聚对二甲苯 C 用于先进封装隔热的超低且可调的热导率

Yicheng Wei[1,+], Han Xu[2,+], Xingqiang Zhang[2], Wei Wang[1,2,*], Zhe Cheng[1,2,*]

[1] 北京大学软件与微电子学院，北京 100871，中国[2] 北京大学集成电路学院和北京集成电路先进创新中心，北京 100871，中国

[+]这些作者贡献相同[*]通讯作者：w.wang@pku.edu.cn;zhe.cheng@pku.edu.cn

摘要

聚对二甲苯C薄膜在微电子先进封装中具有重要应用。其热学性质对电子器件的热管理至关重要。然而，对可调结构及其相应热导率仍缺乏统一认识。本研究考察了通过热化学气相沉积生长的不同厚度及后退火温度（200 °C和320 °C）的聚对二甲苯C薄膜。由时域热反射（TDTR）测得的沉积态聚对二甲苯 C 的超低热导率为0.10–0.13 W/m-K。热导率可通过后退火进行调控。在320 °C退火的样品中观察到热导率显著升高（0.18–0.24 W/m-K），该温度会引发熔融和再结晶。X射线衍射和偏振拉曼光谱结果表明，热导率的提高源于结晶质量的改善以及链取向的变化。沉积态和200 °C退火薄膜的实测热导率远低于Cahill最小热导率模型的预测值，这可由扩散子介导的最小热导率模型加以解释。研究发现，聚对二甲苯 C 在致密低介电常数材料中具有最低的热导率。本工作为超低热导率聚合物的结构设计以及电子产品相应的热设计提供了指导。

关键词：聚对二甲苯 C；热导率；时域热反射；电子封装；隔热

1. 引言

聚对二甲苯 C 是一种半结晶聚合物，以其卓越的介电性能、化学稳定性以及形成超薄共形薄膜的能力而闻名，已成为微电子领域的重要功能涂层[1–4]。在关键应用中——从互补金属氧化物半导体（CMOS）器件的绝缘封装，到微机电系统（MEMS）的结构防护[5–7]，——其线性链结构不仅具有出色的机械韧性，还能提供重要的电绝缘性能[8,9]。此外，在三维集成电路（3D-IC）中，隔热和低介电常数对电子封装都十分重要。然而，聚对二甲苯 C 以薄膜形式沉积时，其结构和热学性质往往与块体材料显著不同。尽管聚对二甲苯 C 应用广泛，其纳米尺度薄膜结构的复杂性仍使人们无法全面理解其热输运，尤其是链结构如何决定热导率。

从根本上说，聚合物中的热输运源于原子振动在分子网络中的传播。该网络由共价键和范德华键连接，分别促进链内和链间热输运[10]。强共价键的热阻约比范德华键低一个数量级[11]。因此，聚合物热输运的主要瓶颈在于弱范德华力导致的低效链间热传递。块体聚合物通常因结构无序以及分子链缠结而表现出较低的热导率，但单条聚合物链的热导率则高出数个数量级，这是因为刚性共价键使沿链轴方向的散射较少[12] [13]。特别是，半结晶聚合物由非晶部分和晶态部分组成。在半结晶聚合物中，这一过程分为两种情况：在晶区，热导率主要由声子决定，并受到

声子-声子散射和声子边界散射的限制；在非晶区，振动态分为局域子、扩散子和类声子传播振动态[14–17]。局域子是局域化的，对热传递贡献极小[18], ；扩展模态（扩散子和传播子）则是主要载体。结构的键合强度在一定程度上决定了各类扩展振动模态对热导率的贡献[16]。尤其是在薄膜中，这些传播子的平均自由程通常受尺寸效应限制，从而导致面外热导率降低[15,16,19]。

作为一种典型的半结晶聚合物，聚对二甲苯 C 具有复杂的结构，受多种结构因素影响，包括结晶度、微晶尺寸、链间距和分子链取向[20,21]。Kachroudi[21] 和 Kim[22] 等人指出，在低于熔点的温度下退火，可使结晶度从 45%–60% 提高至 75%–85%，并使微晶尺寸从 4 nm-6 nm 增大至 8 nm-16 nm。测得厚度分别为 210 nm、440 nm 和 760 nm 的聚对二甲苯 C 的热导率为 0.95、0.99 和 0.99 W/m-K，表明其对厚度的依赖性极小[23]。研究还发现，由于表面限域，厚度低于 40 nm 时，聚对二甲苯 C 呈现非晶结构；随着厚度增加，其结晶度和微晶尺寸也随之增大[24]。当微晶尺寸小于结晶区域中的声子平均自由程时，边界散射会占主导地位，并降低热导率[15]。通常通过工艺调控来控制结晶度和链取向，包括沉积后退火以及在热化学气相沉积（CVD）过程中调节沉积温度[25]。目前缺乏对聚对二甲苯 C 中结晶质量、分子链取向与热传导机制之间关系的系统研究。

随着集成电路不断微型化，高功率器件与温度敏感器件之间的距离日益缩短，导致出现意料之外的热串扰，

并降低器件和系统的性能。例如，先进2.5D封装使逻辑电路和存储器彼此靠近，以支持近存储器计算 [26]。然而，高功率逻辑裸片产生的高热通量对邻近的温度敏感型存储器构成了严重威胁。为兼顾高速通信和热可靠性要求，必须在封装中实施有效的热绝缘策略，以阻碍热传输[27]。由于聚对二甲苯 C 具有超低热导率，因此研究其隔热传热机制和热导率调控方法至关重要。

本研究通过热化学气相沉积制备了不同厚度的聚对二甲苯 C 薄膜，并研究了其结构和热输运性质，以及后退火工艺的影响。研究采用X射线衍射（XRD）和偏振拉曼光谱表征结晶质量，包括结晶度、链间距和微晶尺寸，以及分子链取向。研究分别采用皮秒声学技术和时域热反射（TDTR）技术测量声速和热导率。通过关联薄膜厚度、退火温度和声子输运行为，本研究揭示了聚对二甲苯 C 薄膜具有超低且可调的热传导特性，为理解超低热导率聚合物中的热传递机制提供了参考。

2. 方法

使用标准化的 PDS 2010热化学气相沉积系统，将聚对二甲苯 C薄膜沉积在 10 mm×10 mm 的高掺杂硅片上，目标厚度分别为 100 nm、300 nm 和 1 μm，对应使用 0.16 g、0.48 g 和 1.6 g 的聚对二甲苯C二聚体。沉积参数包括 690 °C 的裂解温度、6 mTorr 的基底压力和 15 mTorr 的沉积压力。沉积后，薄膜在氮气氛中进行热退火，温度为 200 °C 或 320 °C，总时长为 2.5 小时（升温 30 分钟，随后在恒温状态下保持 2 小时）。随后使用轮廓仪测量厚度，结果显示厚度

