

气相沉积法制备聚酰亚胺薄膜不同单体配比的表征及其性能影响

侯堃 张占文 黄勇 韦建军

Characterization and properties of polyimide films prepared in different monomer ratios by vapor deposited polymerization

Hou Kun Zhang Zhan-Wen Huang Yong Wei Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 035203 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.035203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.035203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

黑腔冷冻靶传热与自然对流的数值模拟研究

Numerical simulation of heat transfer and natural convection of the indirect-driven cryogenic target

物理学报.2015, 64(21): 215201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.215201>

甚多束激光直接驱动靶面辐照均匀性研究

Capsule illumination uniformity illuminated by direct laser-driven irradiation from several tens of directions

物理学报.2015, 64(19): 195203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.195203>

球形黑腔辐射输运问题的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of the radiation transport of spherical holhraum

物理学报.2015, 64(14): 145203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.145203>

氘-塑料靶丸变收缩比内爆物理实验研究

Variations of implosion performance with compression ratio in plastic DD filled capsule implosion experiment

物理学报.2015, 64(12): 125203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.125203>

基于神光III原型的整形激光直接驱动准等熵压缩实验研究

Quasi-isentropic experiment based on Shen Guang-III prototype laser facility with laser direct drive illumination

物理学报.2015, 64(8): 085202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.085202>

气相沉积法制备聚酰亚胺薄膜不同单体配比的表征及其性能影响

侯堃¹⁾²⁾ 张占文^{2)†} 黄勇²⁾ 韦建军^{1)‡}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2015年8月7日收到; 2015年10月9日收到修改稿)

聚酰亚胺微球作为惯性约束聚变的重要候选靶丸之一, 其力学性能和热学性能的提高对于实现聚变点火有重要意义. 本文以均苯四甲酸二酐和二氨基二苯醚为原料, 采用气相沉积法制备了不同单体配比的聚酰胺酸薄膜, 研究了制备聚酰胺酸薄膜过程中不同单体蒸发温度对薄膜组成的影响, 并对聚酰胺酸薄膜进行热环化处理. 采用红外光谱仪分析了聚酰胺酸薄膜和聚酰亚胺薄膜的组成, 结果表明: 随着二酐蒸发温度的增加, 聚酰胺酸薄膜中过量二酐单体的红外吸收振动特征峰 (1780 cm^{-1} , 1850 cm^{-1}) 强度增加, 单体配比由二胺过量到二酐二胺配比均衡再到二酐过量. 热环化处理的过程中, 薄膜中过量单体会再次蒸发, 其红外图谱显示最终产物只有聚酰亚胺, 但单体配比接近样品聚酰亚胺红外特征振动峰 (1380 cm^{-1}) 强度更大. X 射线衍射图谱显示配比接近的样品具有更高的晶化程度, 说明过量单体的存在抑制了聚酰胺酸分子链的生长, 造成分子量降低. 采用纳米压痕仪和热重分析仪分别测量了聚酰亚胺薄膜的弹性模量和硬度以及失重曲线, 结果表明分子量的降低会造成聚酰亚胺薄膜的弹性模量和硬度的降低, 同时热稳定性也变差. 扫描电子显微镜图像显示聚酰亚胺薄膜呈层状结构, 单体配比接近的样品表面状况更好, 这一点与聚酰亚胺分子的生长规律相符合.

关键词: 惯性约束聚变, 气相沉积法, 聚酰亚胺, 单体配比

PACS: 52.57.-z, 52.57.Bc, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.035203

1 引言

惯性约束聚变 (ICF) 是指将激光以一定的方式作用到靶丸上, 使得靶丸内填充的氘氚燃料向内压缩, 燃料由于自身惯性的作用在没有向四周飞散之前就被急剧压缩至高温高密度状态, 实现热核聚变, 从而获得聚变能的一种方法. ICF 实验对靶丸性能提出了全面而严格的要求, 除了对靶丸的几何参数和内外表面状况有严格要求外, 还要求靶丸材料具有低原子序数、高抗张强度、高弹性模量、良好的气体渗透性、耐辐照以及低电导率等特点^[1-3]. 此外根据不同的点火装置和点火方式, 又对靶丸

的形状、内外径和壁厚等具体参数的要求有所区别^[4-6]. 聚酰亚胺 (PI) 微球作为 ICF 点火实验研究的重要候选靶丸之一, 最早由美国劳伦斯利弗莫尔实验室 (LLNL) 和罗彻斯特大学激光工程实验室 (LLE) 于 1995 年开始研制, 利用加热条件下去除芯轴微球的方法制备的 PI 微球于 2004 年已基本满足 ICF 的要求^[7,8]. 国内在 PI 靶丸方面的研究起步较晚, 前期的研究主要集中在气相沉积法制备平面膜表面质量的提高、热环化薄膜光学性能分析、聚酰胺酸微球制备过程中弹跳方式对表面粗糙度影响的研究等方面^[9-13], 但对于提高 PI 微球力学性能和热稳定性的研究未见报道. 因此, 开展相关研究对于实现 PI 微球在惯性约束聚变方面的应用具

† 通信作者. E-mail: bjzzw1973@163.com

‡ 通信作者. E-mail: weijianjun@scu.edu.cn

有重要意义.

