

接枝聚合制备具有超低介电常数聚酰亚胺纳米复合物材料*

陈义旺^{1**} 聂华荣¹ 湛烈¹ 康燕莹²

(¹南昌大学材料科学与工程学院 南昌 330047) (²新加坡国立大学化工系 新加坡 119260)

摘 要 通过热引发甲基丙烯酸环戊基-立方低聚倍半硅氧烷($R_7R'Si_8O_{12}$, POSS)(MA-POSS)与臭氧预处理的含氟聚酰亚胺(FPI)自由基接枝共聚制得了含多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)的 FPI 纳米复合物.用核磁共振(NMR)、X-射线衍射(XRD)及场发射扫描电镜(FESEM)等手段对 POSS/FPI 纳米复合物的化学组成及其形貌结构进行了表征. POSS/FPI 纳米复合物薄膜与原始 FPI 薄膜相比具有更低的、可调的介电常数,它的介电常数(ϵ)在 2.5~2.1 之间.

关键词 介电常数, 纳米复合物, 低聚倍半硅氧烷, 接枝共聚, 含氟聚酰亚胺

近年来,具有低介电常数(ϵ)的纳米多孔材料在微电子工业中的应用引起了极大的关注^[1]. 由于良好的力学性能、热性能及电性能,聚酰亚胺(PI)已被广泛用于微电子工业中介电材料及包装材料^[2]. 然而,介电常数在 3.1~3.5 的常规聚酰亚胺难以满足未来微电子中介电常数小于 2.5, 以及技术节点小于 130 nm 的微电子中超低介电常数($\epsilon < 2.2$)的要求^[3]. 利用空气的低介电常数($\epsilon \approx 1$),一种方法是通过在基体中引入孔隙制备低介电材料.另一种方法是以杂化的方式在聚酰亚胺中以引入硅酸盐来降低材料的介电常数^[4,5]. 材料中具有纳米尺寸、均匀、封闭的孔隙有利于保持其电学和力学性能.因此,在连接结构材料中引入空气间隙以及在聚合物中引入孔隙来降低材料的介电常数已经成为一个吸引人的方法^[6].

制备多孔聚酰亚胺薄膜的方法包括微波加工^[7]、引入发泡剂^[8,9]及结合空心微球^[10]等.其中一种方法是通过热分解相分离结构的聚酰亚胺-聚环氧丙烷嵌段共聚物中聚环氧丙烷链段创造孔隙^[11,12].聚酰胺酸经臭氧预处理通过热引发与乙烯基单体接枝共聚,在酰亚胺化后分解接枝链^[13,14]也可制备纳米多孔低介电聚酰亚胺薄膜.一类无机组分——低聚倍半硅氧烷(POSS)是由刚性的立方体二氧化硅[八聚物($R_7R'Si_8O_{12}$)]核心与尺寸为 0.3~0.4 nm 的孔隙组成^[15].基于 POSS 的聚合物薄膜具有低介电常数性质^[16,17].以化学键形式将 POSS 引入聚酰亚胺中可降低聚酰亚胺的介电常数,并不会显著影响聚酰亚胺主链

的力学性能^[18~20].用化学方法将 POSS 引入聚酰亚胺的链端或侧基上,制备的有机-无机纳米复合物具有比原始的聚酰亚胺更低的介电常数.当聚酰亚胺主链激发产生自由基,甲基丙烯酸环戊基-POSS(MA-POSS)的甲基丙烯酸功能基能与聚酰亚胺主链通过热引发接枝共聚.而通过暴露在离子辐射或自由基引发剂下,在聚合物主链上可激发产生自由基^[21,22].经臭氧预处理,在母体聚合物主链上产生过氧基团,也能作为与乙烯基单体进行自由基接枝共聚的热引发中心^[23].

