

doi: 10.12052/gdutxb.210122

# 复合型低介电常数聚酰亚胺复合材料研究进展

余文涛<sup>1</sup>, 宋建远<sup>2</sup>, 方基永<sup>1</sup>, 刘屹东<sup>1</sup>, 刘存生<sup>1</sup>, 闵永刚<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 深圳崇达多层线路板有限公司, 广东 深圳 518052)

**摘要:** 聚酰亚胺具有优异的力学性能及耐热性, 一直是微电子产业的重要电介质材料之一。近年来, 随着微电子行业的发展和5G通讯技术的兴起, 从能耗要求到信号接收等方面都对降低聚酰亚胺的介电常数和介电损耗提出更高的要求。如何在保留聚酰亚胺优异性能的同时尽可能降低其介电常数与损耗是目前亟需解决的问题。本文综述了近年来多孔聚酰亚胺和聚合物填料、无机纳米填料复合改性聚酰亚胺等复合型低介电聚酰亚胺的研究及应用进展, 探讨了如何在降低聚酰亚胺介电常数的同时保持其他性能, 并对其发展进行了展望, 为新型复合型低介电聚酰亚胺材料的设计与制备提供新思路。

**关键词:** 聚酰亚胺; 低介电常数; 多孔聚酰亚胺; 石墨烯衍生物; 聚倍半硅氧烷

中图分类号: TQ323.7; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2023)01-0122-08

## Research and Application Progress of Composite Polyimide with Low Dielectric Properties

Yu Wen-tao<sup>1</sup>, Song Jian-yuan<sup>2</sup>, Fang Ji-yong<sup>1</sup>, Liu Yi-dong<sup>1</sup>, Liu Cun-sheng<sup>1</sup>, Min Yong-gang<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Shenzhen Sunktak Multilayer Circuit Board Co., Ltd., Shenzhen 518052, China)

**Abstract:** With excellent mechanical properties and heat resistance, polyimide has been one of the important dielectric materials in microelectronics industry. In recent years, with the rapid development of microelectronics industry and the rise of 5G communication technology, higher requirements are put forward for the dielectric constant and dielectric loss reduction of polyimide in terms of energy consumption requirements and signal reception. How to reduce as much as possible the dielectric constant and dielectric loss and retain the excellent properties of polyimide at the same time is an urgent problem to solve at present. The research and application progress of porous polyimides, polymers filler and inorganic nano filler composite modified polyimides and other composite low dielectric polyimides emerging in recent years are reviewed. How to reduce the dielectric constant of polyimides while maintaining other properties is discussed, and its development is prospected. It will provide a new idea for the design and preparation of new composite low dielectric polyimide materials.

**Key words:** polyimide; low dielectric constant; porous polyimide; graphene derivative; polysilsesquioxane

随着超大型集成电路的迅速发展, 尤其是第五代移动通讯技术(5G)的兴起, 微电子行业对低介电常数的层间介电材料(Interlayer Dielectric materials, ILD)的需求日益增加<sup>[1]</sup>。5G技术具有超高传输速度( $\approx 10$  Gbit/s)、超低延时( $< 1$  ms)、多用户接入等特征, 对现有材料的综合性能要求更为严苛。低介电材料

作为绝缘层在减轻信号延迟、串线干扰、电能损耗等方面起着至关重要的作用。

聚合物基绝缘材料具有良好的力学性能、加工性能以及低成本等优点, 受到业界广泛关注。具有独特热学稳定性及力学性能的聚酰亚胺(Polyimide, PI)是其中应用最为广泛的材料。然而, 常见PI的分子

收稿日期: 2021-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U20A20340); “珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2016ZT06412)

作者简介: 余文涛(1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能聚酰亚胺的合成及性能

通信作者: 闵永刚(1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为有机光电功能材料与器件、高性能聚合物材料等, E-mail: ygmin@gdut.edu.cn

结构中存在的大量极性基团,导致其具有高吸湿性<sup>[2]</sup>,因此PI的介电常数( $\epsilon$ )通常在3.20以上<sup>[3]</sup>。如表1所示,相比于有机硅、聚醚醚酮、液晶聚合物、聚四氟乙烯等低介电材料,PI的吸湿率、介电常数( $\epsilon$ )与介电损耗( $D_f$ )均相对较高<sup>[4-6]</sup>。

表1 常见低介电常数高分子材料性能一览

Table 1 The properties of common low dielectric constant polymers

材料	吸湿率/%	$\epsilon$	$D_f$	拉伸强度/MPa	工作温度上限/°C
聚酰亚胺	≈2.8	3.00~3.50	0.02~0.03	250~300	300~350
有机硅		3.00	0.001		≈250
聚醚醚酮	≈2	≈2.70	≈0.003 3	≈100	150~250
聚四氟乙烯	<1	≈2.10	0.001	20~30	120
液晶聚合物	<0.04	≈2.70	0.002 4	100~150	200~300

从表1可以得知,虽然PI的介电常数偏高,但其优异的力学性能与热稳定性更能适应大型集成电路中严苛的工作环境。此外,PI的结构易于设计,改性空间大,在集成电路封装以及微电子行业的地位难以被取代。进一步开发更低介电常数和介电损耗的PI材料是目前业界亟需解决的问题。

