固化的四官能单体、与前者大约相同重量含量的可光固化的二官能单体和有效量的光引发剂。

较好的可光聚合的单体、低聚物和聚合物具有下述结构:



其中 R 和 R' 是选自烷基、芳族基团、酯、醚、酰胺、胺或异氰酸酯基团的二价或三价连接基团;

所述可聚合的基团 A 选自:



其中

Y=H 或 D,

X=H、D、F、Cl 或 CH_3 ;

所述全氟化取代基 R_f 选自:

$-(\text{CF}_2)_x-$,

$-\text{CF}_2\text{O}-[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n]-\text{CF}_2-$,

$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$,

其中 x 为 1-10, m 和 n 分别代表无规分布的全氟亚乙基氧基(perfluoroethyleneoxy)和全氟亚甲基氧基主链重复亚单元的数目, p 代表- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ -主链重复亚单元的数目。

本发明的这些和其它方面将从下述本发明的详细描述中体现出来。

5

附图的简要说明

图 1 是在基底上的一层未固化下包覆层可聚合组合物的剖视图。

图 2 是图 1 的下包覆层可聚合组合体固化成下包覆层的剖视图。

图 3 是在图 2 的下包覆层上的一层未固化可聚合芯组合物的剖视图。

10 图 4 是将图 3 的可聚合芯组合体按图象方式暴露在光化辐射下的剖视图。

图 5 是在下包覆层上的芯的剖视图。

图 6 是覆盖着芯和下包覆层的一层未固化上包覆层可聚合组合物的剖视图。

图 7A 是将图 6 的上包覆层可聚合组合体按图象方式暴露在光化辐射下的剖视图。

15 图 7B 是将图 7A 所示的上包覆层经显象(development)制成的光学装置的剖视图。

图 8A 是将图 6 的上包覆层可聚合组合体全部暴露(blanket exposure)在光化辐射下形成上包覆层的剖视图。

图 8B 是将图 8A 所示的上包覆层固化制得的光学装置的剖视图。

20 图 9 是在基底上的一层未固化可聚合芯组合物的剖视图。

图 10 是将图 9 的可聚合芯组合体按图象方式暴露在光化辐射下的剖视图。

图 11 是与基底接触的固化并显象形成的芯的剖视图。

图 12 是覆盖着芯和基底的一层未固化上包覆层可聚合组合物的剖视图。

25 图 13 是将图 12 的上包覆层可聚合组合体层按图象方式暴露在光化辐射下并显象制成的光学装置的剖视图。

图 14 是将图 12 的上包覆层可聚合组合体层的全部暴露在光化辐射下制成的光学装置的剖视图。

图 15 是在基底上的一层未固化下包覆层可聚合组合物的剖视图。

图 16 是将图 15 的下包覆层可聚合组合体正固化成下包覆层的剖视图。

30 图 17 是在图 16 的下包覆层上的一层未固化可聚合芯组合物的剖视图。

图 18 是使芯层至少部分固化的剖视图。

- 图 19 表示在上包覆层上图案形式的抗反应离子蚀刻的层。
- 图 20 是反应离子蚀刻步骤的剖视图。
- 图 21 是去除抗 RIE 层后装置的剖视图。
- 图 22 是将上包覆层均匀固化的剖视图。
- 5 图 23 是适用于形成槽子的抗 RIE 材料的另一种图案的剖视图。
- 图 24 是形成槽子的反应离子蚀刻步骤的剖视图。
- 图 25 是在槽子中的未固化芯可聚合材料的剖视图。
- 图 26 是使芯至少部分固化的剖视图。
- 图 27 是施加未固化涂层的剖视图。
- 10 图 28 是将上包覆层均匀固化的剖视图。
- 图 29 是具有与芯对齐的电极的波导装置的剖视图。
- 图 30 是按本发明制得的光波导的信号电平与波导长度关系的图。
- 图 31 是二丙烯酸己二醇酯和二丙烯酸八氟己二醇酯的未固化液体样品的吸收光谱。
- 15 图 32 是未固化液体二丙烯酸八氟己二醇酯和固化二丙烯酸八氟己二醇酯的吸收光谱。
- 图 33A 是载入光栅前各单体分布的示意图。
- 图 33B 是通过载入光栅相掩模的光的正弦形强度图。
- 图 33C-33D 是在波导中载入光栅的过程中单体扩散和产生聚合物浓度梯度的示意图。
- 20 图 33E 是在载入光栅的完全固化步骤后所“锁定”的聚合物浓度梯度的示意图。
- 图 33F 是在载入光栅后波导中折射率调制的图。
- 图 34 表示使用相掩模来载入光栅。
- 25 图 35 表示使用双光束干涉装置(two-beam interference set-up)来载入光栅。
- 图 36 是可以在本发明中使用的两种共聚单体的聚合度对时间的光-差示扫描量热曲线图。
- 图 37 是对于按本发明制得的反射波导光栅，传输功率与 1550 nm 附近波长的关系曲线图。
- 30 图 38 是证实按本发明制得的光栅的反射波长与温度之间具有强线性相关性

的图。

图 39 是按本发明制得的光栅的 Bragg 波长随温度的变化率 ($d\lambda_B/dt$) 与波导基底热膨胀系数的关系图。

图 40 是筛选用作光栅材料的共聚单体候选物系所用的算法程序方框图。

- 5 图 41 是执行图 40 的程序方框图由计算机程序产生的图, 该图表示四种在评价的共聚单体候选物系, 其形成聚合物的单体分数。

较好实施方案的详细描述

- 10 现在参考附图所示的实施方案作为例子对本发明作更详细的描述。应切记的是下述实施方案仅仅是个例子, 不应理解成将本发明的概念局限为任何具体的物理结构。

- 按本发明的一个较好实施方案, 如图 1 所示, 将下包覆层可聚合组合物 1 的膜施加到基底 4 的表面上。可以按已有技术中已知的众多不同方法来施加, 所述方法例如旋涂、浸涂、狭缝涂布、辊涂、刮涂、液体浇注等。所施加的下包覆层可聚合组合物的厚度一般从至少约 0.01 微米, 较好至少约 1 微米至约 10 微米或更厚。

尽管下包覆层可以由任何折射率比芯小的材料制成, 但最好的下包覆层材料是下述的含氟聚合物组合物。优选要损耗低的包覆层材料如氟化聚合物, 部分原因是虽然大部分光信号通过芯, 但有一部分信号通过包覆层材料。

- 20 下包覆层可聚合的组合物较好是能在热和/或光化辐射下可以固化。下包覆层可聚合的组合物更好是在光化辐射下可以光固化。如图 2 所示, 当暴露在能有效地使下包覆层可聚合组合物至少部分固化的合适的辐射源 5 下时, 在基底 4 上就形成了下包覆层 6。辐射 5 较好是全部或整个地不按图象方式进行曝光的紫外辐射。

- 25 如图 3 所示, 为了形成透光区域即芯, 将可聚合芯组合物 2 的厚膜或薄膜施加到下包覆层 6 上。所施加的可聚合芯组合物的厚度通常约为 1 微米至 1 毫米, 较好约为 5 微米至 500 微米。可聚合的芯组合物较好是可光聚合的, 即暴露在光化辐射下时可固化。如下面更充分地说明, 较好的可聚合的芯组合物是损耗低的氟化材料。

- 30 在本发明的一个实施方案中, 如图 4 所示, 将可聚合的芯组合物层按图象方式暴露在合适形式的固化辐射 5 下, 所述辐射 5 能有效地使可聚合芯组合物层的

曝光图象部分至少部分固化，而使可聚合芯组合物层的未曝光非图象区域基本上不固化。固化辐射 5 较好是通过芯的光掩模 7 暴露的光化辐射，更好是紫外辐射。透光芯的位置和尺寸由膜表面上光化辐照的图案决定。宜这样来选择辐照图案，使得可聚合的组合物以所需的图案进行聚合，而可聚合芯膜的其它区域基本上不反应。作为一个较好的实施方案，若可聚合的组合物是可光固化的，则光聚合物通常是 5 这样制备的，即将可聚合的芯组合物暴露在所需波长和强度的光化辐射下一定时用，使光聚合物至少部分固化。

在一个较好的实施方案中，可聚合的芯组合物并不完全固化，在施加上包覆层可聚合组合物之前它仅部分聚合。在施加上包覆层可聚合组合物层之前，可聚合 10 芯组合物层只是部分聚合，能使这两种组合物在其界面上混合。这就能促进两层的粘合，并且能减少芯和包覆层的界面上的散射，也就能降低光学损耗。另外，如下面更充分地说明，由于在该方法中芯在此是不完全聚合的，就便于在一个随后的步骤中在芯层中载入衍射光栅，若需要的话也可以在下包覆层/芯的界面上采用同样的部分聚合技术，其方法是在施加可聚合芯组合物层之前使下包覆层可聚 15 合组合物层不完全固化。

如图 5 所示，在可聚合芯组合物至少部分发生了聚合而在下包覆层的表面上形成预定图案的芯聚合物后，去除其非图象区域，留下芯 8 的完整预定图案区域，这样就形成了图案。可以采用任何常规的显象方法，例如对未曝光组合物采用溶剂清洗。这种溶剂包括极性溶剂，如醇类和酮类。最好的溶剂是丙酮、甲醇、丙 20 醇、四氢呋喃和乙酸乙酯。对于高度氟化的材料，较好的溶剂是 Galden® HT-110，它是一种购自 Ausimont USA 的全氟化醚。

尽管图 4-5 说明了仅使用具有一个透明形成图象区域的光掩模来制造一层芯，但熟练的技术人员不难明白，可以使用具有多个透明形成图象区域的光掩模或能使多个图象区域曝光的类似装置在下包覆层上同时形成多个间隔一段距离的 25 芯。

现在说明形成上包覆层的两种可用的方法。如图 6 所示，在这两种情况中，都是将上包覆层可聚合组合物 3 的膜施加到下包覆层 6 和芯 8 上。与下包覆层一样，尽管上包覆层可以由任何折射率比芯小的材料制成，但最好的上包覆层材料是下述的一种含氟聚合物组合物。如上所述，优选采用损耗低的包覆层材料，其 30 部分原因是因为有一部分光信号通过包覆层材料。

上包覆层可聚合的组合物较好是在热和/或光化辐射下可以固化。上包覆层

可聚合的组合物更好是在光化辐射下可光固化。光化辐射的较好形式是紫外辐射。

采用合适形式的固化辐射 5 使上包覆层可聚合的组合物层至少部分固化。在图 7A—7B 所示的一种方法中, 由于光化辐射通过成象的包覆层光掩模 11 进行曝光, 形成成象的至少部分固化的区域和未曝光因而未固化的区域。采用诸如合适的溶剂去除未曝光未固化的区域, 形成上包覆层 9。所得的芯 8 和上包覆层 9 在下包覆层 6 和基底 4 的平面上延伸形成脊状结构。上包覆层 9 覆盖着芯 8 的顶部和各个侧面。这种类型的上包覆层 9 是有利的, 因为其芯 8 中的内应力低。较好的是, 芯 8 应完全被下包覆层 6 和上包覆层 9 所包封。当然, 上下包覆层可以简单地统称为包覆层。

10 在图 8A—8B 所示的另一种方法中, 将上包覆层可聚合的组合物层 3 直接全部整个地即不按图象方式暴露在合适形式的固化辐射 5 下, 所述辐射 5 能有效地使上包覆层可聚合的组合物至少部分固化(如图 8A 所示), 形成平板状上包覆层 10(如图 8B 所示)。较好的是, 芯 8 应完全被下包覆层 6 和上包覆层 10 所包封。

为了使所得的结构能用作通过芯来引导光的波导, 选择各可聚合的组合物 15 时, 要使下包覆层(完全固化)的折射率和上包覆层(完全固化)的折射率都小于芯(完全固化)的折射率。下包覆层和上包覆层的折射率可以相同或不同。较好的是, 下包覆层的 T_g 性质与上包覆层的类似, 但它们并不一定要由相同的组合物制成。选择下包覆层可聚合的组合物和处理条件, 务使聚合的下包覆层的 T_g 较好约为 60 °C 或更低, 更好约为 40 °C 或更低, 再好约为 25 °C 或更低。较好的是, 上包覆层的 20 折射率与下包覆层的折射率相同。下包覆层可聚合的组合物和上包覆层可聚合的组合物可以是相同的材料。

若不在波导中载入衍射光栅, 则在施加上包覆层可聚合的组合物后, 通过全部即整个地暴露在光化辐射下, 使上包覆层、下包覆层或芯层的未聚合或未完全聚合的部分进行充分固化, 使它们基本上完全聚合。这样, 芯和两层的包覆层组 25 合物都在其界面上混合, 并能以任何所需的比例进行混合, 从而能精细地调节包覆层、芯和整个装置的折射率, 并通过共价键结合确保层之间良好的结合。

若要在部分固化的波导中载入衍射光栅, 则应采取合理的措施, 保护波导层压物不再进行诸如由光化辐射或加热引起的进一步聚合, 直到光栅载入步骤为止。

在某些情况下, 例如当基底的折射率小于芯的折射率时, 下包覆层就不一定 30 必需。一种制造不含下包覆层的光导光学装置的方法图示于图 9—14 中。如图 9 所示, 为了制造芯 8, 将可聚合芯组合物 2 的膜施加到基底 4 上。如图 10 所示,

例如通过芯的光掩模 7 将可聚合的芯组合物层 2 按图象方式暴露在合适形式的固化辐射 5 如紫外辐射下，所述辐射能有效地使可聚合芯组合物层的图象曝光部分至少部分固化，而留下可聚合芯组合物的未曝光非图象区域基本上不固化。如图 11 所示，在使用对未固化非成象区域起作用但对固化的图象区域不起作用的合适溶剂去除掉未固化非图象区域而留下成象区域后，在基底 4 上就形成了芯 8，在芯和基底之间没有插入下包覆层。

可以按上述方法形成上包覆层 9、10。即如图 12 所示，将上包覆层可聚合的组合物 3 施加到基底 4 和芯 8 上。然后采用合适形式的固化辐射使上包覆层可聚合的组合物层 3 固化，形成至少部分固化的上包覆层。采用与图 7A 所示方法类似的一种方法，可以使用上包覆层的光掩模、能有效地使上包覆层聚合组合物至少部分固化的适当选择的固化辐射以及对成象区域的显象方法，形成上包覆层 9，从而制得如图 13 所示的不含下包覆层的脊状光学装置。也可以采用与图 8A 所示相类似的方法，将上包覆层可聚合的组合物层直接全部整个地即不按图象方式暴露在合适形式的固化辐射如紫外辐射下，形成如图 14 所示的平板状上包覆层 10。

除了采用上述平版印刷法使用这些制造平面波导的材料外，也可以采用反应性离子蚀刻(RIE)法按与“光波技术杂志”，第 16 卷，1998 年 6 月，第 1024 页上所述相类似的方法来制造平面波导。

采用 RIE 法制造波导的代表性步骤示于图 15—22 中。如图 15—18 所示，使用上述光化辐射 5 在基底 4 顶部上的聚合的下包覆层 6 的上面形成一均匀聚合的芯层 12。下包覆层和/或芯层较好是部分而非完全聚合，用以改进层间粘合，并且便于随后的在波导中载入光栅(若需要的话)。如图 19 所示，然后采用已有技术中已知的方法如常规的光刻法或其它类型形成图案的方法，将形成图案的抗 RIE 层(掩模)13 施加到芯层 12 的顶部。宜这样来选择形成图案的抗 RIE 层，使抗 RIE 层 13 位于需要波导芯的区域的上面。这种抗 RIE 层由光致抗蚀剂、介电层或本领域技术熟练者熟知的某种金属组成。如图 20 所示，然后使用离子束 14 采用反应性离子蚀刻法，去除芯材料，下降直至下包覆层的表面。在图 21 中由芯 8 所示，在用常规方法去除抗 RIE 层之后，由抗 RIE 层保护免受离子束侵蚀的芯区域就保留下来，从而形成由芯材料制成的波导芯 8 的上凸肋结构。如图 22 所示，可以施涂上包覆层材料，再使用光化辐射 5 固化，形成上包覆层 10，从而构成完整的波导。

如上所述，可以使用层的部分聚合来改进层间粘合，降低光学损耗，并便于在随后的步骤中在波导中载入光栅。特别好的是在施加芯层之前使下包覆层保持仅仅部分聚合。在这种情况下，如图 18 所示，随后照射到芯上的辐射也会使下包覆层进一步聚合并增强层间的结合。

5 另一种用 RIE 来制造波导的方法也是如上所述并如图 15 和 16 所示，先用光化辐射 5 使施加到基底 4 上的下覆盖涂层 1 至少部分聚合，形成下包覆层 6。然后如图 23 所示，可以施加抗 RIE 层 13 在下包覆层 6 的上面形成保护图案。为了清楚地描述这种使用 RIE 步骤的方法，图 23 中的下包覆层 6 比图 16 所示的下包覆层 6 厚。附图并没有按比例绘制。

10 抗 RIE 层 13 施加时，应使其垂直地位于在形成波导芯之后下包覆层要保留部分的上面。然后如图 24 所示，使用离子束 14 进行反应性离子蚀刻，去除下包覆层 6 的未受保护的部分，降至所需的深度，即去除掉下包覆层的被抗 RIE 层图案保护以外的部分，形成槽子 15。在基底的折射率高于固化芯材料的折射率的情况下，在离子蚀刻步骤中不去除下包覆层的剩余部分 16。在基底的折射率比固化
15 芯的折射率低的情况下，若需要的话，可以去除下包覆层直至基底表面(未图示)。如图 25 所示，然后用芯材料 1 至少部分填充槽子 15。然后如图 26 所示，用光化辐射 5 使未固化的芯材料至少部分固化，形成波导芯 8。随后如图 27 所示，例如可以采用上述方法施加上包覆涂层 2。如上所述，通过使各层仅部分聚合，可以改进层间粘合和光学损耗，并且若需要的话随后可以在波导中载入光
20 栅。然后如图 28 所示，使用光化辐射使上覆盖涂层 2 均匀地固化，形成上包覆层 12'。

