

文章编号: 1001-3806(2007)04-0370-04

氟化聚酰亚胺光波导材料制备工艺及性能研究

董林红, 朱大庆*, 金 曦, 张 雯

(华中科技大学 光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 为了能合成较大分子量的氟化聚酰亚胺光波导材料, 采用了几种不同制备工艺, 找到了较好的合成大分子量氟化聚酰亚胺的工艺, 利用智能傅里叶红外光谱仪测量了合成的氟化聚酰亚胺的红外光谱, 证实了材料的结构。为了证实氟化聚酰亚胺可以作为优越的光波导材料, 对材料做了热重分析和差示扫描量热测试, 材料在 530°C 左右才会分解, 说明材料具有良好的热稳定性。同时利用薄膜测试仪测试分析了材料折射率与含氟量以及折射率和温度之间的关系。结果表明, 折射率与含氟量、温度都呈线性关系。

关键词: 材料; 折射率; 棱镜耦合; 氟化聚酰亚胺

中图分类号: O621.2 文献标识码: A

Investigation on the preparation and properties of fluorinated polyimide for waveguide

DONG Lin-hong, ZHU Da-qing, JIN Xi, ZHANG Wen

(Institute of Optoelectronics Science and Engineering Huazhong University of Science and Technology Wuhan 430074 China)

Abstract Several preparation methods were used to synthesize fluorinated polyimide with bigger molecular weight so that a better preparation was found after the structure of the fluorinated polyimide was tested by IR absorbing spectrum. Based on thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, it was proved that the material might decompose at 530°C with high thermal stability and have waveguide thermal character. Finally, the linearity relations of refractive index and temperature or refractive index and content of fluorine were proved through measurement of the material.

Key words materials; refractive index; prism coupling; fluorinated polyimide

引 言

因特网和多媒体通信的全球化高速普及加速了光学通讯网络的发展。近几年, 电信行业对单膜光纤截波能力的需求越来越大, 光学波分复用 (wavelength division multiplexing, WDM) 技术应运而生, 而成本的降低成为 WDM 进入城域网和接入网的关键所在, 为了降低制造和维修的成本, 简化制造工艺, 聚合物材料被引入光波导器件制作之中。由于有机聚合物材料具有介电常数小、电光和热光系数大、损耗小、易于加工及可垂直集成等优点, 聚合物波导器件成为近几年研究的热点。最早考虑用于光通信领域的高分子材料聚甲基丙烯酸甲酯^[1] (poly methyl methacrylate, PMMA) 虽然在可见光波段透光性优异, 但在近红外波段, 由于其分子中的 C-H 键振动吸收峰恰巧处于 1300nm 和 1550nm 处, 因此其吸收损耗较大。另外 PMMA 的玻

璃化温度也很低, 不适用于焊接工艺的光电集成, 故对 PMMA 没有做太多的研究。

含氟聚酰亚胺是近年来开发的一种比较理想的光波导用高分子材料, 它兼有聚酰亚胺的耐高温特性和掺氟后的近红外吸收小的特点, 热分解温度可达 530°C, 近红外的传输损耗约为 0.1dB/cm 以下^[2], 达到了实用要求。作者围绕含氟聚酰亚胺酸的制备工艺、含氟量的控制及材料表征等方面介绍了氟化聚酰亚胺 (fluorinated polyimide, PI) 材料。

1 聚合物材料的制备工艺

1.1 原料

芳香二酐和二胺的缩聚反应是合成聚酰亚胺的通用方法, 选用的单体是 2,2'-二-(3,4-二羰基苯基)6氟丙烷二酐 [2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, 6FDA] (Aldrich Chemical Company 生产), 4,4'-氧联二苯胺 (oxydianiline, ODA) (Aldrich Chemical Company 生产) 和均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride, PMA) (分水有机化工厂生产)。溶剂是 N-甲基吡咯烷酮 (N-Methylpyrrolid

