复合材料学报 第22卷 第4期 8月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 4 August 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 04-0030-05

聚酰亚胺/银复合膜的制备及其亚微相态与性能研究

张艳芳, 吴战鹏, 齐胜利, 蔡 晴, 庞中华, 武德珍*, 金日光
(北京化工大学 材料科学与工程学院 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京, 100029)

摘 要: 以3, 3'-4, 4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、4, 4'-二胺基二苯醚(ODA)和三氟乙酰丙酮银(AgTFA)为主要原料, 采用原位一步自金属化法制备了银含量为9%～15%的聚酰亚胺(PI)/银(Ag)复合膜, 探讨了影响薄膜性能的各种因素, 得到了同时具有高导电(表面电阻～1Ω)、高反射率(绝对反射率为65.3%)的PI/Ag薄膜。并通过透射电镜(TEM)研究了薄膜热处理过程与亚微相态之间的关系, 定量探讨了反射率与固化时间之间的动力学方程。

关键词: 聚酰亚胺; 聚酰亚胺/银复合薄膜; 自金属化; 反射性; 导电性
中图分类号: TB333; TQ03-39 **文献标识码**: A

FABRICATION OF POLYIMIDE/SILVER COMPOSITE FILMS AND STUDY ON THE RELATIONSHIP BETWEEN MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF THE FILMS

ZHANG Yanfang, WU Zhanpeng, QI Shengli, CAI Qing,
PANG Zhonghua, WU Dezhen*, JIN Riguang
(The Key laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions of Ministry of Education, Institute of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Surface silvered(Ag) polyimide films containing different silver mass fraction from 9% to 15% based mainly on 3, 3'-4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride(BTDA), 4, 4'-oxydianiline(ODA) and trifluoroacetylacetone(AgTFA) were fabricated by an *in situ* single-stage self-metallization process, factors influencing the film properties were investigated, meanwhile, highly conductive (Surface resistance is about 1Ω) and highly reflective (Absolute reflectivity is 65.3%) surface silvered polyimide films were obtained. Additionally, the relationships between the submicron morphology and properties of the films are observed and the dynamic equation between reflectivity and cure time is explored for the first time.

Keywords: polyimide; surface silvered polyimide films; self-metallization; reflectivity; conductivity

无机-有机复合材料的合成是一个活跃的研究领域, 在此领域内聚合物基体表面金属化薄膜的制备一直受到人们的关注。近年来, 由于原位一步自金属化法是一种新兴的制备高导电、高反射的PI/Ag薄膜的有效方法而得到普遍重视[1,2]。原位一步自金属化是指把PI的预聚体聚酰胺酸(PAA)和银盐溶液混合成均一溶液, 经过涂膜、热固化, 得到PI/Ag薄膜。在热固化的过程中PAA环化脱水生成PI, 同时银离子就在"原地"自动还原(未加任何还原剂)为初生态的银原子, 银原子进一步聚集成银粒子并向表面迁移, 在靠近空气面的PI薄膜上形成银金属层[3,4]。原位一步自金属化法制备高反射、高导电的PI/Ag复合膜可以一步成膜, 制备工艺简单, 不仅适合制备大面积薄膜, 而且银粒子铆固在PI基体内, 其与PI粘结力强不容易剥离[5], 这种薄膜在航空、航天及微电子领域有广阔的应用前景。

关于原位一步自金属化法制备表面金属化聚合物薄膜的研究, 国外已有一些文献报道[1～10], 但在薄膜的组成、相态与性能关系方面还欠深入。本文作者采用BTDA/ODA/AgTFA体系, 制得了高导电、高反射的PI/Ag复合薄膜, 同时详细地研

收稿日期: 2004-09-06; **收修改稿日期**: 2005-03-11
基金项目: 国家"863"计划项目 (2003AA327130)
通讯作者: 武德珍, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能与功能聚合物制备及结构与性能研究 E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

究了薄膜导电性、反射率及力学性能与亚微相态之间的关系，推导出反射率随固化时间变化的动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验原料

