

# 低介电聚酰亚胺的制备及研究进展

佟望舒<sup>1</sup>,张以河<sup>1</sup>,张茜<sup>1</sup>,吕凤柱<sup>1</sup>,余黎<sup>1</sup>,安琪<sup>1</sup>,高迪<sup>2</sup>,刘雷鹏<sup>1</sup>

1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083

2. 山东非金属材料研究所,济南 250031

**摘要** 介绍了近年来国内外低介电常数聚酰亚胺(PI)及其复合材料的制备方法,重点讨论了介孔氧化硅、二氧化硅管和多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)在降低PI介电常数方面的应用,并对低介电常数聚酰亚胺材料的发展前景进行了展望,指出将多孔材料添加到PI中,形成具有骨架结构的孔洞,所制备出的复合材料,具有较低介电常数的同时也有较好的力学性能,为低介电PI材料的制备提供了一条新思路。

**关键词** 聚酰亚胺;低介电常数;复合材料

**中图分类号** TB332

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.009

## Preparation and Development of Polyimide with Low-permittivity

TONG Wangshu<sup>1</sup>, ZHANG Yihe<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, LÜ Fengzhu<sup>1</sup>, YU Li<sup>1</sup>, AN Qi<sup>1</sup>, GAO Di<sup>2</sup>, LIU Leipeng<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Institute of Shandong Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China

**Abstract** The research progresses for the low dielectric constant polyimide and the composites are reviewed in this paper. The mesoporous silica, the silica tube and the polyhedral oligomeric silsesquioxane are discussed in the context of decreasing the dielectric constant of PI, and the prospects for the development of low dielectric constant PI materials. The preparation by adding porous materials into PI can produce pores with supporting structures, leading to low dielectric properties and good mechanical properties of the composite. It is a new way to prepare PI of low dielectric constant.

**Keywords** polyimide; low dielectric constant; composite

聚酰亚胺(PI)是一类以酰亚胺环为结构特征的高性能聚合物材料,它特殊的酰亚胺环结构使其具有优异的热稳定、机械、介电、力学、耐辐射以及耐溶剂等性能,被广泛用于汽车工业、航空航天的高温零部件以及印制电路材料等<sup>[1,2]</sup>。随着微电子工业的不断发展,互联中的电阻、电容(RC)延迟产生的寄生效应越来越明显,直接影响器件的性能。为解决这一问题,其中一重要解决办法是将低介电常数材料作为层间材料,原有的SiO<sub>2</sub>(介电常数4.3左右),以及普通的PI材料(介电常数3.4左右)已难以满足微电子技术的发展。PI由于具有良好的热稳定性,低吸湿性,与不同底材有良好的黏结性,和高温下与金属导体的反应惰性,是作为层间的理想材料<sup>[3]</sup>。因此,为进一步降低PI的介电常数,开发新型低介电常数PI已成为该领域的研究热点,也是微电子产品进步的关键技术之一<sup>[4]</sup>。研究表明,使得PI介电常数下降的方法主要有添加含氟基团、制备多孔PI以及添加其他矿物等方法<sup>[3-9]</sup>。其

中将PI与填料复合是一种有效提高PI性能的方法,可以有效地降低介电常数,同时具有良好的机械性能和热稳定性,以及很好的应用前景。本文主要就近年来国内外低介电常数PI的制备方法,重点对低介电PI纳米复合材料进行综述,并对低介电常数PI的发展前景进行了展望。

### 1 低介电聚酰亚胺的制备方法

#### 1.1 含氟基团的聚酰亚胺的制备

通常采用含氟二酐或含氟二胺单体反应得到含氟PI。将含氟基团引入PI降低聚合物的介电常数的原因有二。首先,氟原子具有较强的电负性,可以更好的固定电子,降低高分子的电子和离子的极化率,达到降低高分子介电常数的目的。其次,氟原子的引入降低了高分子链的规整性,增加了体系的自由体积分数,使得分子间空隙增大而降低介电常数,通常引入氟元素可以将介电常数降低到3以下<sup>[10-14]</sup>。但

收稿日期:2013-12-13;修回日期:2014-01-22

作者简介:佟望舒,博士,研究方向为介电复合材料,电子信箱:tongwangshu@163.com;张以河(通信作者),教授,研究方向为复合材料、纳米材料资源综合利用,电子信箱:zyh@cugb.edu.cn

引用格式:佟望舒,张以河,张茜,等.低介电聚酰亚胺的制备及研究进展[J].科技导报,2014,32(9):63-66.

