



聚酰亚胺薄膜材料的热膨胀行为研究进展

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

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

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: zhailei@iccas.ac.cn; fanlin@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-09-06; 接受日期: 2021-10-25; 网络版发表日期: 2022-01-25

国家自然科学基金(编号: 51803221)资助项目

摘要 由于聚酰亚胺薄膜较高的热膨胀系数会对器件的性能和可靠性产生重要影响, 新一代高性能低膨胀聚酰亚胺薄膜材料的热膨胀行为引起了人们的极大关注. 目前针对聚酰亚胺薄膜所开展的热膨胀研究主要集中于面内热膨胀, 而面外及体积热膨胀行为、热膨胀各向异性的研究则较少, 缺乏对薄膜热膨胀行为机理的系统性深入认识. 本文系统总结了国内外在聚酰亚胺薄膜面内、面外及体积热膨胀方面取得的研究成果, 详细介绍了薄膜面内与面外的热膨胀评价表征方法, 重点阐述了聚酰亚胺的分子主链结构、局部分子运动、化学交联结构、薄膜聚集态结构及制备工艺等对热膨胀行为的影响机制, 并对下一步面临的挑战与研究方向进行了展望.

关键词 聚酰亚胺, 薄膜, 热膨胀行为, 表征方法, 影响因素

1 引言

聚酰亚胺薄膜材料具有优异的耐高低温性能、力学性能、绝缘性能及化学稳定性等, 已广泛应用于电子、微电子、显示、航空、航天及新能源等领域^[1-6]. 作为重要的柔性基板和层间介电材料, 聚酰亚胺薄膜在器件制备中会与玻璃、铜箔等其他材料接触, 经历高温工艺之后二者的界面处往往会形成明显的热应力, 造成器件发生剥离、翘曲等尺寸形变问题, 严重影响器件的性能与可靠性^[7,8]. 热应力的产生主要与加热过程中两种材料的热膨胀行为密切相关, 无机或金属材料的热膨胀系数(CTE)通常在5~15 ppm/°C左右, 而大多数聚酰亚胺薄膜材料则具有更高的CTE. 二者CTE的不匹配导致了接触界面在高温时会产生较大残

余应力, 从而引起不同程度的热形变^[9-11]. 为此, 改善聚酰亚胺薄膜材料的热尺寸稳定性一直是国内外研究的重点. 随着应用场景和工艺条件的不断提高, 聚酰亚胺薄膜的热膨胀性能面临越来越苛刻的要求. 特别是在多层堆叠的先进电子及半导体封装领域, 聚酰亚胺薄膜材料的面外及体积热膨胀行为更是受到极大关注^[12-14]. 一方面, 聚酰亚胺材料需要在更高温度下具有与无机或金属材料相适宜的低膨胀甚至超低膨胀; 另一方面, 聚酰亚胺薄膜材料需要在不同方向上均表现出良好的热尺寸稳定性, 同时具有低的体积热膨胀系数及热膨胀各向异性.

对于聚合物薄膜材料, 实际存在三种不同类型的热膨胀行为: 面内线性热膨胀、面外线性热膨胀和体积热膨胀(图1)^[15,16]. 由于薄膜材料在面外方向即厚度

引用格式: Wang CO, Zhai L, Gao MY, Jia Y, Mo S, He MH, Fan L. Research progress in thermal expansion behavior of polyimide films. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 437-451, doi: 10.1360/SSC-2021-0205

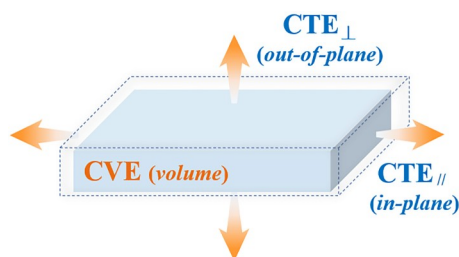


图1 聚酰亚胺薄膜的热膨胀行为示意图(网络版彩图)
Figure 1 Schematic illustration for thermal expansion of typical polyimide film (color online).

方向上的尺寸通常为几微米至百微米, 常规测试技术难以有效地表征厚度尺寸随温度变化而产生的细微变化. 因此, 目前针对聚酰亚胺薄膜所开展的热膨胀研究主要集中于面内方向的线性热膨胀, 而对薄膜的面外线性热膨胀、体积热膨胀行为及热膨胀各向异性的研究则较少, 这也导致对聚酰亚胺薄膜材料热膨胀的行为机理仍缺乏系统深入的认识.

为实现对聚酰亚胺薄膜材料热膨胀性能的有效设计与调控, 精确表征薄膜的三类热膨胀行为是先决条件, 分析并阐明薄膜热膨胀行为的影响变化规律是关键. 基于目前国内外人员已开展的工作, 总结薄膜材料的面内、面外及体积热膨胀评价方法, 梳理不同体系聚酰亚胺薄膜的热膨胀行为影响因素, 将对高性能聚酰亚胺薄膜材料的研究与应用具有重要意义. 为此, 本文针对聚酰亚胺薄膜材料的热膨胀行为, 重点综述了评价方法和影响因素两方面的研究进展, 系统介绍了国内外关于聚酰亚胺薄膜面内和面外线性热膨胀、体积热膨胀以及热膨胀各向异性的评价表征方法, 分析总结了聚酰亚胺的分子主链结构、局部分子运动、化学交联结构、薄膜聚集态结构及其制备工艺等因素的影响, 并对当前聚酰亚胺薄膜材料热膨胀行为研究面临的挑战与下一步研究方向进行了展望.

2 聚酰亚胺薄膜材料热膨胀的评价方法

对于聚酰亚胺薄膜材料, 在单一方向上的热膨胀行为包括薄膜面内和面外方向两类线性热膨胀, 常用面内线性热膨胀系数($CTE_{//}$)和面外线性热膨胀系数($CTE_{\perp}$)表示. 此外, 针对薄膜材料受热产生的体积尺寸变化, 则常以体积热膨胀系数(CVE)来表征薄膜的整体热膨胀行为.

2.1 面内线性热膨胀

根据线性热膨胀的定义, 薄膜材料在面内方向的 $CTE_{//}$ 计算公式如下:

$$CTE_{//} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \frac{(l_T - l_0)}{(T - T_0)} \quad (1)$$

式中, l 为薄膜的长度, T 为温度, 下标0和 T 分别表示初始和最终温度. 在一定温度变化范围内, 根据薄膜在面内方向上的长度变化即可计算得到 $CTE_{//}$ 数值. 常用的面内线性热膨胀测试方法包括热机械分析法(TMA)、变温广角X射线衍射法(VT-WAXD)等.

2.1.1 热机械分析法

热机械分析法简称TMA法, 该方法是采用热机械分析仪以拉伸模式测量薄膜长度随温度的变化, 根据尺寸与温度曲线的斜率计算获得不同温度区间的 $CTE_{//}$ 数值^[17]. 该方法的测试精度较高、样品处理便捷且测试速度较快, 是目前测试薄膜材料 $CTE_{//}$ 最通用的方法.

2.1.2 广角X射线衍射法

该方法简称VT-WAXD法, 适用于具有高度有序性结构的薄膜材料, 主要通过X射线衍射方法表征聚酰亚胺晶格参数随温度变化的情况, 以此间接反映材料的面内热膨胀^[18,19]. 当分子链呈有序规整排列时, 薄膜将表现出较明显晶格结构, 如图2所示.

按照分子链排列的方向, 晶格结构中 c 轴为面内链轴方向, a 轴和 b 轴分别为面内和面外垂直于链轴的方向. 对于主要在薄膜面内方向发生取向排列的聚酰亚胺薄膜而言, a 轴和 c 轴方向上的线性热膨胀可近似反

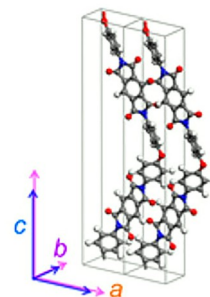


图2 典型聚酰亚胺的晶格结构示意图^[19] (网络版彩图)
Figure 2 Schematic illustration of the typical polyimide lattice structure [19] (color online).

映薄膜在面内方向的热膨胀行为, 而**b**轴方向上的线性热膨胀则可表征薄膜的面外热膨胀行为. 相关计算公式如下:

$$\text{CTE}_a = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{a_0} \frac{\Delta a}{\Delta T} \quad (2)$$

$$\text{CTE}_c = \frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{c_0} \frac{\Delta c}{\Delta T} \quad (3)$$

式中: *a*和*c*分别为分子链在*a*轴和*c*轴方向上的晶格参数, *T*为温度.

由于该方法对样品的结晶有序性要求较高, 更多反映微观尺度下晶格尺寸的热膨胀变化情况, 以此来反映薄膜材料的宏观尺寸变化有一定局限性. 研究人员曾采用TMA和VT-WAXD两种方法分别表征了结晶性聚酰亚胺薄膜的面内热膨胀, 结果表明晶格*c*轴方向上的热膨胀可较好地反映薄膜的面内热膨胀^[20]. 然而, 大多数聚酰亚胺薄膜中除高度有序的结晶区域外还存在大量无定形态结构, 采用该方法表征薄膜的线性热膨胀行为时会出现较大误差, 无法准确反映出非晶区域对薄膜热膨胀的影响.

