

# 聚酰亚胺/二氧化硅复合薄膜的热物性及其影响因素\*

杨莉萍<sup>1</sup> 蔡岸<sup>1,2</sup> 雒彩云<sup>1</sup> 陈江平<sup>2</sup> 奚同庚<sup>1</sup>

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050

2. 上海交通大学制冷与低温工程研究所 上海 200240

**摘要** 应用自行研制的亚微米/微米薄膜激光脉冲法热扩散率测定仪和差示扫描量热仪 (DSC) 分别测定了聚酰亚胺 (PI) 薄膜和 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在不同温度下的热扩散率、热导率和比热, 解决了激光脉冲法测定热导试样的透光问题. 研究了 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热物性随 SiO<sub>2</sub> 添加量和温度的变化关系. 结果表明: 随着温度的升高, PI 薄膜及 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热扩散率下降, 比热和热导率线性增加. 在 PI 薄膜中添加 SiO<sub>2</sub> 颗粒可降低 PI 薄膜的比热, 明显增强导热性能, 但是不会改变 PI 薄膜热导率随温度升高而增大的变化规律.

**关键词** 复合材料, 热物性, 激光脉冲法, PI/SiO<sub>2</sub> 薄膜

**分类号** TB332

**文章编号** 1005-3093(2009)06-0587-05

## Thermophysical properties and influencing factors of polyimide/silica composite films

YANG Liping<sup>1</sup> CAI An<sup>1,2</sup> LUO Caiyun<sup>1</sup> CHEN Jiangping<sup>2</sup> XI Tonggeng<sup>1\*\*</sup>

1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (SICCAS), Shanghai 200050

2. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240

\* Supported by National Nature Science Foundation of China No.50706057.

Manuscript received March 17, 2009; in revised form August 21, 2009.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)52413405, E-mail:xtg@mail.sic.ac.cn

**ABSTRACT** Thermal diffusivities, thermal conductivities, and specific heats of PI film and PI/SiO<sub>2</sub> composite film at different temperatures were measured by laser flash method and differential scanning calorimeter(DSC). The light transmission problem of thin films in the procession of testing thermal diffusivity by laser flash method was solved effectively. The influences of temperature and silica content on thermophysical properties of PI/SiO<sub>2</sub> composite films were investigated. The results showed that thermal diffusivities of PI and PI/SiO<sub>2</sub> decreased, and specific heats and thermal conductivities increased with increasing temperature. The addition of the silica could result in the decrease of specific heats and the obvious enhancement of thermal conductivities, but the trend that the thermal conductivity of PI film increases with increasing temperature would not be changed, which is inherent in amorphous materials.

**KEY WORDS** composite material, thermophysical properties, laser flash method, PI/SiO<sub>2</sub> thin film

低维材料已在众多高新技术领域中得到了广泛的应用, 薄膜材料更成为研究的前沿<sup>[1]</sup>. 作为一种高性能聚合物材料, 聚酰亚胺 (PI) 具有高热稳定性、耐高温性、低介电常数和良好的力学性能<sup>[2]</sup>, 已广泛应用于空间技术、微电子、低温超导和光学等领域. PI 的低维化以及掺杂无机材料优化其性能已成为研究热

点, 在 PI 复合薄膜中掺杂 SiO<sub>2</sub> 不仅提高力学性能、增强光散射性能, 而且可以调控其热物性. 因而测定和研究 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热扩散率、热导率和比热随 SiO<sub>2</sub> 含量和温度的变化规律, 能够为材料热性能的优化、应用和所用部件的热设计提供重要的科学和技术依据. 关于 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜热物性的研究, 多为热扩散率的研究, 有的则局限于常温或者 PI 薄膜<sup>[3-5]</sup>. 本文研究 PI 和 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在不同温度下的热扩散率、热导率和比热以及与 SiO<sub>2</sub> 含量和温度的相互关系和变化规律.

\* 国家自然科学基金 50706057 资助项目.

2009 年 3 月 17 日收到初稿; 2009 年 8 月 21 日收到修改稿.

