



DOI: 10.12086/oe.2021.200381

## 有成像潜力的聚酰亚胺薄膜的制备方法

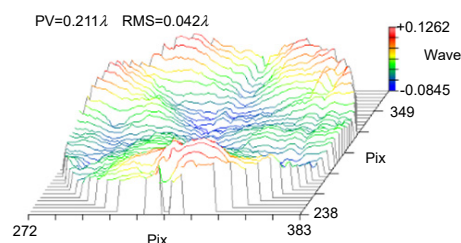
吕刚<sup>1,2</sup>, 杨伟<sup>1\*</sup>, 毛丹波<sup>1</sup>, 吴时彬<sup>1</sup>, 任戈<sup>1</sup><sup>1</sup>中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209;<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 聚酰亚胺(PI)薄膜因具有优良的热稳定性、良好的机械强度等性能广泛应用于航空航天、微电子等领域, 但应用在光学成像方向的报道极少。要将PI薄膜用于成像, 对其本身的光学均匀性要求极为苛刻。本文实现了100 mm口径低热膨胀系数抗拉伸PI薄膜的光学均匀性满足瑞利判据, 具有了成像领域应用的潜力。除了光学均匀性之外, 该PI的拉伸强度为285 MPa, 是PMDA-ODA型PI拉伸强度的~2.6倍; 热膨胀系数约为 $3.2 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ , 可以与Novastrat®905相媲美, 比商品化PI薄膜低一个数量级。这些优良的基础性能为进一步改进PI薄膜的空间适应性预留了更大的空间。PI光学均匀性的解决将为其在薄膜衍射光学元件中的应用奠定基础。

**关键词:** 成像; 低热膨胀系数; 拉伸强度; 光学均匀性

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A



吕刚, 杨伟, 毛丹波, 等. 有成像潜力的聚酰亚胺薄膜的制备方法[J]. 光电工程, 2021, 48(4): 200381

Lv G, Yang W, Mao D B, et al. Preparation method for polyimide films with imaging potential[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, 48(4): 200381

## Preparation method for polyimide films with imaging potential

Lv Gang<sup>1,2</sup>, Yang Wei<sup>1\*</sup>, Mao Danbo<sup>1</sup>, Wu Shibin<sup>1</sup>, Ren Ge<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Polyimide (PI) film is widely used in aerospace, microelectronics, and other fields because of its excellent thermal stability and mechanical strength. However, there are very few reports about its application in the direction of optical imaging. To use PI film for imaging, the requirements for the optical homogeneity of the PI film are extremely demanding. The optical homogeneity of the stretch-resistant PI film proposed in this paper with 100 mm diameter and low thermal expansion coefficient meets the Rayleigh criterion, which has the potential for applications in the imaging field. In addition, the tensile strength of this PI is 285 MPa, which is ~2.6 times that of the PMDA-ODA type PI; the coefficient of thermal expansion is about  $3.2 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ , which is comparable to that of the Novastrat®905 type PI and is one order of magnitude lower than that of the commercial PI films. These excellent basic properties reserve more space to further improve the space adaptability of the PI film. The solution of the optical homogeneity of the PI

收稿日期: 2020-10-18; 收到修改稿日期: 2021-02-08

基金项目: 国家重点研发计划地球观测与导航重点专项(2016YFB0500200)

作者简介: 吕刚(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事光学薄膜空间适应性的研究。E-mail: 18200238203@163.com

通信作者: 杨伟(1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事薄膜光学成像系统关键检测技术的研究。E-mail: ywei@ioe.ac.cn

版权所有©2021 中国科学院光电技术研究所

film will lay the foundation for its application in thin film diffractive optical elements.

