

# 聚合物基热界面材料界面接触热阻的研究进展

宋成轶 栾 添 邬剑波 邓 涛

(上海交通大学材料科学与工程学院金属基复合材料国家重点实验室 上海 200240)

**摘 要** 在聚合物基热界面材料体系中, 固体-聚合物界面接触热阻的研究近年来被广泛关注。该文综合评述了聚合物基材料界面接触传热机理、接触热阻测量方法并介绍了近年来聚合物基界面材料的研究进展。许多学者分别从宏观和微观角度建立了不同的接触热阻模型, 进而研究固体-聚合物接触热阻的传热机理。但由于影响界面接触热阻的因素较多, 因此其产生的传热机理十分复杂, 目前对于固体-聚合物接触热阻的研究仍存在着许多困难与挑战。对于聚合物基材料界面接触热阻的测量, 微/纳米尺度材料如聚合物薄膜间接接触热阻的新型表征方法与技术成为国际研究的前沿和热点之一, 该文主要介绍了适用于固体-聚合物间接接触热阻表征的技术手段, 如  $3\omega$  法和时域热反射法。此外, 该文根据分子作用力的类型(如范德华力、共价键和非共价强作用力)对聚合物基界面材料研究进展进行综述并分析, 同时指出了今后在界面热管理的研究方向。

**关键词** 聚合物基热界面材料; 接触热阻; 微/纳米尺度传热; 分子作用力

**中图分类号** TG 156 **文献标志码** A **doi:** 10.12146/j.issn.2095-3135.20181008001

## Research Progress on the Interface Thermal Resistance of Polymer Based Thermal Interface Materials

SONG Chengyi LUAN Tian WU Jianbo DENG Tao

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering,  
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** The researches on interfacial thermal contact resistance between inorganic solids and polymers have been paid more and more attention in recent years. In this paper, the mechanism of interfacial heat transfer and the measurement approaches on interfacial thermal contact resistance of polymer-based materials are reviewed. Currently, many scholars have established different thermal contact resistance models from macroscopic and microscopic perspective to study the heat transfer mechanism of solid-polymer contact thermal resistance. However, the heat transfer mechanism is complex due to many factors affecting thermal contact resistance. Presently, there are still many difficulties and challenges in the research of solid-polymer thermal contact resistance. For the measurement of interfacial thermal contact resistance of polymer-based materials, novel characterization methods and techniques of micro/nano-scale materials, such as polymer films,

收稿日期: 2018-10-08 修回日期: 2018-12-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0406000)

作者简介: 宋成轶(通讯作者, 共同第一作者), 博士, 副研究员, 博士研究生导师, 研究方向为能量转换材料和热界面材料, E-mail: chengyi2013@sjtu.edu.cn; 栾添(共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为热界面材料; 邬剑波(通讯作者), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为原位电镜表征、催化能源材料, E-mail: jianbowu@sjtu.edu.cn; 邓涛, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为能源材料、仿生材料。

have become one of the international research frontiers. This paper mainly introduces the technical methods such as  $3\omega$  method and time-domain thermoreflectance method which can be used to characterize the thermal contact resistance between solids and polymers. In addition, the research progresses of polymer-based interface materials in recent years have been also introduced. The polymer based interfacial materials are reviewed and compared based on the types of molecular forces (van der Waals force, covalent bond and non-covalent strong force). Finally, the future research directions of interfacial thermal management are overviewed.

**Keywords** polymer-based interfacial thermal material; thermal contact resistance; micro-scale heat transfer theory; molecular interaction force

## 1 引言

随着电子器件功率密度的不断提高以及器件体积向微纳米尺度方向发展, 微电子封装中的热管理问题近年来被广泛关注<sup>[1-2]</sup>, 而不断提高热界面材料的热导率也成为了各国学者研究的重点。目前碳纳米管的热导率已达  $3\ 000\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以上<sup>[3]</sup>, 但其应用到器件中的散热效果并未得到明显改善。这原因主要是碳纳米管材料与器件表面或作为填料时与聚合物基体间存在较大的接触热阻, 阻碍了界面间的热传导, 导致散热效果并未得到明显提升<sup>[4-5]</sup>。因此, 随着热界面材料热阻的不断减小, 界面间的接触热阻对电子器件中热源与散热器间的传热影响也变得越来越重要。在两物体接触界面产生的热阻, 称为接触热阻 (Thermal Contact Resistance, TCR)。接触热阻的研究起源于 1941 年, 当时 Kapitza 对液氦和铜表面之间的接触热阻进行了研究, 并称为“Kapitza”热阻<sup>[6]</sup>, 随后许多学者对两固体接触界面间的接触热阻展开了深入研究<sup>[3,7-9]</sup>。聚合物由于具有一定的柔韧性, 作为填充材料可以有效地改善界面接触, 增大传热面积, 有利于提高散热效率。随着纯聚合物及聚合物基复合材料等热界面材料的大量涌现<sup>[10-12]</sup>, 对固体-聚合物间接接触热阻的研究也被重视起来。

目前, 对于固体-聚合物接触热阻的研究已

经从宏观深入到介观、纳米尺度, 许多学者从宏观、微观角度建立了不同的 TCR 模型来研究固体-聚合物接触热阻的传热机理。但由于影响界面接触热阻的因素较多, 如材料性质、制备工艺、表面硬度、表面形状、微观形貌、接触压力和温度等, 因此, 产生的传热机理十分复杂。目前, 对固体-聚合物接触热阻的研究仍存在着许多困难与挑战:

- (1) 表面形貌精确模拟难度较大, 常需建立多重物理模型进行机械及传热行为的描述;
- (2) 多尺度耦合问题较难解决, 从宏观、微观角度均需考虑多种不同传热影响因素;
- (3) 由于温度影响, 接触表面的宏观及微观特性建立起复杂的相互影响关系, 因此较难建立涉及接触面形貌的传热机理模型。

本文综合评述了固体-聚合物接触热阻传热机理的研究方法及测量方法, 同时对近年来国内外在固体-聚合物接触热阻研究中的最新研究成果及进展进行介绍和总结, 并指出了今后的研究方向。

## 2 聚合物基材料接触传热机理

自 Aclock 阐述了界面接触可通过界面多个离散点之间的接触来建立模型后<sup>[13]</sup>, 对固体-固体接触界面的热阻研究已经进行了半个多世纪,

TCR 接触模型的结构如图 1 所示。部分学者从理论上对接触热阻进行了物理机制及理论模型的总结与阐述, 如 Yovanovich、Lambert、Fletcher 等。其中, Yovanovich<sup>[15]</sup>提出了适用于不同粗糙度的金属平面间的理论接触模型并和大量实验数据相吻合。Lambert 和 Fletcher<sup>[16-17]</sup>共同总结了针对金属界面间的接触热阻理论及模型, 并将理论模型分为两类: 一类适用于粗糙平面, 另一类则适用于光滑曲面。他们将两类模型进行了比较并得出  $R_{c,S}$  公式适用于粗糙平面, 而  $R_{c,L}$  则适用于光滑曲面的结论。同时, 他们也提出了适用于金属粗糙平面界面间的半经验接触热阻模型, 对适用于粗糙曲面模型的提出有一定的指导意义。还有部分学者则从实际应用中接触热阻的影响因素进行了总结, 如 Bahrami 和 Yovanovich<sup>[18-19]</sup>研究了不同的界面材料、温度、表面接触形貌、粗糙度、表面硬度、表面机械处理方式以及接触压力等因素对接触热阻的影响并进行总结, 并在此基础上通过数学分析提出了从一维到二维描述表面形貌的模型和假设, 对后期研究界面接触热阻和机理有一定的指导意义。

