

聚酰亚胺基石墨膜材料研究进展

蔡云飞, 陈子豪, 张腾飞, 王启民

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘要: 综述了聚酰亚胺基石墨膜材料的研究进展, 简述了聚酰亚胺薄膜的分类、合成方法及其应用, 详细介绍了聚酰亚胺制备石墨膜的方法, 碳化和石墨化过程中涉及的分子结构和其形貌以及性能的变化过程。阐述了制备石墨膜过程中的机理, 进而分析了影响聚酰亚胺基石墨膜性能的因素, 主要包括了化学结构、烧结工艺以及复合薄膜中掺杂组分对结构和性能的影响。其后, 通过近年来国内外的专利情况, 分析了石墨膜材料的应用方向, 总结并展望了未来聚酰亚胺基石墨膜材料的发展方向。

关键词: 聚酰亚胺; 石墨膜; 碳化; 石墨化; 热导率

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)08-0110-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.08.014

Research Progress of on Polyimide-based Graphite Film Materials

CAI Yun-fei, CHEN Zi-hao, ZHANG Teng-fei, WANG Qi-min

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT: The research progress of polyimide-based graphite film materials is reviewed. The classification synthesis methods and applications of polyimide films are briefly described. The method of preparing graphite films from polyimide, the molecular structure in the process of carbonization and graphitization, and the change of its morphology and properties are introduced in detail. The mechanism in the process of preparing graphite films is expounded, and then the factors affecting the properties of polyimide-based graphite films are analyzed, mainly including the chemical structure, sintering process and the influence of doping components in composite films on the structure and properties. Subsequently, the application direction of graphite film materials is analyzed through the patent situation at home and abroad in recent years, and the future development direction of polyimide-based graphite film materials is summarized and prospected.

KEY WORDS: polyimide; graphite film; carbonization; graphitization; thermal conductivity

随着科技的高速发展, 电子信息产品的集成度越来越高, 微型电子元器件的需求也大量增加, 因此带来了发热量高、散热不均匀等问题, 过多的热量将会严重影响电子器件的正常工作及系统的稳定性。为了

解决此类问题, 亟须发展高导热系数、轻质耐用、应用场合灵活的导热材料。常用导热材料的性能参数见表 1。由表 1 可以看出, 相比于传统的导热材料, 石墨材料具有较高的热导率、优良的力学性能、低密度、

收稿日期: 2021-04-16; 修订日期: 2021-05-12

Received: 2021-04-16; Revised: 2021-05-12

基金项目: 装备预研领域基金 (61409220407)

Fund: Fund for Equipment Pre Research (61409220407)

作者简介: 蔡云飞 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为高导热石墨材料。

Biography: CAI Yun-fei (1996-), Male, Master, Research focus: high thermal conductivity graphite material

引文格式: 蔡云飞, 陈子豪, 张腾飞, 等. 聚酰亚胺基石墨膜材料研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(8): 110-119.

CAI Yun-fei, CHEN Zi-hao, ZHANG Teng-fei, et al. Research Progress of on Polyimide-based Graphite Film Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(8): 110-119.

表 1 常用导热材料的性能参数
Tab.1 Property parameters of commonly used thermal conductive materials

导热材料	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	熔点/℃	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ ·℃)
金刚石	1 300~2 200	3.5	3 500~4 000	1.2~4.5
单层石墨烯	4 000~6 600	2.2	>3 851	-7.0
人工石墨膜	600~1 950	0.8~2.0	3 800	-1.0
铜	401	8.9	1 084	13.0
银	429	10.5	962	19.5
金	317	19.3	1 064	14.2
铝	237	2.7	660	23.2

低热膨胀系数等特点, 被广泛应用于电子器件散热、微电子封装等领域, 具备很大的发展潜力^[1-3]。

聚酰亚胺 (PI) 作为一种特种工程材料, 具有良好的耐高低温性能、环境稳定性、力学性能以及优良的介电性能, 在众多基础工业与高技术领域中均得到广泛应用, 被誉为“工程塑料黄金”^[4]。20 世纪 70 年代初期, 科学家发现, 通过将聚酰亚胺在惰性气氛下加压碳化, 并经 2 800~3 200 ℃石墨化处理, 可制得石墨, 所制样品具有与高定向热解石墨一样的高结晶度和沿膜表面高度择优的石墨层取向^[5]。进入 20 世纪 80 年代, 宇航、电子、化工等行业迅速发展, 迫切需要一种导电、导热性能好, 相对密度小的材料, 进而关于聚酰亚胺基石墨膜的研发进入了大众视野, 主要集中于聚酰亚胺石墨化机理和性能的研究。聚酰亚胺基石墨膜的性能优异, 但高性能产品的良品率不高, 力学性能波动大, 并且工艺耗能更高, 因此有学者研究了影响石墨膜性能的因素, 探索优异的加工工艺。目前国内外都有较大的发展与突破, 本文将聚酰亚胺用于制备人工石墨膜的研究现状进行了总结。

1 聚酰亚胺薄膜

1.1 合成

聚酰亚胺薄膜的合成主要是通过二胺和二酐的缩聚反应获得, 合成方法主要有 3 种^[6-12]: 熔融缩聚法、溶液缩聚法以及气相沉积法。

熔融缩聚法的合成过程比较简单, 是将单体、催化剂和相对分子质量调节剂投入反应器中, 加热熔融并形成高聚物的过程。该方法成本低, 可连续生产, 但对单体配比要求严格, 容易发生不可逆的副反应。

溶液缩聚法分为一步法和两步法, 其中两步法合成聚酰亚胺是最普遍采用的方法。一步法的合成过程是将二胺和二酐单体在高沸点溶剂中加热直接聚合生成聚酰亚胺, 聚合温度比较高, 并且要保证单体分子的纯度和严格无水环境。两步法首先是由二酐和二胺在非质子极性溶剂中低温缩聚, 得到聚酰亚胺的前体聚酰胺酸, 再用热法和化学法进行酰亚胺化 (即脱水环化反应), 得到聚酰亚胺。其中, 热亚胺化法是

将聚酰胺酸加热到一定温度, 使之脱水环化, 制成聚酰亚胺薄膜。化学亚胺化法是向低温下的聚酰胺酸溶液中加入一定量的脱水剂 (如乙酸酐和催化剂如吡啶), 并快速混合均匀, 然后加热到一定温度, 使之脱水环化, 制成聚酰亚胺薄膜。两步法利用前驱体聚酰胺酸能够避免过多的副反应发生, 并且反应可控, 产物稳定。图 1 以 PMDA-ODA 型聚酰亚胺合成路线阐明两步法合成过程。

