

低介电低损耗聚酰亚胺薄膜材料的分子结构设计及研究进展

刘永浩¹, 张铖钢², 蒋 岚¹, 肖 鹏^{1,2*}

(1. 宁波工程学院 微纳材料与器件创新研究院, 浙江 宁波 315211;

2. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 聚酰亚胺(PI)作为一类具有优异综合性能的特种高分子材料,被广泛应用于电子电气、电工绝缘和航天航空等诸多领域。然而随着 5G/6G 高频通信技术的快速发展,对电子器件介电层材料的介电性能提出了更高要求,PI 面临固有介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)过高、吸水率较大等难题,限制了其在相关领域的发展。本文首先介绍了聚合物在电场下 D_k 和 D_f 的内在作用机制,然后分别综述了近些年关于低 D_k 和低 D_f 聚酰亚胺薄膜的主要研究进展,以及聚合物分子结构与介电性能的改性策略,最后对低 D_k 和低 D_f 聚酰亚胺薄膜的研究方向进行了总结和展望。

关键词: 聚酰亚胺薄膜;介电常数;介电损耗;结构改性

Molecular structural design and research progress of low-dielectric, low-loss polyimide film materials

LIU Yonghao¹, ZHANG Chenggang², JIANG Lan¹, XIAO Peng^{1,2*}

(1. Institute of Micro/Nano Materials and Devices, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

2. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Polyimide (PI), as a type of special polymer materials with excellent comprehensive properties, is widely used in various fields such as electronics and electrical engineering, electrical insulation, and aerospace. However, with the rapid advancement of 5G/6G high-frequency communication technologies, higher requirements have been put forward on the dielectric properties of dielectric layer materials in electronic devices. PI faces significant challenges, including its inherently high dielectric constant (D_k) and dielectric loss (D_f), as well as relatively high-water absorption, which restrict its further development in related applications. In this paper, the intrinsic action mechanism of D_k and D_f of polymers under electric field was introduced at first, and then the main research progress of low- D_k and low- D_f polyimide films in recent years, as well as the modification strategies of polymer molecular structure and dielectric properties were reviewed respectively. Finally, the research direction of low- D_k and low- D_f polyimide films was summarized and prospected.

Key words: polyimide films; dielectric constant; dielectric loss; structural modification

0 引言

随着全球正在加速迈入以数字经济为核心的智能时代,大数据、人工智能、元宇宙等新兴产业对无线高频通信的传输速率、延迟、范围与容量均提出了严格的要求^[1]。5G/6G 通信技术是实现万物智联时代的关键技术,其通信频率由 MHz 向 GHz/THz 频段拓展,进而成为各国科技竞争的焦点^[2-3]。然而,随着通信频率的提高,使得信号在传输过程中

需要具备更快的传输速度(>10 Gb/s)、更低的延迟(<1 ms)和更高的连接密度^[4-5]。因此,对通信电子器件的电介质层材料提出了严格的要求。信号传输速度(v)和信号传播损耗(L)是高速高频传输技术中的两个关键指标。 v 值和 L 值都与电介质层绝缘材料的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)密切相关,关系如式(1)和(2)所示^[6-8]。

$$v \propto K \times \frac{c}{\sqrt{D_k}} \quad (1)$$

$$L \propto K \times \frac{f}{c} \times D_f \times \sqrt{D_k} \quad (2)$$

式(1)~(2)中: K 是常数; c 是真空中光速; f 是信

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52403010);宁波市甬江人才工程项目(2025A-107-G);宁波市“科创甬江 2035”科创生态育成项目(2024Z037)。

号传输的频率。

由式(1)和式(2)可知, ν 值与介电材料的 D_k 值呈负相关, L 值与 D_f 、 D_k 值呈正相关, 特别是在高频情况下, D_f 对 L 的影响更大。综上所述, 在高频传输技术领域中, 介电层材料迫切需要更低的 D_f 和 D_k , 以实现更低的信号损失和更快的传输速率。此外, 介电层材料在实际应用中需要面临各种复杂的环境, 不仅需要优异的介电特性, 还需具备低的吸水率、良好的热学和力学性能等。

1 介电常数与介电损耗原理

1.1 极化现象

极化是介电材料在外加电场下重要的电学特性之一, 其本质是聚合物内部的电荷迁移现象, 如图1所示。根据聚合物极化的微观机理, 极化主要有4种基本形式^[9-11]: 电子极化、离子极化、偶极矩极化以及界面极化。①电子极化是指在外加电场作用下, 原子或分子内部的正、负电荷中心发生相对位移, 形成偶极。由于电子质量极小, 其响应速度极快(约 $10^{-16} \sim 10^{-14}$ s), 极化过程近似弹性形变, 撤去电场后位移立即恢复, 极化消失, 几乎不产生能量损耗。②离子极化是指在外加电场作用下, 聚合物中具有离子特性结构单元的正、负离子发生相对位移, 由于离子质量大于电子, 响应时间较长, 通常与晶格振动周期相当, 约为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ s。③偶极矩极化也叫取向极化^[12], 是指聚合物内部极性分子或链段(偶极子)在外加电场作用下发生的转向与排列。在无外加电场时, 这些偶极子呈无序状态; 外加电场后, 它们会克服链段运动的阻力, 逐步沿电场方向取向。该过程与分子链运动密切相关, 响应速度较慢, 弛豫时间约为 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ s, 由于分子链发生该极化时会受其自身惯性和链间链内旋转阻力等的影响, 因此偶极矩极化会产生能量损耗。④界面极化常出现在非均匀体系, 如复合材料、多相聚合物或局部结晶区域, 是指自由电荷载流子(电子、空穴或杂质)在电场中迁移, 被相界面或缺陷捕获而形成电荷积聚, 产生极化, 其弛豫时间通常较长, 大约为在 10^{-4} s 以上。