BTDA，98%，购自 J&K Chemica 公司，160 ℃真空干燥 5 h 后使用；ODA，工业纯，天津绝缘材料厂提供，100 ℃真空干燥 6 h 后使用；三氟乙酰丙酮(TFAH)，美国 Acros 公司生产，实验专用试剂；醋酸银(AgAc)，上海试剂一厂生产，纯度 99.0%；N，N′-二甲基乙酰胺(DMAc)，天津市福晨化学试剂厂，分析纯。

1.2 PI/Ag 复合薄膜的制备

按摩尔比 1.02∶1 称取 BTDA、ODA，先将 ODA 加入到通氮气的四口烧瓶内，加入溶剂 DMAc，搅拌至 ODA 溶解完全，在 30 min 内逐步加入 BTDA，控制温度在 25 ℃左右，搅拌约 4 h，即得到桔黄色 PAA 溶液。

将一定量的 TFAH 和 AgAc(TFAH 与 AgAc 按摩尔比为 2∶1)加入到装有 DMAC 的烧杯中搅拌，很快形成含有银盐的均一的棕黄色溶液，在这一过程中原位形成了 AgTFA，其反应过程如图 1 所示。然后将含有银盐的溶液加到 PAA 树脂溶液中搅拌反应 1 h，使银离子分散均匀。经消泡后在玻璃上流涎成膜，在室温下晾置 18～24 h 成半干性薄膜[8]，经热固化即可得到 PI/Ag 薄膜。

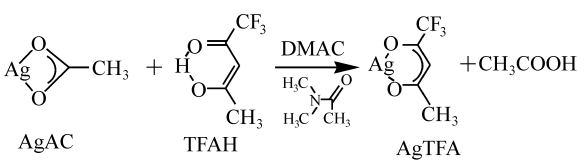


图 1 AgTFA 的制备

Fig. 1 Preparation of AgTFA

1.3 薄膜的固化程序

将所制 PAA/AgTFA 半干性薄膜以 4 ℃/min 的升温速度，采用以下固化程序固化：

100 ℃ —30 min 保温→ 145 ℃ —30 min 保温→ 200 ℃ —1 h 保温→ 240 ℃ —1 h 保温→ 280 ℃ —1 h 保温→ 300 ℃ —6 h 保温→ 320 ℃ —2 h 保温→

1.4 性能测试

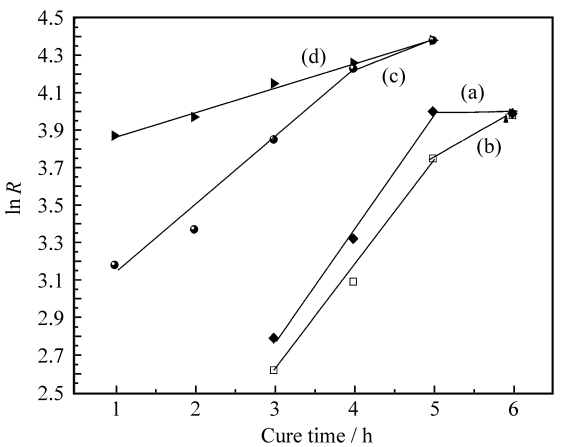
采用 SHIMADZU 公司的 2501 型 UV/VIS 分光光度计测试了薄膜在波长为 531 nm 处的绝对反射率。用广州半导体材料研究所生产的 SPY-4 型四点探针测试仪对薄膜的方块表面电阻进行测定。用 HITACHI 公司提供的 H-800 型透射电镜(TEM)对 PI/Ag 复合薄膜的横截面进行相态观察。用 INSTRON-1185 型万能材料实验机按 ASTM D638—81，以 10 mm/min 的拉伸速度测定薄膜的拉伸性能。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜反射率的影响因素考察

2.1.1 银含量及固化时间对反射率的影响

为了考察反射率随银含量与固化时间的变化关系，测量了不同银含量的薄膜在不同固化时间的反射率，并按动力学方程式(1)的要求，用反射率的自然对数对固化时间作图，结果如图 2。