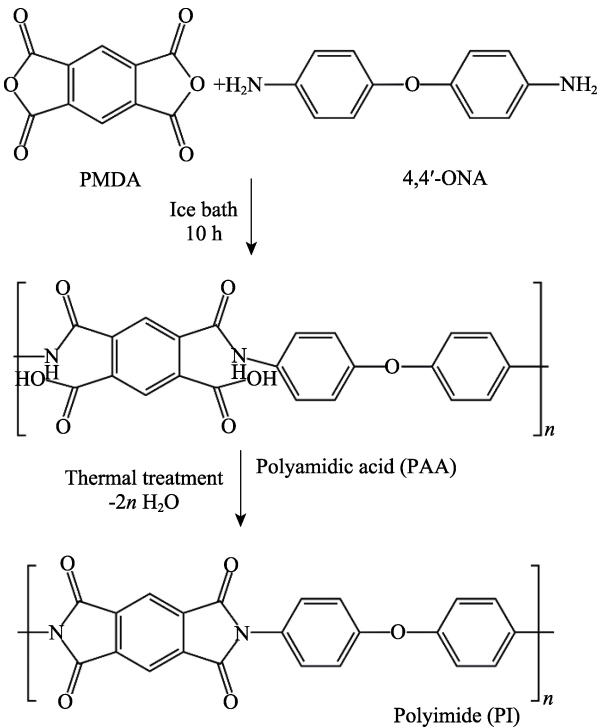


图 1 PMDA-ODA 合成聚酰亚胺过程
Fig.1 Synthesis process of polyimide by PMDA-ODA

气相沉积法是指将合成聚合物的单体 (二酐和二胺) 在高温下汽化, 在基片上充分接触反应, 形成聚酰亚胺涂层。用这种方法制得的薄膜具有纯度高、无溶剂、致密均匀、可在复杂表面成形等优点, 在制备大面积场致发射器件薄膜中应用广泛。

1.2 分类及其应用

聚酰亚胺薄膜分类主要是根据不同的化学结构

划分为均苯型聚酰亚胺和联苯型聚酰亚胺薄膜2类。均苯型代表产品有杜邦公司1961年研发生产的Kapton薄膜,联苯型代表产品有宇部兴产1978年研发生产的UPilex聚酰亚胺薄膜。其他常见的商业性聚酰亚胺薄膜如图2所示。

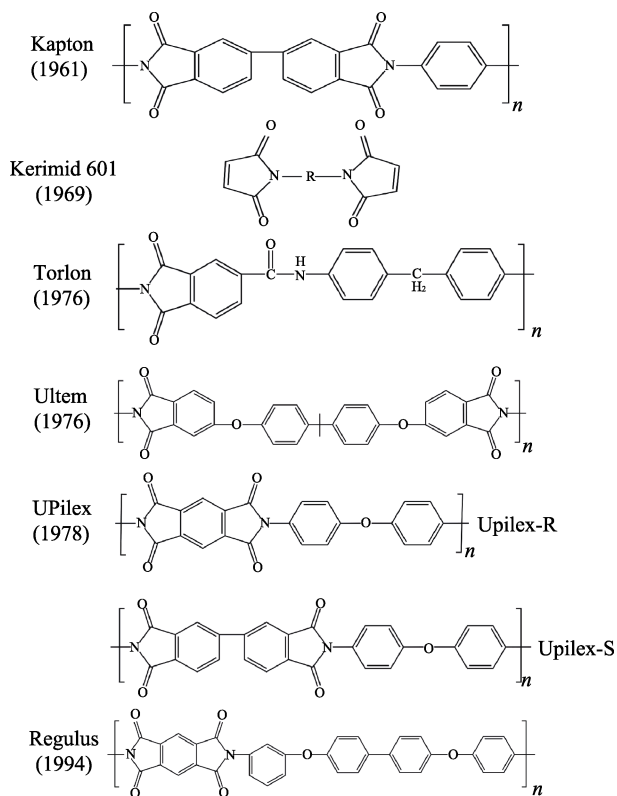


图2 常见商业聚酰亚胺薄膜的化学结构
Fig.2 Chemical structure of common commercial polyimide films

聚酰亚胺薄膜自面世以来,因为其优异的性能及多种加工方法的特点,应用领域极其广泛。目前,聚酰亚胺薄膜的主要有如下广泛用途:电器绝缘;柔性覆铜板;耐电晕材料;人工石墨膜原材料等。采用聚酰亚胺薄膜作为石墨散热片的原料,主要基于以下原因:

1) 厚度可控。聚酰亚胺薄膜通常依据合成路线可以控制其厚度在5~400 μm,因此可以使用不同的膜材制备不同厚度的石墨膜,应用于不同的使用场景,适用性强。

2) 热固性好。在碳化过程中,不会发生明显的断裂、破损,为生产大面积高质量薄膜的优选。

3) 芳香族结构多。聚酰亚胺分子中的芳族分子结构是热处理过程中形成石墨晶体的重要原料,大量的芳族环有利于形成大型二维连续的六元环结构。在高温石墨化的过程中,这些六元环结构会继续重组为石墨的三维结构,易于形成大面积的石墨晶体,进而得到高质量的石墨膜。

2 聚酰亚胺基石墨膜

在使用聚酰亚胺薄膜作为石墨膜制备原材料之外,制备石墨导热膜还有其他3种路线:膨胀石墨压延法^[13-14]、气相沉积法^[15-16]、氧化石墨烯还原法^[17-18]。膨胀石墨压延法具有工艺简单、成本低廉的优点,但对应的石墨膜导热系数不高,适用于低端导热领域;气相沉积法制备的石墨晶型完整,但其试验条件极其苛刻,目前仍只停留在实验室研发阶段,尚未量产;氧化石墨烯还原法有较高的导热性能,但其污染比较严重。与这3种方法相比,聚酰亚胺薄膜制备导热石墨膜在石墨性能、生产成本等方面都更有优势。