由Maxwell-Garnett等式<sup>[7]</sup>与Clausius-Mossotti方程<sup>[8]</sup>可知材料的介电常数、体系极化率与自由体积存在负相关关系。另外,范振国等<sup>[9]</sup>针对PI的分子模型及结构参数,指出了与PI介电常数相关的5个参数,其中含氟质量分数的自然律 $e^{-w_f\%}$ ( $w_f\%$ 为含氟质量分数)、偶极距 $\mu$ 、溶度参数 $\delta$ 与介电常数之间存在正相关关系,而最负原子净电荷 $q^-$ 、侧基长度 $L$ 则与介电常数存在着负相关关系。因此,在分子链或基材中引入含氟基团<sup>[10]</sup>、大体积侧基支链<sup>[11]</sup>、空气<sup>[12]</sup>是降低PI的介电常数及介电损耗的有效手段。相较于过程复杂的化学改性方法,在基材中通过引入空气<sup>[13-15]</sup>( $\epsilon=1$ )或石墨烯衍生物等纳米填料<sup>[16-17]</sup>来提高PI的自由体积,降低极化率,从而更简单有效地降低体系的介电常数及介电损耗<sup>[18]</sup>。

## 1 多孔PI材料

由于空气的介电常数为1,因此用空气来取代材料中的部分基材,制备多孔材料,可以有效地降低材料的介电常数。目前制备多孔PI材料的方法主要有2种,即相分离法和致孔剂法。相分离法主要利用不良溶剂诱导或热诱导等方式,在材料中形成多层次的结构引入空气。致孔剂法主要有2种:利用多孔氮化硼(BN)、空心二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、空心玻璃球(HGM)等中空或多孔填料引入空气;通过材料中聚乙二醇齐聚物、二氧化硅等易分解或可反应的组分/

粒子的热降解或刻蚀形成孔洞引入空气。通过材料中组分/粒子的热降解或刻蚀成孔制备多孔PI是目前能够将 $\epsilon$ 降至1.8附近的最有效方法,但该方法制备的多孔PI存在孔洞尺寸不稳定、容易塌陷等问题,往往会对材料力学性能产生不良影响<sup>[19]</sup>。因此,热降解/刻蚀成孔法在实际生产中应用价值不大。相比之下,相分离法和通过中空或多孔填料致孔法则受到更为广泛的关注。

### 1.1 溶剂诱导相分离法制备多孔PI

溶剂诱导相分离法制备多孔PI材料,其原理为通过加入乳化剂、使用混合溶剂等手段得到聚酰胺酸亚稳态溶液;通过加热等方法诱导聚酰胺酸与溶剂发生相分离;并通过调节升温速率、溶剂配比等控制薄膜孔径大小,最终得到尺寸稳定均匀的多孔PI。

Li等<sup>[20]</sup>以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为致孔剂,采用相分离法制备了一系列含三氟甲基( $\text{CF}_3$ )的多孔共PI(co-PI)薄膜。经表征,薄膜的孔径直径在8~10  $\mu\text{m}$ 之间,1 MHz下其介电常数最低为1.71。Ma等<sup>[21]</sup>以水作为致孔剂、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)作为乳化剂,采用微乳液法在PI膜的上表面涂覆上含氟可溶性PI(SPI),得到具有有序蜂窝状表面结构的复合PI薄膜。本文描绘微乳液法制备多孔聚酰亚胺表面结构如图1所示。在0.1~10<sup>7</sup> Hz的频率范围内,所有复合薄膜的介电常数都有明显降低。在10 MHz频率时,当SPI浓度为0.6 mg/mL时,制备的复合薄膜介电常数为2.38,与平坦的PI膜相比,介电常数下降幅度为28.3%。Xu等<sup>[22]</sup>采用相同的方法,制备了夹心型多孔PI薄膜(D-PI)。由于双层多孔结构的引入,经表征D-PI的介电常数明显降低,10 MHz下介电常数为2.70左右,而拉伸强度较平坦PI薄膜提高。Zhang等<sup>[23]</sup>以N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)与1,4-丁内酯(GBL)作为共溶剂体系,采用湿相分离法制备了一系列多孔PI薄膜。在1 MHz频率下,多孔PI薄膜的介电常数最低达到1.78。

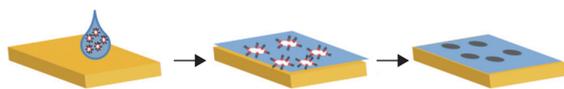


图1 微乳液法制备多孔聚酰亚胺表面结构

Fig.1 Surface structure of porous polyimide prepared by microemulsion method

从表2可知,大的孔径会对PI薄膜的性能造成负面影响。因此,溶剂诱导相分离法制备多孔PI的关键在于如何控制孔径尺寸。目前该方法得到的多孔PI单独使用的价值并不高,更多的是作为表面改性

或填料发挥作用。

表2 溶剂诱导相分离法多孔PI材料的介电性能

Table 2 The dielectric properties of porous PI composite materials by solvent-induced phase separation

