

溶液可加工型含芴基低介电聚酰亚胺薄膜的制备与性能

王睿轩¹, 郎继甲¹, 王晓涵², 李端怡¹, 任 茜¹, 王振中¹, 刘金刚^{1,3*}

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北华航天工业学院 材料工程学院, 河北 廊坊 065000;

3. 笛斯安新材料研发(三河)有限公司, 河北 廊坊 065200)

摘 要:采用含芴基二酐单体 9,9-双[(3,4-二羧基)苯基]芴二酐(BPAF,I)以及 9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐(BPFDA,II)分别与含芴基二胺单体 9,9-双[(4-氨基苯氧基)苯基]芴(BAOFL,a)以及 9,9-双[(4-氨基苯甲酰胺基)苯基]芴(FDAADA,b)通过两步化学亚胺化工艺制备了 4 种不含全氟与多氟烷基物质(PFAS)的含芴型聚酰亚胺(PI),包括 PI-I_a(BPAF-BAOFL)、PI-II_a(BPFDA-BAOFL)、PI-I_b(BPAF-FDAADA)和 PI-II_b(BPFDA-FDAADA),并采用溶液加工工艺制备了相应的 PI 薄膜。结果表明:PI 树脂在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、环戊酮(CPA)等极性有机溶剂中均具有良好的溶解性。芴基的引入赋予了 PI 薄膜良好的耐热稳定性,玻璃化转变温度(T_g)超过 298℃。基于 BAOFL 的 PI-I_a与 PI-II_a薄膜显示出低介电特性,在 10 GHz 频率下的介电常数(D_k)介于 2.87~3.20,而介电损耗因子(D_f)介于 0.006 6~0.012 3。基于 FDAADA 的 PI-I_b与 PI-II_b薄膜由于极性酰胺键(-CONH-)的引入显示出较高的 D_k 与 D_f 值,但同时表现出更优的高温尺寸稳定性,其线性热膨胀系数(CTE)低至 $38.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词:聚酰亚胺;芴基;溶解性;热性能;光学性能

Preparation and properties of solution-processable fluorene-containing polyimide films with low dielectric features

WANG Ruixuan¹, LANG Jijia¹, WANG Xiaohan², LI Duanyi¹,

REN Xi¹, WANG Zhenzhong¹, LIU Jingang^{1,3*}

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. College of Material Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China;

3. Disan New Materials Research & Development (Sanhe) Co., Ltd., Langfang 065200, China)

Abstract: Four fluorene-containing polyimide (PI) resins without per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), including PI-I_a (BPAF-BAOFL), PI-II_a (BPFDA-BAOFL), PI-I_b (BPAF-FDAADA), and PI-II_b (BPFDA-FDAADA) were prepared from two fluorene-containing dianhydrides 9,9-bis[(3,4-dicarboxy)benzene]fluorene dianhydride (BPAF, I) and 9,9-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]fluorene dianhydride (BPFDA,II) and the fluorene-containing diamines 9,9-bis[(4-aminophenoxy)phenyl]fluorene (BAOFL, a) and 9,9-bis[4-(4-aminobenzamide)phenyl]fluorene (FDAADA, b), respectively via two-step chemical imidization procedure. The corresponding PI films were prepared by the solution processing procedure. The results show that the derived PI resins show good solubility in polar *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and cyclopentanone (CPA). The incorporation of fluorene substituents endows the PI films good thermal resistance with the glass transition temperatures (T_g) over 298℃. The BAOFL-based PI films (PI-I_a and PI-II_a) exhibit low dielectric features with the dielectric constants (D_k) and dielectric dissipation factors (D_f) in the range of 2.87 to 3.20 and 0.006 6 to 0.012 3, respectively at 10 GHz. While the FDAADA-based PI films (PI-I_b and PI-II_b) shows a bit deteriorated dielectric feature due to the existence of polar amide units (-CONH-). However, the high-temperature dimensional stability of the FDAADA-based PI films is improved with the linear coefficient of thermal expansion (CTE) values as low as $38.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Key words: polyimide; fluorene; solubility; thermal properties; optical properties

0 引言

随着人类社会信息化程度的不断提升,对于获

取信息的时效性与速度要求越来越高。这就要求通信装备可以高速稳定地传输各种信号,包括电信号、光信号等。为此,信号传输的延迟与损耗问题得到了越来越广泛的重视^[1-3]。研究显示,对于电信

基金项目:深圳市科技计划项目(JSGG20210629144539012)。

号的传输,其延迟与损耗主要与信号传输频率(f)以及器件内部各种介质材料的介电常数(D_k)与介电损耗因子(D_f)有关。在高频信号传输成为主流的今天,要实现脉冲电信号传递的高速化,要求所用绝缘介质材料应具有尽可能低的 D_k 与 D_f 值^[4-6]。此外,为了适应第5代(5G)、第6代(6G)移动通信技术的应用需求,所使用的绝缘介质材料还需要具有足够的机械强度以支撑多层连线的架构、高杨氏系数、高击穿电压、低漏电、高热稳定性、低吸水性、与各种基材间良好的粘合强度以及与化学机械抛光等工艺良好的兼容性等。在此背景下,兼具低介电常数(low- D_k)与低介电损耗因子(low- D_f)的有机高分子绝缘介质的研究与开发得到了学术界与工业界的广泛关注。近年来,该领域的研究已有多篇综述报道^[7-11]。

聚酰亚胺(PI)是目前可满足上述性能需求的理想候选材料之一^[12]。PI介质材料特有的刚性酰亚胺环骨架结构可赋予其优良的耐高温、高力学、高绝缘、高粘接性等特性。虽然标准型PI介质材料尚存在吸水率高、高温高湿环境下绝缘性能易劣化以及 D_k 与 D_f 值偏大等性能缺陷,但PI介质材料分子结构可设计性强、灵活度高,可有效弥补上述缺陷,各种改性型PI(MPI)介质材料应运而生。皇甫梦鸽等^[13]基于经典Clausius-Mossotti方程总结了low- D_k 高分子材料的结构与组成设计思路,提出了引入低摩尔极化率(P)和高摩尔体积(V)基团来降低PI薄膜 D_k 值的方案,并对含氟型与非氟型低介电PI薄膜的发展状况进行了综述。同济大学的HE X等^[14]从分子模拟以及实验验证角度揭示了PI薄膜的高频介电损耗影响机制。结果表明,酯基的引入对PI薄膜的 D_f 值影响较为显著,酯基数量、取代位置、侧基和分子间相互作用均会对PI薄膜的介电损耗产生影响。例如,在高频(10 GHz)下PI薄膜的 D_f 值随着酯基数量的增加而降低;对于同分异构的含酯基PI薄膜而言,将酯基引入二酐可显著降低 D_f 值;苯环与酯基之间的键合方式方面,具有醚键连接的异构体显示出更低的 D_f 值等。另一方面,将氢键引入PI薄膜中则可能会对降低其 D_f 值产生负面影响。日本学者M HASEGAWA^[15-17]的研究工作进一步验证了上述含酯基PI薄膜的结构与 D_f 关系。

