

# 聚酰亚胺高频介电特性的机制研究进展

劉浩男, 安藤慎治

(东京科学大学 应用化学系, 日本 东京 1528552)

**摘要:**随着高速通信技术的演进以及毫米波与亚太赫兹通信的迅速发展,在数十至数百 GHz 频段内,对介电常数( $D_k$ )低、介电损耗因子( $D_f$ )小且具有结构可设计性的高分子绝缘材料提出了新的要求。近年来,围绕芳香族与含氟聚酰亚胺(PI)的高频介电性能研究,相关工作已由单一介电参数的数值报道,逐步拓展至极化机制解析、分子结构调控、湿度响应评价以及光学参数关联等多个层面。本文系统综述了PI介电行为的最新研究进展,重点讨论偶极极化与电子极化机制及湿度因素对 $D_k$ 与 $D_f$ 的影响规律,并分析含氟结构、自由体积以及极性基团比例对介电弥散特性的调控作用。在保持耐热性、化学稳定性与力学性能的前提下,归纳了降低 $D_k$ 与 $D_f$ 的分子设计策略,并对未来介电材料的结构优化方向进行了展望。

**关键词:**聚酰亚胺;介电常数;介电损耗因子;湿度;频率;极化机制

## Advances in mechanism of high-frequency dielectric properties of polyimides

LIU Haonan, ANDO Shinji

(Department of Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo, Tokyo 1528552, Japan)

**Abstract:** With the rapid progress of high-speed communication as well as millimeter-wave and sub-terahertz (sub-THz) technologies, polymeric insulating materials with low dielectric constants ( $D_k$ ), low dielectric dissipation factors ( $D_f$ ), and tunable molecular structures are increasingly required in the tens-to-hundreds of GHz range. In recent years, researches on the high-frequency dielectric properties of aromatic and fluorinated polyimides (PIs) have expanded from simple parameter reporting to multiple perspectives, including polarization mechanism analysis, molecular structure control, humidity dependence, and correlations with optical properties. This review provided a systematic overview of the dielectric behavior of PIs above 10 GHz, with a focus on the dominant frequency regimes of dipolar and electronic polarizations, the influence of humidity on  $D_k$  and  $D_f$ , and the modulating effects of fluorine content, free volume, and polar functional group fraction on dielectric dispersion. While ensuring the thermal stability, chemical resistance, and mechanical reliability, the review further summarized molecular design strategies for reducing  $D_k$  and  $D_f$  and proposed future directions for material optimization toward millimeter-wave and sub-THz applications.

**Key words:** polyimide; dielectric constant; dielectric dissipation factor; humidity; frequency; polarization mechanism

## 0 引言

随着第五代至第六代(5G~6G)无线通信技术的加速发展,通信系统的工作频段正由传统的亚GHz区拓展至25~40 GHz以及数百GHz的毫米波与亚太赫兹(sub-THz)频段。在10 GHz及以上的高频工作条件下,实现低介电常数( $D_k$ )与低介电损耗因子( $D_f$ )对于高速封装基板、天线介质层及高频电子器件具有关键意义。因此,具备优异高频介电性能的高分子绝缘材料已成为材料设计与工程应用研究的核心方向<sup>[1]</sup>。

目前在实际应用中,热塑性液晶聚合物(LCP)

因其低吸水率和较优介电性能已率先投入高频领域的量产应用。然而,从分子结构可设计性、热稳定性及综合性能角度来看,以聚酰亚胺(PI)为代表的耐热高分子材料仍具有广泛的研究与优化空间<sup>[2]</sup>。PI具有优异的耐热性、化学稳定性、电气绝缘性、机械强度及薄膜加工性,在高速传输用柔性电子基板及层间绝缘材料等高频低介电领域中具有实用化应用。

然而,以Kapton-H(均苯四甲酸二酐-4,4'-氧基二苯胺型PI,简称PMDA-4,4'-ODA)为代表的传统芳香族PI,由于分子链的高致密堆积结构以及酰亚

胺基的高极性,导致极化率较大且吸湿性较高,进而表现出相对较高的 $D_k$ 和 $D_f$ ,对其在更高频(10 GHz 以上)中的应用构成限制。因此,为了在上述频段获得更优的介电性能,有必要从极化机制出发,对不同结构的PI介电行为进行系统解析,并在不牺牲耐热性、机械稳定性和化学稳定性的前提下,探索适合的分子设计策略。

## 1 高分子物质的极化与介电常数

物质介电特性的两个关键指标为 $D_k$ 和 $D_f$ 。前者反映材料储存电能的能力,后者表示在施加交流

电场时转化为热的能量比例。对于高分子材料而言,其介电性能在电绝缘材料、电能储存器件以及半导体封装等多种电气应用中具有决定性作用。

图1展示了 $D_k$ 和 $D_f$ 随频率变化的依赖关系(介电弥散)示意图<sup>[3]</sup>。从低到高的频率区间依次可观察到不同的极化机制:低频至微波/毫米波区域主要由偶极取向极化( $P_d$ )主导;向高频进入THz至中红外区域时出现原子(离子)极化( $P_a$ );进入可见光及以上频率时,则由电子极化( $P_e$ )占主导。在常见的非离子型高分子中, $P_a$ 的贡献通常可以忽略。

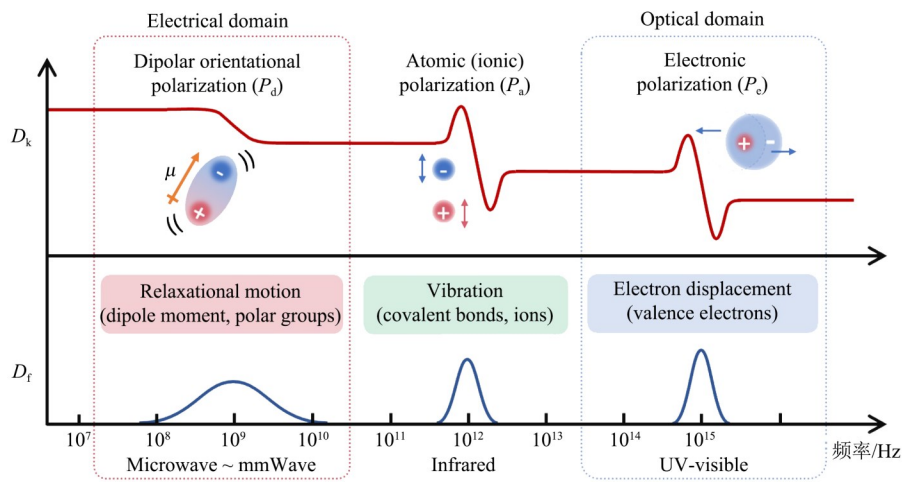


图1  $D_k$ 和 $D_f$ 随频率的变化<sup>[3]</sup>

Fig.1 Frequency dependence of  $D_k$  and  $D_f$  <sup>[3]</sup>

高分子物质的 $D_k$ 属于宏观物性,其来源可分解为 $P_d$ 、 $P_a$ 与 $P_e$ 等微观极化机制,对应的总极化率( $\alpha_t$ )可通过 Clausius-Mossotti 方程表达如下:

$$P_t = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_t \quad (1)$$

式(1)中: $P_t$ 为摩尔介电极化(总极化); $N$ 为单位体积内的分子数; $\epsilon_0$ 为真空介电常数。

鉴于高分子薄膜介电性质的测试通常采用面内(TE)模式,本节重点分析面内方向的介电性质与光学性质。在可忽略光吸收影响的波长范围内,高分子材料的宏观面内折射率( $n_{TE}$ )与微观的面内电子极化率( $\alpha_{e(TE)}$ )及平均折射率( $n_{av}$ )之间的关系可写为:

$$P_{e(TE)} = \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{e(TE)} \quad (2)$$