接触热阻属于多个学科(几何、热、机械等)交叉研究范围, 其影响因素多, 涉及范围广, 产生的机理也相当复杂。因此, 国内外许多学者研

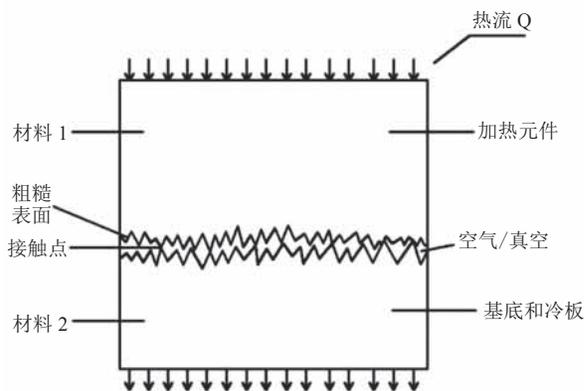


图 1 接触热阻接触模型的结构图<sup>[14]</sup>

Fig. 1 The structure of contact model of thermal contact resistance<sup>[14]</sup>

究并建立了适用于不同条件下的接触热阻模型。

对固体-聚合物接触热阻传热机理的研究, 早期研究主要聚焦在柔性聚合物, 如垫片材料与器件表面的传热机理研究, 随后许多学者对刚性聚合物与器件表面接触热阻进行了模拟和实验测定。从两接触面的接触点的力学行为分析, 可将 TCR 模型分为塑性接触模型(简称“CMY 塑性模型”)、弹性接触模型和塑性-弹性接触模型。其中, 塑性接触模型最早是由 Copper 等<sup>[20]</sup>在基于接触表面具有高斯高度分布的假设下提出来, 高斯粗糙曲面的接触示意图如图 2 所示。随后, Yovanovich<sup>[22]</sup>提出了一个更加准确的方程来优化 Cooper 模型; Hegazy 则在其理论中引入了显微硬度这一概念对模型进行优化<sup>[21]</sup>。塑性模型适用于加载负荷较大, 接触面的凸起发生塑性变形, 接触面积基于软材料显微硬度的情况。弹性模型是 Mikic 在基于 Herz 理论的基础上, 假设接触面的微观接触点均发生弹性变形情况下提出来的<sup>[23]</sup>。随后, Greenwood 和 Williamson 等<sup>[24-25]</sup>提出了更复杂的弹性模型。弹性模型适用于加载负荷较小, 接触面的凸起发生弹性变形, 接触面硬度较大的情况。基于 Copper 提出的塑性模型和

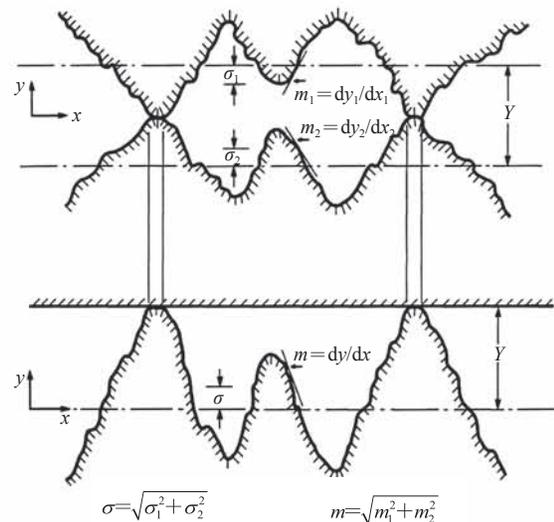


图 2 高斯粗糙曲面的接触示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 2 The diagram of contact of Gaussian rough surface<sup>[21]</sup>

Mikic 提出的弹性模型, Sridhar 和 Yovanovich<sup>[26]</sup> 提出了用来描述整个材料变形行为(弹性-塑性)的 TCR 模型。

而对于固体-聚合物接触热阻的研究, Parihar 和 Wright<sup>[27]</sup> 认为 CMY 塑性模型和 Mikic 弹性模型不再适用于聚合物材料界面。这是因为聚合物的弹性模量远小于金属弹性模量, 在较大的附加荷载下, 接触面的实际接触面积大于表观接触面积, 因此适用于金属-金属的接触热阻模型将不再适用于固体-聚合物情况。随后, Fuller 和 Marotta<sup>[28]</sup> 提出了适用于固体-聚合物界面的接触热阻模型, 将 Mikic 弹性模型中的弹性接触硬度 ( $H_e$ ) 改为聚合物弹性接触硬度 ( $H_{poly}$ )。Bahrami 等<sup>[29]</sup> 总结了金属-聚合物间接接触热阻的研究进展, 并基于 CMY 塑性模型提出了一种适用于研究真空条件下金属-聚合物间接接触热阻的模型, 图 3 是其用于构建金属-聚合物界面接触热阻模型的典型连接示意图及界面热阻分析。Narh 和 Sridar<sup>[30]</sup> 则通过实验探究, 并在实验基础上提出了一种金属-聚合物间接接触热阻模型: 先预热仪器中的聚苯乙烯样品使其温度高于玻璃转变温度; 然后在  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力范围为  $300\sim$

$2\text{ }100\text{ kPa}$  条件下进行实验, 并绘制出接触热阻-压力和热导率-压力曲线; 最后在实验基础上并根据 CMY 塑性模型提出了新模型。

### 3 聚合物基材料接触热阻测量方法

固体-聚合物间接触热阻的测量方法有多种, 其中根据实验过程中热流是否稳定, 可将接触热阻测量方法分为稳态法和瞬态法<sup>[31-32]</sup>。稳态法是指加热和散热达到平衡状态时, 在样品内部形成稳定温度分布的条件下进行测量的方法。稳态法测量导热系数范围较窄, 并主要适用于中等温度下测量。瞬态法则是指在测量过程中样品内部温度分布随时间变化, 通过测出这种变化间接得到样品接触热阻的方法。利用瞬态法测量固体-聚合物间的接触热阻具有快速、准确的优点。而针对不同的实验温度范围和具有不同热导率数值范围的聚合物材料, 则需要根据具体情况采用合适的测量方法进行固体-聚合物间接接触热阻的测量。

目前, 固体-聚合物间接接触热阻表征的技术手段以  $3\omega$  法和时域热反射 (Time-domain

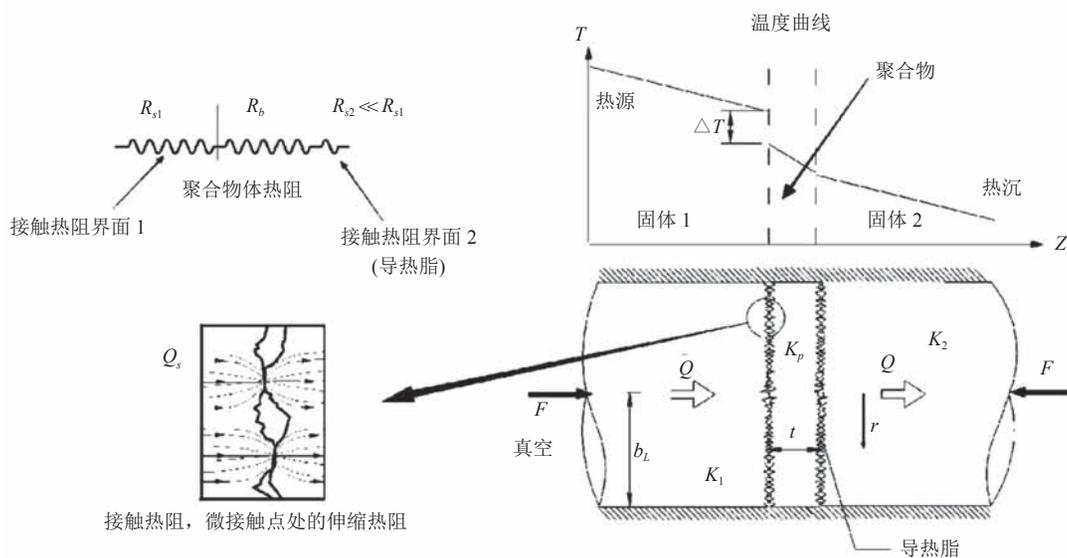


图 3 真空下聚合物-金属界面形貌示意图及界面热阻分析<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Diagram of polymer-metal interface morphology and analysis of interfacial thermal resistance in vacuum<sup>[29]</sup>

