

聚酰亚胺薄膜材料的导热分析方法

高梦岩^{1,2}, 王畅鸥^{1,2}, 贾妍^{1,2}, 翟磊¹, 莫松¹, 何民辉¹, 范琳^{1,2}

(1. 中国科学院化学研究所 极端环境高分子材料重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学 化学科学学院, 北京 100049)

摘要: 电子及微电子技术的发展对导热聚酰亚胺薄膜提出了新的应用需求, 围绕聚酰亚胺薄膜材料的导热性能调控及制备引起了研究人员的广泛关注, 而关于其导热性能的分析测试方法则缺少系统的研究。本文综述了国内外针对聚酰亚胺薄膜材料的导热分析技术, 详细介绍了瞬态法、稳态法和温度波谱分析等代表性方法的基本原理、主要特点及适用范围等, 综述了不同分析方法对聚酰亚胺薄膜材料在面外及面内方向导热系数和热扩散系数的对比测试结果, 并对聚酰亚胺薄膜材料导热分析所存在的问题及未来发展趋势进行了总结与展望。

关键词: 聚酰亚胺; 薄膜材料; 导热性能; 分析方法

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)11-0001-10

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.001

Analytical Methods of Thermal Conductivity of Polyimide Films

GAO Mengyan^{1,2}, WANG Chang'ou^{1,2}, JIA Yan^{1,2}, ZHAI Lei¹, MO Song¹, HE Minhui¹, FAN Lin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the development of electronics and microelectronics technology, thermally conductive polyimide (PI) film is facing new application requirements. The control of thermal conductivity and preparation of PI film have drawn much attention. However, there is a lack of systematic research on the analytical methods of its thermal conductivity. In this paper, the analytical methods of thermal conductivity for PI film at home and abroad were summarized. The basic principles, main features, and application scope of the transient methods, steady-state methods, and temperature wave analysis were introduced in detail. In addition, the comparison results of thermal conductivity along the out-of-plane direction and in-plane direction and thermal diffusivity of PI films tested by different methods were reviewed. The existing problems and future development trends of the thermal conductivity analytical methods for PI films were summarized and prospected.

Key words: polyimide; film materials; thermal conductivity; analytical methods

0 引言

聚酰亚胺(PI)薄膜是一类重要的耐热绝缘材料, 因其优异的综合性能被广泛应用于电子、电气、微电子、新能源、航空、航天等领域^[1-3]。随着以高频

通信、先进集成电路为代表的应用技术的飞速发展, 聚酰亚胺薄膜材料的导热性能日益受到人们的关注, 并面临越来越苛刻的要求。针对高性能导热聚酰亚胺薄膜材料的应用需求, 国内外研究人员围绕聚酰亚胺本征薄膜以及聚酰亚胺/导热填料复合薄膜开展了大量研究工作, 并对薄膜材料的结构与导热性能进行了深入研究^[4-10]。然而, 作为研究导热材料所必备的直接技术手段, 聚酰亚胺薄膜材料的导热分析方法却缺少系统研究。目前, 绝大多数文献报道都是侧重于导热聚酰亚胺薄膜的制备

收稿日期: 2021-04-30 修回日期: 2021-06-18

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2202068)

作者简介: 高梦岩(1996-), 男(汉族), 山东日照人, 博士生, 主要从事聚酰亚胺薄膜及导热材料的研究; 通信作者: 翟磊(1985-), 男(汉族), 山东潍坊人, 副研究员, 博士, 主要从事高性能聚酰亚胺材料的基础与应用研究。

与性能调控,而与薄膜材料导热性能相关的分析手段和测试方法较为单一,严重限制了聚酰亚胺薄膜材料导热行为及热传导机理的研究。与此同时,受限于技术手段、设备条件及测试样品的差异性,对于具有相同或相近结构的薄膜样品,不同文献报道的导热系数或热扩散系数存在明显差异,难以进行客观准确地分析比较,不利于科学认识材料分子结构与自身导热性能的关系。此外,聚酰亚胺本征分子结构以及无机导热填料通常具有各向异性特点,导致聚酰亚胺基薄膜材料也呈现出明显的各向异性导热行为,即在薄膜面内方向和面外方向呈现不同的导热能力^[11-13]。而为表征和研究薄膜材料的各向异性导热行为及相关导热机制,也需要进一步开发更为有效全面的导热分析技术。

本文综述国内外关于聚酰亚胺薄膜材料导热分析方法的研究进展,重点介绍瞬态法、稳态法和温度波谱法等代表性的导热分析技术,对比分析不同测试方法的基本原理、主要特点、适用范围,并对不同方法在聚酰亚胺导热薄膜材料的应用情况进行了介绍,对存在的问题、挑战和未来发展进行总结展望。

1 瞬态法导热分析技术

瞬态法是目前聚酰亚胺薄膜材料最为常用的导热分析技术。该方法是在测试样品表面施加瞬态或周期性热量,通过温度随时间变化的函数来测量材料的热扩散性能。瞬态法的测试时间较短,只需要几分钟即可完成测试,但是测试精度偏低,并且后期需要复杂的数据分析处理。瞬态法导热分析技术可进一步分为激光闪射法、瞬态平面热源法、瞬态热线法、其他瞬态法等。

1.1 激光闪射法

激光闪射法(Laser flash analysis,简称LFA法)的原理是在测试样品的下方发射短激光脉冲,同时通过红外检测器监测样品上表面的温度,并收集得到温升曲线,后期选择相应的拟合模型来计算得到热扩散系数,如图1所示^[14]。根据样品厚度、温度升至最大值百分比所需的时间可测得材料的热扩散系数(α),通过选用不同的样品尺寸和样品支架,还可分别测试薄膜样品在面内方向和面外方向的热扩散系数。该方法只能测得材料的热扩散系数,需进一步根据样品的比热容(C_p)、密度(ρ)来计算得到导热系数(λ),计算公式如式(1)所示。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

