

## 电子束蚀刻聚酰亚胺制备微孔分离膜的研究

吴新锋<sup>1,2</sup> 李红斌<sup>1</sup> 郝旭峰<sup>2</sup> 周菲<sup>2</sup> 邓邦俊<sup>2</sup> 费舜廷<sup>2</sup> 周瑞敏<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(上海大学环化学院化工系 上海 201800)

<sup>2</sup>(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

**摘要** 以电子束蚀刻技术,结合微孔掩膜和溶液氧化腐蚀的方法,制备聚酰亚胺(Polyimide, PI)微孔分离膜。通过称重法,讨论了吸收剂量、腐蚀时间和腐蚀温度等因素对PI基膜蚀刻和腐蚀的影响,结果表明,随着吸收剂量、腐蚀温度和腐蚀时间的增加,PI基膜更容易被腐蚀;IR检测结果表明,辐照导致PI分子化学键断裂,分子量变小,是辐照PI腐蚀失重率增加的原因;试验对微孔铅和铁掩膜遮蔽的PI基膜进行电子束辐照,再用浓硫酸和重铬酸钾混合溶液腐蚀辐照PI基膜,得到具有规则且垂直孔道的聚酰亚胺微孔分离膜。

**关键词** 电子束辐照,聚酰亚胺,腐蚀,分离膜,蚀刻

**中图分类号** O633.21, O571.33, Q691.2

不同孔结构的分离膜因为结构的不同而具有不同的分离性能,不同孔结构分离膜主要具有以下几种制备方法:传统制膜方法,包括相转化法、拉伸法,重离子或反应堆碎片蚀刻法<sup>[1]</sup>。分离膜的孔结构取决于膜的制备方法和蚀刻工艺条件,而分离膜的分离性能取决于膜的结构,也由膜材料和膜组成的器件共同决定。对比核孔膜和其它种类分离膜的分离性能,核孔膜的孔结构具有孔径均匀、垂直圆柱形的特点<sup>[2,3]</sup>,虽然膜孔隙率只有百分之十几,其分离效率却和传统制膜方法制得的分离膜相当。原因是核孔膜的厚只有5—15 μm,小孔又垂直于膜面,液体在小孔中通过的路程极短,分离效率很高。同时,核孔膜的孔径均匀、陡直,不易堵塞,容易清洗。其它分离膜的孔隙率很高(达60%—70%),有些膜的孔隙率甚至高达90%多,但这类膜的厚度达150 μm左右,孔结构非常复杂,孔路径弯延曲折,造成液体通过路程很长,内阻很大,分离速率并没有因孔隙率高而提高。另外,由于这类高分子分离膜的孔路径弯延曲折,容易产生堵塞现象,不易清洗。

核孔膜的孔径均匀,分离效率高,但孔的分布没有规整性,有些孔的孔轴和膜表面不垂直,最大的夹角能达到30°,且容易产生重孔现象。另外,我国核孔膜产品只有聚碳酸酯和聚酯等几种,无法适应生产的各种需求。针对核孔膜的这一现状,我们

提出电子束蚀刻聚酰亚胺制备微孔分离膜的方法。掩膜可确保孔的分布规整性和平直性,经过电子束蚀刻和化学腐蚀,可获得具有孔径均匀的垂直圆柱形高分子分离膜。从原理上讲裂解型高分子受电子束辐照都会产生损伤,吸收剂量越大损伤越大,高分子受损伤的部位容易被化学腐蚀,即是电子束蚀刻技术。结合微孔掩膜和溶液氧化腐蚀的方法,可以制备多种高分子分离膜,特别是辐射降解型的高分子材料。聚酰亚胺是一种较耐辐照的高分子材料,同时也是一种耐高温、高机械强度的工程塑料。工业生产需要这种材料,尤其化工生产中的高温高压分离更需要耐高温、高强度的分离膜。