还可以使用的技术包括在美国专利 5,343,544(该专利的内容在此参考引用)中例举的微复制技术，与“光波技术杂志”，第 14 卷，第 7 号，1996 年 7 月，第 1704 页上所述相类似的直接激光载入技术，与美国专利 5,106,211(该专利的
25 内容在此参考引用)所述相类似的激光烧蚀技术。

因为图 5 中的下包覆层/基底组件或图 11 中的基底都对芯起支承作用，所以可以将这两种结构称为芯载体。

不管制造波导装置的具体方法如何，即无论有没有 RIE 步骤，都可以分别在上包覆层或下包覆层的上面或下面再使用一些附加层。例如，可以采用形成图案
30 或本领域技术熟练者已知的其它方法，将一层或多层导电层如图 29 所示的电极 17 施加到上包覆层的上面，供热光用途之用。该电极 17 较好是与芯的位置对齐。导

电层的材料例如可以是金属或导电聚合物。

若芯的折射率比基底材料的折射率低，则必须首先形成一层折射率比芯的折射率低的材料。这种层可以称为缓冲层，它例如可由半导体氧化物、折射率较低的聚合物(如图 1—6 所示方法中所用的)或旋施的(spin-on)二氧化硅玻璃材料组成。

基底可以是要在其上形成波导的任何材料。基底材料例如可以选自玻璃、石英、塑料、陶瓷、结晶材料和半导体材料，如硅、氧化硅、砷化镓和氮化硅。在由硅或其它组合物制成的晶片上形成光学元件是特别要考虑的。硅片是较好的基底的原因部分是由于其表面质量高并且散热性优良。为了改进光聚合物与硅片的粘合力，若需要的话可以用硅烷或其它粘合促进剂对硅片进行清洗和处理。基底可以包含或不包含其它部分，所述其它部分或者是具有一定形貌特征的例如槽子或电路，也可以是电光装置如激光二极管。

一种较好的塑料基底是聚氨酯涂覆的聚碳酸酯基底，这种基底披露在于 1999 年 2 月 23 日申请的题为“使用具有特定热膨胀系数的基底和上层来控制依赖于温度的聚合物平面波导装置”的临时专利申请序号 60/121,259 中，该专利的内容在此参考引用。

术语“下包覆层”和“上包覆层”是指位于芯的相背两面的包覆层。因此，在此所用的术语“下包覆层”和“上包覆层”与它们相对于重力场的位置无关。

术语“下包覆层可聚合的组合物”、“上包覆层可聚合的组合物”和“可聚合的芯组合物”分别与在 1997 年 4 月 8 日申请的共未审定专利申请序号 08/838,344 中的第三、第二和第一组合物相对应。对可以用作下包覆层、上包覆层的组合物或可聚合的芯组合物并不限于在 08/838,344 申请中所述的那些组合物。

适用于本发明的可聚合组合物包含一种可聚合化合物或者两种或多种可聚合化合物的混合物，还含有其它添加剂如光引发剂。可用于形成包覆层和可聚合的芯化合物可以是单体、低聚物或聚合物，它们是包含至少一个，较好包含两个、三个、四个或更多个可聚合基团如环氧基团或烯键式不饱和基团的非气态(在大气压下的沸腾温度高于 30°C)化合物，并且它们能通过阳离子基团引发或自由基引发的链增长加成聚合形成高分子链的聚合物。这种化合物在现有技术中是众所周知的。可聚合的化合物可以在光化辐射、热量或这两者的作用下进行聚合。在光化辐射作用下可以聚合的化合物可称为可光聚合的、光固化的、可光固化的、可辐射固化的等等。在一个较好实施方案中，至少一种可聚合的化合

物在每个可聚合的单体、低聚物或聚合物中包含至少两个可聚合基团，例如至少两个环氧基团或烯键式不饱和基团。因此，较好的可聚合化合物是多官能，即二官能、三官能、四官能的等，因为它们包含至少两个可聚合的官能团。所使用的至少一种可聚合化合物例如包含四个可聚合基团，具体是四个环氧基团或四个烯键式不饱和基团。选择可聚合的化合物时，应使得在曝光后，它们具有下述的 T_g 和折射率。

一种较好的可聚合组合物包含至少一种多官能可聚合化合物和至少一种更高官能度的其它可聚合化合物。例如，在可聚合组合物中的一种可聚合化合物可以是二官能可聚合化合物，而在该组合物中的另一种可聚合化合物可以是三官能、四官能、五官能或更高官能度的可聚合化合物。在可聚合组合物中的至少一种可聚合化合物与至少一种其它可聚合化合物的官能度之差较好至少为 2，例如二官能化合物和四官能化合物，三官能化合物和五官能化合物等，或一官能化合物和三官能或更高官能度的化合物。

为了形成交联聚合物，在可聚合组合物中的至少一种可聚合化合物必须至少是二官能的。也可以使用一官能卤化或非卤化的单体，但这种类型的任何非反应单体会有一种程度长期的脱气或材料迁移现象。使用至少为二官能的单体，可以明显减少单体不发生至少部分反应的可能性。

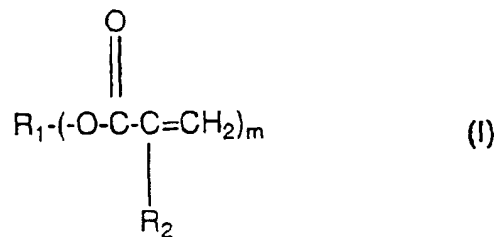
在包含一种以上可聚合化合物的可聚合组合物中，各化合物较好以大致相同的重量比存在。例如，在包含两种可聚合化合物的组合物中，以组合物中各可聚合化合物的总重量计，该组合物较好包含约 40—60 重量%的一种化合物和约 40—60 重量%的另一种化合物。以组合物中各可聚合化合物的总重量计，该组合物更好包含约 45—55 重量%的一种化合物和约 45—55 重量%的另一种化合物。以各可聚合化合物的总重量计，该组合物最好包含各约为 50 重量%的两种可聚合化合物。类似地，在包含三种可聚合化合物的组合物中，以组合物中各可聚合化合物的总重量计，该组合物较好包含各约为 25—40 重量%的三种化合物。以可聚合组合物中各可聚合化合物的总重量计，该组合物更好包含各约为 33 重量%的三种可聚合化合物。若需要的话，可以用四种或更多种可聚合化合物配制可聚合组合物。

一种特别好的制造波导层压片的可聚合组合物是这样一种组合物，它包含大致相同重量比的两种或多种多官能可聚合化合物，其中至少两种化合物的官能度之差至少为 2。这种可聚合的组合物较好包含有效量的一种或多种聚合引发剂。官能度有差异的这些多官能可聚合化合物应是在有效量的一种或多种光引发剂和

有效剂量的光化辐射如紫外光作用下是可光聚合的。而且，在组合物中的这些多官能可聚合化合物较好是以不同的速率进行聚合。

可光聚合的组合物如上所述可用来制造部分固化的波导层压片。然后可以使用光源如激光器和相掩模或双光束干涉装置在这些部分固化的波导层压片中载入衍射光栅如 Bragg 衍射光栅。一种适用于制造在聚合物平面波导中的 Bragg 衍射光栅的这种组合物是下述实施例 G 中的组合物。在说明了可聚合组合物后，将更详细地说明在波导层压片中载入光栅的方法。

可聚合的组合物中宜使用可光聚合的化合物。尤其是，多官能丙烯酸酯单体是较好的。多官能丙烯酸酯的通式结构由结构式(I)给出：



10

对于芯， m 较好为 1 至约 6； R_2 为 H 或 CH_3 ， R_1 可以是脂族、芳族或脂族与芳族混合有机分子链段的键合。较好的是， R_1 是亚烷基、氧化烯基 (alkylene oxide)、氧化亚芳基、脂族聚醚或聚酯部分， R_2 是 H。为了确保固化膜的耐溶剂性和光刻对比性高，交联聚合物是适宜的，因此多官能丙烯酸酯单体 ($m \geq 2$) 是较好的。

15

本发明的一个实施方案通过使用柔韧的、玻璃化转变温度 (T_g) 低的聚合物降低了最终波导装置的应力引起的散射光学损耗。已有技术已知的是，交联聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 取决于交联密度和交联点之间的键合结构。同样已知的是低交联密度和柔韧的键合能获得低的 T_g 。为了确保低的交联密度， $1 \leq m \leq 3$ ，较好是 $m=2$ 并且在两个烯键式不饱和官能度之间具有长的键合链段的单体是较好的。

20

对于本发明，长的键合链段是那些平均分子链长度至少约为 4 个碳原子或更多，较好为 6 个碳原子或更多的链段。合适的柔韧键合结构包括链长多于约 3 个碳原子的亚烷基、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、乙氧基化的双酚 A、聚醚、硫醚、脂族和芳族的烃、醚、酯以及聚硅氧烷等。这些结构或可被基本上不会损坏可聚合化合物光聚合能力的任何侧链基团所取代。合适的取代基包括但不限于烷基、芳基、烷氧基和亚砷基等。为了确保高度的耐热降解性和耐变色性， R_1 热稳定的分子结构是较好。这种 R_1 链段较好基本上不含热敏感的部分如芳族氨基甲酸酯基团和酰胺基团。为了确保低的双折射，应力光学系数和光学极化性都低的 R_1 键合

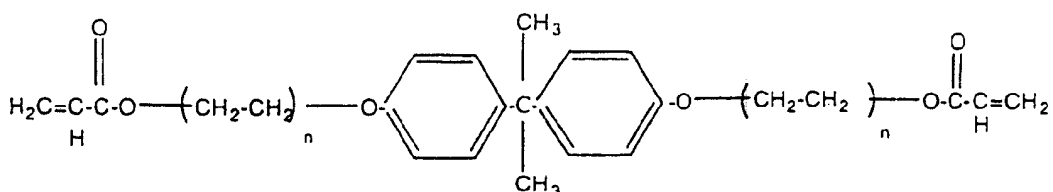
25

是较好的。

对于包覆层，丙烯酸酯也如上所述，然而，在烯键式不饱和官能度之间的平均分子链长度较好约为 6 个碳原子或更长，更好约为 8 个碳原子或更长，再好约为 12 个碳原子或更长。合适的柔韧键合结构包括链长多于 6 个碳原子的亚烷基、

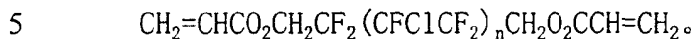
5 聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)和乙氧基化双酚 A。

用于包覆层和芯的较好的可聚合组分是丙烯酸与较好含 2—30 个碳原子的芳族和脂族多元醇的酯和部分酯。聚氧化烯基二醇的部分酯和酯也是合适的。其例子是二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、平均分子量为 200—2000 的聚二丙烯酸乙二醇酯和聚二丙烯酸丙二醇酯、
10 二丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、二丙烯酸(C₂—C₄₀)烷二醇酯如二丙烯酸己二醇酯和二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、平均分子量为 500—1500 的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸二季戊四醇酯、三丙烯酸二季戊四醇酯、四丙烯酸二季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、六丙
15 烯酸二季戊四醇酯、八丙烯酸三季戊四醇酯、三丙烯酸山梨醇酯、四丙烯酸山梨醇酯、五丙烯酸山梨醇酯、六丙烯酸山梨醇酯、丙烯酸酯的酯类低聚物、二和三丙烯酸甘油酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、平均分子量为 100—1500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和上述化合物的混合物。较好的多官能丙烯酸酯低聚物包括，但不局限于丙烯酸化环氧树脂、丙烯酸化聚氨酯和丙烯酸化聚酯。较好的可光聚合的化
20 合物是丙烯酸芳基酯。这种丙烯酸芳基酯单体的例子是二丙烯酸、三丙烯酸和四丙烯酸的芳基酯，例如以苯、萘、双酚 A、亚联苯基、甲烷亚联苯基、三氟甲烷亚联苯基、苯氧基亚苯基等为基的二、三和四丙烯酸酯。较好的丙烯酸芳基酯单体是多官能的丙烯酸芳基酯，更好的丙烯酸芳基酯单体是以双酚 A 结构为基的二、三和四丙烯酸酯。最好的丙烯酸芳基酯单体是烷氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯，如
25 乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、丙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯和乙氧基化六氟双酚 A 二丙烯酸酯。所选择的丙烯酸芳基酯单体是乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯。较好的可聚合组分是具有结构式(II)的单体：



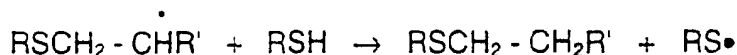
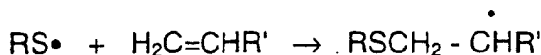
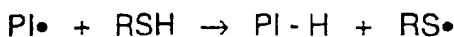
2、3...的整数。x 较好是 4-6。

因此，适用于本发明的可聚合化合物包括，例如聚二丙烯酸二氟亚甲酯、全氟聚醚二丙烯酸酯、全氟聚醚四丙烯酸酯和氯氟二丙烯酸酯。一种合适的氯氟二丙烯酸酯是下述化合物：



在结构中引入氯原子的一个目的是提高折射率达到完全氟化化合物的折射率，而不提高光学损耗的值。

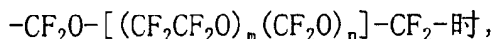
除了上述列出的基团外，可聚合基团 A 也可以是硫醇基。也可以使用硫醇-多烯可紫外固化的物系。在不想受此固化物系的任何特定解释束缚的情况下，通常可以推测硫醇-多烯反应的机理如下：



在此反应的第一步中，光引发剂产生的自由基从硫醇基中去除质子，产生硫醇自由基。然后此硫醇自由基与碳双键反应，形成自由基中间体。然后此自由基中间体从形成硫醇醚和另一个硫醇自由基的另一个硫醇中除去质子。在这个反应中，一个硫醇与一个碳双键反应。同样，为了产生聚合物，硫醇和烯烃必须至少是二官能的。为了获得交联的聚合物，必须使至少一种组分是至少三官能的。

由此反应制得的聚合物通常具有良好的物理性能。它们的收缩也是较低的。与丙烯酸酯不同，这种反应对氧相当不敏感，但它有终止步骤，该终止步骤在两种自由基结合在一起时出现。这些性能表明，这些材料能提供合理的平版印刷分辨率。与这种方法有关的主要问题是低损耗起始材料的取得问题。由于这些材料较好是以 1:1 硫醇:烯烃为基配制的，故可变的折射率要求至少三种不同的化合物来代替此申请中其它地方列举的两种化合物。

当全氟化取代基 R_f 是



25 m/n 之比较好约为 0.5 至 1.4。一种这些材料的样品包括具有不同重复亚单元数目的分子分布。在这种样品中， m 的平均值较好在约 6.45-18.34 的范围内， n 的样品平均值较好在约 5.94-13.93 的范围内。 m/n 之比最好约为 1，并且 m 和 n 的样

摩尔浓度越低，吸收损耗就越低。由于几乎所有的损耗都来自碳-氢键，故可以采用每个分子中氢的数目(H)、单体的分子量(Mw)和其密度(ρ)来计算特定单体的氢摩尔浓度(C_H)，可由下述关系式来表示：

$$C_H = \frac{H \cdot \rho \cdot 1000}{M_w}$$

- 5 尽管 C_H 与特定波导的损耗测量值之间的精确关系不可能获得，但上述关系式能初步指明什么样的材料能用来降低损耗值。在进行这些计算时，很合适的是使用单体固化膜的密度，因为固化膜的损耗是最令人关注的。然而，由于这种膜的密度的测量很困难，可采用液体的密度，只要了解这会引入某些误差。

较好的是，用于波导芯的可光聚合化合物在聚合后能制成玻璃化转变温度约
10 为 80°C 或更低，更好约为 50°C 或更低的芯。而且，较好的是，用于波导包覆层的可聚合化合物在聚合后能制成玻璃化转变温度约为 60°C 或更低，更好约为 40°C 或更低，最好约为 25°C 或更低的包覆层。较好的是，包含在包覆层可聚合组合物中的可聚合化合物也是可光聚合的。特定的 T_g 可由熟练技术人员根据可聚合组分的特征和选择很容易地获得。这取决于诸如分子量、不饱和部位的数目以及可聚合
15 组分的交联密度等因素。一种可聚合的组分本身可以具有所需的 T_g，或者将具有所需 T_g 的各可聚合单体、低聚物和/或聚合物加以配制成为混合物来获得可聚合的组分。T_g 也可以通过改变进行聚合时的曝光时间和温度来加以控制。

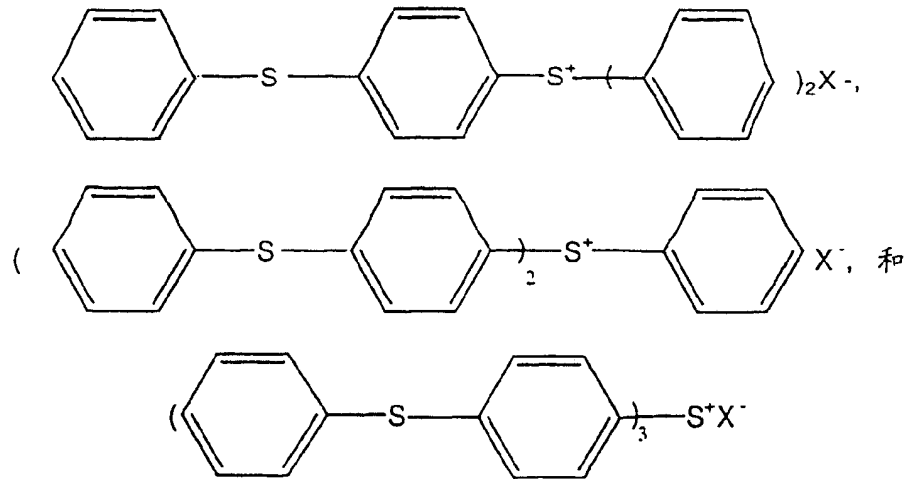
在各可聚合组合物中存在的可聚合化合物的量应足以在经受足够的热和/或光化辐射下能进行聚合。组合物中某种可光聚合化合物的量可以在很宽的范围内
20 变化，并且在制造用作透光装置的透光元件的光聚合物时，所用的可光聚合组合物中常用的那些量都可以使用。可光聚合化合物的量通常约为组合物重量的 35—99.9%。在较好的实施方案中，以整个组合物的重量计，在整个可光聚合组合物中的一种或多种可光聚合化合物占约 80—99.5 重量%，最好占约 95—99.5 重量%。