本文联系人: 奚同庚, 研究员

## 1 实验方法

### 1.1 实验原理

激光脉冲法测量热扩散率的热物理模型是: 用一个能量为  $Q$  的激光脉冲, 垂直辐照一个四周绝热的薄圆片正面. 在一维热流条件下, 试样背面温升  $T(t)$  与热扩散率  $\alpha$ 、密度  $\rho$ 、比热  $C_p$  和厚度  $L$  的关系为<sup>[6]</sup>

$$T(t) = \frac{Q}{\rho C_p} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (1)$$

令  $T_m = \frac{Q}{\rho C_p}$ ,  $\theta = T(t)/T_m$ , 得

$$\theta = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \quad (2)$$

从背面温升曲线可计算出  $t_{1/2}$  (背面温升达到最大值的一半对应的时间), 则其热扩散率为

$$\alpha = \frac{W_{1/2} L^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

式中,  $W_{1/2}$  为热损系数.

### 1.2 实验装置

基于以上激光热导物理模型, 继成功研制的激光脉冲热导仪<sup>[7]</sup>后, 再次成功研制了亚微米/微米薄膜激光脉冲法热扩散率测定仪<sup>[8]</sup>, 图 1 为其原理图. 其测试温度范围为  $-50 \sim 300$  °C, 测量误差为  $\pm 8\%$ .

激光器采用 Nd : YAG (Continuum Electro-Optics Inc., SLI-10 型), 光斑直径 8 mm, 脉冲宽度 8 ns, 能量可调, 最大值为 450 mJ. 非接触测温红外探测器采用光伏型液氮冷却的碲镉汞 (MCT) (Fermionics Corp., PV-12-1 型), 峰值响应波长 10  $\mu\text{m}$ , 响应时间 10 ns, 峰值探测率  $3 \times 10^{10}$ , 响应率 3 A/W, 光敏元直径 1 mm, 用红外增透的锗透镜可将 6 mm 直径的试样区域的红外信号聚焦到光敏元上. 配套低噪声前置放大器带宽 10 MHz, 跨导因子 20K. 红外探测器出来的电信号经前置放大器放大后, 直接接

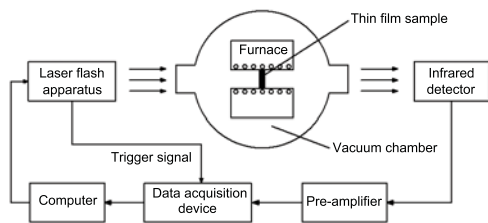


图 1 亚微米/微米薄膜激光脉冲法热扩散率测定装置示意图

Fig.1 Scheme of laser flash apparatus for measuring thermal diffusivities of submicro/micro-scale thin films

入数字存储示波器 (Tektronix Inc., TDS3032B 型), 由激光引出的经过校准的同步脉冲对示波器进行同步触发, 然后计算机采集处理.

激光器光束直径大于红外探测试样直径, 且试样直径与试样厚度之比远大于 8, 满足无限平板条件. 因此, 可在薄膜试样的中心区域的轴向获得一维热流. 将试样处于真空室, 且薄膜特征时间短, 气相传导和对流热损对测试结果的影响可忽略.

采用差示扫描量热仪 (Perkin-Elmer Corp., DSC-2C 型) 测试比热 ( $C_p$ ), 用微机控制和计算, 测试精度为  $\pm 0.5\%$ , 误差为  $\pm 1\%$ . 测出热扩散率和比热后, 热导率为