2.2 面外线性热膨胀

与面内线性热膨胀类似, 薄膜材料在面外方向即厚度方向上会随温度的升高而发生线性热膨胀, 面外方向的CTE_⊥计算公式如下:

$$\text{CTE}_\perp = \frac{1}{d_0} \frac{\Delta d}{\Delta T} = \frac{1}{d_0} \frac{(d_T - d_0)}{(T - T_0)} \quad (4)$$

式中, *d*为薄膜的厚度, *T*为温度, 下标0和*T*分别表示初始和最终温度. 如何准确获得薄膜材料在不同温度时的厚度尺寸变化是计算CTE_⊥的关键. 常用聚酰亚胺薄膜的厚度在5~100 μm, 在微米级尺度上实现尺寸变化率的精准测量是面临的重要技术挑战, 这也极大地限制了有关薄膜面外热膨胀的研究工作. 国内外研究人员相继探索了多种适用薄膜材料的面外线性热膨胀表征方法, 包括热机械分析法、变温X射线衍射法、电容法和光学干涉法等.

2.2.1 热机械分析法

采用热机械分析仪的压缩模式可表征薄膜材料在一定厚度时的面外尺寸变化. 受仪器测试精度限制, 直

接对单层较薄样品进行测试难以准确获得面外热膨胀数据. 实际通常采用不同策略来增大薄膜样品厚度方向上的尺寸, 之后再表征薄膜的面外热膨胀^[21]. 例如, 多次涂覆或旋涂法、多张薄膜叠层复合法等.

该方法测试条件较苛刻, 所获得的面外热膨胀数据重复性较差, 即使采用增大样品厚度的方法仍存在精度较低的问题. 有文献报道称^[22], 对于单轴拉伸取向的薄膜, 可采用薄膜取向轴法线方向上的CTE_∥近似表征未取向薄膜的CTE_⊥.

2.2.2 变温广角X射线衍射法

对于具有高度有序结构的聚酰亚胺薄膜材料, 同样可利用变温X射线衍射法来表征某一方向上的晶格参数随温度的变化, 以此反映薄膜的面外热膨胀. 如前所述, 晶格的*b*轴方向与薄膜厚度方向的分子链排列更相近, 利用此方向上的晶格参数变化可近似表征CTE_⊥, 计算公式如下:

$$\text{CTE}_b = \frac{1}{b_0} \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{b_0} \frac{\Delta b}{\Delta T} \quad (5)$$

式中, *b*为分子链在*b*轴方向上的晶格参数, *T*为温度. 与面内热膨胀的表征类似, 该方法更适用于结晶性聚酰亚胺, 测试结果只在一定程度上反映薄膜材料宏观层面的面外热膨胀变化, 对于结晶程度较低或非结晶性聚酰亚胺薄膜, 该方法有很大的局限性. 但该方法对从微观层面分析薄膜材料的面外热膨胀机理, 探讨分子结构对热膨胀行为影响仍有积极意义.

2.2.3 电容法

该方法是利用薄膜材料在厚度方向上电容随温度的变化情况, 来表征薄膜在面外方向上的尺寸变化^[23,24], 相关计算公式如下:

$$\text{CTE}_\perp = \frac{1}{d_0} \frac{\Delta d}{\Delta T} = -\frac{1}{C_0} \frac{\Delta C}{\Delta T} + 2\alpha' \quad (6)$$

式中, *d*为薄膜的厚度, *C*为薄膜的电容, *α'*为金属电极的热膨胀系数. 由于测试过程中薄膜夹在金属电极之间, 考虑到电极的尺寸变化将对测试结果的影响, 因而引入金属电极的热膨胀系数*α'*进行修正.

由于聚酰亚胺薄膜的电性能对吸湿率等因素较为敏感, 因此该方法需要对样品进行严格的干燥预处理, 同时对测试环境提出了较高的要求. 研究人员曾采用

不同方法测试127 μm 聚酰亚胺薄膜的面外热膨胀^[23], 相比于TMA法和Fabry-Perot激光干涉法, 电容法测试的面外热膨胀具有较好的准确度, 并对较小厚度、较低热膨胀的薄膜材料有更好的灵敏性。此外, 有报道称先在薄膜样品表面喷涂薄Cu层, 之后再连接电极测试厚度方向上的电容变化, 可获得更精确的测试数据^[25,26]。据此方法分析了2 μm 聚酰亚胺薄膜的面外热膨胀, 取得了良好的实验结果。

2.2.4 光学干涉法

该方法基于薄膜样品的光学干涉现象, 根据材料的红外或激光光学干涉曲线随温度改变而发生变化, 计算出不同温度时薄膜的厚度变化情况^[27]。此方法要求样品在相应测试波数区域具有一定的透光性, 同时对薄膜厚度也有一定要求, 已有报道的薄膜厚度大多在10 μm 左右。

目前近红外干涉法较常见, 测试时通常选择聚酰亚胺无光学吸收的波数区间(4000~6000 cm^{-1}), 通过周期性干涉条纹的相关参数可计算获得薄膜的厚度信息^[28,29]。进一步结合变温测试手段, 由不同温度时的薄膜干涉曲线可计算得到 $\text{CTE}_{\perp}$ 。如图3所示, 由于薄膜的厚度尺寸变化值(Δd)与不同温度时薄膜的折射率(n)、相邻干涉峰的波数差($\Delta\nu$)有关, 通过表征薄膜在不同温度下的干涉曲线, 由下述公式计算可得到厚度方向上尺寸随温度的变化情况:

$$\Delta d = \frac{1}{4n_T\Delta\nu_T} - \frac{1}{4n_{25^\circ\text{C}}\Delta\nu_{25^\circ\text{C}}} \quad (7)$$

其中, 薄膜的折射率可通过测定干涉曲线透过率变化进行计算, 相关计算公式如下:

$$n = n_0 \times \frac{1 + \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - \Delta T}}{1 + \sqrt{1 - \Delta T}}}}{1 - \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - \Delta T}}{1 + \sqrt{1 - \Delta T}}}} \quad (8)$$

式中, n_0 为空气折射率, 一般选取1.00035, ΔT 为薄膜干涉谱图的振幅。研究人员曾对PMDA/ODA薄膜的近红外干涉曲线进行模拟分析, 在室温至380 $^\circ\text{C}$ 范围内的模拟谱图与实测谱图有良好的重合性, 证实了光学干涉法测试薄膜面外热膨胀的可靠性。

除上述改变测试波长的光学干涉方法外, 通过某一特定波长的光源获得相应的干涉谱图也可计算得到

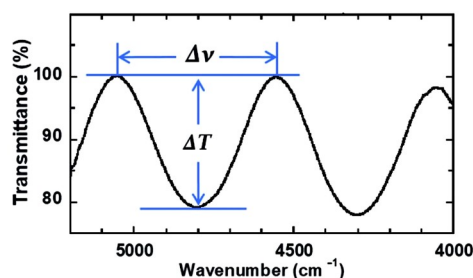


图3 聚酰亚胺薄膜的红外干涉谱图^[29] (网络版彩图)

Figure 3 Near-IR interferometric spectra of polyimide film ^[29] (color online).

薄膜材料的面外热膨胀数据。有文献报道基于He-Ne激光光源的激光干涉仪, 由Fabry-Perot法获得了聚酰亚胺薄膜在不同温度时的激光干涉曲线, 以此表征分析了薄膜厚度及测试方法对面外热膨胀的影响^[23,30]。

2.3 体积热膨胀及各向异性

基于薄膜材料在单一方向上的线性热膨胀, 可进一步获得整体的体积热膨胀^[31,32]。根据体积热膨胀的定义, CVE的计算公式如下:

$$\text{CVE} = \text{CTE}_x + \text{CTE}_y + \text{CTE}_z \quad (9)$$

式中, x 、 y 表示薄膜面内相互垂直的两个方向, z 表示薄膜的面外方向。对未取向的薄膜材料, 其面内方向无明显各向异性或各向异性程度较小, CTE_x 与 CTE_y 近似相等, 上式可简化为

$$\text{CVE} = 2 \times \text{CTE}_{//} + \text{CTE}_{\perp} \quad (10)$$

基于上述公式, 分别获得薄膜在面内和面外方向上的热膨胀数据, 即可计算得到其CVE值。采用VT-WAXD方法分别表征晶格结构在不同方向上的热膨胀, 由此加和计算得到类似的CVE值, 可近似表征薄膜的体积热膨胀行为。此外, 薄膜的体积热膨胀还可通过压力-体积-温度法(PVT法)进行直接表征^[15,33]。该方法是将完全干燥的薄膜样品密封后放入限制流体中, 通过反复调节温度和压力, 测试不同条件下限制流体的体积变化, 从而获得薄膜的CVE数值。其中, 限制流体应选择PVT参数相对固定的液体, 如汞。

对于聚酰亚胺薄膜材料, 由于其热膨胀行为与分子链在面内方向上的取向排列紧密等相关, 因而往往表现出不同程度的热膨胀各向异性, 且面外热膨胀通常远高于面内热膨胀^[31]。为此, 研究人员定义热膨胀

各向异性参数(η), 来表征薄膜材料在面内和面外方向上的热膨胀差异^[29]. 相关计算公式如下:

$$\eta = \frac{\text{CTE}_{\perp} - \text{CTE}_{\parallel}}{\text{CVE}} \quad (11)$$

Sensui等^[31]认为, 聚酰亚胺薄膜的体积热膨胀在一定结晶度下应保持为固定值, 当薄膜具有较低的面内热膨胀时, 理论上会表现出较大的面外热膨胀, 进而呈现出不同的热膨胀各向异性^[34]. Ishii等^[32]对未拉伸取向聚酰亚胺薄膜出现的面内负膨胀现象进行分析时, 提出当薄膜在面内方向同时具备很高取向程度和较少结晶形貌时, 薄膜会更倾向于在面外方向发生热膨胀, 而面内方向则表现为负膨胀即热收缩现象.

