

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.007

介孔二氧化硅/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能

马奇文¹, 于广宁¹, 石纪¹, 汪成², 郑荣荣¹

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003; 2. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 为开发低介电常数聚酰亚胺(PI)复合材料以满足高频高速微电子封装需求,通过原位聚合法制备了不同中空介孔二氧化硅微球(HMSMs, 质量分数为0~2.5%)掺杂的HMSMs/PI复合薄膜,并利用傅里叶变换红外光谱、热重分析、扫描电子显微镜、水接触角及介电性能测试系统表征其性能。结果表明:随着HMSMs含量增加,复合薄膜介电常数从纯PI的3.40降至2.5%时的1.90(降幅为44.1%),且介电损耗稳定低于0.005;薄膜的热分解温度始终高于470℃,疏水性显著增强(水接触角从65.5°升至99.7°)。力学性能呈非单调变化,HMSMs质量分数为1.5%时薄膜的拉伸强度达峰值161.7 MPa(弹性模量1 311 MPa),过量填充引发微球团聚导致力学性能下降。结论表明,含2.5% HMSMs的复合薄膜在维持力学强度的同时,兼具低介电常数(1.90)及高疏水性。

关键词: 聚酰亚胺; 中空介孔二氧化硅微球; 复合薄膜; 低介电常数; 原位聚合

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0050-06

Preparation of mesoporous silica/polyimide composite films and their properties

MA Qiwen¹, YU Guangning¹, SHI Ji¹, WANG Cheng², ZHENG Rongrong¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract : In order to develop low dielectric constant polyimide (PI) composite materials to meet the needs of high-frequency and high-speed microelectronic packaging, hollow mesoporous silica microspheres (HMSMs)/PI composite films doped with different hollow mesoporous silica microspheres (HMSMs, mass fraction is 0-2.5 wt%) were prepared by in-situ polymerization, their properties were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, water contact angle and dielectric properties test system. The results show that with the increase of HMSMs content, the dielectric constant of the composite film decreases from 3.40 of pure PI to 1.90 at 2.5 wt% HMSMs(a decrease of 44.1%), and the dielectric loss is stable below 0.005. The thermal decomposition temperature of the film is always higher than 470 °C, and the hydrophobicity is significantly enhanced (the water contact angle increases from 65.5° to 99.7°). The mechanical properties show non-monotonic changes, and the tensile strength of films reaches a peak of 161.7 MPa (elastic modulus 1 311 MPa) at 1.5 wt% of HMSMs, and excessive filling causes microsphere agglomeration, resulting in a decrease in mechanical properties. The conclusion shows that 2.5 wt% HMSMs composite film has both low dielectric constant (1.90) and high hydrophobicity while maintaining mechanical strength.

Keywords : polyimide ; hollow mesoporous silica microspheres ; composite films ; low dielectric constant ; in-situ polymerization

聚酰亚胺(PI)因其优异的热稳定性、力学性能和电绝缘性能,在微电子封装领域得到广泛应用^[1-4],然而,随着集成电路向高频、高速方向发展,

PI材料较高的介电常数限制了其在高频领域的应用^[5-7]。因此,开发低介电常数PI复合材料成为当前研究热点^[8-12]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103225,22278271)

通信作者: 郑荣荣,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为有机/无机功能材料

收稿日期: 2025-03-01

引用格式: 马奇文,于广宁,石纪,等. 介孔二氧化硅/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 50-55.

MA Qiwen, YU Guangning, SHI Ji, et al. Preparation of mesoporous silica/polyimide composite films and their properties[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 50-55.

中空介孔二氧化硅微球(HMSMs)具有独特的中空结构和介孔表面,不仅可以有效降低复合材料的介电常数,还能提供大量界面相互作用位点,有利于改善复合材料的力学性能^[13]。与常规实心二氧化硅相比,HMSMs具有更低的密度和更大的比表面积,能在较低添加量下实现显著的性能改善。例如,王晶莹^[14]成功制备了中空介孔SiO₂/含氟PI复合薄膜,虽然实现了介电常数降至3.39和良好的力学性能,但填料分散性控制不足且介电性能改善有限,未能充分发挥中空介孔结构的优势。Doshi等^[15]制备的PI-SiO₂复合材料,虽然通过结瘤铜表面和工艺参数优化提高了机械互锁效应,但添加40% SiO₂纳米粒子显著降低了剥离强度(约3.75倍),表明高含量填料会破坏界面黏合性能;同时研究未充分探讨这种复合材料在高频应用中的介电性能与力学性能之间的平衡关系,以及长期可靠性和环境稳定性等关键问题。