式(2)中: $P_{e(TE)}$ 为面内方向的摩尔电子极化。

为进一步区分偶极极化贡献,利用 Debye 关系式可以将 $P_t$ 与 $P_{e(TE)}$ 的差值(即摩尔偶极极化( $P_{d(TE)}$ ))

表示为面内方向的偶极矩 $\mu_{TE}$ :

$$P_{d(TE)} \equiv P_t - P_{e(TE)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \approx \frac{N_A \langle \mu_{TE}^2 \rangle}{9\epsilon_0 k_B T} \quad (3)$$

式(3)中: $N_A$ 为 Avogadro 常数; $k_B$ 为 Boltzmann 常数; $T$ 为绝对温度。在仅有 $P_e$ 的情况下(即 $P_t = P_{e(TE)}$ ),有 $D_k = n_{TE}^2$ 成立(如熔融石英等无取向偶极的非极性固体,或观测频率已进入仅 $P_e$ 能够响应的光学高频区)。在考虑特定频率时, $\langle \mu_{TE}^2 \rangle$ 应理解为在该频率附近振荡的偶极矩平方的平均值。

由式(3)可知,温度直接影响偶极取向极化行为。同时,水分子的高 $D_k$ 和高 $D_f$ 使得材料的吸湿性对介电性能具有显著影响。高湿条件下,水分子能够渗入高分子内部并与分子链形成氢键作用,引起偶极矩变化并导致电学响应的偏移,这可由聚酰胺等高级性材料中常见的高 $D_k$ 现象得到解释<sup>[4]</sup>。

在标准化测量条件方面,高分子材料的介电测试通常参照国际通用标准(如 IPC-TM-650)。常用环境设定为温度(23±2)℃、相对湿度(RH) 50%

±5%，或根据材料类型与测量方法适当调整。测试环境如果未严格控制，尤其是湿度条件存在显著差异的情况下，不同材料之间的 $D_k$ 和 $D_f$ 难以进行直接对比，容易因吸湿行为的不同而产生表观偏差，从而降低结论的可靠性。

## 2 PI的介电性质和低介电化

### 2.1 PI的氟化改性对其介电常数的影响

目前，芳香族PI广泛应用于柔性印刷电路板(FPC)和多层配线板的耐热绝缘材料。PI通常通过两步法合成：首先制备具有溶解性的前驱体—聚酰胺酸，再经过热亚胺化反应转化为PI。PI的玻璃化转变温度( $T_g$ )通常在250~350℃之间，热稳定性对于在高温环境中维持介电性能至关重要。

在电路绝缘材料中，介电损耗与电场频率 $f$ 、 $D_k$ 以及 $D_f(f \times \sqrt{D_k} \times D_f)$ 成正比<sup>[5]</sup>，因此PI的 $D_k$ 和 $D_f$ 都应尽量降低。传统商用PI薄膜的 $D_k$ 和 $D_f$ 普遍较高，例如Kapton-H在10 GHz下的 $D_k$ 约为3.5， $D_f$ 约为0.009，且吸水率高达2.3%~2.9%，其介电特性受环境影响显著；相比之下，Upilex-S(4,4'-二邻苯二甲酸酐-对苯二胺型PI，简称*s*-BPDA-PPD)在10 GHz下的 $D_k$ 较高，约为3.8，但其 $D_f$ 约为0.005，且其半结晶性将吸水率控制在约1.2%，表现出更稳定的介电行为。高分子的 $D_k$ 会随着极性基团比例和单位体积极化率( $\alpha/V$ )增加而上升，因此，为了合成低介电PI，人们开始探索使用电子极化率( $\alpha_e$ )较低的含氟单体。这不仅有助于降低吸水率，还能有效改善介电性能。至今，大量低介电PI材料的开发(图2~3)均基于此设计策略<sup>[6-8]</sup>。

B AUMAN等<sup>[9]</sup>合成了在间苯二胺(MPD)的间位上引入多种含氟基团的PI(FPI)，并通过与高刚性的6FCTA(图2)组合，制得了 $D_k$ (1 MHz)为2.3、 $T_g$ 为347℃的PI。当与4,4'-(六氟异亚丙基)二酞酸酐(6FDA)组合时，可得到 $D_k$ (1 MHz)为2.7、 $T_g$ 为257℃的PI。此外，D MSTOAKLEY等<sup>[10]</sup>通过将MPD间位上带有- $CF_3$ 基团的二胺与6FDA、*s*-BPDA等酸酐组合，制得了 $D_k$ (10 GHz)为2.5~2.9、 $T_g$ 为294~325℃的PI。Y SNEGI等<sup>[11]</sup>则合成了具有低 $D_k$ 、优良溶解性及高光透过性的二胺单体4,4'-BDAF(图3)和3,3'-BDAF，与6FDA组合制得的PI可溶于极性溶剂， $D_k$ (10 GHz)分别为2.50和2.40， $T_g$ 为263℃。T MATSUURA等<sup>[12]</sup>对9种FPI的氟含量

( $F\%$ )与 $D_k$ (10 GHz)之间的关系进行了总结，并通过与化学结构的对比指出：与其将- $CF_3$ 基团直接引入PI主链，不如以“6F”结构(- $C(CF_3)_2$ -)的形式引入更能提升自由体积，从而更有效降低 $D_k$ 。这一结论也得到了使用体积更大取代基(如3FDAM和DAPF，图3)能够实现更低 $D_k$ 的实验事实的支持。

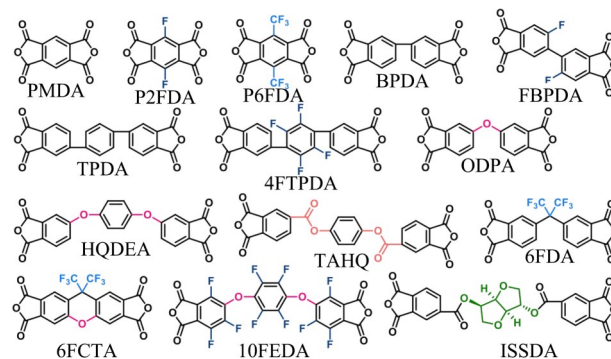


图2 一些用于低介电PI的二酐单体

Fig.2 Some dianhydrides used for low dielectric PIs

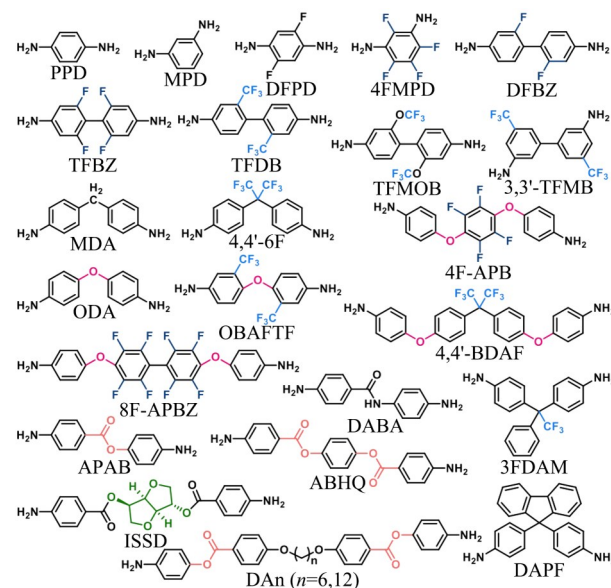


图3 一些用于低介电PI的二胺单体

Fig.3 Some diamines used for low dielectric PIs

G HOUGHAM等<sup>[13]</sup>尝试使用多氟取代且直接连接于苯环上的全氟化二胺合成PI，其 $D_k$ (100 kHz)为2.75、 $T_g$ 高于330℃。但由于全氟化二胺反应活性极低，难以获得高聚合度的PI。为此，A C MISRA等<sup>[14]</sup>采用将全氟苯基两端以苯醚结构夹持提高反应性的4F-APB和8F-APBZ(图3)进行PI合成，得到 $D_k$ (100 kHz)分别为2.83和2.78、 $T_g$ 为244~271℃的材料。

