

耐高温聚酰亚胺材料研究进展

杨士勇^{*}, 范琳, 冀棉, 胡爱军, 杨海霞, 刘金刚, 何民辉

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室, 北京 100190)

摘要:聚酰亚胺树脂具有出众的耐高温、耐低温性能, 以及优异的力学、电绝缘、介电性能, 在航天、航空、空间等高新技术领域具有重要的应用价值。本文主要介绍中国科学院化学研究所近年来在聚酰亚胺树脂领域的研究进展。

关键词:聚酰亚胺; 耐高温; 力学性能; 介电性能

引言

芳香族聚酰亚胺材料具有优异的耐高温、耐低温、高强高模、高抗蠕变、高尺寸稳定、低热膨胀系数、高电绝缘、低介电常数与损耗、耐辐射、耐腐蚀等优点, 同时具有真空挥发份低、挥发可凝物少等空间材料的特点, 可加工成聚酰亚胺薄膜、耐高温工程塑料、复合材料用基体树脂、耐高温粘结剂、纤维和泡沫等多种材料形式, 因此在航天、航空、空间、微电子、精密机械、医疗器械等许多高新技术领域具有广阔的应用前景和巨大的商业价值。近年来, 世界范围内聚酰亚胺材料的发展无论在基础研究层面还是高新技术应用层面都呈现出快速发展的态势; 国内在该领域的研究也十分活跃, 中国科学院化学研究所等单位都在聚酰亚胺材料的基础与应用基础研究方面进行了大量的研究; 在产业化方面, 以聚酰亚胺薄膜为代表的聚酰亚胺产业正在逐步形成, 从业厂家超过 80 家, 产值超过 10 亿元; 在材料应用方面, 微电子工业已经取代传统的电气绝缘行业成为聚酰亚胺材料尤其是薄膜的最大应用领域, 同时在航天、航空、空间、光电显示、医疗器械等领域也呈现出诱人的发展势头。

近年来, 中国科学院化学研究所在聚酰亚胺材料的基础与应用基础研究领域进行了系统的研究工作, 研究工作主要集中下述 5 个方面, 包括: (1) 耐高温聚酰亚胺树脂基体; (2) 耐高温聚酰亚胺超级工程塑料; (3) 高性能功能性聚酰亚胺薄膜; (4) 微电子制造与封装用聚酰亚胺树脂; (5) 耐高温聚酰亚胺结构粘结剂等。本文主要介绍耐高温聚酰亚胺树脂基体、耐高温聚酰亚胺超级工程塑料、高性能功能性聚酰亚胺薄膜和微电子制造与封装用聚酰亚胺树脂等方面的研究进展。

1 耐高温聚酰亚胺基体树脂

聚酰亚胺树脂与环氧树脂和双马来酰亚胺树脂一起被认为是碳纤维增强树脂基结构复合材料的三大树脂基体, 是目前耐热等级(长期使用温度 $>300^{\circ}\text{C}$, 短期使用温度 $>500^{\circ}\text{C}$)最高的树脂基体(环氧树脂: $<200^{\circ}\text{C}$; 双马来酰亚胺树脂: $<250^{\circ}\text{C}$), 与碳纤维复合制备的碳纤维/聚酰亚胺树脂复合材料具有轻质(比重 $<1.8\text{g}/\text{cm}^3$)、高比强度、高比模量、耐高温、耐低温等特点, 在航天航空等高技术领域具有重要的应用价值。但是, 聚酰亚胺树脂由于化学结构的高度刚性, 存在着既难溶又难熔, 不易加工成型等缺点; 因此, 从材料的结构设计开始, 通过调控材料的化学结构, 实现材料既具有高耐温、高强韧等优异的综

收稿: 2011-08-26; 修回: 2011-08-29;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50373047, 50673096, 51073168, 50803068, 50903087, 50873104, 51011120100, 50610305028, 50403025);

作者简介: 杨士勇(1960—), 男, 中国科学院化学研究所研究员, 高技术材料实验室主任, 1999 年国家杰出青年自然科学基金获得者, 主要研究领域: 耐高温聚酰亚胺材料的结构设计、制备、性能及应用;

^{*} 通讯联系人: E-mail: shiyang@iccas.ac.cn

合性能,又具有优良的成型工艺性能,一直是聚酰亚胺树脂领域的研究热点。

中国科学院化学研究所经过数十年的系统研究^[1~11],针对耐高温碳纤维增强树脂基复合材料的不同成型工艺方法,发展了适于反应性热模压工艺、真空热压罐工艺、真空高温 RTM 工艺的具有不同耐高温等级的聚酰亚胺树脂基系列产品,包括第一代耐 316℃(600°F)系列、第二代耐 371℃(700°F)系列、第三代耐 426℃(800°F)系列等 3 个系列的产品。由这些聚酰亚胺树脂基体与碳纤维(或玻璃、芳纶等)纤维复合制备的树脂基复合材料在 300℃以上的高温环境中具有优异的力学性能和抗高温氧化稳定性,在航天、航空、空间技术领域展现出诱人的应用前景。