1.2 介电常数与介电损耗

介电常数(D_k)是表征介电材料在外加电场下极化能力的重要参数^[13-15]。一般材料的 D_k 都很小(10^{-12}), 因此常用相对 D_k 来表征介电材料的极化能力, 即材料 D_k 与真空介电常数(D_{k0} , 8.85×10^{-12} F/m)

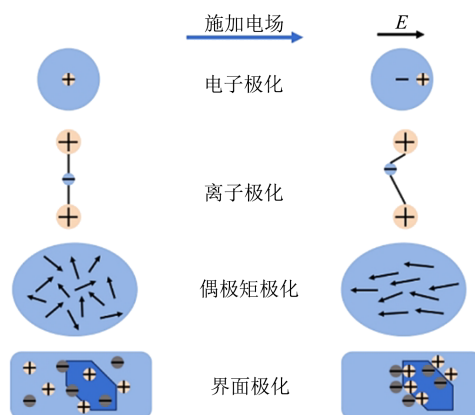


图1 4种聚合物极化过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of four polymer polarization processes

的比值。根据 Clausius-Mossotti 公式(3)可知, 聚合物的极化越大, 极化种类越多, D_k 就越大。4种极化和频率的关系如图2所示^[3,16-17]。在弛豫态, 聚合物的 D_k 主要由偶极矩极化和界面极化决定; 在谐振态, 界面极化和偶极矩极化逐渐消失, D_k 主要由剩下的电子极化和离子极化决定。在 5G/6G 频率下, D_k 大小基本由偶极矩极化决定。聚合物极化能力与聚合物官能团极性、分子链结构和聚集态密切相关, 由 Clausius-Mossotti 简化公式(4)可知^[18-19], D_k 与聚合物官能团的摩尔极化率(P)和摩尔体积(V)密切相关。综上所述, 对于聚合物的 D_k 主要可以通过结构改性(引入低极化率结构或大自由体积基团)以及复合改性(引入低介电组分)来调控。

$$\frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N}{3D_{k0}} \alpha \quad (3)$$

$$D_k = \frac{1 + 2 \frac{P}{V}}{1 - \frac{P}{V}} \quad (4)$$

式(3)~(4)中: N 为单位分子/原子数; D_{k0} 为真空介质下的介电常数; α 为极化率; P 为摩尔极化率; V 为摩尔体积。

介电损耗(D_f)主要由分子极化过程中跟不上外加交变电场的变化速度产生的松弛损耗, 以及极化过程中分子或原子内部的摩擦和碰撞等导致的能量转换和损耗组成^[13,20-22], 其计算公式如式(5)和式(6)所示。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (5)$$

$$D_f = \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

式(5)~(6)中: ε^* 为复介电常数; ε' 为复介电常数实

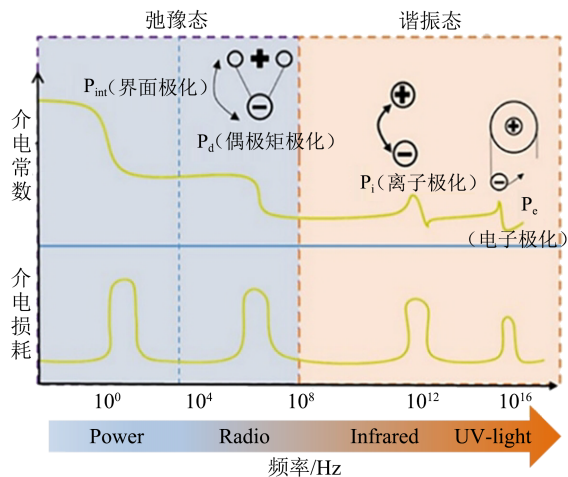


图2 聚合物介电材料的极化响应过程与频率的关系
Fig.2 Relationship between polarization response processes and frequency in polymer dielectric materials

部; ϵ'' 为复介电常数虚部。

由式(5)和式(6)、图2和德拜弛豫理论可知,弛豫时间(τ)反映在外加电场下聚合物链段运动能力或偶极子翻转的快慢。当介电材料的 τ 足够小时,极化完全跟上频率变化(例如电子极化和离子极化),属于理想状态下的弹性变化,则 D_f 接近零;而当介电材料的 τ 无限大,极化基本不随施加电场而变化时, D_f 也接近零^[23]。在5G/6G频率下,界面极化跟不上电场频率的变化,可以直接忽略,此时材料的 D_f 主要分为两部分:①由偶极极化滞后于电场频率变化引起的松弛损耗;②电介质内部分子链、偶极矩的翻转运动以及小分子(水分子)或电荷间的摩擦碰撞导致的能量损耗。因此,降低 D_f 的方法可以归结于以下3个方面:①降低聚合物极性;②减少偶极矩和分子链随交变频率运动而产生的摩擦和碰撞次数;③减少电介质内部的极性小分子数量。

2 聚酰亚胺概述

在众多的高分子材料中,通常被用于通信领域的聚合物主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯硫醚(PPS)、聚芳醚腈(PEN)、聚苯醚(PPE)、液晶聚合物(LCP)和聚酰亚胺(PI),相应的性能对比如表1所示。然而,面临5G/6G高频通信领域的严格介电要求,仍然存在许多严峻的挑战。例如PTFE和LCP等虽然具有低的 D_k 和 D_f 值,但其具有可加工性差、结构单一、粘附性低、工艺复杂和力学性能不足等缺点,在面对复杂的应用场景和多样化的材料性能需求,难以满足其在工业上规模化应用。PI是指主

表1 PI、LCP、PTFE、PPS和PPE 性能比较

Table 1 Comparison on properties of PI, LCP, PTFE, PPS, and PPE					
性能	PI	LCP	PTFE	PPS	PPE
$D_k/(10\text{ GHz})$	3.5	2.9~3.1	2.2	3.4	2.7
$D_f/(10\text{ GHz})$	0.02	0.002~0.005	0.002	0.003 8	0.001
吸水率/%	1~3	0.2	0.01	0.02	0.01
长期服役温度/ $^{\circ}\text{C}$	-200~350	-50~240	-200~200	<200	<120
热膨胀系数/ $(\times 10^{-6}\text{ K}^{-1})$	5~40	17	116	25	52
热分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	>500	400~500	400	530	350
抗拉强度/MPa	150~400	100~200	25~40	67	80
断裂伸长率/%	20~80	5~10	250~400	8.0	30
成本	较低	很高	低	低	低
加工难度	较低	高(工艺难)	高(粘附性低)	低	低
可设计性	强	单一	单一	单一	一般