(a) Films with Ag mass fraction 11.54% cured to 300 ℃ for different time; (b) Films with Ag mass fraction 10.2% cured to 300 ℃ for different time; (c), (d) Cited from literature[7]

图 2 固化时间与反射率的自然对数关系图

Fig. 2 Relational line between Ln*R* and cure time

从图 2 可看出，在相同固化时间时，随着银含量增加，薄膜的反射率得到提高；在相同银含量条件下，薄膜的反射率随固化时间的延长而逐渐提高。这是因为，薄膜表面银层的形成是通过加热过程中银粒子不断向表面迁移实现的，聚合物基体内部含银量越多，迁移出来的银量也就越多，所以含银量高的薄膜反射率也就越高；同时，随着固化时间的延长从内部迁移出来的银量增多，从而反射率提高。从图 2 还可以看出，在一定时间范围内银粒子向薄膜表面的迁移和聚集是逐步进行的，并且 $\ln R$ 与 t 之间有良好的线性关系，但固化一段时间后

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$\ln R$ 与 t 之间不再呈线性关系，说明在固化开始时银粒子向表面的迁移速度较快，固化后期银粒子向表面迁移速度较慢，这主要是由于随着固化时间的延长，银粒子逐渐增大，迁移变得越来越困难，甚至不能迁移，所以即使继续延长固化时间也不能驱动薄膜内的银粒子向薄膜的空气面迁移，由此造成在固化后期反射率随时间增加变化越来越小。据此可以建立某一银含量的薄膜在某一固化温度保持不同固化时间(t)的表面反射率 $R[C_{Ag}, t]$随固化时间变化的动力学方程

$$\frac{dR[C_{Ag}, t]}{dt} = k_0[C_{Ag}, t] = kR[C_{Ag}, t]$$

经积分得

$$\ln R[C_{Ag}, t_0] = A_0 + B_0 t \qquad (1)$$

其中：$R[C_{Ag}, t]$为某一时间银含量 C_{Ag}、固化时间为 t 时的薄膜反射率，k_0、k、B_0 和 A_0 都是常数。

通过上述实验证实，在 300 ℃保温阶段，动力学方程式(1)成立，其它温度下的适用性有待进一步研究。

2.1.2　抛光对反射率的影响

对比抛光前后薄膜的反射率，发现抛光可以增大薄膜的反射率，结果见表 1。

表 1　抛光对不同银含量膜的反射率的影响

Table 1　Influence of erasing on reflectivity of films with different Ag mass fractions

Ag mass fraction / %	12	10.9	14.65
Temperature/ ℃	300	320	320
Cure time/ h	2	1	2
Reflectivity/ %	26.46(27.1)	31.34(43.03)	42.02(62.01)

注：括号内数据为 PI/ Ag 薄膜经过抛光处理后测得。

从表 1 可看出，不同固化时间和温度得到的薄膜的反射率抛光后均比抛光前高。这是由于银粒子是通过加热从基体内部迁移出来的，在银粒子表面有一层薄薄的 PI 基体覆盖，从而影响了薄膜的反射率；同时，在有氧气的条件下，银能促进 PI 基体产生热降解，所以薄膜表面的覆盖物很容易被擦拭掉，通过抛光处理，除去了表面降解的聚酰亚胺，使银粒子裸露出来从而提高了薄膜的反射率；而且热处理时间越长、温度越高，抛光前后的反射率差距越大，这是由于延长固化时间和提高固化温度使得表面的 PI 基体降解越完全。

2.2　薄膜导电性的影响因素

制备一系列不同银含量的 PI/ Ag 薄膜，用四点探针电阻测试仪测试薄膜空气面的表面电阻，表面电阻越小表明导电性越好。同时对部分薄膜空气面进行抛光处理并对比抛光前后薄膜的导电性，探讨银含量、热固化温度和时间及对薄膜导电性的影响。不同银含量薄膜加热到 300 ℃后不同保温时间的表面电阻测试结果见表 2。

