

# 含氟聚酯-酰亚胺的结构与介电性能研究

张钺钢<sup>1</sup>, 贺晓杰<sup>1</sup>, 张步峰<sup>2</sup>, 路庆华<sup>3\*</sup>

(1. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092;

2. 株洲时代华鑫新材料技术股份有限公司, 湖南 株洲 412000;

3. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

**摘要:** 受到具有高频低介损特征的液晶聚酯分子结构的启发, 将酯基和降低介电常数的含氟基团引入聚酰亚胺结构, 探索易加工、高性能、低介电和低介损聚酰亚胺的分子设计方法。本文首先研究结构单元中酯基的数量、连接方式、类型(苯酯基、萘基酯基)等对聚酰亚胺介电性能、力学性能、热性能和吸水率的影响。在此基础上, 进一步将 $-CF_3$ 侧基引入酯基的二胺单体中, 探索其对聚酯-酰亚胺介电性能、力学性能和热性能的影响。结果表明: 含酯单体的刚性直链, 提高了聚酰亚胺的结晶性, 大幅降低了聚酰亚胺的介电损耗, 同时具备低吸水率、高拉伸强度与高耐热性; 而 $-CF_3$ 的引入不显著影响聚酯酰亚胺分子链的紧密堆积和结晶性, 从而在保留聚酯-酰亚胺低介电损耗的同时, 进一步降低了聚酯-酰亚胺的介电常数, 还改善了聚酯-酰亚胺的力学性能, 高耐热及低吸水特性得以保持。研究结果可为高频低介电常数、低介电损耗、高性能聚酰亚胺的分子设计提供理论指导。

**关键词:** 低介电常数; 低介电损耗; 聚酯-酰亚胺; 低热膨胀系数; 高频

## Study on structure and dielectrical properties of fluorine-containing polyester-imides

ZHANG Chengng<sup>1</sup>, HE Xiaojie<sup>1</sup>, ZHANG Bufeng<sup>2</sup>, LU Qinghua<sup>3\*</sup>

(1. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Zhuzhou Times Huaxin New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Inspired by the molecular architecture of liquid-crystalline polyester resins that exhibit inherently low dielectric loss at high frequency, we incorporated ester moieties and fluorinated substituents for reducing dielectric constant, into polyimide backbones to develop polyimides with good processability, high mechanical performance, and low-dielectric characteristics. Firstly, effect of the number of ester linkages per repeat unit, their connection topology, and their chemical identity (phenyl vs. naphthyl esters) on the dielectric properties, mechanical properties, thermal properties, and water absorption of polyimides were systematically explored. On this basis,  $-CF_3$  pendent groups were subsequently introduced into ester-containing diamines to evaluate their influence on the dielectric, mechanical, and thermal properties of the resulting polyester-imides. The results demonstrate that the rigid and linear topology of ester-bearing monomers enhances the chain packing and crystallinity of polyimides, leading to a substantial reduction in dielectric loss of polyimides together with low water absorption, high tensile strength and excellent thermal properties. Concurrently, the incorporation of trifluoromethyl substituents does not disrupt the dense chain packing and crystallinity of polyester-imide chains, thereby preserving the low dielectric loss, low water absorption and high thermal properties of polyester-imides while further reducing the dielectric constant and improving mechanical robustness. These findings can provide theoretical guidance for the molecular design of high-performance polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency applications.

**Key words:** low dielectric constant; low dielectric loss; polyester-imide; low coefficient of thermal expansion; high frequency

万物互联、车载通信、数字健康、大数据等对传输速率的要求,通信频率逐步进入 5G 和 6G 时代。信号传输速率和介电常数( $D_k$ )呈负相关,而信号传输的损耗和介电常数以及介电损耗( $D_f$ )呈正相关。为确保高频信号的传输速率和保真度,要求绝缘介电材料具有低的介电常数和介电损耗<sup>[1]</sup>。与此同时,还需要材料具有足够的强度、韧性、高温稳定性、耐溶剂性等以支撑多层布线结构并抵抗外部的冲击。因此,具有低  $D_k$  和  $D_f$  的高性能聚合物和复合材料引起企业界和学术界的极大关注。近年来,已有多种低介电常数的聚合物被研究报道,包括含氟聚酰亚胺(FPI)<sup>[2-3]</sup>、聚苯并环丁烯(BCB)<sup>[4]</sup>、聚苯并噁嗪<sup>[5]</sup>、聚倍半硅氧烷<sup>[6]</sup>等。其中聚酰亚胺由于具有良好的综合性能,包括力学性能、热性能、绝缘性能、加工性能等倍受人们的关注。

根据 Clausius-Mossotti 公式(如式(1)所示),聚合物的介电常数与其分子结构密切相关。降低分子结构的摩尔极化率( $P$ )和增加自由体积( $V$ )有利于降低聚合物的介电常数。

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

为此,人们提出在聚酰亚胺结构中引入低极化率的含氟基团<sup>[7]</sup>、苄环或苯环等大侧基<sup>[8]</sup>,或采用脂环结构单体<sup>[9]</sup>、复合微纳空洞结构<sup>[10]</sup>等来降低介电常数。K GOTO 等<sup>[11]</sup>发现聚酰亚胺的介电常数与结构单元中亚胺环的比例成正比,因此提出降低亚胺环的比例来获得低  $D_k$  的聚酰亚胺材料。本研究团队前期的理论计算模拟也证明了聚酰亚胺的  $D_k$  值与结构单元中的含氟量成反比<sup>[12]</sup>。介电损耗是由于分子极化过程不能跟上外加交变电场的变化速度产生的松弛损耗。介电损耗主要分为松弛损耗和能量损耗两部分,松弛损耗由偶极矩极化决定;能量损耗由电介质内部分子链或偶极矩的翻转运动以及可能存在的小分子(水分子)或电荷的摩擦碰撞决定。因此,降低介电损耗的方法包括:①降低极性;②降低偶极矩和分子链随交变频率运动而产生的摩擦和碰撞;③减少电介质内部的极性小分子。目前的研究主要集中在常频(1 kHz~10 MHz)条件下聚酰亚胺介电常数的降低,对高频条件下聚酰亚胺介电常数和介电损耗与分子结构的关系尚不明确。因此,探索高频下具有低介电常数、低介电损耗聚酰亚胺的分子设计规则具有重要意义。

目前应用于通信行业的聚合物介电材料主要

有液晶聚合物(LCP)<sup>[13-14]</sup>、聚四氟乙烯(PTFE)<sup>[15-16]</sup>、聚苯醚(PPE)<sup>[17-18]</sup>以及聚酰亚胺(PI)<sup>[19-20]</sup>。PTFE 和 PPE 膜都由于较差的加工性、低弹性模量、低粘附性以及较差的耐热性,很难适用于高频超薄电路。LCP 和 PI 是 5G 高频通信中主要使用的介电材料。其中 LCP 薄膜具有极低的介电损耗(0.004, 1 GHz)和低的吸水率(0.2%),但是 LCP 结构单一、加工能力差等缺点限制了其进一步推广使用。PI 因其优异的热性能被作为金属间连接的绝缘介质层广泛应用于集成电路中。但是,商用 PI 膜吸水率高,而且在 5G 的毫米波波段使用时介电损耗过高,限制了其在高频设备上的应用。因此需要对 PI 薄膜进行结构设计,降低其介电损耗和吸水率,以达到 5G 高频设备的要求。受到 LCP 分子结构启发,设计含酯基结构的聚酰亚胺有可能达到降低聚酰亚胺的介电损耗,同时结合含氟基团有可能实现高频下低介电常数和低介电损耗的目的。

本文首先将酯基结构引入聚酰亚胺结构单元中,分别研究酯基的个数、连接方式、类型等对聚酰亚胺介电性能的影响。在此基础上,进一步在二胺中引入三氟甲基( $-\text{CF}_3$ ),探索其对聚酰亚胺介电性能的影响,为开发兼具低介电常数、低介电损耗的高性能聚酰亚胺提供一种新的分子设计思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

