

# 利用小角 X 射线散射技术研究组分对聚酰亚胺/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化薄膜界面特性与分形特征的影响\*

刘晓旭<sup>1)2)</sup> 殷景华<sup>1)4)†</sup> 程伟东<sup>3)</sup> 卜文斌<sup>1)</sup> 范勇<sup>1)</sup> 吴忠华<sup>3)</sup>

1) (哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

2) (黑龙江科技学院实训中心, 哈尔滨 150027)

3) (中国科学院高能物理研究所同步辐射室, 北京 100049)

4) (工程电介质及其应用技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2010年2月8日收到; 2010年8月18日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶方法制备无机纳米杂化聚酰亚胺(PI), 应用同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)方法研究不同组分杂化 PI 薄膜的界面特性与分形特征. 研究表明: 散射曲线不遵守 Porod 定理, 形成负偏离, 说明薄膜中有机相与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒间存在界面层, 界面层厚度在 0.54 nm 到 1.48 nm 范围内; 随无机纳米组分增加, 界面层厚度增加, 有机相与无机相作用变强; 无机纳米颗粒同时具有质量分形和表面分形特征, 其分布、集结是一种非线性动力学过程; 随组分增加, 其质量分形维数降低, 表面分形维数升高, 即纳米颗粒结构变疏松、质量分布变得不均匀, 有机高分子链对无机纳米颗粒锚定作用加强且锚点数增加, 表面变得更加粗糙. 最后, 利用逾渗理论与介质的电极化理论, 结合杂化 PI 界面特性, 解析了组分对杂化薄膜击穿场强的影响.

**关键词:** 小角 X 射线散射, 纳米杂化, 聚酰亚胺, 界面

**PACS:** 6105. cf, 77. 84. Jd, 77. 22. Jp

## 1. 引言

聚酰亚胺(PI)的发展已有近半个世纪, 其性能优良、应用非常广泛. 为了进一步提高其物理性能和其他功能, 国内外学者作了大量的研究工作<sup>[1-5]</sup>, 尤其在电气绝缘方面, 已经取得了很多的成果, 得到了广泛的实际应用. 无机纳米颗粒改善聚酰亚胺性能属于其中典型代表, 当材料达到纳米级尺寸后, 其表面、界面以及晶粒内部结构都将发生变化. 颗粒尺寸小、界面浓度高, 其量子效应和晶界效应使纳米杂化 PI 具有许多优异的性能, 得到广泛研究和应用, 目前对杂化 PI 薄膜微观结构的研究, 大多使用原子力显微镜、扫描电子显微镜、红外光谱等测试方法, 采用 X 射线小角散射方法(SAXS)原位、无损研究无机纳米颗粒的分布及其与基体间界面情况, 并用来解析杂化薄膜电性能的研究尚未报道. 电镜等可视化手段虽可得到精确的数据, 但其

统计性差、制样时对样品有损伤、很难对样品在不同的物理环境下进行动态演化研究. 小角 X 射线散射是在靠近入射光束附近很小的角度内( $< 5^\circ$ ) 相干散射现象, 当杂化材料中无机颗粒为纳米尺度时, 通过 SAXS 对其电子密度不均匀区进行原位和离线的测试, 进而对其结构与形态进行表征<sup>[6-12]</sup>. 使用分形和逾渗理论能更科学地讨论聚合物基纳米杂化体系的电性能<sup>[13]</sup>, 本文利用 SAXS 方法, 定量计算了组分对杂化 PI 中界面层厚度的影响; 引入分形几何的思想, 用分形维数表征了纳米颗粒形态, 利用逾渗理论与介质的电极化理论解析了组分对杂化薄膜击穿场强的影响.

## 2. 实验材料及实验方法

采用溶胶-凝胶方法制备聚酰亚胺基无机纳米复合薄膜. 实验材料分别为均苯四甲酸二酐(PMDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 牡丹江绝缘

\* 国家自然科学基金(批准号:50677009, 51077028)和黑龙江省自然科学基金(批准号:A201006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yinjinghua@126.com

材料厂产品; *N,N* 二甲基乙酰胺 (DMAc), 上海试剂三厂产品; 异丙醇铝等, 中国医药集团上海化学试剂公司产品. 首先将 PMDA 放入 ODA 和 DMAC 溶液中, 制成具有一定黏度的聚酰胺酸 (PAA), 再加入氧铝体系, 经过铺膜、热处理和亚胺化等过程, 得到浅黄色透明的 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合薄膜, 薄膜厚度为 25 μm.