本工作报道一个简单方法通过热引发 MA-POSS 与臭氧预处理的含氟聚酰亚胺(FPI)的接枝共聚,制备 FPI 包含 MA-POSS 聚合物(PMA-POSS)接枝链的纳米复合物(POSS/FPI).由于 FPI 的含氟主链,导致本身的低介电常数,POSS/FPI 纳米复合物具有超低介电常数性质.通过改变 PMA-POSS 的接枝量,POSS/FPI 纳米复合物的介电常数可调.

1 实验部分

1.1 材料

含氟聚酰亚胺,参照文献[24],由 2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)与 4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯砜(BADS)缩聚制得;甲基丙烯酸环戊基-低聚倍半硅氧烷(MA-POSS),Hybrid Plastics 公司, Fountain Valley, CA; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), Fisher Scientific 公司, Leics, UK; 四氢呋喃(THF), Aldrich 化学公司, 在金属钠和氮气氛中回流并蒸馏后使用.

* 2004-06-11 收稿, 2004-08-01 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: ywchen@ncu.edu.cn

1.2 POSS/FPI 纳米复合物

FPI 粉末溶于 DMF 中配成浓度为 75 g/L 的溶液. 在 25℃ 条件下, 往 14 mL 该溶液中连续鼓入由 Azcozon RMU 16-04EM 臭氧发生器产生的 O_3/O_2 混合气体. 控制气体流量在 300 L/h, 使混合气体中臭氧浓度为 0.027 g/L. 通气 10 min, 使聚合物中产生的过氧基团含量在 1.42×10^{-5} mol/g. 相同条件下过氧基团浓度及 FPI 分子量与臭氧处理时间的关系已有文献报道^[25], 随着臭氧处理时间的增加, FPI 数均分子量减小, 分子量分布变宽. FPI 主链的分解可能在链上产生活性位点, 并紧接着与氧气形成过氧化物和氧化物. 将臭氧预处理的 FPI 溶液 (约含 1 g FPI) 转移到安瓿中, 然后加入 20 mL DMF 与 20 mL 含 0.4~1.6 g MA-POSS 的四氢呋喃溶液. 安瓿经 3 次冷冻-抽空-解冻循环脱气后, 密封, 于 70℃ 下恒温 20 h. 经预定的反应时

间后, 再将安瓿置于冰浴中冷却. 将 FPI 与 MA-POSS 共聚物沉淀在过量正己烷中, 过滤回收. 以 DMF 为溶剂, 正己烷为沉淀剂, 进行溶解-沉淀纯化 3 次, 再用过量正己烷萃取 48 h. 由于正己烷是 MA-POSS 及其均聚物的良溶剂, 因此, 未反应的 MA-POSS 及在自由基接枝共聚过程中产生的 PMA-POSS 可完全萃取出来. 最后, 将获得的共聚物于室温下真空干燥 24 h.

1.3 POSS/FPI 纳米复合物薄膜的制备

接枝共聚物溶于 DMF 中, 配成浓度为 20 wt% 的溶液, 浇铸于抛光的单晶硅 (硅 (100)) 上. 常压下, 将共聚物薄膜置于真空干燥箱中, 90℃ 加热 1 h, 再在氩气气氛中于 150℃ 和 200℃ 各加热 1 h, 以彻底除掉溶剂, 最终所得纳米多孔纳米复合物薄膜厚度约 200 μm , 全部加工流程见图 1.

