

技术进展

原位一步法制备表面银化的聚酰亚胺纳米复合薄膜

齐胜利 武德珍 金日光

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:介绍了原位一步自金属化制备银/聚酰亚胺(PI)纳米复合薄膜的方法。以银盐为线索,评述了各种银盐/二酐/二胺体系所制得的复合薄膜的性能。采用该法可制得具有较高的表面反射率和电导率,优异的界面粘结性,并保持母体 PI 大部分优异性能的复合薄膜;其反射性和导电性与银含量,银的配位体或者反离子,二酐、二胺的种类及热处理工艺等因素相关。使用三氟乙酰丙酮银盐(AgTFA),银的质量分数为 12% 以上,进行适当的热处理,则某些体系所制薄膜的表面反射性和导电性可以达到纯银的水平,而其他的银盐体系制备的薄膜只能达到中等反射性而无导电性,但对薄膜表面进行轻微抛光可以提高反射性和导电性。

关键词:聚酰亚胺;纳米复合薄膜;银盐;反射性;导电性;原位一步法;自金属化;反向化学气相沉积

中图分类号:TB332;TQ03-39

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)11-0009-04

Development of polyimide nano-composite films with silvered surface by in-situ and single-stage self-metallizing techniques

QI Sheng-li, WU De-zhen, JIN Ri-guang

(Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The method to prepare silver/polyimide films was introduced. Properties of all kinds of systems on the basis of silver(I) salt were reviewed. The metallized films with excellent surface reflectivity and conductivity can be fabricated in that method with its outstanding metal-polymer adhesion obtained and the essential mechanical and thermal properties of the parent polyimide films retained. Considerable factors such as silver concentration, ligand/anion, poly(amic acids) structures derived from a variety of dianhydride and diamine, and the cure cycles, have great effects on the surface reflectivity and activity of the composite films. With (trifluoroacetylacetone) silver(I) as additive, at higher mass fraction of silver, 12% or higher, appropriate thermal curing of selected silver-doped poly(amic acids) leads to the yield of a reflective and active silver surface similar to that of the native silver metal, with other silver-doped systems only moderate reflective films are observed without conductivity. However, with a slight polish on the surface, the reflectivity and conductivity are improved greatly.

Key words: polyimide; nanocomposite film; silver salt; reflectivity; conductivity; in-situ and single-stage; self metallization; inverse chemical vapor deposition

人们对表面银化的聚酰亚胺(PI)薄膜进行研究的目的是要制备出具有较高反射率和电导率、优异的界面粘结性,并保持母体 PI 大部分优异性能的表面银化的薄膜。这种薄膜可用作微电子接触器,γ射线望远镜的反射器和聚能器,太阳能发电器的聚能器,光导通讯设备的波导系统,大功率广播频率天线,杀菌涂层以及光学仪器的结构部件等。传统制

备方法是将金属相从外部沉积到基质的表面,如物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)等。这些方法往往需要经过多步才能完成,复合薄膜中的 Ag 与基质聚合物间的界面粘合力低,Ag 易脱落,且在形成金属层时的高温易使聚合物发生扭曲变形甚至分解^[1-2]。

原位一步自金属化法是制备表面银膜化 PI 薄

收稿日期:2003-05-20;修回日期:2003-08-28

基金项目:国家“863”计划资助项目(2003AA327130)

作者简介:齐胜利(1982-),男,硕士生;武德珍(1963-),女,博士,教授,主要从事聚合物结构与性能之间关系及高性能聚合物制备方面的研究,通讯联系人,010-64433718,wdz@mail.buct.edu.cn。

膜的一种方便有效的方法,即把用二酐和二胺制备的 PI 母体溶液——聚酰胺酸和 Ag 盐的母体溶液混合制成均一的溶液,然后浇铸成膜,在热处理过程中同时发生聚酰胺酸的酰亚胺环化和银盐的还原,一步形成聚合物和金属薄膜。所制得的薄膜具有良好的反射性、导电性和界面粘结性,而且由于聚合物是在反应过程中形成的,因此不会发生因聚合物不耐受高温而扭曲变形的现象^[1]。

