

# 聚酰亚胺柔性基底红外隔热和 保护膜的制备及性能分析

李卓霖<sup>1</sup>, 杨金也<sup>2</sup>, 付秀华<sup>3,4</sup>, 张静<sup>3,4</sup>, 董所涛<sup>4</sup>, 韩阳<sup>5</sup>

- (1. 吉林省教育学院, 长春 130022; 2. 杭州麦乐克科技股份有限公司, 杭州 310018;  
3. 长春理工大学光电工程学院, 长春 130022; 4. 长春理工大学中山研究院, 广东 中山 528437;  
5. 北京欧普特科技有限公司, 北京 100015)

**摘要:** 针对聚酰亚胺具有抗高温、易弯折可贴敷、良好的机械延展性和拉伸强度等特性, 在125  $\mu\text{m}$ 厚的柔性聚酰亚胺材料上制备红外隔热和保护膜。在制备过程中, 通过对离子源的能量调控可提高柔性基底表面膜层的附着力, 根据最小二乘法原理构建薄膜材料光学常数和温度间的关系式, 以解决温度变化对薄膜光学性能的影响。在类金刚石薄膜沉积中, 采用预热处理法以解决柔性基底变形导致膜厚均匀性较差的问题。红外光谱检测和分析表明, 在聚酰亚胺基底上制备的红外隔热薄膜满足使用要求。

**关键词:** 红外薄膜; 聚酰亚胺; 柔性基底; 类金刚石薄膜; 制备工艺

**中图分类号:** O43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2024)06-1464-07

## Preparation and Performance Analysis of Infrared Thermal Insulation and Protective Film Based on Polyimide Flexible Substrate

LI Zhuolin<sup>1</sup>, YANG Jinye<sup>2</sup>, FU Xiuhua<sup>3,4</sup>, ZHANG Jing<sup>3,4</sup>, DONG Suotao<sup>4</sup>, HAN Yang<sup>5</sup>

- (1. Jilin Provincial Institute of Education, Changchun 130022, China;  
2. Hangzhou Multi IR Technology Co., Ltd, Hangzhou 310018, China;  
3. School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;  
4. Zhongshan Institute, Changchun University of Science and Technology, Zhongshan 528437, Guangdong Province, China;  
5. Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd, Beijing 100015, China)

**Abstract:** Polyimide had the characteristics such as resistance to high temperatures, flexibility, easy adhesion, good mechanical extensibility and tensile strength, we prepared infrared thermal insulation and protective films on a flexible polyimide material with a thickness of 125  $\mu\text{m}$ . During the preparation process, the adhesion of the film layer on the flexible substrate could be improved by adjusting the energy of the ion source. Based on the principle of least squares, a relationship formula was established between the optical constants of the film material and temperature to solve the influence of temperature changes on the optical performance of the thin film. In the deposition of

收稿日期: 2024-07-04.

**第一作者简介:** 李卓霖(1987—), 女, 汉族, 博士, 讲师, 从事超精密光学制造工艺、教育理论和实践的研究, E-mail: 36030487@qq.com. **通信作者简介:** 付秀华(1963—), 女, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事光学薄膜和光学制造的研究, E-mail: goptics@126.com; 杨金也(1984—), 男, 汉族, 硕士, 讲师, 从事光学薄膜和光学制造的研究, E-mail: yjyoptical@163.com.

**基金项目:** 国家自然科学基金(批准号: 11973040)和中山市引进创新团队项目(批准号: CXTD2023008).

diamond-like carbon (DLC) film, the preheating method was used to solve the problem of uneven film thickness caused by the deformation of the flexible substrate. The infrared spectroscopy detection and analysis show that the infrared thermal insulation film prepared on the polyimide substrate meets the usage requirements.