在 320 °C 下退火的薄膜厚度有所降低，这归因于聚合物非晶区的熔融。

为表征聚对二甲苯C薄膜的微晶尺寸、结晶度和链间距，使用布鲁克D8 Advance系统进行了X射线衍射测量。分别分析了样品的沉积态，以及经 200 °C 和 320 °C 退火后的状态。采用 CuKα 辐射源（λ = 1.5418Å），工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA。X 射线衍射图谱的记录范围为 2θ 10°–30°，步长为 0.04°。

采用偏振拉曼光谱（Horiba/LabRam HR Evolution）分析聚对二甲苯 C 薄膜的分子链取向。使用 532 nm 固态激光器作为激发光源。采集的光谱分辨率为 1 cm^{-1}，范围为 580–1800 cm^{-1}，重点关注 ~1608 cm^{-1} 处的特征峰（归属于苯环C-C伸缩振动，对链取向敏感）以及~695 cm^{-1} 处的特征峰（归属于 C-Cl伸缩振动）。测量采用正交偏振配置。将薄膜固定在可旋转样品台上，在 0°–180° 的偏振角范围内每隔 10°记录一次拉曼光谱。

时域热反射（TDTR）[28–30] 是一种泵浦-探测技术，用于测量聚对二甲苯C薄膜的面外热导率。泵浦激光对样品进行加热，同时，延迟的探测激光监测温度变化，并通过热反射进行采集。采集到的信号会因样品而异，反映其热学性质；通过将该信号拟合到多层传热模型[31] 中，可推断热导率等未知热学参数。TDTR系统的不确定度估计为±8%。实验使用了5× 物镜，泵浦光和

探针光斑直径分别为 22.2 μm 和 9.9 μm。所有测量均在 5.68 MHz 的调制频率下进行。

3. 结果与讨论

3.1. 可调结构

聚对二甲苯 C 薄膜的热化学气相沉积和成形过程如图 1 所示。本研究制备了九个样品，并将其分为三组：厚度分别为 90、260 和 970 nm 的沉积态聚对二甲苯 C；在 200 °C 下退火、厚度分别为 90、257 和 960 nm 的样品；以及在 320 °C 下退火、厚度分别为 50、160 和 680 nm 的样品。值得注意的是，玻璃化转变温度为 ~90 °C，熔点为 ~290 °C[25]。因此，在 320 °C 下退火涉及熔融再结晶。

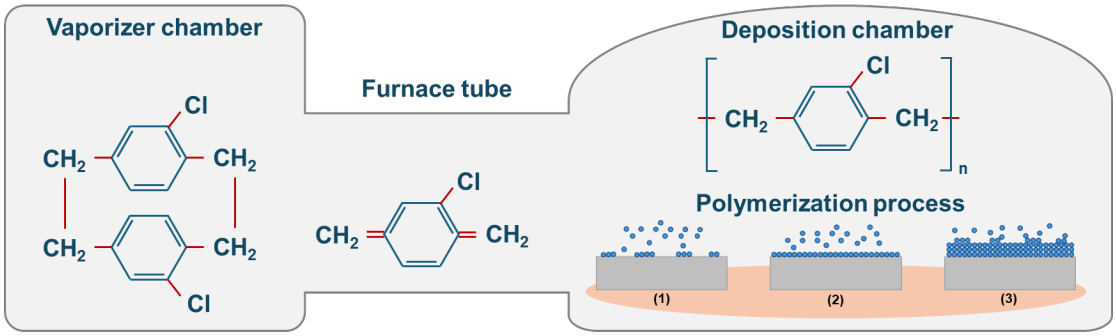

图 1. 通过热化学气相沉积制备聚对二甲苯C薄膜的成形过程。

图2展示了所有样品的 X 射线衍射和偏振拉曼结果。所有 X 射线衍射图谱均经过平滑处理并扣除了基线，因为所有样品的基线一致。所展示的偏振拉曼表征对应于位于 ~1608 cm^{-1} 的峰。未经基线扣除的 X 射线衍射图谱，以及聚对二甲苯 C 在 ~695 cm^{-1} 峰处的偏振拉曼表征，见补充信息。~14° 处的衍射峰对应于单斜晶胞中的聚对二甲苯 C（020）晶面[21,24,32]。同时，偏振拉曼光谱中激光的偏振方向在一个平行于样品的平面内变化

