

• 综述 •

低介电常数聚酰亚胺研究进展：结构与性能的关系

李明慧, 代梦露, 刘凤萍, 侯加仁, 黄港, 郭颖杰, 石曼玲, 冯元皓, 杨卓艺, 赵乐遥, 孙晶*, 房强*

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 聚酰亚胺是目前最常用的工程塑料之一, 它具有优异的热稳定性和机械性能, 同时也具有较低的介电常数和介电损耗, 在微电子领域也有广泛应用。5G 通讯技术的发展对具有更低介电常数的聚酰亚胺材料提出了需求。在本文中, 我们综述了近年来低介电聚酰亚胺材料的发展, 并对聚酰亚胺结构与其介电性能的关系进行了讨论, 以期对今后低介电聚酰亚胺材料的制备提供指导意义。

关键词: 聚酰亚胺; 低介电常数; 高频通信

Research Progress of Low Dielectric Constant Polyimides: the Relationship between Structure and Dielectric Properties

LI Ming-hui, DAI Meng-lu, LIU Feng-ping, HOU Jia-ren, HUANG Gang, GUO Ying-jie, SHI Man-ling,
FENG Yuan-hao, YANG Zhuo-yi, ZHAO Le-yao, SUN Jing*, FANG Qiang*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Polyimide (PI) is one of the most important engineering plastics. It possesses excellent thermal stabilities and mechanical properties, as well as low dielectric constant and dielectric loss, which make it widely used in the field of microelectronics. With the development of 5G communication technology, polyimide materials with lower dielectric constant are required. In this paper, we review the development of low dielectric polyimide materials in recent years, and discuss the relationship between the structures of polyimide and the dielectric properties, expecting to provide guidance for the preparation of low dielectric polyimide materials in the future.

Keywords: Polyimide; Low dielectric constant; High frequency communication technology

聚酰亚胺是分子链内含有酰亚胺结构的聚合物, 主要由二元胺和二元酐缩合制备。聚酰亚胺具有高热稳定性、高机械强度、高绝缘、低吸湿率、耐辐射等优异的综合性能, 是目前应用最广泛的一类工程塑料, 被应用于航空航天、国防军工、电子电气等各个领域^[1~5]。

近年来, 5G 高频通讯技术迅速普及, 低介电常数材料作为该技术领域的重要支撑材料之一而备受关注^[6~8]。聚酰亚胺由于优异的尺寸稳定性、与金属基体黏接性好、低介电常数和低介电损耗

等特点, 常被用作印刷电路板以及集成电路层间介质材料。高频通讯技术具有高信号传输速率和低信号延迟的特征, 然而信号传输速率越高, 延迟现象越明显^[6]。信号延迟与介质材料的介电常数和介电损耗密切相关, 降低材料的介电常数与介电损耗, 即可有效减少信号延迟。随着新一代通讯技术的不断发展, 对低介电常数材料的性能也提出了更高的要求。因此, 需进一步开发具有更低介电常数的聚酰亚胺, 以满足高频通讯技术领域的迫切需求。

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-30; 修回: 2023-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(22175195, 22075311 和 21975278)

作者简介: 李明慧, 女, 博士研究生。E-mail: limh@sioc.ac.cn

* 通讯联系人: 孙晶, 女, 研究员。E-mail: sunjing@sioc.ac.cn; 房强, 男, 研究员。E-mail: qiangfang@sioc.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.011

德拜方程(公式 1)给出了材料介电常数的定义:

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_e + \alpha_d + \frac{\mu^2}{3k_b T} \right) \quad (1)$$

其中, k 为材料的介电常数, N 为偶极密度, α_e 、 α_d 和 $\mu^2/3k_b T$ 分别为材料的电子极化率、扭转极化率和取向极化率。根据德拜方程可知, 材料的介电常数与其极化率和偶极密度密切相关, 降低材料的极化率和偶极密度, 可以得到具有更低介电常数的材料^[7]。其中, 降低极化率的方法通常为引入较低极化率的 C—F、C—H、C—C 键, 降低偶极密度的方法有引入大自由体积的基团, 增加支化程度等。为了进一步降低材料极化率, 也可采用对材料进行造孔的方法, 由于空气的介电常数是 1, 造孔后空气代替了部分材料本体, 使得材料整体的介电常数进一步下降。

因此, 通过结构调控可以有效降低聚酰亚胺的介电常数和介电损耗, 相关研究工作也受到广泛关注。本文综述了近三十年来的低介电常数聚酰亚胺结构与介电性能关系的研究进展, 讨论了含氟基团、大体积基团、非共面结构等对于聚酰亚胺介电性能的影响。本文重点分析讨论本征型聚酰亚胺的相关研究, 也涉及一些通过热分解和模板法造孔的降低聚酰亚胺介电常数的工作。由于多孔型聚酰亚胺已有综述进行总结^[9,10], 本文不再赘述。

1 含氟聚酰亚胺

在聚合物材料中引入含氟基团是降低聚合物介电常数的有效办法, 这是因为 C—F 键具有较低的极化率, 氟原子的引入可以降低聚合物的极化率; 其次, 氟原子的原子半径比氢原子大, 以氟原子取代氢原子可以获得具有更大自由体积的基团, 提高聚合物的自由体积分数, 进而降低聚合物的偶极子密度。另外, 聚合物材料的吸水率与其氟含量有密切的关系, 氟含量越高, 材料的吸水率通常越低。聚酰亚胺中的含氟基团通常有三氟甲基(—CF₃)、芳基 C—F 键及含氟烷基链等, 不同形式含氟基团的引入均可有效降低聚酰亚胺的介电常数。

1.1 含三氟甲基的聚酰亚胺

三氟甲基(—CF₃)是合成含氟聚酰亚胺时最常用的含氟基团。在聚酰亚胺中引入—CF₃可以有效降低聚酰亚胺的介电常数, 原因主要有以下三点: 一是—CF₃具有强吸电子诱导作用, 可以降

低聚合物的极化率; 二是—CF₃的引入破坏了聚合物链的排列, 导致自由体积增加; 三是聚酰亚胺主链中的酰亚胺结构极性较高, 容易吸水, 从而会增加其介电常数和介电损耗, 而—CF₃的高疏水性也可以相应降低聚酰亚胺的吸水率^[11~17]。并且研究人员从电荷分布、电势能、链刚度和聚集态等方面也进行了分子模拟, 结果表明—CF₃体积较大, 能抑制电荷转移, 降低单位偶极矩和极化率^[14]。

早在 20 世纪 90 年代, —CF₃基团就已经广泛应用于聚酰亚胺的制备^[18~22]。商业化的含氟二酐如 6FDA 等, 是制备各种聚酰亚胺的常用原料^[18,20,22~24]。St Clair 等制备了含—CF₃的二酐 **B1**, 使用 **B1**、6FDA 及 BPDA 与同样含—CF₃的二胺 **A1** 共聚得到了 **PI-2** 和 **PI-3**(图 1), 该研究发现聚合物中—CF₃的含量越高, 所得聚酰亚胺的介电常数越低。BPDA 与 **B1** 反应制备的聚酰亚胺 **PI-1** 具有最大的介电常数(2.9@1 MHz)而在使用纯的 6FDA 与 **A1** 聚合时, 得到的聚酰亚胺 **PI-2** 具有最低的介电常数(2.5@1 MHz)^[22]。

Yang 等^[11,16,17]制备了 3 种含—CF₃的二胺单体, 并分别与 6 种商品化二酐通过两步法反应得到一系列含氟聚酰亚胺薄膜 **PI-4**、**PI-5** 和 **PI-6**(图 2)。同时他们还制备了结构相似的不含—CF₃的聚酰亚胺。性能研究结果表明, 在 1 MHz 频率下, 含有一—CF₃的聚酰亚胺的介电常数($D_k=2.68\sim3.65$)明显低于不含—CF₃的聚酰亚胺的介电常数($D_k=2.96\sim4.51$)。其中与 6FDA 反应所得的聚酰亚胺, 因其具有最高的含氟量, 其介电常数也是最低的。同时由于—CF₃的存在, 所得聚合物具有优异的溶解性、高透光率和浅的颜色。因为具有大体积和吸电子性的一—CF₃可以通过空间位阻效应和诱导效应(降低二胺的供电子性)减少聚合物链间分子间电荷转移复合物(CTC)的生成, 并且 C—F 键的极化率较低削弱了分子间的内聚力^[17]。

Hsiao 等^[15]制备了一种含—CF₃的三蝶烯基双醚胺单体, 并分别与 6 种商品化二酐通过两步法合成了一系列含氟三蝶烯基浅色聚酰亚胺薄膜 **PI-7**(图 2)。它们在 1 MHz 下介电常数为 2.05~2.89, 低于具有相似结构但不含—CF₃的聚酰亚胺($D_k=3.12\sim3.59$)。—CF₃的加入也能使其溶解性增加和颜色变浅, 其中含氟量最高的 6FDA

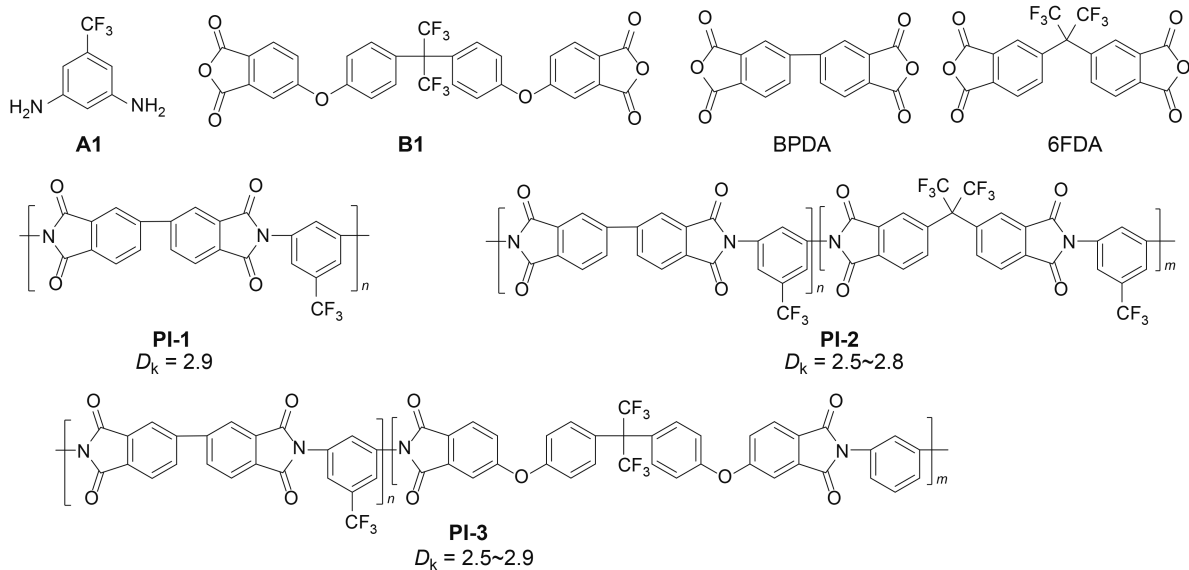


图 1 三氟甲基对聚酰亚胺介电常数的影响

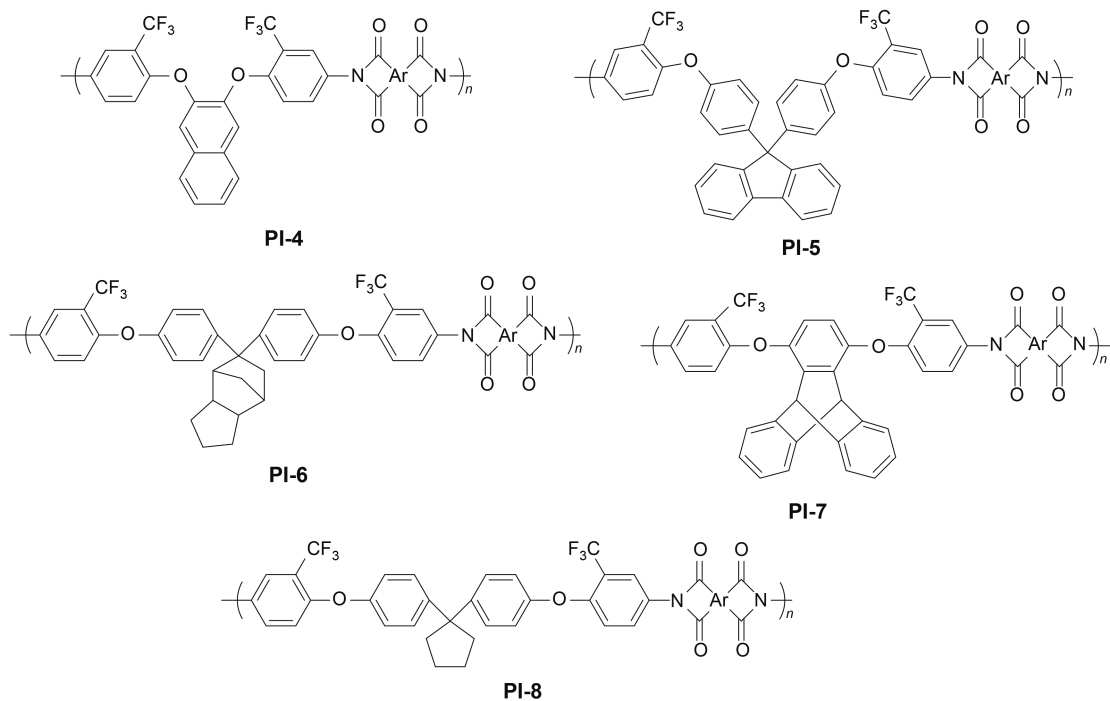
Figure 1 The influence of $-\text{CF}_3$ on the dielectric constants of PIs

图 2 含三氟甲基的聚酰亚胺

Figure 2 The PIs with $-\text{CF}_3$ groups

衍生的聚酰亚胺近乎为无色。

游效曾课题组^[25]制备了一种含 $-\text{CF}_3$ 和二苯基取代的环戊基 Cardo 结构的二胺单体,并与 4 种商品化二胺分别反应得到一系列带有 Cardo 结构的含氟聚酰亚胺薄膜 **PI-8**(图 2),其在 1 MHz 下介电常数为 3.02~3.12,低于具有相似结构但不含 $-\text{CF}_3$ 的聚酰亚胺($D_k=3.31\sim3.35$)。同时

Cardo 结构的引入有利于保持聚酰亚胺优异的热稳定性。

除了广泛使用的 6FDA 等商业化聚酰亚胺单体,许多新型的含 $-\text{CF}_3$ 二酐和二胺也陆续被开发出来。含 $-\text{CF}_3$ 二酐单体中,除了 **B1** 以外,还有如图 3 所示的 **B2**~**B5** 等。对比图 3 中 **B2**^[26]和 **B3**^[27]和相同的双胺缩聚(或 **B4** 和 **B5**^[19]),可以看

出,更高的含氟量能使聚酰亚胺具有更低的介电常数和吸水率。吸水率的降低可以使湿度对聚酰亚胺机械性能、介电性能的负面影响减弱,这对于结构中带有极性基团的聚酰亚胺来说具有重要意义。

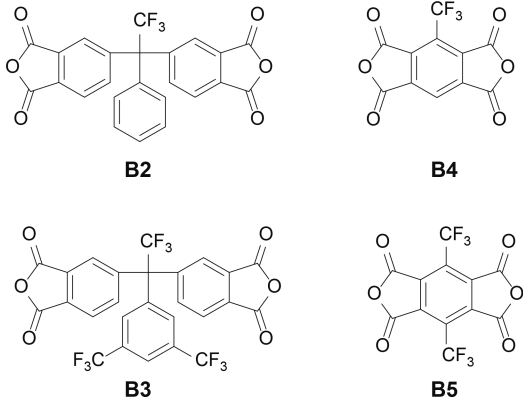


图 3 含三氟甲基的二酐

Figure 3 The dianhydrides with $-\text{CF}_3$ groups

聚醚酰亚胺是主链中含醚键比例较高的聚酰亚胺,它在兼具聚酰亚胺高耐热、高模量的同时,还能有较好的加工性能。而醚键的引入往往会提高聚酰亚胺的介电常数,因此在聚醚酰亚胺中引入 $-\text{CF}_3$,可进一步改善其溶解性以及介电性能。目前已开发的含醚键和 $-\text{CF}_3$ 的二酐^[22]和二胺^[20,28~36]单体有很多种,其热性能可以通过改变刚性芳环的结构来调节。Banerjee 等研究了 **A2**~**A6** (图 4) 分别与 4,4'-联苯醚二酐(OPDA)反应所得的聚酰亚胺的性能^[32],发现结构中刚性的组分越多,玻璃化转变温度(T_g)越高($T_{g,A3} > T_{g,A2}$)。另外,当苯环换成吡啶环时,聚酰亚胺的 T_g 会得到显著提高($T_{g,A5} > T_{g,A4}$)。这是由于

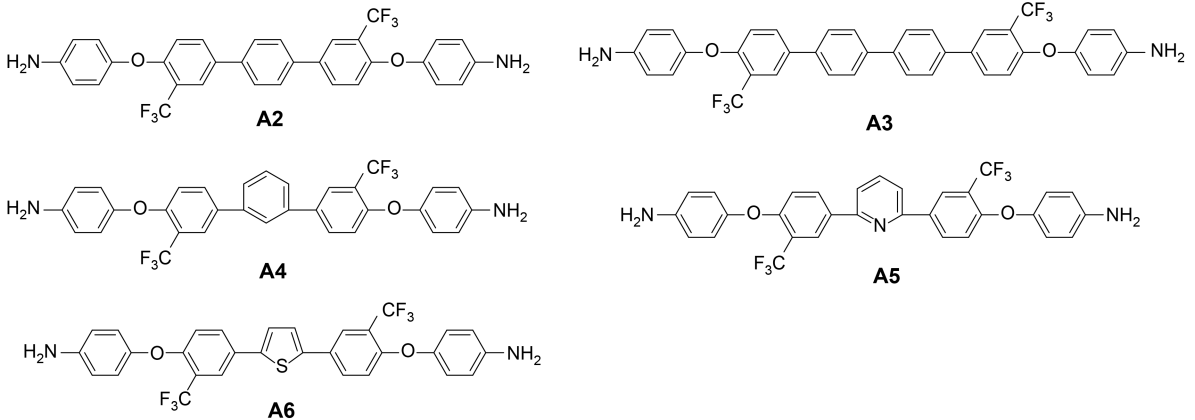


图 4 含三氟甲基的聚醚二胺

Figure 4 The $-\text{CF}_3$ containing polyethenoxyamines

聚合物分子间氢键的作用,限制了分子链的运动。 $-\text{CF}_3$ 的引入同样降低了材料的介电常数,由 **A2**~**A6** 制备的聚醚酰亚胺的介电常数均比商业化的 Kapton 要低。

房强课题组合成了一种含三氟甲基的可热固化的二胺 **A7**^[37],并将其与 ODA 和 6FDA 进行聚合得到了聚酰亚胺 **PI-9** 和 **PI-10**^[38] (图 5)。由于可进行后固化,这两种聚酰亚胺不仅具有良好的加工性,固化后的材料还具有优异的热性能、光学性能和介电性能。我们发现,三氟甲基基团不仅能降低聚酰亚胺的介电常数,还提高了其溶解性,这两种聚酰亚胺在常见的非质子溶剂中都能很好地溶解,其中,三氟甲基含量更高的 **PI-10** 甚至易溶于乙酸乙酯、甲苯和丙酮。由于这两种聚酰亚胺的侧链上都含有苯并环丁烯基团,所以它们可在加热条件下后固化进行交联,交联后的产物都表现出了良好的热稳定性、光学性能和介电性能。与 **PI-9** 相比,氟含量更高的 **PI-10** 表现出了更小的介电常数($D_k=2.80, 1 \text{ MHz}$)。

三氟甲氧基($-\text{OCF}_3$)也是一种含氟基团,其对于聚酰亚胺介电性能的影响的研究工作也获得了关注^[39,40]。2022 年,崔晶等制备了含 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{OCF}_3$ 的聚酰亚胺 **PI-11** (图 6),性能研究发现随着 $-\text{OCF}_3$ 含量的上升,**PI-11** 在 10 GHz 下的介电常数逐渐上升,这说明 $-\text{CF}_3$ 基团比 $-\text{OCF}_3$ 基团降低介电常数的能力更强。作者认为,这是由于 $-\text{OCF}_3$ 基团的柔性更大,从而减小了空间位阻,因此降低了聚合物的自由体积而导致的。然而, $-\text{OCF}_3$ 含量更高的聚酰亚胺却表现出了更低的介电损耗和更低的吸水率^[40]。