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (4)$$

### 1.3 试样透光解决方法

自 1961 年建立激光脉冲法以来, 因其具有使用试样小、温区广、测试速度快和测试样品种类多等优点<sup>[5]</sup>在金属和陶瓷等不透明材料的热扩散率测量中得到了广泛应用. 但是对于透明和半透明材料, 透过的激光不仅损伤红外探测器, 而且破坏了激光脉冲法的物理模型. 为此, 不少研究者通过不同的技术途径试图解决这个问题, 但仍处于探索阶段<sup>[3]</sup>. 陈新贵等<sup>[3]</sup>提出了在半透明薄膜的前表面溅射很薄铝涂层来吸收能量, 通过分析探测曲线, 用数学方法求解半透明薄膜材料的热扩散率, 是这种新探索的最新进展. 本文用双面溅射镀金解决薄膜透光, 再喷涂石墨来解决金属表面高反射、低发射的问题, 增强了正面光照吸收, 增大了背面的红外信号. PI 试样厚度为 40  $\mu\text{m}$ , 试样正面 (接受激光辐照面) 和背面 (探测温升信号面) 镀金和喷涂石墨后, 厚度各增加约 2  $\mu\text{m}$ , 金和石墨涂层的厚度相对于 PI 试样很小, 热导率通常比高分子材料高 3-4 个数量级, 因此可以忽略对热扩散率测量结果的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试结果的验证

为校验自行研制的亚微米/微米薄膜激光脉冲法热扩散率测定仪, 用该装置测定了 41.5  $\mu\text{m}$  的纯 Ni 箔的热扩散率, 所得结果与 TPRC<sup>[9]</sup>对纯 Ni 的热扩散率推荐值相当吻合 (图 2), 在  $-50 \sim 200$  °C 温区内, 两者最大偏差仅为 3.71%.

图 3 为 PI 薄膜在 20 °C 时受激光照射后背面的归一化温度响应曲线, 可以看出, 初始时刻没有产生温升信号, 即没有透光现象发生.

为估算双面镀金再喷涂石墨来解决薄膜透光问题的方法对测试结果的影响, 根据 PI 薄膜的测试结果, 计算了试样各层的导热热阻, PI 薄膜本身的热阻为  $2.34 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ , 镀金和喷涂石墨引入的总热

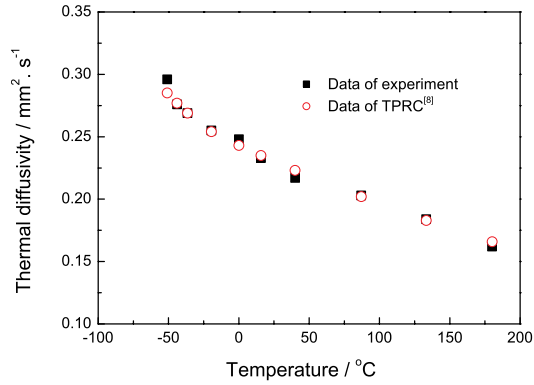


图2 41.5  $\mu\text{m}$  纯 Ni 箔的热扩散率测试值和推荐值的比较

Fig.2 Measured and recommended thermal diffusivities of Ni thin film with 41.5  $\mu\text{m}$  in thickness

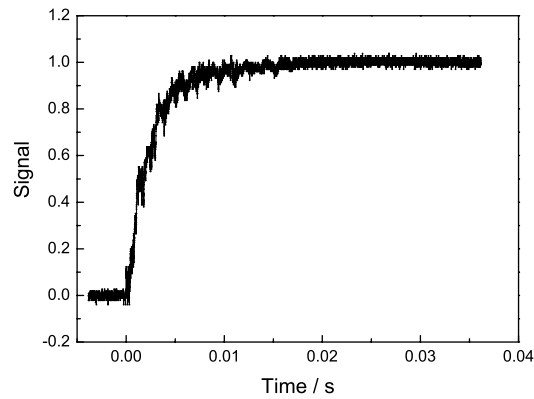


图3 20  $^{\circ}\text{C}$  时 PI 薄膜背面归一化温度响应曲线

Fig.3 Normalized temperature response curve of PI thin film at 20  $^{\circ}\text{C}$

阻为  $2.16 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ , 增加挡光层引入的误差不超过 0.01%, 其影响完全可以忽略不计. 用该方法通过实验直接测量热扩散率, 避免了理论计算误差较难估计的缺点.