### 1 实验方法

#### 1.1 材料和仪器

重铬酸钾(AR,天津市化学试剂六厂三分厂),浓硫酸(AR,国药集团化学试剂有限公司),聚酰亚胺基膜(PMDA-ODA型聚酰亚胺,60 μm,江南胶带),三醋酸纤维素薄膜(日本),DJ-2型地那米(2MeV,10 mA)电子加速器,电热恒温水浴(DH-8D型,上海森信实验仪器有限公司),干燥箱(101-2型,上海实验仪器总厂),电子天平(精确到小数点后四位,AB104-N型,Mettler-Toledo Group),钻孔机(TD-200型便携式台钻),测厚仪(CH-1-S型,上海

上海市纳米科技与产业发展促进中心(G0905)、上海市重点学科(T0105)资助

第一作者:吴新锋,男,1982年1月出生,2005年毕业于青岛大学,现为上海大学环化学院应用化学专业在读硕士研究生  
通讯联系人:周瑞敏

收稿日期:初稿 2007-05-28,修回 2007-07-26

六菱仪器厂), 扫描仪(BenQ, SZW5000F, 明基电通信息技术有限公司), TU-1800SPC 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), FT-IR(FTS175 傅利叶红外光谱分析仪)。

## 1.2 吸收剂量的标定

本实验采用三醋酸纤维素薄膜剂量计, 紫外-可见分光光度法测定薄膜的吸收剂量<sup>[4]</sup>, 此方法是在 290 nm 波长下测量由辐照引起的光吸收变化(吸收剂量在 50—800 kGy 范围内与吸收剂量呈直线关系, 且在  $10^6 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$  以下, 辐照温度不影响测量结果)。

## 1.3 实验方法

聚酰亚胺膜装在封装袋中, 在有氧的条件下放在电子束扫描装置下约 20 cm 处, 进行传动辐照, 辐照不同的剂量后待用; 配制浓硫酸和重铬酸钾的混合溶液, 浓度分别为 8 mol/L、0.2379 mol/L, 待用。将不同剂量辐照的聚酰亚胺膜剪成约  $2.5 \text{ cm}^2$  的样品, 分别进行预处理, 包括碱洗、去离子水水洗、干燥。精确称量后用耐酸碱的涤纶线把样品穿在陶瓷坠环上, 然后放入盛有腐蚀溶液的三角烧瓶中, 使样品悬浮在溶液中, 每个三角烧瓶放入相同剂量的样品 3 个, 把三角烧瓶放入超级恒温槽中, 在不同腐蚀时间和腐蚀温度下进行腐蚀, 并严格控制温度, 使温度误差小于  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。腐蚀后的样品先用自来水冲洗数分钟, 再用去离子水水洗 3 遍后干燥, 然后用电子天平精确称量样品, 每个三角烧瓶中的 3 个样品求平均值<sup>[5-7]</sup>。

在电子束蚀刻聚酰亚胺膜打孔的实验中, 用多孔铅板作掩膜, 利用入射电子的能量和介质密度与电子线射程的相互关系式<sup>[4]</sup>, 计算掩膜所需的厚度。关系式如下:

$$R_m = R_1 \rho$$

式中,  $R_m$  是质量射程( $\text{g}/\text{cm}^2$ );  $R_1$  是线射程( $\text{cm}$ );  $\rho$  是介质密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。根据电子在不同介质中的质量射程表<sup>[4]</sup>上的数据, 经计算, 2 MeV 电子在铅介质中的线射程约 0.139 cm。实验用机械钻头( $\phi 120 \mu\text{m}$ , 实测)在 2 mm 厚的铅板上钻规则微孔( $120 \mu\text{m}$ ), 微孔孔道要垂直于铅板表面。然后把聚酰亚胺基膜紧贴在多孔铅掩膜上, 在电子束下辐照一定的剂量后拆下多孔铅掩膜, 把蚀刻聚酰亚胺基膜放在一定条件下的强氧化剂中腐蚀, 即可获得微孔分离膜。用扫描仪扫描分离膜得到微孔分离膜图片。