目前,关于low- D_k 与low- D_f 型PI薄膜的研究主要是集中在含氟型材料方面,氟化是实现PI薄膜低

介电化最为重要的手段之一^[18-21]。C-F键的低摩尔极化率特性可使其有效降低PI薄膜的 D_k 值,同时C-F键的高电负性还可有效抑制PI分子链内部及分子链间的电荷转移(CT)作用,进而减少对可见光信号的吸收,使得在获得low- D_k 材料的同时还可赋予含氟型PI薄膜优良的光学性能。这种一举两得的改性效果使得含氟型PI(FPI)薄膜不仅在微电子领域中获得了广泛的应用,同时在光电领域中的应用也备受青睐。但近年来在高性能高分子材料研究与开发方面越来越多地受到全氟与多氟烷基物质(PFAS)法案的限制。PFAS物质广泛存在于人类的生产与生活中^[22]。近年来的研究显示,PFAS物质具有高度的环境持久性,同时具有生物蓄积性和毒性,对水环境、土壤乃至人类健康会产生深远的影响。为此,国际上关于禁用PFAS的呼声日益高涨^[23]。PFAS禁令对FPI薄膜的发展具有一定的影响,尤其是在与人类生产和生活息息相关的微电子、光电显示以及通信等领域^[24]。服务于上述领域的low- D_k 与low- D_f 型FPI薄膜的研制与开发不得不考虑PFAS的潜在影响。

本文针对先进微电子领域对于低介电型PI薄膜材料的应用需求,拟开展兼具low- D_k 、low- D_f 、耐高温、良好尺寸稳定性以及可采用溶液工艺成膜的无氟型PI薄膜的结构设计、合成与性能研究工作,旨在将芴(flourene)取代基引入PI薄膜分子结构中,研究芴基的引入对PI薄膜耐热性能与介电性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料与试剂

含芴基二酐单体,包括9,9-双[(3,4-二羧基)苯基]芴二酐(BPAF)以及9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐(BPFDA),纯度 $\geq 99.5\%$,天津众泰材料科技有限公司,使用前需在180℃真空干燥24 h。含芴基二胺单体,包括9,9-双[(4-氨基苯氧基)苯基]芴(BAOFL)以及9,9-双[(4-氨基苯甲酰胺基)苯基]芴(FDAADA),纯度 $\geq 99.5\%$,中国台湾士锋科技有限公司,直接使用。无水 N,N -二甲基乙酰胺(DMAC)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、环戊酮(CPA)、甲苯、无水乙醇等其他试剂,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司,直接使用。

1.2 PI树脂的制备

以PI-I_a(BPAF-BAOFL)为例说明PI树脂的合

成过程。搭建一套 500 mL 装配机械搅拌、冷水浴以及氮气保护装置的三口瓶聚合装置。首先,加入无水 DMAc(150.0 g),通入氮气。然后,在搅拌下加入二胺 BAOFL(26.632 0 g, 50 mmol),室温下搅拌 10 min 后得到清亮的二胺溶液。随后,将二酐单体 BPAF(22.921 5 g, 50 mmol)一次性加入到上述二胺溶液中。用无水 DMAc(48.2 g)清洗称量纸,保障所有单体加入到聚合装置中,得到固含量约为 20% 的聚合溶液。室温搅拌反应 24 h 后得到黏稠的聚酰胺酸(PAA)溶液,期间再加入无水 DMAc(82.6 g),将固含量降低为 15%。在此溶液中加入乙酸酐(150 g)和吡啶(0.5 g),室温下继续搅拌 24 h,得到浅棕色黏稠 PI 溶液。将制得的 PI 溶液缓慢沉淀在乙醇水溶液(75%)中,得到浅棕色丝状沉淀。采用无水乙醇浸泡 2 遍,每遍 24 h。最后将树脂过滤收集,经自然风干、80℃真空干燥 24 h 后,得到 PI-I_a 树脂 46.4 g,收率为 97.2%。其他 PI 树脂,包括 PI-II_a、PI-I_b 和 PI-II_b 参照表 1 所示配方并采用类似的工艺制备。

表 1 制备 PI 树脂的配方

Table 1 Formulas for the preparation of PI resins

样品	BPAF /g, mmol	BPFDA /g, mmol	BAOFL /g, mmol	FDAADA /g, mmol
PI-I _a	22.921 5, 50	—	26.632 0, 50	—
PI-II _a	—	32.131 0, 50	26.632 0, 50	—
PI-I _b	22.921 5, 50	—	—	29.3350, 50
PI-II _b	—	32.1310, 50	—	29.3350, 50

1.3 PI 薄膜的制备

将 PI-I_a 树脂(15 g)与无水 DMAc(60 g)混合后,置于 100 mL 三口瓶中,在室温下搅拌过夜,得到浅棕色黏稠 PI-I_a 溶液(固含量为 20%)。将该溶液过滤纯化后,采用刮刀涂覆在洁净的玻璃基板上。随后将玻璃基板置于氮气环境的烘箱中,经 80℃/1 h+120℃/1 h+150℃/1 h+180℃/1 h+250℃/1 h+280℃/1 h 热处理后,降至室温。最后,将玻璃基板浸泡于去离子水中,浅棕色的薄膜从玻璃基板上自然脱落,再将其置于 120℃鼓风干燥箱中处理 3 h,最终得到浅棕色 PI-I_a 薄膜。

其他薄膜,包括 PI-II_a、PI-I_b、PI-II_b 均采用类似的工艺制备。

1.4 性能测试与表征^[25-26]