链上含有酰亚胺环结构单元的一类聚合物(如图3所示),其又可以分为全芳香族、半芳香族和脂环族PI。由于PI特殊的刚性共轭芳杂环结构以及强大的分子间作用力,从而被赋予了极其优异的综合性能(耐高低温、高强高模、高绝缘、耐腐蚀、耐辐射、设计性强和加工性好等),被广泛应用于航天航空、高频通信、柔性显示及集成电路等众多领域,被材料界称为“解决问题的能手”^[24-26]。PI薄膜自上世纪70年代开始因其优异的耐热性能和力学性能被用于金属间连接的绝缘介质层,一直以来在电子通信领域备受关关注^[27-29]。随着5G/6G时代的到来,通信波段正在从低频波段向毫米波(GHz)和太赫兹(THz)高频波段拓展。而传统PI薄膜的 D_k 和 D_f 较大(分别约为3.5和0.02),限制了其在高频通信器件上的应用。因此,迫切需要对PI的分子结构进行设计和改性,降低其 D_k 和 D_f ,以满足高频通信领域应用的严格要求。

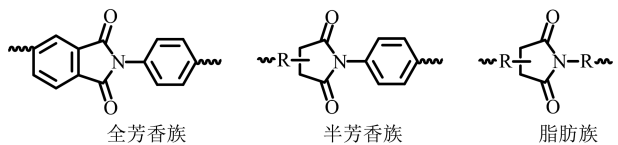


图3 聚酰亚胺分子结构通式

Fig.3 General formula of polyimide molecular structure

3 低介电低损耗聚酰亚胺研究进展

3.1 低介电常数聚酰亚胺薄膜

降低聚合物介电常数的基本原理是降低极化率和增大自由体积,主要方法有聚合物分子结构改性和聚合物复合材料设计。其中分子结构设计主要有引入含氟基团、引入大体积基团以及引入脂环结构等。复合材料设计主要有:①引入空气孔洞结构($D_k=1$),提高基体孔隙率,降低单位体积极化分子密度^[30];②引入低 D_k 填料^[31-32],例如POSS、介孔二氧化硅和玻璃微球等;③采用多层结构设计^[33]。这些方法都能有效降低PI薄膜的 D_k ,有些方法甚至可以将 D_k 降至2.0以下,下面主要总结本征型低 D_k 的PI改性策略。

3.1.1 含氟结构聚酰亚胺

将含氟基团引入到PI分子链中,前期是为了提高其疏水性和透明性,后来研究人员发现含氟基团还可以有效降低聚合物的 D_k 。这是由于氟原子具有很强的吸电子能力(电负性最大,达到4.0),可以结合电子并表现出弱极化倾向,将氟引入到PI分子结构中可以有效减少分子极化。特别是三氟甲基的引入可以破坏PI分子链的规则性,增大PI的自由体积,从而有效减少摩尔体积的极化分子数量。此外,氟原子的引入还可以显著降低PI的吸水性,从而表现出稳定的低介电性。通常,氟主要以“F”和“CF₃”两种形式将氟原子引入到PI分子结构中,得到含氟聚酰亚胺(FPI)。Y WATANABE等^[34]报道了通过氟原子取代苯环氢原子的合成策略,制备得到一系列FPI(图4中1),这些FPI的 D_k 在10 GHz下可以低至2.73。PENG W等^[35]报道了一种新型含全氟环丁基苯基醚基PI(图4中2和3),它们具有优异的抗湿性,即使在高湿度环境仍能长时间保持超低的 D_k (<2.5)。相比之下,大部分FPI是通过三氟甲基的形式引入到PI结构中,例如2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(FA)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和4,4'-(六氟异丙基)二苯二酸酐(6FDA)等。G HOUGHAM等^[36-38]制备了一系列含氟单体及PI(图4中4~11),这些PI均具有超低的 D_k (2.55~2.85),进一步研究发现含氟基团的数目、类型和位置对 D_k 均有影响,含氟基团越多且对称取代,可以更有效地降低 D_k 。

3.1.2 含大体积结构聚酰亚胺

根据 Clausius-Mossotti 公式(4)可知,聚合物的

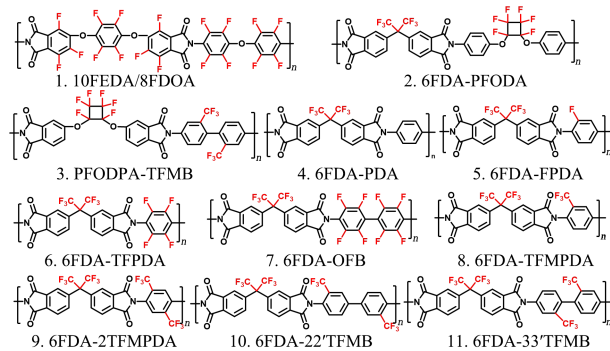


图4 含氟聚酰亚胺分子结构

Fig.4 Molecular structure of FPI

自由体积越大或极化越小,其 D_k 越低。目前构建大自由体积PI是降低 D_k 非常有效的方法,主要包括引入大侧基和大体积非共平面结构(扭结、螺环和Caro型结构)。这类结构通过扭曲主链结构和大刚性分子侧基,增大分子链间距离,减少分子链堆积密度,从而减少单位体积极化分子的数量,降低PI的 D_k 。

