

导热聚酰亚胺绝缘薄膜材料的研究进展

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:随着先进电子及高频通信技术的发展,聚酰亚胺薄膜作为重要的聚合物绝缘材料面临越来越高的导热性能要求。传统聚酰亚胺薄膜的本征导热系数较低,无法满足电子器件的快速散热需求。近年来,研究人员对导热聚酰亚胺薄膜材料开展了大量研究,通过加入无机导热填料获得了具有良好导热性能的聚酰亚胺基复合薄膜。本文综述了国内外在导热聚酰亚胺绝缘薄膜材料方面的最新研究进展,详细讨论了聚酰亚胺/导热填料复合薄膜的导热行为,系统阐述了导热性能的影响因素,包括填料类型、尺寸、加入量、填料与基体的界面相互作用等,并对高性能聚酰亚胺基导热绝缘薄膜材料面临的技术挑战进行了总结与展望。

关键词:聚酰亚胺;复合薄膜;导热性能;填料;界面相互作用

中图分类号:TM215.3 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)06-0001-09

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.06.001

Research Progress in Thermally Conductive and Insulating 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 advanced electronics and high frequency communication technology, polyimide (PI) film faces more and more high thermal conductivity requirements as an important polymer insulating material. The intrinsic thermal conductivity of traditional PI film is smaller, which cannot meet the rapid cooling requirement of electronic components. In recent years, researchers had carried out a lot of researches on thermally conductive PI films and a series of polyimide-based composite films were prepared by adding inorganic thermally conductive fillers. In this paper, we summarized the latest research progress in thermally conductive PI-based insulating films and discussed the relevant thermal conduction behavior. The key factors influencing the thermal conductivity of films, which include fillers types, particle sizes, addition amount, and the interface interaction between fillers and polyimide matrix, were described systematically. In addition, the technical challenges of high performance polyimide-based thermally conductive insulating film materials were summarized and proposed.

Key words: polyimide; composite film; thermal conductivity; filler; interface interaction

0 引言

聚酰亚胺(PI)薄膜具有突出的耐热性能、绝缘

性能、化学稳定性、力学性能等特性,是电子、微电子、航空、航天、新能源等领域首选的聚合物绝缘材料^[1-6]。随着电子器件的微型化、薄型化、集成化、功能化及高运行速度化发展,电子器件的功率和布线密度大幅增加,在运行过程中单位体积产生的热量急剧增大。由此引起的热堆积现象会导致线路之间的信号延迟、串扰和能耗,严重影响器件的性能可靠性和使用寿命。特别是5G高频通信、新一

收稿日期:2020-12-15 修回日期:2021-02-02

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,主要从事聚酰亚胺导热薄膜材料的研究;翟磊(1985-),男(汉族),山东潍坊人,副研究员,主要从事高性能聚酰亚胺材料的基础与应用研究。

代大规模集成电路等涉及多层绝缘导热的应用场景,聚酰亚胺绝缘薄膜材料面临越来越高的热控管理要求,如何在保持优异绝缘性能的前提下实现快速高效散热,成为当前面临的重要技术挑战。

传统聚酰亚胺薄膜材料的本征导热性能较差,本征导热系数通常在 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下,无法满足电子器件的快速散热需求,极大限制了薄膜在更多新领域的应用^[7-8]。为从根本上解决散热问题,迫切需要新一代兼具高绝缘和高导热的聚酰亚胺基薄膜材料。为此,国内外研究人员围绕导热聚酰亚胺薄膜材料开展了大量研究,主要采用聚酰亚胺树脂或聚酰胺酸与导热填料共混掺杂制备导热性复合薄膜,这也是目前改善薄膜材料导热性能最为有效的策略之一^[9-15]。其中,聚酰亚胺基体为复合薄膜提供绝缘、力学、耐热等基础性能,导热填料分散于聚酰亚胺基体中作为热传递的主要媒介。如何在保持聚酰亚胺自身优异绝缘和综合性能的基础上,有效改善薄膜材料的导热性能成为国内外研究与应用的焦点。

本文针对导热聚酰亚胺绝缘薄膜材料的研究进展进行介绍,系统综述聚酰亚胺基复合薄膜的设计思路与制备方法。对于聚酰亚胺/填料复合导热薄膜的设计,不仅要选择合适的基体与填料,还需要调控聚合物基体与导热填料的界面相互作用、分散形态等(如图1所示)。从性能平衡角度,不仅要考虑复合薄膜的导热性能,更要综合考虑其绝缘性能、力学性能以及可加工性等。本文着重从导热填料类型、尺寸、加入量,及其与聚酰亚胺基体的界面相互作用等方面,系统阐述复合薄膜材料导热性能的关键影响因素及导热行为机理,并对高性能聚酰亚胺基导热绝缘薄膜材料面临的技术挑战进行总结与展望。

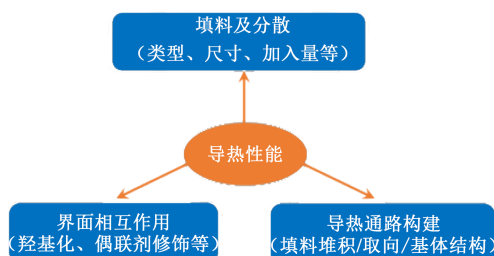


图1 聚酰亚胺基复合薄膜导热性能的影响因素

Fig.1 Key factors influencing the thermal conductivity of polyimide-based composite films

