

含羧基聚酰亚胺共聚物的挠性覆铜板的制备与性能

刘国淑¹, 刘瑞翔¹, 瞿伦君^{1,2}, 唐海龙¹, 杨朝龙¹, 李又兵¹

(1.重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054; 2.重庆文理学院微纳米材料工程与技术重庆市高校重点实验室,重庆 402160)

摘要:以4,4'-对苯二氧双邻苯二甲酸酐(HQDPA)和不同比例的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)及3,5-二氨基苯甲酸(DABA)为反应单体,通过共聚的方法,制备了一系列聚酰亚胺(PPA),将其涂覆于铜箔表面,通过热酰亚胺化后得到无胶型挠性覆铜板(FCCL)。研究表明,当二胺为DABA时,聚酰亚胺的力学性能和热学性能最好,表面接触角为61.3°,热膨胀系数为 $24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,介电常数为3.58,制备得到的FCCL的剥离强度达到1.18 N/mm。这种含羧基结构的聚酰亚胺的性能可以满足无胶型挠性印制电路对基底膜材料的尺寸稳定性和粘接性能的要求。

关键词:聚酰亚胺;挠性覆铜板;剥离强度;二氨基苯甲酸

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)03-000

近年来,随着各类电子产品向轻薄化、多功能化发展,作为电子工业加工制作印制电路板基础材料的挠性覆铜板(FCCL)因其具有轻薄、可挠曲等优点,广泛应用于手机、平板、液晶显示器等领域^[1-3]。挠性覆铜板是指在聚合物绝缘薄膜的表面通过一定的工艺处理,与铜箔黏接在一起形成的层压复合材料。相较于采用聚酰亚胺(PI)/胶黏剂/铜箔3层结构材料构成的传统3-FCCL,采用聚酰亚胺/铜箔2层结构材料构成的无胶剂型2-FCCL具有更高的耐热性、尺寸稳定性和轻薄性,成为近年来制作印制电路板发展高端电子产品的首选^[4,5]。

在无胶剂型FCCL中,PI薄膜往往需要兼具绝缘基膜和黏接剂的功能。因此,这类PI薄膜须同时满足良好的绝缘性、尺寸稳定性、力学性能和黏接性能的要求^[6]。但是,在PI薄膜与铜箔高温热压过程中,由于聚酰亚胺的加工流动性及黏接性能较差等原因,导致了无胶剂型FCCL可靠性较差、良率偏低^[7,8]。郭海泉等^[9,10]在二胺单体引入含氮的吡啶和嘧啶结构,制备得到的聚酰亚胺黏接强度最高达

1.97 N/mm,热膨胀系数低至 $8.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;刘金刚等^[11,12]通过在二胺单体中引入咪唑结构,制备了几乎黑色的聚酰亚胺薄膜,热膨胀系数仅为 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,黏接强度最高为1.23 N/mm;何光建等^[13]通过涂覆多层热塑性聚酰亚胺薄膜,制备得到的双面挠性覆铜板的剥离强度高达1.22 N/mm,为高性能多层印刷电路板的设计和制作提供了一种有前景的解决方案。有研究表明,聚酰亚胺与铜箔的界面张力、表面自由能、官能基团性质、界面间反应等都对其黏接性能相关,并用吸附、化学键合和机械互锁等理论进一步解释其黏接机理^[14,15]。而在高度集成的电路板中,电流信号延迟会影响信息的传输速度及容量,特别是高频传输需要使用介电性能更加优异的FCCL。通过增加极性基团提高PI薄膜黏接性能的同时,往往会导致其介电常数和介电损耗的增加。杨士勇等^[16]制备了含酯键和三氟甲基结构二胺CF3-BPTP,制备得到了一系列膨胀系数低于 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的PI薄膜,同时介电常数达到3.3,低于Kapton薄膜。张艺等^[17]采用聚合物的自由体积和 β 松弛理

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0069

收稿日期:2021-08-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52003032);重庆市自然科学基金资助项目(cstc2020jcyj-msxmX0556);重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202001104);重庆理工大学科研启动基金(2019ZD106);材料表界面科学重庆市重点实验室开放基金(KFJJ2001);重庆市研究生科研创新项目(CYS21441)

通讯联系人:瞿伦君,主要从事功能聚酰亚胺材料研究,E-mail: qulunjun@cqu.edu.cn

论,制备了一系列含吡啶结构的二胺 PPy、mBPPy 和 mTPPy,制得的聚酰亚胺介电常数在 2.5~2.8 之间,同时吡啶结构的极性作用可以保证 PI 薄膜具有良好的黏接性能。

相比于含吡啶、咪唑结构的二胺单体,含羧基结构的二胺单体具有更强的氢键作用,较大的偶极矩和极化率有利于提高聚酰亚胺的黏接性能^[18]。采用 PBE0-D3/def2-SVP 理论方法,对模型化合物分子进行结构优化和频率计算,运用 Multiwfn 波函数软