各光敏组合物还包含至少一种光引发剂。光引发剂可以是能被光激活产生自由
25 基的加成聚合引发剂，而在接近室温如约 20—80°C 时较好不是热活性的。已知能使丙烯酸酯光聚合的任何光引发剂都可使用。较好的光引发剂包括但不限于在美国专利 4,942,112 中所述的那些；在美国专利 3,765,898 中所述的喹啉化合物；在美国专利 2,367,660 中所述的连聚酮醛基化合物；在美国专利 2,367,661 和 2,367,670 中所述的 α-羰基化合物；在美国专利 2,448,828 中所述的偶姻醚；
30 在美国专利 3,479,185 中所述的三芳基咪唑基二聚物；在美国专利 2,722,512 中

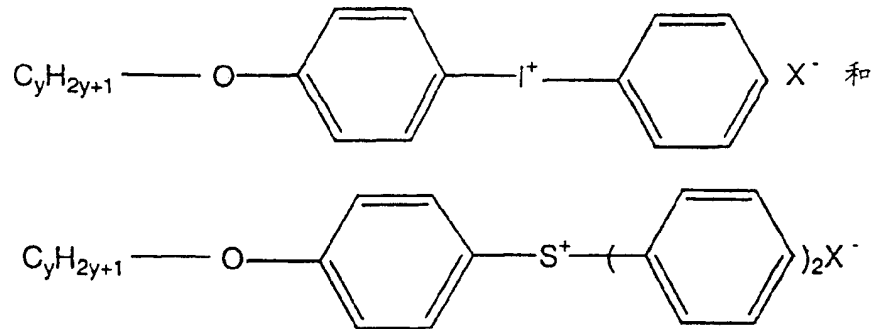
所述的 α -烃取代的芳族偶姻；在美国专利 2,951,758 和 3,046,127 中所述的多核醌类；以及在美国专利 4,656,272 中所述的 s-三嗪。这些专利的在此参考引用。

由至少一种环氧、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的基团封端的可光聚合化合物可以被自由基型光引发剂所引发。合适的自由基型光引发剂包括芳族酮如二苯酮、
5 丙烯酸化的二苯酮、2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌 (benzanthraquinone)、2,3-苯并蒽醌、2,3-二氯蒽醌、苄基二甲基酮缩醇和其它芳族酮，如苯偶姻、苯偶姻醚如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丁醚和苯偶姻苯醚、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻和其它苯偶姻。较好的光引发剂是 1-羟基-环己基-苯酮(Irgacure 184)、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、二苯酮、2,2-
10 二甲氧基-2-苯基苯乙酮(以 Irgacure 651 商品名购自 CIBA-GEIGY Corp.)、 α, α -二乙氧基苯乙酮、 α, α -二甲氧基- α -羟基苯乙酮(Darocur 1173)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮(Darocur 2959)、2-甲基-1-[(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙-1-酮(Irgacure 907)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮(Irgacure 369)、聚{1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮}
15 -1-酮}(Esacure KIP)、[4-(4-甲基苯硫基)-苯基]苯基甲酮(methanone)(Quantacure BMS)、dicampherquinone。最好的光引发剂是那些在辐照下不会变黄的光引发剂。这种光引发剂包括苯并二甲基酮缩醇(Irgacure 651)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(以商品名 Darocur 1173 商购自 Ciba-Geigy Corporation)、1-羟基-环己基-苯酮(Irgacure-184)和 1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮(Darocur 2959)。

由至少一种乙烯基醚基封端的可光聚合化合物可以被自由基阳离子型光引发剂所引发。合适的自由基阳离子型光引发剂包括各种在辐照下产生能催化阳离子聚合的酸物质的化合物。参见 Crivello 的“聚合物科学进展”(Advances in Polymer Science), 62, 1-48 页(1984)。据称第 V、VI 和 VII 族元素的镨盐是最有效和最通用的阳离子光引发剂。它们能产生可促进阳离子聚合的强路易斯酸。乙烯基醚组合物的固化并不局限于特定种类的这些光引发剂，尽管某些种类是较好的，
25 包括以卤素和硫为基的镨盐。更具体地说，在 Crivello 的美国专利 4,058,400 中所述的镨盐光引发剂，尤其是 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 和 SO_3CF_3^- 的碘镨盐和铈盐。较好的光引发剂是三芳基铈盐和二芳基碘镨盐。其中较好的阴离子是六氟磷酸根和六
30 氟铈。这些引发剂所需的用量通常约为 0.1-5 重量%。较好的引发剂包括：



其中 X 是 SbF_6^- 或 PF_6^- 。商购的引发剂包括 Union Carbide 供应的 UVI-6974 (一种 SbF_6^- 盐) 和 UVI-6990 (一种 PF_6^- 盐)。其它的阳离子光引发剂由下式定义:



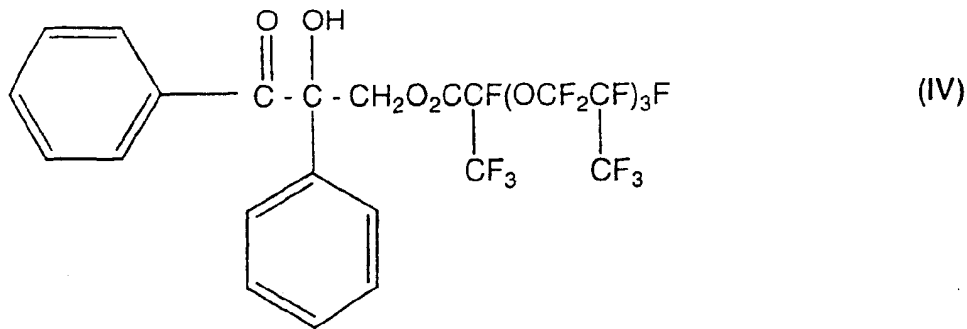
其中 y 是 1—18。

能产生自由基或自由基阳离子的光引发剂在各可光聚合组合物中的量应足以在足够的光化辐射下能使可光聚合的化合物进行光聚合。光引发剂的用量通常占整个组合物的约 0.01—10 重量%，更好约为 0.1—6 重量%，最好约为 0.5—4 重量%。

可光聚合的组合物可以包含由至少一种可光化辐射固化的基团封端的一些可聚合化合物的混合物，所述基团例如上述环氧或烯键式不饱和基团，具体是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙烯基醚。乙烯基醚可与丙烯酸酯反应。尽管丙烯酸酯和乙烯基醚通常不与环氧反应，但若使用合适光引发剂的话，则乙烯基醚、丙烯酸酯和环氧的混合物系可以形成互穿网络。因此，可以使用混合物系采用在此所述的方法来制造光学装置。适用于这种混合物系的光引发剂披露于美国专利 5,510,226 中，该专利的内容在此参考引用。

对于更高氟化的多官能丙烯酸酯，例如购自 3M Specialty Chemicals Division, St. Paul, Minnesota 的氟化合物 L-9367 (其结构如下所示)，较好

的光引发剂是氟化光引发剂，例如在美国专利 Re. 35,060 和 5,391,587 中所述的那些，这些专利的内容在此参考引用。尤其是，可以使用美国专利 Re. 35,060 的实施例 1 中所述的具有结构式 (IV) 的氟化光引发剂。



- 5 也可以不使用光引发剂而采用电子束来促进固化的方式使实施例 A 至 D 的氟化材料固化。

可以在存在热型自由基聚合引发剂的情况下，通过加热很容易地使可聚合的化合物如下述实施例中所述的那些化合物固化。尽管对上述按图象方式的曝光步骤来说，光化辐射固化是较好的，但对任何不按图象方式的固化步骤来说，可以使用热固化。合适的已知热引发剂包括，但不局限于取代或未取代的有机过氧化物、偶氮化合物、频哪醇、秋兰姆和它们的混合物。可利用的有机过氧化物的例子包括，但不局限于过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰和类似的过氧化二酰基；过氧化甲乙酮、过氧化环己酮和类似的过氧化酮；过苯甲酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯和类似的过酸酯；氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯和类似的氢过氧化物；过氧化二叔丁基、过氧化二仲丁基、过氧化二枯基和类似的过氧化二烷基；和过氧化二芳基。其它合适的有机过氧化物包括 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-己烷、1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯、1,3-二(枯基过氧化异丙基)苯、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、过氧化辛酰、过氧化月桂酰、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化羟庚基、二过邻苯二甲酸二叔丁酯、过乙酸叔丁酯和 1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷。以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的重量计，有机过氧化物在组合物中的加入量为 0.01—10 重量%，较好为 0.1—5 重量%。

合适的偶氮型热固化引发剂包括 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、(1-苯基乙基)偶氮二苯基甲烷、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮二(1-环己烷腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)-异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮

二(2-甲基丙烷)和类似的偶氮化合物。

视光敏组合物的目的和最终用途，也可以在光敏组合物中加入其它添加剂。这些添加剂的例子包括抗氧化剂、光稳定剂、体积膨胀剂、自由基清除剂、对比度增强剂、硝酮和紫外吸收剂。抗氧化剂包括的化合物，如酚类，尤其是受阻酚类，包括四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷(以商品名 Irganox 5 1010 商购自 CIBA-GEIGY Corporation)；硫化物；有机硼化合物；有机磷化合物；N,N'-六亚甲基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(以商品名 Irganox 1098 购自 Ciba-Geigy)。可以使用的光稳定剂，更具体地说是受阻胺光稳定剂包括，但不局限于聚[(6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基] 10 基]-六亚甲基[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]，它以商品名 Cyasorb UV3346 购自 Cytec Industries。体积膨胀化合物包括诸如称为 Bailey 单体的螺旋状单体的材料。合适的自由基清除剂包括氧、受阻胺光稳定剂、受阻酚、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基(TEMPO)等。合适的对比度增强剂包括其它的自由基清除剂如硝酮。紫外吸收剂包括苯并三唑、羟基二苯酮等。以组合物的总重量计，这 15 些添加剂的用量可约为 0—6%，较好约为 0.1—1%。较好是整个组合物的所有组分都能相互混合成混合物，更好是基本上均匀的混合物。

当采用紫外辐射使上述可辐射固化的化合物固化时，可以在单体、低聚物或聚合物组分或其溶液中加入光敏剂来缩短固化时间，所述光敏剂如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、偶苯酰(二苯甲酰)、二苯二硫、四甲基秋 20 兰姆一硫化物、二乙酰基、偶氮二异丁腈、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌或 2-叔丁基蒽醌。以可固化化合物的重量计，光敏剂的含量较好最多为 5 重量%。

在此所用的“光化辐射”定义为在光谱的可见、紫外或红外区域中的光，以及电子束、离子束或中子束或 X-射线辐射。光化辐射可以是不相干光或相干光的形式，例如来自激光的光。光化光源、曝光步骤、时间、波长和强度可以视所需的聚合度、光聚合物的折射率和本领域普通技术人员已知的其它因素在很宽的范 25 围内变化。这种常规的光聚合方法和其操作参数在已有技术中是皆知的。光化辐射源和辐射波长可以有很宽的变化，并且可以使用任何常规的波长和光源。较好的是在较短的波长(或高能)辐射下进行光化学激发，使得在处理之前常遇到的辐射如室内光线下不会过早地使可聚合材料发生聚合。也可以采用由高强度光化辐射源如激光器引发的多光子过程。这样，紫外光(波长为 300—400 nm)曝光是方 30 便的。深紫外光(波长为 190—300 nm)曝光也是有用的。方便的光源是装有益于

为处理选择所需波长的合适滤光器的高压氙或汞-氙弧光灯。短波相干辐射也可用于本发明。在靠近 350 nm 的若干波长进行工作的 UV 型氙离子激光器是适宜的。在靠近 257 nm 波长输出的倍频氙离子激光器也是非常适宜的。也可以使用电子束或离子束激发。视光化光源不同,典型的曝光时间通常从几十秒到约几分钟。温度通常约为 10—60℃,然而,以室温为佳。

可以采用常规的方法控制光化辐射的空间途径,使其落在可光聚合材料的层上。例如,在一种常规的方法中,将带有所需透光图案的掩模放在光化辐射源与可光聚合组合物膜之间。该掩模具有使辐射仅落在膜表面的所需区域上的透明和不透明区域。对薄膜进行掩模曝光在已有技术中是皆知的,它包括将透光图案印刷到膜上的接触、接近和喷射几种技术。另一种空间控制的常规方法是使用能对辐射束如激光束或电子束进行引导或聚焦的光化辐射源。这种辐射束仅与小部分可光聚合材料的膜表面相交。所需透光区域的图案是这样获得的,即在空间上将束扫描或移动基底使在膜表面上的这种小的相交点移动,使该相交点相对于静止束发生改变。使用束源的这些类型的曝光在已有技术中称为直接书写法。通过选择辐照的空间特征,可以在基底的表面上获得一些透光区域,并制得板状波导和波导管。板状波导是一种将光波仅限制在膜平面上的波导。波导管是一种也将光波横向限制在膜内的波导。波导管对许多非线性和电光装置来说是必须的,因为它能将光引导到基底的某些区域上,并能分离或合并光波,将来自波导的光耦合到光纤上,并保持光纤中可用的高强度。

本发明的方法可用于制造各种各样的光学元件。通过使用合适的掩模并控制曝光所用光化辐射的瞄准度,也可以产生若干组(array)诸如透镜或棱镜的微光学元件,可以将所述元件设计成在与基底大致上成直角的方向上透射光。这种光学元件组可应用于例如用于下述装置的背面照明,例如液晶显示、投影系统、前或后投影屏、漫射器、瞄准仪、液晶屏幕、用于瞄准仪和照明固定装置的导光组件、出口标记、显示器、屏幕、用于投影系统的显示等。对于这种应用,重要的是能制成由具有明显清晰度和光滑壁的各元件组成的基本上外观完美的装置。本发明的组合物可用于提高清晰度和壁光滑性的关键方面的性能。对于某些用途,还可以将基底从波导芯和包覆层上去除。

本发明制成的光学元件在 1550 nm 的光学损耗较好约为 0.1 dB/cm 或更小至约 0.5 dB/cm,更好小于约 0.3 dB/cm,再好小于约 0.25 dB/cm,最好小于约 0.20 dB/cm。另外,由 ASTM D 1544-80 测定聚合的包覆层、芯和缓冲层的 Gardner 指

数较好约为 3 或更小，更好约为 2 或更小，最好约为 1 或更小。

装置的测试和模拟表明，装置的寿命(损耗为 0.1 dB/cm 的时间)在 120°C(操作温度)时大于 10 年，在 250°C(典型的装置封装温度)时大于 1 小时，这样，按本文披露的内容制成的装置就可应用于航空、军事和电讯工业中。本发明材料具
5 有一定柔韧性，所以能制造具有所需弯曲角度的装置。即使装置遇到非常高或非常低的温度也不会发生破裂。由于材料有良好的粘合性能，所以能在各种基底上制造耐用的装置，即使在某些诸如高温和高湿的苛刻环境下也不会脱层。装置制造技术与半导体工业制造技术的相容性促进了混合光电子电路的发展。

下述不受限制的实施例用于说明本发明。应明白的是，光敏涂料组合物各组分
10 的种类和比例上的变化对本领域的技术熟练者来说是显而易见的，且都在本发明的范围内。

实施例

为了合成交联的光聚合物，将单体或低聚物与光引发剂和抗氧化剂混合，并
15 很好地搅拌。采用旋涂、狭缝涂布或使用合适隔离子的直接液体浇注法，将所得的溶液涂覆成为液体薄膜。通过旋涂速度或隔离子厚度来控制膜的厚度。用 Sloan Dektak IIA 外形仪测量膜的厚度小于 50 μm ，较厚的膜厚则用显微镜测量。

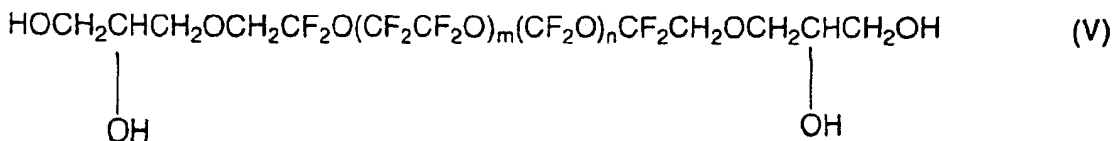
本发明实施例中所用的某些氟化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是商购的。例如，在实施例 C 和 D 中所用的氟化丙烯酸酯购自 3M Specialty Chemicals Division, St.
20 Paul, Minnesota。本发明所用的氟化丙烯酸酯也可采用本领域技术熟练者通常已知的方法从商购氟化多元醇制得。实施例 A 所用的氟化多元醇例如购自 Ausimont USA, Inc., Thorofare, New Jersey。氟化丙烯酸酯也可以从购自 Lancaster Synthesis, Inc., Windham, New Hampshire 的多元醇 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟-1, 6-己二醇制得。

25 若可聚合化合物如丙烯酸酯从多元醇合成，则应注意尽实际可能多地去除残余的醇或其它带有羟基的杂质，因为在电讯装置应用的有关光谱区即在 1300—1550 nm 区中，羟基会强烈地吸收光能。较好的产物提纯方法披露于实施例 A 中。