早在 1963 年国外就有了这方面研究的报道^[3],但只是在进入 20 世纪 90 年代以来,才由以 Southward、Thompson^[4]和 Talyor^[5]为代表的一批科研人员进行了广泛深入的研究,目前已经取得了很大的进展。虽然用这种方法可以制备出性能优异的薄膜,但是在同时获得优异的反射性和导电性方面仍遇到了较大困难,而且并不是所有银盐都能有效地进行表面金属化,也不是所有的聚酰胺酸都很容易金属化。为了寻找合适的银盐和聚酰胺酸复合体系,人们进行了大量的工作。下面以 Ag 盐为线索对各种体系的组成和性能进行归纳总结。

1 简单银盐体系

最早有具体报道的是甲酸银、乙酸银和均苯四酸二酐(PMDA)/4,4'-二胺基二苯甲烷、PMDA/间苯二胺所组成的体系^[3]。这些体系的薄膜基本不导电,只有在 N₂ 保护下固化时,银膜才具有一定的导电性,但是其综合性能均很差。

后来人们又对硝酸银(AgNO₃)体系进行了研究^[1,6],主要采用了以下的体系:AgNO₃-3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)/4,4'-二胺基二苯醚(4,4'-ODA);AgNO₃-4,4'-二苯硫醚四酸二酐(BDSDA)/4,4'-ODA;AgNO₃-PMDA/4,4'-ODA。用这些体系制成的薄膜的反射率可达到 48%,但是均不导电;另外 Southward 发现,一旦这些体系中 Ag 的质量分数超过 5%,在热固化过程中薄膜就会发生严重的降解,造成膜很脆,基本上没有使用价值。

对苯甲酸银、三氟甲基磺酸银和硫酸银(Ag₂SO₄)与 BDSDA/4,4'-ODA 组成的体系^[1]的研究结果表明,这 3 种膜的反射性都很差,且基本不导电。

对于氧化银(Ag₂O)-BTDA/4,4'-ODA 体系^[7],进行热处理后薄膜表面没有形成金属层,但 X 射线衍射表明不溶性的 Ag₂O 完全被还原为 Ag(0)。这可能是由于 Ag₂O 还原产生的 Ag 原子大量聚集形成了较大的颗粒,很难迁移扩散到薄膜表面,所以无法形成表面银层。

在四氟硼酸银-BDSDA/4,4'-ODA 体系中^[7],当 Ag 质量分数为 10% 时,所形成薄膜的反射率可达 48%,且力学性能比相应的 AgNO₃ 体系的好。

由此可见,早期研究中,人们主要使用一些简单基本的银盐,所形成的薄膜最好的也只有中等的反射性,且基本不导电。

2 含氟羧酸银体系

Southward 等^[2,8]研究了含氟羧酸银(AgC_nF_{2n+1}COO)体系,其中 $n = 1 \sim 3$ 。他们发现, n 等于 1 或 2 的体系的薄膜具有较好的反射性,而 $n = 3$ 的体系,其薄膜表面的金属化情况很差。他们重点研究了反射性较好的三氟乙酸银盐(AgCF₃COO)-BTDA/4,4'-ODA 体系,考察了 Ag 质量分数为 4% ~ 11% 的情况,对于含 Ag 质量分数为 10.7% 的体系,分别在玻璃片和母体 PI 上固化的 2 个膜的反射率均达到了 65%,却都不导电。但是经过轻微磨光后,反射率均达到了 97% 以上,方块电阻分别减小到 19 Ω 和 8 Ω。其他的薄膜也表现出类似的趋势。

为了解释这一现象,他们又对薄膜进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析,发现薄膜表层中碳、氧的含量与母体 BTDA/4,4'-ODA 中的基本相同,而氮的含量却较低,这说明在薄膜表面残留有一定量的 PI,且 PI 被部分降解。Southward 认为正是由于这些残留在表层的 PI 对光线产生了一定的吸收和散射,因此其反射率大大降低。而且由于它的存在,使 Ag 粒子不能相互接触,从而无法形成导电的 Ag 膜。薄膜经轻微抛光后,刚好将这层残余的 PI 除去,使银露出表面,从而具有了像金属一样高的反射性和导电性^[2]。

同时还发现,银粒子的颗粒尺寸是 Ag 的浓度和薄膜固化周期的函数。随着固化温度的升高和固化时间的延长,特别是在高温(约 300℃)时,银粒子的颗粒尺寸显著增加^[2]。