1.1 第一代耐 316℃(600°F)的聚酰亚胺树脂基体

第一代耐 316℃(600°F)的基体树脂是一种热固性 PMR 型聚酰亚胺树脂,由芳香族二酸二酯、芳香族二胺与反应性封端剂在低沸点醇类溶剂中反应而成的高固体含量、低粘度的溶液树脂,与多种碳纤维(T-300、T-700、C6000、IM5、UT500 等)具有优良的浸渍性能,可制备高品质的 KH-304/碳纤维预浸料。KH-304/碳纤维预浸料可以采用反应性热模压成型工艺或反应性热压罐成型工艺制备耐高温碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料层压板或制件。

KH-304 树脂与碳纤维(玻璃纤维、石英纤维或芳纶纤维等)复合制造的碳(玻璃、石英或芳纶等)纤维增强的树脂基复合材料,具有出众的高温性能与介电透波性能等。碳纤维/PMR 型聚酰亚胺(CF/PI)复合材料是目前唯一的长期使用温度超过 310℃的轻质结构材料,而玻璃或石英纤维/聚酰亚胺(GF/PI 或 QF/PI)复合材料兼具优异的耐高温性能与宽频带介电透波性能于一体,可广泛应用于各种雷达天线罩(窗)。KH-304 聚酰亚胺树脂基体的耐热等级为 316℃(600°F),由其制造的 CF/KH-304 复合材料的长期使用温度为 316℃,短期使用温度可达 340~360℃;CF/KH-304 复合材料在室温下的综合力学性能与 CF/AG-80 相当,高温下的力学性能保持率高。CF/KH-304 复合材料采用热压罐或热模压工艺成型时,典型热压罐工艺的最高成型温度为 310~320℃,成型压力:0.5~1.5MPa。复合材料层合板的厚度范围为 1.0~6.0mm。表 1 是典型碳纤维复合材料的高温力学性能。

表 1 T300/KH304 复合材料的室/高温力学性能

Table 1 Mechanical properties at elevated temperatures of T300/KH304 composite laminates

	室温下性能	高温下性能
0°拉伸强度(MPa)	1320	1219(310℃)
0°拉伸模量(GPa)	135	166(310℃)
0°压缩强度(MPa)	1269	752(310℃)
0°弯曲强度(MPa)	1880	1096(310℃)
0°弯曲模量(GPa)	104	138(310℃)
90°拉伸强度(MPa)	971	450(280℃)
90°拉伸模量(MPa)	125	
90°压缩强度(MPa)	196	66(310℃)
90°压缩模量(MPa)	125	
层间剪切强度(MPa)	109	57(310℃)
开孔拉伸强度(MPa)	308	
开孔压缩强度(MPa)	324	
冲击后压缩强度(MPa)	197	

KH-304/碳纤维层压复合材料在高温下长期使用时会出现微裂现象,影响其长期使用性能。为克服这一缺点,通过分子结构设计,适当提高树脂主链结构韧性的方法,研制成功了增韧型聚酰亚胺基体树脂(KH-308)。KH-308 树脂不但保持了 KH-304 树脂的综合性能,包括成型工艺性能和力学性能等,而且进一步提高了复合材料的耐高温性能和抗高温微裂性能。另外,KH-308/碳纤维复合材料无需高温后固化处理,即可达到较佳的热性能和力学性能。KH-308/碳纤维复合材料的玻璃化转变温度(DMA)可达

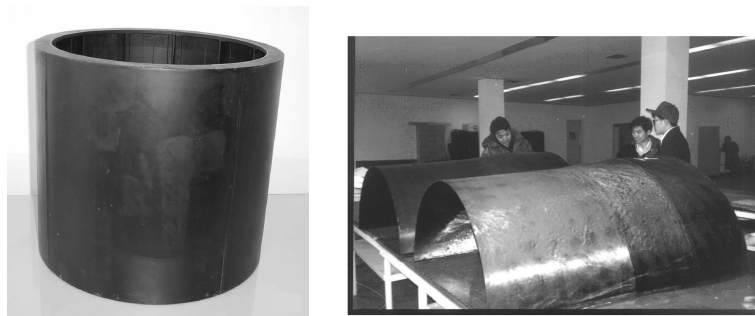


图 1 T300/KH304 复合材料构件

Figure 1 Photographs of the T300/KH304 composite parts

380~390℃, 比 KH-304/碳纤维高 30~40℃; 在 316℃ 高温环境中经 1000h 的恒温热老化后, 复合材料内部不会出现微裂现象。

此外, 针对先进航空航天飞行器对复合材料提出的既要高强、高模, 又要高温、高韧的性能需求, 研制成功了 KH-303 聚酰亚胺基体树脂。该基体树脂的成型工艺性较之 KH-304 和 KH-308 树脂更加优异, 而且 KH-303/碳纤维复合材料具有很好的抗冲击韧性。其长期使用温度可达 280~300℃。

1.2 第二代耐 371℃ (700°F) 的聚酰亚胺树脂基体

在国家“九五”计划支持下, 研制成功耐 371℃ (700°F) 聚酰亚胺树脂基体, 主要包括 KH-370 系列产品型号。KH-370 树脂具有优良的综合性能, 树脂产品的标准固体含量为 50±2%, 25℃ 的旋转粘度为 200~250mPa·s, 室温下的储存期为 2 个月, 0~4℃ 下为 6 个月。与多种碳纤维(T-300、T-700、C6000、IM5、UT500 等)具有良好的浸渍性能, 可以制备成高品质的碳纤维预浸料。

