

文章编号: 1001-4322(2005)10-1528-05

# 分层蒸镀制备聚酰亚胺自支撑膜及其特性研究\*

戚同非, 吴永刚, 王 勇, 张 莉, 林小燕, 田国勋, 焦宏飞, 陈玲燕

(同济大学 波耳固体物理研究所, 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

**摘 要:** 采用分层蒸镀法, 在玻璃基片上依次蒸镀二氨基二苯醚 (ODA) 和均苯四甲酸二酐 (PMDA) 两种单体, 然后在空气环境中对样品进行不同温度和时间的热亚胺化处理, 使二者在交界面上反应生成聚酰亚胺。经加热 150 °C 1 h 然后经 350 °C 2 h 处理的样品, 在脱膜后能制备出直径 1.8 cm, 厚度为 100 nm 的聚酰亚胺自支撑薄膜。用 FTIR 测量了自支撑薄膜的红外光谱, 特征吸收峰的分析表明薄膜已基本上完全亚胺化。用原子力显微镜分析了浮法玻璃衬底上聚酰亚胺薄膜的表面形貌, 结果表明以 ODA 作为内层制备的膜层表面更光滑平整。

**关键词:** 分层蒸镀; 单体; 聚酰亚胺; 自支撑膜; 表面形貌

**中图分类号:** TN244 **文献标识码:** A

极紫外及软 X 射线滤光膜是短波长光学中重要的基本元件, 尤其是近年来宇宙空间的探索对滤光膜的强度、尺寸规格、厚度及均匀性等提出了严格的要求<sup>[1]</sup>, 因此制备高质量的滤光薄膜对于短波长光学的发展具有重要意义<sup>[2]</sup>。

聚合物薄膜韧性好, 不易破裂, 容易制备出大的尺寸, 在实际应用中受到青睐。而聚酰亚胺 (polyimide) 薄膜以突出的介电、机械、耐辐射、耐燃性能以及超常的稳定性<sup>[3]</sup>, 成为现代航天和航空工业、电气电子工业和尖端科研各领域不可缺少的优质材料<sup>[4]</sup>。在已知的聚合物材料中, 聚酰亚胺具有最好的力学特性, 在电磁波谱的软 X 射线部分有很高的透射率<sup>[1]</sup>, 因此是优良的短波长滤光膜材料。

制备聚酰亚胺薄膜的方法有很多, 化学方法有旋涂法、LB (Langmuir-Blodgett) 法、自组装法 (self-assembly, SA)、液面沉降法等。物理方法主要是单体混合蒸镀法, 即同时蒸镀形成聚酰亚胺薄膜所需的两种单体, 然后热处理使其亚胺化。通常认为两种单体的蒸发速率应严格控制在 1:1 左右, 才能获得高性能的聚酰亚胺薄膜。和常规的方法完全不同, 本文采用了简单的单体分层蒸镀方法, 即在基片上按序先后蒸发两种单体, 然后通过热处理以使两种单体在界面处产生反应, 形成聚酰亚胺薄膜, 接着用脱膜的方法制备出自支撑的滤光膜。

## 1 实验方法设计

如图 1 所示, 在基板上分层先后蒸镀单体二氨和二酐, 然后用较低的热处理温度, 使两层单体在交界处反应生成聚酰胺酸 (polyamic acid), 再经过高温热处理使聚酰胺酸脱水而形成聚酰亚胺。由于两种单体的蒸发温度较低, 因此经过热处理后, 表面上因超过比例而未能参与反应的单体会产生升华, 从而留下纯聚酰亚胺膜。

与混合蒸镀方法相比, 分层蒸镀法具有两个显而易见的优点。首先, 降低了单体蒸镀速率的控制要求; 其

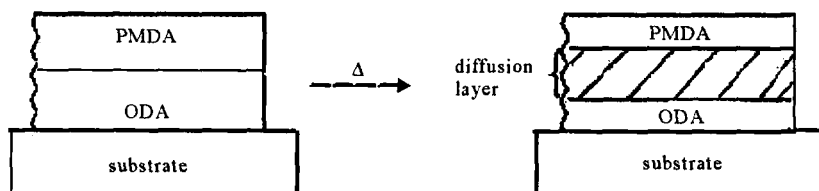


Fig 1 Schematic of sequential deposition

图 1 分层蒸镀原理示意图

\* 收稿日期: 2005-01-31; 修订日期: 2005-06-23  
基金项目: 国家 863 计划项目资助课题; 国家自然科学基金资助课题 (10576021)  
作者简介: 戚同非 (1983—), 男, 河南驻马店人, 主要研究方向为软 X 射线滤光薄膜。  
联系作者: 吴永刚, 男, Tel: 021-65984321; E-mail: ygwu@mail.tongji.edu.cn