Thermoreflectance, TDTR)法为主要代表。虽然两种方法对微尺度级别的聚合物样品测量带来福音,但这两种方法的主要缺点在于需要在聚合物材料表面镀金属电极或金属薄膜,而这会影响薄膜本身的结构、导电和导热属性,因此测量结果还有待商榷。

### 3.1 $3\omega$ 法测定固体-聚合物界面热阻

$3\omega$  法是利用测量一根同时作为加热器和温度传感器的金属线的电压 3 次谐波分量来表征热物性的测试方法<sup>[33-34]</sup>,其测量薄膜材料热导率及固体-薄膜间接触热阻的示意图如图 4 所示。其中,被测薄膜上沉积的金属线可同时作为加热器及温度传感器,并与待测样品表面保持良好接触。 $3\omega$  法中三倍频信号产生的过程及原理如图 5 所示。角频率为  $\omega$  的交流电信号通过金属线(纯电阻),会产生角频率为  $2\omega$  的焦耳热波动,对应产生角频率为  $2\omega$  的温度振荡。纯电阻金属线温度系数为正,电阻随着温度增加而增大,其中电阻增量部分变化角频率也为  $2\omega$ 。电阻的二倍频增量和电流作用,得到金属线两端同时包含一次基波和三次谐波两个电压分量。同时利用已经发展成熟的锁相放大技术,能够精确地提取金属线

两端的 3 倍频电压分量,进而也可以通过理论模型计算得到包括金属线、待测薄膜样品的导热系数及接触热阻等热物性参量。 $3\omega$  法可被用于测量 100 nm 数量级固体-聚合物薄膜间的接触热阻,其对辐射损失不敏感,测量时间短,适用温度范围较宽。

### 3.2 时域热反射技术法测定固体-聚合物界面热阻

时域热反射技术(TDTR)是抽运探测技术的一种<sup>[36-37]</sup>。20 世纪 80 年代该技术最早应用于热输运研究领域,当时受激光技术发展的限制,只能达到皮秒量级时间分辨率。近年来,TDTR 技术得到飞速发展,目前可用来测厚度低至 20 nm 左右的薄膜材料的热导率及固体-薄膜间的接触热阻,同时其测量范围也较广,可测热导率范围为  $0.03\sim 2\ 000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。TDTR 方法是将激光分成两束,其中一束激光作为抽运光对样品进行加热,使之产生瞬态的热响应,这相当于给样品一个激励;另外一束激光则作为探测光,探测样品表面被激励后的响应通过一个可控制的位移平台实现探测光相对于抽运光的时间延迟,从而测得样品表面温度随时间的变化关系。这条温度变化曲线可以反映出样品内部的热输运过程,通过

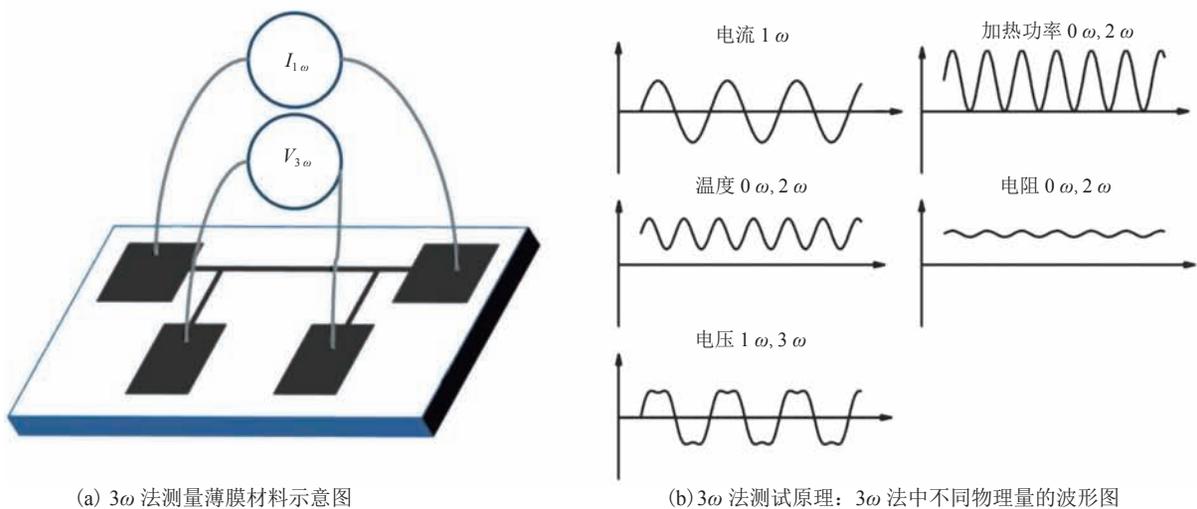
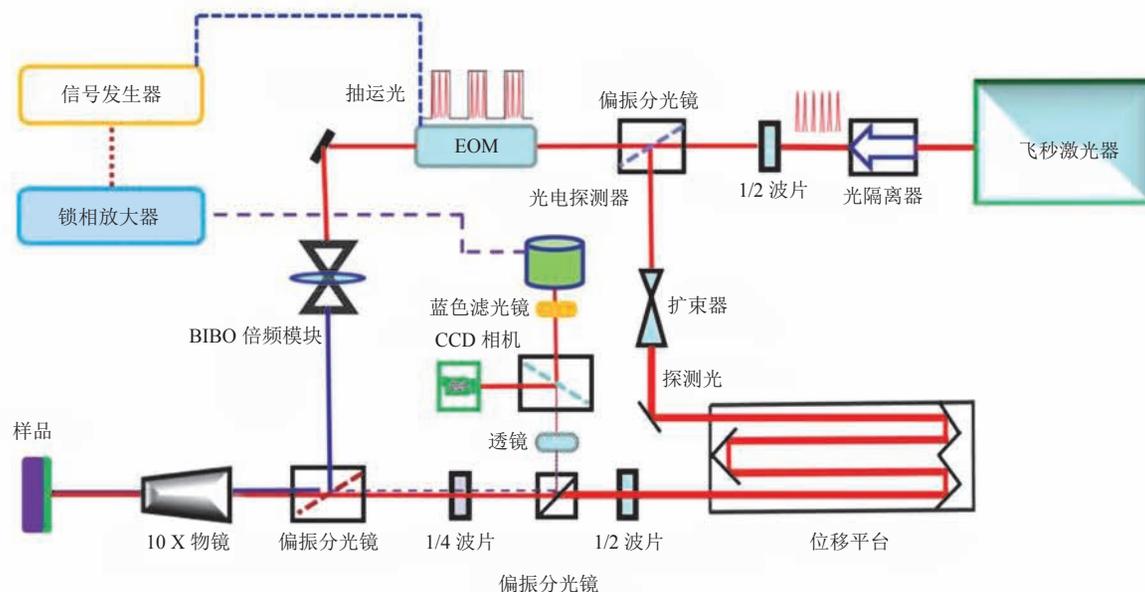