3 环辛二烯六氟乙酰丙酮银盐和原位六氟乙酰丙酮银盐体系

Taylor 和 Rubira 等对环辛二烯六氟乙酰丙酮银盐[简称 Ag(HFA)(COD)]体系进行了较深入的研究^[5,9],主要考察了如下体系:

Ag(HFA)(COD)-BTDA/4,4'-ODA

Ag(HFA)(COD)-BTDA/4,4'-ASD

Ag(HFA)(COD)-BDSDA/4,4'-ODA

Ag(HFA)(COD)-BDSDA/4,4'-ASD

Ag(HFA)(COD) - BTDA/APB

Ag(HFA)(COD) - BTDA/DDSO₂

Ag(HFA)(COD) - DSO₂DA/4,4' - ODA

Ag(HFA)(COD) - BTDA/4,4' - ODA/4,4' - ASD

由上述体系所制薄膜的空气面的反射率为 4% ~ 65%, 大部分不导电。且随入射角的增大, 膜的反射率明显下降, 这可能是由于表层的聚合物对光线产生强烈吸收和散射作用造成的^[5]。

试验发现, 由不含硫的 BTDA/4,4'-ODA 形成的膜具有较好的反射性(反射率 48% ~ 56%), 但不导电; 而由含硫的 BDSDA/4,4'-ODA 体系制成的膜却具有较高的导电性, 方块电阻达到了 3 ~ 20 Ω, 但几乎没有反射性。Taylor 在对其他体系进行研究后推断: 如果所采用的 PI 的玻璃化温度较低(约 200℃), 且其结构单元中含有硫时, 那么所制得的薄膜就会表现出较好的导电性; 而只要 PI 的结构单元中不含硫, 无论其玻璃化温度的高低, 均可得到反射性较好的薄膜。而且他还认为导电性好的薄膜的反射性差, 可能是由于导电的薄膜表面粗糙所致。

对不导电的 BTDA/4,4'-ODA 和 BTDA/4,4'-ASD 体系的研究表明, 固化前后 Ag 的含量基本没有发生变化, 且 XPS 显示, 表层中碳、氮、氧的含量与母体 PI 中的基本相同。这表明在固化过程中 Ag 并没有参与 PI 的催化氧化降解反应, 表层的 PI 也并没有大量降解; 且显微镜观察发现, 表层的 Ag 粒子彼此隔离, 整个 Ag 层不连续。这说明仅仅靠 Ag 的迁移不足以覆盖整个表面而使 Ag 粒子相互接触形成导电的银膜, 要形成导电的薄膜, 表层 PI 必须发生一定的催化氧化降解^[5]。

由于 Ag(HFA)(COD)络合物的热学和光学不稳定性, Southward 等^[5,10-11]就采用原位六氟乙酰丙酮银盐(AgHFA)体系进行了研究。结果发现, 由这种原位的 AgHFA 所制得的薄膜, 除了达到更高的反射率以外, 其他的性能与用 Ag(HFA)(COD)所制得的薄膜基本上相同。

Sawada 和 Ando^[12]研究了原位 AgHFA - PMDA/2,2'-双(三氟甲基)-4,4'二胺联苯(TFDB)体系制得的薄膜的性能。当热处理温度达到 350℃时, 形成了具有金属光泽的表面, 但所形成的薄膜很脆, 且不导电。透射电镜观察表明, 有许多 10 ~ 30 nm 的银粒子均匀分散在整个 PI 基体中。特别值得注意的是, 在薄膜表面以下约 50 nm 处观察到 1 个约 30 nm 的银带。这说明银层并不是直接暴露在表面, 其表面覆盖有 1 层 PI 薄膜。这个现象有力地证明了

Southward^[2]和 Taylor^[5]的假设, 解释了薄膜无导电性和反射率较小的原因。

4 三氟乙酰丙酮银盐体系

1997 年, Southward 等^[13]报道了对原位三氟乙酰丙酮银盐(AgTFA)体系的研究, 最早只得到 1 个具有绿色金属光泽的薄膜。尽管所制得的膜只有中等程度的反射率(29% ~ 52%), 但是却首次得到了同时具有导电性的薄膜。薄膜的电导率是银的浓度和固化周期的函数, 只有当 Ag 的质量分数 > 12%, 最终固化温度达到 300℃或快速固化温度 > 340℃时, 才能形成导电薄膜。薄膜的反射率随入射角的增大而增大, 这与前面提到的刚好相反。除了 10% 热分解温度有较大程度的下降外(约减小 100℃), 薄膜的其他性能与母体 PI 的基本相同。