以聚酰亚胺为前驱体制备石墨膜是在高温热处理条件下完成的,热处理方法分为一步法和两步法。其中,一步法直接将聚酰亚胺薄膜送入高温炉中,在一定气氛和压力下进行高温热处理(一般为3 000 ℃)后得到石墨膜产品。两步法为:第一步是以一定的升温速率将聚酰亚胺薄膜在碳化炉中施加一定的压力后热处理至1 200~1 300 ℃,碳化一般是在负压真空或通入氮气气氛下进行;第二步将碳膜送至高温石墨化炉中升温至2 800~3 000 ℃进行热处理,最终形成石墨膜,在石墨化炉中一般是在氩气气氛下热处理。

2.1 碳化过程及其机理

有机高分子基碳膜是在研究高聚物的热稳定性试验中发展起来的。在聚合物的高温热处理中,相继发现多种高分子基碳膜,这些高分子基碳膜除了具有密度小、机械强度高、导热能力强、抗氧化等其他固体材料所不具备的独特性能外,还具有优异的导电等功能^[19-22]。聚酰亚胺薄膜的碳化一般是在通有保护性气体的负压炉中热处理至1 000~1 200 ℃后完成的,在此阶段主要发生薄膜内部非碳元素的脱除,表现为薄膜质量与尺寸的变化,经热处理后的碳膜已经具备一定的导电性能。

Inagaki 等^[23]通过测量碳化后薄膜的尺寸、质量和化学成分的变化研究了Kapton膜的碳化过程。聚酰亚胺薄膜碳膜的质量和尺寸变化分为2个步骤:第一步在温度为550~650 ℃,薄膜质量减少至原膜的70%,尺寸缩小17%,并同时伴随氧元素的脱除,氧元素的质量分数从12%下降至3%;第二步发生在650~1 000 ℃,薄膜质量减少至原膜的60%、尺寸缩小23%,此时氧元素含量进一步逐渐减小,氮元素在高于700 ℃时开始脱除。随着碳化温度的升高,薄膜的导电性逐步增加,从700 ℃时的65 S/cm开始明显增加,这与前述2个阶段的转折点对应,是薄膜性能发生变化的转折点。

Zhang 等^[24]详细研究了聚酰亚胺碳化过程中的结构演变,根据FTIR图谱中薄膜碳化过程中键的变化研究了碳化的行为和机理,其结构演变示意图如图

3 所示。首先, 聚合物链的分解主要是通过与二胺相连的 C—N 的断裂, 然后形成苯基化合物作为中间体。其次, 酰亚胺环上的 C—N、酰亚胺环的 C—C 和醚基中的 C—O 发生断裂, 从而使得苯基自由基的形成, 同时形成了异氰酸根, 对应于 FTIR 光谱中 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的峰。最后, 苯基自由基在高温下进一步聚合形成多环芳香族化合物, 并且脱除薄膜中的 N、O 元素, 形成如 CO、CO₂、NO 等副产物。

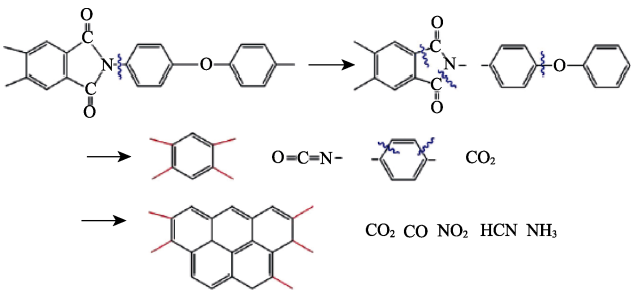


图 3 PMDA/ODA 型聚酰亚胺热处理过程中结构演变过程
Fig.3 Structure evolution process of PMDA/ODA polyimide during heat treatment

2.2 石墨化过程及其机理

石墨化是利用热活化使热力学不稳定的碳原子

实现由乱层结构向石墨晶体结构有序转化的过程。聚酰亚胺分子经过碳化温度下的热裂解后, 形成了大量的无定形碳结构, 这些无定形结构在更高的石墨化温度下, 会逐渐转化成具有层状六方晶格结构的类石墨结构, 经过分子重排后, 形成石墨结构。

袁观明等^[25]对比了杜邦与达胜生产的不同厚度聚酰亚胺膜在高温石墨化下的性能, 并且分析了影响薄膜性能的因素。用石墨片分隔聚酰亚胺膜, 并施加一定的压力后, 在高纯氮气中由室温加热至 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 获得了石墨膜, 各产品的微晶参数见表 2。首先, 随着温度的升高, 石墨膜的结晶性越好, 石墨化程度越高, 石墨膜的导电性越好。厚度也直接影响薄膜性能, 厚度越大, 薄膜的石墨化程度越低, 性能也越差。测量得到了薄膜的电性能和热性能, 杜邦石墨膜 $2\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 面内电阻率为 $0.82\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$, 根据经验公式计算得其面内热导率高达 $970\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上; 对 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 石墨膜采用 LFA 447 激光导热仪测量其热导率为 $1\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 电阻率为 $0.48\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$, 但经验公式计算的热导率高达 $4\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。造成两者差异的原因是更高的石墨化度会显著降低电阻率, 但热导率对石墨的晶体结构更加敏感。

表 2 不同聚酰亚胺薄膜热处理过程的微晶参数
Tab.2 Microcrystalline parameters of different polyimide films during heat treatment

样品	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	d_{002}/nm	L_c/nm	石墨化度/%
杜邦原料膜	25.94	0.343	2.03	—
杜邦 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }\mu\text{m}$	24.37	0.365	3.06	10
杜邦 $2\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }\mu\text{m}$	26.44	0.338	39.83	70
杜邦 $2\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }\mu\text{m}$	26.50	0.337	50.95	82
杜邦 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }\mu\text{m}$	26.56	0.336	65.94	93
杜邦 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }\mu\text{m}$	26.33	0.338	49.71	70
达胜 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }\mu\text{m}$	26.22	0.340	12.42	47
达胜 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $225\text{ }\mu\text{m}$	26.01	0.342	5.63	23
理论单晶石墨	26.58	0.335	—	100

李海英等^[26]将 80 层双向拉伸聚酰亚胺薄膜叠层后, 在通有氩气的碳化炉中以一定的升温速率升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理, 获得了碳化的薄膜。然后将碳膜在高温热压炉中进行 $2\,500\sim 2\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温石墨化处理, 并且在薄膜上施加 20 MPa 机械压力。通过 XRD 检测分析计算得层间距与石墨理论层间距相接近, 样品具有较高的石墨化程度。通过四探针法测得样品的电阻率为 $0.79\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$, 然后根据经验公式推得其热导率为 $1\,000\sim 1\,600\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 说明样品具有优异的传导性能。