对聚酰亚胺薄膜材料常用的热膨胀系数表征方法进行汇总, 如表1所示. 研究人员针对聚酰亚胺薄膜材料在面内和面外方向的线性热膨胀, 已建立了多种不同的测试方法, 各方法均有其适用性和限制条件. 目前仍缺乏不同表征方法之间的系统比对, 需进一步完善适用于薄膜材料热膨胀的分析手段.

3 聚酰亚胺薄膜材料热膨胀的影响因素

聚酰亚胺薄膜的热膨胀行为与分子结构、制备工艺等有直接关系, 不同因素对薄膜的热膨胀行为影响不尽相同. 以下对聚酰亚胺薄膜热膨胀行为的影响因素进行了分析, 分别从聚合物分子结构、薄膜聚集态结构及制备工艺三方面进行了详细介绍. 图4给出了薄膜热膨胀行为文献中代表性的聚酰亚胺分子结构.

3.1 聚合物分子结构

3.1.1 分子主链结构

聚酰亚胺的化学分子结构与薄膜的热膨胀行为有重要关系, 分子主链的刚性与柔性、线性与弯曲程度等直接影响薄膜的线性或体积热膨胀^[35-39]. 同时, 分子主链的化学结构与薄膜的取向、结晶或堆积情况紧密相关, 因此在分析聚酰亚胺薄膜的热膨胀行为时, 应首先考虑分子主链结构的影响.

Tong等^[23]采用TMA法和电容法, 分别表征了127 μm 的商品化Kapton薄膜(PMDA/ODA)在面内与面外方向的热膨胀. 薄膜在50~150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的 $\text{CTE}_{\parallel}$ 和 $\text{CTE}_{\perp}$ 分别约为34和81 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 面外方向的热膨胀约为面内方向的2.4倍. 研究人员认为这与聚酰亚胺分子链的面内取向有关. 实验还发现不同表征方法之间的面外热膨胀数据存在显著差异, 由激光干涉法测得该薄膜的 $\text{CTE}_{\perp}$ 约为134 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$.

基于前驱体溶液Pyralin PI-2611, 研究人员通过重复旋涂制备了约172 μm 的BPDA/PDA薄膜, 采用TMA表征了薄膜的面内与面外热膨胀性能^[21]. 在25~150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 薄膜的 $\text{CTE}_{\parallel}$ 和 $\text{CTE}_{\perp}$ 分别为2.6~5和74 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$. Chen等^[30]基于前驱体溶液Pyralin PI-5810D, 采用同样的方法制备了21.7 μm 的BPDA/PDA薄膜. 结果表明, 薄膜的 $\text{CTE}_{\parallel}$ 在25~400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内接近于0, 而激光干涉法测试得到的 $\text{CTE}_{\perp}$ 在300 $^{\circ}\text{C}$ 以下约为200 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 更高温度时薄膜的面外热膨胀快速增大.

Saraf等^[40]考察了三种商品化薄膜Kapton-H、Upilex-R和Upilex-S的热膨胀行为, 分子结构分别为PMDA/ODA、BPDA/ODA和BPDA/PDA. 在50~150 $^{\circ}\text{C}$

表1 聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数表征方法汇总

Table 1 Comparison of different analytical methods for coefficients of thermal expansion of polyimide films

热膨胀系数	表征方法	测试物理量	方法特点	参考文献
$\text{CTE}_{\parallel}$	TMA法	薄膜长度	测试精度较高, 样品处理便捷, 测试速度较快	[17]
	VT-WAXD法	晶格尺寸	反映微观尺度晶格尺寸的热膨胀变化, 无法准确表征宏观薄膜样品中非晶区域的影响	[18,19]
$\text{CTE}_{\perp}$	TMA法	薄膜厚度	受薄膜厚度限制, 需多次涂覆/旋涂或叠层复合以提高精度	[21]
	VT-WAXD法	晶格尺寸	反映微观尺度晶格尺寸的热膨胀变化, 无法准确表征宏观薄膜样品中非晶区域的影响	[18,19]
	电容法	薄膜电容	对样品和环境要求苛刻, 受湿度影响较大	[23,24]
	光学干涉法	薄膜透光率 干涉峰波数差	测试精度较高, 样品厚度及测试波数区域的透光性有要求	[29,30]
CVE	PVT法	薄膜体积	测试较为繁琐, 需反复调节温度和压力进行测试	[15,33]

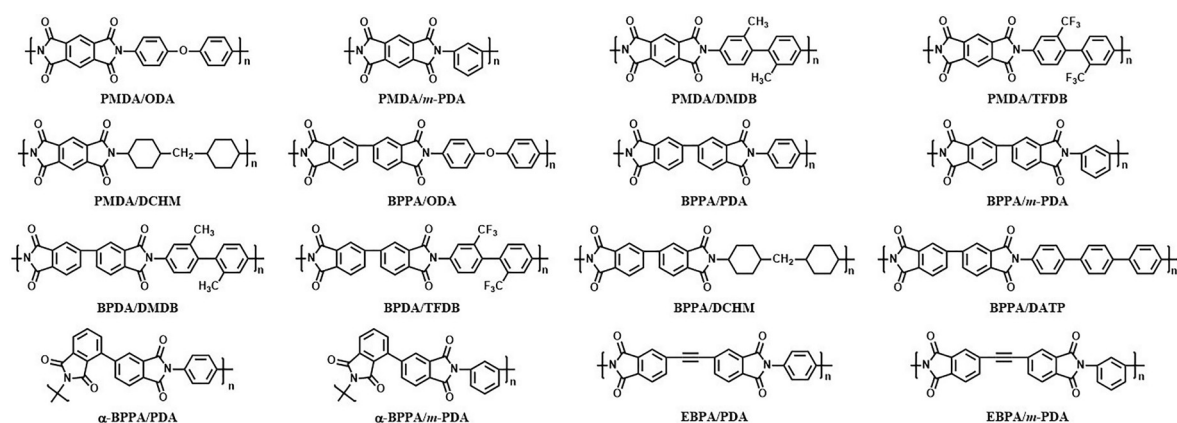


图4 文献中代表性聚酰亚胺的分子结构

Figure 4 The molecular structures of representative polyimides reported in the literature.

范围内, 含有柔性醚键的Kapton-H和Upilex-R薄膜的 $CTE_{//}$ 分别为20和15 ppm/°C, 而其 $CTE_{\perp}$ 分别为83和52 ppm/°C. 相比之下, 具有刚性主链结构的Upilex-S具有最低的 $CTE_{//}$ 和 $CTE_{\perp}$, 分别为8和51 ppm/°C. 研究人员还采用前驱体溶液Pyralin PI-2540、PI-2611和PI-2525, 旋涂制备了厚度为25 μm 的不同结构体系的薄膜^[33], 结构分别为PMDA/ODA、BPDA/PDA和BTDA/ODA/*m*-PDA. 通过TMA法和PVT法分别考察了薄膜的 $CTE_{//}$ 和 CVE , 并由二者差值计算得到了薄膜的 $CTE_{\perp}$. 结果表明, 聚酰亚胺分子主链的刚柔性与薄膜的热膨胀行为密切相关, 并显著影响薄膜的热膨胀各向异性. 在50~200°C范围内, PMDA/ODA的 $CTE_{//}$ 和 $CTE_{\perp}$ 分别为33和126 ppm/°C; 刚性结构的BPDA/PDA表现出最小 $CTE_{//}$ 和最大 $CTE_{\perp}$, 分别为3和148 ppm/°C; 而柔性结构的BTDA/ODA/*m*-PDA则正好相反, 面内和面外分别为47和56 ppm/°C. 三类薄膜的 $CTE_{\perp}$ 均大于 $CTE_{//}$, 且面内热膨胀的降低伴随着面外热膨胀的增大, 然而三者的 CVE 变化却并不明显, 均在150~192 ppm/°C.

Arnold等^[22]制备了不同共聚比例(10/0/10、7/3/10和5/5/10)的BPDA/PMDA/TFDB薄膜, 并基于单轴拉伸取向的薄膜, 以垂直于取向方向上的热膨胀近似表征未取向薄膜的面外热膨胀. 共聚薄膜在50~200°C的 $CTE_{//}$ 和 $CTE_{\perp}$ 分别为2.59~6.98和45.8~48.1 ppm/°C, 并随着PMDA含量提高, 薄膜在两个方向上的热膨胀系数均呈现一定程度的降低.