后来 Southward 等^[4,14]又重新用 AgTFA - BTDA/4,4'-ODA 进行了试验, 结果发现, 当 Ag 的质量分数达到 13%、在 300℃加热 7 h 后, 制备出了反射率达 98% 和方块电阻小于 0.1 Ω 的薄膜。与以前不同的是, 这次采用了不同的固化热处理过程。Southward 又考察了反射率随热处理温度和时间的变化, 发现反射率的大幅度增加主要发生在高温阶段, 在 300℃以前, 反射率增加缓慢, 在 300℃加热 4 ~ 7 h 后, 其反射率迅速增加, 几乎达到了纯银的水平。

研究还发现仅依靠 Ag 的迁移和聚集不足以形成导电的银层, 因为 Ag 的聚集周围都存在有聚合物, 使 Ag 之间相互隔离, 所以要形成导电的结构, 必须催化降解周围的聚合物, 使银粒子相互接触, 从而形成导电通路。

通过对薄膜表面的相态结构进行考察, 发现由 AgTFA 形成的膜表层的 Ag 粒子很小, 其表面为一种网状多孔、类似海绵而又特别不规则的结构^[15]。这可能是由于这些小的 Ag 粒子在热固化过程中, 对其周围 PI 发生了催化氧化降解作用, 使 Ag 粒子间可以相互接触从而形成网状的导电通路。该薄膜的表面反射率并不随入射角的变化而变化, 说明在薄膜的表面只有很少量的 PI, 从而证明了这一观点^[4]。

TFA 与 HFA 配位体的结构基本相同, 仅仅是 TFA 配位体的 1 个甲基上的 3 个氢原子被 3 个氟原子所取代, 但是由它们所制成的薄膜的性能却有很大差别, 由此可见, Ag 盐的配位体或反离子结构会对薄膜的性能产生巨大影响^[13,15]。

在各种体系中, 要获得即使只有中等水平反射性的薄膜, 也必须保证 Ag 盐能溶于溶剂中, 而且聚

酰胺酸与 Ag 盐之间也要有很好的相容性,一定不能发生 Ag 盐在被还原之前析出现象,否则只能得到微米级且形状极不规则的颗粒,薄膜的反射性极差。Ag(I)盐在固化薄膜中的均匀分布,将非常有利于 Ag 原子及其小的团簇的形成,而且, Foitzik 和 Faupeil^[16]已经证明,只有这些原子或小的团簇才能在 PI 的基体中迁移形成金属化的表面^[4,8,13]。

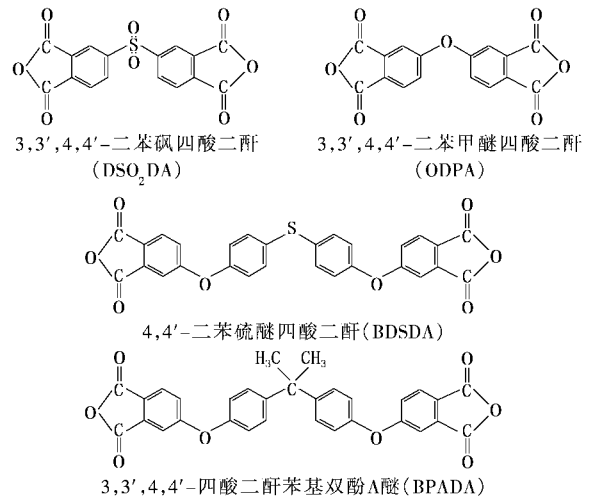
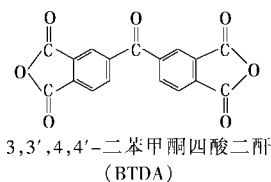
5 噻吩甲酰三氟丙酮银盐体系