$-\text{CF}_3$ 基团被广泛应用于各种聚酰亚胺的制

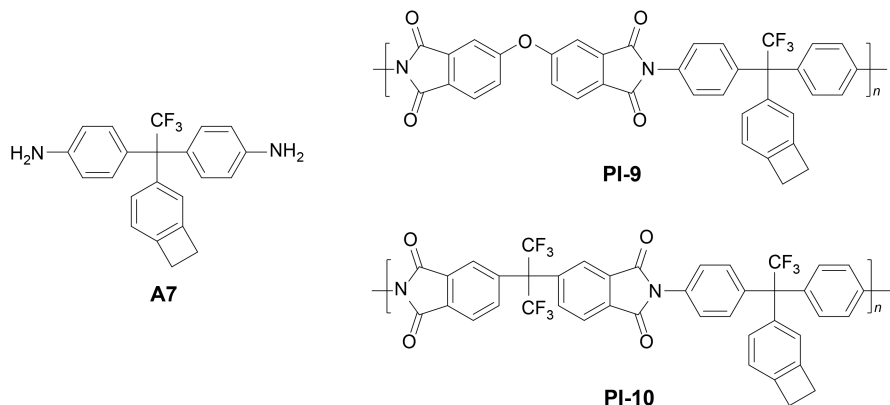
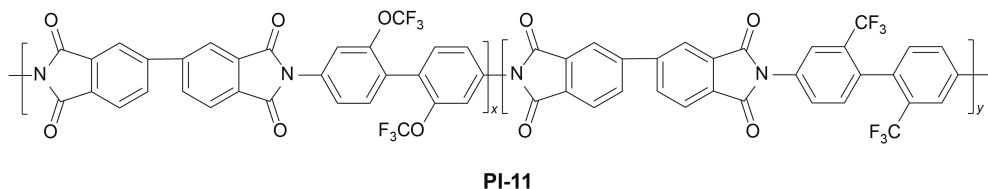


图 5 聚酰亚胺 PI-9, PI-10 及其二胺单体 A7 的结构

Figure 5 The structures of PI-9, PI-10 and A7

图 6 含 $-\text{OCF}_3$ 的聚酰亚胺Figure 6 The PI with $-\text{OCF}_3$ groups

备,它通常与间位取代^[22,24,32]、非共平面^[33,36,41]、非对称^[34,35]、脂肪环^[42]、大位阻取代基等结构共同作用以调节聚酰亚胺的介电性能,这些结构对于材料介电性能的影响将在后文中讨论。

1.2 含氟化芳基的聚酰亚胺

作为向聚酰亚胺中引入氟元素的常用方法, $-\text{CF}_3$ 使聚酰亚胺的介电性能、疏水性和溶解性等性能都得到了很大提升。然而, $-\text{CF}_3$ 会降低材料的耐热性能,并且在试图进一步提高材料的含氟量时,仅引入 $-\text{CF}_3$ 是不够的。因此,研究人员尝试在聚酰亚胺单体结构中引入氟化芳基,以达到上述目的。

杨士勇课题组合成了苯环上的部分 C—H 被 C—F 所取代的二胺,将其与不同的二酐缩聚得到了四种聚酰亚胺,四种材料都表现出了优异的耐热性($T_g = 280 \sim 327\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{5d} > 526\text{ }^\circ\text{C}$)和光学性能,最低介电常数为 2.79(1 MHz)^[43]。Sasaki 等则合成了一种全氟的二酐 B7(图 7),并将其与三种全氟的二胺分别进行缩聚,合成了三种全氟聚酰亚胺 PI-12~PI-14,这三种聚酰亚胺中的全部 sp^2 C—H 键都被 C—F 键取代,都表现出了高的热稳定性($T_g > 270\text{ }^\circ\text{C}$)。由于分子中不存在 C—H 键,材料在光通信的波长范围(1.0 ~

1.7 μm)内表现出了高度透明性,与此同时,高含氟量也使得材料具备了优异的介电性能($D_k = 2.6 \sim 2.8$)^[44]。

Yoon 认为,尽管氟化可以提高材料的介电性能、疏水性和光学性能等,但也会降低材料的 T_g 和机械强度,因此在引入含氟基团的同时引入了磷氧基团。因为它可以增加材料的粘附性、热学和机械性能以及阻燃性。如图 8 所示,该课题组成功合成了含有单一 $-\text{CF}_3$ 和双 $-\text{CF}_3$ 的氧化膦二胺单体,由这两种单体合成的聚酰亚胺展现出了低介电性能和热稳定性,它们的介电常数在 1 MHz 下为 2.8~2.9^[45,46]。这与一些高度氟化的聚酰亚胺的介电常数相比略高,因此他们引入 2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基苯基,以进一步提升材料的介电性能。所得单体 A8 与三种双酐聚合后所得的聚酰亚胺 PI-15 展现出优异的热稳定性($T_g = 229 \sim 252\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{5d} > 500\text{ }^\circ\text{C}$),且介电常数也有所下降(2.65~2.81)^[47]。

Kang 等在聚酰亚胺主链中引入 $-\text{CF}_3$ 基团,同时增加了含有芳基 C—F 键的侧链,构建了由刚性氟化聚酰亚胺(FPI)主链和聚五氟苯乙烯(PFS)侧链构成的梳形聚合物(PI-16)(图 9)。所得聚合物可以在良溶剂中形成圆柱刷的构象。PI-16 的起始

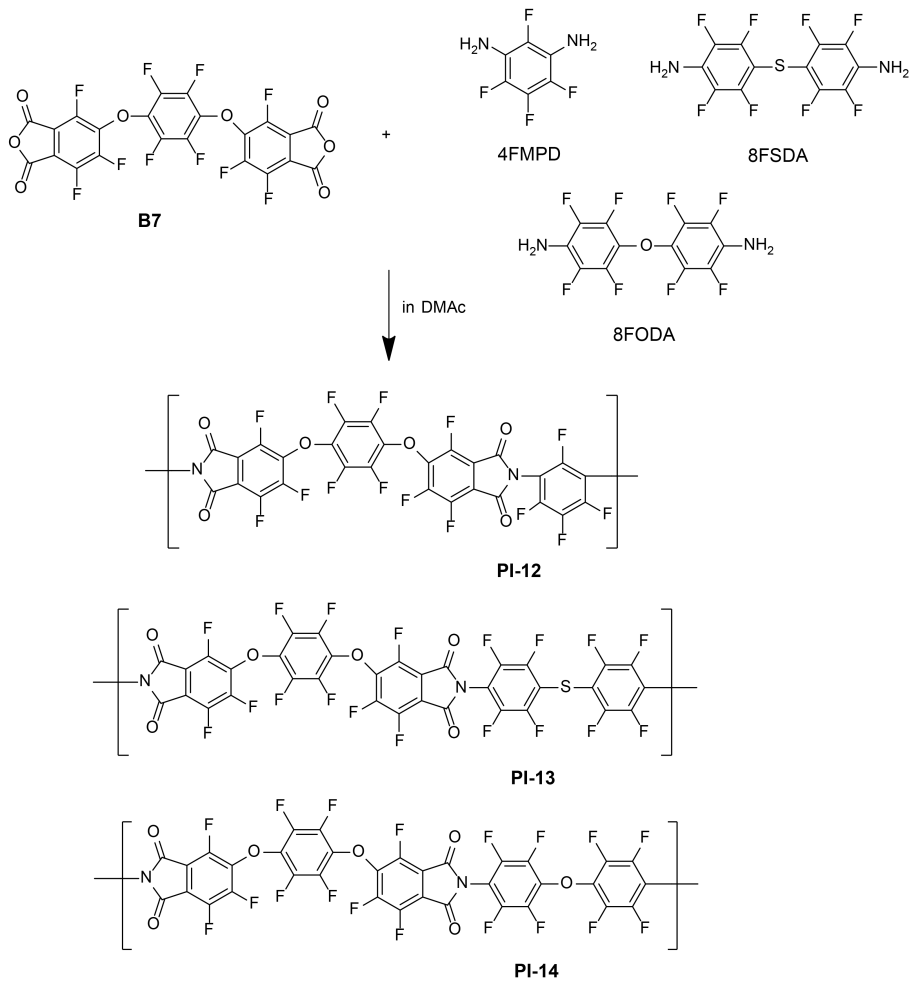


图 7 全氟聚酰亚胺 PI-12、PI-13 和 PI-14 的合成

Figure 7 Synthesis of perfluorinated PI-12, PI-13 and PI-14

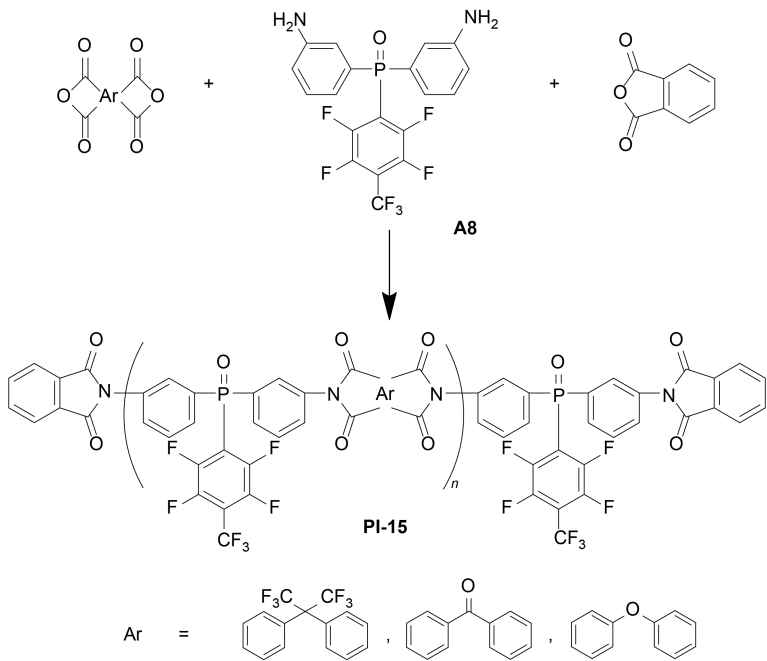


图 8 PI-15 的合成

Figure 8 Synthesis of PI-15

热失重温度为 470 °C, D_k 值低至 2.1 (1.8 GHz)。相比于 **PI-17** ($D_k = 2.6$), **PI-16** 的介电常数有了显著的降低。作者认为 **PI-16** 的低介电常数是由高的含氟量和自由体积的增加而造成的^[48]。

1.3 含全氟环丁基的聚酰亚胺

全氟环丁烷基团由于具有较高的含氟量被用于发展低介电常数材料。黄晓宇课题组报道由含

有全氟环丁烷的二胺 **A9** 与 6FDA 构建的聚酰亚胺 (**PI-18**, 图 10)。**PI-18** 表现出良好的热稳定性、透明性, T_g 高达 510 °C, 0.020 mm 厚的薄膜在 550 nm 处的透过率为 92%。其介电常数在不同湿度时在 2.42~2.47 之间, 与 Kapton 相比显著降低, 这说明 **PI-18** 具有良好的疏水性^[49]。

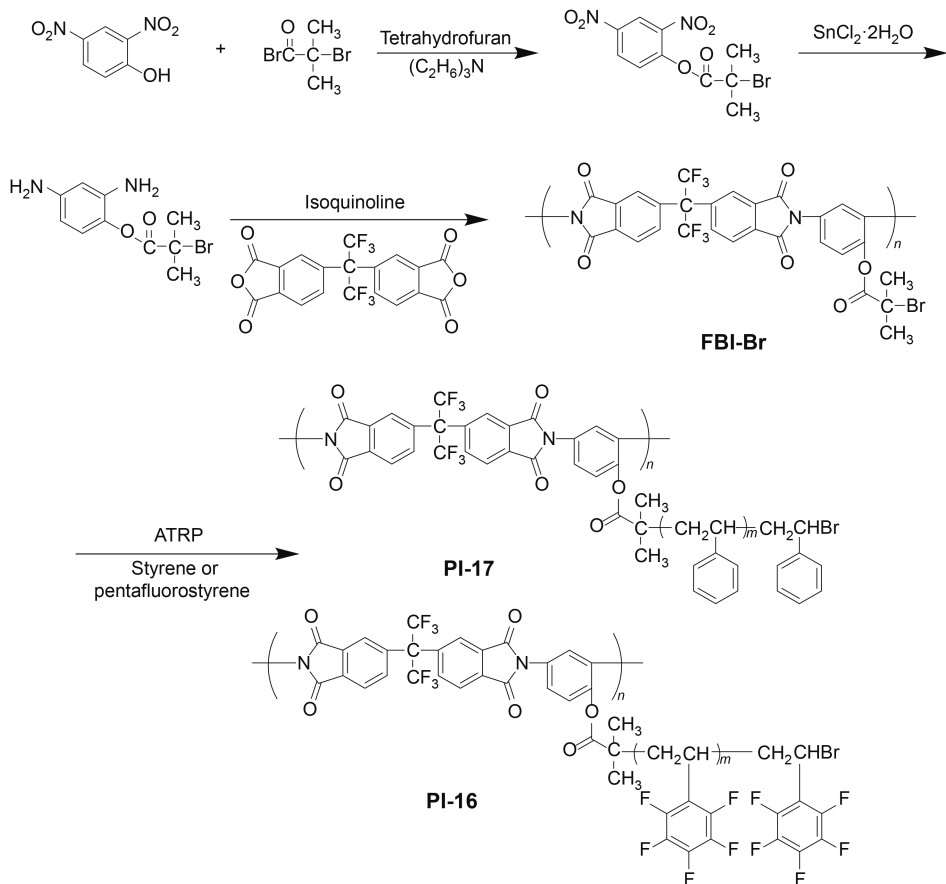


图 9 **PI-16** 和 **PI-17** 的合成

Figure 9 Synthesis of **PI-16** and **PI-17**

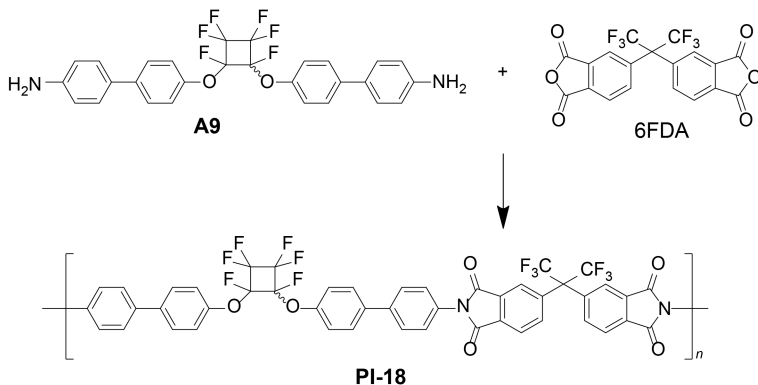


图 10 **PI-18** 的合成

Figure 10 Synthesis of **PI-18**

在上述工作的基础上,黄晓宇课题组引入侧链含全氟环丁基的双胺,合成了三种侧链分子量不同的二胺单体 **A10**、**A11** 和 **A12** (图 11),并探究了不同侧链对聚酰亚胺性能的影响。作者合成了 9 种单体比例不同的聚酰亚胺,其中含 25% 的 **A10** 和 75% 的 **A9** 与 6FDA 共聚形成的 **PI-19** 展现出最低的介电常数 2.3。**PI-19** 氟含量为 23.8%,在 9 种 PI 中相对较低。根据理论计算,其自由体积在这些 PI 中最大,说明引入大体积侧基可以在氟含量低的情况下提升材料的介电性能^[50]。

黄明俊课题组分别合成了含有全氟环丁基的双胺 **A13** 和双酐 **B8**,并将 **A13** 与 **B8**,6FDA 和 TFMB 分别聚合制备了一系列含氟聚酰亚胺(图 12)。他们分离了 **A13** 的顺反两种异构体 **A13-cis** 和 **A13-trans**。并将 **A13**、**A13-cis**、**A13-trans** 分别与 6FDA 进行聚合得到了 **PI-22**、**PI-23**、**PI-24**,探究了异构体构象对聚酰亚胺性能的影响。**PI-22**、**PI-23**、**PI-24** 相比较,它们的 T_g 和热

分解温度及介电常数基本相同,但 **PI-24** 比 **PI-23** 具有更高的残炭量,且具有更大的拉伸强度与杨氏模量。合成的几种聚酰亚胺都具有较低的介电常数,其中 **PI-27** 的介电常数最低,为 2.50(10 GHz)^[51]。

1.4 含饱和氟化烷基的聚酰亚胺

长链氟烷基也被用于制备低介电聚酰亚胺^[52,53](图 13)。Ha 课题组合成了两种全氟癸硫基取代的芳香二胺 **A14** 和 **A15**,并与 6FDA 进行缩合得到两种聚酰亚胺。由 **A14** 和 **A15** 与 6FDA 综合制备的聚酰亚胺具有优异的溶解性、透明性(450 nm 处透过率>85%)和低介电性能($D_k=2.71\sim2.86$),但热稳定性较弱($T_g=209\sim220\text{ }^\circ\text{C}$, T_{5d} 在 $404\sim413\text{ }^\circ\text{C}$)^[53]。Wonchoba 等在二胺中引入氟化的烷氧基,并分别和各种二酐进行聚合,制备了含有不同长度氟化烷氧基的三种聚酰亚胺 **PI-28**、**PI-29** 和 **PI-30**。所得聚酰亚胺均具有优异的热稳定性($T_g=330\sim379\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{5d}=480\sim606\text{ }^\circ\text{C}$),且热稳定性关系为:**PI-28**>**PI-29**>**PI-30**。这说

