http://pmse.scu.edu.cn

低损耗氮杂环聚酰亚胺合成及柔性覆铜板层间胶黏剂的性能

艾 蕊[1,2]，朱琳艳[1,2]，张文广[1,2]，宗立率[1,2]，李战胜[1,2]，王锦艳[1,2]，蹇锡高[1,2]
（1.大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024；2.辽宁省高性能树脂材料专业技术创新中心，辽宁 大连 116024）

摘要：针对先进通讯领域对高频高速柔性覆铜板(FCCL)的迫切需求，采用含杂萘联苯结构的1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZDA)、含柔性基团的4,4'-二氨基二苯醚(ODA)/1,3-双(4-氨基苯氧)苯(TPER)二胺单体以及3种芳香族二酐进行共聚，制备了一系列共聚聚酰胺酸(PAA)，热亚胺化后得到热塑性聚酰亚胺(TPI)薄膜胶黏剂。将合成的PAA涂覆在商用聚酰亚胺(MPI)基膜上，热亚胺化得到TPI/MPI复合膜，热压覆合铜箔制备了FCCL。对TPI薄膜的热学、力学、介电性能及吸水率进行了测试，对FCCL进行剥离强度测试。结果表明，TPI薄膜具有良好的热学、力学性能以及优异的介电性能，高频下介电常数为3.05~3.12，介电损耗低至0.003~0.005，吸水率为1.12%~1.34%，与铜箔粘接性较好，FCCL的剥离强度为0.68~0.95 N/mm。该系列热塑性杂萘联苯型聚酰亚胺胶黏剂在5G通讯、大数据计算和人工智能领域具有广阔的应用前景。

关键词：聚酰亚胺；柔性覆铜板；剥离强度；介电常数
中图分类号：TN43 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0001-10

在5G时代下，更多的电子产品向微型化、高频化、高速化方向发展。以电信基站、射频雷达、柔性显示和物联网等为代表的典型应用领域对通信速度与质量提出了更苛刻要求[1~3]。因此，作为印制电路板基材，且承载信号传输的柔性覆铜板(FCCL)必须满足高频高速发展需求。FCCL通常由绝缘基膜(如聚酰亚胺薄膜)、胶黏剂和铜箔组成[4]。聚酰亚胺(PI)分子链中含有酰亚胺环(如Fig.1)，使其具有高耐热性、高韧性、低介电常数、低热膨胀系数等突出特性，与FCCL基板材料需求吻合[5]。然而，PI与铜箔界面的黏附性低，导致基于PI的FCCL常出现可靠性较差、良品率低、剥离强度低等问题[6,7]。以环氧树脂为代表的传统胶黏剂因介电常数高、挠性差等，也难以应用于高频柔性电路中。为解决这一问题，发展低介电常数、低吸水率的热塑性PI胶黏剂成为迫切需求。

目前，热塑性PI胶黏剂改性的方法主要有结构改性和复合改性。结构改性包括引入特殊功能结构单元[8,9]、引入杂环类原子[10,11]和共聚等。Wang在聚酰亚胺基体中加入了磷化二胺，并与氨基功能化聚二甲基硅氧烷(a-PDMS)偶联制备了杂化膜，通过热压覆在铜箔上，剥离强度最高至0.95 kg/cm，介电常数低至3.00[8]。刘国淑等在二胺单体中引入羧基结构，制备的PI与铜箔的剥离强度最高至1.18 N/mm，热膨胀系数低至$24.00\times10^{-6}\ K^{-1}$，介电损耗低于$10^{-2}$，但同时介电常数升至3.58[9]。这是由于主链中极性基团含量增加，提高PI薄膜粘接性能的同时，也增加了其介电常数和介电损耗。Bei等基于聚合物的自由体积和β松弛理论，增加侧基中苯环的数量，得到了一系列含吡啶结构的PPy，mBPPy和mTPPy聚酰亚胺，在6 kHz频率下，介电常数为2.4~2.6，吸水率低至0.61%，此外，吡啶结构的极性作用使PI薄膜具有良好的黏结效果[10]。这也为高性能聚酰亚胺胶黏剂提供了一种较好的思路。苏桂仙等将扭曲非共平面的杂萘联苯结构引入到分子链中，得到的共聚聚酰亚胺与铜箔的粘接强度高达

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0263
收稿日期：2023-03-09
基金项目：国家自然科学基金面上基金资助项目(52273065)；国家自然科学基金青年基金资助项目(51903028)
通讯联系人：宗立率，主要从事电子信息材料、喷墨打印和智能材料研究，E-mail：zongls@dlut.edu.cn；
李战胜，主要从事高性能聚合物膜材料研究，E-mail: lizs@dlut.edu.cn

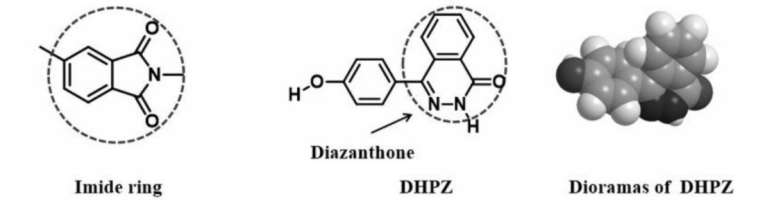


Fig. 1 Molecular structure of phthalazinone (DHPZ)

Tab. 1 Mole ratio of dianhydride and diamine of TPIA1-TPIB3

TPI	BPDA	BPADA	ODPA	TRER	ODA	DHPZDA	T_g[a]/℃
TPIA1	5	3	2	5	4	1	238
TPIA2	2	6	2	2	6	2	235
TPIA3	4	3	3	6	1	3	238
TPIB1	5	1	4	5	4	1	247
TPIB2	5	2	3	5	3	2	246
TPIB3	5	3	2	5	2	3	245