致孔剂	孔径/ $\mu\text{m}$	$\epsilon$	$D_f$	拉伸强度/MPa	参考文献
DMAc/GBL	~20	2.54	<0.002 0		[23]
DBP	8~10	1.71		12.90	[20]
水和DDAB	3~5	2.38	$\approx$ 0.004 0	99.20	[21]
水和DDAB	1.8~2.4	$\approx$ 2.70	$\approx$ 0.004 0	102.2	[22]

## 1.2 致孔剂法制备多孔PI

中空/多孔填料主要以多孔氮化硼(BN)以及硅系空心填料( $\text{SiO}_2$ 、HGM)为主。Yang等<sup>[24]</sup>用乳化以及迅速热压的手段制备了多孔BN/PI复合薄膜。经表征,当加入BN的质量分数为20%~80%时,体系内孔径稳定保持在1~3  $\mu\text{m}$ 左右。在1 GHz的频率下,薄膜介电常数从3.30下降至2.54左右,而且介电损耗保持在0.002以下。周德洋等<sup>[25]</sup>采用原位聚合法,在PI基底中引入中空玻璃微球(Hollow Glass Microsphere, HGM),制备得到PI/HGM复合薄膜。当加入HGM的质量分数为9%时,1 MHz下薄膜介电常数为2.40左右,比纯PI的 $\epsilon$ 降低了70%左右。Wang等<sup>[26]</sup>以 $\text{SiO}_2$ 微球为模板,以聚酰胺酸(Polyamide Acid, PAA)和 $\text{SiO}_2$ 胶体溶液为原料制备了多孔氟化PI(FPI)薄膜。经表征,当 $\text{SiO}_2$ 的质量分数增加到30%时,多孔FPI薄膜具有1.84的超低介电常数,然而其拉伸强度降低到22 MPa左右。

由于PI是极性材料,而以 $\text{SiO}_2$ 为首的大多数空心/中空填料是非极性粒子,这导致上述粒子在与PI直接复合的情况下难以与PI基材产生良好结合的相界面,相对较弱的界面结合力就会对材料的力学性能与介电性能产生不利的影响。因此,对填料进行表面改性以增强其与PI基体材料的相容性是目前常见的做法。马馨雨等<sup>[27]</sup>采用硅烷偶联剂KH550和KH560对中空玻璃微球进行表面改性以增强HGM与PI的相容性。结果表明,填充质量分数为1%的未改性HGM, HGM/PI复合薄膜介电常数从3.5降至2.4,而KH550改性后的HGM在相同填充量下制备的复合薄膜的介电常数最低可以达到2.00左右,而且拉伸强度从115.71 MPa提高到124.06 MPa。由于硅烷偶联剂中带有乙基和甲基,从而增大了HGM与基体之间的自由体积,因此在HGM含量相同时, KH550改性后PI复合薄膜的介电常数更低。另一方面,改性后HGM上表面的氨基能与PI基体之间通过氢键与化学

键连接,从而增强了填料与基体间的界面作用,最终导致拉伸强度提高。本文描绘HGM表面改性过程如图2所示。

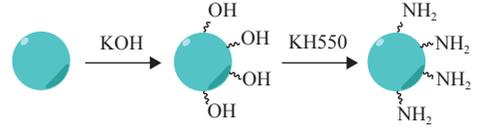


图2 HGM表面改性示意图

Fig.2 The modification of HGM by KH550

由表3可知,欲使用物理复合法得到低介电常数(<2.00)的PI复合材料,需要加入质量分数比较大(20%~80%)的填料,并且填料的分散粒径普遍在微米级以上。这将对材料的拉伸强度造成很大的影响。因此,如何提高填料与PI基体材料之间的相容性以及改善其在基体中的分散性是物理复合法的主要研究方向。

表3 致孔剂法多孔PI复合材料的介电性能性能

Table 3 The dielectric properties of porous PI composite materials by Pore forming agent

填料	粒径/孔径/ $\mu\text{m}$	$\epsilon$	$D_f$	拉伸强度/MPa	参考文献
$\text{SiO}_2$	0.33	1.84		22.00	[26]
HGM	30~50	2.40	$\approx$ 0.003 0	60.00	[25]
$\text{NH}_2$ -HGM		2.00	0.001 3	124.06	[27]
BN	1~3	2.54	<0.002 0		[24]

## 2 聚合物填料/PI复合材料

通过聚合物有机填料制备低介电常数PI复合材料的报道目前还比较少,填料的种类目前有多孔PI粉体与聚四氟乙烯(PTFE)。

Qiu等<sup>[28]</sup>以均苯四甲酸二酐(PMDA)、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷为胺单体,采用非水乳液聚合法制备了PI多孔微球。将其作为填料加入到以PMDA、ODA为单体的PI基体中得到复合PI。经表征,加入PI微球的质量分数为10%~50%时,其在1 MHz频率下的介电常数为2.26~2.48,损耗正切为0.006 6~0.008 5。另外,复合PI薄膜具有优异的耐热性,分解温度和玻璃化转变温度( $T_g$ )分别在440  $^{\circ}\text{C}$ 和290  $^{\circ}\text{C}$ 以上。