件分析得到其偶极矩和极化率^[19,20]。如 Fig.1 所示,含羧基结构的模型化合物分子的偶极矩达到 7.78 Debye,极化率体积为 0.04031 nm³,远大于苯环、吡啶和咪唑结构。因此,本文以商业化的 3,5-二氨基苯甲酸二胺为单体,制备了一种含羧基聚酰亚胺共聚物。这种共聚物不仅有利于降低聚酰亚胺的软化温度,同时羧基与铜箔之间具有良好的黏接作用,从而制备的无胶剂型 FCCL 能满足挠性覆铜板对耐热型和粘接性能的应用需求。

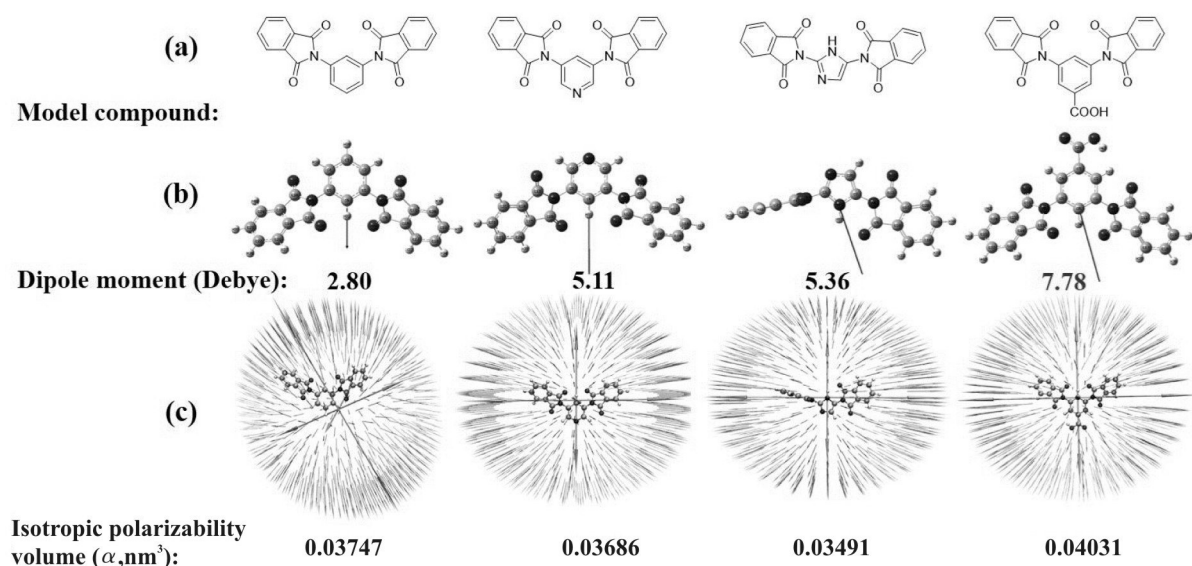


Fig. 1 Dipole moment (b) and Isotropic polarizability volume (c) of the model compounds (a) calculated under the PBE0-D3/def2-SVP theoretical level via ORCA 4.2.1 software package

1 实验部分

1.1 原料与试剂

4,4'-对苯二氧双邻苯二甲酸酐(HQDPA, $\geq 98\%$)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA, $\geq 98\%$):安徽泽升科技有限公司;3,5-二氨基苯甲酸(DABA, $\geq 98\%$)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $\geq 99.9\%$):上海阿拉丁生化科技有限公司。所有原料和试剂均未进一步纯化处理,直接使用。

1.2 样品制备

在常温常压下制备聚酰亚胺时,以溶液体系的固含量为20%为准进行计算加料量。如图2所示,将二酐HQDPA和等物质的量的2种二胺ODA、DABA在强极性非质子有机溶剂DMF中搅拌反应,通入氮气N₂保护,充分反应24 h得到聚酰胺酸(PAA)溶液。其中,2种二胺DABA与ODA的摩尔

比分别为0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0,先将二胺搅拌溶解,然后将二酐分三批次加入,与二胺反应后生成PAA。

采用热酰亚胺化法来制备PI薄膜。将已预聚合所得的PAA溶液先真空抽去其中的气泡,直至烧瓶中溶液表面没有气泡冒出为止。取适量溶液均匀地涂敷于表面洁净干燥的玻璃板和铜箔上面,并用专用刮刀涂覆成膜。将涂有PAA胶液的玻璃板和铜箔放于高温真空烘箱中进行热酰亚胺化处理,梯度加热升温,烘制成PI膜(PI-1, PI-2, PI-3, PI-4, PI-5)。烘制条件为80 °C/2 h, 160 °C/1 h, 240 °C/1 h, 320 °C/1 h。降至室温后,涂覆于铜箔上的PI薄膜则构成FCCL;而涂覆于玻璃板上的PI薄膜经热水浸泡后剥离测试使用。

