

## 综 述

## 含氟聚酰亚胺及其在微电子工业中的研究进展

## I 含氟单体及聚酰亚胺的合成

刘金刚<sup>1</sup>, 何民辉<sup>1</sup>, 王丽芳<sup>2</sup>, 杨海霞<sup>2</sup>, 李彦峰<sup>2</sup>, 范琳<sup>1</sup>, 杨士勇<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院化学研究所, 工程塑料国家重点实验室, 分子科学中心, 北京 100080;

2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

**摘要:**综述了近年来国内外在含氟聚酰亚胺(PI)研究及应用领域中的最新进展情况。主要从含氟二胺单体、二酐单体及含氟聚酰亚胺在合成方面的研究进展情况进行了详细的综述。重点阐述了中国科学院化学研究所 305 组近几年在这方面的研究进展情况, 并指出为了推动含氟聚酰亚胺这类具有优良综合性能的功能材料在工业上的广泛应用, 就必须首先解决含氟单体种类较少这个制约含氟聚酰亚胺发展的瓶颈问题。

**关键词:**含氟聚酰亚胺; 含氟二胺; 含氟二酐

1908 年 Bogert 和 Rebshaw 通过 4-氨基苯甲酸酐的熔融自缩聚反应于实验室首次制备了聚酰亚胺(PI)<sup>[1]</sup>。但直到 20 世纪 50 年代, PI 才作为一种具有优良综合性能的高分子材料而逐步得到广泛的应用。1955 年美国 Du Pont 公司申请了世界上第一篇有关 PI 在材料方面应用的专利<sup>[2]</sup>。20 世纪 60 年代, Du Pont 公司开发了一系列 PI 材料, 如 1961 年开发出聚均苯四甲酰亚胺薄膜(Kapton<sup>®</sup>), 1964 年开发生产聚均苯四甲酰亚胺模塑料(Vespel<sup>®</sup>)等, 从此开始了 PI 蓬勃发展的时代<sup>[3,4]</sup>。到目前为止, PI 已经发展成为耐热芳杂环高分子中应用最为广泛的材料之一, 截止 2000 年, 其大品种就有 20 多种, 较为著名的生产厂家包括美国的 Du Pont、General Electric (GE)、Amoco 等, 欧洲的 BASF、Ciba-Geigy 等, 日本的杜邦-东丽、日立化学、钟渊、旭化学工业、合成橡胶公司、三井东压、日产化学、注友化学、宇部工业、东丽工业公司等。1995 年美国、欧洲与日本的 PI 消耗量共 1442t, 其中美国 911t, 欧洲 277t, 日本为 253t。到 2000 年, 这三个地区的 PI 消耗量已达 20000 多吨, 较 1995 年平均年递增 6.3%<sup>[5]</sup>。

PI 之所以能够得到如此迅速的发展, 主要是其具有优异的综合性能, 主要表现在<sup>[6]</sup>:

(1) 优良的综合性能 在 -200℃~260℃ 之间 PI 能够维持其优良的力学性能与介电性能, 可在此温度范围内长期使用, 具有优良的耐磨、抗摩、耐热、耐辐射性以及良好的尺寸稳定性;

(2) 加工形态的多样性 PI 可以预聚物、固化膜、纤维、粉体、模压件等多种形态应用于涂料、胶粘剂、层压板以及树脂基复合材料等方面;

**基金项目:**杰出青年基金(59925310); 工程塑料国家重点实验室研究基金(SKLEP0061);

**作者简介:**刘金刚(1973—), 男, 1999 年于河北工业大学材料学院获工学硕士学位, 2002 年于中国科学院化学研究所获理学博士学位。主要从事含氟聚酰亚胺功能材料的研究与开发。

\* 通讯联系人; Tel: 62564819; Fax: 62559373; E-mail: public305@infoc3.icas.ac.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(3)易于改性 特有的官能团结构可赋予 PI 许多独特的功能,使其可用作膜材料,如反渗透膜、气体分离膜,超滤膜等;光电材料,如非线性光学材料、光敏材料、液晶取向膜材料等;

(4)合成上的多样性 合成上的易操作性可便于根据需要来对 PI 进行分子设计和化学设计。

虽然标准型 PI 在工业上得到了广泛的应用,但目前在一些高技术领域中的应用却由于其特殊的分子结构而受到了很大的限制,主要表现在以下几个方面。

(1)加工困难 标准型 PI 由于其刚性或半刚性的骨架结构,因此是不溶不熔的,在实际应用中只能以前体,即聚酰胺酸或聚酰胺酸酯等形式使用,生产工艺较为复杂。而且在固化过程中,其前体溶液会释放出小分子水或醇,如果控制不好,则薄膜制品中会存在“针孔”结构,从而影响材料的性能;

(2)亚胺化温度偏高 标准型 PI 前体溶液的亚胺化完全温度至少在  $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ ,如此之高的温度对于温度敏感型应用是无法承受的,例如在有源矩阵液晶显示器(TFT-LCD)中,为了防止过高的温度使彩色滤光片发生老化,要求所用取向膜材料的固化温度低于  $180^{\circ}\text{C}$ ,这样可应用于 TN-LCD、STN-LCD 的标准型 PI 取向膜将无法应用到 TFT-LCD 中;

(3)颜色较深 标准型 PI 薄膜不同程度地带有一定颜色,从浅黄色到棕褐色不等,这样其在要求材料无色透明的领域内的应用受到了很大限制。例如在光波导、光通讯领域内,要求材料不仅在可见光范围内不产生吸收,而且在光波通讯波长内(近红外区)也不能产生吸收,而常见的芳香族聚酰亚胺薄膜在接近  $500\text{nm}$  时产生大量的吸收,到  $440\text{nm}$  附近被 100%吸收,因此无法应用到该领域;

(4)介电常数偏高 现代微电子工业中为了达到更高的集成度,要求芯片的尺寸越来越小,这样芯片中信号传输的延迟时间也会相应增加。这种延迟时间与所用层间绝缘材料的介电常数成正比,因此为了提高信号的传输速度,就必须降低 PI 层间绝缘材料的介电常数。根据 1998 年 SEMATECH(Semiconductor Manufacturing and Technology, 半导体厂商的一个世界性非赢利组织,用来评价新材料、工艺以及设备)对层间绝缘材料介电常数的预测,到 2002 年,这类材料的介电常数为  $2.0\sim 2.5^{[7]}$ ,而标准型 PI 材料的介电常数一般为  $3.0\sim 3.5$ ,因此很难达到此要求;

(5)吸湿率偏高 商业化的 PI 的吸湿率根据周围环境的相对湿度最高可达 3.5%(重量百分比)。高的吸湿率会严重影响 PI 的介电性能,进而造成器件的劣化。

根据标准型 PI 存在的上述缺陷,人们进行了一系列的改性工作。目前的研究热点主要集中在以下几个方面。

(1)可溶性 PI 的研究 通过在 PI 分子链中引入柔性基因,如醚键,或引入大的侧基,如含氟取代基、硅氧烷取代基、“cardo”基团,或采用非共平面结构的二胺或二酐单体,或通过共聚破坏分子链对称性和规整度都可以增加 PI 在有机溶剂中的溶解性能;