是,氟基团的引入往往会导致PI的黏结强度、玻璃化转变温度和机械强度降低,热膨胀系数提高。同时,要达到好的效果必须导入较高比例的氟原子,使得PI的成本明显增加<sup>[3]</sup>。

### 1.2 多孔聚酰亚胺的制备

将介电常数最低的空气以纳米尺寸均匀分散在PI中,严格控空气孔洞的大小和分布,通过在聚酰亚胺中引入大量均孔洞结构,提高其中空气体积率,是获得低介电聚酰亚胺材料的一种有效途径<sup>[15-19]</sup>。目前,制备多孔聚酰亚胺材料的方法主要有热和光降解法、化学溶剂法、导入具有纳米孔洞结构的杂化材料等。利用热和光降解或溶剂溶解制备多孔PI,通常需要将热、光降解剂,或是易溶解材料引入到PI基体中,制备方法简单,得到的介电常数小,但经常遇到外加试剂难以完全脱除的情况,同时对PI孔洞结构的可控性差,易产生应力集中等问题。将具有现成孔洞结构的微粒引入到PI体系制备纳米复合材料,不产生低分子挥发物,无溶剂污染,减少能耗,对材料孔洞结构的可控性强,同时有助于提高力学等相关性能,但通常得到的介电常数与前一类相比较为高。

#### 1.2.1 热和光降解法

研究者利用微孔发泡的机制,以热稳定性的PI为连续相,热不稳定聚合物为分散相,在空气中热氧化使热不稳定聚合物降解为低分子产物,低分子产物在PI连续相内扩散、逸出,从而留下纳米级尺寸的空隙,制备成具有超低介电常数的PI纳米泡沫材料<sup>[20]</sup>。Zhang等<sup>[21]</sup>将聚环氧乙烷(PEO)添加到PI中,制备成PEO/PI,利用高温亚胺化这一过程将PEO从PI中去除,形成气孔,孔径范围40~200 nm,当其体积分数为10.9%时,其介电常数为2.4(1000 Hz),制备成具有高热稳定性,低介电常数的PI薄膜。Jin等<sup>[22]</sup>将Pluronic嵌段共聚物加入聚酰胺酸中,通过自组装,形成球形颗粒的堆垛结构,通过的亚胺化,溶液蒸发,Pluronic嵌段共聚物模板被移除,形成了多孔PI结构,形成直径小于50 nm的多孔结构,其介电常数最小为1.92。Xi等<sup>[23]</sup>将聚二甲基硅氧烷引入到PI链段上,当在较高温度时,聚二甲基硅氧烷产生CO<sub>2</sub>,在膜中产生纳米孔。当聚二甲基硅氧烷质量分数为25%时(同时还有5%,4,4-二苯基甲烷异氰酸酯),其介电常数为2.58,且有更好的耐湿性能和机械性能。Huang等<sup>[6]</sup>将甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯作为光敏剂加入到SiO<sub>2</sub>/PI中,引发复合材料的光敏性,产生了多孔结构,复合材料最小介电常数为1.82,同时, SiO<sub>2</sub>的添加也提高了复合材料的热稳定性。

#### 1.2.2 化学溶剂法

研究者以PI为连续相,将分散在PI中的纳米填充物通过溶剂进行溶解或刻蚀,留下填充物原来所占的空间,形成由空气填充的多孔PI。Zhang等<sup>[24]</sup>制备氧化硅/PI复合薄膜,用HF溶液对复合薄膜进行处理,将氧化硅刻蚀掉后,形成多孔薄膜,并对其介电性能进行表征,得到介电常数为1.9。Jiang等<sup>[25]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了SiO<sub>2</sub>,然后制备了SiO<sub>2</sub>/PI复合薄膜,用HF溶液处理PI杂化膜,去除SiO<sub>2</sub>微粒,获得洞尺寸分布在20~120 nm的多孔PI膜。当SiO<sub>2</sub>质量分数为20%时,