由于激光闪射法是属于对一维热扩散现象的测试方法,样品的热扩散系数可以由确定的样品厚

度、固定温度下的热扩散时间计算得到。进一步假定激光脉冲是瞬时的,且样品所处的环境是绝热条件,则热扩散系数可由公式(2)进行计算。

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

式(2)中: d 表示样品的厚度; $t_{1/2}$ 表示样品被激光照射后温度升至最高温度一半所需的时间。

式(2)表明,热扩散系数由厚度、时间和温度共同确定。其中,样品的厚度可采用膜厚仪测得,热扩散时间和温度可由激光闪射仪中的红外检测器等组件测量获得。从式(2)中还可看出,热扩散系数与样品厚度的平方成正比,因此样品厚度的准确性非常重要,其测试误差或不确定度将会极大影响最终的导热测试结果^[15]。

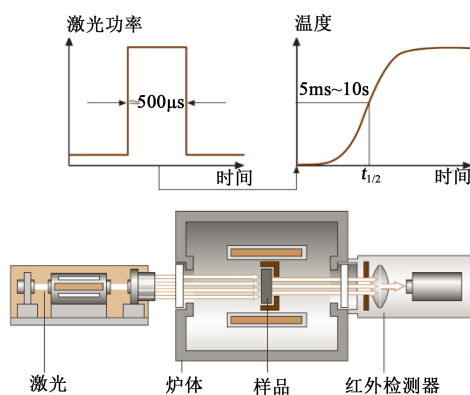


图1 激光闪射法的原理及测试装置示意

Fig.1 Principle and apparatus schematic of LFA method

为保证数据采集速率和数据点的数量, $t_{1/2}$ 最小值为0.0005 s,从式(2)中可推算得到样品的最小厚度与材料热扩散系数的关系,如式(3)所示。

$$d_{\min} = \sqrt{\frac{\alpha \cdot 0.0005}{0.1388}} \quad (3)$$

若材料的热扩散系数越小,对应的样品最小厚度则越薄。例如,对于热扩散系数在0.1 mm²/s左右的聚合物样品,最小厚度约为20 μm;对于热扩散系数在0.5 mm²/s左右的样品,最小厚度约为40 μm。因此,对于导热性能较低的本征聚酰亚胺薄膜,样品的厚度不能太薄,以保证该方法的测试准确性。对于掺杂导热填料的聚酰亚胺基复合薄膜,由于导热性能得到一定程度提高,测试样品的最小厚度可相应地更厚一点。

该方法还对测试样品的透明性有一定的限制要求。对于透明或半透明的聚酰亚胺薄膜材料,如果不对样品进行遮光预处理或采取的处理方式不当,透过的激光会改变标准的温度响应曲线,从而

破坏激光闪射法的物理计算模型,最终影响测试结果的准确性和可靠性。此外,该方法的测试参数,例如电压、脉冲宽度、放大器增益和采样时间等,会影响测得的温度-时间曲线形状,进而影响后期曲线的拟合和数据处理。对于不同的样品,最优的测试参数也不同,因而需要根据样品特性确定选择适宜的测试条件。

激光闪射法最显著的优势在于对材料导热性能的评价不需要测定绝对温度和热量,热扩散系数仅通过测定相对温升与时间的函数关系来确定。因此,即使在较高环境温度下的测试也仅有3%~5%的误差。另外,该方法还具有测试速度快、对样品无损坏、适用温度量程宽,且测试的导热数据范围广等优点,是测量固体类样品导热性能最常用的方法。

目前,绝大多数研究报道采用了激光闪射法来评价聚酰亚胺薄膜材料的导热性能。杨丽萍等^[16]采用双面溅射镀金的处理方法,使聚酰亚胺薄膜样品无法透光,并在表面进一步喷涂石墨以增强样品正面对激光能量的吸收,同时增大背面的红外检测信号,取得了良好的导热测试结果。对于厚度为40 μm 的聚酰亚胺薄膜而言,镀金和喷墨使样品分别增加了约2 μm 的涂层厚度,这相对于样品的总厚度占比很小。并且由于涂层的导热性远优于聚酰亚胺薄膜材料,热扩散系数高出3~4个数量级,因此实际引入的热阻非常小,可忽略镀金和喷墨对热扩散系数测试结果的影响。他们采用激光闪射法测得聚酰亚胺薄膜在室温下的热扩散系数为0.129 mm^2/s 、比热容为1.10 $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,并根据公式计算得到导热系数约为0.19 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。此外,他们利用该方法研究了聚酰亚胺和聚酰亚胺/二氧化硅复合薄膜在不同温度和不同填料加入量下的热物性。研究发现,复合薄膜的热扩散系数随温度的升高而降低,但比热容和导热系数呈现线性增加趋势,且二氧化硅的加入不会改变聚酰亚胺薄膜导热系数随温度升高而增大的变化趋势。

激光闪射法可以对薄膜样品多个方向的导热性能进行评价,研究人员据此分析了聚酰亚胺本征及复合薄膜在面内方向及面外方向的热扩散系数。OU X H等^[17]将聚酰亚胺薄膜分别制成直径为25.0 mm和12.7 mm的圆片状测试样品,在两片样品的两面均喷涂一层石墨,采用型号为LFA467(德国耐驰)的导热分析仪测试了薄膜的面内和面外热扩散系数。研究人员进一步利用多功能密度计、差示扫描量热仪测试样品的密度和比热容,根据公式计算得到样品的面内和面外导热系数。测试结果表明,

聚酰亚胺(PMDA/ODA)薄膜的面内和面外导热系数分别约为1.10 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和0.24 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,表现出较为明显的导热各向异性差异;加入六方氮化硼(h-BN)之后,复合薄膜的面内和面外导热系数分别提高至14.7~16.7 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和0.92~1.18 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