**Keywords:** infrared thin film; polyimide; flexible substrate; diamond-like carbon film; preparation process

在航空航天等领域, 光学元件轻量化是必然的发展趋势。相较于光学晶体与光学玻璃, 高分子聚合物基底具有绝缘性好、质量轻、可折叠、柔韧性好等特点, 目前较常见的薄膜聚合物材料有聚酯 (PET) 薄膜、聚酰亚胺 (PI) 薄膜和聚乙烯醇 (PVA) 薄膜等, 且以薄膜形式作为基底可制备多种重要的功能膜, 如隔热膜、导电膜和吸收膜等, 广泛应用于汽车、太阳能电池和柔性显示等领域。

近年来, 基于柔性聚酰亚胺基底相关的薄膜研究主要采用磁控溅射法沉积金属、导电材料和介电材料<sup>[1-7]</sup>。文献[8]在聚酰亚胺 (PI) 衬底上采用磁控溅射法制备薄膜, 使用  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  两种高介电常数材料相结合的叠层结构代替单层  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  作为栅电介质, 研究了其对器件电学性能的影响; Yin 等<sup>[1]</sup>在聚酰亚胺基底上采用离子束反应溅射制备了可见、近红外和中红外减反射薄膜, 其中在  $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$  波段, 薄膜的透射率为 87%, 在短波红外  $1.8\sim 2.7\ \mu\text{m}$  波段, 薄膜的透射率为 86%, 在中波红外  $3.3\sim 5.4\ \mu\text{m}$  波段, 薄膜的透射率为 78%。对于中波红外 ( $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ) 和长波红外 ( $8\sim 12\ \mu\text{m}$ ) 波段, 在聚酰亚胺基底上, 通过热蒸发方法沉积中远红外波段隔热与保护膜目前文献报道较少。

本文通过热蒸发方法沉积红外较厚的薄膜, 以改善红外材料在柔性基底上的附着性, 分析薄膜材料的光学常数与沉积参数的变化关系, 并研究柔性薄膜热沉积中光学常数与温度的变化关系, 以改善沉积类金刚石 DLC (diamond-like carbon) 薄膜过程中变形导致均匀性较差的缺陷。

## 1 膜系结构设计

聚酰亚胺柔性膜可承受  $300\ ^\circ\text{C}$  高温, 其热膨胀系数为  $10^{-5}\sim 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 为验证红外薄膜与聚酰亚胺基底的附着性, 设计中远红外滤光膜, 其中薄膜在  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  波段反射, 在  $7.6\sim 11\ \mu\text{m}$  波段透射, 采用 Ge/ZnS 组合设计膜系, 膜厚约  $12\ \mu\text{m}$ 。为提高膜层表面的硬度和抗摩擦力, 在薄膜最外层沉积类金刚石 DLC 的膜层结构如图 1 所示。由图 1 可见, 膜系结构为  $125\ \mu\text{m}$  厚聚酰亚胺基底 + 黏结层 + 滤光膜 + 黏结层 + DLC 保护层。



图 1 PI 膜基底膜系的结构

Fig. 1 Structure of base film of PI film

两个黏结层不仅与基底附着力好, 而且与滤光膜和 DLC 膜有更好的结合性。先在 PI 柔性基底分别镀单层的 Ge 和 ZnS, 再用胶带黏拉, 由于 Ge 比 ZnS 与基底的黏附性好, 且 DLC 和 Ge 的结合力更好, 因此黏结层均选用 Ge。

## 2 实验与测试方法

先在柔性 PI 膜上制备滤光膜, 再用离子增强化学气相沉积方法 (PECVD) 制备 DLC。

### 2.1 滤光膜和 DLC 膜的制备

采用成都 CVAC 真空科技有限公司生产的 1100 型真空镀膜机, 该设备配有单“e 型”电子枪、旋转 6 个阻蒸、Kaufman 离子源、6 探头晶控和 XTC/3S 膜厚控制仪, 制备 Ge/ZnS 组合的滤光膜膜系, 第一层为 Ge 膜, 滤光膜沉积工艺参数列于表 1。

DLC 保护膜采用成都 CVAC 真空科技有限公司生产的 HLWT700-VI 型 PECVD 镀膜机冷镀, 该机配有美国 Advanced Energy 公司生产的大功率射频源, 工作频率为  $13.56\ \text{MHz}$ , 无油真空系统, 工作气体为 Ar 和  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  混合气体, 沉积功率为  $500\ \text{W}$ 。

表 1 滤光膜沉积工艺参数

Table 1 Parameters of filter film deposition process

黏结层	$v/(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{Pa}$	气体
ZnS	1.2	70	$8.0 \times 10^{-3}$	Ar
Ge	0.8	70	$8.0 \times 10^{-3}$	Ar