与其他材料改性PI相比,HMSMs改性PI对力学性能影响小,需要的填充含量少。Peng等^[8]通过构建含氟聚酰亚胺(FPI)/聚四氟乙烯(PTFE)/FPI三明治结构复合薄膜,在PTFE质量分数达50%时才将介电常数降至1.5,PTFE改性虽能有效降低介电常数,但由于相容性差导致力学性能下降。Zhang等^[16]报道的氟化石墨烯/聚多巴胺改性氮化硼/聚酰亚胺(FG/PDA@BNNS/PI)复合材料,FG/PDA@BNNS虽可将介电常数降至1.67,但需较高填料含量(4.99%),且制备工艺复杂、成本高。

为了降低PI薄膜的介电常数并提高其综合性能,笔者通过原位聚合的方法制备HMSMs/PI复合薄膜,研究了HMSMs含量对复合薄膜的结构、热学、力学及介电等性能的影响,并深入分析了其原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯(6FAPBP):纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

4,4'-联苯醚二酐(ODPA):纯度97%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

KH550 硅烷偶联剂:纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

HMSMs:粒径范围为275.36~311.21 nm,平均粒径为291.61 nm,比表面积510.45 m²/g,平均孔径7.48 nm,孔容0.45 cm³/g,自制。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S,上海秋佐科学仪器有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9070A,上海一恒科学仪器有限公司;

数控超声波清洗器:KQ5200DE,昆山市超声仪器有限公司;

分析天平:TG328A(S),上海精科仪器厂;

顶置式搅拌器:SH-II-6C,菲斯福仪器有限公司;

同步热分析(TG)仪:STA 449 F3,德国Netzsch公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectra 100,美国PerkinElmer公司;

扫描电子显微镜(SEM),GeminiSEM 300,德国ZEISS公司;

宽频介电常数测试仪:Concept 80,德国Novo-control GmbH公司;

接触角测定仪:SZ-CAMC32,上海轩准仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT-6104,深圳市新三思材料检验有限公司。

1.3 试样制备

采用二步法制备PI纯膜。第一步涉及二胺单体与二酐单体之间的酰胺化反应,以合成聚酰胺酸(PAA)作为PI的前驱体。第二步通过热处理引发亚胺化反应,将PAA转化为最终的PI薄膜。本实验以6FAPBP作为二胺单体,ODPA作为二酐单体,DMAC作为溶剂。

以PI纯膜制备过程为例:第一步,称取6FAPBP(1.01 g,2 mmol)单体并量取DMAC(8.76 mL)溶剂倒入100 mL三口烧瓶(溶剂可留2 mL最后冲固体),通氮气,机械搅拌器转速设定为150 r/min,在(25±1 °C)下搅拌至溶解(透明状)。随后,分三次加入物质的量比为1:1.03的ODPA(0.672 g,2.06 mmol)单体(每次加入0.224 g,观察溶液由浑浊状态变为透明

状态即可再次加入),转速设定为 100 r/min,在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下搅拌 6 h,得到 15%的 PAA 溶液(呈棕褐色透明液体,产率为 86.35%)。

HMSMs/PI 复合薄膜的制备采用原位聚合法。首先按照上述二步法制备 PAA 溶液,同时将一定质量的 HMSMs 分散在装有 DMAC 溶剂的烧杯中,超声 30 min 后加入与 HMSMs 质量比为 1:0.03 的 KH550,磁力搅拌 30 min。将制备好的 HMSMs 溶液倒入 PAA 溶液,快速搅拌 30 min。将混合溶液倒入模具,放入鼓风干燥箱,在 60°C 保持 1 h,然后在 80°C 保持 12 h。从 100°C 开始,每隔 30 min 升温 $20\sim 300^\circ\text{C}$ 。自然冷却后,成功制备出 HMSMs/PI 薄膜。为便于区分不同 HMSMs 含量的复合薄膜,采用以下命名规则:以 PI-HMS 加数字的方式表示不同 HMSMs 含量的样品,其中 PI-HMS0 表示不含 HMSMs 的纯 PI 薄膜,PI-HMS1,PI-HMS2,PI-HMS3,PI-HMS4 和 PI-HMS5 分别表示 HMSMs 质量分数为 0.5%,1.0%,1.5%,2.0% 和 2.5% 的复合薄膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 表征