## 2 电子束蚀刻的辐照工艺

实验模型如图 1 所示, 规则多孔铅掩膜紧贴在聚酰亚胺基膜上形成复合膜, 然后用电子束辐照复合膜, 把掩膜上的微孔转移到聚酰亚胺膜上, 形成潜影(定影)。把铅掩膜和蚀刻聚酰亚胺膜分离, 用强氧化剂腐蚀蚀刻聚酰亚胺膜, 形成微孔分离膜(显影)。

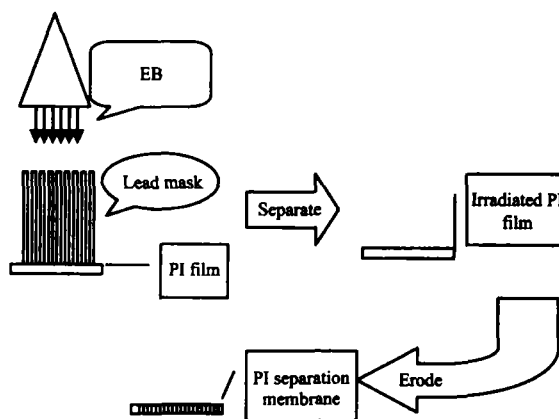


Fig. 1 Sketch of experiment model

## 3 聚酰亚胺基膜腐蚀性的研究

聚酰亚胺基膜的化学腐蚀是制备微孔分离膜很重要的一个环节, 腐蚀条件的不同, 将对聚酰亚胺微孔分离膜的孔结构和形貌产生很大影响。实验研究了电子束吸收剂量、腐蚀温度和腐蚀时间对电子束蚀刻聚酰亚胺基膜腐蚀性的影响<sup>[8]</sup>。其中基膜腐蚀剩余质量百分率计算公式为:

$$v = W_t / W_0$$

式中,  $v$  为基膜腐蚀剩余质量百分率;  $W_0$ 、 $W_t$  分别为腐蚀前后的基膜质量。

### 3.1 吸收剂量对聚酰亚胺基膜腐蚀的影响

在本实验中, 以硫酸和重铬酸钾的混合液(浓度分别为 8 mol/L、0.2379 mol/L)为强氧化剂, 在  $90^\circ\text{C}$  腐蚀温度下, 研究了不同吸收剂量对聚酰亚胺基膜腐蚀失重率的影响, 实验结果见图 2。从图 2 可以看出, 未辐照的聚酰亚胺基膜在  $90^\circ\text{C}$  的化学腐蚀液中, 经过 7 h 的腐蚀, 失重率几乎为零, 就是吸收剂量为 100 kGy 的样品其失重率也仅有 8%。随着吸收剂量的增加, 聚酰亚胺基膜的腐蚀失重率直线上升。吸收剂量超过 200 kGy, 基膜的腐蚀失重率又趋于平缓。图 2 上的四条腐蚀时间实验曲线的趋势完全一致。