PI 树脂:数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)采

用凝胶渗透色谱(GPC)仪(LC-20AD 型,日本岛津株式会社)测定,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为流动相,流速为 1.0 mL/min。核磁共振氢谱(¹H-NMR)通过核磁共振仪(AV 400 型,日本电子株式会社)测定,溶剂采用氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆)。X 射线衍射(XRD)谱图通过 X 射线衍射仪(D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)测定,2 θ 为 10°~90°。溶解性测试:将充分干燥的 PI 树脂加入到盛有测试溶剂的三口瓶中,固含量控制为 10%。在室温下搅拌 24 h 后,静置脱泡,观察树脂的溶解情况,包括完全溶解(++);部分溶解(+/-)和不溶解(-)。

PI 薄膜:傅里叶变换红外光谱(FTIR)采用 FT-IR 光谱仪(Tensor-27 型,德国 Bruker)测试,波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。紫外可见光谱(UV-Vis)通过紫外可见分光光度计(U-3210 型,日本日立公司)测试。CIE Lab 颜色参数通过分光光度计(Ci7800 型,美国 X-rite 公司)测试,薄膜厚度为 25 μ m,分别记录 L^* (亮度)、红-绿参数(a^*)、黄-蓝参数(b^*)以及雾度(haze)。折射率,包括面内折射率(n_{TE})、面外折射率(n_{TM})通过棱镜耦合仪(Model 2010/M 型,美国 Metricon 公司)测试,测试波长为 632.8 nm。平均折射率(n_{av})按照 $n_{av}=[(2n_{TE}^2+n_{TM}^2)/3]^{1/2}$ 计算,双折射率(Δn)按照 $\Delta n=n_{TE}-n_{TM}$ 计算。热分解温度通过热重分析仪(TGA, STA-8000 型,美国 Perkin-Elmer 公司)测试,测试温度为 30~760℃,升温速率为 20℃/min,测试环境为氮气。玻璃化转变温度(T_g)通过动态机械分析仪(DMA, 242E 型,德国耐驰公司)测试,测试温度为 30~350℃,升温速率为 5℃/min,测试环境为氮气, T_g 采用损耗角正切($\tan\delta$)曲线峰值温度判定。线性热膨胀系数(CTE)通过热机械分析仪(TMA, 402F3 型,德国耐驰公司)测试,升温速率为 10℃/min,测试温度为 30~400℃,结果取第二遍测试的 50~200℃线性范围内的数据。介电常数(D_k)与介电损耗(D_f)通过采用网络分析仪(E5063A 型,美国安捷伦公司)测试,测试温度为室温,相对湿度为 51%,频率为 10 GHz,样品尺寸为 5 cm×12 cm×0.025 mm,采用 5 个平行样品测试数据的平均值。PI 薄膜的吸水率(W)按照文献^[27]采用重量法进行测试,具体流程如下:将尺寸为 20 mm×20 mm×0.025 mm 的薄膜样品(质量为 W_1)置于去离子水中(20℃)至恒重状态,测试最终薄膜样品质量(W_2),并按照 $W=(W_2-W_1)/W_1\times 100\%$ 计算吸水率。

2 结果与讨论

2.1 PI树脂与薄膜表征

图1为PI树脂的合成示意图。本研究工作的主要目的是探索PFAS-free型溶液可加工性低介电PI薄膜的结构设计、合成以及结构-性能研究。为了实现上述目标,设计了如图1所示结构的PI树脂。该系列PI树脂在结构上的共同点均采用了含有庞大茚取代基的聚合单体;而差异则主要在于二酐单体方面,分别选择了茚二酐BPAF以及醚键连接的茚二酐BPFDA;二胺单体则分别选择了醚键连接的茚二胺BAOFL以及酰胺键连接的茚二胺FDAADA-

DA。茚基在降低PI薄膜 D_k 方面的研究文献已多有报道^[28]。茚基的引入之所以能降低高分子薄膜材料 D_k 主要得益于其庞大的摩尔体积(V)。虽然其摩尔极化率(P)不属于低水平范畴,但 P/V 具有较低的水平,这可有效降低高分子材料的 D_k 值,同时还可改善高分子材料的溶解性、疏水性、折射率、玻璃化转变温度(T_g)以及光学性能等^[29-30]。虽然三氟甲基($-\text{CF}_3$)、六氟异丙基($-\text{C}(\text{CF}_3)_2$)等基团也可获得类似效果,但在PFAS法案逐渐得到重视的当前,这些含氟基团的使用会逐步受到限制。研究人员重新将目光投向了茚基这类取代基。

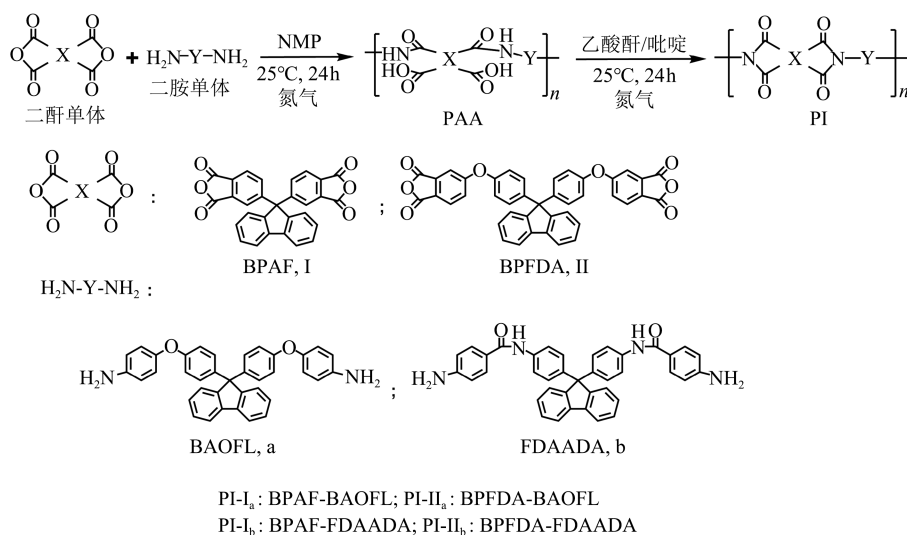


图1 PI树脂制备示意图

Fig.1 Reaction equation for preparation of PI resins

实验显示,4种PI体系在聚合过程中,尤其是化学亚胺化过程中均未出现凝胶化或者沉淀等现象,表明制备的PI树脂在聚合溶剂中具有良好的溶解性。PI树脂的GPC测试结果如图2和表2所示。从图2和表2可以看出,对于同一种二酐单体而言,基于二胺BAOFL的PI树脂较基于FDAADA的PI树脂表现出更高的数均分子量(M_n)。例如,PI-I_a(BPAF-BAOFL)的 $M_n=18.92 \times 10^4$ g/mol,而PI-I_b(BPAF-FDAADA)的 $M_n=3.15 \times 10^4$ g/mol。PI-II_a(BPFDA-BAOFL, $M_n=6.21 \times 10^4$ g/mol)以及PI-II_b(BPFDA-FDAADA, $M_n=4.13 \times 10^4$ g/mol)也表现出类似的规律。这主要是由于FDAADA二胺分子结构中,氨基对位的酰胺键羰基具有较强的吸电子能力,因此降低了氨基上的电子云密度,使得FDAADA的聚合反应活性低于BAOFL。而BAOFL氨基对位的醚键具有一定的供电子能力,从而使得

