

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 7/04

B29B 13/08 C08L 25/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00118423.7

[43] 公开日 2001 年 12 月 19 日

[11] 公开号 CN 1327003A

[22] 申请日 2000.6.7 [21] 申请号 00118423.7  
[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号  
[72] 发明人 邢汝冰 高福斌 张平

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 二阶非线性共轭聚合物电晕极化方法

[57] 摘要

本发明是一种改进的对二阶非线性聚合物进行电晕极化的方法。其主要特征是在电晕极化之前,在极化共轭聚合物薄膜表面上,用旋转涂覆法均匀涂上一层共轭导电聚合物薄膜,使得极化过程中,积聚离子与表面缺陷和灰尘的复合在共轭导电聚合物薄膜表面进行,从而保护极化共轭聚合物薄膜表面不被破坏,表面光洁度增加,可以减少器件的光传播损耗。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

# 权 利 要 求 书

---

1、二阶非线性共轭聚合物电晕极化方法，是把极化共轭聚合物加热到其玻璃化温度附近加一个强的外电场，维持一定的时间，其特征是在外加强电场和温度之前，在极化共轭聚合物薄膜表面用旋转涂覆法涂上一层共轭导电聚合物薄膜，该共轭导电聚合物薄膜的电阻率为  $10^{10} \Omega\text{-cm} \sim 10^5 \Omega\text{-cm}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的二阶非线性共轭聚合物电晕极化方法，其特征是所述的共轭导电聚合物薄膜是聚乙烯二氧噻吩 PEDOT、磺化聚苯乙烯 PSS 或聚乙烯醇 PVA 或它们的混合物。

3、根据权利要求 2 所述的二阶非线性共轭聚合物电晕极化方法，其特征是所述的共轭导电聚合物薄膜是聚乙烯二氧噻吩 PEDOT、磺化聚苯乙烯 PSS 和聚乙烯醇 PVA 的混合物，PEDOT 按 25% 的重量比混入 PSS/PVA 的混合物中，电阻率为  $10^5 \Omega\text{-cm}$ 。

# 说明书

---

## 二阶非线性共轭聚合物电晕极化方法

本发明属于电光波导材料技术领域，是一种改进的对二阶非线性聚合物进行电晕极化的方法，适用于制备聚合物有源光电子器件等。

导电聚合物材料按其结构和导电机理的不同通常分为复合导电聚合物材料和共轭聚合物材料。复合导电聚合物材料因原料易得、成本较低、工艺相对简单、电阻率可在较大范围内调节，同时具有一定程度的再加工性，目前已有许多工业化产品。复合导电聚合物的应用主要集中在抗静电材料、电磁波屏蔽材料、导电材料、开关性能元器件、半导体材料等方面。

复合导电聚合物材料通常是依赖其中的导电功能体进行导电，这类材料大多具有导电相和基体相的分相结构。这种结构可用于制成体积较大的各种产品和器件，也可用于制造某些功能性元器件，但其功能稳定性和持久性受到器件最小尺度的限制，也就是说，复合导电聚合物材料不适合微电子器件方面的应用。

共轭聚合物材料在导电机理和结构特征方面与复合导电聚合物材料很不相同。由于共轭聚合物材料保持其材料性能的加工尺度可达微米级，而且某些共轭聚合物材料还具有特殊光学性质，因此这类材料在微电子学和光电子学领域中的潜在应用价值倍受关注。现已合成出多种共轭聚合物材料（主要有聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其各系列衍生物），并应用于微传感器、新型电池、分子电子器件、光学器件、半

导体器件、隐形材料和导电薄膜等方面。

聚合物通常是无定型物质，不具有三维有序，因而是中心对称的。决定材料二阶非线性光学特性的二阶非线性系数是三阶张量，在材料具有中心对称结构时，其值为零。因此，各向同性的共轭聚合物不具有二阶非线性光学性质。目前，使这类无序体系具有统计各向异性的最有效技术方法是高温电晕极化。这种方法的基本原理是把共轭聚合物加热到其玻璃化温度附近时加上一个强的外电场，维持一定的时间，使共轭聚合物薄膜中的发色团分子偶极矩沿电场方向排列，待冷却至室温后再移去电场，从而把取向冻结下来，这样聚合物就具有宏观的二阶非线性特性。

电晕极化是采用电晕放电的方法，使得极化电极尖端附近的强电场将周围的气体分子电离，形成与电极极性相同的离子，这些离子在电场的作用下飞向涂在接地电极的共轭聚合物薄膜，并在薄膜表面聚集，从而在薄膜内部产生一个很高的电场，该电场使薄膜中的发色团取向，形成具有统计各向异性的非中心对称结构，使共轭聚合物薄膜具有二阶非线性光学行为。这种极化方法的缺点是：由于电离的离子堆积在共轭聚合物的表面，使得它们很容易与共轭聚合物薄膜表面的缺陷复合，造成共轭聚合物薄膜表面光洁度下降，从而增加了薄膜的光传播损耗。