PI是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物,具有结构稳定、耐高低温、耐辐照、机械性能优良、膨胀系数低、介电性能良好等特点,是一种综合性能极为优异的特种工程塑料,在航空航天、微电子器件、液晶显示等多种领域均有广泛应用^[14]. 制备聚酰亚胺材料的主要方法有溶液法和气相沉积法,气相沉积聚合法(VDP)制备高聚物近年来在微电子器件、半导体材料等方面的研究越来越受到重视,并展现出巨大的应用前景^[15,16]. VDP制备聚酰亚胺材料最早于1985年由Salem等^[17]和Iijima等^[18]分别实现,迄今为止已经发展成为一套较为成熟的方法,展现出其他制备方法所不具备的优点. 与传统的溶液法相比,气相沉积法制备的聚酰亚胺薄膜具有厚度可控、均匀性和表面平整度更好、无溶剂造成的干扰以及可以在复杂结构的表面沉积成膜等特点,在平面膜和微球制备等方面有巨大的优势^[2,3,10-12].

VDP制备PI的过程分为两个步骤: 第一步在真空条件下分别加热两种单体原料(均苯四甲酸二酐(PMDA)、二氨基二苯醚(ODA)),一定的温度下单体升华为气态,两种单体气态分子分别扩散到衬底表面沉积并发生缩聚反应生成聚酰亚胺酸(PAA);第二步将制得的PAA薄膜在惰性气氛下热环化处理,PAA转化为PI. 整个过程化学反应如图1所示.

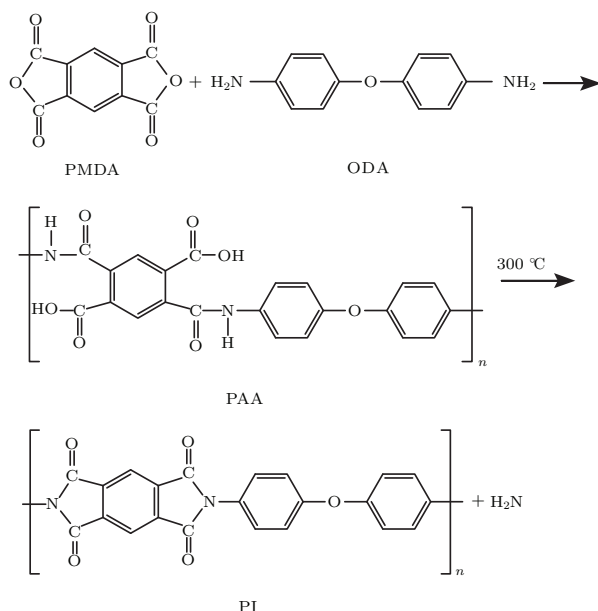


图1 PI制备过程化学反应方程式

Fig. 1. Synthetic scheme of PI.

VDP制备PI微球的过程与制备PI薄膜的过程类似,均为两步法: 第一步在聚- α -甲基苯乙烯微

球(PAMS)表面沉积PAA涂层; 第二步将制备的PAA/PAMS复合微球放入环化炉中加热环化. 所不同的是: 1) 由于PAA薄膜是由两种单体聚合生成,为使两种单体均匀反应,沉积过程中应使衬底平台以一定的速率转动,而制备PI微球的过程中,采用球形衬底,同时为保证涂层的均匀性,除了需要整个衬底平台转动外,还需引入一定的激励方式使微球发生随机弹跳; 2) PAA/PAMS复合微球在环化炉中做热处理的过程中,除了发生PAA向PI的转化,还伴随着PAMS芯轴的热降解,热处理之后仅剩PI球壳, PAMS芯轴热降解之后以单体的形式渗出球壳^[19]. 可以发现,制备微球和薄膜的区别主要在于衬底、几何尺寸等方面的差异,对PI材料力学性能和热稳定性方面的影响微小. 因此采用先制备高性能薄膜,再将制备薄膜的工艺参数应用于微球制备的过程中,最终制备出力学性能和热稳定性更好的PI微球.