间苯二酚(HO-B2, 99%)、1,4-苯二酚(HO-B, 99%)、2,6-二羟基萘(HO-N, 99%)、2,7-二羟基萘(HO-N<sub>2</sub>, 99%)、4-羟基苯甲酸(HBA, 99%),均由阿达玛斯提供;4-硝基苯甲酰氯(4-NBC, 98%)、间硝基苯甲酰氯(3-NBC, 98%)、吡啶(Pyridine)、四氢呋喃(THF)、钯碳 10%(Pd/C)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均从百灵威购置;均苯四甲酸二酐(PMDA, 99%)、对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐(TA2EB, 99%)、[4-(4-氨基苯甲酰基)氧苯基]4-氨基苯甲酸酯(A2EB, 99%)、4-氨基苯甲酸 4-氨基苯酯(A1E, 99%)、对苯二胺(PDA, 99%),均由天津众泰化工科技有限公司提供。

### 1.2 测试与表征

凝胶渗透色谱(GPC):使用 HLC-8320GPC 型凝胶渗透色谱仪(日本, TOSOH)测试,以含 0.03 mol/L 溴化锂(LiBr)和 0.03 mol/L 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )的 DMAc 溶液为淋洗液,以聚苯乙烯(PS)为标样。傅

里叶红外光谱(FT-IR):使用 Nicolet iS-5 型傅里叶变换红外光谱仪(美国, Thermo Scientific)进行表征。广角 X 射线衍射(WAXD):使用 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪(日本, Rigaku)进行表征,采用单色 Cu-K $\alpha$  辐射( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  范围为  $5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ 。高频介电性能:使用 E5080B 型矢量网络分析仪(美国, Keysight Technologies)进行测试,测试频率为  $10 \text{ GHz}$ , 测试温度为  $25^\circ\text{C}$ , 湿度为  $40\%\text{RH}$ , 样品面积为  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ , 厚度为  $30 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ , 测试 10 次去掉极端值,结果取平均值。力学性能:使用 SUST CMT-1104 型万用拉力机(中国, 三恩时科技)进行测试,拉伸速率为  $5 \text{ mm/min}$ , 测试 5 次,结果取平均值。差示扫描量热分析(DSC):使用 Discovery DSC 250 型差示扫描量热仪(美国, TA)测试,  $\text{N}_2$  气氛,加热速度和冷却速度均为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $50 \sim 350^\circ\text{C}$ , 循环 1.5 次,结果取第二次升温曲线;动态热机械分析(DMA):使用 Q800 型动态热机械分析仪(美国, TA)测试,样品宽度为  $5.3 \text{ mm}$ , 测试模式为动态拉伸模式,测试频率为  $1 \text{ Hz}$ , 测试温度范围为  $50 \sim 500^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热膨胀系数(CTE):使用 Q400 型热机械分析仪(TMA)(美国, TA)进行测试,薄膜样品宽度为  $3 \text{ mm}$ , 测试模式为拉伸模式,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 静态力设定为  $0.05 \text{ N}$ 。测试流程:样品经过两次升温循环,第 1 次从室温升温至  $150^\circ\text{C}$  以消除薄膜内应力,第 2 次从室温升温至  $320^\circ\text{C}$ ,取第二次升温曲线;热失重分析(TGA):使用 Discovery TGA550 型热重分析仪(美国, TA)测试,  $\text{N}_2$  气氛,先以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升温至  $120^\circ\text{C}$ , 保持  $10 \text{ min}$  除去样品中的水分,待温度降至  $40^\circ\text{C}$  后再以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛。

### 1.3 计算模拟

采用 Materials Studio 2019 和 Gaussian 09 软件进行计算。其中, Sketch 和 Atoms and bond 工具用于构建聚酰亚胺的重复单元, Build Polymer 模块用于构建聚酰亚胺的分子链,聚合度为 15,模型由 12 条链组成。回转半径( $R_g$ )、Kuhn 长度( $A_k$ )、内聚能密度(CED)、自由体积分数(FFV)采用分子动力学方法计算;偶极矩(Dipole moment)和体积极化率( $\alpha/V$ )采用量子化学方法计算,计算采用混合泛函 B3LYP 并结合 6-31G(d)基组。

### 1.4 单体合成

单体的合成路线如图 1 所示,由对硝基苯基酰氯和二苯酚制备二硝基化合物,然后经过钨碳加氢还原制成单体。具体合成步骤和结构表征见文献[21-22]。

### 1.5 聚酯-酰亚胺薄膜的制备

所有聚酯-酰亚胺薄膜均采用传统的两步热亚胺化法制备。下面以二胺 A2EB 和二酐 TA2EB 为例,介绍聚酯-酰亚胺的薄膜制备步骤:将  $100 \text{ mL}$  三口烧瓶和聚四氟乙烯搅拌桨放置于  $80^\circ\text{C}$  鼓风干燥箱中干燥  $1 \text{ h}$  备用,保证仪器无水。在干燥的  $100 \text{ mL}$  三口烧瓶中加入 A2EB ( $1.7418 \text{ g}$ ,  $5.00 \text{ mmol}$ )、NMP ( $5 \text{ mL}$ ),搅拌均匀以分散 A2EB 单体,再加入等摩尔比的 TA2EB ( $2.2917 \text{ g}$ ,  $5.00 \text{ mmol}$ )和 NMP ( $10 \text{ mL}$ ),不断通入  $\text{N}_2$ ,将搅拌转速调至  $100 \sim 120 \text{ r/min}$ 。随着反应进行,分散的单体粉末不断溶解直至混合物变成黄色透明胶液。胶液黏度随反应的进行逐步增大,在搅拌过程中适当补加 NMP,防止出现凝胶,持续搅拌  $24 \text{ h}$ ,最后制得黄色透明且具有一定黏度的 PAA 溶液。

将脱泡好的 PAA 胶液倒入玻璃板上,调节刮刀高度为  $500 \text{ }\mu\text{m}$ ,使用自动涂膜机以  $5 \text{ mm/min}$  的涂布速度,将胶液均匀流延在玻璃板上。将带有胶液的玻璃板放置在真空烘箱内,在  $100^\circ\text{C}$  下除溶剂  $3 \text{ h}$ ,然后放置高温烘箱中亚胺化,分别在  $250$ 、 $300$ 、 $330^\circ\text{C}$  下各保持  $1 \text{ h}$ ,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。等烘箱降温至  $50^\circ\text{C}$ ,取出玻璃板置于热水中浸泡,剥离得到聚酯-酰亚胺薄膜。用去离子水冲洗薄膜,置于鼓风烘箱中  $80^\circ\text{C}$  干燥  $1 \text{ h}$ ,最终得到厚度为  $30 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$  的聚酯-酰亚胺薄膜,所有薄膜统一采用二胺名称-二酐名称的规则命名,干燥后密封保存备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

聚酯-酰亚胺(PEsIs)的分子量、分子量分布如表 1 所示。从表 1 可以看出,PEsIs 的数均分子量和重均分子量分别分布在  $1.24 \times 10^4 \sim 6.78 \times 10^4 \text{ g/mol}$  和  $1.67 \times 10^4 \sim 11.66 \times 10^4 \text{ g/mol}$  范围内,分子量分布(PDI,  $\text{PDI}=M_w/M_n$ ) 在  $1.19 \sim 1.83$  范围内。聚酯-酰亚胺的分子量与对应二胺的溶解性、亲核能力有很大关系。含酯基二胺的溶解性普遍较差,因此在聚合时需要将其先分散在溶剂中再随着反应进行逐

