

低膨胀系数聚酰亚胺膜材料结构与性能关系

罗琛¹, 孙璐鑫², 王金可^{1,3}, 阿布都合里力·亚克甫^{1,4}, 董玥¹,
董霄¹, 朱德兆¹, 代振宇¹, 杨卫胜^{1*}, 马小华^{2*}

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206; 2. 天津工业大学
材料科学与工程学院, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

3. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249;

4. 中国科学技术大学热科学和能源工程系, 合肥 230026)

摘要: 聚酰亚胺(PI)膜材料热膨胀系数(CTE)的可控调节在半导体制造、芯片封装以及柔性显示等领域具有十分重要的意义。本研究从 CTE 原理出发,总结了在分子水平和凝聚态水平对 PI 膜 CTE 的调节方法。着重考察了分子主链结构、序列结构、取代基结构、共聚、分子内/间相互作用、交联等分子链结构改变以及引入无机纳米颗粒、共混、取向、控制 PI 薄膜相转化过程、调控 PI 薄膜的制备等凝聚态结构对 PI 膜 CTE 的影响以及研究进展进行总结。并对低 CTE 的 PI 膜材料的调控的未来发展趋势进行展望。

关键词: 膜材料; 聚酰亚胺; CTE; 交联; 氢键

中图分类号: TQ31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0174-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.020

电子级薄膜行业在柔性显示、芯片制造和电子封装行业占据举足轻重的地位^[1],是各国争相竞逐的科技制高点并出台了相应的政策,如美国的未来工业材料计划、欧盟的地平线 2020 计划、日本的 21 世纪之光计划等。在我国,工信部、发改委和国家统计局等均将该膜材料列为战略新兴材料,是重点鼓励发展的材料之一^[2]。

芯片制备时需要在 260 °C 以上反复退火,短时间甚至需要承受 450 °C 的加工温度,因此对备选材料提出了非常高的要求^[3-4]。聚酰亚胺(PI)膜材料是一种主链中含有酰亚胺结构的高分子材料。具有高绝缘性、优良的机械性能、耐高/低温(−269 ~

400 °C)、耐辐照、高阻燃以及高稳定性等优点,使其成为目前世界上性能最好的特种高分子之一^[5],是生产柔性印刷电路板和覆铜板不可替代的材料,被认为是现代微电子行业的基石^[6],对提高我国产业升级,国民经济跨越式发展起到十分重要的推动作用。

电子器件制备时,除了需要材料有优异的耐热性、高强度以及热氧稳定性外,还需要和基材之间有良好的热膨胀系数(CTE)的匹配性,否则会导致材料界面处产生内应力,导致翘曲、严重时甚至导致器件失效。此外,由于基底的不同,对 PI 膜材料的 CTE 要求也有差异,如柔性印刷电路板和覆铜板需要 PI 基材与铜箔的 CTE (17.5 ppm/K) 匹配,柔性

收稿日期: 2023-10-08; 修改稿收到日期: 2024-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(22078245,2237080314)

第一作者简介: 罗琛(1979-),男,湖北十堰人,高级工程师,博士研究生,研究方向为材料与工艺。* 通讯作者, E-mail: 杨卫胜, yangweisheng@petrochina.com.cn; 马小华, xhuama@tiangong.edu.cn

引用本文: 罗琛,孙璐鑫,王金可,等. 低膨胀系数聚酰亚胺膜材料结构与性能关系[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 174-184.

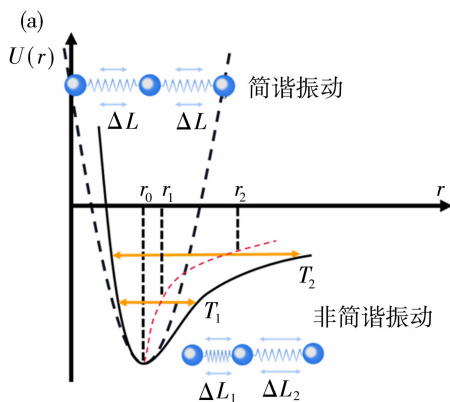
Citation: Luo C, Sun L X, Wang J K, *et al.* Structure property relationships of polyimide membranes with low thermal expansion coefficient [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 174-184.

显示材料需要将其 CTE 降低到与玻璃基板的 CTE ($0 \sim 5 \text{ ppm/K}$) 一致^[7]. 与此同时, 热胀缩也是影响 PI 器件寿命的主要因素之一. 因此, 如何调控 PI 膜材料的 CTE 就显得尤为重要. 本文对近年来 PI 材料的分子链一级结构、链堆叠二级结构上如何调控 PI 膜的 CTE 进行总结, 探讨其结构和性能关系, 并对低 CTE 膜材料的发展进行展望.

1 热膨胀系数定义和测试方法

1.1 热膨胀系数的定义

从微观上看, CTE 是物质在受热时, 原子或分子离开平衡位置的一种谐振或者非谐振运动[图 1(a)]. 在加热的情况下, 原子的振动能量增加, 相邻原子之间的谐振运动或非谐振运动导致其平均距离



(ΔL) 增加, 进而导致了热膨胀效应^[8]. 从宏观上看, 物质的热膨胀是由温度变化引起的材料尺寸和外形的变化. 随着温度的增加, 其尺寸变化的程度 (ΔL) 越大, 表现出的膨胀效应越大. 其中, CTE 又可以分为体膨胀系数 (CVE)、在 $X-Y$ 平面的面内膨胀系数 ($CTE_{//}$) 以及 Z 方向上的垂直膨胀系数 [CTE_{\perp} , 图 1(b)]. 通常, 聚合物的 CTE 可以用如式(1)和式(2)所示.

$$CTE_a = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\Delta a}{\Delta T} \right)_p \quad (1)$$

$$CTE_c = \frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{c_0} \left(\frac{\Delta c}{\Delta T} \right)_p \quad (2)$$

式中: a 和 c 分别为分子链在 $X-Y$ 平面(面内)和 c 轴方向(面外)上的样品长度, T 为温度.

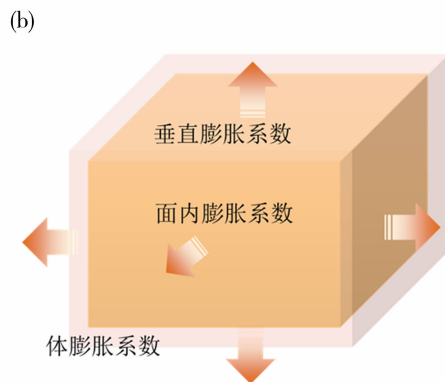


图 1 (a) 两个原子之间的能量-距离示意图; (b) PI 薄膜的热膨胀行为示意图

Fig. 1 (a) Energy-distance of two atoms; (b) the schematic of CVE , $CTE_{//}$ and CTE_{\perp} of PI membranes

聚合物凝聚态行为对其 CTE 起到决定性作用^[9]. 其中, PI 膜中分子链堆砌密度高的部分(例如结晶和取向)CTE 小. 非晶区的链堆砌密度较低, CTE 较高. PI 的 CTE 和其堆砌密度有一定的关系. 如果 PI 链的堆砌密度大, 自由体积会小, CTE 就会比较低, 反之亦然. 堆砌密度可以用 Slonimskii 等学者提出的计算公式如式(3)所示^[10].

$$K = \frac{V_{\text{int}}}{V_{\text{true}}} = \frac{N_a \sum_i \Delta V_i}{M/d} \quad (3)$$

式中: V_{int} 是重复单元原子体积总和 (cc/mol); V_{true} 是由聚合物的摩尔体积 (cc/mol); N_a 为阿伏伽德罗常数; ΔV_i 是单个原子的体积; M 为重复单元的相对分子质量; d 为聚合物的密度 (cc/g).