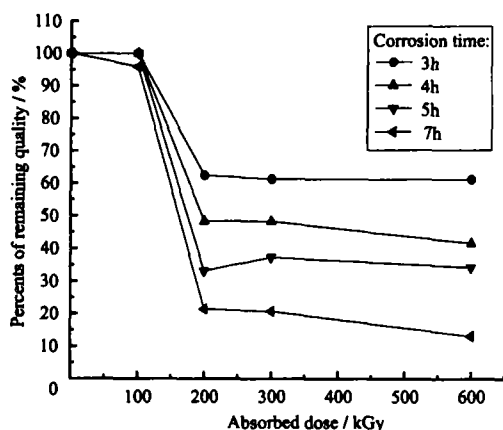


Fig.2 Effects of absorbed dose on the corrosion of PI film

### 3.2 腐蚀时间对聚酰亚胺基膜腐蚀的影响

本实验在 90℃ 的腐蚀温度条件下, 用强氧化剂 (与上一节相同) 腐蚀辐照聚酰亚胺基膜, 研究腐蚀时间对聚酰亚胺基膜失重率的影响。实验结果见图 3。从图 3 上的曲线可以看出, 未辐照的聚酰亚胺基膜经 7 h 腐蚀, 基膜的质量不变, 100 kGy 剂量辐照的聚酰亚胺基膜经 5 h 腐蚀, 基膜的质量几乎没有变化, 如进一步腐蚀, 聚酰亚胺基膜失重率才出现轻微的变化。从吸收剂量分别为 200、300 和 600 kGy 这三条曲线看, 聚酰亚胺基膜腐蚀失重率的变化趋势基本相同, 以比较均匀的速度被强氧化剂腐蚀。经 600 kGy 剂量辐照的聚酰亚胺基膜, 腐蚀 7 h 后, 质量失重率超过 85%。

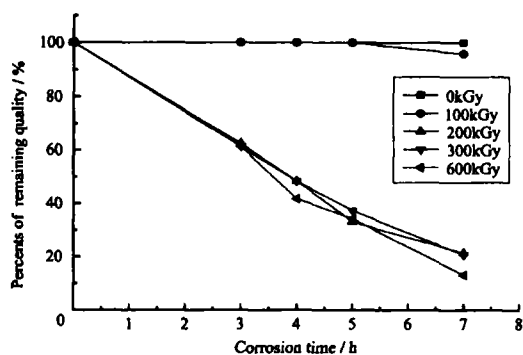


Fig.3 Effects of corrosion time on the corrosion of irradiated PI film

### 3.3 腐蚀温度对聚酰亚胺基膜腐蚀的影响

本实验在相同的腐蚀时间和强氧化剂条件下, 研究了腐蚀温度对经 300 kGy 剂量辐照的聚酰亚胺基膜腐蚀的影响, 结果见图 4。从图 4 上曲线可见,

辐照聚酰亚胺基膜的腐蚀失重率随腐蚀温度升高而加快。以腐蚀 7 h 这条曲线为例, 腐蚀温度为 75℃ 时, 辐照聚酰亚胺基膜的失重率约为 30%, 当腐蚀温度为 90℃ 时, 基膜的失重率达 80%。

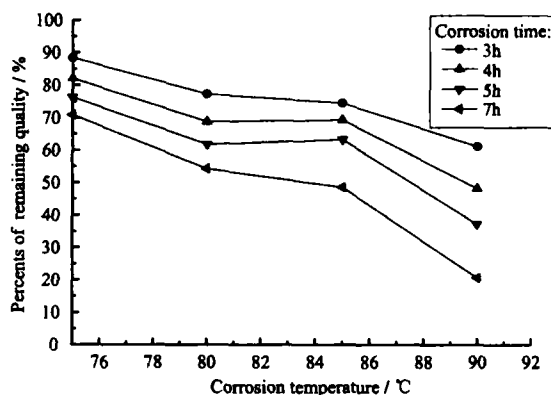


Fig.4 Effects of corrosion temperature on the corrosion of irradiated PI film

## 4 光谱分析

聚酰亚胺薄膜在有氧参与的电子束辐照下, 主要发生氧化裂解, 由图 5 (聚酰亚胺基膜辐照前后的红外光谱图) 可以看出, 代表芳香亚胺吸收峰的特征峰  $1775\text{ cm}^{-1}$  (C=O 不对称伸展)、 $1716\text{ cm}^{-1}$  (C=O 对称伸展)、 $1377\text{ cm}^{-1}$  (C-N 伸展) 只发生微弱的变化, 说明聚酰亚胺基本结构没有发生大的变化; 特别是代表酰亚胺环的  $1116\text{ cm}^{-1}$  峰强减弱, 说明酰亚胺环被破坏, 同时代表苯环振动的  $1501\text{ cm}^{-1}$  峰强也减弱, 说明苯环结构被破坏; 同时  $722\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $820\text{ cm}^{-1}$  (C=C 双键),  $1243\text{ cm}^{-1}$  (端基 ODA 的 C-O-C 键) 峰变弱, 说明苯环和酰亚胺环遭到部分破