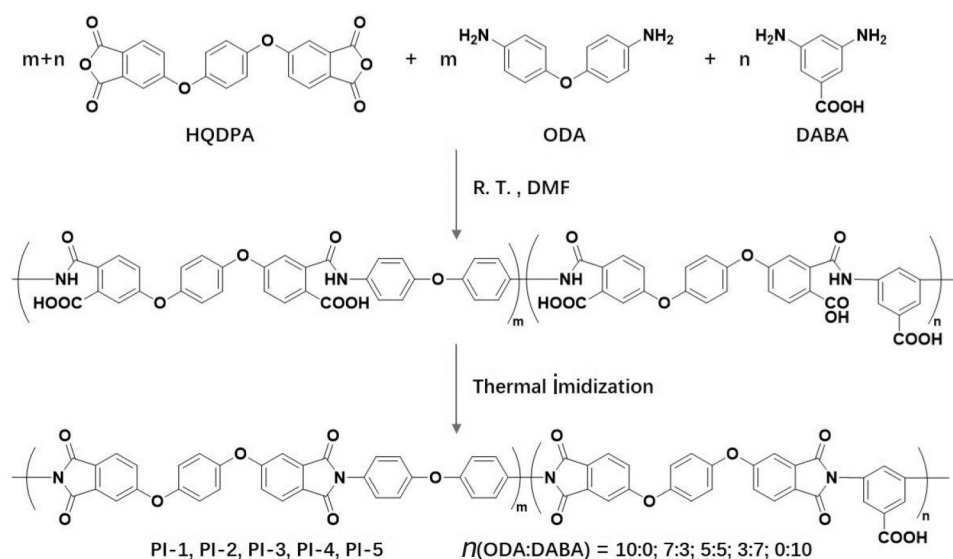


Fig. 2 Synthesis of the PIs derived from HQDPA, ODA and DABA

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析:采用 Thermo Fisher Nicolet IS10 红外光谱仪全反射方法(ATR-IR)测试聚合物相关基团的振动吸收。

1.3.2 物相分析:采用思百吉 PANalytical 的 X 射线衍射仪对聚酰亚胺薄膜的进行物相分析。

1.3.3 相对分子质量及其分布测试:使用 WATERS 1515 凝胶色谱仪(GPC)测试聚酰胺酸 PAA 的相对分子质量及其分布。溶剂 DMF, 温度 30℃。

1.3.4 热稳定性分析:采用 TA-Q50 热失重分析仪(TGA)对聚合物薄膜的热稳定性进行表征。加热速率为 20.00℃/min, N₂ 保护。

1.3.5 热性能分析:采用 TA-Q20 差示扫描量热仪(DSC)对聚合物薄膜的 T_g 进行表征。加热速率为 10.00℃/min, N₂ 保护。

1.3.6 热膨胀系数测试:采用 TA-Q400 静态热机械分析仪(TMA)对聚合物薄膜的热膨胀系数(CTE)进行测试。温度范围为 50~350℃, 升温速率 5℃/min, 测试所施加的静态力为 0.05 N。

1.3.7 力学性能测试:按照 GB/T 1040.3-2006 标准, 采用珠海三思 CMT1000 系列电子万能试验机对聚合物薄膜进行拉伸性能测试。将样品切成 120 mm×10 mm 的薄膜样条, 膜厚仪测量其厚度, 试样原始标距为 10 cm, 每个样品平行测 5 次取平均值; 按照 GB/T 13557-2017 标准, 采用平板夹的方法测试 FCCL 的 180°角的剥离强度, 切割方法制作试样, 切

成 120 mm×3 mm 的薄膜样条, 剥离距离为 6 cm, 每个样品平行测 5 次取平均值。

1.3.8 润湿性分析:按照 GB/T 30693-2014 标准, 采用科诺 SL200KB 接触角测量仪测试聚酰亚胺薄膜的亲疏水性; 按照 GB/T 1034-2008 标准, 采用 METTLER TOLEDO 电子天平测量聚酰亚胺薄膜的吸水性。

1.3.9 介电性能测试:采用 Waynekerr 6500B 阻抗分析仪测试聚酰亚胺薄膜的介电常数和介电损耗。薄膜制样面积为 1 cm², 导电银浆做接触电极。

2 结果与讨论

2.1 PI 的结构表征

采用 ATR-IR 对 5 种聚酰亚胺薄膜进行结构表征。如 Fig.3(a) 所示, 5 种 PI 薄膜在 1780 cm⁻¹ 和 1725 cm⁻¹ 均出现了羰基(C=O)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 在波数为 1370 cm⁻¹ 范围出现 C—N—C 的伸缩振动吸收峰。PI-1 在波数为 3200~3500 cm⁻¹ 附近没有出现氨基 N—H 键的伸缩振动特征吸收峰, 在 725 cm⁻¹ 附近出现亚胺环的弯曲振动峰。而随着二胺组份 DABA 含量的增加, 在 3640 cm⁻¹ 附近出现了 DABA 上羟基(—OH)的伸缩振动特征吸收峰, 且随 DABA 含量的增加特征峰强度明显增强。通过红外谱图分析可知, 5 种薄膜均可观察到聚酰亚胺的特征吸收峰, 说明 PI-1 至 PI-5 都已被成功制备。