SAXS 实验在北京同步辐射实验装置 4B9A 光束线上的 SAXS 实验站进行. 样品处的光子能量 4—14 keV, 光斑尺寸 1.2 mm × 0.9 mm, 选用波长为 0.154 nm 的 X 射线, 实验使用德国 Marresearch 公司生产的 Mar3450 型成像板探测器探测散射信号, 成像板的分辨率为 100 μm. 实验数据利用计算机程序进行去背底、归一化处理得到样品的散射强度. 在 JIT-100 型离子减薄机上制备电镜观察样品, 电压 4 kV, 离子电流 30 μA. 采用日本电子公司生产 JEM-2000FX 透射电子显微镜观察无机纳米杂化 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的微观结构, 测试电压 200 kV, 分辨率 0.19 nm.

根据 IEC-343 标准, 采用交流直流两用 CS2674C 型耐压测试仪进行样品击穿实验, 采用 GB1408-99 柱状电极系统, 升压方式参照 IEC-343 标准, 以 1 kV/s 速率升压直到样品击穿.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 组分对杂化 PI 界面的影响

图 1 为不同组分 PI 的 SAXS 强度曲线. 由图可见, 散射矢量  $q$  在 0.1—0.6 范围内, 显示散射信息. 通过一级 Bragg 方程可以估算杂化 PI 中存在纳米级的散射体; 随  $q$  的增加, 散射强度急剧降低; 随组分的增加, 散射曲线彼此分开且整体上移, 表明无机纳米颗粒与基体间存在明显的电子密度差. SAXS 理论可以对不同组分的杂化体系进行研究, 并解析有关散射体的微观结构, 包括散射体的尺寸、其与基体间的界面情况及其分形特征等<sup>[14,15]</sup>. 对于单散系粒子系统, 散射强度满足 Guinier 定律

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2/3), \quad (1)$$

其中  $I(0)$  为  $q=0$  时的散射强度,  $R_g$  为散射体的回转半径. 根据 Guinier 定律可以计算散射体的尺度, 经计算不同组分的纳米杂化 PI 薄膜中氧化铝纳米颗粒的回转半径  $R_g$  见表 1 所示, 可见随组分增加,

颗粒半径约在 7—8 nm 范围内变化 (直径约在 14—16 nm), 这与图 2 中 TEM 观测到的组分为 24% 杂化 PI 薄膜中的纳米颗粒尺寸相一致 (其他组分的 TEM 图片与图 2 类似).