1.2 热膨胀系数的测试方法

材料的 CTE 常用测试方法主要有热机械分析法 (TMA) 和广角 X 射线变温衍射法 (VT -

WXR D). 在测试薄膜 Z 方向上的热膨胀系数 (CTE_{\perp}) 除了有 TMA 和 VT-WXR D 法^[11], 还有光学干涉法^[12] 和电容法^[13] 等.

2 影响 PI 膜材料 CTE 的因素

CTE 与 PI 的一级结构和凝聚态结构有关. 常见的从分子水平上调控 PI 膜 CTE 的方法主要有如下: (1) 改变主链结构; (2) 共聚; (3) 引入分子内/间相互作用; (4) 引入交联结构等. 对 PI 薄膜凝聚态结构调控的方法主要有: (1) 引入无机纳米颗粒掺杂; (2) 聚合物共混; (3) 对 PI 膜进行取向; (4) 调控 PI 薄膜的制备方法以及后处理等. 本文将对以上 CTE 调控方法进行探讨.

2.1 分子水平上调控 PI 膜 CTE

2.1.1 改变主链结构

PI 分子主链的结构包括对称性、官能团结构和

种类、刚性和平面性等均对分子链的堆叠有巨大影响,从而影响 CTE^[14]. 例如,主链的对称性会影响主链线性程度,从而影响聚合物在平面内的取向,导致 CTE 的改变. Xiao 等^[15]合成了一系列以螺双茈满为基元的双苯并噁唑,并以六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)为二酐单体,制备了 4 种可溶性 PI[如图 2(a) 所示],发现线性最好的 PI 具有更低的 CTE (50.3 ppm/K). Lian 等^[16]通过改变氨基取代位点,研究了主链对称性对同种 PI 性能的影响[如图 2(b) 所示]. 与间位取代结构相比,含有对位取代结构的 PI 分子链的线性更好,因此获得更低的 CTE (6.7 ppm/K).

具有平面结构的单体由于其容易产生强分子间相互作用进而提高 PI 分子链的密堆积和结晶度,也常被引入 PI 薄膜而降低其 CTE. Tan 等^[17]采用均苯四甲酸二酐(PMDA)和 2,7-茈二胺作为单体,采用两步法将刚性平面茈引入 PI 主链,如图

2(c) 所示. 受刚性平面结构影响,其具有高结晶度和刚性,以及尺寸稳定性,CTE 值低至 5.72 ppm/K.

减少苯环之间的二面角扭曲结构也可以提高其刚度,进而提高其堆砌密度,也是降低 PI 膜 CTE 的一种方法. Zuo 等^[14]合成了两种含酰亚胺的二羧酸,并基于此制备了聚(酰胺-酰亚胺)薄膜[聚合物结构如图 3(d) 所示]. 研究表明,含有更刚性结构的聚合物具有更高的平面内取向和更低的 CTE (15 ppm/K). 利用并环体系提高聚合物主链刚性也是最常见的调整 CTE 的方式之一. Byun 等^[18]报道了由二苯并二噁英骨架制备的高尺寸稳定性可溶聚酰胺酰亚胺[如图 2(e) 所示],刚性单元引起的高度面内取向导致所得聚合物膜具有低至 1.3 ppm/K 的 CTE. Cao 等^[19]制备了 6 种具有刚性构型和分子间氢键芳香二胺其衍生 PA 的 CTE 值为 17 ~ 34 ppm/K.

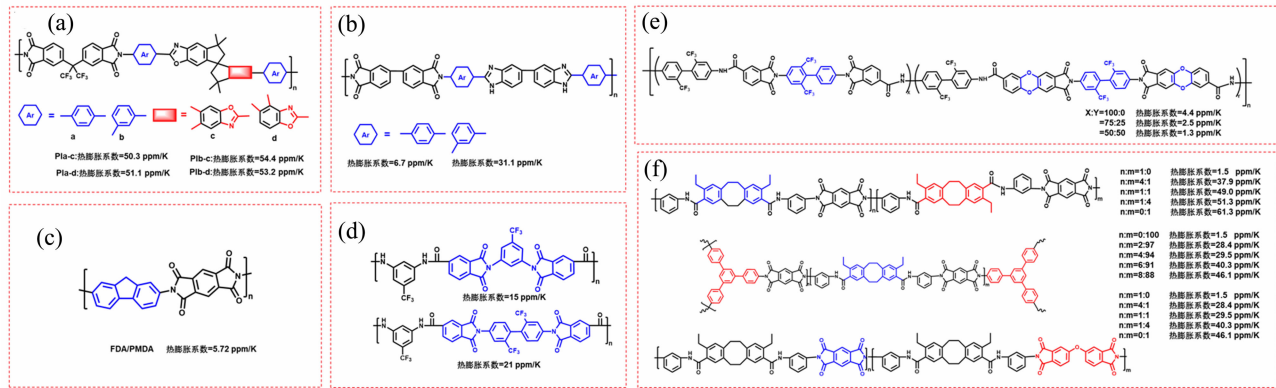


图 2 改变主链结构调控 PI 膜的 CTE: (a)~(b) 改变主链对称性 (c) 改变主链平面性 (d)~(e) 改变主链刚性 (f) 改变单体构象
Fig. 2 CTE is adjusted by changing the backbone structure: (a)~(b) changes backbone symmetry (c) changes backbone planarity (d)~(e) changes backbone rigidity (f) changes monomer conformation

最近研究人员也发现,构象稳定性也是提高 CTE 的因素之一. Sun 等^[20]制备了一种新的含二苯并环辛烷结构(DBCOD)的 PI[如图 2(f) 所示],研究表明,受 Cis-DBCOD 单元独特的“椅式”和“床式”构象转变影响,在 0~150 °C 时刚性的 Cis-DBCOD 含量增加有助于构象转变降低 CTE,当 Cis-DBCOD 含量达到 100% 时,所得 PI 的 CTE 最低为 1.5 ppm/K. 同时,引入交联剂 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯,制备的交联 PI 膜抑制了构象转变,导致 CTE 值升高到 30 ppm/K 以上.

2.1.2 共聚

不同单体共聚是调节 PI 膜材料 CTE 最常用的

方法之一. 利用不同单体在分子刚柔性、序列结构、取向结构以及分子间/内相互作用导致其链堆积结构的差异,能实现对 PI 膜的 CTE 和其它物理性能的精确调控. 目前,商业化电子级 PI 膜材料大多是共聚物. 如日本钟渊化工的 Apikal-TM,由 PMDA/4,4'-二氨基二苯醚(ODA) (45%)/二甲基联苯二胺(55%)制成的共聚 PI,其 CTE 值为 13 ppm/K. 而东丽-杜邦公司的 Kapton-EN 的分子结构则是 3,3',4,4'-二苯酮酐(30%)/PMDA(70%)/对苯二胺(PDA,70%)/ODA(30%)的四元共聚物,其得到的 PI 膜材料的 CTE 达到了 10 ppm/K 左右,热收缩为 0.01%^[21].