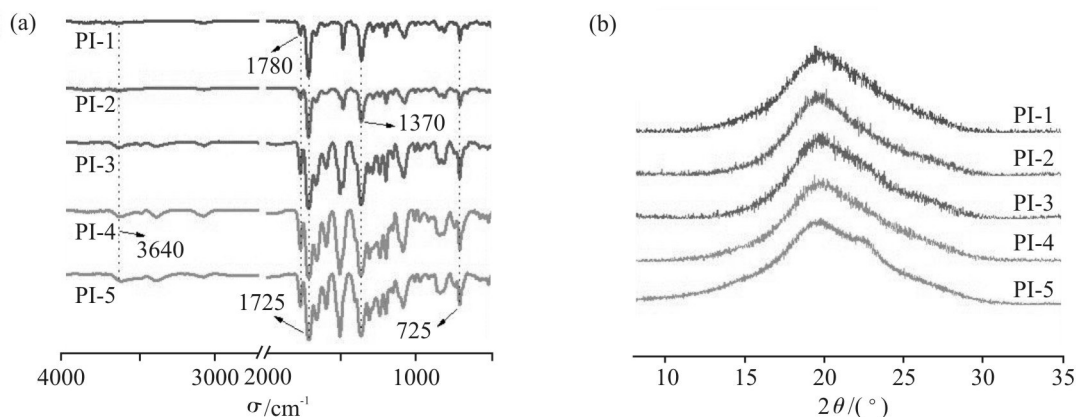


Fig. 3 (a) ATR-IR spectra and (b) X-ray diffraction patterns of the PI films

2.2 PI 的溶解性

将 5 种聚酰亚胺薄膜置于常见的有机溶剂中, 观察它们的固体残留量来判断其溶解性。如 Tab.1 所示, 在 5 种聚酰亚胺中, PI-1 的溶解性最好, 随 DABA 含量的增加, PI-4 和 PI-5 则只有在加热时才部分溶解于 NMP 溶剂中。这是因为 DABA 中没有柔性可旋转的醚键, 随着 DABA 含量的增加, PI 分子链的刚性增强, 分子链间相互作用增强, 溶解性下降。

Fig.3(b)为 PI 薄膜的 X 射线衍射图谱。从图中可以发现, 5 种 PI 均为弥散峰形, 表明为无定形薄膜, 主峰位置在 19.8°; 而 PI-5 在 22.3°处还有 1 个弱峰, 由布拉格方程可知 PI-5 薄膜分子链间距最小,

链间相互作用增强, 导致其溶解性降低。PI-1 的溶解性最大, 溶解于常见的 DMF, DMSO, NMP 非质子型极性溶剂, 而 PI-5 仅部分溶解于 NMP 中。由于制备的聚酰亚胺在 DMF 中的溶解性较差, 因此以凝胶色谱法测得聚酰胺酸来间接反映聚酰亚胺的相对分子质量大小。有研究表明, 热酰亚胺化反应中, 由于溶剂水分和反应生成的水分存在, 同时发生着酰基的水解、分子链断裂、重链合等转变, 这些链的变化将会使聚酰亚胺相对分子质量相对减小^[21,22]。如 Tab.1 所示, 5 种聚酰胺酸均表现出较高的相对分子质量, 其中 PAA-1 的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)最大, 分别为 9.8×10^4 和 6.3×10^4 , 多分散系数 (PDI) 为 1.56。

Tab. 1 Solubility, molecular weight and distribution of PIs and the corresponding PAA

PI	THF	DMF	DMSO	NMP	PAA	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
PI-1	No	Yes	Yes	Yes	PAA-1	9.8	6.3	1.56
PI-2	No	Yes	Yes	Yes	PAA-2	8.5	5.6	1.52
PI-3	No	No	Yes	Yes	PAA-3	8.3	5.4	1.54
PI-4	No	No	No	Yes	PAA-4	8.1	5.7	1.42
PI-5	No	No	No	Yes	PAA-5	8.2	5.1	1.61

2.3 PI 的热性能

聚酰亚胺作为特种工程材料, 耐热性是聚酰亚胺材料最重要的性能指标之一。如 Fig.4 所示, 采用 TGA 测得 5 种聚酰亚胺薄膜在氮气中失重 5 % 的热分解温度 (T_d) 的高低顺序为 PI-5 (498 °C) > PI-4 (489 °C) > PI-3 (475 °C) > PI-2 (460 °C) > PI-1 (450 °C); 采用 DSC 测得 5 种聚酰亚胺薄膜玻璃化转变温度 (T_g) 的高低顺序为 PI-5 (293 °C) > PI-4 (288 °C) > PI-3 (280 °C) > PI-2 (272 °C) > PI-1