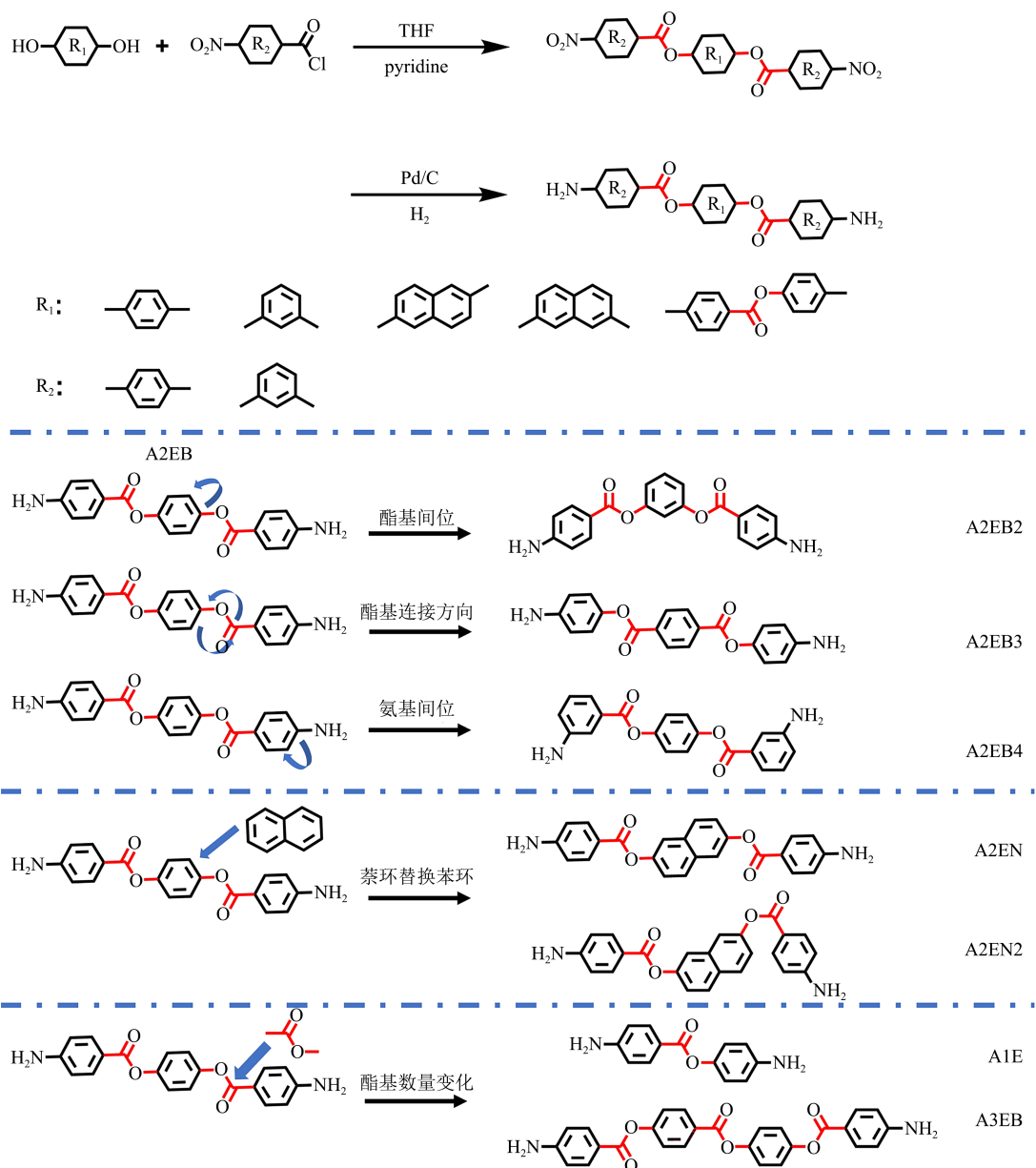


图1 含酯基二胺单体的合成路线及二胺单体的分类

Fig.1 Synthetic routes of ester-based diamine monomers and classification of diamine monomers

渐溶解聚合。二胺的亲核能力是决定聚酯-酰亚胺分子量的关键因素之一。酯基是吸电子基,苯胺和碳原子( $-\text{C}=\text{O}$ )连接时会吸电子,而和氧原子( $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ )连接会给电子,因此酯基的位置和连接方式对氨基的化学位移影响很大。由于A2EB3和A2EB4的氨基具有相对较高的亲核性(化学位移在高场),A2EB3-TA2EB和A2EB4-TA2EB具有较大的分子量。但是A2EB4-TA2EB结晶性(图1)太高,表现出较差的成膜性。因此和刚性的PDA-TA2EB一样,制备的薄膜容易脆裂。

PEsIs的红外光谱如图2所示。从图2可以看出,所有PEsIs在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{C}-\text{N}-$ 伸缩振动峰

和 $3\,400\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动带消失,而在 $1\,788\sim 1\,784\text{ cm}^{-1}$ 处的亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰、 $1\,721\sim 1\,712\text{ cm}^{-1}$ 处的亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰以及 $1\,382\sim 1\,365\text{ cm}^{-1}$ 处的亚胺环 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动峰出现,证明聚酰胺酸已经完全亚胺化。另外,在 $1\,267\sim 1\,247\text{ cm}^{-1}$ 处都出现了酯基的 $-\text{C}-\text{O}-$ 伸缩振动特征峰,证明聚酰亚胺都含有酯基基团。

## 2.1 凝聚态结构

聚合物分子链的松弛与凝聚态结构密切相关,图3为PEsIs的X射线衍射图谱。从图3可以看出,与聚酰亚胺的馒头弥散峰不同,PEsIs都具有尖锐的结晶峰,这归因于聚酯-酰亚胺分子链的有序排列

表 1 PEsIs 的数均分子量( $M_n$ )、重均分子量( $M_w$ )、分子量分布(PDI)及成膜情况

Table 1 The number-average molecular weight ( $M_n$ ), weight-average molecular weight ( $M_w$ ), molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) and film formation of PEsIs

| PEsIs       | $M_n$<br>/( $\times 10^4$ g/mol) | $M_w$<br>/( $\times 10^4$ g/mol) | PDI<br>( $M_w/M_n$ ) | 成膜<br>情况 |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------|
| A2EB-TA2EB  | 2.61                             | 3.33                             | 1.54                 | 完整       |
| A2EB2-TA2EB | 2.32                             | 3.65                             | 1.57                 | 完整       |
| A2EB3-TA2EB | 6.78                             | 11.66                            | 1.72                 | 完整       |
| A2EB4-TA2EB | 6.54                             | 11.60                            | 1.77                 | 破裂       |
| A2EN-TA2EB  | 1.27                             | 1.73                             | 1.35                 | 完整       |
| A2EN2-TA2EB | 1.24                             | 1.67                             | 1.34                 | 完整       |
| PDA-TA2EB   | 2.51                             | 4.60                             | 1.83                 | 破裂       |
| A1E-TA2EB   | 2.93                             | 3.70                             | 1.26                 | 完整       |
| A3EB-TA2EB  | 2.57                             | 3.06                             | 1.19                 | 完整       |

和紧密堆积,促使聚酰亚胺呈现高取向性和出现结晶相态。通过对  $2\theta$  为  $5^\circ\sim 35^\circ$  的分峰拟合和计算可得到 PEsIs 的结晶度。根据分峰拟合的结果可知,

PEsIs 均具有一定的结晶性,结晶度在  $12\%\sim 38\%$  之间,而且结构、酯基的数量对聚酰亚胺结晶的影响较大。在同分异构中,A2EB-TA2EB 结晶度高于 A2EB2-TA2EB,这是因为中间苯环对位连接使分子链更为平整,堆积更为紧密,而中间苯环间位连接,则会出现较大的空间位阻,分子链之间存在较大的自由空间,降低链段之间的紧密堆积和取向性。与之相似的是萘环结构的 A2EN-TA2EB 和 A2EN2-TA2EB,1,4 位的萘环具有更多的扭曲空间,降低了聚酰亚胺分子链的取向性,因此 A2EN2-TA2EB 结晶度较低。A2EB-TA2EB 和 A2EB3-TA2EB 之间 XRD 峰型并没有太多差异。而 A2EB4-TA2EB 相对于其他聚酰亚胺具有多个结晶峰,应该与其分子链结构相关,位于间位的酰亚胺键,在亚胺化过程中可能存在旋转结构,可以构建更多的聚集态结构,因而存在更多晶型。酯基数量也会影响结晶情况,

