

• 综述 •

介电聚酰亚胺薄膜研究进展

查俊伟*, 刘雪洁, 董晓迪, 万宝全

(北京科技大学 化学与生物工程学院 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘要:聚酰亚胺电介质是电气工程、电子信息技术、航空航天等领域的一类重要的绝缘材料,然而在实际应用中依然存在材料设计制备、结构-性能关系与性能调控等方面的问题尚未解决。多重应用场景下介电性能的不匹配限制了聚酰亚胺的创新式发展,成为制约电工、电子信息航空航天领域发展的重要问题。本文基于影响电介质薄膜电-热特性的基本原理,从分子结构改性和复合结构优化等方面详细综述了调控聚酰亚胺高/低介电特性、热稳定性和绝缘强度等综合性能的研究方法和内部机理,总结了当前聚酰亚胺薄膜在能源系统和电子器件中残存的问题及面临的挑战,并为聚酰亚胺薄膜未来的发展及应用提供有意义的指导。

关键词:介电材料; 聚酰亚胺薄膜; 高/低介电; 耐高温

Research Progress of Dielectric Polyimide Films

ZHA Jun-wei*, LIU Xue-jie, DONG Xiao-di, WAN Bao-quan

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Polyimide dielectrics are essential insulation materials for the fields of electrical engineering, electronic information technology and aerospace. However, there are still issues in material design and preparation, structure-performance relationship and performance regulation that have not been solved in practical applications. The mismatch between dielectric properties and application settings has limited the innovation-oriented development of polyimide, which has become an important problem restricting the progress of electrical and electronic information fields. Based on the basic principles affecting the electrical-thermal properties of dielectric films, this paper provides a detailed review of the research methods and internal mechanisms for regulating the comprehensive performance (such as high/low dielectric properties, thermal stability and insulation resistance) of polyimide from the aspects of molecular structure modification and composite structure optimization. The current issues and challenges of polyimide films in energy systems and electronic devices are summarized, and meaningful guidance is provided for the future development and application of polyimide films.

Keywords: Dielectric materials; Polyimide films; High/Low dielectric permittivity; High temperature resistance

聚酰亚胺(PI)作为电子、电气领域中的关键材料,具有耐化学腐蚀、高绝缘和低热膨胀系数等优势,逐渐成为解决电子、电气、航空航天领域发展瓶颈的高分子材料^[1~5]。另外,由于具有高的玻璃化转变温度($T_g > 360\text{ }^\circ\text{C}$)、良好的合成灵活性和可

扩展性,PI在电介质储能领域得到了人们的重视^[6~10]。目前最常用的聚合物电容器薄膜为双向拉伸聚丙烯(BOPP)。由于熔点较低($T_m < 165\text{ }^\circ\text{C}$),BOPP电容器薄膜的工作温度低于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ ^[11,12]。在高温环境下,需要添加繁琐的热管理系统进行

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-28; 修回: 2023-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(5220722)

* 通讯联系人: 查俊伟(1982-), 男, 教授, 主要从事介电高分子材料、绝缘材料与绝缘技术、先进热管理材料与应用、智能柔性电工材料等研究工作。E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.008

冷却以保证设备正常运行。这就增加了系统的体积和重量,并降低了能量利用效率。因此,开发具有高热稳定性的聚酰亚胺来解决电容器薄膜耐温性差的问题具有实际意义^[13~15]。对于储能电介质材料而言,储能密度(U_e)是关键参数。线性电介质的储能密度计算公式如下所示^[16]:

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2 \quad (1)$$

其中, ϵ_0 (8.85×10^{-12} F/m)是真空介电常数, ϵ_r 是相对介电常数, E_b 为击穿强度。目前,从材料的设计及制备角度提升聚酰亚胺储能性能的策略可分为以下两类:(1)从聚酰亚胺分子结构改性出发,利用有机合成或共聚策略引入功能性基团或分子链段,来改善聚酰亚胺的储能性能^[16]。(2)从聚酰亚胺复合结构考虑,通过纳米填料引入和多层结构设计,以优化聚酰亚胺的储能性能^[17,18]。

此外,随着微电子技术的普及,电子电力设备向着愈加集成化和微型化的趋势发展,造成电路中寄生电阻-电容(RC)效应加重,电子信号在传输过程中易出现串扰增加、功耗增大和信号滞后等问题^[19~21],严重影响了设备的安全使用和可靠性。根据影响信号传输速度(ν)和滞后时间(T)的公式可知,降低层间电介质薄膜的介电常数(ϵ_r)是解决上述问题最有效、最直接的方法。

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{\mu \cdot \epsilon_r}} \quad (2)$$

$$T = L \cdot \sqrt{\epsilon_r \cdot c} \quad (3)$$

其中, μ 为磁导率, L 是信号传输长度, c 是光速。传统聚酰亚胺无法满足于当下微电子工业对材料介电常数持续降低的要求^[22]。因此,设计开发具有低介电常数($\epsilon_r < 3.0$),甚至超低介电常数($\epsilon_r \leq 2.0$)的聚酰亚胺薄膜变得尤为迫切。基于克劳修斯-莫索提(Clausius-Mossotti)方程和结构与性能关系,科研人员针对低介电聚酰亚胺的制备做了大量研究工作,常用的方法包括:(1)降低材料的分子极化率,主要是通过引入小分子元素以降低体系内部的电子密度或引入强电负性原子以削弱诱导极化,(2)减少单位体积的极化分子数目,主要是通过引入空气或增大聚合物分子的摩尔自由体积来降低极化分子的密度^[23,24]。

除此之外,目前在电工装备(如变压器用绝缘纸,变频电机用耐电晕薄膜等)、光/电传感(如有机薄膜晶体管用介质层薄膜)、航空航天(如航天

器非线性电导薄膜)等领域对介电性能的需求也迫在眉睫。同时,对电介质薄膜介电性能的调控,也将加快我国能源高效利用和产业智能化升级,以及国产聚酰亚胺薄膜自主化。

因此,本文基于聚酰亚胺在电介质储能、低介电封装等研究领域中所存在的问题及挑战,从分子结构改性、纳米填料引入、界面工程调控等角度阐明了影响聚酰亚胺介电性能和热稳定性等综合性能的作用机制,展望了未来聚酰亚胺薄膜面向智能电网、集成电路、微电子封装、航空航天等应用领域的发展方向。

1 介电性能的基本理论

1.1 极化机制

电介质的特性一般与极化机制有关,而极化(P)被定义为在单位体积内电介质的总偶极矩之和。值得注意的是,在均匀施加的电场下,极化与介电常数呈正相关,如公式(4)所示,

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \cdot E \quad (4)$$

其中 P 是电介质的极化, E 是施加的电场。电介质材料的极化机制一般分为电子极化(P_e)、离子极化(P_i)、偶极极化(P_d)和界面极化(P_{int})四种类型^[4]。

通常情况下,由于原子内部的对称结构,原子在宏观上呈现电中性。然而,电子在外部电场的作用下很容易发生位移,这就诱导了偶极矩的产生。电子极化存在于所有的电介质材料(包括气体、液体和固体)。离子极化则主要发生在离子化合物中。在没有施加电场的情况下,由于带相反电荷的离子存在静电相互作用,因此电介质材料并不会产生离子极化。但是在外部电场的作用下,具有相反电荷的离子会发生相对位移,形成较大偶极矩,即产生离子极化。偶极极化,也被称为取向极化,只存在于极性电介质材料中。主要包括两种类型,一种是极性分子本身的固有取向,另一种是由于分子的不对称扭曲而引起的取向。在没有施加外部电场时,由于分子热运动和分子间束缚电场的存在,分子的取向是无序的。当施加电场时,电介质中无序排列的偶极子会沿电场方向旋转,并形成有规律的排列,显示出偶极极化。偶极极化容易受到外部温度和频率的影响。聚合物电介质中的偶极极化主要取决于聚合物链的几何形状和极性基团的存在。界面极化是发生在异

质界面的一种极化形式。由于界面两侧组分的介电性能存在差异,在外部电场作用下,电介质中的空间电荷聚集在界面处从而导致界面极化。

1.2 损耗机制

在电场作用下,高的介电损耗($\tan\delta$)会在电介质材料内部产生大量废热,这严重危害了电子电力设备的安全运行。电介质材料的损耗主要由极化损耗(也称为弛豫损耗)和电导损耗两部分组成。极化损耗发生在聚合物电介质的极化和去极化过程中。电介质内的电荷或偶极子在电场的作用下发生定向排列。在撤去电场以后,恢复到不规则状态。损耗是由于电介质中电荷和偶极子在重复排列过程中产生“摩擦”而形成的。在电介质复合材料中,界面附近易于发生电荷积累,所导致的界面极化损耗是极化损耗的主要类型^[25~27]。

电介质材料在电场的作用下产生泄漏电流,可以引起传导损耗。在高温和高电场下,传导损耗占据介电损耗的主导地位。传导机制从线性欧姆传导转变为肖特基发射,跳跃电导和 Poole-Frenkel 发射为主导的非线性传导机制。多种传导机制共同作用,导致泄漏电流急剧增加。能量以热的形式散发出去,这显著降低了电介质材料的充放电效率(η)。因此,抑制传导电流对于在高温和高电场下工作的聚合物电介质材料至关重要。

2 高介电聚酰亚胺及其复合薄膜

2.1 本征型高介电聚酰亚胺

与商业化 BOPP 薄膜($\epsilon_r=2.2$)相比,PI 的 ϵ_r (3.2~3.8)提升幅度不大。但随着工作温度的进一步升高,PI 的耐温性优势逐渐显现,这有利于薄膜电容器在恶劣环境下的进一步应用。本征型 PI 储能性能的提升从对介电常数的优化逐渐转变为对介电常数、击穿强度和损耗等多项因素的协同调控。下面将简要介绍本征型聚酰亚胺薄膜的储能性能研究进展。

从公式(1)可知,高 ϵ_r 电介质材料可以比低 ϵ_r 电介质材料存储更多的电能^[28]。在储能用 PI 电介质薄膜的研究初期,研究人员为 PI 的介电常数提升作出了许多努力。提高 PI 的介电常数可以通过分子结构改性的方式获得。例如,引入砜基、氰基等高级性基团或者其他功能性的分子链段^[29,30]。Liaw 等^[31]设计了一种新型的二胺,并将