实施例 A

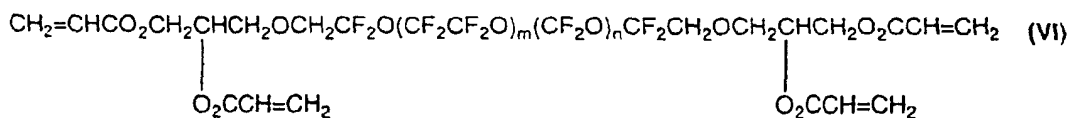
30 给三颈玻璃烧瓶装上冷凝管和搅拌器。在烧瓶中加入商标为 Fluorolink® T 的氟化多元醇(化合物 V, 900 g)和对甲氧基苯酚(0.5 g)。此实施例中所用的氟

化多元醇是可以表示成具有结构式(V)的化合物:



其中 m/n 之比较好约为 0.5—1.4, m (平均值)约为 6.45—18.34, n (平均值)约为 5.94—13.93。 m/n 之比更好约为 1, 并且 m (平均值)和 n (平均值)分别约为 10.3。

- 5 然后加入丙烯酰氯(170 g), 剧烈地搅拌混合物。放出的热量使温度升至 70 °C。然后将温度升至 90 °C, 进行反应 3 小时。然后将物系置于真空下, 去除反应生成的 HCl 和过量的丙烯酰氯。然后将混合物冷至室温。样品的红外光谱证实了在 3500 cm^{-1} 处宽吸光度的消失, 这归因于多元醇上的羟基。然后在 1/2 小时的时间内在反应烧瓶中缓慢加入三乙胺(124 g)。然后过滤样品, 除去所形成的氯化三乙胺。
- 10 然后用水洗涤样品两次。分离所得的四丙烯酸酯。四丙烯酸酯产物是可以表示成具有结构式(VI)的化合物:



其中 m/n 之比较好约为 0.5—1.4, m (平均值)约为 6.45—18.34, n (平均值)约为 5.94—13.93。 m/n 之比更好约为 1, 并且 m (平均值)和 n (平均值)分别约为 10.3。

- 15 这种具有结构式(VI)的化合物是全氟聚醚四丙烯酸酯。因为它们是四官能的, 所以它们也可用于调节固化膜的交联密度, 改变其物理性能。这种材料的高分子量形式的损耗也非常低, 同时与本文所披露的某些其它材料相比, 其溶解度往往也较好。这些材料中的一种, 其物理性能示于下表中。

分子量	液体折射率 ^a	固化折射率 ^b	密度	氢的数目(#)	C_H^c
2400	1.3362	1.335	1.663	26	18.0

20 ^a n_D^{20}

^b 对使用 1%光引发剂制得的固化膜, Metricon 2010 棱镜耦合器在 1550 nm 的读数

^c 在化合物(上述)中氢原子的摩尔浓度

实施例 B

本发明所用的合适单体包括具有通式结构为 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ 的聚二丙烯酸二氟亚甲酯，其中 n 较好为 1—10。对于这种类型的材料， n 的值越高，则折射率就越低，交联密度就越低，并且吸光度就越低。这些材料往往能制造交联密度高的较硬的膜。它们也具有优良的粘合性，但吸收损耗比本申请所述某些其它材料的高。下表列出了这些材料中两种的经选择的物理性能。

重复单元的数目 (n)	液体折射率 ^a	固化折射率 ^b	密度	氢的数目	分子量	C _H ^c
4	1.3920	1.4180	1.433	10	370	38.7
6	1.3797	1.4061	1.510	10	370	32.1

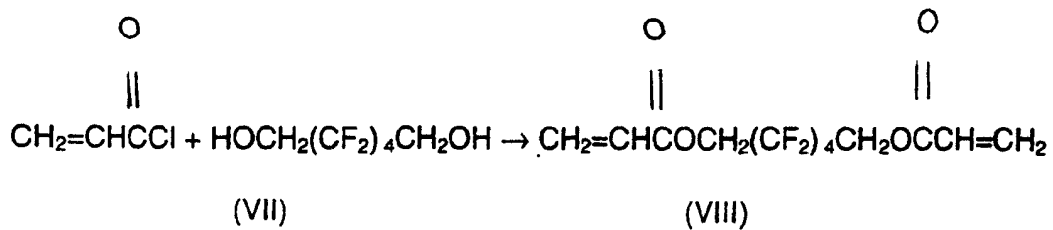
^a n_D^{20}

^b 对使用 1%光引发剂制得的固化膜，Metricon 2010 棱镜耦合器在 1550 nm 的读数

^c 在化合物(上述)中氢原子的摩尔浓度

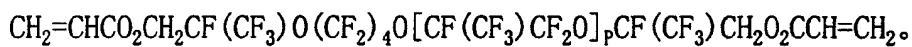
按下述方法制造化合物二丙烯酸八氟己二醇酯。给三颈玻璃烧瓶装上冷凝管。在烧瓶中加入购自 Lancaster Synthesis, Windham, New Hampshire 的多元醇 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇 (OFHD, 300 g) 和对甲氧基苯酚 (0.5 g)。将烧瓶加热到 70°C，使 OFHD 熔化。然后加入丙烯酰氯 (228 g)，剧烈地搅拌混合物。放出的热量使温度升至 90°C。然后将温度保持在 90°C，进行反应 3 小时。再将物系置于真空下，去除反应生成的 HCl 和过量的丙烯酰氯。然后将混合物冷至室温。样品的红外光谱证实了在 3500 cm^{-1} 宽吸光度的消失，这归因于多元醇上的羟基。然后在 1/2 小时的时间内在反应烧瓶中缓慢加入三乙胺 (189 g)。然后过滤样品，除去所形成的氯化三乙胺。然后用水洗涤样品两次。再真空汽提除去剩余的水。

从多元醇 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇(化合物 VII)反应形成二丙烯酸八氟己二醇酯化合物(VIII)，可以表示如下：



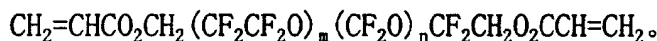
实施例 C

- 可以在本发明中使用的另一种多官能丙烯酸酯包括以商品名 L-12043 购自 3M Specialty Chemicals Division 的下式氟化丙烯酸酯：

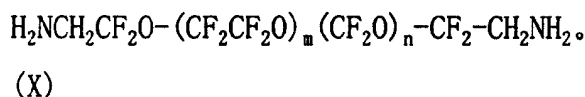
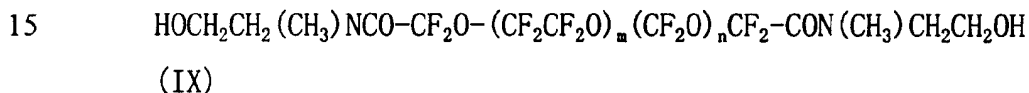


实施例 D

- 可以在本发明中使用的另一种多官能丙烯酸酯包括以商品名 L-9367 也购自 3M Specialty Chemicals Division 的下式氟化丙烯酸酯：



在本发明实践中有用的可聚合单体也可以从例如具有结构式 IX 的氨基封端的聚(全氟氧化烯)或具有结构式 X 的二胺，在叔胺存在条件下与丙烯酰基卤或丙烯酸酐进行反应制得：



- 为了制造合适的聚合物平面光波导，较好是细微地控制各种芯和包覆层的折射率。尽管理论上这可以通过调节特定涂层中所用的单个单体、低聚物或聚合物组分的结构来达到所需的折射率，但在实践中经常较方便的做法是将不同折射率的几种单体、低聚物或聚合物组分混合在一起，以便获得复合材料的所需折射率。

- 将实施例 A-B 或上述实施例 C-D 中制得的各可聚合化合物分别与 1 重量% 合适的光引发剂混合后来测量折射率。先要将混合物旋涂到硅片上，达厚度 5-10 微米。用氮气吹扫样品，然后用紫外光固化其成为硬化膜。然后使用 TE 型带有 1550 nm 激光源的 Metricon 2010 测试仪测量膜的折射率。结果列于表 2 中。

表 2

样品	在 1550 nm 处的折射率
A	1.3519
B	1.4183
C	1.3454
D	1.3079

在光引发前，用氮气吹扫样品，以便从样品中除去氧气（一种已知的光聚合引发剂）。也可以对盛有样品的容器抽空，除去氧气。氧气的抑制作用通常是不希望的，使得可聚合的材料基本上完全固化成折射率值随时间或在其后可能遇到附加辐射时都不会发生明显改变的固化材料。然而，若需要的话，如上所述，可以使各层部分固化，而在整个多层结构形成以后，再在后固化曝光步骤中使某些层或所有的层进一步固化。

使用实施例 A-D 材料的各种混合物，可以获得一层折射率控制为 1.3079—1.4183 的层。也可以使用符合上述化学结构式(III)的其它材料进一步扩大此范围。带有比表 2 所列实施例 A-D 中 R_f 基团大或小的 R_f 基团的结构，其折射率很可能不在此范围内。

也可以将满足通式(III)的单体与其它单体如上述的非氟化化合物混合。如表 3 所示，包括非氟化化合物在内的常规(甲基)丙烯酸酯的折射率值可约为 1.4346—1.5577。该表列出了由 Sartomer Company, Exton, PA 提供的各种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的折射率值。然而，与完全氟化的物系相比，含有非氟化单体的混合物系的损耗很可能更高。

表 3

化学名称	Sartomer 产品	折射率
丙烯酸异辛酯	SR-440	1.4346
丙烯酸 2-2(乙氧基乙氧基)乙酯	SR-256	1.4355
丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯	SR-256	1.4366
二乙酸三甘醇酯	SR-322	1.4370
丙烯酸异癸酯	SR-395	1.4395
甲基丙烯酸异癸酯	SR-242	1.4414
丙烯酸月桂酯	SR-335	1.4416
甲基丙烯酸月桂酯	SR-313	1.4420
丙烯酸异癸酯	SR-395	1.4431
丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯	SR-9003	1.4464
烷氧基化的二官能丙烯酸酯	SR-9040	1.4470
甲基丙烯酸缩水甘油酯	SR-379	1.4470
甲基丙烯酸缩水甘油酯	SR-379	1.4470
丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯	SR-9003	1.4470
烷氧基化的二官能丙烯酸酯	SR-9040	1.4470
甲基丙烯酸十三烷基酯	SR-493	1.4472
丙烯酸十三烷基酯	SR-489	1.4474
己内酯丙烯酸酯	SR-495	1.4483
二丙烯酸三丙二醇酯	SR-306	1.4485
甲基丙烯酸硬脂醇酯	SR-324	1.4485
三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯	SR-368	1.4489
二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯	SR-297	1.4489
二丙烯酸 1,3-丁二醇酯	SR-212	1.4501
二丙烯酸新戊二醇酯	SR-247	1.4503
二甲基丙烯酸新戊二醇酯	SR-248	1.4510
促进粘合的单官能酸酯	CD-9050	1.4513
二甲基丙烯酸乙二醇酯	SR-206	1.4522

烷氧基化的脂族二丙烯酸酯	SR-9209	1.4533
二丙烯酸 1,4-丁二醇酯	SR-213	1.4535
二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯	SR-214	1.4545
C14-C15 丙烯酸酯封端的单体	SR-2000	1.4548
二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯	SR-214	1.4548
甲基丙烯酸四氢糠酯	SR-203	1.4553
二丙烯酸己二醇酯	SR-238	1.4553
二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯	SR-239	1.4556
二丙烯酸 1,6-己二醇酯	SR-238	1.4560
丙烯酸四氢糠酯	SR-285	1.4563
二甲基丙烯酸己二醇酯	SR-239	1.4565
丙氧基化的三甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-501	1.4567
丙烯酸环己酯	SR-208	1.4567
高度丙氧基化的三丙烯酸甘油酯	SR-9021	1.4575
丙烯酸四氢糠酯	SR-203	1.4575
甲基丙烯酸环己酯	SR-220	1.4575
丙烯酸四氢糠酯	SR-285	1.4577
二甲基丙烯酸三甘醇酯	SR-205	1.4580
C14-C15 甲基丙烯酸酯封端的单体	SR-2100	1.4585
二甲基丙烯酸四甘醇酯	SR-209	1.4587
丙氧基化 ₃ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-492	1.4590
二丙烯酸二甘醇酯	SR-230	1.4590
聚二甲基丙烯酸乙二醇酯	SR-210	1.4598
丙氧基化的三丙烯酸甘油酯	SR-9020	1.4605
二丙烯酸三甘醇酯	SR-272	1.4606
二甲基丙烯酸二甘醇酯	SR-231	1.4607
高度丙氧基化的三丙烯酸甘油酯	SR-9021	1.4610
丙氧基化的三丙烯酸甘油酯	SR-9020	1.4612
二丙烯酸四甘醇酯	SR-268	1.4621
己内酯丙烯酸酯	SR-495	1.4637

聚二丙烯酸乙二醇(200)酯	SR-259	1.4639
聚二甲基丙烯酸乙二醇(400)酯	SR-603	1.4645
二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯	SR-355	1.4654
聚二甲基丙烯酸乙二醇(600)酯	SR-252	1.4655
聚二丙烯酸乙二醇(400)酯	SR-344	1.4655
聚二甲基丙烯酸乙二醇(600)酯	SR-252	1.4666
聚二丙烯酸乙二醇(600)酯	SR-610	1.4676
乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-454	1.4686
乙氧基化 ₃ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-454	1.4689
乙氧基化 ₆ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-499	1.4691
乙氧基化 ₉ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-502	1.4692
促进粘合的三官能酸酯	CD-9051	1.4692
乙氧基化 ₁₅ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-9035	1.4695
烷氧基化的三官能丙烯酸酯	SR-9008	1.4696
乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-9035	1.4697
乙氧基化 ₂₀ 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-415	1.4699
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	SR-350	1.4701
乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-415	1.4705
乙氧基化的三丙烯酸季戊四醇酯	SR-494	1.4711
丙烯酸异冰片酯	SR-506	1.4722
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	SR-351	1.4723
三官能甲基丙烯酸酯	SR-9010	1.4723
三官能甲基丙烯酸酯	SR-9010	1.4723
三官能甲基丙烯酸酯	SR-9011	1.4724
丙烯酸异冰片酯	SR-506	1.4738
甲基丙烯酸异冰片酯	SR-423	1.4738
甲基丙烯酸异冰片酯	SR-423	1.4740
Saret 交联剂(三官能的)	SARET 500	1.4751
Sarit 交联剂(三官能的)	SR-500	1.4751
二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯	SR-355	1.4758

在三官能甲基丙烯酸酯单体中的芳族酸的甲基丙烯酸半酯	SB-600	1.4767
三丙烯酸季戊四醇酯	SR-444	1.4790
脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯	CN-965	1.4800
三丙烯酸季戊四醇酯	SR-444	1.4801
芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯	CN-972	1.4810
脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯	CN-962	1.4812
低粘度脂族二丙烯酸酯低聚物	CN-132	1.4817
环氧化的豆油丙烯酸酯	CN-111	1.4821
四丙烯酸季戊四醇酯	SR-295	1.4823
四丙烯酸季戊四醇酯	SR-295	1.4847
五丙烯酸二季戊四醇酯	SR-399	1.4885
五丙烯酸酯	SR-9041	1.4887
五丙烯酸季戊四醇酯	SR-399	1.4889
低粘度的脂族三丙烯酸酯低聚物	CN-133	1.4896
五丙烯酸酯	SR-9041	1.4899
在 EEP 酯溶剂中的芳族酸的甲基丙烯酸半酯	SR-401	1.4905
高度乙氧基化 ₃₀ 的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	CD-9036	1.4906
脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯	CN-981	1.4916
在 PM 醇溶剂中的芳族酸的甲基丙烯酸半酯	SB-400	1.4921
脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯	CN-980	1.4931
乙氧基化的壬基酚丙烯酸酯	SR-504	1.4936
在 SR454 中的芳族酸的甲基丙烯酸半酯	SB-500E50	1.5010
在 SR454 中的芳族酸的丙烯酸半酯	SB-520E35	1.5022
在 SR344 中的芳族酸的甲基丙烯酸半酯	SB-500K60	1.5029
甲基丙烯酸苯氧基乙酯	SR-340	1.5100
甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯	SR-340	1.5109
高度乙氧基化 ₁₀ 的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	SR-480	1.5112
乙氧基化 ₁₀ 的双酚 A 二丙烯酸酯	SR-602	1.5142
丙烯酸苯氧基乙酯	SR-339	1.5151
丙烯酸 2-苯氧基乙酯	SR-339	1.5160

乙氧基化 ₆ 的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	CD-541	1.5227
低粘度的芳族一丙烯酸酯低聚物	CN-131	1.5259
丙烯酸硬脂醇酯	SR-257	1.5312
乙氧基化 ₄ 的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	CD-540	1.5315
乙氧基化 ₄ 的双酚 A 二丙烯酸酯	SR-601	1.5340
乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	SR-348	1.5389
乙氧基化 ₂ 的双酚 A 二甲基丙烯酸酯	SR-348	1.5424
乙氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯	SR-349	1.5424
乙氧基化 ₂ 的双酚 A 二丙烯酸酯	SR-349	1.5425
环氧丙烯酸酯	CN-120	1.5558
环氧丙烯酸酯	CN-104	1.5577

另外，也可以包括在这些配料中使用溶解的热塑性材料。单体和/或聚合物的替换使用严格地受到与本发明固化材料相容性的限制。

5 对比例 1

采用下述过程来制造直波导。采用旋涂用硅烷处理干净的硅片，制得用于丙烯酸酯配料的粘合剂连接层。用下包覆层聚合组合物旋涂在处理过的晶片上，所述组合物含有下表所列的各个量的可聚合化合物、光引发剂和抗氧化剂。下包覆层的厚度等于或大于约 10 μm。然后在氮气条件下用紫外光固化上述组件。所配

10 制的可聚合芯组合物包含下表所列的各个量的可聚合化合物、光引发剂和抗氧化剂。然后在下包覆层的顶部旋涂可聚合芯组合物。配制可聚合芯组合物，务使其折射率高于下包覆层的折射率。芯层的厚度取决于所需的波导高度，对于单模波导来说，该厚度一般约为 5—9 微米。然后通过光掩模将可聚合芯组合物暴露在紫外光下。然后用溶剂去除未曝光的材料。再在芯层上面涂上上包覆层，所述上包