聚四氟乙烯(PTFE)作为填料主要用于改善PI的耐磨性能<sup>[29]</sup>,但其本身是一种低介电常数、低介电损耗的材料(1 MHz,  $\epsilon \approx 2.1$ ,  $D_f \approx 0.001$ )。Xu等<sup>[30]</sup>合成了水溶性聚酰胺酸铵盐并与PTFE的乳液进行共混制备了PI/PTFE复合薄膜。当PTFE质量分数为40%时,PI/PTFE复合薄膜的在1 kHz频率下的低介电常数为

2.43,玻璃化转变温度( $T_g$ )为290.5 °C,具有良好的热稳定性。

### 3 无机纳米粒子/PI复合材料

无机纳米粒子具有小尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等一系列特点,是继微米粒子后新一代聚合物复合材料填充物。无机纳米粒子能通过物理化学作用与聚合物基体材料形成网络结构,从而提升填料与基体材料之间的分散性,赋予复合材料更好的力学性能、热学性能<sup>[31-32]</sup>。

#### 3.1 笼型聚倍半硅氧烷复合PI

笼型聚倍半硅氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)是一种具有笼状结构的硅氧烷,其分子末端存在具有反应活性的有机基团<sup>[33]</sup>,可以通过功能化反应提高其与不同聚合物的相容性,因此近年来在聚合物领域改性中引起了不少关注<sup>[34]</sup>。POSS分子结构如图3所示。将POSS复合到PI基材中,可以在PI基体中形成具有骨架结构支撑的纳米孔洞<sup>[35]</sup>,从而降低PI的介电常数。Huang等<sup>[17]</sup>选用带有一个氨基的POSS(AM-POSS)与ODA、PMDA单体原位聚合到AM-POSS/PI复合薄膜上。经表征,随着POSS复含量增加,PI在1 MHz下的介电常数从3.44下降到2.60,但同时拉伸强度从140 MPa下降到70 MPa。

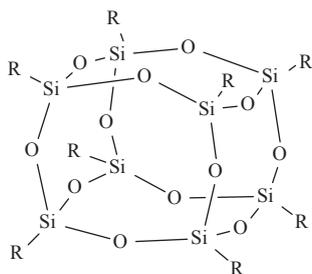


图3 POSS分子结构示意图

Fig.3 The chemical structure of POSS

为了改善POSS在PI中的分散性,充分发挥其改性作用,科研工作者对POSS进行了不少改性工作。其中最常见的方法是引入多个氨基,使POSS能通过氢键、共价键连接到PI主链、端基上,以增强分散性。Revathi等<sup>[36]</sup>成功合成了4,4'(4,5-二苯基-1H-咪唑-1,2-二烷基)二苯胺单体,与PMDA进行缩聚得到PAA前驱体溶液,在其中加入八氨基苯基POSS(OPAS),再经热亚胺化后得到POSS/PI纳米复合材料。八氨基苯基笼型聚倍半硅氧烷OPAS化学结构如图4所示。在加入质量分数10%OPAS时,POSS/PI纳米复合材料在10 MHz下介电常数从3.9下降到2.1,

5%热失重温度从389 °C上升至408 °C。该团队的另一项工作中合成了六(氨基苯基)环三磷腈(PZA),萘四羧酸二酐(NTDA),经缩聚反应后得到PAA前驱体溶液<sup>[37]</sup>。加入OPAS( $\text{NH}_2$ -POSS),再经热亚胺化后得到支化结构的PZI/ $\text{NH}_2$ -POSS纳米复合材料。经表征,在加入质量分数10% $\text{NH}_2$ -POSS时,PZI在1 MHz下介电常数从4.5下降至2.1,20%热失重温度从498 °C上升至557 °C。Sadhasivam等<sup>[38]</sup>以L-色氨酸为原料合成了一种新的手性二胺,将该二胺与3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)通过热酰亚胺化反应合成了热稳定性较好的低介电常数手性PI(L-PI)。还将OPAS引入到L-PI基体中,制备了PI纳米复合材料。在POSS质量分数为5%时,复合材料在1 MHz下介电常数从3.5下降到2.1。

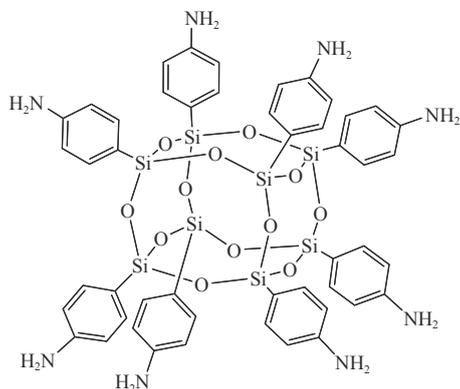


图4 八氨基苯基笼型聚倍半硅氧烷OPAS化学结构

Fig.4 The chemical structure of OPAS

Chen等<sup>[39]</sup>制备了具有疏水性多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)链段和亲水性酸酐链段的聚MIPOSS/5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐,加入到氟化聚酰亚胺(FPI)纤维中。具体的化学结构与合成路线如图5所示。经表征,含质量分数2.8%聚MIPOSS-(5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐)的POSS/FPI复合薄膜的介电常数在1~10 MHz范围内,从纯FPI的3.14显著降低到2.09。