如上所述，通过引入含氟基团可以有效降低PI

的 $D_k$ ,但考虑到电子材料中PI多以与铜、硅、二氧化硅、铝及陶瓷基板紧密接触的形式使用,因此要求其基板材料间的热膨胀系数(CTE)差尽可能小。然而,当在主链中引入6F结构或多个醚键时,PI的溶解性虽随之提高,却可能导致溶剂侵蚀产生裂纹,同时因CTE增加而在与基板接触时产生热应力,使其在电子领域的应用受到限制。

S NUMATA 等<sup>[15]</sup>通过在PI主链中引入多个对位苯撑结构以获得高直线性,从而显著降低了材料的CTE。T MATSUURA 等<sup>[16-17]</sup>则通过将具有线性构型且含有两个 $-\text{CF}_3$ 侧基的二胺(2,2'-双(三氟甲基)联苯二胺,简称TFDB或TFMB,图3)与PMDA或6FDA共聚,实现了CTE在 $5\sim 82\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 范围内的可调控。这类PI的 $D_k$ (1 kHz)为 $2.8\sim 3.2$ ,并可通过调整共聚比例匹配电子线路和半导体基板的CTE。TFDB是当前应用最广泛的含氟二胺之一,与6FDA并列FPI原料的标准单体。

M HASEGAWA 等<sup>[18]</sup>将含有环丁烷结构的酞酐CBDA与TFDB组合,成功制得 $T_g$ 为 $350^\circ\text{C}$ 、CTE为 $21\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 、折射率换算 $D_k$ 为2.66的柔性PI薄膜。A E FEIRING 等<sup>[19]</sup>合成的TFMOB(图3)与PMDA组合所得PI,表现出CTE为 $3\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 、 $D_k$ (1 MHz)为2.6、 $T_g$ 为 $363^\circ\text{C}$ 的特性,适用于电子材料领域。

G HOUGHAM 等<sup>[13]</sup>还研究了将酞酐固定为6FDA,并在PPD骨架上引入 $-\text{F}$ 或 $-\text{CF}_3$ 的二胺合成PI,并比较了其分子量、密度、折射率、双折射率、 $D_k$ 、 $T_g$ 、 $\beta$ 松弛温度及热分解温度等多种性质,如图4所示。从图4中可以看出, $F\%$ 的增加能显著降低干燥状态及湿润状态(40%RH)下的 $D_k$ (1 MHz),并由于湿态 $D_k$ 显著高于折射率平方 $n^2(\lambda=632\text{ nm})$ ,表明 $P_d$ 的贡献不可忽略,材料的吸湿性对PI的介电特性具有重要影响。

F W MERCER 等<sup>[20]</sup>合成了18种FPI,并研究了相对湿度升高时 $D_k$ (10 kHz)的增加比例与吸水率之间的关系(图5(a))。结果表明,随着 $F\%$ 的增加, $D_k$ 的增幅和吸水率均呈下降趋势。如果将酰亚胺基比例(Imide%)作为横轴绘图,则可获得更高的相关性(图5(b));这一现象可解释为:由于 $F\%$ 增加导致Imide%下降(稀释效应),从而使 $D_k$ 的增幅和吸水率均降低。

在相当长一段时间内,含氟二酞酐类原料几乎由6FDA一家独占。但由于6FDA系PI普遍存在溶

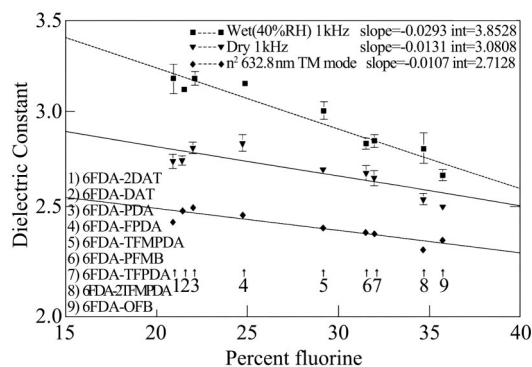
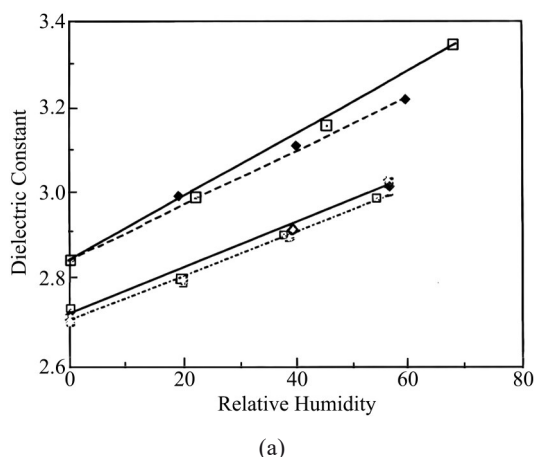
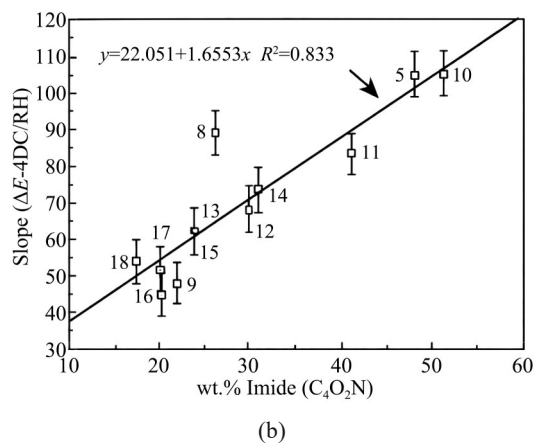


图4 氟元素引入对折射率( $n$ )及 $D_k$ 的影响<sup>[13]</sup>

Fig.4 Effect of fluorine incorporation on refractive index ( $n$ ) and  $D_k$  <sup>[13]</sup>



(a)



(b)

图5  $D_k$ 随相对湿度的变化关系(a)以及 $D_k$ 随RH增长率与酰亚胺基比例的相关性(b) <sup>[20]</sup>

Fig.5 Dependence of  $D_k$  on relative humidity (a) and correlation between RH-induced increase in  $D_k$  and imide group fraction (b) <sup>[20]</sup>

剂耐受性不足及CTE较高的问题,研究者开始尝试合成具有更高刚性骨架的含氟酞酐。T MATSUURA 等<sup>[21]</sup>在保持PMDA-TFDB骨架刚性的基础上,通过提高 $F\%$ 合成了P6FDA-TFDB,其 $D_k$ (1 MHz)达