15 覆层一般由与下包覆层所用的相同材料制成。较好的涂覆方法是旋涂。然后将上包覆层组合物固化。

对比例 1

组分或性能	芯	包覆层 重量%
Sartomer SR349	10.0 重量%	---
Sartomer SR238	5.0 重量%	---
Sartomer SR610	27.6 重量%	32.6 重量%
Sartomer SR306	55.1 重量%	65.2 重量%
Irgacure 651 光引发剂	1.0 重量%	1.0 重量%
Irganox 1010 抗氧化剂	0.3 重量%	0.3 重量%
折射率(在 1550 nm)	1.4980	1.4928
T _g (°C)	11	---

实施例 E

使用下表所列的配料重复制造对比例 1 光学元件的步骤：

5 实施例 E

组分或性能	芯	包覆层 重量%
实施例 B 制得的产物	13 重量%	---
购自 3M Specialty Chemicals Division 的 L-12043	86 重量%	99 重量%
光引发剂(化合物 IV)	1.0 重量%	1.0 重量%
折射率(在 1550 nm)	1.3562	1.3471
T _g (°C)	32	(见注 1)

注 1：采用动态机械分析法测定芯层的 T_g 值。包覆层的 T_g 值没有测定，但预料大约与芯的 T_g 值相同。

实施例 F

10 使用下表所列的配料重复制造对比例 1 光学元件的步骤：

实施例 F

组分	芯	包覆层
实施例 A 制得的产物	60 重量%	30 重量%
L-9367(购 自 3M Specialty Chemicals Division)	38 重量%	68 重量%
化合物(IV)光引发剂	2.0 重量%	2.0 重量%
折射率(在 1550 nm)	1.3249	1.3188
T _g (°C)	-8	(见注 1)

注 1: 采用动态机械分析法测定芯层的 T_g 值。包覆层的 T_g 值没有测定, 但预料大约与芯的 T_g 值相同。

5 实施例 G

采用下述过程制造直波导。用标准清洗 1(SC1)法清洗未氧化的硅片。标准清洗 1 是一种众所周知的化学组合法, 它用于清洗裸露的硅或含有热生长或沉积氧化物的硅片。该清洗法要求将晶片浸到 1:5:1 的氢氧化铵:水:30%过氧化氢的溶液中。然后在 1/2 小时内将溶液的温度升至 70°C。然后在去离子水中漂洗晶片。再用干净的海绵将 3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷(Gelest Inc., Tullytown, Pennsylvania)施加到晶片上进行处理。用乙醇漂洗掉过量的 3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷, 随后再用干净的海绵轻轻擦拭, 除去颗粒。然后在表面温度设置为 70°C 的热板上对晶片进行干燥。

按下表配制下包覆层可聚合的组合物, 过滤至 0.1 微米。将一定量(1.0 ml)的这种组合物施涂到晶片上, 此时将晶片装于旋涂机(购自 Cost Effective Equipment division, Brewer Science, Inc., Rolla, Missouri, USA)的夹盘中心。使材料旋转, 获得 10 微米厚的层。这要求以 100 rpm 铺展 30 秒钟, 随后从 100 rpm 至 750 rpm 增速 60 秒钟。随后将样品放在吹洗箱内, 以 7.1 升/分钟的流量在 2 分钟内用氮气吹洗之。然后使用 Tamarack 光源通过 3° 漫射器以 10.4 W/cm² 对样品进行曝光。再将样品再装到旋涂机上。然后将按下表配制的可聚合芯组合物如上所述过滤, 取其 1.5 ml 旋涂到晶片上。具体是使晶片旋转, 以 100 rpm 铺展 30 秒钟, 随后用从 100 rpm 至 1350 rpm 增速 60 秒钟, 获得 6 微米厚的层。然后将样品放在真空钟罩中, 抽真空至 26.67 帕斯卡(0.2 托), 去除气泡。然后在真空下将光掩模与样品接触, 并保持 1 分钟。然后释放真空, 将样品如上所述放在吹洗箱内, 以

11.9 mW/cm²曝光 20 秒钟。去除掩模，再次将晶片放在旋涂机上。以 1100 rpm 旋转样品，并用 8 ml 得自 Ausimont USA 的 Galden® HT110 全氟化醚溶剂显象 90 秒钟。然后以与下包覆层相同的方式用上层包覆层材料涂覆样品，不同的是在 9.3 mW/cm²时固化 60 秒钟。

5 实施例 G

组分或性能	芯	包覆层
实施例 A 的产物	49.5 重量%	55.9 重量%
实施例 B 的产物	49.5 重量%	43.1 重量%
Darocur 1173 光引发剂	1.0 重量%	1.0 重量%
折射率(在 1550 nm)	1.3786	1.3723
T _g (°C)	30	(见注 1)

注 1: 采用动态机械分析法测定芯层的 T_g 值。包覆层的 T_g 值没有测定，但预料大约与芯的 T_g 值相同。

实施例 G 材料的固化组合物的色散低，即在 1550 nm 的数量级为 10⁻⁶，双折射低(≈10⁻⁴)，并且环境稳定性高。

10 测量由不同材料制成的单模波导的总损耗随波导长度变化的情况。使用这些结果，可以确定整个材料的损耗。

由实施例 E 的芯和包覆层制得的波导的损耗测量示于图 30 中。通过 20 mm 长的波导测量损耗。然后切开波导，制成 15 mm 长的波导，再次测量损耗。最后再次切开波导，制成 10 mm 长的波导。然后将外推到零长度的损耗的外推点补充到图上。定出线的斜率，以分贝/厘米(dB/cm)表示。表 4 列出了对比例 1 和实施例 E-G 的各自结果。

表 4

样品	在 1550 nm 的 dB/cm
对比例 1	0.75
实施例 E	0.29
实施例 F	0.19
实施例 G	0.24

20 从实施例 E、F 和 G 的损耗结果可以看出，与常规的材料相比，使用氟化烷

基或氟化醚丙烯酸酯能制得传播损耗非常低的波导。

使用 Metricon 2010 棱镜耦合折射率测量仪以 TE 和 TM 两种极化方式在 1550 nm 进行测试，实施例 E、F 和 G 的材料也不具有可测的极化依赖性。测得的结果表示在 TE 和 TM 极化之间的折射率差值小于 0.0001，而这是测试仪器的测量灵敏度。本发明的结果与美国专利 5,598,501 中所报导的高 T_g 氟化聚酰亚胺的差值为 0.008(在光波长为 1.3 μm)差不多。尽管氟化聚酰亚胺的损耗低，但其双折射对其用途明显是不利的。已有技术已知的是，双折射材料视材料的取向具有不同的折射率。由于诸如热光开关、定向耦合器等装置的工作是利用小的折射率之差的，所以其工作对于高度双折射材料中的 TE 和 TM 极化来说是不同的。这通常不可接受，因为进入装置的光具有未知状态的极化。在实施例 E、F 和 G 中实际上不存在极化依赖性，这一点表明这些材料的损耗低，并且能制得具有最小极化损耗和极化转移的波导。

实施例 H

进行下述过程来检验这样一个假定，即与干燥的热塑性材料相比，经历着快速固化过程的液体材料中不大容易产生机械应力。

将仅由乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯(EBDA，以 Sartomer 349 购自 Sartomer Company, Exton, PA)与 1%光引发剂制成的紫外涂料旋涂到硅片上，用紫外光使其完全固化，获得 10 微米厚的层。用 Joncryl 130(S. C. Johnson Polymer, Racine, WI，一种含水的苯乙烯化丙烯酸类共聚物)涂覆另一块硅片，在 70°C时干燥 10 分钟。两种材料的玻璃化转变温度为 62°C。这两种材料也都具有芳族和脂族化学基团。EBDA 的固化膜是高度交联的，而 Joncryl 130 的干燥膜是热塑性的。普通技术人员通常会想到高度交联的聚合物会处于比热塑性聚合物更大的应力状态。这应该会导致 TE 和 TM 折射率测量值之间较大的差别。事实上，却是下述相反的结果：

	退火前		退火后	
	EBDA	Joncryl 130	EBDA	Joncryl 130
平均 TE	1.54518	1.53968	1.54562	1.5397
平均 TM	1.54486	1.54020	1.54542	1.5405
差值	-0.00032	0.00052	-0.0001	0.0008
ANOVA P-值	0.32223	0.02602	0.2565	0.0008

上表列出了使用 Metricon 2010 Prism Coupler 测量两种材料的 TE 和 TM 的 10 个读数的平均值。算出平均 TE 和 TM 读数的差值，并进行方差分析(ANOVA)，

5 以确定该差值在统计学上是否显著。在退火前，EBDA 样品的 TE 和 TM 差值为-0.00032，然而高的 P-值表明这个结果在统计学上是不显著的。该差值大大低于试验测量的误差极限。Joncryl 130 材料的差值为 0.00052。与 EBDA 样品不同，此差值在统计学上是非常显著的。在 70°C 退火 2 小时后，EBDA 的 TE 和 TM 差值略有下降，并在统计学上仍然不显著。然而，Joncryl 130 材料的 TE 和 TM 差值实

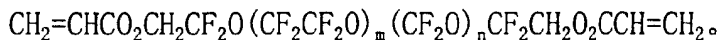
10 际上提高了，并且在统计学上仍然是显著的。如上所述，Joncryl 130 是一种不具有与随后交联步骤有关的附加应力的热塑性材料。当使用如美国专利 5,054,872 中所述用于制造光波导的可交联、固体环氧酚醛清漆树脂 (novalac resin) (Epon SU-8, Shell Chemical, Houston TX) 重复此试验时，发现 TE 和 TM 的差值大于 0.001，而不管退火条件如何。

15 通过此试验可以看出，液体可光固化的组合物优于溶解在溶剂中的固体热塑性可光固化的聚合物。

实施例 I

在实施本发明时，可以使用全氟聚醚二丙烯酸酯，例如用下述通式表示的化

20 合物：



对于这类材料，m 和 n 的值可以有相当大的变化。这些材料的最终分子量可约为 500—4000。m 和 n 的值越高，折射率就越低，交联密度就越低，并且吸收损耗就越低。从下表给出的折射率和 C_H 值可以看出，这些材料可以是非常高度氟化

25 的。尽管为降低损耗的目的，希望使用尽可能高氟化的材料，但在施加随后的层

如电极时,这种高度氟化的材料在粘合性上是有困难的。另外,这些材料与其它较少氟化材料的溶解性较为有限。对于分子量较高的种类,应使用氟化光引发剂,例如美国专利 5,391,587 和再公布专利 35,060 中所述的那些。这些材料也可制造非常柔软的膜。这些材料的玻璃化转变温度可低至 -90°C 。

5

分子量	液体折射率 ^a	固化折射率 ^b	密度	氢的数目	C_H^c
1100	1.3239	1.3389	1.649	10	15.0
2100	1.3090	1.3079	1.749	10	8.3

^a n_D^{20}

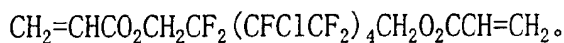
^b 对使用 1%光引发剂制得的固化膜, Metricon 2010 棱镜耦合器在 1550 nm 的读数

^c 在化合物(上述)中氢原子的摩尔浓度

10

实施例 J

实施本发明时,可以使用具有下述结构式的氯氟二丙烯酸酯化合物:



该化合物的性能列于下表中。

15

液体折射率 ^a	固化折射率 ^b	密度	氢的数目	分子量	C_H^c
1.4216	1.4416	1.580	10	684	23.1

^a n_D^{20}

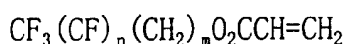
^b 对使用 1%光引发剂制得的固化膜, Metricon 2010 棱镜耦合器在 1550 nm 的读数

^c 在化合物(上述)中氢原子的摩尔浓度

20

实施例 K

实施本发明时,可以使用具有下述通式的单官能氟化丙烯酸酯:



其中 m 一般为 1 或 2, n 为 0-10 或更大。当 n=8 和 m=2 时此材料的典型的性能值列于下表中。对于此材料, n 的值越高,折射率、玻璃化转变温度和吸收损耗就越低。如上所述,尽管可以在本发明中使用单官能单体,但这种类型的任

何未反应单体会产生某种程度长期脱气或材料迁移的现象。为了避免单官能单体不发生至少部分反应的可能性，需要较长时间的较高辐照剂量，确保这些材料能进行充分的固化。而使用多官能单体通常不需要这种措施。

液体折射率 ^a	固化折射率 ^b	密度	氢的数目	分子量	C _H ^c
1.3387	1.3325	1.6	7	569	19.7

5 ^a n_D²⁰

^b 对使用 1%光引发剂制得的固化膜，Metricon 2010 棱镜耦合器在 1550 nm 的读数

^c 在化合物(上述)中氢原子的摩尔浓度

10 可以将衍射光栅如 Bragg 衍射光栅载入部分固化(即不完全固化)的平面波导层压片中。可以采用本文所述的光刻法或反应性离子蚀刻法，或者采用与在此所述较好可聚合组合物适应的任何其它方法，来制造这种部分固化的波导层压片。光栅是载入至少部分固化的波导芯中，但光栅也应延伸到与芯相邻的包覆层中。

15 通常，可载入光栅的部分固化的波导装置应采用某种方法从能制造低损耗、低双折射、高性能波导的材料制得，如按上述披露的内容制得的波导。也就是说，除了如下所述选择尤其适于制造波导装置中的有效光栅所用的材料时所应考虑的一些附加因素外，还不应忽视前述的制造低损耗波导时通常应考虑的因素，若可能的话。例如，较好的可聚合芯和/或包覆层组合物是可光聚合的并且包含至少一种光引发剂，当暴露在能有效地使组合物中各较好的全氟化可光聚合化合物部分固化的光化辐射剂量下时，所述光引发剂能有效地引发所述化合物进行光聚合。

20 若要将光栅载入波导，则至少制造芯，较好也制造包覆层所用的特别好的材料是处于部分固化状态的可光聚合的组合物，该组合物包含至少两种重量比大致上相同的可光聚合的化合物，所述化合物的折射率不同(完全固化时)并且其特征还在于下述性能中的一种或多种：不同的官能度、聚合速率和在部分固化聚合物基体中的分子扩散速率。如下所述，这些性能对在部分固化的波导中载入有效的光栅是有利的。

25 一种在聚合物波导中载入衍射光栅的方法披露于在 1998 年 2 月 20 日提交的代理人案卷号为 30-4466(4290)的题为“制造用于光信号装置的衍射光栅的方法和包含该光栅的光信号装置”的专利申请 09/026,764 中，该申请的内容在此参考引用。在此申请中，描述了在部分固化的可紫外固化的材料中形成的芯和包覆层

的波导结构。可固化的组合物包含至少两种可光聚合的共聚单体。然后通过能在芯和包覆层中产生亮和暗区域的光掩模，将部分固化的波导结构再暴露在紫外光下。在亮区域中，紫外辐射使单体进一步发生聚合。因为选择的至少两种单体具有不同的聚合和扩散速率，所以在相掩模曝光或“载入”步骤中，在亮区域中形成的聚合物与在暗区域中的聚合物的组成是不同的。在完成通过掩模的曝光后，

5 剩余有未反应的单体。

不想受对本发明操作机理的任何理论解释的束缚或限制，可以认为这种未反应的单体将扩散，在整个装置的部分固化部分中形成均匀的单体组合物。当随后在没有掩模的情况下将装置均匀地曝光时，所有剩余的单体都转变成聚合物。这种完全固化的曝光步骤锁定了在亮和暗区域之间聚合物组成的差异，就获得永久

10 的光栅。对完全固化的衍射光栅的折射率的调制是利用这种组成上的差异。如上所述，因为从用于芯组合物，较好也用于包覆层组合物所选择的各可光聚合单体、低聚物或聚合物形成的聚合物在折射率上有差异，并且所选择的各单体、低聚物和聚合物的固化速率和扩散速率也有差异，所以这种形成光栅的过程可以奏效。

15 认为这些差异会使在装置所选择点处的组合物随曝光时间和辐射剂量而变。若组合物在曝光下不发生变化，则预计通过相掩模接受较多曝光的区域所含的各单体的百分数会与暗区域的相同。因此，预计在亮和暗区域之间不会发生扩散。当随后再次均匀即整个地曝光达到完全固化后，亮和暗区域将具有相同的折射率，则光栅无法形成。

20 一种用于解释在平面波导装置的折射率上产生调制的模型示于图 33A—33F 中。为了说明起见，图示了无粘合性的两种单体(A*和 B*)可光聚合物系的简化情况，其中单体 A*的聚合反应速率高于单体 B*的聚合反应速率。如图 33A 所示，暴露在载入光栅的辐射中之前，在部分聚合的波导中存在未反应单体 A*和未反应单体 B*这两种单体。为简单起见，未图示出在制造波导过程中已经形成的聚合物 A

25 和聚合物 B。

图 33B 表示了与部分聚合波导材料的较亮区域和较暗区域相邻的包括强度最大值和强度最小值在内的载入光栅的辐射强度 $I(x)$ 的正弦图案 18。可以采用图 34 所示的相掩模 19、图 35 所示的双光束干涉装置 20 或任何其它的方法形成这种载入光栅辐射强度的图案。

30 应记住的是波导已在其制造过程中发生了部分聚合，在载入图案的较亮区域中引发了单体 A*的进一步聚合。由于单体 A*的聚合速率比单体 B*的聚合速率快，

如图 33D 和 33E 所示, 随着时间的推移, 较亮区域主要包含聚合物 A, 而较暗区域主要包含聚合物 B, 即使在去除干涉图案以后。

如图 33C 和 33D 所示, 预料较亮区域 21 富含较快形成的聚合物(聚合物 A)而消耗掉较快消耗的单体(单体 A*)。由于单体 A*所形成的浓度梯度, 预料单体 A*从较暗区域 22 会扩散到较亮区域, 以便形成如图 33D 所示的均匀浓度。与任何扩散过程中一样, 单体的温度、浓度差和迁移率将影响整个扩散速率。