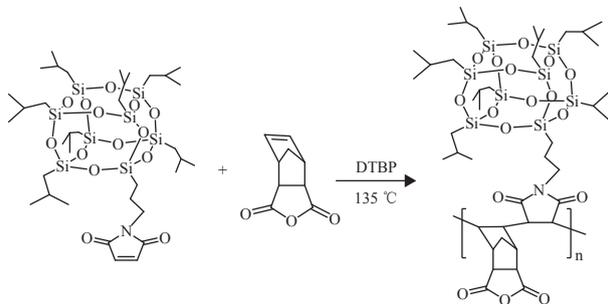


图5 聚MIPOSS-(5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐)的化学结构与合成路线

Fig.5 The chemical structure and synthetic route of poly(MIPOSS-Alt-NA)

从表4可知,现阶段POSS复合PI复合材料能够将介电常数降低到2.1左右。但力学性能与耐热性仍达不到实际应用的程度,有待进一步提高。目前,针对提高与PI相容性的POSS改性方法比较单一,但陆续有新的改性方法被报导。

表4 笼型聚倍半硅氧烷复合PI的介电性能、拉伸强度及热稳定性  
Table 4 The dielectric properties, tensile strength and  $T_g$  of POSS based PI composite materials

基材	填料	质量分数/%	$\epsilon$	拉伸强度/MPa	$T_g/^\circ\text{C}$	参考文献
FPI	MIPOSS	2.8	2.09	96		[39]
PI	OPAS	10	2.10			[36]
PZI	OPAS	10	2.10		297	[37]
L-PI	OPAS	5	2.10		250.1	[38]

### 3.2 氟化石墨烯衍生物复合PI

作为碳原子经过 $sp^2$ 杂化形成的单层蜂窝状正六边形晶格的二维晶体,石墨烯及其衍生物<sup>[40]</sup>具有优异的力学、热学、电学及光学性能,在各个领域都受到广泛关注。石墨烯化学结构如图6所示。氟化石墨烯及其衍生物一方面保留了石墨烯的片层结构,加入到PI基体后能有效提高PI的自由体积,从而使介电常数降低;另一方面,由于氟原子的引入,体系的极化率下降,介电常数进一步降低。因此,利用氟化石墨烯衍生物制备低介电常数PI复合材料引起了广泛的关注。目前制备氟化石墨烯衍生物/PI复合材料的方法主要有溶液共混法以及原位聚合法<sup>[41]</sup>。

针对以上两种方法,国内外诸多团队进行了大量的研究工作。陈植耿<sup>[42]</sup>以含戊二烯酮结构的二胺(BAPO)和六氟二酐(6FDA)为单体,通过化学亚胺法得到光敏PI(PSPI),并在氧化石墨烯表面接枝BAPO得到含氟氧化石墨烯,将其作为填料加入到PSPI溶液中。最终得到一系列FGO/PSPI复合薄膜。实验结果表明,FGO添加质量分数为0.5%时,复合薄膜在10 MHz频率下介电常数从3.45降低至2.58,其拉伸强度、拉伸模量和玻璃化转变温度( $T_g$ )则分别从98 MPa、2.03 GPa和303  $^\circ\text{C}$ 提高到109 MPa、4.24 GPa和327  $^\circ\text{C}$ 。该团队在其他工作中以氟化石墨(GIF)为原料,经氧化、剥离后得到含氟氧化物石墨烯溶液(GFO),加入聚乙二醇(PEG),经原位聚合、热亚胺化得到GFO/多孔PI(GFO/pPI)复合薄膜<sup>[43]</sup>。经表征,在添加GFO的质量分数为0.3%时,10 MHz频率下薄膜的介电常数最低,为2.29。此外,该团队还成功制备出带有氟原子的氧化石墨烯(FCGO),以相同的工艺得到FCGO/PI复合薄膜<sup>[44]</sup>。经表征在加入质量分数为

0.6%的FCGO时,薄膜在10 MHz下介电常数从3.33下降到2.34,拉伸强度从118 MPa上升至141 MPa。

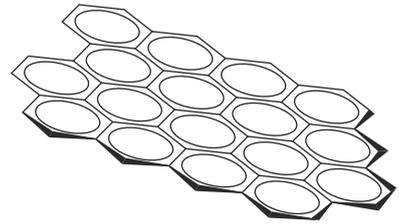


图6 石墨烯化学结构示意图

Fig.6 The chemical structure of graphene

为了得到力学性能更好的石墨烯衍生物/PI复合材料,在制备石墨烯衍生物的过程中需要对其进行表面活化处理。He等<sup>[45]</sup>使用氢氟酸(HF)处理氧化石墨烯(GO)得到FGO,并与4,4'-二氨基-二苯醚(ODA)、均苯二酐(PMDA)单体进行原位聚合得到FGO/PI复合薄膜。经表征,FGO上存在的羟基基团可以与PI产生氢键作用,从而增强相间的界面作用。在加入质量分数为0.6%的FGO时,复合薄膜综合性能最好,在15 MHz下介电常数约为2.35,拉伸强度为155.73 MPa,比纯PI提升了66.3%。Yin等<sup>[46]</sup>采用4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯(TFDB)对含氟石墨(FGI)进行改性并超声分散得到功能化含氟石墨烯(t-FG)溶液。将其加入到以6FDA-TFDB为单体的PAA溶液中,经旋涂及热亚胺化后得到t-FG/FPI薄膜。由于t-FG与FPI之间存在较强的相互作用,在t-FG复合量为质量分数0.75%时,薄膜拥有较低的介电常数(1 MHz, 2.09)与较高的拉伸强度(300.1 MPa)。石墨烯衍生物复合PI材料的性能如表5所示。