因此聚对二甲苯 C 的分子链沿 c 轴取向，并沿 b 轴方向堆叠[33]，，即分子链平行于表面[32]。

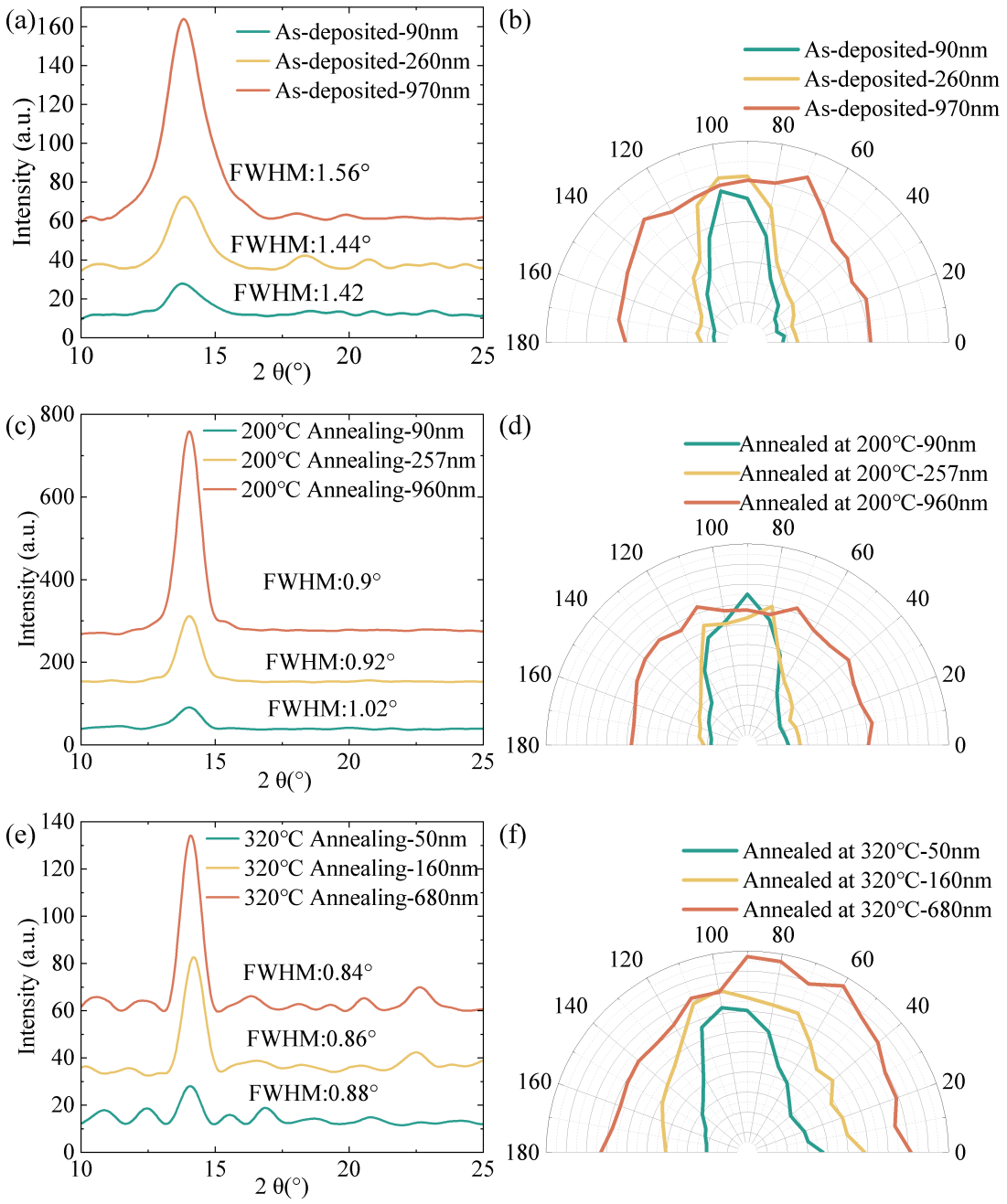

图2. 所有样品的X射线衍射和偏振拉曼表征。(a) 三种不同厚度沉积态聚对二甲苯C薄膜的X 射线衍射图谱和(b) 偏振拉曼光谱。(c) 三种在200 °C退火的聚对二甲苯C薄膜的X 射线衍射图谱和(d) 偏振拉曼光谱。(e) 三种在320 °C退火的聚对二甲苯C薄膜的X 射线衍射图谱和(f) 偏振拉曼光谱。

图2中的 X 射线衍射图谱显示，退火使半峰全宽（FWHM）变窄，表明结构中的微晶尺寸增大或晶格畸变减小。尤其是，在 200 °C 下退火会使 X 射线衍射信号的衍射峰强度显著提高，表明结晶度和结晶质量得到改善，这与已报道的研究一致[21]。这种效应在较厚的聚对二甲苯 C 薄膜中更为明显。对于在 320 °C 下退火的聚对二甲苯 C，尽管（020）峰的强度相较沉积态没有显著变化，但半峰全宽约缩小至沉积态聚对二甲苯 C 的一半；根据德拜–谢乐公式，这意味着平均微晶尺寸大约增大了一倍。在熔融再结晶过程中，分子链摆脱了沉积期间由表面限域造成的“冻结”状态。原本不稳定的微晶熔融并重新排列，以寻求最低能量构型。由此形成更大、更稳定且畸变大幅减小的晶区。峰变窄（晶区增大）而强度不变，这一组合表明其机制为熔融再结晶。此外，随着退火温度或厚度增加，（020）衍射峰系统性地向较高角度偏移，这表明根据布拉格关系，链间距减小；这一现象在补充信息中更为明显。结构致密化有效增强了链间范德华相互作用，从而促进热传导。

图2中的偏振拉曼光谱显示，所有样品组均呈现出明显的厚度依赖取向。对于较薄的薄膜（如90 nm），极坐标图中显著的各向异性表明，表面限域会迫使分子链沿特定方向优先进行面内排列。然而，随着薄膜厚度增至微米尺度，极坐标中的曲线逐渐趋于圆形，表明体系从表面限域各向异性转变为类似块体的

各向同性，此时分子链取向趋于随机分布。

此外，与沉积态和200 °C退火样品相比，320 °C退火的聚对二甲苯 C 的极坐标图呈现出更圆（各向同性）的形状。200 °C退火促进了分子链的轻微原位重排。相比之下，320 °C退火触发了向熔融态的相变，为分子链提供了充分的能量，使其完全弛豫。因此，熔融再结晶过程有效消除了择优取向，形成高度各向同性的空间分布。尽管整体有序度降低，但部分分子链发生倾斜，甚至变得垂直，从而通过强共价键而非较弱的范德华键，促进声子沿面外方向高效输运。

3.2. 声速测量

采用皮秒声学技术测量声速[34,35], ，其与图3(a)所示的 TDTR 共用实验装置。超快泵浦脉冲（飞秒激光器）加热样品表面，产生应力脉冲。应力波在样品中传播，直到遇到界面。一部分应力波继续深入样品传播，另一部分则反射回样品表面，并改变样品的光学反射率，由延迟的探测脉冲检测到。因此，反射探测信号的强度发生变化[36]。图3(b-c)显示了三个样品的皮秒声学回波。对于在 320 °C 下退火的样品，回波1位于 27 ps，回波2位于 158 ps。结合聚对二甲苯 C 薄膜的厚度，可确定纵向声速（160 nm/(158 ps-27 ps)/2）。图3(d)显示了五个样品的纵向声速。随着退火温度升高，纵向声速增加，这有利于声子输运。