**Keywords:** imaging; low thermal expansion coefficient; tensile strength; optical homogeneity

## 1 引言

随着国防和航空航天领域空间遥感技术的发展, 迫切需要轻便, 可折叠, 低成本, 高空间分辨率和高灵敏度的大口径空间衍射光学系统。其中薄膜衍射光学系统是大口径望远镜开发中一种很有前景的方法。自从1998年美国劳伦斯-里弗莫尔国家实验室(LLNL)提出空间衍射望远镜计划(Eyeglass Plan)<sup>[1]</sup>以来, 大口径衍射成像技术在全球范围内展开<sup>[1-3]</sup>。最具代表性的薄膜光学成像仪实时开发(MOIRE)计划<sup>[4-5]</sup>旨在开发基于超轻衍射薄膜进行地球同步轨道观测的望远镜。2011年, LLNL采用NeXolve公司的零膨胀系数Novastrat® 905型聚酰亚胺(PI)薄膜, 已经制备出口径0.8 m的2台阶菲涅尔衍射透镜。2013年, 该小组将衍射效率从2台阶结构的30%提高到4台阶结构的55%。2014年, 美国Ball航空航天技术公司完成了5 m口径衍射薄膜光机的地面测试工作<sup>[4]</sup>。在国内, 中国科学院光电技术研究所率先系统地开展了菲涅尔薄膜透镜成像机理和样机研制<sup>[6-9]</sup>。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所<sup>[10]</sup>、中国科学技术大学<sup>[11]</sup>等对该薄膜成像技术也进行了探索性研究。相关衍射光学元件的原理和技术难题相继被突破, 相关工作为衍射光学成像系统的研制奠定了基础。

空间衍射光学元件是空间大口径衍射光学系统的重要组成部分。空间衍射光学元件(DOE)<sup>[4, 12]</sup>的材料要具有高透过率、高光学均匀性<sup>[13]</sup>和高尺寸稳定性的材料组成。在各种候选材料中, 诸如石英、蓝宝石等无机材料虽然具有优良的抗原子氧(AO)辐照性、良好的机械强度、优异的光学性能和热稳定性, 但是, 随着DOE口径的增加, 其重量将远远超出当今火箭的承载能力, 而且其成本昂贵。另外, 无机玻璃板在加工、组装和发射过程中容易破碎, 难以满足空间应用的要求。相比无机光学材料, 有机聚合物及其复合材料因具有质轻、比强度高、比模量高、柔韧性好、抗疲劳、隔热、吸能、可设计性强等优点而被广泛应用于航空航天领域。传统的有机聚合物及其复合材料耐热性欠佳, 多数聚合物长期使用温度不超过150 °C, 温度超过300 °C会开始分解<sup>[14]</sup>。聚酰亚胺(PI)薄膜是一种高性能的工程聚合物, 由于其良好的机械性能<sup>[15]</sup>、耐腐

蚀性、理想的介电常数和高温稳定性<sup>[16]</sup>, 广泛地用作航天领域中的热控涂层、保护面、薄膜镜、薄膜衍射光学元件<sup>[11, 17]</sup>和太阳能电池基板。但是, 市场上的PI薄膜的制备大多采用双轴拉伸的成型工艺, 这相当于对薄膜提前做了取向, 会对光束控制引入误差。为了获得光学均匀性的PI, 特别是光学均匀性, 需要在现有制备工艺的基础上对其进行改进, 而目前对改进光学成像应用的薄膜成型工艺的报道很少。

在我们先前的工作<sup>[5]</sup>中, 考虑了PAA流体的非牛顿性, 通过反复旋涂工艺制造了约25 μm的具有成像质量的聚酰亚胺薄膜。为了适应后续对BPDA-DABA新体系进行抗AO性能方面的改进, 本文实现了100 mm口径低热膨胀系数抗拉伸PI薄膜的光学均匀性满足瑞利判据。本文的研究结果将为PI薄膜在地面或者地球同步轨道成像领域的应用奠定基础。

## 2 实验

### 2.1 合成路线和原理

本文采用两步法制备PI薄膜, 如图1所示。选用4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)作为二胺的目的是其中的酰胺键可以引入强氢键作用, 从而改善PI的弹性模量和热膨胀系数。选择3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)作为二酐而不是均苯四甲酸二酐(PMDA)的原因是BPDA联苯结构的单键可以旋转较PMDA共平线性结构链的自由体积增大, 减弱了电荷转移络合和共轭效应使得所得到的PI薄膜的透过率增大。

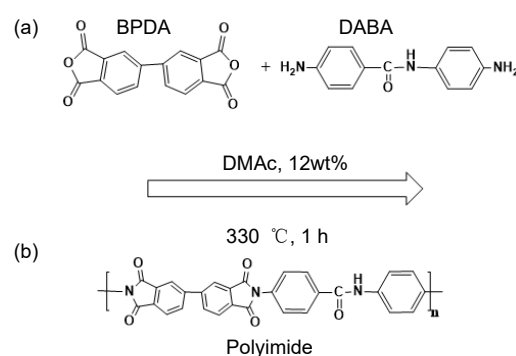


图1 PI薄膜合成路线图

Fig. 1 Synthetic route of PI film

## 2.2 实验试剂

BPDA, DABA 和 DMAc 从阿拉丁化学试剂公司购买, BPDA 使用前真空干燥 5 h。溶剂二甲基乙酰胺 (DMAc)(分析纯)用过量的  $\text{CaH}_2$  脱水并在  $\text{N}_2$  下搅拌过夜, 然后通过真空蒸馏精制并储存在 0.4 nm 分子筛中。