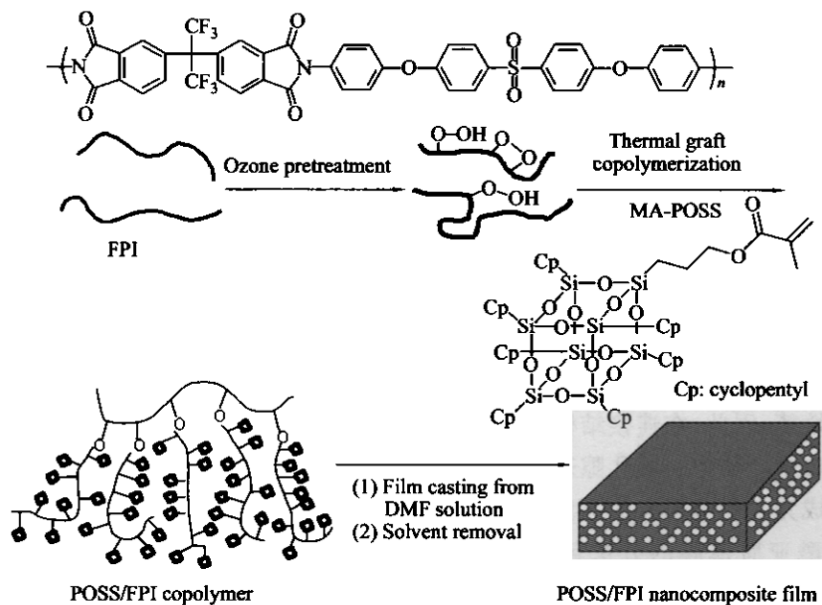


Fig. 1 Schematic illustration of the thermally-initiated graft copolymerization of methacrylcyclopentyl-POSS with the ozone-preactivated FPI and the preparation of the POSS/FPI nanocomposite film

1.4 分析与表征

$^1\text{H-NMR}$ 测试采用 Bruker 公司 ARX 300 核磁共振波谱仪, 氘代四氢呋喃作溶剂; FTIR 测试采用 Bio-Rad FTS 135 红外光谱仪, KBr 压片; TGA 测试采用杜邦 2100 热分析系统 (配备 TGA 2050 热失重分析), 干燥氮气气氛, 升温速率 20 K/min, 最高测量温度 900℃; DSC 测试采用瑞士 Mettler Toledo 公司 DSC 822e 型差示扫描量热仪, 升温速率 10 K/min, 氮气气氛; X-射线衍射分析采用岛津 XRD-6000 型 X-射线衍射仪, 工作电压 30 kV, 工

作电流 20 mA, Cu 靶 ($\lambda = 0.154$ nm), 扫描速度 $1(^{\circ})/\text{min}$.

POSS/FPI 纳米复合物薄膜的内部形貌采用 JEOL JSM-6700F 场致发射扫描电镜 (FESEM) 观察, 加速电压 5 kV, 薄膜用液氮冷冻下折断, 用双面胶带将样品置于样品座上, 并在截面处溅射一层铂, 观察其截面视图; 透射电镜研究采用 JEOL JEM 2010F 场致发射透射电子显微镜, 加速电压 100 kV, 把复合物薄膜嵌入一环氧胶囊中, 并将胶囊置于真空烘箱中 70℃ 下固化 48 h, 固化后的胶

囊用 Leica Ultracut Uct 切成厚度约 90 nm 的薄片,将薄片置于 200 目的铜网上作透射电镜观察。

纳米复合物薄膜的密度是据阿基米德原理采用顶部装载电子的 AP250D 型梅特勒-托利多天平(配密度测量工具),室温下,样品在空气中和浸泡在二次蒸馏水中称重;纳米复合物薄膜的介电常数由 Hewlett Packard 4291B 型 RF 阻抗/电容材料分析仪测定,频率范围 1 ~ 1.8 MHz,相对湿度 50% (25℃),常温。

2 结果与讨论

POSS/FPI 纳米复合物的化学结构首先用 ^1H -

NMR 表征,化学位移在 7 ~ 8 之间归属于 FPI 中芳香族质子的化学位移,MA-POSS 与 FPI 接枝共聚后,在 4.6 和低于 1.9 处出现的化学位移分别归属为 $-\text{COOCH}_2$ 的质子及 PMA-POSS 中脂肪氢的化学位移.共聚物中 MA-POSS 单元的实际摩尔百分数(即 MA-POSS 单元在 MA-POSS 单元与 FPI 的重复单元总和中的百分数)从 ^1H -NMR 特征峰的积分计算,体积百分数则可根据 PMA-POSS 和 FPI 的密度(分别为 1.12 和 1.50 g/cm^3)计算得出,其结果列于表 1.含 20.1 mol% MA-POSS 的 POSS/FPI 纳米复合物的 ^1H -NMR 谱见图 2.图 1 中标记为 s_n 的共振峰来自于氘代四氢呋喃溶剂。