图 4  $3\omega$  法测量薄膜材料示意图及测试原理图<sup>[35]</sup>

Fig. 4 The schematic illustration of measuring thermal conductivity of thin film with  $3\omega$  method and the measuring principle of  $3\omega$  method<sup>[35]</sup>

图 5 单波长时域热反射技术实验系统<sup>[38]</sup>Fig. 5 Time-domain thermo reflectance experimental system with single wavelength<sup>[38]</sup>

相应的传热模型对实验数据的拟合,可以得到感兴趣样品的热物性值。其测量样品结构及系统装置示意图如图 6 所示,同时可针对不同测量条件对 TDTR 系统进行调整。相比于其他测量方法,TDTR 方法具有很多优势,如所需制备样品较少,不需要额外设计电加热器或温度传感器,同时 TDTR 可在正常环境下进行测量。

#### 4 不同分子作用力的聚合物基界面材料热输运性质研究

不同材料界面的热输运性质可以用界面热阻或界面热导来表征。固体与聚合物基之间的接触热阻主要取决于固体与聚合物基界面材料的分子作用力。因此,实际研究立足于有机分子与固体基底之间的互相作用力。通过物理、化学等方法将有机分子修饰在固体基底表面,从而调控分子作用力的强弱。分子作用力的强弱直接影响热输运过程,也就是固体与聚合物之间热载流子的耦合效应。测量得到的界面热导也会显示明显不同。根据分子作用力的类型,主要可以分为范德

华力、共价键和非共价强作用力。本文将对这 3 种类型的作用力进行综述及比较。另外,本文还将结合本文作者团队课题组的前期工作:运用仿生工程的思想实现界面热管理,作进一步综述。

##### 4.1 基于范德华力的固体与聚合物界面作用力研究

早期热界面材料通常是填料与聚合物基体物理混合,因此界面作用力主要是范德华力形式。由于纯聚合物的热导率比较低( $\sim 0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),通常认为填充高导热的填料将会大幅度提高复合材料的热导率<sup>[39-41]</sup>。比如,碳纳米管的热导率可达  $3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,如果将高导热的碳纳米管掺杂在聚合物或高粘度油相中,并且混合分散均匀后,按照 Biercuk 利用逾渗理论(Percolation Theory)计算结果,当碳纳米管体积分数在 0.2% 以上,即可实现碳纳米管之间拓扑上完全互相连接。因此,理论上 1% 体积分数的碳纳米管复合物可以得到  $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以上的热导率<sup>[28]</sup>。但实际实验测量得到的表观热导率远小于理论值。实验结果表明<sup>[39]</sup>,聚合物基复合物内部的填料与填料间、填料与聚合物基体间的界面热阻极大地影响了界面热输运。2003 年美国伦斯勒理工大

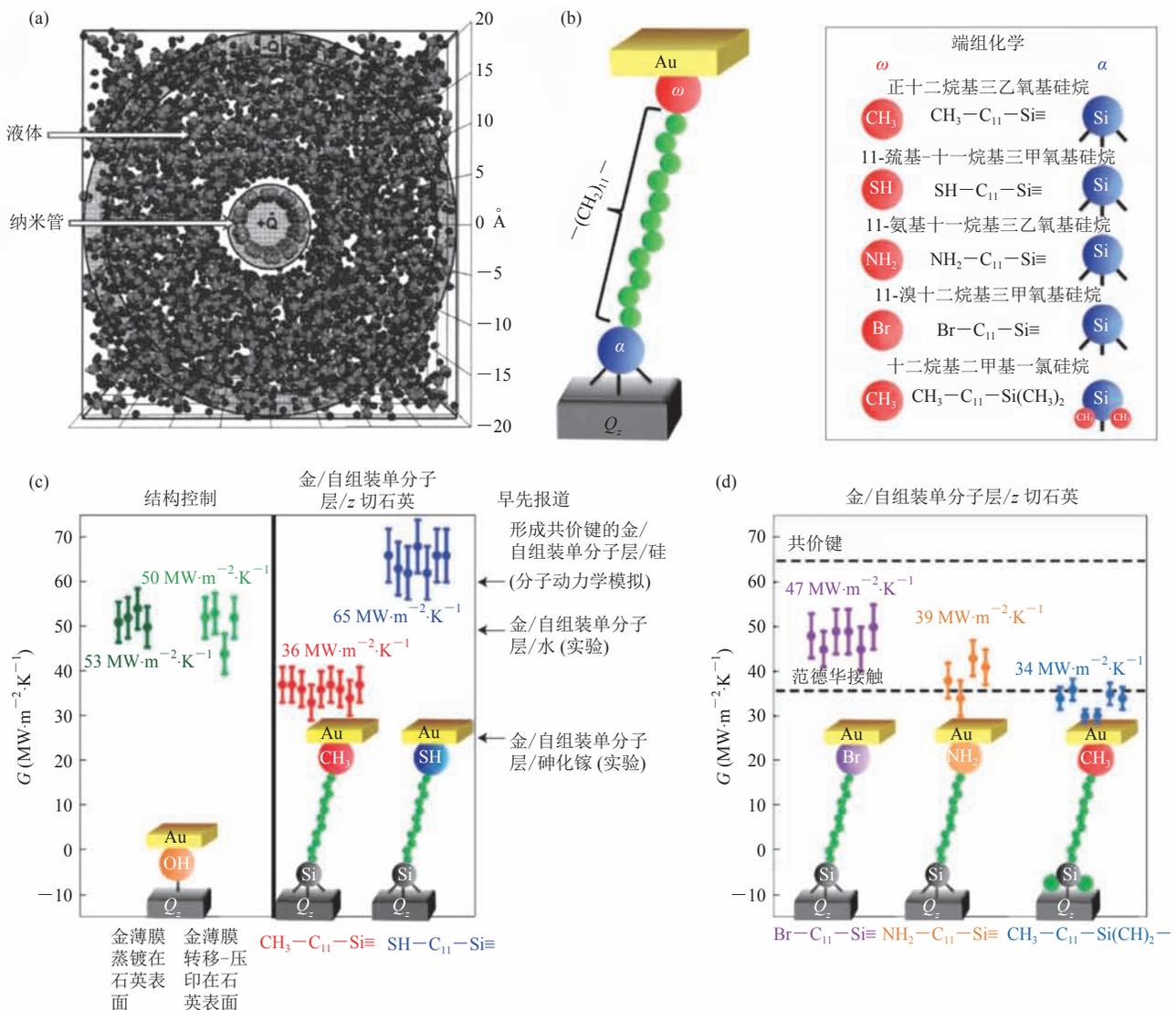


图 6 (a) 碳纳米管与正辛烷通过范德华力接触的理论模型 (其中碳纳米管作为热源径向传热)<sup>[42]</sup>; (b) 不同的双官能团自组装分子层通过共价键分别键合在石英和金基底上的图示<sup>[43]</sup>; (c~d) 通过改变化学官能团影响共价键强度从而调控界面热导<sup>[43]</sup>

Fig. 6 (a) A theoretical model of carbon nanotube/octane system (nanotube is the heat source and transfers heat radially to the surrounding liquid)<sup>[42]</sup>; (b) Depiction of different bifunctional self-assembled monolayer bonding to the quartz substrate and transfer-printed gold layer, respectively<sup>[43]</sup>; (c-d) Interfacial thermal conductance for varying chemistries<sup>[43]</sup>