1 导热填料

热传导的本质是能量传递的过程,固体材料的

热传递形式可分为电子传热、声子传热和光子传热。导热填料的类型不同,其导热方式和机理也有所差别。常用的导热填料包括金属及其氧化物,例如银、铜、氧化铝等;陶瓷类材料,例如氮化硼、氮化铝、氮化硅等;碳材料,例如石墨、石墨烯、碳纳米管等。用于制备绝缘导热复合薄膜材料的填料需要具有良好的导热性和绝缘性,因此以自由电子导热形式为主的金属、碳材料等填料均无法满足绝缘要求,而以声子导热形式为主的陶瓷类填料成为制备绝缘导热复合薄膜的首选。

在众多的绝缘导热填料中,氮化硼(BN)具有高导热性、低吸湿性、低介电常数与介质损耗、优良的化学稳定性和相对低的密度,是制备兼具导热性能与绝缘性能的聚酰亚胺/填料复合薄膜材料的理想填料。BN具有六方、立方、菱方等晶型,其中六方氮化硼(h-BN)的综合性能最为突出。h-BN具有类似石墨的层状结构和晶格参数,氮和硼组成六角网状层面,层间靠范德华相互作用互相堆叠构成晶体。作为最常用的高性能绝缘导热填料之一,h-BN的导热系数高($180\sim 400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、绝缘性能优异,室温电阻率和电气强度分别达到 $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $3 \text{ kV}/\text{mm}$,介电常数为 $3\sim 4$ 。与此同时,h-BN的表面含有羟基、氨基等活性基团,非常有利于对填料表面进行不同需求的修饰改性,其结构如图2所示^[16]。

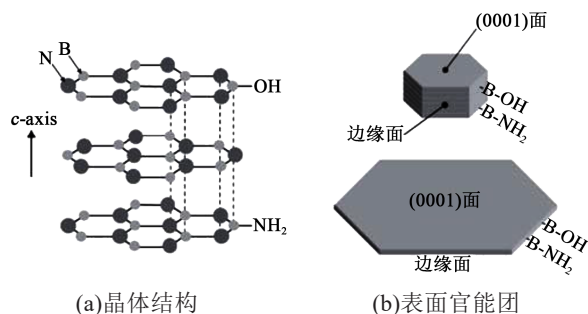


图2 六方氮化硼结构

Fig.2 Structure of h-BN

氮化硼纳米片(BNNS)是通过剥离六方氮化硼制备得到的,厚度在纳米尺度的单层或少层的二维片状纳米材料。与传统的多层大体积BN相比,BNNS的厚度更薄且纵横比更大,可以抑制声子散射现象,因而具有更高的面内导热系数和导热各向异性,并且可以通过特定材料制备方法实现复合薄膜材料的导热各向异性。BNNS的制备方法与石墨烯类似,主要包括机械剥离法、化学剥离法、化学气相沉积法等。早在2004年,研究人员就通过机械剥

离法制备得到了厚度为3.5~80 nm的BNNS^[17],但由于片层间的强相互作用决定了该方法无法实现纳米片的高效大量制备。之后球磨技术开始被应用于机械剥离,球磨产生的剪切力可有效破坏BN层间的相互作用,从而使层间分开形成纳米片层。目前,BNNS主要是通过球磨方式来实现机械剥离^[18]。化学剥离法即液相超声分散法,是通过将BN置于有机溶剂中,在溶剂和超声的共同作用下使层间相互分开,最终得到BNNS的分散液。通过液相超声法能制备得到厚度为2~10 nm的BNNS。化学气相沉积法是基于含硼元素和氮元素的前体化合物,在过渡金属催化剂的作用下反应合成BNNS的方法。最常用的前体化合物是硼嗪(B₃N₃H₆),其结构中同时含有等摩尔量的B、N元素,经去氢化反应即可制备出单层的氮化硼,使用不同的过渡金属可以得到不同形态的BNNS。

目前,针对高导热聚酰亚胺/填料复合薄膜的研究,绝大多数采用BN作为导热填料。大量研究表明,BN的类型、尺寸、加入量等均会对聚酰亚胺复合薄膜的导热性能产生重要影响。

1.1 导热填料的类型

BN填料厚度的减小会使声子散射现象减弱,因此BNNS的导热系数要明显高于块状的h-BN。对于相同厚度的BNNS,横向尺寸即表面积更大的BNNS更容易互相搭接,形成良好的导热通路,赋予复合薄膜材料更好的导热性能。此外,不同形状的BN组合或者BN与其他导热填料的组合,均有良好的协同作用,有利于复合薄膜导热性能的提升。