次,反应生成的聚酰亚胺薄膜的厚度受两层单体中较薄的那层厚度的限制,通过实验确定在合适的热处理条件下所能产生的两种单体之间的反应深度之后,就可以通过调整内层(即靠近基板的单体层)的厚度,在最大反应深度范围内控制聚酰亚胺膜的厚度。单体膜的厚度则可以通过石英晶振方法实现准确的控制。通过选择两层单体的镀膜厚度以及合适的热处理工艺,使内层单体达到完全反应,从而实现聚酰亚胺薄膜厚度的控制。利用这种方法可制备出非常薄的膜,而这正符合超薄聚酰亚胺膜制备的要求。

样品脱膜前的厚度用台阶仪( $\lambda$ -step 100)进行测量,样品中单体含量以及亚胺化程度用傅里叶变换红外光谱仪(BRUKER TENSOR27 FTR)进行分析,表面形貌用原子力显微镜(AFM, XE-100)进行观察。

## 2 聚酰亚胺自支撑膜的制备

所用的单体原料为上海合成树脂研究所生产的分析纯均苯四甲酸二酐(PMDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)。

以浮法玻璃或硅片为衬底,在两个钼舟内分别加入适量的上述单体,并在另一个舟内放入作为脱膜剂的NaCl,当系统真空度高于 $6 \times 10^{-3}$  Pa时,先在衬底上蒸镀厚度约250 nm的NaCl层,接着按序分别蒸镀两种单体。蒸镀单体时对钼舟缓慢加热以控制沉积速率,避免温度上升速率太快引起的单体喷溅。实验过程中用铜-康铜热电偶和自动温度控制仪监测蒸发舟的温度,用石英晶振膜厚仪监测单体的沉积速率及厚度。根据单体的不同温度蒸发特性,达到蒸发温度(PMDA为90, ODA为100)后,打开挡板进行一种单体的蒸镀,然后以同样的方法蒸镀另一种单体,在蒸发过程中始终保持晶振频率变化均匀。

样品的热处理在空气环境中的烘箱中进行。经过热处理的样品冷却后,将表面干净平整的铜环用502胶水粘接于膜面上,待胶水干后,将样品置于去离子水中浸泡5~10 min,以溶去NaCl脱膜剂,将框架连同附着其上的薄膜取出,获得自支撑的聚酰亚胺薄膜。

## 3 制备过程分析及薄膜性质测试

### 3.1 制备条件对膜性能的影响

实验发现,分层镀膜时蒸镀的先后顺序,以及不同的厚度,都会对膜的性质产生很大的影响。由于PMDA的蒸发温度比ODA更低,所以更容易在热处理中升华。以PMDA作为内层时,升华产生气体通过反应层释放,在膜层间产生空洞,使膜容易剥落,容易生成厚的膜层。而ODA作为内层时,在同样的热处理条件下生成的膜就比较薄。在所选择的热处理条件下,形成的聚酰亚胺膜厚度有一个上限,以PMDA和ODA作为内层的聚酰亚胺膜最厚分别可以达到200 nm和150 nm。在厚度上限以内,当外层单体厚度超过内层单体时,聚酰亚胺膜的厚度由内层单体膜的厚度决定。

不同的处理温度也会对膜产生很大的影响。实验中分别对样品进行了150 3 h,样品编号1<sup>#</sup>;150 1 h,350 2 h,样品编号2<sup>#</sup>;150 1 h,450 2 h,样品编号3<sup>#</sup>。

在去离子水中对三种样品进行脱膜。2<sup>#</sup>样品成功脱出自支撑膜,厚度为100 nm左右,同样条件下多次制备,成功率接近100%。制备出的膜直径1.8 cm,平整光滑,颜色均一。1<sup>#</sup>样品在高倍光学显微镜下可以看到膜的表面大部分是粉状晶粒,浸入水中即碎裂成大小不等的碎片,不能脱出完整的膜。薄膜碎裂的现象可能与薄膜的亚胺化程度、微硬度以及强度有关<sup>[5,6]</sup>,在较低的热处理温度,亚胺化程度及近邻分子有序度随着热处理温度的提高而增加,从而使薄膜的撕裂能量增大。3<sup>#</sup>样品薄膜在高倍光学显微镜下可以看到虽然膜面很平整,但是有很多细小的裂纹。这可能是因为过高的温度引起过高的邻近分子有序度<sup>[7]</sup>,使薄膜脆化,同时导致薄膜撕裂能量的下降。这和先前对混合蒸镀薄膜的研究结果相一致。