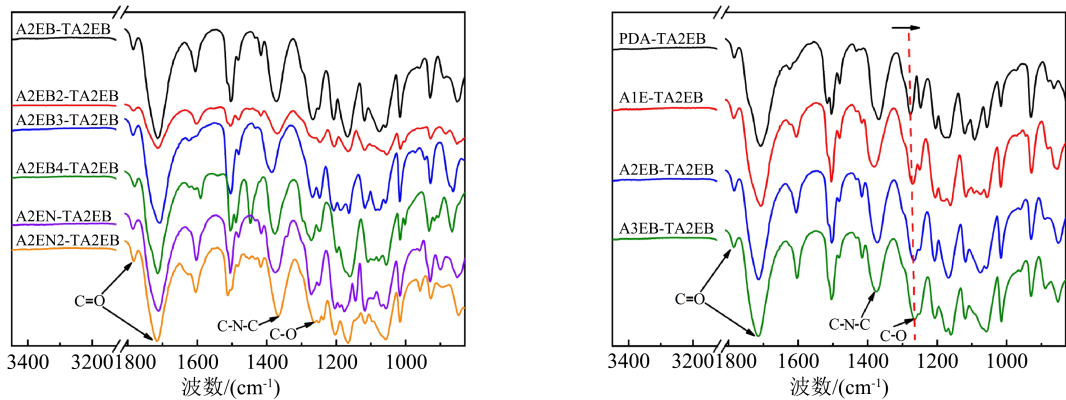


图2 PEsIs 的红外光谱

Fig.2 FTIR of PEsIs

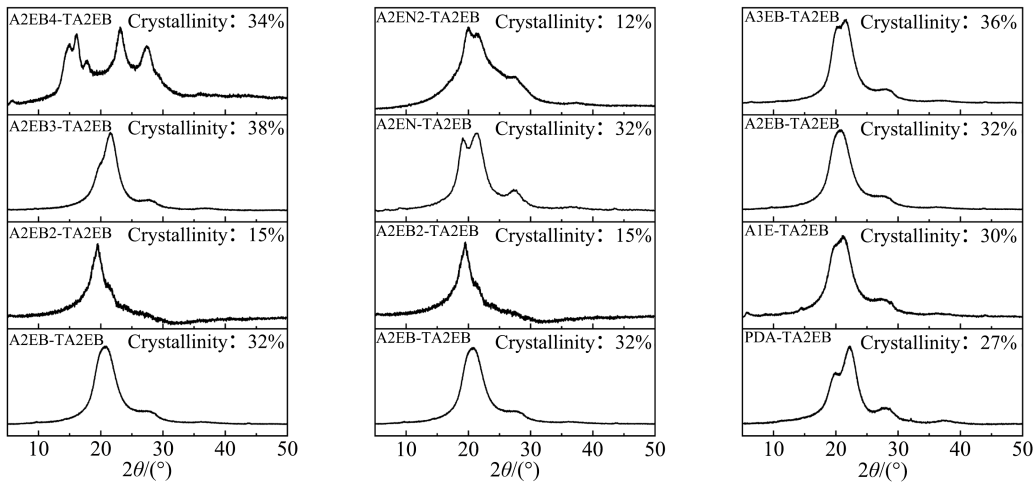


图3 PEsIs 的XRD曲线及其结晶度

Fig.3 The XRD curves and crystallinity of PEsIs

酯基占比越高,取向越好,结晶度越高。为进一步研究含酯基聚酰亚胺结晶的原因,对该系列聚酰亚胺分子链进行计算模拟,模拟结果见表2。从表2可以看出,由于酯基的刚性结构,PEsIs分子链刚性较大( $R_g>41.8\text{ \AA}$ ,  $CED>450.3\text{ J/cm}^3$ )。酯基属于极性基团,除去部分偶极极其对称的结构(A2EN-TA2EB和A2EB3-TA2EB),大部分PEsIs的偶极矩偏高。由于结构不同,对PEsIs计算模拟出的各个参数结果也不同。相较于A2EB-TA2EB, A2EB3-TA2EB由于酯基的连接方向不同,  $R_g$  偏高( $65.9\text{ \AA}$  vs  $53.2\text{ \AA}$ ),表明其刚性更大,并且偶极矩更低( $0.65\text{ D}$  vs

$3.12\text{ D}$ ),表明分子链更为对称,堆积更为致密,薄膜可能会出现比较脆的情况。A2EB4-TA2EB 则有更低的  $R_g$  ( $41.8\text{ \AA}$  vs  $53.2\text{ \AA}$ )和  $A_r$  ( $0.86\text{ \AA}$  vs  $6.20\text{ \AA}$ ),间位的酰亚胺键促使分子链柔性更大,可以促成更多晶型,这与XRD一致。随着酯基数量的增加,分子链的刚性也随之递增, A3EB-TA2EB的  $R_g$  增加至  $68.9\text{ \AA}$ , CED增加至  $517.3\text{ J/cm}^3$ ,自由体积分数下降至  $17.4\%$ ,这是因为酯基是极性基团,偶极矩和体积极化率升高。分子链和聚集态的刚柔性、自由体积、偶极矩以及极化率对PEsIs介电性能的影响很大。

表2 PMEsIs聚集态参数的分子动力学和量子化学模拟  
Table 2 Molecular dynamics and quantum chemical simulations of PMEsIs aggregation state parameters

| PEsIs       | 回转半径( $R_g$ )  | Kuhn长度( $A_r$ ) | 内聚能密度(CED)           | 自由体积分数(FFV) | 偶极矩/D | 体积摩尔极化率( $\alpha/V$ )                                |
|-------------|----------------|-----------------|----------------------|-------------|-------|------------------------------------------------------|
|             | / $\text{\AA}$ | / $\text{\AA}$  | /( $\text{J/cm}^3$ ) | /%          |       | /( $\text{a.u.}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) |
| A2EB-TA2EB  | 53.2           | 6.20            | 490.6                | 18.5        | 3.12  | 0.973                                                |
| A2EB2-TA2EB | 53.0           | 2.24            | 510.7                | 17.9        | 4.59  | 0.997                                                |
| A2EB3-TA2EB | 65.9           | 3.45            | 488.7                | 17.4        | 0.65  | 1.019                                                |
| A2EB4-TA2EB | 41.8           | 0.86            | 495.8                | 17.2        | 3.76  | 0.993                                                |
| A2EN-TA2EB  | 65.9           | 4.91            | 489.5                | 21.1        | 0.40  | 1.005                                                |
| A2EN2-TA2EB | 59.0           | 3.28            | 492.7                | 20.2        | 4.86  | 0.962                                                |
| PDA-TA2EB   | 44.7           | 6.68            | 450.3                | 18.9        | 1.76  | 0.973                                                |
| A1E-TA2EB   | 46.5           | 4.46            | 477.4                | 18.6        | 3.64  | 0.973                                                |
| A3EB-TA2EB  | 68.9           | 6.36            | 517.3                | 17.4        | 5.93  | 1.042                                                |