(2)功能性 PI 的研究 通过在 PI 分子结构中引入某些特殊基团可制备出具有低介电常数、低吸湿率、低热膨胀系数、高透明性的 PI 材料。目前对于这类特殊基团研究得最多的是氟及含氟取代基。氟原子独特的物理化学性质,如较大的电负性、较小的原子半径、较低的摩尔极化率等可在不牺牲(甚至有所提高)PI 优良综合性能的同时赋予其许多独特的性质。例如,氟原子较大的电负性,可以切断 PI 分子结构中电子云的共轭,因此制品的颜色很浅。其较强的疏水性使 PI 制品的吸湿率很低,而其较低的摩尔极化率使 PI 的介电常数较低等,因此成为各国科学家研究的热点话题<sup>[8,9]</sup>。

新型 PI 材料的设计、合成与发展是基于新型的聚合单体来实现的,PI 的性能在很大程度上取

决于聚合单体的性质,对于含氟PI也是如此。合成具有某些特殊性质的单体,如带有光电反应性、热反应性等基团的单体,并通过其聚合而赋予PI材料相应的特性一直是PI研究中的热点。例如,含有六氟异丙基的二酐单体,2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)<sup>[10]</sup>单体的工业化极大地推动了PI材料的发展,使其性质由传统的不溶不熔、难以成型加工发展到具有可溶性、易加工成型、易于使用的特点,极大地简化了其使用工艺,其应用领域也由传统的机械、电子、航空、航天迅速拓宽到微电子、光纤通讯、液晶显示等。可以说每一种重要单体的工业化都会带来PI材料的飞速发展。

目前含氟二酐、二胺单体的种类相对较少,已工业化的单体种类就更为有限。例如目前已工业化的含氟二酐单体只有6FDA一种,而含氟二胺单体也不过十几种。这一方面是由于合成上的困难,同时也存在着成本上的问题。单体种类的限制在很大程度上阻碍了含氟PI的应用,已经成为其发展的瓶颈问题。

本文将重点综述文献中有关含氟二酐、二胺单体以及含氟PI的合成化学及发展概况。文献中常见含氟二酐、二胺单体的结构如图1所示。

## 1 含氟二胺单体合成化学

含氟二胺的合成与其它二胺单体的合成类似,但由于氟及含氟基团的特殊性质,因此含氟二胺的合成又有其特殊性,某些传统的方法在合成含氟二胺单体时可能存在问题。归纳起来,文献中合成含氟二胺的合成主要包括以下几种路线。

### 1.1 商品化含氟二硝基化合物的还原

此方法合成含氟二胺最为简洁,但由于商品化的含氟二硝基化合物种类有限,此方法应用的也就较少。NASA的Gerber等人采用Pd/C将3,5-二硝基三氟甲苯(Aldrich公司)还原得到了3,5-二氨基三氟甲苯(DABTF),熔点为85℃。其合成路线如图2所示<sup>[11]</sup>。

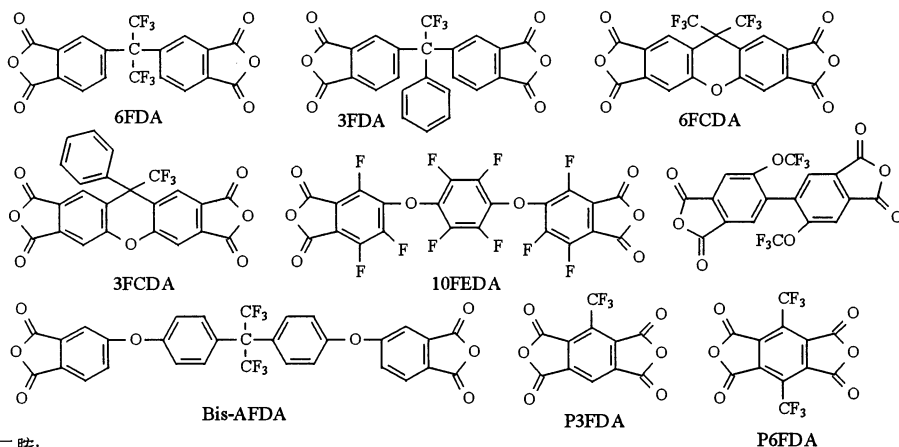
### 1.2 通过含氟二酐与卤代硝基苯或含氟卤代硝基苯与二酐的Williamson反应制备二硝基化合物,然后再还原制备含氟二胺

该路线在制备含氟二胺中应用的最为广泛,所采用的卤代硝基苯主要为对位取代的氟代苯或氯代苯,例如4-氟硝基苯与4-氯硝基苯。使用的含氟卤代硝基苯则主要为2-氯-5-硝基三氟甲苯。Zhou等采用4-氯硝基苯与含氟二酐,3'-三氟甲基-1,4-对苯二酐的Williamson反应制备了含氟二硝基化合物,经铁粉/HCl还原得到了含氟二胺,1,4-双(4-氨基苯氧基)-2-(3'-三氟甲基苯基)苯(TFPPA)。其合成路线如图3(a)所示<sup>[12]</sup>。Xie等人采用2-氧-5-硝基三氟甲苯分别与对苯二酐、间苯二酐反应制得了硝基物,经还原分别制备了含氟二胺,1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(*p*-6FAPB)<sup>[13]</sup>与1,3-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(*m*-6FAPB)<sup>[14]</sup>。其合成路线如图3(b)所示。Han等人采用2-氯-5-硝基三氟甲苯与四氟对苯二酐反应再还原制备了含氟二胺,1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)四氟苯(ATPT),其合成路线如图3(c)所示<sup>[15]</sup>。Mercer等人采用2-氯-5-硝基三氟甲苯与双酚AF反应再经还原制备了含氟二胺,2,2-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯]六氟丙烷,其合成路线如图3(d)所示<sup>[16]</sup>。

### 1.3 含氟酮化合物与硝基苯、苯胺或其衍生物的反应

Kray等人报道了一种制备1,1,1-三芳基-2,2,2-三氟乙烷类化合物的简便方法,根据此方法采用三氟苯乙酮、苯胺与苯胺盐酸盐合成了1,1-双(4-氨基苯基)-1-苯基-2,2,2-三氟乙烷,产率高达

含氟二酐:



含氟二胺:

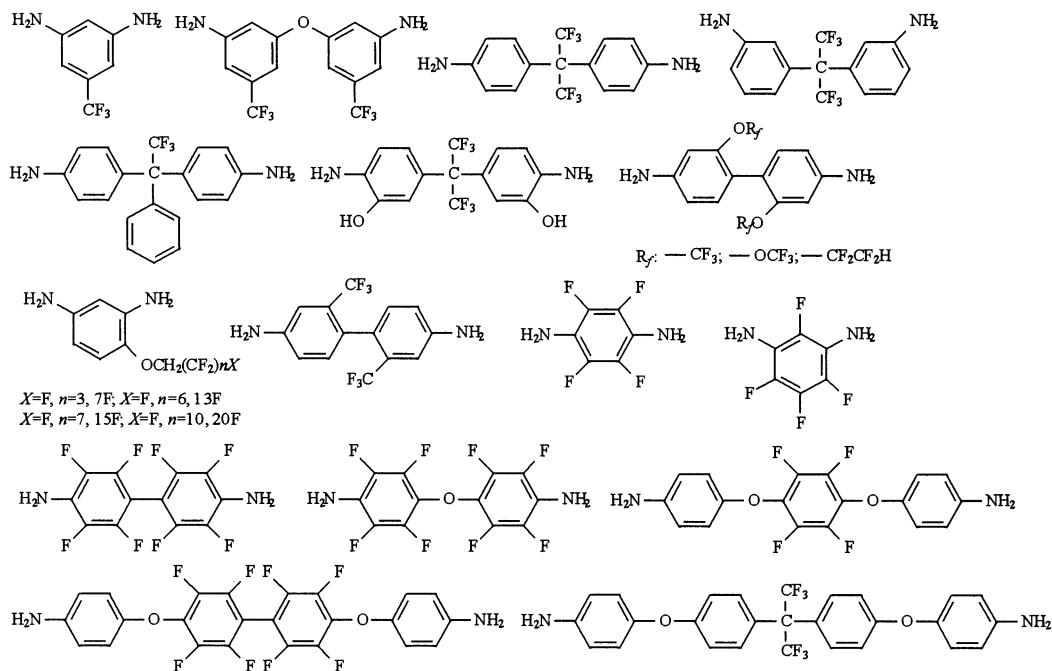


图 1 常见含氟二酐、二胺的化学结构

88%，合成路线如图 4(a) 所示<sup>[17]</sup>。Ge 等人采用相同的方法，以 3-三氟甲基苯乙酮为原料合成了 1,1-双(4-氨基苯基)-1-(3'-三氟甲基)苯基-2,2,2-三氟乙烷，产率为 64%，合成路线如图 4(b) 所示<sup>[18]</sup>。尚玉明等人则以 3,5-双三氟甲基苯乙酮为原料合成了 1,1-双(4-氨基苯基)-1-(3', 5'-双三氟甲基)苯基-2,2,2-三氟乙烷，产率为 56%，合成路线如图 4(c) 所示。Brink 等人利用三氟苯乙酮与 4-硝基二苯醚在三氟甲磷酸的催化下制备了主链含“3F”基团的二硝基化合物，该化合物经还原制备了含氟二胺 3FEDAM，总产率为 72%，其合成路线如图 4(d) 所示<sup>[19]</sup>。

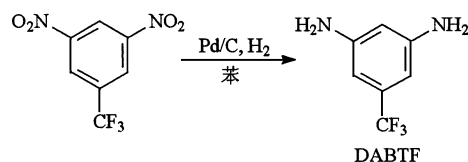


图 2 DABTF 合成路线

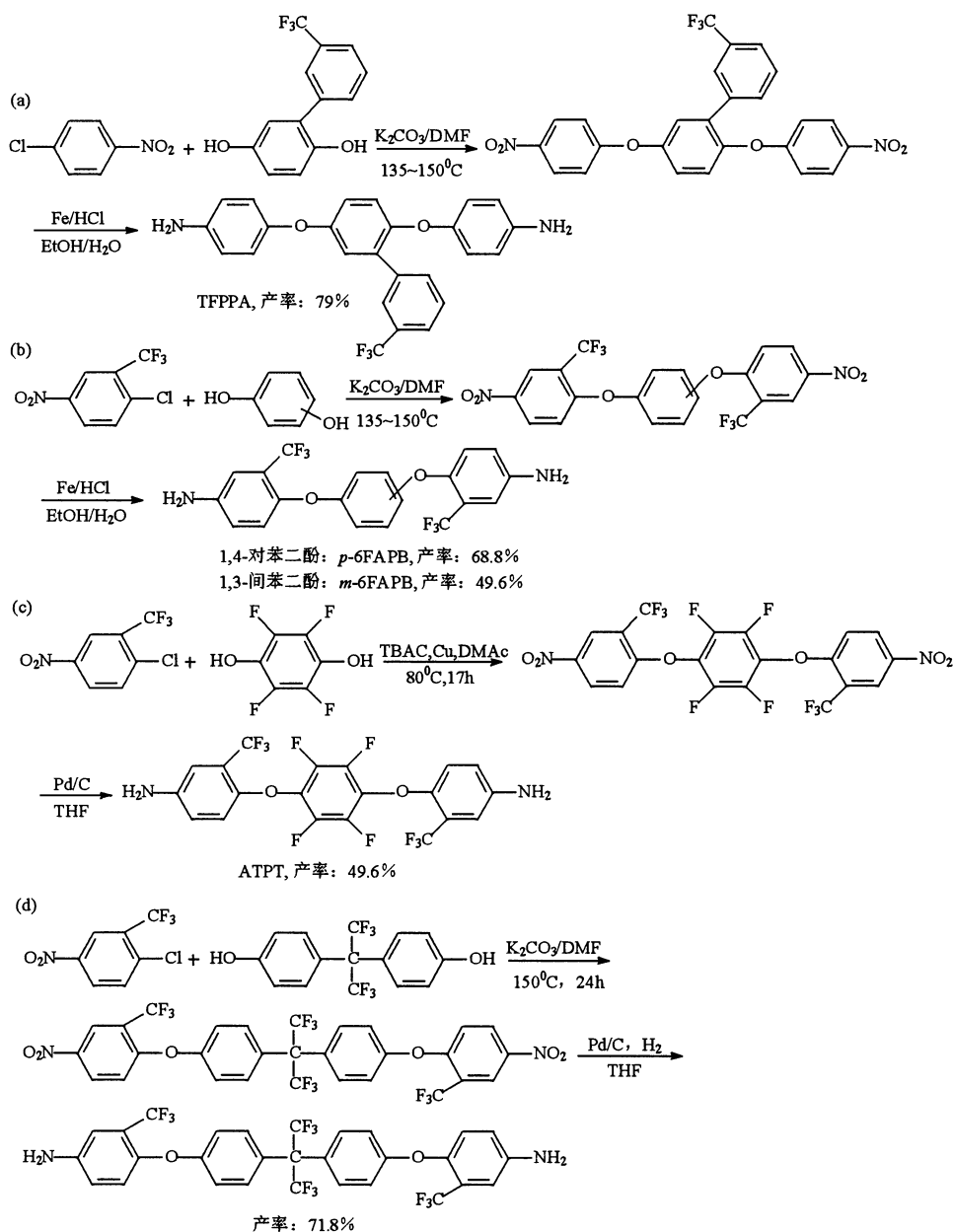


图3 含氟二酚与卤代硝基苯的 Williamson 反应制备含氟二胺

#### 1.4 含氟苯的偶联反应

William 等人以 2-氯三氟甲基苯为起始原料, 在  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{PhP}_3$ 、 $\text{NaBr}$  以及  $\text{Zn}$  催化与作用下发生偶联反应得到了 2,2'-双(三氟甲基)联苯, 将其在混酸( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ )作用下进行硝化得到了二硝基化合物, 将其还原即制得了 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二胺基联苯(TFDB), 总产率为 54.9%, 合成路线如图 5(a)所示<sup>[20]</sup>。Rogers 等人以 2-溴-5-硝基三氟甲基苯为起始原料, 经活化铜粉偶联得到了二硝基化合物, 将其还原即制得了 TFDB, 总产率为 52.5%, 合成路线如图 5(b)所示<sup>[21]</sup>。Bes 等人采用类似的方法制备了 TFDB, 产率为 60.4%<sup>[22]</sup>。Pyo 等人以 3-三氟甲基硝基苯为起始原料, 经  $\text{Zn}$  偶联,