(1) 引入大侧基结构

在PI主链上引入大侧基通常有两种,一种是引入柔性非极性脂肪族长侧链,一定程度上可以增大分子链之间的距离,使PI的 D_k 小幅下降,但其耐热性会明显下降;另外一种引入刚性芳香族大侧基和氟化侧基,可以有效地限制分子链紧密堆积,使PI表现出超低的 D_k 。LIU Y等^[39]将三苯甲烷大侧基引入到PI中得到6FDA-TriPMPDA(图5中1)。由于引入大侧基三苯甲烷及形成扭曲主链结构,PI薄膜在10 kHz下的 D_k 低至2.33。LIU C等^[40]报道了一种含叔丁基和4-叔丁基苯基的PI(图5中2),由于这两种大侧基的引入,PI表现出低 D_k (2.78, 1 MHz)和优异的溶解性。LIU Y等^[41]还设计了一种含刚性主链和大刚性非平面共轭侧链聚酰亚胺(图5中3和4),其具有超低 D_k (1.52),但是引入大体积侧链导致PI吸水率过高、耐热性能下降等。

(2) 引入大体积非共平面结构

引入非共平面刚性结构也是改善PI性能的常用方法之一。研究人员开发出众多非共平面PI结构,利用空间位阻效应增大整体分子链的扭曲,与传统芳香族直线型PI相比,构建大体积非共平面结构PI可以明显增大自由体积,有效降低 D_k 。LIU Y等^[42-43]合成了一类非共平面结构的PI(图6中1)。由于含茈萸基结构和三氟甲基都可以降低分子极性,同时非共平面大体积含茈萸结构能够限制分子链的

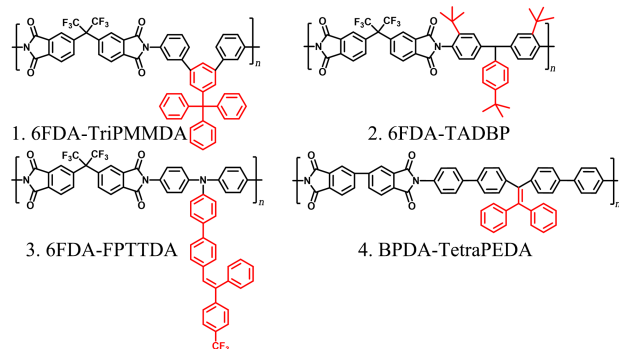


图5 含大侧基聚酰亚胺分子结构

Fig.5 Molecular structure of PI with bulky side groups

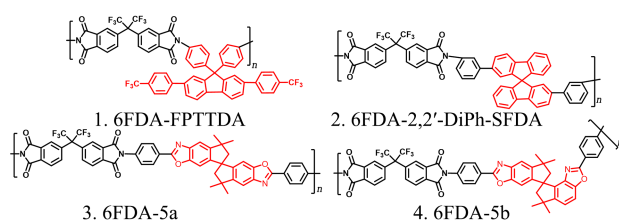


图6 含大体积非共平面结构聚酰亚胺

Fig.6 Molecular structure of PI with a bulky non-coplanar structure

紧密堆积,增大自由体积,使PI的 D_k 低至1.83(10 kHz),并且在接近 T_g (400℃)依然能保持稳定。JIAN L F等^[44]在二胺中引入非共平面2,2'-螺二苈基团(图6中2),通过调节单体结构大扭转角来调控PI分子链刚性和分子间相互作用,得到的PI薄膜在高频60 GHz下表现出超低 D_k (2.81)和 D_f (0.006 3)。XIAO P等^[45]报道了一系列含螺双苈并双苯并恶唑PI(图6中3和4),由于螺双苈结构和 CF_3 基的引入,大幅降低了PI的摩尔极化率和自由体积,使PI薄膜不仅表现出超高的透明性和耐热性,还表现出极低的 D_k (2.32, 10 GHz)。

3.1.3 含脂环结构聚酰亚胺

早期引入脂环结构是为了降低芳香族PI分子链间和链内电荷转移络合物(CTC)的形成,从而得到无色透明PI薄膜^[46],随后研究人员发现脂环结构的引入,可以有效增大自由体积,同时降低极化,从而显著降低 D_k 。最常见的脂环二酐有氢化均苯四甲酸二酐(H-PMDA)、氢化3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(H-BPDA)、环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、双螺^[4,7]桥亚甲基异苯并咪唑-5(3H)-酮二胺(CpODA)等二酐单体(如图7所示)。对于脂环二胺,大部分都是半脂肪半芳香二胺单体为主,如图7中的DAPI和ADMDA^[47]。对于全脂二胺,如图7中的DAHC和MMCA,由于单体氨基活性较低、耐热性和溶解性

差等缺点,在实际应用中没有成为主流二胺。这些脂环单体制备得到的PI通常不仅具有低 D_k (2.44~2.80),还具有高透明性。例如ZHI X X等^[48]使用脂环二酐(HBPDA)代替联苯二酐制备得到半脂环PI,不仅有效降低了 D_k (2.56, 1 MHz),而且提高了PI薄膜的透明性,但耐热性能下降明显。

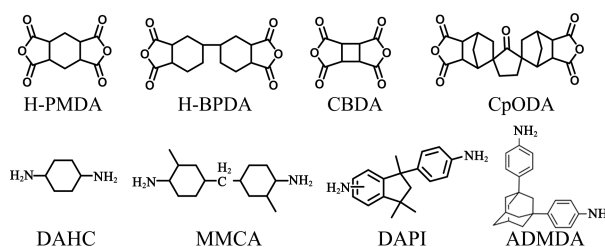


图7 常见含脂环二胺和二酐单体

Fig.7 Common alicyclic diamine and dianhydride monomers

3.2 低介电损耗聚酰亚胺薄膜

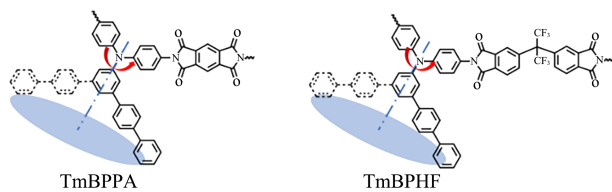
随着高频通信技术的全面发展,对介电绝缘材料的 D_f 提出了更高的要求。根据式(5)和式(6), D_f 和信号损耗呈线性正相关, D_f 决定了信号的稳定和效率,且频率越高,影响越大。现阶段研究中常见降低 D_f 的方法主要有减小极化、增大刚性结构和引入酯基。