WANG T等^[18]采用型号为LFA447(德国耐驰)的导热分析仪对聚酰亚胺本征及复合薄膜的面内和面外导热性能进行了评价。研究结果表明,聚酰亚胺(PMDA/ODA)薄膜在面外和面内方向上的热扩散系数约为0.180 mm^2/s ,计算得到的导热系数约为0.25 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。加入质量分数为7%的氮化硼纳米片(BNNS)后,复合薄膜在面外方向的热扩散系数和导热系数分别约为0.285 mm^2/s 和0.440 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而面内方向上的数值分别约为2.08 mm^2/s 和2.95 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

G H HWANG等^[19]采用型号为LFA467(德国耐驰)的导热分析仪,也对聚酰亚胺薄膜样品的面外热扩散系数进行测试分析。通过计算得到聚酰亚胺(BPDA/ODA)薄膜的面外导热系数为0.34 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,加入质量分数为30%的BNNS后,复合薄膜的面外导热系数提高至1.14 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

1.2 瞬态平面热源法

瞬态平面热源法(transient plane source,简称TPS法或Hot Disk法)是一种基于瞬态脉冲加热方式的导热测试方法。图2给出了瞬态平面热源法的典型传感器示意与测试装置图片^[20]。该方法以螺旋形的薄层圆盘状电阻元件作为温度传感器和热源,在电阻元件两侧包裹双层绝缘的聚酰亚胺薄膜作为探头,测试时将探头夹在两个测试样品之间。记录电流脉冲加热时传感器电阻随时间的变化,并从某一瞬态记录中推导出样品的导热系数。

TPS法的技术原理是将热量的传导转变为传感器电阻的变化,从而测试得到样品的导热系数。在测试过程中,传感器通电产生一定的热量,使温度

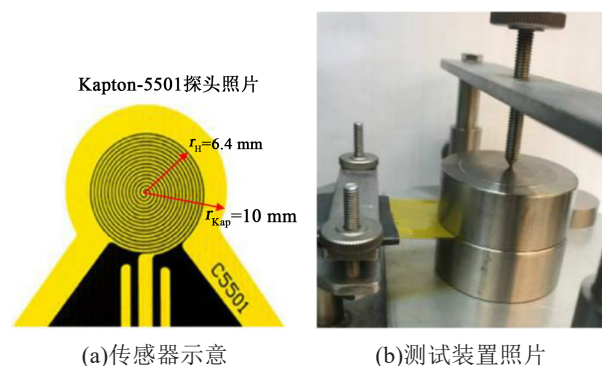


图2 TPS法的传感器示意及测试装置照片

Fig.2 Schematic of Kapton 5501 sensor and photo of a representative TPS measurement apparatus

升高,电阻值随之改变。电阻、传感器温度与样品导热系数的关系如式(4)~(5)所示,对数据进行线性拟合,即可得到样品的导热系数。

$$\Delta R(t) = \alpha R_0 \Delta \overline{T}(\tau) \quad (4)$$

$$\Delta \overline{T}(\tau) = \frac{P}{\pi^{3/2} a \lambda} D_s(\tau) \quad (5)$$

式(4)~(5)中: R_0 表示测试开始前传感器的电阻值; α 表示传感器的电阻温度系数; $\Delta \overline{T}(\tau)$ 表示TPS传感器温度随时间变化的平均值; P 表示总输出功率; a 表示传感器发热面的半径; λ 表示被测样品的导热系数; $D_s(\tau)$ 表示修正后的贝赛耳方程,其中 τ 表示测量时间 t 与特征时间 θ 比值的开根植,即 $\tau = \sqrt{t/\theta}$ 。该方法可以同时测得样品的导热系数和热扩散系数,但前提是测试时间不能过于偏离特征时间,一般情况下要求 $\tau < 0.5$;若 $\tau > 2$ 时,测试只能得到导热系数。

何小瓦等^[21-23]通过测试3种热物性标准材料Pyroceram 9606、Vespel SP1、奥氏体不锈钢的热物理性能,考察了TPS法的适用范围和测试装置的准确度。电阻的测试方式一般分为低加热功率、大功率、高准确度桥路TPS测量装置。研究发现,当采用大功率TPS测量装置时,加热功率和测试时间是两个关键的参数。为保证测试结果的准确性,应选择使用高准确度桥路的测量装置,相关导热系数和热扩散系数的测量误差分别在 $\pm 7\%$ 和 $\pm 12\%$ 以内。此外,在测试过程中应确保被测样品温度恒定,由于该方法的探测器本身在测试过程中会产生热量,因此相邻的两次测试必须要间隔一定时间,以保证被测样品的温度趋于稳定,这也就意味着对于低导热性的聚酰亚胺薄膜样品,其测试间隔周期较长。实验测得标准热物性材料Vespel SP1的导热系数为 $0.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,热扩散系数为 $0.265 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

尽管TPS法对于测试各种常见材料的导热系数有很好的可靠性,但用于数据分析的理想模型与实际传热过程之间仍存在差异。因此,在测试低导热性的绝热材料,例如聚酰亚胺或其他聚合物材料时,该方法还存在较大的系统误差,影响了此类材料的数据可靠性和准确性。尤其是因串联热路引入的接触热阻对测试结果的影响较大。两固体间的接触面存在一定微小空隙,热流通过时不可避免会存在的接触热阻,使测试结果产生误差。聚合物薄膜样品的厚度越小,样品和传感器、样品和背景材料之间的接触热阻对导热测试结果的影响就越大。另外,样品的表面粗糙度和测试装置的压力负

载均会影响测试时的接触热阻^[24]。

ZHENG Q Y等^[20]研究了TPS法的系统误差与测试样品导热性能的关系。研究证实,对于导热系数较低的测试样品,该方法的系统误差会严重影响测试结果。为此,研究人员提出了一个多项式校正函数来提高对低导热样品的测试精确度,并取得了良好的效果。此外,研究人员还研究了型号为5501F传感器的几何形状对测量误差的影响,发现减小传感器的厚度和绝缘层(材质Kapton-5501)的边缘宽度可有效减小系统误差。实验通过干法和湿法刻蚀减小了传感器中绝缘层Kapton薄膜的厚度,仪器的测量精度明显提高了几十个百分点。