## 2.3 聚酰胺酸胶液的制备

先要制备聚酰胺酸胶液。首先在完全干燥的烧瓶中, 一次加入 1.10 g DABA, 25.58 g DMAc, 在  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  保护下磁力搅拌 1 h 待 DABA 溶解后, 一次性加入 1.43 g BPDA。继续搅拌 12 h 得到粘稠状 PAA 溶液, 聚合物固含量约为 12%。

## 2.4 光学聚酰亚胺薄膜的旋涂

在整个实验中, 使用 100 mm 直径的熔石英基板。所有旋涂步骤在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的无尘实验室中进行。将聚酰胺酸胶液覆盖整个熔石英基板上, 胶液厚度至少为 1 mm, 使用在环境温度下调平的 KW-4A 精密旋涂机 (Chemat Technology Inc.) 进行旋涂。单次旋涂参数: 流体粘度 105 p, 转速 900 rpm, 旋转时间 120 s, 预固化温度  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。角加速度大约为  $10^4\text{ rpm/s}$ 。随后将基板小心地转移到具有优异平整度的预先调平好的加热板上, 其中湿膜在固定温度下预固化 15 min。每次涂覆后, 将它们在  $330\text{ }^\circ\text{C}$  下真空热固化 1 h。单次旋涂可得到约几微米厚的薄膜, 薄膜厚度的调控根据经验式(1)<sup>[5]</sup>进行。多次重复涂覆直至所需的厚度。

$$T = 29.162\eta^{0.687}\omega^{-0.718}, \quad (1)$$

式中:  $T$  是薄膜厚度( $\mu\text{m}$ ),  $\omega$  是旋转速度(rpm),  $\eta$  为动力粘度(p)。

## 2.5 表征

薄膜的结构特征峰采用 Nicolet-560 型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (FTIR-ATR) 进行测定, 波数范围  $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 反射模式, 128 次扫描并平均得到测试结果。热失重分析采用 SDT Q600 型热失重分析仪 (TGA) 测定, 加热速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气氛围, 升温范围  $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。玻璃化转变温度  $T_g$  采用 TA DMA Q800 型动态热机械分析仪 (DMA) 测定薄膜的动态机械热性能, 拉伸模式, 氮气氛围, 载荷频率 0.1 Hz, 升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。薄膜的热膨胀系数 (CTE) 采用 Diamond 系列 Bruker-AXS TMA 4000 型静态热机械分析仪 (TMA) 测定, 氮气氛围, 升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 载荷为 50 mN, 第一次载荷拉伸预处理至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  冷却后, 以第二次或以后的载荷处理结果为准。采用 CMT

4204 微机控制电子万能试验机, 按国标 GB/T1040-92 测定薄膜的拉伸性能, 拉伸速率为  $5\text{ mm}/\text{min}$ , 初始载荷为 5 kg, 薄膜样品尺寸为  $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.025\text{ mm}$ , 测试结果为五次测试的平均值。通过阿贝折射仪分析薄膜的折射率。使用市售的光谱反射计 (FILMETRICS-F20 薄膜分析仪) 测量薄膜的厚度。通过径向和分布地测量每个基板上超过 80 个离散位置处的厚度来确定 PI 膜的平均厚度。计算整个衬底的算术平均值和标准偏差。薄膜的光学均匀性通过  $632.8\text{ nm}$  ZYGO 干涉仪<sup>[13]</sup>的透射波前误差来表征。高粘度的聚酰胺酸胶液在近零剪切速率范围内可视为牛顿流体, 因此通过具有温度控制系统的 Brookfield DV3TRV 流变仪在几乎零剪切速率 ( $0.93\text{ s}^{-1}$ ) 下测量胶液的初始粘度, 并且在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  和 50 %RH 下记录零剪切粘度。采用 Lambda 1050 型分光光度计测定薄膜的光谱透射率, 扫描步长为 2 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 FTIR 分析

为了检测制备出的薄膜是否为 PI, 图 2 给出 PI 薄膜的红外光谱。在  $1774\text{ cm}^{-1}$  (C=O 不对称伸缩振动),  $1718\text{ cm}^{-1}$  (C=O 对称伸缩振动),  $737\text{ cm}^{-1}$  (C=O 弯曲振动),  $1366\text{ cm}^{-1}$  处出现特征峰, 是由于酰胺键中的峰所致。在  $2900\text{ cm}^{-1}\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  处, 对应聚酰胺酸中大量 -COOH 基团和 -NH 基团的宽吸收峰已经不存在, 表明聚酰亚胺薄膜已完全酰亚胺化。