KH-370/碳纤维预浸料可以采用反应性热模压成型工艺或反应性热压罐成型工艺制备碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料层压板或制品。最高固化温度为 370~380℃, 固化压力(强): 1.0~2.0MPa, 固化时间: 2~3h。复合材料在室温下的弯曲强度>1600MPa, 弯曲模量>110GPa; 在 371℃ 高温下的弯曲强度>850MPa, 弯曲模量>100GPa。

1.3 第三代耐 426℃ (800°F) 聚酰亚胺树脂基体

为满足航天、航空飞行器超音速化、轻量化、高机动化对复合材料提出的高温、高强、高韧的迫切需求, 在耐 371℃ (700°F) 聚酰亚胺树脂基体的基础上, 近年来开展了耐 426°F (800°F) 基体树脂的研制工作, 取得了令人满意的结果。研制的耐 427℃ 聚酰亚胺树脂基体(KH-400 系列)对碳纤维具有良好的浸润性, 可以制成高品质的碳纤维预浸料(带或布)。经反应性热模压成型工艺制备的 KH-400/碳纤维层压复合材料室温下复合材料在室温下的弯曲强度>1400MPa, 弯曲模量>100GPa; 在 450℃ 高温下的弯曲强度>800MPa, 弯曲模量>80GPa。

1.4 耐高温 RTM 成型聚酰亚胺树脂基体

近年来, 为满足我国树脂基复合材料制造工艺技术发展的需求, 开展了适于树脂传递成型(Resin Transfer Molding, RTM)的耐高温树脂基复合材料的聚酰亚胺树脂基体的研究, 发展了具有不同耐热等级的 RTM 树脂基体系列产品, 包括 KHRTM-300、KHRTM-350、KHRTM-400 等。由 KHRTM-350 树脂与 T300 碳纤维复合, 经高温 RTM 工艺成型的树脂基复合材料不但在室温下具有优良的综合力学性能, 同时在 350℃ 高温下仍表现出优异的力学性能, 其单向板的在 350℃ 高温下弯曲强度>1000MPa, 弯曲模量>100GPa, 层间前切强度>35MPa, 并成功实现了 φ350mm, 高 550mm 桶状件的 RTM 成型。

2 耐高温聚酰亚胺超级工程塑料

将聚酰亚胺树脂与短切碳纤维(或玻璃、芳纶等)和增强颗粒(石墨粉、二硫化钼粉或聚四氟乙烯粉等)复合制备的高性能工程塑料, 兼具工程塑料、金属和陶瓷的优良性能于一体, 具有很多其它材料所没

有的优异性能,如耐高温、自润滑、低磨损、力学性能优异、尺寸稳定性好、热膨胀系数小、高绝缘、低热导、不熔融、不生锈、耐油、耐化学腐蚀,可在很多情况下替代金属、陶瓷和高温聚合物材料,广泛应用于石油化工、矿山机械、精密机床等领域,具有很好的性能价格比。

中国科学院化学研究所经过数十年的系统研究^[12~19],发展了两类不同成型工艺制造的耐高温聚酰亚胺超级工程塑料(PI 工程塑料),其中一类是热模压成型的材料,另一类是高温注塑成型的材料。热模压成型的材料具有优异的耐高温性能,而高温注塑成型的材料具有优异的抗冲韧性。

2.1 反应性热模压成型的 PI 超级工程塑料

热模压成型的 PI 超级工程塑料零部件既可采用“一次模压”直接成型,也可以先成型模压坯材,然后再机加工的方式制造,具有成型工艺简单,设备投入少的特点。这类材料包括 HTPI-1400、HTPI-1500 等 2 个系列材料,按使用温度可大致区分为两大类:一类的长期使用温度为 310~320℃,短期使用温度达 340~360℃;另一类的长期使用温度为 360~380℃,短期使用温度达 400~450℃。HTPI 工程塑料具有优良的力学机械性,典型材料在常温下的拉伸强度 $>100\text{MPa}$,拉伸模量超过 4GPa;弯曲强度 $>120\text{MPa}$,弯曲模量 $>6\text{GPa}$;冲击强度约 10~15kJ/M²;对于耐温等级为 310~320℃的 HTPI-1400 系列材料,在高温下的主要力学性能保持率大于 70~80%;玻璃化转变温度(T_g , DMA)约 350~360℃;对于耐温等级为 370~380℃的 HTPI-1500 系列材料, $T_g>390^\circ\text{C}$ 。表 2 是代表性 PI 工程塑料的力学性能。

表 2 代表性热模压 PI 工程塑料的高温力学性能*

Table 2 Mechanical properties at elevated temperatures of the hot press-molded PI engineering plastics

	压缩强度/MPa			弯曲强度/MPa		
	25℃	260℃	316℃	25℃	260℃	316℃
HTPI-1400	220	104	77	146	85	71
HTPI-1400-C	150	121	85	165	97	94
HTPI-1400-G	90	100	74	119	82	65
HTPI-1400-F	110	90	66	124	69	62
HTPI-1400-M	93	98	73	108	73	66