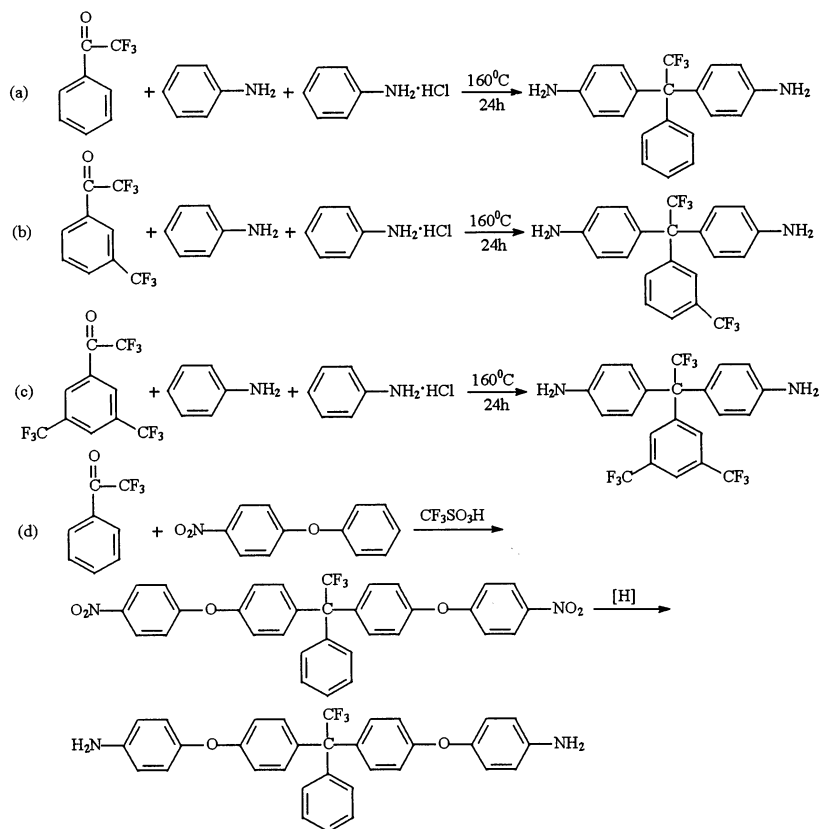


图 4 含氟酮化合物与硝基苯、苯胺或其衍生物的反应

重排制得了 TFDB, 合成路线如图 5(c) 所示<sup>[23]</sup>。Feiring 等人以间硝基含氟氧基苯, 例如, 3-硝基三氟甲基苯, 1-硝基-3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯, 3-[2-(六氟丙氧基)-1,1,2-三氟乙氧基]硝基苯等为起始原料经偶联得到含氟氢化偶氮苯, 再经重排制得了 2,2'-位含氟氧基取代的联苯二胺, 合成路线如图 5(d) 所示<sup>[24]</sup>。

### 1.5 含氟胺或醇与二硝基卤代苯或二硝基酰卤的反应

Ichino 等人通过 2,4-二硝基氟苯与含氟醇的醚化反应制备了侧链带有长氟烷基侧链的二硝基化合物, 经还原制备了一类含氟二胺单体, 其合成路线如图 6(a) 所示<sup>[25]</sup>。Auman 等人采用 3,5-二硝基苄溴与氟代烯烃反应, 再经还原制备了侧链带有长氟烷基侧链的二胺单体 Rfbmpd, 其合成路线如图 6(b) 所示<sup>[26]</sup>。Choi 等人采用 3,5-二硝基苯甲酸氯与 3-三氟甲基苯胺反应, 再经还原制备了含氟二胺 3,5-二胺基-1-(3'-三氟甲基)苯甲酰胺, 产率 95.3%, 其合成路线如图 6(c) 所示<sup>[27]</sup>。

### 1.6 含氟硝基苯的硝基取代反应

Buchanan 等人以 3,5-二硝基三氟甲苯为起始原料, 在 KF 作用下发生取代反应, 再经还原制得了 5,5'-氧双[3-(三氟甲基)苯胺], 其合成路线如图 7(a) 所示<sup>[28]</sup>。Toshiyuki 等人采用 3,5-二硝基三氟甲苯与二酚的硝基取代反应制备了一系列含氟二胺单体, 其合成路线如图 7(b)~(e) 所示<sup>[29]</sup>。