利用 FTIR 仪确定样品各种官能团的存在,以及各样品官能团的差异,测试范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.2 力学性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2022 进行测试,采用 $150\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的标准尺寸样条,标距为 50 mm、拉伸速率为 20 mm/min。

1.4.3 TG 测试

选取氮气氛围,氮气流量为 20 mL/min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温,测试温度范围为 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 。

1.4.4 接触角测试

选取水体积为 $5\text{ }\mu\text{L}$,将水滴滴落于 HMSMs/PI 复合薄膜上,通过接触角测量仪的系统软件来截取水滴滴落后 20 s 的图片,利用 5 点法计算出 HMSMs/PI 复合薄膜的水接触角,接触角越小,薄膜的亲水性越好。

1.4.5 SEM 测试

样品的断面进行喷金处理后进行形貌观测。

1.4.6 介电性能测试

介电性能按照 GB/T 1409-2006 进行测试。测试频率范围为 $10^3\sim 10^6\text{ Hz}$,测试温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $45\%\pm 5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是不同 HMSMs 质量分数时 HMSMs/PI 复合薄膜的 FTIR 谱图。如图 1 所示,酰亚胺环的伸缩振动和弯曲振动分别在 740 cm^{-1} 和 $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 处出现,而羰基双键的吸收峰则在 $1\,780\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,718\text{ cm}^{-1}$ 处,证实酰亚胺已形成。 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 为 HMSMs 的特征峰,说明 HMSMs 被分散添加到 PI 中。此外,图中显示复合后仍能观察到 PI 的特征吸收峰,表明 HMSMs 不影响 PAA 的亚胺化过程。

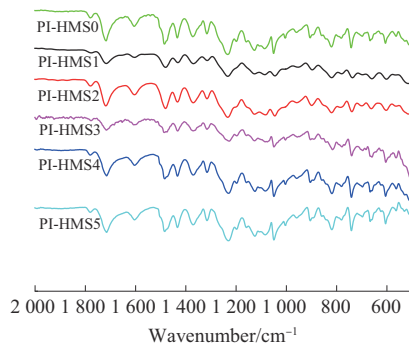


图 1 不同 HMSMs 质量分数时 HMSMs/PI 复合薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

2.2 力学性能研究

表 1 和图 2 分别为不同 HMSMs 质量分数时 HMSMs/PI 复合薄膜及 PI 纯膜的力学性能及其应力-应变曲线。结果显示, HMSMs 质量分数达到 1.5% 时,复合材料展现出最优的拉伸强度及弹性模量,分别为 161.65 MPa, $1\,311.04\text{ MPa}$ 。无机纳米粒子具有高刚性和尺寸稳定性,并且与有机相表现出良好相容性。此外,偶联剂的使用增加了无机相与有机相之间的结合点,增强了两者的相互作用,形成致密的网络结构,从而提高了复合材料的力学性能。

表 1 不同 HMSMs 质量分数时 HMSMs/PI 复合薄膜的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile elastic-modulus/MPa	Elongation at break/%
PI-HMS0	80.05	1 105.47	26.71
PI-HMS1	90.42	1 265.64	32.98
PI-HMS2	96.78	1 287.83	35.69
PI-HMS3	161.65	1 311.04	32.46
PI-HMS4	102.79	1 204.71	17.73
PI-HMS5	85.66	811.33	17.49

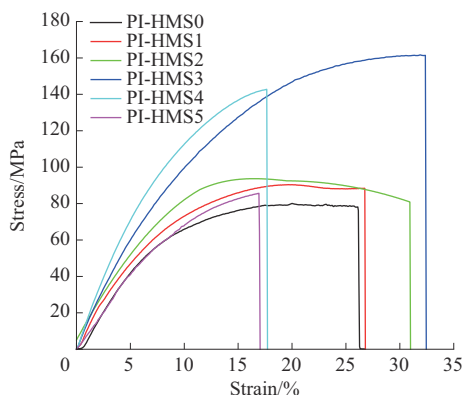


图2 不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

当HMSMs的含量继续增加时,材料的力学性能开始下降,这可能是因为HMSMs的加入增大了分子间的空隙,导致复合材料变得更加脆弱,进而影响了拉伸强度。由表1可知,HMSMs/PI复合薄膜的断裂伸长率因分子聚合度降低而下降,这是由于HMSMs减弱了PI基体的分子间作用力。