其介电常数为1.84。Wang等<sup>[7]</sup>将SiO<sub>2</sub>微球作为模板,用HF进行刻蚀,制备了具有3层孔结构的多孔PI薄膜,孔的大小可以依靠SiO<sub>2</sub>微球模板的大小进行调整,当PI的孔隙率为37%时,其介电常数降为2.57。

#### 1.2.3 添加具有纳米孔洞结构的材料

采用上述热降解或溶剂溶解方式制备多孔PI过程中,经常遇到高分子难以完全脱除,所形成的孔洞封闭性不好,易产生应力集中、塌陷和团聚等问题,破坏了PI薄膜的均匀性,使其物化性能降低,难以满足电子电器的使用要求。因此,将具有现成孔洞结构的微粒引入到PI体系制备纳米复合材料已成为获得低介电常数PI的一种更为实用的方法。这种方法不产生低分子挥发物,无污染,能够有效避免前面方法所产生的一些缺陷<sup>[3,26]</sup>。将介孔氧化硅<sup>[27-29]</sup>、二氧化硅管<sup>[8,30-31]</sup>以及多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)的孔洞<sup>[9,32-39]</sup>结构引入聚酰亚胺体系制备低介电复合材料都有所报道。

## 2 低介电聚酰亚胺纳米复合材料的制备

### 2.1 介孔氧化硅/聚酰亚胺

Lee等<sup>[27]</sup>用水热的方法制备直径80~140 nm的介孔氧化硅,添加到PI中后,当介孔氧化硅质量分数为5%,其复合材料的介电常数达到2.45,同时复合材料的热稳定性也随着介孔氧化硅含量的增加而有所提高。Lin等<sup>[28]</sup>制备了SBA-15型和SBA-16型介孔氧化硅,然后将介孔氧化硅用3-氨丙基三乙氧基硅烷进行表面改性,最后通过原位聚合的方法制备了介孔氧化硅/PI复合薄膜,当SBA-15质量分数为3%时,介电常数为2.73,当SBA-16质量分数为7%时,介电常数为2.61。且其热稳定性和动态力学性能都有所提高,同时机械性能也降低很少,这是因为介孔二氧化硅的改性,提高了界面作用。

### 2.2 二氧化硅管/聚酰亚胺

Zhang等<sup>[8]</sup>利用自组装的方法制备了二氧化硅空心管,与PI的前驱体在溶剂中混合,添加的二氧化硅空心管质量分数分别为1%、3%、10%、20%,然后经过50~300℃过程升温成膜。在-150~150℃下进行介电性能测试,在150℃下,质量分数为3%的二氧化硅空心管/PI复合材料的介电常数为2.9,同时在质量分数为1%~3%的复合薄膜中,膜的强度、模量以及破坏应变都有所提高<sup>[30]</sup>。Yudin等<sup>[31]</sup>制备了二氧化硅空心管(Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>),当空心管的体积分数为5.9%时,其介电常数为2.2,同时复合薄膜的气体阻隔性也得到了增强。

### 2.3 POSS/聚酰亚胺

POSS是一种具有纳米笼形结构的有机无机杂化分子,其内部含有纳米空腔,POSS是由Si与O元素组成的无机内核及核外包围的有机基团,所以POSS与聚合物复合具有良好的相容性,使得POSS不宜团聚。POSS所形成的无机内核(Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>)具有优异的抗氧化性和耐热性,是引入PI薄膜的理想材料,形成的纳米孔大小均一,容易导入空气,能有效地降低介电常数而不影响力学性能,是制备低介电常数PI的理想材料<sup>[3]</sup>。近年来,基于POSS的PI/POSS杂化薄膜的研究成为介

