

高热稳定性氟化聚酰亚胺的合成及在热光开关中的应用

靳琳¹, 刘禹², 曹子谏¹, 孟杰¹, 姜振华², 张大明¹

(1. 集成光电子学国家联合实验室吉林大学试验区, 吉林大学电子科学与工程学院,
2. 化学学院, 麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 用一种新型超支化氟化聚酰亚胺(FHBPI)作为波导材料制备了聚合物热光开关. 采用DSC、TGA、近红外吸收谱和原子力显微镜(AFM)等方法对FHBPI的热稳定性及光学特性进行了表征. 结果显示, FHBPI的玻璃化转变温度为189 °C, 在空气中5%的热失重温度为596 °C, 表明具有良好的热稳定性; 旋转涂膜法制备的FHBPI薄膜具有良好的成膜性; 薄膜表面粗糙度为0.54 nm; FHBPI在光通信波段有较小的吸收损耗, 适合制备低损耗的光波导器件; 用FHBPI-50为波导芯层材料, FHBPI-30为包层材料, 设计制作的热光开关响应上升时间为267.9 μs, 下降时间为254.1 μs.

关键词 超支化氟化聚酰亚胺; 热光开关; 器件; 热稳定性

中图分类号 O631; TN256

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.07.040

光开关在光通信及光互联的发展中起着至关重要的作用^[1~3], 其中热光开关是目前研究较多的一种光开关^[4,5]. 它具有驱动功耗低、隔离度高和体积小易于集成等优点^[6,7]. 聚合物材料因其在通信波段吸收损耗小, 热稳定性高, 与无机材料相比制作成本低等优点, 成为近年来的研究热点^[8~13]. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为早期应用于光通讯领域的聚合物高分子材料, 其具有在可见光波段透光性优良等优点. 但是在近红外波段, 其分子中C—H键振动吸收峰恰好处于通信波长1310和1550 nm处, 因此其吸收损耗较大. 为解决这一问题, 采用氘、卤素(氯、氟)等代替氢, 使振动吸收向长波长方向移动, 从而减小近红外区的吸收衰减^[14,15].

氟化聚酰亚胺(FPI)是近年来研发出的较理想的光波导材料, 它不但具有氟化高分子材料近红外吸收小的优点, 还具有聚酰亚胺的高热稳定性^[16~19].

本文合成了一种新型超支化氟化聚酰亚胺(FHBPI), 并研究了其热性能和光学性能. 利用FHBPI作为光波导材料, 制备了Mach-Zehnder(M-Z)型热光开关器件, 得到了较小的开关时间, 其上升下降时间分别为267.9和254.1 μs.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二酐单体(6FPDA, 自制); *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯, 天津天泰化学试剂厂); 含氟二胺单体(6FAPB, 自制^[20]); 含氟三胺单体(TFAPOB, 自制^[8]); 乙酸酐(分析纯, 北京化学试剂厂).

Mettler Toledo DSC821^o型热分析仪, 测试温度50~400 °C, N₂气保护, 升温速率20 °C/min. Netzsch Sta449c型热分析仪, N₂气保护, 升温速率20 °C/min; Cary 500可见紫外-近红外光谱仪;

收稿日期: 2011-09-05.