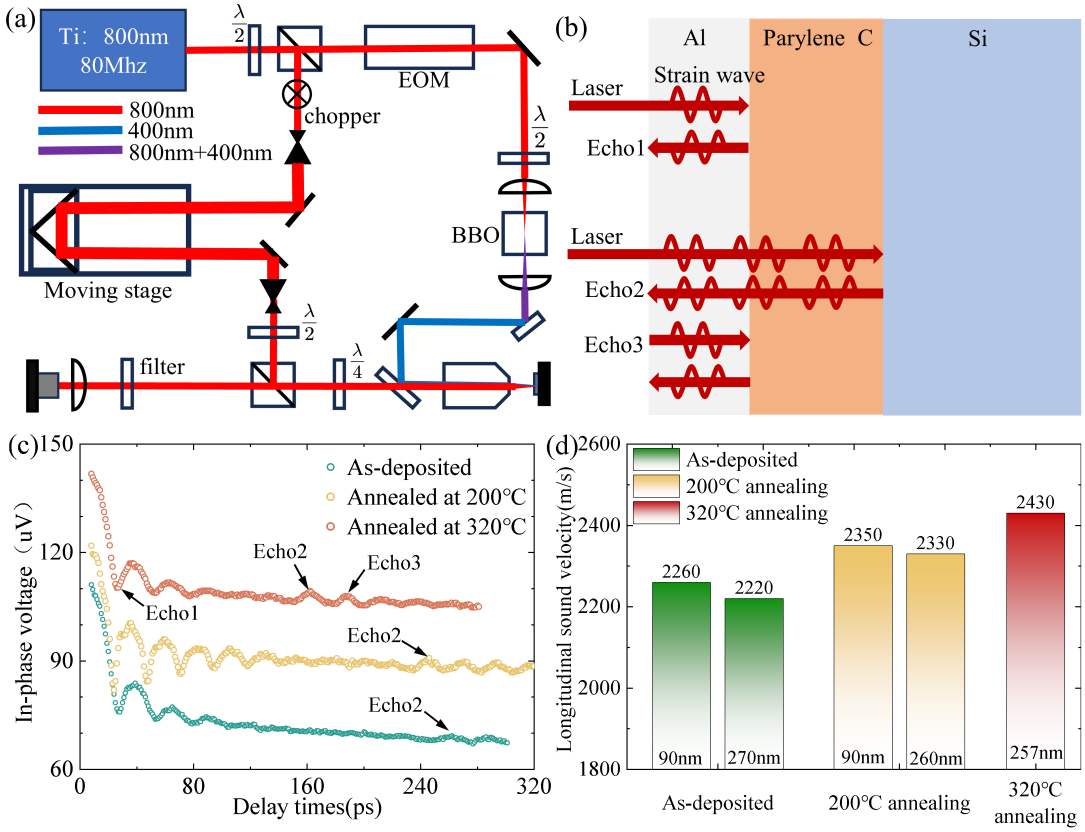

图 3. (a) TDTR 实验装置示意图。(b) 样品中皮秒声学机制示意图。(c) 三种不同厚度样品的皮秒声学回波。绿色圆圈表示聚对二甲苯 C 的厚度为 260 nm。黄色圆圈对应的厚度为 257 nm，红色圆圈对应的厚度为 160 nm。(d) 采用皮秒声学技术测得的五种样品的纵向声子速度。

3.3. 超低且可调的热导率

采用 TDTR 测量聚对二甲苯C薄膜的热导率。测量前，在样品上沉积一层厚度为 ~80 nm 的铝层，作为换能器。图4(a)显示了 TDTR 信号对聚对二甲苯 C 样品热学参数的灵敏度。热导率具有较高的灵敏度，这意味着可以对其进行精确测量。实验数据采用样品结构的多层传热模型解进行拟合。对于数据中的参数

拟合时，铝换能器的热导率通过四探针法结合魏德曼–弗朗茨定律测得。重掺杂硅衬底的热导率预先测得，并作为数据拟合的输入参数。铝和硅衬底的热容取自此前报道的研究[37–39]。图4(b)展示了时域热反射测量数据拟合的一个示例。

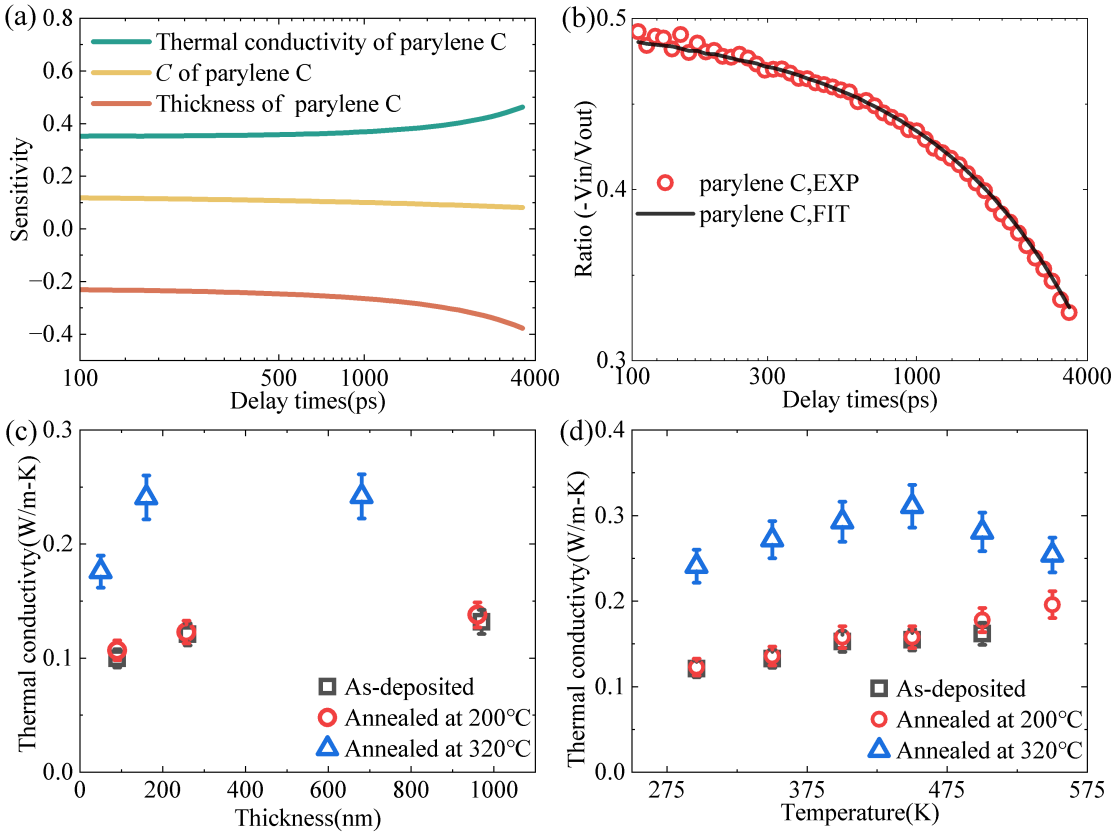

图4。（a）厚度为90 nm、经200 °C退火的聚对二甲苯 C 薄膜的时域热反射信号对热导率、热容和厚度的敏感性。（b）时域热反射数据拟合曲线：红色圆点表示实验数据，黑色曲线表示拟合数据。（c）不同退火条件下聚对二甲苯C薄膜的厚度依赖热导率。（d）聚对二甲苯 C 薄膜的实测热导率随温度的变化。蓝色三角形、黑色方形和红色圆点分别表示厚度为260 nm的沉积态聚对二甲苯C薄膜、厚度为257 nm且经200 °C退火的聚对二甲苯 C 薄膜，以及厚度为160 nm且经320 °C退火的聚对二甲苯 C 薄膜。

图4(c)给出了全部九个样品测得的热导率。具体而言，沉积态聚对二甲苯 C的热导率分别为0.10 W/m-K、0.12 W/m-K和0.13 W/m-K；而经200°C退火的聚对二甲苯 C则表现出略高的热导率，分别为0.11 W/m-K、0.12 W/m-K和0.14 W/m-K，具体数值取决于相应的厚度。聚对二甲苯C薄膜的热导率可通过后退火进行调节。在相同的退火条件下，热导率随薄膜厚度增加而升高，呈现出明显的尺寸效应。当厚度超过声子的平均自由程时，声子边界散射的强度会减弱。除了这种传统的尺寸效应外，分子链取向的变化也是一个关键因素。在超薄膜中，由于链间范德华相互作用较弱，优先的面内链取向会严重阻碍面外方向的声子输运。在较厚的薄膜中，表面限域减弱，使分子链排列更加随机，并形成更多垂直的共价传导路径，从而促进面外热传导。