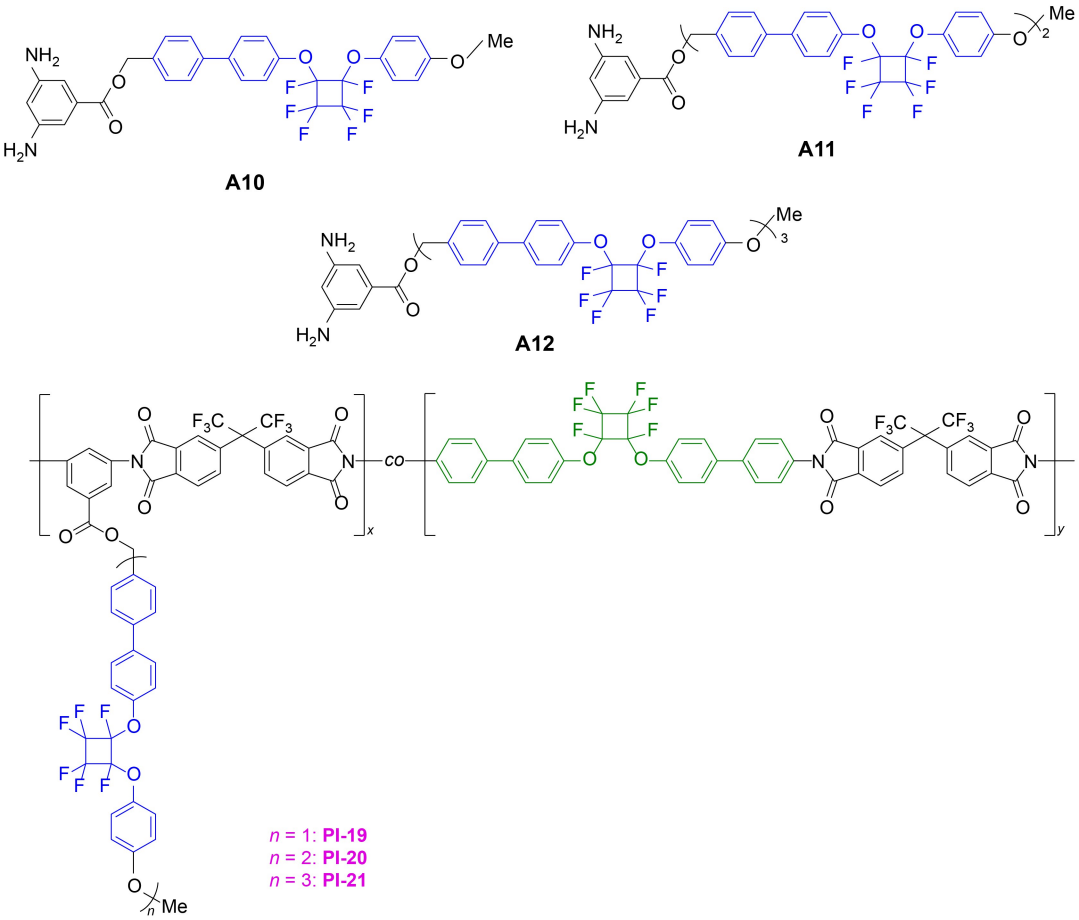


图 11 A10,A11,A12 和 PI-19,PI-20,PI-21 的结构

Figure 11 The structures of A10, A11, A12, PI-19, PI-20 and PI-21

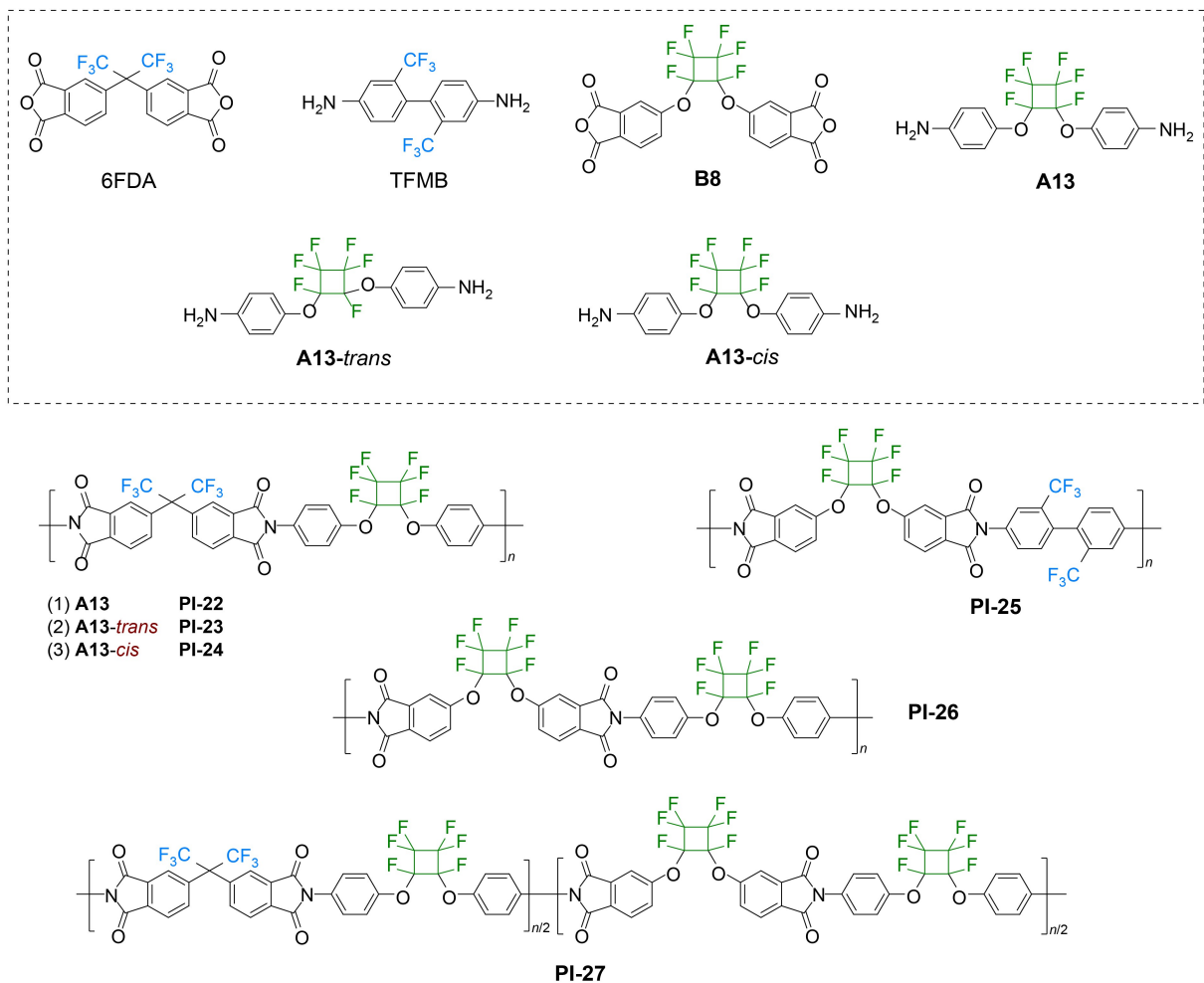


图 12 PI-22~PI-27 的结构

Figure 12 The structures of PI-22—PI-27

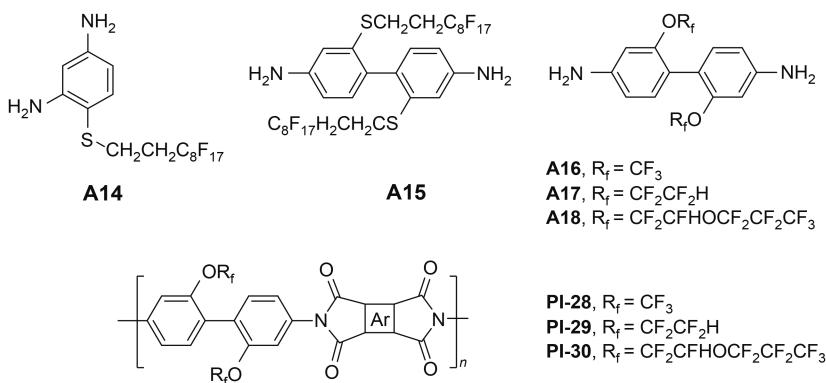


图 13 含长氟烷基链的二胺和聚酰亚胺

Figure 13 Fluoroalkyl containing PIs and diamines

明长的氟烷基链不利于材料的热稳定性,这是长的氟烷基链在加热过程容易分解造成的。而对于介电性能,规律则恰好相反,含有最长氟烷基链的PI-30具有最低的介电常数2.5(1 MHz),其介电常数关系为:PI-30<PI-29<PI-28^[52],说明含氟量的提高有利于降低介电常数。

2 引入大体积基团

2.1 在主链中引入大体积基团

在聚酰亚胺主链中引入可以增加聚合物自由体积和降低分子极化率的结构,可以有效降低聚酰亚胺的介电常数。例如大体积的刚性基团(金

刚烷、芴、降冰片烷、氧杂蒽)、芳香刚性非共平面结构(三苯基乙烯基、四苯基乙烯基)、支化的交联结构等。与侧链悬挂基团不同的是,主链上的大体积基团不能自由旋转,其自由体积由分子结构本身产生。

2.1.1 含金刚烷的聚酰亚胺

金刚烷是一种脂肪族的碳氢化合物,具有低极性和低亲水性,因此将金刚烷基团引入聚酰亚胺中,会导致金刚烷单元对极性酰亚胺基团的“稀释”效应(基于聚合物的基团含量),从而降低聚酰亚胺的介电常数(图 14)。

Chern 等^[54,55]制备了两种基于金刚烷结构的二胺单体,并分别与 7 种商品化二酐得到一系列含金刚烷基团的聚酰亚胺 **PI-31** 和 **PI-32**。它们在 1 kHz 下的介电常数为 2.76~2.91,其中与含氟二酐 6FDA 反应得到的同时含—CF₃ 和金刚烷基团的聚酰亚胺具有最优异的低介电性能,介电常数为 2.76 和 2.77。**PI-6** 中含有刚性的苯基金刚烷,所以其溶解性较差。**PI-32** 中含有柔性的醚键,所以溶解性相较于 **PI-31** 更好,其中含氟聚酰亚胺的溶解性最好。

Chern 等^[56~59]还制备了 4 种基于双金刚烷结构的二胺单体,并分别与 7 种商品化二酐得到一系列含双金刚烷基团的聚酰亚胺 **PI-33**、**PI-34**、**PI-35** 和 **PI-36**。它们在 1 kHz 下的介电常数为 2.53~2.78,介电常数比 **PI-31** 和 **PI-32** 更低,这

可能是由于双金刚烷结构的自由体积更大,且对极性酰亚胺结构的“稀释”效应更加明显。并且它们都具有极低的吸水率,为 0.12%~0.33%。除了将双金刚烷基团引入二胺单体中,该团队还制备了基于双金刚烷基团的二酐单体,与 5 种商品化二胺和 2 种上述的基于双金刚烷基团的二胺分别反应,得到聚合物 **PI-37**,其在 1 kHz 下的介电常数为 2.65~2.77。

2.1.2 含芴基的聚酰亚胺

在聚酰亚胺中引入芴基团可以在降低介电常数的同时保持好的热稳定性,因为它结合了短的 π -共轭键长和大体积的非共平面的 cardo 芳香结构(图 15)。同时大体积芴基的存在可以降低聚酰亚胺中极性基团的含量,从而有效降低介电常数。为了更好地理解芴基对聚酰亚胺低介电性能的影响,研究人员利用正电子湮没寿命谱(PALS)研究了 **PI-39** 的自由体积^[60]。结果表明垂直于主链的刚性非平面共轭芴侧基的引入确实有助于增加聚合物的自由体积,这些额外的自由体积作为存在于聚合物中的固有的“孔”,从而降低其介电常数。

杨士勇等^[61]制备了不同分子量的苯基乙炔基封端的含芴基聚酰亚胺低聚物 **PI-38**,其具有低且稳定的熔体黏度(0.2 Pa·s@310 °C)和较宽的加工窗口,因此 **PI-38** 具有很好的可加工性,适用于树脂传递模塑成型(RTM)的加工方式。固化后所得的树脂具有很好的热稳定性和低介电性能,其 T_g

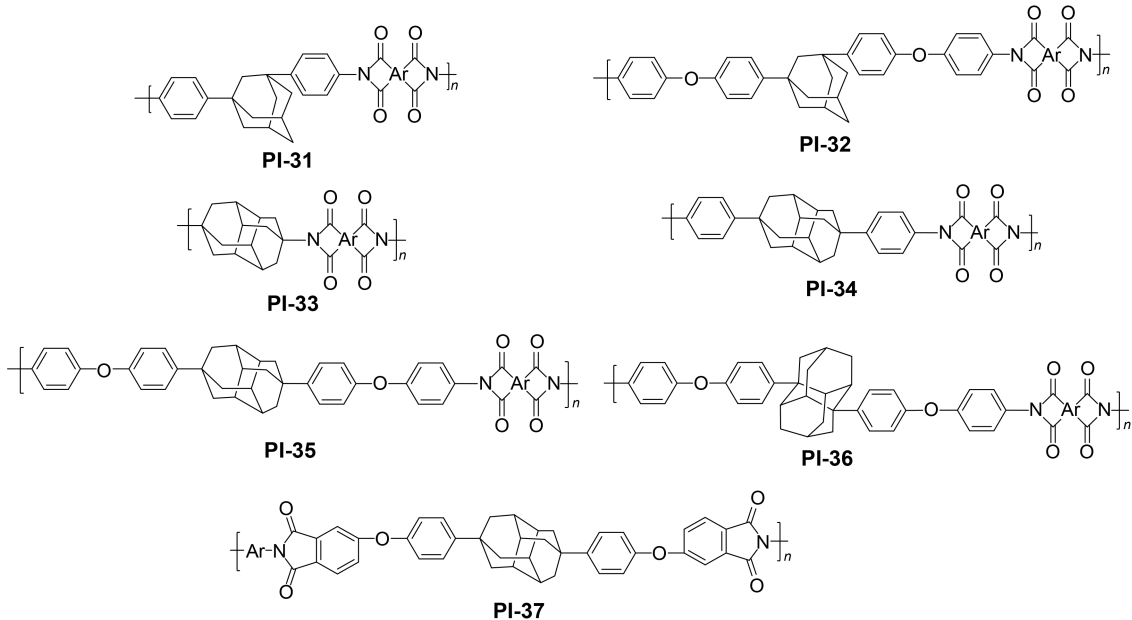


图 14 含金刚烷的聚酰亚胺

Figure 14 PIs with adamantane in the main chain

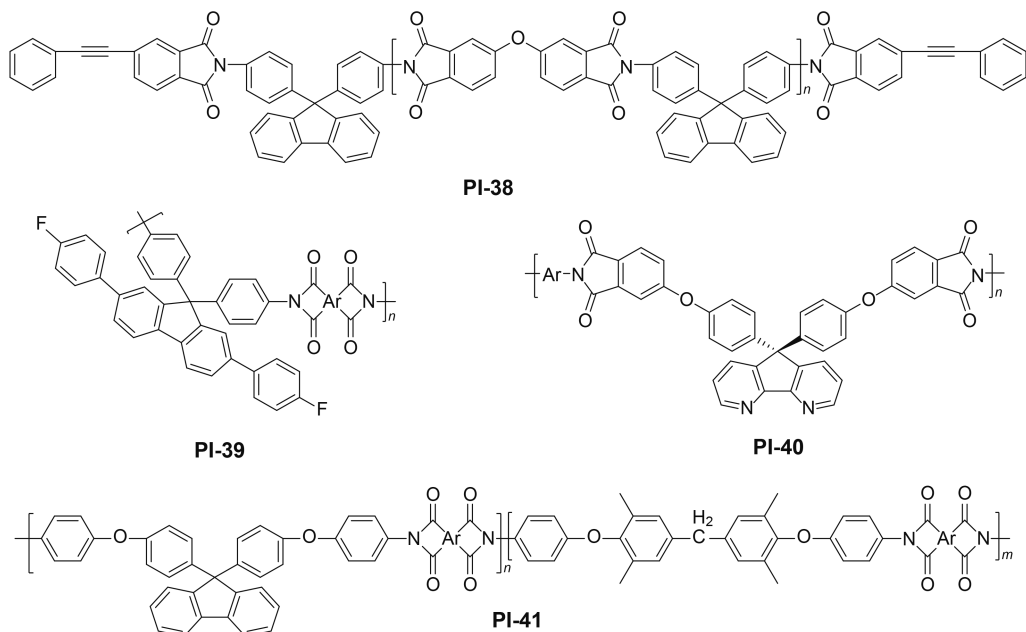


图 15 含茆基的聚酰亚胺

Figure 15 PIs with fluorene groups in the main chain

高达 514 ℃,介电常数为 2.83~3.15(10 GHz),低聚物的分子量越低,其介电常数也越低。

张艺课题组^[60]制备了含有垂直刚性非共平面共轭茆基团和低极性 C—F 的二胺,并与 4 种商品化二酐分别反应得到一系列浅色透明的可溶聚酰亚胺 **PI-39**,其具有极低的介电常数(2.28~2.88@10 kHz)和良好的热稳定性($T_g > 400$ ℃, $T_{5d} = 555 \sim 584$ ℃)。

宫琛亮课题组^[62]制备了基于二氮茆结构的二酐单体,与 4 种商品化二胺分别反应得到 **PI-40**。它们同样具有好的溶解性和低介电性能,在 1 MHz 下的介电常数为 2.78~3.38。

林保平课题组^[63]制备了一系列含有茆基的聚酰亚胺薄膜 **PI-41**,其中两种二胺的比例有所不同。聚酰亚胺中不含茆基时,聚酰亚胺的构型是在一个平面内的,因此其介电常数最高。而含有茆基的聚酰亚胺具有扭曲的构型,随着含茆基二胺的含量增加,聚酰亚胺链间的距离增加,介电常数也随之下降。

2.1.3 含苯基乙烯基的聚酰亚胺

苯基乙烯基是一种具有较大体积的刚性基团,引入聚酰亚胺中可以增大自由体积,有利于降低其介电常数。许家瑞等^[64,65]制备了两种芳香刚性非共平面的二胺,分别含有三苯基乙烯基和四苯基乙烯基,再和 4 种商品化二酐分别反应得到

具有高透明性、热稳定性好和低介电性能的可溶聚酰亚胺 **PI-42** 和 **PI-43** (图 16)。在 1 MHz 的条件下,它们的介电常数为 2.58~3.11。并且由于芳香刚性非平面的苯基乙烯基的引入,聚酰亚胺还表现出特殊的荧光和电阻开关 (ON-OFF) 特性。

2.1.4 含降冰片烷的聚酰亚胺

降冰片烷是一种多环烷烃,且极性较低,有利于降低聚合物的介电常数。Hsiao 等^[17]合成了一种基于苯并降冰片烷的二酐胺单体,与 14 种商业化二酐分别反应得到了一系列具有低介电常数的聚酰亚胺 **PI-44** (图 16)。在 1 MHz 的频率下,它们的介电常数为 2.62~3.53,所制备的含降冰片烷的聚酰亚胺的介电常数普遍低于不含降冰片烷的聚酰亚胺,原因是悬挂在主链上的降冰片烷体积较大,降低了聚合物链的堆积效率,自由体积增加。此外因为降冰片烷是全脂肪族结构,极性低,可以降低聚合物的介电常数,同时还提高其疏水性。

2.1.5 含氧杂蒽的聚酰亚胺

盛寿日课题组^[66]合成了一种基于氧杂蒽结构的二胺单体,与 6 种商业化二酐反应得到了一系列具有良好热稳定性和低介电性能的透明聚酰亚胺 **PI-45** (图 16)。在 10 MHz 的频率下,聚合物的介电常数为 3.02~3.34,低于传统的 PMDA-ODA

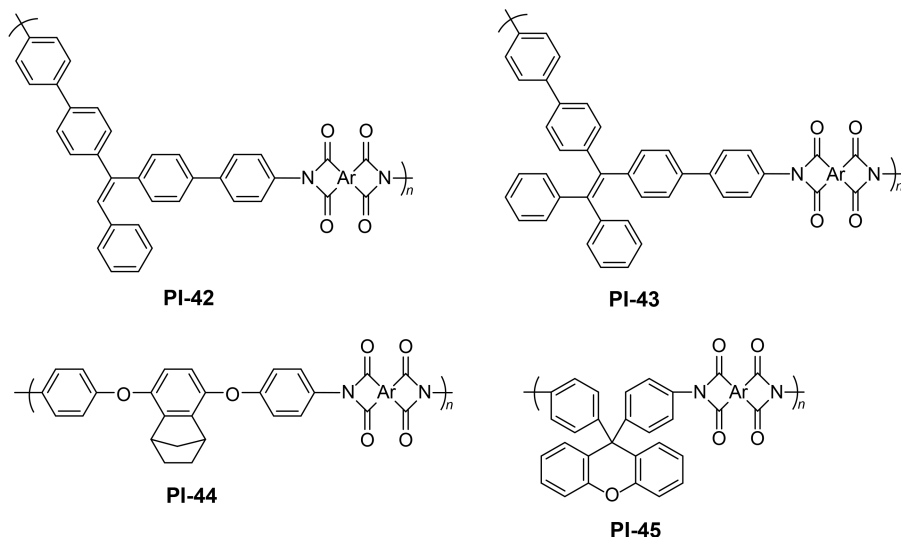


图 16 含苯基乙烯基、降冰片烷和氮杂蒽的聚酰亚胺

Figure 16 PIs based on triphenylethylene, benzonorbornane and xanthenone groups

型聚酰亚胺($D_k=3.44@10\text{ MHz}$),原因是大体积的氧杂蒽基团可以减少聚合物链间的堆积,增加自由体积,并且它们在极性溶剂(NMP、DMAc、DMF 和 DMSO)中也有良好的溶解性。

2.2 在侧链上引入大体积悬挂基团

在聚酰亚胺的侧链引入大体积、疏水的悬挂基团可以使聚合物获得更多的自由体积,从而提高聚酰亚胺的介电性能和疏水性能。Leu 课题组^[67]以含有萘基团的二胺和酸酐为原料,通过两步法或者一步法制备了具有优良性能和加工性能的含萘悬挂基团的聚酰亚胺 **PI-46** 和 **PI-47**。萘结构具有刚性、大体积、低热膨胀系数 CTE、耐湿等特点,通过萘悬挂基团的引入,聚酰亚胺具有更好的耐热性能和低介电性能以及疏水性能。**PI-46** 和 **PI-47** 的 T_g 为 $308\sim 326\text{ }^\circ\text{C}$,CTE 为 $46.86\sim 59.48\text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 1 kHz 下的介电常数在 $2.71\sim 2.90$ (图 17)。

通过在聚酰亚胺的侧链中引入苯基悬挂基团来制备低介电聚酰亚胺也是一种策略,Chang 等^[68~70]制备了一系列带有苯基悬挂侧基的工作,如图 18 所示,发现含 $-\text{CF}_3$ 基团的聚酰亚胺具有更优异的介电性能(**PI-48**~**PI-50**)。

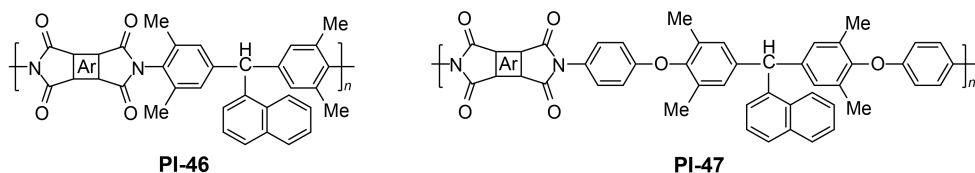


图 17 含萘悬挂基团的聚酰亚胺

Figure 17 PIs with naphthalene as a pendant group

张艺课题组^[71]报道了三种侧链分别带一个、两个和三个苯环的悬挂基团的聚酰亚胺,探索材料的介电性能与悬挂基团的关系,发现介电常数随着悬垂基团苯环数目增加而降低,即聚酰亚胺 **PI-53** 具有最低的介电常数,低至 2.44 ,并且 **PI-53** 具有优异的综合性能,其 T_g 和 T_{5d} 高达 342 和 $551\text{ }^\circ\text{C}$ 。同年,张艺课题组^[72]进一步提出了一种全新的分子设计策略,通过充分考虑聚合物链的二次弛豫,特别是产生于悬挂基团旋转的 β 弛豫,以使聚合物获得更大的自由体积,从而获得高性能的本征型低介电常数聚酰亚胺(图 18)。利用这种设计策略,他们合成了一种带有芳环悬挂基团的聚酰亚胺 **PI-54**,其介电常数和介电损耗在 10 kHz 下分别为 2.09 和 0.0012 ,并且其介电性能在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍然保持稳定。同时,**PI-54** 也表现出优异的热稳定性和力学性能, T_g 和 T_{5d} 分别为 302 和 $549\text{ }^\circ\text{C}$ 。该设计策略有利于降低材料的介电常数,并且该策略也有可能推广到其他新型高性能聚合物体系。