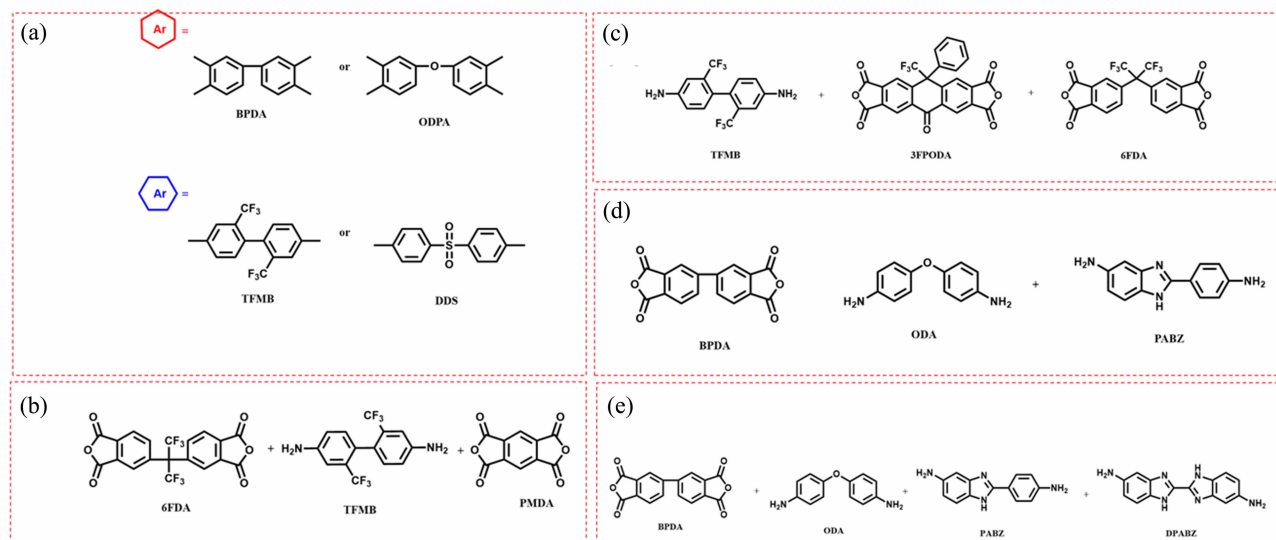
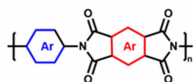


图3 共聚调控 CTE: (a)调控共聚序列结构, (b)~(e)共聚物组成的影响

Fig. 3 Copolymerization regulates CTE: (a) effect of copolymerization forms, (b)~(e) copolymer composition

聚合物的序列结构对 PI 膜材料的 CTE 值有很大的影响. Wu 等^[22] 利用 3,3'-联苯四甲酸二酐(BPDA)/4,4'-二苯醚二酐和 2,2-双-(三氟甲基)-联苯二胺(TFMB)/4,4'-二氨基二苯砜进行共聚,以 BPDA/TFMB 为刚性组分,以 4,4'-二苯醚二酐/4,4'-二氨基二苯砜为柔性组分,制备了不同刚性和柔性嵌段长度的嵌段共聚酰亚胺树脂[图 3(a)]. 当刚性组分的含量或嵌段的长度增加时,CTE 降低,玻璃化转变温度和熔体黏度增加. PI-B343 树脂的 CTE 值为 40.63 ppm/K.

共聚物组成对材料 CTE 值的影响较大,通过第三组分摩尔比调控 PI 主链的刚柔性是调控 CTE 的一种非常有效的方法. Bao 等^[23]将 PMDA 与刚性 2,5-二(4-氨基苯基)吡嗪(PRZ)和柔性 ODA 单体共聚制备了一系列 PI 薄膜. 结果表明,采用柔性 ODA 和刚性 PRZ 单元共聚,可以连续调控 PI 薄膜 CTE 值(如图 4 所示). 特别是 ODA/PRZ=4.5/5.5 的 PI 薄膜的 CTE 为 -0.41 ppm/K,趋近于零.

张明艳等^[24]以 6FDA、TFMB、PMDA 进行共聚合成了 5 种不同的透明 PI 薄膜[如图 3(b) 所示],引入刚性 PMDA 共聚后薄膜的热稳定性和耐热性有所提高,随着 PMDA 含量的增加到 40%,CTE 降低了 50%至 25 ppm/K。Wang 等^[25]合成了一种新型刚性半脂环二酐,将其和 6FDA 与 TFDB

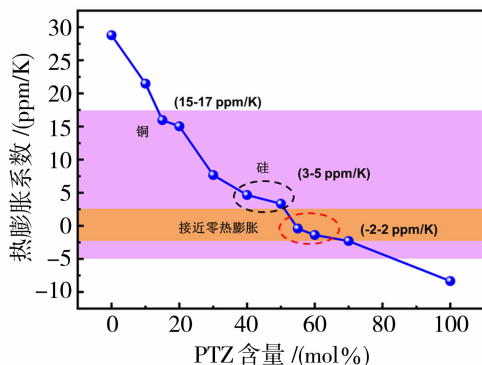


图 4 PRZ 含量与 CTE 的关系,数据来源 ref. 23

Fig. 4 Relationship between PRZ content and CTE, the data was from reference 23

共聚[图 3(c)],通过提高刚性半脂环二酐的比例,PI 膜材料的热膨胀系数(CTE)从 46 降至 24 ppm/K. 陈思扬等^[26]通过改变 ODA,2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(PABZ)两种二胺的用量与 BPDA 共聚,制备了一系列 PI 薄膜[如图 3(d)所示].发现随着刚性 PABZ 的含量增加,薄膜的 T_g 逐渐升高,薄膜的 CTE 明显减小.当 ODA 与 PABZ 的摩尔比为 4:6 或 5:5 时,薄膜的 CTE 值接近 18 ppm/K.而 Chen 等^[27]成功合成了一种新的含有联苯并咪唑单元的二胺 2,2'-双苯并咪唑-5,5'-二胺,并将该二胺、PABZ 和 ODA 与 BPDA 进行共聚,如图 3(e),制备了一系列共聚聚酰亚胺,通过调整硬段/软

段的比例,最终得到 CTE 为 5.4 ppm /K 的 PI 膜材料.

2.1.3 引入分子内/间相互作用

PI 分子内/间的相互作用是影响 PI 分子链堆叠密度的最主要因素. 主要包括分子的相互作用、氢键和配位相互作用等.

引入平面性好的线性棒状的刚性分子分子结构会增强分子间相互作用,提高其面内取向、结晶性能,形成更有效的密堆积而降低其自由体积,从而降低其 CTE^[28]. 例如,Numata 等^[29]采用具有刚性主链的两种二酐与芳香族二胺合成了一系列的 PI. 结果表明,由 PDA、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,5-二氨基甲苯这一类含有苯环的具有刚性平面结构的二胺[如图 5(a)] 所示)制得的 PI 能够获得更低的 CTE.