RUAN K P等^[25]将薄膜制成尺寸为 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$ 的测试样品,采用型号为Hot Disk TPS 2200的导热分析仪(瑞典AB公司),根据ISO 22007-2标准方法测得了聚酰亚胺/石墨烯复合薄膜在面内及面外方向的导热系数。研究结果表明,复合薄膜在面内方向的导热系数由聚酰亚胺(6FDA/TFDB)薄膜的 $0.87 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高至 $5.50 \sim 7.13 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面外方向的导热系数由 $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $0.62 \sim 0.74 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。研究人员还利用该方法成功测试了样品在较高温度下的面内与面外导热系数,同一样品在 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 内的导热系数随温度的升高而增大,且面外方向上的导热系数变化更明显。G H HWANG等^[19]使用型号为Hot Disk TPS 3500的导热分析仪(瑞典AB公司),测得聚酰亚胺(BPDA/ODA)薄膜样品的面内导热系数为 $1.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,该数值明显高于其他文献所报道的结果。加入质量分数为30%的BNNS后,复合薄膜的面内导热系数为 $2.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。ZHANG G D等^[26]采用型号为Hot Disk TPS 2500S(瑞典AB公司)的导热分析仪,测得聚酰亚胺(PMDA/ODA)薄膜的面外导热系数为 $0.09 \sim 0.20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。加入质量分数为25%的纳米级或微米级h-BN后,复合薄膜的导热系数在 $0.38 \sim 1.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 内,其中基于纳米级填料的相分离结构型复合薄膜具有最高的导热系数。

1.3 瞬态热线法

瞬态热线法是基于线性热源的测试技术,具体为将发热导线嵌入到测试样品中,同时起到温度传感器和加热器的作用。对导线施加恒定电流,根据导线的升温速率和输入功率计算得到测试样品的导热系数。传感器是瞬态热线法测试装置的核心,图3为其典型结构示意图,其基本结构为钨丝放置于平整的硅胶层中,然后被夹在两层 $25 \mu\text{m}$ 厚的聚酰

亚胺薄膜之间^[27]。两种中间层材料的热物性可以在测试过程的前期得到,一般在测试时间的0~0.4 s可测得硅胶层的导热数据,0.4~0.8 s可测得聚酰亚胺层的导热数据。

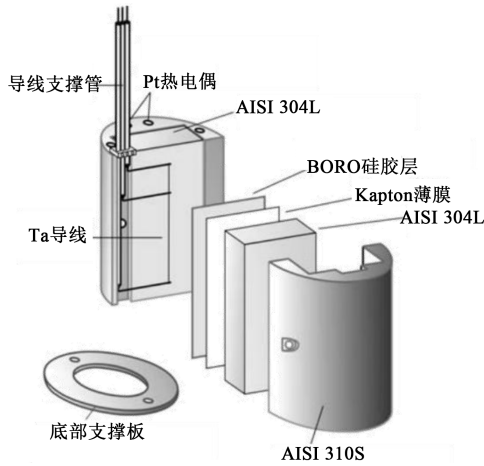


图3 瞬态热线法测试装置的传感器示意

Fig.3 Wire sensor diagram for transient hot wire method

M J ASSAEL 等^[27]利用瞬态热线法分别测试了不锈钢样品、硅胶层以及聚酰亚胺层在不同温度下(33~272℃)的导热系数。结果显示,型号为Kapton HN(美国杜邦)、厚度为25 μm的聚酰亚胺薄膜导热系数在0.12~0.13 W/(m·K),并随着温度的升高而呈略微增大的趋势。由于薄膜样品的密度和比热不随温度升高而变化,实验计算的二者乘积($\rho \cdot C_p$)为1 548 kJ/(m³·K),由此推算出聚酰亚胺薄膜的热扩散系数约为0.078 mm²/s。

1.4 其他瞬态法

除上述3种主要的瞬态导热分析方法之外,文献报道中还涉及了其他几种瞬态法。S DIAHAM 等^[28]利用脉冲光热辐射技术测定了固体薄膜和涂层的热性能。首先,将金沉积在测试样品表面作为电阻器和热传感器。当激光照射到测试样品上时,镀金层吸收激光能量,破坏惠斯通电桥的平衡状态,电压增大,此时立即检测电桥的不平衡电压 ΔV 。瞬态温度耗散(ΔT)取决于样品的热物性,并可通过公式(6)计算得到。

$$\Delta T(t) = \frac{4\Delta V(t)}{\beta U} \quad (6)$$

式(6)中: β 表示镀金层的温度系数(约等于0.001/℃); U 表示电桥的直流电压。

由于镀金层电阻传感器会自发将热量耗散到薄膜样品中,使得温度下降,因此通过测定镀金层电阻传感器的降温速率即 ΔT 就可以得到样品的导

热系数。利用镀金层/测试样品/基底的热扩散一维模型,并采用遗传算法(genetic algorithms)对相应曲线进行拟合,最终得到测试样品的导热系数^[29]。研究人员采用该方法测得聚酰亚胺(BPDA/PDA)薄膜的导热系数为0.21 W/(m·K),而加入体积分数为29.2%的h-BN后,复合薄膜的导热系数为0.56 W/(m·K)^[28]。

此外,B E BELKERK 等^[30]利用超快瞬态热带法(transient hot strip)测得了基底上薄膜或涂层的导热系数。所用导热分析仪器中包含一个可产生超短电脉冲的装置,先将电脉冲施加到薄膜样品的金属微带上,通过电信号探测纳秒和微秒时间尺度(100 ns~10 μs)的样品温升;之后再根据三维热扩散模型中样品随时间变化的热阻推算出样品的导热系数。该测试方法适用于厚度在十纳米至几十微米范围的样品。

2 稳态法导热分析技术

稳态法是聚酰亚胺薄膜材料常用的另一种导热分析技术,其测试原理是将已知厚度的测试样品置于上、下两个平板间,对样品施加一定的热量,热量自发热端经过样品传导至冷端,使用传感器测量通过样品的热通量以及冷热板之间的温度梯度,从而计算得出样品的导热系数。由于测试过程中热量是从薄膜样品的厚度方向进行传导,因此稳态法测得的是薄膜材料面外方向的导热系数。该方法特点是原理简单、操作便捷,对绝热或低导热材料样品的测试准确度高,但测试时间较瞬态法明显更长,并且对测试环境的要求比较苛刻。