与上述 X射线衍射和偏振拉曼表征结果一致，320 °C 退火对应熔融再结晶区间，可显著提高热导率（根据厚度不同，分别达到 0.18 W/m-K、0.24 W/m-K 和 0.24 W/m-K）。这种提升由协同机制驱动：晶体质量得到改善，表现为微晶尺寸增大、链间距缩小，从而延长声子平均自由程并增强链间耦合。与此同时，结构各向同性的转变使部分高热导率共价骨架重新朝向面外方向。前者减少声子散射，后者则为垂直声子输运提供有效路径，二者共同突破面外链间热传导的瓶颈。总之，320 °C 退火诱导的熔融再结晶是优化晶体结构、提高面外热导率的关键途径。

聚对二甲苯 C 的。

然而，无论在环境温度还是较高温度下，经过 200 °C 退火的聚对二甲苯 C，其热导率与沉积态聚对二甲苯 C 相比基本没有变化，尽管此前提及的结晶度和纵向声速有所提高。这表明链间范德华力是声子输运的主要瓶颈，因为经过 200 °C 退火的聚对二甲苯 C 与沉积态具有相似的结构各向异性。晶体质量的改善不足以克服面外方向上由弱链间耦合导致的主要热阻。因此，只有在 320 °C 下才能显著提高面外热导率；此时，熔融再结晶过程通过使共价传导路径转向面外方向，缓解了这一瓶颈。

图 4(d)分别显示了厚度为 260 nm 的沉积态聚对二甲苯 C、经 200 °C 退火的厚度为 257 nm 的聚对二甲苯 C，以及经 320 °C 退火的厚度为 160 nm 的聚对二甲苯 C 的温度依赖性热导率。使用 Instec 公司的 HCP421V 热板将样品从 296 K 加热至 600 K，每隔 50 °C 测量一次，并同时通过 TDTR 进行测量。沉积态聚对二甲苯 C 和经 200 °C 退火的聚对二甲苯 C 的热导率接近，并随温度逐渐升高；而经 320 °C 退火的聚对二甲苯 C 的热导率先升高后降低，这与已报道研究[40]中呈现的具有 50% 晶体结构的聚合物相似。TDTR 数据拟合中使用的聚对二甲苯 C 高温热容，根据德拜理论设为常数 0.918 MJ/m^3-K[23]。

$$\Theta_{\overline{D}} \quad \frac{\hbar}{\kappa_B}(6\pi^2\frac{N}{V})^{\frac{1}{3}}\nu \quad \frac{\hbar}{\kappa_B}(6\pi^2\frac{n_{\text{eff}}\rho NA}{M})^{\frac{1}{3}}\nu \tag{1}$$

$$\frac{3}{\nu^3}=\frac{1}{\nu_L^3}+\frac{2}{\nu_T^3} \tag{2}$$

$$\nu_L = \left[\frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)\rho}\right]^{1/2} = \left[\frac{2(1-\sigma)}{(1-2\sigma)}\right]^{1/2}\nu_T \quad (3)$$

其中，$\hbar$ 为约化普朗克常数；k_B 为玻尔兹曼常数；n 为单位体积原子数；N_A 为阿伏伽德罗常数；聚对二甲苯 C 的摩尔质量根据重复单元化学式 C8H7Cl 计算为 138.59；Z_{eff} 为重复单元的有效原子序数；ρ 为密度，数值为 1289 kg/m^3[23,39]；σ 为泊松比，数值为 0.4[41]；ν_m 为平均声速；ν_L 为通过皮秒声学技术测得、并在图 3(d) 中展示的纵向声速；ν_T 为横向声速。

由于氢（H）原子在室温下不会发生热激发[42]，，因此未将其计入 $n_{有效}$。同时，C 和 Cl 原子在每个化学键中都会损失 0.5 个振动模态，而苯环对应两个等效原子[43,44]。$Z_{有效}$ 可计算得 为 25/6，该值与热传导直接相关[45]。根据方程（1-3），当纵向声子速度取 2430 m/s 时，可计算得横向声子速度为 992 m/s；聚对二甲苯 C 的德拜温度为 96 K，这意味着聚对二甲苯 C 的原子振动均已被激发。因此，可以合理地假设，高温下的热容与室温下的热容相同。

3.4. 传热机制

为弄清热传递机制，采用 Cahill 最小热导率模型计算了聚对二甲苯 C 的“最低热导率”（亦称热导率的非晶极限），并假设散射发生在等于原子间距的距离处[46–48]:

$$\Lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_{i=1}^{3} \nu_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (4)$$

其中 n 为单位体积原子数； ν 为不同偏振方向上的声速，即一个纵向和两个横向声速，其他参数的含义与上文所述相同。

在我们的实验中，[17,48]时，$T \gg \Theta$ 公式（4）可简化为：

$$\Lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{48}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} (\nu_L + 2\nu_T) \quad (5)$$

使用公式（5）计算得到的最低热导率如图5所示，为~0.19 W/m-K。该值高于沉积态样品和 200 °C退火样品的实测热导率，但仍低于 320 °C退火聚对二甲苯 C 的热导率。320 °C 退火聚对二甲苯 C 热导率的提升归因于其较高的结晶质量和高效的交叉平面共价通路，而最低热导率对应于非晶极限。当温度超过 500 K 时，热导率开始下降，并逐渐接近非晶极限。部分原因是材料在接近熔点时会变得越来越无序。另一个影响因素是声子-声子散射增强。

最小热导率模型计算出的数值高于沉积态聚对二甲苯 C 和 200 °C退火聚对二甲苯 C 的实测值。Agne 等人提出了一种扩散子介导的热导率模型，用于计算扩散子对非晶材料热导率的贡献[49]。计算公式如下：