[a]theoretical glass transition temperature value

2.28 N/mm，且在 100 kHz 频率下，介电常数低至 2.3，吸水率最低达 0.76%[11]。此外，崔成丽在聚酰亚胺基体中添加云母填充相，热膨胀系数低至 $18.31\times10^{-6}K^{-1}$，与铜箔粘接强度最高至 1.455 N/mm，吸水率低至 0.983%。虽然通过以上方法可有效改善聚酰亚胺胶黏剂的性能，但是始终难以在优异的黏结性能和较低吸水率、介电性能以及热膨胀系数之间保持合适的平衡，无法满足高频通信的传输需求[12]。

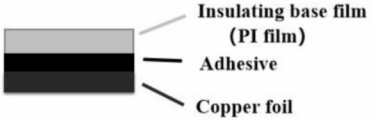


Fig. 2 Structure of FCCL

针对这一问题，本文基于分子结构设计理念，向 PI 主链中引入扭曲非共平面的杂萘联苯(DHPZ)结构(如 Fig.1)来制备热塑性 PI 胶黏剂，进而通过热压成型制备 FCCL(如 Fig.2 所示)。根据 FCCL 热压工艺要求，为避免铜箔表面发生氧化，热层压温度通常低于 380 ℃，因此热塑性 PI 胶黏剂的玻璃化转变温度(T_g)一般不宜超过 250 ℃[5]。本文依据已知聚酰亚胺的玻璃化转变温度，由 Fox 方程计算调控柔性基团与刚性结构比例设计制备了 T_g 分别约为 240 ℃和 250 ℃的 2 个系列 TPI 胶黏剂。利用体系中氮原子与 Cu 元素的配位作用，增强 PI 与铜箔的黏结力，提高剥离强度。扭曲非共平面结构的引入，增加了分子链自由体积，降低了 PI 的介电常数。采用热酰亚胺化工艺，有利于保持 PI 基膜极低的热膨胀系数。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2-(4-氨基苯基-4-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZDA，99%)：实验室自制[13]；4,4'-二氨基二苯醚(ODA)：化学纯，购于上海科丰实业有限公司，在 60 ℃真空烘箱干燥 4 h 后使用；1,3-双(4-氨基苯氧)苯(TPER)：98%，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司，在 60 ℃真空烘箱干燥 4 h 后使用；4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)：97%，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司，采用乙酸酐重结晶，在 120 ℃真空烘箱干燥 4 h 后使用；双酚 A 型二醚二酐(BPADA)：97%，购于上海毕得医药科技股份有限公司，在 120 ℃真空烘箱干燥 4 h 后使用；3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)：99%，购于北京百灵威科技有限公司，在 120 ℃真空烘箱干燥 4 h 后使用；N-甲基吡咯烷酮(NMP)：分析纯，购于天津市科密欧化学试剂有限公司，直接使用；聚酰亚胺基膜：16 μm，购于株洲时代华鑫新材料技术有限公司，使用等离子体处理后使用；高频压延铜箔：购于江西省江铜铜箔科技股份有限公司。