Ando等^[29]采用旋涂法分别制备了PMDA和BPDA

系列共10种不同结构的聚酰亚胺薄膜, 通过TMA法和红外干涉法表征了薄膜的面内和面外热膨胀. 如图5所示, 具有刚性主链结构的体系, 薄膜在面内方向通常表现为较低或负膨胀, 而在面外方向有较大热膨胀, $CTE_{\perp}$ 约为 $CTE_{//}$ 的20~40倍. 其中, 刚性结构的PMDA/DMDMB表现出最小的 $CTE_{//}$ 和最大的 $CTE_{\perp}$, 分别为-10.9和229.8 ppm/°C. 具有弯曲或柔性主链结构的体系, 面内与面外热膨胀趋于一致, 如BPDA/ODA薄膜的 $CTE_{//}$ 和 $CTE_{\perp}$ 分别为46.2和50.2 ppm/°C. 研究还发现, 当二胺结构相同时, BPDA体系相比PMDA体系往往会具有更低的体积热膨胀.

Song等^[41]基于含噻唑结构的ODPA/DAPBO薄膜, 由TMA法表征了40 μm 薄膜在玻璃态下的面内和面外热膨胀. 该薄膜的 $CTE_{//}$ 和 $CTE_{\perp}$ 分别为22.5和62.3 ppm/°C. 有文献报道采用异构结构二酐BPDA、 α -BPDA和PMDA, 与对位或间位结构二胺PDA、*m*-PDA分别制备了具有线性或扭曲主链结构的聚酰亚胺薄膜, 对比考察了其热膨胀行为的差异^[42]. 具有线刚性主链结构的BPDA/PDA表现出最低面内热膨胀和最大面外热膨胀, 热膨胀各向异性最为显著. 相比之下, 具有扭曲结构的 α -BPDA/PDA则有较高面内热膨胀和较低面外热膨胀, 同样扭曲结构的BPDA/*m*-PDA具有最低的面外和体积热膨胀, $CTE_{\perp}$ 和 CVE 分别为40.6和113.7 ppm/°C. 此外, PMDA/*m*-PDA也表现出较低面外和体积热膨胀, 表明间位结构*m*-PDA有利于降低体积热膨胀.

Brillhart等^[18]基于BTDA、PMDA分别与不同结

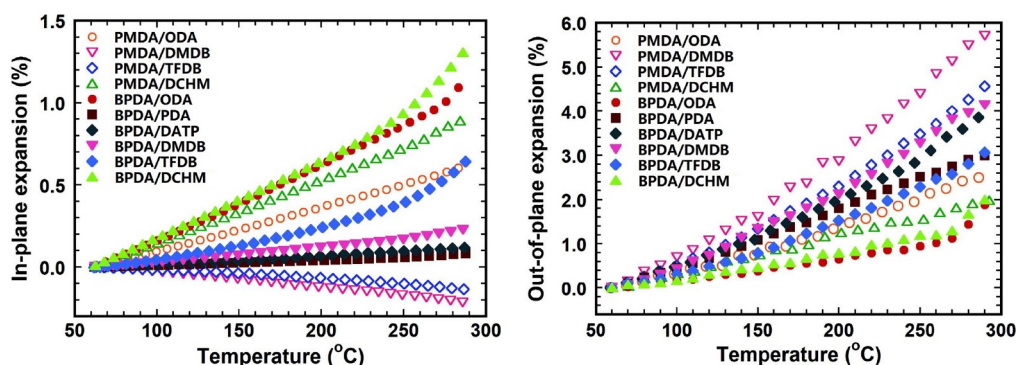


图 5 不同分子结构聚酰亚胺薄膜在面内和面外方向上的热膨胀^[29] (网络版彩图)

Figure 5 The in-plane and out-of-plane thermal expansion of polyimide films with different structures ^[29] (color online).

构含醚二胺制备了两种半结晶性LARC-CPI和NEW-TPI薄膜, 并采用VT-WAXD方法考察了薄膜的晶胞在25~325 °C范围的热膨胀行为. 在晶胞的 a 、 b 两个方向上, 二者的晶格参数与温度变化呈线性关系, 但在 c 轴方向上未观察到明显改变. LARC-CPI在 c 轴方向上的热膨胀系数小于8 ppm/°C, 而NEW-TPI的 c 轴热膨胀可能为微弱负值. 研究人员推导出两种薄膜的晶胞体积热膨胀系数与温度的关系式, LARC-CPI相比于NEW-TPI表现出更大的体积热膨胀.

此外, 为排除取向或结晶程度差异对热膨胀行为的干扰, 研究人员分析了13种半结晶性或结晶性聚酰亚胺的晶格结构尺寸随温度的变化情况, 进而得到晶格级别的热膨胀数据^[19]. 在 a 轴和 b 轴方向上, 含有柔性主链结构的体系如PMDA/BAPB具有明显更大的热膨胀, 而含有刚性主链结构的体系, 如BPDA/PDA则普遍具有较低的线性热膨胀. 其中, PMDA/ODA表现出最明显的热膨胀各向异性, 在 a 轴方向上表现出负膨胀, 而在 b 轴方向上呈最大热膨胀, 分别为-44和196 ppm/°C. 除BPDA/DMDDB外, 其余体系在 c 轴方向上的热膨胀均很低且大多为负膨胀, CTE_c 约为-8.8~7.0 ppm/°C. 研究认为线性热膨胀和热膨胀各向异性除与晶格的分子链结构有关外, 还与堆积程度、分子链构象密切相关. 研究还发现不同体系的体积热膨胀与分子主链结构的关系并不明显, 而与其重量密度呈较好的线性负相关. 如图6所示, CVE随着重量密度的增大而呈现降低趋势. 其中, PMDA/PDA和PMDA/BAPB分别表现出最小和最大的CVE, 分别为116和196 ppm/°C.

3.1.2 局部分子运动

由于聚酰亚胺薄膜热膨胀行为的考察温度区间通常在玻璃化转变温度(T_g)以下, 分子链段运动尚未发生, 因此主链结构中的局部分子运动即次级转变情况与薄膜在玻璃态时的热膨胀行为有更为直接的关系^[29,43~45]. 通过向结构中引入不同空间体积和旋转位阻的取代基团或非对称单元等, 将会对薄膜的热膨胀行为产生重要影响.

Ando等^[46]基于含炔基二酐EBPA与对苯二胺PDA、间苯二胺 m -PDA的聚酰亚胺薄膜, 考察了异构单元对薄膜热膨胀行为的影响. 当烘膜温度为300 °C即未发生炔基交联时, EBPA/PDA的 $CTE_{||}$ 和 $CTE_{\perp}$ 分别为3和144 ppm/°C, 而EBPA/ m -PDA则为41和46 ppm/°C. 二者的CVE分别为150和127 ppm/°C. 据此, 研究人员认为 m -PDA的间位结构抑制了局部的苯环旋转运动, 有助于降低薄膜的面外与体积热膨胀. 随着炔基交联程度的升高, 两种薄膜的热膨胀数据也证实了此推断. 不同交联程度时, EBPA/ m -PDA薄膜的 $CTE_{\perp}$ 和CVE均远小于EBPA/PDA薄膜.

Okada等^[42]采用具有异构结构的二酐BPDA和 α -BPDA, 分别与异构结构二胺PDA、 m -PDA制备了系列聚酰亚胺薄膜, 结合损耗因子($\tan\delta$)曲线和模型化合物的构象能量分析了局部分子运动对薄膜热膨胀行为的影响. 当二酐相同时, 基于两种异构二胺制备的薄膜具有相近的次级转变温度(T_{β})和构象能垒值, 但研究人员认为PDA体系中发生 β 松弛运动的单元数量要多于 m -PDA体系, 因而后者表现出相对更低的CVE (图7). 当二胺相同时, α -BPDA体系比BPDA体系更易发生次

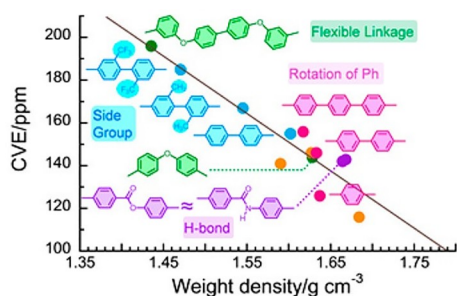


图6 聚酰亚胺的重量密度与晶格热膨胀关系^[19] (网络版彩图)

Figure 6 Relationship between absolute weight density and coefficient of volume expansion (CVE) of polyimide crystalline particles [19] (color online).

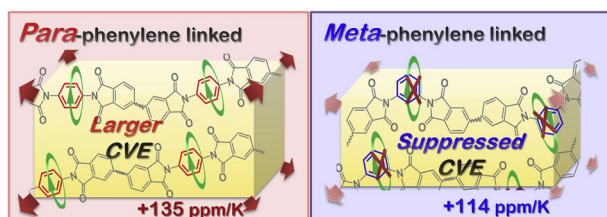


图7 对位与间位结构与聚酰亚胺薄膜的体积热膨胀的关系示意图^[42] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram of relationship between the *para*- or *meta*-phenylene linked structure and CVE of polyimide film [42] (color online).