作为聚酰亚胺薄膜材料最主要的两种导热分析技术,表1列出了瞬态法和稳态法两类代表性方法的适用条件、测试范围、测试参考标准等^[14,31]。稳态法导热分析技术可进一步分为保护热板法、轴流法、热流计法、管道法等。此外,文献中还报道了其他几种基于稳态法的测试技术。

M HARUKI 等^[32]基于温度梯度的稳态分析法研制了可测试薄膜面外导热系数的仪器装置。如图4(a)所示,仪器由外围绝热层、热源、冷却水浴、两根铜棒、传感器和检测器等组成。测试时先将已知厚度的样品裁成与铜棒相同大小的形状,并在样品两侧涂抹少量导热膏以减小样品与铜棒之间的界面热阻。之后将测试样品置于两根铜棒之间,外加恒定电压使热源产生一定热量。在外围绝热层的保护下,热量从热端处沿铜棒向冷端处传递,中间经过待测样品。当体系到达稳态后,检测器记录铜棒10个不同位置点的温度,通过计算拟合得到温

表1 瞬态法与稳态法导热分析技术的特性比较

Tab.1 Comparison of different analytical methods of thermal conductivity

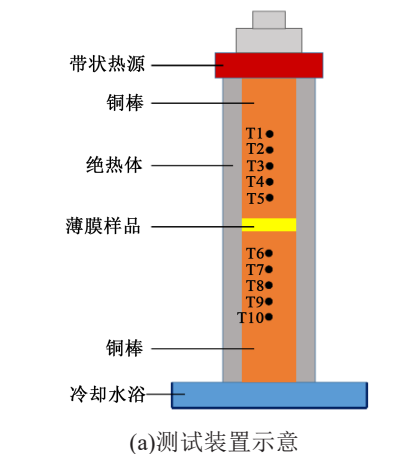
导热分析方法	适用温度/℃	导热系数/(W/(m·K))	精度/%	测试参考标准	
瞬态法	激光闪射法	-100~3 000	>0.01	3~5	ASTM E1461
	瞬态热线法	20~2 000	<25	1~10	ASTM C1113
	瞬态平面热源法	-253~1 000	0.005~1 800	5	ISO 22007-2
稳态法	保护热板法	-193~527	<0.8	2	ASTM C177
	轴流法	-183~1 027	0.2~200	2	ASTM E1225
	热流计法	-20~250	<10	3	ASTM C518
	管道法	20~2 500	0.02~200	2	ISO 8497

度变化的梯度曲线。研究人员测试了50 μm厚的商品化聚酰亚胺薄膜(商品名Kapton),两根铜棒的温度梯度曲线斜率几乎相同,如图4(b)所示。由于聚酰亚胺薄膜样品的导热性能比较低,在样品的两侧会产生温度差(ΔT),其导热系数可由式(7)计算得到。

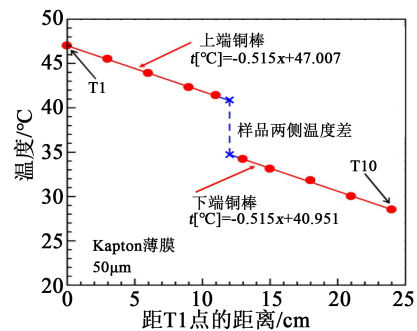
$$K = -q / \frac{dT}{dx} \approx -q / \frac{\Delta T}{t} \quad (7)$$

式(7)中: K 表示有效面外导热系数; q 表示通过测试样品的热通量; dT/dx 表示测试样品面外方向上的温度梯度; ΔT 为测试样品两侧的温度差; t 为测试样品的厚度。基于该稳态法测试装置,研究人员先后测试了商品化Kapton薄膜、PTFE板和SUS304板的面外导热系数,验证了测试仪器的有效性和准确度。在此基础上,研究人员进一步将该方法拓展应用到其他体系聚酰亚胺本征及复合薄膜的导热性能评价^[33-35]。基于该方法,测得商品化Kapton薄膜的导热系数为0.20 W/(m·K),聚酰亚胺(PMDA/ODA)薄膜的导热系数约为0.30 W/(m·K),聚酰亚胺(6FDA/ODA)薄膜的导热系数约为0.21~0.25 W/(m·K)。加入体积分数为14.2%的h-BN后,聚酰亚胺(6FDA/ODA)复合薄膜的导热系数提升至0.40~0.59 W/(m·K)。

此外,研究人员还报道了一种稳态红外微热成像法(Steady-state IR Micro-thermography)^[36]。如图5所示,该方法是利用红外线照射薄膜样品一侧,在另一侧通过红外相机记录样品的热图像,对图像进行后期数据处理即可得到薄膜样品的面内导热系数。利用该方法测试了厚度为500~1 400 nm聚酰亚胺薄膜的面内导热系数,测量值在0.18~0.23 W/(m·K)。研究发现,测试结果不确定度在13%左右,远低于文献所报道的其他稳态测试法约20%的



(a)测试装置示意



(b)Kapton薄膜样品导热测试结果

图4 基于稳态法的测试装置示意及Kapton薄膜样品导热测试结果

Fig.4 Apparatus schematic and thermal conductivity results of Kapton film based on steady-state method