注:C:15%碳纤维;G:15%石墨粉;F:15%聚四氟乙烯粉;M:15%二硫化钼

典型 HTPI-1400 系列工程塑料在 320℃的空气流气氛中的恒温热失重试验结果表明,经 250h 的连续热处理后,材料的失重不超过 5%。另外,HTPI 系列复合材料还具有优异的耐低温性能,在-250℃的低温条件下,材料的主要性能不会发生明显的劣化。

HTPI 系列工程塑料还具有优异的耐磨耗性能,摩擦系数低,具有很好的自润滑性能。表 3 是材料的自润滑耐磨耗性能。在自润滑状态下的 PV 值高达 $1\times 10^6\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{min}$,超过碳/石墨材料、石墨填充四氟乙烯材料、石墨浸渍金属材料的 10~100 倍。在润滑状态下的摩擦系数比黄铜低,与巴比合金相当;尤为可贵的是,当润滑突然缺油的情况发生时,HTPI 工程塑料制件会继续正常的工作,不会发生金属轴承严重磨损、卡死等引发的重大灾难事故。另外,HTPI 工程塑料还具有优异的密封性能,可以实现高温下的液体零泄漏,使泄漏常数保持在一个很低的水平上,可满足高标准和苛刻的性能要求。图 2 是代表性的聚酰亚胺工程塑料零部件样品。

表 3 代表性热模压 PI 工程塑料的自润滑耐磨耗性能*

Table 3 Wearability of the hot press-molded PI engineering plastics

	摩擦系数	磨痕宽度	磨损率
	μ	/mm	$10^{-6}\text{mm}^3(\text{N}\cdot\text{m})^{-1}$
HTPI-1400	0.39	3.06	1.40
HTPI-1400-C	0.28	3.20	1.60
HTPI-1400-G	0.33	2.54	0.80
HTPI-1400-F	0.37	3.96	3.03
HTPI-1400-M	0.19	2.43	0.70

注:C:15%碳纤维;G:15%石墨粉;F:15%聚四氟乙烯粉;M:15%二硫化钼。

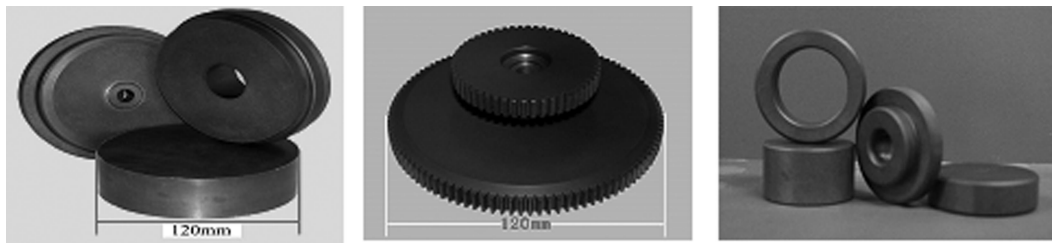


图 2 代表性热模压成型 PI 超级工程塑料零部件样品

Figure 2 Photographs of the hot press-molded PI engineering plastic parts

2.2 高温热注塑成型的 PI 超级工程塑料

高温注塑成型的 PI 超级工程塑料,可像聚丙烯、尼龙、聚酯等普通工程塑料一样,首先与各种增强纤维或功能颗粒填料混合造粒,然后在高温双螺杆注塑机上注塑制造零部件,具有生产效率高、材料力学性能好等优点。由于聚酰亚胺树脂的主链刚性结构,难于熔融、不易加工成型;为了提高聚酰亚胺树脂的熔融性能,使其能够适于高温注塑成型,中国科学院化学研究所经过数年的系统研究,研制成功具有优良熔融性能的新型聚酰亚胺树脂;该树脂可在 $340\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内熔融形成易流动的熔体,熔体粘度低于 10^4 Poise,且具有良好的熔体稳定性,表现出良好的注塑成型性能。采用注射成型的纯聚酰亚胺树脂具有优异的力学性能,室温下拉伸强度 100MPa ,拉伸模量 2.9GPa ,断裂伸长率 50% ,弯曲强度 142MPa ,弯曲模量 3.2GPa , T_g 约 $210\sim 220^{\circ}\text{C}$ 。

该树脂可与碳纤维、玻璃纤维以及石墨粉、二硫化钼粉等混合,在高温单螺杆挤出机上通过熔融挤出制造成注塑粒料;然后将该粒料在高温双螺杆注塑机上通过熔融注塑可直接成型零部件,所制备的 PI 工程塑料表现出优异的力学性能。含 20% 碳纤维的 PI 工程塑料的室温下拉伸强度 $>176\text{MPa}$,拉伸模量 $>10\text{GPa}$,弯曲强度 $>277\text{MPa}$,弯曲模量 $>13.5\text{GPa}$;而含 30% 玻璃纤维的 PI 工程塑料的室温下拉伸强度 $>135\text{MPa}$,拉伸模量 $>7.5\text{GPa}$,弯曲强度 $>210\text{MPa}$,弯曲模量 $>9.0\text{GPa}$ 。图 3 是代表性的高温注塑成型的零部件,所制备的工程塑料零部件的最薄壁厚只有 0.2mm 。