LIU L Z等^[19]采用粒径为1 μm的BN与粒径为200 nm的氮化铝(AIN)两种导热填料,以3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐与1,4-双(4-氨基苯氧基)苯合成的聚酰亚胺(BPDA/TPE-Q)为基体,制备了不同类型的聚酰亚胺复合薄膜。结果发现对于仅采用AIN一种导热填料的PI/AIN复合薄膜,当AIN的体积分数为9%时,其导热系数为0.675 W/(m·K);而同时采用BN与AIN两种填料时,设定填料总的体积分数为9%(BN、AIN的体积分数分别为3%和6%),复合薄膜的导热系数提高至0.711 W/(m·K),这表明两种导热填料的组合起到了良好的协同导热效果。MA X Y等^[20]同样采用BN与AIN两种填料,与聚酰亚胺(BPDA/TPE-Q)制备了导热复合薄膜。结果发现两种填料的总体积分数为6%,其中BN和AIN的体积分数分别为5%和1%时,复合薄膜的导热系数高于

仅加入体积分数为7% BN的复合薄膜。SONG H等^[21]以均苯四甲酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚(PMDA/ODA)为基体,考察了不同导热填料对聚酰亚胺复合薄膜性能的影响。结果发现当导热填料质量分数为30%时,PI/BN+AIN复合薄膜的面内导热性能远优于PI/BN复合薄膜。

YANG Y等^[22]以聚酰亚胺(PMDA/ODA)为基体,采用片状BN和针状碳化硅(SiC)晶须(直径为100~700 nm,长度为20~50 μm)作为导热填料,考察了填料混合使用对复合薄膜导热效果的影响。结果发现当复合薄膜中的填料总体积分数为27.6%,且BN与SiC的质量比为1:4时,复合薄膜的导热系数达到0.95 W/(m·K);具有较大比表面积的SiC晶须在聚酰亚胺基体中形成了主要的导热通道,BN起到连接SiC晶须的作用,从而增大了导热填料间互相接触的面积。

M H TSAI等^[23]使用BN和氧化石墨烯作为混合填料,其中氧化石墨烯质量分数仅为1%时,制备的聚酰亚胺(PMDA/ODA)复合薄膜在保持良好绝缘性能的基础上,导热性能得到明显提升。HE X H等^[24]采用质量分数分别为1%的氧化石墨烯和20%的BN为填料,同样与PMDA/ODA体系制备了高导热复合薄膜,其面内导热系数高达11.203 W/(m·K),同时保持了良好的绝缘性能。杨娜等^[25]以h-BN(粒径为3~5 μm)和纳米金刚石(ND,粒径为30~50 nm)为混合导热填料,制备了聚酰亚胺(PMDA/ODA)复合薄膜。当两种填料的总质量分数为30%,且h-BN与ND的质量比为9:1时,复合薄膜的导热系数为0.596 W/(m·K)。此外,YANG X等^[26]同样以h-BN和ND为混合导热填料,制备了3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐/4,4'-二氨基二苯醚(BTDA/ODA)为基体的复合薄膜。当混合填料的总体积分数为40%,且h-BN与ND质量比为10:1时,复合薄膜具有最高的导热系数0.980 W/(m·K)。

1.2 导热填料的尺寸

导热填料的尺寸会影响其与聚酰亚胺基体的界面热阻,进而影响复合薄膜的导热性能。在相同加入量下,通常尺寸较大的粒子有助于减小填料与聚合物基体的接触面积,降低界面热阻。但是填料粒子的尺寸大小并不是唯一决定界面热阻的因素,还与基体的界面相互作用等因素有关。

K SATO等^[16]采用粒径为0.7 μm和8 μm的h-BN为填料研究了粒径对聚酰亚胺导热复合薄膜性

能的影响,两种填料粒子的比表面积分别为 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结果发现,粒径为 $8 \mu\text{m}$ 的 h-BN 在基体中分散性极差,难以制备均匀的复合薄膜,而采用粒径为 $0.7 \mu\text{m}$ 的 h-BN 制备的复合薄膜具有优异的导热性能。这是由于虽然粒径小的填料比表面积更大,不利于界面热阻的降低,但由于填料表面含有更多的氨基、羟基等极性功能基团,填料与聚酰亚胺基体的界面结合力更强,反而获得了更高的导热性能。M HARUKI 等^[27]采用 3 种不同粒径的 h-BN 与聚酰亚胺(PMDA/ODA)基体制备了复合导热薄膜,系统考察了 h-BN 的粒径及加入量对薄膜面外导热系数的影响。如图 3 所示,3 种型号的 h-BN 粒径分别标记为 $11 \mu\text{m}$ (A)、 $5 \mu\text{m}$ (B)和 $0.2\sim 0.8 \mu\text{m}$ (C)。从图 3 可以看出,在相同填料加入量下,随着填料粒径的增大,复合薄膜的导热系数逐渐增大;同时随着加入量的提高,基于不同填料粒径的复合薄膜导热系数均呈增大趋势。

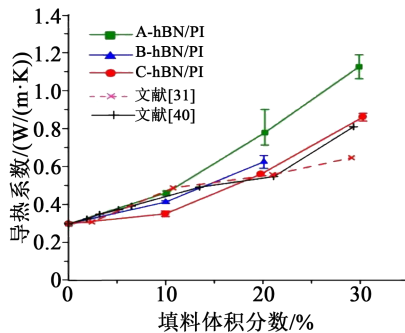


图3 填料粒径及加入量对PI复合薄膜导热系数的影响
Fig.3 Thermal conductivity of PI/h-BN composite films with different filler content and size