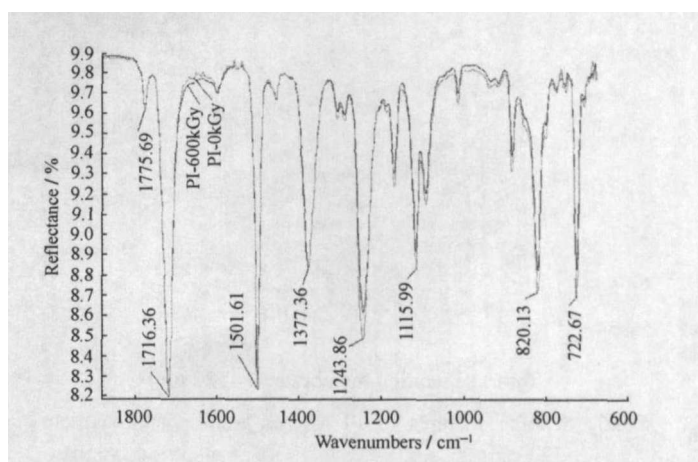
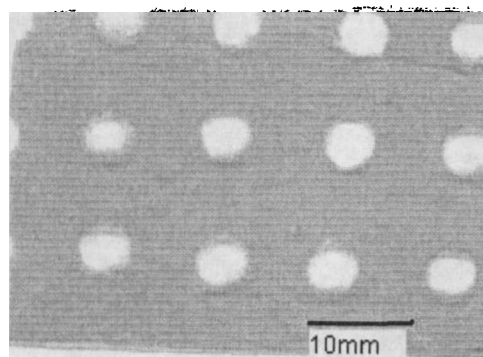


Fig.5 The IR spectra of PI membrane irradiated by EB at different absorbed doses

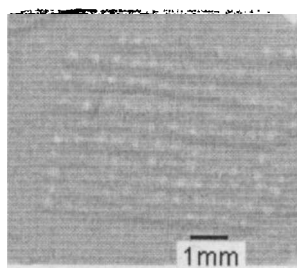
坏后产生气体 CO 和 CO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>, 使得结构中的 C=O 键, C=C 双键和 C-O-C 键减少, 以上几个原因说明辐照使得主链发生断裂, 分子量变小。这些都和文献<sup>[9]</sup>上叙述的一致, 由此可见辐照导致化学键的断裂, 而化学键的断裂导致 PI 分子量的减少, 使辐照 PI 基膜更容易被腐蚀, 从而为用电子束辐照制备分离膜提供了理论基础。

## 5 微孔聚酰亚胺分离膜的制备

本实验用多孔铅掩膜和聚酰亚胺基膜组成复合膜, 其中多孔铅掩膜是通过上述实验方法中的条件制备, 多孔铅掩膜厚 2 mm, 无孔的部分可以完全屏蔽掉电子束射线, 掩膜上的微孔允许电子束通过, 经过辐照可以把掩膜上的小孔转移到聚酰亚胺基膜上, 形成潜影(定影)。为了达到良好的小孔图像, 本实验选用 600 kGy 的剂量辐照。腐蚀温度和腐蚀时间对聚酰亚胺基膜腐蚀影响的研究说明, 腐蚀温度为 90℃和腐蚀时间为 7h, 未辐照 PI 基膜的腐蚀失重率几乎为零, 本实验的 PI 蚀刻样品的腐蚀时间选用 10 h, 结果得到了如图 6 所示的微孔聚酰亚胺基分离膜。



(a) PI separation membrane ( $\phi=4$  mm)



(b) PI separation membrane( $\phi=120$   $\mu\text{m}$ )