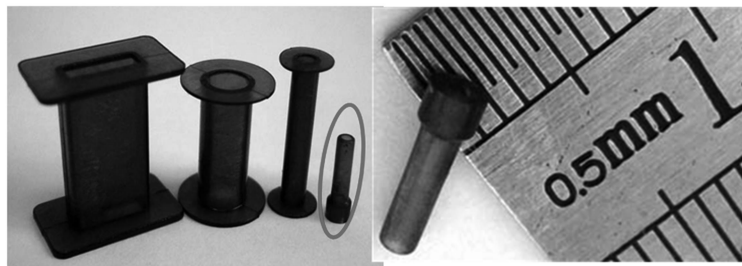


图 3 代表性的高温注塑成型的 PI 超级工程塑料零部件

Figure 3 Photographs of the high-temperature extruded PI engineering plastic parts

PI 超级工程塑料的典型应用工矿条件包括:(1)高速高压下具有低磨擦系数、耐磨耗性能的零部件;(2)优异抗蠕变或塑性变形的零部件;(3)优异自润滑或油润滑性能的零部件;(4)高温高压下的液体密封零部件;(5)高抗弯曲、拉伸和高抗冲击性能的零部件;(6)耐腐蚀、耐水解、抗生锈的零部件;(7)使用温度超过 300°C 以上,短期达 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的零部件等。典型的应用领域包括:石油、化工、医药和纺织工业中要求无油润滑、耐化学腐蚀或密封性能好的轴、辊、轴套等;汽车工业中,靠近发动机的环、管、尾气管、刹车片等;矿山工业中苛刻条件下工作的无油润滑承力轴、垫圈、衬套等;轻工电器行业、精密机械行业如复印机、打印机、手表等等。总之,凡是要求材料具有耐高温、耐热氧化、耐磨耗、自润滑、耐辐射、耐腐蚀或绝缘等性能,在苛刻环境中工作的零(部)件,而金属材料或通用高性能工程塑料无法满足要求的情况下,都可以考虑选择使用 HTPI 系列聚酰亚胺工程塑料零部件。

3 高性能功能性聚酰亚胺薄膜

高性能聚酰亚胺薄膜在很宽的温度范围内($-269\sim 400^{\circ}\text{C}$)内具有稳定而优异的物理、化学、电学和力学性能,是其它塑料薄膜如尼龙薄膜、聚酯薄膜、聚丙烯薄膜和聚乙烯薄膜等无法比拟的,在当今许多高新技术产业,尤其是微电子、电气绝缘、航空航天等领域发挥着重要的作用。高性能聚酰亚胺薄膜与碳纤维和芳纶纤维一起,被认为是目前制约我国高技术产业发展的三大瓶颈性关键高分子材料,不但具有巨大的商业价值,更具有深远的社会意义和重要的战略意义。

聚酰亚胺薄膜是电力电器的关键性绝缘材料,广泛应用于输配电设备、风力发电设备、变频电机、高速牵引电机及高压变压器等的制造。例如,我国目前正在发展的 $>300\text{km/h}$ 高速轨道交通系统必须采用耐高温的聚酰亚胺薄膜作为主绝缘材料;风力发电设备的整流器、变频器和变压器等都需要采用聚酰亚胺绝缘薄膜;另外,耐电晕聚酰亚胺薄膜一直是变频调速节能电机的关键绝缘材料。上世纪 90 年代以来,高性能聚酰亚胺薄膜材料又成为微电子制造与封装的关键性材料,广泛应用于超大规模集成电路的制造、TAB 载带、柔性封装基板、柔性连接带线等方面。例如,聚酰亚胺薄膜柔性封装基板正在代替传统的金属铜引线框架直接附载 IC 芯片而成为笔记本电脑、手机、照相机、摄像机等微薄小型化电子产品的主流封装技术;聚酰亚胺薄膜 TAB 载带则成为微电子产品卷对卷(Roll to Roll)生产线的支撑技术。

美国杜邦公司是聚酰亚胺薄膜的最早和最大的生产厂家,生产能力占世界总生产能力的 60%,产品的市场份额在美国超过 80%,在全球超过 50%。由其生产的 Kapton 系列聚酰亚胺薄膜至今仍处于垄断地位。上世纪 80 年代后期至 90 年代初期,日本钟渊化学公司和宇部兴产公司相继推出 Apical 和 Upilex 系列聚酰亚胺薄膜产品,打破了杜邦公司对该产品的技术与市场垄断。通过多年的不懈努力,日本在高性能与功能性聚酰亚胺薄膜材料方面使产品形成系列化,进而通过准确的市场定位,使其市场份额迅速提高,形成美国和日本两强的垄断局面。我国在聚酰亚胺薄膜产业化方面起步并不晚,早在上世纪 70 年代就由原一机部组织开展了聚酰亚胺薄膜制造技术的研究。但由于种种原因,我国高性能聚酰亚胺薄膜的制造技术一直处于低水平徘徊的状态。上世纪 90 年代后期,伴随着超大规模集成电路制造与封装产业和特种电力电器行业等的高速发展,高性能聚酰亚胺薄膜材料的匮乏,成为严重制约我国高新技术产业发展的瓶颈。