提高聚酰亚胺薄膜和微球性能的方法之一就是优化气相沉积法制备PI薄膜的单体化学计量配比. 制备聚酰亚胺过程中的单体配比问题研究较少,2000年Liang等^[20]研究了聚酰亚胺薄膜的生长过程中分子链的取向,指出苯环和聚酰亚胺中C—N键易平行于聚合物骨架平面和衬底平面,单体化学计量比接近时C—N键增多,分子链取向趋于一致,可降低薄膜粗糙度. 国内方面,姚红等^[10,11]研究指出薄膜中过量ODA在红外吸收振动谱的特征峰受到芳核振动的影响而难以测量,从实验的角度发现单体配比接近的样品表面粗糙度更低. 而单体化学计量比对薄膜光学性能、力学性能以及热学性能等方面影响的研究较少. 因此,开展相关研究,确定合适的蒸发温度使得PMDA和ODA两种单体等摩尔比沉积,有利于制备高性能的PI薄膜,从而为制备高性能的PI微球提供依据. 这对于推进PI微球在惯性约束聚变实验中的应用,实现聚变点火有重要意义.

2 PI薄膜的制备与表征

2.1 PI薄膜的制备

选取直径2 mm的圆形溴化钾薄片作为衬底,在 10^{-4} — 10^{-5} Pa真空条件下,制备PAA薄膜. 沉积时间均为120 min,在线膜厚监测装置观测实时沉积速率. ODA的蒸发温度为95 °C, PMDA蒸发温度分别为120, 123, 124 和126 °C. 将制备出的

PAA 薄膜放入高温环化炉中, 在氩气气氛下梯度加热至 300 °C^[12]. 根据 PMDA 蒸发温度的不同将得到的样品从低到高编号 (1)—(4).

2.2 PAA 和 PI 薄膜的表征

采用 NICOLET-6700 傅里叶变换红外光谱仪测量了 PAA 和 PI 薄膜的衰减全反射光谱; 荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 测量了 PI 薄膜的常规 XRD 衍射谱; 美国 Hysitron 公司 Tri boindenter 纳米压痕仪测试 PI 薄膜加载和卸载曲线; 德国 NESTZCH 公司 Stay49 C 型热分析仪分析了 PI 薄膜的热重曲线; 德国 Zeiss 公司 MERLIN/VP COMPACT 扫描电子显微镜观测 PI 薄膜表面微观形貌.

3 实验结果与讨论

3.1 不同温度下沉积薄膜的成分

VDP 制备的 PAA 薄膜主要成分是两种单体反应生成的 PAA, 单体比例不均衡时, 两种单体不能

完全反应, 生成的薄膜中会包含一定量的过量单体. 由于 ODA 在红外吸收振动谱的特征峰受到芳核振动的影响而难以测量^[11], 因此采用 PMDA 和 PAA 特征峰相对于 1500 cm^{-1} 处苯环特征峰的相对强度来表征薄膜中 PMDA 的过量情况. 采用红外光谱仪分别测量 (1)—(4) 号样品的热环化前的衰减全反射吸收光谱, 结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, (1)—(4) 号样品均在 1650 cm^{-1} 处出现聚酰胺酸的羰基伸缩振动吸收峰 $[\text{C}=\text{O}(\text{CONH})]$, 表明两种单体发生缩聚反应生成 PAA. (2)—(4) 号样品在 1850, 1780 cm^{-1} 处出现吸收峰, 分别对应二酐的羰基对称伸缩振动、羰基非对称伸缩振动^[21], 表明随着 PMDA 蒸发温度的增加, 薄膜出现 PMDA 过量的情况. 由于前驱体薄膜气相沉积的过程并未采取有效措施来针对性地促进缩聚反应的进行, 可能存在没有完全反应的单体, 因此不能很好地通过红外吸收振动特征峰来量化单体过量情况. 但仍然可以发现, 随着温度的增加 PMDA 吸收峰强度增加.

将 (1)—(4) 号样品热环化处理后的红外光谱做归一化处理, 结果如图 3 所示.