## 2.2 薄膜的测试

采用美国 PerkinElmer 科技公司生产的 Spectrum ONE 型 Fourier 变换红外光谱仪测试薄膜光谱, 由于柔性基底沉积薄膜无法实现精准测量, 因此采用 ZnSe 陪镀片进行光谱测试. 薄膜耐弯折实验为自搭建平台, 在标尺上插入两个滑块, 其中一块固定, 另一块可沿轨道做往复运动, 实验原理如图 2 所示. 对所沉积薄膜重复弯折 10 次, 记录每次脱膜时弯折的半径并求取平均值. 采用网格计数法计算气泡面积, 将细金属丝拉成  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  网格, 置于薄膜表面并计算气泡占网格数量(所占面积不满 0.5 按 0.5 计算, 超过 0.5 按 1 计算), 其原理如图 3 所示.

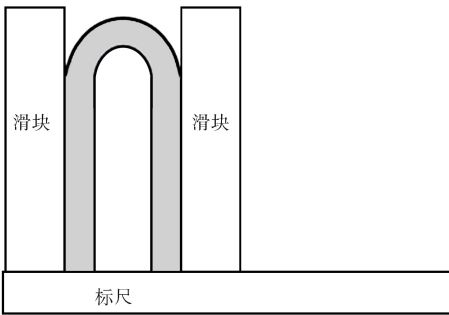


图 2 弯折实验测试原理

Fig. 2 Test principle of bending experiment

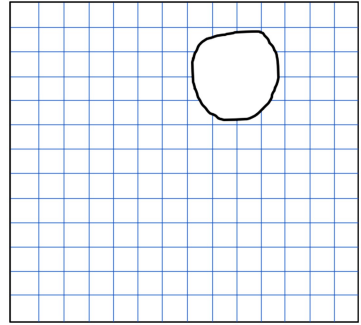


图 3 网格实验示意图

Fig. 3 Schematic diagram of grid experiment

## 3 测试结果与性能分析

下面对上述的滤光膜和 DLC 膜进行弯折测试, 并分析薄膜相关工艺参数的影响.

### 3.1 离子轰击工艺的影响

在 PI 柔性基底沉积滤光膜后, 将其从真空室内取出, 薄膜弯折破裂和弯折受力情况如图 4 所示. 由图 4(A)可见, 当沉积薄膜弯折时存在脱膜现象. 在基片表面沉积的薄膜呈片状破碎, 且随着薄膜的弯折, 薄膜裂纹急剧产生并从基底表面脱落. 薄膜破裂具有一定的规律性, 在将薄膜向内卷曲时主要沿弯折方向破裂, 这是由于薄膜对柔性基底的附着力较差所致. 由图 4(B)可见, 在承受较大外力弯折时, 薄膜弯折形成的圆环半径随挤压力的增大而减小, 薄膜和基底的连接层受向内卷曲的挤压力传递至膜层, 并产生一个横向力对薄膜进行剪压, 使薄膜有沿基底水平方向滑移倾向, 这些横向滑移的力在薄膜内部某处聚集, 当聚集的力足够大时迫使薄膜向外膨胀以释放外力对薄膜的压迫, 最终导致脱膜. 同时薄膜是一个固定体积且质地较脆的层状结构, 当外力向内挤压时, 为不断释放积聚的力导致形成链式破裂, 如图 4(C)所示, 其外观反应如图 4(A)所示.

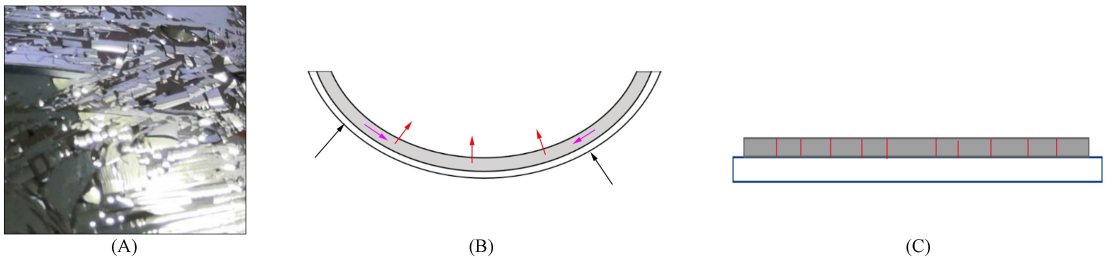


图 4 薄膜弯折破裂(A)和弯折受力情况(B),(C)