2.3 介电性能

PEsIs在10 GHz频率下的介电常数和介电损耗如表3所示。从表3可以看出,PEsIs都具有适中的介电常数( $D_k=3.23\sim3.32$ )和低的介电损耗( $D_f=1.27\times10^{-3}\sim2.44\times10^{-3}$ )。PEsIs具有低介电损耗的原因主要有:①分子链结构刚性大,局部的链段运动受到抑制;②分子链间相互作用力强,分子链堆积紧密,进而抑制偶极矩和分子链的旋转;③聚酰亚胺具有结晶性结构,且晶面间距较小,进一步抑制偶极矩和分子链在高频交变电场下的取向运动。PEsIs的介电常数和商用Kapton等常见聚酰亚胺的介电常数( $D_k=3.20\sim3.30$ )相差不大,这是由于一方面酯基是极性基团,增加极化率,另一方面引入酯基后分子链堆积更为紧密,自由体积下降。图4为PEsIs介电常数与介电损耗的关系图。从图4可以看出,介电常数和介电损耗呈现反比关系,这主要与两者的影响因素有关:介电常数与极化和自由体积等因素相关,极化越少,自由体积越大,介电常数越小;而介电损耗是来自于聚合物极化过程中产生

表3 PEsIs的介电常数和介电损耗(干燥,10 GHz下)  
Table 3 The dielectric constant and dielectric loss of PEsIs (dry, 10 GHz)

| PEsIs       | $D_k$ | $D_f/(\times10^{-3})$ |
|-------------|-------|-----------------------|
| A2EB-TA2EB  | 3.28  | 1.47                  |
| A2EB2-TA2EB | 3.28  | 1.82                  |
| A2EB3-TA2EB | 3.32  | 1.33                  |
| A2EB4-TA2EB | 3.32  | 1.98                  |
| A2EN-TA2EB  | 3.28  | 1.44                  |
| A2EN2-TA2EB | 3.25  | 1.78                  |
| PDA-TA2EB   | 3.23  | 2.44                  |
| A1E-TA2EB   | 3.25  | 1.68                  |
| A3EB-TA2EB  | 3.30  | 1.27                  |

的介电弛豫以及在极化过程中因碰撞或摩擦等原因造成的能量损失,也就是偶极矩以及分子链局部运动越受限制,介电损耗越小,即需要自由体积相对较小,分子链取向和分子链间相互作用力相对较高。其中,比较直观的是酯基数量的变化和介电常数及介电损耗的关系:酯基数量越多,分子链刚性、取向性越高,分子链间作用力越大,介电损耗越低

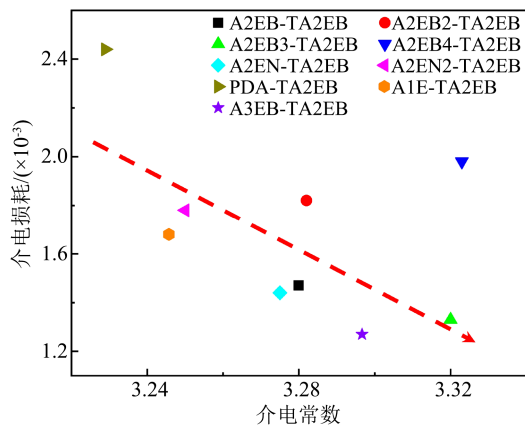
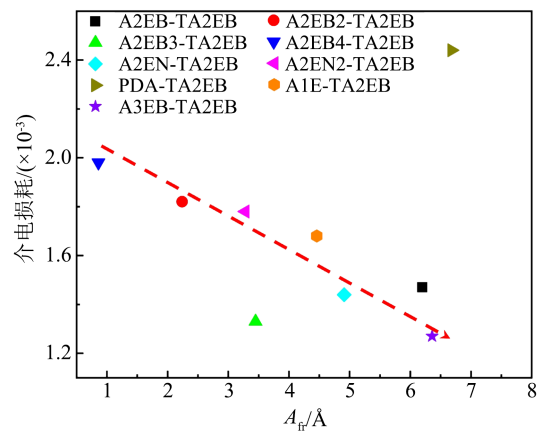


图4 PEsIs介电常数和介电损耗的关系

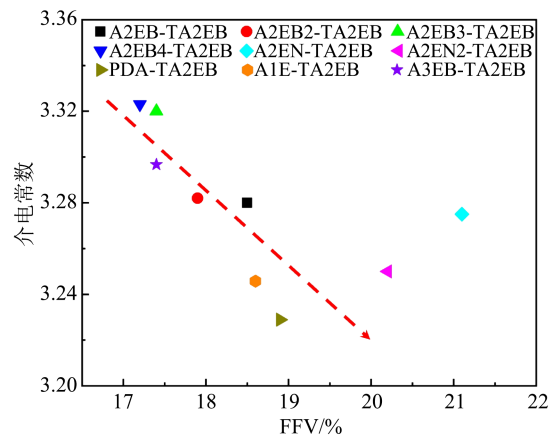
Fig.4 The relationship between dielectric constant and dielectric loss of PEsIs

( $D_r$ 从 $2.44 \times 10^{-3}$ 降至 $1.27 \times 10^{-3}$ ),但相对的自由体积降低、极性基团增多,介电常数增加( $D_r$ 从3.23增加至3.30)。

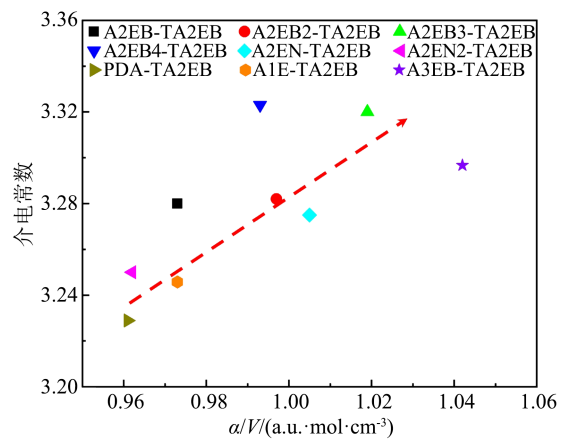
为了验证聚酰亚胺结构对其介电性能的影响,将计算模拟结果和介电损耗以及介电常数作图,结果如图5所示。介电损耗的影响因素较多,由分子链刚柔性和取向性、聚集态结构、偶极矩极性等因素协同决定。从图5可以看出, $R_g$ 和 $A_r$ 方面,PEsIs分子链刚性和介电损耗存在反比关系,即刚性越强,介电损耗越小,这是因为分子链刚性会抑制其在高频下的局部运动。由于PEsIs的内聚能密度比较接近,其对介电损耗的影响并不明显。介电常数的影响因素主要有偶极矩、自由体积以及体积极化率等,在降低介电常数的方法中,偶极矩的降低和自由体积的增大都是为了降低体积极化率。根据极化与频率的关系,PEsIs晶区和非晶区之间的界面极化对10 GHz下的介电常数基本没有影响。PEsIs的



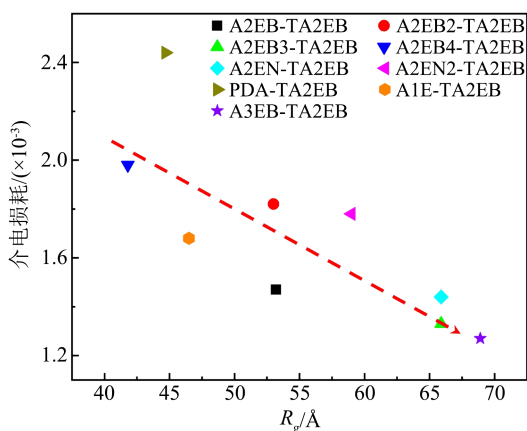
(b)  $A_r$ 与介电损耗的关系



(c) FFV与介电常数的关系



(d)  $\alpha/V$ 与介电常数的关系



(a)  $R_g$ 与介电损耗的关系

图5 PEsIs的凝聚态结构参数与介电损耗及介电常数关系

Fig.5 Correlation of condensed state structure parameters with dielectric loss and dielectric constant of PEsIs

介电常数趋势也可以从图5(c)~(d)中看出,自由体积分数与介电常数呈负相关,体积极化率与介电常数呈正相关。和介电损耗趋势一致,由于介电常数影响因素较多,所以单一的结构参数并不能定量分