### 1.7 其它方法合成含氟二胺

中科院化学研究所 305 组在近几年逐步开展了含氟单体及聚酰亚胺的研究工作, 到目前为止

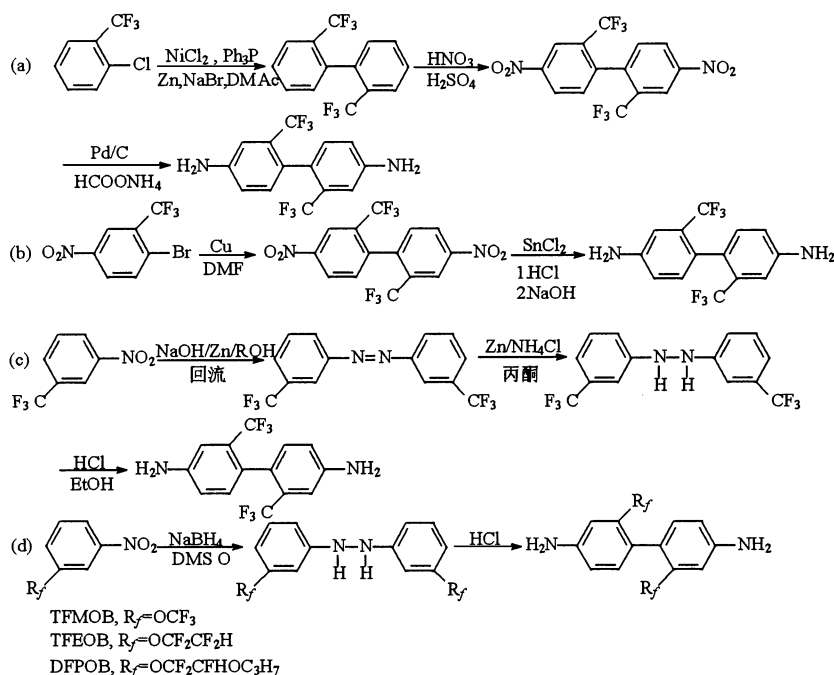


图5 偶联法制备含氟二胺路线

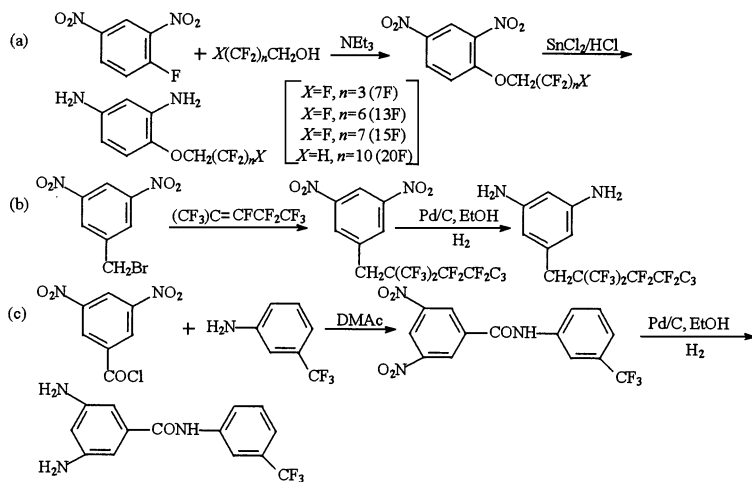


图6 含氟胺或醇与二硝基卤代苯或二硝基酰卤的反应制备含氟二胺

已合成出 30 多种新型含氟二胺单体。例如侧链带有三氟甲基取代苯、偶氮苯及二苯醚型单体, 主链含有三氟甲基型单体<sup>[30]</sup>等。其中, 采用改进的 Chichabain 反应制备主链含有吡啶环的含氟二胺单体为文献中首次报道。刘金刚采用硝基取代的苯乙酮与三氟甲基取代的醛进行反应制备了 8 种新型含氟二胺单体, 其合成路线如图 8 所示<sup>[31]</sup>。通过考察其聚合行为发现, 由这类单体聚合制备的 PI 不但具有优良的溶解性能, 而且保持了优良的耐热性能, 是一类在微电子工业中有着广泛应用前景的新型材料。

以上简单介绍了文献中有关含氟二胺单体的合成报道。应该说明的是, 有机合成反应种类繁

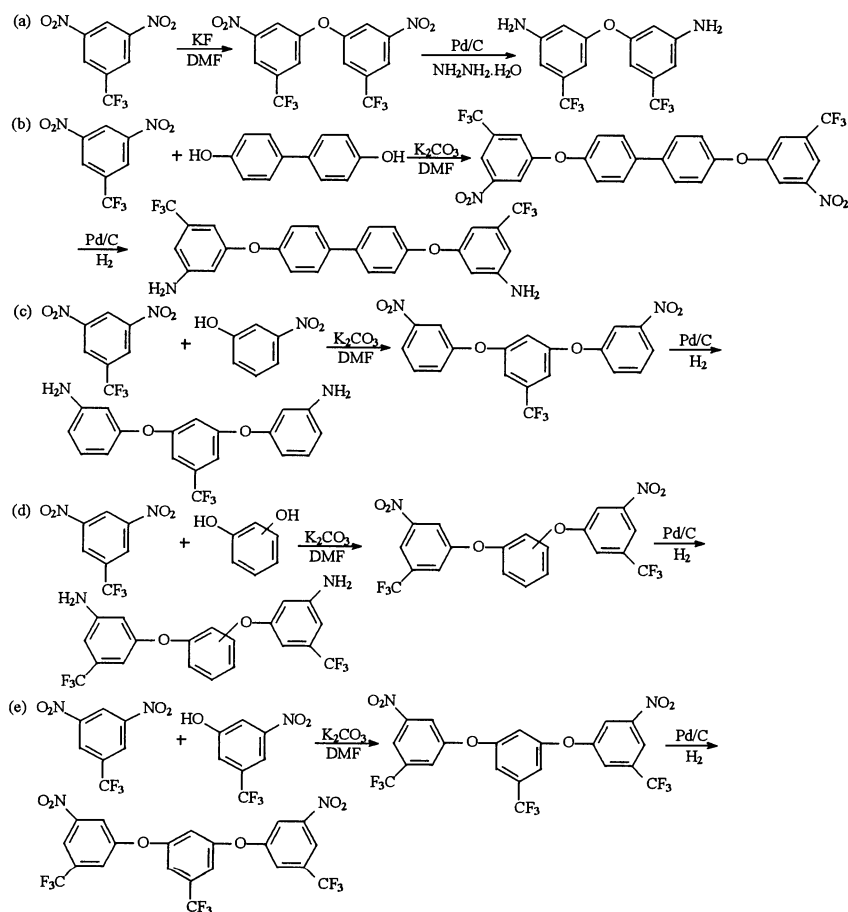


图 7 硝基取代反应制备含氟二胺

多,对于同一种单体可以有不同的有机合成方法与路线,因此上面所介绍的反应只是其中的一小部分,在实际的单体设计与合成过程中可以将各种反应结合起来,进而达到分子设计的要求。

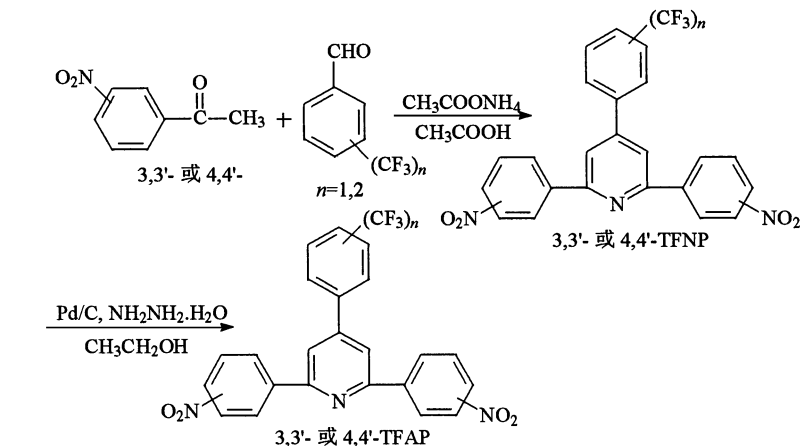


图 8 由 Chichibabin 反应制备主链含有吡啶单元的含氟二胺

## 2 含氟二酐单体合成化学

与含氟二胺相比,含氟二酐的合成方法相对少得多。目前得到商品化的含氟二酐只有 6FDA 一种。文献中制备含氟二酐的报道主要有以下几个方面。

### 2.1 由 4-硝基邻苯二甲腈与含氟二酐制备含氟二酐

Hsiao 等人采用六氟双酚 A 与 4-硝基邻苯二甲腈发生硝基取代反应,经水解,脱水制备了 2,2'-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐,合成路线如图 9 所示<sup>[32]</sup>。