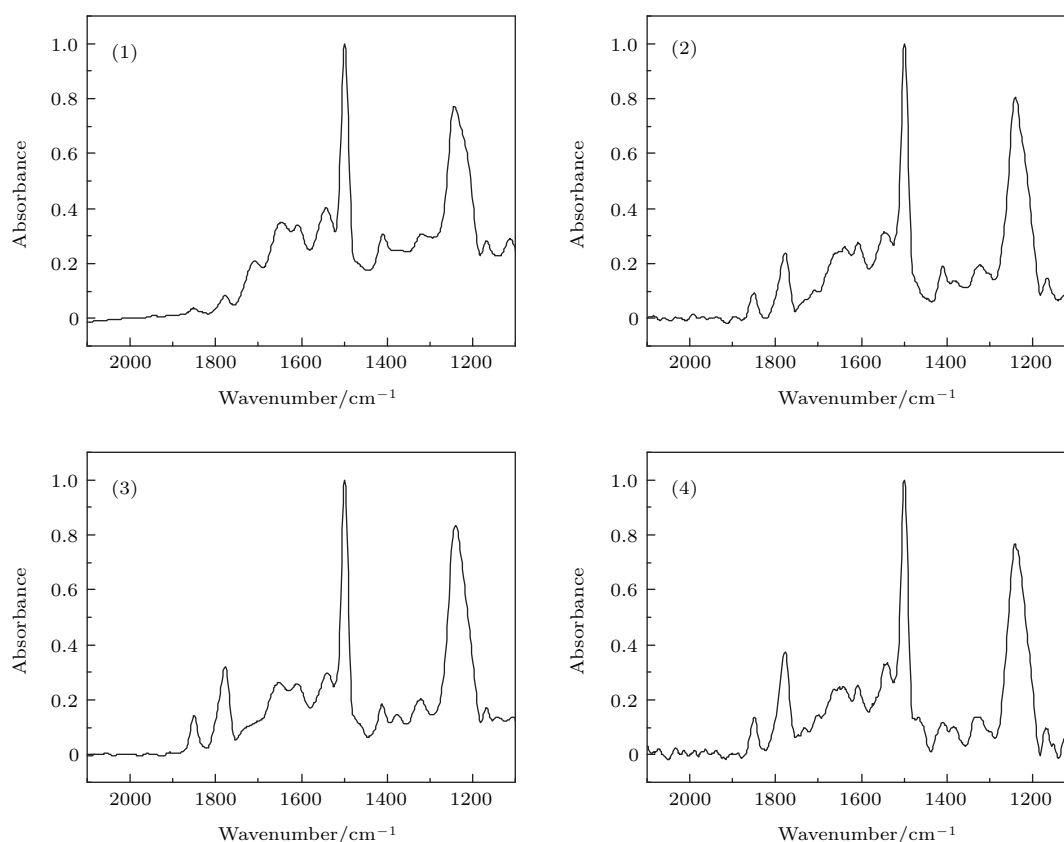


图 2 不同条件 PAA 薄膜的红外吸收图谱

Fig. 2. FTIR spectra of PAA films.

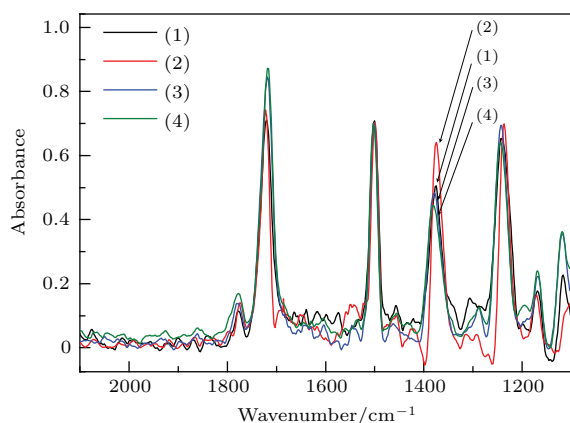


图3 (网刊彩色) 热环化后PI薄膜红外吸收图谱

Fig. 3. (color online) FTIR spectra of PI films.

从图3可以看出, 虽然(1)–(4)号样品制备时的蒸发温度不同, 其前驱体PAA薄膜组成比例有区别, 但热环化之后样品的红外吸收图谱大致相同, 4条曲线均在1720, 1780, 1380 cm^{-1} 处出现很强的吸收峰, 分别对应C=O对称伸缩振动、C=O反对称伸缩和C—N伸缩振动^[12], 表明薄膜通过热处理后由PAA转化为PI. 过量单体随着温度的增加再次蒸发, 不同单体配比的样品最终产物都为PI. 以1500 cm^{-1} 处苯环的吸收振动峰为内标峰, (1)–(4)号样品的C—N键的伸缩振动峰强度分别是1500 cm^{-1} 处苯环的振动峰强度的72.1%, 91.6%, 69.2%和63.5%, 表明随着PMDA样品蒸发

温度的增加, 薄膜中C—N键的含量呈现先增加后减小的趋势. (2)号样品C—N特征峰强度的升高表明薄膜中C—N键含量的提高, 进而说明该样品中PI的分子量较高. 过量的ODA或PMDA都会影响缩聚反应的进行, 抑制分子链的继续生长, 进而造成PI薄膜分子量降低, 最终影响PI薄膜的力学性能和热稳定性.

3.2 PI薄膜晶化程度

为表征不同的单体比对PI薄膜晶化程度的影响, 分别测试热处理后的(1)–(4)号样品的XRD图谱.

如图4所示, 气相沉积法制备的PI薄膜XRD图均呈现出馒头峰, 4个样品均在19°左右出现弥散峰, 相比于(1)号和(4)号样品, (2)号和(3)号样品的峰形更尖锐、峰强更大, 表明对应的薄膜结晶程度更高, 说明配比会影响PI薄膜的晶化程度. PAA及PI分子呈链状结构, 单体配比接近1:1时, 二者更容易持续发生缩聚反应, PAA分子链持续生长使得薄膜的有序化程度提高, 容易获得高分子量的PI薄膜. 过量单体通过抑制缩聚反应的进行最终影响了所得样品的分子量, 造成薄膜力学性能和热学性能的降低. 采用合适的单体配比, 获得有序化程度较高的高分子量PI薄膜, 对于提高PI薄膜力学强度和热稳定性十分有利.