作者简介: 董林红 (1980-), 女, 硕士研究生, 主要从事聚合物波导材料制作方面的研究工作。

* 通讯联系人。E-mail: daqing_zhu@yahoo.com

1.2 合成原理及工艺

聚酰胺酸通常由等摩尔量的二酐和二胺,在 N-甲基吡咯烷酮极性非质子溶剂中, N₂ 保护下于低温(如 -10℃~室温)下反应得到^[3]。具体的是在圆底烧瓶中,加入等摩尔的 ODA, 6FDA 和一定量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮。在 N₂ 保护下将烧瓶置 10℃ 的恒温水浴中振荡反应 24h 后,在水溶液中将材料沉淀出来,然后在真空烘箱中 45℃ 进行干燥。如要增大折射率就加入 PMDA 进行调整, PMDA 与 6FDA 的配比是根据波导设计时要求的折射率差^[4]决定的。

合成聚酰亚胺的主要反应见图 1。

包层 (PI-1)、芯层 (PI-2) 材料的分子结构式见图 2。

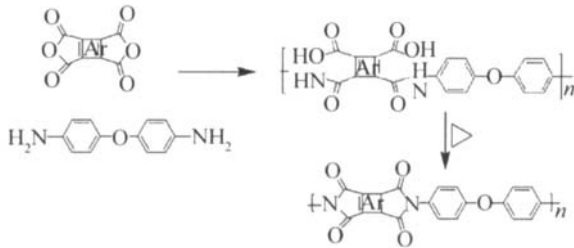


Fig 1 The main reaction of the preparation of polyimide

Table 1 The molecular weight of PI synthesized by different preparation

sample	the adding monomer order	the way of stirring	the quantity of solvent/mL	molecular weight/(g·mol ⁻¹)
1	ODA add to 6FDA	vibration	8	0.87042 × 10 ⁴
2	6FDA add to ODA	vibration	8	1.0676 × 10 ⁴
3	ODA add to 6FDA	magnetic force	8	1.2586 × 10 ⁴
4	ODA add to 6FDA	vibration	13	1.4572 × 10 ⁴

一个参数,如两单体的加入顺序、搅拌方式、溶剂的量,其它部分工艺都相同。2#样品分子量与 1#比较说明先加 6FDA 比先加 ODA 合成出的分子量大。磁力搅拌比水浴振荡搅拌剧烈,故 3#比 1#分子量大。4#溶剂的量比 1#多了 5mL,两单体分散更均匀所以得到的材料分子量也较 1#大。综合比较 4 种工艺,不难找出合成较高分子量氟化聚酰亚胺的工艺:先向烧瓶中加入 6FDA 再加 ODA,采用剧烈的磁力搅拌代替水浴振荡,加大溶剂的量,保证两种单体在溶剂中分散均匀,但溶剂不能过多,过多就不能很好的沉淀出材料。

2.2 材料结构的红外表征^[6]

利用 Nexus 智能傅里叶红外近红外光谱仪测量合成好的氟化聚酰亚胺红外光谱,如图 3 所示。由于在红外光谱检测过程中,没有对样品的浓度进行控制,得出的吸收峰值强弱不一。观察图中 PI-1 和 PI-2 的红外吸收光谱图,两者的吸收峰基本上相同,这与它们结构上的相似完全吻合,约 1700cm⁻¹ 处有较强的吸收峰,它对应羰基 C=O 键的伸缩振动; 1300cm⁻¹~1620cm⁻¹ 存

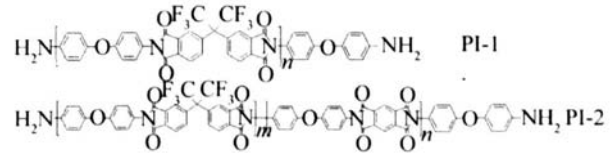


Fig 2 The structure of PI-1 and PI-2

2 结果与分析

2.1 分子量的测试

聚合物的分子量与粘度有很大的关系,分子量越大粘度就越大,而粘度的大小又影响着旋涂成膜的厚度和质量,同一浓度下粘度越大越容易旋出较厚且质量较好的薄膜^[5]。因为氟化聚酰亚胺材料通过缩聚反应得到,材料的分子量一般不高,都在 10⁴ 左右,而不同合成工艺会得到不同分子量大小的材料,所以有必要找能得到尽可能大分子量的最佳合成工艺。作者通过几种不同的工艺合成了一批氟化聚酰亚胺 (1# PI, 2# PI, 3# PI, 4# PI),用美国 Agilent 公司生产的 Agilent1100 LC/MSD 液质联用系统分别对它们做了分子量测试,测试结果见表 1 所示。