(261 °C)。结果表明, DABA 刚性结构含量的增加, 有利于提高 PI 的耐热性能, 足以满足 FCCL 在工业领域的使用。

2.4 PI 的力学性能

所制聚酰亚胺的力学性能如 Tab.2 所示。随着聚酰亚胺中刚性结构二胺 DABA 含量的增加, PI 的拉伸强度和模量增加较为明显, 分别从 132 MPa, 3.2 GPa 升至 178 MPa, 4.5 GPa。这是因为 PI-5 分子主链上刚性的化学结构和较强的分子间相互作用

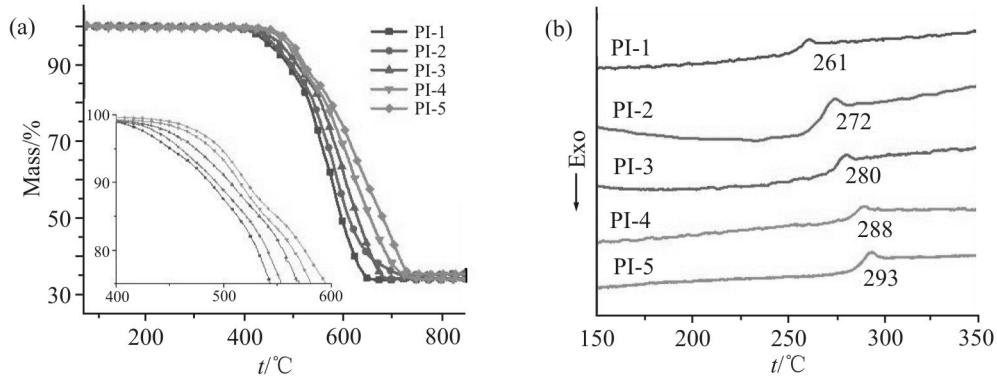


Fig. 4 Thermal properties of PI films (a):TGA curves; (b): DSC curves

Tab. 2 Thermal properties, mechanical properties, wettability and peel strength of polyimide films

PI	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\text{CTE} \times 10^6/\text{K}^{-1}$	Tensile strength /MPa	Modulus /GPa	Elongation at break /%	CA /($^\circ$)	Peel strength /(N·mm ⁻¹)
PI-5	498	293	24	178±3	4.5 ± 0.5	3.2 ± 0.4	61.3	1.18
PI-4	489	288	28	175±5	3.7 ± 0.3	4.2 ± 0.3	64.5	1.07
PI-3	475	280	35	160±6	3.0 ± 0.2	4.9 ± 0.1	69.6	0.97
PI-2	460	272	46	145±4	3.5 ± 0.3	5.2 ± 0.2	73.2	0.86
PI-1	450	261	57	132±3	3.2 ± 0.4	6.3 ± 0.2	78.9	0.65

使得其拉伸强度和模量最大，而断裂伸长率最小，达到了3.2%。这类含羧基结构的聚酰亚胺高强度和高模量的特征可以满足高力学性能印刷电路板的要求。

2.5 PI的热膨胀性和润湿性

一般，在柔性覆铜板中聚合物与铜箔的热膨胀系数存在较大差异，在热压成型过程中，FCCL会发生宏观形变^[23]。采用TMA测试了PI在50 ~ 200 °C温度范围内薄膜的线性热膨胀系数的变化，由Fig.5(a)可知，PI-1热膨胀最为明显，通过斜率求得PI-1

的CTE值为 $57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，随着DABA含量增加，CTE逐渐减小，PI-5为 $24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，但依然与铜箔($\text{CTE} = 16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)存在一定差距。这些聚酰亚胺被覆到铜箔上后，将产生残余热应力，导致覆铜板发生弯曲。

聚酰亚胺的表面接触角(CA)越小，其润湿性越好，表面结合能越大，越有利于与铜箔发生黏合作用。如Fig.5(b)所示，PI-1的接触角最大，为78.9°，而PI-5的接触角最小，仅为61.3°，表明PI-5具有更高的表面结合能。这是因为PI-5中羧基—COOH含量最高，亲水性最好，表面能最大。同时，羧基—