不确定度。这表明稳态红外微热成像法具有较高的准确度,可适用于测试聚酰亚胺薄膜类材料。此外,该方法还适用于测试厚度在纳米到几微米的单层或多层、复合类薄膜材料。

3 温度波谱法导热分析技术

温度波谱法(temperature wave analysis,简称

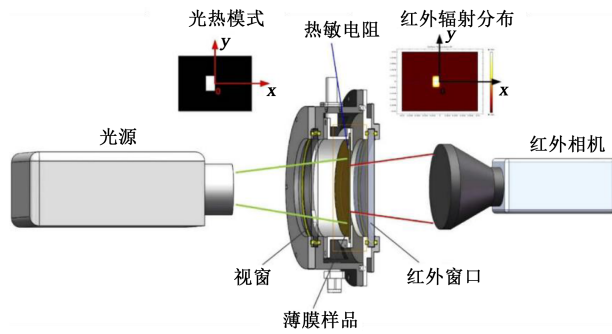


图5 稳态红外微热成像法的测试装置示意

Fig.5 Apparatus schematic of steady-state IR micro-thermography method

TWA法)是最早由日本研究者报道的一种导热分析技术^[37]。该方法的原理是在样品一侧产生的温度波沿厚度方向传播之后,另一侧的检测器检测到相位延迟和振幅衰减随温度的变化,通过计算即可得到材料热扩散系数随温度变化的关系,进而得到测试样品的面外热扩散系数。该方法可以在10 Hz~2 kHz内测得固体或液体样品的热扩散系数。

TWA法的理论模型是基于二维热流方程优化后的计算公式,如式(8)~(10)所示。

$$T(d,t) = \frac{\sqrt{2} q_0 \kappa k \exp(-kd)}{(\kappa k + \kappa_s k_s)^2} \exp\left[i\left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (8)$$

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (9)$$

$$k_s = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}} \quad (10)$$

式(8)~(10)中:T表示温度; κ 和 κ_s 分别表示聚合物与基底的导热系数; α 和 α_s 分别表示聚合物与基底的面外热扩散系数; d 表示样品厚度。式(8)在优化前需保证 $kd > 1$,即样品厚度 d 需要大于热流扩散长度 k^{-1} 。根据上述公式,样品两个表面之间温度波($\omega = 2\pi f$)的相位差 $\Delta\theta$ 与面外热扩散系数的关系为式(11)~(12)。

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} d - \frac{\pi}{4} \quad (11)$$

$$\alpha = \pi f \left(\frac{d}{\Delta\theta + \frac{\pi}{4}} \right)^2 \quad (12)$$

由此可知,在恒定的频率 f 下,样品的热扩散系数可通过两个表面之间温度波的相位差 $\Delta\theta$ 计算得到。

TWA法的优点是测试温度范围广,可测试样品在温度为-263~297℃的热扩散系数。但是该方法

也存在一定的局限性,例如不能对导电材料进行测试,并且由于测试过程具有方向性,该方法只能测试薄膜材料在面外方向上的热扩散系数,无法测试面内热扩散系数。目前该分析方法仅在日本研究学者的文献报道中采用,相关仪器设备并未在国内普及或商业化。

J MORIKAWA等^[38]采用TWA法测试了6种商品化聚酰亚胺薄膜材料的面外热扩散系数,包括Kapton、Vespel、Upilex-S、Upilex-R、Lark-TPI和PIQ。测试结果为0.116~0.210 mm²/s,且所有样品的热扩散系数均随温度的升高而减小。另外,他们还对比了温度波谱法与激光闪射法的导热测试数据,如表2所示,对于聚酰亚胺薄膜(Kapton和Vespel)、蓝宝石和石英玻璃,两种方法测得的导热结果具有很好的 consistency。

表2 TWA和LFA方法的热扩散系数测试结果比较

Tab.2 Comparison of thermal diffusivities measured by TWA and LFA methods

样品	面外热扩散系数/(mm ² /s)	
	激光闪射法	温度波谱法
Kapton	0.120±0.008	0.122±0.003
Vespel	0.183±0.015	0.210±0.009
蓝宝石	12.00±1.00	11.50±0.52
石英玻璃	0.690±0.06	0.800±0.04

D YORIFUJI等^[39]同样利用该方法测得了21种聚酰亚胺薄膜在面外方向的热扩散系数,系统研究了分子结构、分子链取向及堆积等对聚酰亚胺本征薄膜导热性能的影响。测试结果表明,聚酰亚胺本征薄膜的面外热扩散系数均在0.089~0.183 mm²/s,其中BPDA/ODA体系具有最高的面外热扩散系数。另外,M TANIMOTO等^[40]基于该方法,对聚酰亚胺/氮化硼复合薄膜的面外热扩散系数进行了测试,研究了不同形态氮化硼导热填料对复合薄膜各向异性导热行为的影响,并取得了良好的测试结果。其中,加入体积分数为60%导热填料的复合薄膜,其面外热扩散系数在1~3 mm²/s。Y SHOJI等^[41-42]将TWA法应用于交联液晶型聚酰亚胺薄膜的导热测试,结果其面外热扩散系数约为0.185 mm²/s;加入体积分数为30%氮化硼导热填料的交联液晶型复合薄膜,面外热扩散系数提高至0.679 mm²/s。

4 总结与展望

针对于聚酰亚胺薄膜材料的导热分析技术,国

内外研究人员主要围绕瞬态法、稳态法和温度波谱法开展了大量的研究与应用工作,并取得了丰富的测试数据。表3总结了文献报道中关于聚酰亚胺薄膜材料的代表性导热分析方法,以及相关代表性薄膜的面外和面内导热数据。综合对比各类导热分析技术,目前仍存在诸多问题,突出表现为相同或相似聚酰亚胺薄膜样品,采用相同或不同导热分析方法的测试结果存在较大差异,导致大多数文献报道的导热数据没有很好的可比性。分析原因可能有如下3点:

(1)薄膜样品厚度与低导热特性的影响。

聚酰亚胺薄膜材料厚度较薄,大多在20~50 μm ,已经处于某些测试方法例如激光闪射法所允许的样品厚度的下限;由于聚酰亚胺薄膜的本征导热系数较低,样品和传感器、样品和背景材料之间的接触热阻会产生较大的系统误差;样品厚度均一性、表面粗糙度等也严重影响测试结果的准确性。