其与二酐反应制备了聚吡啶亚胺。聚吡啶亚胺主链中存在刚性的吡啶杂环二胺并且侧链中存在萘基,这使其获得了良好的热稳定性($T_{d10\%}=527\text{ }^\circ\text{C}$)和高介电常数(4.20)。Venkat 等^[32]合成了一种用金刚烷酯侧基进行官能化的氟化 PI,表现出高的热稳定性(T_g 为 $305\text{ }^\circ\text{C}$)。室温到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,其 ϵ_r 相对稳定($2.85\sim2.91$, $f=10^4\text{ Hz}$)。Wang 等^[33]合成了一种新的不对称二胺 2-(3-氨基苯氧基)-6-(4-氨基苯氧基)苄腈(3,4-APBN)。与常见的二酐聚合制备了一系列的 PI。在 10^4 Hz 时的 ϵ_r 为 $3.08\sim3.62$,略高于不含腈基的 PI 的介电常数(2.92)。Peng 等^[34]合成了一种含有联吡啶单元的新型二胺(5,5-双[(4-氨基)苯氧基]-2,2'-联吡啶)。通过将该二胺与 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐聚合,制备了含联吡啶结构的 PI。所得 PI 获得了高的介电常数(7.2)和低的介电损耗(<0.04)。Zheng 等^[14]通过有机合成方法设计了一种具有极性侧基团和刚性扭曲主链的新型聚酰亚胺(STP-PI),实现了高且稳定的介电常数($5.2\sim6.0$, $f=10^6\sim10^2\text{ Hz}$)和优异的热稳定性($T_g>300\text{ }^\circ\text{C}$)。从图 1(a)和 1(b)可以发现,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下,STP-PI 可提供 3.68 J/cm^3 的放电能量密度和 84%的效率。将 STP-PI 薄膜集成到低压有机薄膜晶体管中作为介电层时,器件显示出低阈值电压为 -0.30 V ,迁移率值为 $4.03\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 。

从公式(1)中可知, U_e 与 E_b 的平方成正比,因此,相比于 ϵ_r , E_b 是提升储能性能更为关键的因素。如图 1(c)所示,Liu 等^[35]发现分子结构改性除了可以增加介电常数以外,还有利于提高击穿强度。通过调整聚酰胺酸(PAA)的反应动力学来优化 PI 的分子结构。具有最佳酰亚胺化程度的 PI 膜实现了介电常数和击穿强度的同时提高。在室温下,获得了最大的放电能量密度(6.9 J/cm^3)和效率(90.0%)(图 1d 和 1e)。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,该 PI 薄膜依然可以实现 3.9 J/cm^3 的放电能量密度。Alamri 等^[36]对聚醚酰亚胺(PEI)中苯二胺连接结构的旋转灵活性进行了局部改进,以改善聚合物的共轭结构。对苯二胺作为 PEI 中的低能旋转重复单元,大大优化了其介电性能。在 400 MV/m 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的充放电效率大大提高,达到 91%。

2.2 高介电聚酰亚胺复合薄膜

通过有机合成反应制备新型功能性 PI 是改

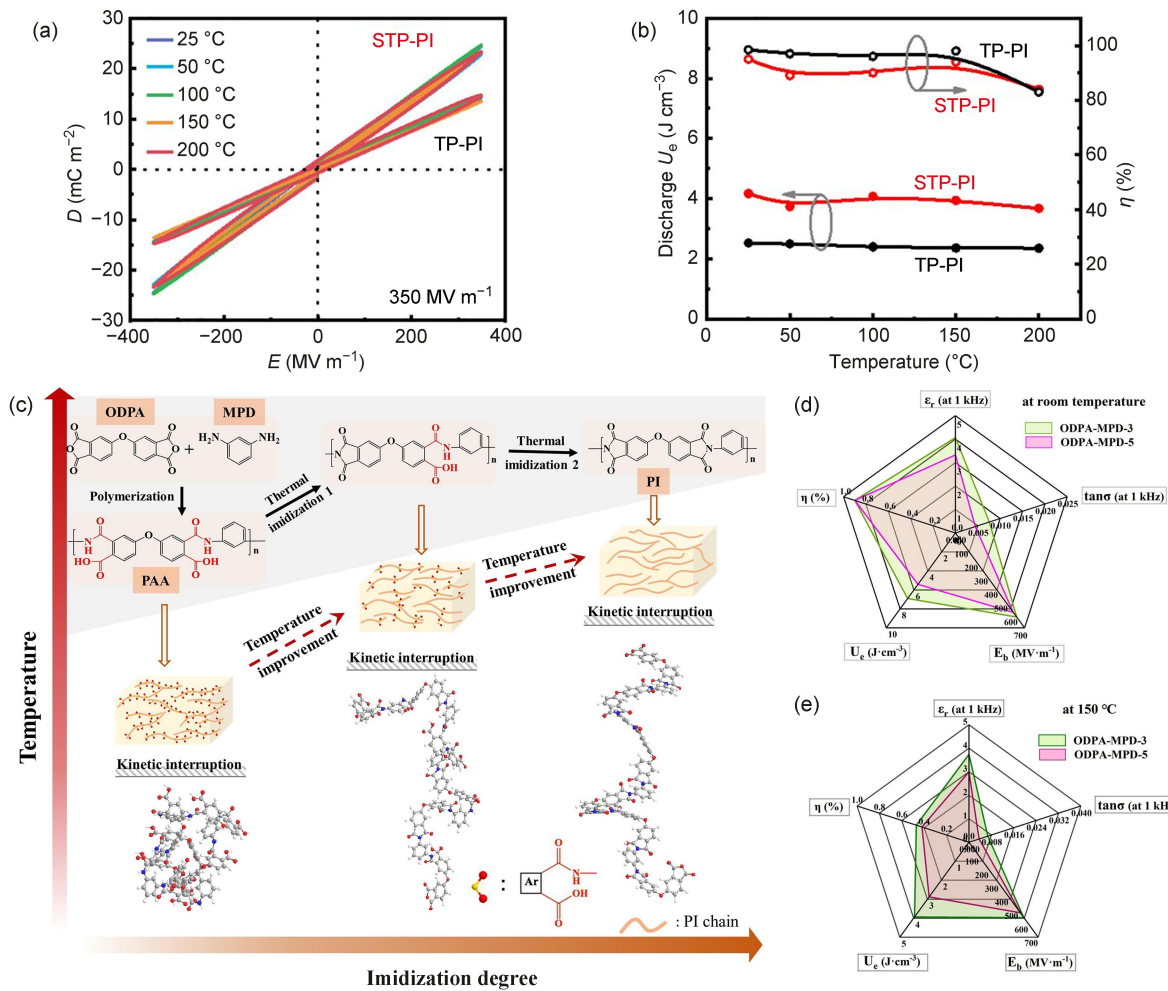


图 1 (a)TP-PI 和 STP-PI 在 $350\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 和不同温度下的双极性电位移-电场(D - E)回路;(b)TP-PI 和 STP-PI 在不同温度下的放电能量密度和放电效率^[14] (2022 Elsevier 版权许可);(c)不同酰亚胺化程度的 ODPA-MPD 薄膜的合成过程示意图;ODPA-MPD-3 薄膜和 ODPA-MPD-5 薄膜在(d)室温和(e)150 °C 下的雷达图^[35] (2022 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 1 (a) Bipolar electric displacement-electric field (D - E) loops of TP-PI and STP-PI at $350\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ and different temperatures; (b) Discharge energy density and discharge efficiency of TP-PI and STP-PI at different temperatures (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright 2022 Elsevier); (c) Schematic diagram of the synthesis of ODPA-MPD films with different degrees. Radar plots of ODPA-MPD-3 films and ODPA-MPD-5 films at (d) room temperature and (e) 150 °C (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2022 The Royal Society of Chemistry)

善 PI 介电性能的传统策略。除此之外,在 PI 中引入第二相填料来制备聚合物基复合薄膜,也被认为是改善 PI 高温储能性能的一种简单且有效的方法。随着研究人员对高温储能领域不断深入的了解,逐渐从多角度多维度来共同提升 PI 基复合薄膜的储能性能。下面将简要介绍 PI 复合薄膜在储能领域的研究进展。

2.2.1 介电常数的提高

在 PI 基复合薄膜的研究初期,研究人员主要

关注于 PI 介电常数的提高。将高介电常数填料引入聚合物基体以改善储能性能。高介电常数填料主要包括三类,分别为无机填料(钛酸钡(BaTiO_3 , BT)等)、碳基填料(碳纳米管(CNT)等)和金属填料(银(Ag)等)。Dang 等^[37]利用原位聚合方法,将钛酸铜钙($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO)填料均匀地引入 PI 中,获得的 CCTO/PI 复合膜显示出良好的介电性能。在 10^2 Hz 下,当 CCTO 填料的浓度达到 40 vol% 时,介电常数高达 49,这是纯

PI 基体的 14 倍。Xu 等^[38]报道了由电纺 PAA/BaTiO₃ 复合纳米纤维制备的 PI/BaTiO₃ 纳米复合薄膜。含有 50 vol% PI/BaTiO₃ 纳米复合薄膜的介电常数显著增加至 29.66, 在 10³ Hz 和室温下介电损耗为 0.009, 并且介电常数显示出了较高的温度和频率稳定性。然而, 陶瓷/聚合物复合薄膜想要达到期望的高介电常数值, 需要 40 vol% 以上的填充浓度。这将使得薄膜的柔韧性变差, 并且高浓度的陶瓷颗粒导致聚合物复合薄膜的机械性能大大降低, 不利于后期实际应用。因此, 在聚合物基体中填充低含量的填料以保证薄膜的柔韧性是不可忽视的关键问题。

当导电填料引入聚合物基体中, 会出现渗流现象。导电材料的填充量临近渗流阈值时, 复合膜的介电性能会突增一个甚至几个数量级。因此, 可以通过添加少量的导电填料来提升介电常数^[28]。Dang 等^[39]通过原位聚合法制备了 Ag/PI 复合膜。当 Ag 填料含量为 12.5 vol% 时, 复合膜的介电常数达到 400 ($f=10^3$ Hz)。如图 2(a)~2(d) 所示, Xu 等^[40]通过静电纺丝和热压制备了 PI/多壁碳纳米管(MWCNTs) 纳米复合薄膜, 具

有 20 vol% MWCNTs 填料含量的纳米复合薄膜的 ϵ_r 最高, 为 217 ($f=10^3$ Hz), 比纯 PI 高 57.5 倍。如图 2(e) 所示, 与纯 PI 的最大能量密度 (0.404 J/cm³) 相比, 含有 12 vol% MWCNTs 的 PI/MWCNTs 纳米复合薄膜获得了优异的能量密度, 为 1.957 J/cm³。Xu 等^[41]利用静电纺丝和超声断裂制备了短碳纳米纤维(SCNFs), 并用作填料来制备 PI 复合薄膜。在填料含量为 4 wt% 时, SCNFs/PI 复合薄膜显示出渗流阈值, 并且获得了 60.79 ($f=10^2$ Hz) 的高介电常数。值得一提的是, SCNFs/PI 复合薄膜的机械强度并没有降低, 且与纯 PI 相比, 1 wt% SCNFs/PI 复合薄膜的拉伸强度提高了 39.43%。

2.2.2 击穿强度的提升

如图 2(e) 所示, 采用常规方法将纳米填料引入 PI 基体中, 虽然可以获得能量密度的提升, 但提升幅度远低于介电常数的提升幅度。这主要是导电填料的引入使得击穿强度大大降低。因此研究人员逐渐将重点转移到击穿强度的提升。