3.2.1 含低极化结构聚酰亚胺

极化不仅会影响 D_k ,还会影响 D_f ,极化小的聚合物在高频电场下,偶极矩转动更小,因此产生的弛豫和能量损耗就更小。QIAN C等^[49-50]基于 β 弛豫设计了一种长侧链结构来降低PI的 D_k 和 D_f ,如图8所示。其中TmBPHF在10 kHz下表现出极好的介电性能, D_k 和 D_f 分别低至2.09和0.001 2。其机理为:在低于 T_g 时,整体链段被冻结,但是作为垂直基团的三苯基单元仍可以进行 β 弛豫,即在小范围内旋转运动,增大自由体积,同时偶极矩变化引起的 D_f 随着分子链之间相互作用的减弱而减小。然而,随着频率的增大,偶极矩变化速度加快, D_f 随之增大。根据相同的理论,LI H等^[51]制备了一批含有大量 CF_3 的PI薄膜,这些PI薄膜的 D_f 在1 MHz时低至0.001 3~0.002 8,这归因于其低极化率和大自由体积,但是随着频率升高, D_f 均呈上升趋势。因此,通过该方法降低高频 D_f 仍有待进一步研究。

3.2.2 含刚性结构聚酰亚胺

根据介电损耗的偶极弛豫理论,损耗主要来自偶极子为克服摩擦阻力而产生的能量损失。因此认为限制交变电场下偶极矩偏转幅度是降低介电

图8 基于 β 弛豫低极化聚酰亚胺Fig.8 Low-polarization PI based on β relaxation

损耗的有效策略之一,通常可通过减少分子链间距和增大分子链间相互作用力来实现。ZUO H等^[52]利用氢键来增大分子链间的相互作用力,抑制分子链的运动,如图9(a)所示,得到的PI具有低 D_f (0.001 3),但仅限在10 kHz下,随着频率的升高, D_f 增大;而酰胺键极性较高且极易吸水,导致 D_k 偏高,PI介电稳定性较差。HE J J等^[53]制备了一系列具有不同比例刚性和柔性骨架的PI(如图9(b)所示),PI薄膜的 D_f 在10 GHz下达到0.004 5~0.005 9。通过增加线性联苯结构的比例,减弱偶极矩的偏转,也可以降低PI的 D_f 。

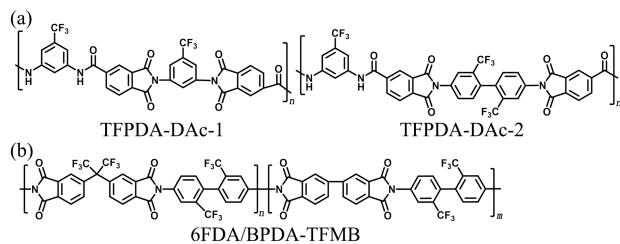


图9 含酰胺键聚酰亚胺和含联苯结构聚酰亚胺

Fig.9 PI containing amide bonds and PI containing biphenyl structures

3.2.3 含酯基结构聚酰亚胺

与PI相比,LCP同样是高频通信器件中非常理想的介电材料之一,其特点是在低频时 D_f 高、高频时 D_f 低^[54],主要原因为:LCP是半结晶聚合物,有序的晶区与无序的非晶区之间形成大量界面,低频时界面极化占主要贡献,导致 D_f 较高;而在高频时,其分子结构中的酯基C=O对高频电场不敏感,且结晶和高取向限制了内部偶极矩和分子链随交变电场的运动,导致 D_f 显著降低。由此研究人员尝试在PI中构建LCP结构,希望兼顾两者的优点。由于酯基的刚性和高取向结构可以限制分子链运动,最初被用来降低聚合物的CTE,随后发现其还可以降低聚合物的 D_f ^[55-56]。M HASEGAWA等^[57]合成了一系列含酯基二酐和二胺单体,通过聚合制得具有低 D_f (0.001 9)、低CTE和低吸水率的PI薄膜。研究发现

芳酯基片段在亚胺化诱导下呈现棒状面内取向,高度取向的芳酯基片段限制了偶极矩和分子链随高频电场的内部旋转,因而可以有效降低 D_f ,而且酯基对高频电场信号响应较差,抑制了弛豫现象。为进一步研究酯基对PI性能的影响,他们研究了不同侧基-CH₃、-OCH₃、-Ph等对PI介电性能的影响(图10(a))^[58-59],发现增大自由体积可以增大溶解性和降低 D_k ,但代价是取向破坏, D_f 随之上升。同时,他们还通过增加芳香族数量来进一步改善PI的性能(图10(b))^[60],发现降低主链中酰亚胺键可以有效降低薄膜的吸水率和极性,但力学性能有所下降。ZHANG C等^[61]设计合成了一系列含多酯基的二胺(AXEB,X=1、2或3),与6FDA或对亚苯基双(偏苯三酸酐)(TA2EB)进行聚合制备PI,由于酯基的调控作用,导致PI偶极弛豫时间延长和吸水率大幅降低,得到的两种PI薄膜表现出极低的 D_f (分别为0.003 0和0.001 3)。因此,通过引入酯基调控PI的介电性能是非常有效的策略,也是今后研究的一个方向。