表5 石墨烯衍生物复合PI材料的介电性能、拉伸强度及 $T_g$

Table 5 The dielectric properties, tensile strength and  $T_g$  of graphene derivatives based PI composite materials

基材	填料	填充质量分数/%	$\epsilon$	$D_f$	拉伸强度/MPa	$T_g/^\circ\text{C}$	文献
FPI(PSPI)	FGO	0.5	2.38	0.025	109	327	[42]
PI	FGO	0.6	2.35	~0.02	155.73		[45]
PI	FCGO	0.6	2.34	~0.02	141	357	[44]
多孔PI	GFO	0.3	2.29	0.007	159	388	[43]
PI	GFO	1	2.75		110	366	[47]
PI	FG	0.5	2.48		160		[48]
FPI	t-FG	0.75	2.09	0.0019	300.1		[46]

由表5可知,石墨烯衍生物复合PI材料表现出良好的力学性能、耐热性以及较低的介电常数(<2.50),但介电损耗下降并不是太明显。目前,该方法的研究主要集中在对GO进行氟化并提高其与PI的相容性上。同时,有其他报道提到加入一定量石墨烯衍生物

后PI复合材料 $\epsilon$ 大幅上升,也有报道提出通过加入含氟石墨烯衍生物制备高 $\epsilon$ 、低 $D_f$ 复合材料<sup>[49]</sup>。出现这些现象的原因在学界尚且没有统一的定论,有待进一步探究。

### 3.3 其他无机纳米填料

一些无机纳米粒子诸如多金属氧酸盐(POMS)和蒙脱土(MMT)具有多孔或片层状结构,加入PI基底后也能起到降低介电常数的作用<sup>[50-51]</sup>,但近几年鲜有报道。Chen等<sup>[52]</sup>在PAA中加入带有氨基的改性POMS,亚胺化后得到新型PI杂化薄膜。在1 MHz下其介电常数显著降低至1.22,且热稳定性和力学性能有所提高。Pan等<sup>[53]</sup>采用固相共混法制备了一系列耐高温PI/MMT纳米复合发泡材料。由于MMT剥离并与PI形成了插层结构,所以极化率降低<sup>[54]</sup>,从而导致PI/MMT的介电常数大幅降低( $10^5$  Hz, 1.8~2.1)。

## 4 结论与展望

从性能上看,热降解/刻蚀成孔法以及溶剂诱导相分离法制备多孔PI是目前能够将 $\epsilon$ 降至1.80附近最有效方法,但孔洞尺寸不稳定及大尺寸孔洞的生成对热稳定性与力学性能造成不良影响。而加入其他非纳米级填料虽然能减轻孔隙率,减少对力学性能的负面影响,但介电常数相对提高(2.00左右)。纳米粒子复合PI由于具有更好的界面作用,其力学性能以及热稳定性比多孔PI复合材料更好。其中,石墨烯及其衍生物的引入能够提高基底的热稳定性,但 $\epsilon$ 稍高(2.00~2.50); POSS功能化种类多样,适应性好,而且介电常数较低(2.00~2.10),但对拉伸性能的负面影响较大(<100 MPa)。

目前复合型PI的介电常数已基本满足集成电路层间绝缘材料的要求,并且开始从单一组分填料转向多类型多组分填料复合,从单相复合向气-固多相复合发展。但诸多制备方法均尚未实现工业化生产,目前还处在实验室或少批量生产阶段,实现低介电常数PI大规模生产还是业界亟需攻克的难题。5G技术的快速发展对绝缘材料在更高频率下的介电性能提出更高的要求,因此研究高性能低介电PI的制造技术以及大批量生产的技术和设备是当前我国学界、工业界共同面临的重要课题。

### 参考文献:

[1] CHEN L, FU J, LU Q, *et al.* Cross-linked polymeric ionic liquids ion gel electrolytes by in situ radical polymerization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122245-122252.

[2] DU B X, GUO Y G. Effects of surface fluorination on dielectric properties and surface charge behavior of water absorbed polyimide film [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(3): 1369-1375.

[3] 赵春宝, 金鸿, 陈森, 等. 低介电常数聚酰亚胺材料制备的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(2): 33-37.

ZHAO C B, JIN H, CHEN S, *et al.* Research progress in preparation of low dielectric constant polyimide [J]. *Insulating Materials*, 2010, 43(2): 33-37.

[4] BEI R, QIAN C, ZHANG Y, *et al.* Intrinsic low dielectric constant polyimides: relationship between molecular structure and dielectric properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(48): 12807-12815.

[5] GOYAL R K, TIWARI A N, MULIK U P, *et al.* Thermal, mechanical, and dielectric properties of high performance PEEK/AIN nanocomposites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(12): 6902-6906.

[6] BROSTOW W. Properties of polymer liquid crystals: choosing molecular structures and blending [J]. *Polymer*, 1990, 31(6): 979-995.