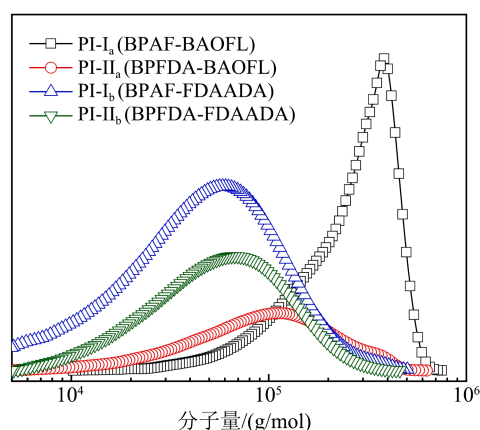


图2 PI树脂的分子量(GPC)曲线

Fig.2 Molecular mass (GPC) plots of PI resins

BAOFL在聚合时更易获得高分子量树脂。4种PI树脂的分子量多分散指数(PDI)介于1.45~2.06,显示出相对较窄的分子量分布,表明现有聚合反应条件适用于该系列树脂的制备。总而言之,本研究制

表2 PI树脂的分子量以及溶解性
Table 2 Molecular weights and solubility of PI resins

样品	分子量			溶解性					
	$M_n/(\times 10^4 \text{ g/mol})$	$M_w/(\times 10^4 \text{ g/mol})$	$PDI(M_w/M_n)$	NMP	DMAc	DMF	DMSO	CPA	THF
PI-I _a	18.92	27.44	1.45	++	++	++	++	++	++
PI-II _a	6.21	11.60	1.87	++	++	++	++	++	++
PI-I _b	3.15	6.49	2.06	++	++	++	++	++	+-
PI-II _b	4.13	7.12	1.72	++	++	++	++	++	++

备的PI树脂均具有较高的分子量,这对于后续薄膜制备具有积极的影响。

4种PI树脂在有机溶剂中的溶解性测试结果也列于表2中,可以看出,庞大的茈取代基、柔性醚键等基团赋予了PI树脂良好的溶解性。所有树脂在NMP、DMAc、DMF和二甲基亚砜(DMSO)等极性非质子性溶剂以及环戊酮(CPA)中均具有良好的溶解性。除了PI-I_b树脂外,其他树脂还可溶解于四氢呋喃(THF)中。这主要是因为PI-I_b树脂中刚性酰胺键的存在以及柔性醚键的缺失使其在有机溶剂中的溶解性下降。茈以及醚键等取代基的存在可显著降低PI分子链的堆砌密度,减少有序结构和结晶的发生,从而有利于溶剂的渗透。这一点可从图3 PI树脂的XRD测试结果看出。如图3所示,所有树脂在10°~90°的衍射角(2θ)扫描范围内未观察到显著的结晶峰,表明4种PI树脂具有典型的无定型结构特征。总而言之,PI树脂在有机溶剂中良好的溶解性赋予了这类树脂良好的溶液可加工特性。

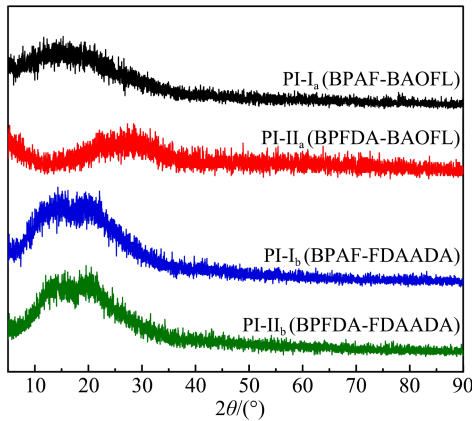


图3 PI树脂的XRD谱图
Fig.3 XRD spectra of PI resins

采用核磁氢谱(¹H-NMR)表征PI树脂的结构,典型的PI-I_b与PI-II_b树脂的测试结果如图4所示。两种PI树脂的H质子在¹H-NMR谱图中均可准确地加以指认。从图4可以看出,两种树脂分子结构

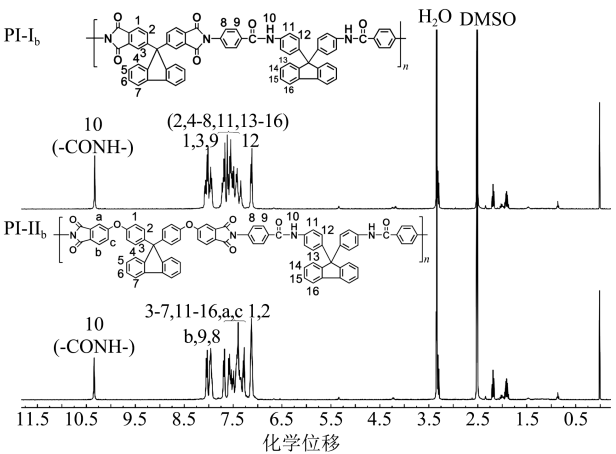


图4 PI树脂的核磁氢谱(¹H-NMR)
Fig.4 ¹H-NMR spectra of PI resins

中,酰胺键H质子(H₁₀)的吸收均出现在谱图的最低场位置。二酐单元酐基邻位取代H质子(PI-I_b:H₁与H₃;PI-II_b:H_b)受酐基强吸电子特性的影响,其吸收出现在谱图的次低场位置。对于无醚键的PI-I_b树脂而言,除了溶剂与溶剂水吸收峰外,H₁₂的吸收出现在谱图的最高场位置,而对于含有醚键的PI-II_b树脂而言,醚键邻位取代H质子(H₁与H₂)的吸收出现在谱图的最高场位置。对于苯环与茈环上的H质子,由于其所处化学环境较为详细,其吸收叠加在一起,出现在谱图的7.0~8.0位置。以上信息符合PI树脂的分子结构特征,表明本研究制得了预期结构的PI树脂。