Bourgerette 等^[27]对聚酰亚胺的石墨化过程做了详细的研究, 将 Kapton 型聚酰亚胺薄膜热处理至 $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 探究并总结了薄膜热处理的现象及其机理, 并总结聚酰亚胺膜在热处理石墨化过程中的结构演

变模型 (见图 4)。

机理一: 在 $550\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 薄膜中出现了择优取向, 表现在薄膜的两侧表面取向程度更高, 然后呈梯度递减。加热至 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 择优取向现象出现在整个薄膜内部, 并且薄膜的塑性降低。

机理二: 高于 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 残余气体继续释放, 并且在薄膜内部产生了孔结构, 这些孔结构由于薄膜本身的取向特性而具有扁平的形状。继续加热至 $2\,475\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这些孔的形状虽然没有发生明显的变化, 但温度升高后, 扁平的孔越来越容易被观察到。这是因为形成这些碳微孔中的芳族层结构随着温度的升高, 其堆叠增加, 使得孔的对比度增加, 并且这些堆叠的芳族结构发生了一定的退火效应。

机理三：在高于 2 475 °C 时，薄膜内大量集中在小型碳孔附近的缺陷区域首先发生破裂重组，而较长的碳孔会发生自由重排，两类碳孔附近发生的不同效应会使得这些碳孔壁的横向合并和塌陷，从而产生晶粒结构，这些晶粒会组成未来的单个石墨晶体。薄膜内大量扩展的定向晶体结构(在 TEM 中表现为薄片)中，芳族层结构开始转变为完美的碳结构，从此开始了部分石墨化。随着温度的升高，薄膜的石墨化程度越来越高，层间距及排列接近理论石墨结构。

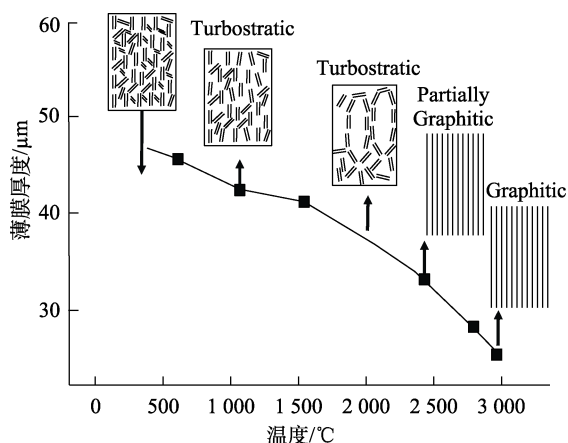


图4 聚酰亚胺膜在热处理石墨化过程中的结构演变模型
Fig.4 Structural evolution model of polyimide film during heat treatment and graphitization

3 薄膜性能的影响因素

3.1 化学结构与分子取向

聚酰亚胺作为一种高分子材料，具有多种不同的化学结构，利用二胺和二酐合成的聚酰亚胺薄膜因为不同的单体种类(如均苯型和联苯型聚酰亚胺薄膜、具有刚性链和柔性链的聚酰亚胺薄膜等)会引起结构差异，并且聚酰亚胺薄膜本身具有一定的面内取向特征，而以聚酰亚胺薄膜制备高质量石墨膜的一个重要

条件就是前体分子的面内分子取向程度。改变聚酰亚胺薄膜分子取向程度的一个有效方法是拉伸，即在聚酰胺酸液膜阶段施加拉力，并进行亚胺化。不同的化学结构和取向程度使得聚酰亚胺薄膜在石墨化具有不同的行为和结构变化，制得的样品性能也会改变。因此，研究具有不同分子结构和取向程度的聚酰亚胺薄膜在制备石墨膜过程中的影响具有显著意义。

Inagaki 等^[28]通过研究 6 种不同化学结构的聚酰亚胺薄膜的碳化行为，并测量薄膜碳化后的导电性，研究了化学结构的作用。研究中指出，聚酰亚胺分子结构中具有相同联结部分的产碳率相差很大，但具有相同酰亚胺环部分的产碳率几乎一致，其中具有刚性结构的 PMDA/PPD 型聚酰亚胺在碳化过程中有更高的质量损失率，相应地其碳化效果更好，对应的碳膜导电性更佳。

Hishiyam 等^[29]研究了通过石墨化 4 种具有不同化学结构的多种厚度聚酰亚胺薄膜在相同热处理条件下制得的薄膜的石墨化性能。从各种聚酰亚胺薄膜碳化和石墨化的试验结果，提出了获得高度石墨化碳膜的 3 个条件：原始有机分子的平面度；高度取向；碳化过程中非碳原子的释放过程。其中第一个条件绝对取决于原始分子的结构；条件二与制备聚酰亚胺的原始单体分子结构有关，并且与厚度也呈现一定的关系，厚度越薄，薄膜取向程度越高，石墨性能越好；条件三主要取决于聚酰亚胺分子的结构，非碳原子的释放不能在碳化过程中引起明显的取向扰动。

Smirnova 等^[30]研究了具有刚性结构的均聚型和共聚型聚酰亚胺薄膜，在单轴拉伸和面内预取向处理后，热处理至 3 070 K 的石墨性能，预拉伸对 PI 薄膜及其石墨膜的性能影响结果见表 3。研究表明，单轴拉伸比双轴预拉伸会使聚酰亚胺薄膜有更高的弹性模量值，分子在拉伸方向上的取向度比面内预拉伸更高，但通过分析石墨膜磁阻性能发现，经过双轴面内预拉伸和未处理的薄膜具有更好的石墨化度。XRD 谱图也表明，单轴拉伸后，石墨膜的有序度更低，其

表3 预拉伸对 PI 薄膜及其石墨膜的性能影响

Tab.3 Influence of pre-stretching on the properties of PI film and its graphite film

PI type	Sample	Type of drawing	Degree of drawing/%	E/GPa	σ_b/MPa	$\varepsilon/\%$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	k
I	I-1	No drawing	—	11	292	17	1.441	0.376
	I-2	Uniaxial	20	70	—	—	—	—
	I-3	In-Plane	10	15.3	—	—	—	—
II	II-1	No drawing	—	10.8	274	12	1.470	0.724
	II-2	Uniaxial	20	44	440	2.5	—	—
	II-3	In-Plane	10	14.8	350	14	—	—
III	III-1	No drawing	—	12	350	25	1.450	0.730
	III-2	Uniaxial	20	80	645	2.5	—	—
	III-3	In-Plane	10	15	360	8	—	—
	III-4	In-Plane	20	28.8	560	6	—	—