### 3.2 FTIR分析及亚胺化程度的计算

亚胺化程度对聚酰亚胺来说是十分重要的一个指标,它影响了所制备的聚酰亚胺薄膜的纯度、力学特性以及滤光特性。在适当的范围内亚胺化程度高的聚酰亚胺膜往往缺陷较少,膜层均一,强度高,杂质含量少,容易制备出大的尺寸。

在波数为600~2000  $\text{cm}^{-1}$ 的范围内,包含了单体PMDA和聚合物PI所对应的几个特征吸收峰。为了利用这些特征谱线分析反应过程以及亚胺化程度,对2<sup>#</sup>样品进行了傅里叶变换红外光谱测试,并与混合蒸镀的标准聚酰亚胺样品作比较,结果如图2的FTIR光谱图所示。由图2可以看出,两者的谱线形状和吸收峰位置都相同,证明它们的化学分子结构大致一样。PMDA对应在波数1860  $\text{cm}^{-1}$ 处有一个强吸收峰,图中没有出

现,说明不存在剩余的 PMDA。1 780, 1 720  $\text{cm}^{-1}$ 处和 1 400  $\text{cm}^{-1}$ 附近三个明显的吸收峰是聚酰亚胺的典型特征光谱线。前两个吸收峰分别对应 C=O 键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,后一个吸收峰对应 C-N 键的伸缩振动<sup>[7,8]</sup>。同时,在波数 1 570  $\text{cm}^{-1}$ 处和 1 680  $\text{cm}^{-1}$ 处没有出现相应的酰胺基和羧基的强吸收峰,说明中间产物聚酰胺酸已经完全环亚胺化。上面的定性分析说明,在这两种条件下脱膜的聚酰亚胺自支撑膜都已完全亚胺化。

聚酰亚胺薄膜的亚胺化程度可以进一步以波数 1 500  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 380  $\text{cm}^{-1}$ 处的特性吸收峰来定量表征<sup>[9,10]</sup>,具体的亚胺化程度数值计算公式为

$$D_1/\% = \frac{(A_{1380}/A_{1500})_{\text{sample}}}{(A_{1380}/A_{1500})_{\text{PI(350)}}} \times 100 \quad (1)$$

$$A = \lg(T_0/T) \quad (2)$$

式中:  $D_1$  是样品的亚胺化程度;PI代表混合蒸镀的聚酰亚胺样品;A表示试样在某种状态下的亚胺基团特征谱带上的吸收度; $T_0$ 和  $T$ 分别是试样的 IR 光谱中特征吸收谱带上的透射率。透射率的确定采用基线法<sup>[9]</sup>。分析图 2,假设混合蒸镀的标准聚酰亚胺样品的亚胺化程度为 100%,则根据(1)和(2)式,可求得样品的亚胺化程度  $D_1 = 99.4\%$ ,在计算误差范围内可以认为 2#样品已完全亚胺化了,上面的定量分析同样表明分层蒸镀方法制备的聚酰亚胺膜达到了完全亚胺化。

### 3.3 表面形貌分析

对在同样条件下(150  $^{\circ}\text{C}$  1 h后 350  $^{\circ}\text{C}$  2 h)处理的 150 nm 厚的混合蒸镀和分层蒸镀薄膜(ODA 作为内层)采用原子力显微镜进行表面观察,结果如图 3 所示。