聚酰亚胺的侧链中引入含三氟甲基芳环的悬挂基团,不仅增大了聚合物的自由体积,还增加了

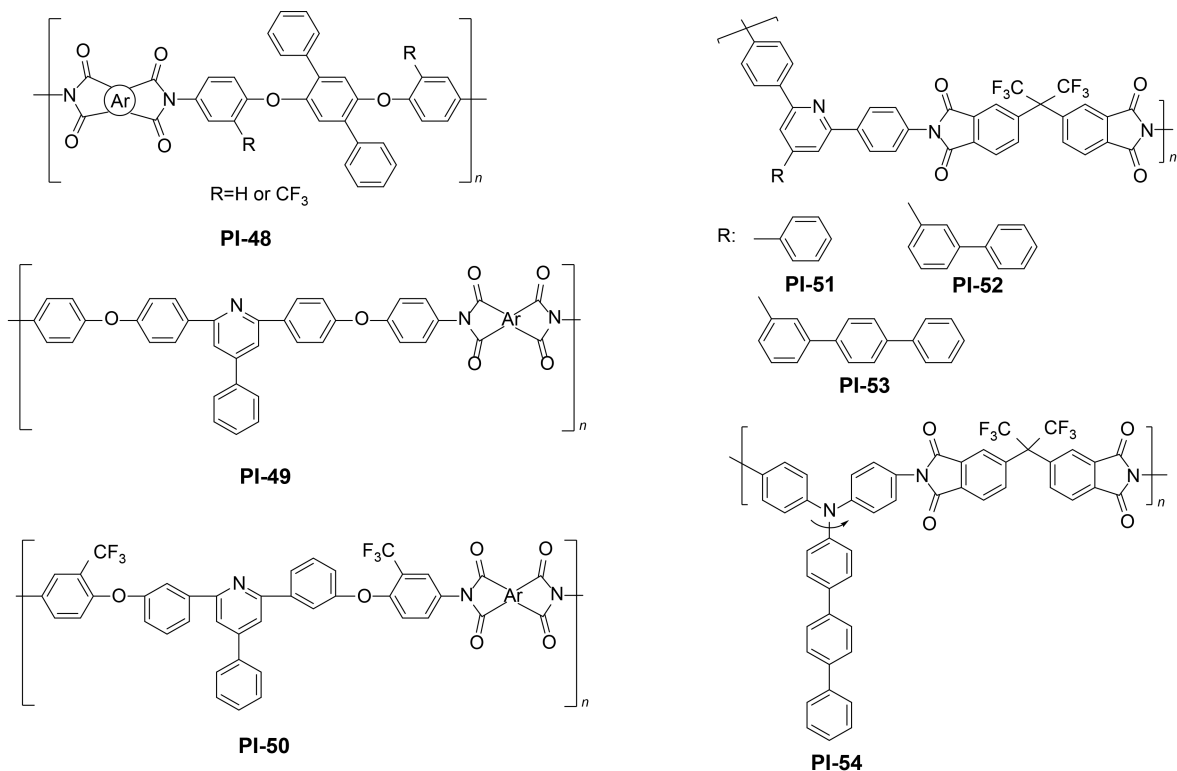


图 18 含苯基悬挂基团的聚酰亚胺

Figure 18 PIs with phenyl as pendant groups

聚合物的含氟量。张艺课题组^[73]制备了一种具有超低介电常数(低至 1.52)的本征型含三氟甲基芳环的大体积悬挂基团聚酰亚胺 **PI-55** (图 19), 并且其介电性能在 280 °C 下仍保持稳定。其优异的超低介电性能主要是由于聚合物材料在非晶态区具有较大的自由体积, 约为 0.65 nm。Jeon 课题组^[74]也证实含氟聚酰亚胺具有更优异的介电性能, 其中含三氟甲基苯基的聚酰亚胺介电常数为 3.9, 而不含—CF₃ 的聚酰亚胺的介电常数为 4.3。总的来说, 这两种聚酰亚胺的介电常数比较高的原因可能主链不含氟并且总体上含氟量太少(**PI-56**), 并且含有极性较高的吡啶基团。汪羽翎课题组^[75]、Yoon 课题^[76]和沈应中课题组^[77]等利用在材料中引入大体积的 3,5-双三氟甲基苯基悬挂基团制备了具有良好介电性能的聚酰亚胺, 介电常数分别为 2.66~3.04 (**PI-57**), 2.49~2.52 (**PI-58**), 2.24~2.26 (**PI-59**)。

同时引入大体积的氟化苯基和—CF₃ 悬挂基团, 是提高聚合物的自由体积、降低介电常数的一种有效的方法, 并且大体积的氟化苯基和—CF₃ 悬挂基团通过空间位阻和诱导作用有效地减少分子间和分子内电荷转移复合物的形成, 从而提高

聚酰亚胺的透光率。范琳课题组^[78]制备了多个含三氟甲基苯基和三氟甲基悬挂基团的聚酰亚胺 **PI-60** (图 20), **PI-60** 具有较低的介电常数和介电损耗, 分别为 2.75~3.02 和 $1.27 \times 10^{-3} \sim 4.50 \times 10^{-3}$, 通过进一步研究, 作者发现含氟量对聚酰亚胺的物理和电学性能都有显著影响, 含氟量越高, 聚酰亚胺的透光度越高、电阻越大、介电性能越好。随后, 杨士勇课题组^[79~81]也制备了一系列氟化苯基和—CF₃ 悬挂基团的聚酰亚胺 **PI-61**、**PI-62** 和 **PI-63**。通过一系列的研究, 作者也认为随着含氟量的提高, 可以提升聚酰亚胺的透光率, 并且高含氟量可以很有效降低聚酰亚胺的介电常数, 所获得的聚酰亚胺的介电常数为 2.49~2.95。

关绍巍课题组^[82~84]通过共聚合成了一系列带有可交联的四氟苯乙烯基悬挂基团的聚酰亚胺 **PI-64~PI-66** (图 21), 该聚酰亚胺在普通有机溶剂中具有良好的溶解性、高的拉伸性能、良好的光学透明度和高的热稳定性。所使用的二胺基团中含有较大的侧基和—CF₃ 基团, 减少了聚酰亚胺分子间的电荷转移复合物的形成, 并且降低了聚酰亚胺在紫外和可见光区域的吸收, 所以其颜色较浅。该课题组还发现, 通过共聚引入可交联的

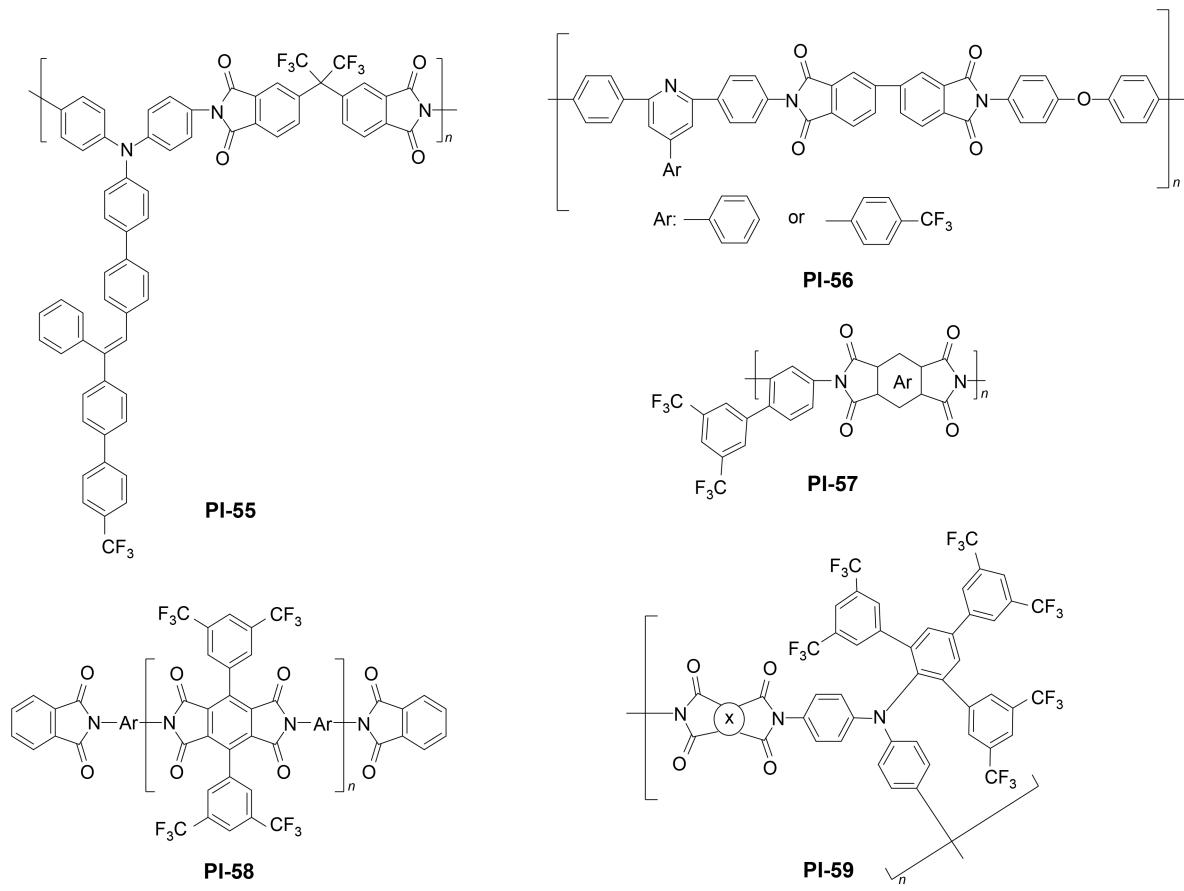


图 19 含三氟甲基芳环悬挂基团的聚酰亚胺

Figure 19 PIs with trifluoromethylphenyl as a pendant group

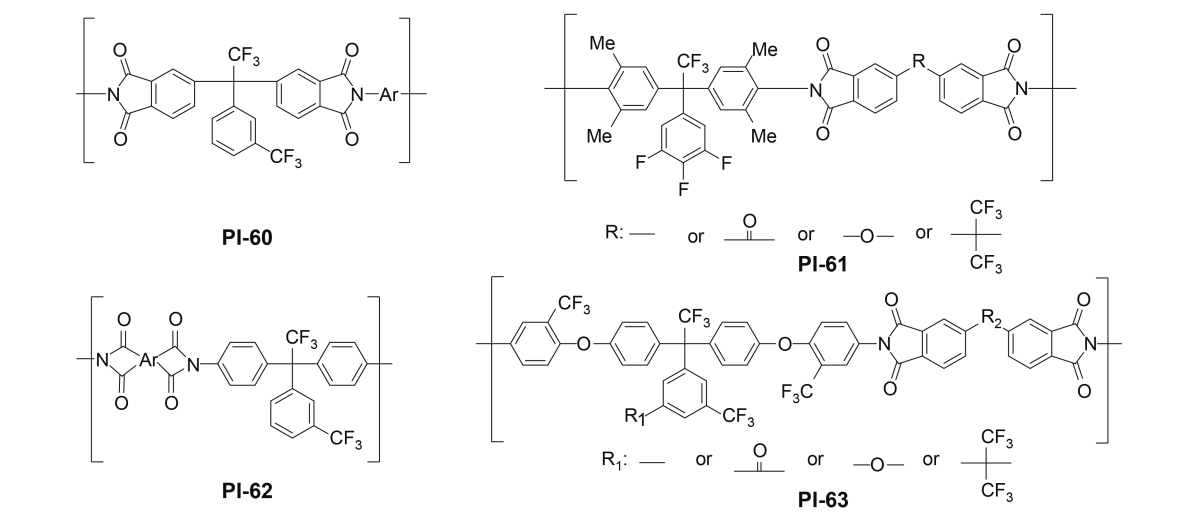


图 20 含大体积的氟化苯基和三氟甲基悬挂基团的聚酰亚胺

Figure 20 PIs with fluoride phenyl and trifluoromethylphenyl as pendant groups

四氟苯乙烯基可以提高聚酰亚胺的透明度。将聚酰亚胺侧链的四氟苯乙烯基进行热交联,并且随着交联基团含量的逐渐增加,聚酰亚胺的介电性能、耐水性以及热学和力学性能都可以得到很好的调节。交联的聚酰亚胺薄膜的低介电常数为

2.32~2.78。

相比于芳基,烷基链具有更低的极化率。在聚酰亚胺侧链上引入烷基链作为悬挂基团,可以在增大聚合物自由体积的同时,减小聚合物的极化率,从而提升材料的介电性能。

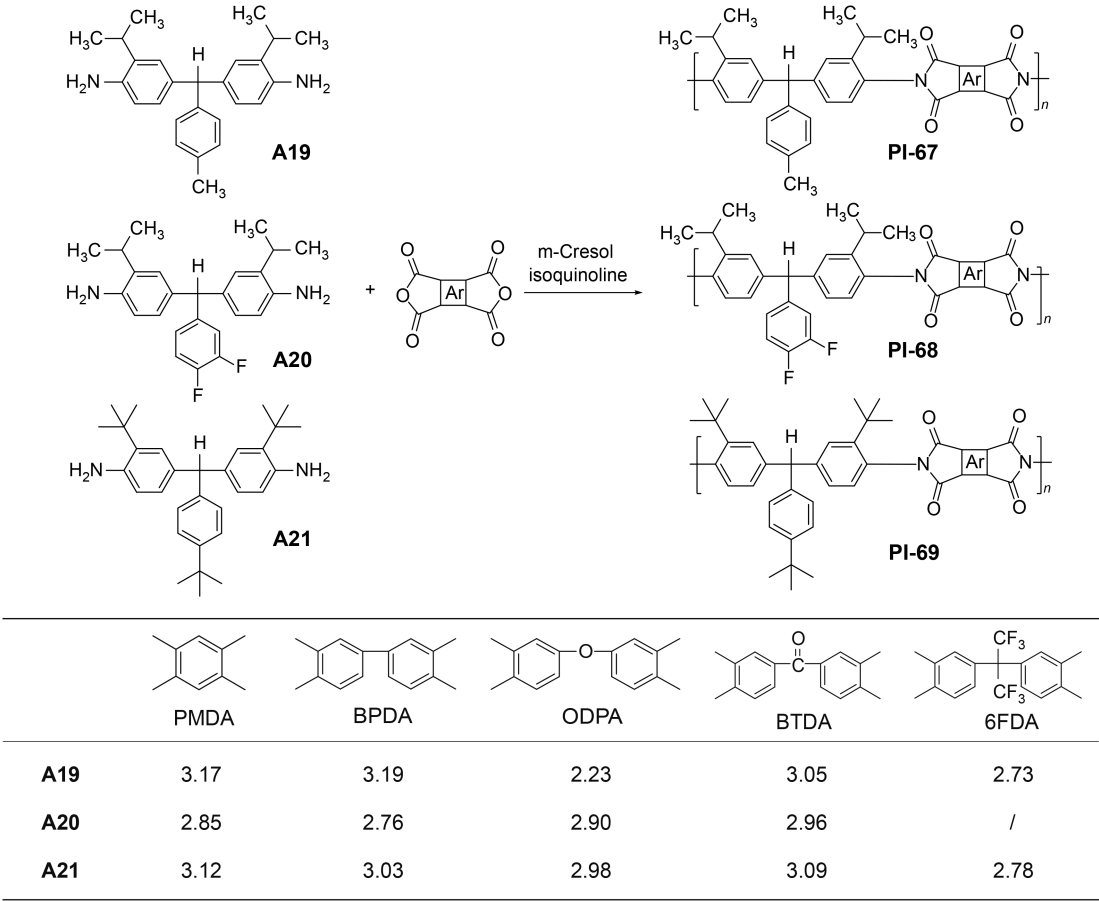


图 22 带有悬挂烷基的聚酰亚胺制备及其介电常数(1 MHz)
Figure 22 The synthesis and dielectric constants of PIs with alkyl pendant group

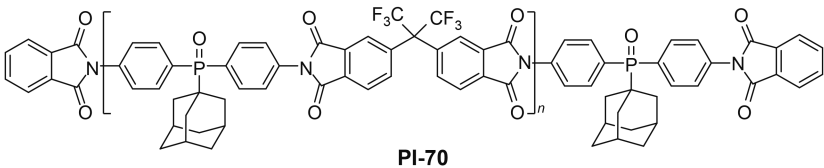


图 23 含金刚烷悬挂基团的聚酰亚胺 PI-70
Figure 23 The structure of PI-70 with adamantane pendant group

聚合物分子链结构在空间排布上形成非共面。在引入该脂肪族结构时,多采用在空间上构型不同的脂肪族醇作为砌块,与其他化合物相连进而形成非共面的二胺或者酸酐,这些单体经反应后即可生成具有透明度好,低介电的聚酰亚胺。

Wada 等以反式的 1,4-环己烷二胺与全脂肪族的酸酐反应合成聚酰亚胺(PI-74)。该聚酰亚胺具有全脂肪族结构,同时利用环己烷结构中的椅式构象实现该聚酰亚胺的非共面结构,该非共面结构对聚酰亚胺的介电常数降低起到促进作用。在 10 MHz 的频率下,其介电常数可低至 2.52^[93]。Ha 等以哌嗪作为骨架构建了脂肪族的酸酐(B9),

并合成了全脂肪族结构的聚酰亚胺 PI-75。该全脂肪族聚酰亚胺具有较好的介电常数,在 1 MHz 的频率下介电常数为 2.14^[94](图 25)。

Mo 等也使用了环己烷结构中的椅式构象来实现了非共面结构聚酰亚胺的构建(PI-76、PI-77)。如图 26 所示,该课题组将该椅式构象应用于二胺的合成中,同时在二胺中引入有利于降低介电常数的—CF₃基团。该团队利用了两种不同的苯甲酸酐,其中以醚键连接的苯甲酸酐的自由体积更大,结构更柔性,所生成的聚酰亚胺 PI-76 介电常数更低,在 1 GHz 频率下介电常数为 2.16^[95]。

Bruma 等在聚酰亚胺中引入脂肪环结构的酸

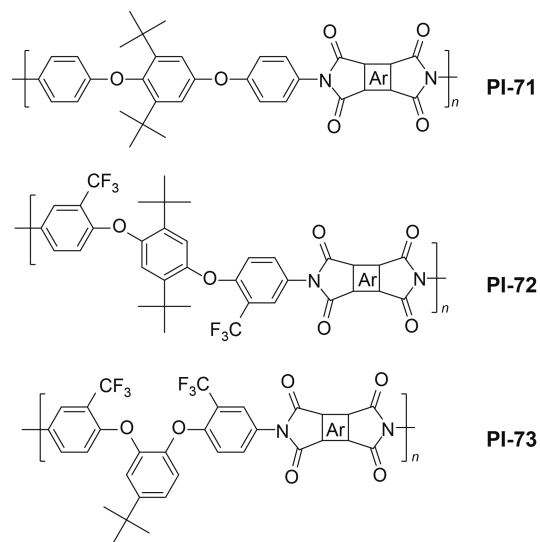


图 24 含叔丁基悬挂基团的聚酰亚胺

Figure 24 PIs with tertiary butyl as a pendant group

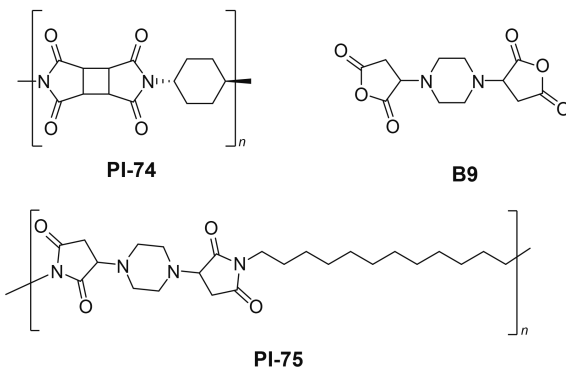


图 25 全脂肪链聚酰亚胺

Figure 25 Aliphatic PIs

酐(DOCDA)促使聚酰亚胺 **PI-78** 呈现非共面结构^[96](图 27)。其实验数据表明,当共面结构的酸酐(BTDA)含量减少,脂肪环结构的酸酐(DOCDA)含量增加时,聚酰亚胺的介电常数和介电损耗也