LIT L 等^[28]研究发现,采用同一形状但不同粒径的填料组合,可在较低加入量时即可获得高的堆积密度,并且填料间的接触面积更大,因而有助于改善复合薄膜的导热性能。他们采用尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 的 BN(mBN)与 70 nm 的 BN(nBN)为填料,制备了高导热聚酰亚胺(PMDA/ODA)复合薄膜,分别考察了两种填料单独使用或以不同质量比组合使用时复合薄膜的导热性能。如图 4 所示,当微米级和纳米级填料分别单独使用时,PI/mBN 复合薄膜的导热性能要优于 PI/nBN 体系;当两种填料配合使用时,mBN 和 nBN 质量比为 7:3 所制备的 PI/7mBN 复合薄膜具有最佳的导热性能,导热系数高达 $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,明显高于相同加入量且质量比为 3:7 的 PI/3mBN 复合薄膜。研究结果表明,不同粒径填料协同制备的

聚酰亚胺复合薄膜具有更高的导热性能,这主要是因为大尺寸的导热填料更容易相互连接形成导热通路,而小尺寸填料弥补了大尺寸填料间的空隙,整体上提高了填料的有效堆砌密度,相关导热机制如图 5 所示^[29]。

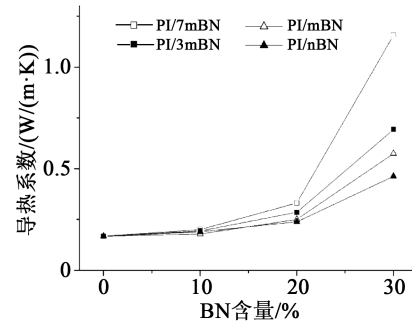


图4 不同填料粒径及组合对PI复合薄膜导热系数的影响
Fig.4 Thermal conductivity of PI/BN composite films with different mixed filler content and size

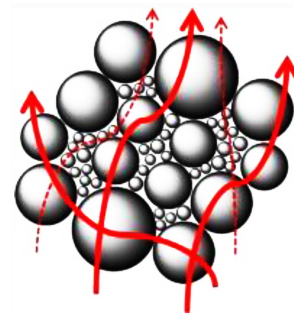


图5 高堆积密度的不同粒径填料组合及其导热路径示意图

Fig.5 Schematic diagram of mixed fillers with different size and the thermally conductive pathways based on their high bulk density

1.3 导热填料的加入量

导热填料加入量与复合薄膜的导热性能通常呈正比关系,即加入量越大,薄膜的导热系数越高。当导热填料用量较少时,填料易被聚酰亚胺基体所包覆,填料之间无法很好地接触,难以形成有效导热通路,热量只会在材料中积累或只有少量热量能被散发出去,因此起不到良好的导热效果。对于单组分聚合物基体制备的均相型复合薄膜,只有当填料加入量达到足够高时,填料粒子之间才可以相互搭接,形成导热“网链”或“桥接”,使热量沿导热通路快速导出。而对于双组分聚合物共混基体制备的相分离型复合薄膜,聚合物基体存在双连续相,由于导热填料的选择性分布,在改善薄膜导热性能

方面,填料加入量存在临界阈值,超过临界阈值后复合薄膜的导热系数将会明显提升。

ZHANG S H等^[30]考察了h-BN加入量对聚酰亚胺复合薄膜导热性能的影响。结果发现当h-BN质量分数小于20%时,复合薄膜的导热系数仅缓慢提升;当质量分数超过20%时,复合薄膜的导热系数显著提升。当填料质量分数为40%时,复合薄膜的导热系数从纯膜的0.148 W/(m·K)大幅提高至0.686 W/(m·K)。S DIAHAM等^[31]采用h-BN和纤锌矿型w-BN两类填料,以3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐/对苯二胺(BPDA/PDA)为基体,分别制备了不同填料加入量的聚酰亚胺复合薄膜。随着填料加入量的增加,两类复合薄膜的导热性能均呈线性升高趋势;特别是采用h-BN的体系,薄膜导热系数的提高幅度更大。

在改善薄膜导热性能的同时,填料的加入量会对复合薄膜的力学性能造成显著影响。Y J MIN等^[32]通过弯曲测试和电镜分析,对比了纯PI及PI/BN、PI/BNNS薄膜在不同填料加入量下的柔韧性。研究发现,随着BN加入量的增多,薄膜表面的断裂程度越明显,说明在聚合物基体中BN填料加入量较高时会对薄膜柔韧性造成损害。与PI/BN复合薄膜相比,PI/BNNS复合薄膜的断裂程度随BNNS加入量的增加而呈减小趋势,表明BNNS的加入可增强聚合物基体的抗弯强度。

2 填料与基体的界面相互作用

在聚酰亚胺/导热填料复合薄膜制备过程中,聚酰亚胺基体相与填料粒子之间的界面相容性是影响复合薄膜导热性能的关键因素。图6是聚合物/填料复合薄膜中基体与填料的界面相互作用区域示意图^[33],基体与填料相互接触的位置存在一个界面区。通常有机基体与无机填料两相界面的相互作用较弱,两相之间可能存在微小空隙,界面热阻较大,导致复合薄膜总体导热系数偏低。如何降低聚合物基体与导热填料的异性界面热阻至关重要。