Table 1 Characteristics of the POSS/FPI graft copolymers and the resulting films

	POSS/FPI copolymer				POSS/FPI nanocomposite films					
	mol% of MA-POSS		Graft chain	T_g	MA-POSS fraction		Theoretical density	Measured density	Increase in relative porosity	Dielectric constant
	Feed	Bulk	$\bar{M}_n (10^4)$	($^{\circ}\text{C}$)	(wt%)	(vol%)	$\delta (\text{g}/\text{cm}^3)$	$d (\text{g}/\text{cm}^3)$	(P_r) (%)	
FPI	—	—	—	293	—	—	1.50	1.50	0	3.1
a	24.4	12.3	1.22	289	14.8	18.9	1.43	1.32	8.6	2.5
b	44.6	15.6	1.61	283	18.6	23.4	1.41	1.24	13.2	2.2
c	56.3	20.1	2.20	278	23.8	29.5	1.39	1.19	15.8	2.1

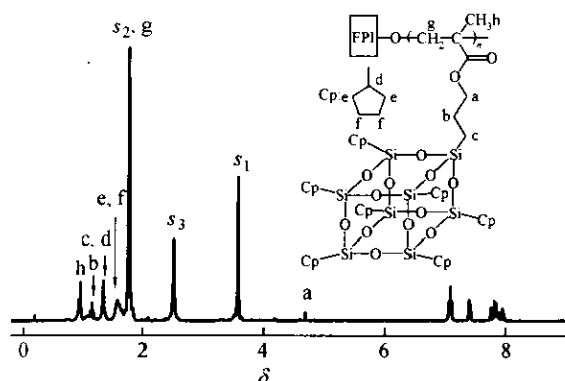


Fig. 2 300 MHz ^1H -NMR spectrum of the POSS/FPI copolymer containing 20.1 mol% MA-POSS

Resonances labeled s_n are solvent peaks associated with the deuterated solvent THF.

图 3 显示了原始的 FPI(图 3a)和不同 MA-POSS 含量的 POSS/FPI 纳米复合物(图 3b ~ d)的 FTIR 谱,1786 和 1725 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰表明酰亚胺结构的存在. POSS/FPI 纳米复合物的 FTIR 谱图中,在 2850 和 2950 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 PMA-POSS 中环戊基脂肪族 C—H 伸缩振动吸收峰,从而可以确定 FPI 中 PMA-POSS 接枝链的存在.接枝链的平均分子量可从臭氧预处理后 FPI 中过氧化物浓度和接枝浓度估算得出.计算

结果显示支链分子量 \bar{M}_n 范围在 $1.22 \times 10^4 \sim 2.20 \times 10^4$ (见表 1).凝胶渗透色谱(GPC)实验显示 FPI 的分子量 $\bar{M}_w = 1.943 \times 10^4$ 和 $\bar{M}_n = 1.185 \times 10^4$, POSS/FPI 纳米复合物的分子量 \bar{M}_n 在 $1.572 \times 10^4 \sim 1.713 \times 10^4$ 之间.综上所述,FTIR 和 ^1H -NMR 的结果已经确认了 FPI 主链上 PMA-POSS 接枝链的存在。