提高 PI 膜材料密堆积的第二种方法是引入氢键. 由于氢键相互作用会导致分子链趋于更加紧密排列. 在 PI 主链中引入平面结构苯并咪唑和酰胺单元是降低其 CTE 的可行方法. 大量研究证实分别将苯并咪唑^[30-31]等质子给体引入到二胺中,其平面结构的强相互作用与氢键协同作用能使得 PI 分子链排列更加紧密,从而提高其强度、模量并减小其 CTE.

Luo 等^[32]将双苯并噁唑引入主链[如图 5(b)所示],提高了分子链的刚性,吡啶的引入增加了链间

相互作用,提高了面内取向程度,分子链趋于紧密堆积. 结果表明,线性结构吡啶和刚性二酐 PMDA 组合具有最低的 CTE 值(5 ppm/K). Jiao 等^[33]从刚性共轭黄酮结构和氢键相互作用的角度,制备了两种含酰胺键的杂环单体,并分别与不含酰胺的单体共聚[如图 5(c)所示]. 获得了具有高 T_g 和低 CTE 的 PI 薄膜(PIa 和 PIb). PIa-100 CTE 可达到 2.7 ppm/K. Li 等^[34]制备了聚苯并咪唑酰亚胺系列共聚物,受链刚度/线性和聚合物骨架分子间相互作用的影响,引入酰胺基团后,主链刚性和物理相互作用(如氢键)得到加强,CTE 从 42 ppm/K 降低至 30 ppm/K.

Yang 等^[35]采用 PMDA 与两种不同的刚性杂环二胺 2,5-二(4-氨基苯基)嘧啶、2,5-二(4-氨基苯基)吡啶和另一种柔性二胺 ODA 制备了一系列芳香族 PI[如图 5(d)所示]. PI 薄膜的性能可以通过调节主链刚性以及聚酰胺酸之间形成的分子间氢键促进聚合物链的紧密排列和取向. 最佳的 PI 具有超高的 T_g ($>450\text{ }^{\circ}\text{C}$),和低 CTE($0\sim5\text{ ppm/K}$). Chen 等^[36]也成功设计合成了一种能形成多氢键的二胺单体[N,N'-(6-氧代-1,6-二氢嘧啶-2,5-取代)-双(4-氨基苯甲酰胺), DAPyBA][如图 5(d)所示],并将 DAPyBA 和 ODA 与 PMDA 以不同摩尔比聚合制备了相应的 PI 薄膜. 由于 DAPyBA 形成的氢键结构限制了嘧啶酮环与相邻苯环之间的旋

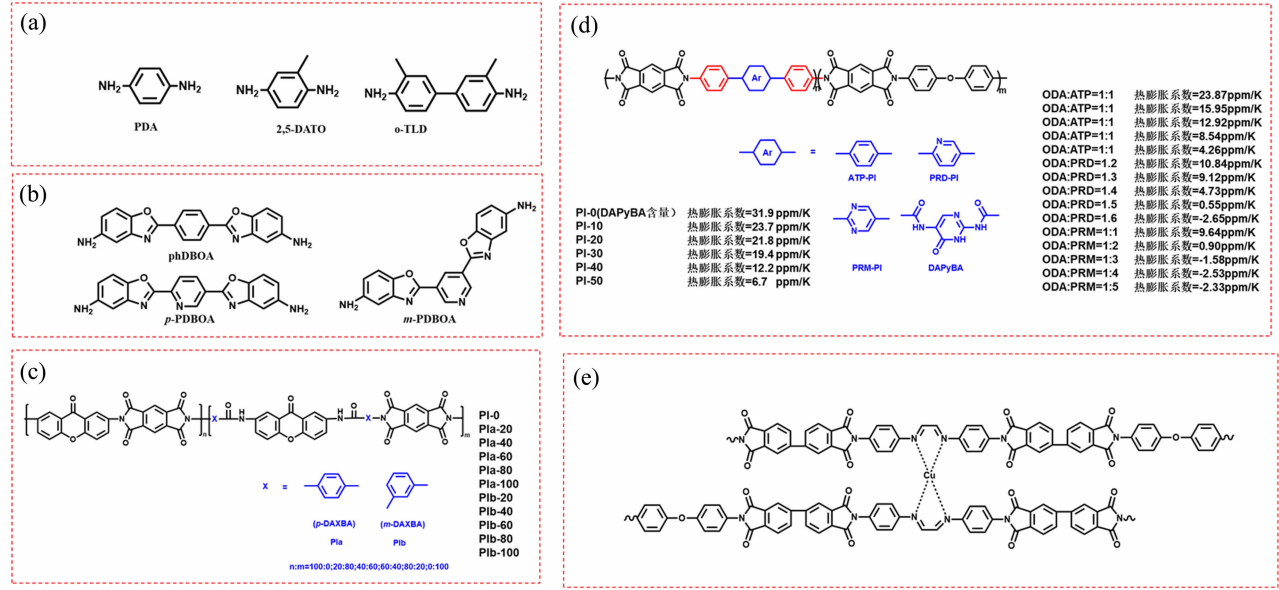


图 5 引入分子间相互作用调控 CTE: (a) π - π 相互作用; (b)~(d) 氢键相互作用; (e) 配位相互作用

Fig. 5 Inter-molecular interactions are introduced to regulate CTE: (a) π - π interaction; (b)~(d) hydrogen bond interaction; (e) coordination interaction

转,形成了更刚性的共面结构,有利于自发的平面内取向.而 DAPyBA 形成的多重氢键的协同有利于分子链的有序和紧密堆积.结果表明,所有的 PI 薄膜都表现出优异的耐热性,玻璃化转变温度在 354~397 ℃ 之间,随着 DAPyBA 含量的增加,PI 的力学性能和热尺寸稳定性得到提高.

配位键也被引入聚合物作为降低 CTE 的一种方法. Jiang 等^[37]引入 Cu 配位提高了 PI 薄膜的耐热性和尺寸稳定性.通过将己二酰亚胺单元(双齿配体)合并到 BPDA-ODA(市售的 Upilex-R® PI 膜的结构)骨架中[如图 5(e)所示],制备了 PI-Cu 复合物膜.获得了较低的 CTE 为 47.4 ppm/K(原始 PI 薄膜为 64.4 ppm/K).

2.1.4 引入交联结构

交联结构可以限制链的运动,从而确保 PI 薄膜具有较低的 CTE.因此,化学交联是改善 PI 性质的另一种重要手段,但目前的研究集中在添加剂交联,以及含末端反应基团的酰亚胺结构交联.例如:羧基、马来酰亚胺、降冰片烯亚胺、4-苯乙基酞酰亚胺、苯并噁嗪,苯并环丁烯和苯乙炔基亚胺等^[38-43].