Fig. 4 Situations of bending rupture (A) and bending force (B),(C) of thin film

通过提高薄膜基底与沉积第一层薄膜的附着力, 即提高挤压时薄膜和基底的附着力可解决薄膜脱膜和破裂问题. 经过分析, 将基底清洁并改善薄膜沉积第一层时的工艺条件可增大基底附着力. 用常规方法无法清洁 PI 柔性基底, 离子辅助作用可用于基底清洗, 并可提高基底对蒸发镀膜材料的吸附, 本文通过优化离子辅助沉积参数, 提高了膜层的附着力.

对于 Kaufman 离子源, 离子所获得的净加速能量为阳极电压和屏极电压之和. 在实验中控制阳极电压为 50 V, 调节屏极电压, 在不同屏极电压下进行清洗和用于第一层薄膜沉积. 对沉积光学薄膜取 30 mm×30 mm 大小进行弯折实验, 结果列于表 2.

表 2 不同屏极电压下薄膜弯折实验结果

Table 2 Bending experiment results of thin film at different screen voltages

编号	屏极电压/V	弯折半径/mm	备注
1	180	—	脱膜
2	220	—	脱膜
3	260	7.3	—
4	280	6.2	—
5	300	5.7	—
6	340	7.4	平均透射率降低
7	360	—	脱膜

由表 2 可见, 随着屏极电压的增加, 弯曲半径逐渐减小, 但屏极电压过大时也会导致薄膜平均反射率降低, 并出现脱膜现象. 这是由于随着屏极电压的增大, 离子源能量提升, 使其对基底的清洁程度得到提升, 从而防止了基底表面吸附污渍导致产生脱膜现象, 同时更高能量的离子轰击使薄膜表面吸附的气体脱附, 降低了由于吸附气体导致的薄膜附着力下降. 更高能量的辅助沉积增强对基底的刻蚀程度使基底表面更粗糙, 增大了薄膜沉积时的吸附面积, 且对沉积时吸附在基底表面的刻蚀增强, 使吸附较弱的离子被剥离, 留下附着较牢固的粒子沉积成膜, 进一步增强了薄膜附着力. 当离子源能量过大时, 对薄膜表面刻蚀严重, 使薄膜与基底结合性降低导致脱膜.

### 3.2 温度对薄膜光谱性能的影响

在沉积薄膜过程中, 即使真空室不加热, 蒸发源和离子源放热使真空室内温度呈上升趋势, 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 随着镀膜时间的增加, 真空室内的温度不断上升, 且前期上升速度较快, 后期稳定在 120 °C 附近, 前期真空室内温度为室温, 当使用电子枪进行 Ge 层沉积时, 真空室内释放的热量较大, 当电阻蒸发 ZnS 层时, 释放的热量小于电子枪的热量, 温度略下降, 温度呈波动式上升并在 120 °C 时接近平衡. 用光谱仪对沉积薄膜进行测量, 结果如图 6 所示.

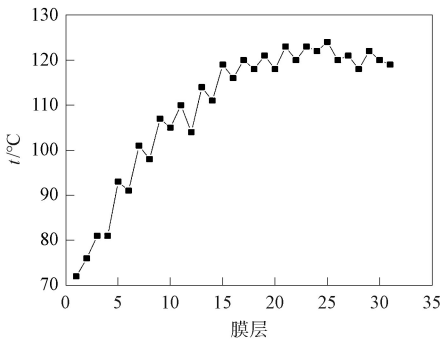


图 5 沉积薄膜过程中温度的变化

Fig. 5 Temperature changes during deposition of thin film

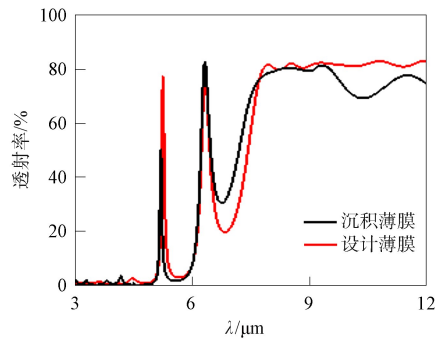


图 6 设计和测量的光谱曲线

Fig. 6 Designed and measured spectral curves

由图 6 可见, 除基底存在吸收外, 沉积薄膜和设计的光谱存在较大差异, 且在 8~12 μm 波段透射率误差增大, 这是由于真空室内温度变化导致薄膜材料光学常数改变所致.