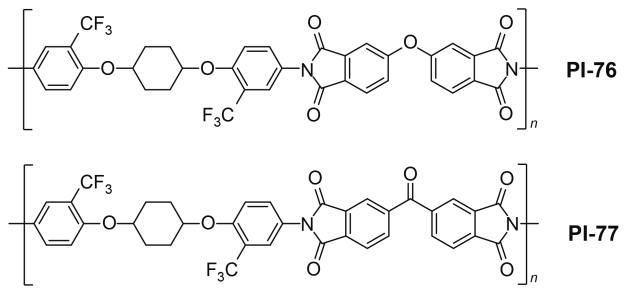
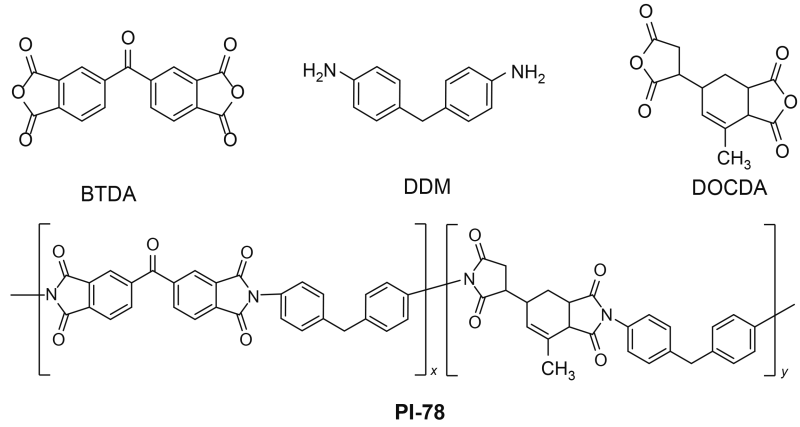


图 26 使用环己基构筑非共面结构聚酰亚胺

Figure 26 Nonplanar PIs with cyclohexyl groups



BTDA/DOCDA (% molar ratio)	D_k (1 kHz)	D_f (1 kHz) 10^{-3}	D_k (1 kHz)	D_f (1 kHz) 10^{-3}
100/0	3.16	1.57	3.14	0.55
75/25	2.99	1.55	2.96	1.11
50/50	2.97	1.64	2.94	1.70
25/75	2.98	1.60	2.87	1.03
0/100	2.86	1.32	2.83	0.17

图 27 使用脂肪族二酐构筑非共面结构聚酰亚胺

Figure 27 Nonplanar PIs based on aliphatic dianhydride

随之降低。当使用的酸酐均为 DOCD A 时,介电常数在 1 KHz 下最低可以达到 2.86,介电损耗最低可以达到 1.32×10^{-3} 。介电常数在 1 MHz 下最低可以达到 2.83,介电损耗最低可以达到 0.17×10^{-3} 。

Musteata 等使用含有双环己烯结构的酸酐,与具有柔性链的二胺进行反应,所生成聚酰亚胺 **PI-79** 的介电常数 2.73~2.80 (1 Hz~1 MHz)^[97]。Zhang 等使用同样的双环己烯结构酸酐,与带有一CF₃ 的二胺反应生成聚酰亚胺 **PI-80**。非共面的结构与极化率较小的一CF₃,使得 **PI-80** 不仅表现出较好的透光率(500 nm 的透光率为 93%),根据折光指数计算而得的介电常数为 2.61^[98](图 28)。

阎敬灵课题组使用降冰片烯-芳环环化(CANOL)反应,合成了三种非共面二胺,并将它们与不同的二酐聚合制备成了 **PI-81**~**PI-83**(图 29),这些聚酰亚胺分子链中含有非平面的刚

性降冰片烷结构,该结构既能够提高聚合物的热性能,又能够减少分子链堆积,从而有效降低 CTC 效应,使得聚合物具有良好的光学性能和浅的颜色。**PI-82** 具有最低的介电常数($D_k=2.60 \sim 2.79$,10 GHz),**PI-83** 表现出了较高的介电常数($D_k=2.76 \sim 3.35$,10 GHz),这是因为它的氟含量较低,而且结构中部分氟代的苯环极性较大,所以影响了聚合物的介电性能^[99]。

3.2 利用天然产物的结构作为砌块直接构建非共面聚酰亚胺

游效曾课题组利用天然产物 natural-(D)-camphor 作为砌块同时修饰二胺以及酸酐,利用该天然产物结构中的环戊基在空间呈信封式构象,所合成的聚酰亚胺 **PI-84** 具有非共面结构(图 30),促使其具有较好的介电性能。同时在二胺(BAFMT)的合成中引入一CF₃ 基团,更进一步地促进介电常数的降低。该聚酰亚胺在 1 MHz

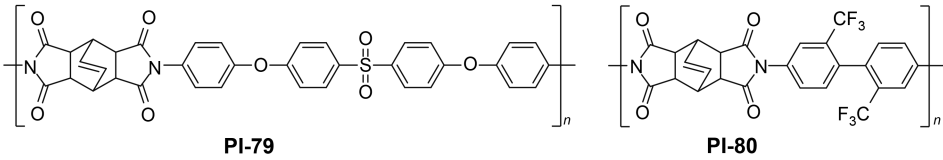


图 28 双环己烯结构的非平面聚酰亚胺

Figure 28 Nonplanar PIs with cycloaliphatic groups

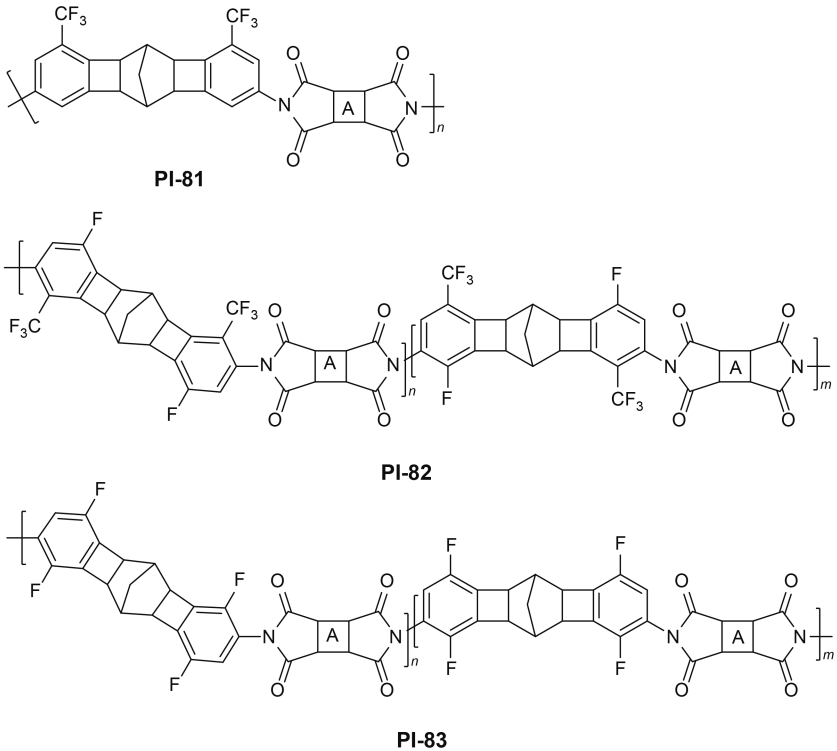


图 29 含降冰片烷结构的聚酰亚胺

Figure 29 PIs with norbornane groups

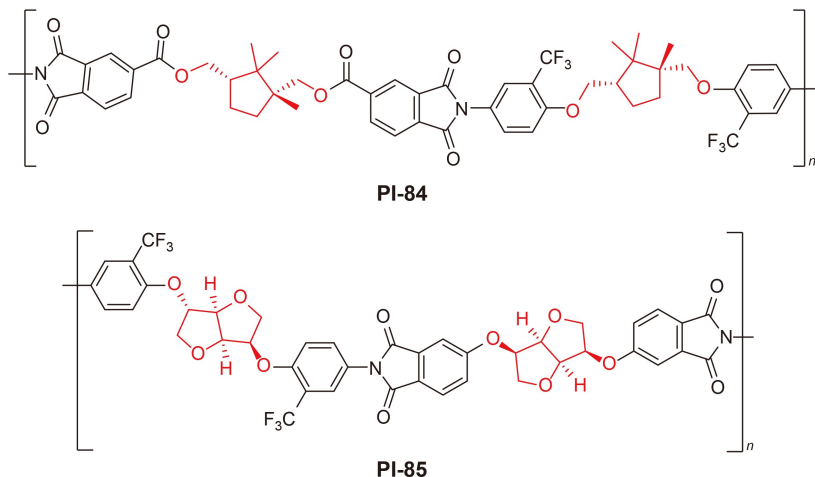


图 30 使用天然产物构筑非共面聚酰亚胺

Figure 30 Nonplanar PIs based on natural products

的频率下介电常数为 2.79^[100]。陈春海课题组以 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol 作为砌块构建聚酰亚胺,分别使用该醇的两种异构体构筑酸酐与二胺单体,合成了一系列聚酰亚胺 **PI-85**。**PI-85** 在 450 nm 的透明度可达 89%。同时该聚酰亚胺也具有较低的介电常数,在 1 MHz 频率下介电常数为 2.14^[101]。

3.3 利用扭曲的螺环结构来构建非共面聚酰亚胺

Lin 等通过氧化八甲基螺二环己烷的方法来合成新型螺二环己烷酸酐,并将该酸酐与商业可得二胺 DDM 合成出新型的聚酰亚胺 **PI-86** (图 31)。由于扭曲的螺旋结构和刚性的聚合物骨架,**PI-86** 具有较大的自由体积,从而具有较低的介电常数(1 GHz 下为 2.34)^[102]。路庆华课题组合成了具有螺环双苯并噁唑结构的二胺,同时将该二胺与商业化的酸酐 6FDA 和 CBDA 反应合成

相应的聚酰亚胺 **PI-87**。刚性、大体积和非共面螺环双苯并噁唑基团使 **PI-87** 具有更低的介电常数,在 60 GHz 的高频下 **PI-87** 的介电常数为 2.32,介电损耗为 0.031,体现了 **PI-87** 较好的低介电性能^[103]。

由以上工作可知,在聚酰亚胺分子链中引入非共面结构不仅可以使聚酰亚胺的透明度增加,同时也促使聚酰亚胺分子具有较低的介电常数。制备非共面结构的聚酰亚胺主要通过引入非共面的烷基主链、天然产物、螺环结构,以及通过引入一些促使分子变为柔性的结构等。

4 超支化结构

超支化聚合物具有独特的 3D 拓扑结构,从而也具备了可调粒径、低黏度、不易缠结等优异性能。超支化聚酰亚胺的分子链间不易发生价态转移,分子间作用力小,因此,超支化聚酰亚胺通常具有良

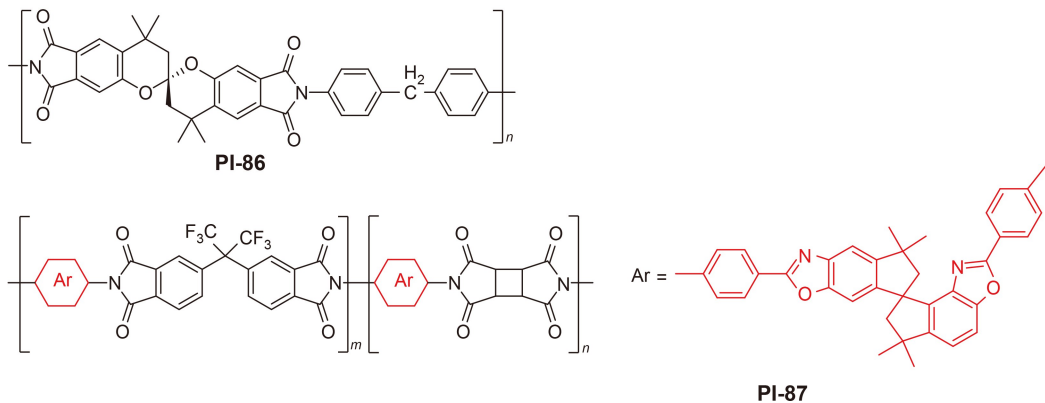


图 31 使用螺环构筑非共面聚酰亚胺

Figure 31 Nonplanar PIs with spiro groups

好的溶解性和光学性能。而超支化结构同样减少了分子链的堆积,增大了聚合物的自由体积,所以超支化聚酰亚胺通常也具有较低的介电常数。

Kakimoto 课题组制备了一种同时含有羧基和氨基的 AB₂ 型单体,自缩聚制得超支化聚酞酸甲酯前驱体,并使用 4-甲基苯酐进行封端,通过化学法亚胺化,成功地制备了可溶于 NMP、DMF 和 DMSO 的超支化芳香聚酰亚胺 **PI-88** (图 32)。该超支化聚酰亚胺具有良好溶解性和低黏度,其 5% 热失重温度大于 395 °C, T_g 可达 186 °C,同时, **PI-88** 在 10 MHz 频率下的介电常数为 2.94^[104]。

张秋禹课题组在聚合体系中加入了三官能度的胺单体,合成了一系列超支化聚酰亚胺膜。所得薄膜具有优异的抗拉强度(124 MPa),良好的热稳定性($T_{5d}=505$ °C, $T_g=324$ °C),其在 1 MHz 下的介电常数为 2.69^[105]。该课题组又设计合成了胺基封端的超支化聚硅氧烷 **A22** (图 33),该聚硅氧烷具有丰富的末端胺基结构,通过与 PMDA

和 ODA 的共聚,成功地制备了超支化硅氧烷 HBPSi 修饰的聚酰亚胺膜。实验证明含有 35% HBPSi 的聚酰亚胺薄膜具有最理想的综合性能,其不仅具有极好的热稳定性($T_{5d}=554$ °C, $T_g=388$ °C),而且表现出了极低的介电常数($D_k=2.24$, $D_f=2.2 \times 10^{-2}$, 1 MHz)^[106]。

张清华课题组同样将氨基官能化的超支化聚硅氧烷 **A22** 引入了聚酰亚胺链中,与二胺 BABP 及二酐 BPDA 进行共聚,并使用了单官能度的酸酐对聚合物进行封端,制备了一系列不同 **A22** 含量的超支化聚酰亚胺 **PI-89** (图 34)。研究发现,聚合物的介电常数随 **A22** 含量的增加而显著降低,不含 HBPSi 时,材料的介电常数为 3.29,当含 30% 的 **A22** 时,材料的介电常数降低到 2.19@100 MHz。该聚酰亚胺材料同时具有优异的剪切强度、高的热稳定性($T_g=309$ °C)和抗拉强度(115.6 MPa)^[107]。

虞鑫海课题组合成了四官能度的胺 **A23**,并将其与二酐和二胺共聚制备了一系列星形支化氟

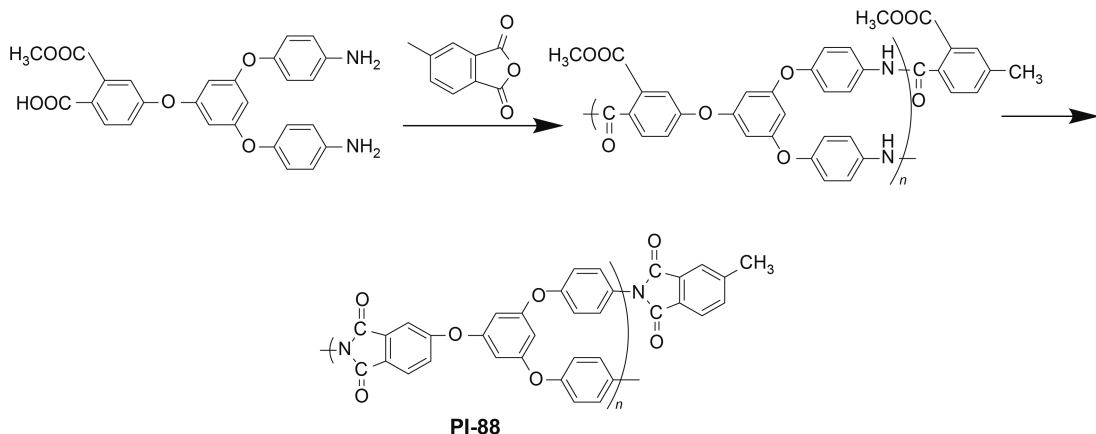


图 32 超支化聚酰亚胺 **PI-88** 的制备

Figure 32 Synthesis of hyperbranched **PI-88**

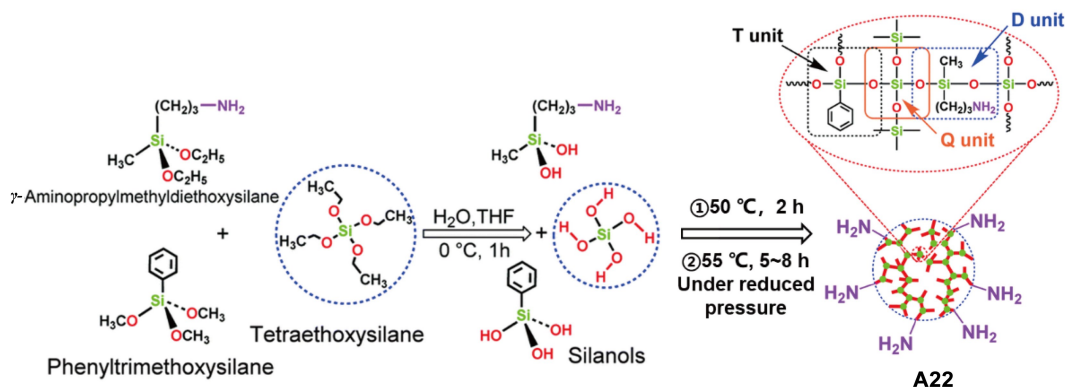


图 33 末端氨基化的超支化聚硅氧烷 **A22** 的制备

Figure 33 Synthesis of $-NH_2$ terminated hyperbranched polysiloxane **A22**

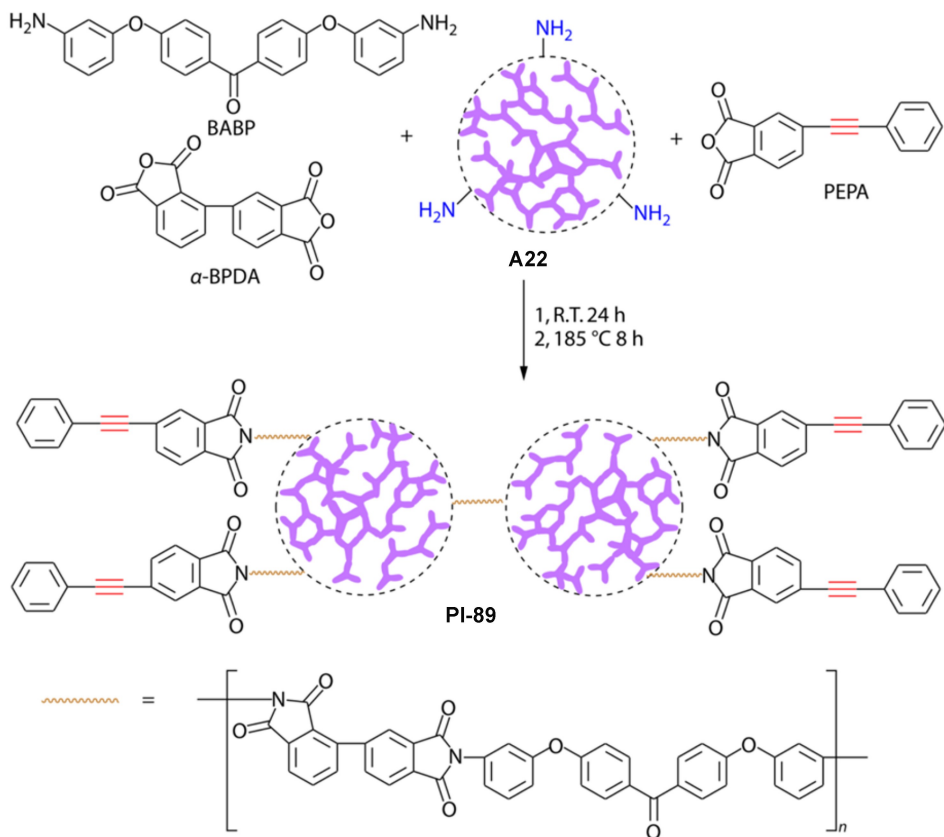


图 34 超支化聚酰亚胺 PI-89 的合成

Figure 34 Synthesis of hyperbranched PI-89

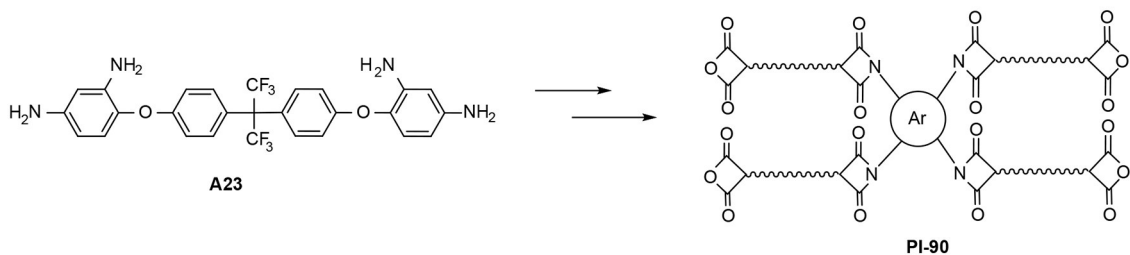


图 35 PI-90 的合成

Figure 35 Synthesis of PI-90

化聚酰亚胺 **PI-90** (图 35)。相比于同时制备的线形聚酰亚胺,该星形聚酰亚胺不仅在氮气和空气中具有更好的热稳定性 ($T_{5d} = 500 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 318\text{ }^{\circ}\text{C}$),而且力学性能提高,其抗拉强度高达 243 MPa,断裂伸长率高达 9.70%。此外,该星形聚酰亚胺 **PI-90** 还具有较低的吸水率 (0.35% ~ 0.52%) 和优异的介电性能 ($D_k = 2.72 \sim 3.12$, $D_f = 2.8 \sim 4.0 \times 10^{-3}$, 1 MHz) [108]。