1.2 杂萘联苯型聚酰胺酸的合成

通过控制投料比，将二酐和二胺溶于 NMP 中，经溶液缩聚反应，在室温反应得到 PI 预聚物 PAA 溶液。设计合成出 2 个系列具有不同玻璃化转变温度的 PI

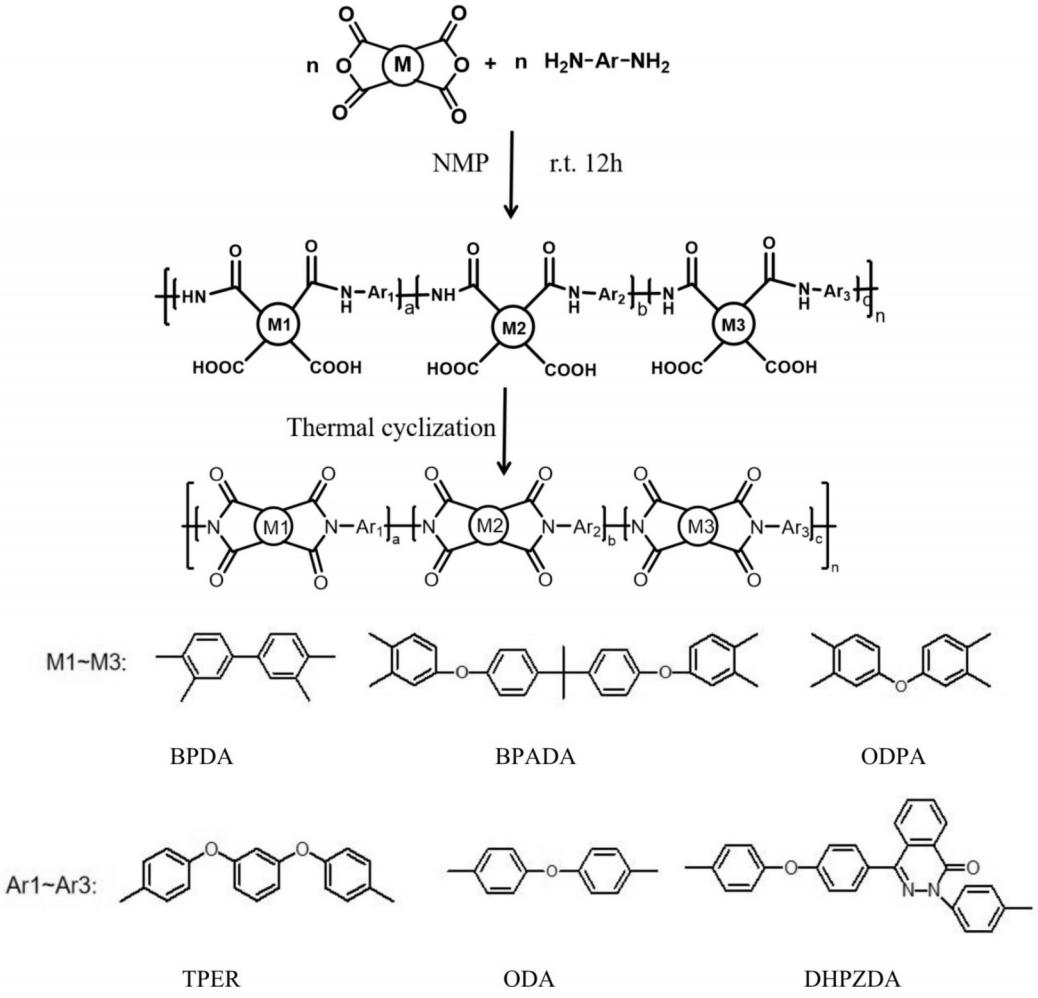


Fig. 3 Synthetic route of copolyimides containing phthalazinone moieties

(Tab.1),本实验中所有共聚物都是由相同方法合成,反应式如Fig.3。以设计 T_g 在 238 ℃时,摩尔比 *n*(DHPZDA)/*n*(ODA)/*n*(TPER) =1/4/5 的 PAA 合成为例。在装有机械搅拌、氮气导入管的干燥100 mL三口烧瓶中,加入DHPZDA(0.4205 g,1 mmol),ODA(0.8010g,4 mmol),TPER(1.4617 g,5 mmol)和NMP(10 mL)溶剂,通入氮气开始搅拌,待室温下二胺完全溶解后,加入BPDA(1.4711 g,5 mmol),BPADA(1.5615 g,3 mmol),ODPA(0.6204 g,2 mmol)和剩余的NMP溶剂(15.5 mL),混合物在氮气氛围中继续搅拌,反应12 h后得到黏稠状溶液,再加入NMP溶剂将溶液稀释,最后得到溶液体系固含量为10%的PAA溶液。

1.3　热塑性杂萘联苯型聚酰亚胺薄膜的制备

使用薄膜涂布器,将PAA溶液均匀刮涂在洁净的玻璃板上,放在60 ℃热台静置4 h,使溶剂缓慢蒸发制备PAA预聚体膜;再将PAA膜按照170 ℃/50 min,250 ℃/6 min和350 ℃/6 min的升温程序进行热酰亚胺化处理,缓慢冷却至室温,最终制得含杂萘联苯结构的TPI薄膜。玻璃化转变温度经Fox方程计算设计为240 ℃的杂萘联苯型聚酰亚胺命名为TPIA,玻璃化转变温度经Fox方程计算设计为250 ℃的杂萘联苯型聚酰亚胺命名为TPIB。

1.4　覆铜板的制备

将聚酰亚胺基膜(MPI)固定,使用薄膜涂布器,将PAA溶液均匀刮涂在MPI薄膜上,按照相同热环化工艺和程序进行热酰亚胺化处理,得到含杂萘联苯结构的聚酰亚胺复合膜。将裁定好的12 cm×12 cm的铜箔平铺在压机模具上,铜牙面向上,再将复合膜放在铜箔上面,其中TPI朝向铜箔,对其进行压实后,进行热压处理(热压工艺:365 ℃/30 min,2 MPa),保压降温至室温,取出脱模得到FCCL。

1.5　测试与表征

1.5.1　傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:在美国Thermo Nicolet IS50 FT-IR型红外光谱仪上进行反射

光谱分析，测定波数范围为400~4000 cm^{-1}。

1.5.2 X射线光电子能谱分析：在美国Thermo Fisher X-ray photoelectron spectroscopy ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪对样品表面的C，N，O元素进行分析，并应用XPS Peak41软件对C1s和N1s能谱进行分峰拟合。

1.5.3 结晶结构表征：使用日本理学公司的SmartLab 9 KW型衍射仪测试结晶性，扫描角度范围为5°<2θ<60°，扫描速度为10(°) /min。

1.5.4 热稳定性分析：采用美国TA Q500热重分析仪进行热失重分析(TGA)，氮气氛围，升温速率为20 ℃/min，测试范围为30~800 ℃。

1.5.5 玻璃化转变温度测定：在美国TA Q20型差示扫描量热仪测试聚合物的T_g，氮气氛围，升温速率10 ℃/min，测试范围为30~300 ℃。

1.5.6 动态力学热分析：采用瑞士Mettler DMA/SDTA861动态力学热分析仪(DMA)进行分析，频率为1 Hz，升温速率为5 ℃/min，使用40 mm×6 mm×0.02 mm的样品薄膜。

1.5.7 力学性能测试：将薄膜在美国Instron-5869型电子拉力机上测试，试样长度4.5~5.0 cm、宽0.6 cm、厚度70~80 μm，载荷为500 N，拉伸速度5 为mm/min。

1.5.8 介电性能测试：使用实德科技有限公司Keysight 5080B型网络分析仪测试薄膜的介电性能，记录10 GHz和20 GHz下的介电常数和介电损耗。

1.5.9 吸水率测试：按照国标GB/T13557-2017标准测试吸水率。

1.5.10 热膨胀系数测试：采用德国Netzsch TMA 402 F3型热机械分析仪(TMA)对TPI薄膜和聚酰亚胺基膜的热膨胀系数(*CTE*)进行测试，温度范围为40～200 ℃，升温速率为5 ℃/min，测试所施加的静态力为0.05 N。