设置温度变化为 70~120 °C, 梯度 10 °C, 在 ZnSe 基底上分别沉积 Ge 和 ZnS 单层膜, 并计算拟合光学常数, 折射率在波长为 3.5 μm 时随温度变化的趋势如图 7 所示.

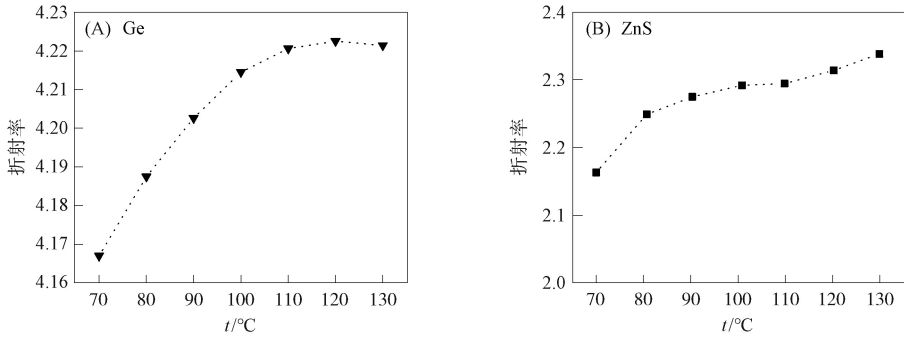


图 7 折射率随温度变化的趋势

Fig. 7 Trend of change of refractive index with temperature

由于实验中各层温度不是一个稳定值,该值在不断进行较小的波动,因此需对所得光学常数进行拟合,以获得更高精度的折射率.根据最小二乘法拟合原理,分别采用多项式函数和 Gauss 函数对光学常数随温度变化曲线进行拟合,通过比较不同函数误差,选择误差平方和最小的函数作为最优拟合曲线.对 Ge 单层膜分别采用三次多项式拟合和 Gauss 拟合,得到拟合曲线如图 8 所示.由图 8 可见,三次多项式拟合精度相对更高. Ge 膜的折射率  $y$  和温度  $x$  间的拟合函数为

$$y = 3.867\ 29 + 0.006\ 45x - 3.372\ 44E - 5x^2 + 3.877\ 41E - 8x^3. \quad (1)$$

用相同方法对 ZnS 膜折射率  $y$  和温度  $x$  间的函数关系进行拟合,得到拟合曲线如图 9 所示,其拟合函数关系式为

$$y = -0.652\ 25 + 0.082\ 53x - 7.747\ 22E - 4x^2 + 2.438\ 62E - 6x^3. \quad (2)$$

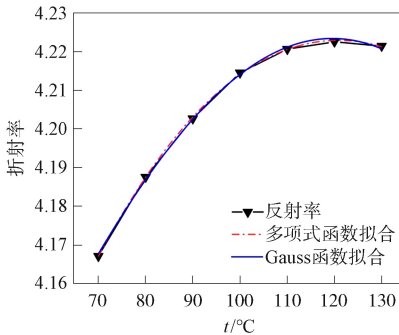


图 8 Ge 膜折射率和温度的关系

Fig. 8 Relationship between refractive index and temperature of Ge film

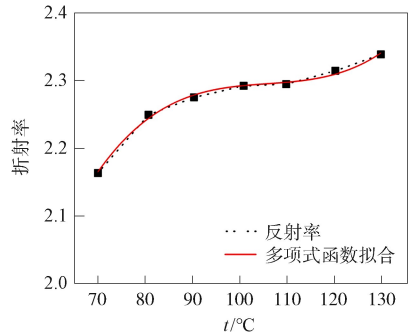


图 9 ZnS 膜折射率和温度的关系

Fig. 9 Relationship between refractive index and temperature of ZnS film

由式(1)和式(2)可得在室温到 120 °C 间对应 Ge 和 ZnS 的折射率.利用拟合的温度变化计算各层的折射率以优化膜系设计,修改膜系后测量的光谱曲线如图 10 所示.由图 10 可见,薄膜光学性能得到明显改善,在 3~5  $\mu\text{m}$  波段,薄膜的平均透射率为 0.69%,在 8~12  $\mu\text{m}$  波段,薄膜的平均透射率为 81.03%.