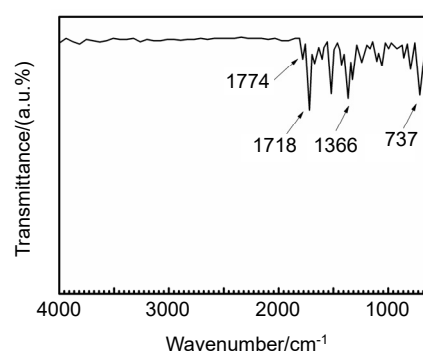


图 2 PI 薄膜 FTIR 曲线  
Fig. 2 Infrared spectrum of PI film

### 3.2 热性能分析

#### (a) TG 分析

通常, 空间热循环的温度范围为  $-125\text{ }^\circ\text{C}$  至  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。在低温范围内, 聚酰亚胺在液氮温度 ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下不脆

裂。在本文中, 通过 TG 分析重点研究了正温度范围内 PI 薄膜的热性能。在氮气气氛中, 对预先干燥好的 PI 样品, 测量了其热失重曲线, 如图 3 所示。热失重为 5% 时的温度  $T_d$  为 582 °C, 远远高于热循环的温度上限, 也比经过实际空间环境检验过的 PMDA-ODA 型<sup>[18]</sup>PI 热失重为 5% 时的温度 (~571 °C) 高 ~11 °C。通过 DTG 曲线可以得知分解速率最大的温度 ~604 °C, 这主要跟聚合物的分解有关, 如图 3 所示, 同样远远高于热循环的温度上限, 并且略高于 PMDA-ODA 型 PI。BPDA-DABA 型 PI 在 800 °C 的残炭率约为 62.7%, 比 PMDA-ODA 型 PI<sup>[18]</sup>在 800 °C 的残炭率 (58%) 高约 5 °C。这表明 BPDA-DABA 型 PI 可以和经过太空服役验证的 PMDA-ODA 型 PI 的热稳定性相媲美, 可以适应空间的热循环服役环境。

(b) DMA 分析

光学 PI 薄膜的玻璃化转变温度  $T_g$  的设计指标为  $\geq 280$  °C。图 4 是由动态热机械性能测试方法 (DMA) 测得的 PI 薄膜的  $\tan\delta$  曲线,  $\tan\delta$  曲线的峰值对应的温度为 PI 薄膜的玻璃化转变温度  $T_g$ , 测试结果列于表 1 中。

表中, a: DMA 拉伸模式, 在升温速率 5 °C·min<sup>-1</sup>, 载荷频率 0.1 Hz 的条件下测定的内部损耗因子 (峰值)。b: DMA 曲线中的峰值温度为测定的玻璃化转变温度  $T_g$ 。c: 在热机械分析模式下, 氮气气氛下, 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率测定的在 30 °C~400 °C 温度

范围内的热膨胀系数。d: 重量损失为 5% 且升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup> 的热分解温度。e: 氮气流中, 加热速率 10 °C·min<sup>-1</sup>, 800 °C 的残炭率。

从表中可以看出, BPDA-DABA 型 PI 的玻璃化转变温度  $T_g$  为 359 °C, 大于 280 °C 的设计要求。通常,  $T_g$  的大小与 PI 分子链的柔顺性、分子链间相互作用、自由体积含量、分子量以及分子结构有关。相比于 PMDA-ODA 型 PI, 本文的 BPDA-DABA 型 PI 虽然分子链中因含酰胺键而使得分子间形成了强烈的氢键作用, 但是 BPDA 中的联苯结构有单键相连, 可以自由旋转, 没有 PMDA 中的均苯结构刚性大; 而且由于旋涂工艺的需要, PI 的粘度要适宜, 这也限制了 PI 薄膜分子量的增加。由于以上原因, 所以 BPDA-DABA 型 PI 的  $T_g$  (~359 °C) 小于 PMDA-ODA 型 PI 的  $T_g$  (~395 °C), 既是说它几乎可以和经过实际服役检验的 PMDA-ODA 型 PI 相比拟。这从另外一个角度表明了 BPDA-DABA 型 PI 的热适应性符合要求。