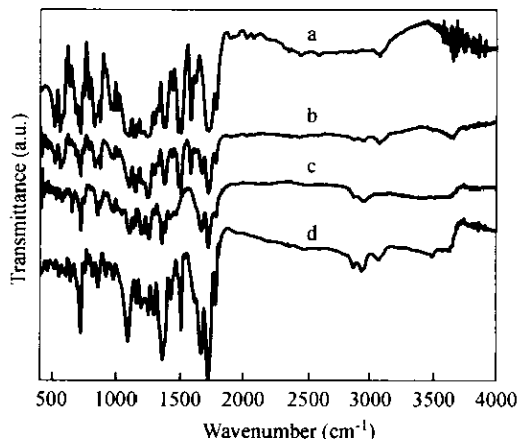


Fig. 3 FTIR spectra of (a) the pristine FPI, and the POSS/FPI nanocomposites containing (b) 12.3 mol%, (c) 15.6 mol% and (d) 20.1 mol% MA-POSS

接枝共聚物的热性能用氮气氛下热重分析(TGA)及差示扫描量热仪(DSC)测定(见表 1).相

对于 FPI 的热分解温度在 505℃, POSS/FPI 纳米复合物在氮气氛下约 425℃ 开始分解. 从表 1 可知, FPI 玻璃化转变温度在 293℃ 左右, 接枝共聚物的玻璃化转变温度随接枝浓度的增加而下降. FPI 与 MA-POSS 接枝共聚后, 降低了 FPI 主链的刚性, 增加了聚合物的摩尔自由体积, 从而导致共聚物的玻璃化温度下降.

图 4 为 MA-POSS(图 4a)与不同 PMA-POSS 含量的 POSS/FPI 纳米复合物(图 4b~d)及 FPI(图 4e)的 X-射线衍射曲线. 在 MA-POSS 的衍射曲线中, 有五个不同的衍射峰 $2\theta = 8.2^\circ, 11.1^\circ, 12.3^\circ, 19.2^\circ$ 及 24.9° , 分别对应 $d = 1.07, 0.79, 0.71, 0.46$ 和 0.36 nm 的晶面间距, 其中对应于 $d = 1.07$ nm 的衍射峰是由 POSS 单元的大小引起的, 其余峰是由 POSS 单元的斜方六面体晶体结构产生的^[26]; FPI 是无定形结构, 观察不到 X-射线衍射峰. 在 MA-POSS 含量为 20.1 mol%、15.6 mol% 及 12.3 mol% 的 POSS/FPI 纳米复合物的衍射图中, 分别在 $8.3^\circ, 9.2^\circ$ 和 9.3° 处观察到一个小的但很明显的衍射峰, 表明在共聚物中 POSS 晶体结构存在.

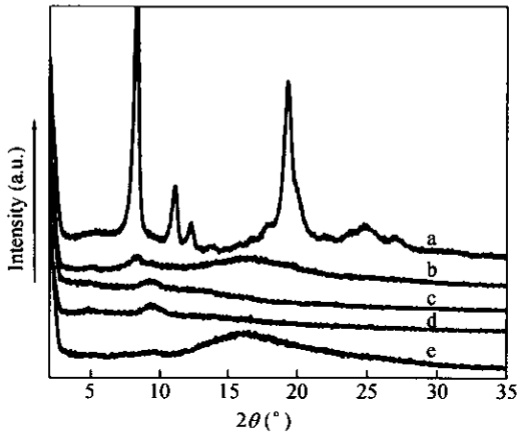


Fig. 4 X-ray diffraction curves of (a) the methacrylcyclopentyl-POSS, the POSS/FPI nanocomposites containing (b) 20.1 mol%, (c) 15.6 mol%, and (d) 12.3 mol% MA-POSS, and (e) the pristine FPI