(2)薄膜样品的前处理或测试操作影响。

有些测试方法需要在测试前对薄膜样品进行喷墨处理,表面石墨的均匀性和厚度会对测试结果产生影响;对于接触式测试方法,不同压力负载会影响接触热阻,造成数据点的偏移;不同人员对样

表3 代表性聚酰亚胺薄膜材料的导热分析方法及相关导热性能数据汇总

Tab.3 Analytical methods and thermal conductivity data of representative PI film materials reported in literatures

测试方法	测试样品	面外导热性能(λ_{\perp} 或 α_{\perp})	面内导热性能($\lambda_{//}$ 或 $\alpha_{//}$)	参考文献
激光闪射法	Kapton	0.120 mm ² /s	—	[38]
	Vespel	0183 mm ² /s	—	[38]
	PI(PMDA/ODA)	0.180 mm ² /s; 0.25 W/(m·K)	0.18 mm ² /s; 0.25 W/(m·K)	[18]
	PI/7%BNNS	0.280 mm ² /s; 0.44 W/(m·K)	2.08 mm ² /s; 2.95 W/(m·K)	[18]
	PI(BPDA/ODA)	0.34 W/(m·K)	—	[19]
	PI/30%BNNS	1.14 W/(m·K)	—	[19]
瞬态平面热源法	PI(BPDA/ODA)	—	1.81 W/(m·K)	[19]
	PI/30%BNNS	—	2.38 W/(m·K)	[19]
	Vespel SP1	0.265 mm ² /s; 0.38 W/(m·K)	—	[21]
	PI(6FDA/TFDB)	0.21 W/(m·K)	0.87 W/(m·K)	[25]
	PI/15%-r-GO	0.62~0.74 W/(m·K)	5.50~7.13 W/(m·K)	[25]
瞬态热线法	Kapton HN	0.12 W/(m·K); 0.078 mm ² /s	—	[27]
瞬态脉冲光热辐射法	PI(BPDA/PDA)	0.21 W/(m·K)	—	[28]
	PI/29.2%BN	0.56 W/(m·K)	—	[28]
稳态法	Kapton	0.20 W/(m·K)	—	[32]
	PI(PMDA/ODA)	0.30 W/(m·K)	—	[32,34]
	PI/30%BN	0.80~1.10 W/(m·K)	—	[32,34]
	PI(6FDA/ODA)	0.21~0.25 W/(m·K)	—	[33]
	PI/14.2%BN	0.40~0.59 W/(m·K)	—	[33]
	PI(504nm)	—	0.18~0.23 W/(m·K)	[36]
温度波谱法	Kapton	0.119~0.127 mm ² /s	—	[38]
	Vespel	0.210 mm ² /s	—	[38]
	PI(21 kinds)	0.089~0.183 mm ² /s	—	[39]
	交联液晶PI	0.116~0.185 mm ² /s	—	[41]
	交联液晶PI/30%BN	0.679 mm ² /s	—	[42]

品的前处理或测试操作的主观性也会影响结果的可靠性和重复性。

(3)测试参数及后期数据处理模型的选择。

测试时选择的相关参数是否合适会直接对仪器输出的数据点产生决定性作用,影响数据的可信度;处理数据时对原始数据点的取舍、所选取数据点的数量、拟合曲线所选模型、拟合曲线的符合度等均存在较大主观性;理论模型与实际所测数据的差异也会影响测试方法的准确性。

综合上述问题,一方面需要建立更为统一有效的测试方法与操作标准,提高测试设备的自动化程度,在测试的各个阶段应尽量避免繁琐的处理和主观的人为操作,以消除不同方法或不同仪器间的测试误差,提高对聚酰亚胺薄膜材料导热测试方法的精确度。另一方面,需要进一步对不同导热分析技术进行理论模型或计算公式的修正和优化,降低系统误差并扩大方法的适用范围,使测试方法更加适用于更薄或更低导热特性的聚合物薄膜样品。另外,还需进一步探索更适于各向异性导热薄膜材料的分析方法,拓展对薄膜材料导热机理与行为的有效分析手段。

参考文献:

- [1] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*,2012,37(7):907-974.
- [2] BAI L, ZHAI L, HE M H, et al. Preparation of heat-resistant poly (amide-imide) films with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic application[J]. *Reactive and Functional Polymers*,2019,141:155-164.
- [3] 杨洋,张燕,职欣心,等.高脂环含量低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J].*绝缘材料*,2020,53(10):44-50.
- [4] SATO K, HORIBE H, SHIRAI T, et al. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010,20(14):2749-2752
- [5] YANG Y, GAO J M, LEI T, et al. Thermal conductivity and mechanical properties of polyimide composites with mixed fillers of BN flakes and SiC@SiO₂ whiskers[J]. *Polymer Engineering and Science*,2020,60(5):1044-1053.
- [6] OU X H, LU X M, CHEN S S, et al. Thermal conductive hybrid polyimide with ultrahigh heat resistance, excellent mechanical properties and low coefficient of thermal expansion[J]. *European Polymer Journal*,2020,122:109368.
- [7] LIU L Z, CAO C H, MA X Y, et al. Thermal conductivity of polyimide/AlN and polyimide/(AlN + BN) composite films prepared by in-situ polymerization[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*,2020,57(5):398-407.
- [8] LIU D X, MA C G, CHI H T, et al. Enhancing thermal conductivity of polyimide composite film by electrostatic self-assembly and two-step synergism of Al₂O₃ microspheres and BN nanosheets[J]. *RSC Advances*,2020,10(69):42584-42595.
- [9] HE X H, WANG Y C. Highly thermally conductive polyimide composite films with excellent thermal and electrical insulating properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2020, 59(5):1925-1933.
- [10] 魏世洋,郑智博,余桥溪,等.具有rGO三维导热网络结构聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能[J].*高分子学报*,2019,50(4):1-8.
- [11] KURABAYASHI K, GOODSON K E. Impact of molecular orientation on thermal conduction in spin-coated polyimide films [J]. *Journal of Applied Physics*,1999,86(4):1925-1931.
- [12] KURABAYASHI K, ASHEGHI M, TOUZELBAEV M, et al. Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films[J]. *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems*,1999,8:180-191.
- [13] 高梦岩,王畅鸥,贾妍,等.聚酰亚胺薄膜材料的各向异性导热行为研究与进展[J].*高分子学报*,2021,52(10):1-16.
- [14] CZICHOS H, SAITO T, SMITH L. Springer handbook of materials measurement methods[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006:400-407.
- [15] AKOSHIMA M, BABA T. Study on a thermal-diffusivity standard for laser flash method measurements[J]. *International Journal of Thermophysics*,2006,27(4):1189-1203.
- [16] 杨丽萍,蔡岸,雒彩云,等.聚酰亚胺/二氧化硅复合薄膜的热物性及其影响因素[J].*材料研究学报*,2009,23(6):587-591.
- [17] OU X H, CHEN S S, LU X M, et al. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. *Composites Communications*,2021,23:100549.
- [18] WANG T, WANG M J, FU L, et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets[J]. *Scientific Reports*,2018,8(1):1557.
- [19] HWANG G H, KWON Y S, LEE J S, et al. Enhanced mechanical and anisotropic thermal conductive properties of polyimide nanocomposite films reinforced with hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138 (18):50324.
- [20] ZHENG Q Y, KAUR S, DAMES C, et al. Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*,2020,151:119331.
- [21] 何小瓦,黄丽萍.瞬态平面热源法热物性性能测量准确度和适用范围的标定——常温下标准材 Vespel™ SP1 的热物性性能对比测试[J].*宇航计测技术*,2007,27(4):25-29.
- [22] 何小瓦,黄丽萍.瞬态平面热源法热物性性能测量准确度和适用范围的标定——常温下标准 Pyrocera 9606 材料热物性性能测量[J].*宇航计测技术*,2006,26(4): 31-51.
- [23] 何小瓦.瞬态平面热源法热物性性能测量精度和适用范围的