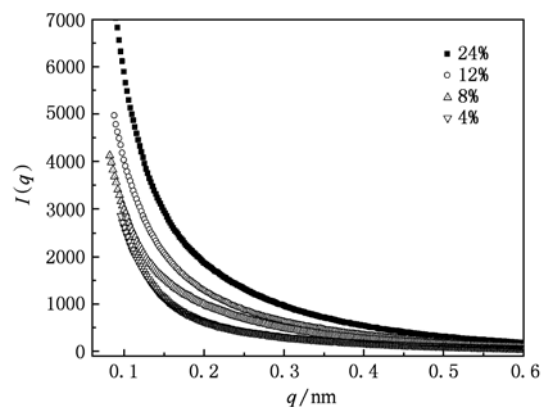


图 1 不同组分的杂化 PI 薄膜散射曲线

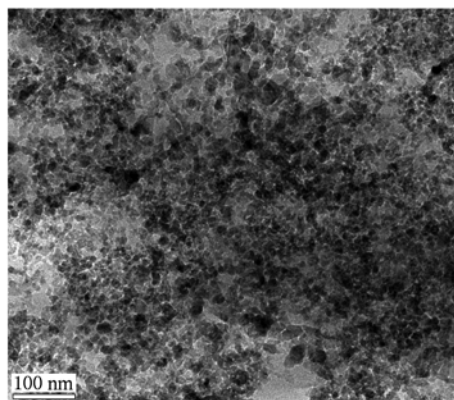


图 2 组分为 24% 杂化 PI 薄膜的 TEM 图

图 3 为不同组分 PI 的 Porod 曲线, 由图可知, 曲线末端斜率为负, 即杂化体系的小角散射不遵守 Porod 定理, 存在不同程度的负偏离; 当组分达到 24% 时, 曲线负偏离最明显, 表明散射体系存在界面层. 这是由于无机纳米颗粒尺寸很小, 为纳米量级, 比表面积很大, 导致体系存在高表面能, 粒子吸附周围高分子链以降低其表面能, 纳米颗粒便被有机高分子链包裹和锚定, 二者主要通过化学键锚定在一起, 薄膜中 PI 分子链与无机纳米颗粒间发生相互扩散、渗透、缠结等现象, 致使有机相和无机纳米颗粒间产生纳米量级的界面层, 该界面结构与 Lewis 等人研究纳米电介质时提出的“介电双层”假说相一致<sup>[16,17]</sup>. 由 Porod 定律中相关理论可计算界面层的厚度<sup>[14,18]</sup>, 其大小与 Porod 曲线负偏离的斜率  $\sigma$

成正比,界面层的厚度  $E = (2\pi)^{0.5} \sigma$ . 由图 3 可见,随组分增加,其斜率增加;随组分增加,界面层厚度变化见表 1. 当组分从 4% 增加到 24% 时,界面层厚度由 0.54 nm 增加到 1.48 nm,表明 PI 基体与无机纳米颗粒作用加剧,纳米颗粒被有机相包裹和锚定作用加强,导致界面层厚度增加.

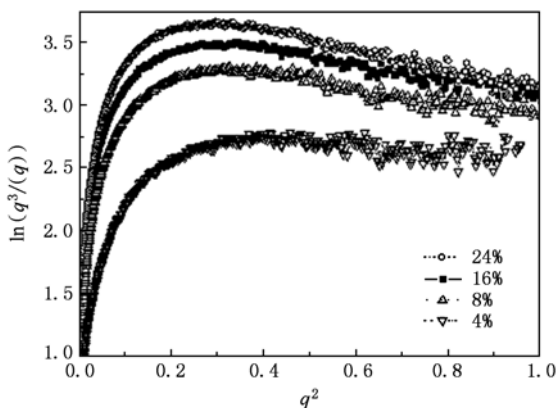


图 3 不同组分杂化 PI 薄膜的 Porod 曲线

表 1 SAXS 测试的不同组分 PI 薄膜微观参量

组分/%	$R_g/\text{nm}$	$E/\text{nm}$	$D_s$	$D_m$
4	7.624	0.54	1.954	2.890
8	7.807	0.61	2.103	2.695
16	7.257	1.31	2.243	2.703
24	7.363	1.48	2.674	2.662

### 3.2. 组分对杂化 PI 分形特性的影响

SAXS 是表征分形特征的有效方法,其基本思想是散射强度与被测系统中物质分布的 Fourier 变换有关. 如果体系具有分形特征,其结构特征必定反映在散射强度中,形成分形散射. 在无限长狭缝准直的情况下<sup>[19]</sup>,若曲线  $\ln[I(q)] - \ln(q)$  中间部分呈现直线状,则表明样品中颗粒存在自相似结构即分形现象,其可分为质量分形和表面分形两类<sup>[20,21]</sup>, $D_m$  和  $D_s$  分别表示质量分形维数与表面分形维数, $D_m$  反映颗粒和集团的聚集状态、疏密程度即质量分布,分形维数越小,结构越稀疏. $D_s$  表征纳米颗粒分形表面的不规则性或表面的粗糙程度,分形维数大表面越粗糙;分形维数小表面光滑,当  $D_s$  等于 2 时,其物体致密并光滑,当  $D_s$  大于 2 时,物体致密且粗糙.