级转变, 二者的 T_g 分别在160~170 °C和200~210 °C. 理论计算结果也证实了 α -BPDA体系的异构联苯单元具有更灵活的局部分子运动, 导致薄膜表现出更大的体积热膨胀. 基于上述分析结果, 研究人员认为次级转变温度的高低对聚酰亚胺薄膜的CVE有重要影响.

Sekiguchi等^[20]报道称, 聚酰亚胺分子主链结构中不同类型的取代基团会对薄膜的热膨胀行为产生显著影响. 以含有三氟甲基和甲基的体系为例, 由于三氟甲基具有更大的空间立体位阻, PMDA/TFDB的次级转变温度在260 °C左右, 显著高于甲基取代的PMDA/DMDB, 这导致二者的热膨胀在80~180 °C存在明显差异.

研究人员还考察了二胺结构中联苯单元的取代基和苯环数量对次级转变运动的影响^[29], 通过理论计算方法得到的构象能量来反映联苯结构的旋转位阻, 由此分析了局部分子运动与热膨胀行为的关系. 如图8所示, 当联苯结构上有取代基存在时, 空间旋转位阻明显增大, 且取代基为三氟甲基时的能量带隙更窄, 联苯结构的旋转较甲基时受到更明显的抑制.

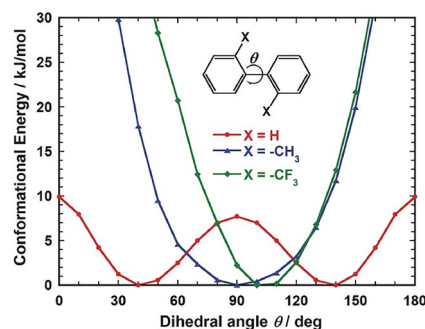


图8 不同取代联苯结构的二面角与构象能量关系^[29] (网络版彩图)

Figure 8 Dihedral angle dependence of conformational energies of substituted biphenyls [29] (color online).

实验结果也证实上述推断, TFDB体系薄膜具有更高的次级转变温度, 并比DMDB系列薄膜具有更低的体积热膨胀. 例如, PMDA/TFDB和PMDA/DMDB的CVE分别为170和206 ppm/°C. 此外, 研究还发现主链结构中联苯单元的苯环数量会影响局部分子运动, 致使薄膜的体积热膨胀发生变化. 与BPDA/PDA相比, 含有三苯基单元的BPDA/DATP表现出更高的CVE, 这可能是由于苯环数量的增多使分子链更易发生局部分子运动, 自由体积增大并阻碍了分子链的紧密堆积. Ishige等^[19]进一步以二酐PMDA、BPDA与含有不同苯环数量的二胺PDA、BZ、DATP制备了六种结晶性聚酰亚胺, 考察了苯环数量对有序相态中局部旋转运动的变化关系以及对热膨胀的影响. 研究发现, 随着苯环数量的增加, 体系的体积热膨胀整体呈增大趋势, 这可能是由于联苯和三苯基体系更易发生局部旋转所致. 基于对苯二胺PDA的体系具有最低的体积热膨胀, PMDA/PDA、BPDA/PDA体系的CVE分别为116和126 ppm/°C. 此外, BPDA/BZ体系在 a 轴和 b 轴方向上分别具有最小和最大的线性热膨胀, 其值分别为4和149 ppm/°C, 表现出最大的热膨胀各向异性.

为抑制局部分子运动对薄膜热膨胀的影响, 在结构中引入羟基、酯基、酰胺、咪唑等功能基团增大分子间相互作用, 可调节薄膜的热膨胀行为^[47-51]. 大量研究证实, 分子间相互作用的提高可有效抑制局部分子运动, 改善聚酰亚胺薄膜在面内方向的热膨胀性能, 但目前仍缺少对薄膜热膨胀行为的影响研究. 研究人员曾基于含酰胺的PMDA/DABA和含酯基的PMDA/APAB体系, 考察了极性基团引入对晶格体积热膨胀

行为的影响^[19]. 在晶格 a 轴方向上, PMDA/DABA的热膨胀相对更小, 但在 b 轴方向上则反之; 二者的CVE基本在142~143 ppm/°C, 但前者的热膨胀各向异性更低. 研究认为PMDA/DABA的氢键作用可能在相对平行于 a - c 面上形成二维网络结构, 导致对 a 轴方向上的热膨胀降低更为明显, 但对垂直于氢键网络方向上的热膨胀抑制效果不明显. 研究人员据此推测, 若在晶格的 a 轴和 b 轴方向上同时构建分子间氢键网络, 将会有效抑制局部分子运动, 从而降低体系的整体热膨胀.

3.1.3 化学交联结构

针对化学交联法调控聚酰亚胺薄膜面内热膨胀的研究报道已有很多, 如通过引入三官能团单体、炔基、苯并环丁烯或金属离子配位基团等方式, 可获得具有不同交联程度的聚酰亚胺薄膜, 有效降低薄膜的面内热膨胀系数^[52-57]. 从分子结构设计角度而言, 在聚酰亚胺结构中引入化学交联基团构建三维网状结构, 将有利于保持薄膜在不同方向上的尺寸稳定性, 从而同时降低薄膜的线性与体积热膨胀.

Liou等^[25]将马来酸酐或苯乙炔基封端的可交联低聚物, 分别与PMDA/ODA、BPDA/PDA的商品化前驱体溶液共混, 制备了厚度为10 μm 的交联型聚酰亚胺薄膜. 研究发现, 交联结构的引入使分子链在薄膜面内的有序排列程度降低, 改善了薄膜的热膨胀各向异性. 由于薄膜的体积热膨胀与自由体积之间存在相关性, 而交联反应会对薄膜的自由体积产生明显影响, 因而会对体积热膨胀造成影响.

Hasegawa等^[58]采用间位二胺 m -PDA和新型含酰肼侧基的间位二胺, 分别作为共聚单元引入PMDA/TFDB体系中制备了系列共聚类型的聚酰亚胺薄膜. 由于酰肼侧基在350°C以上时发生交联反应, 研究人员可通过后续高温处理得到具有交联结构的薄膜. 当含酰肼侧基二胺的含量为20 mol%时, 交联型共聚薄膜在100~200°C的CVE为150.8 ppm/°C, 而基于 m -PDA的非交联共聚型薄膜的CVE则为161.0 ppm/°C. 当共聚组分含量提高至80 mol%时, 交联型和非交联型薄膜的CVE分别表现为115.1和143.0 ppm/°C. 由此可以看出, 含有交联结构的薄膜比非交联型薄膜具有更低的体积热膨胀, 并且CVE的差异随着共聚单元含量的增大而逐渐增大.

采用含炔基的二酐EBPA分别与对苯二胺PDA、

间苯二胺 m -PDA聚合, 研究人员用旋涂法制备了厚度为10 μm 的交联型聚酰亚胺薄膜^[46]. 之后分别将薄膜在300~400°C下进行处理, 利用乙炔基在高温下发生的交联反应, 考察了薄膜的交联程度对薄膜面外和体积热膨胀性能的影响. 当处理温度为300°C时, 薄膜几乎未发生交联; 而随着处理温度提高, 薄膜的交联程度不断增大, 两种交联型薄膜的CTE_⊥和CVE均呈降低趋势(图9). 当处理温度为400°C时, 薄膜的交联程度超过40%, EBPA/ m -PDA表现出了最低的体积热膨胀, CVE为98 ppm/°C, 是当时文献报道中聚酰亚胺薄膜的最低值. 研究人员根据交联型薄膜的损耗因子曲线认为薄膜交联程度较高时, 局部分子运动得到有效抑制, 降低了薄膜的体积热膨胀.

3.2 薄膜聚集态结构

除分子结构因素外, 聚酰亚胺薄膜的聚集态结构会对热膨胀行为产生重要影响, 分子链在不同方向上的取向排列、堆积程度与薄膜的线性或体积热膨胀存在明显关系^[59-62].

Ree等^[21]通过重复旋涂法制备了高厚度的BPDA/PDA薄膜, 该薄膜表现出明显的热膨胀各向异性. 研究人员采用透射和反射模式WAXD技术表征了薄膜在面内和面外方向的聚集态结构, 发现薄膜在面内方向上具有较高的有序程度, 分子链的取向排列更为显著, 这也导致薄膜热膨胀行为呈现各向异性. 研究人员发现商品化的薄膜PMDA/ODA、BPDA/ODA和BPDA/PDA, 在面内和面外方向上表现出不同程度的热膨胀各向异性, 采用WAXD并结合分子链构象模拟、薄膜

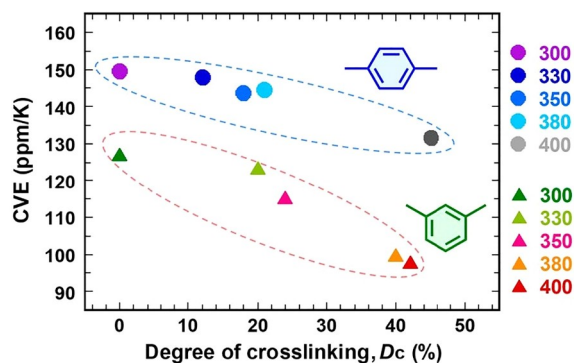


图9 交联型聚酰亚胺薄膜的交联程度与CVE的关系^[46] (网络版彩图)

Figure 9 The CVE as a function of crosslinking degree for thermally cross-linkable polyimide films ^[46] (color online).