表中 4 个样品的溶剂都是 N-甲基吡咯烷酮,便于比较。2#, 3#, 4# 样品相对 1# 样品在工艺上都只改变了

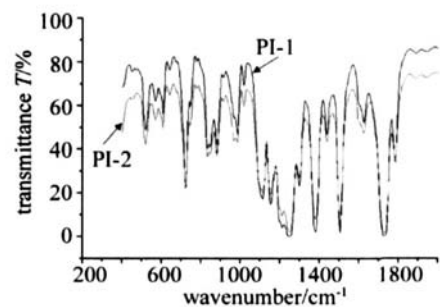


Fig 3 IR spectra of PI-1 and PI-2

在 3 个吸收峰,反映了苯环上 C=C 键的伸缩振动; 1250cm⁻¹ 处的吸收峰对应酰亚胺中 C-N 的伸缩振动; 1100cm⁻¹ 处的吸收峰对应氟化聚酰亚胺中的 C-F 的伸缩振动。有机聚合物中的 C-H 键在近红外处有较大的共振吸收,而将 C-F 键代替 C-H 键后,将使吸收峰向长波长移动,从图中可以看出,材料在 1.34μm 和 1.55μm 波长处吸收损耗很小,即波数分别在 770cm⁻¹ 和 645cm⁻¹ 处透射率很高,达到做通讯材料的要求。

聚酰亚胺薄膜的吸收^[7]主要源于二胺部分的最高

占据分子轨道与五元酰亚胺环的最低占据分子轨道的重叠所形成的电荷转移络合体。五元酰亚胺环形成络合体的能力由它们的电子亲和力决定,而二胺形成络合体的能力由它们的电离势(即电子给体强度)决定。通过优化聚酰亚胺的化学结构,如选用含吸收电子基团并采用间位-取代结构的带有侧基二胺和含有电子基团的带有侧基的二酐,可显著改善聚酰亚胺的透明度。引入较大的基团,增加聚酰亚胺分子空间位阻破坏大分子链的共平面性,也是克服络合体的形成的有效方法。聚酰亚胺电荷转移络合体的可见吸收可以通过选用较长的通信波长加以克服。聚酰亚胺薄膜中水与其它杂质的吸收也是聚酰亚胺薄膜波导吸收损耗的来源。

2.3 材料热性能的测试

为了了解聚酰亚胺的热稳定性,作者利用 PE 公司出品的热重分析仪对 PFI1 进行了热重分析^[8],并利用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry DSC)对 PFI1 进行了测试。从图 4 中可以看出 PFI1 具

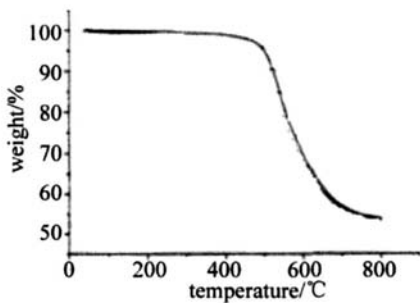


Fig 4 TGA curve of polyimides in nitrogen

有良好的热稳定性,失重 3% 的温度可以达到 550°C,说明 PI 的热分解温度在 550°C 以上。在 PFI1 的 DSC 曲线中,可以发现在 530°C 附近有一个明显的放热峰,这与 PFI1 的热重分析(thermogravimetric analyses TGA)曲线是完全对应的(见图 5)。

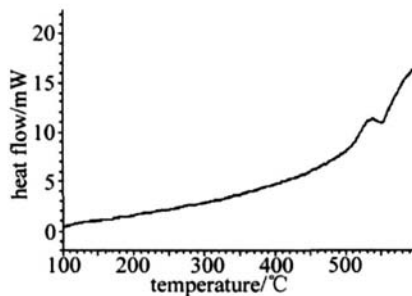


Fig 5 DSC thermograms of PI

2.4 含氟量与折射率大小的关系

氟化聚酰亚胺的折射率大小可以根据含氟量来进行调节。制备氟的质量分数分别为 0.1769, 0.1522, 0.1235, 0.0896, 0.0492, 0 的 6 种聚酰亚胺材料,都经过 350°C 高温处理,通过 METRICON 2010 分别在通信波

长 1550nm 和 632.8nm 处测折射率大小。从图 6 中可以看出,随着含氟量的增加折射率逐渐减小,且呈线性关系^[9],故可以控制含氟量来精确控制折射率的大小。