到 2.6。B AUMAN 等<sup>[9]</sup>合成的 6FCTA 也改善了 6FDA 所存在的溶剂溶解性和高 CTE 等缺点,并在与具有联苯骨架的二胺组合时,得到  $D_k$  (1 MHz) 为 2.4~2.7、CTE 为  $6\sim 20\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  的 PI。

另一方面,S ANDO 等<sup>[22-23]</sup>通过将不含氢元素的 P6FDA 或 10FEDA 与 4FMPD 等单体组合,合成了全氟 PI(PFPI)系列材料,报道其  $D_k$  (1 MHz) 为 2.6~2.8,  $T_g$  为 278~309℃。除继承 PI 本身的高耐热性和柔韧性外,PFPI 还表现出近红外区域极高的光透过性,因此也适合作为光通信波长范围( $\lambda=1.3$  和 1.55  $\mu\text{m}$ )的光波导材料。

近年,HE X 等<sup>[24]</sup>通过分子动力学模拟表明,影响 FPI  $D_k$  的主导因素为  $\alpha/V$  和  $F\%$ ,其中高  $\alpha/V$  会削弱氟取代带来的降介电效应。进一步分析指出,在主链中引入低极性、对称双取代的刚性含氟侧基,可有效实现低介电化。PENG W 等<sup>[25]</sup>通过在 BPDA 上引入 -F,并以 -F 取代 TFDB 中的 -CF<sub>3</sub>,合成了仅含 -F 取代基的 FPI(FBPDA-DFB、FBPDA-TFB 等(DFB 和 TFB 在图 3 中分别表示为 DFBZ 和 TF-BZ))。结果表明,这类 FPI 在 10 GHz 下的  $D_k$  虽相对较高(约 3.5),但  $D_f$  可低至 0.001 49,CTE 仅约  $0.8\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,显示出在下一代无线通信领域的潜在应用价值。

## 2.2 介电常数与介电损耗因子的关系

由于绝缘体的介电损耗与  $D_f$  成正比,因此降低  $D_f$  是材料设计中的关键目标。近年来,已有大量研究聚焦于降低 PI 在高频条件下的  $D_f$ <sup>[25-32]</sup>。然而,针对  $D_k$  与  $D_f$  的系统性研究几乎尚未见报道。KUO C C 等<sup>[33]</sup>合成了 36 种 PI,并以 10 GHz 为测试频率,系统整理了  $D_k$ 、 $D_f$  与其他物性的相关性,如图 6 所示。结果表明, $D_k$  与  $P/V$ (即上文的  $\alpha/V$ ) 之间具有较强相关性;与此同时,当按 PI 中所含官能团类型分类时, $D_f$  与单位体积偶极矩( $\mu/V$ )之间也表现出较高的相关性。

S ANDO 等<sup>[3]</sup>测试了 30%RH 下 15 种 PI 在 10 GHz 下的  $D_k$  与  $D_f$ ,并考察了它们与 Polar%(极性基团,即酰亚胺基和酯基的比例)以及  $P_t$ 、 $P_e$ 、 $P_d$  之间的关系。首先, $D_k$  与 Polar% 存在显著相关性(图 7),而与  $D_k$  近似成正比的  $P_t$  也与  $P_{e(\text{TE})}$  表现出高度相关性。这一现象与已有研究指出的结论一致,即 PI 的  $D_k$  基本与 Polar%(没有酯基即等于 Imide%)<sup>[12,20,33-35]</sup> 或  $n^{2[36-39]}$  成正比。

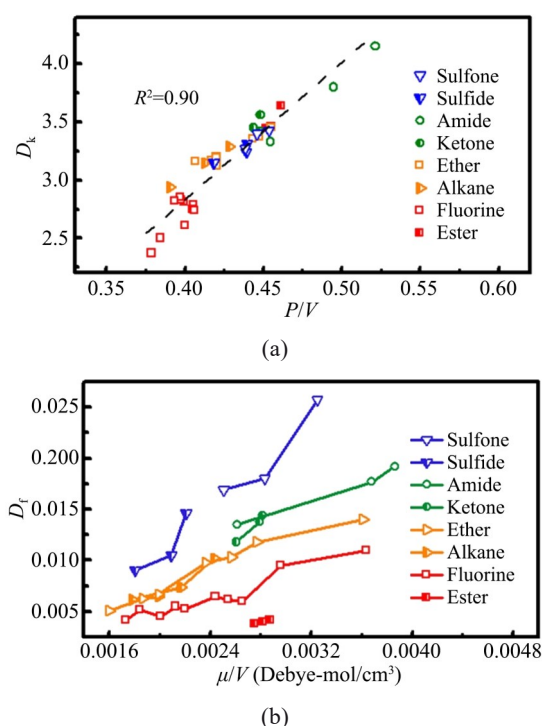


图6  $D_k$  与单位体积极化率  $P/V$  的关系(a)以及  $D_f$  与单位体积偶极矩( $\mu/V$ )的关系(b)<sup>[33]</sup>

Fig.6 Correlation between  $D_k$  and volume polarizability ( $P/V$ ) (a) and between  $D_f$  and volume dipole moment ( $\mu/V$ ) (b)<sup>[33]</sup>

另一方面,虽然  $D_f$  与 Polar% 的相关性并不明显,但  $D_f$  与  $P_{d(\text{TE})}$  之间呈现出较高相关性。由于  $D_f$  来源于极性基团的局部运动所导致的能量损耗,因此用从  $P_{t(\text{TE})}$  中扣除  $P_{e(\text{TE})}$  所得的  $P_{d(\text{TE})}$  来描述该行为具有合理性,这也与式(3)的理论结果一致。此外,由于由刚性主链构成的 PI 在介电性能上与其光学性质相似,均表现出显著的各向异性,因此在实验测量与理论分析中明确考虑各向异性的影响,能够获得更有意义的相关性和更准确的解释。

## 2.3 10 GHz 下介电特性的湿度相关性

由于水(H<sub>2</sub>O)具有极高的  $D_k$ ,并在约 20 GHz 附近表现出  $D_f$  峰值,因此 PI 在这一频率前后的  $D_k$  和  $D_f$  对测试环境的相对湿度(RH)极为敏感。已有研究表明<sup>[20]</sup>,水分会显著影响 PI 的介电性能,但其具体机制尚未被完全阐明。基于此,S ANDO 等<sup>[3]</sup>进一步考察了  $D_k$  与  $D_f$  的 RH 依赖性,结果显示所有 PI 的  $D_k$  和  $D_f$  均随 RH 的上升呈线性增加,定量证明了在 10 GHz 频率下 PI 的介电特性受到吸湿行为的强烈影响。