密度分析了三种薄膜的聚集态结构差异^[40]。三种薄膜均在面内方向表现出更高的有序程度, 因而面内方向的热膨胀系数明显低于面外方向。对于PMDA/ODA、BPDA/ODA体系, 结构中均含有柔性醚键, 使分子链呈现螺旋构象。同时, 三种薄膜的密度也存在差异, 分别为1.42、1.39和1.47 g/cm³。研究认为, 分子主链的刚性、分子链的有序排列和堆积程度共同决定了薄膜的热膨胀行为。有文献进一步详细表征了PMDA/ODA和BPDA/PDA两类薄膜的热膨胀各向异性^[26]。二者的CTE_⊥比CTE_∥分别高4~7倍和14~20倍。这是由于BPDA/PDA具有刚性棒状结构, 在面内方向的取向排列更为明显, 因此表现出更显著的各向异性。

基于面内与面外双折射、分子极化率计算得到了薄膜的取向常数(P_{200}), 研究人员发展了定量表征分子链取向排列情况的方法^[29]。该值偏离0越大, 说明分子链呈现越明显的取向排列。针对PMDA和BPDA两类聚酰亚胺体系, 研究发现薄膜的热膨胀各向异性与 P_{200} 具有很好的线性关系, 即随着分子链取向程度的增大, 薄膜的热膨胀各向异性也逐渐增大(图10)。对于含联苯型二胺结构的体系, 由于分子链呈显著的面内取向排列, 因而表现出突出的热膨胀各向异性, 薄膜的CTE_∥接近于零甚至为负值, 但CTE_⊥却是CTE_∥的20~40倍。相比之下, 含醚键或亚甲基等弯曲结构的体系由于分子链在面内取向程度较小, 薄膜的热膨胀几乎呈各向同性。研究认为, 薄膜的面内与面外热膨胀行为同时受主链方向较强连续共价键作用与分子链间较弱相互作用共同影响。此外, 在考察不同异构二酐和二胺对聚酰亚胺薄膜热膨胀行为的影响时, 结果也证实薄膜的取向排列参数 P_{200} 与热膨胀各向异性呈良好线性关系^[42]。

为分析聚酰亚胺薄膜的分子链堆积程度, 研究人员还引入了表征聚集态结构的另一重要参数——堆积系数(K_p), 该值越大表示分子链的堆积越紧密。通过考察不同结构聚酰亚胺薄膜的体积热膨胀行为, 结果表明薄膜的CVE与 K_p 之间没有明显的相关性^[29]。然而, 在研究具有不同交联程度聚酰亚胺薄膜的聚集态结构时, 发现薄膜的 K_p 随着交联程度的提高而逐渐增大, 同时薄膜的CVE逐渐下降^[46]。这表明薄膜的体积热膨胀影响因素复杂, 在特定条件下分子链堆积程度的提高将有助于改善薄膜的体积热膨胀。

如图11所示, 大量研究表明聚酰亚胺薄膜的热膨

胀各向异性与分子链的取向排列有明显关系。通常而言, 对于线刚性主链结构的体系, 薄膜具有更有序的聚集态结构和更明显的热膨胀各向异性, 表现出较低的面内热膨胀和较高面外热膨胀; 对于柔性或弯曲主链结构的体系, 薄膜的聚集态结构呈较低有序性, 导致热膨胀行为近似各向同性, 表现出相对较高的面内热膨胀和相对较低的面外热膨胀。由此说明, 针对不同结构的聚酰亚胺薄膜, 改变其聚集态结构可进一步有效调控薄膜的线性及体积热膨胀行为。

3.3 薄膜制备工艺

聚酰亚胺薄膜的制备工艺条件, 包括酰亚胺化方式、烘膜温度、升温速率、拉伸取向、薄膜厚度等均会对薄膜的热膨胀行为产生影响。选择适宜的薄膜制备工艺条件, 可促使聚酰亚胺分子链有序排列或紧密堆积, 提高结晶或有序取向程度, 限制链段或局部分子运动, 从而改善薄膜的热膨胀性能^[63-66]。国内外围绕薄膜制备工艺对面内线性热膨胀影响的研究很多,

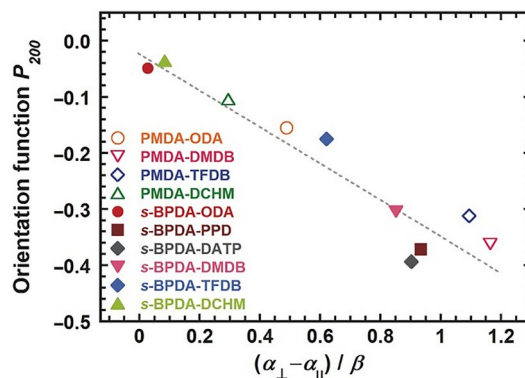


图10 聚酰亚胺薄膜热膨胀各向异性与取向参数 P_{200} 的关系^[29] (网络版彩图)

Figure 10 Relationship between thermal expansion anisotropy and orientation function P_{200} for different polyimide films ^[29] (color online).

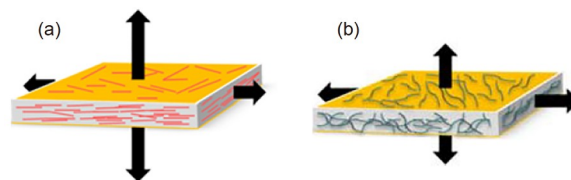


图11 不同结构聚酰亚胺薄膜热膨胀行为示意图^[29] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic representation of thermal expansion behavior for different polyimides ^[29] (color online).

但对聚酰亚胺薄膜面外热膨胀特别是体积热膨胀的影响却鲜有报道.

由于聚酰亚胺膜层与基板之间的残余应力受薄膜制备工艺参数的影响较为显著, 并与薄膜的热膨胀呈正比关系, 因此探讨制备工艺条件对残余应力的影响可以在一定程度上反映对热膨胀行为的影响. Ree等^[67]系统考察了薄膜的前烘温度和时间、酰亚胺化温度和时间、酰亚胺化步骤、加热速率以及薄膜厚度对BPDA/PDA残余应力的影响. 研究发现, 高的残留溶剂量和高的酰亚胺化程度有利于降低前驱体薄膜的残余应力. 当前驱体薄膜已部分酰亚胺化时, 采用高加热速率实现快速酰亚胺化的薄膜会表现出高的残余应力. 此外, 面内取向程度更高的薄膜具有相对较低的残余应力. 研究结果对分析工艺条件与薄膜热膨胀性能的关系规律有很好的指导意义.

有研究考察了快速和慢速两种升温速率对薄膜热膨胀行为的影响, 分别采用130和2 °C/min的升温速率制备了BPDA/PDA薄膜^[42]. 结果显示, 不同升温速率制备的薄膜均具有很低的面内热膨胀, 80~280 °C范围内的CTE_∥分别为7.2和6.0 ppm/°C. 高升温速率所制备薄膜表现出了更低的面外热膨胀和体积热膨胀, 薄膜的CTE_⊥和CVE分别为119.6和134.7 ppm/°C, 而低升温速率所制备薄膜则分别为139.7和152.4 ppm/°C. 研究发现, 采用高升温速率时薄膜表现出更高的分子链排列有序程度, 其透射模式的广角X射线散射谱图表现出了强度明显更高的衍射峰. 与此同时, 高的升温速率还使薄膜的堆积系数更大, 表明分子链的堆积更为紧密. 上述两方面因素共同影响了薄膜的面外与体积热膨胀行为.

薄膜厚度对面内与面外热膨胀行为的影响也引起了人们的关注. 研究人员分别考察了厚度为50和125 μm的商品化薄膜Kapton-H、Upilex-R和Upilex-S的热膨胀行为^[40]. 在50~150 °C区间内, 三种薄膜的面内热膨胀与厚度基本无关, 同种薄膜在不同厚度时的CTE_∥相似. 其中, Kapton-H薄膜具有最大CTE_∥, 约为20 ppm/°C; Upilex-R和Upilex-S的CTE_∥分别为15和8 ppm/°C. 然而, 三种薄膜在面外方向上的CTE_⊥均则随着厚度增加表现出一定的增大趋势. 厚度由50 μm提高至125 μm, 三者的CTE_⊥分别由81、52、51 ppm/°C增大至83、61、58 ppm/°C. 推测可能与不同的薄膜制备工艺及不同残余应力有关, 且厚度不同

也使工艺条件的影响有差异.

Liou等^[26]采用前驱体溶液Pyralin PI-2540和PI-2611, 旋涂制备了2~20 μm的PMDA/ODA和BPDA/PDA薄膜, 并采用TMA法和电容法分析了薄膜厚度对面内和面外热膨胀的影响. 结果表明, 两类薄膜的CTE_∥随着薄膜厚度的增加而增大, PMDA/ODA的CTE_∥由24增至35 ppm/°C, BPDA/PDA则由5.3增大到8.3 ppm/°C. 与此相反, 两类薄膜的CTE_⊥则随厚度增加而有所降低, 分别由148、113 ppm/°C降至143、104 ppm/°C.