将无机填料BN添加至有机聚合物基体中,由于两者较差的界面相容性,通常难以实现均匀有效的分散,填料容易团聚形成大聚集体,导致在薄膜制备过程中产生明显的空隙和缺陷,使得材料的力学性能遭到严重破坏。C KIZILKAYA等^[34]以3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐/3,3'-二氨基二苯砜(BTDA/

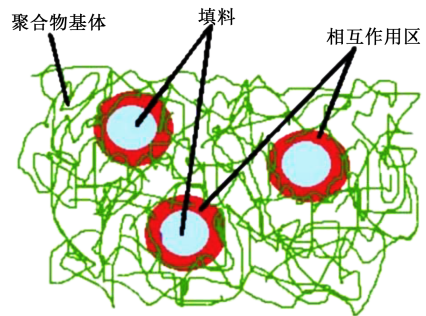


图6 聚合物与填料的界面相互作用区域示意

Fig.6 Schematic diagram of interfacial interaction area between polymer and filler

DADPS)为基体,考察了h-BN的加入对聚酰亚胺复合薄膜力学及导热性能的影响。研究发现,随着填料加入量的增加,复合薄膜的导热性能有明显改善,但拉伸强度、模量和断裂伸长率均有不同程度的下降。

GU J W等^[35]针对微米级BN所制备的聚酰亚胺复合薄膜,对比分析了薄膜导热性能的实测值与不同理论模型计算值的差异。如图7所示,导热系数实验测试值与理论计算值存在不同程度的偏差,这种偏差主要是受填料与聚酰亚胺基体的界面相互作用影响。由于导热填料与聚合物的声子频谱存在差异,并且两相的接触效果较弱,导致填料与聚合物基体之间的界面导热系数很低,在二者界面处存在明显界面热阻,使得复合薄膜的导热系数无法有效提升。

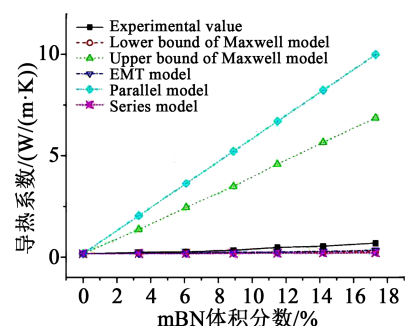


图7 PI复合薄膜的导热系数实测值与理论值对比
Fig.7 Thermal conductivities comparison between experimental and theory predicted values for PI/BN composite films

上述实验结果也反映出了绝大多数导热复合薄膜所面临的技术挑战。为此,可通过对导热填料进行表面功能修饰,有效改善填料与聚酰亚胺基体的界面相容性及分散性,进而在提升导热性能的同

时,改善复合薄膜的力学性能以满足实际应用要求。

通常有两种降低导热填料与聚合物基体界面热阻的方法:①采用合适尺寸的无机填料粒子,尽可能减小填料与有机基体的接触界面;②对填料进行表面修饰改性处理,提高填料与基体的界面结合力。其中,对导热填料进行表面功能化改性不仅可以减轻填料的团聚现象,显著提高填料在聚酰亚胺基体中的分散均匀性,还可以增强填料与聚合物基体的界面结合性能,形成良好的两相界面过渡层,有利于降低界面热阻。图8为以BN为代表填料的表面功能化方法示意图^[36],导热填料的表面修饰方法大致可分为非共价功能化和共价功能化两类。非共价功能化法主要是通过 π - π 相互作用在填料表面通过物理吸附其他聚合物进行修饰;共价功能化法是通过化学反应使BN表面接枝上官能团如羟基、氨基,或者化合物如硅烷衍生物,目前该方法研究最多且效果最好。

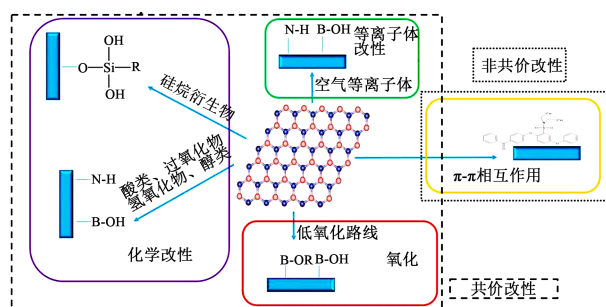


图8 以BN为代表填料的表面功能化方法
Fig.8 Surface functionalization method with BN as representative filler

2.1 羟基化改性处理方法

在导热填料例如BN的表面进行羟基化改性处理,是改善填料与聚合物基体界面相互作用的一种简便可行的方法。K SATO等^[169]研究发现,表面带有羟基的h-BN在有机溶剂中拥有更好的分散性,这是由于填料表面的活性基团与周围的聚酰亚胺基体存在明显的相互作用,不仅有利于减少缺陷,还能提供相容的界面并实现最小的界面声子散射。

对BNNS进行表面羟基化改性也可有效改善其与聚酰亚胺基体的界面相容性,降低声子的界面散射,进一步提高复合薄膜的导热性能。LIU X X等^[37]首先使用硫酸和磷酸对h-BN进行酸化处理,使其边缘产生羟基,然后通过液相剥离法制备了氧掺杂氮化硼纳米片(OBNNS)。为填料质量分数仅为