在分子层面,PI 中的酰亚胺基可与水分子形成氢键;同时,在接近室温的 10~20 GHz 频段,水由于

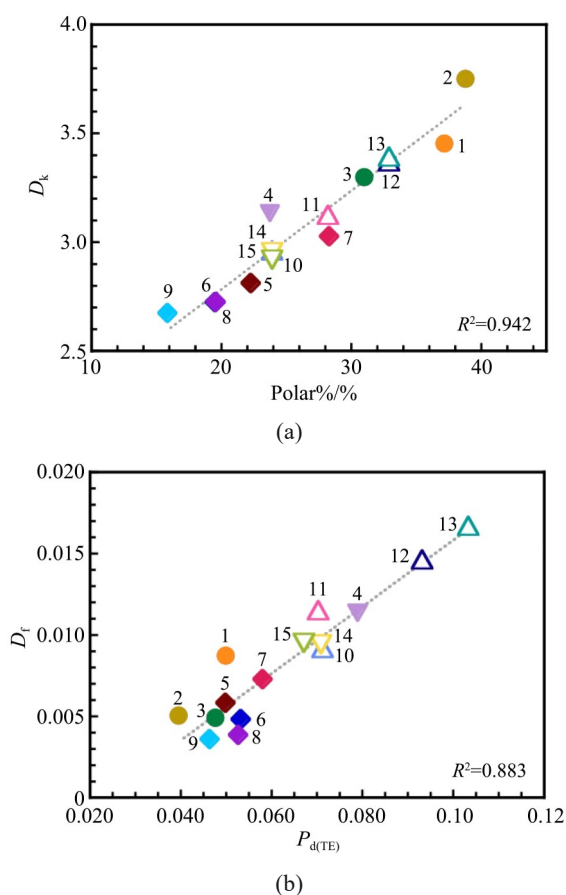


图7 10 GHz下 $D_k$ 与极性基团比例(Polar%)的关系(a)以及 $D_f$ 与面内偶极子极化率( $P_{d(TE)}$ )的关系(b)<sup>[3]</sup>

Fig.7 Correlation between  $D_k$  and polar group fraction (Polar%) (a) and between  $D_f$  and in-plane dipolar polarizability ( $P_{d(TE)}$ ) at 10 GHz (b)<sup>[3]</sup>

其协同运动机制,表现出极高的 $D_k$ (约60)和 $D_f$ (约0.5)。因此,PI的介电性能对湿度的依赖主要源于水分子与PI之间的相互作用,尤其是在高湿条件下,随着水分子吸附进入薄膜内部, $D_k$ 和 $D_f$ 会显著上升。

如图8所示,通过对 $D_k$ 和 $D_f$ 随湿度的增长进行线性拟合得到的斜率( $h_{Dk}$ 、 $h_{Df}$ )中分析发现, $h_{Dk}$ 与 $h_{Df}$ 之间呈现出高度线性相关性( $R^2=0.986$ )。在I)类材料中,以10FEDA-TFDB为代表的高含氟PI,由于氟基团的疏水性会抑制水分在薄膜中的吸附,其 $D_k$ 和 $D_f$ 对湿度的敏感性大幅降低。相反,在III)类材料中,以Kapton-H为代表的高吸湿性PI对RH的依赖性显著增强。上述结果表明,PI $D_k$ 与 $D_f$ 的湿度响应行为与其化学结构(极性基团与含氟结构的比例、偶极矩大小)及分子链的凝聚态密切相关。

此外,BEI R等<sup>[40]</sup>通过正电子湮灭寿命谱和动

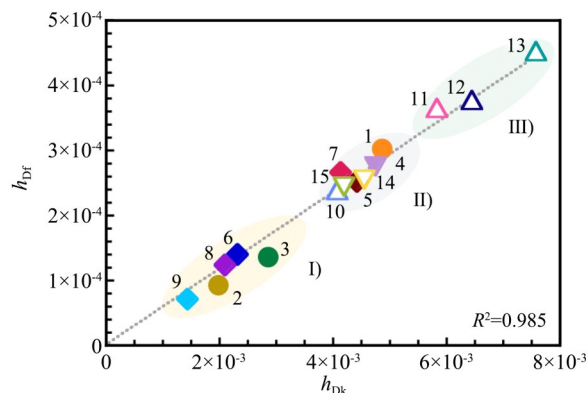


图8 10 GHz下 $D_k$ 和 $D_f$ 随湿度增长率的相关性<sup>[3]</sup>

Fig.8 Correlation between humidity-induced growth rates of  $D_k$  and  $D_f$  at 10 GHz<sup>[3]</sup>

态蒸气吸附测试发现,PI的高频损耗主要受吸水率控制,而吸水行为由自由体积、分子极性指数和链段构型共同决定。在结构相近的体系中,随着自由体积增大,吸水率与 $D_f$ 同步上升。相比之下,HMDA-BPDA(HMDA:4,4'-亚甲基双(环己胺))因具有适中的自由体积、较低极性及部分结晶性,吸水率仅为0.44%,在10 GHz、50%RH条件下表现出 $D_k=2.84$ 、 $D_f=0.0029$ 的优异介电性能。结果表明,构筑低极化度、适宜自由体积并抑制吸湿的分子结构,是实现低 $D_k$ 与低 $D_f$ 的有效策略。

为了揭示湿度对介电性质影响的分子层面的机理,S ANDO等<sup>[41]</sup>结合可变湿度FT-IR振动光谱对PI的吸水率及水分子氢键结构进行了系统分析。结果显示,随着相对湿度(RH)升高,PI薄膜中吸附水分子对应的O-H伸缩振动 $\nu(\text{OH})$ 和H-O-H弯曲振动 $\delta(\text{HOH})$ 吸收峰强度同步增强,且 $\delta(\text{HOH})$ 积分面积 $A_{\delta(\text{HOH})}$ 可直接表征吸水量,并确认了所有PI的吸水量均随相对湿度(RH)线性增长。研究进一步发现, $D_k$ 与吸水量呈线性关系,而 $D_f$ 则表现为随吸水量曲线式上升(图9)。这说明在高频区,水分不仅凭借自身高介电损耗直接贡献损耗,还会通过可塑化效应激活PI链段局部运动,从而放大 $D_f$ 对RH的敏感性。此外,所有PI的吸水量与 $D_f$ 之间的关系几乎沿单一主曲线排列,表明吸水量而非化学骨架是决定介电响应的主导因素。

在进一步对 $\nu(\text{OH})$ 吸收带进行谱分解后,作者将水分在PI中的存在形式区分为“结合水(bound water)”与“自缔合水(self-associated water)”(图10)。结果表明,随着RH升高,结合水含量逐渐趋于饱和,而自缔合水的比例随吸湿量呈二次形式增

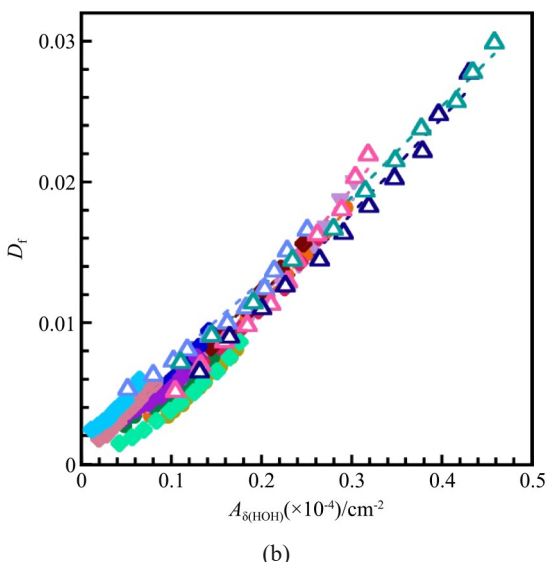
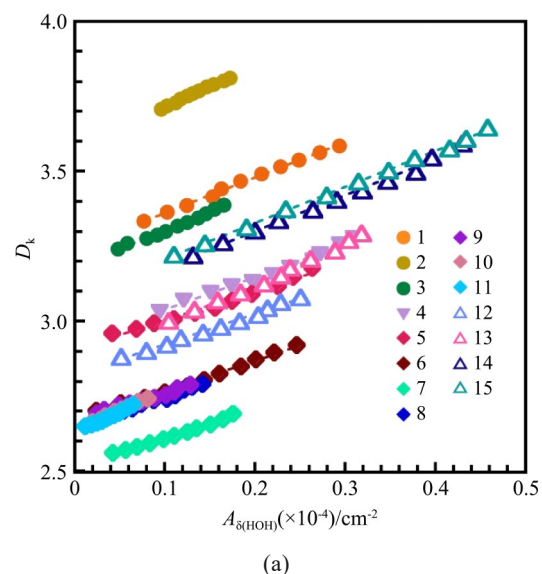