为了进一步考察 Ag 的配位体或者反离子对薄膜性质的影响, Southward 等^[17-18]选择了导电性能介于 TFA 和 HFA 之间且含硫的 ThTFA 进行了研究,结果并没有很大的进展。由噻吩甲酰三氟丙酮银盐 (AgThTFA)-BTDA/4,4'-ODA 体系制得的薄膜,表现出很好的金属光泽和优异的镜面反射性,但是并没有得到导电的薄膜。试验研究了含 Ag 质量分数为 8%~13% 的情况。结果发现,含 Ag 量高的薄膜,反射率也较高。但是含银量高的薄膜,其表面 Ag 层的厚度却较小,颗粒尺寸也小,且较规则。这可能是由于在银浓度高的薄膜中,Ag 原子相互接触的机会多,发生了大量的成核作用,由于成核发生的频率相对较高,消耗掉了基体中大量的 Ag 原子,因此只剩下很少量的 Ag 可以吸附在新形成的核上或迁移到膜的表面,形成的颗粒尺寸较小,Ag 层也较薄。

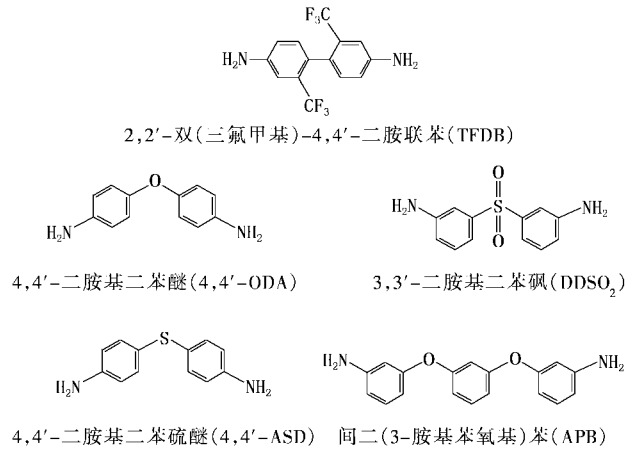
综上所述,将某些银盐和聚酰胺酸组成的体系,经过适当的热处理,即可制备出反射性、电导性和界面粘结性很好的薄膜,但并不是所有银盐都能有效地进行表面金属化,也不是所有的聚酰胺酸都很容易金属化,薄膜的反射性和导电性与 Ag 的含量、Ag 的配位体(或者反离子)、二酐和二胺的种类以及热处理工艺等因素密切相关。到目前为止,大量的研究工作集中在各种银盐体系和热处理工艺方面,但是对于成膜过程中的各种机理(银的聚集和迁移机理、配位体或反离子的影响等)的认识还很模糊,且目前所发现的可行的体系还很单一。因此,需要继续发掘新的银盐体系,并对各种机理进行更深入的研究。

附录 化合物及分子结构说明

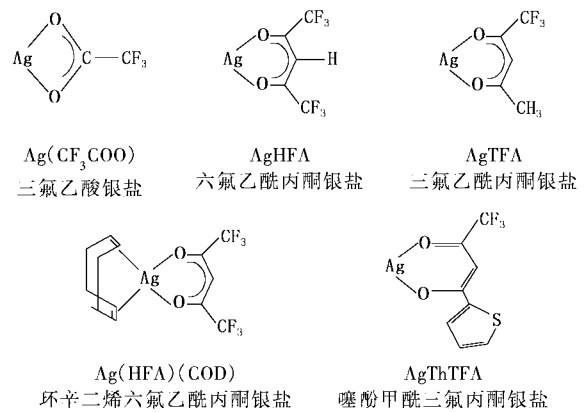
二酐:



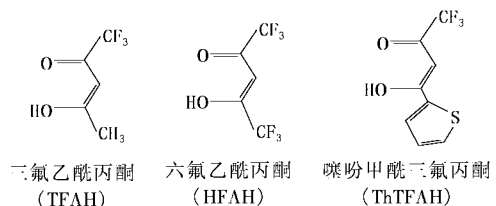
二胺:



银盐:



Ag 盐络合物:



(下转第 14 页)

1 电泳影像显示电子纸

电泳影像包括激光静电复印^[2]和电泳影像显示(electrophoretic imaging display, EPID)。EPID 由日本松下(Panasonic)公司于 1973 年首先提出,随后飞利浦^[3]、施乐^[4]、东京大学^[5]也相继开展了该技术在光学显示影像系统的应用研究。普通电泳显示的缺点是寿命短、图像显示不稳定等,美国 E Ink 公司开发的电子墨水电子纸,有效地改善了上述问题,促进了该技术的发展^[6]。按照电泳材料的不同和实现颜色变化的原理,电泳显示电子纸分为普通颗粒分散液体体系电泳显示器、纳米粒子电泳显示器、微胶囊电泳显示器和色粉显示板等。