最近,罗海波^[44]和 Zhang 等^[45]分别将炔基结构引入 PI 主链中,通过热引发化学交联反应构建化学限域位点,抑制高温下氢键的减弱和解离,进而通

过交联和高温下更加稳定的氢键协同性提升了该 PI 薄膜在高温下的热稳定性. Jiao 等^[46]制备了含 Cl 原子的二胺,并分别与 PMDA 和 BPDA 共聚[如图 6(a)所示].在不同固化温度下制备了两个系列 PI 薄膜.苯环上氯分解产生的自由基在分子链之间发生交联,交联度随着固化温度的升高而增加.交联形成的网络结构有效地抑制了分子链的运动,促进了它们的紧密堆积.薄膜的 CTE 从 66.3 ppm/K 下降到 4.9 ppm/K. Hang 等^[47]设计了一种含四氟苯乙烯基间苯二胺结构的分子[如图 6(b)所示],其刚性间苯和联苯结构有利于调节基于该化合物的 PI 的溶解度和热性能.此外,四氟苯乙烯基可以提供交联位点,获得的 Cl-FPI-30 具有最佳的综合性能, T_g 高达 346.9 ℃,同时表现出低 CTE(44.1 ppm/K). Wang 等^[48]设计并合成了一种新型芳香二胺单体含有氢键供体单元和可热交联基团-苯并环丁烯.同时合成了两种含酰胺键的单体[如图 6(c)所示],部分 PI 膜材料的 CTE 达到了-1.9 ppm/K. Hasegawa 等^[49]制备了一种新型可交联 3,5-二氨基苯甲酰胺(3,5-DABA),并报道了此二胺制备的 PI[如图 6(d)所示],研究了热交联对尺寸稳定性的影响,结果表明,3,5-DABA 的酰胺侧基也能与相邻的酰亚胺 C=O 基团反应形成交联.以 PMDA

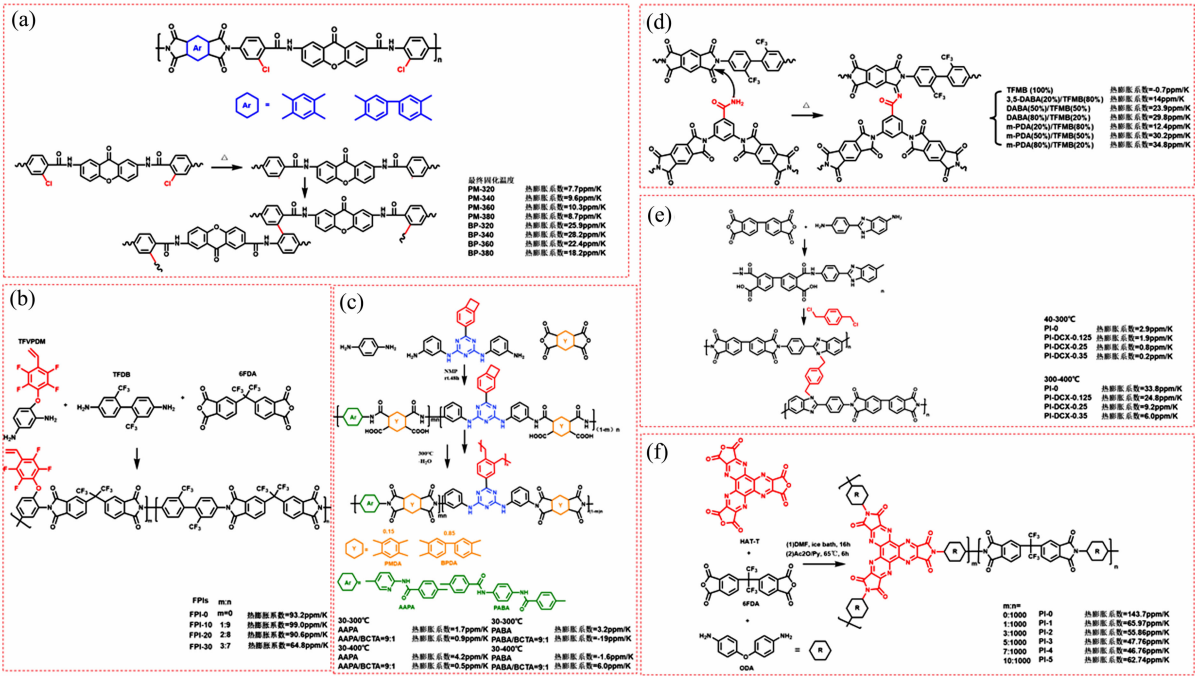


图 6 引入交联结构调控 CTE: (a)~(d)原位交联, (e)~(f)添加剂交联

Fig. 6 The cross-linking structure was introduced to regulate the CTE of polyimide: (a)~(d) intrinsic crosslinking, (e)~(f) adding crosslinker

为二酐,3,5-DABA、TFMB、*m*-PDA 为二胺,3,5-DABA : TFMB 摩尔比等于 1,相较于 *m*-PDA : TFMB 摩尔比等于 1 时所得 PI,CTE_{//} 从 30.2 ppm/K 降至 20.9 ppm/K,CTE_⊥ 从 90.3 ppm/K 降至 82.9 ppm/K,体积膨胀系数从 150.7 ppm/K 到 135 ppm/K,表明交联发生在三维方向。

一些新型小分子交联剂也被开发,Tian 等^[50]先制备了聚酰胺酸(PAA)溶液,然后将 1,4-对二氯苄加入其中,在热亚胺化过程中交联[如图 6(e)所示],交联后 PI 膜更稳定。结果表明,稳定的氢键相互作用和交联使高温(300~400 °C)下的 CTE 从 33.8 ppm/K 急剧降低到 6.0 ppm/K。Zhang 等^[51]采用不同比例的六氮杂苯基三元酸酐单体制备了一种新的 PI 薄膜[如图 6(f)所示]。微交联结构使 CTE 从 143.7 降低至 46.76 ppm/K。

2.2 聚酰亚胺薄膜凝聚态结构调控

2.2.1 掺杂

大部分无机材料的结晶度和原子堆积密度都高于 PI,其引入会显著降低 PI 膜的 CTE。因此,添加无机纳米填料制备 PI 复合膜是一种常用、简单、成本低廉、有效降低 PI 的 CTE 的方法之一。常用的低 CTE 填料有二氧化硅、石墨烯、氧化锆、氮化硼(BN)、碳纳米管(CNT)、碳纤维和玻璃纤维等,将与基体有强相互作用的低 CTE 无机填料掺杂到高 CTE 的 PI 中可有效的降低 CTE 和提高杨氏模量。因此成为聚合物改性最重要的方法之一^[52]。

Lu 等^[53]将羧化 CNT 引入到 PI 薄膜中,质量分数为 9% 羧化 CNT/PI 薄膜具有最低的 CTE (19.3 ppm/K)。王克杰等^[54]将 CNT 加入 PAA 基体,当 CNT 的质量分数为 0% 和 0.1% 时,复合膜的平均 CTE 最低,分别为 -8.97 ppm/K 和 -6.22 ppm/K。但 CNTs 质量分数为 0% 时,复合膜不同温区的最大 CTE 差异值最大为 24.7 ppm/K,CNTs 质量分数为 0.1% 时不同温区最大差异值仅为 7.1 ppm/K。

掺杂物与 PI 的界面相容性对 CTE 也有很大的影响。Zhao 等^[55]采用原位缩聚法成功制备了 PI/云母杂化薄膜,其中云母颗粒通过偶联剂改性,以增强云母颗粒与 PI 基体之间的相互作用。在 PI 基体中加入质量分数为 10% 云母时,混合膜的 CTE 下降到 25.36 ppm/K。Ou 等^[56]通过原位聚合制备了氨基官能化 BN 纳米片杂化 PI(BNNS-APS@PI)。BNNS-APS@PI 表现出超高耐热性、优异的导热性