 图9 10 GHz 下  $D_k$  和  $D_f$  随吸水量增加的变化<sup>[41]</sup>

 Fig.9 Increase of  $D_k$  and  $D_f$  with water absorption at 10 GHz<sup>[41]</sup>

长,并且该组分与  $D_f$  的上升呈线性对应关系。说明高频损耗的增大主要由自缔合水主导,而非单纯的极性结构差异或结合水数量。高  $F\%$  的 FPI (如 10FEDA-TFDB、6FDA-TFDB) 因疏水基团抑制水聚集,能有效降低自缔合水生成,从而显著削弱高 RH 条件下  $D_f$  的非线性上升。这一结论为降低湿敏损耗型 PI 的分子设计提供了明确方向:应通过提高疏水性、调控氢键受体密度或限制分子间自由体积,抑制自缔合水的形成,以削弱 GHz 频段的介电损耗增长。

#### 2.4 25~330 GHz 下介电特性的频率相关性

随着毫米波与 sub-THz 频段在 6G 通信、高速封

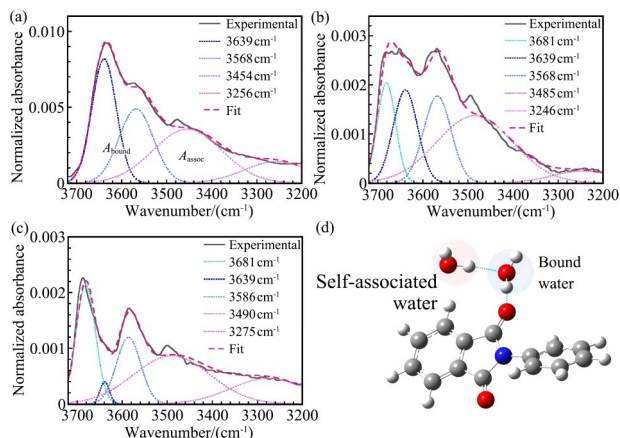
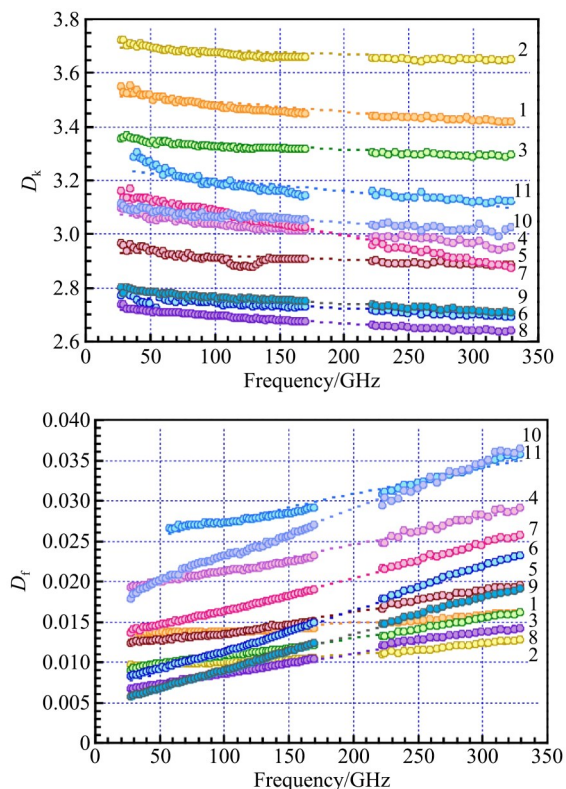


图10 PI 的 FT-IR 谱中 O-H 伸缩振动峰  $\nu(\text{OH})$  的分解结果 (a、b、c 分别对应 Kapton、6FDA-TFDB 和 10FEDA-TFDB)<sup>[41]</sup>  
Fig.10 Peak deconvolution of O-H stretching bank  $\nu(\text{OH})$  in FT-IR spectra of PIs (a, b, and c correspond to Kapton, 6FDA-TFDB, and 10FEDA-TFDB, respectively)<sup>[41]</sup>

装、天线材料、雷达感知及芯片互连等领域的应用不断推进,工作频率正逐步拓展至 100~300 GHz 甚至更高范围。在这一频段内,材料的  $D_k$  与  $D_f$  不仅影响传输速度、信号完整性和损耗控制,还直接关系到器件的小型化、低延迟和高频可靠性。然而,目前针对 300 GHz 附近的聚合物介电性能研究仍极为有限,尤其缺乏系统表征、高精度测试方法及结构-性能关系的深入分析。无论是 Fabry-Pérot、自由空间法还是 THz 时域光谱 (THz-TDS),在 300 GHz 区间的定量测试仍面临测试灵敏度、样品制备、仪器配置和标准化等挑战。

YIN Q 等<sup>[42]</sup>提出通过降低分子间摩擦功可有效降低介电损耗,借鉴液晶材料低分子间摩擦的特性,通过同步引入介晶单元与促进取向的取代基 ( $-\text{CF}_3$ ),制备出在 THz 频段具有低  $D_f$  值的类液晶结构 PI: 10 GHz 时  $D_f$  为 0.001 84、0.75 THz 时  $D_f$  为 0.002 7 (THz-TDS)。

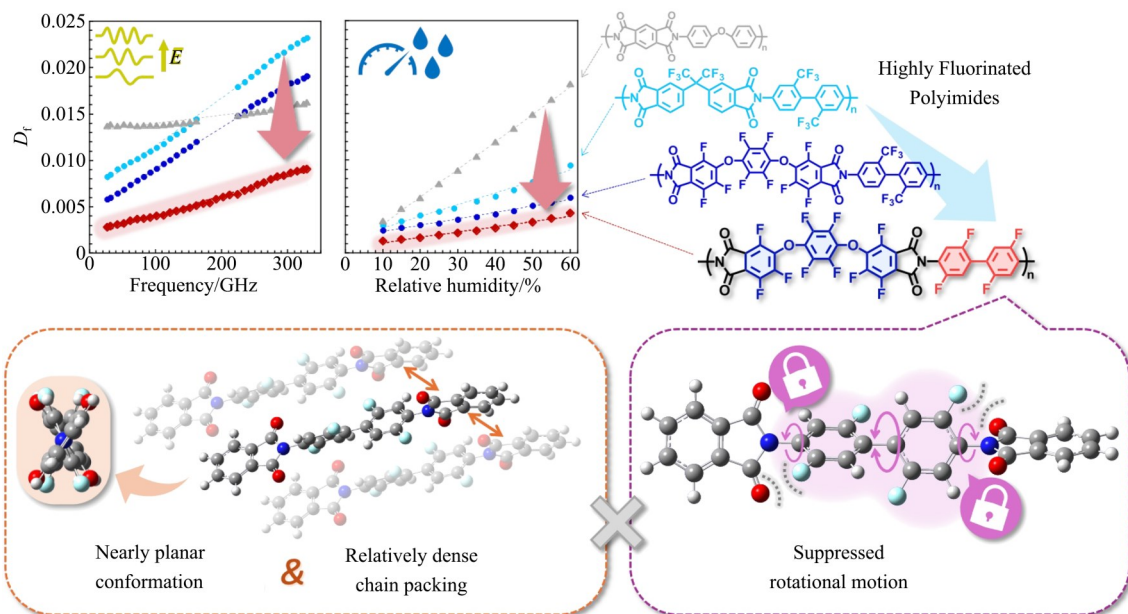
LIU H 等<sup>[43]</sup>采用 Fabry-Pérot 共振腔,对 11 种 PI 在 25~330 GHz 内的  $D_k$  与  $D_f$  进行了系统测试 (图 11)。随着频率升高,所有 PI 的  $D_k$  均连续下降,而  $D_f$  则呈单调增加趋势。值得强调的是,在整个频率范围内均未观察到明显峰值,并且  $D_k$  随频率升高而降低的趋势使其逐渐逼近红外区域的折射率平方 ( $n_{\text{av}}^2$ )。需要注意的是,该测试采用 TEM 模式,而不是前述常用的 TE 模式,因此在对高频极化趋势进行比较时,使用  $n_{\text{av}}$  作为光学极限的参照量更为合适。