此外, Wu 等加入不同含量的三官能度胺 **A24**,形成具有支化结构的聚酰亚胺。结果表明,含有 2 mmol **A24** 的聚酰亚胺在 1 MHz 下具有最

低的介电常数 (2.47) 和介电损耗 (0.008)。原因一是支化结构使分子间的距离变宽,分子链聚集减少,从而自由体积增加;二是交联网络结构的形成会有效地限制偶极子的取向,从而降低分子的极化率。但如果加入的 **A24** 的含量过高,介电常数反而会下降,原因是交联网络过大会缩短分子链间的距离,抵消了因为支化所增加的自由体积,从而导致聚合物的自由体积的降低和介电常数的升高 [109]。田国峰课题组课题组利用实验和分子动力学模拟研究了分子链刚度和柔性对微支链交联结构的影响,他们在体系中加入三官能度的胺

A25 进行共聚,发现微支化结构对增加链分离间距和自由体积的作用大于交联对促进分子链紧密填充的作用,可以降低介电常数,同时制备的聚酰亚胺的 CTE 也有所降低^[110,111]。Li 等报道了由含氟的三官能度胺 **A26** 所制备的高支化聚酰亚胺^[112,113]。将 **A26** 与不同的二酐进行聚合,得到了光学性能优异的聚酰亚胺材料。该聚酰亚胺具有非常浅的颜色、高的光透射率、低的双折射范围、在 650 nm 可调节的折射率以及在近红外区域的低吸收范围,同时也具有较低的介电常数,在 1 MHz 下的介电常数可低至 2.71。该聚酰亚胺材料在光学器件中具有巨大的应用潜力^[113](图 36)。

5 造孔

非孔材料的介电常数很难达到 2 以下,而由于空气的介电常数是 1,在材料中引入孔隙结构,即可使空气成为材料的一部分,从而有效降低介电常数。目前聚酰亚胺常用的造孔方法主要分为本构多孔、致生多孔、填料复合等方法。通过热分解的方式造孔是致生多孔方法的重要途径。

5.1 热分解造孔

在聚酰亚胺的制备过程中,除了缩聚产生的

小分子可以发泡造孔外,常常通过引入脂肪醇、醚、氟代烃等小分子,或是聚醚、聚苯乙烯等大分子来制造微孔。造孔剂一般要在单体中具有好的溶解性,同时在聚合的过程中不会析出或者分解,能够均匀成核,另外其汽化或分解温度要低于聚合物的软化温度。在这一部分内容中,我们主要介绍通过引入大分子造孔剂热分解造孔的相关研究进展,根据造孔剂引入方法的不同,主要可分成两大类。第一类是通过物理共混的方法直接在聚酰胺酸溶液中添加造孔剂;第二类是通过共聚的方法,将造孔剂分子链嵌段或者接枝到聚酰亚胺分子链上。

5.1.1 物理共混法

直接在聚酰胺酸溶液中添加大分子造孔剂,是一种简单高效的引入微孔的方法。如图 37 所示,首先将二胺和二酐在 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液中聚合,得到聚酰胺酸溶液,此时的酰胺酸聚合物具有较好的溶解性。再将需要加入的造孔剂,如聚乙二醇(PEG)、聚环氧乙烷(PEO)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚己内酯(PCL)等聚合物,上述造孔剂可以在聚酰胺酸溶液中均匀分散,形成均相溶液。再将得到的混合

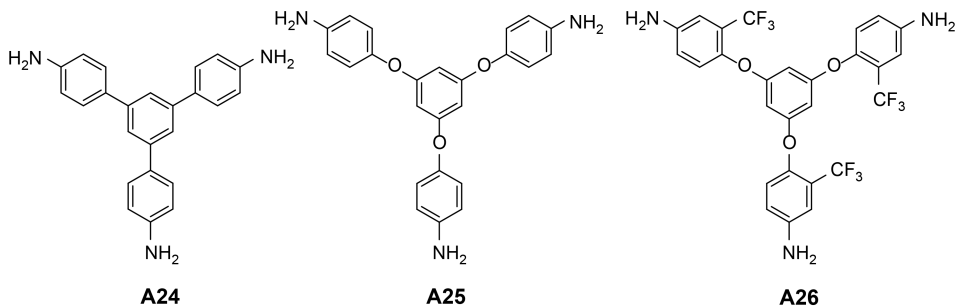
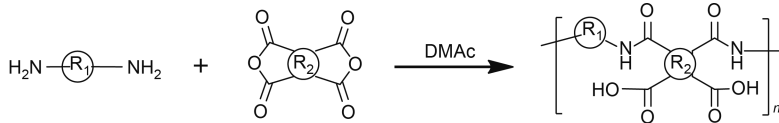


图 36 用于制备超支化聚酰亚胺的三胺单体

Figure 36 Triamines used to prepare hyperbranched PIs

Synthesis route of PAA solution



Preparation route of porous PI films

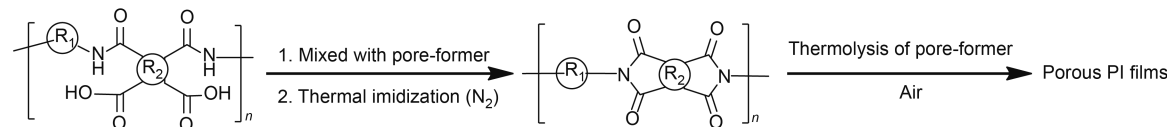


图 37 通过共混造孔剂制备多孔聚酰亚胺的方法

Figure 37 Perpetration of porous PIs by mix foaming agents

溶液涂布到玻璃基板上,在氮气氛围中加热完成酰亚胺化反应,得到聚酰亚胺薄膜。最后将得到的聚酰亚胺薄膜在空气中进行热解(热解温度一般低于 T_g),添加的大分子造孔剂由于热不稳定,会汽化或者分解成小分子,从而在聚酰亚胺薄膜中形成分布均匀,孔径均一的微孔,从而有效地降低聚酰亚胺的介电常数。

邱雪鹏课题组在制备多孔低介电常数聚酰亚胺方面做了大量的研究工作^[114~117],他们选用低分子量的 PEG(PEG-600)为造孔剂,通过改变聚酰亚胺中二胺和二酐单体的结构,以及 PEG 的添加量来调控所得多孔聚酰亚胺的性能。如图 38 所示,该课题组将含金刚烷结构的二胺和 ODA 以不同摩尔比混合,并将混合后的胺与酸酐二苯基酮四羧酸二酐(BTDA)或者 6FDA 反应得到相应的聚酰胺酸溶液,添加不同含量的 PEG-600 聚合物,最终可以得到介电常数可调节的多孔聚酰亚胺^[115]。研究数据表明,BAAD 与 ODA 的摩尔比 1:1 时,聚酰亚胺的综合性能最优,添加更多的 BAAD 会降低材料的韧性,容易碎裂。以 6FDA 为二酐,相应的聚酰亚胺有更为优异的介电性能。

最后,以摩尔比为 1:1 的 BAAD 和 ODA 为二胺,以 6FDA 为二酐,添加质量分数分别为 0.5%,10%,15%,20% 的 PEG-600,发现所得多孔聚酰亚胺的介电常数随着 PEG 含量的增加而呈规律性下降,当添加量为 20 wt% 时,介电常数可以从原来的 2.55 降低至 1.85,具有十分优异的介电性能。值得一提的是,引入微孔并没有显著破坏聚酰亚胺的热机械性能,其最优条件下获得多孔聚酰亚胺,仍能保持 $T_{5d} > 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g > 340\text{ }^{\circ}\text{C}$,这样的综合性能完全可以满足微电子封装领域的应用需求。

吕凤柱课题组在 2014 年报道的研究工作阐述了不同类型的聚合物造孔剂对聚酰亚胺表面形貌及介电性能的影响^[118]。他们以 PMDA 和 ODA 等摩尔比聚合得到相应的聚酰胺酸溶液,分别混合相同质量分数(5 wt%)的聚环氧乙烷(PEO)、聚苯乙烯(PS)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),试验数据表明,添加 PEO 的多孔聚酰亚胺具有最低的介电常数(2.45@0.1 MHz),添加 PS 的次之,而添加 PMMA 的则最差。另外,添加 PEO 的多孔聚酰亚胺也具有更规整的表面形

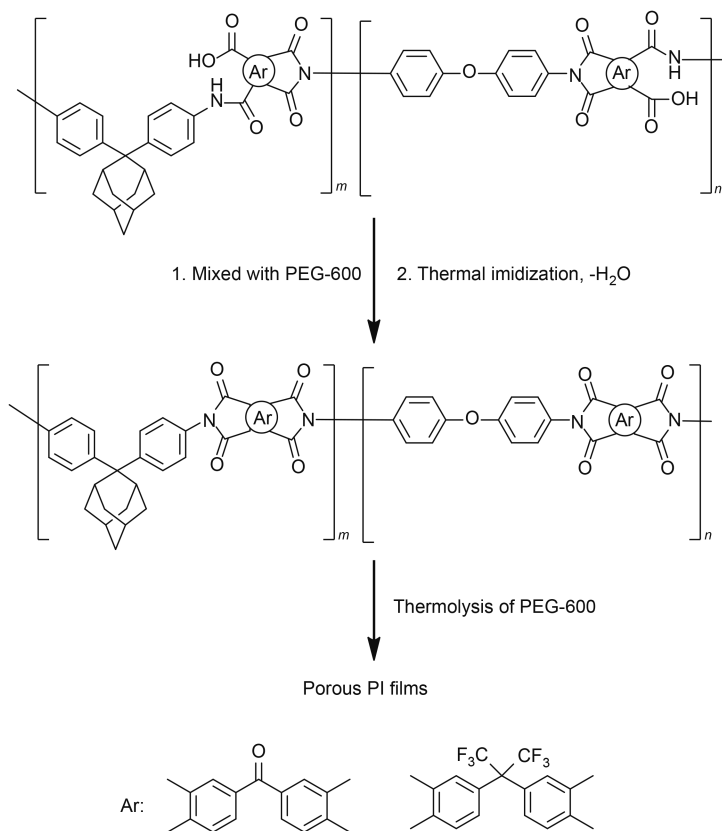


图 38 通过共混 PEG-600 制备多孔聚酰亚胺

Figure 38 Preparation of porous PIs by mix PEG-600

貌和好的热稳定性,这是由于 PEO 能够在高温酰胺化时比较完全地分解,形成均一的微孔,而 PS 和 PMMA 都会存在热分解不完全的情况,所形成的微孔大小不一,严重影响了聚酰亚胺的介电和热稳定性。Chang 等使用了一种多面体笼型倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) 修饰的 PEO 聚合物来作为造孔剂^[119],这种造孔剂本身就含有 POSS 基团的微孔,随着 PEO 的热降解反应又能进一步引入微孔,所以添加较低质量分数的 PEO-POSS (10 wt%),所得的多孔聚酰亚胺就具有优异的低介电性能(2.25@1 MHz)。

总体而言,通过物理共混引入造孔剂,是一种非常高效的制备多孔聚酰亚胺的方法。通过改变造孔剂的添加量,能够灵活地调节多孔材料的介电及热机械性能。值得注意的是,引入一定量的均匀微孔,并不会破坏材料的热稳定性和机械强度,而介电常数则会有明显的降低。但是,物理共混也存在一些不足之处,比如聚酰胺酸与相容性

差的聚合物造孔剂混合会出现相分离现象,这往往会导致微孔大小不一,分布不均,严重影响材料的综合性能。另外,造孔剂的降解性能也很重要,如果造孔剂分解温度过低或是过高,提前降解或者降解不彻底,形成的微孔都会不均匀,继而影响材料性能,所以,发展相容性好且能够在一定温度下完全降解的聚合物造孔剂十分关键。

5.1.2 共聚法

物理共混容易出现相分离造成孔径分布不均,而将造孔剂用化学键连接到聚合物链上就可以很好地解决这个问题,根据连接方法的不同,这一部分内容主要分为嵌段共聚法和接枝共聚法两个部分。

(1)嵌段共聚法 通过嵌段共聚的方法引入热不稳定造孔剂来制备多孔聚酰亚胺的方法,在 20 世纪末就已经很多文献报道了,其中 IBM 公司的阿尔马登研究中心的科研人员做了大量的工作^[120~122]。如图 39 所示,在 1996 年,Yoon 等合成了 ABA 嵌段结构的聚合物^[120],其中 A 段是氨

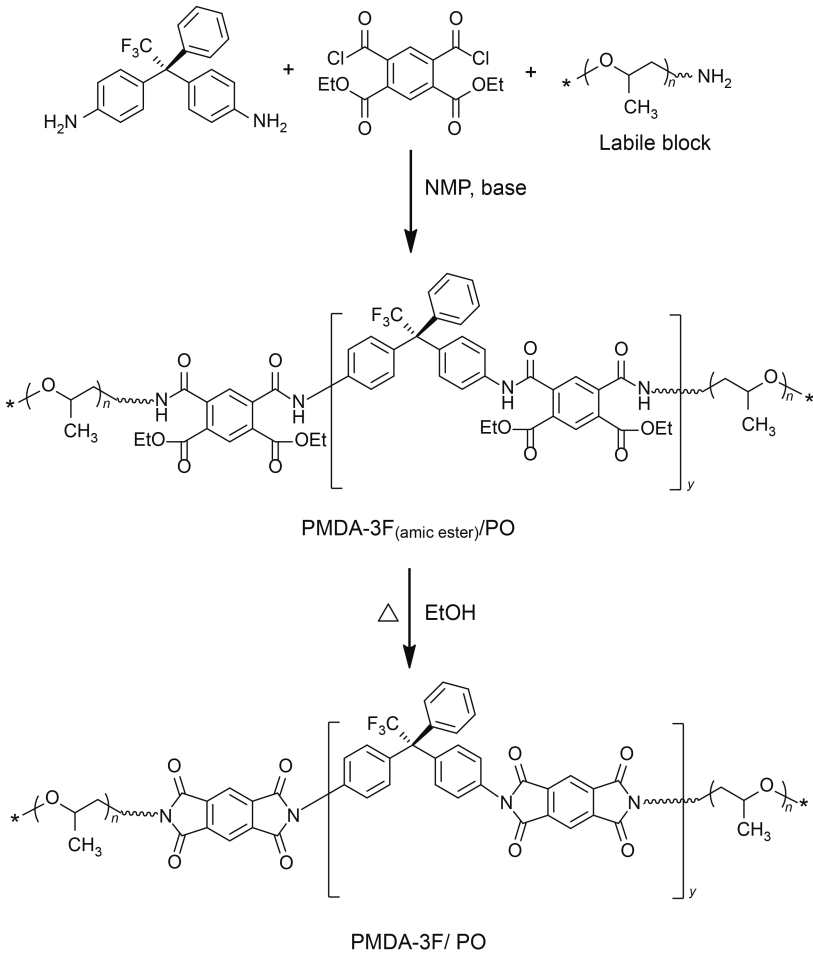


图 39 PO-PI-PO 三嵌段共聚物的合成路线图

Figure 39 Synthesis routes of triblock copolymer PO-PI-PO

基修饰的聚环氧丙烷(PO),B段是二胺和二酐形成的聚酰亚胺。通过调节 PMDA-3F 与 PO 的比例,能够得到不同孔隙率的聚酰亚胺,其中最高的孔隙率可以达到 19%,其介电常数能够从最初的 2.9(@0.1 MHz)降低至 2.3。将造孔剂以共聚的方法引入到聚酰亚胺的分子链当中,使得造孔剂的分布更加均匀,在成孔前后均不会出现相分离的现象,可以得到均一的微孔。

Chung 课题组也报道了相关的研究工作^[123,124]。该课题组选用脂肪族螺环二酸酐(DAn)、对苯二胺,以及氨基封端的聚环氧丙烷为原料,构建了 ABA 嵌段的聚酰亚胺^[123]。他们还发现,减压可以有效促进造孔剂的热降解,在材料内部和表面都形成微孔,保证内部微孔不发生坍塌。在较高或者正常大气压下进行热分解,聚酰亚胺内部所生成的微孔会随着固化过程发生坍塌,从而不会留下微孔,仅在材料表面留下微孔。其中,当添加的造孔剂的质量分数为 27%时,在 94.6 kPa 压力下热分解后能够在材料中生成直径约为 1 μm 的微孔,介电常数能够从 2.73 降低至 2.42。

(2)接枝共聚法 除了前面提到的嵌段共聚方法外,接枝共聚也是一种十分有效的在聚酰亚胺分子链上引入造孔剂的方法。Mehdipour-Ataei 等做了大量的研究工作^[125~128],他们以 PPG 为造

孔剂,先通过简单的脂化反应将其修饰为 PPG-Br,之后与二胺和二酐反应,生成 PPG 接枝的聚酰亚胺。如图 40 所示,先将聚丙二醇单丁醚和溴代乙酰溴通过酯化反应得到 PPG-Br,再与含酰胺基的二胺及 6FDA 反应,得到造孔剂接枝的聚酰亚胺(PAAE-g-PPG),之后经过热降解过程,可以得到多孔聚酰亚胺^[125],介电常数低至 2.29(@1 MHz)。

Kang 等则发展了一类在聚酰亚胺链上接枝造孔剂的方法^[129,130]。如图 41 所示,先对含氟的聚酰亚胺用臭氧处理,会在聚酰亚胺链上生成一些过氧基团,其能够与丙烯酸在高温下发生接枝共聚反应,从而将聚丙烯酸侧链成功接枝到聚酰亚胺分子链上,得到聚合物 PAAc-g-FPI,最后在 250 °C,空气氛围中对侧链进行热降解,可以得到含有纳米微孔的含氟聚酰亚胺^[129],介电常数最低可以达到 1.9(@1 MHz)。

5.2 模板法

向聚酰亚胺中通过物理或化学方法引入本身含有孔结构的物质,如纳米粒子,从而制备出多孔聚酰亚胺材料的方法称为模板法。

POSS 是用于增强聚合物机械性能的常用物质,它本身具有较大的体积,是一种无机纳米粒子,中空的笼状结构使其具有一定的空腔。将 POSS 加入聚酰亚胺中,其刚性和微孔结构可在改