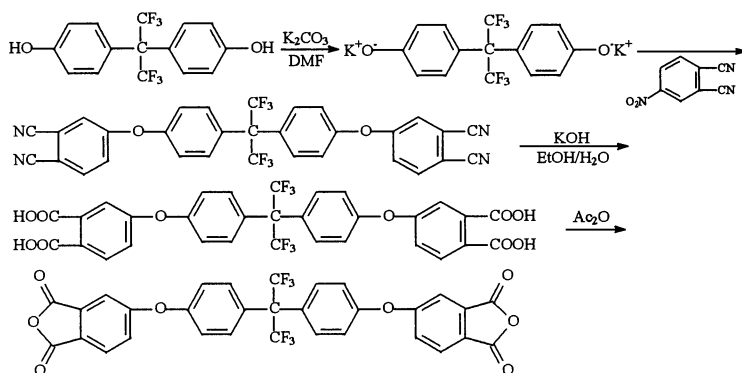


图 9 4-硝基邻苯二甲腈与含氟二酐的硝基取代反应制备含氟二酐

### 2.2 邻二甲苯或其衍生物与含氟酮反应制备含氟二酐

Roger 采用六氟丙酮为原料与邻二甲苯反应,再氧化、脱水制备了 4,4'-[三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]二苯酐(6FDA),合成路线如图 10(a)所示<sup>[33]</sup>。Scola 等人以邻二甲苯、三氟苯乙酮为起始原料,在三氟磺酸催化下制备了含氟四甲基化合物,经 20%  $HNO_3$  氧化得到了四酸化合物,再经乙酸酐脱水即制得了含氟二酐,4,4'-(2,2,2-三氟-1-苯基亚乙基)二苯酐(3FDA),合成路线如图 10(b)所示<sup>[34]</sup>。

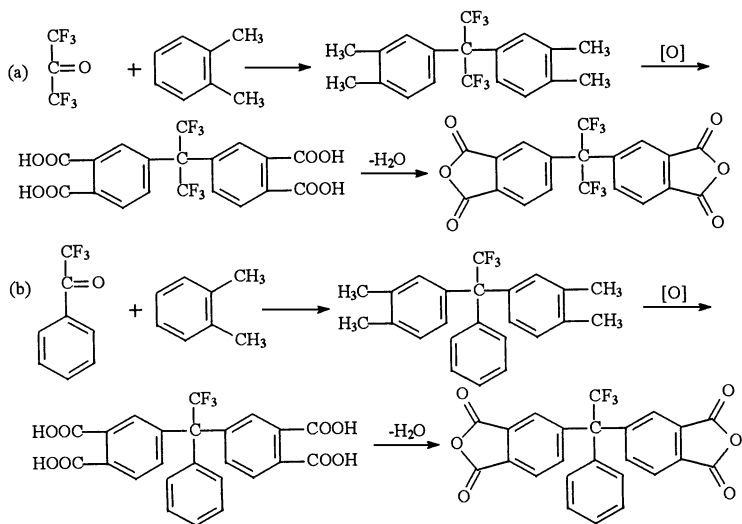


图 10 邻二甲苯或其衍生物与含氟酮反应制备含氟二酐

## 2.3 含氟四甲基苯衍生物氧化制备含氟二酐

Trofimenko 等人利用 4,4'-双(邻二甲苯)醚与 HF、含氟酮(如三氟丙酮、六氟丙酮、三氟苯乙酮、三氟甲基全氟乙基酮等反应,再经 Marvel/Rassweiler 氧化反应得到四酸,脱水处理后得到了一系列 9,9-双取代氧杂蒽二酐,合成路线如图 11(a)所示<sup>[35]</sup>。Matsuura 等人以四甲基苯为原料,经过一系列反应制备了全氟二酐 1,4-双(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐(P6FDA),合成路线如图 11(b)所示<sup>[36]</sup>。

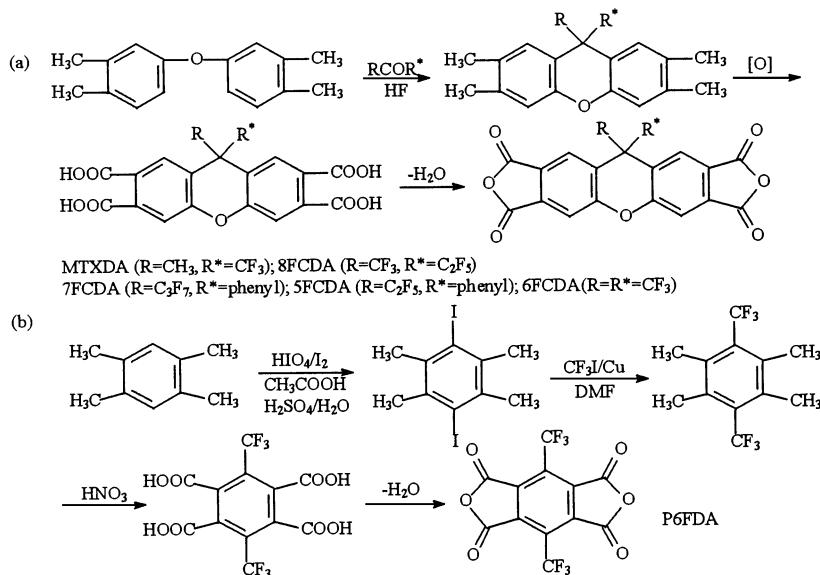


图 11 含氟四甲基苯衍生物氧化制备含氟二酐

## 2.4 其它方法制备含氟二酐

文献中还有一些特殊方法来制备含氟二酐,这些方法不具备普遍性,但对于某些结构是适用的。Ando 等人采用腈基全氟苯制备了一系列全氟含氟二酐,例如 1,4-二氟均苯四甲酸二酐(P2FDA)(合成路线如图 12(a)所示)<sup>[37]</sup>、1,4-双(3,4-二羧基三氟苯氧基)四氟苯二酐(10FEDA)(合成路线如图 12(b)所示)<sup>[38,39]</sup>等。

如上简要介绍了文献中关于含氟二胺、二酐单体的常见合成方法。单体的合成是制约含氟聚酰亚胺发展的重要因素之一,并且合成具有某些特色的新型单体是制备功能性含氟聚酰亚胺材料最为有效的手段之一。而如何选择适合的原材料、合成路线以及提纯方法又是合成这类单体的关键,因此在对新型含氟聚酰亚胺材料进行分子设计时必须全面考虑各种影响因素,这样才会使我们的工作事半功倍。

## 3 含氟聚酰亚胺合成化学

### 3.1 含氟单体的反应活性

聚酰胺酸是通过二胺的氨基进攻二酐上的羰基碳反应生成酰胺键而得到的。该亲核进攻反应的速率很大程度上取决于氨基的供电势以及酐羰基的亲电势。因此,单体的性质在很大程度上决定了聚酰胺酸的合成工艺。虽然氟原子及含氟取代基对于氨基碱性以及酐羰基的亲电性的影响方