0.25%时,以PMDA/ODA体系为基体制备的复合薄膜的导热系数提升了50%。与此同时,复合薄膜的力学性能不仅没有损失,而且较纯聚酰亚胺薄膜有一定的提升。复合薄膜的拉伸强度与断裂伸长率分别为127.1 MPa和13.3%,较纯聚酰亚胺薄膜分别提高了26.2%和23.1%。基于电镜分析结果,发现羟基化改性处理后的OBNNS在聚酰亚胺基体中呈均匀且规整的分布,这无疑有利于提升复合薄膜的导热与力学性能。

2.2 偶联剂改性处理方法

采用偶联剂对导热填料的表面进行改性处理,是提高填料与聚合物基体界面相互作用最常见的方法。采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等对BN填料进行表面改性,可有效提高填料与聚酰亚胺基体的界面相互作用及界面结合性,并取得了良好的导热改善效果。

马莉莉等^[38]采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂对BN进行接枝改性,并与聚酰亚胺(PMDA/ODA)基体复合制备聚酰亚胺复合薄膜。研究发现,经硅烷偶联剂修饰改性的BN填料,在聚酰亚胺基体中的分散性以及复合薄膜的耐热性均优于采用钛酸酯偶联剂修饰改性的体系。同时,使用硅烷偶联剂的改性方法对填料与基体界面相容性的改善效果更好,复合薄膜的导热系数提升更为显著。M H TSAI等^[23]使用钛酸酯偶联剂(KR-44)对h-BN进行了表面改性处理,由此所制备的聚酰亚胺复合薄膜表现出良好的导热性能。C KIZILKAYA等^[34]采用硅烷偶联剂N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(Z-6020)与h-BN表面的羟基进行化学反应,以实现导热填料的共价功能化改性,并将其与聚酰亚胺(BTDA/DADPS)基体制备复合薄膜材料。结果表明,经硅烷偶联剂修饰后的h-BN均匀分散在聚酰亚胺基体中,对聚酰亚胺薄膜的导热性能具有良好的改善效果。CHEN Y M等^[39]将h-BN置于含有甲基三乙氧基硅烷的体系中进行球磨,得到粒径分布更小且表面吸附有硅氧烷低聚物的改性h-BN。将其与聚酰亚胺(PMDA/PDA)复合制备了具有优异导热性能的复合薄膜,当改性h-BN的质量分数为50%时,复合薄膜的导热系数高达1.583 W/(m·K)。

YANG N等^[40]将3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)接枝到h-BN表面。如图9所示,经硅烷偶联剂修饰改性后的填料(m-BN),表面极性发生很大变化,接触角由先前的53.5°提高到99.3°,

表明填料表面的疏水性增强,这有利于导热填料在聚酰亚胺(PMDA/ODA)基体中的分散。所制备复合薄膜的导热性能结果也证实了上述推测,基于m-BN的复合薄膜具有更高的导热系数,当填料的质量分数为40%时,其导热系数为0.768 W/(m·K),比未经硅烷偶联剂处理的体系提高了近0.1 W/(m·K)。

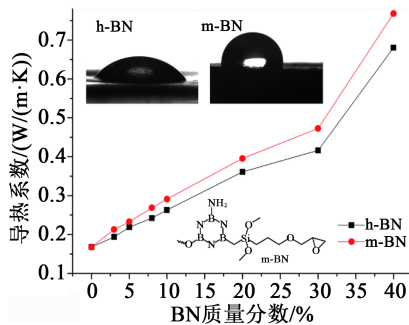


图9 填料修饰前后PI复合薄膜的导热系数对比

Fig.9 Comparison of thermal conductivity of PI/BN composite films before and after filler modification

LIU L Z等^[19]同样采用硅烷偶联剂KH-560对导热填料BN和AlN进行表面修饰,之后将混合填料加入至聚酰亚胺(BPDA/TPE-Q)基体中,所制备的复合薄膜的导热性能较未修饰体系有明显提升。此外,他们还重点对比了修饰前后复合薄膜的拉伸强度。随填料加入量的增大,未修饰改性的复合薄膜的拉伸强度显著下降;经表面改性处理后,体系的拉伸强度得到了一定程度提高,在相同加入量下提高了10 MPa左右。结果表明,填料经过表面修饰改性后,有效改善了与聚酰亚胺基体的界面结合性能,并有助于两相之间界面热阻的降低。

MA X Y等^[20]采用硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对BN和AlN两种填料进行了表面改性处理,并通过红外与X射线光电子能谱证实了偶联剂成功接枝在填料表面。研究发现,经硅烷偶联剂处理后的填料粒子在聚酰亚胺(BPDA/TPE-Q)基体中有良好的分散性,与未经表面处理的体系相比填料粒子的团聚现象得到显著改善。ZHANG S H等^[30]对h-BN先进行酸化处理以增加填料表面的羟基功能基团,之后采用硅烷偶联剂进行表面修饰处理。研究结果表明,改性处理可有效提高填料与聚酰亚胺基体的界面结合力和分散性能。当填料质量分数为40%时,PI/h-BN复合薄膜的导热系数提高至0.686 W/(m·K),是纯聚酰亚胺薄膜的4.6倍。OU X H等^[41]以硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧

基硅烷改性前后的BNNS为填料,分别制备了两种聚酰亚胺(BPDA/PDA)复合薄膜。研究发现,填料加入量相同时,基于改性BNNS的复合薄膜具有更高的透光率和导热系数。这主要是由于导热填料表面进行接枝改性之后,BNNS在基体中的分散性得到提升,减少了团聚现象,进而提高了透光率。同时,表面改性也增强了BNNS与基体之间的界面结合力,并降低了二者的界面热阻,因而有助于提高复合薄膜的导热系数。

2.3 其他表面改性处理方法

大量研究表明,将其他有机功能结构接枝到导热填料的表面,也会起到良好的界面改善效果,有助于聚酰亚胺复合薄膜导热及其他性能的提高。

YANG X等^[26]以聚酰亚胺(BTDA/ODA)为基体,发展了一种特殊的导热填料修饰改性方法。他们将BN依次进行酸化处理、二异氰酸酯(MDI)接枝反应以及芳香二胺4,4'-ODA的再次反应修饰,系统研究了不同加入量下填料表面改性处理对聚酰亚胺复合薄膜的导热及力学性能的影响。研究发现,基于修饰后末端带有氨基的氮化硼填料(BN-NH₂),不同加入量时复合薄膜的拉伸强度均有改善,填料质量分数为10%时材料的拉伸强度提高最明显,提升幅度超过30 MPa,同时材料的断裂伸长率也有小幅提升。填料质量分数为40%时,复合薄膜的导热系数为0.73 W/(m·K),较未修饰的体系提高了3.9倍。此外,在保证复合薄膜良好绝缘性能的前提下,进一步在BN-NH₂表面修饰纳米金刚石(质量比为10:1),制备的聚酰亚胺复合薄膜性能进一步提高。填料质量分数为40%时,复合薄膜的导热系数提高至0.98 W/(m·K),拉伸强度也较同等填料加入量下的PI/BN-NH₂复合薄膜提高了20 MPa左右。

H L LEE等^[42]为增强BN与聚酰亚胺(PEI)基体的界面结合力,采用原位聚合的方法制备了由聚酰亚胺(PMDA/ODA)改性的具有核-壳结构的填料粒子(PI-BN)。该改性填料首先由聚酰胺酸(PAA)原位聚合及沉淀分相得到PAA-BN,之后经化学酰亚胺化得到。如图10所示,与未改性的BN填料相比,基于改性PI-BN填料的PEI复合薄膜表现出更为优异的导热性能,面内和面外方向的导热系数均有明显提高。由此表明,导热填料经聚酰亚胺改性后,与PEI基体的界面热阻得到了有效降低,二者间的界面结合性也得到良好改善。

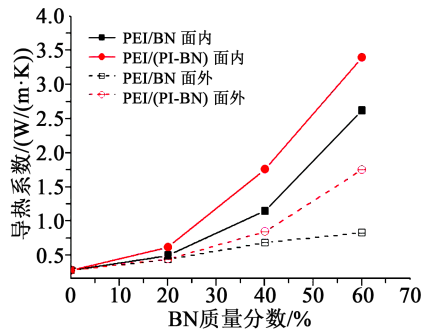


图10 基于改性填料的PEI复合薄膜的面内/面外导热系数

Fig.10 In-plane and out-of-plane thermal conductivities of PEI/BN composite films

LIU L等^[43]将乙基纤维素加入到h-BN与聚酰亚胺(PMDA/ODA)的复合体系中,考察了纤维素掺杂对复合薄膜导热及力学性能的影响。研究发现,由于h-BN与纤维素之间存在较明显的界面相互作用,纤维素能够促进h-BN在聚酰亚胺基体中保持良好分散。加入乙基纤维素的复合薄膜表现出更好的导热性能,与未添加乙基纤维素的体系相比导热系数提高了一倍左右。此外,相较于未加入乙基纤维素的体系,加入乙基纤维素的复合薄膜具有更优的力学性能,且随填料加入量的提高,复合薄膜拉伸强度的降低幅度得到较好改善。

3 结束语

面对应用领域对绝缘导热材料提出的更高性能要求,亟需解决聚酰亚胺绝缘薄膜本征导热性能差的问题,国内外研究人员围绕高性能导热聚酰亚胺绝缘薄膜材料开展了大量研究。通过在聚酰亚胺基体中加入绝缘导热填料,有效改善了聚酰亚胺绝缘薄膜材料的导热性能,相关研究取得了长足进展,对复合薄膜的导热行为也有了更为深刻的认识。

目前,针对聚酰亚胺基导热复合薄膜材料仍有诸多问题亟需解决,例如导热填料的界面性能及分散性仍较差、薄膜材料的导热性能与力学性能难以兼容等。为获得高导热性能的复合薄膜材料,填料粒子之间必须接触形成有效导热通路,往往需要加入大量的导热填料,而通过提高填料加入量的方式会牺牲复合薄膜的其他性能。特别是当填料加入量过高时,聚酰亚胺复合薄膜的力学性能会大幅降低,同时制备工艺性变差,甚至无法获得足够柔韧性的复合薄膜。目前,文献报道中绝大多数导热聚酰亚胺复合薄膜都存在力学性能不足的问题,距离