[7] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, *et al.* Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(4): 660-723.

[8] BERLYAND L, MITYUSHEV V. Generalized clausius mossotti formula for random composite with circular fibers [J]. *Journal of Statistical Physics*, 2000, 102: 115-145.

[9] 范振国, 陈文欣, 魏世洋, 等. 聚酰亚胺介电常数的定量构效关系研究及其低介电薄膜的分子结构设计[J]. *高分子学报*, 2019, 50(2): 179-188.

FAN Z G, CHEN W X, WEI S Y, *et al.* Quantitative structure-property relationship study on dielectric constant of polyimide and its molecular structure design for low dielectric films [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(2): 179-188.

[10] CHA B, YANG J. Formation of nanoporous poly(methyl silsesquioxane) thin films using adamantane for low-k application [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 2906-2912.

[11] WANG X, DAI Y, WANG W, *et al.* Fluorographene with high fluorine/carbon ratio: a nanofiller for preparing low-kappa polyimide hybrid films [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(18): 16182-16188.

[12] CHISCA S, SAVA I, BRUMA M. Porous polyimide films obtained by using lithium chloride as pore forming agent [J]. *Polymer International*, 2013, 62(11): 1634-1643.

[13] YOO T, GHORPADE R V, KIM K, *et al.* Reduction of dielectric constant by nanovoids formed through chemical treatment on silica crosslinked polyimide and its effect on properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11): 45982-45991.

[14] LYU P, DONG Z, DAI X, *et al.* Flexible polydimethylsilox-

- ane-based porous polyimide films with an ultralow dielectric constant and remarkable water resistance [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(10): 2597-2605.
- [15] CAO X, WEN J, SONG L, *et al.* Polyimide hollow glass microspheres composite films with low dielectric constant and excellent thermal performance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(25): 50600-506010.
- [16] ZHANG F, LI J, WANG T, *et al.* Fluorinated graphene/polyimide nanocomposites for advanced electronic packaging applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(6): 49801-49812.
- [17] HUANG C, LI J, XIE G, *et al.* Low-dielectric constant and low-temperature curable polyimide/POSS Nanocomposites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(12): 1900505-1900514.
- [18] 杨大令, 王立久, 韩晓倩. 低介电常数聚酰亚胺基多孔复合材料的进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 35(5): 843-847.
- YANG D L, WANG L J, HAN X Q. Research progress in preparation of low dielectric constant polyimide matrix porous composites [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2016, 35(5): 843-847.
- [19] LYU P, DONG Z, DAI X, *et al.* High- $T_g$  porous polyimide films with low dielectric constant derived from spiro-(adamantane-2, 9'(2', 7'-diamino) -fluorene) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(14): 47313-47321.
- [20] LI J, ZHANG G, ZHU Q, *et al.* Synthesis and properties of ultralow dielectric constant porous polyimide films containing trifluoromethyl groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(8): 44450-44494.
- [21] MA Y, XU L, WU Z, *et al.* Honeycomb-patterned polyimide film as a versatile coating for high-performance dielectric material [J]. *Chem Asian Journal*, 2018, 13(14): 1836-1841.
- [22] XU L, MA Y, XIE J, *et al.* Sandwich-type porous polyimide film with improved dielectric, water resistance and mechanical properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 54(7): 5952-5960.
- [23] ZHANG P, ZHAO J, ZHANG K, *et al.* Effect of cosolvent on the structure and dielectric properties of porous polyimide membranes [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(21): 215305-215310.
- [24] YANG K, KANG Y Y, AHN H J, *et al.* Porous boron nitride/polyimide composite films with high thermal diffusivity and low dielectric properties via high internal phase pickering emulsion method [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 82(20): 173-179.
- [25] 周德洋, 张彤, 王晓东, 等. 空心玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能表征[J]. *塑料工业*, 2018, 46(3): 29-32.
- ZHOU D Y, ZHANG T, WANG X D, *et al.* Synthesis and properties of hollow glass microspheres /polyimide composite film [J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(3): 29-32.
- [26] WANG C, WANG T, WANG Q. Controllable porous fluorinated polyimide thin films for ultralow dielectric constant interlayer dielectric applications [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2017, 54(5): 311-315.
- [27] 马馨雨, 刘立柱, 翁凌, 等. 中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(12): 104-107.
- MA X Y, LIU L Z, WENG L, *et al.* Preparation and performance of HGM-polyimide composite film [J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(12): 104-107.
- [28] QIU G, MA W, WU L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers [J]. *Polymer International*, 2020, 69(5): 485-491.
- [29] 黄丽, 徐定宇, 程红原. 聚酰亚胺/聚四氟乙烯合金共混工艺的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(3): 3-5.
- HUANG L, XU D Y, CHENG H Y. Study on blending technology of PI/PTFE alloy [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1999, 15(3): 3-5.
- [30] XU X, YANG T, YU Y, *et al.* Aqueous solution blending route for preparing low dielectric constant films of polyimide hybridized with polytetrafluoroethylene [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(17): 12683-12689.
- [31] 徐锦洪, 刘雷, 罗建伟, 等. 聚酰亚胺的填充改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(5): 17-19.
- XU J Y, LIU L, LUO J W, *et al.* Research advances on modification of PI composite [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(5): 17-19.
- [32] 任小龙. 无机纳米杂化聚酰亚胺薄膜的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2008, 41(4): 28-32.
- REN X L. Research advance of inorganic nanoparticles hybrid polyimide film [J]. *Insulating Materials*, 2008, 41(4): 28-32.
- [33] LUO K, SONG G, WANG Y, *et al.* Low-k and recyclable high-performance POSS/ polyimide composites based on diels-alder reaction [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5): 944-952.
- [34] 潘其维, 范星河, 陈小芳, 等. 六面体倍半硅氧烷(POSS)杂化材料[J]. *化学进展*, 2006, 5(18): 616-621.
- PAN Q W, FAN X H, CHEN X F, *et al.* Progress in hybrid materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 5(18): 616-621.
- [35] 皇甫梦鸽, 李一丹, 张燕, 等. 面向5G应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J]. *绝缘材料*, 2020, 53(8): 1-9.
- HUANGPU M G, LI Y D, ZHANG Y, *et al.* Research and application progress of low dielectric polymers for 5G communication [J]. *Insulating Materials*, 2020, 53(8): 1-9.
- [36] REVATHI R K, HARIHARAN A, PRABUNATHAN P, *et*