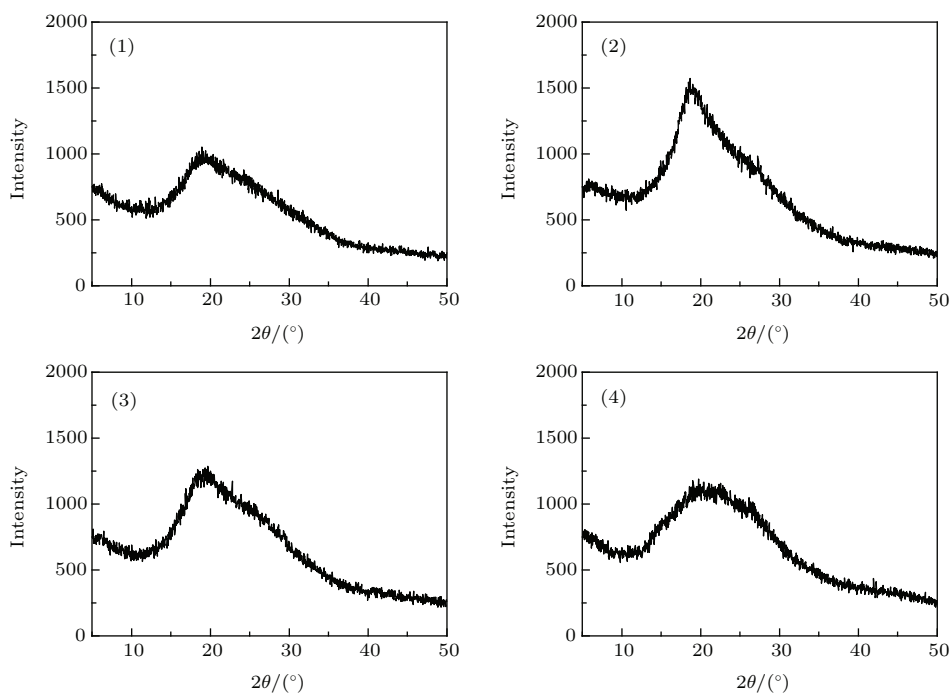


图4 PI薄膜的XRD图

Fig. 4. XRD of PI films.

3.3 PI薄膜弹性模量和硬度

为了分析不同晶化程度的薄膜力学性能的变化, 采用纳米压痕仪测量了不同薄膜的弹性模量和硬度. 在每个样品分别取9个不同的点测试其加载和卸载曲线, 其弹性模量和硬度值可由以下公式计算获得^[22,23]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (1)$$

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2)$$

其中 E_r 为约化弹性模量, H 为硬度值, A 为压痕投影面积, β 为与压头几何形状相关的常数, S 为

卸载曲线初期的斜率, 物理意义为系统接触刚度. 不同样品的弹性模量和硬度值列于表 1.

从表 1 可以看出, 随着温度的增加, 弹性模量和硬度值的变化呈现出相同的规律: 120 °C 时 ODA 单体过量, 随着 PMDA 单体蒸发温度的增加, 二者比例趋于一致, 此时弹性模量和硬度值均有增加. PMDA 温度继续增加时, 弹性模量和硬度值下降, 红外吸收图谱显示该样品 PMDA 过量, 这与 XRD 所呈现的规律一致. 弹性模量和硬度值呈现的先增加后减小的趋势, 表明任何一种单体的过量都会影响到制备薄膜的力学性能, 配比越接近 1 : 1, 样品的弹性模量和硬度值更高.

表 1 PI 薄膜不同位置的弹性模量和硬度值
Table 1. Elastic modulus and hardness of PI films in different places.

	(1)		(2)		(3)		(4)	
	E_r/GPa	H/GPa	E_r/GPa	H/GPa	E_r/GPa	H/GPa	E_r/GPa	H/GPa
	3.94	0.27	4.55	0.37	3.46	0.25	3.42	0.26
	3.98	0.25	4.75	0.39	3.58	0.27	3.86	0.27
	3.66	0.26	4.81	0.41	3.42	0.26	2.96	0.21
	3.58	0.25	4.35	0.34	3.67	0.28	2.99	0.22
	4.86	0.31	4.49	0.37	3.49	0.25	3.35	0.25
	3.71	0.26	4.32	0.34	3.38	0.25	2.91	0.21
	3.79	0.26	4.26	0.33	3.43	0.25	3.27	0.23
	3.96	0.28	4.24	0.33	3.52	0.26	3.41	0.26
3.90	0.29	4.23	0.33	—	—	3.23	0.23	
均值	3.93	0.27	4.44	0.36	3.49	0.26	3.27	0.24

3.4 PI薄膜的热稳定性

采用热重分析仪, 对不同的薄膜样品热分解情况进行了分析. 取 (1)—(4) 号样品 5 mg 左右, 用 10 °C/min 的升温速率进行升温, 起始温度为 30 °C, 终止温度为 800 °C, 整个过程中采用氮气气氛. 不同的样品失重曲线如图 5.