2.3 热学性能研究

图3给出了不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜以及PI纯膜的TG曲线。由图3所示,随着HMSMs比例的增加,HMSMs/PI复合薄膜的初始分解温度也随之上升。但是相较于PI纯膜,HMSMs/PI复合薄膜的热稳定性有所下降,是由于HMSMs的引入打破了PI分子链的整齐排列,形成了结构上的不规则性和空隙,从而影响了薄膜的结晶度,并导致热分解温度的减少。由于降解后的热分解温度仍然保持在470 °C以上,HMSMs/PI复合薄膜的应用性未受影响。

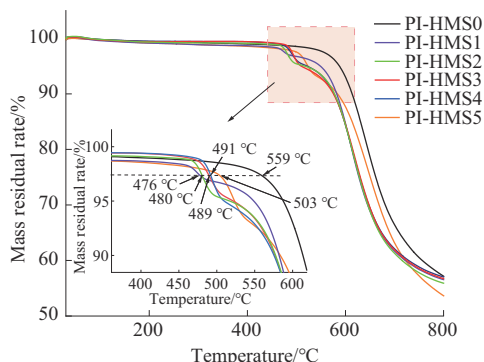


图3 不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的TG曲线
Fig. 3 TG curves of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

2.4 水接触角性能研究

图4为不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的水接触角图。图4显示,未掺杂HMSMs的PI纯膜的水接触角为65.48°。当引入0.5%的HMSMs时,薄膜的水接触角增至77.35°;HMSMs质量分数为1.0%时增至82.87°;HMSMs质量分数为1.5%时水接触角进一步提高至86.45°;HMSMs质量分数为2.0%时达到90.75°;而2.5% HMSMs的添加使得水接触角最大为99.74°,实验结果表明,随着HMSMs含量的增加,PI薄膜的疏水性能逐渐增强。这主要归因于HMSMs的孔隙结构能够有效减少薄膜表面接触面积,从而降低水分子与薄膜表面相互作用。而优越的疏水特性也有助于减少介电材料与环境水分子直接接触,确保集成电路的长期稳定运作。

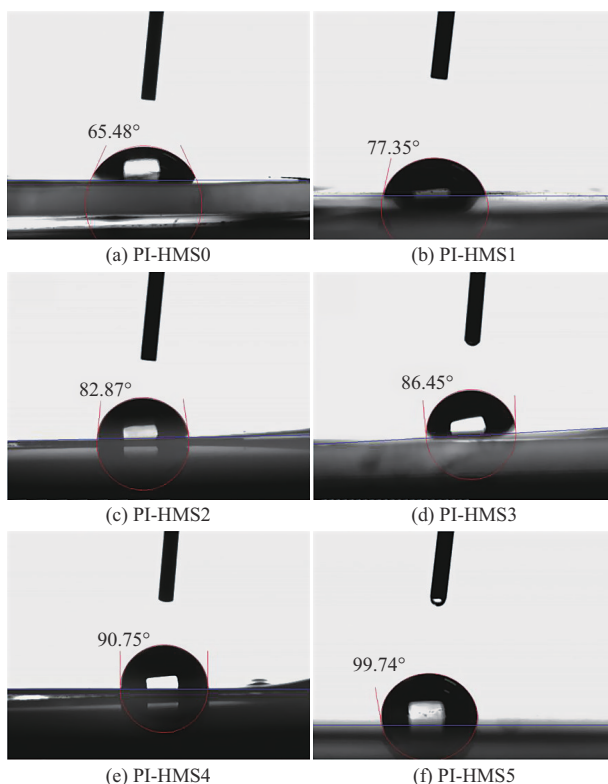


图4 不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的水接触角图
Fig. 4 Water contact angle plots of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

2.5 微观结构分析

图5为不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的SEM图。图5a~图5c展现了PI纯膜的SEM断面图。如图5a所呈现的,PI纯膜断面较为褶皱,表明其呈现出典型的柔性断裂特征。通过图5b