图 11 25~330 GHz 范围内 PI 的介电弥散谱<sup>[43]</sup>Fig.11 Dielectric dispersion of PIs in 25~330 GHz<sup>[43]</sup>

在介电弥散与极化关联分析表明,随着频率升高, $P_{e(av)}$ 在 $P_{t(av)}$ 中的占比逐渐增大,而 $D_k$ 与 Polar% 之间的相关性则明显减弱。此外,在 FPI 中,无论在 30 GHz 还是在 330 GHz,随着 $F\%$ 的增加, $D_k$ 和 $D_f$ 均

呈下降趋势。其中,全氟化 PI(10FEDA-4FMPD)在整个测试频段内表现出最低的 $D_k$ 和 $D_f$ 。另一方面,含有 TFDB 作为二胺单元的 PI,其 $D_f$ 在高频区呈现出更明显的上升斜率,暗示该类结构在 THz 附近可能存在特征性吸收行为。

最近,S ANDO 等<sup>[44]</sup>系统比较了 6 种新合成及 4 种既有的高含氟 PI(HFPI),并从湿度敏感性( $h_{Dr}$ )与频率敏感性( $k_{Dr}$ )两个维度构建了 $D_f$ 的结构—极化模型(图 12)。作者首先量化了分子结构( $-CF_3$ 、芳香 C-F、骨架平面性、扭曲度、自由体积)对水吸附行为和偶极弛豫的影响,并进一步揭示在 10 GHz 与 25~330 GHz 两个频段中 $D_f$ 的主导机理发生根本转换:前者由水分引起的偶极弛豫所支配,而后者则由分子振动模式及骨架动力学决定。研究表明,由 10FEDA 和 2,2',5,5'-四氟联苯胺(pTFBZ)组成的 HFPI(10F-pTFBZ),通过密集的 C-F 形成有效的电场屏蔽效应,能够同时抑制水诱导弛豫与 sub-THz 区域的高频振动吸收,从而获得最低的 $D_f$ 和最小的 $h_{Dr}$ 与 $k_{Dr}$ 。其在 330 GHz、45%RH 下依然保持 $D_f < 0.009$ ,展现出目前已知的最佳宽频稳定性。作者最终提出:要实现 10~330 GHz 频段的超低损耗 PI,必须同时满足两项关键设计原则——(i)最大限度减少吸湿与偶极弛豫路径,以及(ii)抑制分子骨架在 sub-THz 电场驱动下的振动能量耗散。这种双重优化策略使部分 10FEDA 系列 PI 在高频介电稳定性与可

图 12 高含氟 PI 在 10~330 GHz 范围内表现出极低湿度与频率依赖性的机理示意图<sup>[44]</sup>Fig.12 Schematic illustration of mechanism underlying extremely low humidity and frequency dependence of highly fluorinated PIs in 10~330 GHz range<sup>[44]</sup>

加工性之间达成新的平衡,为未来 6G 及更高频通信模块提供了可行的材料平台。

### 3 结束语

综上所述,近年来 PI 在高频介电性能方面的研究已从分子设计主导逐步转向机制理解驱动。含氟结构、自由体积调控、极性基团稀释等策略在降低  $D_k$  和  $D_f$  方面取得了显著进展,但在 100~300 GHz 乃至更高频段仍存在大量未被充分解释的现象。例如,高频区间内电子极化主导机制的转变规律尚未完全建立,不同结构体系中湿度对  $D_f$  的放大效应缺乏统一模型,特征吸收带及其弥散行为也尚未系统揭示。这些问题表明,目前的结构设计思路已逐渐接近可调控空间的边界,材料性能的突破越来越依赖于对既有体系的深入解析与跨尺度验证。

未来的发展方向将不仅在于合成全新结构单体或极限氟化骨架,还包括对现有 PI 体系的再评价与深层机制重构。结合变湿度介电谱、THz 测试、分子动力学模拟、振动光谱及自由体积表征等手段,有望在极化贡献拆解、吸湿动力学、链段松弛行为和能量损耗机制方面建立更具普适性的理论框架。同时,基于机器学习和高通量预测的结构筛选方法有可能在配方优化、频段外推和参数反演中发挥作用,从而推动材料开发从经验策略走向数据驱动与机制导向。

总体来看,高频低介电 PI 的研究正处于由“设计新材料”向“理解现有材料”的过渡阶段。介电响应机制的再定义、测试维度的拓展以及结构-性能关系的量化模型将成为未来突破的关键支点,也为满足毫米波、THz 通信及封装介质的应用需求奠定基础。

### 参考文献 References

- [1] 皇甫梦鸽,李一丹,张燕,等.面向 5G 应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J].绝缘材料,2020,53(8):1-9.  
HUANGFU Mengge, LI Yidan, ZHANG Yan, et al. Research and application progress of low dielectric polymers for 5G communication[J]. Insulating Materials, 2020, 53(8): 1-9.
- [2] 贺娟,陈文求,陈伟,等.低介电常数聚酰亚胺薄膜材料的研究进展[J].绝缘材料,2023,56(9):1-9.  
HE Juan, CHEN Wenqiu, CHEN Wei, et al. Research progress in low dielectric constant polyimide film materials[J]. Insulating Materials, 2023, 56(9): 1-9.
- [3] SAWADA R, ANDO S. Polarization analysis and humidity dependence of dielectric properties of aromatic and semialicyclic poly-