Pottiger等^[33]采用PVT法表征了商品化Kapton-HN、Kapton-HA和Upilex-S薄膜的体积热膨胀, 并考察了薄膜厚度的影响. 前两种薄膜的结构均为PMDA/ODA, 但后者的取向程度和结晶度较低, 最后一种薄膜的结构为BPDA/PDA. 当薄膜厚度在25~125 μm范围内逐渐增大, 三类薄膜的体积热膨胀并没有呈现相应的变化, 而是基本保持稳定. 研究发现, 三类聚酰亚胺薄膜的CVE与分子链取向、厚度等因素无明显关系.

本课题组^[68]曾深入研究了高温热处理对含酰胺结构聚酰亚胺薄膜聚集态结构及热膨胀行为的影响. 随着热处理温度的提高, 薄膜面内分子链取向程度增大, 分子间氢键相互作用增强, 且分子链堆积更加紧密, 上述因素共同赋予了薄膜超低的热膨胀. 当热处理温度提高至400 °C, 薄膜的CTE_∥由负值逐渐趋近于0. 同时, 聚酰亚胺分子链在膜厚方向上的堆积更为紧密, 受高温热处理的影响更为明显. 研究证实, 在聚酰亚胺分子结构设计基础上, 通过薄膜制备或后处理工艺可进一步有效调控面外或体积热膨胀行为.

4 总结与展望

随着薄膜材料的热膨胀性能面临越来越苛刻的要求, 为发展新一代高性能低膨胀聚酰亚胺薄膜, 亟需阐明热膨胀行为机理与影响规律. 围绕聚酰亚胺薄膜在不同方向上的线性热膨胀与体积热膨胀, 研究人员探索并发展了多种热膨胀表征方法, 考察分析了聚酰亚胺薄膜热膨胀行为的影响因素, 代表性的研究数据及表征方法汇总于表2. 本文系统总结了国内外在聚酰亚胺薄膜线性及体积热膨胀方面取得的研究成果, 主要认识如下:

表 2 文献中代表性聚酰亚胺薄膜的热膨胀数据及其表征方法

Table 2 Thermal expansion properties of typical polyimide films reported in the literature

聚酰亚胺薄膜	厚度 (μm)	温度区间 ^{a)} ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{CTE}_{\parallel}$ ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	$\text{CTE}_{\perp}$ ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	CVE ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	η	$\text{CTE}_{\perp}$ 或CVE 测试方法	参考文献
PMDA/ODA	50 ^{b)}	50~160	20	83		—	Capacitance	[40]
	25 ^{c)}	50~200	25~32	117	174	—	PVT	[33]
	50 ^{c)}	50~200	20~36	120	176	—	PVT	[33]
	75 ^{c)}	50~200	26~28	122	176	—	PVT	[33]
	12 ^{c)}	50~200	18~38	113	169	—	PVT	[33]
PMDA/ <i>m</i> -PDA	10	50~300	26.4	101.9	154.7	0.488	Interferometry	[29]
	10	80~280	33.0	52.6	118.6	0.163	Interferometry	[42]
PMDA/DMDB	10	50~300	-10.9	229.8	206.8	1.164	Interferometry	[29]
PMDA/TFDB	10	50~300	-5.2	181	170.2	1.094	Interferometry	[29]
PMDA/DCHM	10	50~300	38.1	86.7	164.9	0.295	Interferometry	[29]
BPDA/ODA	50 ^{d)}	50~160	15	52	—	—	Capacitance	[40]
	10	50~300	46.2	50.2	146	0.027	Interferometry	[29]
BPDA/PDA	50 ^{e)}	50~160	8	51		—	Capacitance	[40]
	25 ^{e)}	50~200	11~15	104	130	—	PVT	[33]
	10	50~300	3.1	133.2	139.4	0.933	Interferometry	[29]
BPDA/ <i>m</i> -PDA	10	80~280	35.7	40.6	113.7	0.043	Interferometry	[42]
BPDA/DMDB	10	50~300	8.7	169	188.3	0.851	Interferometry	[29]
BPDA/TFDB	10	50~300	20.2	119.3	159.4	0.622	Interferometry	[29]
BPDA/DCHM	10	50~300	48.1	61.2	157.5	0.083	Interferometry	[29]
BPDA/DATP	10	50~300	5.2	149.5	159.9	0.902	Interferometry	[29]
α -BPDA/PDA	10	80~280	49.2	45.7	146.9	-0.024	Interferometry	[42]
α -BPDA/ <i>m</i> -PDA	10	80~280	44.5	48.2	139.7	0.026	Interferometry	[42]
EBPA/PDA	11~13	80~280	3	126	132	0.939	Interferometry	[46]
EBPA/ <i>m</i> -PDA	11~13	80~280	33	32	98	-0.005	Interferometry	[46]

a) 基于该温度区间计算薄膜的 $\text{CTE}_{\parallel}$ 、 $\text{CTE}_{\perp}$ 及CVE; b)-e) 分别为商品化的Kapton-H、Kapton HN、Upilex-R及Upilex-S薄膜

(1) 热机械分析法是聚酰亚胺薄膜面内热膨胀最为成熟的表征方法, 而面外热膨胀的分析方法存在一定局限性, 这也限制了薄膜面外热膨胀的研究. 光学干涉法在近些年得到了快速发展, 对一定厚度的薄膜具有很好的适用性, 且测试准确度较高, 是表征面外热膨胀的有效方法.

(2) 聚酰亚胺分子主链的刚柔性与薄膜的热膨胀行为密切相关, 并对热膨胀各向异性产生重要影响. 具有线刚性主链结构的体系往往表现出较低面内热膨胀和较高面外热膨胀, 热膨胀呈明显各向异性; 体积热膨胀与分子主链结构无明显关系, 而与重量密度呈线性负相关.

(3) 抑制分子局部运动有助于降低薄膜的面外与体积热膨胀, 次级转变温度与CVE有一定相关性; 交联结构可改善薄膜热膨胀各向异性, 降低CVE; 聚集态结构是调控薄膜热膨胀的重要手段, 分子链的取向排列与薄膜热膨胀各向异性呈良好线性关系; 薄膜制备工艺条件会对热膨胀行为产生直接影响, 目前仍缺乏系统认识.

针对先进电子及微电子对聚酰亚胺薄膜热膨胀性能提出的更高要求, 开展薄膜热膨胀行为机理研究的重要性将愈发凸显, 发展调控薄膜面内、面外及体积热膨胀的新方法将是下一步的研究重点. 一方面, 亟需建立系统的薄膜热膨胀行为的影响机制, 在此基础

上通过分子主链与聚集态结构的双重调控实现薄膜综合热尺寸稳定性; 另一方面, 鉴于聚酰亚胺薄膜相比于无机或金属材料具有更高的体积热膨胀系数, 有待发展无机填料掺杂等方法进一步改善薄膜的面外及体积

热膨胀性能. 本文为设计和制备更宽温度范围内更低热膨胀的聚酰亚胺薄膜材料提供了理论指导, 并为实现聚酰亚胺薄膜热膨胀性能的有效调控和应用拓展奠定了基础.