电材料研究的一个热点。

Lee 等<sup>[36]</sup>将 POSS 加入到 PI 的前驱体溶液中,最后制得 POSS/PI 复合薄膜,当 POSS 的质量分数为 10% 时,其介电常数为 2.65,其介电常数和热膨胀系数随着 POSS 的含量增加而下降。Devaraju 等<sup>[37]</sup>将笼形八氨基苯基硅倍半氧烷加入到 PI 的前驱体溶液中,高温后制得 POSS/PI,当 POSS 质量分数为 15% 时,其介电常数为 2.68,并具有很好的热稳定性。Lin 等<sup>[38]</sup>将 PI 前驱体用偶联剂 3-氨基丙基三甲氧基硅烷进行改性,再加入甲基倍半硅氧烷低聚物,在高温下反应,最后制备了 POSS/PI,其延缓了复合材料的相分离,同时其热性能和机械性能也大幅提高,介电常数也有所下降。Somboonsub 等<sup>[39]</sup>将 POSS 加入到 PI 中,形成了密度低,自由体积大的复合材料,使得介电常数也下降至 2.54。

#### 2.4 其他矿物/聚酰亚胺

Zhang 等<sup>[40]</sup>将有机改性的蒙脱石与 PI 混合,制备了蒙脱石/PI 复合材料,研究其介电和机械性能。当蒙脱石质量分数高于 1%,可以有效地降低 PI 的介电常数,随着蒙脱石含量的增加而减小。当蒙脱石质量分数为 1%~3% 时,复合薄膜的强度、模量以及延展性在室温和低温条件下都有所提高<sup>[41]</sup>。Zhang 等<sup>[42]</sup>将云母添加到 PI 中,在 -150~150℃ 下研究其介电和机械性能。复合薄膜的介电常数随着云母质量分数的增加而减小,当云母质量分数为 20% 时,其介电常数达到 2.7。当云母质量分数小于 10% 时,其复合材料的强度和刚度是持续增长的<sup>[43]</sup>。

### 3 结论

近年来,低介电 PI 的方法和种类日益增多,各种方法有其各自的优缺点。当 PI 中引入氟时,可以较大幅度降低介电常数,但其生产成本较高。多孔 PI 的制备,无疑是最简洁且有效的一种方法,但采用一般的方法,如热、光降解或用化学试剂溶解的办法,制得的泡沫材料孔洞分布不均匀,气泡容易连接、相通造成共连续相或塌陷,且在 PI 基体中引入比例过高的孔洞结构,会造成 PI 的力学和热学性能明显降低,难以达到电子工业的基本要求。所以,制备具有超低介电常数且力学和热学性能良好,甚至可以提高的 PI 材料,成为目前关注的一个重要问题。采用添加介孔氧化硅、二氧化硅管、POSS 及其他矿物的方法,在降低 PI 介电常数的同时也大幅提高其热学和力学性能,其中添加具有孔结构的材料更有利于降低 PI 介电常数。将多孔材料引入 PI 中,形成具有骨架结构的孔洞,一方面可以引入介电常数较低的空气,同时也可以作为骨架用于支撑孔结构。介孔氧化硅已经市场化,价格低廉,相比二氧化硅管的制备工艺较为复杂且成本较高,但介孔氧化硅与 PI 的相容性较差,需进行表面改性,才能再进行大量填充。POSS 具有有机基团又含有无机骨架,提供孔洞结构的同时又与 PI 有较好的相容性,在降低 PI 介电常数方面仍有很大潜力。