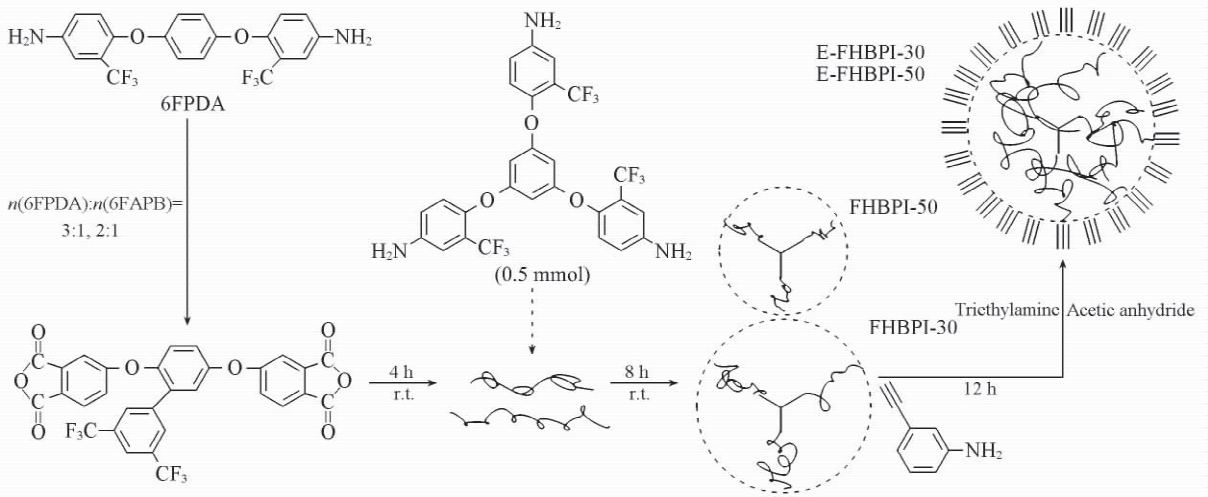
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 61107019, 61177027, 61077041和60807029)、吉林省青年科研基金(批准号: 20100174)、吉林省科技发展计划工业高新技术重点项目(批准号: 20110315)和吉林大学基本科研业务费(批准号: 201103071, 201100253和200905005)资助.

联系人简介: 张大明, 男, 博士, 教授, 主要从事聚合物光电子学和聚合物平面光波回路研究. E-mail: zhangdm@jlu.edu.cn

CSPM 500 原子力显微镜(AFM).

1.2 聚合物材料的合成与薄膜的制备

合成路线见 Scheme 1. 在干燥的 100 mL 三口烧瓶中加入 0.9216 g (1 mmol) 的二酐单体 (6FPDA) 和 10 mL DMAc, 在高纯氮气保护下, 充分溶解. 缓慢滴加 10.2142 g (0.5 mmol) 含氟二胺单体 (6FAPB) 的 5 mL DMAc 溶液, 搅拌反应 4 h, 得到低聚物溶液. 将 0.3017 g (0.5 mmol) 含氟三胺单体 (TFAPOB)^[3] 的 13 mL DMAc 溶液逐滴滴加到反应体系中, 室温搅拌 8 h, 得到聚酰胺酸前聚体. 在反应体系中加入乙酸酐作为环扣剂, 同时加入 3-炔基苯胺作为交联剂, 得到交联型超支化含氟聚酰亚胺 (FHBPI). 通过改变单体的添加比例, 可以得到不同的聚合物, 如 FHBPI-30, FHBPI-50 等. FHBPI 的环己酮溶液经 0.2 μm 的聚四氟乙烯过滤器过滤后, 旋涂在石英或 Si 衬底上, 烘干, 去除有机溶剂, 得到具有一定力学强度的透明薄膜.



Scheme 1 Synthetic routes of FHBPI

1.3 热光开关器件的制备及测试

Mach-Zehnder (M-Z) 型热光开关器件主要由波导和电极两部分组成, 光波导由聚合物材料制成, 其折射率随温度变化而变化. 器件调制原理: 当电极上有电流流过时, 产生热量, 使 2 个分支波导的有效折射率不同, 从而在第二个 Y 分支出产生相位差(对同一波长而言). 若 2 束光的光程差是波长的整数倍, 则二者相干增强; 若 2 束光的光程差是波长的半整数倍, 则二者相干抵消^[21]. 通过控制电极的电流大小可以控制输出光强的大小, 从而实现热光开关器件的调制.

采用 FHBPI-30 为波导上下包层材料, FHBPI-50 为芯层材料. 选择 Si 作为衬底, 在其上依次旋涂包层和芯层材料, 并烘干, 去除有机溶剂使其交联; 采用真空蒸镀技术在芯层上蒸镀一层 50 nm 厚的 Al 膜, 采用光刻及湿法腐蚀技术在芯层上制备波导掩膜; 采用反应离子刻蚀(RIE)技术制备 M-Z 光波导; 然后采用湿法腐蚀技术, 将 Al 掩膜去除, 并在其上旋涂包层材料. 最后采用蒸镀和光刻技术制备电极. 器件的制备工艺流程见图 1.