近年来, Wan 等^[42]将氮化硼(BN)与 BT 引入 PI 基体中制备了三元复合膜。由于 BN 引入, 复

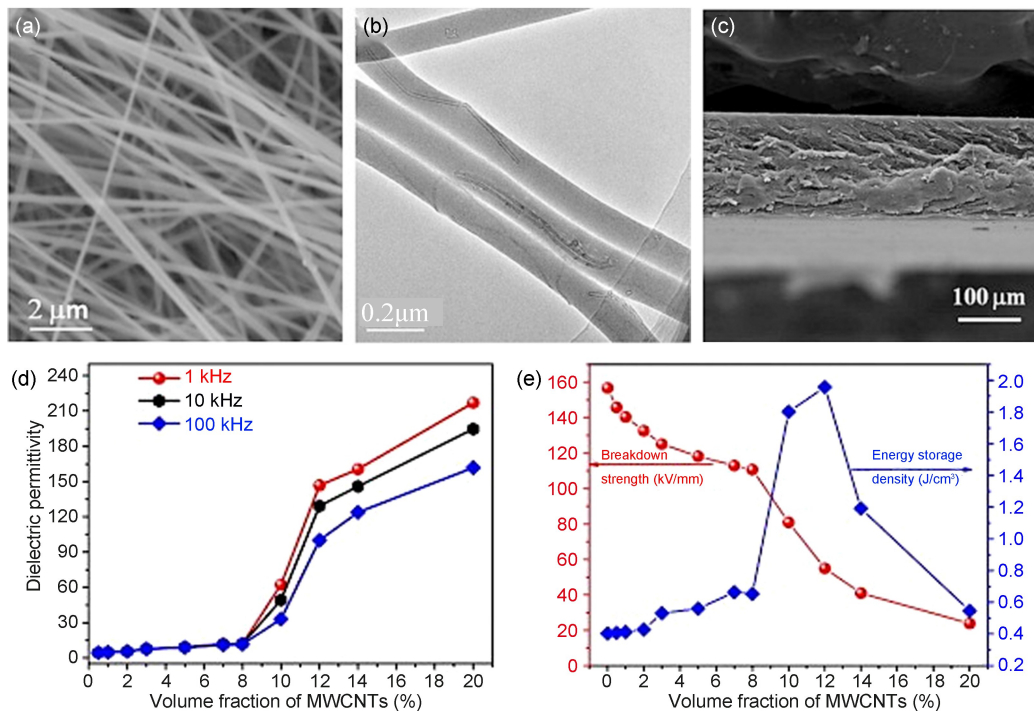


图 2 (a)PI/MWCNTs 复合纳米纤维的 SEM 和(b)TEM 图像;(c)PI/MWCNTs 复合薄膜的 SEM 图像;PI/MWCNTs 纳米复合薄膜在不同频率下的(d)介电常数和(e)击穿强度和能量密度^[40] (2014 Elsevier 版权许可)

Figure 2 (a) SEM and (b) TEM images of PI/MWCNTs composite nanofibers; (c) SEM image of PI/MWCNTs nano-composite materials; (d) Dielectric permittivity and (e) breakdown strength and energy density of PI/MWCNTs nano-composite materials at different frequencies (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2014 Elsevier)

合膜的击穿强度(4343 kV/cm)与纯 PI 的击穿强度(3680 kV/cm)相比得到明显提高,因此获得了约 4.25 J/cm^3 的高能量密度。氮化硼和 BT 纤维之间的特殊复合结构可以平衡填料和基体之间的电场分布不均匀。此外,氮化硼和 BT 纤维之间的强结合减少了与界面有关的缺陷,从而导致了更高的击穿强度。Chen 等^[43]制备了含有氮化硼纳米片(h-BNNS)的 PEI 纳米复合膜。该复合薄膜表现出优异的电容性能,4 vol% h-BNNS/PEI 纳米复合膜在室温下表现出优异的击穿强度为 700 MV/m。在 500 MV/m 和 150 °C 下,获得了高的放电能量密度为 3.43 J/cm^3 和效率为 90.1%。电容性能的提高可以归因于宽带隙的 h-BNNS 有效地抑制了电极/电介质界面的电荷注入,从而大大降低漏电流密度和电导损失,使纳米复合薄膜具有更优异的电场强度和介电性能。Cheng 等^[44]通过液相剥离制备了二硫化钼(MoS_2)纳米片,然后将其加入到 PI 基体中以制备 MoS_2 /PI 纳米复合膜。1 vol% 填料含量的复合薄膜获得最高的击穿强度为 395 MV/m,从而实现了 3.35 J/cm^3 的高能量密度。另外,Li 等^[45]将 MoS_2 纳米片表面涂覆一层聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),然后与 PI 溶液混合以制备纳米复合膜。所得 MoS_2 -g-PMMA/PI-3% 复合膜的介电常数达到 4.2,比 PI 膜高 20%。在 150 °C 下, MoS_2 -g-PMMA/PI 复合膜的最高能量密度和效率达到 3.92 J/cm^3 和 61.7%。而此时,纯 PI 的能量密度和效率仅为 2.65 J/cm^3 和 21.5%。

2.2.3 高温电导损耗的抑制

研究发现,在高温下(例如 150 °C),PI 的能量密度和充放电效率急剧降低^[45],这主要是由于 PI 中含有大量苯环、杂环等结构。大量共轭结构用作电荷传输路径,增加了传导损耗。在高温和高场下,传导损耗逐渐占主导地位,导致能量密度和效率显著降低。因此,抑制高温下的传导损耗是提高 PI 的高温储能特性的关键。

Azizi 等^[46]采用气相沉积技术(CVD)生产了六方氮化硼(h-BN)膜,并复合在 PEI 薄膜两侧,成功制备了 h-BN/PEI/h-BN 复合膜。h-BN 层的引入使得 PEI/h-BN 界面发生带状排列。并且,由于 PEI 和 h-BN 在带隙和电子亲和力方面的差异而建立了一个势垒,电荷更难从电极注入到含有 h-BN 涂层的 PEI 薄膜中。电阻率的提高和介

电损耗的降低使 h-BN/PEI/h-BN 复合膜的放电能量密度和充放电效率得到了大幅提高。在 100 °C 下,h-BN/PEI/h-BN 复合膜的放电能量密度达到 2.93 J/cm^3 ,其充放电效率 > 90%。在高温下进行了 5.5×10^4 次充放电循环依然表现出优异的稳定性。与上述复杂且昂贵的化学沉积方法显著不同的是,原位制备可以快速且低成本的在分子尺度上生产各种金属氧化物层。例如,Dong 等^[47]设计了一种在 PI 膜上原位制备氧化物(三氧化二铝, Al_2O_3)的新方法。这种层压结构复合薄膜中的电极/电介质界面和电介质膜内界面可以同时抑制电荷注入和载流子传输。在 200 °C 和效率高于 90% 时,多界面的 Al_2O_3 -PI- Al_2O_3 - Al_2O_3 -PI- Al_2O_3 层压膜实现了 1.59 J/cm^3 的高能量密度,是纯 PI 的 662%。

2.2.4 其他相关参数的优化

通过优化介电常数、击穿强度、传导损耗等高温储能相关参数,获得了实验室制备的耐高温高储能 PI 电介质薄膜。除此之外,电容器薄膜的自愈性也是需要考虑的。因为 PI 在发生击穿时产生较高的积碳量,这会使卷绕金属化薄膜电容器丧失自愈特性。研究发现,可以通过降低碳与氢的比值(C/H),使 PI 获得较好的自愈特性。近期,曹诗沫等^[48]选用含脂环结构的环丁烷四甲酸二酐作为二酐单体,制备了一系列的脂环聚酰亚胺,其最高击穿场强和理论能量密度分别为 547 MV/m 和 5.91 J/cm^3 。这种聚酰亚胺的分子结构中引入了低 C/H 的脂环结构,使得 C/H 降至 1.16~1.29,远低于商业化的 PI,可以有效抑制击穿点附近的积碳量,从而有利于相应金属化薄膜的自愈性。

目前,实验室多采用刮涂和静电纺丝等方法进行小批量 PI 膜的制备。因此,如何将这种制备工艺匹配到工业化设备,并能保持良好的性能是首要思考的。所以需持续关注新材料到商业化制备的高效转化,以完成在工业上的大规模生产。Zhou 等^[49]报道了一种通用且可扩展的方法来改善当前聚合物电介质的高温电容性能。如图 3(a)所示,通过等离子体增强化学气相沉积方法(PECVD),将二氧化硅(SiO_2)涂覆在聚合物膜的表面,以增强其高温电容性能。如图 3(b)所示,BOPP 的充放电效率随着电场强度的增加而急剧下降。例如,当电场强度超过 110 MV/m 时,

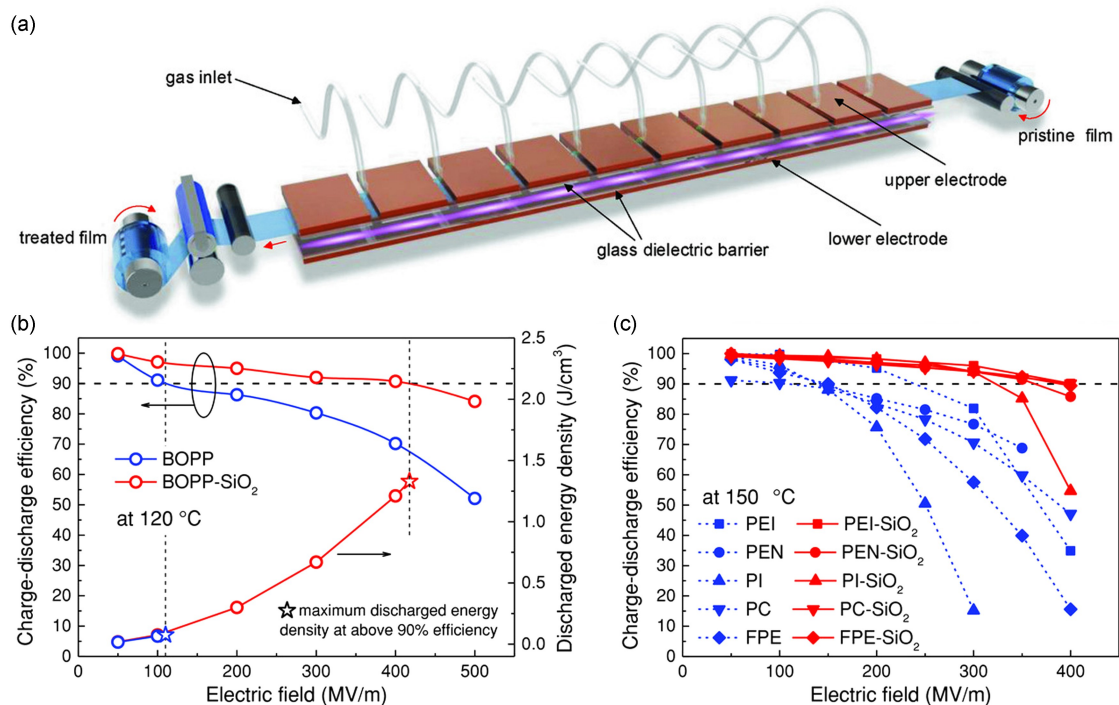


图3 (a)卷对卷PECVD的示意图;(b)在120℃下测量的BOPP和BOPP-SiO₂薄膜的充放电效率和放电能量密度;(c)在150℃下测量的各种电介质薄膜的涂层前后的充放电效率^[49](2018 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 3 (a) Schematic diagram of roll-to-roll PECVD; (b) Charge-discharge efficiency and discharge energy density of BOPP and BOPP-SiO₂ films at 120 °C; (c) Charge/discharge efficiency of various dielectric films before and after coating at 150 °C (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2018 Wiley-VCH)