和低 CTE,与纯 PI 相比,质量分数 1% BNNS-APS 掺杂的 PI 的 CTE 小于 7 ppm/K。这些结果归因于 BNNS-APS 在 PI 中的良好分散以及 BNNS-APS 和 PI 链之间的强相互作用。接下来,Ou 等^[57]又将球磨过的 BN 薄片均匀分散在 PAA 溶液中,通过热亚胺化和在 PI 基体中面内取向,CTE 从纯 PI 的 33.5 ppm/K 降低到 20 ppm/K。Tai 等^[58]对比了 BN 粒子经偶联剂修饰前后对薄膜 CTE 的影响。少量掺杂时,经修饰的 BN 可以更显著降低 CTE,但随着掺杂量提高,差异会逐渐减小,当 BN 质量分数达到 50% 时,二者差异仅为 2 ppm/K。

2.2.2 聚合物共混

共混改性是通过物理方法使几种材料均匀混合来达到提高性能的方法。Sensui 等^[59]将 PMDA/PDA 体系的 PAA 溶液与 BPDA/ODA 体系的 PAA 溶液混合,通过调整比例制备了面内 CTE 为 0.9 ppm/K 的柔性薄膜。研究认为 PMDA/PDA 具有高度的面内取向,但聚酰胺酸两相共混破坏了结晶性,导致面外 CTE 增大,因此面内 CTE 显著降低。Matsuura 等^[60]将未亚胺化的 6FDA/TFDB 溶液与 PMDA/TFDB 溶液混合,可在较大范围内对 CTE 进行调控。

2.2.3 聚酰亚胺薄膜的制备方法

常用的制备 PI 的方法可以分为一步法和两步法。一步法是能够直接制得亚胺化程度很高的 PI。两步法是先制备 PAA 溶液,再对 PAA 溶液进行成膜后经过高温热处理/或者加入一定的化学脱水剂和催化剂实现亚胺化得到 PI。Wang 等^[61]系统研究了化学亚胺化和热亚胺化对 PI 膜的热性能和力学性能的影响。与热亚胺化相比,化学亚胺化后的薄膜中残留的小分子比热亚胺化少。小分子在高温下蒸发引起的聚合物链塑化受限制,在制备具有高模量、强度和韧性以及低 CTE 的 PI 薄膜具有明显的优势。

膜厚度对 PI 的 CTE 也有一定的影响,Wang 等^[62]以 PMDA/ODA 为原料制备了厚度为 5~25 μm 的 PI 薄膜,并研究了聚集结构对不同方向的热膨胀行为的影响。随着薄膜厚度的增加,CTE_{//} 逐渐从 32.2 ppm/K 增加到 46.1 ppm/K,而 CTE_⊥ 从 149.7 ppm/K 降至 128.2 ppm/K。表明 PI 薄膜的体积热膨胀对不同的厚度不敏感,但热膨胀的各向异性降低了。较薄 PI 膜的热膨胀行为主要归因于分子链堆积,而较厚的薄膜,除了链堆积的影响之外,

可能还受到其他因素的影响。

2.2.4 聚酰亚胺薄膜的后处理

聚合物链段的取向对聚合物材料性能的影响比高分子链结构的影响更直接,掌握PI薄膜的取向与热膨胀行为的关系,对选择合适的加工成型条件,改进材料的性能,制备具有预期性能的聚合物材料具有重要意义。在同一牵伸温度牵伸速率下,牵伸比越大,PI薄膜的CTE越小。同时牵伸速率高,PI薄膜取向程度更高^[63]。对PI薄膜进行热处理对其CTE的影响也非常大,对薄膜进行热处理,可以消除薄膜内应力。Hu等^[64]制备了以PMDA和含腺嘌呤二胺为基础的含腺嘌呤的PI薄膜。当退火温度高于 T_g 时,PI中的基团倾向于沿平面方向自排列。薄膜的自由体积分数随退火温度的升高而降低。但CTE与之相反。

3 总结和展望

低CTE聚酰亚胺在微电子、半导体芯片制造、封装以及柔性显示等高技术领域有着非常广泛的应用。本文从CTE原理出发,总结了在分子水平和凝聚态水平对聚酰亚胺CTE的调节方法。分子对称性、刚性基团、平面分子等结构设计对PI膜材料CTE的影响机制;以及共聚、共混调控分子序列结构以及亚胺化方法对PI膜CTE的影响;分析了分子间相互作用、化学交联、引入无机纳米粒子等对PI膜材料的CTE进行调控原理和缺点。

在调控材料CTE的过程中,需要对PI进行分子水平和凝聚态水平进行协同调控,才能获得CTE合适的膜材料。此外,调控PI膜的CTE只是其能成为电子薄膜的一个方面。优异的电子级PI薄膜还需要综合考察膜材料的强度、延伸率、水氧阻隔性能、与基体的结合强度、结晶度、热胀缩性能等关键指标,这些都是未来综合性能更好的低CTE膜材料的发展方向。

参考文献:

[1] 华经产业研究院. 中国聚酰亚胺行业发展现状研究与投资前景预测报告 2022—2029[R]. 北京:华经产业研究院, 2022.

[2] 国家新材料产业发展战略咨询委员会. 聚酰亚胺薄膜产业及技术发展报告[R]. 天津: 国家新材料产业发展战略咨询委员会, 2020.

[3] 刘金刚, 何民辉, 范琳, 等. 先进电子封装中的聚酰

亚胺树脂[J], 半导体技术, 2003, (10): 37—41.

[4] Maier G. Polymers for microelectronics[J]. Mater Today (Oxford, U. K.), 2001, 4(5): 22—23.

[5] Ree M. High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays[J]. Macromol Res, 2006, 14(1): 1—33.

[6] 路庆华, 郑风. 光电功能聚酰亚胺材料及器件[M]// 北京: 科学出版社, 2020.

[7] Bai L, Zhai L, He M, *et al.* Thermal expansion behavior of poly (amide-imide) films with ultrahigh tensile strength and ultralow CTE[J]. Chin J Polym Sci, 2020, 38: 748—758.

[8] Liang E, Sun Q, Yuan H, *et al.* Negative thermal expansion: Mechanisms and materials[J]. Front Phys, 2021, 16(5): 53302.

[9] Ishige R, Tanaka K, Ando S. In situ analysis of chain orientation behavior in thin film aromatic polyimides by variable temperature pMAIRS during thermal imidization[J]. Macromol Chem Phys, 2018, 219 (3): 1700370.

[10] Slonimskii G L, Askadskii A A, Kitaigorodskii A I. The packing of polymer molecules[J], Polym Sci U. S. S. R. 1970, 12 (3): 556—577.

[11] Arnold F E, Shen D, Lee C J, *et al.* Organo-soluble segmented rigid-rod polyimide films. Part 4. — Anisotropic structure and properties[J]. J Mater Chem, 1993, 3(4): 353—360.

[12] Zhang Z M, Button G L, Powell F R. Infrared refractive index and extinction coefficient of polyimide films[J]. Int J Thermophys, 1998, 19, 905—916.