1.5.11 剥离强度测试：使用苏州亚诺天下CRS/YN-CPT05G型号剥离强度测试仪，按照国标GB/T13557-2017标准测试FCCL剥离强度。

1.5.12 等离子体处理基膜工艺条件：功率500 W，处理时长90 s。

2 结果与讨论

2.1 杂萘联苯型聚酰亚胺的结构

采用ATR-FTIR对TPI薄膜进行结构表征。如Fig.4所示，6组薄膜在1776 cm^{-1}和1709 cm^{-1}处均出现了代表酰亚胺C=O非对称和对称的伸缩振动峰[12]。此外，在1367 cm^{-1}处出现了C—N伸缩振动的吸收峰、1210 cm^{-1}处出现了Ar—O—Ar伸缩振动的吸收峰以及732 cm^{-1}处出现了代表亚胺环上C—N键的弯曲振动吸收峰[4,11]。1662 cm^{-1}处归属于二氮杂萘酮羰基C=O特征峰[13]，在TPIA和TPIB系列聚合物中，随着主链中二氮杂萘酮结构摩尔含量的增加，1662 cm^{-1}处归属于二氮杂萘酮羰基C=O特征峰强度逐渐增强。在2500~3200 cm^{-1}处未发现属于羧基中羟基的特征峰[9,12]，表明PAA薄膜已环化完全。红外分析表明6组薄膜的结构与设计基本一致。

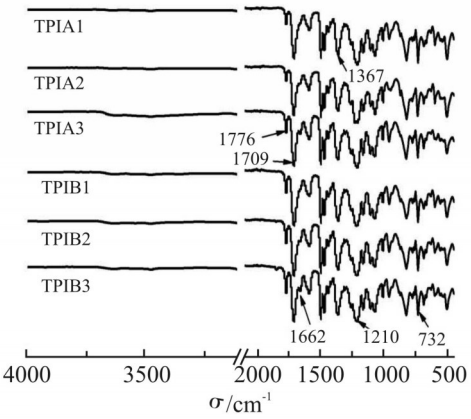


Fig. 4 ATR-IR spectra of copolyimides containing phthalazinone moieties

为了进一步验证TPI薄膜的化学结构，对薄膜表面进行了XPS分析。Fig.5(a)分别在284.5 eV，400.2 eV和530.2 eV检测到C1s，N1s和O1s峰，与分子链组成元素一致。对碳、氮元素进行分峰拟合，在Fig.5(b)中，284.5 eV处归属为C—C键和C—H键，286 eV处归属为C—O键，288.2 eV处归属为C=O键[14]，此外，如Fig.5(c)所示，400.2 eV归属为酰亚胺氮的光电子峰强度[15]，6组薄膜均可观察到聚酰亚胺特征峰，进一步证明已成功制备了TPI系列薄膜。

2.2 杂萘联苯型聚酰亚胺的聚集态结构

对杂萘联苯型聚酰亚胺薄膜进行XRD分析(Fig.6)。聚合物在2θ=10°~30°出现了1个较宽的衍射峰，表明制备的TPIA1~TPIB3为无定形的聚集态结构，与主链的不规则链状有序结构有关。其中，TPIA2和TPIB3的主峰分别在19.8°和20.0°，由布拉格方程可知，这2种结构的PI分子链间距最大、链间相互作用减小，主要归因于在TPIA2中含有较多异丙基和醚键基团，在TPIB3中含有较多扭曲非共平面的杂萘联苯结构，破坏了分子链的规整性，降低了其堆砌密度。