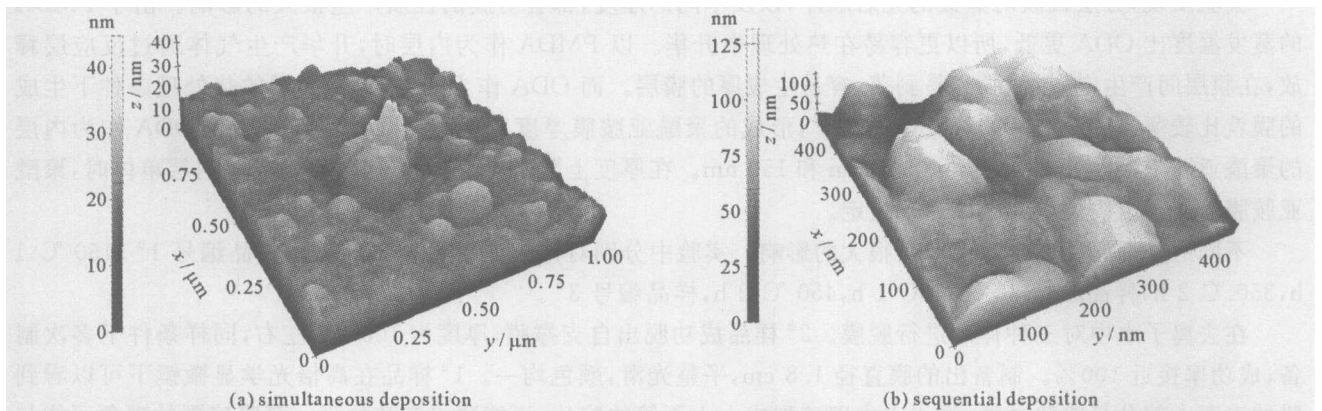


Fig 3 AFM morphology of the samples on polished substrates

图 3 150  $^{\circ}\text{C}$  1 h后 350  $^{\circ}\text{C}$  2 h处理样品的 AFM 图像。(a)混合蒸镀;(b)分层蒸镀

比较图 3(a)和图 3(b),发现两者的表面形貌有很大差异,前者是均匀分布的小颗粒状结构,起伏较小,而后者则是大的岛状结构,凹凸不平。图 3(a)中表面比较平整主要应归因于两种单体的同时混合蒸镀,二酐或二氨分别与其最近邻的反应物发生反应,较少进行长距离的扩散;同时因二酐和二氨比例接近于 1,多余的未反应单体的数量非常少,也就不易出现热处理过程中未反应单体的气体释放对薄膜形貌的影响。图 3(b)中的凹凸不平则与分层蒸镀的方法有关。当两种单体在交界面上反应时,层与层之间相互扩散,上下两层均有未反应单体,多余的外层以及内层未反应单体的升华可形成表面的凹凸不平。AFM 数据分析得到(a)中样品的均方根表面粗糙度为 3.08 nm,而(b)中样品粗糙度为 25.1 nm。和文献[3]中混合蒸镀制备的薄膜形貌相比较,本文中采用分层蒸镀制备的薄膜形貌与其基本相同,而混合蒸镀的薄膜表面形貌则要好得多,但是仍说明采用分层蒸镀的方法有一定意义。

图 4 比较了 PMDA 作为内层的薄膜表面形貌,其中图 4(a)的 PMDA 层厚为 100 nm,图 4(b)的 PMDA 层厚为 200 nm,外层的 ODA 均为 200 nm,热处理条件均为 150  $^{\circ}\text{C}$  1 h后 350  $^{\circ}\text{C}$  2 h。由图 4 看出,前者表面较为

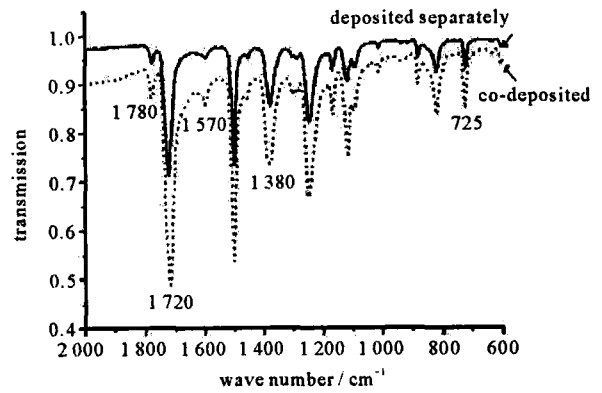


Fig 2 IR spectra of the freestanding polyimide film

图 2 自支撑聚酰亚胺薄膜的 FTIR 图

平整,后者则比较粗糙,且两者表面都出现微孔,前者的微孔尺寸约 100 nm,后者则为 200 nm 左右。由原子力显微镜数据分析,得到前者的粗糙度为 42.9 nm,后者的粗糙度为 51.9 nm。