从表 2 中数据可以看出，相同固化程序下导电性随银含量的增加而增强。当银含量为 9.58 %时，PI/ Ag 薄膜在 300 ℃固化 4 h 后仍没有导电性，主要是由于银含量较低，迁移到薄膜表面的银不能形成连续的银层，随着银含量增加，在表面聚集的银粒子越多、银层的连续性变好，导电性提高，所以表面电阻值随银含量的增加而下降。同样，对于相同银含量的薄膜，固化时间越长、固化温度越高、导电性越好，主要是银粒子有足够的时间迁移，并且提高温度为银粒子的迁移提供了能量，而有助于银粒子向表面迁移，更有可能在表面形成连续银层，提高导电性。

表 2 还表明，用镜头纸对 PI/ Ag 薄膜空气表面进行抛光处理能明显改善薄膜的导电性，主要是因为抛光能除去表面的 PI 降解物，使银粒子裸露在表面并相互接触，有利于提高薄膜的导电性。而部分导电的薄膜有两种情况：一种是在靠近薄膜的空气面处，银粒子已形成连续银层，但部分被表面的 PI 覆盖着；另一种是银粒子在空气表面处形成较大的银簇团，簇团间有一些 PI 基体相隔离，相互之间不能接触。由此可见表面导电与否主要是由靠近空气表面处银粒子及 PI 的形态分布决定的。

2.3　相态分析

为了进一步弄清楚上述现象，通过 TEM 观察

表 2　固化时间和银含量对薄膜导电性的影响

Table 2　Influence of Ag mass fraction and cure time on the conductivity of the films

Ag mass fraction/ %	9.58	10.2	12	10.2	11.54	11.54	11.54	11.54
Temperature/ ℃	300	300	300	300	300	300	320	320
Cure time / h	4	4	4	5	5	6	1	1.5
Surface resistance/Ω	不导电	110	70	97	10	5.1	1.4	1.1(0.5)

注：括号里的数据为 PI/ Ag 薄膜经过抛光处理后测得。

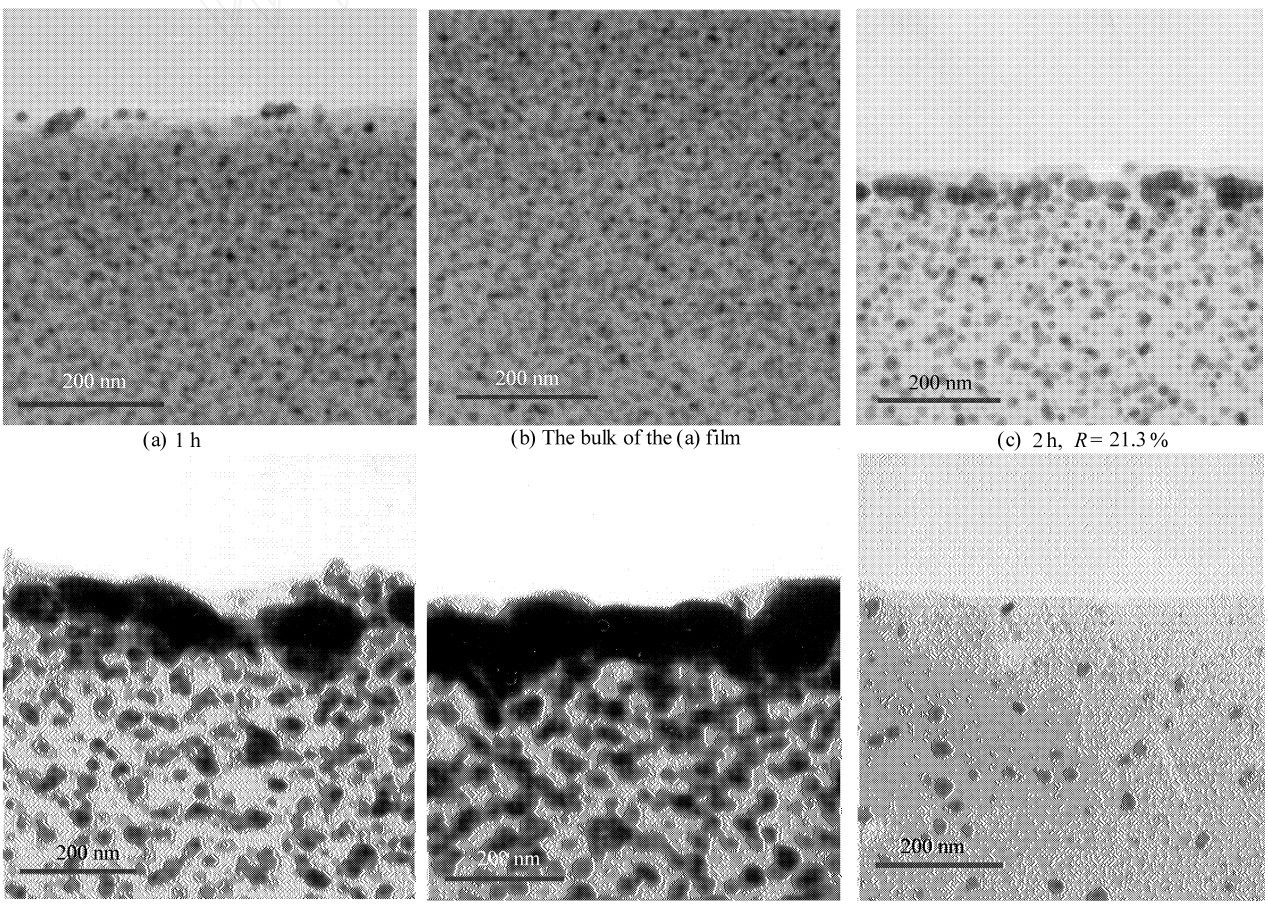
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