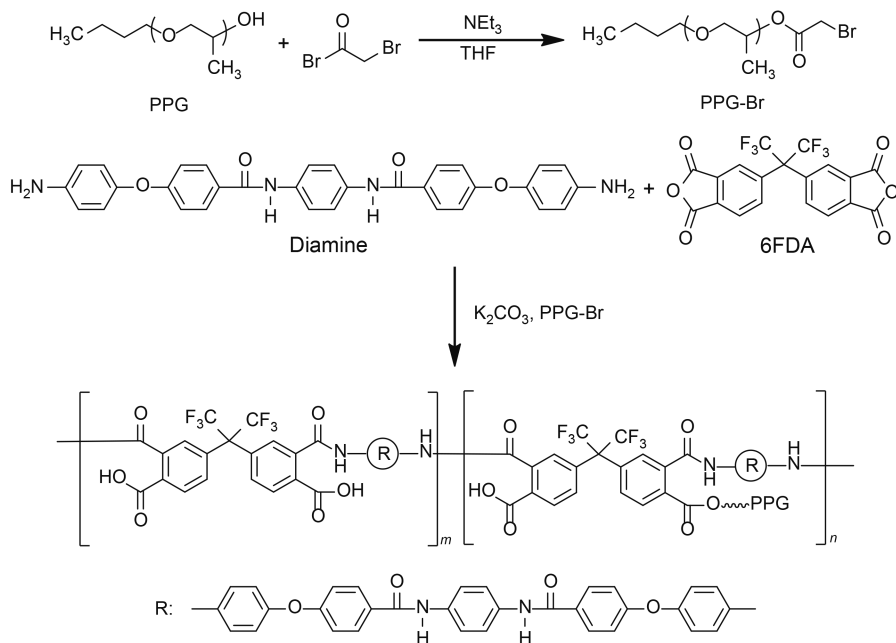


图 40 聚合物 PAAE-g-PPG 的合成路线图

Figure 40 Synthesis routes of PAAE-g-PPG

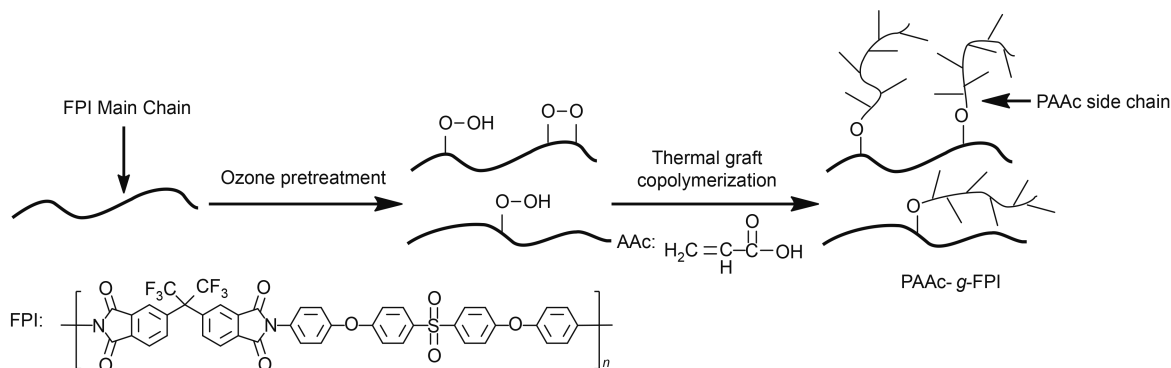


图 41 聚合物 FPI-g-PAAc 的合成路线图

Figure 41 Synthesis routes of FPI-g-PAAc

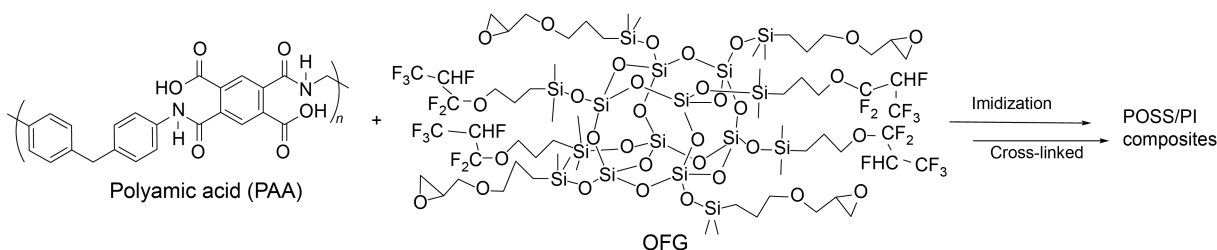


图 42 POSS/聚酰亚胺复合物的制备

Figure 42 Preparation of POSS/PI composites

善材料介电性质的同时维持其机械性能。Wang 等将 POSS 用含氟烷基链和环氧进行修饰得到了 OFG, 将其与聚酰胺酸进行交联, 制成的有机无机杂化聚酰亚胺具有较好的热稳定性, 其介电常数在 100 kHz 下可低至 2.30 (图 42)^[131]。Seckin 等则将 POSS 用胺基进行修饰, 并与端基为酸酐的聚酰亚胺寡聚物进行交联, 制得含有 POSS 的星形聚酰亚胺。该杂化聚酰亚胺也表现出了较低的介电常数 ($D_k = 2.35 @ 1 \text{ MHz}$)^[132]。

含硅纳米粒子如二氧化硅微球、陶瓷微球等, 是造孔的常用模板。其通常与聚酰胺酸溶液共混分散, 在亚胺化之后再通过 HF 处理除去模板, 在聚酰亚胺中留下孔洞。武德珍课题组^[133]采用溶胶-凝胶法制备了以聚酰亚胺为基体, 二氧化硅为分散相的微相分离杂化薄膜, 经过 HF 蚀刻处理后, 聚酰亚胺基质中的二氧化硅颗粒被去除, 留下大小和形状由初始混合形态决定的孔隙, 介电常数大大降低 (从 3.40 下降至 1.84, 1 MHz)。王廷梅课题组^[134]在 DMF 溶液中, 基于溶剂蒸发辅助原位自组装聚酰胺酸和二氧化硅微球, 制备了可控低介电性聚酰亚胺大孔膜。引入空气空穴将聚酰亚胺介电常数从 4.11 降低到 2.57, 孔隙率为 37%。同时, 随着孔隙率的增加, 材料的机械强度

也有了一定的损失。陈春海课题组^[135]将陶瓷球在 PAA 溶液中沉积以及 PAA/陶瓷球混合物的亚胺化, 以获得聚酰亚胺/陶瓷球杂化膜, 再在稀氢氟酸中固化形成气孔。孔隙的引入使聚酰亚胺膜的室温介电常数低于纯聚酰亚胺膜。值得关注的是, 孔隙的引入基本没有造成膜机械性能的损失, 该多孔聚酰亚胺膜在氮气气氛中具有较高的热稳定性, 相比于纯的聚酰亚胺膜, 它甚至具有更大的杨氏模量。

此外, 其他纳米粒子也可用作造孔的模板。苏朝晖课题组^[136]在水溶液中通过豇豆花叶病毒 (CPMV) 与聚酰胺酸的逐层自组装, 将病毒纳米粒子并入复合膜中, 然后在热处理后同时进行亚胺化和去除 CPMV 粒子, 制备出纳米多孔聚酰亚胺膜。聚酰亚胺膜中 CPMV 粒子产生的纳米孔使介电常数低至 2.32。马素德课题组^[137]以单分散聚苯乙烯纳米球作为模板, 通过模板的热分解在聚酰亚胺膜上构建纳米孔, 以降低聚合物的介电常数。当在膜中使用 10% 的模板来制备纳米多孔聚酰亚胺时, 膜的介电常数从 3.34 降到 2.08。除此之外, Chang 等^[138]在没有模板去除过程的情况下, 通过用 TiO_2 外壳封装聚合物空心球来制备双壳空心球。将封装的空心球与聚酰胺酸溶液结

合并亚胺化以制备低介电多孔聚酰亚胺膜,也降低了聚酰亚胺膜的介电常数。同时, TiO_2 外壳具有良好的热稳定性和耐化学性,可以防止在聚酰亚胺酸溶液/ TiO_2 空心粒子混合和亚胺化过程中空心球的塌陷。

6 总结与展望

本综述从 C—F 键、大体积基团的引入、减小分子链堆积等多个方面具体分析了本征型聚酰亚胺的结构与介电常数的关系,也讨论了部分多孔型聚酰亚胺的制备方法,综述了近年来低介电常数聚酰亚胺的发展。其中本征型聚酰亚胺的介电常数通过分子结构调控可达到 2.1 左右,而多孔型聚酰亚胺的介电常数则可进一步低至 2 以下。该介电性能可与聚四氟乙烯相媲美,而相比于聚四氟乙烯,聚酰亚胺具有更好的机械强度、热稳定性以及与金属基体更好的粘接性。低介电常数聚酰亚胺的发展为新一代通讯技术提供了有力的材料基础支撑。在之后的低介电常数聚酰亚胺的分子结构设计方面,可考虑减少芳香环的比例,使用刚性的脂肪环来代替部分的芳香环,以获得更低的介电常数,同时保持材料较好的热稳定性。然而,除了低的介电常数,介电损耗也是影响信号传输的关键因素,而目前的聚酰亚胺材料对介电损耗方面的关注还较少,并且目前关于聚酰亚胺介电性能的研究大多在低频范围内进行,而高频对于材料介电损耗的影响要比对其介电常数的影响大得多。在今后的研究中,低介电聚酰亚胺材料还将重点关注于材料在高频范围内的介电性质,尤其是发展高频下低介电损耗的聚酰亚胺材料,并调和其机械性能、热稳定性及加工性能,开发出综合性能优异且成本低廉的低介电聚酰亚胺材料。

参考文献:

- [1] Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Huang, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Ha, C. S. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(7), 907-974.
- [2] 杨士勇. 耐高温聚酰亚胺树脂研究. *高分子通报*, **2014**, (12), 23-28.
- [3] Wang, Y. Q.; Zhou, J. F.; Chen, X. Y.; Sun, J.; Fang, Q. New colorless and transparent poly(ether imide) derived from a biobased plant oil (anthole): synthesis and properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(13), 11728-11734.
- [4] Yi, C. H.; Li, W. M.; Shi, S.; He, K.; Ma, P. C.; Chen, M.; Yang, C. L. High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications. *Sol. Energy*, **2020**, 195, 340-354.
- [5] 董玥, 董霄, 朱德兆, 杨延翔, 罗琛, 李阳, 李锦山. 聚酰亚胺发展概况与应用展望. *中国塑料*, **2022**, 36(9), 85-95.
- [6] 皇甫梦鸽, 李一丹, 张燕, 吴昊, 职欣心, 武晓, 刘金刚. 面向 5G 应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展. *绝缘材料*, **2020**, 53(8), 1-9.
- [7] Volksen, W.; Miller, R. D.; Dubois, G. Low dielectric constant materials. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(1), 56-110.
- [8] Hou, J. R.; Fang, L. X.; Huang, G.; Dai, M. L.; Liu, F. P.; Wang, C. Y.; Li, M. H.; Zhang, H.; Sun, J.; Fang, Q. Low-dielectric polymers derived from biomass. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(6), 2835-2848.
- [9] 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.
- [10] Tan, X. M.; Rodrigue, D. A review on porous polymeric membrane preparation. part II: production techniques with polyethylene, polydimethylsiloxane, polypropylene, polyimide, and polytetrafluoroethylene. *Polymers*, **2019**, 11(8), 1310.
- [11] Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Wu, K. L. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides derived from 2, 3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) naphthalene and aromatic dianhydrides. *Polymer*, **2003**, 44(23), 7067-7078.
- [12] Chen, Y. Y.; Yang, C. P.; Hsiao, S. H. Novel organosoluble and colorless poly(ether imide)s based on 1, 1-bis[4-(3, 4-dicarboxyphenoxy)phenyl] cyclohexane dianhydride and trifluoromethyl-substituted aromatic bis(ether amine)s. *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(8), 1705-1715.
- [13] Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H. Optically transparency and light color of novel highly organosoluble alicyclic polyimides with 4-tert-butylcyclohexyl group. *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207(4), 434-443.
- [14] Peng, J.; Wang, Q.; Wang, J.; Yang, J.; Jiang, T. J.; Zeng, G. S. Structure and properties of low dielectric constant polyetherimide films con-

- aining $-\text{CF}_3$ and cardo groups. *Macromol. Res.*, **2022**, 30(11), 826-835.
- [15] Hsiao, S. H.; Wang, H. M.; Chen, W. J.; Lee, T. M.; Leu, C. M. Synthesis and properties of novel triptycene-based polyimides. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49(14), 3109-3120.
- [16] Yang, C. P.; Chen, R. S.; Chiang, H. C. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides based on 1, 2-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene and aromatic dianhydrides. *Polym. J.*, **2003**, 35(8), 662-670.
- [17] 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.
- [18] Matsuura, T.; Hasuda, Y.; Nishi, S.; Yamada, N. Polyimide derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and characterization of polyimides prepared with 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride or pyromellitic dianhydride. *Macromolecules*, **1991**, 24(18), 5001-5005.
- [19] Matsuura, T.; Ishizawa, M.; Hasuda, Y.; Nishi, S. Polyimides derived from 2, 2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 2. Synthesis and characterization of polyimides prepared from fluorinated benzenetetracarboxylic dianhydrides. *Macromolecules*, **1992**, 25(13), 3540-3545.
- [20] Rojstaczer, S.; Ree, M.; Yoon, D. Y.; Volksen, W. Structure and properties of thin films of binary rodlike/flexible polyimide mixtures. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1992**, 30(2), 133-143.
- [21] Shiang, W. R.; Woo, E. P. Soluble copolyimides with high modulus and low moisture absorption. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1993**, 31(8), 2081-2091.
- [22] Stoakley, D. M.; St Clair, A. K.; Croall, C. I. Low dielectric, fluorinated polyimide copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 51(8), 1479-1483.
- [23] Seino, H.; Haba, O.; Mochizuki, A.; Yoshioka, M.; Ueda, M. Preparation and properties of polyisoimides as a highly dimensionally stable polyimide precursor with low dielectric constant. *High Perform. Polym.*, **1997**, 9(3), 333-344.
- [24] Zuo, H. T.; Gan, F.; Dong, J.; Zhang, P.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing *meta*-substituted structure and trifluoromethyl groups. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(4), 455-464.
- [25] Wang, X. M.; Liu, F.; Lai, J. C.; Fu, Z. Q.; You, X. Z. Comparative investigations on the effects of pendent trifluoromethyl group to the properties of the polyimides containing diphenyl-substituted cyclopentyl cardo-structure. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 164, 27-37.
- [26] Lee, D. H.; Koo, S. Y.; Lee, H. S.; Kim, W. S.; Min, K. E.; Park, L. S.; Seo, K. H.; Kang, I. K.; Choi, H. J. Preparation and properties of aromatic polyimides based on 4, 4'-(2, 2, 2-trifluoro-1-phenylethylidene) diphthalic anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85(1), 38-44.
- [27] Li, H. S.; Liu, J. G.; Wang, K.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4, 4'-[2, 2, 2-trifluoro-1-(3,5-ditrifluoromethylphenyl) ethylidene] diphthalic anhydride and aromatic diamines. *Polymer*, **2006**, 47(4), 1443-1450.
- [28] Li, Y. J.; Wang, Z. K.; Zhu, T. S.; Qi, H. X.; Xiong, L.; Liu, F. Nucleophilic fluoroalkylation as an efficient avenue to achieve fluorinated polyimide monomers containing $\text{Csp}^3\text{-R}_f$ from carbonyl compounds. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(16), 2197-2210.
- [29] Banerjee, S.; Madhra, M. K.; Salunke, A. K.; Maier, G. Synthesis and properties of fluorinated polyimides. 1. Derived from novel 4, 4''-bis(amino-phenoxy)-3,3''-trifluoromethyl terphenyl. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2002**, 40(8), 1016-1027.
- [30] Madhra, M. K.; Salunke, A. K.; Banerjee, S.; Prabha, S. Synthesis and properties of fluorinated polyimides, 2. Derived from novel 2, 6-bis(3'-trifluoromethyl-p-aminobiphenyl ether) pyridine and 2,5-bis(3'-trifluoromethyl-p-aminobiphenyl ether) thiophene. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203(9), 1238-1248.
- [31] Banerjee, S.; Madhra, M. K.; Salunke, A. K.; Jaiswal, D. K. Synthesis and properties of fluorinated polyimides. 3. Derived from novel 1, 3-bis[3'-trifluoromethyl-4'(4''-amino benzoxy) benzyl]benzene and 4, 4-bis[3'-trifluoromethyl-4'(4-amino benzoxy) benzyl]biphenyl. *Polymer*, **2003**, 44(3), 613-622.
- [32] Banerjee, S.; Madhra, M. K.; Kute, V. Polyimides 6: synthesis, characterization, and comparison of properties of novel fluorinated poly(ether im-

- ides). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 93(2), 821-832.
- [33] Constantin, C. P.; Damaceanu, M. D.; Varganici, C.; Wolinska-Grabczyk, A.; Bruma, M. Dielectric and gas transport properties of highly fluorinated polyimides blends. *High Perform. Polym.*, **2015**, 27(5), 526-538.
- [34] Chen, Y. C.; Su, Y. Y.; Hsiao, F. Z. The synthesis and characterization of fluorinated polyimides derived from 2'-methyl-1, 4-bis-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene and various aromatic dianhydrides. *J. Macromol. Sci. A*, **2020**, 57(8), 579-588.
- [35] Bu, Q. Q.; Zhang, S. J.; Li, H.; Li, Y. F.; Gong, C. L.; Yang, F. C. Preparation and properties of thermally stable polyimides derived from asymmetric trifluoromethylated aromatic diamines and various dianhydrides. *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96(10), 1911-1918.
- [36] Liaw, D. J.; Chang, F. C. Highly organosoluble and flexible polyimides with color lightness and transparency based on 2, 2-bis[4-(2-trifluoromethyl-4-aminophenoxy)-3, 5-dimethylphenyl]propane. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42(22), 5766-5774.
- [37] Luo, Y. J.; Sun, J.; Wang, J. J.; Jin, K. K.; He, F. K.; Fang, Q. A novel thermo-polymerizable aromatic diamine: synthesis and application in enhancement of the properties of conventional polyimides. *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, 217(7), 856-862.
- [38] 罗乙杰. 几种新型热固性有机介电材料的设计、合成及其性能研究. 北京: 中国科学院大学, **2016**.
- [39] Auman, B. C.; Myers, T. L.; Higley, D. P. Synthesis and characterization of polyimides based on new fluorinated 3, 3'-diaminobiphenyls. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1997**, 35(12), 2441-2451.
- [40] Wang, Y. H.; Zhou, X.; Feng, X.; Yu, X. L.; Li, S. H.; Zhao, J.; Fan, Z.; Sun, X. Y.; Zhang, P. B.; Cui, J.; Guo, M. J.; Cheng, B. W. Polyimide films containing trifluoromethoxy groups with high comprehensive performance for flexible circuitry substrates. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(8), 5831-5839.
- [41] Li, H. S.; Liu, J. G.; Rui, J. M.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and characterization of novel fluorinated aromatic polyimides derived from 1, 1-bis(4-amino-3, 5-dimethylphenyl)-1-(3, 5-dinitrofluoromethylphenyl)-2, 2, 2-trifluoroethane and various aromatic dianhydrides. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2006**, 44(8), 2665-2674.
- [42] Oishi, Y.; Kikuchi, N.; Mori, K.; Ando, S.; Maeda, K. Synthesis of alicyclic polyimides from fluorinated alicyclic diamine. *J. Photopol. Sci. Technol.*, **2002**, 15(2), 213-214.
- [43] Zhao, X. J.; Liu, J. G.; Rui, J. M.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and characterization of organosoluble polyfluorinated polyimides derived from 3, 3', 5, 5'-tetrafluoro-4, 4'-diaminodiphenylmethane and various aromatic dianhydrides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103(3), 1442-1449.
- [44] Ando, S.; Matsuura, T.; Sasaki, S. Synthesis of perfluorinated polyimides for optical applications. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, **1993**, 304-322.
- [45] Jeong, K. U.; Kim, J. J.; Yoon, T. H. Synthesis and characterization of novel polyimides containing fluorine and phosphine oxide moieties. *Polymer*, **2001**, 42(14), 6019-6030.
- [46] Jeong, K. U.; Jo, Y. J.; Yoon, T. H. Synthesis and characterization of novel polyimide from bis-(3-aminophenyl)-4-(trifluoromethyl) phenyl phosphine oxide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, 39(19), 3335-3347.
- [47] Lee, C. W.; Kwak, S. M.; Yoon, T. H. Synthesis and characterization of polyimides from bis-(3-aminophenyl)-2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-trifluoromethylphenyl phosphine oxide (*mDA7FPPO*). *Polymer*, **2006**, 47(11), 4140-4147.
- [48] Fu, G. D.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Lin, C. C.; Liaw, D. J. Rigid fluorinated polyimides with well-defined polystyrene/poly(pentafluorostyrene) side chains from atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **2005**, 38(18), 7593-7600.
- [49] Jia, M. C.; Li, Y. J.; He, C. Q.; Huang, X. Y. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(39), 26352-26358.
- [50] Jia, M. C.; Zhou, M. T.; Li, Y. J.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. Construction of semi-fluorinated polyimides with perfluorocyclobutyl aryl ether-based side chains 1. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(7), 920-930.
- [51] Peng, W. F.; Lei, H. Y.; Qiu, L. H.; Bao,