归因于单轴拉伸破坏了 PI 前驱体的取向方式, 进而影响了石墨膜的层间取向, 使得单轴拉伸阻碍了石墨化进程^[31]。因此, 在 PAA 阶段, 对这些前驱体薄膜进行双轴面内预拉伸是提高这些薄膜石墨化性能的有效手段, 当前驱体为均聚型聚酰亚胺薄膜时, 其提升效果最为明显。PI 前驱体的超分子结构特征决定了其石墨化程度和石墨化材料的结构质量。在碳化-石墨化过程中, PI 前驱体薄膜有序结晶区结构的完善程度对形成高度石墨化的薄膜起着主导作用。

Takeichi 等^[32]制备了 4 种不同化学结构的聚酰亚胺薄膜, 并进行冷拉、1 000 °C 碳化, 通过碳膜的电导率研究了化学结构和拉伸对薄膜性能的影响。在具有柔性链的 PMDA-ODA 与 BPDA-ODA 型薄膜中, 拉伸前后碳膜的电导率分别由 70、100 S/cm 增至 200、150 S/cm; 而在具有刚性链结构的 PMDA-PDA 和 BPDA-PDA 中, 拉伸前后碳膜的电导率分别由 100、200 S/cm 增至 300 S/cm。因此, 碳膜的电导率随拉伸比的增大而增大, 并且在具有刚性结构聚酰亚胺中的效果比柔性聚酰亚胺更好, 因为刚性聚合物更易定向和对齐。

3.2 石墨膜烧结工艺

Inagaki 等^[33]通过测量横向磁阻研究了 1/6~22 °C/min 的加热速率对热处理至 3 000 °C 的薄膜的影响, 并用横向磁阻表征石墨膜的结晶度。研究发现, 随着加热速率的升高, Kapton 型薄膜的磁阻逐渐减小, 而对于 Novax 型薄膜, 其最大磁阻值在 2 °C/min 处, 并且 Kapton 型薄膜在玻璃化转变温度至薄膜热解温度这个区间中保持升温的时间越长, 石墨膜的结晶度越好。这归因于缓慢的加热速率有利于非碳原子的缓慢离去, 进而促进质量较好的碳膜的形成。

Hishiyama 等^[34]关于聚酰亚胺薄膜高温热处理过

程中的最高温度这一因素, 针对 Kapton 型聚酰亚胺薄膜经高温热处理后得到的石墨膜进行了相关研究。研究指出, 聚酰亚胺薄膜在 2 700、3 000、3 050 °C 处理后, d_{002} 值都与单晶石墨相近, 并且随着最高温度的升高, 石墨膜的导电性能越好, 在室温下的电阻率由 1.6×10^6 降至 0.59×10^6 , 最大横向磁阻由 27.3% 升至 82.6%。电阻率和最大横向磁阻都证明了最高温度越高, 所制得的石墨膜的性能越好, 石墨化程度越高。

Takeichi 等^[35]通过冷拉的方式对聚酰亚胺薄膜进行取向处理后碳化, 并测试了薄膜的导电性。将冷拉伸的 PAA 薄膜酰亚胺化, 得到聚酰亚胺薄膜, 再以 400 °C/h 的速率加热至 1 000 °C, 并保持在此温度一段时间, 测量不同保温时间下的碳膜导电性。随着在 1 000 °C 下保温时间的延长, 碳膜的导电性逐渐增加, 但保温时间至 4 h 时, 增加的趋势趋于平稳。

4 复合型聚酰亚胺薄膜石墨化

Takeichi 等^[36-37]从聚酰胺酸溶液出发, 向溶液中添加卤代烷化合物取代聚酰胺酸中的羟基基团, 将这些改性后的聚酰胺酸溶液进行亚胺化脱去基团后, 得到聚酰亚胺薄膜, 该过程中的结构演变如图 5 所示。随后将薄膜热处理至 1 800~2 800 °C 获得碳膜和石墨膜, 并研究了薄膜的碳化和石墨化的过程和性能。碳膜的电导率随着添加的卤代烷基团大小的增大而减小, d_{002} 随之增大。这表明亚胺化过程中脱除的基团越大, 制得的聚酰亚胺薄膜密度越小, 碳膜的结晶性越差。在热处理至 2 800 °C 后, 石墨化程度都比较高, 但脱除的基团对石墨膜的取向程度和各项异性比影响较大, 基团越大, 石墨膜取向程度越高, 各项异性比越小。

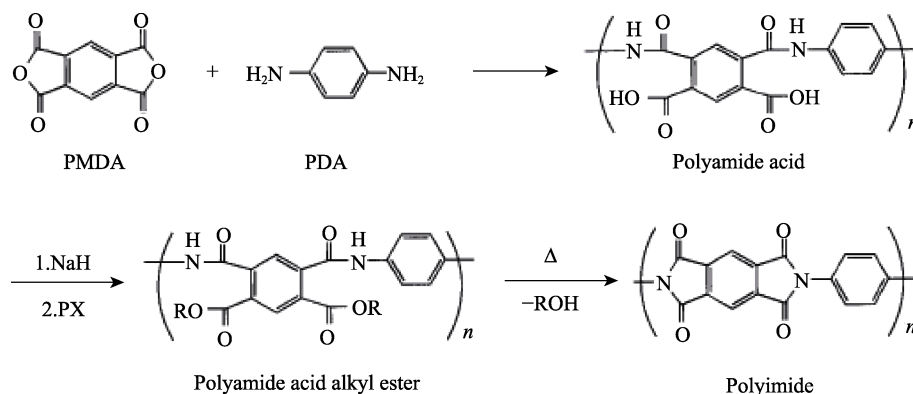


图 5 聚酰胺酸卤代烷改性过程 (R 为卤代烷基团)

Fig.5 Modification process of polyamic acid haloalkane (R is haloalkyl group)

Kaburagi 等^[38]研究了掺杂铁粒子对聚酰亚胺薄膜碳化行为的影响, 在聚酰亚胺中混入铁粒子, 并最终碳化到 1 000 °C。适量的铁离子能够促进碳化进程, 提高产碳率, 从而提高了碳膜的导电性。随着碳化温度的升高,