[13] Tong H M, Saenger K L, Su G W. Thickness-direction thermal expansion of polyimide films[J]. Polym Eng Sci, 1993, 33(22): 1502—1506.

[14] Zuo H, Qian G, Li H, *et al.* Reduced coefficient of linear thermal expansion for colorless and transparent polyimide by introducing rigid-rod amide units: synthesis and properties[J]. Polym Chem, 2022, 13(20): 2999—3008.

[15] Xiao P, He X, Ye C, *et al.* Tailoring the microporosity and gas separation property of soluble polybenzoxazole membranes derived from different regioisomer monomers[J]. Sep Purif Tech, 2023, 311: 123340.

[16] Lian M, Zheng F, Meng F, *et al.* Comparison of homo-polyimide films derived from two isomeric bis-benzimidazole diamines[J]. Molecules, 2023, 28 (13): 4889.

[17] Tan J, Wang Q, Liu Y, *et al.* Synthesis, gas barrier

- and thermal properties of polyimide containing rigid planar fluorene moieties[J]. *J Macromol Sci A*, 2018, 55(1): 75—84.
- [18] Byun T, Kim S J, Kim S Y. Soluble and transparent poly(amide-imide)s with ultra-low coefficients of thermal expansion[J]. *Polymer*, 2022, 247: 124813.
- [19] Cao L, Wen Y, Fang X, *et al.* Synthesis of highly thermoplastic polyamide-imides with high transparency and low coefficient of thermal expansion[J]. *Polymer*, 2023, 282: 126093.
- [20] Sun Q, Feng Y, Guo J, *et al.* Achieving both low thermal expansion and low birefringence for polyimides by regulating chain structures[J]. *Eur Polym J*, 2023, 189: 111986.
- [21] 任小龙, 李立严. 电子行业用特种聚酰亚胺薄膜研究进展[C]//第十六届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集. 2015, 143—155.
- [22] Wu G, Qi S, Tian G, *et al.* Preparation and characterization of low CTE thermoplastic copolyimide resins based on the structural design of block sequence[J]. *Eur Polym J*, 2023, 195: 112249.
- [23] Bao F, Qi F, Lei H, *et al.* Near-zero thermal expansion and high heat-resistance polyimide films based on a symmetric and rigid pyrazine structure[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5(1): 672—679.
- [24] 张明艳, 高升, 吴子剑, 等. 共聚低热膨胀聚酰亚胺薄膜的制备与表征[J]. *材料工程*, 2019, 47(5): 153—158.
- [25] Wang Y, Liu X, Shen J, *et al.* Synthesis of a novel rigid semi-alicyclic dianhydride and its copolymerized transparent polyimide films' properties[J]. *Polymers*, 2022, 14: 4132.
- [26] 陈思扬, 陈志豪, 陈广泽, 等. 含咪唑基团的聚酰亚胺薄膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(8): 26—31.
- [27] Chen H, Dai F, Hu M, *et al.* Heat-resistant polyimides with low CTE and water absorption through hydrogen bonding interactions[J]. *J Polym Sci*, 2021, 59(17): 1942—1951.
- [28] Bai L, Zhai L, He M, *et al.* Preparation of heat-resistant poly(amide-imide) films with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic application[J]. *React Funct Polym*, 2019, 141: 155—164.
- [29] Numata S, Fujisaki K, Kinjoet N. Re-examination of the relationship between packing coefficient and thermal expansion coefficient for aromatic polyimides[J]. *Polymer*, 1987, 28(13): 2282—2288.
- [30] Luo L, Dai Y, Yuan Y, *et al.* Control of head/tail isomeric structure in polyimide and isomerism-derived difference in molecular packing and properties [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(23): 1700404.
- [31] Zhuang Y, Liu X, Gu Y, *et al.* Molecular packing and properties of poly(benzoxazole-benzimidazole-imide) copolymers[J]. *Polym Chem*, 2012, 3(6): 1517—1525.
- [32] Luo F, Lin C, Jiao L, *et al.* High glass transition temperature and ultra-low thermal expansion coefficient polyimide films containing rigid pyridine and bis-benzoxazole units[J]. *J. Polym Sci*, 2023, 61(13): 1289—1297.
- [33] Jiao L, Zhang Y, Du Z, *et al.* Ultra-high T_g and ultra-low coefficient of thermal expansion polyimide films based on hydrogen bond interaction[J]. *J Polym Sci*, 2022, 60(16): 2454—2464.
- [34] Li D, Li D, Ke Z, *et al.* Synthesis of colorless polyimides with high T_g and low coefficient of thermal expansion from benzimidazole diamine containing biamide [J]. *J Polym Sci*, 2023, 61(9): 818—828.
- [35] Yang Z, Ma P, Li F, *et al.* Ultrahigh thermal-stability polyimides with low CTE and required flexibility by formation of hydrogen bonds between poly(amic acid)s [J]. *Eur Polym J*, 2021, 148(48): 110369.
- [36] Chen T, He X, Lu Q. Comprehensive performance of polyimide reinforced by multiple hydrogen bonds for flexible electronics application[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5(7): 5436—5444.
- [37] Jiang S, Bi Z, Wang J, *et al.* Construction of novel Cu- α -diimide interactions for enhancing thermal resistance and dimensional stability of polyimide films[J]. *J Mater Res Tech*, 2023, 25: 1920—1930.
- [38] Iredale R J, Ward C, Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. *Prog Polym Sci*, 2017, 69: 1—21.
- [39] Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactions[J]. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16(4): 905—915.
- [40] Hergenrother P M, Smith J G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides[J]. *Polymer*, 1994, 35(22): 4857—4864.
- [41] Takeichi T, Agag T. High performance polybenzoxazines as novel thermosets[J]. *High Perform Polym*, 2006, 18(5): 777—797.