析出 PEsIs 的介电常数, 只能定性分析出其介电常数的趋势。

#### 2.4 吸水率与介电稳定性

吸水率高是聚酰亚胺在电子应用中的一个短板, 因为水的渗透会增大聚酰亚胺的介电常数和介电损耗, 降低其介电稳定性。图 6 为 PEsIs 在不同湿度条件下的吸水率。

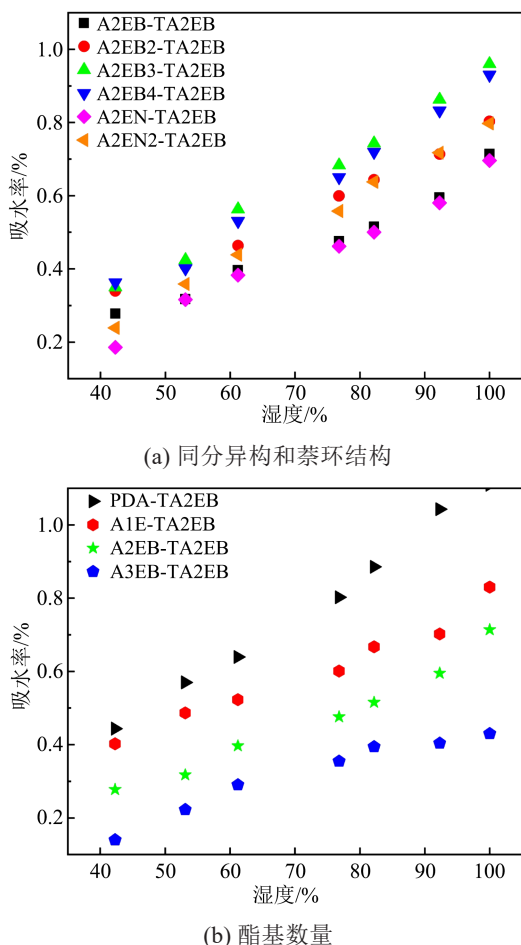


图 6 不同湿度环境下 PEsPIs 薄膜的吸水率

Fig.6 Water absorption rates of PEsIs films under different humidity conditions

从图 6 可以看出, 不论是什么结构, PEsIs 的吸水率 (<1%) 都远小于普通商用聚酰亚胺 (约为 2.4%)<sup>[22]</sup>, 可为实际应用中材料保持稳定的电性能提供保障。PEsIs 具有低吸水率的主要原因: ①酯基属于相对憎水基团<sup>[21]</sup>, 引入之后会降低聚酰亚胺原有亲水基团酰亚胺环的比例; ②酯基引起的高取向和分子链紧密堆积会抑制水分子的浸入; ③分子链形成一定结构的聚集态之后, 亲水性的酰亚胺基团可能会包裹在酯基链段的内部, 从而降低水分子侵入的概率。不同结构的聚酯-酰亚胺吸水率存在小

差异, 相比 A2EB-TA2EB 和 A2EN-TA2EB, A2EB2-TA2EB 和 A2EN2-TA2EB 的吸水率偏高, 这是因为中心苯(萘)环间位, 链段的对称性下降, 空间位阻增大, 分子链间距离增大, 导致水分子相对容易入侵薄膜内部。A2EB3-TA2EB 和 A2EB4-TA2EB 虽然具有更高的结晶性, 但是吸水率也相对偏高, 可能是因为构成结晶区和非晶区之间存在界面差异, 导致结构缺陷, 因此水分子更有可能侵入。酯基数量与薄膜吸水率呈反比关系, 即酯基数量越多, 亲水性酰亚胺占比越少, 越有利于链段的取向和紧密堆积, 吸水率越低。综上所述, 对于低吸水率聚酯-酰亚胺设计, 需要在尽可能少缺陷的基础上, 提高结晶、增强链段堆积以及减少酰亚胺基团。为分析不同湿度环境下的介电稳定性, 利用矢量网络仪测试保存在不同环境湿度下的薄膜样品介电性能, 结果如图 7~8 所示。从图 7~8 可以看出, 随着湿度的增加, PEsIs 的介电损耗和介电常数都有所增大。

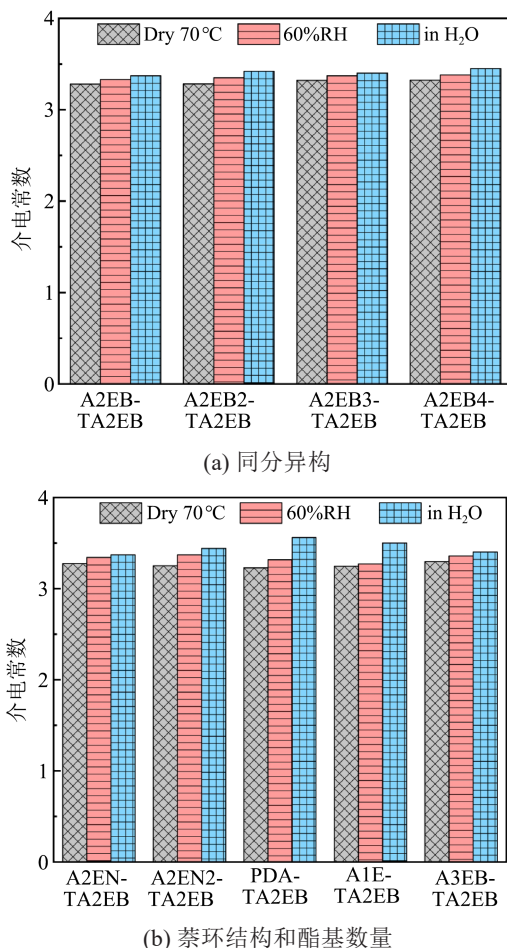


图 7 PEsPIs 薄膜在不同湿度下介电常数的稳定性

Fig.7 The stability of dielectric constant of PEsIs films at different humidity levels

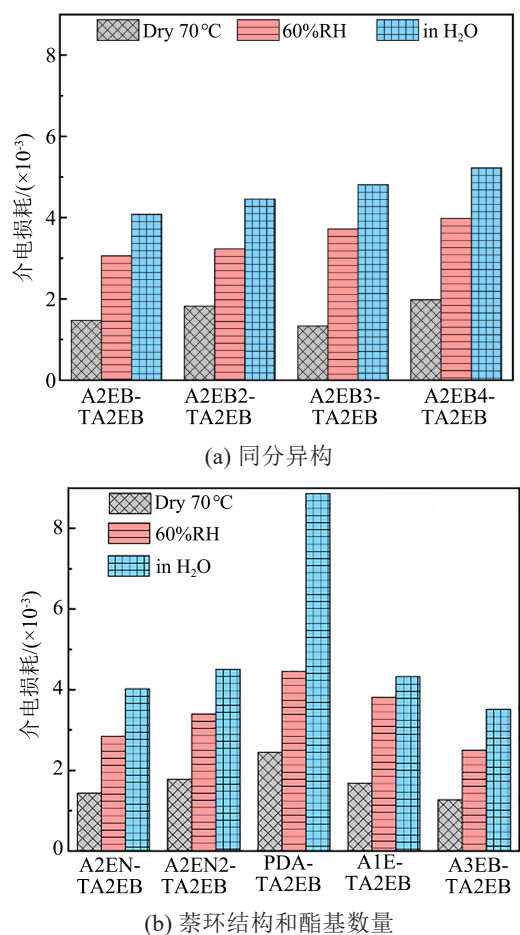


图8 PEsPIs薄膜在不同湿度下介电损耗的稳定性  
Fig.8 The stability of dielectric loss of PEsIs films at different humidity levels