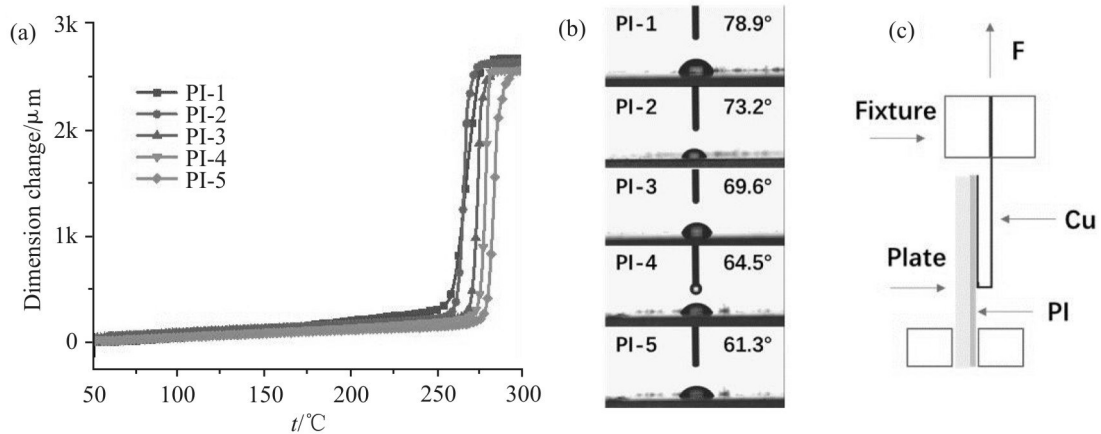


Fig. 5 (a) Thermal expansion property and (b) wettability of polyimide films, (c) diagram of peel strength testing of polyimide film

COOH 含量的增高会导致聚酰亚胺薄膜的吸水率提高。将聚酰亚胺薄膜放置在 120℃ 烘箱中 24 h, 再将其泡在纯水中 48 h, 前后称量得到聚酰亚胺薄膜的吸水率分别为 PI-5 (2.86%) > PI-4 (2.33%) > PI-3 (2.14%) > PI-2 (1.65%) > PI-1 (1.27%)。较高的吸水率将会影响 FCCL 在使用过程中的绝缘性能。

2.6 PI 的介电性能

聚酰亚胺薄膜的介电性能是利用平板式电容法来测量, 介电损耗由虚部介电常数与实部介电常数计算得到^[24]。Fig.6(a) 为 5 种聚酰亚胺薄膜在不同频率下的介电常数, 其中, PI-1 薄膜的介电常数为 3.34(10²Hz), 随着频率的升高, 介电常数微降至 3.05(10⁶Hz); PI-5 薄膜的介电常数升高至为 3.58(10²Hz), 与 Kapton 薄膜相当, 但仍能满足 FCCL 的使用条件。根据 Clausius-Mossotti 公式

$$\frac{\epsilon-3}{\epsilon-2} = \frac{4\pi\alpha}{3V}$$

可知, 聚酰亚胺的介电常数与极化率(α)与体积(V)相关^[25]。如 Fig.1 所示, 通过分子模型化合物的理论计算可知, 含羧基结构的酰亚胺模型化合物在分子体积略微增加的情况下, 其偶极矩和极化率体积较苯环、吡啶、咪唑结构的酰亚胺模型化合物明显增大。这也间接证明了随着二胺 DABA 含量增加, 聚酰亚胺薄膜的介电常数有所提高。如 Fig.6(b) 所示, 5 种聚酰亚胺薄膜的介电损耗都遵循随着电场频率的提高, 先减小后增大的规律。在频率为 10⁴Hz 下, 5 种聚酰亚胺薄膜的介电损耗都小于 10⁻², 表明材料的介电损耗很低, 而低的介电损耗能够有效降低微电子器件的发热量及功率损耗。