$$\Lambda_{\min} = 0.76 k_B n^{2/3} \frac{1}{3} (\nu_L + 2\nu_T) \quad (6)$$

计算得出的沉积态聚对二甲苯 C 和经 200 °C 退火的聚对二甲苯 C 的热导率均为 ~0.12 W/m-K，与实测值一致，

如图5所示。模型计算值与实测热导率一致，这表明上述厚度较小（例如 270 nm）的聚对二甲苯 C 样品中的热传导由扩散子主导。

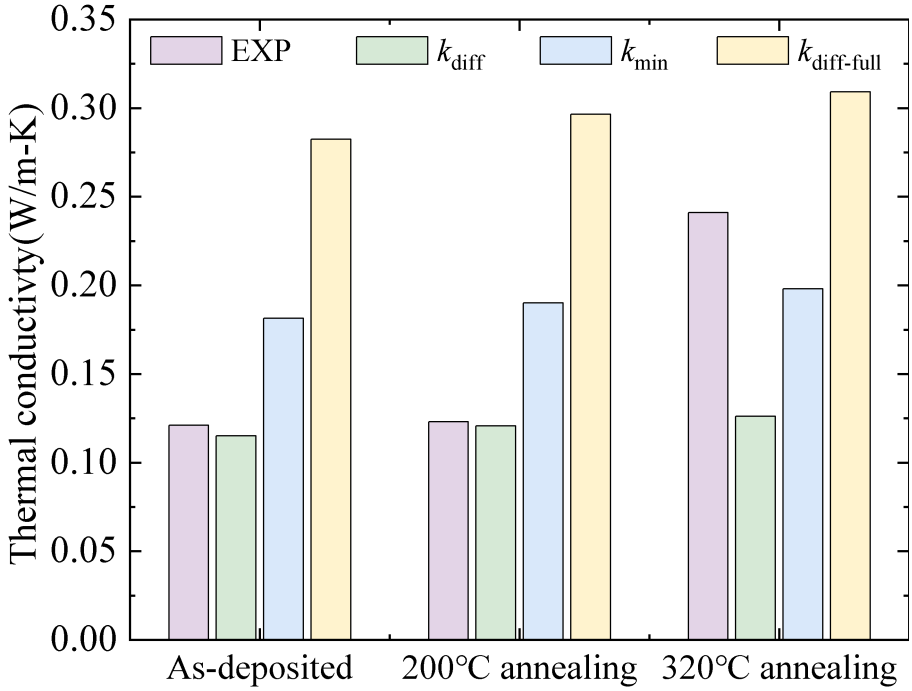

图5. 260 nm厚沉积态聚对二甲苯C薄膜、在200 °C退火的257 nm厚聚对二甲苯 C以及在320 °C退火的160 nm厚聚对二甲苯 C的实测热导率与计算热导率对比。实验值为实测热导率。 和 分别为采用有效原子序数、由最小热导率模型和扩散子介导的热导率模型计算得到的热导率，而是采用完整原子序数、由扩散子介导的热导率模型计算得到的热导率。

图5比较了三种聚对二甲苯 C样品的实测热导率与计算热导率。对于沉积态和200 °C退火的聚对二甲苯 C，实测值与,一致，但显著低于 。这证实氢原子未被热激发，且不对热

热导率。显然，$\kappa_{散}$的热导率比低 37%。$\kappa_{全散}$

3.5. 隔热

图6显示，热导率与介电常数并非严格呈正相关。值得注意的是，在所有致密低介电常数材料中，聚对二甲苯 C 的热导率最低，显著低于二氧化硅和氟硅玻璃等传统无机材料，同时还能保持相对较低的介电常数。这意味着它不仅可以用作微电子器件中的介电层[1,50], ，还可以用作集成电路领域的隔热层，减少高功率器件（逻辑电路、中央处理器）与温度敏感器件（存储器）之间的热串扰[27]。与此同时，聚对二甲苯 C 具有良好的机械强度和结构稳定性，这对于需要在承受机械应力的同时实现隔热的微电子器件和微机电系统尤为重要[7]。多孔材料虽然可能具有更低的热导率和介电常数，但其较差的热稳定性和机械稳定性会带来更多问题[51,52]。因此，聚对二甲苯C薄膜作为功能涂层，凭借低介电常数、超低热导率和良好的机械强度，在先进封装、微机电系统和隔热领域具有独特优势。

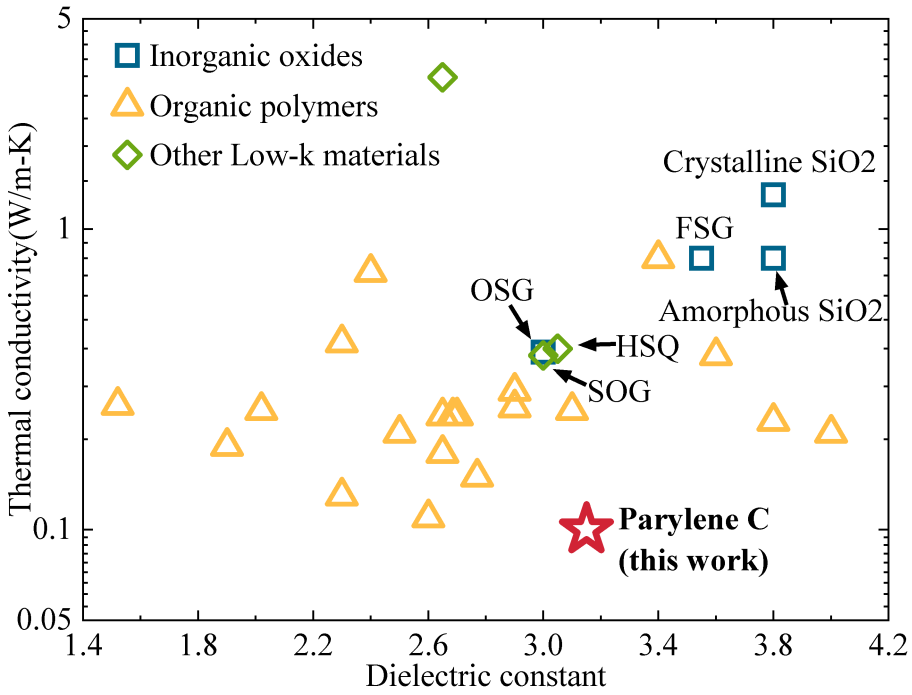

图6. 聚对二甲苯 C 的热导率与其他致密低介电常数材料的比较，包括无机氧化物、有机聚合物以及其他低介电常数材料（有机-无机杂化材料和复合材料）。详细信息见补充信息。

4. 结论

本研究探讨了在室温和高温条件下，厚度和后退火温度调控的结构与聚对二甲苯C薄膜面外热导率之间的关系。经 200 °C 退火的聚对二甲苯 C 热导率变化可忽略不计，这证实链间范德华键仍是面外方向热传导的主要瓶颈。经 320 °C 退火的聚对二甲苯 C 热导率提升，源于协同的结构优化：熔融—再结晶同时提高了结晶质量并改变了分子链取向，从而减少声子散射，并形成高效的面外共价传导路径以促进热传导。扩散子介导的热导率模型计算值与实测热导率一致，表明热导率主要由

厚度较小的沉积态和经 200 °C 退火的聚对二甲苯 C 薄膜中的扩散子。与此同时，聚对二甲苯 C 在致密低介电常数材料中具有最低的热导率。这些结果有助于全面理解线性聚合物的热输运机制和热导率调控方法，为先进封装中的隔热提供支持。