参考文献

- 1 Zhuang Y, Seong JG, Lee YM. *Prog Polym Sci*, 2019, 92: 35–88
- 2 Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, Lee KR, Lai JY, Ha CS. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 907–974
- 3 Ji D, Li T, Hu W, Fuchs H. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806070
- 4 Gouzman I, Grossman E, Verker R, Atar N, Bolker A, Eliaz N. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807738
- 5 Duan C, Shao M, Li S, Zhang X, Wang C, Wang Q, Wang T. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 1561–1567 (in Chinese) [段春俭, 邵明超, 李宋, 张新瑞, 王超, 王齐华, 王廷梅. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1561–1567]
- 6 Han WY, Zhang CL, Weng YX. *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 655–668 (in Chinese) [韩蔚瑶, 张彩丽, 翁云宣. 中国科学: 化学, 2020, 50: 655–668]
- 7 Jang W, Seo J, Lee C, Paek SH, Han H. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 976–983
- 8 Abadias G, Chason E, Keckes J, Sebastiani M, Thompson GB, Barthel E, Doll GL, Murray CE, Stoessel CH, Martinu L. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2018, 36: 020801
- 9 Dolbow J, Gosz M. *Mech Mater*, 1996, 23: 311–321
- 10 Seo K, Nam KH, Lee S, Han H. *Mater Lett*, 2019, 247: 171–173
- 11 Seo K, Nam KH, Lee S, Han H. *Mater Lett*, 2020, 263: 127204
- 12 Gao X, Lin L, Liu Y, Huang X. *J Display Technol*, 2015, 11: 666–669
- 13 Wang W, Zhang DY, Sun YY, Rae D, Zhao L, Zheng JT, Schwarz M, Shah M, Syed A. Study of polyimide in chip package interaction for flip-chip Cu pillar packages, In: *Electronic Components and Technology Conference*. San Diego: IEEE, 2018. 1039–1043
- 14 Hasegawa M. *Polymers*, 2017, 9: 520
- 15 Farris RJ, Maden MA, Tong K. *MRS Proc*, 1991, 203: 129–139
- 16 Hagiwara K, Ougizawa T, Inoue T, Hirata K, Kobayashi Y. *Radiat Phys Chem*, 2000, 58: 525–530
- 17 Czichos H, Saito T, Smith L. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Berlin: Springer, 2006
- 18 Brillhart MV, Cebe P. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1995, 33: 927–936
- 19 Ishige R, Masuda T, Kozaki Y, Fujiwara E, Okada T, Ando S. *Macromolecules*, 2017, 50: 2112–2123
- 20 Sekiguchi K, Takizawa K, Ando S. *J Photopol Sci Technol*, 2013, 26: 327–332
- 21 Ree M, Chen KJ, Kirby DP, Katzenellenbogen N, Grischowsky D. *J Appl Phys*, 1992, 72: 2014–2021
- 22 Arnold FE, Shen D, Lee CJ, Harris FW, Cheng SZD, Lau SF. *J Mater Chem*, 1993, 3: 353–360
- 23 Tong HM, Hsuen HKD, Saenger KL, Su GW. *Rev Sci Instrum*, 1991, 62: 422–430
- 24 Tong HM, Saenger KL, Su GW. *Polym Eng Sci*, 1993, 33: 1502–1506
- 25 Liou HC, Ho PS, Tung B. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70: 273–285
- 26 Liou HC, Ho PS, Stierman R. *Thin Solid Films*, 1999, 339: 68–73
- 27 Zhang ZM, Lefever-Button G, Powell FR. *Int J Thermophys*, 1998, 19: 905–916
- 28 Chandrasekharan R, Masel RI, Shannon MA. *Rev Sci Instrum*, 2007, 78: 053105
- 29 Ando S, Sekiguchi K, Mizoroki M, Okada T, Ishige R. *Macromol Chem Phys*, 2018, 219: 1700354
- 30 Chen ST, Wagner HH. *J Electron Mater*, 1993, 22: 797–799
- 31 Sensui N, Ishii J, Takata A, Oami Y, Hasegawa M, Yokota R. *High Perform Polym*, 2008, 21: 709–728
- 32 Ishii J, Takata A, Oami Y, Yokota R, Vladimirov L, Hasegawa M. *Eur Polym J*, 2010, 46: 681–693
- 33 Pottiger MT, Coburn JC, Edman JR. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1994, 32: 825–837
- 34 Yang ZH, Kang CQ, Guo HQ, Gao LX. *Acta Polym Sin*, 2021, doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2021.21077 (in Chinese) [杨正慧, 康传清, 郭海泉, 高连勋. 高分子学报, 2021, doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2021.21077]

- 35 Numata S, Oohara S, Fujisaki K, Imaizumi JI, Kinjo N. *J Appl Polym Sci*, 1986, 31: 101–110
- 36 Numata S, Fujisaki K, Kinjo N. *Polymer*, 1987, 28: 2282–2288
- 37 Bai L, Zhai L, He M, Wang C, Mo S, Fan L. *Reactive Funct Polym*s, 2019, 141: 155–164
- 38 Hasegawa M, Hishiki T. *Polymers*, 2020, 12: 859
- 39 Tan YY, Zhang Y, Jiang GL, Zhi XX, Xiao X, Wu L, Jia YJ, Liu JG, Zhang XM. *Polymers*, 2020, 12: 576
- 40 Saraf RF, Tong HM, Poon TW, Silverman BD, Ho PS, Rossi AR. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 1329–1337
- 41 Song G, Wang D, Dang G, Zhou H, Chen C, Zhao X. *High Perform Polym*s, 2014, 26: 413–419
- 42 Okada T, Ishige R, Ando S. *Polymer*, 2018, 146: 386–395
- 43 Arnold FE, Bruno KR, Shen D, Eashoo M, Lee CJ, Harris FW, Cheng SZD. *Polym Eng Sci*, 1993, 33: 1373–1380
- 44 Arnold FE, Shen D, Lee CJ, Harris FW, Cheng SZD, Starkweather HW. *J Mater Chem*, 1993, 3: 183–190
- 45 Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y, Yokota R. *Macromolecules*, 1999, 32: 387–396
- 46 Ando S, Harada M, Okada T, Ishige R. *Polymers*, 2018, 10: 761
- 47 Hasegawa M, Koseki K. *High Perform Polym*s, 2006, 18: 697–717
- 48 Lian M, Lu X, Lu Q. *Macromolecules*, 2018, 51: 10127–10135
- 49 Liu TQ, Zheng F, Ma X, Ding TM, Chen S, Jiang W, Zhang SY, Lu Q. *Polymer*, 2020, 209: 122963
- 50 Bai L, Zhai L, Wang CO, He MH, Mo S, Fan L. *Chem J Chin U*, 2020, 41: 795–802 (in Chinese) [白兰, 翟磊, 王畅鸥, 何民辉, 莫松, 范琳. 高等学校化学学报, 2020, 41: 795–802]
- 51 Yi J, Liu C, Tian Y, Wang K, Liu X, Luo L. *Polymer*, 2021, 218: 123488
- 52 Zhou H, Lei H, Wang J, Qi S, Tian G, Wu D. *Polymer*, 2019, 162: 116–120
- 53 Han S, Li Y, Hao F, Zhou H, Qi S, Tian G, Wu D. *Eur Polym J*, 2021, 143: 110206
- 54 Tian Y, Luo L, Yang Q, Zhang L, Wang M, Wu D, Wang X, Liu X. *Polymer*, 2020, 188: 122100
- 55 Luo LB, Ye XH, Yi J, Li K, Liu XY. *Acta Polym Sin*, 2021, 52: 363–370 (in Chinese) [罗龙波, 叶信合, 易江, 李科, 刘向阳. 高分子学报, 2021, 52: 363–370]
- 56 Wang Y, Zhou J, Hou J, Chen X, Sun J, Fang Q. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 2099–2107
- 57 Yin Q, Hu Y, Qin Y, Cheng Z, Luo L, Liu X. *Compos Part B-Eng*, 2021, 208: 108566
- 58 Hasegawa M, Tokunaga R, Hashimoto K, Ishii J. *Reactive Funct Polym*s, 2019, 139: 181–188
- 59 Ree M, Kim K, Woo SH, Chang H. *J Appl Phys*, 1997, 81: 698–708
- 60 Wakita J, Jin S, Shin TJ, Ree M, Ando S. *Macromolecules*, 2010, 43: 1930–1941
- 61 Bai L, Zhai L, He MH, Wang CO, Mo S, Fan L. *Chin J Polym Sci*, 2020, 38: 748–758
- 62 Ishige R, Tanaka K, Ando S. *Macromol Chem Phys*, 2017, 219: 1700370
- 63 Numata S, Oohara S, Imaizumi J, Kinjo N. *Polym J*, 1985, 17: 981–983
- 64 Jo BW, Ahn KH, Lee SJ. *Polymer*, 2014, 55: 5829–5836
- 65 Wang ZH, Chen X, Yang HX, Zhao J, Yang SY. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 268–278
- 66 Hu J, Li R, Chen C, Lu Z, Zeng K, Yang G. *Polymer*, 2018, 146: 133–141
- 67 Ree M, Park YH, Kim K, Kim SI, Cho CK, Park CE. *Polymer*, 1997, 38: 6333–6345
- 68 Bai L, Zhai L, He MH, Wang CO, Mo S, Fan L. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 1305–1313 (in Chinese) [白兰, 翟磊, 何民辉, 王畅鸥, 莫松, 范琳. 高分子学报, 2019, 50: 1305–1313]

Research progress in thermal expansion behavior of polyimide films

Chang-Ou Wang^{1,2}, Lei Zhai^{1*}, Meng-Yan Gao^{1,2}, Yan Jia^{1,2}, Song Mo¹, Min-Hui He¹, Lin Fan^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: zhailei@iccas.ac.cn; fanlin@iccas.ac.cn)

Abstract: As one of the most important flexible substrates and interlayer dielectric materials, the thermal expansion performance of polyimide films has always attracted great interest. Especially with the development of advanced electronic and microelectronic devices, the linear and volumetric thermal expansion of polyimide films are facing more and more stringent requirements. In order to explore new generation polyimide films with low thermal expansion, it is necessary to clarify the thermal expansion behaviors and influence mechanism. For polymer films, the thermal expansion actually includes in-plane and out-of-plane linear as well as volumetric thermal expansion. Most researches on thermal expansion of polyimide films are focused on the in-plane thermal expansion, but there are few studies on the out-of-plane and volume thermal expansion of films. There is no systematic understanding of the mechanism of thermal expansion behavior. The research on linear and volume thermal expansion behavior of polyimide films were firstly summarized in this article. The testing methods were introduced in detail, including thermomechanical analysis (TMA), variable temperature wide-angle X-ray diffraction (VT-WAXD), capacitance technique, optical interferometry, *etc.* The influencing factors of thermal expansion behavior of polyimide films were discussed, such as molecular backbone structures, local molecular motions, chemical crosslinking, aggregation structures and film preparation process. The relationship between structures and processes on in-plane, out-of-plane linear and volumetric thermal expansion behavior of polyimide films was clarified. The problems and challenges in the future research on thermal expansion were prospected. This review can provide a necessary guidance for the development of high-performance polyimide films with low thermal expansion in the wide temperature range.

Keywords: polyimide, films, thermal expansion behavior, testing methods, impact factors

doi: [10.1360/SSC-2021-0205](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0205)