Fig.6 Scanning pictures of PI Micron-hole separation membrane

图 6(a)中的聚酰亚胺分离膜是用 4 mm 厚的铁掩膜制得, 掩膜的小孔为 $\phi 4$  mm (用 $\phi 4$  mm 钻头在铁板上打的孔), 图 6(b)中的聚酰亚胺分离膜是用 2 mm 厚的铅掩膜制得, 掩膜的小孔为 $\phi 120$   $\mu\text{m}$ (用 $\phi 120$   $\mu\text{m}$  钻头在铅板上打的孔)。实际测量可以发现, 聚酰亚胺分离膜的小孔孔径基本符合掩膜小孔的规格。实验发现 2 mm 厚的铅掩膜和 4 mm 厚的铁掩膜完全可以掩蔽 2 MeV 的电子束, 辐照后的聚酰亚胺基膜经 10h 的氧化腐蚀, 分离膜的厚度没有发生变化。但是从图 6 上仍然可以看出, 小孔的边上有许多毛刺。产生这些问题的原因很复杂, 是我们今后继续研究待解决的问题。以上研究说明, 电子束蚀刻聚酰亚胺制备微孔分离膜是有可能的。

## 参考文献

- 郭洪英, 黄正德. 核技术, 2002, 25(7): 559-564  
GUO Hongying, WANG Zhengde. Nucl Tech, 2002, 25(7): 559-564
- Spoehr R. Ion track sand microtechnology--basic principles and applications. Braunscheig: Vieweg, 1990. 224-229
- Nishizawa M, Menon V P, Martin C R. Science, 1995, 268: 700-702
- 赵文彦, 潘秀苗. 辐射加工技术及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 2003. 12-24, 399-403  
ZHAO Wenyan, PAN Xiumiao. Radiation procession technology and application. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 2003. 12-13, 399-403
- Stechenreiter T, Esser M, Fuess F, *et al.* Nucl Instr Meth, 1996, B107: 393-396
- Trautmann C. Nucl Intr Meth, 1995, B105: 81-85
- Ferain E, Lergras R. Nucl Instr Meth, 1997, B131: 97-102
- 孙志国, 张泉荣, 何向明, 等. 核技术, 2002, 25(1): 36-40  
SUN Zhinguo, ZHANG Quanrong, HE Xiangming, *et al.* Nucl Tech, 2002, 25(1): 36-40
- 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006. 210-211  
DING Mengxian. Polyimide-the relationship of chemistry, structure and property and materials. Beijing: Science Press, 2006. 210-211

## Manufacture of polyimide micron-hole separation membrane by electron beam etching

WU Xinfeng<sup>1,2</sup> LI Hongbin<sup>1</sup> HAO Xufeng<sup>2</sup> ZHOU Fei<sup>2</sup>  
DENG Bangjun<sup>2</sup> FEI Shunting<sup>2</sup> ZHOU Ruimin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Department of Chemical Engineering and Technology, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup>(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

**ABSTRACT** Polyimide (PI) film etched by electron beam (EB) to produce PI micron-hole separation membrane combined with the methods of masks and oxygenation corrosion was studied in this paper. The effect of the absorbed doses, corrosion time and corrosion temperature on the corrosion speed of irradiated PI were discussed. The results showed that the corrosion speed of irradiated PI grew up with increasing the corrosion temperature, corrosion time and absorbed dose gradually. The analysis of infrared spectroscopy (IR) indicated that the main chain of PI molecules was broken by EB to certain extent. It meant the molecule weight of PI turned small and PI film was eroded easily by oxidation solution. In the EB etching process, a piece of lead mask with micron-holes was covered on the PI film and was etched by EB. And then the irradiated PI film was eroded by the solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A piece of PI micron-hole separation membrane was gained by this technology.

**KEYWORDS** Electron beam(EB), Polyimide (PI), Erode, Separation membrane, Etch

**CLC** O633.21, O571.33, Q691.2