从图 5 可以看出, 气相沉积法制备的 PI 薄膜热稳定性较好, 450 °C 之前薄膜几乎不失重, (1), (2), (4) 号样品在 450—500 °C 之间出现 5% 以内的失重, 这可能是由于切成小块放入坩埚的样品大小不均匀, 或者升温速率较快导致的样品受热不均匀,

使得一些小的薄膜碎屑分解引起的. 所有样品升温至 800 °C 时薄膜残余率均大于 50%, 表明 PI 薄膜耐高温情况良好. (1)—(4) 号样品失重 5% 的温度 $T_{5\%}$ 分别为 487, 524, 542 和 533 °C. (1) 号 ODA 过量的样品和 (4) 号 PMDA 过量的样品分解温度较低, 而 (2), (3) 号配比较为均衡的样品分解温度更高. (2) 号配比接近的样品分解温度低于 (3) 号 PMDA 微过量的样品, 可能是由于分子量分布不均匀, 一些小分子量的 PI 存在降低了样品的分解温度. 虽然 (2) 号样品分解温度略低, 但整体而言依然具有良好的耐温性能, 这对进一步制备用于 ICF 实验的 PI 微球具有重要的意义.

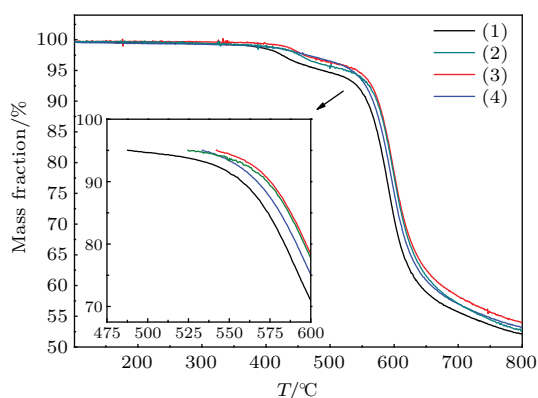


图5 (网刊彩色)PI的热重曲线

Fig. 5. (color online) TG curve of PI.

3.5 薄膜表面形貌分析

PAA薄膜在热环化处理时,气氛炉中温度梯度加热至300 °C,过量单体随着温度的增加再次蒸发.同时PAA转化为PI的亚胺化过程还伴随着薄膜失水以及水分的蒸出,过量单体和水分离开薄膜的过程中均会影响到薄膜表面的状况.

(1)—(4)号PI薄膜样品环化后,选用扫描电子显微镜(SEM)对其表面进行观测,放大倍数为10000倍,表面形貌图像如图6所示.

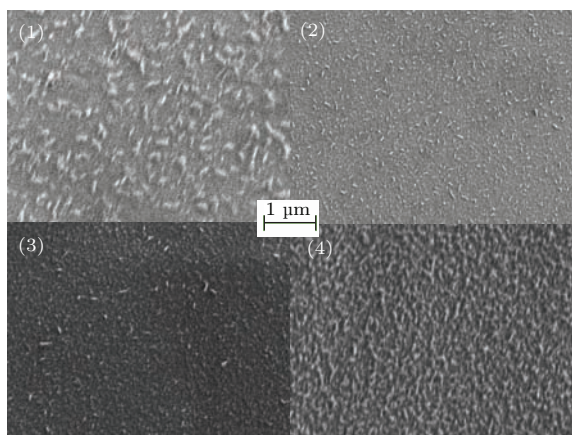


图6 不同PI薄膜的SEM图(10000倍)

Fig. 6. SEM photographs of PI films (10000×).

从图6可以看出,ODA过量的(1)号样品和PMDA过量的(4)号样品薄膜表面有较明显的无规则突起,(1)号薄膜表面颗粒尺寸大于(4)号表面,而配比较为均衡的(2)号和(3)号样品表面颗粒较少,致密程度更高.环化过程中过量单体的挥发也会对薄膜表面造成影响,过量单体离开薄膜使得薄膜表面粗糙度升高,致密度降低.PAA分子在衬底表面生长过程中,分子链易平行于衬底表面生

长,使得PI薄膜呈层状生长.图7为(2)号样品断面的SEM图,可以清晰地看出PI薄膜的层状结构.PI分子中的苯环和C=N键易平行于聚合物分子链骨架平面和衬底平面,而C—O键易垂直于聚合物链骨架平面和衬底平面,单体配比接近时,平行于衬底平面的C—N键比例增加,垂直于衬底平面的C=O键比例减小,使得薄膜表面粗糙度降低,薄膜表面更为平整^[7-9].