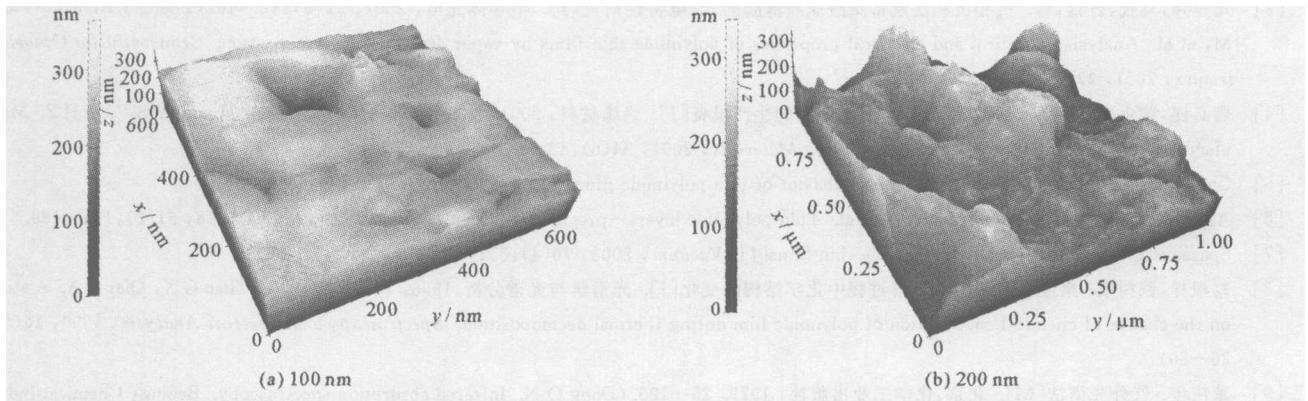


Fig 4 AFM morphology of the films with different inner PMDA layer thickness

图 4 具有不同 PMDA 内层厚度的膜的 AFM 形貌

图 5 比较了 ODA 作为内层的薄膜表面形貌,其中图 5(a)的 ODA 层厚为 100 nm,图 5(b)的 ODA 层厚为 200 nm,外层的 PMDA 均为 200 nm,热处理条件也是 150 °C 1 h 后 350 °C 2 h。AFM 数据分析得到前后两者的表面粗糙度分别为 25.4 nm 和 37.6 nm。显然,当内层的 ODA 薄时,制备出的聚酰亚胺自支撑薄膜表面粗糙度更小。

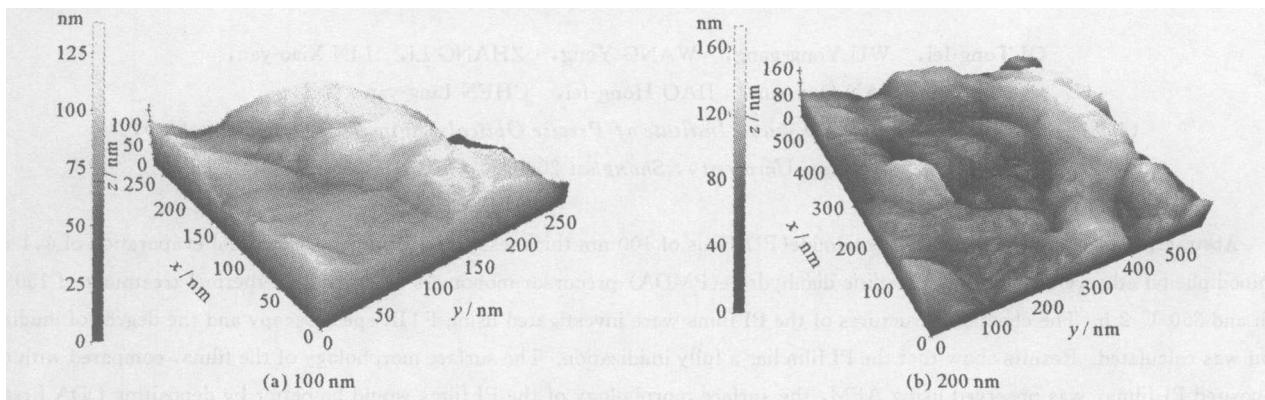


Fig 5 AFM morphology of the films with different inner ODA layer thickness

图 5 具有不同 ODA 内层厚度的膜的 AFM 形貌

比较图 4 和图 5,可以发现在同样的内层厚度情况下,以 ODA 作为内层的膜表面更平整。

表面起伏可能主要起源于热处理过程中两种单体界面处的反应。由于界面处两单体的扩散速率以及反应亚胺化的程度不同,导致微观上不同位置处聚酰亚胺膜厚度的不同。当 ODA 作为内层时,外层的 PMDA 一方面参与了与 ODA 的反应而形成聚酰亚胺,另一方面则因温度较高而升华脱离薄膜表面。当 PMDA 作为内层时,虽然外层的 ODA 有同样的过程,但由于内层的 PMDA 更易升华蒸发,因此在同样的温度下,其向外扩散和穿越的能力更强,从而导致表面有更大的起伏,甚至穿透反应层而导致微孔的产生。