## 2.2 PI 及 PI/SiO<sub>2</sub> 的热扩散率

图 4 为 PI 薄膜热扩散率测试值与 C.L. Choy 等 [4] 的测试值的比较. 图 4 表明, 测试结果与文献的结果较吻合. J.K.Cocson 等 [5] 用脉冲激发热散射法测试的 PI 薄膜在室温下的热扩散率为 0.12–0.192  $\text{mm}^2/\text{s}$ , 本文测得 PI 薄膜在 20  $^{\circ}\text{C}$  时热扩散率为 0.129  $\text{mm}^2/\text{s}$ , 该结果也落于此范围内.

图 5 为 PI 薄膜和 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在不同温度下的热扩散率的实测值. 可以看出, 添加 SiO<sub>2</sub> 后, PI 薄膜的热扩散率有所增加. 在温度较低时, 热扩散率增加的幅度较大, 随着温度的增加, 增加的幅度逐渐变小. PI 薄膜及 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热扩散率都随着温度的增加而下降.

## 2.3 PI 及 PI/SiO<sub>2</sub> 的比热

从图 6 看出, 添加了比热比较小的 SiO<sub>2</sub> 后, PI

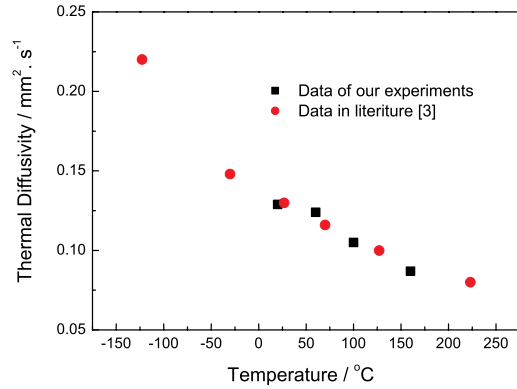


图4 PI 薄膜热扩散率测试值与文献 [4] 中测试值的比较

Fig.4 Comparison between the measured thermal diffusivities in this paper and that in literature [4]

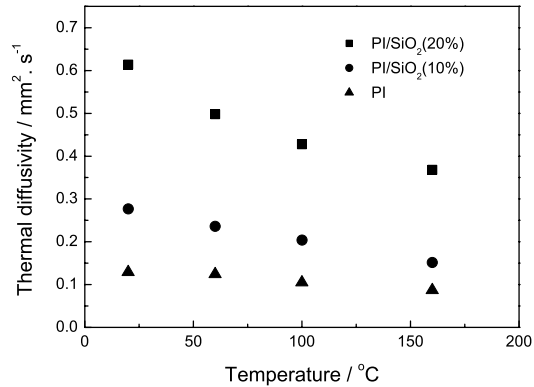


图5 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 PI/SiO<sub>2</sub> 薄膜的热扩散率随温度的变化

Fig.5 Variation of thermal diffusivities of PI/SiO<sub>2</sub> thin film with temperature at different SiO<sub>2</sub> contents

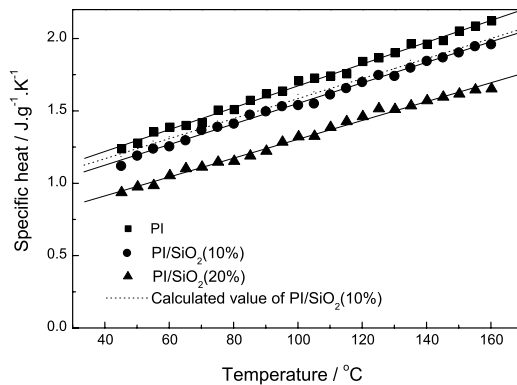


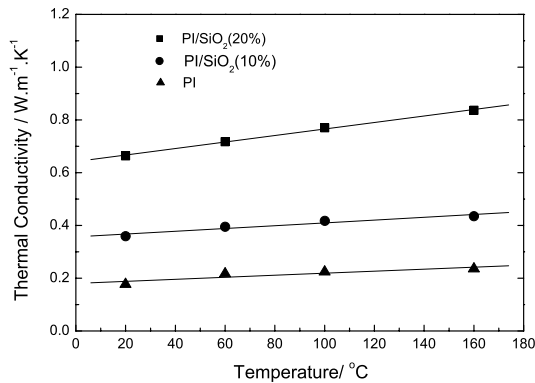
图6 不同温度下 PI 和 PI/SiO<sub>2</sub> 薄膜的比热

Fig.6 Specific heats of PI and PI/SiO<sub>2</sub> thin film vs temperature

薄膜比热有所下降, 这种变化趋势符合混合物比热的加和原理. 图 6 还给出了根据混合物比热加和原理 [6] 计算的 PI/SiO<sub>2</sub>(10%, 质量分数) 的比热值. 可