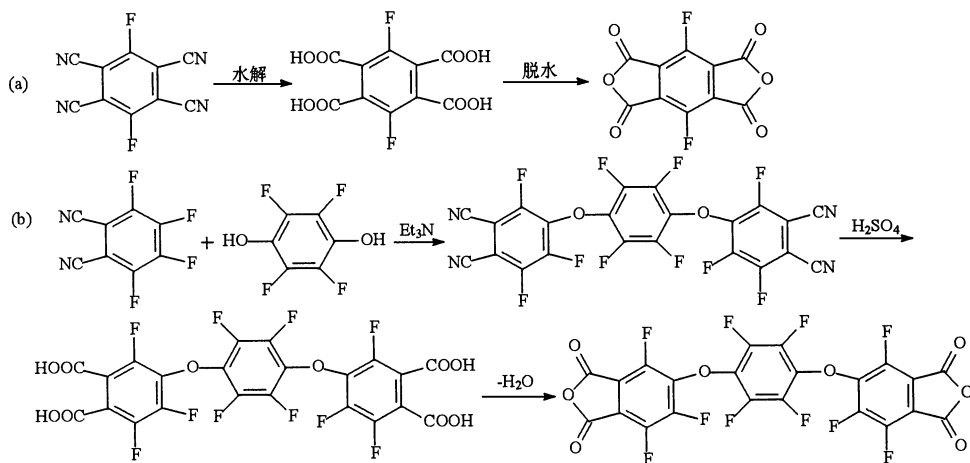


图 12 其它方法制备含氟二酐

式较为复杂,但氟原子高的电负性势必会降低氨基的碱性以及增加酐的亲电性。在某些情况下,含氟基团的空间及电子特征可能会降低缩聚反应中亲核组分的反应活性,从而使聚合反应难以发生。例如,芳香族二胺单体的活性在很大程度上取决于取代基的电子效应与体积效应,如果氨基邻位代有强吸电子基团,如含氟基团,则由于含氟基团的高的电负性会使氨基的碱性下降,即降低二胺单体的反应活性,这样通过传统的聚合方法则有可能难以得到高分子量的聚合物。

Okude 等人报道了含氟单体的反应活性与 NMR 化学位移<sup>[40]</sup>。经研究发现,二胺与二酐的反应活性分别取决于氨基上氮原子以及二酐中羰基的电子密度。NMR 化学位移与电子密度密切相关,可以作为反应活性的指标。对于二胺,氨基氢的<sup>1</sup>H-NMR 化学位移越小,则其 N 原子上的电子密度越大,单体的活性越高。对于二酐,羰基碳的<sup>13</sup>C-NMR 化学位移越小,则羰基碳上的电子密度越小,单体的活性越高。但在预测单体反应活性时应考虑到几个附加的因素:(1)当两个氨基连接在一个苯环上时,这些氨基的相互作用较强,因此其活性不能按上述原则预测;(2)受阻的分子内运动以及取代基的空间障碍会引起活性的降低。

在制备含氟聚酰胺酸时要充分考虑到单体的活性问题。为了制得高分子量的聚合物,应尽量避免使用邻氟或含氟取代基取代的二胺单体以及氟及含氟取代基与氨基处于同一苯环的单体。

### 3.2 含氟聚酰亚胺的合成

如上所述,由于含氟二胺、二酐单体的反应活性受含氟取代基的影响较大,因此,含氟 PI 的合成既符合一般 PI 的合成规律,同时又有其特殊性。

PI 的制备一般采用缩合法,即将芳香(脂肪)二酐和芳香(脂肪)二胺在极性溶剂中进行低温缩聚反应,制备可溶的聚酰胺酸,将适当浓度的聚酰胺酸或涂在基片表面上,在 250°~300℃下加热脱水形成聚酰亚胺(热亚胺化法),或使用脱水剂在溶液中进行亚胺化(溶液亚胺化),即通常所说的“两步法”。另外,也可以使用某些具有特殊结构的二酐和二胺单体,采用高温溶液缩聚法合成有机可溶性聚酰亚胺,即通常所说的“一步法”。图 13 即为由“一步法”和“两步法”制备 PI 的示意图。其中 PI 的特性主要取决于 Ar 和 Ar' 的结构。

近年来,“一步法”合成有机可溶 PI 的工艺得到了较快的发展,这主要是因为所合成的 PI 在溶液中已亚胺化完全,因此最终的固化温度仅是除去溶剂的温度。如果所合成的 PI 可溶解于某些中

低沸点溶剂中,则可实现较低温度下固化成膜的目的,这对于 PI 在微电子领域内的应用是非常重要的。但“一步法”受 PI 结构的限制,如果所合成的 PI 无法溶解在所用的溶剂中,则在聚合过程中会从体系中沉淀出来而发生凝胶。

含氟聚酰亚胺的合成可根据需要采用上述合成方法中的任何一种。由于氟的引入可以大大提高 PI 的溶解性能,因此所制备的 PI 多为可溶性的。这样采用高温溶液一步法制备含氟聚酰亚胺无疑是最为有效的一种方法。例如 Rogers 等人采用 NMP 为溶剂,邻二氯苯为共溶剂,利用邻二氯苯与生成的水形成共沸物而蒸出体系中,从而促进反应的进行。通过此方法制备了 PMDA/3FDA 型有机可溶性 PI<sup>[41]</sup>。但对于高氟含量的 PI 的制备,由于单体相对较低的反应活性,采用上述方法都难以制得高分子量 PI,这时就需要采用某些特殊的手段。

Hougham 等人研究了高氟含量 PI 的制备工艺,开发了一种利用低反应活性单体制备 PI 的合成路线<sup>[42]</sup>。该路线中第一步为标准的溶液缩聚工艺,而第二步为“固态链增长反应”。实验中采用 6FDA 与两种低反应活性二胺单体,1,4-二胺基四氟苯(TFPDA)与 1,4-二胺基-2,5-双(三氟甲基)苯(2TFMPDA)分别进行了聚合。6FDA/2TFMPDA 聚合工艺如图 14 所示。

第一步聚合后得到了浅黄色稀溶液,采用标准固化工艺与链增长工艺都无法得到可使用的薄膜。但采用如图所示的“循环工艺”,即将已经固化的材料再次溶解、干燥与固化,经过三次循环成功地制备了机械性能耐用的薄膜。循环次数与 PI 材料的本质有关,这为从低反应活性单体制备 PI 开辟了一条新的路径。

## 4 结束语

关于含氟 PI 的研究是目前 PI 功能化研究中最为引人注目的热点之一。氟原子特殊的物理化学性质赋予了 PI 许多独特的性能,这些优良特性极大地拓展了 PI 的应用领域,而且使其在每一个应用领域中都表现出了极为突出的性能。作为一种典型的高科技含量、高附加值产