CRediT 作者贡献声明

Yicheng Wei：撰写初稿、审阅与编辑、调查研究、数据整理、正式分析、可视化。Han Xu：撰写初稿、审阅与编辑、资源提供、数据整理、正式分析、可视化。Xingqiang Zhang：软件、数据整理。Wei Wang：审阅与编辑、监督。Zhe Cheng：审阅与编辑、概念构思、方法学、验证、监督、经费获取。

利益冲突声明

作者声明不存在任何利益冲突。

致谢

本研究得到国家重点研发计划（项目编号：2024YFA1207900）和国家自然科学基金委员会（项目编号：62574007、T2550270）的资助。

数据可用性

支持本研究结论的数据可在合理请求后向通讯作者获取。

参考文献

[1] J. Kim, S.C. Jang, K. Bae, J. Park, H.-D. Kim, J. Lahann, H.-S. Kim, K.J. Lee, 氧化物薄膜晶体管上的化学可调有机介电层：聚（*p*-二甲苯）衍生物, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021年) 43123–43133. https://doi.org/10.1021/acsami.1c13865.[2] Y. Liu, H. Xu, W. Dai, H. Li, W. Wang, 大面积、高孔隙率二维半对二甲苯 C 微孔阵列，用于高通量颗粒和细胞分离，Microsyst. Nanoeng. 4 (2018年) 13. https://doi.org/10.1038/s41378- 018-0011-8.[3] M. Golda-Cepa, K. Engvall, M. Hakkarainen, A. Kotarba, 对二甲苯 C 聚合物在生物医学应用中的最新进展：综述，Prog. Org. Coat. (2020). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105493.[4] B.D. Winslow, M.B. Christensen, W.-K. Yang, F. Solzbacher, A. Et., 大鼠皮层中慢性植入的聚对二甲苯-C 涂层与未涂层平面硅微电极阵列的组织反应比较，Biomaterials (2010). https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.05.050.[5] C. Ban, Z. Wang, S. Zhang, L. Shan, Q. Chen, Y. Cai, R. Huang, 具备 CMOS 兼容性的双模式柔性聚对二甲苯-C 基存内触觉传感器，Adv. Electron. Mater. 11 (2025) 2400532. https://doi.org/10.1002/aelm.202400532.[6] A. Hogg, T. Aellen, S. Uhl, B. Graf, H. Keppner, Y. Tardy, J. Burger, 植入式电子器件的超薄层封装，J. Micromech, Microeng, (2013) 0–13. https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/7/075001.[7] B.J. Kim, E. Meng，用于生物微机电系统的聚对二甲苯 C 微加工：用于生物微机电系统的聚对二甲苯 C 微加工，Polym. Adv. Technol. 27 (2016) 564–576. https://doi.org/10.1002/pat.3729.[8] N. Jackson, F. Stam, J. O'Brien, L. Kailas, A. Mathewson, C. O'Murchu，对二甲苯薄膜退火产生的结晶度和力学效应，Thin Solid Films 603 (2016) 371–376. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.047.[9] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, A. Et., 聚对二甲苯C薄膜的结构与介电研究，Appl. Phys. Lett. (2009). https://doi.org/10.1063/1.3114404.[10] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, X. Yang, J. Kong, J. Gu, J. Zhu, 聚合物材料内部及复合材料界面处的热输运, Appl. Mater. Today 12 (2018) 92–130. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.04.004.[11] K. Eiermann，高聚合物热导率的模型解释，Kolloid-Z. Z. Polym. 198 (1964) 5–16. https://doi.org/10.1007/BF01499450.[12] Z. Wang, J.A. Carter, A. Lagutchev, Y.K. Koh, A. Et., 分子链的超快闪光热导，Science (2007). https://doi.org/10.1126/science.1145220.[13] V. Singh, T.L. Bougher, A. Weathers, Y. Cai, K. Bi, M.T. Pettes, S.A. McMenamin, W. Lv, D.P. Resler, T.R. Gattuso, D.H. Altman, K.H. Sandhage, L. Shi, A. Henry, B.A. Cola, 链取向非晶聚噻吩的高热导率，Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 384–390.

https://doi.org/10.1038/nnano.2014.44.[14] P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabian, F. Wooten, 《扩散子、局域子、传播子：非晶硅中原子振动的特性》, 《哲学杂志B辑》79 (1999年) 1715–1731。
https://doi.org/10.1080/014186399255836.[15] J.L. Braun, C.H. Baker, A. Giri, M. Elahi, K. Artyushkova, T.E. Beechem, P.M. Norris, Z.C. Leseman, J.T. Gaskins, P.E. Hopkins, 《非晶硅薄膜热导率的尺寸效应》, 《物理评论B》93 (2016年) 140201。
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.140201.[16] J.M. Larkin, A.J.H. McGaughey, 《非晶二氧化硅和非晶硅中的热导率累积》, 《物理评论B》89 (2014年) 144303。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144303.[17] Z. Cheng, B. Zahiri, X. Ji, C. Chen, D. Chalise, P.V. Braun, D.G. Cahill, 《优良的固态电解质具有较低的玻璃态热导率》, 《Small》17 (2021年) 2101693–2101702。https://doi.org/10.1002/smll.202101693.[18] D.M. Leitner, 《一维玻璃中的振动能量传递与热传导》, 《物理评论B》64 (2001年) 94201。
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.094201.[19] R. Cheaito, J.C. Duda, T.E. Beechem, K. Hattar, A. Et., 《硅锗合金薄膜热导率尺寸效应的实验研究》, 《物理评论快报》(2012年)。
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.195901.[20] B. Nysten, P. Gonry, J.-P. Issi, 《聚合物中的链内与链间热传导》, Synth. Met. 69 (1995年) 67–68。https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02366-7.[21] A. Kachroudi, C. Lagomarsini, V.H. Mareau, A. Sylvestre, 《通过退火提升聚对二甲苯 C 作为驻极体的性能》, 《应用高分子科学杂志》136 (2019年) 46908。
https://doi.org/10.1002/app.46908.[22] H.T. Kim, C.-D. Kim, S.-Y. Lee, Y.-S. Sohn, 《化学气相冷凝法制备的聚对二甲苯-C薄膜的退火温度效应》, 《分子晶体与液晶》618 (2015年) 139–145。
https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1076330.[23] A.A. Guermoudi, P.Y. Cresson, A. Ouldabbes, G. Boussatour, T. Lasri, 《采用3ω法研究聚对二甲苯 C 薄膜的热导率和界面效应》, 《热分析与量热学杂志》145 (2021年) 1–12。https://doi.org/10.1007/s10973-020-09612-z.[24] A. Kahouli, 《薄膜厚度对聚对二甲苯 C 薄膜结构、形貌、介电和电学性质的影响》, 《应用物理学杂志》112 (2012年) 64103。https://doi.org/10.1063/1.4752022.[25] B.J. Kim, B. Chen, M. Gupta, E. Meng, 《通过热成型制备三维聚对二甲苯C结构》, 《微机电工程杂志》24 (2014年) 65003。
https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/6/065003.[26] J.H. Lau, 《先进封装的最新进展与趋势》, 《IEEE元器件、封装与制造技术汇刊》12 (2022年) 228–252。https://doi.org/10.1109/TCPMT.2022.3144461。