面对我国聚酰亚胺薄膜急需解决的科学和技术难题,中国科学院化学研究所自 2003 年起在国家发改委“国家高技术产业化项目”的支持下,与深圳瑞华泰薄膜科技有限公司合作,开始致力于高性能聚酰亚胺薄膜制造技术的研究。通过近八年的努力,攻克了从关键树脂制备到连续双向拉伸聚酰亚胺薄膜生产的稳定工艺等技术关键,掌握了具有我国自主知识产权的高性能聚酰亚胺薄膜制造技术。在此基础上,于 2010 年建成中国规模最大的高性能聚酰亚胺薄膜生产基地,第一期项目建设共计投入 1.8 亿元人民币,完成 3 条 1200mm 幅宽双向拉伸工艺技术的高性能聚酰亚胺薄膜连续化生产线的建设,满负荷年生产能力达到 350t。该生产基地的建成投产,打破了国外厂家在聚酰亚胺薄膜材料领域的垄断,加快了我国航空航天、太阳能等高端材料应用的国产化进程,为电子、电气等应用市场降低成本、提高竞争力具有巨大的推动作用,标志着我国在高性能聚酰亚胺薄膜材料的制造技术方面跻身于国际先进水平行列。

在此基础上,针对国家高新技术产业的发展需求,中国科学院化学研究所开展了高性能聚酰亚胺薄膜的系列化与功能化研究^[20~28],在柔性有机薄膜太阳能电池和新一代柔性 LCD 和 OLED 显示器用高透明聚酰亚胺薄膜、微/光电子封装用低热膨胀性聚酰亚胺薄膜、节能变频电机用耐电晕聚酰亚胺薄膜、以及空间用聚酰亚胺薄膜等实验室制备技术方面都取得了重要进展。图 4 是研制的透明性聚酰亚胺薄膜样品。可以看出,透明性 PI 薄膜在 400nm 波长处的透光率达到 90%, $>450\text{nm}$ 波长的透光率超过 94%。由于透明性聚酰亚胺薄膜具有优异的耐热性能和综合力学、电绝缘性能,在平板显示、太阳能领域具有诱人的应用前景。

图 5 是研制的空间用耐原子氧聚酰亚胺薄膜树脂的化学结构。该磷膜树脂是一种侧链含有机磷基团的聚酰亚胺树脂,含磷基团在原子氧照射下可分解生成磷氧化物而沉积在薄膜表面,可有效阻止原子

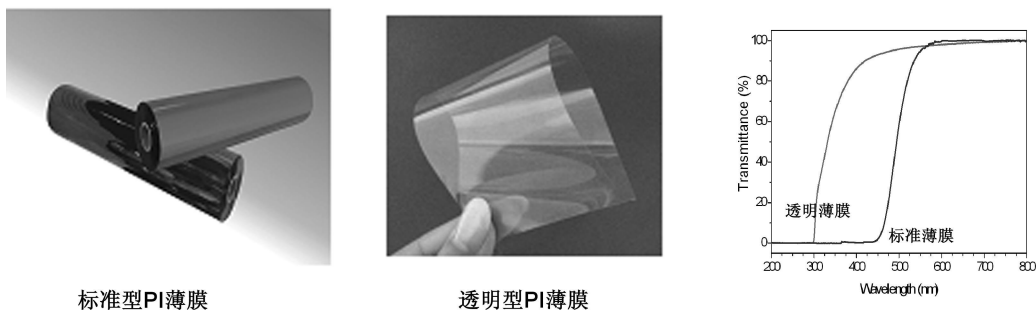


图 4 研制的透明性聚酰亚胺薄膜样品

Figure 4 Developed transparent polyimide films

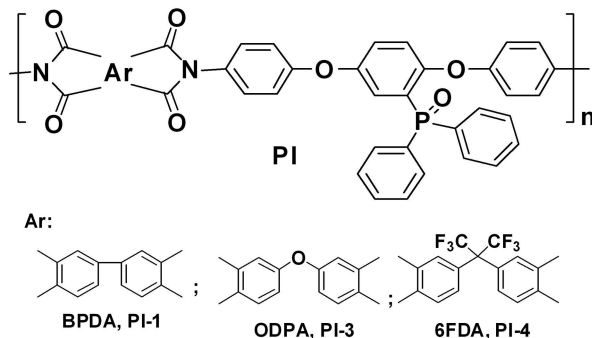


图 5 抗原子氧聚酰亚胺薄膜树脂的化学结构

Figure 5 Chemical structures of the atom oxygen resistant polyimide films

氧对薄膜内部的进一步侵蚀,从而赋予薄膜优异的空间抗原子氧性能。图 6 聚酰亚胺薄膜的抗原子氧性能。在原子氧辐射通量为 $8.46 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ 下,标准型 Kapton PI 薄膜的原子氧剥蚀速率为 $3.0 \times 10^{-24} \text{ atom/cm}^3$,而所制备的抗原子氧 PI 薄膜仅为 Kapton 的 23%~27%,即抗原子氧性能提高了 3.7~4.4 倍。这类 PI 薄膜应用于近地轨道的空间环境中,可大幅度提高空间飞行器(商业通讯卫星、空间站)的工作寿命,具有重要的商业价值。