致谢:感谢教育部科学技术研究重点项目(107023)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Jiang L Y, Leu C M, Wei K H. Layered Silicates/fluorinated polyimide nanocomposites for advanced dielectric materials applications[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(16): 426-429.
- [2] 李艳,付绍云,林大杰,等. 二氧化硅/聚酰亚胺纳米杂化薄膜室温及低温力学性能[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(2): 11-15.  
Li Yan, Fu Shaoyun, Lin Dajie, et al. Mechanical properties of polyimide composites filled with SiO<sub>2</sub> nano-particles at room and cryogenic temperatures[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(2): 11-15.
- [3] 赵春宝,金鸿,陈森,等. 低介电常数聚酰亚胺材料制备的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(2): 33-37.  
Zhao Chunbao, Jin Hong, Chen Sen, et al. Research progress in preparation of low dielectric constant polyimide[J]. *Insulating Material*, 2010, 43(2): 33-37.
- [4] 刘金刚,杨海霞,王丽芳,等. 含氟芳杂环高分子及其在微电子工业中的研究进展[J]. *高分子通报*, 2003(5): 17-27.  
Liu Jingang, Yang Haixia, Wang lifang, et al. Fluorinated heteroaromatic polymers and applications in microelectronics industry[J]. *Polymer Bulletin*, 2003(5): 17-27.
- [5] 李艳青,唐旭东,董杰. 低介电常数聚酰亚胺的研究进展[J]. *合成技术及应用*, 2010, 25(2): 29-32.  
Li Yanqing, Tang Xudong, Dong Jie. Progress of polyimide with low dielectric constant[J]. *Synthetic Technology and Application*, 2010, 25(2): 29-32.
- [6] Huang S H, Don T M, Lai W C, et al. Porous structure and thermal stability of photosensitive silica/polyimide composites prepared by sol-gel process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(4): 2019-2029.
- [7] Wang Q H, Wang C, Wang T M. Controllable low dielectric porous polyimide films templated by silica microspheres: Microstructure, formation mechanism, and properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389(1): 99-105.
- [8] Zhang Y H, Lu S G, Li Y Q, et al. Novel silica tube/polyimide composite films with variable low dielectric constant[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(8): 1056-1059.
- [9] Ming L C, Te C Y. Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss) nanocomposites via poss-diamine [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(24): 9122-9127.
- [10] Yang C P, Su Y Y. Properties of organosoluble aromatic polyimides from 3'-trifluoromethyl-3,4'-oxydianiline[J]. *Polymer*, 2003, 44: 6311-6322.
- [11] Yang C P, Su Y Y, Hsu M Y. Organo-soluble and lightly-colored fluorinated polyimides based on 2,2-bis [4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]hexafluoropropane dianhydride and aromatic bis(ether amine)s bearing pendent trifluoromethyl groups[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(2): 132-144.
- [12] Hsiao S H, Yu C H. Aromatic poly(ether imide)s bearing isopropylidene or hexafluoropropylidene links in the main chain[J]. *Journal of Polymer Research*, 1996, 3(4): 247-256.
- [13] Li H S, Liu J G, Ru J M I, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated aromatic polyimides derived from 1,1-bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-1-(3,5-difluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoro-eth-