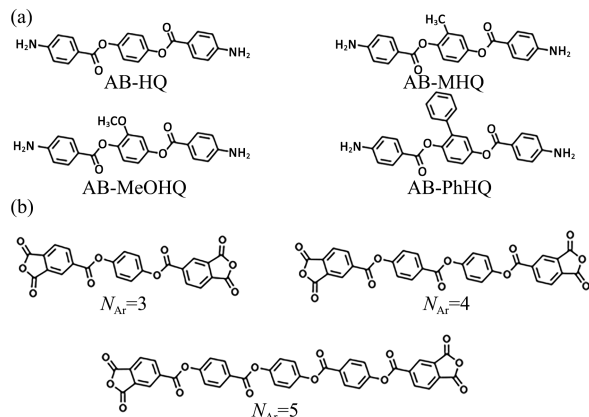


图10 含酯基二胺和二酐单体

Fig.10 Diamine and dianhydride monomers containing ester groups

基于LCP、PTFE等聚合物具有一定的结晶性,限制了分子链运动,使其 D_f 较低。根据该思路,研究人员尝试设计制备类液晶型PI,但常见的液晶型PI往往会引入极性片段,进而导致 D_k 升高。YIN Q等^[62]采用酯基作为液晶基元,6FDA作为柔性基元,通过酯基二酐和含氟二胺进行聚合制备类液晶型PI(图11(a))。这类PI在低频和高频下(1 MHz~0.75 THz)均保持低 D_f (0.001 8~0.004 7),但结晶的形成导致力学性能降低,特别是断裂伸长率下降明显。另外,ZHANG C等^[63]提出一种醚键柔性平衡策

略,即在聚酯酰亚胺中引入醚键得到聚醚酯酰亚胺(图11(b)),通过调控酯基与醚键的比例和苯环的“侧步”效应改善其相关性能。结果表明这些PI具有超低 D_f ($<2 \times 10^{-3}$)、低吸湿率($<0.7\%$)、高耐热性能($T_g > 420^\circ\text{C}$)和力学性能。

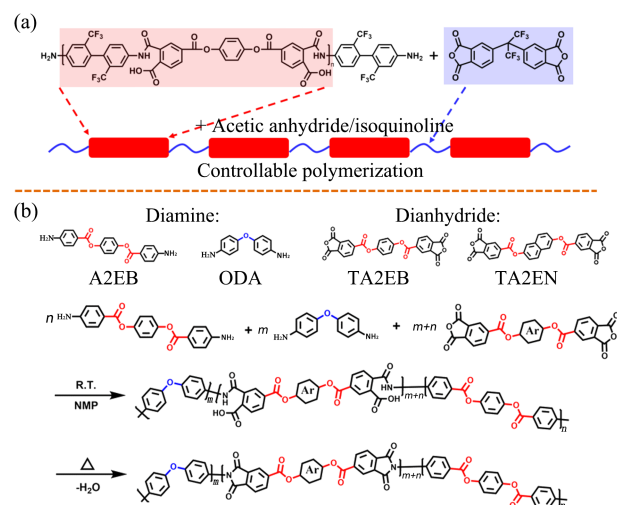


图11 类液晶聚酰亚胺(a)和聚醚酯酰亚胺结构(b)

Fig. 11 Molecular structure of liquid crystalline PI (a) and molecular structure of poly(ether ester imide) (b)

4 结束语

面向未来5G/6G高频通信、智能互联等领域的迫切需求,低介电低损耗PI薄膜的研究将向更深层次、更综合化的方向发展。在分子结构设计上,可继续开发新型特种单体(如含酯基、氟基团、大体积骨架单体),进一步突破PI介电性能的极限。另外,通过交联、超支化、构建本征微孔结构等方式对PI进行结构改性,同样是降低PI介电性能的重要途径。值得注意的是,研究方向从过去单一的介电性能转向“介电-热-机械”等综合性能平衡,确保PI在复杂的高频环境下保持长期的可靠性。最后,随着人工智能(AI)时代的到来,“AI+新材料”新模式通过数据驱动和相关算法高效揭示PI高分子材料的构效关系。例如机器学习和高分子合成相结合已受到广泛关注,未来可通过高通量计算指导实验设计,高效开展分子结构设计,大幅加速新型低介电PI材料的研发进程。

参考文献 References

[1] DANG S, AMUN O, SHIHADA B, et al. What should 6G be?[J]. Nature Electronics,2020,3(1):20-29.
[2] QUEVEDO T O, LIAO Q, CHEN Q, et al. Geodesic lens antennas for 5G and beyond[J]. IEEE Communications Magazine, 2022,60(1):40-45.

[3] DONG X, WAN B, ZHA J W. Versatile landscape of low- k polyimide: theories, synthesis, synergistic properties, and industrial integration[J]. Chemical Reviews,2024,124(12):7674-7711.
[4] 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 Mengge, LI Yidan, ZHANG Yan, et al. Research and application progress of low dielectric polymers for 5G communication[J]. Insulating Materials,2020,53(8):1-9.
[5] 陆健,邹国享,庄永兵.高频低介电半脂环聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].绝缘材料,2023,56(2):39-45.
LU Jian, ZOU Guoxiang, ZHUANG Yongbing. Preparation and properties of semi-alicyclic polyimide films with low dielectric constant and low dielectric loss at high frequency[J]. Insulating Materials,2023,56(2):39-45.
[6] KOHL P A. Low-dielectric constant insulators for future integrated circuits and packages[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering,2011,2:379-401.
[7] EGOROV V N, MASALOV V L, NEFYODOV Y A, et al. Dielectric constant, loss tangent, and surface resistance of PCB materials at K-band frequencies[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques,2005,53(2):627-635.
[8] 李明慧,代梦露,刘凤萍,等.低介电常数聚酰亚胺研究进展:结构与性能的关系[J].高分子通报,2023,36(8):1042-1075.
LI Minghui, DAI Menglu, LIU Fengping, et al. Research progress of low dielectric constant polyimides: the relationship between structure and dielectric properties[J]. Polymer Bulletin, 2023,36(8):1042-1075.
[9] DAKIN T W. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2006, 22(5):11-28.
[10] 李玉超,付雪连,战艳虎,等.高介电常数、低介电损耗聚合物复合电介质材料研究进展[J].材料导报,2017,31(15):18-23.
LI Yuchao, FU Xuelian, ZAHN Yanhu, et al. Advances in polymer dielectrics with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Materials Reports,2017,31(15):18-23.
[11] 胡凤英,段广宇,何依然,等.全有机耐高温聚合物电介质材料的研究进展[J/OL].精细化工, 2025: 1-16. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20250519>.
HU Fengying, DUAN Guangyu, HE Yiran, et al. Research progress on all-organic high-temperature polymer dielectric materials [J/OL]. Fine Chemicals, 2025:1-16. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20250519>.
[12] FENG Q K, ZHONG S L, PEI J Y, et al. Recent progress and future prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors[J]. Chemical Reviews,2022,122(3):3820-3878.
[13] FAN B, ZHOU M, ZHANG C, et al. Polymer-based materials for achieving high energy density film capacitors[J]. Progress in Polymer Science,2019,97:101143.
[14] ARBATTI M, SHAN X, CHENG Z Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant[J]. Advanced Materials, 2007,19(10):1369-1372.