实际应用要求仍有差距。因此,如何通过填料改性及混合分散工艺等手段,来平衡聚酰亚胺基复合绝缘薄膜的高导热性能与力学性能,同时保持良好的电气强度和粘接强度等,将是未来研究攻关的重点。

参考文献:

- [1] 尹传根,范金辰,闵宇霖,等. 聚酰亚胺/氮化硼导热绝缘复合材料的进展[J]. 绝缘材料,2017,50(8):34-40.
- [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] ZHAI L, YANG S Y, FAN L. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines[J]. Polymer,2012,53(16):3529-3539.
- [4] 刘金刚,倪洪江,房光强,等. 特种聚酰亚胺薄膜制备技术新进展[J]. 绝缘材料,2015,48(1):1-9.
- [5] 杨洋,张燕,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.
- [6] YIN Q, HU Y Y, QIN Y T, et al. Construction of polyimide films with excellent dimensional stability and toughness via incorporating point-to-face multi-coordination structure[J]. Composites Part B: Engineering,2021,208(44):108566.
- [7] 王海涛,丁栋梁,刘乾,等. 聚酰亚胺基导热复合材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(8):159-166.
- [8] 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.
- [9] 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 Al_2O_3 microspheres and BN nanosheets[J]. RSC Advances,2020,10(69):42584-42595.
- [10] 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.
- [11] 何亭融,曲绍宁,尹训茜. 电子封装用环氧树脂/氮化硼导热复合材料的进展[J]. 绝缘材料,2020,53(7):12-17.
- [12] 江平开,陈金,黄兴溢. 高导热绝缘聚合物纳米复合材料的研究现状[J]. 高电压技术,2017,43(9):2791-2799.
- [13] 吴宇明,虞锦洪,曹勇,等. 高导热低填量聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报,2018,35(4):760-766.
- [14] 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.
- [15] DING D, WANG H, WU Z, et al. Highly thermally conductive polyimide composites via constructing 3D networks[J]. Macromolecular Rapid Communications,2019,40(17):1800805.
- [16] 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
- [17] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [18] LI L H, CHEN Y, BEHAN G, et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(32): 11862-11866.
- [19] 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.
- [20] MA X Y, LIU L Z, ZHANG X R, et al. Thermal conductivity enhancement of polyimide films filled with BN and AlN fillers[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(8): 959-968.
- [21] SONG H, KIM B G, KIM Y S, et al. Synergistic effects of various ceramic fillers on thermally conductive polyimide composite films and their model predictions[J]. *Polymers*, 2019, 11: 484.
- [22] 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.
- [23] TSAI M H, TSENG I H, CHIANG J C, et al. Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8639-8645.
- [24] 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.
- [25] 杨娜, 王农跃, 姚艳梅, 等. 氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1): 153-157.
- [26] YANG X, YU X, NAITO K, et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites filled with modified h-BN and nano-diamond hybrid filler[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(5): 3291-3298.
- [27] 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]. *Thermochimica Acta*, 2018, 662: 1-7.
- [28] LI T L, HSU S L. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized[J]. *Journal of Physical Chemistry Part B*, 2010, 114: 6825-6829.
- [29] CHOI S, KIM J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 51: 140-147.
- [30] ZHANG S H, LI X Y, GUAN X X, et al. Synthesis of pyridine-containing diamine and properties of its polyimides and polyimide/hexagonal boron nitride composite films[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 152: 165-172.
- [31] 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.
- [32] MIN Y J, KANG K H, KIM D E. Development of polyimide films reinforced with boron nitride and boron nitride nanosheets for transparent flexible device applications[J]. *Nano Research*, 2018, 11(5): 2366-2378.
- [33] LAU K Y, PIAH M A M. Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: A review[J]. *Malaysian Polymer Journal*, 2011, 6(1): 58-69.
- [34] KIZILKAYA C, MÜLAZIM Y, VEZIR KAHRAMAN M, et al. Synthesis and characterization of polyimide/hexagonal boron nitride composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1): 706-712.
- [35] GU J W, LÜ Z Y, WU Y L, et al. Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities via in-situ polymerization-electrospinning-hot press method[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 94: 209-216.
- [36] GUERRA V, WAN C, MCNALLY T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170-186.
- [37] LIU X X, JI T Y, LI N, et al. Preparation of polyimide composites reinforced with oxygen doped boron nitride nano-sheet as multifunctional materials[J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107963.
- [38] 马莉莉, 马涛, 王宝祥, 等. 不同偶联剂对聚酰亚胺/六方氮化硼复合薄膜的性能影响[J]. *绝缘材料*, 2017, 50(9): 15-20.
- [39] CHEN Y M, GAO X, WANG J L, et al. Properties and application of polyimide-based composites by blending surface functionalized boron nitride nanoplates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(16): 41889.
- [40] YANG N, XU C, HOU J, et al. Preparation and properties of thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(22): 18279-18287.
- [41] 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.
- [42] LEE H L, KWON O H, HA S M, et al. Thermal conductivity improvement of surface-enhanced polyetherimide (PEI) composites using polyimide-coated h-BN particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 20041-20046.
- [43] LIU L, SHEN S Y, WANG Y Y. Enhanced thermal conductivity of flexible h-BN/polyimide composites films with ethyl cellulose[J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 305-312.