学 Huxtable 等<sup>[39]</sup>利用十二烷基苯磺酸钠 (SDS) 模拟聚合物分子, 将合成的碳纳米管由 SDS 包覆后分散在水溶液中, 采用 TDTR 的激光加热碳纳米管后, 测量碳纳米管溶液光吸收随时间变化曲线拟合出碳纳米管与 SDS 间的界面热导 ( $G$ ) 数值, 得到  $G \sim 12 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。SDS 分子与碳纳米管间并未形成化学键, 而是以弱范德

力的形式互相作用。因此碳纳米管与 SDS 分子只能在低频范围通过声子-声子耦合作用, 将热能从碳纳米管传统递给周围 SDS 有机分子。研究还发现, 如果以范德华力作为主要作用力, 替换碳纳米管表面的分子后, 其界面热导并没有太大变化, 证明弱范德华力对界面热导几乎没有影响。随后 Keblinski<sup>[42]</sup>以经典分子动力学方法模

拟了碳纳米管在正辛烷溶剂中热传递过程, 与实验测得的数据匹配度较高。为了进一步提高固体与聚合物间的界面热导, Zheng 等<sup>[41]</sup>利用过喷涂法, 调节转速变化改变聚苯乙烯薄膜与蓝宝石界面结合力。虽然界面热导随着界面结合力的增强而有所提高, 但提高的幅度有限, 最大仅达到 $\sim 21 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , 究其原因还是在于范德华作用力强度不高, 导致声子间耦合系数过小。为了大幅提高界面热导, 当前研究热点集中在如何增强固体与有机分子之间作用力, 而共价键的形成就是其中一个有效的策略。

#### 4.2 基于共价键的固体与聚合物界面作用力研究

共价键通常是指两个原子的轨道在有效重叠后, 原子轨道中的电子高概率地出现在两个原子核之间, 因此电子被两个原子共有。在原子尺度, 化学键强度可用弹簧常数(Spring Constant)类比, 且当化学键的强度足够强时, 这种类似弹簧谐振运动的频率将会有效地耦合不同物质之间的热载流声子, 使之较为顺利传输。2012年, Losego 等<sup>[43]</sup>系统地研究了不同原子与基底形成不同强度的共价键对界面热导的影响, 通过比较甲基( $\text{CH}_3-$ )、卤原子( $\text{Br}-$ )、氨基( $\text{NH}_2-$ )及巯基( $\text{SH}-$ )与金属金基底之间的界面热导数据可以得到, 当金(Au)表面与巯基形成 Au—S 共价键时, 金属和有机分子界面热导为  $65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Majumdar 等<sup>[44]</sup>通过进一步优化共价键的密度和链接分子的规整度, Au—S 共价键界面热导可达  $200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以上; 而其他原子与金以范德华力的形式互相作用, 界面热导较低 ( $36\sim 47 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )。其界面热导的强弱主要与两个原因有关: (1) 其他原子( $\text{Br}-$ 、 $\text{NH}_2-$ 等)所含孤对电子密度越大, 与金原子的外层空轨道叠加程度也增加, 因此作用力增强; (2) 较重的原子与重金属金原子有较好的振动匹配, 声子耦合作用也相应增强。除了调控无机固体表面原子与有机分子官能团的键合作用, 有机分子的链长也

决定界面热输运效率。Sun 等<sup>[11]</sup>设计了不同链长的烷烃分子, 所有分子以相同的 Au—S 键合在金膜表面, 通过实际测量发现, 当有机分子的碳链长度在 12 个碳原子时, 界面热导最大。但增加碳链长度后, 界面热导反而降低。另一方面, 通过分子动力学计算模拟得到的结果是, 界面热导随着碳链长度递增并没有拐点的出现。这种理论模型与实验结果不匹配的原因在于, 在实际情况下, 碳链分子长度在大于 12 个碳原子后, 由于长链分子本身  $\sigma$  单键是由碳原子 p 轨道头碰头方式连接, 因此 C—C 单键可自由旋转, 导致碳链间容易弯曲折叠在一起, 局部有机分子排列规整度降低, 因此在长链分子中的声子传播自由程降低、声子散射增大、界面热导降低<sup>[11,45-46]</sup>。为了进一步研究分子局域规整性对界面热导的影响, Roy 等<sup>[47]</sup>采用共轭聚合物分子作为界面材料。共轭聚合物分子链中的碳原子以共轭  $\pi$  键的形式相连接, 而  $\pi$  键是由碳原子的 p 轨道以肩并肩的方式叠加形成。不同于 C—C 的  $\sigma$  单键, 共轭  $\pi$  键整个碳链分子骨架刚性较强, 不易自由旋转, 因此分子的构型相对比较稳定、均一。另外, 链分子间可通过  $\pi-\pi$  叠加强相互组用, 而使相邻分子排列呈一定取向。因此采用共轭聚合物有利于得到局域结构规整度较高的界面材料。Roy 通过在无机固体氧化铟锡(ITO)表面接枝聚 3-己基噻吩刷, 使长链聚合物分子按一定方向排列, 获得较高的界面热导<sup>[47]</sup>。而物理旋涂的聚 3-己基噻吩聚合物薄膜则显示较低的热导。形成共价键有利于热传递, 不仅适用于以上的简单模型, 而且对含填料的聚合物基热界面材料也有重大意义。当前已有大量不同填料, 如碳纳米管、石墨烯、氮化硼、金属纳米颗粒等通过化学修饰法与聚合物基体键合, 以此提高整体热界面材料的热导率<sup>[9,48-51]</sup>。

#### 4.3 基于非共价键强相互作用的固体与聚合物界面作用力研究

虽然热界面材料与无机固体间形成共价

键, 有利于声子耦合和热输运。但形成共价键后, 通常会对界面处材料表面产生改变。如在石墨烯表面嫁接含羧基的官能团, 虽然修饰的石墨烯纳米材料在聚合物中的溶解度和分散均一性增强, 并且羧基官能团会与一些聚合物形成较强的共价键, 但实际测得的热导率并不高。原因在于, 纯石墨烯纳米材料虽拥有极高的热导率( $\sim 5\ 000\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ), 但经过化学修饰后, 石墨烯表面的完美结构被破坏, 声子自由程变小, 声子散射增大, 因此实际修饰后的石墨烯热导率已经大幅降低, 所以石墨烯掺杂聚合物基热界面材料并没有达到原设想的效果。非共价强相互作用力的结合方式应运而生, 这种键合方式通常采用路易斯酸碱、氢键、 $\pi-\pi$  叠加等, 其中分子的电子通过与另一分子的空轨道互相作用, 形成接近共价键强度的非接触式化学作用力<sup>[52-55]</sup>。Yu 等<sup>[55]</sup>利用十八烷基胺中氮原子的孤对电子给电子能力与氮化硼中硼原子上空轨道互相作用, 形成路易斯酸碱对, 不仅氮化硼纳米片的分散度提高, 而且环氧树脂复合材料的热导率也从原来的  $0.258\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  提高到  $0.310\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Kim 等<sup>[52]</sup>深入地研究了氢键对热导率的提高, 利用分子较强的氢键, 如羧基等具有强吸电子的官能团, 氢原子更会以裸露的质子形式与有机聚合物的含孤对电子的原子键合形成氢键。在 Kim 等<sup>[52]</sup>的工作中, 采用聚丙烯酸和聚(N-丙烯酰基哌啶)混合形成分子间氢键, 通过实验测量发现, 聚合物热界面材料的热导率提高了 5 倍以上。Taphouse 等<sup>[54]</sup>利用合成的交联剂, 连接金属铜基底与碳纳米管阵列热界面材料。该合成的交联剂是丙基膦酸交联剂, 含有的芘基由 4 个相连苯环构成, 形成共轭  $\pi$  键平面, 该平面分子以  $\pi-\pi$  叠加的方式与碳纳米管复合, 交联剂的另外一端则利用磷酸与铜的氧化表面形成强共价键。实验发现, 该交