铁含量逐渐增大, 碳膜出现了从顺磁性到铁磁性的变化。

Hatori 等^[39]研究了聚酰亚胺与镍化合物混合的碳化行为, 在前体 (聚酰胺酸溶液) 阶段添加的镍化合物改变了聚酰亚胺的碳化行为。研究发现, 在添加

镍化合物的样品中,聚酰亚胺的热分解温度显著向低温侧移动。这种分解促进作用是由于化合物的加入促进了刚性酰亚胺环的断裂反应,而刚性酰亚胺环是聚酰亚胺的耐热性的来源。

Bin等^[40]将不同含量的镍粉加入到聚酰胺酸溶液中,制得复合聚酰亚胺薄膜,并在高温热处理至

1 600 °C制得碳膜,测试碳膜的电导率(见表4),发现随着掺杂镍粉含量的增加,碳膜的导电性从145 S/cm增加到1 600 S/cm。对比同样条件下纯聚酰亚胺的碳膜,发现加入镍粉的样品具有更好的石墨层取向和石墨化程度,这证明了镍对于聚酰亚胺薄膜碳化与石墨化过程的催化作用。

表4 含镍碳膜的电导率
Tab.4 Conductivity of nickel-containing carbon film

Specimens	Electric conductivity/(S·cm ⁻¹)			
	1 000 °C/30 min	1 600 °C/30 min	1 600 °C/2 h	1 600 °C/5 min
PI	10	145	—	—
PI-Ni 5 mmol	160	560	—	—
PI-Ni 10 mmol	377	1 600	1 023	1 000

Ma等^[41]研究了掺杂有氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO)的聚酰亚胺制备的碳膜的性能。研究指出,GO和RGO都可以诱导碳化过程,从而降低碳化温度,并且由于GO的高分散性以及GO和聚酰亚胺分子之间会形成共价键连接,因此它对于碳膜的缺陷填充具有更大的优势,并诱导了涡轮层状结构的形成,从而改善了导热性和柔韧性。其原因是随着石墨烯含量的增加,RGO或GO和聚酰亚胺之间的强相互作用形成联结通道,从而增强了其导热性。Niu等^[42]也研究了RGO对提高PI薄膜石墨化性能的影响,随着RGO含量的增加,晶体生长的速度加快,从XRD谱图观察其结晶性也更好,Raman的表现结果与XRD一致,随着RGO含量的增加,石墨程度提高,石墨结构更完善。

Niu等^[43]将不同含量的SiC纳米颗粒与聚酰胺酸(PAA)溶液混合后,亚胺化成聚酰亚胺薄膜,经碳化、石墨化形成石墨膜,并利用Raman和XRD检测手段评估了SiC颗粒粒度对聚酰亚胺薄膜碳化、石墨化过程的作用,分析不同SiC含量的石墨微晶参数(见表5)。他们根据相关经验公式推算2 300 °C下薄膜的石墨化程度发现,随着SiC含量的增加,薄膜的石墨化程度显著增加,证明了SiC纳米颗粒对聚酰亚胺薄膜的石墨化有催化作用,提高了石墨化程度。

表5 不同SiC含量的石墨微晶参数
Tab.5 Graphite microcrystalline parameters with different SiC content

SiC content/%	2 θ /(°)	d_{002} /nm	Degree of graphitization/%
0	25.49	0.349	—
1	25.89	0.344	3.5±0.1
2	25.93	0.343	9.3±0.1
3	26.08	0.341	31.4±0.1

Konno等^[44]对比了Kapton型聚酰亚胺薄膜与掺杂硼的样品在1 200~2 600 °C持续加热处理后的性

能。研究发现,在高于1200 °C时,聚酰亚胺分子中的B—C断裂,并在形成不定形碳时,游离的硼原子会取代六元碳环中的碳原子,导致最终石墨膜的导电性能比未掺杂薄膜差。两者在2 600 °C时都已经完成了石墨化,但通过XRD与Raman测试发现,掺杂硼的石墨样品的 L_c 更小,无序结构更多,石墨性能更差。

5 高导热石墨膜的国内外应用现状

高导热石墨膜行业集中度较高。美国和日本是最早进入该技术领域的国家,因此目前石墨散热产品的高端客户市场主要由日本和美国占据,代表性的公司有日本松下、GrafTech。日本松下公司自1998年开始开发生产PGS石墨膜,目前其已经生产出厚度为10 μ m、导热系数高达1 950 W/(m·K)的石墨膜,是目前性能较好的产品之一。GrafTech公司成立于1886年,是一家生产高质量石墨电极制造商,1999年开发了首款石墨散热片,目前其持有的专利主要集中在利用绕性石墨片提高散热元件性能与柔性石墨基板。2家公司在不同时期持有的专利数量如图6所示。

国内在该领域起步较晚,于21世纪初才开始出现相关的专利申请与受理。自2008年至今,我国专利的申请数量处于快速增长状态。国内研究学者针对提高石墨膜性能进行了大量的研究,其中CN110304625A^[45]在石墨膜中引入的片状纳米氧化石墨烯,其在拉伸和石墨化过程中,可以作为石墨化碳的模板,诱导聚酰亚胺分子取向及石墨化碳结晶过程,降低石墨化过程中无定型态缺陷的生成,从而提高石墨膜导热性和力学性能。CN109234691A^[46]中提出了一种石墨膜与金属复合类薄膜的制备方法,其利用真空磁控溅射技术在石墨膜表层溅镀一层金属膜,可以使石墨膜表面构造更稳定,减少石墨膜使用过程中掉粉、边缘脱落等问题,并且对石墨膜的导电、导热性能都有较好的增强作用。部分专利研究了提高石

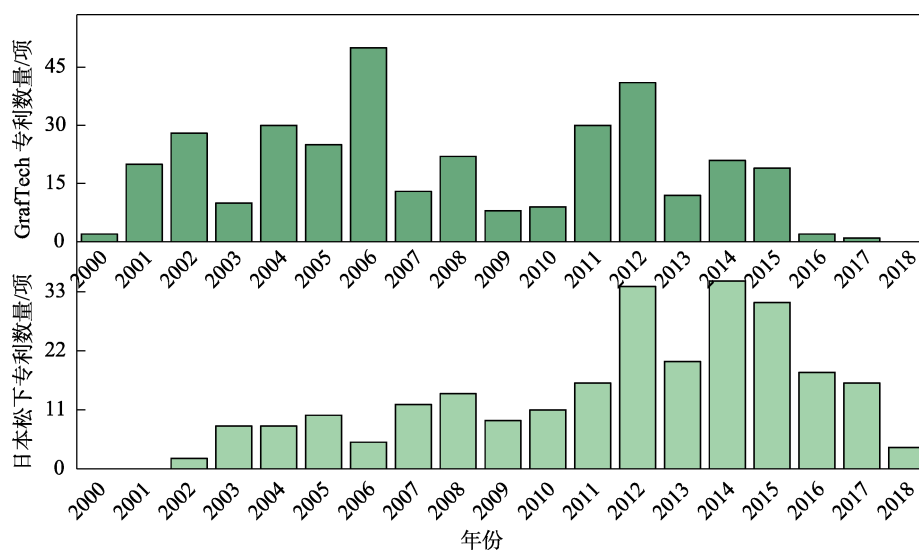


图 6 日本松下和 GrafTech 在石墨散热领域专利申请情况

Fig.6 Patent application status of Panasonic and GrafTech in the field of graphite heat dissipation