## 4 结 论

利用简单的分层蒸发方法,以及 150 °C 1 h 然后 350 °C 2 h 热处理,成功地制备了厚度仅有 100 nm 的超薄自支撑聚酰亚胺膜。FTIR 光谱线定性和定量分析表明热处理后薄膜已完全亚胺化。实验结果表明,当薄膜刚达到完全亚胺化时即停止热处理,可制备出比较理想的自支撑聚酰亚胺薄膜。热处理过程中内层单体的扩散反应和穿越易导致薄膜大的粗糙度,以薄的单体 ODA 作为内层,并进一步优化热处理条件,如准确控制升温速率,在合适的气氛环境中热处理等,可获得更小表面粗糙度的薄膜。

## 参考文献:

- [1] Forbes R P, Ritva A M, Keski-Kuha, et al Metalized polyimide filters for X-ray astronomy and other applications[J]. *SPIE*, 1997, 31(13): 432

- [2] Forbes R P. Care and feeding of soft X-ray and extreme ultraviolet filters[J]. *SPIE*, 1992, **18**(48): 503.
- [3] 郑建邦,马戎,曹猛,等. 气相沉积法制备聚酰亚胺薄膜的光、电特性研究[J]. 半导体光电, 2001, **22**(6): 42—46. (Zheng J B, Ma R, Cao M, et al Analysis on optical and electrical properties of polyimide thin films by vapor deposition polymerization. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, **22**(6): 42—46)
- [4] 唐必连,黄永生,严惠珍. 我国聚酰亚胺薄膜产品的生产设备[J]. 绝缘材料, 2001, **34**(6): 42—44. (Tang B L, Huang Y S, Yan H Z Manufactures of polyimide film in China. *Insulating Materials*, 2001, **34**(6): 42—44)
- [5] Cho K, Lee D, Lee M S, et al Fracture behavior of thin polyimide films[J]. *Polymer*, 1997, **38**(7): 1615—1623.
- [6] Assa J, Spassova E, Karamancheva I, et al Thin polyimide layers - preparation and properties[J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2): 185—188.
- [7] Spassova E Vacuum deposited polyimide thin films[J]. *Vacuum*, 2003, **70**(4): 551—561.
- [8] 赵根祥,钱树安. 聚酰亚胺薄膜在热解过程中化学结构的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, **16**(6): 26—30. (Zhao G X, Qian S A. A study on the change of chemical constitution of polyimide film during thermal decomposition. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1996, **16**(6): 26—30)
- [9] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京:化学工业出版社, 1979. 25—105. (Dong Q N. Infrared absorption spectroscopy. Beijing: Chemical Industry Press, 1979. 25—105)
- [10] Li M, Lu Q H, Yin J, et al Effects of post-thermal treatment on preparation of surface microstructures induced by polarized laser on polyimide film[J]. *Material Chemistry and Physics*, 2002, **77**(3): 895—898.

## Preparation of ultra-thin freestanding polyimide films with sequential evaporation technique

QI Tong-fei, WU Yong-gang, WANG Yong, ZHANG Li, LI N Xiao-yan,  
TIAN Guo-xun, JIAO Hong-fei, CHEN Ling-yan

(Pohl Institute of Solid State Physics, Institute of Precise Optical Engineering and Technology,  
Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Ultra-thin freestanding polyimide (PI) films of 100 nm thickness were formed by sequential evaporation of 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and pyromellitic dianhydride (PMDA) precursor monomers followed by a thermal treatment of 150 °C for 1 h and 350 °C for 2 h. The chemical structures of the PI films were investigated using FTIR spectroscopy and the degree of imidization was calculated. Results show that the PI film has a fully imidization. The surface morphology of the films, compared with co-deposited PI films, was observed using AFM, the surface morphology of the PI films would be better by depositing ODA first.

**Key words:** Sequential deposition; Monomer; Polyimide; Freestanding film; Surface morphology