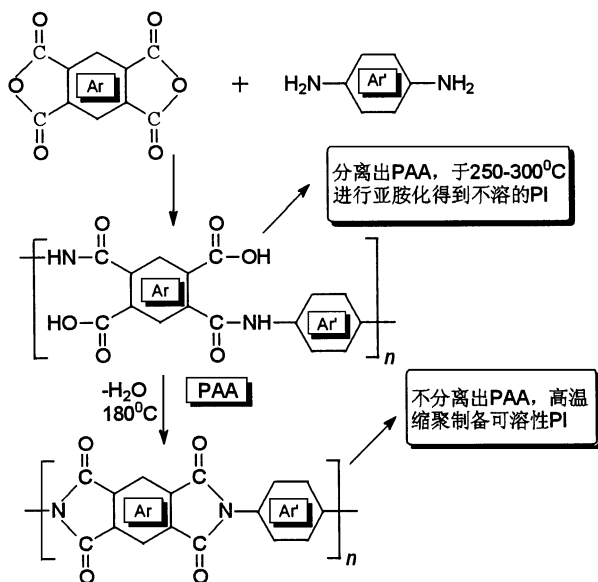


图 13 两步法及一步法合成聚酰亚胺示意图

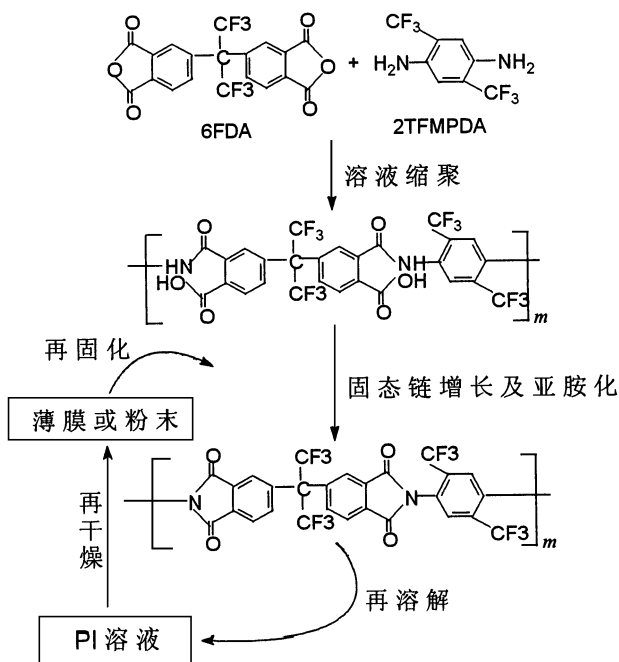


图 14 6FDA/2TFMPDA 聚合工艺

品,含氟PI材料所蕴含的经济与社会价值是难以估价的。目前制约含氟PI材料发展的一个重要问题就是含氟单体的种类与成本问题,相信随着技术的进步与发展,这些问题终将会得到圆满的解决。

## 参考文献:

- [1] Bogert M T, Renshaw R R. J Am Chem Soc, 1908,30,1140.
- [2] Edwards M W, Robison I M. US Patent, 2710853, 1955.
- [3] Sroog C E, Endrey A L, Abramo S V, et al. J Polym Sci, 1965,3,1373.
- [4] Endrey A L. US Patent, 3179630, 1965.
- [5] 李生柱. 化工新型材料, 2000, 27(11): 12~17.
- [6] 卢凤才. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001, 274.
- [7] Maier G. Prog Polym Sci, 2001, 26, 8.
- [8] Wang C S, Yang R W. J Appl Poly Sci, 1997, 66, 609~617.
- [9] Feiring A E, Auman B C, Wonchoba E R. Macromolecules, 1993, 26, 2779~2784.
- [10] Rogers F E, Del W. US Patent, 3356648, 1967.
- [11] Gerber M K, Pratt J R, St Clair A K, et al. Polym Prepr, 1990, 31(1), 340~341.
- [12] Zhou H W, Liu J G, Qian Z G, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2404~2413.
- [13] Xie K, Zhang S Y, Liu J G, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2581~2590.
- [14] Xie K, Liu J G, Zhou H W, et al. Polymer, 2001, 42, 7267~7274.
- [15] Han K, Jang W H, Rhee T H. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 2172~2177.
- [16] Mercer F W, Goodman T D. High Perform Polym, 1991, 3(4), 297~310.
- [17] Kray W D, Rosser R W. J Org Chem, 1977, 42(7), 1186~1189.
- [18] Ge Z Y, He M H, Li Z X, Liu J G, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, Submitted.
- [19] Brink M H, Brandom D R, Wilhes G L, et al. Polym Prepr, 1993, 34(1), 391.
- [20] William R S, Edmund P W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31, 2081~2091.
- [21] Rogers H G, Gandiana R A, Hollinseel W C, et al. Macromolecules, 1985, 18, 1058~1068.
- [22] Bes L, Rousseau A, Boutevin B, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2602.
- [23] Pyo M T, Kim S I, Shin T J, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37, 937~957.
- [24] Feiring A E, Auman B C, Wonchoba E R. Macromolecules, 1993, 26, 2779~2784.
- [25] Ichino T, Sasaki S, Matsuura T, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28, 323~331.
- [26] Auman B C, Higley D P, Scxherer K V. Polym Prepr, 1993, 34(1), 389~390.
- [27] Choi K Y, Yi M H, Jin M Y. US Patent, 6013760, 2000.
- [28] Buchanan R A, Ostrozynski R L. US Patent, 5283270, 1994.
- [29] Toshiyuki K, Yuichi O, Hideaki O, et al. EP Patent, 0565352, 1993.
- [30] Liu J G, Li Z X, Wu J T, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40, 1583~1593.
- [31] Liu J G, Fan L, Yang S Y. Proceedings 4<sup>th</sup> China-Japan Aromatic Polymers, 2002, 131.
- [32] Hsiao S H, Huang P C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36, 1649~1656.
- [33] Rogers F E, Del W. US Patent, 3356648, 1967.
- [34] Scola D A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31, 1997~2008.

- [35] Trofimenko S, Auman B C. *Macromolecular*, 1994, 27(5):1136~1146.
- [36] Matsuura T, Ishizawa M, Hasuda Y, et al. *Macromolecules*, 1992, 25:3540~3545.
- [37] Ando S, Matsuura T, Sasaki S, et al. *US Patent*, 5750731, 1998.
- [38] Ando S, Matsuura T, Sasaki S. *Macromolecules*, 1992, 25:5858~5860.
- [39] Ando S, Matsuura T, Sasaki S. *Polym Mater Sci Eng*, 1992, 66:200~201.
- [40] Okude K, Miwa T, Tochigi K, et al. *Polym Prepr*, 1991, 32(1):61~62.
- [41] Rogers M E, Brink M H, McGrath J E. *Polymer*, 1993, 34:849.
- [42] Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A. *Macromolecules*, 1996, 29:3453~3456.

## Fluorinated Polyimides and the Applications in Microelectronics Industry

### I. Synthesis of Fluorinated Monomers and Polyimides

LIU Jin-gang<sup>1</sup>, HE Min-hui<sup>1</sup>, WANG Li-fang<sup>2</sup>, YANG Hai-xia<sup>2</sup>,

LI Yan-feng<sup>2</sup>, FAN Lin<sup>1</sup>, YANG Shi-yong<sup>1</sup>

(1. *Institute of Chemistry, State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Beijing 100080, China*

2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** Fluorinated polyimides have been widely used in many high technical fields for the excellent thermal properties, electrical properties and mechanical properties. In recent years, with the development of microelectronics industry, fluorinated polyimides are gaining increasing attention in passivation and packaging applications. In the article, the latest research and application development of fluorinated polyimides have been summarized. The synthesis progress of fluorinated diamine and dianhydride monomers and polyimides, especially the corresponding works of Institute of Chemistry were discussed in detail. In order to promote the development of fluorinated polyimides, the new types of fluorinated monomers must be research detailedly first.

**Key words:** Fluorinated polyimides; Fluorinated diamine; Fluorinated dianhydride