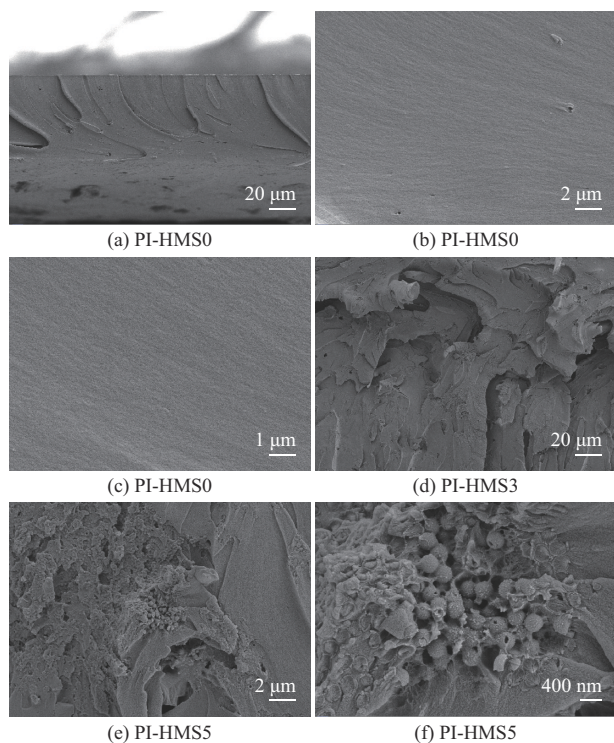


图5 不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的SEM照片

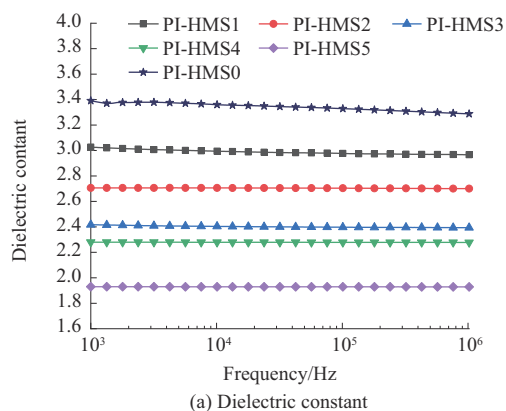
Fig. 5 SEM photos of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

和图5c可以观察到截面表面较为光滑,没有出现空洞。图5d显示了HMSMs质量分数为1.5%的复合薄膜截面图。观察到,当引入HMSMs后,薄膜断面变得粗糙。这表明材料韧性有所增加,且薄膜的力学性能有所提升。如图5e和图5f所示,HMSMs引入过量会导致薄膜内部孔洞增多。这是由于HMSMs团聚,降低了与PI基体之间的界面相容性,从而削弱了结合力,导致复合薄膜力学性能下降。

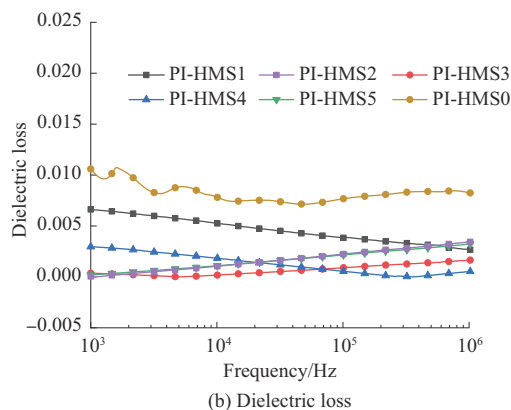
2.6 介电性能分析

图6a为 $10^3 \sim 10^6$ Hz频率范围内的介电常数变化曲线。由图6a可知,随着HMSMs的增加,PI薄膜的介电常数逐渐降低,PI纯膜的介电常数约为3.40,当HMSMs质量分数为2.5%时,介电常数降到最低在1.90左右。在测试中,薄膜的介电常数保持稳定,表明HMSMs/PI复合薄膜具有良好介电常数稳定性。

图6b为HMSMs/PI复合薄膜和PI纯膜的介电损耗随频率变化的曲线。由图6b可知,低频时薄膜的介电损耗略微下降,随着频率增加又逐渐升高。在 $10^3 \sim 10^6$ Hz频率范围内,5种HMSMs/PI复合薄膜的介电损耗均低于0.005。这是因为引入HMSMs降低了材料密实度,减弱了分子间相互作用力,从而减小了介电损耗。



(a) Dielectric constant



(b) Dielectric loss

图6 不同HMSMs质量分数时HMSMs/PI复合薄膜的介电常数和介电损耗

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of HMSMs/PI composite films with different HMSMs mass fractions

3 结论

(1)通过原位聚合法成功制备了一系列不同HMSMs质量分数的HMSMs/PI复合薄膜。结果表明,HMSMs的加入可以有效降低PI薄膜的介电常数,同时显著提高其力学性能和疏水性能,并保持了良好的热稳定性。