- ane and various aromatic dianhydrides[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(5): 2665-2674.
- [14] Myung B Y, Ahn C J, Yoon T H. Synthesis and characterization of polyimides from novel 1-(3',5'-bis(trifluoromethyl)benzene) pyromellitic dianhydride (6FPPMDA)[J]. *Polymer*, 2004, 45(10): 3185-3193.
- [15] Srisuwan S, Thongyai S, Praserthdam P. Synthesis and characterization of low-dielectric photosensitive polyimide/silica hybrid materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(4): 2422-2427.
- [16] Tan L, Liu S M, Zeng F, et al. A low dielectric constant polyimide/polyoxometalate composite[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(2): 209-214.
- [17] Su Y C, Chen W C, Ou K L, et al. Study of the morphologies and dielectric constants of nanoporous materials derived from benzoxazine-terminated poly( $\epsilon$ -caprolactone)/polybenzoxazine co-polymers[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3758-3766.
- [18] Chen Y, Wang W, Yu W, et al. Nanoporous low-polyimide films via poly(amic acid)s with grafted poly(ethylene glycol) side chains from the raft-mediated process[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(5): 471-478.
- [19] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(19): 3721-3727.
- [20] 李庆春, 覃勇, 杨春波, 等. 超低介电常数聚酰亚胺的开发及应用[J]. *广西化纤通讯*, 2001(2): 22-27.  
Li Qingchun, Qin Yong, Yang Chunbo, et al. Ultra-low dielectric constant, such as the development and application of polyimide[J]. *Guangxi Fiber Communications*, 2001(2): 22-27.
- [21] Zhang Y H, Yu L, Zhao L H, et al. Dielectric and thermal properties of polyimide-poly(ethylene oxide) nanofoamed films[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(8): 2281-2285.
- [22] Jin Y X, Tang J, Hu J, et al. One-step fabrication of ultralow dielectric polyimide films consisting of size-controlled mesoporous nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 392(1): 178-186.
- [23] Xi K, Meng Z, Heng L, et al. Polyimide-polydimethyl-siloxane copolymers for low-dielectric-constant and moisture-resistance applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(3): 1633-1641.
- [24] Zhang Y H, Yu L, Su Q S, et al. Fluorinated polyimide - silica films with low permittivity and low dielectric loss[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(4): 1958-1963.
- [25] Jiang L Z, Liu J G, Wu D Z, et al. A methodology for the preparation of nanoporous polyimide films with low dielectric constants [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 510(1-2): 241-246.
- [26] 谭麟, 赵建青, 曾仿, 等. 低介电常数聚酰亚胺制备的研究进展[J]. *石油化工*. 2008, 37(7): 744-749.  
Tan Lin, Zhao Jianqing, Zeng Fang, et al. Progress in synthesis of low dielectric constant polyimide[J]. *Petrochemical Technology*, 2008, 37(7): 744-749.
- [27] Lee T, Park S S, Jung Y, et al. Preparation and characterization of polyimide/mesoporous silica hybrid nanocomposites based on water-soluble poly(amic acid) ammonium salt[J]. *European Polymer Journal* 2009, 45(1): 19-29.
- [28] Lin J J, Wang X D. Novel low-k polyimide/mesoporous silica composite films: Preparation, microstructure, and properties[J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 318-329.
- [29] Min C K, Wu T B, Yang W T, et al. Functionalized mesoporous silica/polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(6): 1570-1578.
- [30] Zhang Y H, Li Y Q, Li G T, et al. Polyimide-surface-modified silica tubes: Preparation and cryogenic properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(8): 1939-1945.
- [31] Yudin V E, Otaigbe J U, Gladchenko S, et al. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties[J]. *Polymer*, 2007, 48(5): 1306-1315.
- [32] Ming L C, Chang Y T. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low dielectric film applications[J]. *Chemistry Materials*, 2003, 15(19): 3721-3727.
- [33] Verker R, Grossman E, Gouzman I, et al. Trisilanolphenyl POSS-polyimide nanocomposites: structure-properties relationship[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(13): 2178-2184.
- [34] Wahab M A, Mya K Y, He C. Synthesis, morphology, and properties of hydroxyl terminated- POSS/Polyimide low nanocomposite films[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(17): 5887-5896.
- [35] Somboonsub B, Thongyai S, Praserthdam P. Dielectric properties and solubility of multilayer hyperbranched polyimide/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(5): 3292-3302.
- [36] Lee Y J, Huang J M, Kuo S W, et al. Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric applications[J]. *Polymer*, 2005, 46(1): 173-181.
- [37] Devaraju S, Vengatesan M R, Selvi M, et al. Synthesis and characterization of bisphenol-A ether diamine-based polyimide POSS nanocomposites for low K dielectric and flame-retardant applications[J]. *High Performance Polymers*, 2012, 24(2): 85-96.
- [38] Lin W J, Chen W C. Synthesis and characterization of polyimide/oligomeric methylsilsesquioxane hybrid films[J]. *Polymer International*, 2004, 53(9): 1245-1252.
- [39] Somboonsub B, Thongyai S, Praserthdam P. Dielectric properties and solubility of multilayer hyperbranched polyimide/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(5): 3292-3302.
- [40] Zhang Y H, Dang Z M, Fu S Y, et al. Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 401(4-6): 553-557.
- [41] Zhang Y H, Wu J T, Fua S Y, et al. Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films [J]. *Polymer* 2004, 45(22): 7579-7587.
- [42] Zhang Y H, Dang Z M, Xin J H, et al. Dielectric properties of polyimide-mica hybrid films[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(18): 1473-1477.
- [43] Zhang Y H, Fu S Y, Li R K Y, et al. Investigation of polyimide-mica hybrid films for cryogenic applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(11-12): 1743-1748.

(责任编辑 吴晓丽)