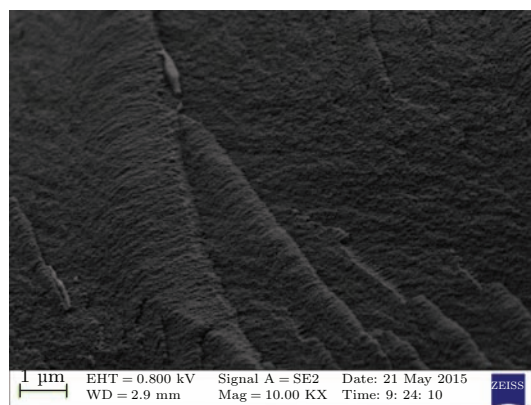


图7 PI薄膜断面SEM图

Fig. 7. Sectional SEM photographs of PI films.

4 结 论

采用气相沉积法制备了不同单体配比的PI薄膜,分析了薄膜热处理前后的组成,研究了配比对薄膜晶化程度、弹性模量和硬度、热稳定性以及薄膜微观形貌的影响.结果表明:

1)随着PMDA蒸发温度的增加,聚酰胺酸薄膜由二胺过量逐渐到单体配比较为接近再到二酐过量,热处理的过程中过量单体会再次蒸发,最终产物只有聚酰亚胺,但配比良好的样品PI分子量更高;

2)单体配比接近的样品X射线衍射峰更尖锐,强度更大,表明过量单体的存在会抑制聚酰胺酸分子链的生长,进而降低聚酰胺酸的分子量,造成薄膜有序化程度降低,使得最终产物PI的分子量降低;

3)随着PMDA温度的增加,PI薄膜的弹性模量和硬度以及热分解温度均呈现先增加后减小的趋势,说明分子量的增加有利于弹性模量和硬度的增大,同时提高了PI薄膜的热分解温度;

4)气相沉积法制备的PI薄膜呈层状生长,链状PI分子骨架平行于衬底平面,单体配比接近时,PI分子中的平行于衬底的C—N键比例提高,垂直

于衬底的C=O键比例降低,使得薄膜表面粗糙度降低,平整度提高.

参考文献

- [1] Zhang J, Chang T Q 2004 *Fundamentals of the Target Physics for Laser Fusion* (Beijing: National Defense Industry Press) p1 (in Chinese) [张钧, 常铁强 2004 激光核聚变靶物理基础 (北京: 国防工业出版社) 第1页]
- [2] Zhang Z W, Huang Y, Liu Y Y, Li B, Tang Y J, Chen S F 2007 *Funct. Mater.* **38** 1678 (in Chinese) [张占文, 黄勇, 刘一扬, 李波, 唐永建, 陈素芬 2007 功能材料 **38** 1678]
- [3] Zhang Z W, Qi X B, Li B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 145204 (in Chinese) [张占文, 漆小波, 李波 2012 物理学报 **61** 145204]
- [4] Wang H, Cao L H, Zhao Z Q, Yu M Y, Gu Y Q, He X T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 055202
- [5] Tian C, Shan L Q, Zhou W M, Gao Z, Gu Y Q, Zhang B H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 125205 (in Chinese) [田超, 单连强, 周维民, 高喆, 谷渝秋, 张保汉 2014 物理学报 **63** 125205]
- [6] Pu Y D, Zhan J Y, Yang J M, Huang T X, Ding Y K 2011 *Chin. Phys. B* **23** 015202
- [7] Stephan A L, Mitchell A, Steven R B, Evelyn F 2004 *Fusion Sci. Technol.* **45** 181
- [8] Tang Y J, Zhang L, Wu W D, Li B 2008 *High Power Laser and Particle Beams* **20** 1773 (in Chinese) [唐永建, 张林, 吴卫东, 李波 2008 强激光与粒子束 **20** 1773]
- [9] Cao H, Huang Y, Chen S F, Zhan Z W, Wei J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196801 (in Chinese) [曹洪, 黄勇, 陈素芬, 张占文, 韦建军 2013 物理学报 **62** 196801]
- [10] Yao H, Li S, Zhang Z W, Huang Y, Wang G X 2011 *Surf. Technol.* **40** 53 (in Chinese) [姚红, 李赛, 张占文, 黄勇, 汪国秀 2011 表面技术 **40** 53]
- [11] Yao H, Zhang Z W, Huang Y, Li S, Li B 2011 *High Power Laser and Particle Beams* **23** 1861 (in Chinese) [姚红, 张占文, 黄勇, 李赛, 李波 2011 强激光与粒子束 **23** 1861]
- [12] Cao H, Huang Y, Ye L N, Wei J J, Zhang Z W 2013 *High Power Laser and Particle Beams* **25** 1996 (in Chinese) [曹洪, 黄勇, 叶丽娜, 韦建军, 张占文 2013 强激光与粒子束 **25** 1996]
- [13] Huang Y, Li B, Zhang Z W, Bai H, Chu Q M, Ma X J, Wei S, Shi T 2008 *High Power Laser and Particle Beams* **20** 1125 (in Chinese) [黄勇, 李波, 张占文, 白宏, 初巧妹, 马小军, 魏胜, 师涛 2008 强激光与粒子束 **20** 1125]
- [14] Ding M X, He T B 1998 *Polyimide New Material* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [丁孟贤, 何天白 1998 聚酰亚胺新型材料 (北京: 科学出版社) 第1页]
- [15] Yang Y J, Zhang L N, Li S B, Wang Z M, Xu J H, Yang W Y, Jiang Y D 2013 *Nano-Micro Lett.* **5** 40
- [16] Wang Z W, Liu L Y, Chen R F, Zheng C, Su H Q, Huang W 2013 *Chin. Sci. Bull.* **58** 2690 (in Chinese) [王智玮, 刘丽媛, 陈润锋, 郑超, 苏海全, 黄维 2013 科学通报 **58** 2690]
- [17] Salem J R, Sequedu F O, Duran J 1986 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **4** 369
- [18] Iijima M, Inagawa K, Itoh A 1987 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **5** 2253
- [19] Zhang Z W, Huang Y, Tang Y J, Li B, Chen S F, He Z B 2009 *Atomic Energy Science and Technology* **43** 457 (in Chinese) [张占文, 黄勇, 唐永建, 李波, 陈素芬, 何智兵 2009 原子能科学与技术 **43** 457]
- [20] Liang T, Makita Y, Kimura S 2001 *Polymer* **42** 4867
- [21] Andrea K 2007 *Ph. D. Dissertation* (New York: University of Rochester)
- [22] Wan J S, Yue Z F 2001 *J. Experim. Mech.* **17** 131 (in Chinese) [万建松, 岳珠峰 2002 实验力学 **17** 131]
- [23] Liu M H, Wang J, Wang D A 2005 *Engineer. Plastics Appl.* **33** 39 (in Chinese) [刘美华, 王静, 王东爱 2005 工程塑料应用 **33** 39]