表 1 PI 薄膜及 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜比热的经验方程Table 1 Empirical equations of specific heat of PI and PI/SiO<sub>2</sub> thin films

Thin film	Quadratic fit		Linear fit	
	Empirical equation	Correlation coefficient	Empirical equation	Correlation coefficient
PI	$C_p=0.863 + 0.0086T - 5E - 06T^2$	0.9958	$C_p=0.9126+0.0074T$	0.9953
PI/SiO <sub>2</sub> (10%)	$C_p=0.7932 + 0.0082T - 5E - 06T^2$	0.9954	$C_p=0.8412 + 0.0071T$	0.9949
PI/SiO <sub>2</sub> (20%)	$C_p=0.5659 + 0.0084T - 9E - 06T^2$	0.9911	$C_p=0.6538 + 0.0065T$	0.9909

图 7 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 PI/SiO<sub>2</sub> 薄膜的热导率随温度的变化关系Fig.7 Variation of thermal diffusivities of PI/SiO<sub>2</sub> thin film with temperature at different SiO<sub>2</sub> contents

以看出, 添加 SiO<sub>2</sub> 的质量百分比为 10% 时, 用加和方法得到的 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜比热的计算值与实测值比较吻合, 说明 PI 与 SiO<sub>2</sub> 形成的是混合物, 没有生成固溶体。

为便于获得从室温到 170 °C 温区内任意温度下 PI 薄膜及 PI/SiO<sub>2</sub> 的比热值, 对比热数据进行了拟合处理。根据比热的理论变化趋势和试验数据的特点, 采用的经验方程为二次方程和线性方程, 所得结果列于表 1。从表 1 可以看出, 用两种经验方程都得到了较好的拟合, 在较小的温度范围内, 比热近似与温度成正比关系。根据表 1 中得到的经验方程, 对 PI 薄膜的比热进行线性插值, 计算出 PI 薄膜在 25 °C 时的比热为 1.10 J/g.K, 与文献 [10] 报导的 1.09 J/g.K 吻合。

#### 2.4 PI 和 PI/SiO<sub>2</sub> 的热导率

从图 7 可以看出, 添加 SiO<sub>2</sub> 后, PI 薄膜的热导率有所增加, 因为非晶态 SiO<sub>2</sub> 的热导率比 PI 薄膜的高近一个数量级。当 SiO<sub>2</sub> 的质量分数从 10% 增加到 20% 时, 热导率的增幅有所增大。其原因可能是随着添加量的增加, SiO<sub>2</sub> 颗粒彼此有了接触而形成导热链, 强化了传热。

从图 7 还可以看出, PI 薄膜和 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄

膜的热导率都随着温度的增加而增加。PI 薄膜具有类似于玻璃的“近程有序、远程无序”的结构, 可以近似地作为只有几个晶格间距大小的极细晶粒组成的“晶体”处理, 可以用声子和光子导热来描述其导热行为。在本文试验的温区内, 光子的导热很小, 声子的平均自由行程只有几个晶格的间距, 不会随温度的升高而继续降低。声子的导热随温度的变化主要由声子热容随温度的变化规律决定, 声子的热容随着温度的升高而升高, 因此 PI 薄膜的热导率随着温度的升高而相应增大。添加非晶态的 SiO<sub>2</sub> 颗粒后, PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热导率随着温度的升高也增加, 不会改变 PI 薄膜热导率随温度升高而增大的非晶态材料固有的变化规律。