BOPP的充放电效率降低到90%以下。与此形成鲜明对比的是,BOPP-SiO₂的充放电效率在400 MV/m时仍然高于90%。为了证明该方法的通用性,采用卷对卷PECVD技术对多种聚合物电介质薄膜进行了改性,如PI、茚聚酯(FPE)、PEI、聚萘二甲酸乙二醇(PEN)和聚碳酸酯(PC)薄膜。值得注意的是,与未经处理的薄膜相比,SiO₂涂层的电介质薄膜在高温下的电容性能得到很大的提高,如图3(c)所示。例如,在150℃和300 MV/m下,PI-SiO₂的充放电效率为94%,而纯PI薄膜的充放电效率仅为15%。此外,整个制造过程既不涉及任何有毒化学品,也不产生有害副产物。本方法将优异储能特性、高生产率、低成本和环境友好性等优势集成在一起,为高温聚合物电介质的开发提供了前所未有的机会。

3 低介电聚酰亚胺及其复合薄膜

3.1 本征型低介电聚酰亚胺

聚酰亚胺性能的变化主要依赖于其分子结构的组成,因此,通过在聚酰亚胺主链上引入特殊的化学基团或单体结构,可实现本征型低介电聚酰

亚胺的制备。其中,可供选择的化学基团(结构)通常具有较低的摩尔极化率或较大的摩尔自由体积,如具有高电负性的氟(F)原子、脂环、螺环和大体积侧基等。

3.1.1 引入氟原子

由于氟原子的强电负性(~ 4.0),具有sp²轨道的—C—F—键具有较低的偶极子极化能力,从而能使含氟聚酰亚胺分子链的极化能力得到下降。另外,氟原子的引入可破坏PI分子链堆积状态的规则性,使得偶极子密度松散。因此,氟化聚酰亚胺(FPI)通常表现出较低的介电常数^[50~52]。

20世纪60年代,Zhang等首次提出并报道了FPI^[53]。研究表明,氟的引入不仅可以降低分子的极化率,而且可抑制聚合物表面对水分子的吸收,这对在高湿度大气环境下保持介电性能的稳定性具有积极作用^[53,54]。因此,近年来含氟单体的设计和合成已成为制备低介电聚酰亚胺薄膜的热点之一。如Ghaemy等^[55]则制备了一种新型三氟甲基取代的芳香族二胺,2-(4-三氟甲基苯基)-4,5-双(4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)对苯基)咪唑(TFIA)。将TFIA与市售的芳香族二酐聚合

后得到 FPI,这些含氟的芳香族 PI 表现出良好的热稳定性、加工性和低介电性能。具体地,FPI 在氮气中的 $T_{d5\%}$ 为 $390\sim435\text{ }^{\circ}\text{C}$,介电常数为 2.60 ($f=10^4\text{ Hz}$)。介电损耗一般是由取向极化引起的,与介电常数类似,其变化主要受分子极性的影响。但是,含氟基团对介电常数和介电损耗的影响也并不是完全相同的^[56]。Kuo 等^[57]通过研究在 10^9 Hz 下具有不同官能团的 PI 薄膜的介电性能,建立了介电特性参数与 PI 分子结构之间的相互作用机制,揭示了 PI 的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与氟含量(F%)和亚胺结构含量(imide%)的相关性,如图 4 所示。研究表明,介电常数的变化与氟含量高度相关,其相关系数高达 0.98;而介电损耗则与氟含量之间的相关性较差,与亚胺结构含量的相关性更强,其相关系数为 0.9。因此,可以通过降低 PI

中的亚胺结构含量来对介电损耗进行有效调控(如选择分子量较高的单体)^[56]。但是,氟含量的线性增加并不能实现 FPI 介电常数的持续性下降,这也限制了氟化聚酰亚胺薄膜的规模化制备。基于此,范振国等通过构建定量的 PI 结构与性质关系模型实现了对 FPI 薄膜介电常数的有效调控^[58]。研究发现,PI 分子结构中氟含量的最优范围为 $25\%\sim37\%$,FPI 的介电常数最低可至 1.85 左右,联合其优异的机械强度、热氧稳定性和耐低温性,氟化聚酰亚胺薄膜可更好地服务于微电子领域。而当氟含量超过 37%时,介电常数的下降不再显著,甚至会出现反增。同时,大量氟原子的存在也会进一步导致 FPI 薄膜热膨胀系数的提高,给薄膜材料的后端应用带来了严重影响^[59]。

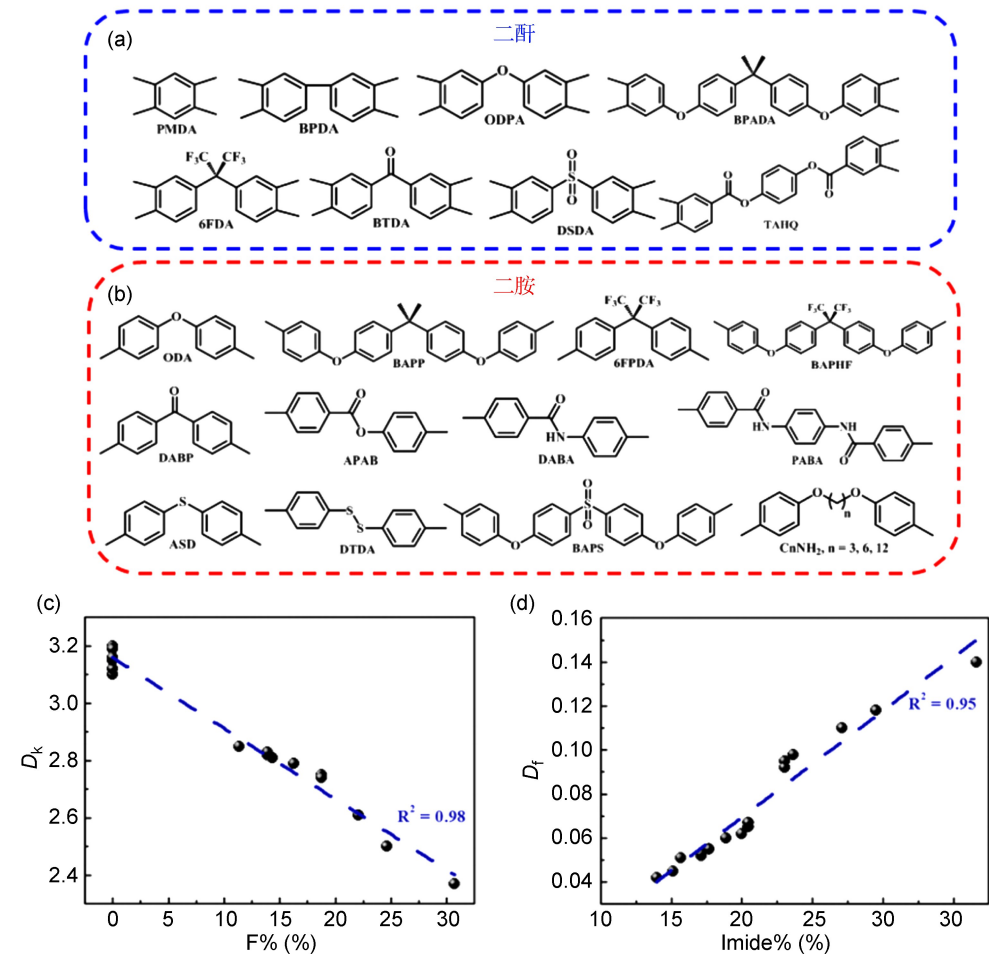


图 4 合成 PI 所用单体的分子结构:(a)二酐和(b)二胺;(c)介电常数与氟含量的关系;(d)介电损耗与亚胺结构含量的关系^[57] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Molecular structures of monomers used in the synthesis of PI: (a) dianhydride and (b) diamine; (c) the relationship between dielectric constant and fluorine content; (d) the relationship between dielectric loss and structure content (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2021 American Chemical Society)

3.1.2 引入脂环

由于脂族和脂肪族结构中 π 电子的缺乏会使聚合物主链上的刚性共轭结构分离,因此,脂环结构的引入可从根本上破坏 PI 分子中共轭电荷转移络合的形成,破坏 PI 分子的平面性,阻碍聚合物链的紧密堆积,从而使得 PI 的介电性能显著下降^[60,61]。并且,PI 分子中引入的脂环结构越长,介电常数降低效果就越明显。此外,脂环结构的引入也有利于提高 PI 薄膜的透明度和光敏性,但其热力学性能较芳香族 PI 略有降低。

Li 等^[61]利用天然樟脑成功合成了氟化脂环二胺(BAFMT,图 5a)。随后,利用与 BAFMT 具有相同脂环结构的酸酐制备了新型氟化和脂环功能化的 PI 薄膜。如图 5(b)和 5(c)所示,氟化和脂环功能化基团的存在使 PI 的介电常数显著下降,最低的介电常数值为 2.88($f=10^3$ Hz)。同时,PI 的介电常数将随频率的降低和温度的升高而逐渐增大,但介电损耗则随着频率的增加而逐渐减小,最低的介电损耗为 0.041。如图 5(d)所示,Wang 等^[62]利用 1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐制备了一系列含脂环单元的半芳香族 PI。非平面和扭曲结构的脂环单元的存在使得 PI 分子链具有松散的链

堆积密度,分子间相互作用力减弱,介电性能降低。其中,含有三氟甲基的聚酰亚胺 PI-4 的介电常数最低, $\epsilon_r=2.81$ ($f=10^9$ Hz)(图 5e 和 5f))。Hsiao 等^[63]报道了一种含有苯并脂环结构的新型二胺单体 3,6-双(4-氨基苯氧基)苯并降冰片烷(BAPBN),将其与六氟二酐(6FDA)聚合后得到的 PI 薄膜表现出 $\epsilon_r=2.62$ 的低介电特性。同时,PI 薄膜的玻璃化转变温度在 209~327 °C 之间,热失重 10% 的温度在 480 °C 以上,具有优异的热稳定性。Qiu 等^[64]利用均苯四甲酸二酐(PMDA)和一系列具有不同脂环结构的二胺制备了三种具有低介电常数的 PI 薄膜。由 PMDA 和 2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷衍生的 PI 表现出最低的介电常数, $\epsilon_r=2.34$ ($f=10^6$ Hz)。