(c) TMA 分析

为了检验在 PI 薄膜面内的 CTE 值在 30 °C~200 °C 范围内是否满足 3.5 ppm/°C 以下的要求, 对 PI 薄膜进行了 TMA 分析。PI 薄膜实现了超低的热膨胀系数, 约为 3.2 ppm·K<sup>-1</sup>, 基本可以满足光学 PI 对尺寸稳定性方面的要求。考虑到测量误差, 甚至可以和 Novastrat®905 (0 ppm·K<sup>-1</sup>) 相媲美, 比商品化 PI 薄膜低一个数量级。较低的热膨胀系数可以尽量逼近殷

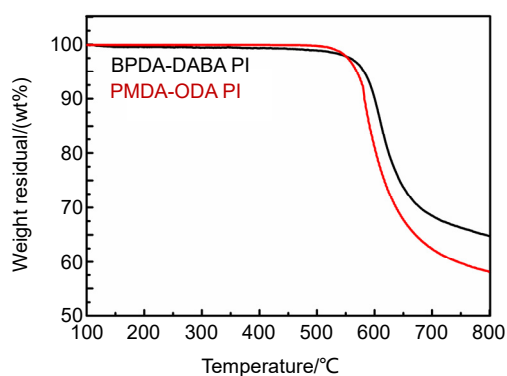


图 3 PI 薄膜的 TGA 曲线(注: PMDA-ODA PI 的对比数据来自参考文献<sup>[18]</sup>)

Fig. 3 TGA curve of PI film

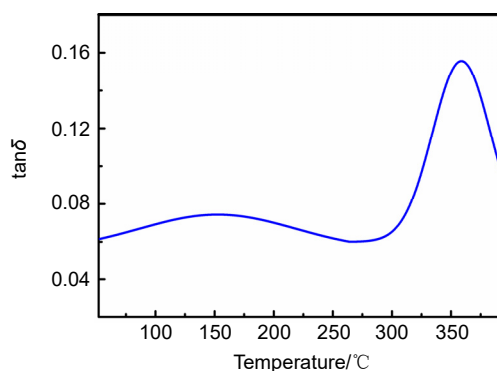


图 4 PI 薄膜的  $\tan\delta$  曲线

Fig. 4  $\tan\delta$  curve of PI film

表 1 聚酰亚胺薄膜的热性能

Table 1 Thermal properties of polyimide films

Sample	DMA		TMA	TGA	
	$\tan\delta^a$	$T_g/(\text{°C})^b$	CTE/(ppm·K <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	$T_d$ in N <sub>2</sub> /(°C) <sup>d</sup>	Carbon yield/(%) <sup>e</sup>
PI	0.1591	359	3.2	582	62.7

钢的热膨胀系数( $9 \times 10^{-7}$  ppm·K<sup>-1</sup>), 与之匹配, 使得 PI 薄膜本身在温度变化条件下产生的变形对光束控制的影响降到最低。

### 3.3 力学性能分析

用于成像的 PI 薄膜在两步法成型阶段要避免拉伸, 因为提前取向可能带来光束控制上的误差, 但是最终应用于光学衍射元件的 PI 薄膜和金属框之间是通过拉伸的方式使得 PI 薄膜呈平面状, 所以 PI 薄膜本身要具有一定的抗拉伸性能, 否则容易变形, 从而影响成像质量。光学 PI 薄膜拉伸强度的指标要求为  $\geq 180$  MPa。BPDA-DABA 型 PI 的拉伸强度如表 2, 能够满足光学 PI 薄膜拉伸强度的要求。由于分子链之间产生氢键的原因, BPDA-DABA 型 PI 的拉伸强度是 PMDA-ODA 型 PI 的拉伸强度( $\sim 108$  MPa)的 $\sim 2.6$  倍, 如图 5 所示。这也是本文选择 BPDA 和 DABA 作为单体的原因之一, 因为 PI 基体的抗拉伸性能良好, 可以为进一步改进其他空间适应性指标预留空间<sup>[18]</sup>。

表 2 聚酰亚胺薄膜的力学性能  
Table 2 Mechanical properties of polyimide films

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/(%)
PMDA-ODA	108±6	20±2.5
BPDA-DABA	285±25	9.3±0.7

### 3.4 薄膜透过率表征

为了满足可见光区透射成像的需求, 所以要对 BPDA-DABA 型 PI 的透过率进行表征。图 6 为 $\sim 25 \mu\text{m}$  厚的 PI 薄膜的透过率变化曲线。无论是 BPDA-DABA