- imides measured at 10 GHz[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(16): 6979-6990.
- [4] LAREDO E, GRIMAU M, SÁNCHEZ F, et al. Water absorption effect on the dynamic properties of nylon-6 by dielectric spectroscopy[J]. Macromolecules, 2003, 36(26): 9840-9850.
- [5] POZAR D M. Microwave Engineering[M]. 4th. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.
- [6] MAIER G. Low dielectric constant polymers for microelectronics[J]. Progress in Polymer Science (Oxford), 2001, 26(1): 3-65.
- [7] VOLKSEN W, MILLER R D, DUBOIS G. Low Dielectric Constant Materials[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1): 56-110.
- [8] DONG X, WAN B, ZHA J W. Versatile landscape of low- $k$  polyimide: theories, synthesis, synergistic properties, and industrial integration[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(12): 7674-7711.
- [9] AUMAN B. Synthesis of a new fluoroalkylated diamine, 5-61H, 1 H-2-bis(trifluoromethyl) - heptafluoropentyl-9-1, 3-phenylenediamine, and polyimides prepared therefrom[J]. Polymer, 1995, 36(3): 651-656.
- [10] STOAKLEY D M, St. CLAIR A K, CROALL C I. Low dielectric, fluorinated polyimide copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51(8): 1479-1483.
- [11] NEGI Y S, SUZUKI Y, KAWAMURA I, et al. Synthesis and properties of polyimides based on 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane and 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30(10): 2281-2284.
- [12] SIMPSON J, STCLAIR A. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides[R]. 1997.
- [13] HOUGHAM G, TESORO G, SHAW J. Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides[J]. Macromolecules, 1994, 27(13): 3642-3649.
- [14] MISRA A C, TESORO G, HOUGHAM G, et al. Synthesis and properties of some new fluorine-containing polyimides[J]. Polymer, 1992, 33(5): 1078-1082.
- [15] NUMATA S, OOHARA S, FUJISAKI K, et al. Thermal expansion behavior of various aromatic polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31(1): 101-110.
- [16] MATSUURA T, HASUDA Y, NISHI S, et al. 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[J]. Macromolecules, 1991, 24(18): 5001-5005.
- [17] MATSUURA T, YAMADA N, NISHI S, et al. Polyimides derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3. Property control for polymer blends and copolymerization of fluorinated polyimides[J]. Macromolecules, 1993, 26(3): 419-423.
- [18] HASEGAWA M. Semi-aromatic polyimides with low dielectric constant and low CTE[J]. High Performance Polymers, 2001, 13(2): S93-S106.
- [19] FEIRING A E, AUMAN B C, WONCHOB A R. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from novel 2,2'-bis(fluoroalkoxy)benzidines[J]. Macromolecules, 1993, 26(11): 2779-2784.

- [20] MERCER F W, GOODMAN T D. Effect of structural features and humidity on the dielectric constant of polyimides[J]. *High Performance Polymers*,1991,3(4):297-310.
- [21] MATSUURA T, ISHIZAWA M, HASUDA Y, et al. Polyimides derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 2. Synthesis and characterization of polyimides prepared from fluorinated benzenetetracarboxylic dianhydrides[J]. *Macromolecules*,1992,25(13):3540-3545.
- [22] ANDO S, MATSUURA T, SASAKI S. Perfluorinated polyimide synthesis[J]. *Macromolecules*,1992,25(21):5858-5860.
- [23] ANDO S, MATSUURA T, SASAKI S. Synthesis and properties of perfluorinated polyimides[M]//*Fluoropolymers 2*. Boston: Kluwer Academic Publishers,1999:277-303.
- [24] HE X, ZHANG S, ZHOU Y, et al. The "fluorine impact" on dielectric constant of polyimides: A molecular simulation study[J]. *Polymer*,2022,254:125073.
- [25] PENG W, LEI H, ZOU B, et al. Fluorine atom substituted aromatic polyimides: Unlocking extraordinary dielectric performance and comprehensive advantages[J]. *Giant*,2024,18:100262.
- [26] TSURUSAKI Y, SAWADA R, LIU H, et al. Optical, dielectric, and thermal properties of bio-based polyimides derived from an isosorbide-containing diamine[J]. *Macromolecular Rapid Communications*,2025,46(9):240113.
- [27] MAEDA H, LIANG Y, HOSOYA R, et al. Smectic liquid crystalline poly(ester imide)s with low dielectric dissipation factors for high-frequency applications[J]. *Polymer Journal*,2025,57(6):665-677.
- [28] TAKAHASHI R, SAWADA R, HATAKEYAMA-SATO K, et al. Development of polyimides with low dielectric loss tangent by incorporating polysiloxanes with phenyl side groups[J]. *Macromolecular Rapid Communications*,2025,46(12):2500115. .
- [29] ZHANG C, HE X, LU Q. High-frequency low-dielectric-loss in linear-backbone-structured polyimides with ester groups and ether bonds[J]. *Communications Materials*,2024,5(1):55.
- [30] ZHANG Y, HUANG S, LÜ X, et al. Polyimides with low dielectric constants and dissipation factors at high frequency derived from novel aromatic diamines with bistrifluoromethyl pendant groups[J]. *Polymer Chemistry*,2023,14(33):3862-3871.
- [31] CHENG Y C C, CHEN Y C C, LIN Y C C, et al. Exploring the cross-linking effect on decreasing the dielectric constant and dissipation factor of poly(ester imide)s at a high frequency of 10-40 GHz[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2023,5(10):7907-7917.
- [32] CHEN Y, CHEN X, WANG Y, et al. Increasing twist rigidity to prepare polyimides with low dielectric constants and dissipation factors over a wide temperature range[J]. *Macromolecules*,2023,56(23):9379-9388.
- [33] KUO C C, LIN Y C, CHEN Y C, et al. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10 GHz[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2021,3(1):362-371.
- [34] SAWADA R, ANDO S. Colorless, low dielectric, and optically active semialicyclic polyimides incorporating a biobased isosorbide moiety in the main Chain[J]. *Macromolecules*,2022,55(15):6787-6800.
- [35] GOTO K, AKIIE T, INOUE Y, et al. Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant[J]. *Macromolecular Symposia*,2003,199(1):321-332.
- [36] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A, et al. Polarization effects of fluorine on the relative permittivity in polyimides[J]. *Macromolecules*,1994,27(21):5964-5971.
- [37] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A. Influence of free volume change on the relative permittivity and refractive index in fluoropolyimides[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3453-3456.
- [38] HOUGHAM G G, JEAN Y C. Relative contributions of polarizability and free volume in reduction of refractive index and dielectric constant with fluorine substitution in polyimides by positron annihilation spectroscopy[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*,2014,215(1):103-110.
- [39] BOESE D, LEE H, YOON D Y, et al. Chain orientation and anisotropies in optical and dielectric properties in thin films of stiff polyimides[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*,1992,30(12):1321-1327.
- [40] BEI R, CHEN K, LIU Q, et al. Relationship among the water adsorption, polymer structure, and high-frequency dissipation factor: precise analysis of water adsorption of low-dielectric constant polyimide films[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(5): 2142-2153.
- [41] SAWADA R, LIU H, ANDO S. Vibrational spectroscopic analysis of water absorption in polyimides and the correlation with dielectric properties at 10 GHz[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,2025,129(41):10928-10943.
- [42] YIN Q, QIN Y, LÜ J, et al. Reducing intermolecular friction work: preparation of polyimide films with ultralow dielectric loss from MHz to THz frequency[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2022,61(49):17894-17903.
- [43] LIU H, SAWADA R, YANAGIMOTO S, et al. Frequency-dependent dielectric properties of aromatic polyimides in the 25-330 GHz range[J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 124(23): 232903.
- [44] SAWADA R, LIU H, YANAGIMOTO S, et al. Extremely low humidity and frequency dependence of dielectric properties of highly fluorinated polyimides in the 10-330 GHz range[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2025,7(21):14371-14381.

收稿日期:2025-10-20;修回日期:2025-12-15。

作者简介:

劉浩男(1994-),男(汉族),山西太原人,助理教授,主要从事聚酰亚胺的高频介电和高压光学性质的研究。