除此之外,有些研究者也在 PI 分子链中引入大体积侧基或具有较大空间位阻的结构(如多苯基结构、微支链交联结构和非平面共轭结构等^[65,66]),通过降低聚合物链之间的堆积密度和增加 PI 分子的自由体积分数(FFV),以减少单位体积中极化分子的数量,从而实现达到降低介电常数的目的^[67,68]。此外,Guo 和 Araki 等都相继证明了介电损耗的变化更依赖于极性基团的移动性

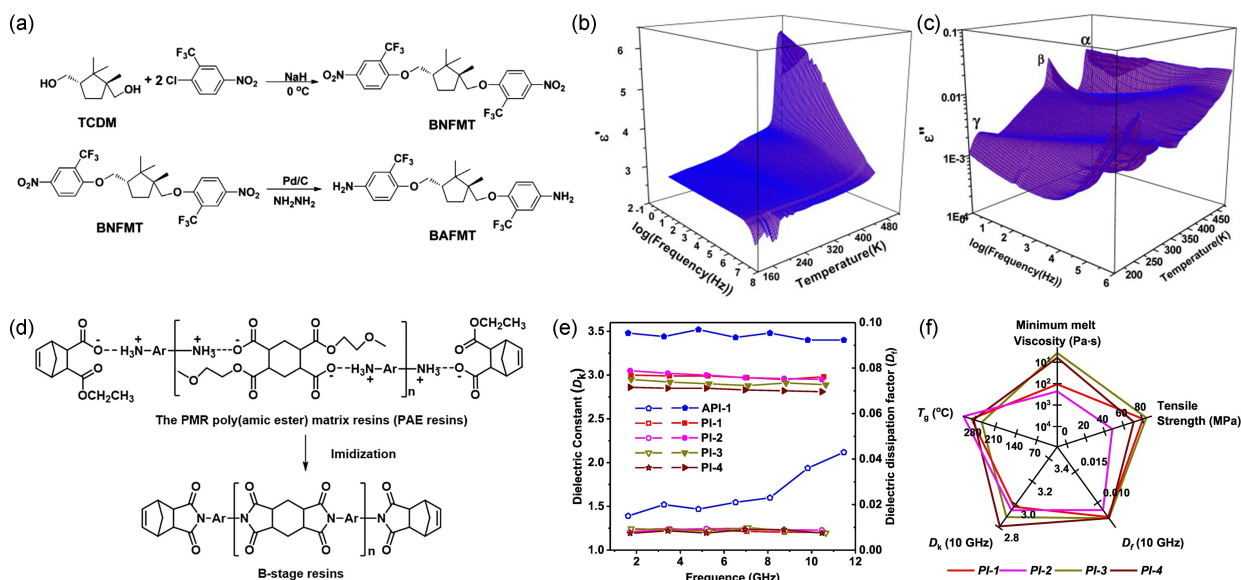


图 5 (a)BAFMT 的分子结构;PI 的(b)介电常数和(c)介电损耗与频率和温度的关系^[61](2013 Elsevier 版权许可);(d)含脂环结构的芳香二酐的分子结构;不同分子结构的 PI 的(e)介电常数和(f)综合性能对比图^[62](2020 Elsevier 版权许可)

Figure 5 (a) Molecular structure of BAFMT; (b) Dielectric permittivity and (c) dielectric loss of PI as a function of frequency and temperature (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2013 Elsevier); (d) Molecular structure of aromatic dianhydride containing an alicyclic structure; Comparison of (e) dielectric permittivity and (f) comprehensive performance of PI with different molecular structures (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright 2020 Elsevier)

和极性基团移动的 FFV,通过在 PI 中引入笨重的刚性单元以限制分子链运动,对于在高频率下获得低介电损耗的聚酰亚胺是相当有效的方法^[69,70]。

3.2 低介电聚酰亚胺复合薄膜

3.2.1 无孔低介电聚酰亚胺复合薄膜

近年来,通过在 PI 基体中掺入具有低介电常数的填料来制备低介电 PI 复合薄膜也受到了广泛关注^[71,72]。目前,最常用的填料包括氟化石墨烯(FG)、蒙脱石和云母等。其中,FG 是最受欢迎和应用最为普遍的一类功能性无机填料。

Nair 等^[73]首次制备了 FG,FG 属于部分氟化或完全氟化石墨烯的产物,且完好地保留了石墨烯的特殊性质(二维结构和高强度)。由于氟原子的存在降低了石墨烯的表面能,增加了疏水性,因此,FG 常被作为低介电填料应用于 PI 复合膜的制备^[74,75]。如 Pu 等^[75]成功地剥离了 FG 纳米片,并通过在 FPI 基体中掺杂不同比例的 FG 得到了 FG/FPI 复合薄膜。当 FG 的含量为 0.5 wt% 时,FG/FPI 的介电常数可以从 2.92 降至 1.77,其介电损耗也低至 0.005 ($f=10^3$ Hz)。其原因在于当 FG 的填充量较低时,FG 纳米片的存在会阻止 FPI 基体上偶极子的移动,使体系的极化率下降,介电常数降低。然而,当引入的 FG 的含量较高时(>5 wt%),大量 FG 在基体内部的分散性较差,

FG 和 FPI 之间将形成更多的界面从而使界面极化增加,导致介电常数出现反增。为了提高 FG 在 PI 基体中的相容性,Yin 等^[76]利用氟化二胺(TFDB)对 FG 进行改性,通过溶剂热法生成了 t-FG 纳米片。将 t-FG 分散溶液与 PAA 溶液混合,成功制备了一系列 t-FG/FPI 复合薄膜,如图 6 所示。t-FG 为 FPI 分子链的生成提供了一个反应平台,使得 t-FG 在 FPI 基质中具有良好的分散性。当 t-FG 含量达到 0.75 wt% 时,PI 复合薄膜的介电常数仅为 2.09 ($f=10^6$ Hz),抗拉强度高于 300 MPa。

此外,蒙脱石(MMT)作为一种层状硅酸盐也常被用作无机填料与 PI 进行复合。相关研究表明,在 PI 基体中加入 MMT 可以明显改善其热、机械、疏水和阻燃性能^[77,78],但是关于 MMT 对 PI 介电性能的影响的报道较少。Zhang 等^[79]通过混合有机改性的 MMT 和 PAA,制备了 MMT/PI 复合薄膜。当填充量高于 1 wt% 时,MMT 的引入可显著降低 MMT/PI 复合薄膜的介电性能,介电常数最低可达 2.7 左右。同时,当 MMT 的含量在 1 wt%~3 wt% 范围内时,MMT/PI 复合薄膜在室温下的机械性能和延展性也得到了明显改善^[79]。将具有低介电常数的填料引入 PI 基体中,虽可通过简便的工艺条件获得具有较低介电性能

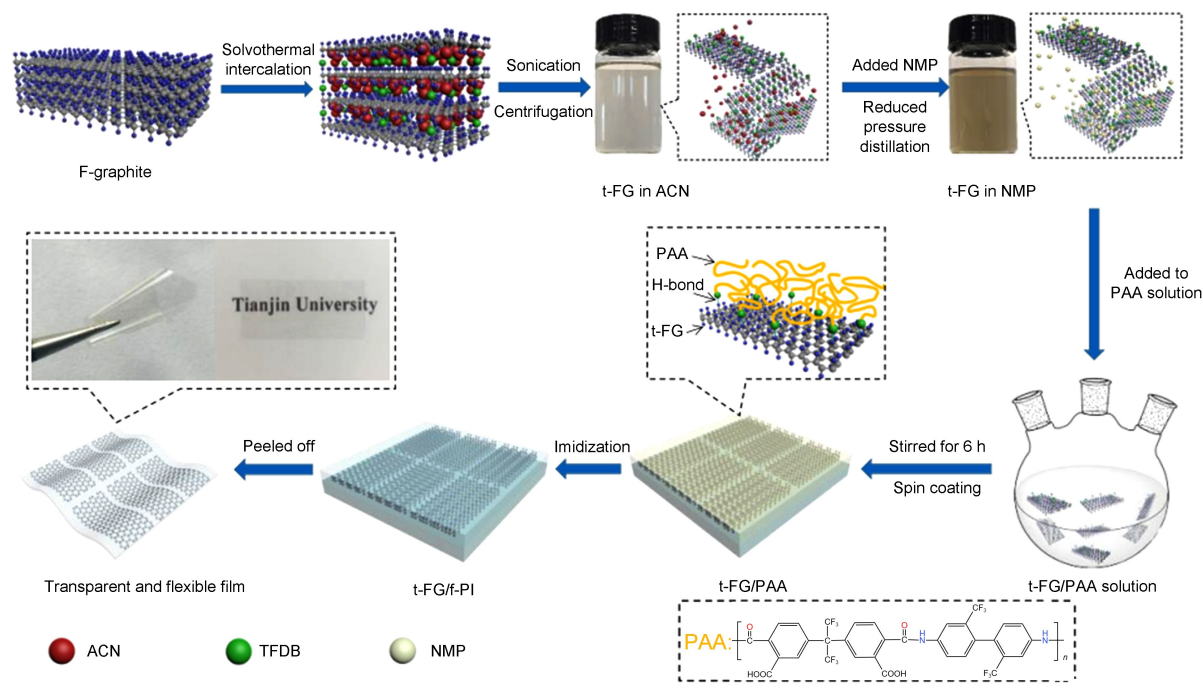


图 6 t-FG 的剥离和 t-FG/FPI 复合薄膜的合成示意图^[76] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 6 Schematic diagram of t-FG exfoliation and synthesis of t-FG/FPI composite films (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

的 PI 薄膜。然而,直接将未改性的无机材料加入到 PI 体系中,已被证明不利于获得具有良好机械性能的低介电材料。依赖常规的改性剂对填料进行表面改性不仅耗时耗力,且不利于无机填料功能性的保持。因此,优化无机材料和 PI 基体之间的相互作用是制备高性能 PI 复合膜的关键。

3.2.2 多孔低介电 PI 复合薄膜

由于空气具有最低的介电常数($\epsilon_r \approx 1$),因此,基于不同的致孔工艺来制备多孔 PI 薄膜将更易实现 $\epsilon_r < 2.0$ 的超低介电性能^[23]。同时,当电磁波,尤其是高频电磁波通过纯固体介质时,不可避免地会发生信号损耗;而当空气均匀分布在固体介质中时,信号传输的损失也有望显著减少。因此,多孔型 PI 材料的制备已成为当下研究超低介电 PI 薄膜的热点话题。根据致孔工艺的不同,多孔 PI 材料可分为:本征型多孔 PI、致生型多孔 PI、多孔 PI 复合薄膜和 PI 气凝胶四大类。其中,为了实现降低 PI 薄膜介电性能的同时保持 PI 基体固有的热、力学和加工性能,将多孔填料引入 PI 基体中来获得多孔 PI 复合薄膜的策略更为适用。该工艺的最大优势在于制备过程中没有低分子挥发物的产生、不涉及危险性化学试剂和高温高压的使用,同时更容易对多孔结构的孔隙率和孔径尺寸进行调控。目前,应用较多的多孔填料有聚倍半硅氧烷(POSS)、介孔二氧化硅和沸石等。