2.3 杂萘联苯型聚酰亚胺的热性能

采用DSC，DMA和TGA研究了系列杂萘联苯型聚酰亚胺的热性能，并且将所得的数据列于Tab.2。从

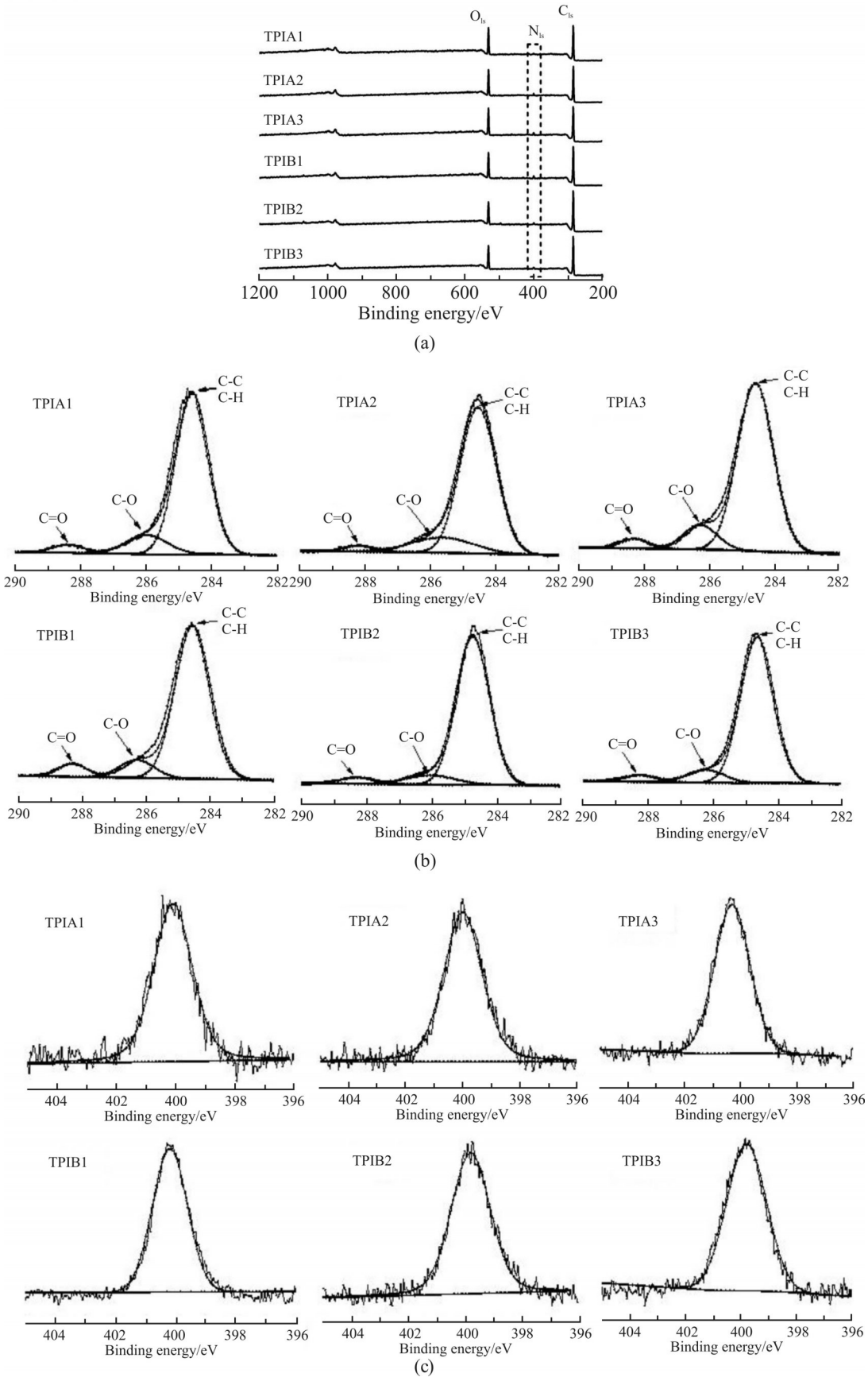


Fig. 5 XPS spectra of copolyimides containing phthalazinone moieties

(a): XPS spectra; (b): C1s XPS spectra; (c): N1s XPS spectra

Fig.7可以看出，6组TPI薄膜均具有良好的热稳定性，在氮气氛围中热失重5%的温度($T_{d5\%}$)范围在473~531 ℃，800 ℃时残留量达53%以上。在含有相同含量DHPZDA的TPIA和TPIB系列中，其中主链中联苯刚性结构占比较大的TPIB系列，$T_{d5\%}$和热失重10%的温度($T_{d10\%}$)更高，耐热性增强。

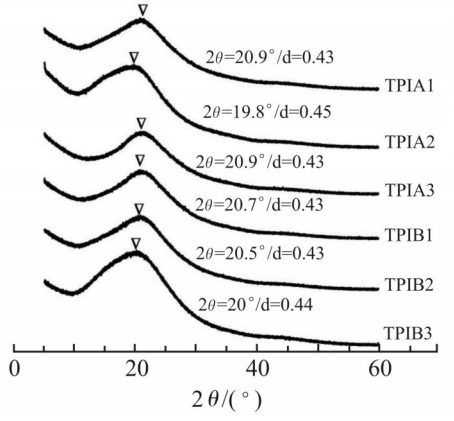


Fig. 6 WAXD patterns of copolyimides containing phthalazinone moieties

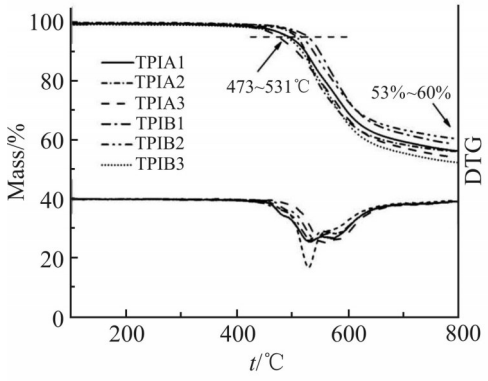


Fig. 7 TG curves of copolyimides containing phthalazinone moieties

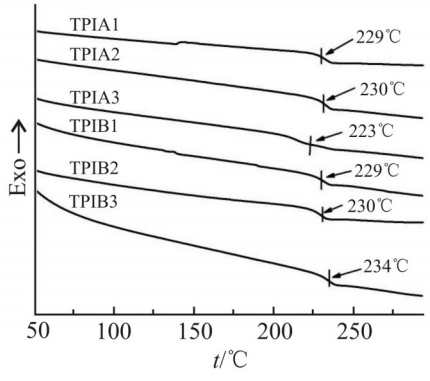


Fig. 8 DSC curves of copolyimides containing phthalazinone moieties

由Fig.8可见，杂萘联苯型聚酰亚胺的T_g介于223~234 ℃，且大致随着共聚物中二氮杂环含量的增加而提高，这主要由于二氮杂环阻碍了氮原子围绕2个苯环的旋转，增强了分子链的刚性[16]。其中，TPIA3的T_g较低与分子链中醚键含量较多有关，降低了其耐热性。在DSC曲线中没有出现熔融峰，这与WAXD的分析结果一致，进一步验证了共聚物是无定形态。虽制得的PI具有较好的热稳定性能，但由于在刚性分子中引入较多的异丙基、醚键柔性基团，减弱了键与键之间的相互作用力，其热性能在很大程度减弱，低于理论设计的玻璃化转变温度。