在较快反应的单体 A*扩散到亮区域而形成某种富集, 并且较慢反应的单体 B*扩散到较暗区域形成某种富集以后, 使整个波导进行快速曝光, 让所有未反应的单体进行反应, “锁定”聚合物 A 和聚合物 B 的浓度梯度。图 33E 中进行的快速曝光可以采用任何快速作用的辐射源, 如适用于所选择可聚合组合物的光化辐射源如紫外(UV)辐射源(未图示)来完成。尽管可以加热进行最终的均匀固化步骤, 但以光化辐射为佳, 因为其在透光物系中的固化时间很短。可以进行最终的完全光化辐射固化, 也可以进行最终的完全热固化。在此步骤中, 未反应的单体 B*进行了聚合。假定聚合物 A 和聚合物 B 的折射率是不同的, 就在波导中形成折射率稳态的或“永久”的调制, 即形成了光栅。该光栅具有与相掩模、双干涉光束或其它形式的载入辐射所形成的亮图案相同的周期。如图 33F 所示, 最大的调制深度由各组分的折射率之差确定。

尽管折射率、扩散和固化速率的差异可以产生光栅, 但效率非常高的光栅一般并不仅由这些差异就能达到的。为了在曝光下达到大得多的组成变化, 业已发现选择官能度不同的单体可以明显增强这些光栅的性能。在此情况下的官能度定义为每个单体分子中可光化辐射固化的官能团的数目。可以选择各种具有可光化辐射固化(ARC)基团的单体。较好的 ARC 基团包括环氧和烯键式不饱和基团, 如丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯和乙烯基醚, 所列出的仅仅是一些基团。其它合适的反应性基团如上所述。

为了介绍单体官能度会怎样影响组成, 首先举出几个概念实施例 1-3, 随后说明一种较好的共聚单体组合物(实施例 4)。在这些每个实施例中, 假定各单体的相对反应速率和扩散速率都是相同的。

实施例 1

提供具有表 1 所示特性的两种单体的配料。如上所述, “官能度”定义为每个单体分子中可光化辐射固化基团的数目。

表 1

单体	分子量	官能度	重量%
A	100	2	50
B	100	2	50

对于 100 g 重量的上述混合物，获得了表 2' 所列的数值。

5

表 2'

单体	摩尔数	当量数	当量数%	当量数的初始 相对重量	当量数的初始 重量%
A	0.5	1.0	50	50	50
B	0.5	1.0	50	50	50

- 摩尔数和当量数所显示的数值是化学家和物理学家都熟悉的通常数值。摩尔数仅仅是单体的重量除以其分子量而得的值。当量数是单体的摩尔数乘以其官能度而得的值。当发生聚合时，反应性基团从一个单体加成到生长的聚合物链上。
- 10 一特定游离单体会反应的可能性取决于该单体反应性基团的浓度。为了确定反应开始时的这个浓度，将各单体当量数的相对量定为其占总当量数的百分数，并在表中以当量数%表示。这些值乘以各单体的分子量就得出各单体当量数的初始相对重量。然后计算各单体当量数的初始重量%。从表 2' 可以看出，在此实施例中各单体当量数的初始重量%与各单体的重量%相同。由于聚合物中单体的最终重量%等于各单体的重量%，所以在这种情况下完全聚合的聚合物由 50%单体 A 和 50%单体 B 组成。基于各单体当量数的初始重量%，当聚合物开始形成时，它也由 50%单体 A 和 50%单体 B 组成。由于假定反应速率和扩散速率是相同的，这就说明各单体的浓度将不随聚合过程而变。这就意味着这种理想化的材料经过上述过程不可能形成光栅。因此，对用于制造光聚合的衍射光栅来说，这两种单体 A 和 B 的这种组成是不适合的。
- 15
- 20

实施例 2

将当量不同的两种单体 A 和 B 的有关性质列于下表 3' 中。

表 3'

单体	分子量	官能度	重量%
A	100	2	50
B	200	2	50

对于 100 g 重量的上述混合物，获得了表 4' 所列的数值。

5

表 4'

单体	摩尔数	当量数	当量数%	当量数的初始 相对重量	当量数的初始 重量%
A	0.5	1.0	66.67	66.67	50
B	0.25	0.5	33.33	66.67	50

从表 4' 可以看出，当量数的初始重量%等于单体的重量%。因此，预计在固化过程中没有浓度梯度，预计不会有光栅形成。

10

实施例 3

如表 5 所示，单体 A 和 B 具有相同的分子量，但它们的官能度不同。

表 5

单体	分子量	官能度	重量%
A	100	2	50
B	100	3	50

15

对于 100 g 重量的上述混合物，获得了表 6 所列的数值。

表 6

单体	摩尔数	当量数	当量数%	当量数的初始 相对重量	当量数的初始 重量%
A	0.5	1.0	40	40	40
B	0.5	1.5	60	60	60

从表 5 和 6 可以看出，当量数的初始重量%不同于单体的重量%。这意味着随着聚合过程的进行会有一个浓度梯度。因此，预计单体的这种组合会形成光栅，即使单体的反应速率和扩散速率相同。

当反应首先开始时，单体 A 和 B 的分子数相同。由于单体 B 所具有的反应性基团是单体 A 的 1.5 倍，所以聚合起初会消耗较多的 B 分子而非单体 A。随着反应的进行，未反应单体 B 分子的浓度开始减少，而单体 A 分子的聚合可能性增加。一旦完成了聚合，反应消耗了相同数目的两种单体分子，所以在聚合物中各单体的重量浓度也相同。

10 实施例 4

单体 A 是商购的二丙烯酸八氟己二醇酯。单体 B 是购自 Ausimont Corporation 的商标为 Fluorolink® T 的四官能氟化聚醚多元醇的四丙烯酸酯。

表 7

单体	分子量	官能度	重量%
A	370	2	50
B	2416	4	50

15

对于 100 g 重量的上述单体 A 和 B 的混合物，预计有表 8 列的数值。

表 8

单体	摩尔数	当量数	当量数%	当量数的初始 相对重量	当量数的初始 重量%
A	0.135	0.2703	76.55	283.2	33.33
B	0.021	0.0828	23.45	566.5	66.67

20 单体 A 和 B 的这套混合物应该能制成光栅，因为各单体表 7 的重量百分数和表 8 当量数的初始重量百分数是不相同的。

对上述各实施例进行了 Monte Carlo 计算。采用基于图 40 所示程序方框图的计算机程序进行计算。该算法可用于评价在组合物中选择一对具有分子量、官能度和初始重量比特征的单体以便在波导中形成衍射光栅的可能性。

该程序从基于初始配料模拟 10,000 个理论分子,例如单体 A 和 B 开始。由于在上述那些实施例中各单体的存在量均为 50 重量%,所以在计算开始时各单体均有 5000 个未反应的分子。计算单体 A 的端基的分数。然后选择 0 和 1 之间的随机数。若随机数小于单体 A 的端基的分数,则认为一个 A 分子已加成到所形成的
5 聚合物上,这样 A 的未反应分子数就减少一个。若随机数大于 A 端基的分数,则认为一个 B 分子已加成到所形成的聚合物上,这样 B 的游离分子数就减少一个。然后计算并记录所形成的聚合物中 A 的重量%。然后再计算剩余的游离单体中 A 端基的分数。重复此过程,直到所有的分子都转变成聚合物。

图 41 表明上述各实施例的这些计算结果。实施例 1 和 2 开始时出现与 50%水
10 平的某些偏差,这是由于这种方法的随机性。然而,在仅有约 1000 个分子加成到聚合物上后,它们就快速达到 50%的水平线。由于在制造光栅中所用的实际分子数大得多,所以这种随机波动对制造实际光栅的影响很小。在实施例 3 和 4 中,由于这种方法的随机性,早期的数值有某些波动,但直到实际上所有的分子都消耗掉以后曲线才达到 0.5 的水平线。这种计算结果表明在制造有效的光栅时使用
15 官能度不同的单体的效率。

因此,现在说明一种在聚合物平面波导层压片中制造衍射光栅的方法。提供一种波导,该波导包含被折射率较低的材料包围着的聚合物光导芯。如上所述,折射率较低的材料可以是基底、包括基底的载体缓冲层或在基底上的下包覆层。

在载入光栅的步骤之前,要载入光栅的光导芯不应该是完全固化的。较好的
20 是,芯和包围着要载入光栅的芯的至少那部分包覆层在载入光栅的步骤前仅是部分固化的。更好的是,使形成波导步骤中的固化程度降至最小,以便在形成光栅的步骤中达到最大程度的进一步聚合。这样做,就能提高在给定可聚合组合物的最终光栅中的最大和最小折射率之间的潜在差值。

制造用于随后载入光栅的波导层压片的芯,若希望的话,也包括制造包覆层,
25 所用的特别好的可聚合组合物是那些包含大致上相同重量比的两种或多种聚合反应速率和官能度都不同的多官能可光聚合单体、低聚物或聚合物化合物(“共聚单体”)的组合物。较好的是,组合物的至少两种共聚单体的官能度之差至少为 1,较好至少为 2。可光聚合的组合物也应包含有效量的合适的光引发剂或合适光引发剂的混合物。

30 比方说,包含两种官能度不同的共聚单体的可聚合组合物应该能制造有效的衍射光栅,即使各个单体的聚合反应速率和它们各自的扩散速率相同。然而,若

官能度较高的单体也能以比官能度较低的单体更快的速率进行聚合，则特别可断言所得衍射光栅性能的提高。若官能度较高的单体以比官能度较低的单体更慢的速率进行聚合，则由较高官能度带来的优点预计会有些减少。

一种这样合适的芯组合物包含大致上相同重量比的具有结构式(VI)的低损耗低双折射的全氟化可光聚合的四丙烯酸酯化合物(由购自 Ausimont USA 的商标为 Fluorolink® T 的氟化聚醚多元醇合成)和具有结构式(VIII)的全氟化可光聚合的二官能二丙烯酸八氟己二醇酯化合物。四丙烯酸酯的合成已由实施例 A 举例说明，而二丙烯酸酯的合成已由实施例 B 举例说明。实施例 G 举例说明了这两种化合物与光引发剂混合在一起的组合物。

10 如图 36 所示，光差示扫描量热法的研究证实了这种物系中官能度较高的共聚单体，即 Fluorolink® T 的氟化聚醚多元醇的四丙烯酸酯(曲线 24)以比官能度较低的二丙烯酸八氟己二醇酯(曲线 23)更高的速率进行反应。

制成部分聚合的波导后，就将光栅“载入”到波导中。此步骤可通过将部分聚合波导的内部暴露在强度足够的干涉图案下进行加成聚合而完成。例如可以使用如图 34 所示的用于载入光栅的常规相掩模 19 或使用如图 35 所示的常规双光束干涉装置 20 来形成干涉图案。

使用相掩模制造平面波导中光栅的方法示意性地示于图 34 中。波长为 λ 的光照射在周期为 Λ 的相掩模上。起载入光栅作用的这个光被相掩模所衍射。由波导上的相掩模产生的干涉图案所导致的强度分布引发波导部分固化的可光聚合组合物进一步进行光化学反应。结果是形成了在周期为 Λ_g 的波导中载入的相光栅。对于按+1 和-1 的级次衍射的相掩模，光栅的周期是相掩模周期的一半。当通过波导光栅内部的光的波长等于 $\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda_g$ (其中 n_{eff} 是波导的有效折射率， λ_B 是 Bragg 波长)时它就被反射。

对于产生纯正弦图案来说，使用的相掩模应具有 50%按+1 和-1 衍射级次的衍射效率和 0%按第 0 和所有较高级次的衍射效率。事实上，由于相掩模的制造误差，总有一些较少百分数的光以不想要的级次发生衍射。就是说，若相掩模具有低至 5%按第 0 级次的衍射效率，则光栅将仍具有 $\Lambda/2$ 的周期，但干涉最大值并不都在相同的强度上。

用于载入光栅的相掩模本身就是一种通常在二氧化硅基底上蚀刻制成的光栅，蚀刻深度是使它能按+1 和-1 的级次衍射大部分光。与+1 和-1 衍射级次对应的光束在材料的内部发生干涉，产生正弦干涉图案。这种衍射图案对材料中形成

的光栅的质量是非常重要的。商购相掩模测出的典型衍射效率是第 0 级次 (η_0) 7.7%、第 1 级次 (η_1) 42%、第-1 级次 (η_{-1}) 39.6%、第 2 级次 (η_2) 6%和第-2 级次 (η_{-2}) 4%。

较好的是，波导样品准确地位于相掩模的下面，使得相掩模与波导之间的间距在整个波导上是基本恒定的。

尽管如上所述在制造装置时使用相掩模进行载入是适宜的，但也可以使用双光束干涉装置在部分固化的波导中载入光栅。使用双光束干涉装置在平面波导中制造光栅的方法示意性地示于图 35 中。来自光源 24' 的光束 23' 宜通过分光器 25，使得分开呈 20 角的两束干涉光束 26、27 在部分聚合的光波导装置 28 上发生干涉。可以使用镜子来定光束的位置。光源可以是紫外激光或其它光化辐射源。

双光束干涉法的一个优点是与相掩模法相比，在可聚合材料中更容易产生正弦强度图案。另一个优点是只要改变干涉光束之间的角度就可以改变光栅的周期。由于每片相掩模用于特定的照明波长和光栅周期，所以需要改变光栅的周期时，就得需要更换新的掩模。

按本发明采用相掩模和干涉光束法可以将光栅载入平面波导光学装置中。

在载入光栅的步骤后，将带有光栅的波导充分暴露在光化辐射下，使可光聚合的层完全固化，从而“锁定”周期性的折射率差异并防止材料进一步扩散。

实施例 L

按上述的专利申请 09/026,764 中所述的方法将光栅载入单模直波导中。制造波导用的可光聚合的组合物，它包含占下述两种化合物总重量的约 50 重量%具有结构式(VI)的购自 Ausimont USA 的 Fluorolink® T 的氟化聚醚多元醇材料的四丙烯酸酯和约 50 重量%二丙烯酸八氟己二醇酯(结构式 VIII)，所述组合物还包含约 1 重量%光引发剂。选择相掩模的周期，使得在 1550 nm 形成反射。这种光栅的透射光谱示于图 37 中。在此波长的透射信号强度减小到 45 dB，这是所用检测装置的极限。如该数据所证实，使用这些材料和制造方法可以制得高度有效的光栅。

实施例 L'

使用干净的硅片作为基底。配制负色调(negative-tone)的液体可光聚合的组合物，它包含 55.9 重量%化合物(VI)(按实施例 A 的方法制得的商标为

Fluorolink® T 的氟化聚醚多元醇的四丙烯酸酯)、43.1 重量%按实施例 B 方法制得的二丙烯酸八氟己二醇酯化合物(VIII)和 1 重量%Darocur 1173 光引发剂, 作为制造包覆层的可聚合组合物。将此包覆层组合物旋涂到基底上, 形成厚度为 10 微米的下包覆层。然后将下包覆层均匀地暴露在汞灯(Hg 线波长=365 nm)的紫外光下, 形成折射率为 1.3723(在 1550 nm 完全固化时)的固体薄膜作为下包覆层。曝光时间保持很短(1 秒钟), 获得仅部分聚合的层。

配制负色调的液体可光聚合的组合物, 它包含 49.5 重量%化合物(VI)、49.5 重量%按实施例 B 方法制得的化合物(VIII)和 1 重量%Darocur 1173 光引发剂, 作为制造可聚合的芯组合物。该芯组合物的折射率为 1.3786(在 1550 nm 完全固化时)。将芯组合物旋涂到下包覆层上, 形成厚度为 6 微米的芯涂层。将芯涂层与光成象掩模接触, 在所述掩模中的波导电路(串联的 4-信道增加/下降装置, 其中串联的四个增加/下降元件中的每一个都是个 Mach-Zehnder 干涉器)是透明的(在掩模中波导的宽度为 6 微米)。在汞灯下通过掩模使芯涂层选择性地紫外固化 3 秒钟的短时间, 以确保仅部分聚合。移开掩模, 使用合适的溶剂将未曝光的部分除去。

配制另外的上述包覆层组合物, 将其旋涂到芯结构上, 形成厚度为 10 微米的保形层(conformal layer), 随后将该层全部暴露在汞灯的紫外光下, 形成折射率为 1.3723(在 1550 nm 处完全固化时)的固体保形膜作为上包覆层。该层的曝光时间也很短(1 秒钟), 以确保在此阶段仅部分聚合。使用带有光栅的相掩模在四个 Mach-Zehnder 装置的每一个的芯上印刷出(使用 363.8 nm 的氩离子激光)光栅。将带有平面波导电路的样品保持与相掩模平行, 相距 50 微米。让激光束垂直地射向掩模和样品。激光束的直径为 3 mm(在强度为 $1/e^2$ 的位置)。使激光在 6 mm 长 Mach-Zehnder 臂的中心附近扫描 3 mm, 在三层部分固化的波导层中产生光栅。最后在氮气气氛中在汞灯下对样品进行最终的紫外固化(60 秒钟), 再进行最终的热固化(90°C 时 1 小时), 使所有三层完全聚合。对样品进行的测试表明, 所有的光栅都反射所需波长的信道(channel)。

由相同的两种共聚单体以大约相同的比例制成的组合物(如实施例 G 和实施例 L 制成的组合物)在固化后具有非常适合的热-光性能。固化组合物的折射率随温度的变化率, dn/dt 约为 $-3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。这种性能使得由该材料制成的光栅的调谐率约为 $-0.256 \text{ nm}/^\circ\text{C}$, 如图 38 中所示。重要的是, 该曲线明显是线性的, 这就使反射波长的调谐预测性和再现性都佳。

尽管这种线性调谐性在制造热-光装置中是一种非常需要的性能, 但它在制

造对温度变化是稳定的光栅中也是有用的。这可以通过改变在其上制造光栅的基底实现。通过选择具有不同热膨胀系数(CTE)的基底,可以改变 Bragg 光栅的膨胀率。如图 39 所示,使用具有不同 CTE 的基底,可以改变光栅的 Bragg 波长随温度的变化率($d\lambda_B/dt$)。已经研制成功了能产生 $d\lambda_B/dt$ 值低至 -0.06 nm/°C的基底。