(2)不同HMSMs质量分数的HMSMs/PI复合薄膜表现出不同的性能特点:当HMSMs质量分数为1.5%时,复合薄膜表现出最佳的力学性能,拉伸强度达161.65 MPa,拉伸弹性模量为1 311.04 MPa;而当HMSMs质量分数为2.5%时,复合薄膜展现出最佳的介电性能和疏水性能,介电常数降至1.90,水接触角达到99.74°。保证足够力学强度的前提下,HMSMs质量分数为2.5%的HMSMs/PI复合薄膜具有较为理想应用价值,更高含量(如3.0%)对性能的影响需进一步研究。

参考文献

- [1] CHOI Y J, KO J H, JIN S W, et al. Transparent, superhydrophobic, and flexible polyimide films with robust and durable imide/silica

- particles surface prepared via a sintering process[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 46. DOI:10.1016/j.surf.2024.104099.
- [2] DONG L J, ZHANG P, XIAO C, et al. Preparing efficient self-healing polyimide coating for enhancing stability of electromagnetic interference shielding film[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010. DOI:10.1016/j.jallcom.2024.177045.
- [3] CHEN H, HUANG J D, ZHANG C, et al. Foldable polyimide/ionic liquid composite films with high transmittance and ultraviolet resistance benefiting from the intermolecular multipoint interaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151598.
- [4] 陈可, 张琦, 王凯凤, 等. 聚酰亚胺复合薄膜性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2024, 46(2):96–100.
CHEN Ke, ZHANG Qi, WANG Kaifeng, et al. Study on the properties of polyimide composite film[J]. *Plating and Finishing*, 2024, 46(2):96–100.
- [5] ZHAO W J, CAO X W, LI R K Y, et al. Engineering designed functional covalent organic frameworks *via* pore surface modifications for effectively reducing the dielectric constant of polyimide-based electronic packaging materials[J]. *Polymer*, 2024, 313. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127751.
- [6] DONG X D, WAN B Q, ZHENG M S, et al. Dual-effect coupling for superior dielectric and thermal conductivity of polyimide composite films featuring “crystal-like phase” structure[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(7). DOI:10.1002/adma.202307804.
- [7] CHEN J Q, HU X M, NIE Z G, et al. Flexible multilayer MXene/Polyimide composite film with excellent electromagnetic interference shielding and photothermal conversion performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174399.
- [8] PENG K, YANG X Y, ISLAM M Z, et al. The sandwich structure of a polyimide/PTFE composite film designed to achieve a low dielectric constant and excellent thermal performance at high frequency[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(23):14 477–14 489.
- [9] ZHANG Y, WANG J W, MA Y J, et al. Multifunctional boron nitride nanosheets/fluorinated-polyimide composites with ultra-low dielectric constant and high thermal conductivity[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(8):7 661–7 672.
- [10] ZHANG Z, DONG W, ZOU H M, et al. Polyimide-based high-temperature-resistant films for electromagnetic-interference shielding[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 51. DOI: 10.1016/j.surf.2024.104819.
- [11] WANG H Q, ZHANG J L, LI J H, et al. A strategy for the preparation of low dielectric FGQD/PSPI composite films in wafer-level packaging[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 40. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.110189.
- [12] SHAO Z J, LIU Y N, YANG D, et al. Polyimide enables carbon-based conductive polymer composites with high working temperature for deicing application[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2024, 53(7):3 490–3 502.
- [13] 夏翔, 路兴帅, 魏迪, 等. 纳米 SiO₂/TiO₂ 涂层改性聚酰亚胺在电弧防护上的应用[J]. *绝缘材料*, 1-7[2025-05-29]. <https://doi.org/10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.10.012>.
XIA Xiang, LU Xingshuai, WEI Di, et al. Application of nano-SiO₂/TiO₂ coating modified polyimide in arc protection[J]. *Insulating Materials*, 1-7[2025-05-29]. <https://doi.org/10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.10.012>.
- [14] 王晶莹. 多孔低介电聚酰亚胺复合薄膜的制备及其性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
WANG Jingying. Preparation and properties of porous low dielectric polyimide composite films[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.
- [15] DOSHI S M, BARRY A, SCHNEIDER A, et al. Adhesion characterization and enhancement between polyimide-silica composite and nodulated copper for applications in next-generation microelectronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(2): 2 692–2 703.
- [16] ZHANG Y, WANG J W, MA Y J, et al. Polyimide composites with fluorinated graphene and functionalized boron nitride nanosheets for heat dissipation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(5):5 009–5 018.