电泳显示电子纸的原型是^[7],将二氧化钛、联苯胺有机颜料和电荷控制剂等分散在橄榄油、异丙醇、四氯乙烯等有机溶剂中,并将染料溶解在溶剂中作为背景色,把混合溶液封装在氧化铟锡透明玻璃电极之间,从而构成的显示器。为了获得比较稳定的显示效果,并显示 2 种以上的颜色,有人曾经将电泳墨水填充在孔穴型聚酯(PET)薄膜上。这样的电泳显示器,在异性电荷的吸引或者分子间力的作用下,电泳颗粒容易发生聚集而沉降,显示寿命短,显示画面反差和清晰度低。后来,人们又陆续做了很多改进,包括使用低浓度染料,添加表面活性剂增加空间位阻,使用带不同电荷的颗粒等,但都没能有效地解决问题。

1.1 色粉显示电子纸

在透明电极之间夹有 2 种不同颜色的粉末,其中一种是导体,外加电场注入电荷使其运动,导体颗粒的运动摩擦使另一种颗粒带电,从而产生电泳实现显示。只要电场不变,带电粒子的注入电荷和显示图像就可以稳定保持。这种电子纸的特点是显示速度快,折叠和弯曲不影响显示效果。富士施乐(Fuji Xerox)公司^[8]利用上述原理开发出的色粉显示电子纸,反射率为 50%,响应时间仅 0.2 ms,显示精度为 260 ppi(pixel per inch)。这种方式存在的主要问题是,电极和电荷传导层结构复杂,随电极面积加大,画面连续性下降,多次显示后,图像保存性下降。

1.2 微胶囊电泳显示器

用直径 30 ~ 300 μm 的透明、光滑微胶囊包覆电介质悬浮液,悬浮液中分散着二氧化钛或者二氧化硅微粒,构成微胶囊电子墨水,将这些胶囊分散在聚氨酯胶粘剂中,与柔性导电高分子透明塑料电极器件结合,构成柔性 EPID 电子纸。经过 1 000 万次的切换试验,没有发现衰减的迹象,只要电极足够精密,显示精度可能达到 1 200 dpi(dot per inch)^[9]。目前,E Ink 公司正在与日本凸版印刷公司(Toppan Printing Co., Ltd)联合开发规模涂布电子墨水技术,预计彩色电泳显示电子纸将于 2010 年上市。

微胶囊的引入为电泳显示带来了重大突破:①把颗粒分散、禁锢在有限范围内,使微粒的扩散和聚集得到限制,解决了电泳显示不稳定的问题;②胶

(上接第 12 页)

参考文献

- [1] Southward R E, Stoakley D M. [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41(1-3): 99-119.
- [2] Southward R E, Boggs C M, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(5): 1408-1421.
- [3] E I duPont de Nemours and Company. Electrically conductive polymeric compositions [P]. US 3073784, 1963-01-15.
- [4] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(2): 501-507.
- [5] Rubira A F, Rancourt J D, Taylor I T, *et al.* [J]. *JMS-Pure Appl Chem*, 1998, A35(4): 621-636.
- [6] St Clair A K, Taylor I T. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28: 2393-2400.
- [7] Southward R E, Thompson D S, Thompson M L, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1995, 7(11): 2171-2180.
- [8] Southward R E, Thompson D W, Sproul S H, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1998, 78: 11-12.
- [9] Carraher C E Jr, Culbertson B M, Pittman C U Jr, *et al.* *Metal-containing polymeric materials* [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1996. 357-368.
- [10] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(7): 1691-1699.
- [11] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73: 382-383.
- [12] Sawada T, Ando S. [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(11): 3368-3378.
- [13] Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(2): 501-510.
- [14] Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. [J]. *Polym Prepr*, 1998, 39(1): 423-424.
- [15] Southward R E, Thompson D W. [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(12): 1043-1047.
- [16] Foitzik A, Faupel F. [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1991, 203: 59.
- [17] Southward R E, Bagdassarian C K, Sudol C J, *et al.* [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(7): 2897-2904.
- [18] Southward R E, St Clair A K, Thompson D W, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1998, 78: 166-167. ■