本发明的目的是提供一种改善极化后共轭聚合物薄膜发色团的取向均匀性和薄膜表面形貌，降低薄膜的光传播损耗的二阶非线性共轭聚合物极化方法。

本发明是在上述电晕放电极化之前，在极化共轭聚合物薄膜表面



上，用旋转涂覆法均匀地涂上一层共轭导电聚合物薄膜，这样在电晕极化时，电离的离子就聚集在共轭导电聚合物的表面上，使得积聚离子与表面缺陷和灰尘的复合在共轭导电聚合物薄膜表面进行，从而保护了极化共轭聚合物薄膜表面不被破坏。

本发明的共轭导电聚合物的电阻为  $10^{10} \Omega\text{-cm}$  以下，比被极化的共轭聚合物的电阻  $10^{15} \Omega\text{-cm}$  小 5 个数量级，因此在共轭导电聚合物薄膜内的电压降很小，使得在相同极化电压的条件下，共轭聚合物薄膜内的电场几乎不变，基本上同未涂覆共轭导电聚合物薄膜相同，那么就使共轭聚合物中发色团取向的效果相同。待极化后，用溶剂将共轭导电聚合物薄膜溶掉，就能显示出未被破坏、表面光洁的极化共轭聚合物薄膜了。

本发明采用的共轭导电聚合物材料，具体地可以是聚乙烯二氧噻吩 PEDOT (polyethylene-dioxythiophene)，磺化聚苯乙烯 PSS (polystyrene sulphonate) 或聚乙烯醇 PVA (polyvinyl alcohol) 或它们的混合物。

若把共轭导电聚合物 PEDOT、PSS 和 PVA 按适当比例混合，其电阻率还可大幅降低，如将 PEDOT 按 25% 的重量比混入 PSS/PVA 的混合物中，其电阻率减小到  $10^5 \Omega\text{-cm}$ ，比极化共轭聚合物的电阻率低 10 个数量级。

本发明具体实施过程，可以按下述顺序进行。选择表面光亮、无划痕的硅片或者玻璃片作为衬底，依次用四氯化碳、丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗 10 分钟，用真空蒸镀法在经过上述超声清洗的衬底表面制备铝电极，用旋转涂覆法在铝电极表面涂上共轭聚合物薄膜，再在共轭聚合物薄膜上，用旋转涂覆法涂上共轭导电聚合物薄膜。共轭



导电聚合物可以是 PEDOT、PSS 和 PVA 的混合物，最后把上述衬底片放在如图所示的装置中，衬底片的铝电极接地，并在其上加高电压，同时装置的加热器加热。装置的加热使共轭聚合物的温度接近其玻璃化温度，保持一定时间，停止加热，冷却至室温，撤去电压。用溶剂将共轭聚合物薄膜上的 PEDOT、PSS 和 PVA 的混合物薄膜溶掉，得到极化的二阶非线性聚合物薄膜。

本发明由于在极化的共轭聚合物薄膜上，涂覆有共轭导电聚合物，使得被高电场电离的离子堆积在共轭导电聚合物的表面，不能与共轭聚合物表面缺陷复合，因此，极化后共轭聚合物薄膜表面光洁度增加，因而可以减少器件的光传播损耗。

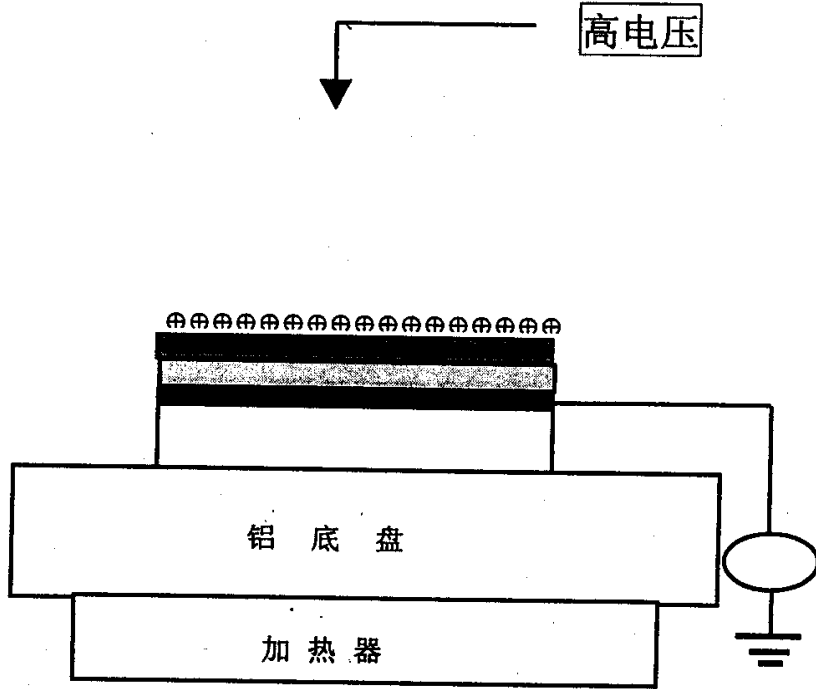


图 1