### 3.3 基底放气和预热处理

在沉积光学层和黏结层后需在外层沉积 DLC 以提高薄膜耐摩擦性<sup>[9-12]</sup>,采用耐高温双面胶作为黏附层,将已沉积的柔性介质膜平整贴敷于 PECVD 镀膜设备工件台上. DLC 薄膜颜色差异如图 11 所示.由图 11 可见,外层 DLC 沉积有明显气泡且气泡处颜色与周围薄膜颜色差异较大.

DLC 薄膜在沉积过程中,主要是射频等离子体对基底作用,其沉积速率与基底温度的关系较大.柔性基底相较于硬质基底易于变形且具有更高的水氧吸附性,当高温等离子体作用于基底表面时,基底和黏结层温度急剧升高,释放大量气体分子,释放的气体分子在膜层底部聚集形成气泡,使薄膜和基板分离,基底的温度差异使沉积厚度不同,最终导致薄膜的颜色差异明显.

为在基底表面沉积均匀性良好 DLC 薄膜,需对薄膜和黏结层进行热处理以降低高温放气.将 100 mm×140 mm 已沉积的介质膜进行高温预处理 30 min 后,在高真空环境下降至室温,随后沉积

DLC 薄膜. 对产生的气泡面积用  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  网格进行统计, 气泡个数和气泡面积如图 12 所示. 由图 12 可见, 随着预热处理温度的升高, 气泡面积和气泡个数均逐渐降低, 在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  时, 沉积的 DLC 薄膜无气泡产生, 整体薄膜达到较好的均匀性, 如图 13 所示. 对沉积 DLC 后的薄膜进行测量, 结果表明: 在  $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$  波段, 薄膜的平均透射率为  $0.79\%$ ; 在  $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$  波段, 薄膜的平均透射率为  $80.03\%$ .

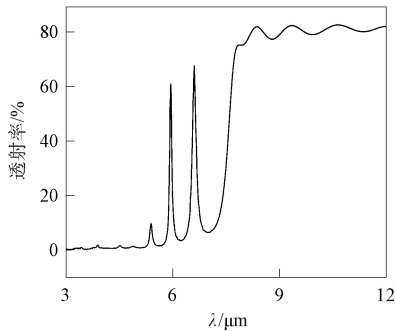


图 10 修改膜系后测量的光谱曲线

Fig. 10 Measured spectral curve after modifying membrane system

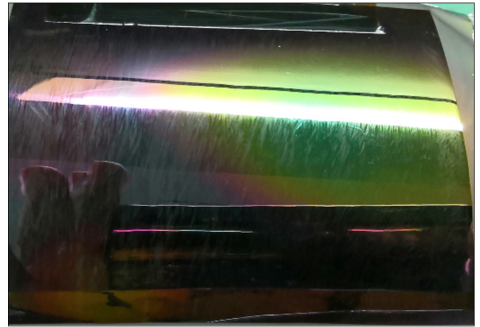


图 11 DLC 薄膜颜色差异

Fig. 11 Color difference of DLC film

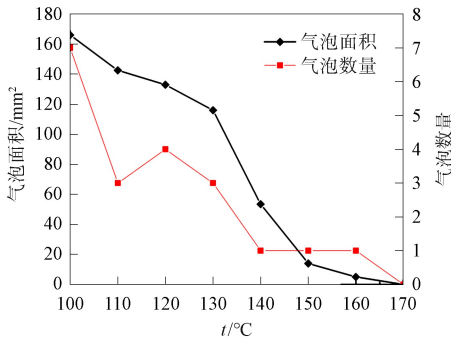


图 12 气泡面积和个数随温度的变化关系

Fig. 12 Relationship between area and number of bubbles and temperature



图 13 无气泡薄膜

Fig. 1 Non-bubble film

综上, 本文结合柔性基底和薄膜材料特性, 借助膜系设计软件进行优化和反演, 最终采用热蒸发和化学气相沉积方法实现了红外  $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$  低透射,  $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$  高透射薄膜的设计和制备. 根据弯折实验结果不断优化离子源能量, 最终解决了薄膜脱膜缺陷, 克服了聚酰亚胺基底沉积红外介质材料脱膜的问题. 基于最小二乘法原理, 通过寻求最佳拟合, 建立了折射率和温度间的关系式, 对薄膜初始设计进行修正, 提高了制备精度, 改善了薄膜的光谱性能. 通过预热处理解决了沉积 DLC 薄膜过程中放气量较大的问题, 改善了 DLC 薄膜均匀性, 从而满足隔热和保护膜的性能要求.