采用DMA对聚合物薄膜进行动态力学性能分析。以TPIA2为例(Fig.9)，聚合物薄膜的储能模量随温度的升高而逐渐降低；当温度高于225 ℃时，储能模量迅速下降，发生了玻璃化转变。选取聚合物损耗因子-温度曲线的峰值温度作为聚合物的T_g(Fig.10)，其T_g在224~251 ℃，这有利于通过热压对TPI进行热塑性加工。此外，发现联苯刚性结构含量增多会提升T_g。

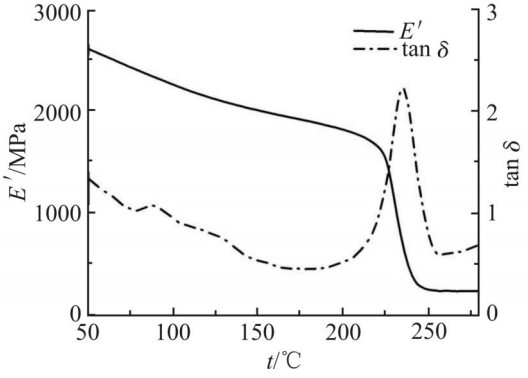


Fig. 9 DMA traces of the TPIA2 film

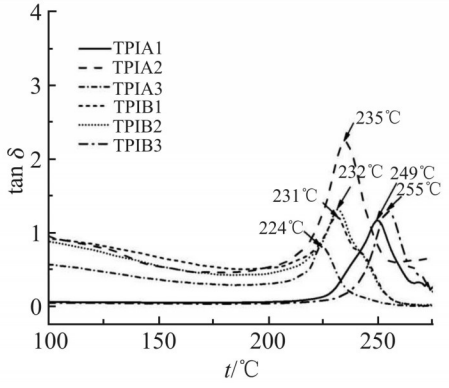


Fig. 10 DMA curves of copolyimides containing phthalazinone moieties

2.4 杂萘联苯型聚酰亚胺的力学性能

聚合物薄膜的力学性能如Tab.3所示，TPIA系列的拉伸强度为53.17~71.93 MPa，断裂伸长率为3.25%~20.36%，拉伸模量为1.6~2.0 GPa。随着主链中二氮杂环含量增多，刚性的化学结构和较强的分子间作用力，使其拉伸强度和模量较高，断裂伸长率降低。在

Tab. 2 Thermal properties of copolyimides containing phthalazinone moieties

Polymer	T_g^a/℃	T_g^b/℃	$T_{d5\%}^c$/℃	$T_{d10\%}^c$/℃	C_y^d/%
TPIA1	229	249	492	523	56.6
TPIA2	230	235	507	520	56.6
TPIA3	223	224	473	507	54.2
TPIB1	229	231	531	549	58.6
TPIB2	230	232	516	537	60.4
TPIB3	234	255	485	516	53.1

[a]glass transition temperature was measured by DSC and the reflection point was taken as T_g; [b]glass transition temperature was measured by DMA and the onset point of storage modulus was taken as T_g; [c]temperature for 5% ,10% mass loss was recorded by TGA at a heating rate of 20 ℃/min in N_2; [d]char yield at 800 ℃ was recorded by TGA at the heating rate of 20 ℃/min in N_2

Tab. 3 Tensile properties of copolyimides containing phthalazinone moieties

Polymer	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/GPa
TPIA1	60.31	6.70	1.88
TPIA2	71.93	20.36	1.60
TPIA3	53.17	3.25	2.00
TPIB1	97.80	12.37	1.97
TPIB2	97.52	11.33	1.99
TPIB3	90.49	11.10	2.04

TPIA系列中由于TPER二胺和BPADA二酐含量较多,分子链柔顺性增加,卷曲程度更大,排列较为松散,而引入不同结构单元的二胺、二酐进一步破坏了分子链的规整性,阻碍了PI分子链的紧密堆砌,使其力学性能下降。其中,TPIA2由于含有较多相同结构的对称柔性二胺、二酐,分子链容易形成规整有序的排列,故其拉伸强度较高。此外,TPIA2主链中较多的醚键和异丙基柔性组分,可以提高聚合物分子链链间缠绕作用,断裂伸长率增加。通过调控分子链中刚性链段和柔性组分,制备的TPIB系列薄膜具有较好的力学性能,其拉伸强度为90.49~97.80 MPa,断裂伸长率为11.1%~12.37%,拉伸模量为1.94~2.04 GPa。

2.5　杂萘联苯型聚酰亚胺的介电性能和吸水率

采用网络分析仪对TPIA和TPIB系列薄膜的介电性能进行测试,结果如Tab.4所示。在10 GHz下,薄膜的介电常数(ε)在3.05~3.12。随着频率升高,由于分子链的偶极子无法跟上电场频率变化,介电常数下降。在20 GHz时,薄膜的介电常数在2.95~3.05。相较于传统Kapton薄膜,所制备的PI具有较低的介电常数。根据Clausius-Mossotti公式

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

PI的介电常数(ε)与极化率(α)、自由体积(V)相关[17]。使用反应活性不同的二胺、二酐单体进行多元共聚,在分子链中引入了杂萘联苯、异丙基、醚键等多种结构,破坏了分子链的对称性和重复规整性。醚键的极性小,在外电场的作用下极化作用较弱。同时,杂萘联苯结构具有扭曲非共平面的立体构型(如Fig.1所示),增加了聚合单元的自由体积,从而得到低介电常数的薄膜。由Tab.4可见,在频率为10 GHz和20 GHz时,TPI薄膜的介电损耗都在10^{-3}量级,说明材料中电能转化为热能能力较弱,这能够有效降低微电子器件的发热量和功率损耗。