- [42] Kirchhoff R A, Chudov K A, Demin D Y, *et al.* Benzocyclobutenes in polymer synthesis [J]. Prog Polym Sci, 1993, 18(1): 85—185.
- [43] Wang H, Wang Z, Kuang N, *et al.* Sulphur-containing phenylethynyl terminated polyimide via chemical crosslinking method for excellent thermal properties and antibacterial performance[J]. React Funct Polym, 2023, 186: 105550.
- [44] 罗龙波, 叶信合, 易江, 等. 通过交联抑制高温下氢键的解离提高聚酰亚胺的耐热性和尺寸稳定性[J]. 高分子学报, 2021, 52(4): 363—370.
- [45] Zhang X, Zhang B, Liu C, *et al.* Effect on the thermal resistance and thermal decomposition properties of thermally cross-linkable polyimide films obtained from a reactive acetylene[J]. React Funct Polym, 2021, 167: 104994.
- [46] Jiao L, Luo F, Du Z, *et al.* Ultra-high T_g and ultra-low CTE polyimide films based on tunable interchain crosslinking [J]. React Funct Polym, 2022, 181: 105449.
- [47] Hang F, Xiu T, Wang C, *et al.* Low-dielectric polyimide constructed by integrated strategy containing main-chain and crosslinking network engineering[J]. Polymer, 2023, 279 (20): 126035.
- [48] Wang Y, Zhou J, Hou J, *et al.* High-performance polyimides with high T_g and excellent dimensional stability at high temperature prepared via a cooperative action of hydrogen-bond interaction and cross-linking reaction[J]. ACS Appl Polym Mater, 2019, 1(8): 2099—2107.
- [49] Hasegawa M, Tokunaga R, Hashimoto K, *et al.* Crosslinkable polyimides obtained from a reactive diamine and the effect of crosslinking on the thermal properties[J]. React Funct Polym, 2019, 139: 181—188.
- [50] Tian Y, Luo L, Yang Q, *et al.* Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g [J]. Polymer, 2019, 188(1): 122100.
- [51] Zhang X, Han C, Liang T, *et al.* Preparation and properties of polyimide films derived from hexaazatriphenylene- hexacarboxylic acid trianhydride[J]. Mater Today Commun, 2022, 33: 104003.
- [52] 李洁, 张旭. 填充改性聚酰亚胺的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(10): 46—49.
- [53] Lu C, Lin F, Shao H, *et al.* Carboxylated carbon nanotube/polyimide films with low thermal expansion coefficient and excellent mechanical properties[J]. Polymers, 2022, 14(21): 4565.
- [54] 王克杰, 陆诚, 邵慧奇, 等. 碳纳米管对聚酰亚胺同质复合膜热膨胀系数的影响[J]. 复合材料科学与工程, 2022, 2: 62—67.
- [55] Zhao W, Xu Y, Song C, *et al.* Polyimide/mica hybrid films with low coefficient of thermal expansion and low dielectric constant[J]. e-Polymers, 2019, 19(1): 181—189.
- [56] Ou X, Lu X, Chen S, *et al.* Thermal conductive hybrid polyimide with ultrahigh heat resistance, excellent mechanical properties and low coefficient of thermal expansion[J]. Eur Polym J, 2020, 122: 109368.
- [57] Ou X, Chen S, Lu X, *et al.* Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. Compos Commun, 2021, 23: 100549.
- [58] Tai 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 Appl Mater Interfaces, 2014, 6(11): 8639—8645.
- [59] Sensui N, Ishii J, Takata A, *et al.* Ultra-low CTE and improved toughness of PMDA/PDA polyimide-based molecular composites containing asymmetric BP-DA-type polyimides[J]. High Perform Polym, 2009, 21(6): 709—728.
- [60] Matsuura T, Yamada N, Nishi N, *et al.* Polyimides derived from 2, 2'-bis (trifluoromethyl)-4, 4'-diaminobiphenyl. 3. Property control for polymer blends and copolymerization of fluorinated polyimides [J]. Macromolecules, 1993, 26(3): 419—423.
- [61] Wang Z H, Chen X, Yang H, *et al.* The in-plane orientation and thermal mechanical properties of the chemically imidized polyimide films[J]. Chin J Polym Sci, 2018, 37: 268—278.
- [62] Wang C O, Zhai L, Mo S, *et al.* Effect of aggregation structure on thermal expansion behavior of polyimide films with different thickness[J]. Chin J Polym Sci, 2022, 40(12): 1651—1661.
- [63] 吴培熙, 王祖玉. 塑料制品生产工艺手册[M]//北京: 化学工业出版社, 1991.
- [64] Hu J, Li R, Chen C, *et al.* New insights into mechanism of negative in-plane CTE based on bio-based adenine-containing polyimide film [J]. Polymer, 2018, 146: 133—141.

Structure property relationships of polyimide membranes with low thermal expansion coefficient

LUO Chen¹, SUN Luxin², WANG Jinke^{1,3}, ABDUHELIL Yakup^{1,4},
DONG Yue¹, DONG Xiao¹, ZHU Dezha¹, DAI Zhenyu¹,
YANG Weisheng¹, MA Xiaohua²

(1. Petrochemical Research Institute PetroChina, Beijing 102206, China; 2. State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. College of Science, China University of Petroleum(Beijing), Beijing102249, China; 4. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: It's of great significance to fine tuning the thermal expansion coefficient (CTE) of polyimide membranes due to its wide applications in chip manufacture, integrated circulate encapsulation, and organic light emitting devices. Here, we summarized the recently reported literatures for regulating the CTE of polyimide membranes from molecular level and condensation states. By starting from the principle of CTE, we focus on the main chain structures, chain connecting sequence, substitutions, copolymerization, intra- and inter- molecular interactions, crosslinking that change the polyimide chain from the molecular structures to their CTE values. At the same time, we also summarized the doping, blending, alignment, membrane formation process and imidization methods that can tune their CTE from the condensation states. At last, we summarized the future directions for low CTE polyimide membranes and their plausible regulating methods.

Key words: membrane; polyimide; CTE; crosslinking; hydrogen bonding

“第十九届京津冀地区研究生膜技术论坛”圆满闭幕

由北京膜学会主办,北京理工大学研究生院和化学与化工学院承办的“第十九届京津冀地区研究生膜技术论坛”,于 2024 年 5 月 12 日成功举办。来自清华大学、北京理工大学、天津大学、天津工业大学、北京化工大学、北京工业大学、中国科学院过程工程研究所、中国科学院化学所、中国人民大学、中国矿业大学(北京)、华北电力大学、河北工业大学等京津冀地区 34 家单位及地区外浙江大学、同济大学等 4 家单位专家学者 100 余人,博士和硕士研究生 420 余人参加本次论坛。

京津冀地区研究生膜技术论坛是北京膜学会主办的特色活动,旨在促进京津冀地区从事膜科学与技术领域研究各高校科研院所的研究生之间的学术交流,推进我国膜科学与技术产业的发展,从 2005 年至今,研究生膜技术论坛已在京津冀地区成功举办十八届。

本次论坛开幕式由北京理工大学赵之平教授主持,北京理工大学副校长王博教授,本次论坛学术委员会主任、清华大学王晓琳教授,北京科技社团服务中心唐瑾主任,北京理工大学化学与化工学院党委书记王振华教授先后致辞。天津工业大学乔志华研究员作大会特邀报告。

本次论坛以“创新膜科技,青春更精彩”为主题,共设置十个分会,围绕“膜材料、制膜工艺及膜性能”、“膜传质机理及数学模拟”、“离子膜与离子膜过程”、“新膜过程研究与应用”、“膜法水与废水处理技术与应用”、“膜污染与控制技术”、“‘双碳’领域膜技术开发与应用”七个主题方向,共收到研究生专题报告 133 篇,组委会选定 30 位评委老师参与点评,促进研究生整体科研水平的提升。

论坛闭幕式由天津工业大学武春瑞研究员主持,沃顿科技股份有限公司金焱总经理作特邀报告,清华大学王保国教授宣布 24 位报告人获“第十九届京津冀地区研究生膜技术论坛优秀报告奖”、5 位青年学者获“2024 年北京膜学会杰出青年成果奖”。

第十九届京津冀地区研究生膜技术论坛的成功举办,为京津冀地区膜科学与技术领域研究生搭建了良好的学习交流的平台,加强了从事膜技术领域专业人员的学术交流,促进了京津冀地区学术界和产业界的沟通与联系,积极推进了我国膜科学与技术产业发展。

本次论坛得到沃顿科技股份有限公司、山东招金膜天股份有限公司、贝士德仪器科技(北京)有限公司、以及北京理工大学博士生论坛支持计划的大力支持。

(北京理工大学、北京膜学会)