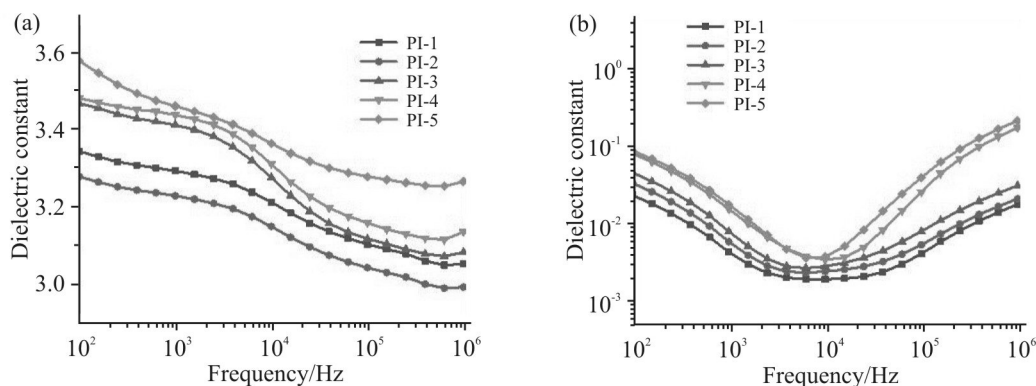


Fig. 6 (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of the PI films

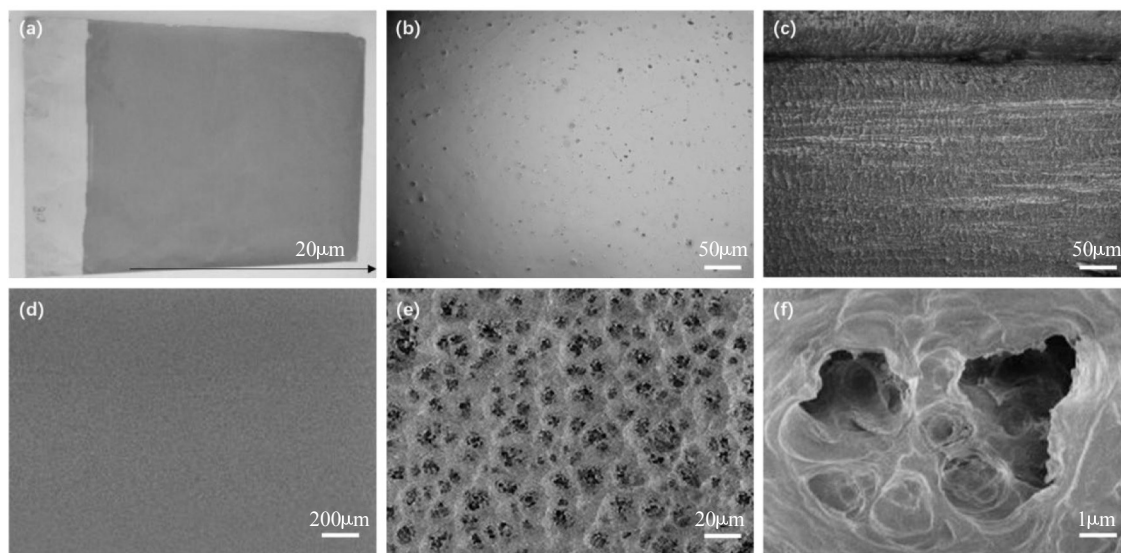


Fig. 7 (a) Physical image of the PI-based FCCL, optical images (b-c) and SEM images (d-f) of PI films after stripping

2.7 PI柔性覆铜板的粘接性能及微观形貌

所制备的无胶型FCCL的剥离强度由万能试验机采用平板夹的方法测试FCCL的180°角测试获得。如图5(c)所示,用强力双面胶将试样黏贴在剥离夹具上,以50 mm/min的速度剥离铜箔。测试结果如图2所示,覆铜板PI-5/Cu具有最高的剥离强度,达到1.18 N/mm,比PI-5/Cu的0.65 N/mm接近大1倍。这是因为PI-5薄膜表面结合能大,在热成型过程中,分子结构中的羧基具有更强的极性,容易与铜箔表面发生相互作用,黏接性能好。

将剥离前后的覆铜板上的PI薄膜置于光学显微镜和场发射扫描电镜下,进一步观察其表面微观形貌。如图7所示,单纯的PI薄膜表面光滑细腻,而FCCL剥离后所得到的PI薄膜表面则出现均匀分布的褶皱凸起纹理。可见在FCCL中,PI与铜箔之间的结合不是机械上交错相接,而是PI薄膜层与铜箔层之间存在着较强的化学作用,从而导致剥离后PI的表面被破坏明显。

3 结论

本文在聚酰亚胺结构中引入含羧基结构的刚性二胺DABA,并结合柔性二胺ODA,可以获得一种应用于无胶型FCCL的聚酰亚胺薄膜。随着二胺DABA含量的增加,PI薄膜的热分解温度和玻璃化转变温度最高分别上升了48℃和31℃,达到了柔性显示器的加工温度;PI薄膜的介电常数从3.34升至3.58,介电损耗均低于 10^{-2} ;PI薄膜的拉伸性能和润湿性明显增加,接触角低至61.3°,与铜箔的黏接性能增强,FCCL的剥离强度最高值达1.18 N/mm。因此,这种引入含羧基结构的聚酰亚胺能显著提高无胶型FCCL的耐热性能和黏接性能,有望在微电子行业得到应用。

参考文献:

- [1] Zhou Z, Mao Z, Yang Z, *et al.* Achieving white-light emission in a single-component polymer with halogen-assisted interaction[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64: 467-477.
- [2] Long Y, Chen X, Wu H, *et al.* Rigid polyimides with thermally activated delayed fluorescence for polymer light-emitting diodes with high external quantum efficiency up to 21%[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 7220-7226.
- [3] Yi C, Li W, Shi S, *et al.* High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications[J]. *Solar Energy*, 2020, 195: 340-354.
- [4] 徐君, 田国峰, 武德珍, 等. 挠性覆铜板的研究进展[J]. *中国塑料*, 2017, 31(9): 1-10.
Xu J, Tian G F, Wu D Z, *et al.* Research progress of flexible copper clad laminates[J]. *China Plastics*, 2017, 31(9): 1-10.
- [5] Bag A, Choi S H. Microcrack propagation in Cu metal films on a flexible PI substrate during cyclic-bend testing[J]. *Materials Characterization*, 2017, 129: 186-194.
- [6] Ma P, Dai C, Wang H, *et al.* A review on high temperature resistant polyimide films: heterocyclic structures and nanocomposites[J]. *Composites Communications*, 2019, 16: 84-93.
- [7] Zhang Y, Tan Y, Liu J, *et al.* Molecular design, synthesis and characterization of intrinsically black polyimide films with high thermal stability and good electrical properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26: 1-10.
- [8] Tseng I H, Hsieh T T, Lin C H, *et al.* Phosphinated polyimide hybrid films with reduced melt-flow and enhanced adhesion for flexible copper clad laminates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 92-98.
- [9] 姚海波, 金日哲, 康传清, 等. 聚(吡啶-酰亚胺)无胶覆铜板的制备和性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10): 115-119.
Yao H B, Jin R Z, Kang C Q, *et al.* Preparation and properties of polyimide copper clad laminates containing diphenylpyridine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(10): 115-119.
- [10] 郭海泉, 姚海波, 马晓野, 等. 含噻啶聚酰亚胺的制备及其粘接性能[J]. *高分子学报*, 2015(3): 356-362.
Guo H Q, Yao H B, Ma X Y, *et al.* Synthesis and adhesion properties of polyimides containing diphenylpyrimidine[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(3): 356-362.
- [11] Zhang X M, Xiao X, Wu X, *et al.* Preparation and properties of heat-sealable polyimide films with comparable coefficient of thermal expansion and good adhesion to copper matrix[J]. *Express Polymer Letters*, 2017, 11: 983-990.
- [12] Tan Y, Zhang Y, Jiang G, *et al.* Preparation and properties of inherently black polyimide films with extremely low coefficients of thermal expansion and potential applications for black flexible copper clad laminates[J]. *Polymers*, 2020, 12: 576.
- [13] Cao X, Wen J, Wei C, *et al.* Preparation and properties of adhesive-free double-sided flexible copper clad laminate with outstanding adhesion strength[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33: 704-711.
- [14] Sun Y, Zhang B, Wang C, *et al.* Polyimide-based flexible plasma sheet and surface ionization waves propagation[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021: 2100369.
- [15] Xiao H, Huang Z X, Zhang Z P, *et al.* Highly thermally conductive flexible copper clad laminates based on sea-island structured boron nitride/polyimide composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021: 109087.
- [16] Chen W, Liu F, Ji M, *et al.* Synthesis and characterization of low-

- CTE polyimide films containing trifluoromethyl groups with water-repellant characteristics[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29: 501-512.
- [17] Bei R, Qian C, Zhang Y, *et al.* Intrinsic low dielectric constant polyimides: relationship between molecular structure and dielectric properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 12807-12815.
- [18] Lian M, Lu X, Lu Q. Synthesis of superheat-resistant polyimides with high T_g and low coefficient of thermal expansion by introduction of strong intermolecular interaction[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 10127-10135.
- [19] Neese F, Wennmohs F, Becker U, *et al.* The ORCA quantum chemistry program package[J]. *The Journal of chemical physics*, 2020, 152(22): 224108.
- [20] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [21] 程茹,朱梦冰,黄培. 热和化学亚胺化对 ODPA/ODA 聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. *材料工程*, 2007(7): 51-54+58.
- Cheng R, Zhu M B, Huang P. Properties of polyimide films based on ODPA and ODA by thermal and chemical imidization [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2007(7): 51-54+58.
- [22] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 504.
- [23] Lee S, Yoo T, Han Y, *et al.* Polyimide-epoxy composites with superior bendable properties for application in flexible electronics[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46: 4740-4749.
- [24] Qian C, Bei R, Zhu T, *et al.* Facile strategy for intrinsic low-K dielectric polymers: molecular design based on secondary relaxation behavior[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 4601-4609.
- [25] Zhu T, Yu Q, Zheng W, *et al.* Intrinsic high- k - low-loss dielectric polyimides containing ortho-position aromatic nitrile moieties: reconsideration on Clausius - Mossotti equation[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 2481-2489.

Preparation and Properties of Flexible Copper Clad Laminates Based-on Carboxylic Polyimide Copolymer

Guoshu Liu¹, Ruixiang Liu¹, Lunjun Qu^{1,2}, Hailong Tang¹, Chaolong Yang¹, Youbing Li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing University Key Laboratory of Micro/Nano Materials Engineering and Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

ABSTRACT: A series of polyamides (PPA) were prepared by copolymerization using 4,4'-p-phenyldioxy phthalic anhydride (HQDPA), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and 3, 5-diaminobenzoic acid (DABA), and coated on the surface of copper foil. The glue free flexible copper cladding laminates (FCCLs) were obtained by thermal-imide method. The results show that when the diamine is DABA, the polyimides (PIs) perform excellent mechanical and thermal properties. The surface contact angle of PI-5 is only 61.3°, and the coefficient of thermal expansion is $24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, and the dielectric constant is 3.58, and the peel strength of the prepared FCCL reaches 1.18 N/mm. The performance of the carboxy-containing polyimide can meet the requirements of adhesive free flexible printed circuit for the dimensional stability and bonding properties of substrate membrane materials.

Keywords: polyimide; free flexible copper cladding laminates; peel strength; diaminobenzoic acid