在室温条件下(25 ℃)水分子的相对介电常数为78.3[18],即使聚合物中微量的水也对其介电性能具有重要影响。对6组TPI薄膜进行了吸水率测试,结果如Tab.4可见。在PI中引入了非共平面的二氮杂酮、异丙基、醚键等基团在一定程度上降低了分子链的堆砌密度,但PI分子链还呈现较为紧密的状态,吸水率均低于1.33%,这可以保证PI薄膜较稳定的介电性能。

Tab. 4 Dielectric properties, water absorption, wettability and peel strength of copolyimides containing phthalazinone moieties

Polymer	10 GHz		20 GHz		Water absorption/%	$CTE\times10^6/K^{-1}$	Peel strength /(N·mm^{-1})	>0.7 N·mm^{-1}
	ε	tanδ	ε	tanδ				
TPIA1	3.11	0.003	2.99	0.004	1.12	59.4	0.72	Yes
TPIA2	3.09	0.003	2.98	0.004	1.28	73.8	0.91	Yes
TPIA3	3.05	0.003	2.95	0.004	1.34	63.0	0.88	Yes
TPIB1	3.12	0.004	3.05	0.005	1.21	54.1	0.95	Yes
TPIB2	3.09	0.005	2.99	0.005	1.28	60.0	0.80	Yes
TPIB3	3.05	0.005	2.96	0.005	1.33	56.7	0.68	No
MPI	2.74	0.003	2.61	0.004	1.01	11.4		

2.6 覆铜板的热膨胀性和剥离强度

在FCCL中，聚合物薄膜与铜箔的热膨胀系数差异较大，在热压成型过程中会出现卷曲、褶皱、分离等现象。为了衡量复合膜的尺寸稳定性，采用TMA分别测量了胶黏剂TPI在40~200 ℃和基膜在40~240 ℃范围内线性热膨胀系数的变化，结果如Fig.10，Fig.11和Tab.4所示。由于胶黏剂TPIA和TPIB体系中含有扭曲非共平面的杂萘联苯结构和大量柔性的醚键，破坏了分子链间相互作用，导致其自由体积增加，体系内堆叠密度下降，*CTE*值均高于50×10^{-6} K^{-1}。而基膜的*CTE*值为11.4×10^{-6} K^{-1}，与铜箔(*CTE*=17.7×10^{-6} K^{-1})较为接近，从而能够满足复合膜低*CTE*的需求，达到FCCL的应用条件。

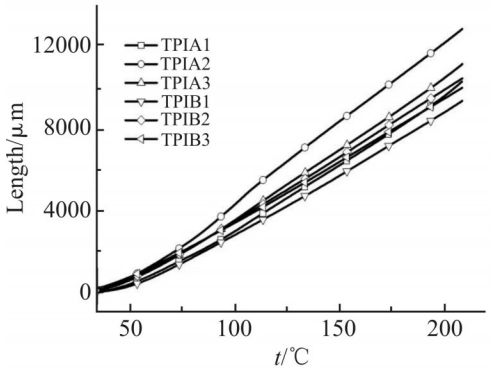


Fig. 11 *CTE* of copolyimides containing phthalazinone moieties

采用剥离强度仪测试了复合FCCL的剥离强度，结果如Tab.4所示，复合膜与铜箔的剥离强度在0.68~0.95 N/mm，基本能够符合工业要求(剥离强度不低于0.7 N/mm)。复合膜与铜箔具有较好黏结强度，归因于胶黏剂PI分子链中引入了扭曲、非共平面的杂萘联苯结构，大分子链更容易相互缠结，增强了聚合物的黏结力，此外引入的N—N键易与Cu元素之间形成配位键，增强其剥离强度。在TPIA系列中，TPIA2覆铜板表现出最高剥离强度达0.91 N/mm，这是由于分子链中醚键和异丙基柔性基团占比较多，分子链自由活动能力显著增强，分子能够更好的浸润在铜箔表面，使PI与铜箔之间结合更紧密，提高剥离强度。在TPIB系列中，TIB1薄膜的剥离强度最高达到0.95 N/mm，这是因为PI分子链刚性结构较多，剥离时刚性形变较小，起到一定支撑作用，使2种表面不易分离，剥离强度增大。

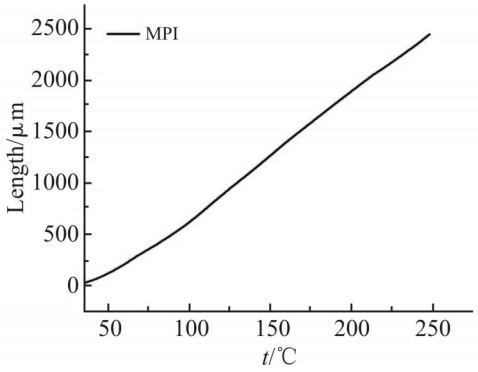


Fig. 12 *CTE* of the MPI basement membrane

3 结论

本文在PI主链中引入扭曲非共平面的杂萘联苯结构，调控柔性基团和刚性结构比例，获得了热塑性TPI胶黏剂薄膜。研究发现增加体系的高刚性基团的含量有助于提高聚合物热性能，并降低材料的介电常数。该系列聚合物在氮气中的$T_{d5\%}$为473~531 ℃，800 ℃时残留量高于53%，在10 GHz和20 GHz的介电常数分别低于3.12和3.05。同时聚合物具有极低的介电损耗(10^{-3}级)和吸水率，充分的热胺亚胺化工艺程度对降低材料的介电损耗具有重要作用。采用溶液涂

布及热压法制备了3层柔性覆铜板,其剥离强度最高可达0.95 N/mm,这是由于柔性醚键和异丙基结构增强了热塑性PI对铜箔的浸润效果,氮杂环与铜箔表面氧化层的配位作用进一步增强了TPI与铜箔的粘接作用。基于上述优异的综合性能,本文开发的低损耗氮杂环热塑性聚酰亚胺胶黏剂和高频FCCL在先进通讯领域具有很高的应用价值。

参考文献:

[1] Zhou Z, Chen K, Li X, *et al*. Sign-to-speech translation using machine-learning-assisted stretchable sensor arrays[J]. Nature Electronics, 2020, 3: 571-578.