- [15] 李欣蓊,梁昊,陈婷,等.低/超低介电常数聚酰亚胺的研究进展[J].塑料工业,2024,52(5):31-36.
LI Xinliu, LIANG Hao, CHEN Ting, et al. Research progress of polyimide with low or ultra-low dielectric constant[J]. China Plastics Industry,2024,52(5):31-36.
- [16] PRATEEK, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. Chemical Reviews,2016,116(7):4260-4317.
- [17] SAWADA R, ANDO S. Polarization analysis and humidity dependence of dielectric properties of aromatic and semialicyclic polyimides measured at 10 GHz[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2024,128(16):6979-6990.
- [18] ZHU T, YU Q, ZHENG W, et al. Intrinsic high- k -low-loss dielectric polyimides containing ortho-position aromatic nitrile moieties: reconsideration on Clausius-Mossotti equation[J]. Polymer Chemistry,2021,12(16):2481-2489.
- [19] ZAGORODNIY K, SEIFERT G, HMERMENN H. Metal-organic frameworks as promising candidates for future ultralow- k dielectrics[J]. Applied Physics Letters,2010,97(25):251905.
- [20] MIAO L, ZHAN L, LIAO S, et al. The recent advances of polymer-POSS nanocomposites with low dielectric constant[J]. 2024,45(5):2300601.
- [21] LUO Q, SHEN H, ZHOU G, et al. A mini-review on the dielectric properties of cellulose and nanocellulose-based materials as electronic components[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 303: 120449.
- [22] LI Y, SUN G, ZHOU Y, et al. Progress in low dielectric polyimide film- a review[J]. Progress in Organic Coatings,2022,172: 107103.
- [23] WANG L, YANG J, CHENG W, et al. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission[J]. Frontiers in Materials, 2021,8:774843.
- [24] 董玥,董霄,朱德兆,等.聚酰亚胺发展概况与应用展望[J].中国塑料,2022,36(9):85-95.
DONG Yue, DONG Xiao, ZHU Dezhaio, et al. An overview of development and application prospects of polyimide products [J]. China Plastics,2022,36(9):85-95.
- [25] ZHUANG Y, SEONG J G, LEE Y M. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains[J]. Progress in Polymer Science,2019,92:35-88.
- [26] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science,2012,37(7):907-974.
- [27] 王逸,谢志辉,张跃,等.聚酰亚胺带隙宽度调控策略及介电应用研究进展[J].绝缘材料,2025,58(6):1-8.
WANG Yi, XIE Zhihui, ZHANG Yue, et al. Research progress on modulation strategies of polyimide bandgap widthand dielectric applications[J]. Insulating Materials,2025,58(6):1-8.
- [28] 孙维凯,傅雅琴,常昊鑫,等.PTFE/FPI含氟聚酰亚胺复合薄膜的制备及高频工况下的介电性能研究[J].绝缘材料,2025,58(6):35-42.
SUN Weikai, FU Yaqin, CHANG Haoxin, et al. Synthesis of PTFE/FPI fluoropolyimide composite films and their dielectric properties under high frequency working conditions[J]. Insulating Materials,2025,58(6):35-42.
- [29] 陈晓玲,王经逸,王志文,等.低介电含氟聚硫醚酰亚胺的制备与性能研究[J].绝缘材料,2024,57(10):78-83.
CHEN Xiaoling, WANG Jingyi, WANG Zhiwen, et al. Preparation and performance of fluorinated polythioetherimide with lowdielectric constant[J]. Insulating Materials,2024,57(10):78-83.
- [30] JIA W, WANG J, MA L, et al. Mechanical properties and thermal stability of porous polyimide/hollow mesoporous silica nanoparticles composite films prepared by using polystyrene microspheres as the pore-forming template[J]. Journal of Applied Polymer Science,2019,137(23):48792.
- [31] 杨大令,韩晓倩,王立久.低介电常数聚酰亚胺基多孔复合材料的研究进展[J].材料科学与工程学报,2016,34(5):843-847.
YANG Daling, HAN Xiaoqian, WANG Lijiu. Research progress in preparation of low dielectric constant polyimide matrix porous composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2016,34(5):843-847.
- [32] 廉萌,童发钦,赵飞,等.玻璃粉复合聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究[J].中国塑料,2023,37(7):47-52.
LIAN Meng, TONG Faqin, ZHAO Fei, et al. Preparation and properties of polyimide/glass powder composite films[J]. China Plastics,2023,37(7):47-52.
- [33] LIU L, LV F, ZHANG Y, et al. Enhanced dielectric performance of polyimide composites with modified sandwich-like SiO₂@GO hybrids[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2017,99:41-47.
- [34] WATANABE Y, SHIBASAKI Y, ANDO S, et al. Synthesis and Characterization of novel low- k polyimides from aromatic dianhydrides and aromatic diamine containing phenylene ether and perfluorobiphenyl units[J]. Polymer Journal,2006,38(1):79-84.
- [35] PENG W, LEI H, QIU L, et al. Perfluorocyclobutyl-containing transparent polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss[J]. Polymer Chemistry,2022,13(26):3949-3955.
- [36] HOUGHAM G, TESORO G, SHAW J. Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides[J]. Macromolecules, 1994, 27 (13):3642-3649.
- [37] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A. Influence of free volume change on the relative permittivity and refractive index in fluoropolyimides[J]. Macromolecules,1996,29(10):3453-3456.
- [38] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A, et al. Polarization effects of fluorine on the relative permittivity in polyimides[J]. Macromolecules,1994,27(21):5964-5971.
- [39] LIU Y, ZHANG Y, LAN Q, et al. Synthesis and properties of high-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated tetraphenylethylene moieties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,2013,51(6):1302-1314.
- [40] LIU C, PEI X, HUANG X, et al. Novel non-coplanar and tertbutyl-substituted polyimides: solubility, optical, thermal and dielectric properties[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(2): 277-284.