采用溶液加工工艺制备了相应的PI薄膜。由于PI树脂已经亚胺化,制膜过程主要是以烘烤溶剂为主的物理过程。该过程在最高温度为280℃时充分完成,最终得到了一系列PI薄膜。首先采用FTIR手段表征PI薄膜的化学结构,结果如图5所示。从图5可以看出,对于FDAADA基PI薄膜(PI-I_b与PI-II_b)而言,在3 642 cm⁻¹处观察到酰胺键(-CONH-)的特征吸收峰,同时在1 674 cm⁻¹处清晰地观察到酰胺键羰基的特征吸收峰,而这两处吸收峰在BAOFL基PI薄膜(PI-I_a与PI-II_a)的谱图中是没有的。此外,

对于PI-I_a、PI-II_a和PI-II_b薄膜而言,在1 240 cm⁻¹处可显著观察到醚键(-C-O-C-)的特征吸收峰,而该吸收峰在PI-I_b谱图中则很微弱。对于4种PI薄膜而言,其共同的吸收峰包括:位于3 062 cm⁻¹处的苯环不饱和C-H键振动吸收峰,分别位于1 780、1 725、736 cm⁻¹处的酰亚胺环羰基的不对称伸缩振动吸收峰、对称伸缩振动吸收峰、弯曲振动吸收峰,位于1 376 cm⁻¹处的酰亚胺环C-N键振动吸收峰,以及位于1 500 cm⁻¹处的苯环C=C键伸缩振动吸收峰等。上述信息均符合PI薄膜的化学结构,表明制得了预期结构的PI薄膜。

2.2 光学性能

虽然优良的光学性能不是本研究所追求的主要目标,但光学性能的差异在一定程度上可反映PI薄膜的结构与性能关系。因此本研究测试了PI薄膜的紫外-可见光谱、CIE Lab光学参数以及折射率等参数,结果如表3所示。图6为PI薄膜的UV-Vis谱图。从表3和图6可以看出,BAOFL基PI薄膜(PI-I_a与PI-II_a)表现出优于FDAADA基PI薄膜(PI-I_b与PI-II_b)的光学性能,主要表现在紫外截止波长(λ_{cut})和450 nm波长处的透光率(T_{450})上。例如,PI-

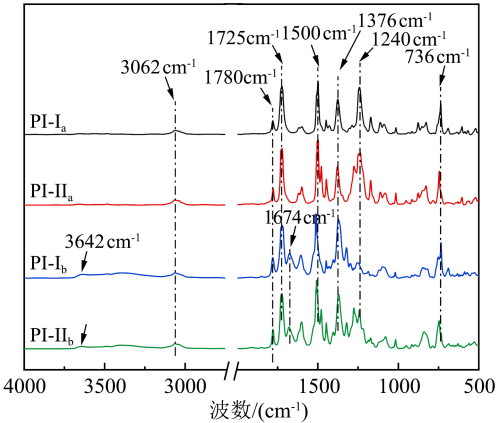


图5 PI薄膜的FTIR谱图

Fig.5 FTIR spectra of PI films

I_a薄膜的 λ_{cut} 与 T_{450} 值分别为373 nm和75.7%,分别优于结构类似的PI-I_b薄膜(λ_{cut} =380 nm、 T_{450} =55.4%)。CIE Lab光学参数方面也显示出类似的规律。例如,PI-I_a薄膜的亮度(L^*)、黄度指数(b^*)与雾度分别为94.32、11.27和1.33%,也分别优于结构类似的PI-I_b薄膜(L^* =91.90、 b^* =18.21、雾度=5.11%)。这主要是由于FDAADA基PI薄膜分子结构中极性酰胺键(-CONH-)的存在对可见光信号会产生较为显著的吸收。

表3 PI薄膜的光学性能

Table 3 Optical properties of PI films

样品	$\lambda_{\text{cut}}/\text{nm}$	$T_{450}/\%$	n_{TE}	n_{TM}	n_{av}	Δn	L^*	a^*	b^*	雾度/%
PI-I _a	373	75.7	1.673 0	1.666 1	1.670 7	0.006 9	94.32	-4.34	11.27	1.33
PI-II _a	374	73.0	1.6713	1.665 9	1.669 5	0.005 4	93.93	-2.82	9.85	1.50
PI-I _b	380	55.4	1.6908	1.677 0	1.686 2	0.013 8	91.90	-2.35	18.21	5.11
PI-II _b	383	57.1	1.6869	1.673 6	1.682 5	0.013 4	91.55	-2.69	20.37	2.37

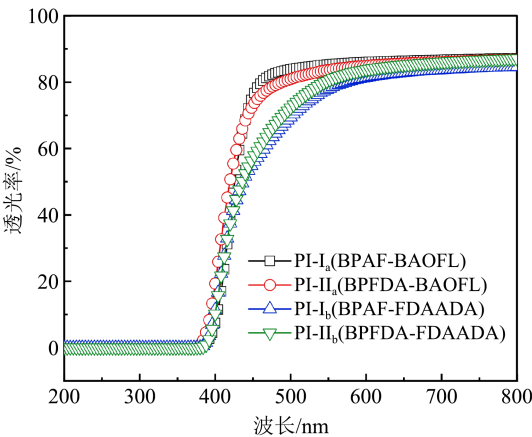


图6 PI薄膜的UV-Vis曲线

Fig.6 UV-Vis plots of PI films

折射率测试结果也较好地揭示了PI薄膜的结构与性能的关系。4种PI薄膜的平均折射率(n_{av})均

超过1.66,同时超过了常规的含氟型PI薄膜(n_{av} ≈1.50~1.62)^[31],而且平均折射率(n_{av})按照PI-II_a、PI-I_a、PI-II_b、PI-I_b的顺序依次升高,表明苄基的引入可显著提升PI薄膜的折射率,这与苄基较高的摩尔体积密切相关。折射率的提升意味着制备的光学部件可以实现更薄的厚度,有利于光学部件的薄型化和轻量化^[32]。此外,FDAADA基PI薄膜表现出更高的 n_{av} 值。这主要是由于极性酰胺键(-CONH-)具有较高的摩尔折射率。同时,刚性平面酰胺键的存在使得FDAADA基PI薄膜分子链内部存在局部有序结构,使其薄膜的双折射率(Δn)有所升高,超过了0.01。而BAOFL基PI薄膜由于分子链有序度较低,表现出超低的 Δn 值。其中,PI-II_a薄膜的 Δn 值仅为0.005 4,这对于其作为光学材料使用十分