- al.* Multifunctional behavior of POSS-reinforced imidazole core polyimide nanocomposites [J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 76(10): 5059-5075.
- [37] REVATHI R, PRABUNATHAN P M. Synthesis and studies on phosphazene core-based POSS-reinforced polyimide nanocomposites [J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 76(1): 387-407.
- [38] SADHASIVAM B, MUTHUSAMY S. Thermal and dielectric properties of newly developed *L*-tryptophan-based optically active polyimide and its POSS nanocomposites [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, 19(3): 236-247.
- [39] CHEN Z, ZHOU Y, WU Y, *et al.* Fluorinated polyimide with polyhedral oligomeric silsesquioxane aggregates: toward low dielectric constant and high toughness [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107700-107706.
- [40] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(8): 2073-2086.
- HU Y J, JIN J, ZHANG H, *et al.* Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(8): 2073-2086.
- [41] 高源, 陈国华. 聚合物/石墨烯复合材料制备研究新进展及其产业化现状[J]. *高分子学报*, 2014, 10: 1314-1327.
- GAO Y, CHEN G H. New progress in preparation and industrialization of polymer/graphene composites [J]. *Acta Polymer Sinica*, 2014, 10: 1314-1327.
- [42] 陈植耿. 低介电石墨烯/聚酰亚胺复合膜的结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [43] CHEN Z, LIU S, YAN S, *et al.* Overall improvement in dielectric and mechanical properties of porous graphene fluoroxide/polyimide nanocomposite films via bubble-stretching approach [J]. *Materials & Design*, 2017, 117(5): 150-156.
- [44] CHEN Z, HUANG H, YAN S, *et al.* New synthetic approach of fluorine-containing graphene oxide for improving dielectric and mechanical properties of polyimide composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(35): 9926-9932.
- [45] HE D, WANG Z, LONG J, *et al.* Preparation of fluorinated graphene oxide/polyimide composites with low dielectric constant and moisture resistance [J]. *Nano*, 2018, 13(8): 1850098-1850109.
- [46] YIN X, FENG Y, ZHAO Q, *et al.* Highly transparent, strong, and flexible fluorographene/fluorinated polyimide nanocomposite films with low dielectric constant [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6378-6384.
- [47] CHEN X, HUANG H, SHU X, *et al.* Preparation and properties of a novel graphene fluoroxide/polyimide nanocomposite film with a low dielectric constant [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(4): 1956-1965.
- [48] ZHANG P, ZHAO J, ZHANG K, *et al.* Fluorographene/polyimide composite films: mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 428-434.
- [49] IQBAL A, LEE S H, SIDDIQI H M, *et al.* Enhanced dielectric constant, ultralow dielectric loss, and high Strength imide-functionalized graphene oxide/hyperbranched polyimide nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(12): 6555-6565.
- [50] 谭麟, 赵建青, 曾钊, 等. 低介电常数聚酰亚胺/多金属氧酸盐复合薄膜的制备及其性能[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(2): 263-267.
- TAN L, ZHAO J Q, ZENG F, *et al.* Preparation and properties of low dielectric constant polyimide/polyoxometalates hybrid films [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(2): 263-267.
- [51] CHEN B K, TSAY S Y, CHEN C P. Naphthalene containing polyimide nanocomposites hybrid with organo-modified montmorillonite [J]. *Science and Technology of Hybrid Materials*, 2006, 111: 43-46.
- [52] CHEN H, XIE L, LU H, *et al.* Ultra-low-k polyimide hybrid films via copolymerization of polyimide and polyoxometalates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(13): 1258-1261.
- [53] PAN L Y, ZHAN M S, WANG K. High-temperature-resistant polyimide/montmorillonite nanocomposite foams by solid blending [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(7): 1397-1403.
- [54] YE H J M, CHANG K C, PENG C W, *et al.* Effect of dispersion capability of organoclay on cellular structure and physical properties of PMMA/clay nanocomposite foams [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2): 744-750.

(责任编辑: 张玮欣)