[27] J. Kim, I. Ma, Z. Tian, 《芯片嵌入式玻璃中介层中聚酰亚胺气凝胶的热隔离性能》, ACS Appl. Eng. Mater. 2 (2024年) 706–714。https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00766.[28] D.G. Cahill, 《时域热反射中层状结构热流的分析》, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004年) 5119–5122。https://doi.org/10.1063/1.1819431.[29] Y.K. Koh, S.L. Singer, W. Kim, J.M.O. Zide, H. Lu, D.G. Cahill, A. Majumdar, A.C. Gossard, 《比较3ω 方法与时域热反射法对外延半导体面外热导率的测量》, 《应用物理学杂志》105 (2009年) 54303。https://doi.org/10.1063/1.3078808.[30] P. Jiang, X. Qian, R. Yang, 《采用可变光斑尺寸方法，通过时域热反射（TDTR）测量各向异性热导率》, Rev. Sci. Instrum. 88 (2017年) 074901。https://doi.org/10.1063/1.4991715.[31] P.E. Hopkins, J.R. Serrano, L.M. Phinney, S.P. Kearney, T.W. Grasser, C.T. Harris, 《调制激光加热期间多层薄膜体系中面外主导热输运的判据》, J. Heat Transfer 132 (2010年) 81302。https://doi.org/10.1115/1.4000993.[32] L. You, G.-R. Yang, D.B. Knorr, J.F. McDonald, T.-M. Lu, 《气相沉积对二甲苯薄膜的织构》, Appl. Phys. Lett. 64 (1994年) 2812–2814。https://doi.org/10.1063/1.111433.[33] K. Fukuda, T. Suzuki, D. Kumaki, S. Tokito, 《采用聚对二甲苯-C栅介质的有机薄膜晶体管中的反向直流偏压应力漂移》, Phys. Status Solidi (a) 209 (2012年) 2073–2077。https://doi.org/10.1002/pssa.201228219.[34] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H.J. Maris, J. Tauc, J.J. Hauser, 《利用皮秒光脉冲产生和探测相干声子》, 《物理评论快报》53 (1984年) 989–992。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.989.[35] C. Thomsen, H.T. Grahn, H.J. Maris, J. Tauc, 《利用皮秒光脉冲在表面产生和探测声子》, 《物理评论B》34 (1986年) 4129–4138。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.4129.[36] G.T. Hohensee, W.-P. Hsieh, M.D. Losego, D.G. Cahill, 《低界面刚度情况下对皮秒声学的解释》, Rev. Sci. Instrum. 83 (2012年) 114902。https://doi.org/10.1063/1.4766957.[37] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison, 《纯硅和锗的热容及其振动频率谱性质》, 《哲学杂志》4 (1959年) 273–294。https://doi.org/10.1080/14786435908233340.[38] Y. Takahashi, T. Azumi, Y. Sekine, 《铝在80至880 K范围内的热容》, Thermochim. Acta 139 (1989年) 133–137。https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87016-9.[39] X. Qiu, J. Zhu, J. Oiler, C. Yu, Z. Wang, H. Yu, 《利用反应性多层箔实现聚对二甲苯-C的局部键合》, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009年) 185411。https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185411.[40] S. Kasap, P. Capper 编, 《施普林格电子与光子材料手册》,

施普林格国际出版，查姆，2017年。https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9.[41] F.M. Sciammarella, C.A. Sciammarella, L. Lamberti, M. Styrcula, L. Wei, A. Lakhtakia，通过莫尔条纹轮廓测量技术稳健测量纤维状聚对二甲苯-C薄膜基底的力学性能，《机械行为与生物医学材料》20 (2013) 237–248。https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.017.[42] T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, A. Et.，交联环氧树脂的分子动力学模拟：固化与力学性能，《欧洲聚合物杂志》(2016)。https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.019.[43] E. Kraka，基于局域振动模式对氢键相互作用进行全面分析，《国际量子化学杂志》(2012)。https://doi.org/10.1002/QUA.24118.[44] G. Lv, E. Jensen, C. Shen, K. Yang, C.M. Evans, D.G. Cahill，胺类固化剂分子结构对环氧树脂热导率的影响，《ACS应用聚合物材料》3 (2021) 259–267。https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01074.[45] X. Xie, K. Yang, D. Li, T.-H. Tsai, J. Shin, P.V. Braun, D.G. Cahill，非晶大分子的高热导率与低热导率，《物理评论B》95 (2017) 35406。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035406.[46] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl，无序晶体热导率的下限，《物理评论B》46 (1992) 6131–6140。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131.[47] Z. Cheng, A. Weidenbach, T. Feng, M.B. Tellekamp, S. Howard, M.J. Wahila, B. Zivasatienraj, B. Foley, S.T. Pantelides, L.F.J. Piper, W. Doolittle, S. Graham，非晶 Nb_2O_5 薄膜中扩散子驱动的超低热导率，《物理评论材料》3 (2019) 25002–25009。https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.025002.[48] D.G. Cahill，晶体和玻璃中的晶格振动与热传输，(无日期) 0– 29。https://doi.org/10.1146/annurev.pc.39.100188.000521.[49] M.T. Agne, R. Hanus, G.J. Snyder，扩散子介导热输运背景下的最低热导率，《能源与环境科学》11 (2018) 609–616。https://doi.org/10.1039/C7EE03256K.[50] T. Marszalek, M. Gazicki-Lipman, J. Ulanski，聚对二甲苯 C：一种适用于有机场效应晶体管的多功能介电材料，《贝尔斯坦纳米技术杂志》8 (2017) 1532–1545。https://doi.org/10.3762/bjnano.8.155.[51] R.J.O.M. Hoofman, G.J.A.M. Verheijden, J. Michelon, F. Iacopi, Y. Travaly, M.R. Baklanov, Zs. Tökei, G.P. Beyer，在后端制程中实施低介电常数介电材料面临的挑战，《微电子工程》80 (2005) 337–344。https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.088.[52] Treichel, Ruhl, Ansmann, Würl, A. Et.，用于层间介电材料的低介电常数材料，《微电子工程》(1998)。https://doi.org/10.1016/S0167- 9317(97)00185-8.[53] A. Kahouli, A. Sylvestre, J.-F. Laithier, L. Lutsen, S. Pairis, E. André, J.-L. Garden，聚对二甲苯-VT4薄膜的结构与介电性能，《材料化学与物理》143 (2014) 908–914。

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.044.