图 5(a)和 5(b)分别为 FPI 和 POSS/FPI 纳米复合物薄膜的断裂面场致发射扫描电镜(FESEM)形貌图. 由图 5(a)可见, FPI 薄膜断裂面呈现致密(无孔)的形貌. 图 5(b)中, 对于 MA-POSS 含量为 20.1 mol% 的共聚物, 呈现尺寸为 10~20 nm 的孔隙(黑点). 这些孔隙可能是 PMA-POSS 支链和 FPI 主链的堆积引起的外在孔隙. 图 6 为 MA-POSS 含量为 20.1 mol% 的 POSS/FPI 纳米复合物薄膜截面的透射电镜(TEM)形貌图. 图中揭露了层状结构,

这证明了 FPI 基质中 POSS 微晶有序排列的形成, 同时是 PMA-POSS 支链中 POSS 单元的自组装结果. POSS 单元的自组装可能是由于在酰亚胺基(O=C—N)之间极性-极性作用力与 POSS 中环戊基团之间的范德华作用力不同引起的 POSS 晶体与 FPI 主链相分离造成的.

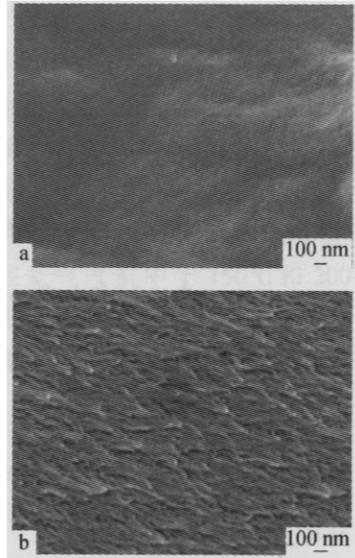


Fig. 5 FESEM images of fractured surface of (a) the pristine FPI film and (b) the POSS/FPI nanocomposite film containing 20.1 mol% MA-POSS

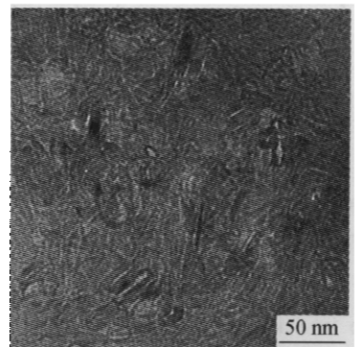


Fig. 6 Transmission electron micrograph of cross-section of the POSS/FPI nanocomposite film containing 20.1 mol% MA-POSS

表 1 列出了 POSS/FPI 纳米复合物的介电常数(κ)和密度(d), 纳米复合物的介电常数随着共聚物中 PMA-POSS 接枝量的增加而下降. 与 FPI 薄膜的介电常数为 3.1 相比, MA-POSS 含量为 20.1 mol% 的 POSS/FPI 纳米复合物具有较低的介电常数, 约为 2.1(测量条件为 1 MHz). 纯 POSS 大分子具有很低的介电常数, 约在 2.1~2.7 之间, 这是由于 POSS 单元本身存在内在纳米孔隙引起的^[15]. 纳米多孔 POSS/FPI 纳米复合物薄膜的介电常数取决于 FPI 基体本身的 κ 值和引进 PMA-

POSS 接枝链后引起的形貌和孔隙变化. 由于这些纳米复合薄膜的孔隙率难以测量(如, 很难利用小角 X-射线散射测出这些孔径分布), 因此, 采用一个简单的方法测量这些薄膜的相对孔隙率. 相对孔隙率(P_r)的增加可定义为 PMA-POSS 支链与 FPI 主链堆积引起的外在孔隙率(P_b)和 POSS 单元本身纳米孔隙率(P_i)的总和, 并分别由方程(1)和(2)计算得出.

$$P_b = [(\delta - d)/\delta] \times 100\% \quad (1)$$

$$P_i = 0.048 \times \varphi(\text{MA-POSS}) \quad (2)$$

式中测量的 POSS/FPI 纳米复合薄膜的密度(d)定义为薄膜的体积除其质量; 纳米复合物的理论密度(δ), 可由纳米复合物中 PMA-POSS 的重量百分比及 PMA-POSS 和 FPI 的密度(分别为 1.12 和 1.50 g/cm³)估算得出; $\varphi(\text{MA-POSS})$ 为纳米复合物中 MA-POSS 的体积百分比. 大小约 2 nm POSS 单元包含 0.54 nm 的纳米孔隙, 代表了 POSS 单元的孔隙率为 4.8 vol%^[15]. 对于 MA-POSS 含量为 20.1 mol% 的 POSS/FPI 纳米复合物, 其相对孔隙率增加约等于 15.8%.