联剂两端分别以  $\pi-\pi$  叠加的方式和共价键两种连接方式, 大幅降低界面总热阻  $< 4.9\ \text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  (金属与碳纳米管、碳纳米管层、碳纳米管与硅基底的热阻之和)。目前, 对于非接触共价作用力的强度还有待提高, 另外其对界面热导的具体影响还需进一步深入研究, 从而优化材料的化学结构。

#### 4.4 基于仿生思想的界面热管理研究

不同物质界面互相作用力越强, 界面热阻就越小, 热流传输受到的阻碍就越小。在实际应用中, 经常遇到两种不同物质接触, 但物质的物性迥异导致极大的热阻和热损失。在前文提到, 如果对材料界面进行一定的物理和化学修饰, 将会改善不同材料的接触热阻, 从而减小热损失。本文作者团队课题组基于前期热界面材料研究的基础结合仿生工程思想, 提出并设计了高效界面光热能量转换材料。观察自然界植物的蒸腾作用可知: 沙漠植物的叶面疏水, 可以抑制水的蒸发, 达到防止水分流失的作用; 而雨林中的一些植物叶子表面亲水, 使水铺展开加快蒸发, 以抑制微生物的生长<sup>[56]</sup>。为了改善当前体相蒸发工艺的效率, 我们在植物叶片等生物蒸发系统的启发下, 开发出一种基于等离激元金纳米颗粒自组装薄膜的新蒸发系统。等离激元纳米颗粒拥有接近 100% 光-热转换能力<sup>[57]</sup>, 通过将其沉积在纳米多孔阳极氧化铝膜 (Anodic Alumina Membrane, AAO) 表面, 实现光吸收和光热转换一体化<sup>[58]</sup>。底部亲水多孔阳极氧化铝膜可作为良好的水供应层, 补给表面蒸发的水分, 如图 7 所示。在上述的人工蒸发系统中, 通过改变顶部金纳米颗粒层和底部 AAO 的表面润湿性, 研究了表面化学性质对水分蒸发速率控制的方式和能力。研究表明, 当金纳米颗粒薄膜与底部 AAO 层都亲水时, 表面蒸发效率最高。究其原因, 亲水金纳米颗粒表面利于热流从金纳米颗粒通过声子传输给表面水造成气液相变。由于

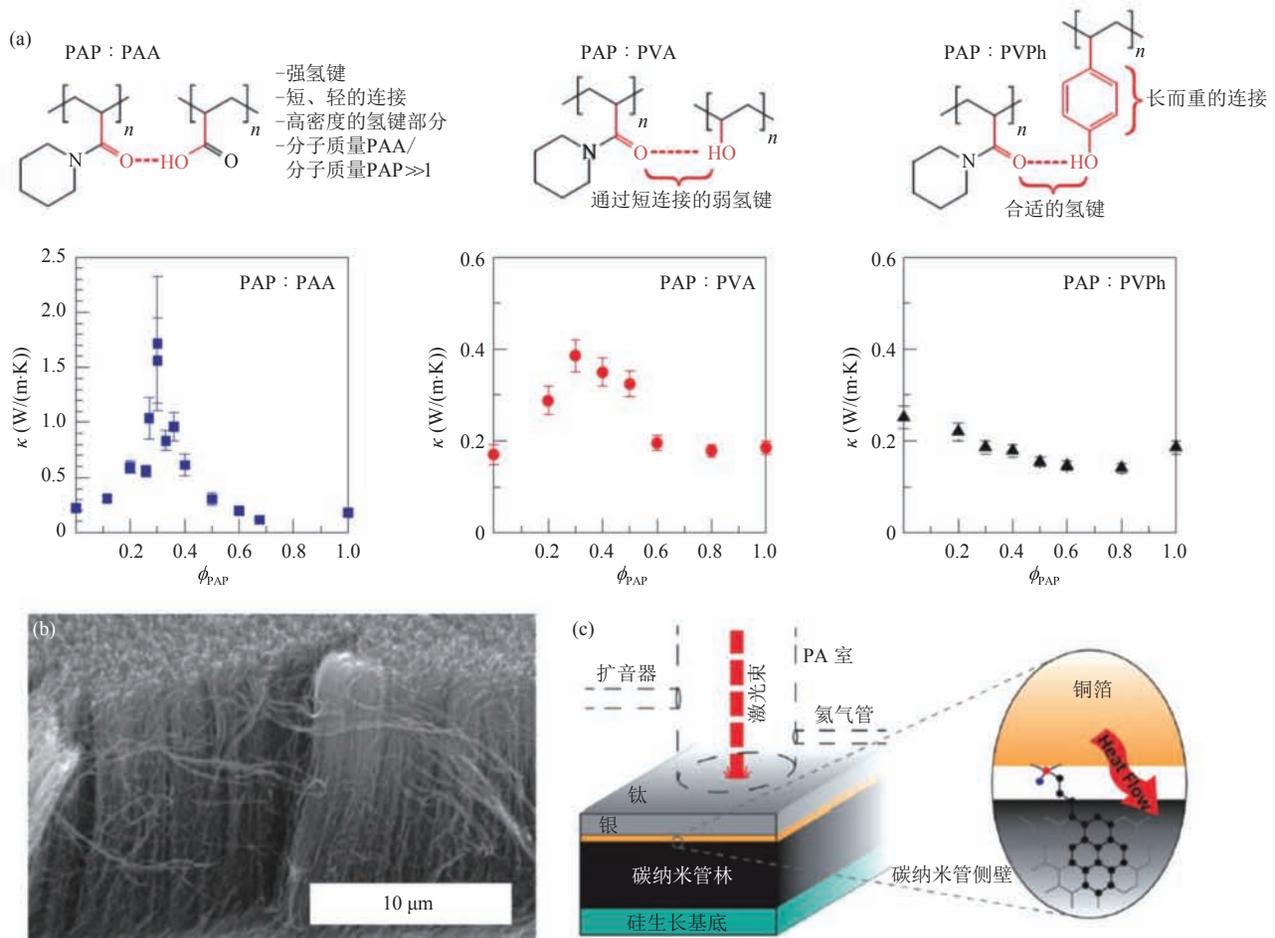


图7 (a) 通过形成不同键强的氢键提高无定形高分子共混物的热导率<sup>[52]</sup>; (b) 多壁碳纳米管阵列电子显微镜图<sup>[54]</sup>; (c) 芘基丙基膦酸分子通过  $\pi-\pi$  叠加的方式将碳纳米管与铜箔复合提高界面热导<sup>[54]</sup>

Fig. 7 (a) High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered hydrogen bonding with different strength<sup>[52]</sup>; (b) scanning electron microscopy image of multi-wall carbon nanotube<sup>[54]</sup>; (c) pyrenylpropyl phosphonic acid molecules couple oxidized Cu surfaces to the multi walled carbon nanotube forests to enhance the thermal conductance<sup>[54]</sup>

热阻小、热损失小, 因此蒸发效率明显高于疏水 AAO 和疏水金纳米颗粒复合薄膜。基于以上界面蒸发设计方案, 课题组进行了大量高效界面光热转换的基础和应用研究, 如海水淡化<sup>[59]</sup>、常压产生高温蒸汽<sup>[60]</sup>、提供自驱动能源等<sup>[61]</sup>。