了相同银含量的 PI/Ag 薄膜、在不同固化时间和不同固化温度下的银粒子在 PI 基体中的堆积情况，其结果见图 3。

从图 3 可以看出，当薄膜在 300 ℃加热 1 h 时银粒子已经存在于基体中，并一定程度向空气面迁移(图 3(a))；靠近空气面的基体中银粒子密度大，远离空气面的基体中银粒子的密度小(图 3(b))；当加热时间进一步延长到 2 h 时，有些银粒子就已经迁移到表面并在表面聚集(图 3(c))，但银粒子间相互独立，所以不具有导电性，此时薄膜的反射率也只有 21.3 %；继续延长固化时间到 5 h 时，薄膜表面的粒子增大增多，局部已经形成连续的银层(图 3(d))，此时薄膜的反射率达到 43.7 %，但只有局部有导电性；加热至 6 h 时，薄膜的表面已有大量相互接触的银粒子簇团聚集，形成连续的金属银层(图 3(e))，反射率达到 65.3 %，表面电阻为 0.5～2.7Ω，此时虽然在薄膜的空气面已经形成连续的银层，但在薄膜的玻璃面银粒子密度很低，而且越是靠近玻璃面密度越小(图 3(f))，说明银粒子是从玻璃面向空气面迁移。从图 3 还可以看出，在银层的顶部还有基体存在，即银粒子不能完全迁移至薄膜的表面，只迁移至浅表层，正是这一原因，造成薄膜抛光前后反射率差别较大，如银含量为 14.65 %的膜经抛光反射率从 42 %升高到 62 %，所以抛光能有效地提高薄膜的反射率。

2.4 薄膜的力学性能

为了考察表面银金属化对聚酰亚胺力学性能的影响，分别测试了 PI/Ag 薄膜与纯 PI 薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量，结果见表 3。



(a) 1 h (b) The bulk of the (a) film (c) 2 h, R = 21.3 %

(d) 5 h, R = 43.7 % (e) 6 h, R = 65.3 % (f) The glass side of (e). (a), (c) are not conductive

图 3 含银量 10.9 %，在 300 ℃分别固化的 AgTFA-BTDA/ODA 薄膜的透射电镜照片 (从金属化的空气面到薄膜内部的横截面)