5 Datum 30 是上述聚氨酯涂覆的聚碳酸酯基底。

在恒定温度 50°C 下环境相对湿度改变 90%时,按本发明由二丙烯酸八氟己二醇酯/Fluorolink® T 材料的四丙烯酸酯制成的光栅,其 Bragg 波长仅偏移 0.2 nm。与使用由其它材料制成的光栅偏移 3.7 nm 的结果相比,这个结果小得多,令人满意。由于有这种意想不到的好处,所以本发明制得的光学装置进行封装时无需对其密封。

对本领域的技术人员来说显而易见的是,本发明的制造和使用方法在结合附图的上述较好实施方案的描述中已充分地披露了;而且不难对本发明的上述较好实施方案进行各种改进、改变和修改,而且应明白的是,这些改进、改变和修改包括在所附权利要求书的等同含义和范围内。

15 而且,尽管本文描述了可用多种等同组分代替较好实施方案所说明的各组分,但这并不意味着所有可能的等同物都说尽了,也不意味着由权利要求书所限定的本发明局限于任何特定的等同物或其组合。本领域的技术熟练者应明白的是,在权利要求书所限定的本发明的精神和范围内,可以使用目前已知或将要已知的其它等同物。

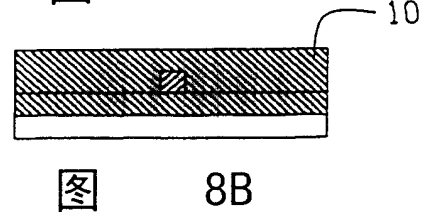
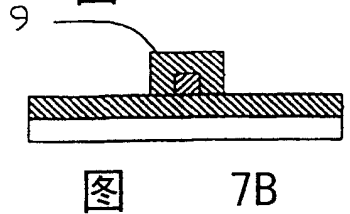
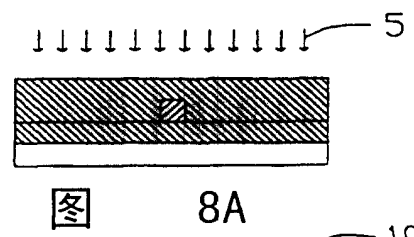
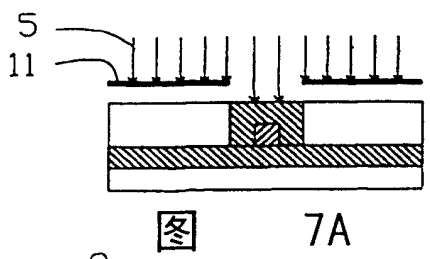
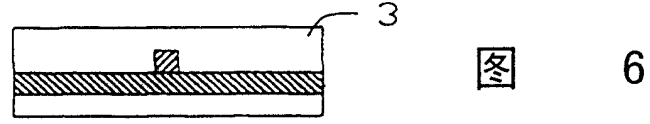
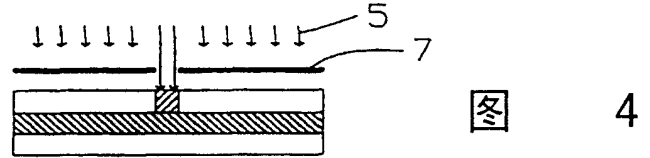
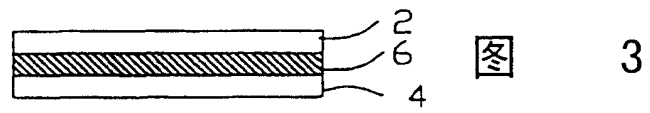
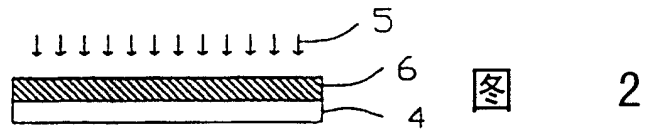




图 9

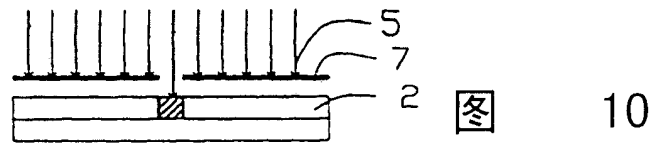


图 10

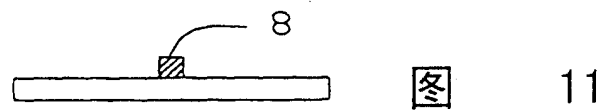


图 11

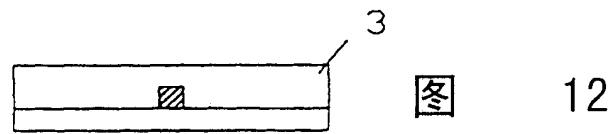


图 12

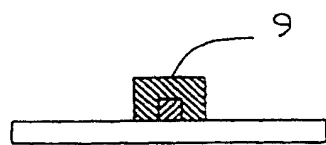


图 13

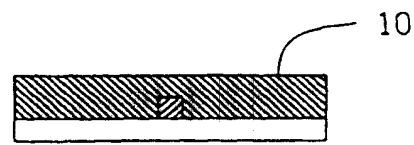
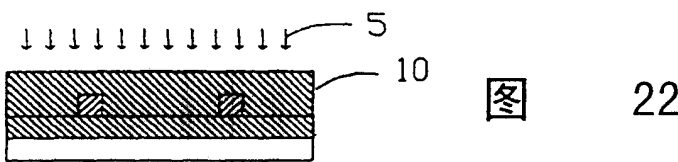
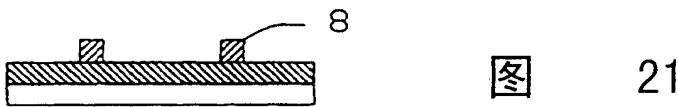
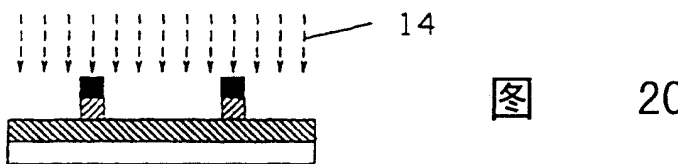
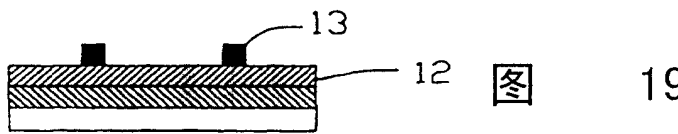
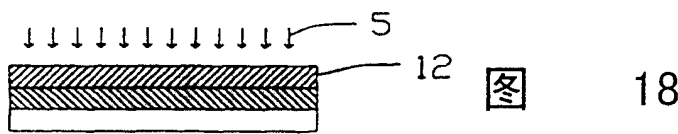
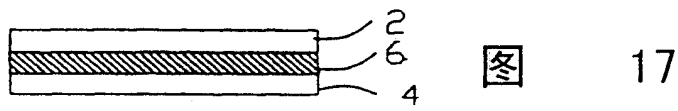
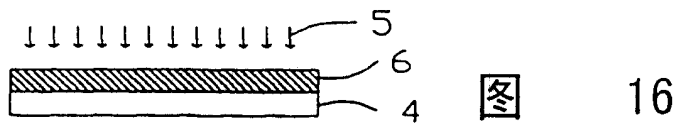
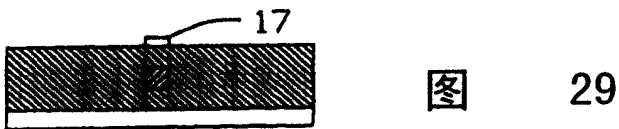
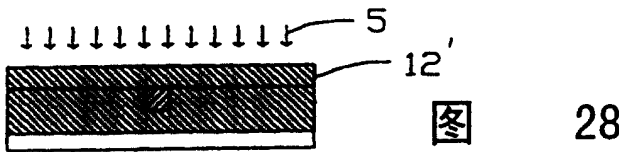
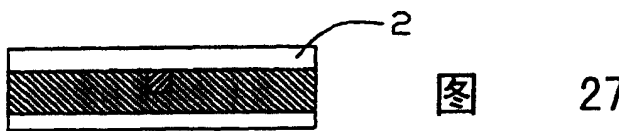
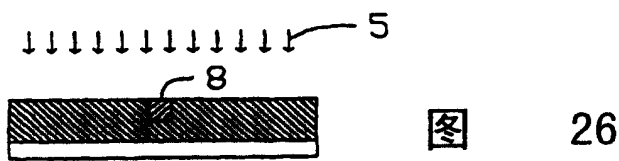
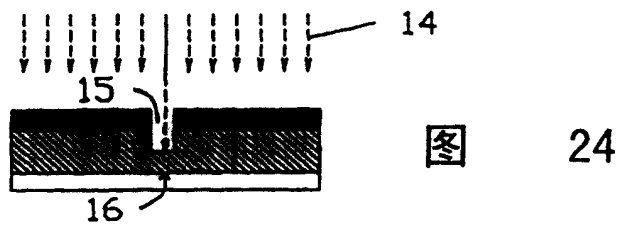
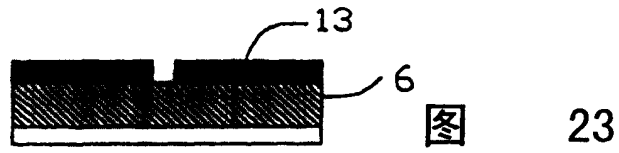


图 14





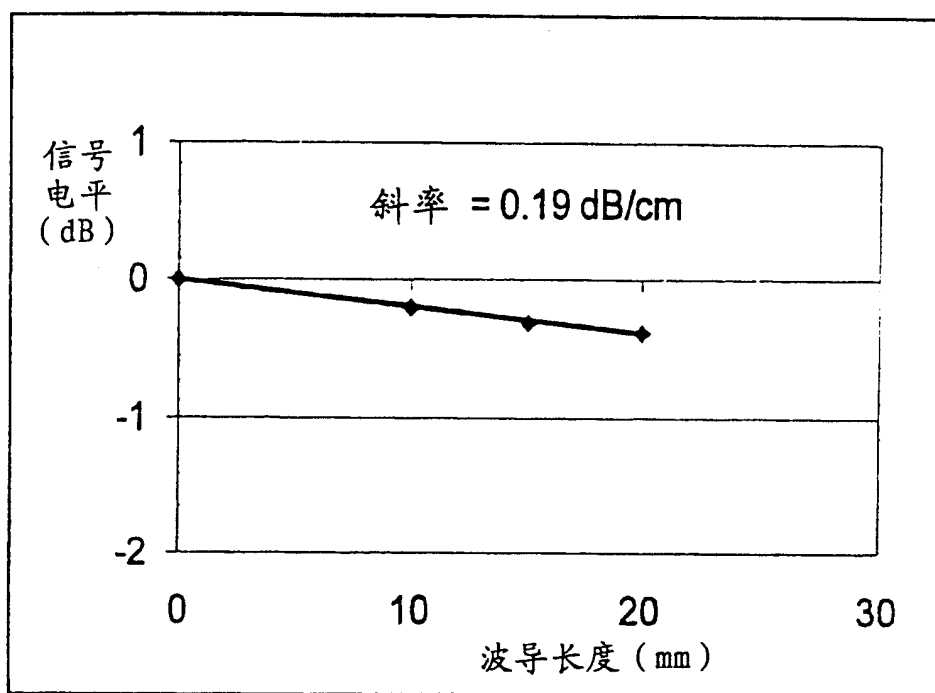


图 30

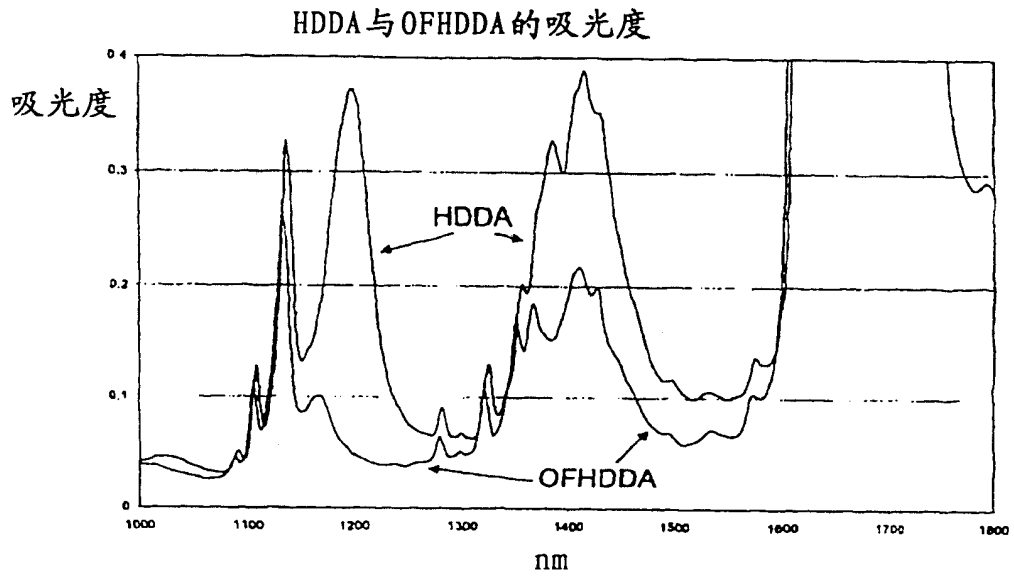


图 31

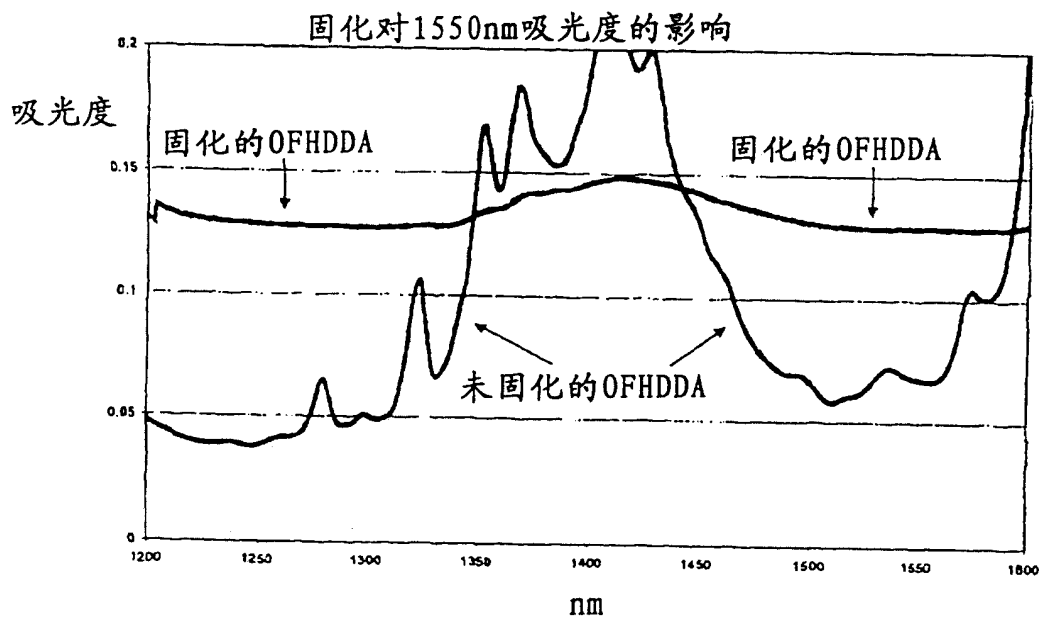
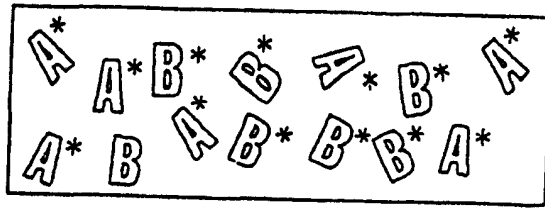


图 32



33A

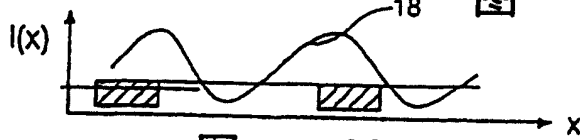
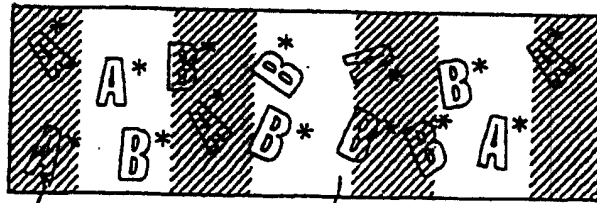


图 33B



33C

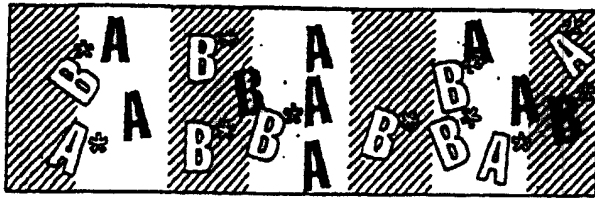


图 33D

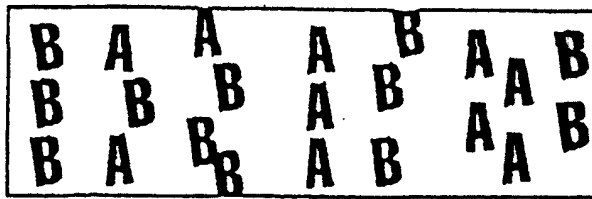


图 33E

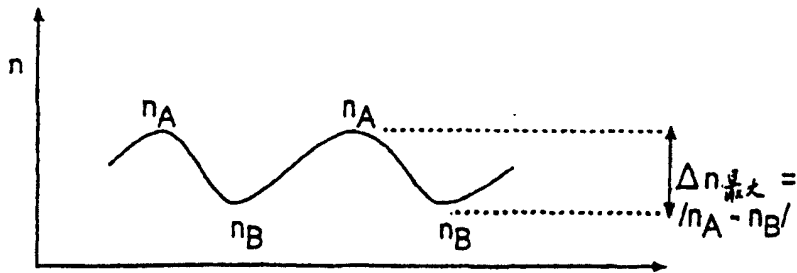


图 33F

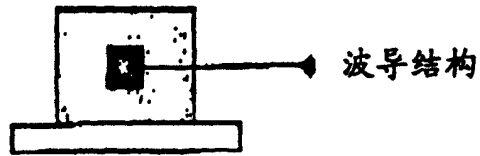
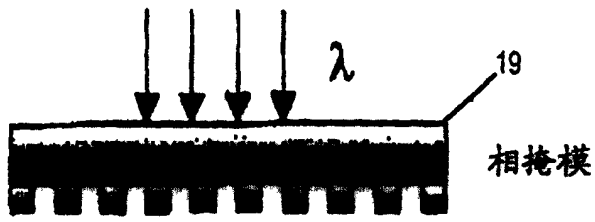