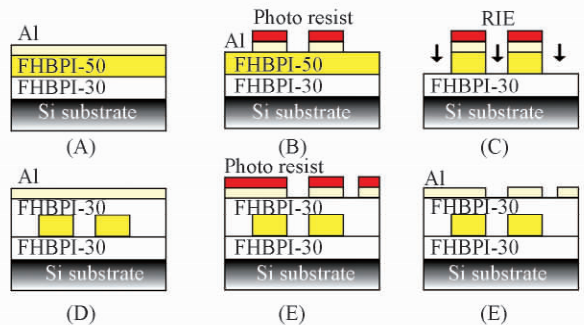


Fig. 1 Process of the polymer waveguide and electrodes

2 结果与讨论

2.1 聚合物的热稳定性分析

图 2 为 FHBPI-50 样品的 TGA 曲线. 可以看出, FHBPI 的 5% 热失重温度为 596 $^{\circ}\text{C}$, 说明 FHBPI 具有良好的热稳定性. 图 3 为 FHBPI-50 样品的 DSC 曲线. 可以看出, 曲线只有一个热转变, 这个热转

变温度对应于玻璃化转变温度 T_g (187 °C), 同时在测量范围(室温 ~ 350 °C) 内无明显的放热峰, 这与 FHBPI-50 样品的热重分析一致. 相比于不含氟的聚合物, 含氟聚合物的 C—F 键更强, 使其具有更好的热稳定性, 以此种材料为主体材料的光开关具有在高温条件下保持稳定性优势.

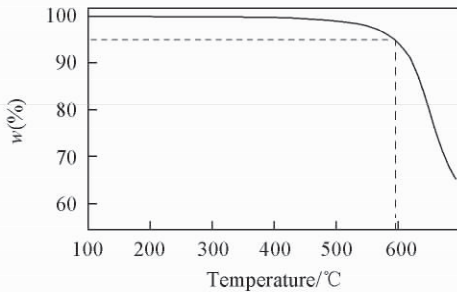


Fig. 2 TGA curve of FHBPI-50

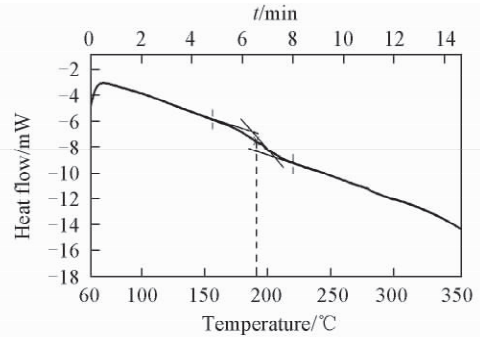


Fig. 3 DSC trace of FHBPI-50

2.2 聚合物的光学性能

图 4 为 FHBPI-50 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 照片. 可以看出, FHBPI-50 薄膜的表面粗糙度为 0.54 nm, 薄膜具有良好的平整度, 适于光学加工. 图 5 为 FHBPI-50 的近红外吸收谱. 可以看出, 在 1407 nm 处有吸收峰, 这是由于 O—H 键的伸缩振动的 2 倍频 ($2\nu_{\text{O-H}}^{\nu}$) 引起的, 另一处较强的峰 (1663 nm) 是由于 C—H 键伸缩振动的 2 倍频 ($2\nu_{\text{C-H}}^{\nu}$) 引起的. 而在通讯波长 (1310 和 1550 nm) 处未见明显的吸收峰, 表明 FHBPI 系列材料适用于光通信波段的低损耗光开关器件.