图 4 为表征杂化 PI 分形特征的双对数曲线. 当  $-2.5 < \ln(q) < -1$ , 曲线存在线性部分;当  $-0.5 <$

$\ln(q) < 0$  时,曲线也呈线性. 对两部分曲线分别进行拟合,可以看出,纳米颗粒同时具有质量分形和表面分形特性,即存在双分形特征. 表明颗粒产生、分布、聚结是一种随机、不可逆的非线性过程,同时也预示界面相的存在<sup>[22]</sup>.  $D_m$  与  $D_s$  随组分变化曲线见表 1,  $D_m$  值比三维扩散限制凝聚模型(DLA)的理论值 2.50 大,表明溶胶-凝胶方法制备的薄膜中颗粒纳米生长机制并不符合 DLA 模型,分形维数偏高. 其原因是薄膜中有机相与无机相通过化学键相互作用,导致出现大量界面,使其偏离扩散限制凝聚模型. 随组分增加,  $D_m$  降低,表明杂化 PI 中纳米颗粒随组分增加质量分布不均匀,结构逐渐疏松,这主要是因为随组分增加无机纳米氧化铝的尺寸略有降低,而界面层厚度增加(见表 1),即相互作用区域变大,界面相侵蚀了质量分布紧密的氧化铝纳米颗粒,所以导致氧化铝纳米颗粒结构变得疏松. 由表 1 可见随组分增加  $D_s$  逐渐增大,纳米颗粒与有机基体间的化学作用不断增强,PI 分子链对氧化铝纳米颗粒表面的锚定作用也在加强且锚点数增加,表面变得更加粗糙,因此表面分形维数随组分显著增加. 综上所述,杂化 PI 薄膜双分形特征进一步证实了 Porod 定律得到的界面层存在及其随组分变化的规律.

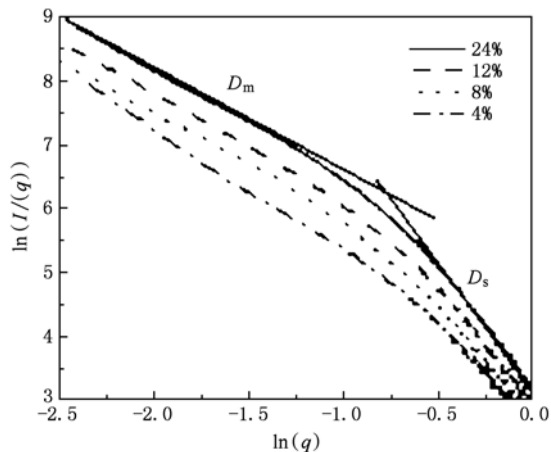


图 4 不同组分杂化 PI 薄膜双对数曲线

### 3.3. 杂化 PI 薄膜中界面层对击穿场强的影响

图 5 为杂化 PI 薄膜击穿场强随组分变化关系曲线. 可以看出,组分为 4% 时击穿场强最大;组分大于 4% 时,随组分增加,击穿场强降低. 绝缘材料的击穿场强是表征其绝缘性能的重要参数,适量引入纳米颗粒,杂化 PI 的击穿强度升高,绝缘性能得

到加强,但当无机纳米颗粒的组分超过某个临界值时,其绝缘性反而下降,材料的宏观性能与微观结构应有密切关系.目前,杂化薄膜中界面对外电场的响应倍受关注<sup>[23]</sup>,其对电性能的影响已经被广泛接受<sup>[24,25]</sup>,界面对电性能的影响具有两个重要特点:第一,在外场作用下界面间会产生电势差,在沿薄膜平面方向会出现大的可极化区域,电荷会在此聚集,并会具有更大的迁移率.第二,界面间的电势差会激发一个横向耦合感应电流,这种特性与电子器件中的场效应管相似<sup>[17]</sup>.