图 34

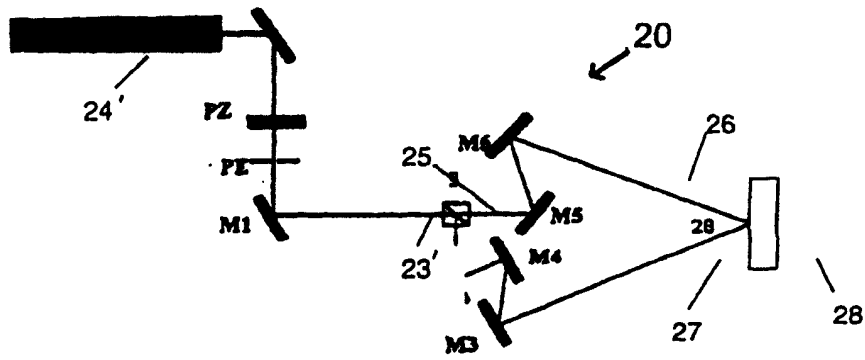


图 35

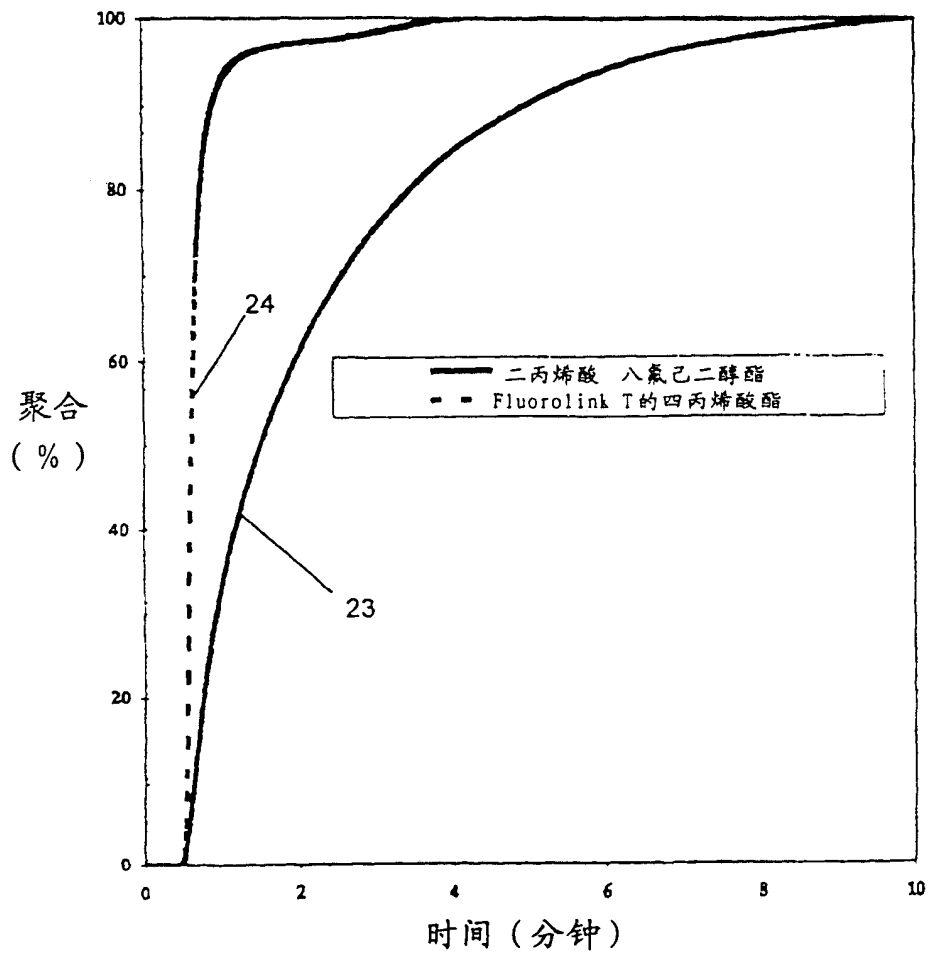


图 36

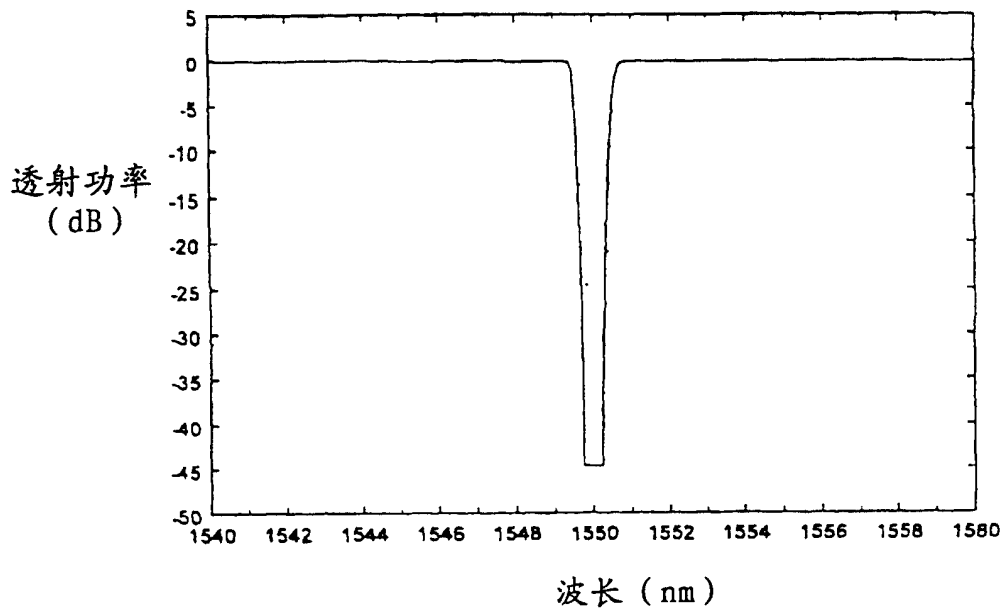


图 37

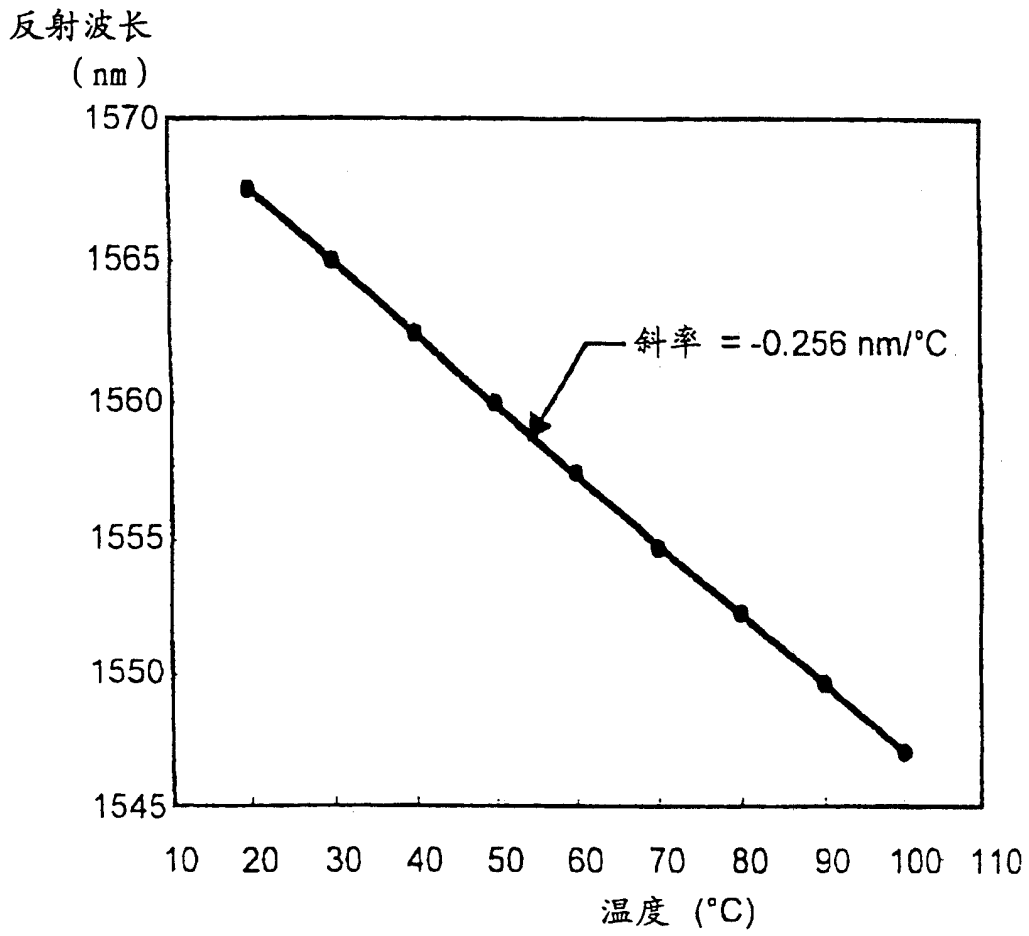


图 38

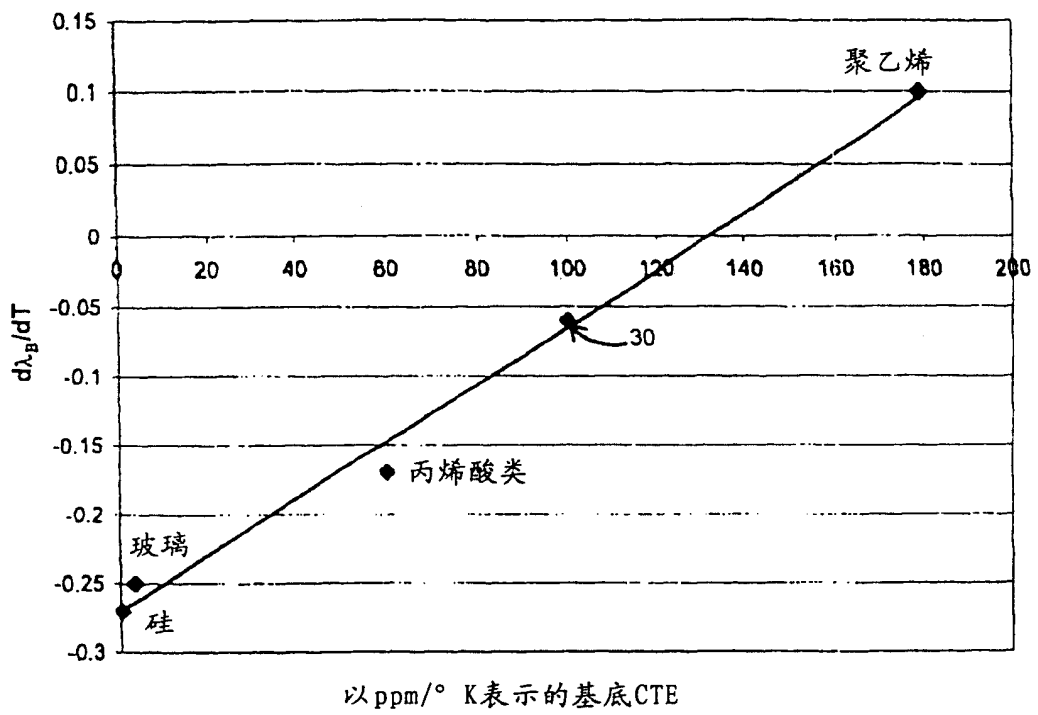


图 39

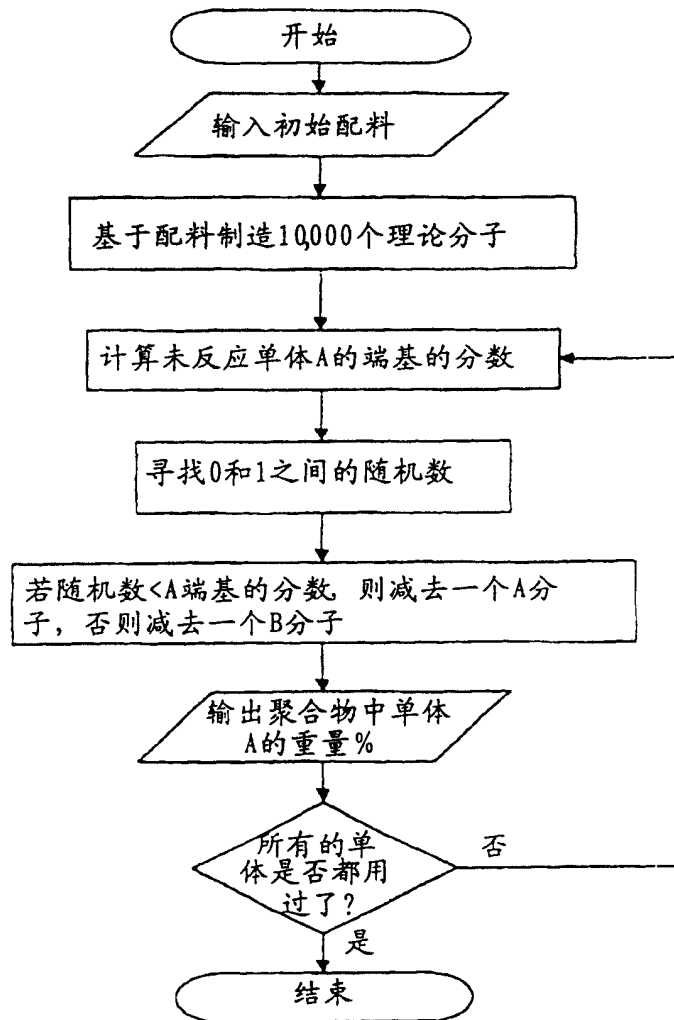


图 40

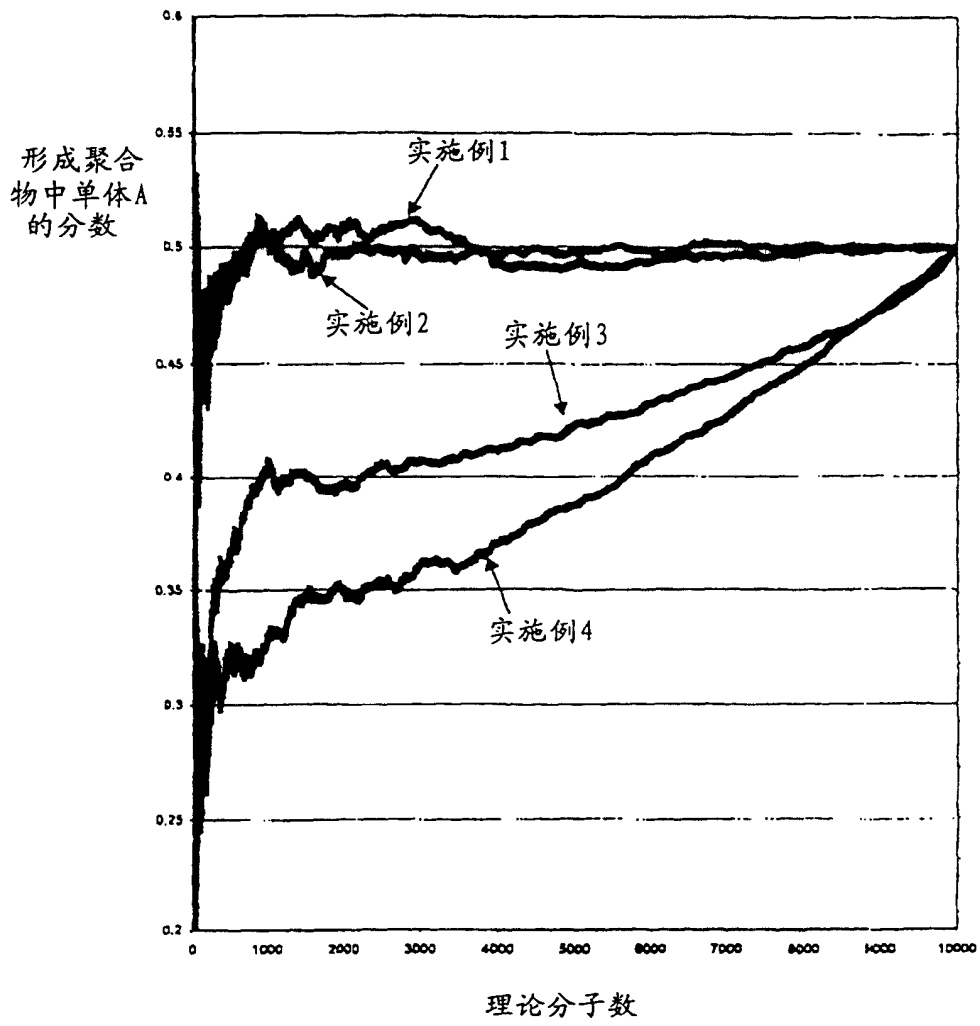


图 41