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种由硅和氧元素组成的中空笼状结构材料,具有较大的比表面积和良好的骨架稳定性。POSS 所特有的空心结构可将纳米尺度的孔隙引入聚合物基体,同时外围有机基团的存在可以增强 POSS 与聚合物之间的界面相容性^[80,81]。与其他无机填料相比,POSS 在极性溶剂中具有更好的溶解性,它可以通过化学键与有机链相连,形成真正的有机/无机纳米杂化膜,提高复合材料的综合性能。Wahab 等^[82]则用烯丙醇对 POSS 的表面进行了羟基化改性,获得了端羟基 POSS,如图 7(a)所示。POSS 上的羟基与 PMDA-ODA 主链之间可形成良好的分子间“氢键”作用,因此可以在超声波作用下均匀地分散在 PI 基体中。当体系中 POSS 含量为 10 wt% 时,POSS/PI 复合薄膜的介电常数可降至 2.53。Qiu 等^[83]设计合成了一种独特的含有双层倍半硅氧烷的四官能团 POSS 胺(DDSQ),通过原位聚合生成了新型的 DDSQ-PI

复合薄膜,如图 7(b)所示。由于 DDSQ 具有较低的极化率和特殊的空心笼状结构,DDSQ-PI 多孔复合薄膜表现出了超低的介电特性, $\epsilon_r = 1.9$ ($f = 10^6$ Hz),且薄膜保持了优异的热稳定性($T_{d10\%} = 578.4$ °C),远高于纯 PI 薄膜的热分解温度($T_{d10\%} = 557.1$ °C)。

此外, SiO_2 作为一种无机填料,以耐高温、化学性能稳定和热膨胀系数小等优势也被广泛应用于复合膜的制备^[84,85]。由于 SiO_2 本身的介电常数较小,辅以纳米孔隙的双重效应,介孔 SiO_2 将更有效地降低 PI 的介电性能。当下,最流行的介孔二氧化硅材料是二氧化硅介孔分子筛(MCM-41)。1992 年,由 Kresge 等^[86]首次成功合成了 MCM-41,其孔径约为 3.5 nm,具有呈六边形排列的一维均匀孔。随后在此基础上,Zhao 等^[87]设计并合成了一种新型的基于 MCM-41 的复合填料。具体地,利用 POSS 对介孔二氧化硅进行表面改性获得了杂化填料 MCM-41@POSS(图 7c)。如图 7(d)和 7(e)所示,当 3 wt% MCM-41@POSS 引入到 PI 基体时,多孔 PI 复合薄膜的介电常数可低至 1.88($f = 10^6$ Hz),其原因在于接枝到 MCM-41 上的 POSS 有助于 MCM-41 在 PI 基体中的均匀分散,增加了界面区域,从而形成了更多的键区,键区极化的限制导致了介电常数和介电损耗的降低,如图 7(d)所示。此外,由于 SiO_2 空心纳米球、纳米管具有独特光学、药物传输、化学存储和传感特性,近年来在低介电领域中也出现了相关研究^[88,89]。如 Zhou 等^[89]通过溶胶-凝胶法获得了具有典型的“核-壳”空心结构的 SiO_2 空心球(SHS)。通过将 SHS 与 PMDA、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)原位聚合,合成了稳定的 SHS/PI 多孔复合薄膜。研究发现,当加入 10 wt% SHS 时,多孔 PI 薄膜的介电常数可从 3.41 降至 2.09。

综上所述,多孔填料的引入不仅赋予了 PI 稳固的多孔结构,还可在显著降低介电常数的同时尽可能地保持 PI 良好的耐热性和机械强度。然而,该方法存在的弊端是一旦多孔填料在 PI 基体中发生团聚,将导致 PI 复合薄膜的介电常数增大且力学性能下降。因此,如何提高多孔填料在 PI 基体中的分散性,以更有效地增强填料与基体之间的相互作用,实现介电常数的进一步降低,仍是未来一个重要的研究方向。

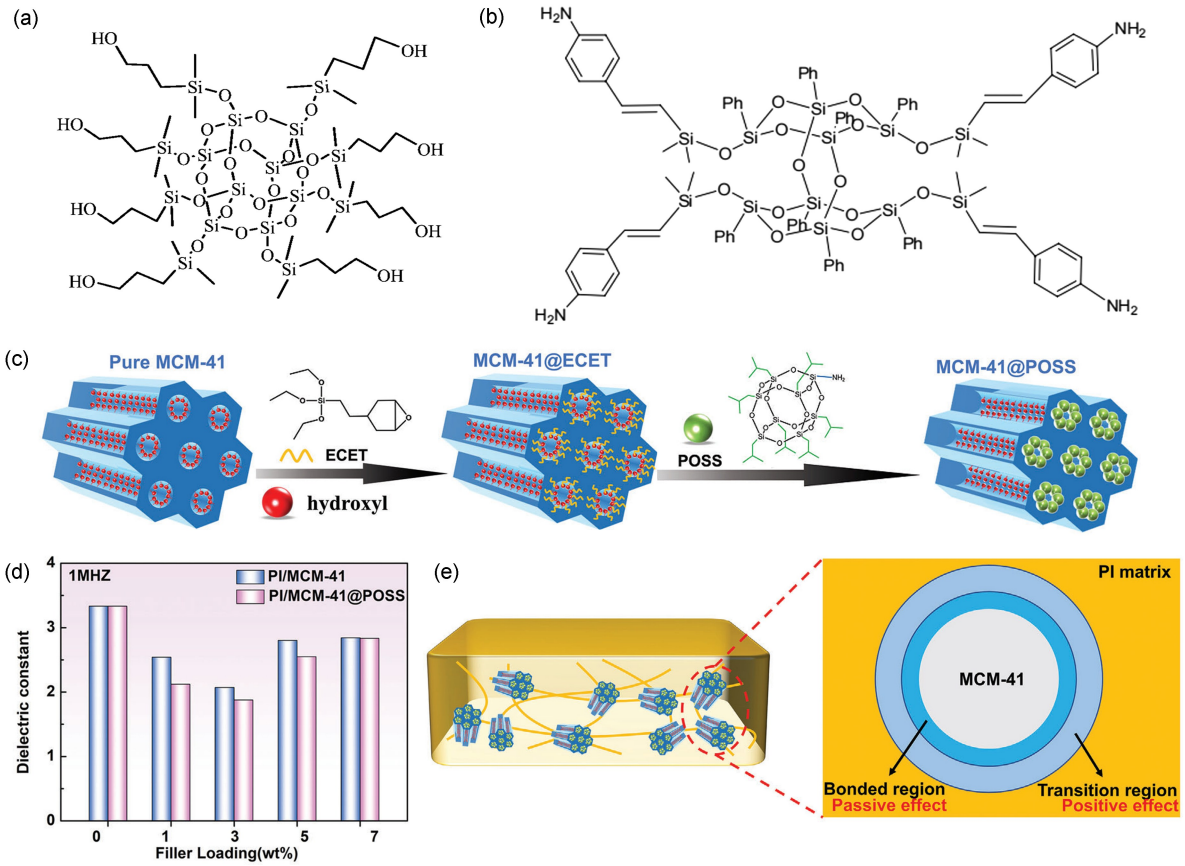


图 7 (a)OH-POSS 的分子结构^[82] (2008 Elsevier 版权许可); (b)DDSQ 的分子结构^[83] (2018 Wiley-VCH 版权许可); (c) MCM@POSS 复合填料的制备示意图; (d) 含有不同负载量的 MCM@POSS/PI 多孔复合薄膜的介电常数; (e) MCM-41 存在对复合薄膜介电常数的影响示意图^[87] (2022 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 7 (a) Molecular structure of OH-POSS (Reprinted with permission from Ref. [82]; Copyright 2008 Elsevier); (b) Molecular structure of DDSQ (Reprinted with permission from Ref. [83]; Copyright 2018 Wiley-VCH); (c) Schematic representation of the preparation of MCM@POSS composite fillers; (d) Dielectric permittivity of MCM@POSS/PI porous composite films containing different loadings; (e) Schematic representation of the effect of the presence of MCM-41 on the dielectric constants of the composite films (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright 2022 Wiley-VCH)

4 总结及展望

目前,通过分子结构改性、多层级结构设计和复合填料优化等策略获得了一系列具有耐高温、高储能和低介电特性的 PI 电介质薄膜,揭示了微观和宏观水平上对 PI 介电和热性能调控的内在规律和作用机制,为新一代 PI 电介质薄膜的发展奠定了良好的理论基础。然而,当下的 PI 及其复合薄膜仍存在诸多的问题需进一步解决和完善。

(1) 针对高介电 PI 薄膜,主要期望于未来应用到电介质储能领域。除了提高介电常数等关键的电性能以外,需要兼顾薄膜良好自愈性和高质量的产业化制备工艺。若能真正应用到耐高温薄膜电容器领域,还需同步考虑薄膜的尺寸稳定性

和柔韧性等问题,以期实现高介电 PI 在高温储能领域的实际应用。

(2) 针对低介电 PI 薄膜,由于电子电气设备高集成化和高功率化的发展,电子元器件内部功率密度急剧增加,热量堆积问题也愈发严重。未来更需设计、开发一种兼具低介电常数、低介电损耗和高导热系数的聚酰亚胺电介质薄膜才得以促进集成电路、微电子封装和航空航天领域的长期稳定发展。

(3) 此外,PI 介质薄膜长期应用于高温、高压、高场等极端环境中,极易受到电或机械损伤,发生不可逆失效过程而影响薄膜使用寿命,进而降低设备的可靠性。如何基于 PI 单体或分子结构设计实现薄膜的自愈便是提升电工电子设备可靠性

的关键方法。因此,未来通过设计制备新型单体、交联剂、改变成型工艺等方法实现损伤后材料的多次降解和回收利用是重要的发展方向。

参考文献:

- [1] Liu, X. J.; Zheng, M. S.; Chen, G.; Dang, Z. M.; Zha, J. W. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: theory, design, preparation and properties. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(1), 56-81.
- [2] 罗莎, 沈佳斌, 郭少云. 高储能密度聚合物基介电复合材料的研究进展. *高分子通报*, **2019**, (8), 14-21.
- [3] Guo, M. F.; Jiang, J. Y.; Shen, Z. H.; Lin, Y. H.; Nan, C. W.; Shen, Y. High-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites for capacitive energy storage: enhanced breakdown strength and improved discharge efficiency. *Mater. Today*, **2019**, 29, 49-67.
- [4] Feng, Q. K.; Zhong, S. L.; Pei, J. Y.; Zhao, Y.; Zhang, D. L.; Liu, D. F.; Zhang, Y. X.; Dang, Z. M. Recent progress and future prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(3), 3820-3878.
- [5] 查俊伟, 田娅娅, 刘雪洁, 董晓迪, 郑明胜. 本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展. *高电压技术*, **2021**, 47(5), 1759-1770.
- [6] Zha, J. W.; Fan, B. H.; Dang, Z. M.; Li, S. T.; Chen, G. Microstructure and electrical properties in three-component ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)/polyimide nanocomposite films. *J. Mater. Res.*, **2010**, 25(12), 2384-2391.
- [7] Zha, J. W.; Sun, F.; Wang, S. J.; Wang, D. R.; Lin, X.; Chen, G.; Dang, Z. M. Improved mechanical and electrical properties in electrospun polyimide/multiwalled carbon nanotubes nanofibrous composites. *J. Appl. Phys.*, **2014**, 116(13), 134104.
- [8] Liu, X. J.; Zhong, S. L.; Zheng, M. S.; Dang, Z. M.; Chen, G.; Zha, J. W. Enhanced high-temperature capacitive performance of a bilayer-structured composite film employing a charge blocking layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(1), 1105-1114.
- [9] Zha, J. W.; Song, H. T.; Dang, Z. M.; Shi, C. Y.; Bai, J. B. Mechanism analysis of improved corona-resistant characteristic in polyimide/ TiO_2 nanohybrid films. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93(19), 192911.
- [10] Wan, B. Q.; Dong, X. D.; Yang, X.; Zheng, M. S.; Chen, G.; Zha, J. W. High strength, stable and self-healing copolyimide for defects induced by mechanical and electrical damages. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(31), 11307-11315.
- [11] Li, Q.; Yao, F. Z.; Liu, Y.; Zhang, G. Z.; Wang, H.; Wang, Q. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2018**, 48, 219-243.
- [12] 李文静, 李俊杰, 张志成. 聚偏氟乙烯基含氟聚合物介电和储能研究进展. *高分子通报*, **2011**, (12), 56-62.
- [13] Tan, D. Q. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(18), 1808567.
- [14] Zheng, W. W.; Yang, T. Z.; Qu, L. J.; Liang, X. C.; Liu, C. N.; Qian, C.; Zhu, T. W.; Zhou, Z. X.; Liu, C.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Zhang, Y. Temperature resistant amorphous polyimides with high intrinsic permittivity for electronic applications. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 436, 135060.
- [15] Feng, Q. K.; Liu, D. F.; Zhang, Y. X.; Pei, J. Y.; Zhong, S. L.; Hu, H. Y.; Wang, X. J.; Dang, Z. M. Significantly improved high-temperature charge-discharge efficiency of all-organic polyimide composites by suppressing space charges. *Nano Energy*, **2022**, 99, 107410.
- [16] Qiao, Y. L.; Yin, X. D.; Zhu, T. Y.; Li, H.; Tang, C. B. Dielectric polymers with novel chemistry, compositions and architectures. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 80, 153-162.
- [17] Ai, D.; Li, H.; Zhou, Y.; Ren, L. L.; Han, Z. B.; Yao, B.; Zhou, W.; Zhao, L.; Xu, J. M.; Wang, Q. Tuning nanofillers in *in situ* prepared polyimide nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(16), 1903881.
- [18] Zhou, Y.; Wang, Q. Advanced polymer dielectrics for high temperature capacitive energy storage. *J. Appl. Phys.*, **2020**, 127(24), 240902.
- [19] Maier, G. Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(1), 3-65.
- [20] Dong, X. D.; Wan, B. Q.; Zheng, M. S.; Xu,

- H. P.; Gao, J. F.; Chen, G.; Zha, J. W. Emerging ionic liquid-induced porous polyimide films toward ultralow permittivity, improved hydrophobic and electromagnetic wave absorption. *Polymer*, **2022**, 260, 125382.
- [21] 金成九, 王兴元, 王晓工, 和亚宁. 化学法制备低介电常数聚酰亚胺的研究进展. 高分子通报, **2012**, (10), 1-6.
- [22] Li, M. X.; Gong, C. C.; He, J. Application and research progress of polyimide in the field of micro-electronics. *Adv. Mater. Ind.*, **2018**, 2, 46-51.
- [23] 查俊伟, 董晓迪, 刘雪洁, 田娅娅. 多孔聚酰亚胺低介电材料研究现状. 高电压技术, **2020**, 46(9), 3164-3176.
- [24] 贝润鑫, 陈文欣, 张艺, 刘四委, 池振国, 许家瑞. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的研究进展. 绝缘材料, **2016**, 49(8), 1-11.
- [25] Cheng, Y.; Chen, H. X.; Xin, S.; Pan, Z. B.; Ding, X. P.; Li, Z. C.; Fan, X.; Liu, J. J.; Li, P.; Yu, J. H. Polyimide-based composite films with largely enhanced energy storage performances toward high-temperature electrostatic capacitor applications. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(8), 10297-10306.
- [26] Pei, J. Y.; Zhong, S. L.; Zhao, Y.; Yin, L. J.; Feng, Q. K.; Huang, L.; Liu, D. F.; Zhang, Y. X.; Dang, Z. M. All-organic dielectric polymer films exhibiting superior electric breakdown strength and discharged energy density by adjusting the electrode-dielectric interface with an organic nano-interlayer. *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(10), 5513-5522.
- [27] Wang, Y. F.; Wang, L. X.; Yuan, Q. B.; Chen, J.; Niu, Y. J.; Xu, X. W.; Cheng, Y. T.; Yao, B.; Wang, Q.; Wang, H. Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization. *Nano Energy*, **2018**, 44, 364-370.
- [28] Dang, Z. M.; Zheng, M. S.; Zha, J. W. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications. *Small*, **2016**, 12(13), 1688-1701.
- [29] Tong, H.; Fu, J.; Ahmad, A.; Fan, T.; Hou, Y. D.; Xu, J. Sulfonyl-containing polyimide dielectrics with advanced heat resistance and dielectric properties for high-temperature capacitor applications. *Macromol. Mater. Eng.*, **2019**, 304(4), 1800709.
- [30] Wang, D. H.; Riley, J. K.; Fillery, S. P.; Durstock, M. F.; Vaia, R. A.; Tan, L. S. Synthesis and characterization of unsymmetrical benzonitrile-containing polyimides: viscosity-lowering effect and dielectric properties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2013**, 51(23), 4998-5011.
- [31] Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Chang, F. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Novel poly(pyridine imide) with pendent naphthalene groups: synthesis and thermal, optical, electrochemical, electrochromic, and protonation characterization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2007**, 45(12), 2367-2374.
- [32] Venkat, N.; Dang, T. D.; Bai, Z. W.; McNier, V. K.; DeCerbo, J. N.; Tsao, B. H.; Stricker, J. T. High temperature polymer film dielectrics for aerospace power conditioning capacitor applications. *Mater. Sci. Eng. B*, **2010**, 168(1-3), 16-21.
- [33] Wang, D. H.; Kurish, B. A.; Treufeld, I.; Zhu, L.; Tan, L. S. Synthesis and characterization of high nitrile content polyimides as dielectric films for electrical energy storage. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2015**, 53(3), 422-436.
- [34] Peng, X. W.; Xu, W. H.; Chen, L. L.; Ding, Y. C.; Xiong, T. R.; Chen, S. L.; Hou, H. Q. Development of high dielectric polyimides containing bipyridine units for polymer film capacitor. *React. Funct. Polym.*, **2016**, 106, 93-98.
- [35] Liu, X. J.; Zheng, M. S.; Wang, G.; Zhang, Y. Y.; Dang, Z. M.; Chen, G.; Zha, J. W. High energy density of polyimide films employing an imidization reaction kinetics strategy at elevated temperature. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(20), 10950-10959.
- [36] Alamri, A.; Wu, C.; Mishra, A.; Chen, L. H.; Li, Z. Z.; Deshmukh, A.; Zhou, J. R.; Yassin, O.; Ramprasad, R.; Vashishta, P.; Cao, Y.; Sotzing, G. Improving the rotational freedom of polyetherimide: Enhancement of the dielectric properties of a commodity high-temperature polymer using a structural defect. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(14), 6553-6558.
- [37] Dang, Z. M.; Zhou, T.; Yao, S. H.; Yuan, J. K.; Zha, J. W.; Song, H. T.; Li, J. Y.; Chen, Q.; Yang, W. T.; Bai, J. B. Advanced calcium copper titanate/polyimide functional hybrid films with high dielectric permittivity. *Adv. Mater.*,

- 2009**, 21(20), 2077-2082.
- [38] Xu, W. H.; Ding, Y. C.; Jiang, S. H.; Ye, W.; Liao, X. J.; Hou, H. Q. High permittivity nanocomposites fabricated from electrospun polyimide/BaTiO₃ hybrid nanofibers. *Polym. Compos.*, **2016**, 37(3), 794-801.
- [39] Dang, Z. M.; Peng, B.; Xie, D.; Yao, S. H.; Jiang, M. J.; Bai, J. B. High dielectric permittivity silver/polyimide composite films with excellent thermal stability. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92(11), 112910.
- [40] Xu, W. H.; Ding, Y. C.; Jiang, S. H.; Zhu, J.; Ye, W.; Shen, Y. L.; Hou, H. Q. Mechanical flexible PI/MWCNTs nanocomposites with high dielectric permittivity by electrospinning. *Eur. Polym. J.*, **2014**, 59, 129-135.
- [41] Xu, W. H.; Feng, Y.; Ding, Y. C.; Jiang, S. H.; Fang, H.; Hou, H. Q. Short electrospun carbon nanofiber reinforced polyimide composite with high dielectric permittivity. *Mater. Lett.*, **2015**, 161, 431-434.
- [42] Wan, B. Q.; Li, H. Y.; Xiao, Y. H.; Pan, Z. B.; Zhang, Q. W. Improved breakdown strength and energy density of polyimide composites by interface engineering between BN and BaTiO₃ fibers. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 74, 1-10.
- [43] Chen, H. X.; Pan, Z. B.; Wang, W. L.; Chen, Y. Y.; Xing, S.; Cheng, Y.; Ding, X. P.; Liu, J. J.; Zhai, J. W.; Yu, J. H. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in polymer-based nanocomposite for high-temperature capacitors application. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 142, 106266.
- [44] Cheng, D. K.; Wang, H.; Liu, B.; Wang, S.; Li, Y.; Xia, Y. S.; Xiong, C. X. Dielectric properties and energy-storage performance of two-dimensional molybdenum disulfide nanosheets/polyimide composite films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(39), 47991.
- [45] Li, J. Y.; Zhang, J. X.; Zhang, S. Z.; Ren, K. L. 2D MoS₂ nanosheet-based polyimide nanocomposite with high energy density for high temperature capacitor applications. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(7), 2170021.
- [46] Azizi, A.; Gadinski, M. R.; Li, Q.; AlSaud, M. A.; Wang, J. J.; Wang, Y.; Wang, B.; Liu, F. H.; Chen, L. Q.; Alem, N.; Wang, Q. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(35), 1701864.
- [47] Dong, J. F.; Hu, R. C.; Xu, X. W.; Chen, J.; Niu, Y. J.; Wang, F.; Hao, J. Y.; Wu, K.; Wang, Q.; Wang, H. A facile *in situ* surface-functionalization approach to scalable laminated high-temperature polymer dielectrics with ultrahigh capacitive performance. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(32), 2102644.
- [48] 曹诗沫, 朱家峰, 罗金鹏, 刘雪芃, 徐菊, 佟辉. 基于环丁烷四甲酸酐的脂环聚酰亚胺介电性能研究. *高分子学报*, **2022**, 53(12), 1514-1522.
- [49] Zhou, Y.; Li, Q.; Dang, B.; Yang, Y.; Shao, T.; Li, H.; Hu, J.; Zeng, R.; He, J. L.; Wang, Q. A scalable, high-throughput, and environmentally benign approach to polymer dielectrics exhibiting significantly improved capacitive performance at high temperatures. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(49), e1805672.
- [50] 刘金刚, 何民辉, 王丽芳, 杨海霞, 李彦峰, 范琳, 杨士勇. 含氟聚酰亚胺及其在微电子工业中的研究进展 II 含氟聚酰亚胺在微电子工业中的应用. *高分子通报*, **2003**, (4), 10-24.
- [51] Li, L. S.; Xu, Y.; Che, J. F.; Su, X.; Song, C. R. Preparation, characterization and degradation kinetics of transparent fluorinated polyimides with low dielectric constants and excellent hydrophobic properties. *Polym. Bull.*, **2018**, 75(12), 5777-5793.
- [52] Dong, X. D.; Wan, B. Q.; Feng, Y.; Min, D. M.; Zheng, M. S.; Xu, H. P.; Dang, Z. M.; Chen, G.; Zha, J. W. Ultra-low-permittivity, high hydrophobic, and excellent thermally stable fluoroelastomer/polyimide composite films employing dielectric reduction. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 181, 111667.
- [53] Zhang, M.; Ma, X. Y.; Zhang, J. Research and application advances of novel functional polyimide. *Eng. Plast. Appl.*, **2013**, 41, 112-116.
- [54] Watanabe, Y.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. Synthesis and characterization of novel low-k polyimides from aromatic dianhydrides and aromatic diamine containing phenylene ether and perfluorobiphenyl units. *Polym. J.*, **2006**, 38(1), 79-84.
- [55] Ghaemy, M.; Berenjestanaki, F. R.; Bazzar, M. Organosoluble, thermally stable and low dielectric constant fluorinated polyimides containing 2, 4, 5-