假设纳米复合物的介电常数与两组分的摩尔浓度成线性关系, 由此计算得出 MA-POSS 含量为 20.1 mol% 的 POSS/FPI 纳米复合物的介电常数为 2.9. 然而, 其实际测量值约为 2.1, 因此, POSS 单元核心的固有纳米孔隙率不是引起纳米复合物介电常数降低的唯一原因. 介电常数的降低可能来

自于 POSS 单元的纳米孔隙和 PMA-POSS 接枝到 FPI 主链引起的外在孔隙等两部分贡献, 随纳米复合物薄膜中 PMA-POSS 的含量增加, 相对孔隙率的增加和密度下降可以说明这一点(见表 1). PMA-POSS 分子的接枝到 FPI 主链引起的纳米复合膜总孔隙率的增加, 可解释为 FPI 主链和 PMA-POSS 支链之间的空间相互作用引起的纳米复合物的自由体积增加所致. 纳米复合物自由体积的增加与 FPI 接枝共聚物的玻璃化转变温度(T_g)比原始 FPI 低并随着 PMA-POSS 接枝浓度的增加而下降的事实相符. 本文报道了一种简单方法制备 FPI 接枝 PMA-POSS 共聚物, 获得具有低且可调介电常数的 FPI 薄膜.

通过热引发甲基丙烯酸环戊基-POSS (MA-POSS) 与臭氧预处理的含氟聚酰亚胺(FPI)接枝共聚制备了含有 FPI 与 POSS 接枝链的纳米复合物. 获得的纳米复合物的介电常数比原始 FPI 更低, 这是由于接枝链中较少极性 POSS 单元引起的自由体积增加及 POSS 单元本身纳米孔隙的结果. 改变共聚物中接枝链 PMA-POSS 的摩尔浓度可以调节纳米复合物薄膜的介电常数. 当 POSS/FPI 纳米复合物中 MA-POSS 含量为 20.1 mol% 时, 其介电常数达到 2.1. MA-POSS 与 FPI 通过自由基接枝共聚提供了相对简便且有效的方法制备超低且可调介电常数的纳米复合物, 并很好保持了含氟聚酰亚胺主链.

REFERENCES

- Maier G. Prog Polym Sci, 2001, 26: 3 ~ 65
- Feger C, Franke H. Polyimides Fundamentals and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. 7 ~ 120
- Wang Z, Mitra A, Wang H, Huang L, Yan Y. Adv Mater, 2001, 13: 1463 ~ 1466
- Connor E F, Sundberg L K, Kim H C, Cornelissen J J, Magbitang T, Rice P M, Lee V Y, Hawker C J, Volksen W, Hedrick J L, Miller R D. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 3785 ~ 3788
- Hedrick J L, Magbitang T, Connor E F, Glauser T, Volksen W, Hawker C J, Lee V Y, Miller R D. Chem Eur J, 2002, 8: 3308 ~ 3319
- Loo L S, Gleason K K. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4: C81 ~ C86
- Gagliani J, Supkis D E. Adv Astronaut Sci, 1979, 38: 193 ~ 197
- Krutchen C M, Wu P. US patent, 4 535 100. 1985-08-13
- Narkis M, Paterman M, Boneh H, Kenig S. Polym Eng Sci, 1982, 22: 417 ~ 428
- McWhirter R J. Energy Res Abs, 1981, 6: 2627 ~ 2631
- Hedrick J L, Carter K R, Richter R, Miller R D, Russell T P. Chem Mater, 1998, 10: 39 ~ 49
- Carter K R, DiPietro R A, Sanchez M I, Swanson S A. Chem Mater, 2001, 13: 213 ~ 221
- Chen Y W, Wang W C, Yu W H, Yuan Z L, Kang E T, Neoh K G, Krauter B, Greiner A. Adv Funct Mater, 2004, 14: 471 ~ 478
- Chen Y W, Wang W C, Yu W H, Kang E T, Neoh K G, Vora R H, Ong C K, Chen L F. J Mater Chem, 2004, 14: 1406 ~ 1412
- Zhang C, Babonneau F, Bonhomme C, Laine R M, Soles C L, Hristov H A, Yee A F. J Am Chem Soc, 1998, 120: 8380 ~ 8391
- Su R Q, Müller T E, Prochazka J, Lercher J A. Adv Mater, 2002, 14: 1369 ~ 1373