- 标定——常温下标准材料奥氏体不锈钢的热物理性能对比测试[J]. 宇航材料工艺,2007,27(6):95-98.
- [24] 张乃华,李艳宁,张国靖,等. 接触热阻对TPS法测量高聚物薄膜热导率的影响[J]. 中国测试,2018,44(2):128-133.
- [25] RUAN K P, GUO Y Q, LU C Y, et al. Significant reduction of interfacial thermal resistance and phonon scattering in graphene/polyimide thermally conductive composite films for thermal management[J]. Research,2021,2021:8438614.
- [26] ZHANG G D, FAN L, BAI L, et al. Mesoscopic simulation assistant design of immiscible polyimide/BN blend films with enhanced thermal conductivity[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2018,36(12):1394-1402.
- [27] ASSAEL M J, GIALOU K. Measurement of the thermal conductivity of stainless steel AISI 304L up to 550K[J]. International Journal of Thermophysics,2003,24(4):1145-1153.
- [28] DIAHAM S, SAYSOUK F, LOCATELLI M L, et al. Thermal conductivity of polyimide/boron nitride nanocomposite films[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,132(34):42461.
- [29] ORAIN S, SCUDELLER Y, GARCIA S, et al. Use of genetic algorithms for the simultaneous estimation of thin films thermal conductivity and contact resistances[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,2001,44:3973-3984.
- [30] BELKERK B E, SOUSSOU M A, CARETTE M, et al. Measuring thermal conductivity of thin films and coatings with the ultra-fast transient hot-strip technique[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2012,45(29):295303.
- [31] CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science,2016,59:41-85.
- [32] HARUKI M, TADA J, TANAKA K, et al. Enhancing the effective thermal conductivity of Kapton-type polyimide sheets via the use of hexagonal boron nitride[J]. Thermochemica Acta, 2018,662:1-7.
- [33] HARUKI M, TADA J, FUNAKI R, et al. Enhancing thermal conductivities of hexagonal boron nitride/fluorinated polyimide composite materials using direct current electrical fields[J]. Thermochemica Acta,2020,684:178491.
- [34] HARUKI M, TANAKA K. Controlling thermal conductivities and electrical insulation properties of carbon nanofiber/polyimide composites using surface coating techniques[J]. Polymer Composites,2020,41(8):2990-2997.
- [35] HARUKI M, TANAKA K, TADA J, et al. Effective thermal conductivity for nanocarbon/polyimide and carbon nanofiber/hexagonal boron nitride/polyimide composites[J]. Polymer Composites,2018,40(8):3032-3039.
- [36] WANG X, ZHAO Q, LI Z, et al. Measurement of the thermophysical properties of self-suspended thin films based on steady-state thermography[J]. Optics Express,2020,28(10):14560-14572.
- [37] TOSHIMASA H, JUNKO M, TSUYOSHI K, et al. Frequency dependent thermal diffusivity of polymers by temperature wave analysis[J]. Thermochemica Acta,1997,304-305:151-156.
- [38] MORIKAWA J, HASHIMOTO T. Thermal diffusivity of aromatic polyimide thin films by temperature wave analysis[J]. Journal of Applied Physics,2009,105(11):113506.
- [39] YORIFUJI D, ANDO S. Molecular structure dependence of out-of-plane thermal diffusivities in polyimide films: A key parameter for estimating thermal conductivity of polymers[J]. Macromolecules,2010,43(18):7583-7593.
- [40] TANIMOTO M, YAMAGATA T, MIYATA K, et al. Anisotropic thermal diffusivity of hexagonal boron nitride-filled polyimide films: effects of filler particle size, aggregation, orientation, and polymer chain rigidity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013,5(10):4374-4382.
- [41] SHOJI Y, ISHIGE R, HIGASHIHARA T, et al. Cross-linked liquid crystalline polyimides with siloxane units: Their morphology and thermal diffusivity[J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 747-755.
- [42] SHOJI Y, HIGASHIHARA T, TOKITA M, et al. Thermal diffusivity of hexagonal boron nitride composites based on cross-linked liquid crystalline polyimides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2013,5(8):3417-3423.