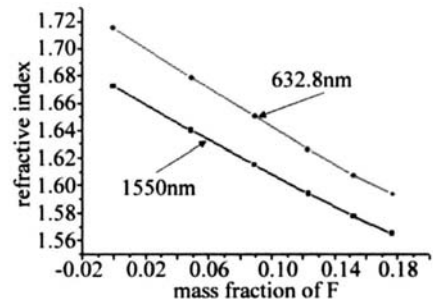


Fig 6 Refractive index of the fluorinated polyimide determined by the METRICON 2010

2.5 热光系数测量

常用的测量热光系数的方法有阿贝折射仪法、棱镜耦合法。作者用 METRICON 2010 棱镜耦合仪进行测量,测量时,温度探测器探测棱镜附近的薄膜温度。从室温开始测量,每升高 5°C,测一次。每个温度下测完后,放置一段时间,等样品和棱镜冷却后再升温测量。

将所测的数据用一次多项式 $y = n + mx$ 通过软件进行拟合,其中 n 为常数, m 为热光系数, a b 两个片子测试结果分别如图 7a 和图 7b 所示。

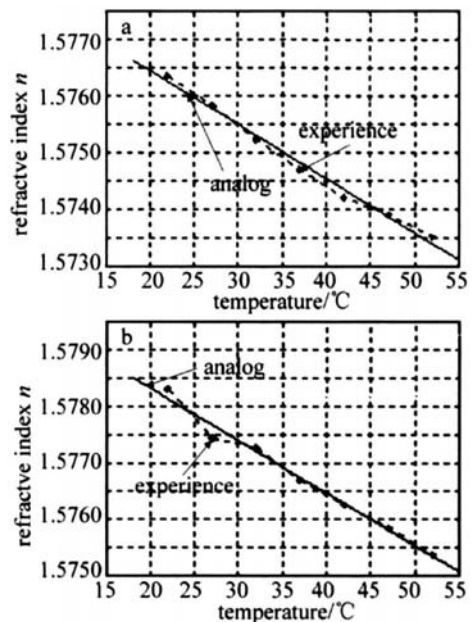


Fig 7 Curves of refractive index and temperature

图中虚线为实验曲线,实线为拟合曲线。从图中可以看出,实验数据与一次多项式能够很好地拟合。一次多项式的系数 m 即为聚合物材料的热光系数。两片样品的热光系数 m 结果分别为: -0.9315×10^{-4} , -0.9534×10^{-4} , 平均为 -0.9424×10^{-4} 。折射率与温度有很好的线性关系^[10],由于高分子材料的温度特性主要受热膨胀率支配,与波长的关联甚微,所

以,可以通过改变温度来改变材料的折射率来设计制作光开关等器件^[11]。

3 结 论

掌握了能够合成出较大分子量氟化聚酰亚胺的工艺,将合成出的材料做了红外光谱分析,证实了材料的结构,且从红外吸收谱图中看出波数在 770cm^{-1} , 645cm^{-1} 处材料的透射率最大,达到做通讯材料的要求。同时对材料做了热重和 DSC 测试,在 530°C 左右材料才会分解,说明了材料具有良好的热稳定性。利用薄膜测试仪测出了折射率和含氟量的关系以及材料的热光系数,得出材料的折射率与含氟量、温度都是呈线性关系的,可以利用这一性质设计热光开关等光电器件。

参 考 文 献

- [1] WEN X M, CHU J R, SUN H G *et al* Investigation on the reducing fiber loss of PMMA [J]. *Functional Material* 2002 33(3): 329~ 331 (in Chinese).
- [2] SHIGEKI S, YOSHIIRO M, HIDEHISA N *et al* Fluorinated polyimide for low-loss optical waveguides at $1055\mu\text{m}$ [J]. *Proc SPIE* 2002 4653 36~ 44.
- [3] LIANG D B, CHEN B X, YUAN Y F *et al* Study on the technics of