在60%环境湿度时,介电损耗保持在 $2.50\times 10^{-3}\sim 4.46\times 10^{-3}$ 范围内,介电常数保持在3.32~3.38范围内。在浸泡去离子水后,大部分PEsIs的介电损耗依然能保持较低水平( $D_f<5\times 10^{-3}$ ),且介电损耗的变化和薄膜吸水率基本一致,吸水率较大的PEsIs,其介电损耗变化更大。A2EB4-TA2EB和PDA-TA2EB在高湿度下的介电损耗偏高( $5.22\times 10^{-3}$ 和 $8.86\times 10^{-3}$ ),可能是因为刚性过大会导致其内部存在缺陷,薄膜碎裂不完整,水分子更容易侵入。相比A2EB-TA2EB和A2EN-TA2EB,中心苯(萘)环间位的A2EB2-TA2EB和A2EN-TA2EB介电稳定性稍差,主要是分子链对称性下降,链段堆积不够致密、易吸水造成的。酯基数量增加,亲水基团酰亚胺键的比例降低,PEsIs薄膜的介电稳定性增加。相比处于高湿环境下呈倍数增加的介电损耗,PEsIs的介电常数虽略有增加,但基本都保持在3.5以内,增加幅度在5%以内,一方面是因为吸水率低,另一方面是因

为水和PEsIs的介电常数比值( $<25$ )远低于介电损耗比值( $>4\,000$ )<sup>[23]</sup>。

2.5 力学性能和热性能

表4为PEsIs薄膜的力学性能和热性能。

| 表4 PEsIs薄膜的力学性能和热性能                                                     |                         |             |                    |              |                                            |                 |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------|--------------|--------------------------------------------|-----------------|
| Table 4 The mechanical properties and thermal properties of PEsIs films |                         |             |                    |              |                                            |                 |
| PEsIs                                                                   | $\sigma_{\max}$<br>/MPa | $E$<br>/GPa | $\epsilon_b$<br>/% | $T_g$<br>/°C | CTE<br>/( $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) | $T_{d5}$<br>/°C |
| A2EB-TA2EB                                                              | 141±8                   | 3.4±0.6     | 6±2                | 490          | 16.7                                       | 490             |
| A2EB2-TA2EB                                                             | 128±6                   | 2.3±0.3     | 10±3               | 402          | 16.0                                       | 449             |
| A2EB3-TA2EB                                                             | 92±8                    | 3.8±0.4     | 4±1                | 490          | 17.8                                       | 498             |
| A2EB4-TA2EB                                                             | —                       | —           | —                  | —            | —                                          | 464             |
| A2EN-TA2EB                                                              | —                       | —           | —                  | —            | 18.1                                       | 485             |
| A2EN2-TA2EB                                                             | 123±7                   | 1.9±0.3     | 20±3               | 424          | 29.8                                       | 449             |
| PDA-TA2EB                                                               | —                       | —           | —                  | —            | 13.5                                       | 493             |
| A1E-TA2EB                                                               | 134±5                   | 2.9±0.3     | 6±1                | 486          | 16.5                                       | 486             |
| A3EB-TA2EB                                                              | 150±9                   | 3.2±0.4     | 7±2                | 482          | 13.0                                       | 482             |

从表4中力学性能数据可以看出,除了A2EB2-TA2EB,大部分PEsIs具有较高的拉伸强度( $\sigma_{\max}=123\sim 150\text{ MPa}$ )和拉伸模量( $E=1.9\sim 3.4\text{ GPa}$ ),这是因为酯基链段的刚性和高取向以及聚集态存在结晶。A2EB4-TA2EB、A2EN-TA2EB和PDA-TA2EB由于分子链结构刚性过大,并不能很好地形成整张薄膜,力学性能较差。A2EB3-TA2EB的力学性能也较差,是因为分子链结构刚性过大,且高对称性和高结晶性加剧薄膜的刚性,在晶区与非晶区间的界面可能出现应力集中的缺陷,因此断裂伸长率( $\epsilon_b=3.5\%$ )和拉伸强度( $\sigma_{\max}=90\text{ MPa}$ )都较低。A2EN2-TA2EB具有良好的柔性,这可能是因为1,4萘环结构非对称扭曲面难以形成分子链取向,因此宏观上薄膜柔性较好( $E=1.9\text{ GPa}$ ,  $\epsilon_b=20\%$ ),类似地, A2EB2-TA2EB断裂伸长率( $\epsilon_b=10\%$ )高于A2EB-TA2EB( $\epsilon_b=6\%$ )。酯基数量增加,拉伸强度也会有所提高,从A1E-TA2EB的134 MPa提高至A3EB-TA2EB的150 MPa,但是断裂伸长率都较低( $\epsilon_b<8\%$ )。由于酯基的刚性、构建的高取向以及结晶性,其引入后增大了薄膜的拉伸强度和模量,但断裂伸长率变小。

从表4中热性能数据可以看出,PEsIs都具有高的玻璃化转变温度( $T_g>400^\circ\text{C}$ )。特别是对称性好、结晶性高的聚酰亚胺结构, $T_g$ 高于 $480^\circ\text{C}$ ,甚至在高温分解之前未出现真实 $T_g$ 峰。A2EN2-TA2EB在

250℃之后的热膨胀系数(CTE)增大,这和其具有高的断裂伸长率的原因一致。其余聚酯-酰亚胺在300℃以内的CTE都较低,在 $(13.0\sim 18.1)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 范围内。目前,常见柔性印制电路板(FPC)中铜的CTE为 $17\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 左右<sup>[24]</sup>,PEsIs的CTE正好与FPC中铜覆板的CTE相匹配,更适合用于电子电路中。PEsIs薄膜的5%分解温度( $T_{d5}$ )在449~498℃范围内,表现出良好的热稳定性。相比Kapton( $T_{d5}>500^\circ\text{C}$ ),酯基的引入会略微降低聚酰亚胺的热分解温度。虽然含酯基分子链可以构成高取向和高结晶性,但是酯基在高温( $>450^\circ\text{C}$ )下更容易分解,酯基占比越多,分解温度越低。A2EB2-TA2EB和A2EN2-TA2EB因为其独特结构,中心苯(萘)环间位增大自由空间,分子链堆积不够紧密,其分解温度更低(约为449℃)。因此,对称性更好的分子链结构能更好地保证聚酰亚胺的热稳定性。

## 2.6 含氟聚酯-酰亚胺

聚酯-酰亚胺具有高耐热性、低热膨胀系数以及低的介电损耗等优势,但对于高频应用来说介电常数仍然偏高,力学性能存在强度有余而韧性不足的问题。因此,本研究将含氟基团引入酯基二胺单

体,合成了[[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双(1,4-亚苯基)]双(4-氨基苯甲酸酯)(A2E6F),合成方法如图9所示,原料从4,4'-(六氟异亚丙基)二酚(HO-6F)开始,制备的聚酯-酰亚胺薄膜命名为A2E6F-TA2EB。XRD衍射峰测得 $-\text{CF}_3$ 引入并没有显著影响聚合分子链排列规整性,结晶态仍然存在(结晶度约为15%)。因此,A2E6F-TA2EB在高频下(10 GHz)表现出良好的介电性能( $D_k=2.93$ ,  $D_f=1.56\times 10^{-3}$ ),其中低介电常数源自于含氟基团低极化率、大自由体积以及疏水性;而低介电损耗主要来自于分子链的刚性结构、紧密堆积和晶态结构的形成。这些特征同时也确保了聚酰亚胺在高湿度环境下依然能保持低介电常数(2.98)和低介电损耗( $4.64\times 10^{-3}$ ),减弱了环境的影响,具有极高的介电稳定性。含氟基团的引入也显著改善了A2E6F-TA2EB的机械韧性( $\sigma_{\max}=91\text{ MPa}$ ,  $E=1.7\text{ GPa}$ ,  $\varepsilon_b=28\%$ ),耐热性保持较好( $T_g>450^\circ\text{C}$ ,  $\text{CTE}=45\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $T_{d5}=464^\circ\text{C}$ )。总之,A2E6F-TA2EB具有最优异的综合性能,满足5G高频通信技术要求,适合极端环境下在通信领域的应用。