- 17 Kim H C, Wilds J B, Kreller C R, Volksen W, Brock P J, Lee V Y, Magbitang T, Hedrick J L, Hawker C J, Miller R D. *Adv Mater*, 2002, 14: 1637 ~ 1639
- 18 Leu C M, Reddy G M, Wei K H, Shu C F. *Chem Mater*, 2003, 15: 2261 ~ 2265
- 19 Leu C M, Chang Y T, Wei K H. *Chem Mater*, 2003, 15: 3721 ~ 3727
- 20 Leu C M, Chang Y T, Wei K H. *Macromolecules*, 2003, 36: 9122 ~ 9127
- 21 Uyama Y, Kato K, Ikada Y. *Adv Polym Sci*, 1998, 137: 1 ~ 39
- 22 Xu G X, Lin S G. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys*, 1994, C34: 555 ~ 606
- 23 Boutevin B, Robin J J, Torres N, Casteil J. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 78 ~ 89
- 24 Vora R H, Krishnan P S G, Goh S H, Chung T S. *Adv Funct Mater*, 2001, 11: 361 ~ 373
- 25 Wang W C, Vora R H, Kang E T, Neoh K G, Liaw D J. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 784 ~ 794
- 26 Zheng L, Waddon A J, Farris R J, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2002, 35: 2375 ~ 2379

PREPARATION OF FLUORINATED POLYIMIDE/POSS NANOCOMPOSITES WITH ULTRA-LOW DIELECTRIC CONSTANT BY GRAFT COPOLYMERIZATION

CHEN Yiwang¹, NIE Huarong¹, CHEN Lie¹, KANG En-Tang²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047)

(² Department of Chemical Engineering, National University of Singapore, Singapore 119260)

Abstract Nanocomposites of fluorinated polyimides (FPI) with covalently grafted polymethacrylate side chains containing polyhedral oligomeric silsesquioxane ($R_7R'Si_8O_{12}$ or POSS) units were prepared by thermally-initiated free-radical graft polymerization of methacrylcyclopentyl-POSS (MA-POSS) with the ozone-pretreated FPI. The chemical composition and structure of the FPI with grafted methacrylcyclopentyl-POSS side chains were characterized by nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and X-ray diffraction (XRD). The morphology of the POSS/FPI nanocomposite films was observed by field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). A layer-by-layer structure was revealed, which supports the formation of an ordered architecture by POSS crystallites in the FPI matrix, as the result of self-assembled POSS units of MA-POSS side chains. The POSS/FPI nanocomposite films had both lower and tunable dielectric constants, in comparison with that of the pristine FPI films. Dielectric constants (κ 's) of about 2.5 to 2.1 were obtained. The reduction of dielectric constant was most likely due to a combined contribution of the nanoporosity of the POSS units and the external porosity introduced by the grafting of MA-POSS to the FPI chains.

Key words Dielectrics, Nanocomposites, POSS, Graft polymerization, Fluorinated polyimide