- triphenylimidazole moiety in the main chains. *Des. Monomers Polym.*, **2014**, 17(2), 101-110.
- [56] Li, Y. H.; Sun, G. H.; Zhou, Y.; Liu, G. M.; Wang, J.; Han, S. H. Progress in low dielectric polyimide film—a review. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 172, 107103.
- [57] Kuo, C. C.; Lin, Y. C.; Chen, Y. C.; Wu, P. H.; Ando, S.; Ueda, M.; Chen, W. C. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10 GHz. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(1), 362-371.
- [58] 范振国, 刘四委, 池振国, 张艺, 许家瑞. 本征型聚酰亚胺介电常数的定量构效关系模型构建与研究. *高分子学报*, **2021**, 52(7), 750-761.
- [59] Yu, Y. Y.; Chien, W. C.; Tsai, T. W. High transparent soluble polyimide/silica hybrid optical thin films. *Polym. Test.*, **2010**, 29(1), 33-40.
- [60] 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. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(7), 4260-4317.
- [61] Li, J.; Zhang, H. S.; Liu, F.; Lai, J. C.; Qi, H. X.; You, X. Z. A new series of fluorinated alicyclic-functionalized polyimides derived from natural-(D)-camphor: synthesis, structure-properties relationships and dynamic dielectric analyses. *Polymer*, **2013**, 54(21), 5673-5683.
- [62] Wang, Z. H.; Fang, G. Q.; He, J. J.; Yang, H. X.; Yang, S. Y. Semi-aromatic thermosetting polyimide resins containing alicyclic units for achieving low melt viscosity and low dielectric constant. *React. Funct. Polym.*, **2020**, 146, 104411.
- [63] Hsiao, S. H.; Huang, T. L. Synthesis and characterization of new polyimides based on 3, 6-bis(4-aminophenoxy) benzonorbornane. *J. Polym. Res.*, **2004**, 11(1), 9-21.
- [64] Qiu, G. R.; Ma, W. S.; Jiao, Y. Q.; Wu, L. Low-dielectric-constant aromatic homopolyimide and copolyimide derived from pyromellitic dianhydride, 4, 4'-oxydianiline, 2, 2-bis[4-(4-aminephenoxy) phenyl] propane, 1, 4-bis(4-aminophenoxy) benzene, or 1, 3-bis(4-aminophenoxy) benzene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(18), 47405.
- [65] Han, S. H.; Li, Y. N.; Hao, F. Y.; Zhou, H.; Qi, S. L.; Tian, G. F.; Wu, D. Z. Ultra-low dielectric constant polyimides: combined efforts of fluorination and micro-branched crosslink structure. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 143, 110206.
- [66] Dong, X. D.; Zheng, M. S.; Wan, B. Q.; Liu, X. J.; Xu, H. P.; Zha, J. W. Low-permittivity copolymerized polyimides with fluorene rigid conjugated structure. *Materials*, **2021**, 14(21), 6266.
- [67] Chen, W. X.; Zhou, Z. X.; Yang, T. T.; Bei, R. X.; Zhang, Y.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Chen, X. D.; Xu, J. R. Synthesis and properties of highly organosoluble and low dielectric constant polyimides containing non-polar bulky triphenyl methane moiety. *React. Funct. Polym.*, **2016**, 108, 71-77.
- [68] Lee, B.; Park, Y. H.; Hwang, Y. T.; Oh, W.; Yoon, J.; Ree, M. Ultralow-k nanoporous organosilicate dielectric films imprinted with dendritic spheres. *Nat. Mater.*, **2005**, 4(2), 147-150.
- [69] Guo, H. Q.; Gao, L. X. An overview of the development of 5G high-frequency flexible printed circuit polyimide substrates. *Proceedings of the 20th China CCL Technology Symposium*, **2019**, 36-41.
- [70] Araki, H.; Kiuchi, Y.; Shimada, A.; Ogasawara, H.; Jukei, M.; Tomikawa, M. Low DF polyimide with photosensitivity for high frequency applications. *J. Photopol. Sci. Technol.*, **2020**, 33(2), 165-170.
- [71] Lv, X. W.; Yv, J.; Wang, X. D.; Huang, P. Flexible low dielectric polyimide/fluorinated ethylene propylene composite films for flexible integrated circuits. *Polym. Sci. Ser. B*, **2022**, 64(2), 219-228.
- [72] Wang, T.; Li, J. H.; Niu, F. F.; Zhong, A.; Liu, J. S.; Liu, W.; Shan, L.; Zhang, G. P.; Sun, R.; Wong, C. P. Low-temperature curable and low-dielectric polyimide nanocomposites using aminoquinoline-functionalized graphene oxide Nanosheets. *Compos. B Eng.*, **2022**, 228, 109412.
- [73] Nair, R. R.; Ren, W. C.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A. S.; Yuan, S. J.; Katsnelson, M. I.; Cheng, H. M.; Strupinski, W.; Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Grigorieva, I. V.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon. *Small*, **2010**, 6(24), 2877-2884.

- [74] Zhang, P. P.; Zhao, J. P.; Zhang, K.; Bai, R.; Wang, Y. M.; Hua, C. X.; Wu, Y. Y.; Liu, X. X.; Xu, H. B.; Li, Y. Fluorographene/polyimide composite films: mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2016**, 84, 428-434.
- [75] Pu, L. Y.; Huang, X.; Wang, W.; Dai, Y. T.; Yang, J. X.; Zhang, H. Strategy to achieve ultralow dielectric constant for polyimide: introduction of fluorinated blocks and fluorographene nanosheets by *in situ* polymerization. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2019**, 30 (15), 14679-14686.
- [76] Yin, X. D.; Feng, Y. Y.; Zhao, Q.; Li, Y.; Li, S. W.; Dong, H. L.; Hu, W. P.; Feng, W. Highly transparent, strong, and flexible fluorographene/fluorinated polyimide nanocomposite films with low dielectric constant. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(24), 6378-6384.
- [77] Chiang, P. C.; Whang, W. T.; Tsai, M. H.; Wu, S. C. Physical and mechanical properties of polyimide/titania hybrid films. *Thin Solid Films*, **2004**, 447-448, 359-364.
- [78] 李桂英, 张其震, 王大庆. 聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料. *高分子通报*, **2002**, (5), 59-65.
- [79] Zhang, Y. H.; Dang, Z. M.; Fu, S. Y.; Xin, J. H.; Deng, J. G.; Wu, J. T.; Yang, S. Y.; Li, L. F.; Yan, Q. Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 401(4-6), 553-557.
- [80] 罗程晨, 张驰, 马晓燕, 侯晓. 反应型 POSS 杂化纳米材料合成及其对聚合物的改性研究进展. *高分子通报*, **2019**, (10), 21-32.
- [81] Huang, C.; Li, J. H.; Xie, G. X.; Han, F.; Huang, D. X.; Zhang, F.; Zhang, B.; Zhang, G. P.; Sun, R.; Wong, C. P. Low-dielectric constant and low-temperature curable polyimide/POSS nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, **2019**, 304(12), 1900505.
- [82] Wahab, M. A.; Mya, K. Y.; He, C. B. Synthesis, morphology, and properties of hydroxyl terminated-POSS/polyimide low-*k* nanocomposite films. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2008**, 46 (17), 5887-5896.
- [83] Qiu, J. J.; Xu, S.; Liu, N.; Wei, K.; Li, L.; Zheng, S. X. Organic-inorganic polyimide nanocomposites containing a tetrafunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane amine: synthesis, morphology and thermomechanical properties. *Polym. Int.*, **2018**, 67(3), 301-312.
- [84] Jia, W. H.; Wang, J. Q.; Ma, L. M.; Ren, S. L.; Yang, S. R. 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. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(23), 48792.
- [85] Zhang, X. L.; Feng, M. B.; Qu, R. J.; Liu, H.; Wang, L. S.; Wang, Z. Y. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 301, 1-11.
- [86] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **1992**, 359(6397), 710-712.
- [87] Zhao, W. J.; Lu, C. H.; Zhao, H.; Huang, J. S.; Zha, J. W.; Cao, X. W.; Li, R. K. Y.; Wu, W. Achieving hydrophobic ultralow dielectric constant polyimide composites: combined efforts of fluorination and porous fillers. *Macromol. Mater. Eng.*, **2022**, 307(9), 2200291.
- [88] Sun, X. M.; Li, Y. D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43 (5), 597-601.
- [89] Zhou, H.; Wei, D. Y.; Fan, Y.; Chen, H.; Yang, Y. S.; Yu, J. J.; Jin, L. G. Dielectric properties of polyimide/ SiO_2 hollow spheres composite films with ultralow dielectric constant. *Mater. Sci. Eng. B*, **2016**, 203, 13-18.