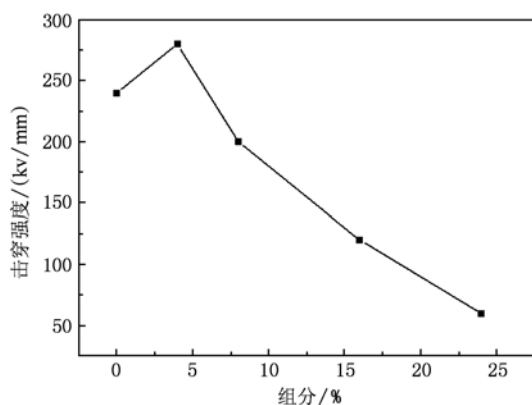


图5 不同组分杂化PI薄膜击穿强度曲线

本文结合 SAXS 测试的界面特征,分析了组分对杂化PI薄膜电性能影响,其物理机制如下:在电场作用下,纳米颗粒周围的界面具有高的表面电导率,载流子在纳米颗粒上产生感应极化,出现感应电荷,纳米颗粒相当于“电偶极子”<sup>[24]</sup>(如图6),添加适量纳米颗粒,可以引入表面积庞大的界面相,致使电场作用下杂化PI内部形成无数个“电偶极子”,所积累的空间电荷得到有效的扩散,消弱了过高的局部电场.由图6模型可知,高场强被作用于耐压能力较高的无机纳米颗粒上,而使复合材料的耐击穿能力增强,所以当组分为4%时,杂化PI击穿场强最大. SAXS 结果表明,随组分增加,界面层厚度增加.逾渗理论表明,当纳米颗粒的含量超过某个逾渗值时,大量界面开始交叠,逐渐形成贯穿网络,形成载流子运输的通道.通道有利于极化电荷等导电载流子在电场作用下的运输,产生微小的电导电流,带来电流热效应,引发聚合物分子链化学键断裂等破坏行为,进而使薄膜更易发生局部放电等失效现象.随纳米颗粒组分增加,杂化PI薄膜击穿场强降低.本文研究结果表明, SAXS 可以定量对纳米杂化PI薄膜中界面层厚度进行表征,进而无损

表征杂化PI薄膜的宏观绝缘性能.

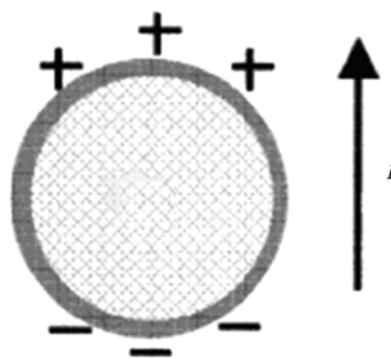


图6 外场作用下纳米氧化铝纳米颗粒极化

本文研究结果表明,有机相和无机纳米颗粒间存在纳米量级的界面层,界面层的厚度与掺杂组分有关,对宏观介电性能有显著影响. SAXS 可以定量对纳米杂化PI薄膜中界面层厚度进行表征,进而可以无损表征杂化PI薄膜的宏观介电性能,为研究无机纳米杂化材料性能提供一种无破坏性测试方法.

#### 4. 结 论

通过 SAXS 研究不同组分无机纳米杂化PI薄膜,对实验曲线进行理论分析,得到如下结论:

1. 不同组分无机纳米杂化PI薄膜的散射曲线均不遵守 Porod 定理,形成负偏离,即杂化PI有机相与无机相间存在界面层,佐证了“介电双层”的存在;界面层厚度在0.54 nm到1.48 nm范围内;随组分增加,界面层厚度增加,PI基体与无机纳米颗粒作用加剧.
2. 在杂化PI薄膜中,纳米颗粒存在自相似的双分形特征;随组分增加,纳米颗粒质量分布更加不均匀,PI分子链对纳米颗粒锚定作用加强且锚点数增加,有机相和无机相界面变得粗糙,PI分子链与无机纳米颗粒间化学键作用变强.
3. 组分对杂化PI击穿场强影响的微观物理机理为:添加适量纳米颗粒,引入表面积庞大的界面相;在电场作用下,材料内部积累的空间电荷得到有效扩散,材料的耐击穿能力增强;随组分增加,界面层厚度增加,大量界面逐渐形成贯穿的逾渗网络,有利于导电载流子运输,产生微小电流,引发聚合物过早地破坏;随组分增加,薄膜击穿场强降低.