Fig. 3 Transmission electron micrographs (cross sections from the metallized air-side surface down into the bulk of the film) of selected 10.9 % silver mass fraction AgTFA-BTDA/ODA films cured to 300 ℃ for different hours

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　银含量对薄膜力学性能的影响

Table 3　Influence of Ag mass fraction on the mechanics of selected films

Ag mass fraction/ %	Temperature / ℃	Cure time / h	σ_b / MPa	ε_b / %	E_t / MPa
0	300	5	101	8. 1	1. 86 ×10^3
9. 67	300	5	114	9. 0	2. 64 ×10^3
10. 6	300	5	138	7. 7	2. 26 ×10^3

从表 3 数据可看出，银的加入使 PI 薄膜的拉伸强度和拉伸模量得到一定程度提高，但断裂伸长率稍有下降，主要是因为银粒子逐步析出聚集，最终在薄膜空气面形成银层，但膜基体内仍有纳米级的银粒子分散在 PI 内起到增强作用，由图3 TEM 照片中可看出 PI 基体内仍有大量银粒子存在。

3　结　论

用原位一步自金属化法制备了高导电、高反射 PI/ Ag 薄膜，并且保持了纯 PI 薄膜的力学性能。实验表明，在相同固化程序下，薄膜的反射率和导电性随增银含量(9 %～15 %)的增加而增强，其中反射率的自然对数与固化时间在 300 ℃保温阶段近似呈线性关系；相同银含量薄膜的反射率和导电性随固化时间的延长和固化温度的升高而增强；其次，抛光并不能改善所有薄膜的反射率和导电性，只有当固化温度较高、固化时间较长时，在薄膜表面的 PI 已经降解的情况下，才能通过抛光来提高导电性和反射率；通过力学性能的表征发现薄膜中银粒子在 PI 基体中起到纳米增强的作用。

参考文献:

[1]　Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al*. Inverse chemical vapor deposition: A novel single stage synthesis of highly reflectivity and conductive silvered polymeric films [J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 501 - 507.

[2]　Southward R E, Stoakley D M. Reflective and electrically conductive surface silvered polyimide films and coatings prepared *via* unusual single-stage self-metallization techniques [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41: 99 - 119.

[3]　Southward R E, Thompson D W, Sproul S H, *et al*. Control of surface specular reflectivity and electrical conductivity in silvered polyimide films *via in situ* thermal reduction of (Perfluoroalkanoato) silver Ⅰ: Complexes [J]. *Polymeric Mater Sci Eng*, 1998, 78: 11 - 12.

[4]　Rubira A F, Rancourt J D, Taylor L T. Polyimides doped with silver Ⅱ: Surface conductive films [J]. *Metal-Containing Polymeric Materials*, 1996: 357 - 368.

[5]　Rubira A F, Rancourt J D, Taylor L T, *et al*. Chemical factors that influence the production of conductive and/ or reflective silver-doped polyimide films [J]. *J M S-Pure Appl Chem*, 1998, A35(4): 621 - 636.

[6]　Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al*. Fabrication of highly reflective composite polyimide films *via in situ* reduction of matrix constrained silver Ⅰ [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 1691 - 1699.

[7]　Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. Control of reflectivity and surface conductivity in metallized polyimide films prepared *via in situ* silver Ⅰ: Reduction [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 501 - 510.

[8]　Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. Control of surface reflectivity/ conductivity in silvered polyimide films *via in situ* thermal reduction of silver Ⅰ: Complexes [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, 74: 414 - 415.

[9]　Southward R E, Thompson D W. Reflective and conductive silvered polyimide films for space applications prepared *via* a novel single-stage self-metallization technique [J]. *Materials and Design*, 2001, 22: 565 - 576.

[10]　Southward R E., Thompson D S, Thompson D W, *et al*. Reflective polyimide films *via in situ* formation of a silvered surface [J]. *Poly Mater Sci Eng*, 1995, 7: 382 - 383.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net