有利。

2.3 热性能与介电性能

PI 薄膜优良的耐热性能是保障其在实际应用中具有高可靠性的重要因素。为此,采用 TGA、DMA 以及 TMA 手段评价了 4 种 PI 薄膜的耐热稳定性,结果总结于表 4 中,图 7 为 PI 薄膜的 TGA 及相应的微分 TGA (DTG) 谱图。从表 4 和图 7 可以看出,PI 薄膜的热分解主要发生在 450℃ 以后,显示出良好的耐热稳定性。4 种 PI 薄膜的 5% 失重温度($T_{5\%}$)按照 PI-II_b、PI-I_b、PI-II_a、PI-I_a 的顺序依次升高,表明 FDAADA 基 PI 薄膜的耐热稳定性稍差于结构类似

的 BAOFL 基 PI 薄膜,这一点从 DTG 曲线上也可以明显看出。例如,FDAADA 基 PI 薄膜在受热过程中发生了两次显著的热分解过程。第 1 个过程对应的分解速率最快时的温度(T_{d1max})约为 520℃,主要由酰胺键的热分解造成,而第 2 次热分解对应的分解速率最快时的温度(T_{d2max})约为 590~602℃,主要由 PI 薄膜主链结构的分解造成。同等条件下,BAOFL 基 PI 薄膜只显示出单次热分解行为。所有 PI 薄膜在 750℃ 时的残余质量分数(R_{w750})均超过 66%,显示出良好的耐热性能。

表 4 PI 薄膜的热性能与介电性能
Table 4 Thermal and dielectric properties of PI films

样品	$T_{g,DMA}/^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{d1max}/^{\circ}C$	$T_{d2max}/^{\circ}C$	$R_{w750}/\%$	CTE/ $(\times 10^{-6} K^{-1})$	D_k	D_f	$W/\%$
PI-I _a	364.5	562.7	602.5	不适用	75.2	44.0	3.20	0.012 3	1.07
PI-II _a	298.8	527.7	590.2	不适用	66.7	53.4	2.87	0.006 6	0.92
PI-I _b	439.1	509.7	520.0	590.0	68.6	38.9	3.62	0.037 5	1.66
PI-II _b	355.9	500.7	520.1	602.6	66.4	48.1	3.33	0.021 1	1.58

注: $T_{g,DMA}$:采用 DMA 方法测试的玻璃化转变温度; $T_{5\%}$:5% 失重温度; T_{d1max} 、 T_{d2max} :第 1 次与第 2 次分解速率最快时对应的温度; R_{w750} :750℃ 时的残余质量百分数;CTE:50~200℃ 范围内的线性热膨胀系数; D_k :介电常数(10 GHz); D_f :介电损耗(10 GHz); W :吸水率。

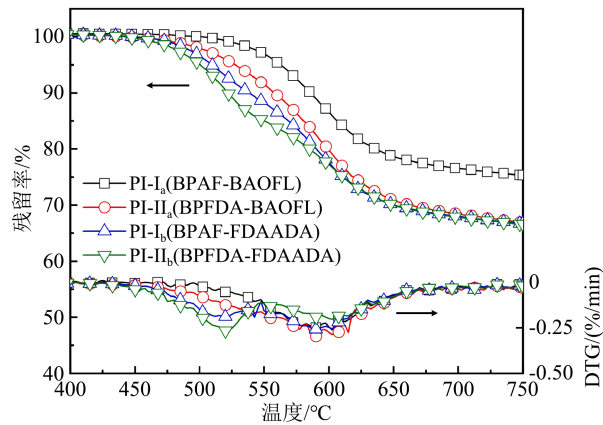


图 7 PI 薄膜的 TGA 与 DTG 谱图
Fig.7 TGA and DTG plots of PI films

采用 DMA 手段测试了 PI 薄膜的玻璃化转变温度,结果如图 8 所示。DMA 曲线记录了 PI 薄膜的储能模量(E')与损耗模量(E'')随测试温度的升高而发生变化的情况,同时记录了损耗角正切 $\tan\delta$ 随温度的变化情况,其峰值温度可记为 PI 薄膜的玻璃化转变温度($T_{g,DMA}$)。从图 8 可以看出,4 种 PI 薄膜的 $T_{g,DMA}$ 值按照 PI-II_a(298.8℃)、PI-II_b(355.9℃)、PI-I_a(364.5℃)、PI-I_b(439.1℃)的顺序依次升高。分子结构中具有最高柔性醚键含量的 PI-II_a 薄膜显示出最低的 $T_{g,DMA}$ 值,而分子结构中不含有柔性醚键的 PI-

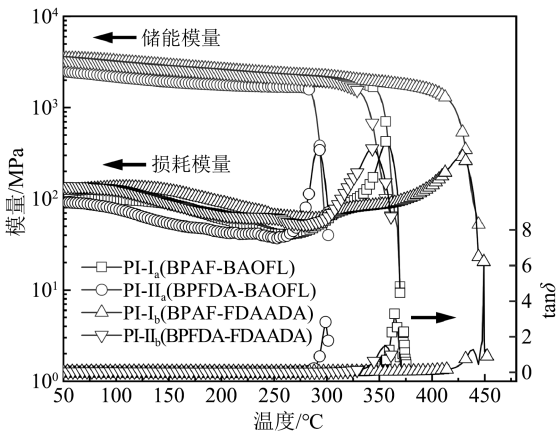


图 8 PI 薄膜的 DMA 曲线
Fig.8 DMA plots of PI films

I_b 薄膜显示出最高的 $T_{g,DMA}$ 值,这与 PI 薄膜的结构特征一致。此外,由 PI 薄膜的 $T_{g,DMA}$ 值可以看出,庞大苄基的引入可有效阻碍高温下 PI 分子链段的自由运动,从而赋予 PI 薄膜较高的热稳定性。超过 298℃ 的 $T_{g,DMA}$ 值对于保障 PI 薄膜在微电子或光电领域中的高可靠性是十分有利的。