型 PI 还是 PMDA-ODA 型 PI 膜<sup>[18]</sup>, 在可见区 550 nm 波长以上的透过率均在 80% 以上。BPDA-DABA 型 PI 比 PMDA-ODA 型 PI 在 420 nm~530 nm 波段透过率性能稍好一些。可见 BPDA-DABA 型 PI 也能够满足光学聚酰亚胺薄膜在可见光区 80% 以上的透过率的基本指标。

### 3.5 薄膜光学均匀性

到目前为止, 几乎所有表征 PI 薄膜光学特性的研究都只关注其光学透过率。然而, 要开发可以替代易碎和笨重的无机玻璃材料的特殊 PI 薄膜, 仅表征透射率是远远不够的。在衍射成像领域, PI 薄膜必须满足瑞利标准(小于 160 nm)的光学均匀性要求。换句话说, PI 薄膜本身的正反两面的平行度要求很高, 目前文献中很少有关于 PI 这方面的应用研究的报道。通常, 薄膜的光学均匀性偏差主要是由制备过程引起的, 并且会对光束的传播产生额外的影响, 因此所获得的 PI 的光学均匀性必须通过 Zygo 激光干涉仪进行表征。否则, 在下一步工艺中无法制造菲涅耳透镜。

影响薄膜光学均匀性的另一个因素是剪切稀化效应, 它会导致在高转速下薄膜更薄。因此, 必须同时考虑厚度和光学均匀性。先前的实验结果<sup>[5]</sup>表明, 在约 70 °C 的预固化温度下可以获得最佳的薄膜光学均匀性。旋涂时间不应太短以使胶液稳定铺展, 否则薄膜光学均匀性将很差。只要离心旋转足够长的时间, 就可以获得足够均匀的膜。正如所期望的, 随着旋涂速度的增加, 开始时薄膜的均匀性提高, 而薄膜厚度减小。但是, 超过一定的旋涂时间后, 薄膜光学均匀性难以进一步提高, 如果继续延长旋涂时间, 则薄膜

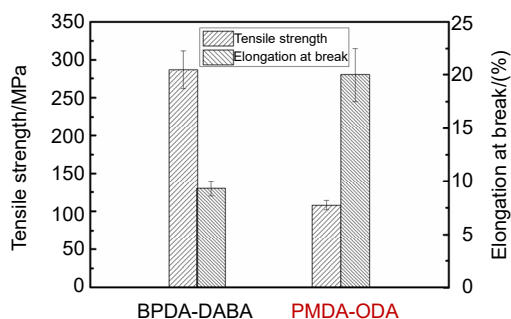


图 5 两种不同类型的 PI 薄膜的拉伸强度与断裂伸长率对比图

(注: PMDA-ODA PI 的对比数据来自参考文献<sup>[18]</sup>)

Fig. 5 Comparison of tensile strength and elongation at break of two different types of PI films

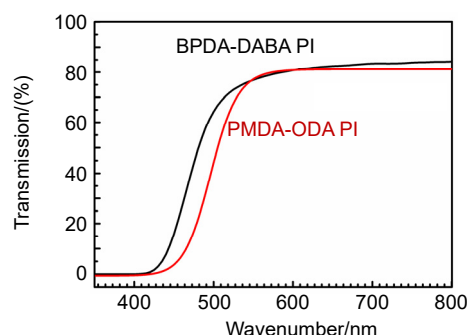


图 6 PI 薄膜透过率对比曲线

(注: PMDA-ODA PI 的对比数据来自参考文献<sup>[18]</sup>)

Fig. 6 Transmittance curves of PI films

厚度将持续降低。

影响薄膜光学均匀性的三个主要变量为转速、旋涂时间和预固化温度。光学成像质量的薄膜的工艺参数为: 粘度、转速、旋涂时间和预固化温度分别为 105 p, 900 rpm, 120 s 和 70 °C。根据该工艺参数, 得到了在 100 mm 口径下 PI 薄膜的光学均匀性结果:  $PV \leq 1/4\lambda$  和  $RMS \leq 1/20\lambda$ , 如图 7 所示。该结果能够满足光学 PI 薄膜的基本要求, 即 PV 值小于  $1/4\lambda$ 。而且该工艺稳定性良好, 能够稳定地制备较大口径(100 mm)的能够满足瑞利判据的 PI 薄膜, 是后续制备菲涅尔薄膜透镜的基础。