[2] Song R, Zhao X, Wang Z, *et al*. Sandwiched graphene clad laminate: a binder-free flexible printed circuit board for 5G antenna application[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22: 2000451.

[3] Cheng T, Lv G, Li Y, *et al*. Low dielectric polyimide/fluorinated ethylene propylene (PI/FEP) nanocomposite film for high-frequency flexible circuit board application[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306: 2100086.

[4] 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.

[5] Hasegawa M, Nomura R. Thermal- and solution-processable polyimides based on mellophanic dianhydride and their applications as heat-resistant adhesives for copper-clad laminates [J]. Reactive & Functional Polymers, 2011, 71: 109-120.

[6] Su X, Xu Y, Li L, *et al*. Characterization and thermal degradation kinetics of thermoplastic polyimide based on BAPP[J]. High Performance Polymers, 2018, 30: 787-793.

[7] Son J, Yu D Y, Byun D, *et al*. Effects of CO_2 laser pretreatment conditions on adhesion properties of Cu/Ti films and polyimide substrates[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32:14740-14748.

[8] Wang Y L, Tseng I H, Lin C H, *et al*. Phosphinated poly (imide-siloxane) hybrid films with enhanced adhesion strength and reduced dielectric constant[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106461.

[9] 刘国淑, 刘瑞翔, 瞿伦君, 等. 含羧基聚酰亚胺共聚物的挠性覆铜板的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 32-39.
Liu G S, Liu R X, Qu L J, *et al*. Preparation and properties of flexible copper clad laminates based-on carboxylic polyimide copolymer[J].Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (3): 32-39.

[10] Bei R X, 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.

[11] Su G X, Wang J Y, Li G H, *et al*. Synthesis and properties of soluble copolyimides containing phthalazinone moieties for flexible copper-clad laminates[J]. High Performance Polymers, 2010, 22: 930-944.

[12] 崔成丽. 热塑性聚酰亚胺的制备及其在柔性覆铜板中的应用[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
Cui C L. Preparation of thermoplastic polyimide and its application in flexible copper clad laminates[D].Nanjing:Nanjing University of Science and Technology,2012.

[13] 苏桂仙. 含杂萘联苯结构共聚酰亚胺合成及其性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2010.
Su G X. Synthesis and properties of soluble copolyimides containing phthalazinone moieties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.

[14] Maggioni G, Negro E, Carturan S, *et al*. XPS study of the molecular damage of polyimide precursor monomers deposited by glow discharge-induced sublimation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 481-485.

[15] Rignanese G M, Pasquarello A, Charlier J C, *et al*. Nitrogen incorporation at Si (001)−SiO_2 interfaces: relation between N1s core-level shifts and microscopic structure[J]. Physical Review Letters, 1997, 79: 5174.

[16] 王锦艳, 蹇锡高. 含二氮杂萘酮结构全芳香杂环聚合物的研究进展[J]. 高分子通报, 2011(9): 22-34.

Wang J Y, Jian X G. Progress on synthesis of heterocyclic polymers containing phthalazinone moiety and the relationship of their structure and properties[J].Chinese Polymer Bulletin, 2011(9): 22-34.

[17] 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.

[18] Malmberg C G, Maryott A A. Dielectric constant of water from 0° to 100 ℃[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 56: 1-8.

Synthesis of Low Loss Nitrogen Heterocyclic Polyimide and Properties of Flexible Copper Clad Laminate Interlayer Adhesive

Rui Ai[1,2], Linyan Zhu[1,2], Wenguang Zhang[1,2], Lishuai Zong[1,2], Zhansheng Li[1,2], Jinyan Wang[1,2], Xigao Jian[1,2]

(*1.Department of Polymer Science and Materials, School of Chemical Engineering, Dalian Univerisity of Technology, Dalian 116024, China; 2. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Liaoning Province, Dalian 116024, China*)

ABSTRACT: Urgent demand for high-frequency and high-speed flexible copper clad laminates (FCCL) in the field of advanced communication has been raised recently. Herein, a series of polyamide acids (PAA) were synthesized with 1,2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-phthalazin-1-one (DHPZDA) bearing heteronaphthalene structure, 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA)/1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPER) diamine monomer containing flexible groups and three types of aromatic dianhydrides as co-monomer for copolymerization, and the thermoplastic polyimide (TPI) film adhesives were obtained after thermal imidization. The synthesized PAA was coated on a commercial polyimide (MPI) matrix film, and the TPI/MPI composite film was fabricated by thermal imidization as well. Then, the flexible copper clad laminate (FCCL) was prepared by thermal lamination with copper foil cladding. The TPI film was tested for thermal, mechanical, dielectric properties and water absorption, along with the peel strength test for FCCLs. The results indicate that the TPI film exhibit good thermal, mechanical properties and excellent dielectric properties, the dielectric constant at high frequency are 3.05~3.12, the dielectric loss is as low as 0.003~0.005, the water absorption rate is 1.12%~1.34%. Besides, the adhesion with copper foil is steady with a peel strength of 0.68~0.95 N/mm. Thus, such series of thermoplastic heteronaphthalene biphenyl polyimide adhesives have broad application prospects in the fields of 5G communication, big data computing and artificial intelligence.

Keywords: polyimide; flexible copper clad laminate; peel strength; dielectric constant