采用 TMA 手段考察了 PI 薄膜的热膨胀行为,并记录了 PI 薄膜在 50~200℃ 范围内的线性热膨胀系数(CTE),结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,随

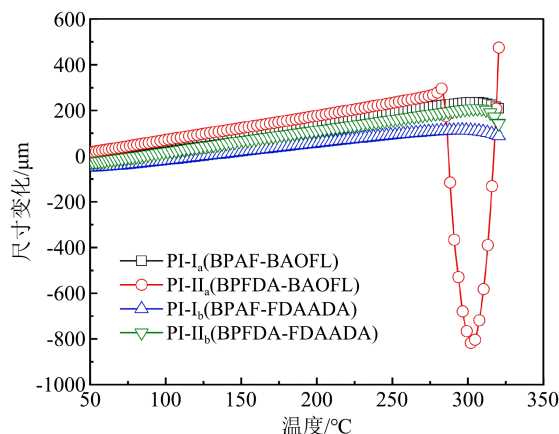


图9 PI薄膜的TMA曲线

Fig.9 TMA plots of PI films

随着测试温度的升高,所有PI薄膜首先均表现出线性膨胀行为。当温度达到或接近PI薄膜的 T_g 值时,PI薄膜开始显示出收缩的趋势。对于 T_g 值最低的PI-II_a薄膜,这种收缩现象表现更明显。这主要是由于薄膜制备的温度最高为280℃,低于薄膜本身的 T_g 值。因此当温度超过280℃并接近薄膜的 T_g 温度点时,薄膜会产生显著的残余应力释放现象,表现为尺寸收缩^[33]。当薄膜内部的应力释放完全后,随着温度的进一步升高,薄膜表现为正常的膨胀现象。按照PI薄膜在50~200℃温度范围内的线性膨胀情况,可以得出PI薄膜的CTE值按照PI-I_b($38.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-I_a($44.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-II_b($48.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-II_a($53.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的顺序依次升高。结果表明,同样是柔性醚键含量最高的PI-II_a薄膜显示出最高的CTE值,而柔性醚键含量最低的PI-I_b薄膜则显示出最低的CTE值。此外PI-I_b薄膜分子结构中的刚性酰胺键也可显著降低其CTE值。对于PI薄膜而言,在微电子与光电器件应用中,具有低的CTE值是十分必要的,可以有效防止由于PI薄膜的CTE与常见无机非金属材料之间CTE的不匹配而造成的可靠性问题^[34]。但大多数情况下,降低PI薄膜CTE的改性措施均是以牺牲材料的溶解性、光学性能、介电常数与介电损耗为代价的。而有机-无机杂化是解决这个矛盾的有效手段。对于本研究的PI薄膜,尤其是BAOFL基PI薄膜而言,未来与low-CTE型无机纳米粒子复合将是降低CTE的有效途径。

最后评价了PI薄膜的介电性能,PI薄膜在10 GHz频率下的 D_k 与 D_f 值列于表4。PI薄膜的 D_k 值按照PI-II_a(2.87)、PI-I_a(3.20)、PI-II_b(3.33)、PI-I_b(3.62)的顺序依次升高。PI薄膜 D_f 值的变化也表现

出类似的规律,即按照PI-II_a(0.006 6)、PI-I_a(0.012 3)、PI-II_b(0.021 1)、PI-I_b(0.037 5)的顺序依次增大。由此可见,含有极性酰胺键的FDAADA基PI薄膜(PI-I_b与PI-II_b)显示出相对较高的 D_k 与 D_f 值,这一方面是由于极性酰胺键较高的摩尔极化率,同时极性酰胺键对于水汽较为敏感,而水汽的吸附会在一定程度上劣化PI薄膜的介电性能。这一点从表4中PI薄膜的吸水率(W)数据可以得到验证,含有酰胺键的PI-I_b与PI-II_b薄膜显示出明显高于PI-I_a与PI-II_a薄膜的吸水率。综上,BAOFL基PI薄膜表现出较好的介电性能,尤其是PI-II_a薄膜同时显示出较低的 D_k 与 D_f 值。这主要归于高摩尔体积苄基以及低摩尔极化率醚键等基团的协同作用。优良的介电特性对于PI-II_a薄膜作为微电子器件绝缘介质的应用是十分有利的。

3 结论

针对先进微电子器件对于低介电绝缘介质材料的迫切应用需求,同时考虑到含氟型PI薄膜面临的PFAS禁令冲击,本研究设计并合成了一系列苄基取代PI薄膜,通过研究薄膜的结构与性能关系,得到如下结论:

(1)苄基的引入能够赋予PI薄膜优良的溶液可加工特性与耐热稳定性,使 T_g 超过298℃,但同时会在一定程度上提高薄膜的热膨胀系数,并增大薄膜的折射率。

(2)苄基与醚键的引入可赋予PI薄膜良好的介电性能,在10 GHz测试频率下,PI-II_a薄膜的 D_k 与 D_f 值分别为2.87和0.006 6。

(3)PI-II_a薄膜显示出良好的综合性能,未来与无机纳米粒子复合后有望在先进微电子领域中得到应用。

谨以本文纪念聚酰亚胺薄膜商业化60周年(1965—2025)。

参考文献 References

- [1] FANG Q, YI K, ZHAI T, et al. High-performance 2D electronic devices enabled by strong and tough two-dimensional polymer with ultra-low dielectric constant[J]. Nature Communications, 2024,15:10780.
- [2] NEMOTO T, OOTO J, ITO H, et al. Advanced low D_k and high-density photo-imageable dielectrics for RDL interposer[C]//International Conference on Electronic Packaging. Sapporo, Japan, 2022.