- [41] LIU Y, QIAN C, QU L, et al. A bulk dielectric polymer film with intrinsic ultralow dielectric constant and outstanding comprehensive properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6543-6549.
- [42] LIU Y, ZHANG Y, LAN Q, et al. High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(6): 1212-1222.
- [43] LIU Y, ZHOU Z, QU L, et al. Exceptionally thermostable and soluble aromatic polyimides with special characteristics: intrinsic ultralow dielectric constant, static random access memory behaviors, transparency and fluorescence[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(2): 326-337.
- [44] JIAN L F, LU Z Y, ZHANG J Y, et al. Thermoplastic polyimide with low dielectric properties enabled by the 2,2'-spirobifluorene group[J]. 2024, 141(30): e55686.
- [45] XIAO P, HE X, ZHENG F, et al. Super-heat resistant, transparent and low dielectric polyimides based on spirocyclic bisbenzoxazole diamines with $T_g > 450^\circ\text{C}$ [J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(24): 3660-3669.
- [46] TAPASWI P K, HA C S. Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: design and synthesis[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2019, 220(3): 1800313.
- [47] MIAO J, HU X, WANG X, et al. Colorless polyimides derived from adamantane-containing diamines[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(37): 6009-6016.
- [48] ZHI X X, ZHANG Y, ZHANG X M, et al. Preparation and properties of semi-alicyclic colorless polyimide films and light-colored sheets with low dielectric features for potential applications in optoelectronic integrated circuits[J]. *Express Polymer Letters*, 2021, 15: 1051-1062.
- [49] QIAN C, BEI R, ZHU T, et al. Facile strategy for intrinsic low- k dielectric polymers: molecular design based on secondary relaxation behavior[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(12): 4601-4609.
- [50] QIAN C, FAN Z G, ZHENG W W, et al. A facile strategy for non-fluorinated intrinsic low- k and low-loss dielectric polymers: valid exploitation of secondary relaxation behaviors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(3): 213-219.
- [51] LI H, LIU J, WANG K, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(3,5-difluoromethylphenyl)ethylidene]diphthalic anhydride and aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2006, 47(4): 1443-1450.
- [52] ZUO H, QIAN G, LI H B, et al. Reduced coefficient of linear thermal expansion for colorless and transparent polyimide by introducing rigid-rod amide units: synthesis and properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(20): 2999-3008.
- [53] HE J J, YANG H X, ZHENG F, et al. Dielectric properties of fluorinated aromatic polyimide films with rigid polymer backbones [J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 649.
- [54] BLACKWELL J, CHENG H M, BISWAS A. X-ray analysis of the structure of the thermotropic copolyester XYDAR[J]. *Macromolecules*, 1988, 21(1): 39-45.
- [55] HASEGAWA M, SAKAMOTO Y, TANAKA Y, et al. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion (CTE) and low water absorption (III). use of bis(4-aminophenyl)terephthalate and effect of substituents[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(7): 1510-1524.
- [56] HASEGAWA M, HIRAI T, ISHIGAMI T, et al. Optically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion. 2: effect of the introduction of alkyl-substituted p-biphenylene units[J]. *Polymer International*, 2018, 67(4): 431-444.
- [57] HASEGAWA M, TOKUBAGA R, HASHIMOTO K, et al. Crosslinkable polyimides obtained from a reactive diamine and the effect of crosslinking on the thermal properties[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 139: 181-188.
- [58] HASEGAWA M, TANAKA Y, TPMINAGA A. γ -Butyrolactone-processable high-modulus poly(ester imide)s[J]. *Polymer International*, 2012, 61(3): 466-476.
- [59] LI H, BAO F, LI S, et al. Preparation of fluorinated polyimides with low dielectric constants and low dielectric losses by combining ester groups and triphenyl pyridine structures[J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(1): 22-29.
- [60] HASEGAWA M, SAITO T, TSUJIMURA Y. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion and low water absorption (IV): effects of ester-linked tetracarboxylic dianhydrides with longitudinally extended structures[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(3): 389-406.
- [61] ZHANG C, HE X, LU Q. Polyimide films with ultralow dielectric loss for 5G applications: influence and mechanism of ester groups in molecular chains[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 200: 112544.
- [62] YIN Q, QIN Y, LV J, et al. Reducing intermolecular friction work: preparation of polyimide films with ultralow dielectric loss from MHz to THz frequency[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(49): 17894-17903.
- [63] ZHANG C, HE X, LU Q. High-frequency low-dielectric-loss in linear-backbone-structured polyimides with ester groups and ether bonds[J]. *Communications Materials*, 2024, 5(1): 55.

收稿日期:2025-10-19;修回日期:2025-12-06。

作者简介:

刘永浩(2003-),男(汉族),安徽亳州人,硕士生,主要从事聚酰亚胺分子设计与合成;

通信作者:肖鹏(1994-),男(汉族),江西赣州人,副教授,博士,主要从事高性能聚酰亚胺材料的研究。