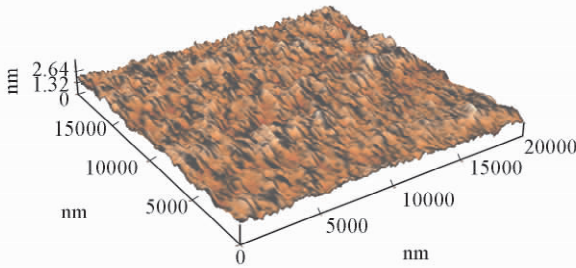


Fig. 4 AFM image of the FHBPI film

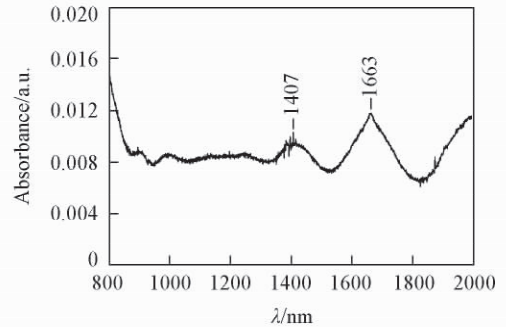


Fig. 5 Near-infrared spectrum of FHBPI-50

2.3 热光开关器件性能

采用光纤与波导直接耦合的方法对器件进行测试. 由可调谐激光器产生的 1550 nm 红外激光束经由单模光纤耦合输入波导中, 输出信号用红外摄像机的接收端接收, 并显示在监视器上, 得到图 6 所示的近场光斑. 图 7 为器件的开关特性测试结果. 在波导输出端, 利用单模光纤将光耦合至光电探测器, 将光信号转变为电信号, 通过示波器观察探测器的输出波形. 由图 7 可见, 当电极上施加直流偏置方波信号 (频率为 500 Hz) 时, 上升时间为 267.9 μs , 下降时间为 254.1 μs , 开关时间为 522.0 μs .

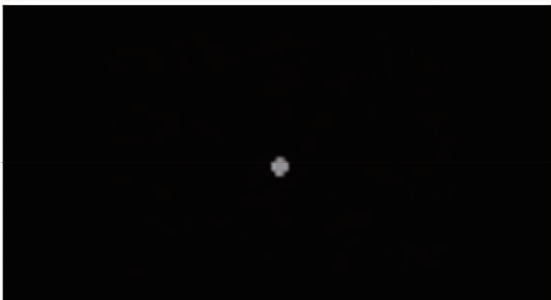


Fig. 6 Near field pattern of the waveguide output

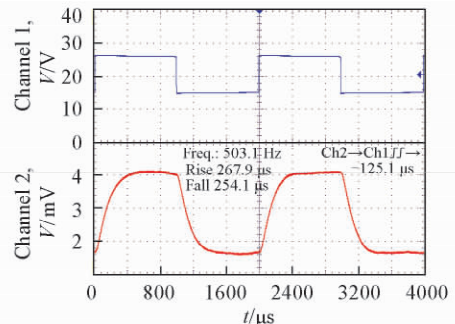


Fig. 7 Switching characteristic of the device

上述结果表明, FHBPI 是一种非常有潜力的光波导材料, 用其作为波导芯包层材料制备的热光开

关器件具有良好的开关特性.