墨膜制备效率的方法,主要是促进石墨化进程和降低石墨化温度。CN106832923B^[47]在聚酰亚胺薄膜中添加了 2 种无机填料,分别是含钙化合物和过渡金属氧化物,所制得的石墨膜在 2 300 °C 下就会发生石墨化,并且石墨膜的导热性能优异。

5G 通信的推广与普及,电子产品的发展趋于高频率、超轻薄、可折叠等方向,这些趋势大大增加了元器件的发热量,散热将成为未来制约智能产品行业的发展问题之一。因此,具有优异性能的高导热石墨膜的应用前景将会越来越好。5G 的到来,所有领域都会进入新一轮的产业技术更新,高导热石墨膜将会是 5G 智能电子产品行业散热材料的主导者。

6 结语

本文主要介绍了国内外在聚酰亚胺薄膜基石墨膜研究进展与发展现状,常规的石墨膜制备技术已经趋于成熟,但导热石墨膜受限于其本身的物理性能,其应用仍受到一定的条件制约。比如在手机散热方面,经常需要和铜箔、高分子膜或胶带组合使用。另外,高端石墨膜良品率不高,生产工艺复杂、成本高,也是造成石墨膜使用受限的原因。因此,研究重点开始向提升制备效率以及提高性能包括导热性、柔性、导电性等方向发展。

参考文献:

[1] ZHENG Qi-ye, BRAUN P V, CAHILL D G. Thermal Conductivity of Graphite Thin Films Grown by Low Temperature Chemical Vapor Deposition on Ni (111)[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(16): 1600234.

[2] OHNISHI T, MURASE I, NOGUCHI T, et al. Highly

Conductive Graphite Film Prepared from Pyrolysis of Poly(p-phenylene vinylene)[J]. *Synthetic Metals*, 1986, 14(3): 207-213.

- [3] LIU Yu-hang, ZENG Jie, HAN Di, et al. Graphene Enhanced Flexible Expanded Graphite Film with High Electric, Thermal Conductivities and EMI Shielding at Low Content[J]. *Carbon*, 2018, 133: 435-445.
- [4] OHYA H, KUDRYAVTSEV V V, SEMENOVA S I. *Polyimide Membranes*[M]. London: Routledge, 2022.
- [5] BÜRGER A, FITZER E, HEYM M, et al. Polyimides as Precursors for Artificial Carbon[J]. *Carbon*, 1975, 13(3): 149-157.
- [6] 汪多仁. 聚酰亚胺的合成与应用的进展[J]. *电线电缆*, 2001(6): 10-12.
- WANG Duo-ren. Advances in the Synthesis and Application of Polyimide[J]. *Electric Wire & Cable*, 2001(6): 10-12.
- [7] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展[J]. *纤维复合材料*, 2007, 24(3): 33-37.
- SONG Xiao-feng. Research and Progress of Polyimide[J]. *Fiber Composites*, 2007, 24(3): 33-37.
- [8] 柏春燕, 唐旭东, 张家鹤. 聚酰亚胺的合成方法与改性[J]. *杭州化工*, 2009, 39(4): 12-15.
- BAI Chun-yan, TANG Xu-dong, ZHANG Jia-he. Synthetic Methods and Modifications of Polyimides[J]. *Hangzhou Chemical Industry*, 2009, 39(4): 12-15.
- [9] SPASSOVA E. Vacuum Deposited Polyimide Thin Films[J]. *Vacuum*, 2003, 70(4): 551-561.
- [10] TAKAHASHI Y, IJIMA M, INAGAWA K, et al. Synthesis of Aromatic Polyimide Film by Vacuum Deposition Polymerization[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1987, 5(4): 2253-2256.
- [11] 浦鸿汀, 王永星. 聚酰亚胺气相沉积聚合的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 5-9.