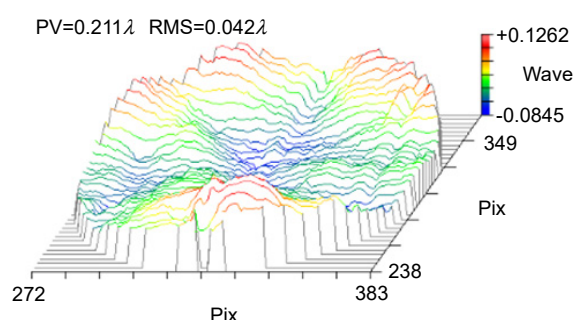


图 7 PI 膜的光学均匀性

Fig. 7 Optical homogeneity of PI films

## 4 结 论

BPDA-DABA 型 PI 具有优异的机械强度和热性能, 拉伸强度为 285 MPa; 热膨胀系数约为  $3.2 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ , 这些基本指标能够满足光学 PI 薄膜的设计指标要求。本文采用的旋涂工艺方法解决了 100 mm 口径低热膨胀系数抗拉伸 PI 薄膜的光学均匀性满足瑞利判据的难题, 为解决在地面或同步轨道环境下衍射光学元件的光学均匀性奠定了基础。

## 参考文献

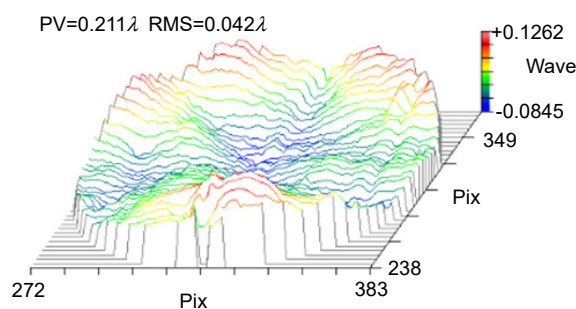
- [1] Hyde R A. Eyeglass. 1. Very large aperture diffractive telescopes[J]. *Appl Opt*, 1999, **38**(19): 4198–4212.
- [2] Barton I M, Britten J A, Dixit S N, et al. Fabrication of large-aperture lightweight diffractive lenses for use in space[J]. *Appl Opt*, 2001, **40**(4): 447–451.
- [3] Meinel A B, Meinel M P. Large membrane space optics: imagery and aberrations of diffractive and holographic achromatized optical elements of high diffraction order[J]. *Opt Eng*, 2002, **41**(8): 1995–2007.
- [4] Atcheson P D, Stewart C, Domber J, et al. MOIRE: initial demonstration of a transmissive diffractive membrane optic for large lightweight optical telescopes[J]. *Proc SPIE*, 2012, **8442**: 844221.
- [5] Mao D, Lv G, Gao G H, et al. Fabrication of polyimide films with imaging quality using a spin-coating method for potential optical applications[J]. *J Polym Eng*, 2019, **39**(10): 917–925.
- [6] Tan Z, Wu S B, Yang W, et al. Measurement of circular membrane prestress[J]. *Eng Plastics Appl*, 2020, **48**(3): 109–114. 谭昭, 吴时彬, 杨伟, 等. 圆形薄膜预应力测量[J]. *工程塑料应用*, 2020, **48**(3): 109–114.
- [7] Luo Q, Wu S B, Wang L H, et al. Optimization of sparse subaperture array model for stitching detection of plane wavefront[J]. *Opto-Electron Eng*, 2018, **45**(5): 170638. 罗倩, 吴时彬, 汪利华, 等. 拼接检测系统平面波前稀疏孔径排列模型的优化[J]. *光电工程*, 2018, **45**(5): 170638.
- [8] Yang W, Wu S B, Wang L H, et al. Research advances and key technologies of macrostructure membrane telescope[J]. *Opto-Electron Eng*, 2017, **44**(5): 475–482. 杨伟, 吴时彬, 汪利华, 等. 微结构薄膜望远镜研究进展分析[J]. *光电工程*, 2017, **44**(5): 475–482.
- [9] Liu D, Yang W, Wu S B, et al. Effect of the number of primary lens level on the MTF of diffractive imaging system[J]. *Opto-Electron Eng*, 2017, **44**(8): 786–790. 刘盾, 杨伟, 吴时彬, 等. 主镜台阶数对衍射成像系统传递函数的影响分析[J]. *光电工程*, 2017, **44**(8): 786–790.
- [10] Wang R Q, Zhang Z Y, Guo C, et al. Effects of fabrication errors on diffraction efficiency for a diffractive membrane[J]. *Chin Opt Lett*, 2016, **14**(12): 120501.
- [11] Zhang J, Li M J, Yin G H, et al. Low-cost method of fabricating large-aperture, high efficiency, Fresnel diffractive membrane optic using a modified moiré technique[J]. *Chin Opt Lett*, 2016, **14**(10): 100501.
- [12] Britten J A, Dixit S N, DeBruyckere M, et al. Large-aperture fast multilevel Fresnel zone lenses in glass and ultrathin polymer films for visible and near-infrared imaging applications[J]. *Appl Opt*, 2014, **53**(11): 2312–2316.
- [13] Wang S, Yang G J, Wu S B, et al. Preparation of solution-processable colorless polyamide-imides with extremely low thermal expansion coefficients through an in-situ silylation method for potential space optical applications[J]. *e-Polymers*, 2016, **16**(5): 695–402.
- [14] Ni H J, Liu J G, Wang Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **28**: 16–27.
- [15] Meador M A B, Malow E J, Silva R, et al. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**(2): 536–544.
- [16] Minton T K, Wright M E, Tomczak S J, et al. Atomic oxygen effects on POSS polyimides in low earth orbit[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**(2): 492–502.
- [17] Guo C L, Zhang Z Y, Xue D L, et al. High-performance etching of multilevel phase-type Fresnel zone plates with large apertures[J]. *Opt Commun*, 2018, **407**: 227–233.
- [18] Lei X F, Chen Y, Zhang H P, et al. Space survivable polyimides with excellent optical transparency and self-healing properties derived from hyperbranched polysiloxane[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(20): 10207–10220.