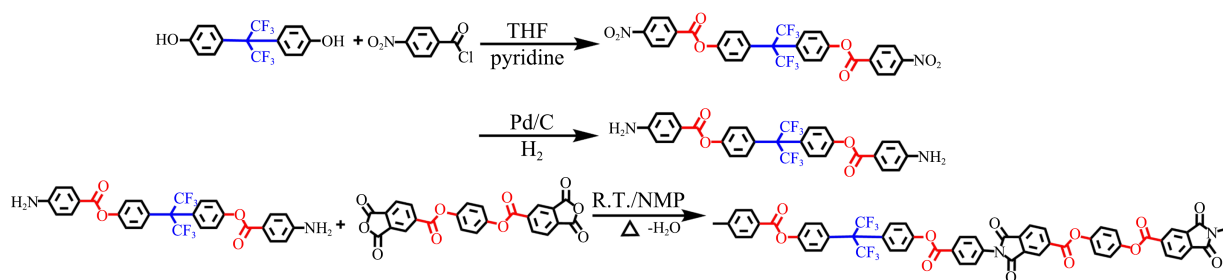


图9 A2E6F单体及A2E6F-TA2EB的合成路线

Fig.9 The synthetic route of monomer A2E6F and A2E6F-TA2EB

## 3 结论

(1)由于酯基的引入,PEsIs不论什么结构,分子链都具有较大的刚性和较高的取向性,堆积更为紧密,其聚集态具有较高结晶性,且结构对称性越好,酯基数量越多,取向性越好,结晶性越高。

(2)PEsIs的介电损耗与分子链刚性、分子链相互作用、分子链取向以及聚集态结晶性相关。引入酯基促使链段堆积、取向以及结晶,抑制偶极矩和分子链在高频交变电场下的运动,从而大幅降低了介电损耗( $D_f<2\times 10^{-3}$ )。

(3)由于酯基引入后降低了分子链中亲水基团

酰亚胺环的比例,再加上链段高度取向和紧密堆积抑制了水分子的浸入,PEsIs具有较低的吸水率( $<1.0\%$ )。其中分子链刚性更大、结构更对称、酯基数量更多的PEsIs具有更低吸水率。低吸水率使PEsIs具有很好的介电稳定性。

(4)引入 $-\text{CF}_3$ 能有效降低聚酯酰亚胺的介电常数,这主要归因于氟原子不仅可以增大聚酰亚胺的自由体积,还可以有效降低聚酰亚胺的极化率。 $-\text{CF}_3$ 的柔性和酯基的刚性使得A2E6F-TA2EB在大自由体积的情况下保持了一定的规整性,使其介电损耗( $D_f=1.56\times 10^{-3}$ )和介电常数( $D_k=2.93$ )同时降低。

(5)A2E6F-TA2EB形成的刚柔结构保持了一定规整性,而且 $-\text{CF}_3$ 憎水基团抑制水分子的浸入,因此A2E6F-TA2EB依旧保持了低吸水率,且在高湿度环境下保持了介电稳定性( $D_f=4.64\times 10^{-3}$ 和 $D_k=2.98$ )。

## 参考文献 References

- [1] 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.
- [2] FUSARO R L, HADY W F. Low-wear partially fluorinated polyimides[J]. ASLE Transactions,1985,28(4):542-552.
- [3] HOUGHAM G, TESORO G, SHAW J. Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides[J]. Macromolecules,1994,27(13):3642-3649.
- [4] CHENG Y R, TIAN S C, SHI Y F, et al. Benzocyclobutene organosiloxane resins prepared by alcoholysis of BCB functionalized chlorosilane for highly crosslinked low- $k$  thermosets[J]. European Polymer Journal,2017,95:440-447.
- [5] 皇甫梦鸽,张新岭,李一丹,等.低介电聚苯并噁唑材料研究与应用进展[J].绝缘材料,2020,53(12):1-8.  
HUANGPU M G, ZHANG X L, LI Y D, et al. Research and application progress of low-dielectric polybenzoxazole[J]. Insulating Materials,2020,53(12):1-8.
- [6] ZHANG W C, CAMINO G, YANG R J. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance[J]. Progress in Polymer Science,2017,67:77-125.
- [7] BEI R X, CHEN K J, LIU Q, et al. Relationship among the water adsorption, polymer structure, and high-frequency dissipation factor: precise analysis of water adsorption of low-dielectric constant polyimide films[J]. Macromolecules,2024,57(5):2142-2153.
- [8] NING Z P, YAN Y, WANG J M, et al. High  $T_g$ , low dielectric, and colorless transparent polyimides based on rigid 9,9-spirobixanthene diamines[J]. ACS Applied Polymer Materials,2024,6:5434-5442.
- [9] 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(11):1051-1062.
- [10] CARTER K, DIPIETRO R, SANCHEZ M, et al. Nanoporous polyimides derived from highly fluorinated polyimide/poly(propylene oxide) copolymers[J]. Chemistry of Materials,2001,13(1):213-221.
- [11] GOTO K, AKIIE T, INOUE Y, et al. Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant[J]. Macromolecular Symposia,2003,199(1):321-332.
- [12] ZHANG C G, HE X J, LU Q H, et al. 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.
- [13] ZHOU Z P, LI W Q, QIAN J, et al. Flexible liquid crystal polymer technologies from microwave to terahertz frequencies[J]. Molecules,2022,27(4):1336.
- [14] KHAN M U A, RAAD R, TUBBAL F, et al. Bending analysis of polymer-based flexible antennas for wearable, general IoT applications: a review[J]. Polymers,2021,13(3):357.
- [15] LIU H W, ZHU S S, WEN P, et al. Flexible CPW-fed fishtail-shaped antenna for dual-band applications[J]. IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters,2014,13:770-773.
- [16] ZHOU Z M, LI Y B, XIANG R F, et al. Fabrication of basalt cotton/polytetrafluoroethylene (BC/PTFE) composite fiberboards with excellent dielectric properties over a wide frequency range[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2021,32(9):12275-12282.
- [17] GUO J M, WANG H, ZHANG C X, et al. MPPE/SEBS composites with low dielectric loss for high-frequency copper clad laminates applications[J]. Polymers,2020,12(9):1875.
- [18] LIN C H, WANG Y R, FENG Y R, et al. An approach of modifying poly(aryl ether ketone) to phenol-containing poly(aryl ether) and its application in preparing high-performance epoxy thermosets[J]. Polymer,2013,54(6):1612-1620.
- [19] RAAD H R, ABBOSH A I, AL-RIZZO H M, et al. Flexible and compact AMC based antenna for telemedicine applications[J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2013, 61(2): 524-531.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] DOU W J, LI T T, ZHANG X P, et al. Designs and recent progress of intrinsic low dielectric polyimide films[J]. Progress in Organic Coatings,2024,196:108708.
- [23] 张明泽,刘骥,齐朋帅,等.基于介电响应技术的变压器油纸绝缘含水率数值评估方法[J].电工技术学报,2018,33(18):4397-4407.  
ZHANG M Z, LIU J, QI P S, et al. Numerical evaluation method for moisture content of transformer oil-paper insulation based on dielectric response technique[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2018,33(18):4397-4407.
- [24] BISWAS S, SCHOEBERL A, HAO Y, et al. Integrated multilayer stretchable printed circuit boards paving the way for deformable active matrix[J]. Nature Communications,2019,10(1):4909.

收稿日期:2025-10-20;修回日期:2025-12-21。

作者简介:

张铨钢(1995-),男(汉族),浙江金华人,工程师,博士,主要从事聚酰亚胺材料的研究;

通信作者:路庆华(1965-),男(汉族),山西阳泉人,教授,主要从事芯片与显示先进聚酰亚胺电子材料的研究。