- [3] 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.
- [4] SHAMA A, ZHENG T, CHIU Y, et al. Harnessing machine learning to probe dielectrics in next generation telecommunication and automotive radar applications[J]. *Journal of Materials Chemistry, C*, 2025,13:8450-8460.
- [5] WIRAI A C, ZHAO Y. Toward miniaturizing microelectronics using covalent organic framework dielectric[J]. *Matter*, 2021,4(6): 1760-1762.
- [6] LI H, WANG X, GONG Y, et al. Polyimide/crown ether composite film with low dielectric constant and low dielectric loss for high signal transmission[J]. *RSC Advances*, 2023,13:7585-7596.
- [7] HU Z, LIU X, REN T, et al. Research progress of low dielectric constant polymer materials[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2022,42(8):677-687.
- [8] NASR A M H, NASHASHIBI A Y, SARABANDI K. Ultrawide-band characterization of complex dielectric constant of planar materials for 5G applications[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2021,70:6009911.
- [9] ZHOU C, SHEN D, CHAI X, et al. A low dielectric constant material synergized by calix[4]arene and benzocyclobutene units[J]. *Journal of Materials Chemistry, C*, 2023,11:10509-10519.
- [10] MIAO L, ZHAN L, LIAO S, et al. The recent advances of polymer-POSS nanocomposites with low dielectric constant[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2024,45(5):2300601.
- [11] HOU J, SUN J, FANG Q. Oxygen-free polymers: new materials with low dielectric constant and ultra-low dielectric loss at high frequency[J]. *Polymer Chemistry*, 2023,14:3203-3212.
- [12] DOU W, LI T, ZHANG X, et al. Designs and recent progress of intrinsic low dielectric polyimide films[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024,196:108708.
- [13] 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.
- HUANGFU 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.
- [14] HE X, ZHANG S, ZHANG C, et al. Decoding high-frequency dielectric loss of Poly(ester imide)s: molecular simulation and experiment validation[J]. *Polymer*, 2024,308:127337.
- [15] HASEGAWA M, FUKUDA T, ISHII J. Poly(ester imide)s with low linear coefficients of thermal expansion and low water uptake (VII): a strategy to achieve ultra-low dissipation factors at 10 GHz[J]. *Polymers*, 2024,16(5):653.
- [16] HASEGAWA M, HISHIKI T. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion and low water absorption (V). effects of ester-linked diamines with different lengths and substituents[J]. *Polymers*, 2020,12(4):859.
- [17] HASEGAWA M, HORI A, HOSAKA C, et al. Poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion (CTEs) and low water absorption (VI): an attempt to reduce the modulus while maintaining low CTEs and other desired properties[J]. *Polymer International*, 2022,71(10):1164-1175.
- [18] DONG X, WAN B, ZHA J. Versatile landscape of low- k polyimide: theories, synthesis, synergistic properties, and industrial integration[J]. *Chemical Reviews*, 2024,124(12):7674-7711.
- [19] KUO C, LIN Y, CHEN Y, et al. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10 GHz[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021,3(1):362-371.
- [20] DAI H, ZHANG Y, YANG Y, et al. The influence of diamine structure on low dielectric constant and comprehensive properties of fluorinated polyimide films[J]. *European Polymer Journal*, 2025,222:113614.
- [21] SAWADA R, ANDO S. Enhancing optical, dielectric, and thermal properties of bio-based polyimides incorporating isomanide with a bent and sterically constrained conformation[J]. *Journal of Materials Chemistry, C*, 2023,11:15053-15064.
- [22] 李端怡, 任茜, 何志斌, 等. PFAS 限制令背景下无氟聚酰亚胺的研究与开发进展[J]. *精细与专用化学品*, 2024,32(6):11-22,30.
- LI Duanyi, REN Xi, HE Zhibin, et al. Progress on the research and development of fluorine-free polyimides under the circumstance of PFAS control act[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2024,32(6):11-22,30.
- [23] BRUNN H, AENOLD G, KORNER W, et al. PFAS: forever chemicals-persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2023, 35:20.
- [24] OBER C K, KAUFER F, DENG J. Review of essential use of fluorochemicals in lithographic patterning and semiconductor processing[J]. *Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology*, 2022,21(1):010901.
- [25] 王振中, 何志斌, 任茜, 等. 基于氧杂蒽含氟二酐单体的聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. *绝缘材料*, 2024,57(10):42-52.
- WANG Zhenzhong, HE Zhibin, REN Xi, et al. Study on preparation and properties of polyimide films based on xanthene-based and fluoro-containing dianhydride monomer[J]. *Insulating Materials*, 2024,57(10):42-52.
- [26] 张之魁, 王睿轩, 安静娴, 等. 有机可溶型含氟聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J]. *绝缘材料*, 2026,59(1):20-28.
- ZHANG Zhikui, WANG Ruixuan, AN Jingxian, et al. Preparation and properties of organo-soluble and fluoro-containing polyesterimides films[J]. *Insulating Materials*, 2026,59(1):20-28.
- [27] LI G M, FNEG C, LI J F, et al. Water vapor permeation and compressed air dehydration performances of modified polyimide membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008,60:330-334.
- [28] WU Y, JI J, HUANG H, et al. Facile synthesis of acyloxy-containing fluorene-based Cardo polyimides with high optical transparency, fluorescence and low dielectric constant[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021,166:104979.
- [29] GOTO K, INOUE Y, MATSUBARA M. Low dielectric and ther-

- mally stable polyimides with fluorene structure (II). relationship between chemical structure and dielectric constant[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology,2001,14(1):33-36.
- [30] ZHANG T, CHAI Y, WANG S, et al. Decreasing the dielectric constant and water uptake of co-polyimide films by introducing bulky spirobifluorene and cross-linked tetrafluorostyrol groups [J]. European Polymer Journal,2024,213:113099.
- [31] MATSUURA T, ANDO S, SASAKI S, et al. Polyimides derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 4. optical properties of fluorinated polyimides for optoelectronic components[J]. Macromolecules,1994,27:6665-6670.
- [32] LIU J, UEDA M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications[J]. Journal of Materials Chemistry,2009,19:8907-8919.
- [33] ANDO S, TERUI Y, AIKI Y, et al. Synthesis and properties of fully aromatic non-fluorinated polyimides exhibiting high transparency and low thermal expansion[J]. Journal of Photopolymers Science and Technology,2005,18(2):333-336.
- [34] SEO K, NAM K, LEE S. Low stress polyimide/silica nanocomposites as dielectrics for wafer level chip scale packaging[J]. Materials Letters,2020,263:127204.

收稿日期:2025-08-30;修回日期:2025-09-28。

作者简介:

王睿轩(2003—),男(汉族),甘肃白银人,硕士生,主要从事高性能聚酰亚胺薄膜的研究;

通信作者:刘金刚(1973—),男(汉族),内蒙古赤峰人,教授,博士,主要从事高性能高分子材料的基础与应用研究。