## 5 未来展望与应用

聚合物基材料界面接触热阻已经历多年研究, 而在目前的研究中, 提高聚合物基热界面材

料的热导率主流方法是在低热导率的聚合物材料中填充高导热微纳颗粒。通过对填料的改性, 如前文所述, 提高填料与聚合物的范德华作用力、形成共价键、氢键及  $\pi-\pi$  叠加强电子相互作用力等, 填料与聚合物基体之间的界面热导有所提高, 但整体热界面复合材料通过填充高导热填料的方式来提升界面材料的整体热导率的方法仍然有限。原因在于提高填料的含量虽然能大幅提高整体热导率, 但同时也牺牲了聚合物材料本身的弹性优势, 使之实际使用效果大打折扣。而保留

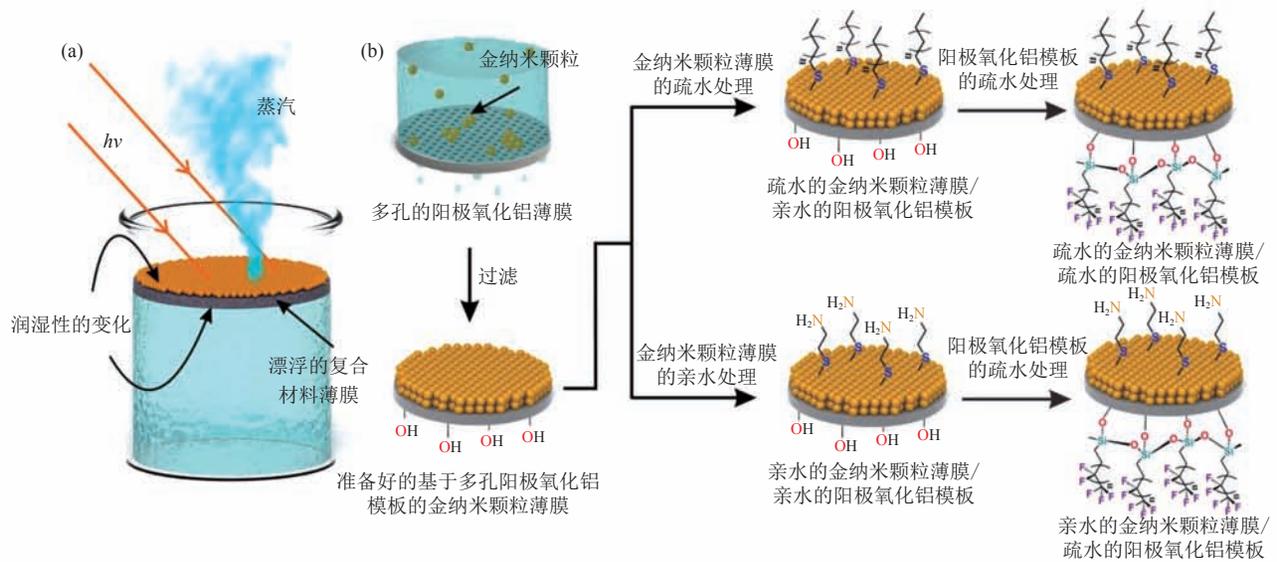


图 8 (a) 阳极氧化铝基金纳米颗粒双层复合膜用于蒸发示意图; (b) 复合膜化学修饰过程<sup>[58]</sup>

Fig. 8 (a) Schematic illustration of gold nanoparticles film/anodic alumina membrane composite for interfacial evaporation; (b) chemical modification process of composite membrane<sup>[58]</sup>

材料本身弹性性能的同时, 填料含量不高导致整体热导率提高幅度有限。因此当前及未来在聚合物基热界面材料发展趋势将主要集中在以下两个方面:

(1) 聚合物基热界面材料的传热理论是一项亟待解决的问题, 其物理理论模型较为模糊。高分子材料不同于传统金属、硅等无机固体材料。规整材料在微观上较易作定量分析声子、电子的散射、辐射等机制, 然而对于链长不固定、分子构型可变的高分子材料, 定量分析的难度大大增加, 较难在理论上摸索出较为可靠的规律考量聚合物材料的微观热输运性能, 因此材料的分子设计无从下手。

(2) 当前对微米尤其是纳米级别聚合物薄膜界面热导和整体热导率精确测量的手段尚缺乏。现有的  $3\omega$  法和 TDTR 方法, 虽能解决一部分材料的测量问题, 但这些方法对材料的几何结构、材料本身性质、测量环境、传热物理模型等都有限制, 因此适用范围相当有限。而对聚合物基材料的接触热阻研究的各种理论同时依赖于

更为精确的实验测量手段。特别是涉及聚合物材料微观传热物理模型的表征时, 当前都没有合适的测量方法验证, 这极大地阻碍了接触热阻理论的建立。

由于缺乏理论指导, 目前商业化的界面导热材料热阻大多高于  $3 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , 且其性能会随使用环境的温度升高, 发生老化和严重降级现象<sup>[62]</sup>, 因此当前很难从根本上解决聚合物导热问题。预期未来聚合物基热界面材料的发展将会更关注材料本身的导热理论与精确热导率测量方面, 以此为契机推动材料结构、成分等设计, 优化热界面材料导热性能。

## 参 考 文 献

- [1] Yang C, Song C, Shang W, et al. Flexible heat pipes with integrated bioinspired design [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2015, 25(1): 51-57.
- [2] Yang C, Chang C, Song C, et al. Fabrication and performance evaluation of flexible heat pipes for potential thermal control of foldable electronics [J].

- Applied Thermal Engineering, 2016, 95: 445-453.
- [3] Chen J, Wang L, Gui X, et al. Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites [J]. Carbon, 2017, 114: 1-7.
- [4] Bryning MB, Milkie DE, Islam MF, et al. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(16): 3549.
- [5] Lin W, Moon KI, Wong CP. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials [J]. Advanced Materials, 2010, 21(24): 2421-2424.
- [6] Kapitza PL. The study of heat transfer in helium II [J]. Helium, 1971: 114-153.
- [7] Liu J, Alhashme M, Yang R. Thermal transport across carbon nanotubes connected by molecular linkers [J]. Carbon, 2012, 50(3): 1063-1070.
- [8] Collins KC, Chen S, Chen G. Effects of surface chemistry on thermal conductance at aluminum-diamond interfaces [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(8): 083102.
- [9] O'Brien PJ, Shenogin S, Liu J, et al. Bonding-induced thermal conductance enhancement at inorganic heterointerfaces using nanomolecular monolayers [J]. Nature Materials, 2013, 12(2): 118-122.
- [10] Cao BY, Kong J, Xu Y, et al. Polymer nanowire arrays with high thermal conductivity and superhydrophobicity fabricated by a nano-molding technique [J]. Heat Transfer Engineering, 2013, 34(2-3): 131-139.
- [11] Sun F, Zhang T, Jobbins MM, et al. Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces [J]. Advanced Materials, 2014, 26(35): 6093-6099.
- [12] Zheng K, Zhu J, Ma YM, et al. Interfacial thermal resistance between high-density polyethylene (HDPE) and sapphire [J]. Chinese Physics B, 2014, 23(10): 107307.
- [13] Alclock JF. Communications on a review of recent progress in heat transfer [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1943, 149(1): 126-130.
- [14] Cui T, Li Q, Xuan Y, et al. Multiscale simulation of thermal contact resistance in electronic packaging [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2014, 83(6): 16-24.
- [15] Yovanovich MM. Conduction and thermal contact resistances (conductances) [J]. Handbook of Heat Transfer, 1998, 3: 34-35.
- [16] Lambert MA, Fletcher LS. Review of models for thermal contact conductance of metals [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1997, 11(2): 129-140.
- [17] Lambert MA, Fletcher LS. Thermal contact conductance of non-flat, rough, metallic coated metals [J]. Journal of Heat Transfer, 2002, 124: 405-412.
- [18] Yovanovich MM. Four decades of research on thermal contact, gap, and joint resistance in microelectronics [J]. IEEE Transactions on Components & Packaging Technologies, 2005, 28(2): 182-206.
- [19] Bahrami M. Modeling of thermal joint resistance for sphere-flat contacts in a vacuum [D]. Waterloo: University of Waterloo, 2004.
- [20] Cooper MG, Mikic BB, Yovanovich MM. Thermal contact conductance [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 1969, 12(3): 279-300.
- [21] Hegazy AAH. Thermal joint conductance of conforming rough surfaces: effect of surface microhardness variation [D]. Waterloo: University of Waterloo, 2016.
- [22] Yovanovich MM. Thermal contact correlations [C] // The 16th Thermophysics Conference, <https://doi.org/10.2514/6.1981-1164>.
- [23] Mikic BB. Thermal contact conductance: theoretical considerations [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 1974, 17(2): 205-214.
- [24] Greenwood JA. The contact of two nominally flat rough surfaces [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1970, 185(1970): 625-634.
- [25] Greenwood JA, Williamson JB. Contact of nominally flat surfaces [J]. Proceedings of the