Characterization and properties of polyimide films prepared in different monomer ratios by vapor deposited polymerization

Hou Kun¹⁾²⁾ Zhang Zhan-Wen^{2)†} Huang Yong² Wei Jian-Jun^{1)‡}

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China*)

(Received 7 August 2015; revised manuscript received 9 October 2015)

Abstract

The improvement of mechanical and thermal properties of the polyimide (PI) capsule, which is one of the most important ignition capsules in inertial confinement fusion experiment, has great significance to realize the ignition. PI capsules can be prepared by solution method and vapor deposited polymerization (VDP) method. In comparison with the traditional solution method, the polyimide film prepared by the method of vapor deposition has the characteristics of controllable thickness, uniformity, and better surface roughness. At the same time, it can be deposited on the surface of complex structures. Because of its excellent properties, VDP has great advantages in the preparation of PI films and capsules. The difference between the capsule and the film prepared by VDP is mainly caused from the geometric size and the substrate. By adjusting the monomer content, the performance of PI film can be improved, and it is important for enhancing the performance of PI capsules. In this paper, pyromellitic dianhydride (PMDA) and oxydianiline (ODA) are used to prepare poly amic acid (PAA) films in different monomer ratios by vapor deposited polymerization. The evaporation temperature of ODA is 95 °C, and that of the PMDA may be 120 °C, 123 °C, 124 °C or 126 °C respectively. FT-IR spectra measurement shows that the absorbance of PMDA becomes stronger with increasing evaporation temperature. After heat treatment, the excessive PMDA is evaporated again. There exists only PI in the final product. But the structure, elastic modulus, and hardness of the PI thin films are influenced by the existence of excessive monomer in the progenitor. With the increase of PMDA evaporation temperature, the stretching vibration peaks of C-N bond intensity will be 72.1%, 91.6%, 69.2% and 63.5%, compared with the vibration peaks of benzene ring; this indicates that the molecular weight of PI is reduced by the imbalance of the composition. The XRD curve shows that the film with composition close to it has a higher crystallization degree. FT-IR and XRD curves indicate that the presence of excess monomer could inhibit further growth of the molecular chain, resulting in the decrease of molecular weight. The elastic modulus and hardness of polyimide film are measured by the nano-indentation tester, and the thermal stability is analyzed by a thermogravimetric analyzer. Samples of low molecular weight show low elastic modulus and hardness, while the thermal stability becomes worse. The temperatures of different samples with 5% molecular weight are 487 °C, 524 °C, 542 °C and 533 °C respectively, showing that increase of molecular weight is beneficial to the improvement of thermal stability of the films. Scanning electron microscopy images show that the polyimide film has a layered structure, the samples having composition close to each other show better surface roughness, being in good agreement with the molecular growth theory of polyimide.

Keywords: inertial confinement fusion, vapor deposited polymerization, polyimide films, monomer ratio

PACS: 52.57.-z, 52.57.Bc, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.035203

† Corresponding author. E-mail: bjzzw1973@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: weijianjun@scu.edu.cn