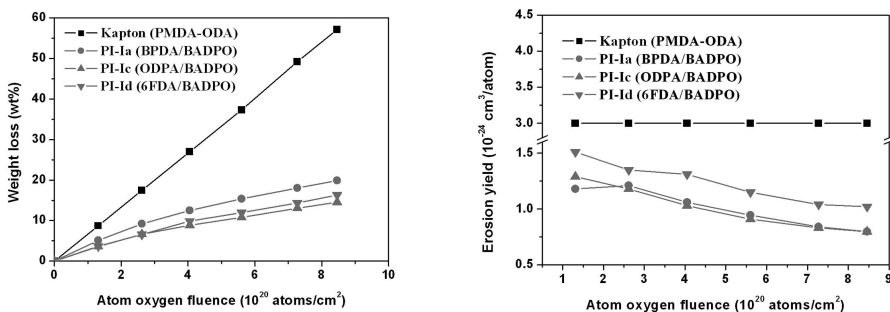


图 6 聚酰亚胺薄膜的抗原子氧性能

Figure 6 Atom oxygen resistance of the polyimide films

4 微电子制造与封装用聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺具有优异耐高温/耐低温、高电绝缘、低介电常数与损耗、高力学强度、高玻璃化转变温度 (T_g) 等特点,已经广泛应用于电机绝缘、微电子制造与封装等高新技术领域。微电子制造与封装用聚酰亚胺材料主要用于半导体芯片的钝化保护、多层金属互连结构的层间绝缘、半导体芯片的 α 粒子屏蔽、塑封器件的应力缓冲等,这类材料主要包括光敏性聚酰亚胺树脂和非光敏性聚酰亚胺树脂。光敏性聚酰亚

胺树脂根据其化学结构与曝光模式不同,可分为酯型负性聚酰亚胺树脂、本征型负性聚酰亚胺树脂、酯型正性聚酰亚胺树脂等,非光敏聚酰亚胺树脂由于本身不具有光敏性,必须借助光刻胶实现光刻制图。

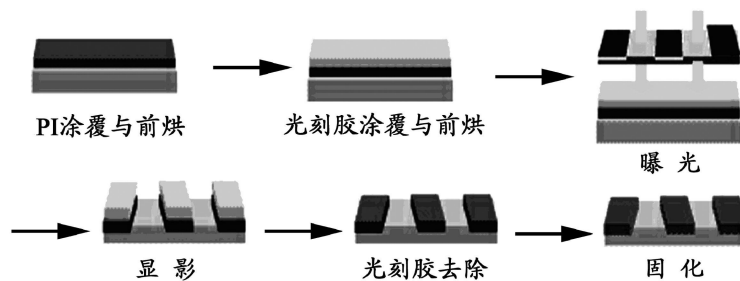


图 7 非光敏性聚酰亚胺钝化层膜的光刻制图工艺

Figure 7 Photo-patterning of the non-photosensitive polyimide resins

中国科学院化学研究所经过数十年的系统研究^[29~40],研制成功微电子制造与封装用聚酰亚胺树脂,包括非光敏性聚酰亚胺树脂和光敏性聚酰亚胺树脂两个系列材料。图 7 是非光敏性聚酰亚胺钝化层膜的代表性制作工艺。聚酰亚胺树脂钝化膜的制图、通孔工艺可借助光刻胶来实现。完成光刻制图后,光刻胶被去除,而聚酰亚胺层膜经固化后保留在芯片的表面,用于钝化和保护芯片上形成的微电路。所研制的聚酰亚胺树脂已经成功应用于大功率半导体器件的芯片保护、超大规模集成电路的芯片钝化膜以及塑封电子器件的应力缓冲保护等。

5 结束语

聚酰亚胺材料优异的耐高温、耐低温性能使其成为一类非常重要的高技术材料,广泛应用于航天、航空、空间、微电子、特种电气等领域,但是由于材料的结构刚性引起的难溶难熔特性一直是聚酰亚胺材料实际应用过程中遇到的技术挑战。因此,如何在分子水平上,寻找解决聚酰亚胺材料成型工艺性能的方法是化学家面临的一个持续而艰巨的课题。

参考文献:

- [1] Hu A J, Hao J Y, He T, Yang S Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 8046~8051.
- [2] Li Y F, Hu A J, Wang X C, Gao S Q, Yang S Y. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 1600~1608.
- [3] Hao J Y, Hu A J, Gao S Q, Wang X C, Yang S Y. *High Perform Polymer*, 2001, 13(3): 211~224.
- [4] Xiao T J, Gao S Q, Hu A J, Wang X C, Yang S Y. *High Perform Polymer*, 2001, 13(3): 287~299.
- [5] Hao J Y, Hu A J, Yang S Y. *High Perform Polym*, 2002, 14(4): 325~340.
- [6] Hu A J, Li Y F, Zhang S J, Gao S Q, Yang S Y. *Chem Res in Chin Univ*, 2002, 18(3): 177~178.
- [7] Shang Y M, Fan L, Gao S Q, Hu A J, Yang S Y. *High Perform Polym*, 2004, 16(1): 39~54.
- [8] Li Y F, Yang H X, Zhou L C, Yang S Y, Liu J G, Hu A J, Fan L. *High Perform Polym*, 2004, 16(1): 55~68.
- [9] Yang H X, Li Y F, Liu J G, Yang S Y, Yin D X, Zhou L C, Fan L. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 3981~3990.
- [10] Chen J S, Yang S Y, Tao Z Q, Hu A J, Fan L. *High Perform Polym*, 2006, 18(3): 377~396.
- [11] Chen J S, Qu X M, Liu J G, Yang H X, Fan L, Yang S Y. *Polymer Eng & Sci*, 2008, 48: 918~924.
- [12] Gao S Q, Zhang Y L, Li J Z, Yang S Y. *High Perform Polym*, 1999, 11: 167~176.
- [13] Gao S Q, Wang X C, Hu A J, Zhang Y L, Yang S Y. *High Perform Polym*, 2000, 12: 405~417.
- [14] Chen J S, Yang S Y, Tao Z Q, Hu A J, Gao S Q, Fan L. *High Perform Polym*, 2006, 18(3): 265~282.
- [15] Wang K, Fan L, Liu J G, Zhan M S, Yang S Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(1): 2126~2135.
- [16] Chen J S, Jia J H, Zhou H D, Chen J M, Yang S Y, Fan L. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(1): 788~796.
- [17] Chen J S, Zuo H J, Fan L, Yang S Y. *High Perform Polym*, 2009, 21: 187~204.
- [18] Xu H Y, Yang H X, Tao L M, Liu J G, Fan L, Yang S Y. *High Perform Polym*, 2010, 22: 581~597.
- [19] Xu H Y, Yang H X, Tao L M, Fan L, Yang S Y. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 1173~1183.
- [20] Liu J G, He M H, Zhou H W, Qian Z G, Wang F S, Yang S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 110~119.
- [21] Tao L M, Yang H X, Liu J G, Fan L, Yang S Y. *Polymer*, 2009, 50(22): 1~10.

- [22] Wu J T, Yang S Y, Gao S Q, Hu A J, Fan L. *Eur Polym J*, 2005, 41(1); 73~81.
- [23] Wu J T, Yang S Y, Gao S Q, Hu A J, Fan L. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97; 1176~1183.
- [24] 胡爱军, 吴俊涛, 王德生, 范琳, 杨士勇. *宇航材料工艺*, 2006, 36(2); 23~26.
- [25] 刘金刚, 杨海霞, 王凯, 赵晓娟, 范琳, 杨士勇. *航空材料学报*, 2007, 27(3); 60~65.
- [26] 刘金刚, 李卓, 杨海霞, 杨士勇. *高分子学报*, 2008, 3(5); 460~465.
- [27] 刘金刚, 李卓, 高志琪, 杨海霞, 杨士勇. *材料研究学报*, 2008, 22(6); 615~619.
- [28] 李卓, 杨海霞, 刘金刚, 杨士勇. *高分子通报*, 2010, 12; 14~21.
- [29] 杨士勇. *半导体技术*, 1998, 23(6); 41.
- [30] 高生强, 杨士勇. *绝缘材料通讯*, 1999, (1); 11~18.
- [31] 刘金刚, 何民辉, 王丽芳, 杨海霞, 李彦峰, 范琳, 杨士勇. *高分子通报*, 2003, 4; 10~24.
- [32] 刘金刚, 杨海霞, 王丽芳, 李彦峰, 范琳, 杨士勇. *高分子通报*, 2003, 5; 17~27.
- [33] Qian Z G, Pang Z Z, Li Z X, He M H, Liu J G, Fan L, Yang S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40(17); 3012~3020.
- [34] Qian Z G, Ge Z Y, Li Z X, He M H, Liu J G, Pang Z Z, Fan L, Yang S Y. *Polymer*, 2002, 43(22); 6057~6063.
- [35] Tao L M, Yang H X, Liu J G, Fan L, Yang S Y. *J Polym Sci. Part A: Polym Chem*, 2010, 48; 4668~4680.
- [36] Xie K, Liu J G, Zhou H W, Zhang S Y, He M H, Yang S Y. *Polymer*, 2001, 42; 7267~727.
- [37] Xie K, Zhang S Y, Liu J G, He M H, Yang S Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 2001, 39(15); 2581~2590.
- [38] Ge Z Y, Yang S Y, Tao Z Q, Liu J G, Fan L. *Polymer*, 2004, 45(11); 3627~3635.
- [39] Yang S Y, Ge Z Y, Yin D X, Liu J G, Li Y F, Fan L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(17); 4143~4152.
- [40] Li H S, Liu J G, Rui J M, Fan L, Yang S Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(8); 2665~2674.

Advances in High Temperature Polyimide Materials

YANG Shi-yong, FAN Lin, JI Mian, HU Ai-jun, YANG Hai-xia, LIU Jin-gang, HE Min-hui

(*The Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Advanced polyimide materials have been extensively used in aerospace, aviation and microelectronic industries due to their outstanding thermal and cryogenic resistance, high mechanical and electrical insulating properties, and low dielectric constant and dissipation factor, etc. A review will be given in the progress of the high temperature polyimide materials developed in this Laboratory.

Key words: Polyimide; Thermal resistance; Mechanical properties; Dielectrical Constant