参 考 文 献

- [1] Zheng C. T., Ma C. S., Yan X., Wang X. Y., Zhang D. M. J. Mod. Optic. [J], 2009, **56**(5): 615—622
- [2] Jin L., Cao Z. J., Wang X. B., Ma C. S., Zhang D. M. Microwave Opt. Techn. Lett. [J], 2011, **53**(11): 2653—2657
- [3] Lee B., Lin C., Wang X., Chen R. T., Luo J., Jen A. K. Y. Opt. Lett. [J], 2009, **34**(21): 3277—3279
- [4] Hossain M. F., Chan H. P., Uddin M. A. Appl. Optics [J], 2010, **49**(3): 403—408
- [5] Sun P., Reano R. M. Opt. Express [J], 2010, **18**(8): 8406—8411
- [6] Al-Hetar A. M., Supa'at A. S. M., Mohammad A. B., Yuhanti I. Opt. Commun. [J], 2008, **281**(23): 5764—5767
- [7] Brosi J. M., Koos C., Andreani L. C., Waldow M., Leuthold J., Freude W. Opt. Express [J], 2008, **16**(6): 4177—4191
- [8] Gao H., Wang D., Guan S., Jiang W., Jiang Z., Gao W., Zhang D. Macromol. Rapid. Commun. [J], 2007, **28**(3): 252—259
- [9] Keil N., Yao H. H., Zawadzki C., Strebel B. Electron. Lett. [J], 1994, **30**(8): 639—640
- [10] Liu Y., Zhang Y. H., Guan S. W., Li L., Jiang Z. H. Polymer [J], 2008, **49**(25): 5439—5445
- [11] Zhu F. H., Qiu F. X., Yang D. Y., Liu Y. H., Zhao M. J. Rare Metal Mat. Eng. [J], 2008, **37**(z2): 641—643
- [12] ZHANG Chun-Ling(张春玲), QIU Xue-Peng(邱雪鹏), XUE Yan-Hu(薛彦虎), GAO Lian-Xun(高连勋), DING Meng-Xian(丁孟贤), JI Xiang-Ling(姬相玲). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2011, **32**(4): 952—956
- [13] ZHENG Zhi(曾智), GUAN Shao-Wei(关绍巍), ZHU Shi-Yang(祝世洋), DAI Zhong-Ming(代中明), JIANG Zhen-Hua(姜振华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2011, **32**(2): 407—410
- [14] Kang J. W., Kim J. P., Lee W. Y., Kim J. S., Lee J. S., Kim J. J. J. Lightwave Technol. [J], 2001, **19**(6): 872—875
- [15] PAN Xiao-Xia(潘晓霞), SUI Yu(隋郁), XU Hong-Jie(徐宏杰), YIN Jie(印杰), LIU Yan-Gang(刘燕刚), GAO Jian(高剑), ZHU Zi-Kang(朱子康), HUANG De-Yin(黄德音), WANG Zong-Guang(王宗光). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2002, **23**(7): 1433—1436
- [16] Miyasaka M., Koike N., Fujiwara Y., Kudo H., Nishikubo T. Polym. J. [J], 2011, **43**(3): 325—329
- [17] Liu Y., Xing Y., Zhang Y. H., Guan S. W., Zhang H. B., Wang Y., Wang Y. P., Jiang Z. H. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry [J], 2010, **48**(15): 3281—3289
- [18] WANG Da-Ming(王大明), DANG Guo-Dong(党国栋), ZHAO Xiao-Gang(赵晓刚), ZHOU Hong-Wei(周宏伟), WANG Yun-Liang(王运良), CHEN Chun-Hai(陈春海). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2010, **31**(5): 1051—1055
- [19] LI Peng(李鹏), CHEN Chun-Hai(陈春海), WANG Dong-Ji(王冬杰), ZHOU Hong-Wei(周宏伟), ZHAO Xiao-Gang(赵晓刚), DANG Guo-Dong(党国栋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2010, **31**(1): 212—214
- [20] Xie K., Zhang S. Y., Liu J. G., He M. H., Yang S. Y. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J], 2001, **39**(15): 2581—2590
- [21] Kim S., Cha D., Pei Q. B., Geary K. I. Photon. Techn. L [J], 2010, **22**(4): 197—199

Synthesis of Fluorinated Polyimide with High Thermal Stability and Its Application for Thermo-optic Switch

JIN Lin¹, LIU Yu², CAO Zi-Jian¹, MENG Jie¹, JIANG Zhen-Hua², ZHANG Da-Ming^{1*}

(1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
2. Alan G. MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract A novel material fluorinated hyper branched polyimide(FHBPI) was synthesized for using in thermo-optic waveguide switch applications. This material has high thermal stability. Differential scanning calorimeter(DSC) and thermo-gravimetric analysis(TGA) were taken to evaluate the glass transition temperature(T_g) and the thermal decomposition temperature($T_{d5\%}$). The results indicate that T_g and $T_{d5\%}$ are 189 and 596 °C, respectively. The film quality of FHBPI is excellent. The atomic force microscopy(AFM) exhibits the surface roughness of FHBPI film, which is 0.54 nm. FHBPI has a high optical transparency in the infrared communication region. The thermo-optic switch device was designed, fabricated and tested by FHBPI. The rise time and fall time of the switch are 267.9 and 254.1 μ s, respectively.

Keywords Fluorinated hyper branched polyimide; Thermo-optic switch; Device; Thermal stability

(Ed.: D, Z)