- fluorinated polyimide waveguide [J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2003 25(3): 230~ 233(in Chinese).
- [4] HAN K S, JANG W H, RHEE T H. Synthesis of fluorinated polyimides and their application to passive optical waveguides [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 77: 2172~ 2177.
- [5] HAN X X, ZHU D Q, NING N *et al* Investigation on the preparation of advanced polymer thin film for waveguides [J]. *Laser Technology* 2004 28(3): 315~ 318(in Chinese).
- [6] NAKAMURE K, ANDO S, TAKEUCHI T. Thermal analysis and solid-state ^{13}C NMR study of crosslink in polyimides containing acetylene groups in the main chain [J]. *Polymer* 2001 42(9): 4045~ 4054.
- [7] TOHRU M. Properties of fluorinated polyimide optical waveguides [J]. *Proc SPIE*, 1997, 3135 38~ 41.
- [8] LIU J G, HE M H, GE Z Y *et al* New fluorinated polyimides for advanced microelectronic applications [A]. *IEEE Electronic Packaging Technology Proceedings [C]*. Shanghai International Conference on Electronics Packaging Technology 2003 306~ 308.
- [9] SHIGEKI I, HIDEYUKI T. Optical waveguide components using fluorinated polyimides [J]. *Proc SPIE*, 1999 3799: 254~ 264.
- [10] BEUHLER A J, WARGOWSKI D A, KOWALCZYK T C *et al* Optical polyimides for single mode waveguides [J]. *SPIE*, 1999 1849: 92~ 103.
- [11] DEMMER M B, BRONS J J, TROMMEL E S. Polymeric optical waveguide switch using the thermo-optic effect [J]. *IEEE Journal of Lightwave Technology*, 1989 7(3): 449~ 453.

· 简 讯 ·

体现刊物特色 把握行业方向

《激光与光电子学进展》杂志特色栏目受到广大专家读者好评

2006年9月,中国科技核心期刊《激光与光电子学进展》杂志全新改版,本着“办一本大家爱看、好看、实用的期刊的办刊方向”,杂志采用全彩色印刷,并推出了“名家讲坛”、“中国光学重大科研成果”、“关注国家中长期发展规划”、“走进实验室”、“市场分析”、“名企访谈”等特色栏目。力求为广大读者呈现一本全新的光电期刊。

杂志改版半年多以来,在“中国光学重大科研成果”中,收到了包括范滇元、张杰、姚建铨、母国光、彭堃堃等院士的最新科研成果介绍的文章。“名家讲坛”栏目发表了众多研究员和教授亲自撰写的综述文章,如中科院上海光机所徐军研究员的“激光晶体材料的发展和思考”,中科院上海硅酸盐所冯锡淇研究员的“激光陶瓷中的缺陷”,华中科技大学周治平教授的“硅基集成光电子器件的新进展”,南开大学物理科学学院宋峰教授的“ $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃的发光与 $1.54\mu\text{m}$ 激光性能”等。这些文章充分反映国内外光学发展的最新进展和我国科研工作的最新动态。

“关注国家中长期发展规划”栏目密切联系国家战略发展,挖掘光电行业在未来20年期间可能的突破和发展方向,指引光电子学科技研究人员把握好研究方向及重点,掌握核心技术;光电子行业尽快调整产业发展结构,尽可能早日推出实用性强的高端光电子产品;科研开发与产业相互促进,科学家与企业家结合,光电子产业链进一步完善。

《激光与光电子学进展》杂志注重科研、生产、市场的密切联系,以科技创新带动产业发展。借助光学期刊联合编辑部整体优势,通过协办或与展览公司合作的方式参与国内重大光电展览,从而和一批国内外知名光电企业建立了良好的合作关系,国外公司如肖特、相干、普爱纳米等;国内企业如楚天激光、江苏曙光光电、上海嘉光、科艺仪器、瀚宇光纤、高意激光、长春新产业、福建福晶科技、山大鲁能、江西连胜等。《激光与光电子学进展》杂志希望通过积极了解公司的需求,推动科研成果的转化,从而成为光电科研成果转化中的关键一环和重要舞台。

期刊改版以来,《激光与光电子学进展》以其专业的特色赢得了广大专家、读者、同行、企业的大量好评,发行量和文献电子版浏览量不断上升。中国科协科技期刊发展报告(2007年)对刊物的发展给予了很高的评价,称其为“光学界发展的风向标”。

《激光与光电子学进展》杂志和中国光学事业的发展离不开广大专家、读者、同行、企业的大力支持。随着中国光电事业的蓬勃发展,不断提升在国际竞争中的影响力。《激光与光电子学进展》杂志将一如既往地光电事业的发展服务,为构建一个权威、专业、优秀的行业媒体而努力。