### 参 考 文 献

[ 1 ] YIN J J, FAN B, DU J F, et al. Fabrication of a Composite Film Optic with High Transmittance in Vis and IR Regions for an Optical System [J]. *Coatings*, 2023, 13(5): 811-1-811-10.

[ 2 ] YIN J J, HUI H H, FAN B, et al. Preparation and Properties of Polyimide Composite Membrane with High Transmittance and Surface Hydrophobicity for Lightweight Optical System [J]. *Membranes*, 2022, 12(6): 592-1-592-11.

[ 3 ] KASHIF S, MICHELI V, BARTALI R, et al. Synthesis of Nb-Doped  $\text{TiO}_2$  Films on Rigid and Flexible Substrates at Low Temperature [J]. *Modern Physics Letters B*, 2019, 33(26): 1950313-1-1950313-11.

[ 4 ] 王春旭, 乔旭东, 宋明星, 等. 含茱聚酰亚胺的合成与表征 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2016, 54(5): 1173-1176. (WANG C X, QIAO X D, SONG M X, et al. Synthesis and Characterization of Polyimide Containing

- Fluorene Group [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2016, 54(5): 1173-1176.)
- [5] 陈琳, 张宇菲, 冯洋, 等. 柔性透明 ITO 导电聚酰亚胺薄膜的制备及光电性能 [J]. 塑料工业, 2021, 49(9): 148-153. (CHEN L, ZHANG Y F, FENG Y, et al. Preparation of Flexible Transparent ITO Conductive Polyimide Films and Their Optical and Electrical Properties [J]. China Plastics Industry, 2021, 49(9): 148-153.)
- [6] 高恒蛟, 徐友慧, 熊玉卿, 等. 直流磁控溅射技术在柔性基底上制备光电屏蔽薄膜的研究 [J]. 表面技术, 2021, 50(3): 225-231. (GAO H J, XU Y H, XIONG Y Q, et al. Study on Preparation of Photoelectric Shielding Film by DC Magnetron Sputtering Technology on Flexible Polyimide Substrate [J]. Surface Technology, 2021, 50(3): 225-231.)
- [7] 程健, 董华, 张建伦, 等. 以 PI 为基底的金薄膜导热导电性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38(1): 28-35. (CHENG J, DONG H, ZHANG J L, et al. Study of Thermal and Electrical Conductivity of Gold Films Coated on the PI Substrate [J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(1): 28-35.)
- [8] MUSIL J. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1/2/3): 322-330.
- [9] LIN Y Y, ABDUL W Z, ZHOU Z F, et al. Development of Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings with Alternate Soft and Hard Multilayer Architecture for Enhancing Wear Performance at High Contact Stress [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 7-12.
- [10] 杨思远, 邹奕欣, 吴小倩, 等. 类金刚石薄膜应用与制备技术发展现状 [J]. 黑龙江科学, 2021, 12(16): 20-24. (YANG S Y, WU Y X, WU X Q, et al. Development of Diamond-Like Film Application and Preparation Technology [J]. Heilongjiang Science, 2021, 12(16): 20-24.)
- [11] 刘士军, 李钱陶, 熊长新, 等. 用于红外光学窗口的多层保护膜 [J]. 红外与激光工程, 2013, 42(1): 185-189. (LIU S J, LI Q T, XIONG C X, et al. Multilayer Protective Coatings for IR Optical Windows [J]. Infrared and Laser Engineering, 2013, 42(1): 185-189.)
- [12] 何光宗, 贺芳, 熊长新, 等. 大面积硫化锌窗口红外保护膜设计与制备 [J]. 光学与光电技术, 2015, 13(5): 71-74. (HE G Z, HE F, XIONG C X, et al. Design and Deposition of Infrared Protective Coatings on Large Area ZnS Window [J]. Optics and Optoelectronic Technology, 2015, 13(5): 71-74.)

(责任编辑: 王 健)