# Preparation method for polyimide films with imaging potential

Lv Gang<sup>1,2</sup>, Yang Wei<sup>1\*</sup>, Mao Danbo<sup>1</sup>, Wu Shibin<sup>1</sup>, Ren Ge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China



Optical homogeneity of PI films

**Overview:** Diffractive optical element (DOE) is an important part of the large aperture spatial diffractive optical system. Materials of DOE with the characteristics of high optical transmittance, satisfactory optical homogeneity, and good dimensional stability are urgently required. As a kind of engineering polymer with high performance, polyimides (PIs) are widely used in the aerospace field, owing to their inherent good mechanical properties, resistance to chemicals, desirable dielectric permittivity, and high-temperature stability. However, the preparation of PI films on the market mostly adopts a biaxial stretching forming process, which is equivalent to pre-orienting the film and will introduce errors in beam control. In order to obtain PI with optical homogeneity, it is necessary to improve the existing preparation process. Nevertheless, there are few reports on the improvement of film forming process for optical imaging application. The forming process parameters of the optical imaging quality films: viscosity, rotation speed, spin coating time and pre-curing temperature are 105 p, 900 rpm, 120 s and 70 °C, respectively. According to the film-forming process parameters, the optical homogeneity results of PI film with 100 mm aperture are obtained:  $PV \leq 1/4\lambda$  and  $RMS \leq 1/20\lambda$ . Moreover, the process has good stability, therefore, we can stably prepare PI film with large aperture (100 mm) which meet the Rayleigh criterion, which is the basis of the subsequent preparation of Fresnel film lens. The characteristic peak at  $1366 \text{ cm}^{-1}$  is due to the peak in amide bond. At  $2900 \text{ cm}^{-1} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ , the broad absorption peaks of -COOH group and -NH group corresponding to the polyamic acid disappear, indicating that the polyimide film has been completely imidized. The temperature  $T_d$  of 5% is 582 °C. The carbon yield of the BPDA-DABA type PI at 800 °C is about 62.7%. The glass transition temperature  $T_g$  of BPDA-DABA PI is 359 °C. The thermal expansion coefficient of PI film is about  $3.2 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ , which makes the deformation of PI film itself under the condition of temperature change have the lowest influence on the beam control. It can basically meet the requirements of optical PI for dimensional stability. The tensile strength of the BPDA-DABA type PI is  $\sim 285 \text{ MPa}$  due to the hydrogen bond between molecular chains. The transparency of both the BPDA-DABA PI and PMDA-ODA PI films are more than 80% at 550 nm. In summary, BPDA-DABA PI has excellent mechanical strength and good thermal properties, and these basic indices can meet the design requirements of optical PI film. In this paper, the spin coating method is used to solve the problem that the low thermal expansion coefficient tensile PI film with 100 mm aperture meets Rayleigh criterion, which lays the foundation for solving the optical homogeneity of diffractive optical elements on the ground or in the synchronous orbit environment.

Lv G, Yang W, Mao D B, *et al.* Preparation method for polyimide films with imaging potential[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, 48(4): 200381; DOI: 10.12086/oe.2021.200381

Foundation item: the National Key R&D Program of the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China (2016YF0500200)

\* E-mail: ywei@ioe.ac.cn