### 3 结 论

1. 用激光脉冲法测量透光薄膜材料的热扩散率, 可以采用镀金再喷涂石墨的方法来解决透光问题, 同时增强正面光照吸收和增大背面的红外信号。镀层引入的热阻非常小, 对测试结果的影响可忽略不计;

2. 添加 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 导致 PI 薄膜的比热降低, 导热性能增强。当 SiO<sub>2</sub> 的质量分数从 10% 增加到 20% 时, 热导率的增幅有所增大, 因为随着添加量的增加, SiO<sub>2</sub> 颗粒彼此有了接触而形成导热链, 强化了传热;

3. 随着温度的提高 PI 薄膜及 PI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的热扩散率下降, 比热线性增加, 热导率增加。添加非晶态的 SiO<sub>2</sub> 颗粒不会改变 PI 薄膜热导率随温度升高而增大的非晶态材料固有的变化规律。

#### 参 考 文 献

- XIE Huaqing, XI Tonggeng, *Thermophysics of Low Dimensional Materials* (Shanghai, Scientific and Technology Press, 2008) p.1  
(谢华清, 奚同庚, 低维材料热物理, 第一版, (上海, 上海科学技术文献出版社, 2008) p.1)

- 2 LIU Jingang, LI Zhuo, GAO Zhiqi, YANG Haxia, YANG Shiyong, Synthesis and properties of fluorinated semi-cyclic transparent polyimide films for optocommunication applications, Chinese Journal of Materials Research, **22**(6), 615(2008)  
(刘金刚, 李卓, 高志琪, 杨海霞, 杨士勇, 含氟半脂环透明聚酰亚胺薄膜的制备和性能, 材料研究学报, **22**(6), 615(2008))
- 3 CHEN Xingui, GUO Jingdong, WANG Baoquan, HE Guanhu, Thermal diffusivity research of PI/SiO<sub>2</sub> films by flash method, Polymer Materials Science & Engineering, **25**(4), 109(2009)  
(陈新贵, 郭敬东, 王宝全, 何冠虎, 激光脉冲法研究半透明PI/SiO<sub>2</sub>薄膜的热扩散率, 高分子材料科学与工程, **25**(4), 109(2009))
- 4 C.L.Choy, W.P.Leung, Y.K.NG, Thermal Diffusivity of Polymer Films by the Flash Radiometry Method, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **25**, 1779(1987)
- 5 J.K.Cocson, C.S.Hua, P.M.Lee, C.C.Poon, A.H.Zhong, J.A.Rogers, K.A.Nelson, Characterization of 6FDA-APBP polyimide films through impulsive stimulated thermal scattering, Journal of materials science, **30**, 5960(1995)
- 6 XI Tonggeng, *Thermophysics Properties of Inorganic Material*, (Shanghai, Scientific and Technology Press, 1981) p.173  
(奚同庚, 无机材料热物性学, 第一版, (上海, 上海科学技术文献出版社, 1981) p.173)
- 7 XI Tonggeng, ZHOU Xinyu, LI Zongjie, NI Helin, GU Zongyi, Computerized laser thermal diffusivity measurement apparatus, Journal of Engineering Thermophysics, **1**(2), 147(1980)  
(奚同庚, 周新宇, 李宗杰, 倪鹤林, 顾宗义, 计算机运控的激光热导仪的研究, 工程热物理学报, **1**(2), 147(1980))
- 8 A.Cai, H.Q.Xie, T.G.Xi, in Proceedings of the 8th Asian Thermophysical Properties Conference, Thermal Diffusivity Measurement of Nano/micro-scale Thin Films by Nano-second Laser Flash Technique from -50 to 200 °C, (Fukuoka, Kyushu University, 2007) p.230
- 9 Y.S.Touloukian, R.W.Powell, C.Y.Ho, M.C.Nicolaou, Thermophysical properties of Matter, Vol.10, (New York, Plenum Press, 1973) p.120
- 10 Y.J.Song, S.H.Meng, F.D.Wang, C.X.Sun, Z.C.Tan, Thermochemical study on the properties of polyimide BPADA-m-PDA, Thermochimica Acta, **389**, 19(2002)