- F.; Huang, M. J. Perfluorocyclobutyl-containing transparent polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss. *Polym. Chem.*, **2022**, 13 (26), 3949-3955.
- [52] Feiring, A. E.; Auman, B. C.; Wonchoba, E. R. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from novel 2, 2'-bis(fluoroalkoxy) benzidines. *Macromolecules*, **1993**, 26(11), 2779-2784.
- [53] Tapaswi, P. K.; Choi, M. C.; Nagappan, S.; Ha, C. S. Synthesis and characterization of highly transparent and hydrophobic fluorinated polyimides derived from perfluorodecylthio substituted diamine monomers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2015**, 53(3), 479-488.
- [54] Chern, Y. T.; Shiue, H. C. Low dielectric constant polyimides derived from 1, 3-bis(4-aminophenyl)adamantane. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199(6), 963-969.
- [55] Chern, Y. T.; Shiue, H. C. Low dielectric constants of soluble polyimides based on adamantane. *Macromolecules*, **1997**, 30(16), 4646-4651.
- [56] Chern, Y. T.; Huang, C. M. Synthesis and characterization of new polyimides derived from 4, 9-diaminodiamantane. *Polymer*, **1998**, 39(25), 6643-6648.
- [57] Chern, Y. T.; Shiue, H. C. High subglass transition temperatures and low dielectric constants of polyimides derived from 4, 9-bis(4-aminophenyl) diamantane. *Chem. Mater.*, **1998**, 10(1), 210-216.
- [58] Chern, Y. T.; Shiue, H. C. Low dielectric constants of soluble polyimides derived from the novel 4, 9-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] diamantane. *Macromolecules*, **1997**, 30(19), 5766-5772.
- [59] Chern, Y. T. Low dielectric constant polyimides derived from novel 1, 6-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] diamantane. *Macromolecules*, **1998**, 31 (17), 5837-5844.
- [60] Liu, Y. W.; Tang, L. S.; Qu, L. J.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Synthesis and properties of high performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated fluorene moieties. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37 (4), 416-427.
- [61] Chen, W.; Ji, M.; Yang, S. Y. High thermal stable polyimide resins derived from phenylethynyl-endcapped fluorenyl oligoimides with low melt viscosities. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(8), 933-948.
- [62] Deng, B.; Zhang, S. J.; Liu, C.; Li, W.; Zhang, X. D.; Wei, H.; Gong, C. L. Synthesis and properties of soluble aromatic polyimides from novel 4, 5-diazafluorene-containing dianhydride. *RSC Adv.*, **2018**, 8(1), 194-205.
- [63] Yuan, Y.; Lin, B. P.; Zhang, X. Q.; Wu, L. W.; Zhan, Y. Nonfluorinated copolymerized polyimide thin films with ultralow dielectric constants. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 110(3), 1515-1519.
- [64] Liu, Y. W.; Zhang, Y.; Lan, Q.; Liu, S. W.; Qin, Z. X.; Chen, L. H.; Zhao, C. Y.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Economy, J. High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties. *Chem. Mater.*, **2012**, 24(6), 1212-1222.
- [65] Liu, Y. W.; Tang, L. S.; Qu, L. J.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Synthesis and properties of high performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated fluorene moieties. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37 (4), 416-427.
- [66] Zhang, X. L.; Song, C.; Wei, M. H.; Huang, Z. Z.; Sheng, S. R. Organosoluble and transparent cardo polyimides with high T_g derived from 9, 9-bis(4-aminophenyl)_x anthene. *High Perform. Polym.*, **2019**, 31(8), 909-918.
- [67] Wang, C. S.; Leu, T. S. Synthesis and characterization of polyimides containing naphthalene pendant group and flexible ether linkages. *Polymer*, **2000**, 41(10), 3581-3591.
- [68] Hsiao, S. H.; Chang, Y. H. Synthesis and properties of soluble trifluoromethyl-substituted polyimides containing laterally attached *p*-terphenyls. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42(5), 1255-1271.
- [69] Wang, X. L.; Li, Y. F.; Gong, C. L.; Zhang, S. J.; Ma, T. Synthesis and characterization of novel soluble pyridine-containing polyimides based on 4-phenyl-2, 6-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl]-pyridine and various aromatic dianhydrides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(1), 212-219.
- [70] Ma, T.; Zhang, S. J.; Li, Y. F.; Yang, F. C.; Gong, C. L.; Zhao, J. J. Synthesis and characterization of soluble polyimides based on a new fluorinated diamine: 4-phenyl-2, 6-bis[3-(4'-amino-2'-trifluoromethyl-phenoxy) phenyl] pyridine. *J.*

- Fluor. Chem.*, **2010**, 131(6), 724-730.
- [71] Bei, R. X.; Qian, C.; Zhang, Y.; Chi, Z. G.; Liu, S. W.; Chen, X. D.; Xu, J. R.; Aldred, M. P. Intrinsic low dielectric constant polyimides: relationship between molecular structure and dielectric properties. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(48), 12807-12815.
- [72] Qian, C.; Bei, R. X.; Zhu, T. W.; Zheng, W. W.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Aldred, M. P.; Chen, X. D.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Facile strategy for intrinsic low- k dielectric polymers: molecular design based on secondary relaxation behavior. *Macromolecules*, **2019**, 52(12), 4601-4609.
- [73] Liu, Y. W.; Qian, C.; Qu, L. J.; Wu, Y. N.; Zhang, Y.; Wu, X. H.; Zou, B.; Chen, W. X.; Chen, Z. Q.; Chi, Z. G.; Liu, S. W.; Chen, X. D.; Xu, J. R. A bulk dielectric polymer film with intrinsic ultralow dielectric constant and outstanding comprehensive properties. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(19), 6543-6549.
- [74] Jang, H.; Lee, S.; Jin, L.; Pyo, J.; Tan, F.; Kim, K.; Kim, W.; Jeon, H. S. Preparation of novel pyridine-based aromatic polyimides and effect of fluorine functionality. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2015**, 15(11), 8451-8459.
- [75] Zhong, M.; Wu, X. M.; Shu, C.; Wang, Y. L.; Huang, X. Y.; Huang, W. Organosoluble polyimides with low dielectric constant prepared from an asymmetric diamine containing bulky *m*-trifluoromethyl phenyl group. *React. Funct. Polym.*, **2021**, 169, 105065.
- [76] Myung, B. Y.; Kim, J. J.; Yoon, T. H. Synthesis and characterization of novel 3, 6-di[3', 5'-bis(trifluoromethyl) phenyl] pyromellitic dianhydride for polyimide synthesis. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2002**, 40(23), 4217-4227.
- [77] Hu, K. T.; Ye, Q. Q.; Fan, Y. T.; Nan, J. Y.; Chen, F. Y.; Gao, Y.; Shen, Y. Z. Preparation and characterization of organic soluble polyimides with low dielectric constant containing trifluoromethyl for optoelectronic application. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 157, 110566.
- [78] Yang, S. Y.; Ge, Z. Y.; Yin, D. X.; Liu, J. G.; Li, Y. F.; Fan, L. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(3-trifluoromethylphenyl) ethylidene]dipthalic anhydride and aromatic diamines. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42(17), 4143-4152.
- [79] Zhao, X. J.; Liu, J. G.; Li, H. S.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from 1, 1-bis(4-amino-3, 5-dimethylphenyl)-1-(3, 4, 5-trifluorophenyl)-2, 2, 2-trifluoroethane and various aromatic dianhydrides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111(5), 2210-2219.
- [80] Ge, Z. Y.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 1, 1'-bis(4-aminophenyl)-1-(3-trifluoromethylphenyl)-2, 2, 2-trifluoroethane and aromatic dianhydrides. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44(4), 1252-1260.
- [81] Tao, L. M.; Yang, H. X.; Liu, J. G.; Fan, L.; Yang, S. Y. Synthesis and characterization of highly optical transparent and low dielectric constant fluorinated polyimides. *Polymer*, **2009**, 50(25), 6009-6018.
- [82] Yao, H. Y.; Zhang, Y. H.; Liu, Y.; You, K. Y.; Liu, S. Y.; Liu, B. J.; Guan, S. W. Synthesis and properties of cross-linkable high molecular weight fluorinated copolyimides. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2014**, 52(3), 349-359.
- [83] Song, N. N.; Yao, H. Y.; Ma, T. N.; Wang, T. J.; Shi, K. X.; Tian, Y.; Zhang, B.; Zhu, S. Y.; Zhang, Y. H.; Guan, S. W. Decreasing the dielectric constant and water uptake by introducing hydrophobic cross-linked networks into copolyimide films. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 480, 990-997.
- [84] Song, N. N.; Shi, K. X.; Yu, H. X.; Yao, H. Y.; Ma, T. N.; Zhu, S. Y.; Zhang, Y. H.; Guan, S. W. Decreasing the dielectric constant and water uptake of co-polyimide films by introducing hydrophobic cross-linked networks. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 101, 105-112.
- [85] Wang, C. Y.; Li, G.; Jiang, J. M. Novel soluble polyimide containing 4-*tert*-Butyltoluene moiety: synthesis and characterization. *Chinese J. Chem.*, **2009**, 27(11), 2255-2260.
- [86] Liu, C. J.; Pei, X. L.; Huang, X. H.; Wei, C.; Sun, X. Y. Novel non-coplanar and *tert*butyl-substituted polyimides: solubility, optical, thermal and dielectric properties. *Chinese J. Chem.*, **2015**, 33(2), 277-284.
- [87] Huang, X. H.; Mei, M.; Liu, C. J.; Pei, X. L.; Wei, C. Synthesis and characterization of fluorinated polyimide derived from 3, 3'-diisoprop-

- yl-4, 4'-diaminodiphenyl-3'', 4''-difluorophenylmethane. *Chinese J. Chem.*, **2015**, 33 (10), 1159-1166.
- [88] Huang, X. H.; Huang, W.; Liu, J. Y.; Meng, L. L.; Yan, D. Y. Synthesis of highly soluble and transparent polyimides. *Polym. Int.*, **2012**, 61 (10), 1503-1509.
- [89] Yoo, D. K.; Lim, S. K.; Yoon, T. H.; Kim, D. Physical properties and stress analysis of low dielectric polyimide films containing adamantane pendant group. *Polym. J.*, **2003**, 35 (9), 697-703.
- [90] Chern, Y. T.; Tsai, J. Y. Low dielectric constant and high organosolubility of novel polyimide derived from unsymmetric 1, 4-bis(4-aminophenoxy)-2, 6-di-*tert*-butylbenzene. *Macromolecules*, **2008**, 41 (24), 9556-9564.
- [91] Yang, C. P.; Su, Y. Y.; Chiang, H. C. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides from 4-*tert*-butyl-[1, 2-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]benzene and aromatic dianhydrides. *React. Funct. Polym.*, **2006**, 66 (7), 689-701.
- [92] Yang, C. P.; Su, Y. Y.; Wu, K. L. Synthesis and properties of new aromatic polyimides based on 2, 5-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-*tert*-butylbenzene and various aromatic dianhydrides. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42 (21), 5424-5438.
- [93] Hasegawa, M.; Horiuchi, M.; Wada, Y. Polyimides containing trans-1, 4-cyclohexane unit (II). low-*K* and low-CTE semi- and wholly cycloaliphatic polyimides. *High Perform. Polym.*, **2007**, 19 (2), 175-193.
- [94] Tapaswi, P. K.; Choi, M. C.; Jung, Y. S.; Cho, H. J.; Seo, D. J.; Ha, C. S. Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2014**, 52(16), 2316-2328.
- [95] Mo, X.; Wang, C. Y.; Li, G.; Jiang, J. M. High optical transparency and low dielectric constant polyimides containing trifluoromethyl and cyclohexane groups. *J. Macromol. Sci. B*, **2012**, 51(7), 1370-1383.
- [96] Popovici, D.; Hulubei, C.; Cozan, V.; Lisa, G.; Bruma, M. Polyimides containing cycloaliphatic segments for low dielectric material. *High Perform. Polym.*, **2012**, 24(3), 194-199.
- [97] Ioan, S.; Hulubei, C.; Popovici, D.; Musteata, V. E. Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides. *Polym. Eng. Sci.*, **2013**, 53(7), 1430-1447.
- [98] Zhang, M.; Liu, W. L.; Gao, X.; Cui, P.; Zou, T.; Hu, G. H.; Tao, L. M.; Zhai, L. Preparation and characterization of semi-alicyclic polyimides containing trifluoromethyl groups for optoelectronic application. *Polymers*, **2020**, 12 (7), 1532.
- [99] Zhang, M. R.; Miao, J.; Xu, Y. Z.; Wang, Z.; Yan, J. L. Colorless polyimides from fluorinated ladder diamines containing norbornyl benzocyclobutene segments. *Macromolecules*, **2022**, 55 (18), 7992-8001.
- [100] Li, J.; Zhang, H. S.; Liu, F.; Lai, J. C.; Qi, H. X.; You, X. Z. A new series of fluorinated alicyclic-functionalized polyimides derivated from natural-(D)-camphor: synthesis, structure-properties relationships and dynamic dielectric analyses. *Polymer*, **2013**, 54(21), 5673-5683.
- [101] Mi, Z. M.; Liu, Z. X.; Yao, J. N.; Wang, C. B.; Zhou, C. J.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Zhang, Y. M.; Chen, C. H. Transparent and soluble polyimide films from 1, 4:3,6-dianhydro-D-mannitol based dianhydride and diamines containing aromatic and semiaromatic units: preparation, characterization, thermal and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 151, 80-89.
- [102] Tang, I. C.; Wang, M. W.; Wu, C. H.; Dai, S. A.; Jeng, R. J.; Lin, C. H. A strategy for preparing spirobichroman dianhydride from bisphenol A and its resulting polyimide with low dielectric characteristic. *RSC Adv.*, **2017**, 7 (2), 1101-1109.
- [103] Xiao, P.; He, X. J.; Zheng, F.; Lu, Q. H. Super-heat resistant, transparent and low dielectric polyimides based on spirocyclic bisbenzoxazole diamines with $T_g > 450$ °C. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(24), 3660-3669.
- [104] Yamanaka, K.; Jikei, M.; Kakimoto, M. A. Preparation and properties of hyperbranched aromatic polyimides *via* polyamic acid methyl ester precursors. *Macromolecules*, **2000**, 33 (19), 6937-6944.

- [105] Lei, X. F.; Qiao, M. T.; Tian, L. D.; Chen, Y. H.; Zhang, Q. Y. Tunable permittivity in high-performance hyperbranched polyimide films by adjusting backbone rigidity. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(5), 2548-2561.
- [106] Lei, X. F.; Chen, Y. H.; Qiao, M. T.; Tian, L. D.; Zhang, Q. Y. Hyperbranched polysiloxane(HBPSi)-based polyimide films with ultralow dielectric permittivity, desirable mechanical and thermal properties. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(11), 2134-2146.
- [107] Li, X. T.; Zhu, X. M.; Dong, J.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Preparation of low-dielectric permittivity polyimide resins with high surface activity from chemically bonded hyperbranched polysiloxane. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(9), 1200-1210.
- [108] Wu, F.; Zhou, X. P.; Yu, X. H. Synthesis and characterization of novel star-branched polyimides derived from 2, 2-bis[4-(2, 4-diaminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane. *RSC Adv.*, **2017**, 7(57), 35786-35794.
- [109] Zhao, W. J.; Cao, X. W.; Huang, J. S.; Wen, J. W.; He, Y.; Zha, J. W.; Li, R. K. Y.; Wu, W. Construction of micro-branched crosslink fluorinated polyimide with ultra-low dielectric permittivity and enhanced mechanical properties. *Express Polym. Lett.*, **2022**, 16(2), 142-151.
- [110] Zhou, H.; Lei, H. Y.; Wang, J. H.; Qi, S. L.; Tian, G. F.; Wu, D. Z. Breaking the mutual restraint between low permittivity and low thermal expansion in polyimide films via a branched crosslink structure. *Polymer*, **2019**, 162, 116-120.
- [111] 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.
- [112] Liu, Y.; Guo, J. Y.; Wang, J. Y.; Zhu, X. Y.; Qi, D.; Li, W. Z.; Shen, K. Z. A novel family of optically transparent fluorinated hyperbranched polyimides with long linear backbones and bulky substituents. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 125, 109526.
- [113] Li, Q.; Chen, R. H.; Guo, Y. J.; Lei, F. H.; Xu, Z. S.; Zhao, H.; Liao, G. F. Fluorinated linear copolyimide physically crosslinked with novel fluorinated hyperbranched polyimide containing large space volumes for enhanced mechanical properties and UV-shielding application. *Polymers*, **2020**, 12(1), 88.
- [114] Lv, P. X.; Dong, Z. X.; Dai, X. M.; Zhao, Y.; Qiu, X. P. Low-dielectric polyimide nanofoams derived from 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride and 2, 2'-bis(trifluoromethyl) benzidine. *RSC Adv.*, **2017**, 7(8), 4848-4854.
- [115] Lv, P. X.; Dong, Z. X.; Dai, X. M.; Wang, H. F.; Qiu, X. P. Synthesis and properties of ultralow dielectric porous polyimide films containing adamantane. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2018**, 56(5), 549-559.
- [116] Lv, P. X.; Dong, Z. X.; Dai, X. M.; Qiu, X. P. High- T_g porous polyimide films with low dielectric constant derived from spiro-(adamantane-2, 9'(2', 7'-diamino)-fluorene). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(14), 47313.
- [117] Lv, P. X.; Dong, Z. X.; Dai, X. M.; Qiu, X. P. Flexible polydimethylsiloxane-based porous polyimide films with an ultralow dielectric constant and remarkable water resistance. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(10), 2597-2605.
- [118] Lv, F. Z.; Liu, L. P.; Zhang, Y. H.; Li, P. G. Effect of polymer structure on the morphologies and dielectric properties of nanoporous polyimide films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(7), 41480.
- [119] Lee, Y. J.; Huang, J. M.; Kuo, S. W.; Chang, F. C. Low-dielectric, nanoporous polyimide films prepared from PEO-POSS nanoparticles. *Polymer*, **2005**, 46(23), 10056-10065.
- [120] Cha, H. J.; Hedrick, J.; DiPietro, R. A.; Blume, T.; Beyers, R.; Yoon, D. Y. Structures and dielectric properties of thin polyimide films with nano-foam morphology. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68(14), 1930-1932.
- [121] Hedrick, J. L.; Carter, K. R.; Cha, H. J.; Hawker, C. J.; DiPietro, R. A.; Labadie, J. W.; Miller, R. D.; Russell, T. P.; Sanchez, M. I.; Volksen, W.; Yoon, D. Y.; Mecerreyes, D.; Jerome, R.; McGrath, J. E. High-temperature polyimide nanofoams for microelectronic applications. *React. Funct. Polym.*, **1996**, 30(1-3), 43-53.

- [122] Carter, K. R.; DiPietro, R. A.; Sanchez, M. I.; Swanson, S. A. Nanoporous polyimides derived from highly fluorinated polyimide/poly(propylene oxide) copolymers. *Chem. Mater.*, **2001**, 13(1), 213-221.
- [123] Chung, C. M.; Lee, J. H.; Cho, S. Y.; Kim, J. G.; Moon, S. Y. Preparation of porous thin films of a partially aliphatic polyimide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(1), 532-538.
- [124] Yu, H. C.; Kumar, S. V.; Song, Y. K.; Choi, J.; Kudo, K.; Kim, J. G.; Oh, S. Y.; Chung, C. M. Nanoporous thin films of fully alicyclic polyimides. *Macromol. Res.*, **2011**, 19(12), 1272-1277.
- [125] Aram, E.; Mehdipour-Ataei, S. Preparation of thermally stable, low dielectric constant, pyridine-based polyimide and related nanofoams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(6), 4387-4394.
- [126] Mehdipour-Ataei, S.; Aram, E. New polyimide and nanoporous structures with low dielectric constant. *Adv. Polym. Technol.*, **2014**, 33(3), 21407.
- [127] Mehdipour-Ataei, S.; Saidi, S. Preparation and characterization of sulfone-based polyimide nanofoams grafted with poly(propylene glycol). *e-Polymer*, **2007**, 7(1), 112.
- [128] Mehdipour-Ataei, S.; Rahimi, A.; Saidi, S. Low-dielectric constant polyimide nanoporous films: synthesis and properties. *AIP Conf. Proc.*, **2007**, 929(1), 105-110.
- [129] Wang, W. C.; Vora, R. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ong, C. K.; Chen, L. F. Nanoporous ultra-low- κ films prepared from fluorinated polyimide with grafted poly(acrylic acid) side chains. *Adv. Mater.*, **2004**, 16(1), 54-57.
- [130] Chen, Y.; Wang, W.; Yu, W.; Yuan, Z.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Krauter, B.; Greiner, A. Nanoporous low- κ polyimide films via poly(amic acid)s with grafted poly(ethylene glycol) side chains from a reversible addition-fragmentation chain-transfer-mediated process. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14(5), 471-478.
- [131] Ye, Y. S.; Chen, W. Y.; Wang, Y. Z. Synthesis and properties of low-dielectric-constant polyimides with introduced reactive fluorine polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2006**, 44(18), 5391-5402.
- [132] Seçkin, T.; Köytepe, S.; Adıgüzel, H. İ. Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low- κ dielectric materials. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 112(3), 1040-1046.
- [133] Jiang, L. Z.; Liu, J. G.; Wu, D. Z.; Li, H. Q.; Jin, R. G. A methodology for the preparation of nanoporous polyimide films with low dielectric constants. *Thin Solid Films*, **2006**, 510(1-2), 241-246.
- [134] Wang, Q. H.; Wang, C.; Wang, T. M. Controllable low dielectric porous polyimide films templated by silica microspheres: microstructure, formation mechanism, and properties. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 389(1), 99-105.
- [135] Deng, Y. Q.; Zhou, H. W.; Dang, G. D.; Rao, X. H.; Chen, C. H. Facile fabrication of macroporous polyimide films with pores distributing on one side. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(1), 261-266.
- [136] Peng, B.; Wu, G. J.; Lin, Y.; Wang, Q.; Su, Z. H. Preparation of nanoporous polyimide thin films via layer-by-layer self-assembly of cowpea mosaic virus and poly(amic acid). *Thin Solid Films*, **2011**, 519(22), 7712-7716.
- [137] Ma, S. D.; Wang, Y.; Liu, C.; Xu, Q.; Min, Z. H. Preparation and characterization of nanoporous polyimide membrane by the template method as low- k dielectric material. *Polym. Adv. Technol.*, **2016**, 27(3), 414-418.
- [138] Chang, C. J.; Tsai, M. H.; Chen, G. S.; Wu, M. S.; Hung, T. W. Preparation and properties of porous polyimide films with TiO₂/polymer double shell hollow spheres. *Thin Solid Films*, **2009**, 517(17), 4966-4969.