- Royal Society of London, 1966, 295(1442): 300-319.
- [26] Sridhar MR, Yovanovich MM. Elastoplastic contact conductance model for isotropic conforming rough surfaces and comparison with experiments [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1996, 118(1): 3-9.
- [27] Parihar SK, Wright NT. Thermal contact resistance at elastomer to metal interfaces [J]. *International Communications in Heat & Mass Transfer*, 1997, 24(8): 1083-1092.
- [28] Fuller JJ, Marotta EE. Thermal contact conductance of metal/polymer joints: an analytical and experimental investigation [J]. *Journal of Thermophysics & Heat Transfer*, 2015, 15(2): 228-238.
- [29] Bahrami M, Yovanovich MM, Marotta EE. Modeling of thermal joint resistance of polymer-metal rough interfaces [C] // ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers, 2004: 211-220.
- [30] Sridhar L, Narh KA. Measurement and modeling of thermal contact resistance at a plastic-metal interface [C] // APS March Meeting Abstracts, 1997: 191-195.
- [31] Stacey C, Simpkin AJ, Jarrett RN. Techniques for reducing thermal contact resistance in steady-state thermal conductivity measurements on polymer composites [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2016, 37(11): 107.
- [32] Hao M, Fisher TS. High-throughput transient thermal interface testing method using time-domain thermal response [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 228-233.
- [33] Li X, Yan Y, Dong L, et al. Thermal conduction across a boron nitride and SiO<sub>2</sub> interface [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(10): 104002.
- [34] Sarthou J, Duquesne JY, Becerra L, et al. Thermal conductivity measurements of Yb: CaF<sub>2</sub> transparent ceramic using the  $3\omega$  method [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(24): 1033.
- [35] 何龙.  $3\omega$  法在薄膜界面热阻测量中的应用 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [36] Cho J. Thermal properties of anisotropic and/or inhomogeneous suspended thin films assessed via dual-side time-domain thermoreflectance: a numerical study [J]. *Nanoscale & Microscale Thermophysical Engineering*, 2017, 22(1): 6-20.
- [37] Zhu J, Wu X, Lattery DM, et al. The ultrafast laser pump-probe technique for thermal characterization of materials with micro/nanostructures [J]. *Nanoscale & Microscale Thermophysical Engineering*, 2017, 21(3): 177-198.
- [38] Sun F, Wang X, Yang M, et al. Simultaneous measurement of thermal conductivity and specific heat in a single TDTR experiment [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2018, 39(1): 5.
- [39] Huxtable ST, Cahill DG, Shenogin S, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(11): 731-734.
- [40] Taphouse JH, Bougher TL, Singh V, et al. Carbon nanotube thermal interfaces enhanced with sprayed on nanoscale polymer coatings [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(10): 105401.
- [41] Zheng K, Sun FY, Tian X, et al. Tuning the interfacial thermal conductance between polystyrene and sapphire by controlling the interfacial adhesion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(42): 23644-23649.
- [42] Shenogin S, Xue LP, Ozisik R, et al. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(12): 8136-8144.
- [43] Losego MD, Grady ME, Sottos NR, et al. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 502-506.
- [44] Majumdar S, Sierra-Suarez JA, Schiffres SN, et al. Vibrational mismatch of metal leads controls thermal conductance of self-assembled monolayer junctions [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 2985-2991.
- [45] Meier T, Menges F, Nirmalraj P, et al. Length-dependent thermal transport along molecular chains [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(6):

- 060801.
- [46] Tian Z, Marconnet A, Chen G. Enhancing solid-liquid interface thermal transport using self-assembled monolayers [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(21): 211602.
- [47] Roy A, Bougher TL, Geng R, et al. Thermal conductance of Poly(3-methylthiophene) brushes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38): 25578-25585.
- [48] Gaskins JT, Bulusu A, Giordano AJ, et al. Thermal conductance across phosphonic acid molecules and interfaces: ballistic versus diffusive vibrational transport in molecular monolayers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(36): 20931-20939.
- [49] Kaur S, Ravivikar N, Helms BA, et al. Enhanced thermal transport at covalently functionalized carbon nanotube array interfaces [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(2): 1661-1667.
- [50] Lee J, Jung H, Yu S, et al. Boron nitride nanosheets (BNNs) chemically modified by “grafting-from” polymerization of poly(caprolactone) for thermally conductive polymer composites [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 11(13): 1921-1928.
- [51] Ong WL, Rupich SM, Talepin DV, et al. Surface chemistry mediates thermal transport in three-dimensional nanocrystal arrays [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(5): 410-415.
- [52] Kim GH, Lee D, Shanker A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 295-300.
- [53] Lin S, Buehler MJ. The effect of non-covalent functionalization on the thermal conductance of graphene/organic interfaces [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(16): 165702.
- [54] Taphouse JH, Smith OL, Marder SR, et al. A pyrenylpropyl phosphonic acid surface modifier for mitigating the thermal resistance of carbon nanotube contacts [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 24(4): 465-471.
- [55] Yu J, Huang X, Wu C, et al. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties [J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 471-480.
- [56] Koch K, Barthlott W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials [J]. *Philosophical Transactions Mathematical Physical Engineering Sciences*, 2009, 367(1893): 1487-1509.
- [57] Brongersma ML, Halas NJ, Nordlande P. Plasmon-induced hot carrier science and technology [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 25-34.
- [58] Yu S, Zhang Y, Duan H, et al. The impact of surface chemistry on the performance of localized solar-driven evaporation system [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13600.
- [59] Liu Y, Yu S, Feng R, et al. A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(17): 2768-2774.
- [60] Zhang Y, Zhao D, Yu F, et al. Floating rGO-based black membranes for solar driven sterilization [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(48): 19384-19389.
- [61] Meng F, Hao W, Yu S, et al. Vapor-enabled propulsion for plasmonic photothermal motor at the liquid/air interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(36): 12362-12365.
- [62] Abadi PPSS, Leong CK, Chung DDL. Factors that govern the performance of thermal interface materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 38(1): 175-192.