- PU Hong-ting, WANG Yong-xing. Recent Advance in Vapor Deposition Polymerization of Polyimides[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2005, 21(5): 5-9.
- [12] CHEN Wen-juan, CHEN Wei, ZHANG Bao-qing, et al. Thermal Imidization Process of Polyimide Film: Interplay between Solvent Evaporation and Imidization[J]. *Polymer*, 2017, 109: 205-215.
- [13] AFANASOV I M, SAVCHENKO D V, IONOV S G, et al. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Expanded Graphite[J]. *Inorganic Materials*, 2009, 45(5): 486-490.
- [14] 刘荣跃. 柔性石墨膜的制备及其导热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
LIU Rong-yue. Preparation of Flexible Graphite Film and Its Thermal Conductivity Property Research[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [15] GONZÁLEZ J P P, LAMURE A, SENOCQ F. Polyimide (PI) Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Novel Design, Experiments and Characterization[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(22-23): 9437-9441.
- [16] SPASSOVA E. Vacuum Deposited Polyimide Thin Films[J]. *Vacuum*, 2003, 70(4): 551-561.
- [17] CHEN Ji, YAO Bo-wen, LI Chun, et al. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [18] PEI Song-feng, CHENG Hui-ming. The Reduction of Graphene Oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210-3228.
- [19] DOYAMA M, ICHIDA A, INOUE Y, et al. Partial Carbonization of Aromatic Polyimide Films[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(8): 1105-1107.
- [20] GUO Hui-na, RASHEED A, MINUS M L, et al. Polyacrylonitrile/Vapor Grown Carbon Nanofiber Composite Films[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(13): 4363-4369.
- [21] GUO Hui-na, SREEKUMAR T V, LIU Tao, et al. Structure and Properties of Polyacrylonitrile/Single Wall Carbon Nanotube Composite Films[J]. *Polymer*, 2005, 46(9): 3001-3005.
- [22] KOGANEMARU A, BIN Yue-zhen, TOHORA H, et al. Carbonization of Oriented Polyacrylonitrile and Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2008, 3(5): 521-526.
- [23] INAGAKI M, HARADA S, SATO T, et al. Carbonization of Polyimide Film "Kapton"[J]. *Carbon*, 1989, 27(2): 253-257.
- [24] ZHANG M Y, NIU H Q, QI S L, et al. Structure Evolutions Involved in the Carbonization of Polyimide Fibers with Different Chemical Constitution[J]. *Materials Today Communications*, 2014, 1(1-2): 1-8.
- [25] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 高导热石墨膜的制备及表征[J]. *功能材料*, 2015, 46(17): 17097-17101.
YUAN Guan-ming, LI Xuan-ke, DONG Zhi-jun, et al. Preparation and Characterization of Graphite Films with High Thermal Conductivity[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(17): 17097-17101.
- [26] 李海英, 高晓晴, 张国兵, 等. 聚酰亚胺薄膜制备高定向石墨材料的研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(1): 106-108.
LI Hai-ying, GAO Xiao-qing, ZHANG Guo-bing, et al. Research on the Highly Oriented Graphite from Polyimide Films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(1): 106-108.
- [27] BOURGERETTE C, OBERLIN A, INAGAKI M. Structural and Textural Changes from Polyimide Kapton to Graphite: Part I. Optical Microscopy and Transmission Electron Microscopy[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(5): 1158-1173.
- [28] INAGAKI M, IBUKI T, TAKEICHI T. Carbonization Behavior of Polyimide Films with Various Chemical Structures[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(3): 521-525.
- [29] HISHIYAMA Y, YOSHIDA A, KABURAGI Y, et al. Graphite Films Prepared from Carbonized Polyimide Films[J]. *Carbon*, 1992, 30(3): 333-337.
- [30] SMIRNOVA V E, GOFMAN I V, MARITCHEVA T A, et al. The Effect of Different Orientations in Rigid Rod Polyimide Films on the Graphitized Products[J]. *Carbon*, 2007, 45(4): 839-846.
- [31] TAKEICHI T, KABURAGI Y, HISHIYAMA Y, et al. Effect of Uniaxial Cold-Drawing on Graphitization of Polyimide Films[J]. *Carbon*, 1995, 33(11): 1621-1625.
- [32] TAKEICHI T, TAKENOSHITA H, OGURA S, et al. Carbonization of Polyimide Films: Effect of Cold-Drawing and Chemical Structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54(3): 361-365.
- [33] INAGAKI M, HISHIYAMA Y, KABURAGI Y. Effect of Heating Rate during Carbonization on Graphitization of Carbon Films Derived from Aromatic Polyimides[J]. *Carbon*, 1994, 32(4): 637-639.
- [34] HISHIYAMA Y, YASUDA S, YOSHIDA A, et al. Structure and Properties of Highly Crystallized Graphite Films Based on Polyimide Kapton[J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(9): 3272-3277.
- [35] TAKEICHI T, TAKENOSHITA H, OGURA S, et al. Effect of Cold-Drawing on the Carbonization of Polyimide Films[J]. *Chemistry Letters*, 1993, 22(4): 657-658.
- [36] TAKEICHI T, EGUCHI Y, KABURAGI Y, et al. Carbonization and Graphitization of BPDA/PDA Polyimide Films: Effect of Structure of Polyimide Precursor[J]. *Carbon*, 1999, 37(4): 569-575.
- [37] TAKEICHI T, ENDO Y, KABURAGI Y, et al. Carbonization and Graphitization of Polyimide Films: Effect of Size of Leaving Group at Imidization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68(10): 1613-1620.
- [38] KABURAGI Y, TORIYAMA T, YOSHIDA A, et al. Carbonization Behavior of Polyimide Film Containing Iron Complex in Relation to Magnetic Properties[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(2): 352-365.
- [39] HATORI H, HISHIKI S, KOBAYASHI T, et al. Car-

- bonization Behavior of Polyimide Containing Nickel Compounds[J]. TANSO, 1999, 1999(189): 165-170.
- [40] BIN Yue-zhen, OISHI K, KOGANEMARU A, et al. Catalytic Effect of Nickel under Carbonization of Polyimide Films[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1617-1627.
- [41] MA Lian-ru, WANG Yan-xiang, WANG Yao-yao, et al. Graphene Induced Carbonization of Polyimide Films to Prepared Flexible Carbon Films with Improving-Thermal Conductivity[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3332-3338.
- [42] NIU Yong-an, FANG Qing-hong, ZHANG Xin, et al. Structural Evolution, Induced Effects and Graphitization Mechanism of Reduced Graphene Oxide Sheets/Polyimide Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 134: 127-132.
- [43] NIU Yong-an, ZHANG Xin, WU Jie, et al. Catalytic and Enhanced Effects of Silicon Carbide Nanoparticles on Carbonization and Graphitization of Polyimide Films[J]. RSC Adv, 2014, 4(80): 42569-42576.
- [44] KONNO H, SHIBA K, KABURAGI Y, et al. Carbonization and Graphitization of Kapton-Type Polyimide Film Having Boron-Bearing Functional Groups[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1731-1740.
- [45] 曹春, 李伟杰, 周光大, 等. 石墨烯诱导聚酰亚胺取向晶化的高导热石墨膜的制备方法: CN110304625A[P]. 2019-10-08.
- CAO Chun, LI Wei-jie, ZHOU Guang-da, et al. Graphene Induced Polyimide Oriented Crystallization Based High-Thermal-Conductivity Graphite Film Preparation Method: CN110304625A[P]. 2019-10-08..
- [46] 吴国明. 一种高导热石墨膜-金属复合材料及其制备方法: CN109234691A[P]. 2019-01-18.
- WU Guo-ming. High Heat Conductivity Type Graphite Film-Metal Composite Material and Preparation Method Thereof: CN109234691A[P]. 2019-01-18..
- [47] 何志斌, 袁舜齐, 汤昌丹, 等. 一种用于制备人工石墨膜的聚酰亚胺薄膜及其制备方法: CN106832923B [P]. 2019-07-19.
- HE Zhi-bin, YUAN Shun-qi, TANG Chang-dan, etc. A Polyimide Film for Preparing Artificial Graphite Film and Its Preparation Method: CN106832923B[P]. 2019-07-19.

责任编辑: 刘世忠