感谢北京同步辐射实验室提供小角X射线散射实验,

感谢北京同步辐射实验室的陈中军、蔡泉、默广、邢雪青、张坤浩对本实验的帮助与讨论。

- [1] Nelson J K , Fothergill J C 2004 *Nanotechnology* **15** 586
- [2] Irwin P C , Cao Y , Bansal A, Schadler L S 2003 *Conf. Electr. Insul. Dielectr Phenomena*(CEIDP) **120** 12
- [3] Fabiani D, Montanari G C, Cavallini A 2004 *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **11** 393
- [4] Kioul A, Mascia L 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **175** 2
- [5] Agag T, Koga T, Takeichi T 2001 *Polymet* **42** 3399
- [6] Rong L X, Wei L H, Dong B Z, Hong X G, Li F M, Li Z C 2003 *Chin. Phys. Soc.* **12** 0771
- [7] Liu W, Johnson W L, Schneider S, Geyer U, Thiyagarajan P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11755
- [8] Giovanna M, Eder JK, Jackson DS, Arthur T, Tiago DV, Sérgio RT, Dimitrios S 2009 *Eur. Polym. J* **45** 700
- [9] Wang W, Chen X, Cai Q, Mo G, Jiang L S, Zhang K, Chen Z J, Wu Z H, Pan W 2008 *Eur. Polym. J.* **B 65** 57
- [10] Reinhold B, Geue T, Huber P, Sant T, Pietsch U, Sztucki M 2009 *Langmuir* **25** 814
- [11] Miyasaka K, Neimark A V, Terasaki O, 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 791
- [12] Chen Z J, Wang W, Wu D, Cai Q, Chen X, Wu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5793 (in Chinese) [陈中军、王维、蔡泉、陈兴、吴忠华 2008 物理学报 **57** 5793]
- [13] Tu D M 2005 *Transactions of China Electrotechnical Society* **20** 8 [屠德民 2005 电工技术学报 **20** 8]
- [14] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* 55 (Chinese; Jilin Science and Technical Press). [孟昭富 1996 小角 X 射线散射理论及应用, 55 (吉林科学技术出版社)]
- [15] Li Z H, Gong Y J, Wu D, Sun Y H, Dong B Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1128 (in Chinese) [李志宏、巩雁军、吴东、孙予罕、董宝中 2001 物理学报 **50** 1128]
- [16] Lewis T J 2004 *IEEE T. Dielect. El. In.* **11** 739
- [17] Lewis T J 2005 *Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [18] Porod G, Kolloid Z Z 1951 *Polym.* **124** 83
- [19] Brumberger H 1993 *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (London; Kluwer Academic)
- [20] McMahon P J, Moss SD 1999 *J. Appl. Crystallogr* **32** 956
- [21] Gaboriaud F, Chaumont D, Nonat A, Craievich A 2000 *J. Appl. Crystallogr* **33** 597
- [22] Schmidt P W 1992 *J. Appl. Crystallog.* **15** 567
- [23] Sareni B, Brosseau C 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1688
- [24] Kanski O, 1960 *J. Phys. Chem.* **64** 605
- [25] Chew W C, Sen P N 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 4683

## Research on interface and fractal characteristics of PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films by SAXS\*

Liu Xiao-Xu<sup>1)2)</sup> Yin Jing-Hua<sup>1)4)†</sup> Cheng Wei-Dong<sup>3)</sup> Bu Wen-Bin<sup>1)</sup> Fan Yong<sup>1)</sup> Wu Zhong-Hua<sup>3)</sup>

1) (School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

2) (Heilongjiang Institutes of Science and Technology, Harbin 150027, China)

3) (BSRF Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

4) (Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Ministry of Education, Harbin 150080, China)

(Received 8 February 2010; revised manuscript received 18 August 2010)

### Abstract

Inorganic nano-composite polyimide (PI) films were prepared with the method of sol-gel. The interfacial situation and the fractal characteristics of PI films were investigated by small angle X-ray scattering (SAXS) using synchrotron radiation as X-ray source. SAXS results indicated that the scattering curves in the high-angle region have a negative slope, i. e., a negative deviation from Porod's law, which suggests that there are obvious interface layers between the organic phase and the inorganic phase in the PI films. The thicknesses of interface layers are 0.54—1.48 nm. The interaction of the organic phase and inorganic phase becomes stronger and the thickness of interfacial layer increases with the increase of inorganic nano-components. Nano-particles have mass fractal, simultaneously have surface fractal structure, and their distribution and assemblage are nonlinear dynamic processes. With the inorganic nano-components increasing, the surface fractal dimension increases and mass fractal dimension decreases, which shows that the nano-particles structure becomes looser and mass distribution becomes more uneven. The anchoring action of polymer chains is enhanced and the number of anchored point increased respectively, the surface of the hybrid PI films becomes rougher. Finally, according to the interface characteristics of hybrid PI films, the relationship of the breakdown field strength with component is analyzed by percolation theory and polarization theory.

**Keywords:** SAXS, nano-hybrid, polyimide, interface

**PACS:** 6105. cf, 77. 84. Jd, 77. 22. Jp

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50677009, 51077028) and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (Grant No. A201006).

† Corresponding author. E-mail: yinjinghua1@126.com